

Leistungsfähigkeit großtechnisch calcinierter Tone und deren Wirksamkeit in zementären Systemen

Nancy Beuntner

*Institut für Werkstoffe des Bauwesens
Universität der Bundeswehr München
Werner-Heisenberg-Weg 39, 85577 Neubiberg, Deutschland*

Zusammenfassung

Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen die puzzolane Reaktionsfähigkeit von Tongemischen mit geringem Kaolingehalt in zementgebundenen Systemen. Die verwendeten Tone wurden bei Temperaturen von 750 °C, 850 °C und 950 °C großtechnisch calciniert und mittels Röntgendiffraktometrie, BET-Oberfläche, Ionenlöslichkeit im alkalischen Medium und Chapelle-Test charakterisiert. Die Wirksamkeit dieser calcinierten Tone wurde für einen Substitutionsgrad von 20 M.-% in Kombination mit einem CEM I 42,5 R anhand von Mörtelprismen nach EN 196-1 untersucht und der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Verbrauch mittels DTA und XRD nachgewiesen. Es zeigte sich, dass der Aktivitätsindex dieser Tongemische nach 28 Tagen bis zu 107 % beträgt und die puzzolane Reaktion durch verstärkte AFm-Phasenbildung bei einem moderaten Portlanditverbrauch gekennzeichnet ist.

1 Einleitung

Aufgrund der zunehmenden Nutzung von regenerativer Energie und der damit verbundenen sinkenden Verfügbarkeit von herkömmlichen Zusatzstoffen wie Steinkohlenflugasche wächst die Nachfrage nach alternativen Betonzusatzstoffen. Diese sollten neben einer globalen Verfügbarkeit auch die Anforderungen an einen nachhaltigen und umweltfreundlichen Stoff mit niedriger CO_2 -Bilanz erfüllen. Calcinierte Tone bieten diese Vorteile und stellen deshalb eine attraktive Alternative zu herkömmlichen Zusatzstoffen dar. Bisherige Arbeiten [1-4] konzentrierten sich auf die Wirkungsweise von Tonen, welche vorrangig aus dem Schichtsilikat Kaolinit oder Illit oder Montmorillonit bestehen. Diese Tone wurden in kleinen Mengen (ca. 10 - 100 g) als Pulver in Laboröfen gebrannt und die puzzolane Aktivität für das jeweilige Schichtsilikat nachgewiesen. Untersuchungen an Betonen wurden bisher mit calciniertem Kaolin (Metakaolin) durchgeführt. Einen Überblick zur Wirkungsweise und zur Leistungsfähigkeit von Metakaolin im Beton gibt [5]. Metakaolin ist jedoch sehr preisintensiv und der Einsatz nur in geringen Substitutionsmengen und bei Spezialbetonen rentabel.

In diesem Forschungsprojekt wurde ein Tongemisch aus einer Tongrube in Oberfranken untersucht. Es sollte nachgewiesen werden, ob auch natürlich vorkommende Tongemische mit niedrigem Kaolingehalt eine signifikante puzzolane Aktivität in zementgebundenen Systemen zeigen. Um eine ausreichende Menge an calcinierten Ton auch für weitere Untersuchungen und für großtechnische Versuche zur Verfügung zu haben, wurde der Rohton bei unterschiedlichen Temperaturen in einem dreiteiligen Drehrohrofen für die Blähtonproduktion calciniert. Ergebnisse zur Wirkungsweise dieses großtechnisch calcinierten Tones in Kombination mit verschiedenen Kompositzementen und zum Einfluss auf die Betondauerhaftigkeit sind in [6, 7] veröffentlicht.

2 Ausgangsstoffe und Untersuchungsmethoden

Für die Untersuchungen wurde ein Ton aus einer Tongrube in Oberfranken, Deutschland entnommen. Der Ton ist erdgeschichtlich dem Liasedelta zuzuordnen. Die Ergebnisse der oxidischen Zusammensetzung des Rohtones enthält Tab. 1. Diese wurde mit einem Bruker Röntgenspektrometer S2 Ranger bestimmt.

