

^{1,3}M. Eng. Felix Kugler, ¹Prof. Dr. Wolfgang Krcmar, ^{2,3}Prof. Dr. Ulrich Teipel

Influence of brick flour or concrete rubble on the mechanical properties of fly-ash-based geopolymers

Einfluss von Ziegelmehl oder Betonbauschutt auf die mechanischen Eigenschaften von Flugasche-Geopolymeren

Abstract

In the work presented, we investigate what influence the increasing addition of clay brick scrap and concrete rubble has on the setting behaviour and material properties of fly-ash-based geopolymers. The prepared geopolymers are tested to ascertain their compressive strength, apparent density, thermal conductivity and other properties. To meaningfully correlate the material characteristics with the setting behaviour and structures being formed, both the starting materials and the resulting binders are analysed by means of infrared spectroscopy, X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. In the analyses, it could be shown that both brick scrap and concrete rubble are sufficiently suitable as matrix-forming raw materials for the production of geopolymers. At the same time, different material properties could be determined and attributed to different setting mechanisms and strength-forming mechanisms.

1. Introduction

Cement is one of the most commonly used construction materials in the world today, with 4.1 bill. tonnes of it being used globally in 2020 [1]. From an ecological perspective, this is particularly problematic. Cement, which is an elementary component of concrete, consists mainly of primary raw materials like limestone, chalk and clay, which are generally extracted at surface mines.

The extracted primary raw materials must be processed, by means of crushing, grinding and mixing to raw meal, which is then fired to cement clinker at 1 450 °C [2]. The CO₂ emissions of the energy necessary for thermal and electric processes make up 40 %, another 60 % are caused by calcination, during which chemically bonded CO₂ is released. In this way, for the production of cement internationally, around 900 kg CO₂ is emitted per tonne of cement clinker [3]. In highly modern German production plants, 791 kg CO₂ per tonne are still released. The production of Portland cement alone, with 0.6 to 0.8 kg CO₂ per kg cement clinker accounts for 8 % of global CO₂ emissions [4]. In Germany, the cement industry is responsible for

¹Nuremberg Institute of Technology, Faculty of Materials Engineering, Research Group "Energy-Efficient Materials/Energy Campus Nuremberg", Wassertorstrasse 10, 90489 Nuremberg, Germany
<https://www.encn.de/>

²Nuremberg Institute of Technology, Faculty of Process Engineering, Fraunhofer Research Group "Particle Technology and Raw Materials Innovation", Wassertorstrasse 10, 90489 Nuremberg, Germany
<https://www.th-nuernberg.de/fakultaeten/vt/fakultaet/>

³University of Ulm, Institute of Chemical Engineering, Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm, Germany
<https://www.uni-ulm.de/nawi/ciw/>

Abstract

In der vorgestellten Arbeit wird untersucht, welchen Einfluss steigende Ziegelbruch- und Betonbauschutt-Zugaben auf das Abbindeverhalten und die werkstofftechnischen Eigenschaften flugaschebasierter Geopolymere ausüben. Die hergestellten Geopolymere werden u. a. auf ihre Druckfestigkeiten, Rohdichten und Wärmeleitfähigkeiten geprüft. Um die werkstofftechnischen Kenngrößen in einen sinnvollen Bezug zum Abbindeverhalten und der sich ausbildenden Strukturen setzen zu können, werden sowohl die Ausgangsstoffe als auch die resultierenden Bindemittel mittels Infrarotspektroskopie, Röntgendiffraktions-Analyse und Rasterelektronenmikroskopie untersucht. In den Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich sowohl Ziegelbruch als auch Betonbauschutt gut als Matrix bildende Rohstoffe für die Geopolymer-Herstellung eignen. Gleichzeitig konnten unterschiedliche Werkstoffeigenschaften festgestellt und auf unterschiedliche Abbindemechanismen und festigkeitsbildende Mechanismen zurückgeführt werden.

1. Einleitung

Heute ist Zement der meistverwendete Konstruktionsbaustoff der Welt, von dem im Jahr 2020 global 4,1 Mrd. Tonnen verbaut wurden [1]. Dieser ist aus ökologischer Sicht jedoch besonders problematisch. Zement, der ein elementarer Bestandteil von Beton ist, besteht zumeist aus Primärrohstoffen wie Kalkstein, Kreide und Ton, die in der Regel im Tagebau gewonnen werden.

Anschließend müssen die abgebauten Primärrohstoffe durch Zerkleinern, Mahlen und Mischen zu Rohmehl verarbeitet werden, das bei 1450 °C zu Zementklinker gebrannt wird [2]. Der CO₂-Ausstoß der benötigten Energie für thermische und elektrische Prozesse macht 40 % aus, weitere 60 % entfallen auf die Kalzination, bei der chemisch gebundenes CO₂ freigesetzt wird. Auf diese Weise werden bei der Herstellung von Zement international ca. 900 kg CO₂ pro Tonne Zementklinker emittiert [3]. In hochmodernen deutschen Produktionen werden noch 791 kg CO₂ pro Tonne freigesetzt. Allein die Portlandzementherstellung macht mit 0,6 bis 0,8 kg CO₂ pro kg Zementklinker 8 % der weltweiten CO₂-Emission aus [4]. In Deutschland sieht sich die Zementindustrie verantwortlich für 19,99 Mio. Tonnen CO₂-Äquivalent, was bezogen auf die totalen Emissionen des deutschen Industriesektors einem Anteil von 17 % entspricht [5].

Um die Klimaschutzziele zu erreichen, sollten sich Baustoffe der Zukunft bereits bei ihrer Herstellung durch einen geringeren Energieverbrauch, verminderter CO₂-Emissionen, einen machbaren Anteil an Recyclingmaterial und Rückführbarkeit in den Stoffkreislauf auszeichnen. Auch das hohe Aufkommen von Bau- und Abbruchabfällen im Bausektor stellt ein ernsthaftes Umweltproblem dar. Das weltweite Aufkommen an Bau-

19.99 mill.t CO₂-equivalent, which, relative to the total emissions of the German industry sector, corresponds to a share of 17 % [5].

To achieve the climate action goals, already during their production, the construction materials of the future should boast lower energy consumption, reduced CO₂ emissions, a feasible percentage of recycled input materials and recyclability into the materials cycle. The high volumes of construction and demolition waste in the construction sector present a serious environmental problem. The global volume of construction waste makes up around 25 to 30 % of all solid waste [6]. In Germany alone, over 228 mill. tonnes construction and demolition waste were produced in 2018 [7]. It is in global interest to bring the construction industry in harmony with its environment by saving energy and raw material resources, ensuring less CO₂ is emitted and recycling construction and demolition waste.

The construction materials industry can get closer to achieving these goals by promoting the circular economy based on the processing of suitable construction and demolition waste and their recycling to new types of substitute construction materials. At the same time, value landfill space can be saved. One possibility to increase the recycling of construction waste is the technology of alkali activation or geopolymmerization of mineral secondary resources [8, 9]. J. Davidovits, who investigated geopolymers on the basis of metakaolin, is regarded as the founder of this novel class of materials [10, 11]. According to current knowledge, geopolymmerization is a complex multiphase reaction process divided into three main steps:

1. The partial and full dissolution of silicates and aluminosilicates e.g. in metakaolin or fly ash caused by the break-up of Si-O-Si or Si-O-Al bonds in alkaline solution.
2. The accumulation phase in which the silicate and aluminate tetrahedra alternately bond with each other as a result of condensation reactions, forming sialate monomers [12].
3. The cross-linking phase in which the entire system is transformed into an inorganic, three-dimensional network, the geopolymer [13–15].

Geopolymers can differ widely in their chemical composition and structure. Depending on their calcium content, they can be assigned to two categories as this has a major influence on the structure of the alkali-activated binder being formed.

To activate low-calcium starting materials like fly ash or brick flour, relatively high pH values of the activator solutions are necessary to start the reaction. The gel structure that would form in a low-calcium geopolymer can be assumed to be a disordered zeolite-like aluminosilicate structure [16]. Here, the oxidic-polyhedral network structures only form statistically in certain circumstances, but follow Pauling's rules [17]. For Si and Al cations with tetrahedrally arranged oxygen anions, this means:

- Every cation forms a coordination polyhedron from anions (Rule 1).
 - Charge neutrality prevails over the entire network (Rule 2).
 - The coordination tetrahedra are linked via common corners.
- Shared edges or surfaces destabilize the structure, as the objective must always be maximized distance between the positive-charged cations (Rule 3 and 4).

Paulings' axioms are extended with the Loewenstein Rule, which says that Al-O-Al bonds are thermodynamically unfavourable in tetrahedra structures and therefore occur with low probability. As long the Si / Al ratio is larger than one, the Loewenstein rule

schutt macht in etwa 25 bis 30 % aller Feststoffabfälle aus [6]. Allein in Deutschland sind im Jahr 2018 über 228 Mio. Tonnen Bau- und Abbruchabfälle angefallen [7]. Es liegt im weltweiten Interesse, die Bauindustrie in Einklang mit ihrer Umwelt zu bringen, indem Energie- und Rohstoffressourcen eingespart, weniger CO₂ emittiert und Bau- und Abbruchabfälle recycelt werden.

Diesen Zielen kann die Baustoffindustrie durch den Ausbau der Kreislaufwirtschaft näher kommen, indem geeignete Bau- und Abbruchabfälle aufbereitet und zu neuartigen Ersatzbaustoffen recycelt werden. Gleichzeitig wird wertvoller Deponieraum geschont. Eine geeignete Möglichkeit, um das Recycling von Baureststoffen zu erhöhen, bietet die Technologie der alkalischen Aktivierung oder Geopolymerisation von mineralischen Sekundärrohstoffen [8, 9]. J. Davidovits, der Geopolymere auf Basis von Metakaolin untersucht hat, gilt als Begründer dieser neuartigen Werkstoffklasse [10, 11]. Nach heutigem Wissensstand ist die Geopolymerisation ein komplexer mehrphasiger Reaktionsprozess, der in drei Hauptschritte unterteilt wird:

1. Die An- und Auflösung von Silikaten und Aluminosilikaten z. B. in Metakaolin oder Flugaschen durch das Aufbrechen von Si-O-Si - oder Si-O-Al - Bindungen in alkalischer Lösung.
2. Die Akkumulationsphase, in der sich die Silikat- und Aluminat-Tetraeder durch Kondensationsreaktionen alternierend miteinander verbinden und dabei die Sialat-Monomere bilden [12].
3. Die Vernetzung, bei der das gesamte System in ein anorganisches dreidimensionales Netzwerk, dem Geopolymer, überführt wird [13–15].

Geopolymere können sehr unterschiedlich in ihrer chemischen Zusammensetzung und Struktur ausgebildet sein. Dabei werden in Abhängigkeit vom Calciumgehalt zwei Kategorien unterschieden, da dieser die Struktur des entstehenden, alkalisch aktivierte Binders maßgebend beeinflusst.

