

ZUSAMMENFASSUNG ZUR DISSERTATION

Verhalten von Reisschalenasche in Selbstverdichtendem Hochleistungsbeton

Dissertation

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

an der Fakultät Bauingenieurwesen
der Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

Ha Thanh Le

geboren am 10.09.1981 in Hanoi, Vietnam

Status des Doktoranden: intern

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

Weimar, 05.05.2014

Problemstellung und Zielsetzung der Arbeit

1. Selbstverdichtender Hochleistungsbeton (engl.: Self-Compacting High Performance Concrete - SCHPC) kombiniert die Eigenschaften unterschiedlicher Hochleistungsbetone. SCHPC zeigt sowohl die Verarbeitbarkeit eines selbstverdichtenden Betons (SCC), d.h. eine hohe Fließfähigkeit sowie eine gute Sedimentationsstabilität, wie auch die hohe Druckfestigkeit und gute Dauerhaftigkeit eines Hochleistungsbetons (HPC). Um diese Eigenschaften von SCHPC erzielen zu können, müssen bislang hohe Zementgehalte, umfangreiche Dosierung von chemischen Zusatzmitteln (Stabilisierer und Fließmittel) und kostenintensive puzzolanische Betonzusatzstoffe (z. B. Silikastaub) verwendet werden. Nachteilig bei dieser Art der SCHPC-Zusammensetzung sind die damit verbundenen hohen Kosten und der hohe CO₂-Fußabdruck entsprechender Materialien. Besonders kostentreibend ist der Einsatz von teurem Silikastaub, welcher allerdings in modernen SCHPC-Rezepturen eine zentrale funktionale Rolle spielt (Festigkeit, Dauerhaftigkeit etc.) und durch preiswertere Stoffe (Kalksteinmehl, Quarzmehl u.a.) nicht gleichwertig zu ersetzen ist. Insbesondere in Entwicklungsländern ist Silikastaub darüber hinaus kaum in entsprechender Qualität verfügbar. Die Substitution von Silikastaub durch preiswerte Reisschalenasche (RHA), einem landwirtschaftlichen Abfallmaterial, würde nicht nur die Ökobilanz von SCHPC verbessern, sondern auch die Umweltbelastung, die durch die Entsorgung von Reisschalen entsteht, reduzieren.

2. Das Hauptziel der vorliegenden Arbeit ist es, die verfügbaren RHA umfangreich zu charakterisieren. Im weiteren Schritt werden die Eigenschaften von SCHPC mit RHA im Hinblick auf Rheologie, Hydratation und Mikrostrukturentwicklung sowie Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) untersucht und mit der Leistungsfähigkeit konventioneller SCHPCs auf Basis von Silikastaub verglichen.

Stand der Wissenschaft

3. Bei der kontrollierten Verbrennung von Reisschalen entsteht RHA. RHA hat einen sehr hohen amorphen Kieselsäuregehalt, vergleichbar mit dem von Silikastaub. Die ausgeprägte Porenstruktur stellt eine sehr wichtige Eigenschaft des Materials dar. Aufgrund der dadurch hervorgerufenen starken Wasserabsorption verringert die Zugabe von RHA die Fließfähigkeit, erhöht aber auch die Viskosität und damit die Sedimentationsstabilität des Betons. Diese Eigenschaften sind für die Verarbeitung von SCHPC essentiell.

4. Die Hydratation von Portlandzement mit Kompositmaterialien wie Silikastaub oder RHA ist sehr komplex, weil die Reaktionen von Portland-Zement und die der Kompositmaterialien sich überlagern und miteinander interagieren. Im Vergleich zu den meisten anderen puzzolanisch reagierenden Kompositmaterialien (auch Silikastaub) weist RHA eine offene Porenstruktur und einen höheren Alkaligehalt auf. Folglich unterscheidet sich der Mechanismus der Hydratation von Portlandzement mit RHA von der Hydratation von Portlandzement mit Silikastaub.

5. Die meisten puzzolanisch reagierenden Kompositmaterialien (Silikastaub, calcinierte Tone, Steinkohlenflugasche) können eine schädigende Alkali-Kieselsäure-Reaktion reduzieren, da über die Umwandlung von Calciumhydroxid in zusätzliche C-S-H-Phasen das Gefüge verdichtet wird und die Alkaliaufnahmefähigkeit der C-S-H-Phasen durch verringerte C/S-Verhältnisse erhöht wird. Die Auswirkung von RHA auf die AKR ist weitgehend unbekannt und soll in der Arbeit umfassend untersucht werden.