Tab. 1 Oxidische Zusammensetzung Rohton [M.-%]

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	TiO_2	MgO	SO_3
Rohton	54	22	4	10	0,4	3	1	2	1

Der Rohton wurde auf Granalien < 100 mm gebrochen und in einem dreiteiligen Drehrohrofen für die Blähtonproduktion calciniert. Für die Untersuchungen wurden die Rohtongranalien bei 750 °C, 850 °C und 950 °C in drei separaten Durchlaufprozessen gebrannt. Die calcinierten Granulate lagen in Partikelgrößen bis 40 mm vor und wurden anschließend auf Korngrößen < 32 μm aufbereitet. Die

calcinierten Tone werden im vorliegenden Beitrag mit CT und der entsprechenden Calciniertemperatur abgekürzt. Die Parameter des Calciniierungsprozesses und der Aufbereitung sind in Tab. 2 dargestellt.

Tab. 2 Parameter für den Calciniierungsprozess und Aufbereitungstechnik

	<i>CT_750</i>	<i>CT_850</i>	<i>CT_950</i>
Tonage [to/h]	30	24	24
Gesamttonage [to]	200	190	160
Drehzahl [Umdr/min]	5,2	5,2	5,2
Materialtemperatur [°C]	750-800	850-900	950-1000
Mahltechnik	Walzenmühle	Kugelmühle	Labormahlung
d_{50} [µm] des aufgemahlten CT	12	11	9

Die Bestimmung des kristallinen Mineralphasenbestandes des Rohtons und der calcinierten Tone erfolgte an einem Röntgendiffraktometer Typ PW 1820 der Firma Philips unter Zugabe von 10 M.-% Zinkoxid als internen Standard. Die Messdaten wurden mit der Software HighScore Plus 3.0 ausgewertet.

Die Ermittlung der BET-Oberflächen wurde am Horiba Instruments SA 9600, die Bestimmung der Reindichte am Heliumpyknometer Typ Pycnomatic ATC durchgeführt. Das Reaktionspotential der calcinierten Tone im alkalischen Medium wurde nach der Methode aus [8] und das Kalkbindevermögen mittels modifiziertem Chapelle-Test in Anlehnung an die NF P 18-513[9] bestimmt.

Für den Nachweis der puzzolanen Reaktion und der Leistungsfähigkeit im zementären System wurde ein Portlandzement CEM I 42,5 R verwendet. Die Herstellung und Prüfung der Mörtelprismen erfolgte nach DIN EN 196-1[10]. Die Referenzmischung wurde mit einem CEM I 42,5 R und die substituierten Bindemittelmischungen im Verhältnis 80 M.-% Zement und 20 M.-% calcinierter Ton hergestellt. Die Kenndaten des Zementes enthält Tab. 3. Für die Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie und Thermogravimetrie wurden Leimproben verwendet. Die Leimproben wurden mit einem w/b-Wert von 0,40 angerührt und zum jeweiligen Prüfzeitpunkt wurde die Hydratation mit Aceton gestoppt. Für die thermogravimetrischen Untersuchungen wurde das STA 420 der Fa. Netsch mit einer Heizrate von 2 K/min im Temperaturbereich von 20 bis 1000 °C verwendet. Die XRD-Untersuchungen erfolgten am Röntgendiffraktometer Typ PW 1820 der Firma Philips.

Tab. 3 Kenndaten des verwendeten Zementes CEM I 42,5 R

<i>Oxide [M.-%]</i>		<i>Mineralogische Zusammensetzung [M.-%]</i>		<i>Physikalische Kennwerte</i>	
SiO ₂	19,5	C ₃ S	62,1	Blaine- OF	3080 cm ² /g
Al ₂ O ₃	4,96	C ₂ S	10,1	Wasseranspruch	26,5 %
CaO	62,1	C ₃ A	10,2	β_{D2Tage}	23 N/mm ²
Fe ₂ O ₃	2,74	C ₄ AF	7,17	$\beta_{D28Tage}$	66 N/mm ²
MgO	1,27	CaO _{frei}	0,32		
SO ₃	3,2	Sulfatträger	4,5		
TiO ₂	0,23	Calcit	3,14		
P ₂ O ₅	0,27				
SO ₃	1,0				
Cl ⁻	0,02				
Na ₂ O-Äquiv.	0,43				
CO ₂	2,08				

