

ORIGINAL ARTICLE



Einfluss der Kristallinität auf die Festigkeit und die Mikrostruktur alkalisch aktivierter Metakaoline

Jessica Lohmann¹ | Frank Schmidt-Döhl¹

Korrespondenz

Jessica Lohmann
Technische Universität Hamburg
Institut für Baustoffe, Bauphysik
und Bauchemie
Eißendorferstraße 42
21073 Hamburg
E-Mail: jessica.lohmann@tuhh.de

¹ Technische Universität Hamburg,
21073 Hamburg, Deutschland

Kurzfassung

Bei der Reaktion von Metakaolin mit alkalischen Anregern entstehen eine röntgenamorphe, alumosilikatische Gelmatrix sowie kristalline Natrium- bzw. Calcium-Aluminat-Silikat-Hydratphasen zu unterschiedlichen Anteilen. In dieser Arbeit wurden grundlegende Zusammenhänge zwischen dem Kristallinitätsgrad der alkalisch aktivierten Metakaoline sowie deren mechanischen Eigenschaften untersucht. Dabei wurde insbesondere auf die Porosität, die Druckfestigkeit und thermoanalytische Eigenschaften eingegangen. Die Kristallinität wurde mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt. Voraussetzungen für die Ausbildung eines amorphen Gefüges ist die Lösung der reaktiven Ausgangsmaterialien. Nicht vollständige Lösung führt zu inhomogenem Gefüge, in dem sowohl amorphe Matrix als auch kristalline Bereiche vorliegen. Kristalline Reste im Metakaolin dienen als Kristallisationskeim und begünstigen die Bildung weniger stabiler kristalliner Hydratphasen. Es zeigte sich, dass ein höherer Kristallinitätsgrad mit größeren Poren und einem höheren Porenvolumen einherging, das die Druckfestigkeit der erhärteten Bindemittel herabsenkte. Zusätzlich zeigten die thermogravimetrischen Untersuchungen, dass ein dichteres Gefüge gleichzeitig durch den vermehrten Einbau von Kristallwasser gekennzeichnet war.

Schlüsselwörter

Geopolymer, Metakaolin, Kristallinität, Alkalisch aktivierte Bindemittel

1 Einleitung

Der anhaltend große Bedarf an Baumaterialien erfordert in Anbetracht der Nachhaltigkeitsthematik neue Lösungsansätze für klimafreundlichere Baustoffe. Die energieintensive Herstellung von Zement gemeinsam mit hohen Treibhausgasemissionen bedingt eine erhöhte Nachfrage nach günstigen und gleichzeitig CO₂-reduzierten Materialien. Um die Umweltauswirkungen, die aus der Zementproduktion resultieren, zu reduzieren, werden alternative Bindemittel entwickelt, die beispielsweise auf Tonbasis hergestellt werden können.

Alkalisch aktivierte Bindemittel (AAB) auf Metakolinbasis bieten das Potential im Vergleich zu Zementen mit reduziertem Energiebedarf und weniger Treibhausgasemissionen hergestellt werden zu können [1]. Für den Calcinationsprozess des Tons werden Temperaturen zwischen 500°C und 800°C benötigt [2]. Gleichzeitig enthalten Tone kein CO₂, das im Brennprozess freigesetzt wird. Im Vergleich können Geopolymere mit ähnlichen mechanischen Eigenschaften und sogar verbesserter Dauerhaftigkeit hergestellt werden [1].

Je nach Anforderungsbereich muss bei der Auswahl des

Ausgangsmaterials die Reinheit beachtet werden. Weniger reine Kaoline können die Kosten senken, sich jedoch negativ auf die Eigenschaften auswirken. Um ein möglichst hochwertiges Produkt zu erhalten, ist insbesondere der Anteil an reaktiven Si- und Al-Spezies relevant [1]. Wird das Material nicht ausreichend calciniert verbleiben kristalline Reste im Material zurück. Kristalline Tonpartikel verringern den Anteil an reaktiven Spezies, die an der Reaktion beteiligt sind. Gleichzeitig dienen kleine Kristallite als Kristallisationskeim für weniger feste Kristallphasen im Bindemittel. Dies gilt auch für vorhandene Verunreinigungen wie Eisen- und Titanoxide, die im Ton als inerte Komponente die Vernetzung behindern. Die Kristallinität des Materials beeinflusst u. a. die mechanischen Eigenschaften des Endprodukts. Dabei wirken sich die Rohstoffzusammensetzung, das Mischungsverhältnis von Rohstoffen und Aktivierungslösung sowie die Lagerungsbedingungen auf die Kristallinität aus. Ein großer Kostentreiber ist die alkalische Aktivierungslösung. Die Natrium- oder Kaliumhydroxide sowie -silikate erfordern einen hohen Energiebedarf und sollten bestmöglich abgestimmt werden.

Das Endprodukt besteht überwiegend aus dem alumosilikatischen Netzwerk [1]. Je nach Zusammensetzung bildet es dicht verzweigte Ketten von [-Si-O-Si-] und [-Al-O-Si-]

aus. Dennoch können sich Hydratphasen bilden, die sich negativ auf die Festigkeit auswirken können. Hierbei handelt es sich überwiegend um kristalline zeolithähnliche-Phasen sowie röntgenamorphe N-A-S-H- und C-A-S-H-Phasen.

Alkalisch aktivierte Bindemittel sind ein vielversprechendes Material für eine nachhaltige Baustoffindustrie. Die Leistung dieser Binder hängt stark von ihrer Mikrostruktur ab, insbesondere von der Art und Verteilung von Poren, der Kristallinität und der chemischen Zusammensetzung. In den letzten Jahren hat die Mikrostrukturanalyse von Geopolymeren aufgrund der engen Beziehung zwischen ihrer Struktur und ihren physikalischen und mechanischen Eigenschaften zunehmend an Bedeutung gewonnen. Dieser Artikel gibt einen Überblick über die Untersuchung der Mikrostruktur von alkalisch aktiviertem Metakaolin und diskutiert ihre Auswirkungen auf die Materialeistung. Dabei werden verschiedene Anwendungen in Bezug auf die Analyse von Poren, Kristallinität und chemischer Zusammensetzung zur Charakterisierung der Mikrostruktur eingesetzt. Die Erkenntnisse aus dieser Studie tragen dazu bei, die Entwicklung von Geopolymeren mit verbesserten Eigenschaften und Anwendungen im Bauwesen zu fördern.

2 Material und Methoden

2.1 Materialien und Probenherstellung

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der Geopolymerbinder wurde Kaolin der Fa. Carl Roth GmbH + Co. KG verwendet. Die Zusammensetzung wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse Horiba XGT 7000 gemessen und ist in Tabelle 2 gelistet. Die Phasenanalyse anhand der Röntgenpulverdiffraktometriedaten (Abbildung 1) ergibt, dass das Material überwiegend aus Kaolinit sowie Quarz zusammengesetzt ist. Weitere Phasen sind Muskovit und Illit sowie Verunreinigungen durch Hämatit und Rutil. Um unterschiedliche Kristallinitätsgrade im Ausgangsmaterial zu erzeugen wurde das Kaolin bei 500, 600 und 800 °C im Muffelofen Heraeus Typ M 110 für 1, 3 und 6 Stunden calciniert.

Calciumoxid wurde als reaktive Spezies hinzugefügt. Dazu wurde CaCO_3 der Fa. Merck für 3 Stunden im Muffelofen bei 1000°C decarbonatisiert und bis zur Verwendung luftdicht gelagert. Ferner wurden Proben hergestellt, die einen erhöhten Eisen- bzw. Titanoxidgehalt aufweisen, um den Einfluss von inerten Kristalliten zu untersuchen, die als Verunreinigungen im Material natürlicherweise vorliegen. Verwendet wurden dazu TiO_2 ($\geq 98\%$) und Fe_2O_3 ($\geq 95\%$) der Fa. Carl Roth GmbH + Co. KG. Als Anregungslösung diente ein Gemisch aus Natriumhydroxidlösung mit einer Konzentration von 8 Mol/L und Natriumsilikat der Fa. Carl Roth GmbH + Co. KG mit einem Molmodul $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 3,42$. Für die Natriumhydroxidlösung wurden NaOH-Pellets der Fa. Merck in deionisiertem Wasser gelöst und auf Raumtemperatur abgekühlt.