Um calciumarme Ausgangsmaterialien wie Flugasche oder Ziegelmehl zu aktivieren, sind relativ hohe pH-Werte der Aktivatorlösungen nötig, um die Reaktion zu starten. Die Gelstruktur, die sich in einem calciumarmen Geopolymer ausbilden würde, kann als ungeordnete zeolithähnliche aluminosilikatische Struktur angenommen werden [16]. Dabei bilden sich die oxidisch-polyedrischen Netzwerkstrukturen nur bedingt statistisch aus, sondern folgen den Paulingschen Regeln [17]. Für Si- und Al-Kationen mit tetraedrisch angeordneten Sauerstoff-Anionen bedeutet dies:

- Jedes Kation bildet einen Koordinationspolyeder aus Anionen (Regel 1).
- Über das gesamte Netzwerk herrscht Ladungsneutralität (Regel 2).
- Die Koordinationstetraeder sind über gemeinsame Ecken verknüpft. Geteilte Kanten oder Flächen destabilisieren die Struktur, da stets ein möglichst großer Abstand zwischen den positiv geladenen Kationen angestrebt wird (Regel 3 und 4).

Paulings Axiome werden durch die Loewenstein-Regel erweitert, die besagt, dass Al-O-Al Bindungen in tetraedrischen Strukturen thermodynamisch ungünstig sind und deshalb mit geringer Wahrscheinlichkeit auftreten. So lange das Si / Al-Verhältnis größer eins ist, wird die Loewenstein-Regel in Geopolymeren befolgt. Diese thermodynamische Präferenz ist auf den großen Radius des Kations im Aluminat-Tetraeder bei der gleichzeitig

is followed in geopolymers. This thermodynamic preference can be attributed to the large radius of the cation in the aluminate tetrahedra with the simultaneously low coordination number four. As a result, the oxygen bridge bonds between aluminate tetrahedra would have to bridge a relatively large distance, while the tetrahedra with their combined negative charge tend to repel each other. For this reason, cation spaces around an aluminate tetrahedron are mainly occupied by relatively small silicon atoms and their tetrahedra or polyhedra with central cations of a higher coordination number [18]. This behaviour also explains why zeolites frequently occur as by-products in low-calcium geopolymers. It can therefore be speculated that the structure of the geopolymer gels is similar to that of zeolites, as already suggested by Davidovits [10]. This speculation could be proven in various works by means of magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR) spectroscopy [19–22, 19, 23].

A further structural feature of low-calcium geopolymers are alkali cations outside the basic structure, which offset the negative net charges generated by the aluminate tetrahedra. If, as in the work described here, caustic soda is used to activate low-calcium precursors, accordingly a sodium aluminosilicate-hydrate gel (N-A-S-H) is formed with a very strongly cross-linked zeolite-like structure [24, 25]. In high-calcium geopolymers, with slight differences, a similar structure forms with somewhat other properties. A crucial difference is that high-calcium precursors, like, for example, granulated slag sand or concrete rubble can already be activated by activators with much lower pH value. Accordingly, high-calcium geopolymers can be produced with a much wider range of activator solutions [26, 27]. With the activation of high-calcium precursors by means of alkaline hydroxide solutions, an aluminium-substituted calcium silicate hydrate gel (C-A-S-H) is formed [24, 28]. This gel is less similar to the zeolite structures, but exhibits a more tobermorite-like structure, as also found in the gels of Portland cement hydration.

However, high-calcium geopolymers show a lower calcium concentration than the Portland cement gels and a stronger Al substitution of tetrahedra of the three-chain type [28]. This leads to a much higher degree of polymerization and cross-linking between tobermorite chains, which was proven based on the occurrence of Q³ groups [29]. As soon as the Al content of the C-A-S-H gel exceeds a certain limit value, which depending on the chain length lies between six and ten chain places, the degree of cross linking decreases with further Al incorporation. This can be attributed to the previously described Loewenstein rule, according to which Al-O-Al bonds are not formed [18]. In the C-A-S-H gel, too, considerable quantities of sodium ions are embedded, which is why it is often described as C-(N)-A-S-H-gel [30, 31]. At the same time, more strongly cross-linked N-A-S-H gels are present as by-products in the forming binders. This applies particularly when mixes of low-calcium and high-calcium precursors are used, as is the case in this work [29, 32]. As these

niedrigen Koordinationszahl vier zurückzuführen. Hierdurch müssten Sauerstoffbrückenbindungen zwischen zwei Aluminat-Tetraedern eine relativ große Distanz überbrücken, während sich die Tetraeder mit ihrer summiert negativen Ladung tendenziell abstoßen. Deshalb werden Kationenplätze rund um einen Aluminat-Tetraeder bevorzugt mit kleineren Siliziumatomen und deren Tetraedern oder Polyedern mit Zentralkationen höherer Koordinationszahl besetzt [18]. Dieses Verhalten erklärt auch, warum Zeolithe häufig als Nebenprodukte in calciumarmen Geopolymeren auftreten. Deshalb lag die Vermutung nahe, dass die Struktur der Geopolymer-Gele der von Zeolithen ähnelt, wie bereits durch Davidovits vorgeschlagen [10]. Diese Vermutung konnte in verschiedenen Arbeiten durch magic-angle-spinning-nuclear-magnetic-resonance (MAS-NMR)-Spektroskopie nachgewiesen werden [19–22, 19, 23].

Ein weiteres strukturelles Merkmal calciumarmer Geopolymere sind außerhalb der Grundstruktur vorhandene Alkali-Kationen, welche die durch die Aluminat-Tetraeder entstehenden, negativen Nettoladungen ausgleichen. Wenn, wie in der hier vorgestellten Arbeit, Natronlauge zur Aktivierung calciumreicher Vorprodukte verwendet wird, bildet sich entsprechend ein Natrium-Aluminosilikat-Hydrat-Gel (N-A-S-H), mit einer sehr stark vernetzten zeolithähnlichen Struktur [24, 25]. In calciumreichen Geopolymeren bildet sich mit geringen Unterschieden eine ähnliche Struktur mit etwas anderen Eigenschaften aus. Ein entscheidender Unterschied ist, dass calciumreiche Vorprodukte wie beispielsweise Hüttensand oder Betonbauschutt bereits durch Aktivatoren mit wesentlich niedrigerem pH-Wert aktiviert werden können. Deswegen lassen sich calciumreiche Geopolymere mit einer viel breiteren Palette an Aktivatorlösungen herstellen [26, 27]. Durch Aktivierung calciumreicher Vorprodukte mittels alkalischer Hydroxydlösungen entsteht ein aluminiumsubstituiertes Calciumsilicathydrat-Gel (C-A-S-H) [24, 28]. Dieses Gel ist den Zeolithstrukturen weniger ähnlich, sondern weist eher eine Tobermorit-ähnliche Struktur auf, wie sie auch bei Gelen der Portlandzementhydratation gefunden werden.

Allerdings weisen calciumreiche Geopolymere eine geringere Calciumkonzentration als die Portlandzement-Gele auf und eine stärkere Al-Substitution an Tetraedern des Dreierketten-typs [28]. Dies führt zu einem wesentlich höheren Polymerisationsgrad und Vernetzung zwischen Tobermorit-Ketten, was durch das Auftreten von Q³-Gruppen nachgewiesen wurde [29]. Sobald der Al-Gehalt des C-A-S-H-Gels einen bestimmten Grenzwert überschreitet, der abhängig von der Kettenlänge zwischen sechs bis zehn Kettenstellen liegt, nimmt der Vernetzungsgrad mit weiterem Al-Einbau ab. Dies ist auf die zuvor beschriebene Loewenstein-Regel zurückzuführen, wonach Al-O-Al-Bindungen nicht ausgebildet werden [18]. Auch in das C-A-S-H-Gel werden erhebliche Mengen an Natriumionen zum Ladungsausgleich eingelagert, weshalb es auch oft als C-(N)-A-S-H-Gel beschrieben wird [30, 31]. Gleichzeitig sind stärker vernetzte N-A-S-H-Gele als Nebenprodukte in den entstehen-

Oxide	SiO ₂ [wt%]	Al ₂ O ₃ [wt%]	Fe ₂ O ₃ [wt%]	CaO [wt%]	MgO [wt%]	K ₂ O [wt%]	Na ₂ O [wt%]	TiO ₂ [wt%]
Fly ash	52.35	25.19	6.22	4.17	1.88	2.09	1.09	1.15
Brick flour	57.43	18.57	5.91	8.61	3.08	2.81	0.77	0.86
Concrete rubble	59.50	3.12	1.33	17.85	1.42	1.18	0.20	0.11

» Tabelle 1: RFA-Analyse der Zusammensetzung von Flugasche, Ziegelmehl und Betonbauschutt [Gew. %]

» Table 1: XRF Analysis of the composition of fly ash, brick flour and concrete rubble [wt%]

two aluminosilicates N-A-S-H and C-A-S-H can also coexist alongside each other, it is interesting to explore which material properties result from the various combinations of the low-calcium and high-calcium starting materials fly ash, brick flour and concrete rubble [33–35].

2. Materials and methods

2.1. Starting materials – fly ash, brick scrap and concrete rubble

The fly ash used here, "Microsit 10", with a calcium content of around 5 % is classified as a class F fly ash. By means of laser diffraction, a particle size of $x_{50} = 2.9 \mu\text{m}$ was determined. The unmixed brick scrap comes from a masonry brick plant and was ground in a ball mill to brick flour with a particle size of $x_{50} = 28.90 \mu\text{m}$. The unmixed concrete rubble comes from a Mid-Franconian construction waste landfill and was ground in a ball mill to a particle size of $x_{50} = 90.67 \mu\text{m}$. The secondary raw materials were characterized by means of X-ray fluorescence analysis (XRF) and X-ray diffraction (XRD). The XRF analysis shows the main components of the starting materials (» **Table 1**). The loss on ignition determined at 950 °C is 3.86 wt% for the fly ash, 0.92 wt% for the brick flour and 14.47 wt% for the concrete rubble.

By means of XRD analysis, the phase components of the input materials used, i.e. fly ash, brick flour and concrete rubble were analysed. It was established that the crystalline components of the fly ash consist mainly of mullite and quartz, while haematite could be detected as an auxiliary component. It should be noted

den Bindemitteln vorhanden. Dies gilt besonders dann, wenn Mischungen von calciumarmen und calciumreichen Vorprodukten verwendet werden, wie es in dieser Arbeit der Fall ist [29, 32]. Da diese beiden Aluminosilikate N-A-S-H und C-A-S-H auch nebeneinander vorliegen können, ist es interessant, welche werkstofftechnischen Eigenschaften sich aus den verschiedenen Kombinationen der calciumarmen und calciumreichen Ausgangsmaterialien Flugasche, Ziegelmehl und Betonbauschutt ergeben [33–35].

