

Hydration of multi-component cements containing clinker, slag, type-V fly ash and limestone

Zusammenfassung zur Promotionsschrift

verfasst von

Axel Schöler, M.Eng.

als externer Doktorand
an der Fakultät Bauingenieurwesen
der
Bauhaus-Universität Weimar

Angestrebter akademischer Grad: Dr.-Ing.
Mentor: Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig

01.12.2015

Problemstellung und Zielsetzung

1. Die Herstellung von Portlandzementklinker trägt zu etwa 5 bis 8 % zur jährlichen Emissionsmenge an menschlich generiertem CO_2 bei. Dies ist begründet in der Verwendung von fossilen Brennstoffen (ca. 40 % des gesamten CO_2) und in der Entsäuerung des stark kalksteinhaltigen Rohmehls (ca. 60 % des gesamten CO_2).
2. Verschiedene Strategien zur Verringerung des Ausstoßes an CO_2 werden angewandt. Dies sind insbesondere die Optimierung der Prozessführung bei der Klinkerherstellung, die Verwendung alternativer Brennstoffe und die teilweise Substitution des Klinkeranteils in Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen durch Zementersatzstoffe, sogenannte SCM (supplementary cementitious materials), wobei Hüttensand, Flugasche und Kalksteinmehl die meist verwendeten Materialien darstellen.
3. Durch die Reduktion des Klinkeranteils können quaternäre Systeme nicht nur einen Beitrag zur Reduzierung von CO_2 -Emissionen leisten. Ebenfalls ist es mit derartigen Systemen möglich Hüttensande und Flugaschen möglichst ökonomisch einzusetzen und gegebenenfalls auf Engpässe bei deren Verfügbarkeit zu reagieren.
4. Hüttensande und Flugaschen zeigen Ähnlichkeiten in ihrer prinzipiellen chemischen Zusammensetzung, so dass ähnliche Hydratphasen während ihrer Reaktion in Anwesenheit von Portlandzement gebildet werden können. Im Vergleich zu ternären Systemen, die neben Kalkstein auch Hüttensand oder Flugasche enthalten, kann bei quaternären Zementen, die neben Kalkstein sowohl Hüttensand als auch Flugasche enthalten, eine ähnliche Phasenentwicklung und damit auch ähnliche Festigkeitsentwicklung erwartet werden.
5. Die Verwendung von SCM als Zementersatzstoff ist durch die im Vergleich zu Portlandzement deutlich langsamere Reaktion und die dadurch bedingte ebenfalls langsamere Festigkeitsentwicklung begrenzt. Dies betrifft insbesondere die Entwicklung innerhalb der ersten 28 Tage. Dementsprechend ist es unerlässlich die Reaktivität von SCM wie Hüttensanden und Flugaschen eingehend zu untersuchen um die Reaktionsfähigkeit- und Geschwindigkeit und somit die Festigkeitsentwicklung zu steigern.
6. Die frühe Reaktion der Hauptklinkerphasen ist weitgehend untersucht und beschrieben, wobei entsprechende Studien meist hochverdünnte Modellsysteme betrachten. Jedoch gibt es kaum Hinweise inwiefern diese Erkenntnisse auf konzentrierte Systeme bei realistischen Wasser-Feststoff Verhältnissen übertragen werden können. Entsprechende Untersuchungen sind nötig um die Wechselwirkungen von Portlandzement und SCM in der Frühphase der Reaktion zu beschreiben.

Stand der Wissenschaft

7. In verdünnten Systemen führt steigender Ca-Gehalt zu einer niedrigeren Auflösungsrate von C_3S und C_2S .
8. Bestimmende Faktoren der Auflösung von C_3S sind sowohl die Untersättigung bezüglich C_3S als auch die Übersättigung in Bezug auf C-S-H.
9. Erhöhte Al-Konzentrationen führen zur Verzögerung der Hydratation von C_3S . Dies kann begründet sein durch die Einbindung von Al in C-S-H und eine dadurch bedingte deutlich langsamere Wachstumsrate von C-(A)-S-H. Ebenfalls scheint ein verzögernder Effekt von Al auf die Auflösung von C_3S möglich.
10. Die Oberfläche von Kalkstein bietet besonders gute Bedingungen für die Keimbildung von C-S-H, so dass im Vergleich zu anderen SCM in Anwesenheit von Kalkstein deutlich mehr C-S-H Keime gebildet werden.
11. Die Reaktivität von Hüttensand und Flugasche wird einerseits durch die Korngröße, andererseits jedoch auch durch die intrinsische Reaktivität des amorphen Anteils selbst bestimmt.
12. In amorphen (Calcium)Aluminosilikaten führt ein steigender Gehalt an Netzwerkmodifizierern, wie z.B. CaO, zu einem stärker depolymerisierten Glasnetzwerk und damit zu steigender Reaktivität. Die Wirkung von amphoteren Oxiden (Al_2O_3 , Fe_2O_3) die sowohl als Netzwerkmodifizierer als auch als Netzbildner auftreten können ist nicht vollständig geklärt.