In Tabelle 1 sind die Mischungsverhältnisse der Proben dargestellt. Alle Proben wurden mit einem Feststoff-Lösungs-Verhältnis von 1 und einem NaOH/ Na_2SiO_3 -Verhältnis von 0,8 hergestellt.

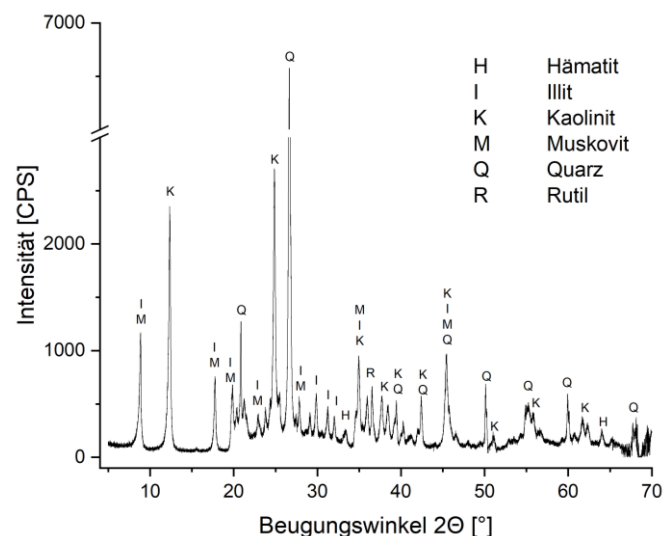


Abbildung 1 Röntgendiffraktogramm des Rohkaolins.

Tabelle 1 Metakaolin (MK)-Zusammensetzung des Ausgangsmaterials der hergestellten Proben.

Probe	Calciniertemperatur und -dauer	Ersetztes MK /Gew.-% / Anteil ges. im MK /Gew.-% / Zugabe
K5.3	500°C / 3h	-
K6.1	600°C / 1h	-
K6.3	600°C / 3h	-
K6.6	600°C / 6h	-
K8.3	800°C / 3h	-
K6.3-C1	600°C / 3h	1 / 1,1 / CaO
K6.3-C3	600°C / 3h	3 / 3,0 / CaO
K6.3-C5	600°C / 3h	5 / 5,0 / CaO
K6.3-T3	600°C / 3h	3 / 3,5 / TiO_2
K6.3-T10	600°C / 3h	10 / 10,3 / TiO_2
K6.3-F2	600°C / 3h	2 / 5,1 / Fe_2O_3
K6.3-F7	600°C / 3h	7 / 9,8 / Fe_2O_3
K6.3-F12	600°C / 3h	12 / 14,6 / Fe_2O_3

Tabelle 2 Chemische Zusammensetzung des Kaolins in Gew.-%.

Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
$2,21 \pm 0,48$	$0,69 \pm 0,14$	$27,18 \pm 0,16$	$63,89 \pm 0,34$	$0,10 \pm 0,00$	$1,91 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,01$	$3,36 \pm 0,06$

Die Herstellung der Probekörper erfolgt in Anlehnung an DIN EN 196-1:2016-11 [3]. Bei der Herstellung wurden zunächst die trockenen Zutaten 30 Sekunden vorge-mischt. Anschließend wurde die Anregerlösung hinzugegeben und drei Minuten im Mischer ToniComp von Toni Technik homogenisiert. Die Suspension wurde in 4x4x4 Stahlformen gegeben und 4 Minuten auf der Rüttelplatte AEG VIB 02-546 verdichtet. Die Proben wurden für 24 Stunden mit einer Glasplatte bedeckt bei 60 °C±3° C wärmebehandelt, ausgeschalt und anschließend bis zur Prüfung nach 7 Tagen in Folie gewickelt bei 20° C±3° C gelagert.

2.2 Methoden

2.2.1 Druckfestigkeitsprüfung

Die Druckfestigkeit der Bindemittelwürfel wurde nach DIN EN 196-1:2016-11 [3] bestimmt. Die Prüfung erfolgte sieben Tage nach Herstellung mit der Prüfmaschine Toni Comp III der Fa. Toni Technik.

2.2.2 Röntgendiffraktometrie

Die Bestimmung der kristallinen Phasen erfolgte mittels Röntgendiffraktometer X'Pert Pro MPD der Fa. PANalytical mit Cu-Ka-Strahlung (Wellenlänge 0,154 nm) und einer Anregungsspannung von 40 kV. Die Phasenidentifizierung erfolgte mit der Software X'Pert High Score. Die Berechnung des Kristallinitätsgrades wurde anhand der Flächenintegrale nach folgender Formel durchgeführt:

$$C = \frac{F_k}{F_{ges}} * 100 \quad (1)$$

Mit der Kristallinität C in %, der Fläche kristalliner Reflexe F_k und der Gesamtfläche F_{ges} .

2.2.3 Quecksilberdruckporosimetrie

Die Porosität der Binder wurde mit Hilfe der Quecksilberdruckporosimetrie mit dem Gerät PoreSizer 9420 mit zugehöriger Software AutoPore IV 9500 der Fa. Micromeritics bestimmt. Die Proben wurden vor der Messung bei 70 °C±3 °C auf Massekonstanz getrocknet. Unter Anwendung der Washburn Gleichung [4] können unter Annahme zylindrischer Poren die Porendurchmesser berechnet werden.

$$R = \frac{-2 * \sigma_{HG} * \cos \theta}{\Delta p} \quad (2)$$

Mit dem Porenradius R, der Oberflächenspannung $\sigma_{HG} = 485 \text{ mN m}^{-1}$, dem Benetzungswinkel $\theta = 141^\circ$ und dem Einpressdruck Δp des Quecksilbers.

Neben den Porengrößen lassen sich die intrudierbare Porosität, Grenzporeradius und kritischer Porenradius bestimmen. Der Grenzporeradius beschreibt den größten Porendurchmesser, bei dem die Steigung der kumulativen Kurve abrupt zunimmt. Dieser wurde mittels Tangentenmethode bestimmt. Der kritische Porenradius entspricht der größten Steigung der kumulativen Kurve [5].

2.2.4 Thermoanalytik

Thermoanalytische Untersuchungen wurden mit dem Gerät STA 449 C Jupiter der Fa. Netzsch durchgeführt. Anhand von Zersetzungstemperaturen und Masseverlusten

können der Wassergehalt sowie die Reaktionsprodukte analysiert werden. Die Proben wurden vor der Messung bei 70 °C±3 °C auf Massekonstanz getrocknet. Für die Messung wurden ca. 100 mg Pulverprobe eingewogen. Es wurde von Raumtemperatur auf 1100 °C mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ aufgeheizt.

2.2.5 Rasterelektronenmikroskopie

Die Darstellung der Mikrostruktur erfolgte im Rasterelektronenmikroskop LEO Gemini 1530 der Fa. Zeiss mit Inlens ESB Detektor mit 5 kV Anregungsspannung. REM-EDX Analysen wurden zur Identifizierung der Kristallphasen durchgeführt. Die Proben wurden vor der Analyse mit Gold bedampft.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Druckfestigkeit

Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfung (Tabelle 3) ergeben im Vergleich zu K6.3, K6.6 und K8.3 deutlich niedrigere Festigkeiten für K5.3 und K6.1, bedingt durch unvollständige Dehydroxilierung. Mittels XRD lassen sich größere Anteile an kristallinem Kaolinit nachweisen (Abbildung 7). Eine Erhöhung der Temperatur von 600°C auf 800°C bewirkt keine weitere Steigerung der Festigkeit, ebenso wie eine Verlängerung der Dauer von drei auf sechs Stunden. Tendenziell ist eine Abnahme der Festigkeit bei 800°C zu erkennen, was sich mit den Beobachtungen von Elimbi et al. [2] deckt. Bei einer Kalzinierung über 700°C beginnt die Umstrukturierung des Metakaolins in einen Zustand mit höherer Ordnung und geringerer Reaktivität [2]. Für dieses Material ist eine Temperaturbehandlung bei 600 °C über drei Stunden geeignet und wird als Basisrezeptur K6.3 eingesetzt.