2. Materialien und Methoden

2.1. Ausgangsmaterialien Flugasche, Ziegelbruch und Betonbauschutt

Die hier eingesetzte Flugasche „Microsit 10“ ist mit einem Calciumgehalt von ca. 5 % als Klasse-F Flugasche eingestuft. Mittels Laserbeugung wurde eine Partikelgröße von $x_{50} = 2,9 \mu\text{m}$ festgestellt. Der sortenreine Ziegelbruch stammt aus einem Mauerziegelwerk und wurde in einer Kugelmühle zu Ziegelmehl Partikelgröße $x_{50} = 28,90 \mu\text{m}$ gemahlen. Der sortenreine Betonbauschutt entstammt einer mittelfränkischen Bauschuttedepo und wurde in einer Kugelmühle auf eine Partikelgröße von $x_{50} = 90,67 \mu\text{m}$ gemahlen. Die eingesetzten Sekundärrohstoffe wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) sowie Röntgenbeugung (XRD) charakterisiert. Dabei zeigt die RFA-Analyse die Hauptbestandteile der Einsatzstoffe (» **Tabelle 1**). Der bei 950 °C ermittelte Glühverlust (LOI) beträgt im Fall der Flugasche 3,86 Gew. %, im Fall des Ziegelmehrs 0,92 Gew. % und im Fall des Betonbauschutts 14,47 Gew. %.



LINGL
MEMBER OF SCHUG GROUP

CLAY INDUSTRY DECARBONIZED WORLDWIDE

Our team of experts will be delighted to introduce you our innovative energy concepts. By means of a process analysis, each concept is elaborated and customer-specific and shows you the best possible saving potentials! We offer our customers a wide range of services, from raw material analysis, on-site measurements and a computer-assisted analysis and

model calculation. We provide our customers with a comprehensive range of services to optimise their process engineering procedures. In addition, we show you various possibilities for the use of alternative energy sources.

We are ready for the future - and what about you?



LINGL.COM

PRODUCING THE FUTURE
WITH TRUE ENERGY EFFICIENCY

Specimen designation / batch	FA/BS FA/CR	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Na/Al	I/s	NaOH (g/l)
FA100	pure FA	4.05	0.47	0.33	233
BS_1	2	4.71	0.52	0.42	233
BS_2	1	5.10	0.54	0.46	233
BS_3	0.5	5.53	0.57	0.48	233
BS_4	pure BS	6.57	0.65	0.53	233
CR_1	2	5.95	0.64	0.35	233
CR_2	1	7.64	0.79	0.35	233
CR_3	0.5	10.52	1.04	0.35	233
CR_4	pure CR	36.61	3.33	0.35	233

» Tabelle 2: Zusammensetzungen der hergestellten Geopolymere

» Table 2: Compositions of the synthesized geopolymers

that the largest mass percentage of fly ash is made up of X-ray amorphous phases. These are particularly important in respect of geopolymerization as they make a higher reaction potential available than the crystalline components.

In the XRD analysis of the brick flour, quartzite, muscovite, albite and sodium-aluminium-oxide-silicate are detected as the main crystalline phases, with haematite as an auxiliary phase. The brick flour also shows an amorphous phase coexisting with the crystalline phase.

In the analysis of the concrete rubble, quartz calcite, portlandite, dolomite and orthoclase could be detected as the main crystalline phases. The high SiO₂ and low CaO content in the XRF analyses is confirmed by the high quartz content detected in the XRD analysis. This is added to the cement in the form of sand and gravel to make concrete. It can be assumed that the quartz crystals introduced constitute an inert filler as these react only in the surface region during the geopolymerization. Hydration products like, for example, ettringite, could not be detected in the XRD analyses. This can be attributed to the fact that ettringite is transformed into X-ray amorphous phases in the grinding process.

2.1.1 Geopolymer synthesis

The geopolymers were synthesized at a constant activator – solids ratio of 1:3. The exact compositions are shown in » Tabelle 2. Here the solid content of fly ash (FA) and brick flour (BS) or fly ash (FA) and concrete rubble (CR) was varied, which, with uniform activator composition, resulted in different SiO₂/Al₂O₃ and Na/Al ratios. With increasing content of hygroscopic brick flour, the water requirement of the mix increases, which is offset with additional water, to guarantee acceptable workability. With increasing concrete rubble content, the water / solids ratio (I/s) could be kept constant.

The test formulations are homogenized in a laboratory mixer for a time of t = 15 min in each case and at a speed of u = 250 rpm⁻¹. The homogeneous paste is filled in silicon moulds and air bubbles introduced expelled over a period of t = 5 min on a vibrating plate. For hardening, the samples are covered with PE film and hardened for a period of 48 h at 85 °C in a drying cabinet. After the hardening process, the geopolymer test specimens are demoulded and machined to suitable test specimens. Compressive stress specimens with edge lengths of 40 mm x 40 mm x 40 mm; three-point bending test specimens with edge lengths of 160 mm x 40 mm x 40 mm and specimen plates for analysis of the thermal conductivity with the dimensions 100 mm x 100 mm x 25 mm were prepared. All specimens

Mittels XRD-Analyse wurden die Phasenkomponenten der verwendeten Einsatzstoffe Flugasche, Ziegelmehl und Betonbauschutt analysiert. Dabei wurde festgestellt, dass die kristallinen Bestandteile der Flugasche hauptsächlich aus Mullit und Quarz bestehen, als Nebenbestandteil konnte Hämatit nachgewiesen werden. Dabei ist zu beachten, dass den größten Massenanteil der Flugasche röntgenamorphe Phasen darstellen. Diese sind in Hinblick auf die Geopolymerisation besonders wichtig, da sie ein höheres Reaktionspotential als die kristallinen Anteile zur Verfügung stellen.

Bei der XRD-Analyse des Ziegelmehls werden als kristalline Hauptbestandteile Quarzit, Muscovit, Albit und Natrium-Aluminium-Oxid-Silikat detektiert und als Nebenbestandteil Hämatit. Das vorliegende Ziegelmehl weist ebenfalls eine zur kristallinen Phase koexistierende amorphe Phase auf.

Bei Untersuchung des Betonbauschutts konnten als kristalline Hauptbestandteile Quarz, Calcit, Portlandit, Dolomit und Orthoklas festgestellt werden. Der hohe SiO₂- und niedrige CaO-Anteil der RFA-Analysen wird durch den in der XRD-Analyse nachgewiesenen hohen Quarz-Gehalt bestätigt. Dieser wird in Form von Sand und Kies dem Zement beigegeben, um Beton herzustellen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die eingebrachten Quarzkristalle einen inerten Füller darstellen, da diese während der Geopolymerisation nur im Oberflächenbereich reagieren. Hydratationsprodukte wie beispielsweise Ettringit konnten in den XRD-Untersuchungen nicht nachgewiesen werden. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass Ettringit durch den Mahlprozess in röntgenamorphe Phasen überführt wird.

2.1.1 Geopolymersynthese

Die Synthese der Geopolymere erfolgte bei konstantem Aktivator-Feststoff-Verhältnis von 1:3. Die exakten Zusammensetzungen können » Tabelle 2 entnommen werden. Dabei wurden die Feststoffanteile aus Flugasche (FA) und Ziegelmehl (BS) bzw. Flugasche (FA) und Betonbauschutt (CR) variiert, woraus sich bei gleichbleibender Aktivator-Zusammensetzung unterschiedliche SiO₂/Al₂O₃- und Na/Al-Verhältnisse ergeben. Mit zunehmendem Anteil an hygrokopischem Ziegelmehl steigt der Wasserbedarf der Mischung an, der mit zusätzlichem Wasser ausgeglichen wird, um eine geeignete Verarbeitbarkeit zu gewährleisten. Mit zunehmendem Betonbauschuttanteil konnte das Wasser / Feststoffverhältnis (I/s) konstant gehalten werden.

Die Versuchsansätze werden in einem Labormischer über einen Zeitraum von jeweils t = 15 min mit einer Drehzahl von u = 250 U min⁻¹ homogenisiert. Die homogene Paste

that come into contact with water during sawing and polishing are dried to a constant weight in the drying cabinet prior to measurement of the material characteristics and then stored in the desiccator until the measurement. For the IR, XRD and SEM analyses, fragments from the compressive strength tests were used.

2.1.2 Preparation of the activator solution

The alkaline activator solution is produced from a liquid sodium silicate water glass of the type "Betol 39 T" supplied by the Woellner-Werke, Ludwigshafen and NaOH pellets. The solution is composed of 85.46 wt% liquid sodium silicate and 14.54 wt% sodium hydroxide. To ensure an always constant quality of the activator solution, each batch is homogenized for 24 hours by means of a magnetic agitator at a speed of $u = 500 \text{ rpm}^{-1}$ ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)

2.2 Determination of the material characteristics

The maximum compressive stresses σ_d are determined in accordance with the standard DIN EN 196 Part 1. During the compressive strength testing, the pressure on the test surface is generated with a constant increase in force from $1.5 \text{ N} (\text{mm}^2 \text{ s})^{-1}$. The maximum compressive stress σ_d is calculated according to Equation (1) from the maximum applied force F on failure of the test specimen and the cross-sectional area A of the test specimen. From each batch, 15 test specimens were tested to obtain a reliable average value.

$$\sigma_d = \frac{F}{A} \quad (1)$$

The maximum bending stresses σ_B of the test specimens are determined in the 3-point flexural strength test in compliance with the standard DIN EN 196 Part 1. Here, the bottom supports are arranged with a distance $l = 100 \text{ mm}$, the upper pressure point is located in the centre. The actual test is conducted with constant force increase of 0.05 kN s^{-1} . Detected is the maximum applied force F on failure of the test specimen. The maximum bending stresses σ_B in each case are calculated according to Equation (2) with consideration of the width b and the height h of the test specimen. From each batch, 20 test specimens were tested to obtain a reliable average value.

$$\sigma_B = \frac{3}{2} \cdot \frac{F \cdot l}{b \cdot h^3} \quad (2)$$

For testing of the apparent density, the dry test specimens are weighed at room temperature and the outer specimen dimensions determined. In accordance with Equation (3), with the mass m and the volume V, the apparent density ρ_b of the test specimens is calculated.

$$\rho_b = \frac{m}{V} \quad (3)$$

The thermal conductivity $\lambda_{10,\text{dr}}$ is determined in compliance with the testing standard DIN EN ISO 8302:1991 with the so-called plate method. The specimen to be measured is fixed between a hot and a cool plate and the thermal conductivity measured at 15°C , 20°C and 35°C test specimen temperatures. Here several sensors on the warm and cold sides of the specimens constantly determine the actual temperatures on the specimen surfaces. In addition, the electric power needed to maintain the temperatures is determined. The resulting thermal conductivity

wird unmittelbar in Formen aus Silikon eingefüllt und dabei eingebrachte Luftblasen über einen Zeitraum von $t = 5 \text{ min}$ auf einer Vibrationsplatte ausgetrieben. Für die Aushärtung werden die Proben mit PE-Folie abgedeckt und über einen Zeitraum von 48 h bei 85°C im Trockenschrank ausgehärtet. Nach dem Aushärtungsprozess werden die Geopolymer-Prüflinge entformt und zu geeigneten Probekörpern verarbeitet. Dabei wurden Druckprüfkörper mit Kantenlängen von $40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$; Dreipunkt-Biegebruchprüfkörper mit Kantenlängen von $160 \text{ mm} \times 40 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ und Probenplatten zur Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit mit den Maßen $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$ hergestellt. Alle Proben, die beim Sägen und Schleifen mit Wasser in Kontakt kommen, werden vor der Messung werkstofftechnischer Kenngrößen im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und danach bis zur Messung im Exsikkator gelagert. Für die IR-, XRD- und REM-Untersuchungen wurden Bruchstücke aus den Druckprüfungen herangezogen.