Eingesetzte Methoden

6. Nanostruktur und puzzolanische Produkte (C-S-H-Phasen) der gemahlene RHA Partikel wurden mittels ultrahochauflösender Rasterelektronenmikroskopie erforscht. Weiterhin wurden Porenvolumen und Porengrößenverteilung (BJH-Methode), die Partikelgröße (Lasergranulometrie), und die spezifische Oberfläche (BET-Methode) der Materialien gemessen. Die Reaktivität des Kompositmaterials, d.h. RHA und Silikastaub, wurde mittels elektrischer Leitfähigkeit anhand des zeitlichen Abfalls des Messsignals in

Portlandit-Puzzolan-Suspensionen gemessen. Zusätzlich wurde der Wasseranspruch der Zemente und der Kompositmaterialien (Punkte-Methode) bestimmt.

7. Eigenschaften von frischem SCHPC, d.h. Füllfähigkeit, Fließvermögen, plastische Viskosität, Sedimentationstabilität, wurden nach der Normenreihe DIN EN 12350 bestimmt. Die Fließmittel-Sättigungsdosierung von Mörteln wurde mittels Mini-Setzfließmaß ermittelt. Um die Wirkung von RHA/Silikastaub auf die Fließmittel-Adsorption zu bewerten, wurden die Porenlösungen auf ihren TOC-Gehalt (engl.: Total Organic Carbon- TOC) hin analysiert. Für die Auswertung der rheologischen Eigenschaften der Mörtel wurde ein Koaxialzylinder Viskosimeter (Viskomat NT) verwendet.

8. Der Hydratationsgrad der Zemente wurde mit Hilfe des Abbaus der Klinkermineralien (d.h. C_3S und C_2S) mittels quantitativer Röntgenbeugung und RIETVELD-Phasenanalyse bestimmt. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) in Verbindung mit Rasterelektronenmikroskop-Bildgebung wurden verwendet, um die Verteilung von Calcium, Alkalien und Silizium in der Zementsteinmatrix zu untersuchen und um die chemische Zusammensetzung der C-S-H-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion zu charakterisieren. Zur Quantifizierung des Calciumhydroxids (Portlandit) im Zementstein wurde die Thermoanalyse eingesetzt. Mittels Quecksilberhochdruckporosimetrie wurde die kapillare Porosität und die Porengrößenverteilung insgesamt bestimmt. Die Mikrostruktur der Mörtel wurde mittels ultrahochauflösende Rasterelektronenmikroskopie untersucht.

9. Der Widerstand der Mörtel gegen eine Alkali-Kieselsäure-Reaktion wurde in Anlehnung an ASTM C1260-05 ermittelt. Die Morphologie und die chemische Zusammensetzung der AKR-Gele wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie in Verbindung mit EDX charakterisiert.

Wesentliche Ergebnisse

10. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass RHA ein makro-mesoporöses, amorphes, silikatisches Material mit einem sehr hohen Gehalt an amorpher Kieselsäure (vergleichbar mit dem von Silikastaub) ist. Die Porengrößenverteilung ist der wichtigste Parameter von RHA. Dieser Parameter beeinflusst direkt das Porenvolumen und die spezifische Oberfläche (engl.: specific surface area- SSA). Auch der Wasseranspruch und selbst die puzzolanische Reaktivität hängen von diesem Parameter ab. Dabei wird die SSA von RHA sowohl von der inneren (innerhalb der Partikel) wie auch von der äußeren Oberfläche (Partikeloberfläche) bestimmt. Beim Mahlen werden die meisten Makroporen aufgebrochen und die innere SSA von RHA nimmt ab. Gleichzeitig nimmt die äußere SSA von RHA zu.

11. Die C-S-H-Phasen als puzzolanische Reaktionsprodukte auf der porösen Oberfläche der RHA- und Silikastaub-Partikel können erstmals nach 4 Stunden Hydratationszeit in der $Ca(OH)_2$ -Puzzolan-Suspension beobachtet werden. Die puzzolanische Reaktivität die mit Hilfe des $Ca(OH)_2$ -Verbrauchs bestimmt wurde, ist bei Einsatz von Silikastaub höher als bei RHA. Dabei ist die puzzolanische Reaktivität von RHA stark von der zur Verfügung stehenden Oberfläche abhängig, d.h. grobe RHA weist eine höhere Reaktivität als feine RHA auf. Dies ist möglicherweise auf die höhere Absorption von Ca-Ionen in die Poren (innere Porosität) der groben RHA Partikel zurückzuführen, was eine interne puzzolanische Reaktion induziert.

12. Eine neue Methode zur Proportionierung von SCHPC wurde auf der Basis von DIN EN 206-1 und DIN 1045-2 entwickelt. Der Fließmittel-Anspruch für die Selbstverdichtbarkeit von SCHPC ist eng mit der Fließmittel-Sättigungsdosierung von SCHPC-Mörteln verbunden. Die puzzolanische Reaktivität der eingesetzten Kompositmaterialien wurde verwendet, um die erwartete Druckfestigkeit vorherzusagen. Der Puzzolanische-Reaktivitäts-Index von RHA liegt bei 1,0 und ist vergleichbar mit dem von Silikastaub.