Die Zugabe von CaO führt zu einer Festigkeitssteigerung, die mit einem erhöhten Anteil reaktiver Spezies zu erklären ist. Bei Zugabe der Anregerlösung reagiert CaO zu Ca(OH)₂. Durch den hohen pH-Wert der Lösung findet eine puzzolanische Reaktion mit der reaktiven SiO₂-Spezies im Metakaolin sowie des Wasserglases statt. Neben dem hydratisierten Alumosilikatnetzwerk bilden sich festigkeitssteigernde C-S-H-Phasen aus [6].

Ein steigender TiO₂-Gehalt führt zu einer Festigkeitsabnahme. Kristallines TiO₂ liegt als inerte Komponente im Netzwerk vor und führt zu Aufweitung und Störungen. Es wird ein weniger dicht vernetztes Gitter gebildet. Durch den Austausch wird der Metakaolinanteil relativ reduziert. Mohamed et al. [7] haben bei Zugabe von Nano-TiO₂ zu Meta-Halloysit eine positive Wirkung auf das Netzwerk feststellen können, die mit einer erhöhten Festigkeit und Packungsdichte einhergeht. Ähnliche Beobachtungen konnten Gopala Krishna Sastry et al. [8] bei der Herstellung von flugaschebasierten Geopolymeren machen. In dieser Arbeit wurde TiO₂ mit einer Partikelgröße von 0,2-0,4 µm verwendet. Die Wirkung hängt somit von der Partikelgröße ab.

Ebenso wie beim TiO₂ führt der Ersatz durch Fe₂O₃ zu einer Festigkeitsabnahme, je mehr Eisenoxid hinzugegeben wird. Die geringe Festigkeitssteigerung bei Austausch von 2 % ist durch eine höhere Packungsdichte zu erklären [9]. Mohammed und Mohammed [9] haben bei Zugabe von

2 % Eisenoxid die höchsten Festigkeiten erzielt, die mit steigendem Anteil wieder abnehmen. Zailani et al. [10] haben festgestellt, dass Eisenoxid bei der Herstellung von flugaschebasierten Geopolymeren eine verlangsamt Reaktion bedingt. Dies sorgt für geringere Frühfestigkeit, erzeugt jedoch nach 28 Tagen einen höheren Vernetzungsgrad und resultiert in höheren Festigkeiten [10]. Im Gegensatz zu Fe^{2+} , das die Bildungsreaktion des Geopolymernetzwerks behindert [1], ist Fe^{3+} fähig Al^{3+} im Netzwerk zu substituieren [11]. Voraussetzung ist, dass das Fe^{3+} bereits in der kaolinitischen Phase, z. B. nach Verwitterung eisenreicher Gesteine, vorliegt und nicht zu einem weißen Kaolinit dazugeben wird [12]. Durch die Calcinierung liegen die Eisenatome in $\text{Fe}[\text{IV}]$ oder $\text{Fe}[\text{V}]$ Koordination vor und können Ferrosialate $[-\text{Fe}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-]$ ausbilden [1].

Tabelle 3 7-Tage Druckfestigkeit der alkalisch aktivierten Binder

Probe	Druckfestigkeit nach 7 Tagen /MPa
K5.3	$8,16 \pm 0,19$
K6.1	$7,28 \pm 0,26$
K6.3	$16,25 \pm 0,55$
K6.6	$16,29 \pm 0,86$
K8.3	$15,59 \pm 1,26$
K6.3-C1	$19,23 \pm 1,39$
K6.3-C3	$19,10 \pm 0,46$
K6.3-C5	$20,60 \pm 0,70$
K6.3-T3	$14,33 \pm 2,13$
K6.3-T10	$13,51 \pm 0,86$
K6.3-F2	$18,86 \pm 0,09$
K6.3-F7	$15,77 \pm 0,73$
K6.3-F12	$12,21 \pm 0,44$

3.2 Quecksilberdruckporosimetrie

Die Messkurven der Quecksilberdruckporosimetrie zeigen die Porenradienverteilung in Abhängigkeit des Quecksilberintrusionsvolumen (Abbildung 2). Die daraus bestimmte intrudierbare Porosität, der Grenzporenradius und der kritische Porenradius der alkalisch aktivierten Binder sind in Tabelle 4 gelistet. Die intrudierbare Porosität Φ_{in} sinkt mit erhöhtem Anteil Metakaolin bzw. Zugabe von CaO. Es wird ein dichtes Netzwerk ausgebildet. C-S-H-Phasen bilden sich in den Zwischenräumen aus. Gleichzeitig steigt die Porosität bei Zugabe von kristallinen Eisen- und Titanoxiden durch größere Hohlräume zwischen den Kristalliten. Abbildung 3 zeigt, dass mit steigender Porosität die Porenradien größer werden. Die Porengrößen liegen im Bereich der kapillaraktiven Poren, die sich besonders negativ auf die Dauerhaftigkeit des Baustoffs auswirken können [13]. Der Grenzporenradius d_{th} beschreibt

die Porengröße, bei der ein verbundener Pfad im Porensystem ausgebildet wurde.

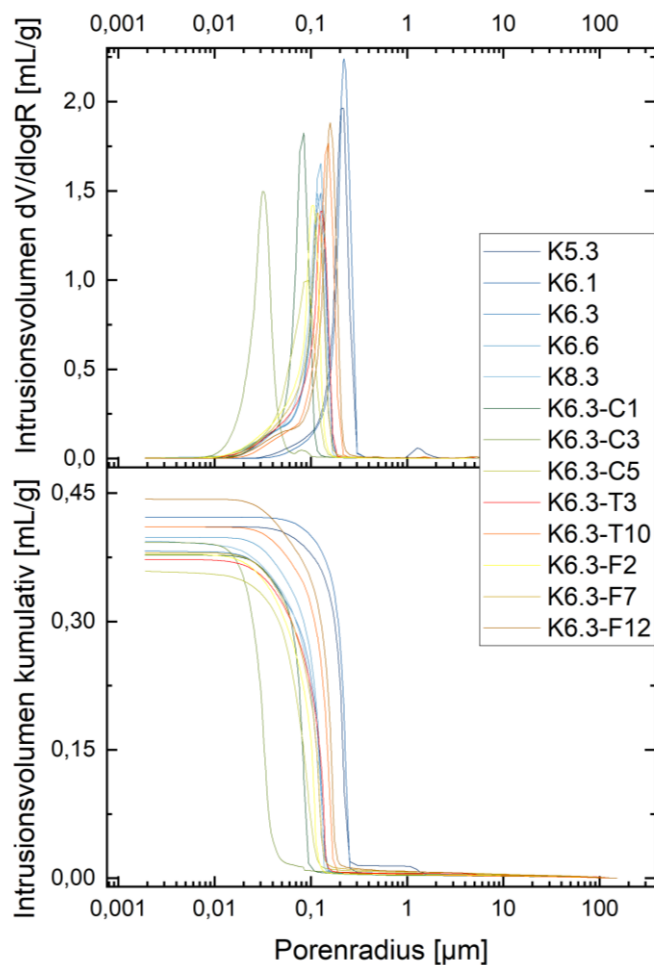


Abbildung 2 Porenradienverteilung der alkalisch aktivierten Binder.

Tabelle 4 Ergebnisse Quecksilberdruckporosimetrie. Kenndaten intrudierbare Porosität sowie Porenradien der alkalisch aktivierten Binder.