2.1.2 Herstellung der Aktivatorlösung

Die alkalische Aktivatorlösung wird aus einem flüssigen Natriumsilikat-Wasserglas der Sorte „Betol 39 T“ der Woellner-Werke, Ludwigshafen, und NaOH-Pellets hergestellt. Die Lösung ist aus 85,46 Gew. % flüssigem Natriumsilikat und 14,54 Gew. % Natriumhydroxid zusammengesetzt. Um eine stets gleichbleibende Qualität der Aktivatorlösung sicherzustellen, wird jeder Ansatz über 24 Stunden mittels Magnetrührer bei einer Drehzahl von $u = 500 \text{ U min}^{-1}$ homogenisiert.

2.2 Ermittlung der werkstofftechnischen Kenngrößen

Die Ermittlung der maximalen Druckspannungen σ_d erfolgt in Anlehnung an die Norm DIN EN 196 Teil 1. Während der Druckprüfung erfolgt der Druckaufbau auf die Prüffläche mit einer konstanten Kraftzunahme von $1,5 \text{ N} (\text{mm}^2 \text{ s})^{-1}$. Die maximale Druckspannung σ_d wird gemäß Gleichung (1) aus der maximal aufgebrachten Kraft F bei Versagen des Prüflings und der Querschnittsfläche A des Prüfkörpers berechnet. Von jeder Charge wurden 15 Prüfkörper getestet, um einen verlässlichen Durchschnittswert zu erhalten.

$$\sigma_d = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Die maximalen Biegespannungen σ_B der Prüfkörper werden mittels dem 3-Punkt-Biegezug-Versuch in Anlehnung an die Norm DIN EN 196 Teil 1 ermittelt. Dabei werden die unteren Auflager mit einem Abstand $l = 100 \text{ mm}$ angeordnet, der obere Druckpunkt ist mittig gelagert. Die eigentliche Prüfung erfolgt unter konstanter Kraftzunahme von $0,05 \text{ kN s}^{-1}$. Detektiert wird die maximal aufgebrachte Kraft F bei Versagen des Prüfkörpers. Die jeweils maximalen Biegespannungen σ_B werden gemäß Gleichung (2) unter Berücksichtigung der Breite b und der Höhe h des Prüfkörpers berechnet. Von jeder Charge wurden 20 Prüfkörper getestet, um einen verlässlichen Durchschnittswert zu erhalten.

$$\sigma_B = \frac{3}{2} \cdot \frac{F \cdot l}{b \cdot h^3} \quad (2)$$

Für die Untersuchung der Rohdichte werden die trockenen Probekörper bei Raumtemperatur gewogen und die äußeren Proben-Abmessungen ermittelt. Gemäß Gleichung (3) erfolgt mit der Masse m und dem Volumen V die Berechnung der



Felix Kugler



Felix Kugler

$\lambda_{10,\text{dr.}}$ is calculated as a function of the respective test specimen centre temperatures with the Equation (4), whereby the surface area A of the specimen and the layer thickness d are taken into consideration. Then, by means of linear regression, the thermal conductivity $\lambda_{10,\text{dr.}}$ at the specimen mean temperature of 10 °C is read off. To obtain reliable mean values, from all types of all the geopolymers, three test specimens are tested and from this the mean values for the thermal conductivity $\lambda_{10,\text{dr.}}$ calculated.

$$\lambda_{10,\text{dr.}} = \frac{Q \cdot d}{A \cdot \Delta T} = \frac{U \cdot I \cdot d}{A \cdot \Delta T} \quad (4)$$

2.3. Spectroscopy

2.3.1. FT-IR Spectroscopy

To elucidate the structures of the geopolymers products, Fourier-Transformation Infrared Spectroscopy (FTIR) was performed in the ATR mode. The measurements are performed on a device from Bruker (Tensor II) with KBr beam splitter in the spectral range 5 000 – 400 cm⁻¹. The influencing atmosphere is filtered out based on automatic background measurements.

2.3.2. X-ray diffraction analysis

The XRD analyses are conducted with an X'Pert PRO X-ray diffractometer from PANalytical, the cathode tubes of which are operated with a copper anode. The generator settings 40 mA at 45 kV are selected. Sample material ground in a mortar grinder is analysed.

2.4. Scanning electron microscopy

To obtain a deeper insight in the morphology of the geopolymers obtained, images were prepared by means of scanning electron microscopy. Here always the fracture surfaces of the geopolymers were analysed with 2 000x magnification.

3. Results and discussion

3.1. Compressive strength

First the compressive strength σ_d of the different geopolymer test specimens is analysed as a correlation between the mechanical and chemical stability can be assumed [36]. » Figure 2 shows the obtained compressive strength σ_d of the geopolymer specimens with different composition. Here, the geopolymer batch FA_100 with a fly ash content of 100 wt% shows a compressive strength of $\sigma_d = 83.2$ MPa. If, starting from the geopolymer batch FA 100, the brick flour content is increased, the measured compressive strength initially increases, batch BS_1 with 33 wt% brick flour

Rohdichte ρ_{roh} der Prüfkörper.

$$\rho_{\text{roh}} = \frac{m}{V} \quad (3)$$

Die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10,\text{tr.}}$ wird in Anlehnung an die Prüfnorm DIN EN ISO 8302:1991 mit der sogenannten Plattenmethode bestimmt. Dabei wird die zu messende Probe zwischen einer Heiz- und einer Kühlplatte fixiert und Wärmeleitfähigkeiten bei 15 °C, 20 °C und 35 °C Probenmittel-Temperaturen gemessen. Dabei bestimmen mehrere Sensoren auf der Warm- und Kaltseite der Proben ständig die tatsächlichen Temperaturen auf den Probenoberflächen. Außerdem wird die zur Aufrechterhaltung der Temperaturen benötigte elektrische Leistung ermittelt. Die resultierenden Wärmeleitfähigkeiten $\lambda_{10,\text{tr.}}$ werden in Abhängigkeit von den jeweiligen Probenmittel-Temperaturen mit nachstehender Gleichung (4) berechnet, wobei noch die Fläche A der Probe und die Schichtdicke d berücksichtigt werden. Anschließend wird durch lineare Regression die Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10,\text{tr.}}$ bei der Proben-Mitteltemperatur von 10 °C abgelesen. Um verlässliche Mittelwerte zu erhalten, werden von allen Geopolymer-Sorten jeweils drei Probekörper geprüft und daraus die Mittelwerte der Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10,\text{tr.}}$ berechnet.

$$\lambda_{10,\text{tr.}} = \frac{Q \cdot d}{A \cdot \Delta T} = \frac{U \cdot I \cdot d}{A \cdot \Delta T} \quad (4)$$

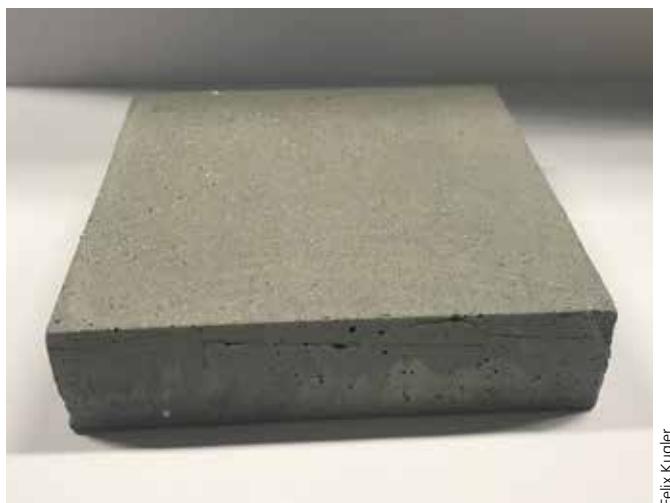
2.3. Spektroskopie

2.3.1. FT-IR Spektroskopie

Um die Strukturen der hergestellten Geopolymere aufzuklären, wird an Pulvern die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) im ATR Verfahren durchgeführt. Die Messungen werden an einem Gerät der Firma Bruker (Tensor II) mit KBr-Strahlenteiler im Spektralbereich 5.000 – 400 cm⁻¹ ausgeführt. Dabei wird die beeinflussende Atmosphäre durch automatische Hintergrundmessungen herausgefiltert.

2.3.2. Röntgenbeugungs-Analyse

Die XRD-Untersuchungen werden an einem Röntgendiffraktometer vom Typ X'Pert PRO der Firma PANalytical durchgeführt, dessen Kathodenröhre mit einer Kupfer-Anode betrieben wird. Dabei werden die Generatoreinstellungen 40 mA bei 45 kV gewählt. Gemessen wird mittels Mörsermühle aufgemahlenes Probenmaterial.



Felix Kugler

» **Figure 1:** Examples of geopolymer test specimens: cubes for determination of the compressive strength (left), prisms for determination of the bending strength (centre) and plates for determination of the thermal conductivity $\lambda_{10,\text{dr}}$ and the apparent density (right)

» **Abbildung 1:** Beispiele von Geopolymer-Prüfkörpern; Würfel für die Bestimmung der Druckfestigkeit (Links), Prisma für die Bestimmung der Biegebruchfestigkeit (Mitte) und Platte für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10,\text{tr}}$ sowie der Rohdichte (Rechts)

addition reaching a compressive strength of $\sigma_d = 87.6 \text{ MPa}$. With a further increase of the brick flour addition above 33 wt%, the compressive strength falls steadily. Geopolymer batch BS_2 with a brick flour content of 50 wt% reaches a compressive strength of $\sigma_d = 73.3 \text{ MPa}$; batch BS_3 with 66 wt% brick flour achieves compressive strength of $\sigma_d = 47.7 \text{ MPa}$ and batch BS_4 with a brick flour content of 100 wt% achieved only $\sigma_d = 24.3 \text{ MPa}$.