3 Ergebnisse

3.1 Eigenschaften großtechnisch calcinierter Tone

Die puzzolanen Eigenschaften calcinierter Tone werden maßgeblich von der Brenntemperatur beeinflusst. Die optimale Brenntemperatur richtet sich dabei nach der Art des jeweiligen Schichtsilikates und ist für reine Tone wie Kaolinit, Illit und Montmorillonit bekannt. Für ein komplexes Tongemisch, wie es in diesem Forschungsvorhaben verwendet wurde, müssen empirische Untersuchungen zur Ermittlung der optimalen Brenntemperatur durchgeführt werden. Im Folgenden wird der Einfluss der

Brenntemperatur bei einer großtechnischen Calciniierung auf die Mineralphasen des Tongemisches und auf die Eigenschaften der calcinierten Tone dargestellt.

Der Rohton kann als quarzhaltiger Ton mit einem hohen Anteil an Tonmineralen und Glimmer bezeichnet werden. In Abhängigkeit von der Brenntemperatur wandeln sich die Tonminerale, primär Kaolinit bis 700 °C, sowie die Glimmer Muskovit und Paragonit in röntgenamorphe Phasen um. Die Bildung sekundärer Feldspäte kann ab ca. 850 °C nachgewiesen werden. Im Brenntemperaturbereich um 950 °C sind die Tonminerale komplett in röntgenamorphe Phasen umgewandelt und ein Anlösen des Quarzes ist ersichtlich. Die vorhandenen Sulfate werden beim großtechnischen Brennprozess dem calcinierten Ton komplett entzogen. Die mineralogische Zusammensetzung der kristallinen Hauptphasen ist in Tab. 4 enthalten.

Tab. 4 Mineralogische Zusammensetzung der kristallinen Hauptphasen im Rohton und der calcinierten Tone

<i>Mineralphase [M-%]</i>	<i>Rohton</i>	<i>CT_750</i>	<i>CT_850</i>	<i>CT_950</i>
Quarz	18	18	18	14
Karbonate	1,5	0	0	0
Glimmer	11	4	4	0,5
Tonminerale	28	5	2	0
<i>davon Kaolinit</i>	20	0	0	0
Primäre Feldspäte	5	5	4	2
Sekundäre Feldspäte	0	0	1	3
Sulfate	1	0	0	0
Pyrit	1,5	1	1	1

Betrachtet man den Einfluss der Brenntemperatur auf die Reindichte, so sind bei den calcinierten Tonen nur marginale Unterschiede erkennbar (Tab. 5). Deutlich verkleinert sich jedoch die BET-Oberfläche bei 950 °C um zwei Drittel auf einen Wert von 1,9 m²/g. Dies korreliert mit der Bildung von sekundären Feldspäten (vgl. Tab. 4) und beginnenden Sinterungsprozessen.

Tab. 5 Physikalische Kennwerte des Rohtones und der calcinierten Tone

	<i>Rohton</i>	<i>CT_750</i>	<i>CT_850</i>	<i>CT_950</i>
BET-Oberfläche [m ² /g]	27,5	5,3	5,5	1,9
Reindichte [g/cm ³]	2,72	2,63	2,66	2,64

3.2 Bewertung des Reaktionspotenziales

Ein wichtiges Kriterium zur Beurteilung der Reaktionsfähigkeit calcinierter Tone ist die Quantifizierung des Reaktionspotenziales. Dabei sind im Hinblick auf eine puzzolane Reaktion die gelösten Si- und Al-Ionen im alkalischen Medium von besonderem Interesse. Neben der absoluten Ionenlöslichkeit ist auch das Verhältnis der eluierten Si-/Al-Ionen bedeutend. Für hochreaktives Metakaolin lässt sich aus der Strukturformel ein Verhältnis Si/Al = 1 ableiten. Eigene, noch nicht veröffentlichte Untersuchungen und Ergebnisse in [8] bestätigen dies.