Probe	$\Phi_{\text{in}} / \%$	$d_{\text{crit}} / \mu\text{m}$	$d_{\text{th}} / \mu\text{m}$
K5.3	49,4	0,22	0,24
K6.1	50,9	0,22	0,25
K6.3	46,4	0,13	0,14
K6.6	47,9	0,13	0,14
K8.3	47,8	0,12	0,14
K6.3-C1	46,8	0,08	0,10
K6.3-C3	48,6	0,03	0,04
K6.3-C5	44,7	0,09	0,12
K6.3-T3	46,8	0,13	0,15
K6.3-T10	49,8	0,16	0,18
K6.3-F2	46,9	0,11	0,12
K6.3-F7	47,4	0,12	0,13
K6.3-F12	52,9	0,15	0,18

Der kritische Porenradius d_{crit} lässt auf die Permeabilität schließen. Je größer der kritische Porenradius, desto höher der Permeabilitätskoeffizient.

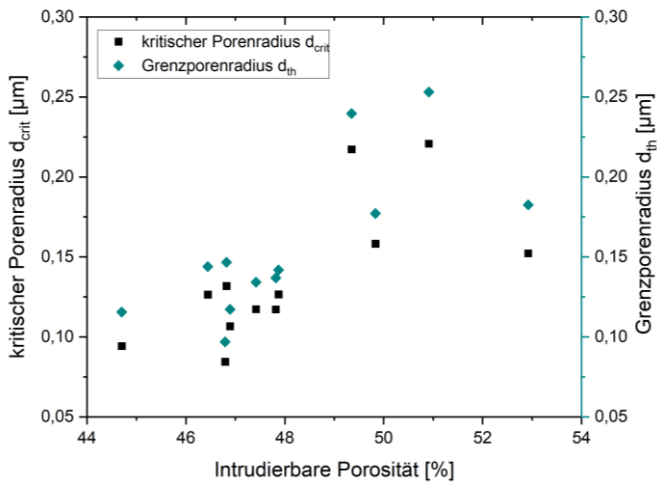


Abbildung 3 Abhängigkeit der Porenradien von der intrudierbaren Porosität.

3.3 Thermogravimetrie

Die Gesamtmasseverluste des Rohkaolins, der Metakaoline sowie der alkalisch aktivierten Bindemittel sind in Tabelle 5 aufgezeigt. Die thermoanalytischen Untersuchungen der Ausgangsmaterialien (Abbildung 4) zeigen, dass die Dehydroxylierung der Tonminerale bei MK5.3 und MK6.1 nicht abgeschlossen ist. Es resultiert ein Restmasseverlust von ca. 4 % (Tabelle 5). Die Dehydroxylierungstemperaturen von Illit liegen zwischen 400 °C und 900 °C [14–16]. Die Dehydroxylierung von Muskovit beginnt oberhalb von 900 °C [17]. Die Entwässerung von Illit ist im Verlauf der thermogravimetrischen Kurve von MK6.3 durch einen beginnenden Masseverlust ab ca. 375 °C, sowie einer sprunghaften Abnahme ab 635 °C zu verzeichnen. Der im Vergleich höhere Dehydroxylierungsgrad von MK6.6 wird durch die längere Calcinierungsdauer von sechs Stunden erreicht.

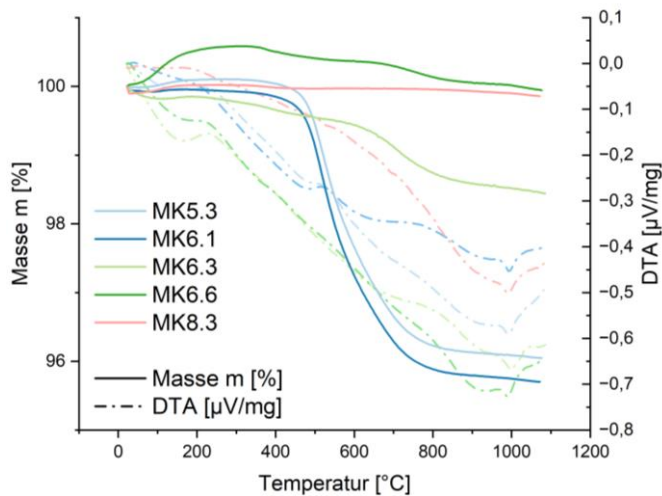


Abbildung 4 TG/DTA Kurven der Ausgangsmaterialien MK.

Tabelle 5 Gesamtmasseverluste der Ausgangsmaterialien MK sowie der alkalisch aktivierten Binder K.

Probe	$-\Delta_m$ /%	Probe	$-\Delta_m$ /%
MK5.3	4,06	K8.3	8,29
MK6.1	4,26	K6.3-C1	8,85
MK6.3	1,40	K6.3-C3	9,67
MK6.6	0,64	K6.3-C5	9,35
MK8.3	0,17	K6.3-T3	9,21
K5.3	8,34	K6.3-T10	8,08
K6.1	8,13	K6.3-F2	9,10
K6.3	8,93	K6.3-F7	9,04
K6.6	8,03	K6.3-F12	7,98
Kaolin	6,75		

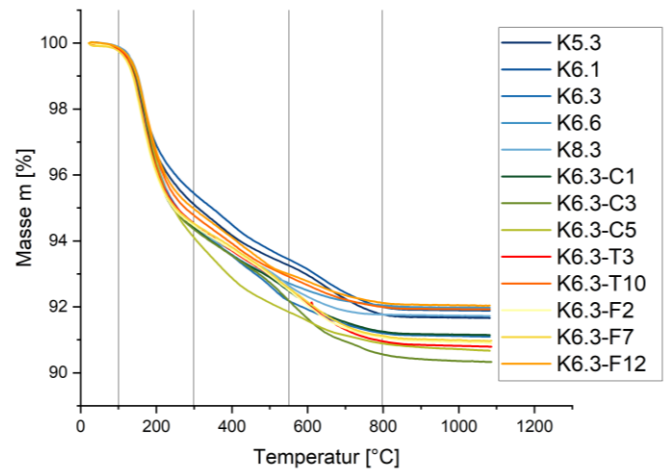


Abbildung 5 Thermogravimetrie der alkalisch aktivierten Binder.

Der Verlauf des Zersetzungsprozesses der alkalisch aktivierten Binder lässt sich in fünf Bereiche unterteilen. Abbildung 5 zeigt den Verlauf der alkalisch aktivierten Bindemittel. Bis ca. 100 °C entweicht physikalisch gebundenes Wasser [18].

Der Masseverlust zwischen 100 °C und 300 °C ist auf die Dehydroxylierung des chemisch gebundenen Wassers der N-A-S-H-Phasen [19–21] und C-S-H-Phasen [22] zurückzuführen. Die Masseverluste zwischen 300 °C und 550 °C sind durch die Abspaltung der OH-Gruppen des aluminosilikatischen Netzwerks [21, 23] bedingt. Oberhalb von 500 °C beginnen Carbonate zu zersetzen [24], die bei Reaktion des überschüssigen Natriums der Lauge mit Luft-CO₂ entstanden sind. Ab ca. 800 °C beginnt die Rekristallisation zu stabilen Hochtemperaturphasen wie Spinell und Mullit [18].

Die Binder der Basisrezeptur K6.3 sowie mit Zugabe von CaO zeigen die größten Gesamtmasseverluste (Abbildung

6) aufgrund der höchsten Umsetzung des Metakaolins zum hydratisierten Alumosilikatnetzwerk sowie der Bildung von C-S-H-Phasen. Die vergleichsweise hohen Masseverluste von K5.3 und K6.1 resultieren aufgrund der zuvor nicht vollständigen Dehydroxylierung des Kaolins. Es ist noch Kristallwasser in den Tonen vorhanden, das einen zusätzlichen Masseverlust der Binder ergibt. Bei Austausch des Metakaolins durch Titan- oder Eisenoxide wird der Anteil reaktiver Spezies relativ verringert, was in einem niedrigeren Gesamtmasseverlust resultiert.