13. CO₂ haltige Monophasen besitzen im Vergleich zu Monosulfoaluminat eine höhere thermodynamische Stabilität, wodurch Ettringit stabilisiert wird. Durch das hohe spezifische Volumen von Ettringit wird ein Maximum an Raumausfüllung, dadurch eine geringere Porosität und in Folge ein Maximum an Festigkeit erreicht.
14. Kalkstein reagiert nur in geringem Ausmaß entsprechend dem zur Reaktion vorhandenen Al₂O₃, wobei sich zunächst Hemicarboaluminat, später Monocarboaluminat bildet. Dabei wird Al₂O₃ nicht nur durch den Portlandzement selbst, sondern auch durch die Auflösung von SCM, insbesondere von Flugasche, zur Verfügung gestellt.

Methodik

15. Der Einfluss von SCM auf die frühe Hydratation von Portlandzement in binären (d.h. Hüttensand oder Flugasche oder Quarz) und ternären (d.h. Flugasche und Kalkstein) Systemen wurde mittels isothermer Kalorimetrie und Porenlösungsanalysen untersucht. Über die chemische Zusammensetzung der Porenlösung ermittelte Sättigungsindices und Löslichkeitsprodukte wurden in Bezug zur Wärmeentwicklung gesetzt. Basierend auf den ermittelten Daten wurde evaluiert, inwiefern Mechanismen die die Hydratation von reinen Klinkerphasen in verdünnten Systemen bestimmen ebenfalls in Zementpasten unter realistischen Bedingungen maßgebend sind.
16. Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Reaktivität von Gläsern bei hohem pH (>13) wurde mittels Ionenchromatographie in hoch verdünnten Systemen untersucht. Puzzolanitätstests wurden an vereinfachten Modellsystemen sowie an Portlandzement-Glass-Systemen durchgeführt. Das Reaktionsverhalten der Gläser wurde über isotherme Kalorimetrie und thermogravimetrische Experimente untersucht. Über Massenbilanzkalkulationen kann der Gehalt an gebundenem Wasser in Funktion der Menge an reagiertem Glas berechnet werden. Ein Abgleich mit gebundenem Wasser bestimmt über thermogravimetrische Untersuchungen erlaubt es, den Reaktionsgrad der Gläser abzuschätzen. Zusätzliche Experimente mittels selektiver Lösung wurden zu Vergleichszwecken durchgeführt.
17. Die Reaktionskinetik von quaternären Pasten die sowohl Kalksteinmehl als auch Hüttensand und Flugasche enthalten wurden bis zum Alter von 28 Tagen mittels isothermer Kalorimetrie und Experimenten zum chemischen Schwinden untersucht. Ergänzend wurden Festigkeitsprüfungen an Mörtelprismen durchgeführt.
18. Quaternäre Pasten wurden ebenfalls hinsichtlich der gebildeten Hydratphasen bis zu einem Alter von 182 Tagen untersucht. Hierzu wurden basierend auf thermodynamischen Modellierungen volumetrische Berechnungen zum gesamten Phasenvolumen als Funktion des Kalkstein- und des Flugaschen- bzw. Hüttensandgehalts durchgeführt. Ergänzt durch thermogravimetrische Ermittlung des Gehalts an gebundenem Wasser und Portlandit, sowie mittels qualitativen röntgendiffraktometrischen Untersuchungen wurden die Ergebnisse der thermodynamischen Berechnungen mit der Festigkeitsentwicklung von Mörtelprismen abgeglichen.
19. Porenlösungen von quaternären Systemen wurden bis zu einem Alter von 728 Tagen mittels Ionenchromatographie und pH-Bestimmung analysiert. Über die ermittelten Konzentrationen wurden Sättigungsindices für relevante Phasen ermittelt. Im Hinblick auf den Einfluss des Hüttensandes wurden Porenlösungen für ausgewählte Systeme bei verschiedenen Hüttensandgehalten (20 und 30 M.%) bei 91 Tagen, sowie für die gesamten Matrix bis zu 91 Tagen, auf verschiedene Schwefelspecies untersucht.

Im Wesentlichen erzielte Ergebnisse

20. Untersuchungen zur frühen Reaktionskinetik von binären Systemen zeigten einen stärkeren Wärmefluss in Anwesenheit von SCM, bedingt durch erhöhte für die Keimbildung zur Verfügung stehende Oberfläche sowie eine geringere (Über)sättigung bezüglich C-S-H. Erhöhte Ca-Konzentrationen führten nicht zu langsamerer Auflösung von C₃S, wie dies für reine Phasen bei hoher Verdünnung beobachtet wurde. Im Gegensatz zu Untersuchungen in Reinstsystemen führten höhere Ca-Konzentrationen nicht zu geringeren Reaktionsraten von C₃S. Die schnellste Reaktion wurde bei Anwesenheit von Kalkstein, d.h. den höchsten Ca-Konzentrationen, beobachtet. Die grundsätzliche Reaktionscharakteristik zeigt einen inversen Bezug zur Untersättigung bezüglich C₃S, wobei

höhere Untersättigung zu schnellerer Reaktion führt. Wie ebenfalls in Reinstsystemen bei hoher Verdünnung beobachtet, führt die Anwesenheit von Aluminium zur Verzögerung der Reaktion. Höhere SO_4^{2-} -Konzentrationen wurden in Anwesenheit von Flugasche beobachtet was die Ettringitausfällung verhinderte und zu höheren Al-Konzentrationen führt. Dieser Mechanismus führt zu höheren Al-Konzentrationen in Gegenwart von Quarz, Hüttensand und Kalkstein im Gegensatz zu Anwesenheit von Flugasche.