Vergleichend zum Löslichkeitsverfahren nach [8] wurde für die Bewertung der calcinierten Tone das Kalkbindevermögen herangezogen. Die Ergebnisse in Tab. 6 zeigen, dass sowohl die Aluminium- als auch die Siliziumlöslichkeit mit steigender Brenntemperatur sinken, während das Kalkbindevermögen bei 850 °C am höchsten ist. Das Si/Al-Verhältnis ist für CT_750 mit einem Wert von 1,7 deutlich geringer als bei CT_850 mit einem Wert von 2,4 und CT_950 mit einem Wert von 2,6.

Tab. 6 Reaktionspotenzial calcinierter Tone

	<i>CT_750</i>	<i>CT_850</i>	<i>CT_950</i>
Löslichkeit von Si-Ionen [M-%]	2,9	2,4	1,3
Löslichkeit von Al-Ionen [M-%]	1,7	1,0	0,5
Kalkbindevermögen [mg Ca(OH) ₂]	539	551	529

3.3 Wirksamkeit im zementären System

Im Folgenden soll die Wirksamkeit der drei calcinierten Tone im zementären System betrachtet werden. Abb. 1 zeigt die Druckfestigkeitsentwicklung des Referenzmörtels und der Mörtel mit den drei calcinierten Tonen im Alter von 7, 28, 56 und 90 Tagen. Bis zum Alter von sieben Tagen ist bei allen drei Calciniertungen lediglich ein Füllereffekt zu beobachten. Einen deutlichen Festigkeitsbeitrag zeigt CT_750 ab 14 Tagen, welcher nach 28 Tagen sogar die Druckfestigkeit der Referenzmischung um 8 % überschreitet. Der Anstieg der Druckfestigkeit zwischen 28 und 56 Tagen ist bei allen Mischungen annähernd gleich. Für CT_950 kann zwischen 56 und 90 Tagen eine späte puzzolane Reaktion der glasigen Phasen festgestellt werden.

Als Indikator für die Leistungsfähigkeit eines Zusatzstoffes kann der Aktivitätsindex nach Gleichung 1 herangezogen werden.

$$RI = \frac{R_{c,a}}{R_{c,ref}} \cdot 100\%$$

Gleichung 1

Mit $R_{c,a}$: Druckfestigkeit in N/mm² von genormten Mörtelprismen mit einem Bindemittelanteil bestehend aus 80 M.-% Zement und 20 M.-% calcinierten Ton

Mit $R_{c,ref}$: Druckfestigkeit in N/mm² von genormten Mörtelprismen mit einem Bindemittelanteil bestehend aus 100 M.-% Zement

Für die untersuchten calcinierten Tone wurde der Aktivitätsindex nach 28 Tagen berechnet und in Abb.1 (rechts) dargestellt.

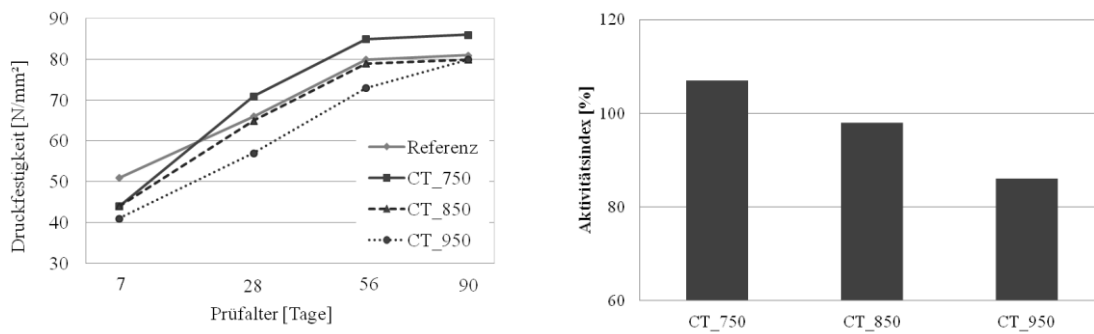


Abb. 1: Druckfestigkeitsentwicklung der Referenzmischung und der Mörtel mit den drei calcinierten Tonen im Alter von 7 bis 28 Tagen (links); Aktivitätsindex nach 28 Tagen der Mörtel mit den drei calcinierten Tone (rechts)