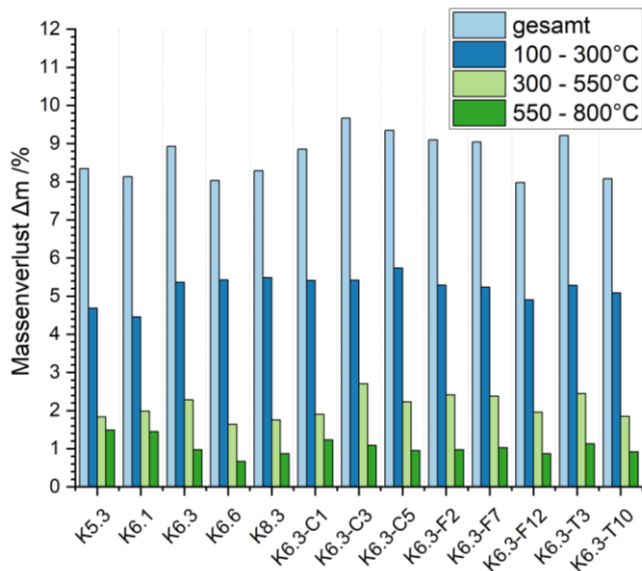


Abbildung 6 Masseverluste der alkalisch aktivierten Binder.

Über die Masseverluste in den einzelnen Temperaturstufen lässt sich auf den Anteil der verschiedenen Reaktionsprodukte rückschließen. In Abbildung 6 ist zu erkennen, dass bei den Proben, die mit MK6.3 hergestellt wurden, die höchsten Anteile an alumosilikatischer Gelphase ausgebildet wurden. Bei MK5.3 und MK6.1 ist die Bildung von N-A-S-H-Phasen verhältnismäßig höher. Es liegen kristalline Tone im Material vor, die als Kristallisationskeim für eine bevorzugte Bildung von zeolithähnlichen Phasen führen [25]. K6.6 und K8.3 zeigen ebenfalls eine höhere Neigung zur Ausbildung von N-A-S-H-Phasen, als Folge der Veränderung der Oberfläche nach längerer Calcindauer bzw. höheren Temperaturen.

Im Bereich zwischen 550 °C und 800 °C zeigen K5.3 und K6.1 die höchsten Masseverluste der Proben. Durch unvollständige Dehydroxylierung ist weniger reaktive Spezies für die Reaktion vorhanden, sodass bei gleicher Laugekonzentration ein größerer Überschuss besteht. Dieser begünstigt die Carbonatisierung.

3.4 Phasenanalytik und Mikrostruktur

Die unvollständige Dehydroxylierung bei 500 °C bestätigt sich durch kristalline Kaolinitreflexe (Abbildung 7a). Ebenfalls deutlich ausgeprägt sind die sich überlagernden Kristallreflexe von Illit und Muskovit. Bei der Erhöhung der Calciniertemperatur auf 600 °C (Abbildung 7b) ist kristallines Kaolinit nicht mehr nachweisbar. Aufgrund der Reflexüberlagerungen ist nicht deutlich erkennbar, in welchem Maß die Dehydroxylierung von Illit stattgefunden hat. Anhand der Thermogravimetrie (Abbildung 4) zeigt sich,

dass die Dehydroxylierung von Illit teilweise abgeschlossen ist.

Die qualitativen Phasenzusammensetzungen der alkalisch aktivierten Binder ähneln sich in allen Proben. Abbildung 8 zeigt die Röntgendiffraktogramme von K6.3 und K6.3-C5. Vorhandene Oxide – Quarz, Rutil und Hämatit – liegen als kristalline Phasen im Material vor und werden nicht in das Geopolymernetzwerk eingebaut. Diese Beobachtungen bestätigen sich ebenfalls bei Proben, denen Titan- und Eisenoxid hinzugegeben wurde. In Abbildung 9 sind Rutil und Hämatit als scharfe Reflexe im Diffraktogramm zu identifizieren. Der amorphe Berg im Bereich zwischen 20° und 35° 2θ ist auf das röntgenamorphe Alumosilikatnetzwerk zurückzuführen [26]. In den calciumhaltigen Proben lassen sich C-S-H-Phasen bei einem Beugungswinkel von 29,1° 2θ nachweisen [27].

Die Bildung kristalliner zeolithischer Phasen lässt sich mit Unterstützung von REM-EDX nachweisen. Abbildung 10 zeigt eine elektronenmikroskopische Abbildung einer kristallinen Hydratphase. Die zugehörigen Ergebnisse der quantitativen Analyse befinden sich in Tabelle 6. Anhand dieser lässt sich die Mineralformel von Faujasit ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12} \cdot n \text{H}_2\text{O}$) ableiten.

Die Reflexe von Faujasit überlagern sich im Diffraktogramm mit denen der Schichtsilikate. Gleiches gilt für das Vorhandensein von Natriumcarbonat. Eine Überprüfung erfolgte anhand infrarotspektroskopischer Untersuchungen, bei denen CO_3 nachgewiesen werden konnte.

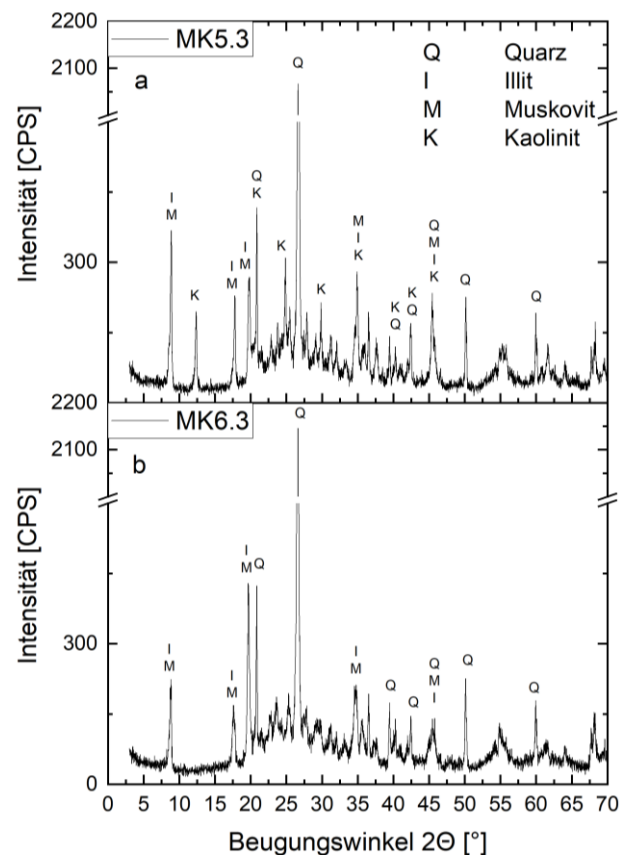


Abbildung 7 Röntgendiffraktogramme der calcinierten Ausgangsmaterialien. a) MK5.3 b) MK6.3

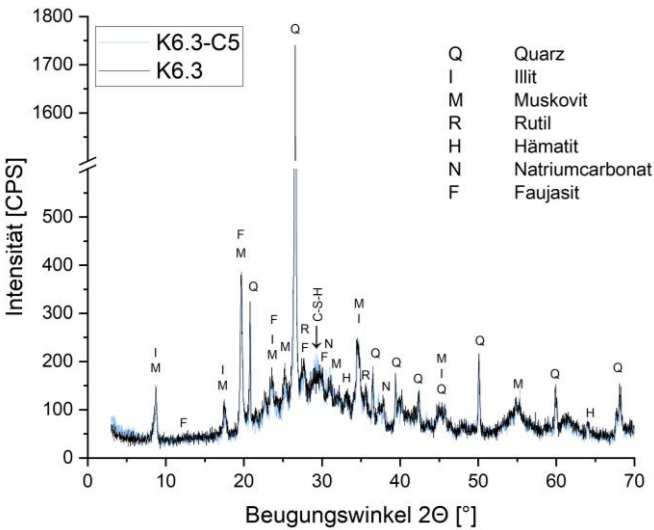


Abbildung 8 Röntgendiffraktogramme von K6.3 und K6.3-C5 mit vollständiger Phasenzuordnung.