13. Die Zugabe von RHA verringert das Setzfließmaß. Hingegen werden die Fließmittel-Adsorption, die Fließmittel-Sättigungsdosis, die Fließgrenze und die plastische Viskosität des Mörtels erhöht. Die

Auswirkung von RHA auf die o.g. Parameter ist viel stärker als dies bei Silikastaub der Fall ist, insbesondere wenn gröbere RHA Partikel mit höherer innerer Porosität zum Einsatz kommen.

14. Im Hinblick auf die rheologischen Eigenschaften wirken Frischmörtel aus SCHPC im Vergleich zu anderen Mörteln scherverdickend. Die Zugabe von RHA bzw. Silikastaub verringert den scherverdickenden Effekt. Dabei ist die Wirkung von Silikastaub wesentlich stärker als die von RHA.

15. Die Zugabe von RHA bzw. Silikastaub erhöht den Hydratationsgrad von Zement im Vergleich zu Systemen ohne diese Kompositmaterialien signifikant. Silikastaub wirkt sich dabei insbesondere auf die Reaktion im frühen Stadium aus, während RHA eher die Spätreaktion beeinflusst. Innerhalb der Gruppe der RHA ist eine gröbere Partikelfraktion bezüglich der Hydratationsgraderhöhung effektiver als eine feinere. Die Hydratationsbeeinflussung in RHA- bzw. Silikastaub-Zementpasten kann durch eine heterogene Keimbildung aufgrund der großen SSA der Kompositmaterialien und/ oder durch im ausgeprägten Porensystem intern gespeichertes Wasser, welches für die Nachbehandlung des Betons zur Verfügung steht, erklärt werden.

16. Eine Änderung der mittleren Korngröße der RHA (engl.: Mean particle size - MPS) bewirkt eine Änderung der puzzolanischen Reaktivität. Dabei laufen bei der hochporösen RHA puzzolanische Reaktionen sowohl im Inneren des Kornes wie auch auf der Kornoberfläche ab. Die externe puzzolanische Reaktion von RHA verfeinert die Porenstruktur der Zementsteinmatrix, während die interne puzzolanische Reaktion teilweise oder vollständig die Poren innerhalb der RHA-Partikel mit Reaktionsprodukten ausfüllt. Die puzzolanische Reaktivität von Silikastaub-Partikeln ist im Vergleich zur RHA deutlich höher. Dies führt bei entsprechenden Mörteln zu einer niedrigeren Kapillarporosität in der Zementsteinmatrix.

17. Silikastaub mindert eine schädigende Alkali-Kieselsäure-Reaktion in Mörteln mit reaktiver Grauwacke als Gesteinskörnung deutlich effektiver als RHA. Bei RHA ist die Wirkung bezüglich einer AKR-Minderung stark von der mittleren Korngröße der Aschen abhängig. Grobe RHA mit hohem MPS führen zu einer erhöhten Expansion bei Mörteln mit reaktiver Grauwacke. Hingegen kann feine RHA eine Expansion dauerhaft verhindern.

18. Es konnte der Nachweis erbracht werden, dass RHA-Partikel bezüglich einer AKR als mikroreaktive Aggregate wirken, die mit Alkalilauge reagieren und expansive AKR-Produkte bilden. Dabei führen gröbere Partikel zu stärkeren Expansionen, während feinere Partikel zu keinen nennenswerten Dehnungen führen und sogar dehnungsmindernd wirken.

19. In Anwesenheit hoher Alkalikonzentrationen laufen die puzzolanische und die Alkali-Kieselsäure-Reaktion von RHA nacheinander ab. Die Reaktion verläuft dabei von außen nach innen. Die puzzolanische Reaktion beginnt am äußeren Rand des Kornes unter Bildung von puzzolanischen Hydratationsprodukten, die bezüglich der AKR als semipermeable Membran wirken. Im zweiten Schritt reagieren die Alkalien mit der Kieselsäure in den Poren der RHA-Partikel und produzieren dabei AKR-Gele. Das AKR-Gel reagiert mit Calcium-Ionen und absorbiert Wasser aus den Poren der RHA-Partikel. Als Folge kommt es zum Aufbau eines Quelldrucks, der zur Expansion des Gesamtsystems und zur Rissbildung führt.

20. Die chemische Zusammensetzung der C-S-H-Phasen aus der puzzolanischen Reaktion von RHA zeigt neben den Hauptoxiden auch Natrium und Kalium als Komponenten. Daher wird postuliert, dass es sich um C-(Na, K)-S-H-Phasen handelt. Die AKR-Gele aus der Reaktion der Alkalien mit RHA weisen eine ähnliche Zusammensetzung mit allerdings niedrigerem C/S-Verhältnis und höherem (Na+K)/S-Verhältnis auf.