If, starting from geopolymer FA_100 prepared from pure fly ash, the content of concrete rubble is increased, the compressive strength values obtained increase much more considerably in comparison with the addition of brick flour. While geopolymer FA_100 exhibits a compressive strength of $\sigma_d = 83.2 \text{ MPa}$, the compressive strength of geopolymer CR_1 increases to $\sigma_d = 102.3 \text{ MPa}$ with the addition of 33 wt%. Geopolymer CR_2, in which fly ash and concrete rubble are present in the ratio of 1/1, reaches the highest compressive strength of this measurement series with $\sigma_d = 113.2 \text{ MPa}$. If the addition of concrete rubble exceeds this, the compressive strength decreases slightly, so that batch CR_3 reaches a compressive strength of $\sigma_d = 102.7 \text{ MPa}$ similar to CR_1. Geopolymer CR_4, which consists of pure concrete rubble without fly ash, exhibits a similarly low compressive strength of $\sigma_d = 25.65 \text{ MPa}$ as that of batch BS_4 consisting of pure brick flour.

2.4. Rasterelektronenmikroskopie

Um einen tieferen Einblick in die Morphologie der erhaltenen Geopolymere zu erlangen, wurden Aufnahmen mittels Rasterelektronen-Mikroskopie angefertigt. Dabei wurden stets die Bruchflächen der Geopolymere bei 2000-facher Vergrößerung untersucht.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Druckfestigkeit

Zunächst werden die Druckfestigkeiten σ_d der verschiedenen Geopolymer-Prüfkörper untersucht, da von einem Zusammenhang zwischen mechanischer und chemischer Stabilität ausgegangen werden kann [36]. » **Abbildung 2** zeigt die erhaltenen Druckfestigkeiten σ_d der unterschiedlich zusammengesetzten Geopolymer-Proben. Dabei zeigt die Geopolymer-Charge FA_100 mit einem Flugasche-Anteil von 100 Gew. % eine Druckfestigkeit von $\sigma_d = 83.2 \text{ MPa}$. Wird ausgehend von der Geopolymer-Charge FA_100 der Ziegelmehl-Anteil erhöht, so nimmt die erhaltene Druckfestigkeit zunächst zu, wobei die Charge BS_1 mit einem Ziegelmehl-Anteil von 33 Gew. % eine Druckfestigkeit von $\sigma_d = 87.6 \text{ MPa}$ erreicht. Bei weiterer Erhöhung des Ziegelmehl-Anteils über 33 Gew. % hinaus,

**INNOVATIVE KONZEPTE
UND TECHNOLOGIEN
FÜR DIE BAUSTOFFINDUSTRIE**

KERATEK

UMWÄLZER UND MEHR

The results with regard to the substitution of fly ash with brick flour show that with the substitution of 33 wt%, the compressive strengths initially increase. If the brick flour content is increased beyond this, the resulting compressive strengths steadily decrease. From this, it can be derived that the increase in compressive strength obtained with a substitution of 33 wt% can probably be attributed to a particle reinforcement in the microstructure with non-reacted material, as described by Bernal [37] and Gharzouni [38]. The continuous decrease in the compressive strength with further increase of the brick flour content, the obvious assumption is that the brick flour used in this research is less reactive than the fly ash used. However, the brick flour must also contain amorphous and therefore reactive components, as the specimens of batch BS_4 consisting of 100 wt% brick flour develops good strengths with the alkaline activation.

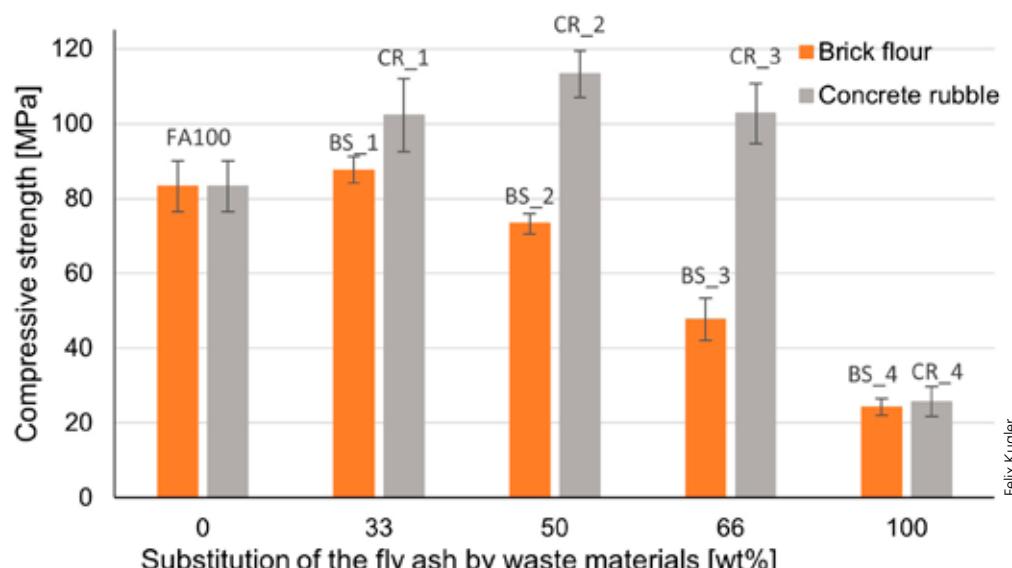
If the fly ash is substituted with ground concrete rubble instead of with brick flour, considerably different strength developments were observed. In this case, a clear maximum compressive strength is achieved with the substitution of 50 wt% fly ash with concrete rubble in specimen batch CR_2. Both with the substitution of 33 wt% and 66 wt% fly ash with concrete rubble, almost the same increases in compressive strength are obtained compared to the pure compositions of batches FA_100 and CR_4. As the fly ash is a low-calcium and the concrete rubble a high-calcium raw material, the high strength developments in this case can probably be attributed to the mix of N-A-S-H And C-A-S-H gel phases in the materials with the different compositions. It can be assumed that the increasing substitution of fly ash with ground concrete rubble leads to a decrease in the reactive aluminates necessary for the geopolymer setting reactions, while at the same time the availability of the calcium hydrates is increased. From literature data, it is known that in this way the formation of C-A-S-H gel is favoured over N-A-S-H gel formation. The two phases can, however, coexist alongside each other, as already described under 1. Introduction. The results in this work suggest that an optimum mix of N-A-S-H and C-A-S-H gel structures effects the development of maximum strength values. With the concrete rubble, at the same time, a considerable content of crystalline SiO_2 , which is contained in the sand and gravel fraction of the concrete, is introduced as inert filler into the geopolymers. It can be assumed that these quartz crystals also effect a particle reinforcement as described

nehmen die Druckfestigkeiten kontinuierlich ab. So erreicht die Geopolymer-Charge BS_2 mit einem Ziegelmehl-Anteil von 50 Gew. % eine Druckfestigkeit von $\sigma_d = 73,3 \text{ MPa}$; die Charge BS_3 mit 66 Gew. % Ziegelmehl erzielt eine Druckfestigkeit von $\sigma_d = 47,7 \text{ MPa}$ und Charge BS_4 mit einem Ziegelmehl-Gehalt von 100 Gew. % erreicht nur noch $\sigma_d = 24,3 \text{ MPa}$.

Wird ausgehend von der aus reiner Flugasche hergestellten Geopolymer-Sorte FA_100 der Betonbauschutt-Anteil erhöht, so nehmen die erhaltenen Druckfestigkeitswerte vergleichsweise deutlich stärker zu, als durch die Zugabe von Ziegelmehl. Während die Geopolymer-Sorte FA_100 eine Druckfestigkeit von $\sigma_d = 83,2 \text{ MPa}$ aufweist, erhöht sich die Druckfestigkeit der Geopolymer-Sorte CR_1 durch Zugabe von 33 Gew. % Betonbauschutt auf $\sigma_d = 102,3 \text{ MPa}$. Die Geopolymer-Sorte CR_2, in der Flugasche und Betonbauschutt im Verhältnis 1/1 gemischt vorliegen, erreicht die höchste Druckfestigkeit dieser Messreihe von $\sigma_d = 113,2 \text{ MPa}$. Wird die Zugabe an Betonbauschutt darüber hinaus erhöht, so nimmt die Druckfestigkeit leicht ab, so dass die Charge CR_3 eine mit der Sorte CR_1 ähnliche Druckfestigkeit von $\sigma_d = 102,7 \text{ MPa}$ erreicht. Die Geopolymer-Sorte CR_4, die aus reinem Betonbauschutt ohne Flugasche besteht, weist eine ähnlich niedrige Druckfestigkeit von $\sigma_d = 25,65 \text{ MPa}$ wie Charge BS_4 aus reinem Ziegelmehl auf.

Die Ergebnisse in Bezug auf die Substitution von Flugasche durch Ziegelmehl zeigen, dass durch Substitution von 33 Gew. % Ziegelmehl die Druckfestigkeiten zunächst ansteigen. Werden die Ziegelmehl-Anteile darüber hinaus weiter erhöht, nehmen die resultierenden Druckfestigkeiten kontinuierlich ab. Aus diesem Sachverhalt lässt sich ableiten, dass es sich bei der Erhöhung der Druckfestigkeit durch eine Substitution von 33 Gew. % Ziegelmehl wahrscheinlich um eine Partikelverstärkung des Gefüges durch nicht reagiertes Material handelt, wie es durch Bernal [37] und Gharzouni [38] beschrieben wird. Die kontinuierliche Abnahme der Druckfestigkeiten durch weitere Erhöhung des Ziegelmehl-Anteils legt die Vermutung nahe, dass das in dieser Arbeit verwendete Ziegelmehl weniger reaktiv als die verwendete Flugasche ist. Dennoch muss auch das Ziegelmehl amorphe und damit reaktive Bestandteile enthalten, da die zu 100 Gew. % aus Ziegelmehl bestehende Proben-Charge BS_4 durch die alkalische Aktivierung noch gute Festigkeiten ausbildet.

Wird die Flugasche anstatt durch Ziegelmehl durch gemahlenen Betonbauschutt substituiert, wurden deutlich andere



» **Figure 2:** Mean values for the compressive strength of different geopolymer types as a function of the waste material content in wt%
Abbildung 2: Mittelwerte der Druckfestigkeiten verschiedener Geopolymer-Chargen in Abhängigkeit ihres Reststoff-Anteils in Gew. %

by Bernal [37] and Gharzouni [38], which in combination with the previously mentioned effect leads to much higher compressive strengths of the concrete rubble specimens compared with the brick flour batches.