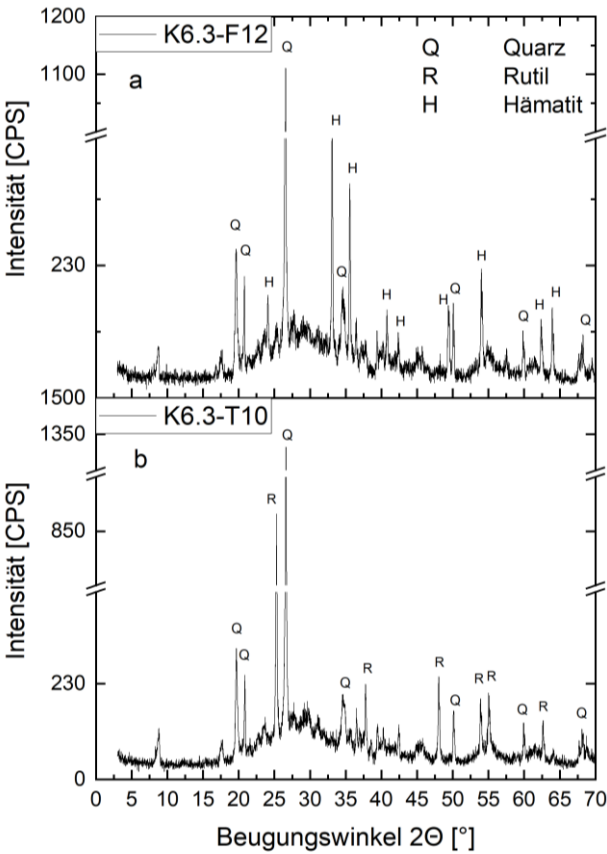


Abbildung 9 Röntgendiffraktogramme der alkalisch aktivierten Binder mit a) K6.3-F12 b) K6.3-T10

In Abbildung 10 sind neben den kristallinen Hydratphasen plättchenförmige Tonpartikel zu identifizieren. Hierbei handelt es sich um Metakaolinit, das während der Geopolymerisation nicht umgesetzt, sondern als unreaktierte Spezies im Material verbleibt. Auf den Kristallflächen haben sich Produkte der aluminosilikatischen Gelphase gebildet.

Abbildung 12 zeigt ebenfalls unreaktierte Tonpartikel, die von kugelförmigen Nanostrukturen umgeben sind. Weiterhin sind längliche Kristallite zu erkennen. Es liegen sowohl amorphe als auch kristalline Phasen in der Struktur vor.

Abbildung 11 zeigt die aluminosilikatische Gelmatrix. Lokal durchziehen Poren die dichten Strukturen. Weiterhin sind nadelige Kristallite zu erkennen. Es zeigen sich Bereiche, in denen unreaktierte Tonpartikel zwischen Kristalliten und Gelmatrix vorliegen.

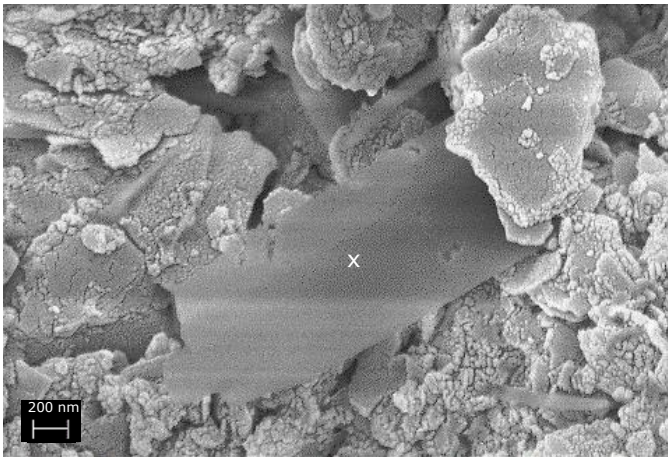


Abbildung 10 REM Aufnahme von K6.3 zur EDX Analyse der kristallinen Hydratphase (x).

Tabelle 6 Quantitative Analyse der kristallinen Hydratphase mittels REM-EDX aus Abbildung 10.

Element	Gew.-%
O	58,95 ± 1,72
Na	11,44 ± 1,02
Al	9,43 ± 1,15
Si	20,19 ± 1,59

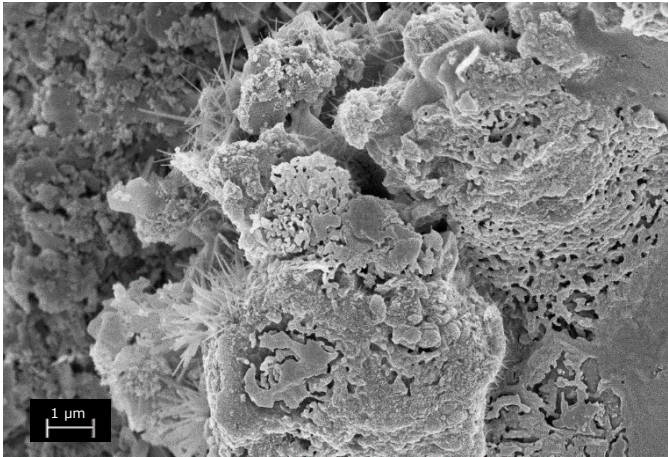


Abbildung 11 REM Aufnahme von K6.3. Nadelige Kristalle eingebettet in die poröse Geopolymermatrix.

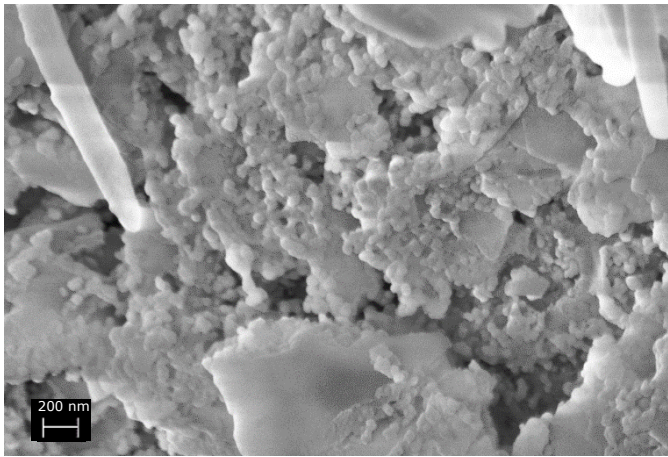


Abbildung 12 REM Aufnahme von K6.3. Tonpartikel umgeben von nanostrukturierter Matrix.

3.5 Kristallinitätsgrad

Die Kristallinität der Metakaolin Ausgangsmaterialien wird sowohl durch die Materialzusammensetzung als auch durch den Calcinierungsprozess bedingt. Tabelle 7 beinhaltet die berechneten Kristallinitätsgrade der Ausgangsmaterialien und der alkalisch aktivierten Bindemittel. Abbildung 13 zeigt, dass durch unterschiedliche Calcinierungsbedingungen variierende Kristallinitätsgrade des Metakaolins erzeugt werden können.

Nach dem Brennen bei 800 °C über drei Stunden liegt die größte Menge an röntgenamorphen Metatonen (geringste Kristallinität) im Material vor, da sowohl Kaolinit als auch Illit dehydroxiliert sind. Trotzdem lässt sich feststellen, dass die Kristallinität der alkalisch aktivierten Binder bei Nutzung der Basisrezeptur K6.3 am geringsten ist. Zu erklären ist dies durch eine mögliche Oberflächensinterung bei höherer Temperatur (K8.3) oder längerer Brenndauer (K6.6), die für geringere Reaktivität des Materials sorgen kann [28]. Ein Reorganisationsprozess der Metakaolinstruktur kann einsetzen [2]. Die Zunahme der Kristallinität nach der Aktivierung impliziert eine bevorzugte Bildung kristalliner Reaktionsprodukte.