Der Aktivitätsindex nach 28 Tagen erhöht sich mit steigendem Gehalt an löslichen Silicium- und Aluminiumionen und beide korrelieren sehr gut mit der Calciniertemperatur (Abb. 2). Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse zur Ionenlöslichkeit und Druckfestigkeitsentwicklung ist dem untersuchten Tongemisch bei der hier untersuchten Calciniertemperatur von 750 °C die höchste Leistungsfähigkeit im zementären System zuzuordnen.

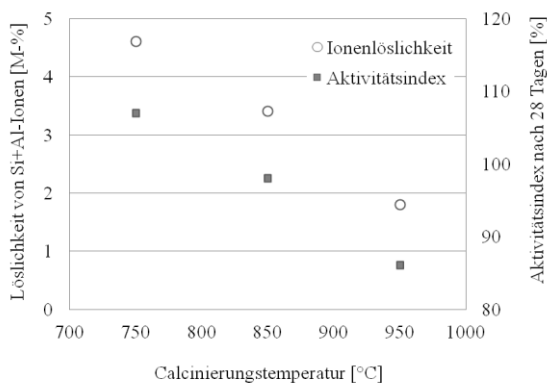


Abb.2: Korrelation von Löslichkeit bzw. Aktivitätsindex in Abhängigkeit von der Calciniertemperatur

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie und der Thermogravimetrie lässt sich die puzzolane Reaktion erfassen und beschreiben. Die dargestellten Ergebnisse (Abb. 3) basieren auf den Untersuchungen am CT_850 in Kombination mit dem CEM I 42,5 R. Mit beiden Methoden konnten die Hydratationsphasen Ettringit, AFm und Portlandit nachgewiesen werden (Abb. 3, links; Abb. 4). Bei der Hydratation der Probe CT_850 ist die Bildung der AFm-Phasen Hemikarbonat und Monokarbonat deutlich ausgeprägter als im rein zementären System. Gleichzeitig wurde als Indikator für die puzzolane Reaktion ein kontinuierlicher Calciumhydroxidverbrauch (Abb. 3, rechts) nachgewiesen. Der Gehalt an Calciumhydroxid im Zementleim mit CT_850 liegt nach 90 Tagen bei 15 g/100 g Zement, was im Bereich eines Portlandhüttenzementes gleichen Alters liegt.

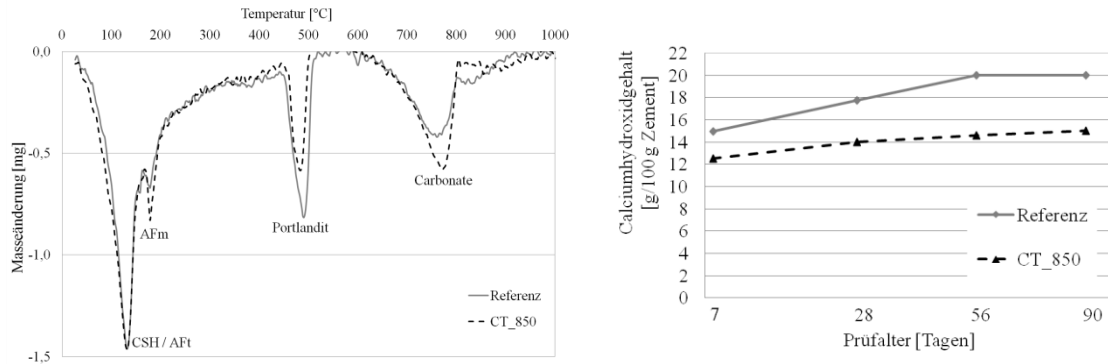


Abb. 3: DTG-Kurve der Referenzprobe (100 % Zement) und der CT_850 Probe (80 M.-% Zement/ 20 M.-% CT_850) im Alter von 28 Tagen (links); Calciumhydroxidgehalt in Abhängigkeit vom Alter (rechts)