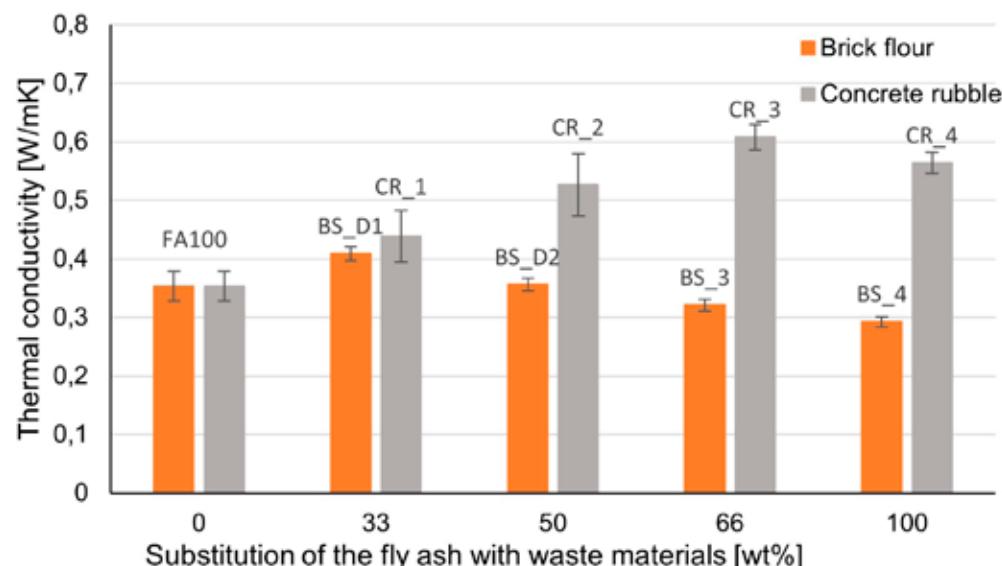
A comparison of the mechanical parameters of the brick-flour-, fly-ash-, and concrete-rubble-fly ash geopolymers determined in this work with the literature data could only be performed to a limited extent because of the different chemical compositions of the input materials and products. So for geopolymers consisting of "red clay brick waste (RCBW)" similarly high compressive strengths of $\sigma_d = 22$ MPa were achieved by Reig [39], as in the work presented here for Ogeopolymer type BS_4. By optimizing the activator solution, Reig was able to increase the compressive strength up to $\sigma_d = 50$ MPa. In the work of Fort [40], too, "brick powder waste" was processed to geopolymers with activator solutions of different compositions. The compressive strengths obtained ranged between $\sigma_d = 10$ MPa and $\sigma_d = 43$ MPa. If the values for the geopolymer type consisting of pure brick flour (BS_4) with the compressive strengths from the two previously mentioned works, these are in a similarly low range with regard to the compressive strengths. The compressive strengths of all geopolymer compositions containing fly ash lie significantly above these.

The most comparable results were obtained by Zawrah [41]. Here, geopolymers were produced from "waste of fired clay bricks" and "ground granulated blast furnace slag" and tested. For instance, for geopolymers made of pure "clay brick waste", compressive strengths up to $\sigma_d = 15$ MPa were obtained and in a mix with 60 wt% "ground granulated blast furnace slag" a compressive strength up to $\sigma_d = 83$ MPa was obtained after a hardening time of 90 days. In the work here, for the geopolymer batch BS_4 produced from pure brick flour, compressive strengths of 24 MPa were obtained and for the geopolymer charge BS_1 with 66 wt% fly ash, after a hardening time of 48 hours, a compressive strength of $\sigma_d = 87$ MPa was achieved. Similar tests were also conducted for geopolymers prepared with concrete waste, according to Lampris [42], for instance, for geopolymers made of concrete waste with 20 wt% metakaolin, a compressive strength of $\sigma_d = 33$ MPa was achieved. With a mix of concrete waste and 10 wt% metakaolin, Vásquez [43] determined compressive strengths of 46 MPa. In the work presented here, with the geopolymer batch CR_4 prepared from pure con-

Festigkeitsentwicklungen festgestellt. In diesem Fall wird ein deutliches Maximum der Druckfestigkeit durch die Substitution von 50 Gew. % Flugasche durch Betonbauschutt der Proben-Charge CR_2 erreicht. Sowohl durch die Substitution von 33 Gew. % bzw. von 66 Gew. % Flugasche durch Betonbauschutt werden nahezu gleich höhere Druckfestigkeiten erreicht, als dies für die reinen Zusammensetzungen der Chargen FA_100 und CR_4 der Fall ist. Da die Flugasche einen calciumarmen und Betonbauschutt einen calciumreichen Rohstoff darstellen, sind die hohen Festigkeitsentwicklungen in diesem Fall wahrscheinlich auf die Mischung aus N-A-S-H- und C-A-S-H-Gelphasen in den verschiedenen zusammengesetzten Materialien zurückzuführen. Es kann angenommen werden, dass es durch die zunehmende Substitution von Flugasche durch gemahlenen Betonbauschutt zu einer Abnahme der für die geopolymeren Abbindereaktionen benötigten reaktionsfähigen Aluminate kommt, während gleichzeitig die Verfügbarkeit der Calciumhydrate erhöht wird. Aus Literaturdaten ist bekannt, dass auf diese Weise die C-A-S-H-Gelbildung gegenüber der N-A-S-H-Gelbildung begünstigt wird. Beide Phasen können jedoch auch nebeneinander vorliegen, wie bereits unter 1. Einleitung beschrieben.

Die in dieser Arbeit vorliegenden Ergebnisse legen nahe, dass eine optimale Mischung von N-A-S-H- und C-A-S-H-Gel-Strukturen die Ausbildung maximaler Festigkeitswerte bewirkt. Durch den Betonbauschutt wird gleichzeitig ein erheblicher Anteil an kristallinem SiO_2 als inerter Füller in die Geopolymere eingebracht, der im Sand- und Kiesanteil des Betons enthalten ist. Es kann angenommen werden, dass diese Quarzkristalle ebenfalls eine Partikelverstärkung nach Bernal [37] und Gharzouni [38] bewirken, was durch Kombination mit dem zuvor genannten Effekt zu deutlich höheren Druckfestigkeiten der Betonbauschuttproben gegenüber der Ziegelmehlchargen führt.

Ein Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten mechanischen Parameter der Ziegelmehl-, Flugasche-, und Betonbauschutt-Flugasche-Geopolymeren mit Literaturdaten konnte infolge der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen der Einsatzstoffe und Produkte nur in begrenztem Umfang erfolgen. So werden durch Reig [39] für Geopolymere aus „rotem Tonziegel-Abfall (RCBW)“ ähnlich hohe Druckfestigkeiten von $\sigma_d = 22$ MPa erreicht wie in der hier vorgestellten Arbeit mit Geopolymer-Sorte BS_4. Reig konnte durch Optimierung der



» **Figure 3:** Mean values for the thermal conductivity $\lambda_{10,\text{dr}}$ of different geopolymer types as a function of the waste material content in wt%

» Abbildung 3: Mittelwerte der Wärmeleitfähigkeiten $\lambda_{10,\text{tr}}$ verschiedener Geopolymer-Sorten in Abhängigkeit ihres Reststoff-Anteils in Gew. %

crete rubble, similar compressive strengths could be obtained. With geopolymers that were produced from pure concrete waste Robayo-Salazar [44], Zaharaki [45] and Komnitsas [46] achieved relatively low compressive strengths of $\sigma_d = 7 \text{ MPa}$, $\sigma_d = 8 \text{ MPa}$ and $\sigma_d = 13 \text{ MPa}$, respectively. Only with the addition of 30 wt% Portland cement did Robayo-Salazar [44] manage to obtain $\sigma_d = 34 \text{ MPa}$ and therefore a compressive strength comparable with that of specimen batch CR_4 here. All the geopolymers presented in this work that are composed of mixes of concrete rubble and fly ash achieve compressive strengths higher by a factor of 3 than those geopolymer mixes known from the literature.

3.2. Thermal conductivity and apparent density

» **Figure 3** shows the results for the thermal conductivity $\lambda_{10,\text{dr.}}$ and » **Figure 4** the those for the associated apparent density ρ_b in graphic form. Geopolymer batch FA_100 consisting of pure fly ash exhibits with $\rho_b = 1.69 \text{ g/cm}^3$ the highest apparent density, with a mean thermal conductivity of $\lambda_{10,\text{dr.}} = 0.354 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Geopolymer batch BS_1 in which 33 wt% fly ash was substituted with brick flour exhibits with $\rho_b = 1.66 \text{ g/cm}^3$ a lower apparent density, demonstrates, however, with $\lambda_{10,\text{dr.}} = 0.409 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ a higher thermal conductivity than the batch FA_100 geopolymer.

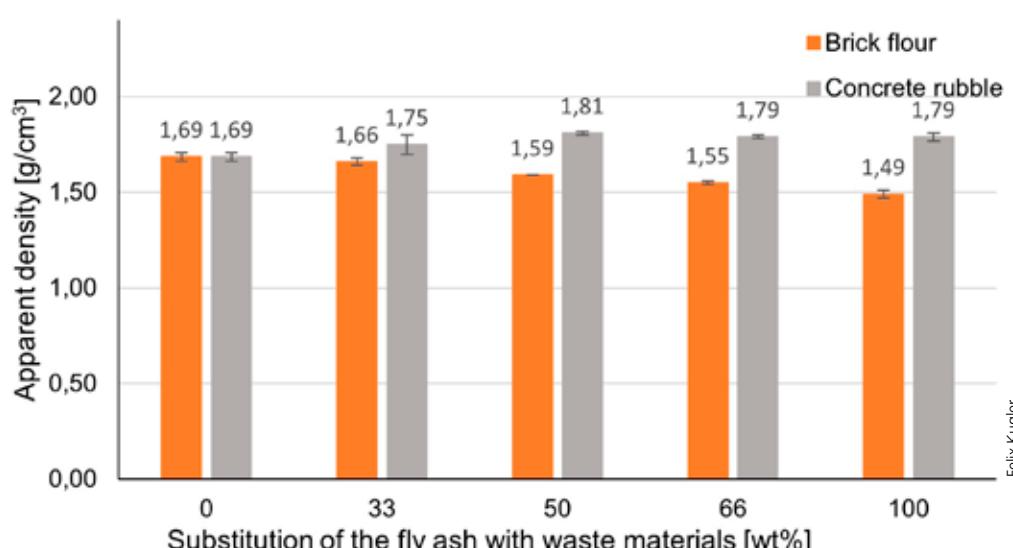
For the geopolymer batches in which fly ash was further substituted with brick flour (BS_2, BS_3 and BS_4), a continuous decrease in the apparent density was established, starting from $\rho_b = 1.59 \text{ g/cm}^3$ for batch BS_2, through $\rho_b = 1.55 \text{ g/cm}^3$ for batch BS_3 to $\rho_b = 1.49 \text{ g/cm}^3$ for batch BS_4. Corresponding to the decreasing apparent density of the geopolymer batches with increasing substitution of the fly ash with brick flour, there is a proportional decrease in the associated thermal conductivity $\lambda_{10,\text{dr.}}$. Here, geopolymer batch BS_2 with a thermal conductivity of $\lambda_{10,\text{dr.}} = 0.356 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ exhibits a slightly higher thermal conductivity $\lambda_{10,\text{dr.}}$ than geopolymer batch FA_100. Geopolymer batch BS_3 has a lower thermal conductivity of $\lambda_{10,\text{dr.}} = 0.321 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ and geopolymer batch BS_4, with $\lambda_{10,\text{dr.}} = 0.293 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, demonstrates the lowest thermal conductivity of the compositions tested in this research.