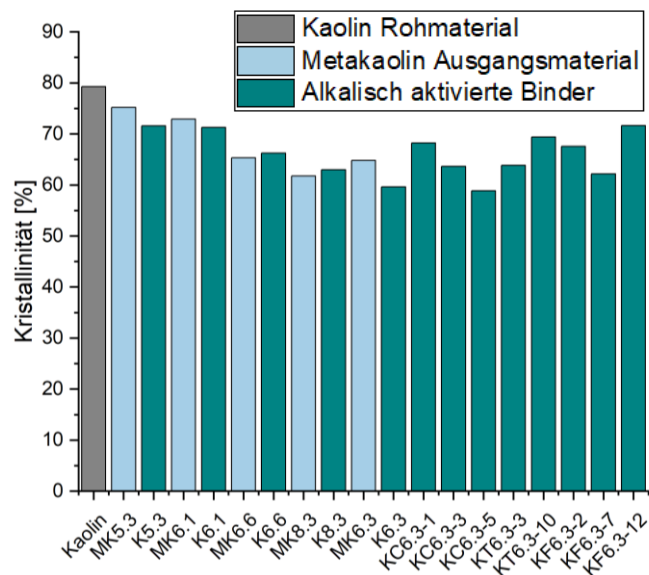


Abbildung 13 Kristallinitätsgrade der Ausgangsmaterialien und der alkalisch aktivierten Binder

Tabelle 7 Berechnete Kristallinitätsgrade der Ausgangsmaterialien und der alkalisch aktivierten Bindemittel

Probe		Kristallinitätsgrad /%	
Kaolin - Rohmaterial		79,25	
Metakaolin - Ausgangs- material	MK5.3	75,19	
	MK6.1	72,93	
	MK6.3	64,82	
	MK6.6	65,31	
	MK8.3	61,77	
Alkalisch aktivierte Bindemittel	K5.3	71,59	
	K6.1	71,30	
	K6.3	59,61	
	K6.6	66,23	
	K8.3	62,98	
	Zugabe CaO	K6.3-C1	68,23
		K6.3-C3	63,67
		K6.3-C5	58,87
	Zugabe TiO ₂	K6.3-T3	63,86
		K6.3-T10	69,39
	Zugabe Fe ₂ O ₃	K6.3-F2	67,57
		K6.3-F7	62,16
		K6.3-F12	71,62

Bei Einsatz von MK6.3 als Ausgangsmaterial resultiert ein höherer Anteil röntgenamorphen Phasen. Ebenfalls festzustellen ist, dass je mehr CaO hinzugegeben wird, desto mehr röntgenamorphe Reaktionsprodukte entstehen. Neben dem aluminosilikatischen Netzwerk und N-A-S-H-Phasen werden röntgenamorphe C-S-H-Phasen gebildet [6].

K5.3, K6.1 und K6.3-C1 zeigen anhand der thermogravimetrischen Untersuchungen (Abbildung 6) einen erhöhten Anteil Carbonate, die als kristalline Phasen eine Erhöhung der Kristallinität verursachen. Gleichzeitig sorgt die Zugabe kristalliner Eisen- und Titanoxide für einen Anstieg der Kristallinität, da diese nicht mit der Anregungslösung reagieren und kristallin im Netzwerk verbleiben.

3.6 Einfluss der Kristallinität auf die Materialeigenschaften

Der Kristallinitätsgrad der alkalisch aktivierten Binder wirkt sich direkt proportional auf die Porosität und die Festigkeit des Materials aus. Abbildung 14 zeigt, dass bei niedrigerem Kristallisationsgrad höhere Festigkeiten erzielt wer-

den können. Die hohen Gesamtmasseverluste bei niedrigerer Kristallinität resultieren aus der verstärkten Ausbildung festigkeitsbildender wasserhaltiger Phasen. Dazu gehört insbesondere das hydratisierte aluminosilikatische Gelnetzwerk, als auch N-A-S-H- und C-S-H-Phasen. Die Streuung der Werte resultiert aus den unterschiedlichen Anteilen der Reaktionsprodukte.

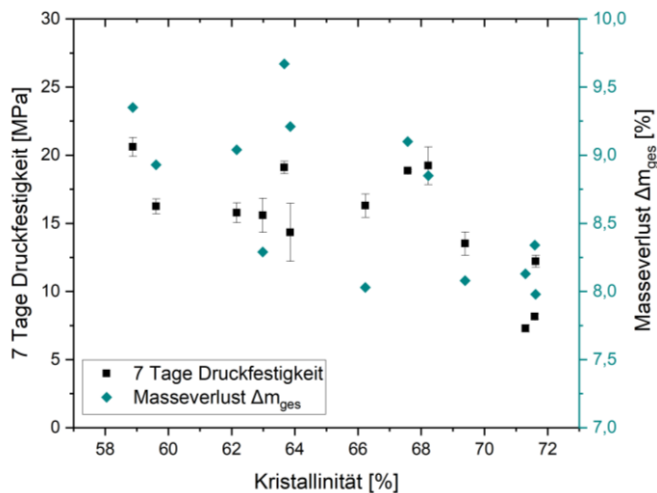


Abbildung 14 Zusammenhang zwischen 7-Tage-Druckfestigkeit, der Gesamtmasseverluste und der Kristallinität der alkalisch aktivierten Binder.

Die Porosität korreliert mit der Festigkeitsentwicklung. Größere Hohlräume zwischen den Kristalliten bewirken eine Aufweitung des Netzwerks und eine Erhöhung der Porosität. Es wird ein weniger dicht vernetztes Aluminosilikatnetzwerk ausgebildet. Abbildung 15 zeigt den Zusammenhang zwischen Porosität und Kristallisationsgrad.

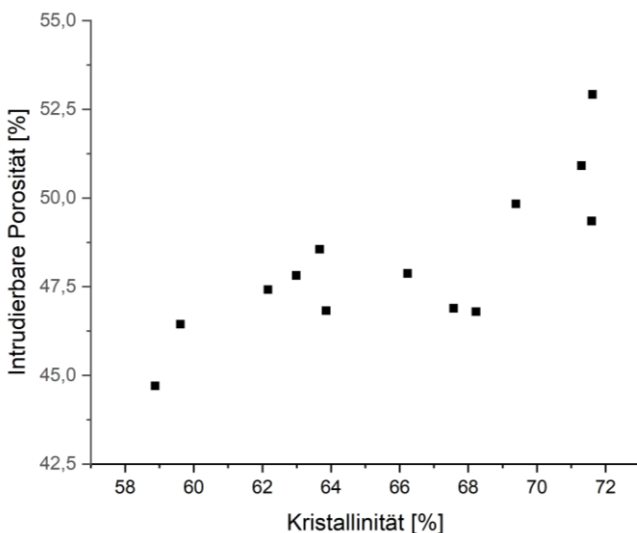


Abbildung 15 Abhängigkeit der Porosität vom Kristallinitätsgrad der alkalisch aktivierten Binder.

Ein niedrigerer Kristallisationsgrad wird durch höheren Anteil an röntgenamorphen Reaktionsprodukten erzeugt. Der Effekt wird durch Ausbildung von C-S-H-Phasen in den Zwischenräumen verstärkt.

4 Zusammenfassung

Die Calcinierungsbedingungen des Rohkaolins hängen mit

der Phasenzusammensetzung zusammen. Es zeigt sich, dass eine Calcinierung bei 600 °C über drei Stunden den höchsten Anteil röntgenamorphen Phasen nach alkalischer Aktivierung ausbildet. Bei unvollständiger Dehydroxylierung durch zu geringe Temperaturen oder Calcinierungsdauer verbleiben kristalline Reste zurück, die nicht in die Mikrostruktur eingebaut werden. Diese wirken als Kristallkeim und können die Ausbildung zeolithischer Phasen fördern. Hohe Temperaturen von 800 °C oder längere Calcinierungsdauer von sechs Stunden führt zu Oberflächensinterung und Reorganisation des Metakaolins in stabilere Phasen. Dadurch verringert sich die Reaktivität des Materials, die in einem geringeren Anteil des aluminosilikatischen Netzwerks sowie Bildung von N-A-S-H-Phasen resultiert.

Nebenbestandteile wie Eisen- und Titanoxide liegen kristallin vor und wirken in geringen Mengen festigkeitssteigernd durch Packungsdichteoptimierung. Dieser Effekt ist von der Partikelgröße abhängig. Eine Reaktion konnte nicht beobachtet werden, sodass kein Einbau in das Aluminosilikatnetzwerk festgestellt werden konnte.