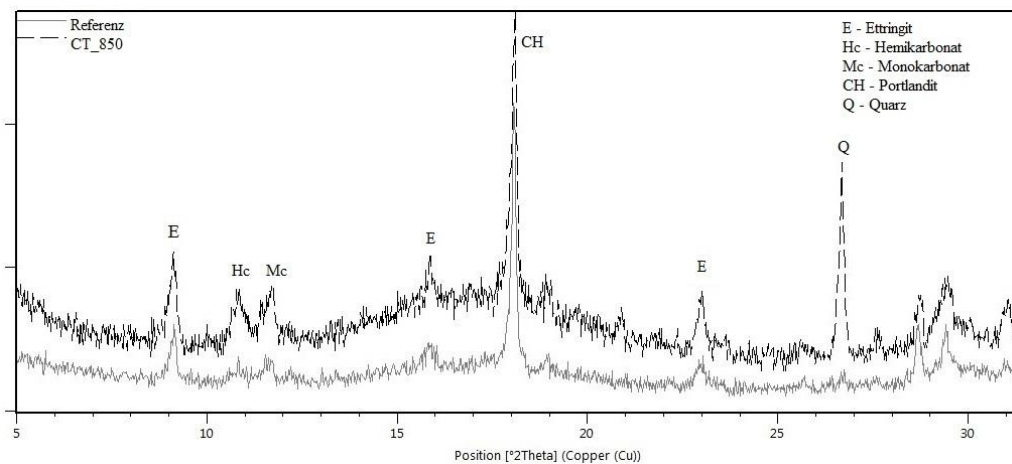


Abb. 4: Röntgendiffraktogramme (Ausschnitt 0-30 ° 2 Theta) von der Referenzprobe (100 M.-% Zement) und der CT_850 Probe (80 M.-% Zement/ 20 M.-% CT_850) im Alter von 28 Tagen.

4 Diskussion

Im großtechnischen Calcinierungsprozess kann die Umwandlung der kristallinen Phasen im Rohton in röntgenamorphe Phasen mit reaktiven Anteilen erreicht werden. Für die drei untersuchten Brenntemperaturen konnte bei 750 °C die höchste Leistungsfähigkeit mit einem Aktivitätsindex von 107 % nachgewiesen werden. Damit liegt die Brenntemperatur zwischen dem empfohlenen Brenntemperaturbereich von Kaolin (ca. 650 °C) und Montmorillonit (ca. 800 °C) nach [1, 4, 5]. Die Leistungsfähigkeit der hier calcinierten Tone nimmt bei 950 °C mit der Bildung von sekundären Feldspäten und beginnenden Sinterungsprozessen signifikant ab. Damit einher geht ein deutlicher Abfall der BET-Oberfläche, wie es auch in [1, 3, 4] beobachtet wurde. Die Ionenlöslichkeit stellt ein geeignetes Mittel zur Einschätzung des Reaktionspotenziales dar. Der positive Effekt einer hohen Aluminiumfreisetzung (vgl. Tab. 6) wurde speziell in [1] sowie die Löslichkeit im alkalischen Medium in [4,8] diskutiert. Ein Verhältnis Si/Al zwischen 1 und 2 spiegelt ein hohes puzzolanes Reaktionsvermögen wieder. Nach [1] wird das Aluminium dabei bevorzugt in CSH-Phasen und CASH-Phasen (Strätlingit) eingebunden. Dies wird auch in [4] für aluminiumreiche Tone beobachtet. In den vorliegenden Untersuchungen

konnte der Verbrauch von Calciumhydroxid durch die Bildung von Hemi- und Monokarbonat, wie in [1] beschrieben, bestätigt werden.