If fly ash content is substituted with concrete rubble instead of with brick flour, the apparent density and the thermal conductivity initially increase considerably compared with geo-

Aktivatorlösung die Druckfestigkeit bis auf $\sigma_d = 50 \text{ MPa}$ erhöhen. Auch in der Arbeit von Fort [40] wurden „Ziegelpulver-Abfälle“ mit unterschiedlich zusammengesetzten Aktivatorlösungen zu Geopolymeren verarbeitet. Die dabei erzielten Druckfestigkeiten lagen zwischen $\sigma_d = 10 \text{ MPa}$ und $\sigma_d = 43 \text{ MPa}$. Vergleicht man die Werte der hier untersuchten Geopolymer-Sorte aus reinem Ziegelmehl (BS_4) mit den Druckfestigkeiten aus den beiden zuvor erwähnten Arbeiten, so befinden sich diese im Hinblick auf ihre Druckfestigkeiten in einem ähnlich niedrigen Bereich. Die Druckfestigkeiten aller Flugasche enthaltenden Geopolymer-Zusammensetzungen liegen bedeutend darüber.

Die am besten vergleichbaren Ergebnisse wurden durch Zawrah [41] erreicht. Dabei wurden Geopolymere aus „Abfällen gebrannter Tonziegel“ und „gemahlener granulierter Hochofenschlacke“ hergestellt und getestet. So wurden an Geopolymeren aus reinen „Tonziegel-Abfällen“ Druckfestigkeiten von bis zu $\sigma_d = 15 \text{ MPa}$ erzielt und in Mischungen mit 60 Gew. % „gemahlener granulierter Hochofenschlacke“ wurden nach einer Aushärtezeit von 90 Tagen Druckfestigkeiten von bis zu $\sigma_d = 83 \text{ MPa}$ erzielt. In der hier vorliegenden Arbeit werden bei der aus reinem Ziegelmehl hergestellten Geopolymer-Charge BS_4 Druckfestigkeiten von 24 MPa erreicht und bei der Geopolymer-Charge BS_1 mit 66 Gew. % Flugasche stellt sich bereits nach einer Aushärtezeit von 48 Stunden eine Druckfestigkeit von $\sigma_d = 87 \text{ MPa}$ ein.

Ähnliche Untersuchungen wurden auch für Geopolymere aus Betonreststoffen durchgeführt, so werden gemäß Lampris [42] für Geopolymere aus Betonabfall mit 20 Gew. % Metakaolin Druckfestigkeiten von $\sigma_d = 33 \text{ MPa}$ erreicht. Vásquez [43] ermittelte mit einer Mischung aus Betonabfällen und 10 Gew. % Metakaolin Druckfestigkeiten von 46 MPa. In der hier vorliegenden Arbeit konnten mit der Geopolymer-Charge CR_4 aus reinem Betonbauschutt ähnliche Druckfestigkeiten erzielt werden. Robayo-Salazar [44], Zaharaki [45] und Komnitsas [46] erreichten mit Geopolymeren, die aus reinen Betonabfällen hergestellt wurden, verhältnismäßig niedrige Druckfestigkeiten von $\sigma_d = 7 \text{ MPa}$, $\sigma_d = 8 \text{ MPa}$ bzw. $\sigma_d = 13 \text{ MPa}$. Erst durch die Zugabe von 30 Gew. % Portlandzement gelang es Robayo-Salazar [44] mit $\sigma_d = 34 \text{ MPa}$ vergleichbare Druckfestigkeiten zu erzielen, wie bei der hier vorgestellte, Proben-Charge CR_4. Alle in dieser Arbeit vorgestellten Geopolymere,



» **Figure 4:** Mean values for the apparent densities of different geopolymer types as a function of the waste material content in wt%
» **Abbildung 4:** Mittelwerte der Rohdichten verschiedener Geopolymer-Sorten in Abhängigkeit ihres Reststoff-Anteils in Gew. %

polymer batch FA_100. Geopolymer batch CR_1 exhibits an apparent density of $\rho_b = 1.75 \text{ gcm}^{-3}$ and thermal conductivity of $\lambda_{10,\text{dr.}} = 0.439 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Geopolymer batch CR_2 exhibits, with $\rho_b = 1.80 \text{ gcm}^{-3}$, the highest apparent density of the concrete rubble batches with a thermal conductivity of $\lambda_{10,\text{dr.}} = 0.526 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. If the content of concrete rubble is increased further, the apparent density remains on a constant saturation level. At the same time, the thermal conductivity increased constantly up to geopolymer batch CR_3 before falling slightly for geopolymer batch CR_4 consisting of pure concrete rubble. Here, geopolymer batch CR_3 with an apparent density of $\rho_b = 1.79 \text{ gcm}^{-3}$ achieves the highest thermal conductivity of $\lambda_{10,\text{dr.}} = 0.608 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ measured in this research. For batch CR_4, a somewhat lower thermal conductivity of $\lambda_{10,\text{dr.}} = 0.558 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ is registered at the same apparent density.

From the analysis, it is concluded that the substitution of fly ash with brick flour in the geopolymer lowers the apparent density and the associated thermal conductivity while the substitution of fly ash with concrete rubble results in the opposite effect.

(A second article in ZI 02/2023 will explore the influence of brick flour or concrete rubble on the setting behaviour of fly-ash-based geopolymers.)

Literatur

- [1] Hohmann, M.: Produktion von Zement nach den wichtigsten Ländern weltweit im Jahr 2020. Statista, 2021, <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/153695/umfrage/produktion-von-zement-nach-laendern/> [Zugriff am: 24.06.2021].
- [2] Achterbosch, M.; Bräutigam, K.-R.: Herstellung von Zementklinker Verfahrensbeschreibung und Analysen zum Einsatz von Sekundärbrennstoffen (2000).
- [3] Benhalal, E.; Zahedi, G.; Shamsaei, E.; Bahadori, A.: Global strategies and potentials to curb CO₂ emissions in cement industry. In: Journal of Cleaner Production (2013), Heft 51, S. 142-161. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.10.049>.
- [4] Turner, L.K.; Collins, F.G.: Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions: A comparison between geopolymer and OPC cement concrete. In: Construction and Building Materials 43 (2013), S. 125-130. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.023>.
- [5] Deutsche Emissionshandelsstelle (DEHSt) im Umweltbundesamt: Treibhausgasemissionen 2019 – Emissionshandelspflichtige stationäre Anlagen und Luftverkehr in Deutschland (VET-Bericht 2019) (2020).
- [6] Robayo-Salazar, R.A.; Valencia-Saavedra, W.; Mejia de Gutiérrez, R.: Construction and Demolition Waste (CDW) Recycling—As Both Binder and Aggregates—In Alkali-Activated Materials: A Novel Re-Use Concept. In: Sustainability 12 (2020), Heft 14, S. 5775. <https://doi.org/10.3390/su12145775>.
- [7] Statistisches Bundesamt: Abfallbilanz (Abfallaufkommen/-verbleib, Abfallintensität, Abfallaufkommen nach Wirtschaftszweigen) - 2018.
- [8] Wu, Y.; Lu, B.; Bai, T.; Wang, H.; Du, F.; Zhang, Y.; Cai, L.; Jiang, C.; Wang, W.: Geopolymer, green alkali activated cementitious material: Synthesis, applications and challenges. In: Construction and Building Materials 224 (2019), S. 930-949. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.07.112>.
- [9] Weil, M.; Buchwald, A.; Dombrowski-Daube, K.: How to Assess the Environmental Sustainability of Geopolymers? A Life Cycle Perspective. In: Advances in Science and Technology 69 (2010), S. 186-191. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.69.186>.
- [10] Davidovits, J.: Geopolymers – Inorganic polymeric new materials. In: Journal of Thermal Analysis (1991), Heft 37, S. 1633-1656.
- [11] Davidovits, J.: Geopolymer – Chemistry and applications. Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France, 2020.
- [12] Izquierdo, M.; Querol, X.; Davidovits, J.; Antenucci, D.; Nugteren, H.; Fernández-Pereira, C.: Coal fly ash-slag-based geopolymers: microstructure and metal leaching. In: Journal of hazardous materials, Vol. 166 (2009), Iss. 1, pp. 561-566. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.063>.
- [13] Mo, B.-h.; Zhu, H.; Cui, X.-m.; He, Y.; Gong, S.-y.: Effect of curing temperature on geopolimerization of metakaolin-based geopolymers. In: Applied Clay Science 99 (2014), S. 144-148. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.024>.

die aus Mischungen aus Betonbauschutt und Flugasche zusammengesetzt sind, erreichen um den Faktor 3 höhere Druckfestigkeiten als die aus der Literatur bekannten Geopolymer-Mischungen.

3.2 Wärmeleitfähigkeit und Rohdichte

» Abbildung 3 zeigt die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeiten $\lambda_{10,\text{tr.}}$ und » Abbildung 4 die zugehörigen Rohdichten ρ_{roh} in graphischer Form. Die aus reiner Flugasche bestehende Geopolymer-Charge FA_100 weist mit $\rho_{\text{roh}} = 1,69 \text{ gcm}^{-3}$ die höchste Rohdichte auf, bei einer mittleren Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{10,\text{tr.}} = 0,354 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Die Geopolymer-Charge BS_1, bei der 33 Gew. % Flugasche durch Ziegelmehl substituiert wurden, weist mit $\rho_{\text{roh}} = 1,66 \text{ gcm}^{-3}$ eine geringere Rohdichte auf, zeigt jedoch mit $\lambda_{10,\text{tr.}} = 0,409 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ eine höhere Wärmeleitfähigkeit als das Geopolymer der Charge FA_100.

Bei den Geopolymer-Chargen, bei denen eine weitere Substitution von Flugasche durch Ziegelmehl erfolgte (BS_2, BS_3 und BS_4), wird eine kontinuierliche Verringerung der Rohdichte festgestellt, ausgehend von $\rho_{\text{roh}} = 1,59 \text{ gcm}^{-3}$ für Charge BS_2, über $\rho_{\text{roh}} = 1,55 \text{ gcm}^{-3}$ für Charge BS_3 bis hin zu $\rho_{\text{roh}} = 1,49 \text{ gcm}^{-3}$ für Charge BS_4. Entsprechend der abnehmenden Rohdichte der Geopolymer-Chargen durch zunehmende Substitution der Flugasche durch Ziegelmehl erfolgt eine proportionale Abnahme der zugehörigen Wärmeleitfähigkeiten $\lambda_{10,\text{tr.}}$. Dabei zeigt die Geopolymer-Charge BS_2 mit einer Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{10,\text{tr.}} = 0,356 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ eine geringfügig über der Geopolymer-Charge FA_100 liegende Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{10,\text{tr.}}$. Die Geopolymer-Charge BS_3 verfügt über eine niedrigere Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{10,\text{tr.}} = 0,321 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ und die Geopolymer-Charge BS_4 weist mit $\lambda_{10,\text{tr.}} = 0,293 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ die niedrigste Wärmeleitfähigkeit der in dieser Arbeit untersuchten Zusammensetzungen auf.