Ein höherer kristalliner Anteil verursacht bei gleicher Anregerkonzentration einen Laugenüberschuss. Durch die Reaktion mit Luft-CO₂ entstehen so vermehrt Carbonate.

Ca(OH)₂, das bei der Reaktion von CaO mit der Anregerlösung entsteht, reagiert mit der reaktiven SiO₂-Spezies des Metakaolins und des Natriumsilikats zu C-S-H-Phasen. Neben der Geopolymerisationsreaktion findet eine puzzolanische Reaktion statt. Die Phasen bilden sich zusätzlich zum Geopolymernetzwerk aus und verdichten die Mikrostruktur. Je größer der Anteil an CaO, desto fester und dichter die Bindemittelstruktur.

Mit steigendem Kristallinitätsgrad steigt die Porosität als Folge des geringeren Vernetzungsgrades. Es bilden sich größere Zwischenräume zwischen den Kristalliten. Gleichzeitig sinkt die Festigkeit. Die Umsetzung des Metakaolins zu festigkeitsbildenden röntgenamorphen Reaktionsprodukten ist verringert. Dies drückt sich in geringeren Masseverlusten bei thermogravimetrischen Untersuchungen aus. Der Anteil sowohl am hydratisierten aluminosilikatischen Geopolymernetzwerk, als auch N-A-S-H- und C-S-H-Phasen ist geringer.

Referenzen

- [1] Davidovits, J. (2020) *Geopolymer – Chemistry and applications*. 5. Aufl. Saint-Quentin: Institut Géopolymère.
- [2] Elimbi, A.; Tchakoute, H. K.; Njopwouo, D. (2011) *Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements in: Construction and Building Materials* 25, H. 6, S. 2805–2812.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.12.055>
- [3] DIN EN 196-1:2016-11 (2016) *Prüfverfahren für Zement – Teil 1: Bestimmung der Festigkeit*. Berlin: Beuth.
- [4] Washburn, E. W. (1921) *The Dynamics of Capillary Flow in: Physical Review* 17, H. 3, S. 273–283.

- <https://doi.org/10.1103/PhysRev.17.273>
- [5] Ma, H. (2014) *Mercury intrusion porosimetry in concrete technology: tips in measurement, pore structure parameter acquisition and application* in: Journal of Porous Materials 21, H. 2, S. 207–215. <https://doi.org/10.1007/s10934-013-9765-4>
 - [6] Granizo, M. L. et al. (2002) *Alkaline Activation of Metakaolin: Effect of Calcium Hydroxide in the Products of Reaction* in: Journal of the American Ceramic Society 85, H. 1, S. 225–231. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00070.x>
 - [7] Mohamed, H. et al. (2020) *Mechanical and microstructural properties of geopolymer mortars from meta-halloysite: effect of titanium dioxide TiO_2 (anatase and rutile) content* in: SN Applied Sciences 2, H. 9, S. 1573. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-03396-5>
 - [8] Gopala Krishna Sastry, K.; Sahitya, P.; Ravitheja, A. (2021) *Influence of nano TiO_2 on strength and durability properties of geopolymer concrete* in: Materials Today: Proceedings 45, S. 1017–1025. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.139>
 - [9] Mohammed Hameed, M.; Mohammed Ali, A. (2021) *Using of metakaolin to produce colored geopolymer concrete* in: Journal of Physics: Conference Series 2114, H. 1, S. 12018. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2114/1/012018>
 - [10] Zailani, W. W. A. et al. (2020) *Effect of Iron Oxide (Fe_2O_3) on the Properties of Fly Ash Based Geopolymer* in: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 877, H. 1, S. 12017. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/877/1/012017>
 - [11] Lemougna, P. N. et al. (2013) *The role of iron in the formation of inorganic polymers (geopolymers) from volcanic ash: a ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study* in: Journal of Materials Science 48, H. 15, S. 5280–5286. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7319-4>
 - [12] Essaidi, N. et al. (2014) *The role of hematite in aluminosilicate gels based on metakaolin* in: Ceramics Silikaty 58, H. 1, S. 1–11.
 - [13] Xu, J. et al. (2021) *Effect of high-calcium basalt fiber on the workability, mechanical properties and microstructure of slag-fly ash geopolymer grouting material* in: Construction and Building Materials 302, S. 124089. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124089>
 - [14] Csáki, Š. et al. (2022) *Thermal Properties of Illite-Zeolite Mixtures up to 1100 °C* in: Materials (Basel, Switzerland) 15, Nr. 9, p. 3029. <https://doi.org/10.3390/ma15093029>
 - [15] Gualtieri, A. F.; Ferrari, S. (2006) *Kinetics of illite dehydroxylation* in: Physics and Chemistry of Minerals 33, H. 7, S. 490–501. <https://doi.org/10.1007/s00269-006-0092-z>
 - [16] McConville, Caspar J., Lee, William Edward (2005) *Microstructural Development on Firing Illite and Smectite Clays Compared with that in Kaolinite* in: Journal of the American Ceramic Society 88, H. 8, S. 2267–2276.
 - [17] Rodriguez-Navarro, C. et al. (2003) *TEM study of mullite growth after muscovite breakdown* in: American Mineralogist 88, 5–6, S. 713–724. <https://doi.org/10.2138/am-2003-5-601>
 - [18] Hanein, T. et al. (2022) *Clay calcination technology: state-of-the-art review by the RILEM TC 282-CCL* in: Materials and Structures 55, H. 1, S. 3. <https://doi.org/10.1617/s11527-021-01807-6>
 - [19] Winnefeld, F. et al. (2010) *Assessment of phase formation in alkali activated low and high calcium fly ashes in building materials* in: Construction and Building Materials 24, H. 6, S. 1086–1093. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2009.11.007>
 - [20] Parra-Huertas, R. A. et al. (2023) *Synthesis and characterization of Faujasite-Na from fly ash by the fusion-hydrothermal method* in: Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, (zur Publikation angenommen). <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2023.01.004>
 - [21] Abdulkareem, O. A. et al. (2014) *Effects of elevated temperatures on the thermal behavior and mechanical performance of fly ash geopolymer paste, mortar and lightweight concrete* in: Construction and Building Materials 50, S. 377–387. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.09.047>
 - [22] Tajuelo Rodriguez, E. et al. (2017) *Thermal stability of C-S-H phases and applicability of Richardson and Groves' and Richardson C-(A)-S-H(I) models to synthetic C-S-H* in: Cement and Concrete Research 93, S. 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.cemcon-res.2016.12.005>
 - [23] Soares, J. C.; Azevedo, J. S. de; Dias, D. P. (2022) *Effect of temperature on metakaolin-quartz powder geopolymer binder with different combinations of silicates and hydroxides* in: Case Studies in Construction Materials 16, S. e00813. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00813>
 - [24] Kaufhold, S. et al. (2013) *Comparison of methods for distinguishing sodium carbonate activated from natural sodium bentonites* in: Applied Clay Science 86, S. 23–37. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.014>
 - [25] Koizumi, M.; Roy, R. (1960) *Zeolite Studies. I. Synthesis and Stability of the Calcium Zeolites* in: The Journal of Geology 68, H. 1, S. 41–53.
 - [26] He, P. et al. (2016) *Effects of Si/Al ratio on the*

structure and properties of metakaolin based geopolymer in: *Ceramics International* 42, H. 13, S. 14416–14422.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.033>

- [27] Grangeon, S. et al. (2013) *X-ray diffraction: a powerful tool to probe and understand the structure of nanocrystalline calcium silicate hydrates* in: *Acta*

crystallographica Section B, Structural science, crystal engineering and materials 69, H. 5, S. 465–473.

<https://doi.org/10.1107/S2052519213021155>

- [28] ElDeeb, A. B. et al. (2020) *Solid state and phase transformation mechanism of kaolin sintered with limestone for alumina extraction* in: *Applied Clay Science* 196, S. 105771.

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105771>