5 Zusammenfassung

Dieser Beitrag zeigt die Eigenschaften und das Reaktionsvermögen eines natürlich vorkommenden Tongemisches nach einem großtechnischen Brennprozess und stellt die Leistungsfähigkeit in Abhängigkeit von der Brenntemperatur dar. Das untersuchte calcinierte Tongemisch zeigt in Verbindung mit Portlandzement puzzolanes Reaktionsvermögen und einen deutlichen Festigkeitsbeitrag mit einem Aktivitätsindex nach 28 Tagen zwischen 86 % und 107 %. Das höchste Reaktionspotenzial wurde mittels Ionenlöslichkeit und Aktivitätsindex für den calcinierten Ton mit einer Calcinerungstemperatur von 750 °C (CT_750) nachgewiesen.

Mittels thermogravimetrischer Untersuchungen und Röntgendiffraktometrie wurde für das Bindemittelsystem mit CT_850 eine verstärkte Bildung von AFm-Phasen bei vertretbarem Portlanditverbrauch aufgezeigt.

Die Untersuchungsergebnisse zeigen, dass in der Diskussion über nachhaltige Betonzusatzstoffe ein natürlich vorkommendes Tongemisch mit geringem Tonmineralgehalt eine attraktive und zukunftsfrüchtige Option für breite Anwendungen in der Betontechnologie darstellt.

Danksagung

Die Autorin dankt der Firma Liapor GmbH & Co. KG für die konstruktive Zusammenarbeit und die Bereitstellung der calcinierten Tone.

Literatur

- [1] Fernandez, R. et al.: *The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite*. Cement and Concrete Research, Volume (41): 113-122, Elsevier, 2011
- [2] Schulze, E.; Rickert, J.: *Pozzolanic Activity of Calcined Clays*. In: Holland, T.C.; Gupta, P.R.; Malhotra, V.M. ACI SP-289.31, Proceedings of the 12th International Conference on Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues vom 30.10. bis 1.11. 2012 in Prag, S. 277-288, Sheridan Books, Chelsea, Michigan, 2012
- [3] Trümer, A.; Ludwig, H.-M.: *Calcined clays as supplementary cementitious material*. In: F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde. Tagungsband zur 18. Internationalen Baustofftagung vom 12.-15.09. 2012 in Weimar, S. 1-0627 bis 1-0634, Eigenverlag, Weimar, 2012
- [4] He, C. et al.: *Pozzolanic Reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects*. Cement and Concrete Research, Volume (25):1691-1702, Elsevier, 1995.
- [5] Sabir, B. B. et al.: *Metakaolin and calcined clays as pozzolans for concrete: a review*. Cement and Concrete Research, Volume (23):441-454, Elsevier, 2001.
- [6] Thienel, K.-Ch.; Beuntner, N.: *Effects of Calcined Clay as Low Carbon Cementing Materials on the Properties of Concrete*. In: Proceedings of the 8th International Conference: Concrete in the Low Carbon Era vom 9.7. – 11.7. 2012 in Dundee, S. 504-517, published by University of Dundee – Concrete Technology Unit, 2012.
- [7] Beuntner, N. et al.: *Efficiency of Calcined Clay in Cementitious Systems*. In: Holland, T.C.; Gupta, P.R.; Malhotra, V.M. ACI SP-289.31, Proceedings of the 12th International Conference on Recent Advances in Concrete Technology and Sustainability Issues vom 30.10. bis 1.11. 2012 in Prag, S. 413-424, Sheridan Books, Chelsea, Michigan, 2012
- [8] Buchwald, A.; Kriegel, R.; Kaps, Ch.; Zellmann, H.-D.: *Untersuchungen zur Reaktivität von Metakaolinen für die Verwendung in Bindemittelsystemen*. In: GDCh-Monographie Band 27, Tagungsband zur GDCh-Fachtagung vom 9. bis 10. Oktober 2003 in München, S. 91-97, GDCh, Frankfurt am Main, 2003.
- [9] NF P 18-513: *Métakaolin, addition pouzzolannique pour bétons -Définitions, spécifications, critères de conformité*. AFNOR, Saint-Denis, 2010
- [10] DIN EN 196-1: *Prüfverfahren für Zement – Teil 1: Bestimmung der Festigkeit*; Deutsche Fassung EN 196-1:2005