Werden Flugasche-Anteile anstatt durch Ziegelmehl, durch zunehmende Anteile von Betonbauschutt substituiert, so steigt die Rohdichte und die Wärmeleitfähigkeit im Vergleich zur Geopolymer-Charge FA_100 zunächst deutlich an. Die Geopolymer-Charge CR_1 weist eine Rohdichte von $\rho_{\text{roh}} = 1,75 \text{ gcm}^{-3}$ und eine Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{10,\text{tr.}} = 0,439 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ auf. Die Geopolymer-Charge CR_2 zeigt mit $\rho_{\text{roh}} = 1,80 \text{ gcm}^{-3}$ die höchste Rohdichte der Betonbauschutt-Chargen bei einer Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{10,\text{tr.}} = 0,526 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Wird der Anteil des Betonbauschutts weiter erhöht, bleibt die Rohdichte auf einem gleichbleibenden Sättigungsniveau. Gleichzeitig steigt die Wärmeleitfähigkeit bis zur Geopolymer-Charge CR_3 konstant an, um bei der aus reinem Betonbauschutt bestehenden Geopolymer-Charge CR_4 leicht abzufallen. Dabei erreicht die Geopolymer-Charge CR_3 bei einer Rohdichte von $\rho_{\text{roh}} = 1,79 \text{ gcm}^{-3}$ die höchste in dieser Arbeit gemessene Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{10,\text{tr.}} = 0,608 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Die Charge CR_4 verzeichnet eine etwas niedrigere Wärmeleitfähigkeit von $\lambda_{10,\text{tr.}} = 0,558 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ bei derselben Rohdichte.

Aus der Untersuchung geht u. a. hervor, dass die Substitution von Flugasche durch Ziegelmehl im Geopolymer die Rohdichte und die damit verbundene Wärmeleitfähigkeit herabsetzt, während die Substitution von Flugasche durch Betonbauschutt den gegenteiligen Effekt zur Folge hat.

(Ein zweiter Artikel in der ZI 02/2023 wird sich mit dem Einfluss von Ziegelmehl oder Betonbauschutt auf das Abbindeverhalten von Flugasche-Geopolymeren befassen.)

- [14] Silva, P. de; Sagoe-Crenstil, K.; Sirivivatnanon, V.: Kinetics of geopolymerization: Role of Al₂O₃ and SiO₂. In: Cement and Concrete Research 37 (2007), Heft 4, S. 512-518. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.01.003>.
- [15] Provis, J.L.; van Deventer, J.S.J.: Geopolymerisation kinetics. 1. In situ energy-dispersive X-ray diffractometry. In: Chemical Engineering Science 62 (2007), Heft 9, S. 2309-2317. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.027>.
- [16] Provis, J.L.; Lukey, G.C.; van Deventer, J.S.J.: Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. In: Chemistry of Materials 17 (2005), Heft 12, S. 3075-3085. <https://doi.org/10.1021/cm050230i>.
- [17] Telle, R.; Salmang, H.; Scholze, H. (Hrsg.): Keramik – Mit 132 Tabellen. Springer, Berlin, 2007.
- [18] Loewenstein, W.; Lowenstein, M.: The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. In: American Mineralogist (1954), Heft 39, S. 92-96.
- [19] Bernal, S.A.; Provis, J.L.; Walkley, B.; San Nicolas, R.; Gehman, J.D.; Brice, D.G.; Kilcullen, A.R.; Duxson, P.; van Deventer, J.S.J.: Gel nanostructure in alkali-activated binders based on slag and fly ash, and effects of accelerated carbonation. In: Cement and Concrete Research 53 (2013), Heft 1, S. 127-144. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.007>.
- [20] Duxson, P.; Provis, J.L.; Lukey, G.C.; Separovic, F.; van Deventer, J.S.J.: 29Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels. In: Langmuir, Vol. 21 (2005), Iss. 7, pp. 3028-3036. <https://doi.org/10.1021/la047336x>.
- [21] Rowles, M.R.; Hanna, J.V.; Pike, K.J.; Smith, M.E.; O'Connor, B.H.: 29Si, 27Al, 1H and 23Na MAS NMR Study of the Bonding Character in Aluminosilicate Inorganic Polymers. In: Applied Magnetic Resonance 32 (2007), Heft 4, S. 663-689. <https://doi.org/10.1007/s00723-007-0043-y>.
- [22] Barbosa, V.F.F.; MacKenzie, K.J.D.; Thaumaturgo, C.: Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. In: International Journal of Inorganic Materials, Vol. 2 (2000), Iss. 4, pp. 309-317. [https://doi.org/10.1016/s1466-6049\(00\)00041-6](https://doi.org/10.1016/s1466-6049(00)00041-6).
- [23] Ruiz-Santaquiteria, C.; Skibsted, J.; Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.: Alkaline solution/binder ratio as a determining factor in the alkaline activation of aluminosilicates. In: Cement and Concrete Research, Vol. 42 (2012), Iss. 9, pp. 1242-1251. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.05.019>.
- [24] Provis, J.L.; van Deventer, J.S.J. (eds.): Alkali Activated Materials – State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM, RILEM State-of-the-Art Reportsvolume 13, Springer, Dordrecht, 2014.
- [25] Provis, J.L.; Lukey, G.C.; van Deventer, J.S.J.: Do Geopolymers Actually Contain Nanocrystalline Zeolites? A Reexamination of Existing Results. In: Chemistry of Materials 17 (2005), Heft 12, S. 3075-3085. <https://doi.org/10.1021/cm050230i>.
- [26] Shi, C.; Roy, D.; Krivenko, P.: Alkali-Activated Cements and Concretes. CRC Press, 2003.
- [27] Provis, J.L.; van Deventer, J.S.J.: Alkali Activated Materials – State-of-the-Art Report, RILEM TC 224-AAM, SpringerLink Bücher no. 13, Springer, Dordrecht, 2014.
- [28] Richardson, I.G.; Brough, A.R.; Groves, G.W.; Dobson, C.M.: The characterization of hardened alkali-activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase. In: Cement and Concrete Research 24 (1994), Heft 5, S. 813-829. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90002-7](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90002-7).
- [29] Myers, R.J.; Bernal, S.A.; San Nicolas, R.; Provis, J.L.: Generalized structural description of calcium-sodium aluminosilicate hydrate gels: the cross-linked substituted tobermorite model. In: Langmuir, Vol. 29 (2013), Iss. 17, pp. 5294-5306. <https://doi.org/10.1021/la4000473>.
- [30] Garcia-Lodeiro, I.; Palomo, A.; Fernández-Jiménez, A.; Macphee, D.E.: Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O–CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O. In: Cement and Concrete Research, Vol. 41 (2011), Iss. 9, pp. 923-931. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.05.006>.
- [31] Hong, S.-Y.; Glasser, F.P.: Alkali sorption by CSH and CASH gels: Part II. Role of alumina // Alkali sorption by C-S-H and C-A-S-H gels, Heft 32., 2002.
- [32] Provis, J.L.: Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? In: Materials and Structures 47 (2014), 1-2, S. 11-25. <https://doi.org/10.1617/s11527-013-0211-5>.
- [33] Provis, J.L.; Palomo, A.; Shi, C.: Advances in understanding alkali-activated materials. In: Cement and Concrete Research 78 (2015), S. 110-125. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.013>.
- [34] Bernal, S.A.; Rodríguez, E.D.; Mejía de Gutiérrez, R.; Gordillo, M.; Provis, J.L.: Mechanical and thermal characterisation of geopolymers based on silicate-
- activated metakaolin/slag blends. In: Journal of Materials Science 46 (2011), Heft 16, S. 5477-5486. <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5490-z>.
- [35] Ismail, I.; Bernal, S.A.; Provis, J.L.; San Nicolas, R.; Hamdan, S.; van Deventer, J.S.J.: Modification of phase evolution in alkali-activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash. In: Cement and Concrete Composites 45 (2014), Heft 12, S. 125-135. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2013.09.006>.
- [36] Kränzlein, E.; Pöllmann, H.; Krcmar, W.: Metal powders as foaming agents in fly ash based geopolymer synthesis and their impact on the structure depending on the Na / Al ratio. In: Cement and Concrete Composites 90 (2018), S. 161-168. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.02.009>.
- [37] Bernal, S.A.; Bejarano, J.; Garzón, C.; Mejía de Gutiérrez, R.; Delvasto, S.; Rodríguez, E.D.: Performance of refractory aluminosilicate particle/fiber-reinforced geopolymer composites. In: Composites Part B: Engineering 43 (2012), Heft 4, S. 1919-1928. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.02.027>.
- [38] Gharzouni, A.; Sobrados, I.; Joussein, E.; Baklouti, S.; Rossignol, S.: Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials. In: Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 511 (2016), S. 212-221. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.089>.
- [39] Reig, L.; Tashima, M.M.; Borrachero, M.V.; Monzó, J.; Cheeseman, C.R.; Payá, J.: Properties and microstructure of alkali-activated red clay brick waste. In: Construction and Building Materials 43 (2013), S. 98-106. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.01.031>.
- [40] Fort, J.; Vejmelková, E.; Konáková, D.; Albllová, N.; Cárová, M.; Keppert, M.; Rovnáková, P.; Černý, R.: Application of waste brick powder in alkali activated aluminosilicates: Functional and environmental aspects. In: Journal of Cleaner Production 194 (2018), S. 714-725. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.181>.
- [41] Zawrah, M.F.; Gado, R.A.; Feltin, N.; Ducourtieux, S.; Devoille, L.: Recycling and utilization assessment of waste fired clay bricks (Grog) with granulated blast-furnace slag for geopolymer production. In: Process Safety and Environmental Protection 103 (2016), S. 237-251. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.08.001>.
- [42] Lampiris, C.; Lupo, R.; Cheeseman, C.R.: Geopolymerisation of silt generated from construction and demolition waste washing plants. In: Waste management (New York, N.Y.), Vol. 29 (2009), Iss. 1, pp. 368-373. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.04.007>.
- [43] Vásquez, A.; Cárdenas, V.; Robayo, R.A.; Gutiérrez, R.M. de: Geopolymer based on concrete demolition waste. In: Advanced Powder Technology 27 (2016), Heft 4, S. 1173-1179. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.03.029>.
- [44] Robayo-Salazar, R.A.; Rivera, J.F.; Mejía de Gutiérrez, R.: Alkali-activated building materials made with recycled construction and demolition wastes. In: Construction and Building Materials 149 (2017), S. 130-138. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.122>.
- [45] Zaharaki, D.; Galetakis, M.; Komnitsas, K.: Valorization of construction and demolition (C&D) and industrial wastes through alkali activation. In: Construction and Building Materials 121 (2016), S. 686-693. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.051>.
- [46] Komnitsas, K.; Zaharaki, D.; Vlachou, A.; Bartas, G.; Galetakis, M.: Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers. In: Advanced Powder Technology 26 (2015), Heft 2, S. 368-376. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2014.11.012>.