21. Die frühe Hydratation von quaternären Systemen wird in Anwesenheit von Kalkstein deutlich beschleunigt, während Flugasche zu einer Verzögerung führt. Im Gegensatz zu einem Referenzsystem mit inertem Quarz konnte mittels isothermer Kalorimetrie und chemischem Schwinden eine Reaktionsbeschleunigung in Anwesenheit von Hüttensand nachgewiesen werden. Weitere Zugaben an Flugasche, Kalkstein oder Mischungen von beiden führten zu einer weiteren Beschleunigung, wobei die Unterschiede zwischen diesen Materialien zu gering sind um eine klare Unterscheidung zu ermöglichen.
22. Bei allen zur Glasauflösung- bzw. Reaktivität durchgeführten Experimenten zeigten sich identische Trends, d.h. steigende Reaktivität und Auflösungsgeschwindigkeit mit steigendem Anteil an Netzwerkmodifizierern innerhalb der Glasstruktur. Die Ergebnisse weisen darauf hin, dass Al_2O_3 in sämtlichen betrachteten Glaszusammensetzungen vorwiegend als Netzwerkmodifizierer vorliegt. Die thermogravimetrische Bestimmung von gebundenem Wasser bei den Modellsystemen und den glashaltigen Zementen kann über Massenbilanzberechnungen als Funktion des Anteils an reagiertem Glas zur Abschätzung des Glasreaktionsgrades verwendet werden.
23. Zu frühen Zeiten von bis zu 7 Tagen hat der Anteil an Hüttensand, Flugasche oder Kalkstein keinen wesentlichen Einfluss auf die Festigkeitsentwicklung. Zu späteren Zeiten wurde über thermodynamische Berechnungen ein Reaktionsgrad des enthaltenen CaCO_3 (Calcit) von 2 bis 5 M.% ermittelt. Dies führt zur Bildung von Hemicarboaluminat und Monocarboaluminat wodurch Ettringit indirekt stabilisiert wird. In Folge ergibt sich ein höheres absolutes Volumen der gebildeten Hydratphasen und damit höhere Festigkeiten wie Festigkeitsuntersuchungen an Mörtelprismen zeigen. Dabei hängt der Reaktionsgrad des CaCO_3 vom verfügbaren Al_2O_3 ab, welches neben dem Portlandzement selbst auch durch die Reaktion von Hüttensand, im Besonderen aber durch die Auflösung der Flugasche zur Verfügung steht.
24. Allgemein hat die Anwesenheit von Hüttensand und Flugasche in Gegenwart von Kalkstein wenig Einfluss auf die gebildeten Hydratphasen. Die sukzessive Substitution von Hüttensand durch Flugasche führt zu einer geringen Abnahme von Portlandit und C-S-H und begünstigt die Bildung von mehr Monocarboaluminat und Hemicarboaluminat. Portlandit reagiert puzzolanisch mit der Flugasche wobei sich C-S-H bildet. Dennoch führt die geringe Reaktivität der Flugasche zu geringerem Gehalt an C-S-H was wiederum sinkendes gesamtes Hydratphasenvolumen und damit niedrigere Festigkeitswerte generiert. Allerdings ist der Einfluss gering und alle untersuchten Systeme erreichen die Festigkeitsklasse 42.5 N entsprechend DIN EN 196-1.
25. Analog zur Hydratphasenbildung zeigten Untersuchungen der Porenlösungsschemie von quaternären Systemen durchweg ähnliche Ergebnisse. Entsprechend dem Gehalt an Flugasche sind die stärksten Variationen in den Al-Konzentrationen zu verzeichnen, welche mit steigendem Gehalt an Flugasche und mit fortschreitender Hydratation ansteigen. Weiterhin ist zu späteren Zeiten Portlandit bei hohen Gehalten an Flugasche zusehends untersättigt, während die Untersättigung bezüglich Strätlingit abnimmt, was auf die Auflösung von Portlandit hinweist.
26. Der absolute Gehalt an SO_3 in der Porenlösung wird dominiert von Sulfat (SO_4^{2-}), während die Konzentrationen von Sulfit (SO_3^{2-}) und Thiosulfat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) sehr niedrig waren. Nach 2 Tagen lagen ca. 90 % des gesamten Schwefels in Form von SO_4^{2-} vor. Nach 91 Tagen waren dies ca. 36 % während ca. 28 % als $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ vorlagen. Bei höheren Gehalten an Hüttensand sind dabei nach 7 Tagen höhere Konzentrationen an SO_3^{2-} und $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ feststellbar.