

<sup>1,3</sup>M. Eng. Felix Kugler, <sup>1</sup>Prof. Dr. Wolfgang Krcmar, <sup>2,3</sup>Prof. Dr. Ulrich Teipel

# Influence of brick flour or concrete rubble on the setting behaviour of fly-ash-based geopolymers

## Einfluss von Ziegelmehl oder Betonbauschutt auf das Abbindeverhalten von Flugasche-Geopolymeren

### Abstract

In the presented work, the influence of increasing brick flour and concrete rubble additions on the setting behaviour and material properties of fly ash-based geopolymers is investigated. The geopolymers produced are tested for their compressive strengths, bulk densities and thermal conductivities, among other things. In order to be able to put the material-technical parameters in a meaningful relation to the setting behaviour and the structures that form, both the starting materials and the resulting binders are examined by means of infrared spectroscopy, X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy. The investigations showed that both broken bricks and concrete rubble are well suited as matrix-forming raw materials for geopolymer production. At the same time, different material properties could be determined and attributed to different setting and strength-forming mechanisms. (The influence of brick flour or concrete rubble on the mechanical properties of fly ash geopolymers was analysed in a first article in ZI 01/2023.)

### 3.2. Structural analyses

#### 3.2.1. IR Spectroscopy

IR spectroscopy is a standard analysis method used to make the structures of geopolymers visible [1]. To this end, the IR spectra of the starting materials fly ash, brick flour and concrete rubble (» **Figure 5**) were captured and compared with the IR spectra of the geopolymers batches produced from them (» **Figures 6 and 7**). The IR spectrum of the fly ash shows transmission bands at wave numbers 3120, 1016, 776 und 447  $\text{cm}^{-1}$ . The peaks at 1016 and 447  $\text{cm}^{-1}$  are the main bands of the Si-O- and Al-O bonds, as shown similarly by Bohra [2]. In the unreacted fly ash, the asymmetrical oscillation bands at 1016  $\text{cm}^{-1}$  and the symmetrical oscillation bands at 776  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to the presence of quartz. The signal between 560 and 550  $\text{cm}^{-1}$  indicates octahedral aluminium of the mulite [3]. The IR spectrum of the brick flour shows transmission bands at 1454, 1012, 777, 693, 569 and 448  $\text{cm}^{-1}$ . Here, too, the main bands are established at similar wave numbers as the fly ash used, namely at 1012 and 448  $\text{cm}^{-1}$ . Here, too, these are the Si-O and Al-O bonds [4].

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

<sup>2</sup>Nuremberg 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/>

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

### Abstract

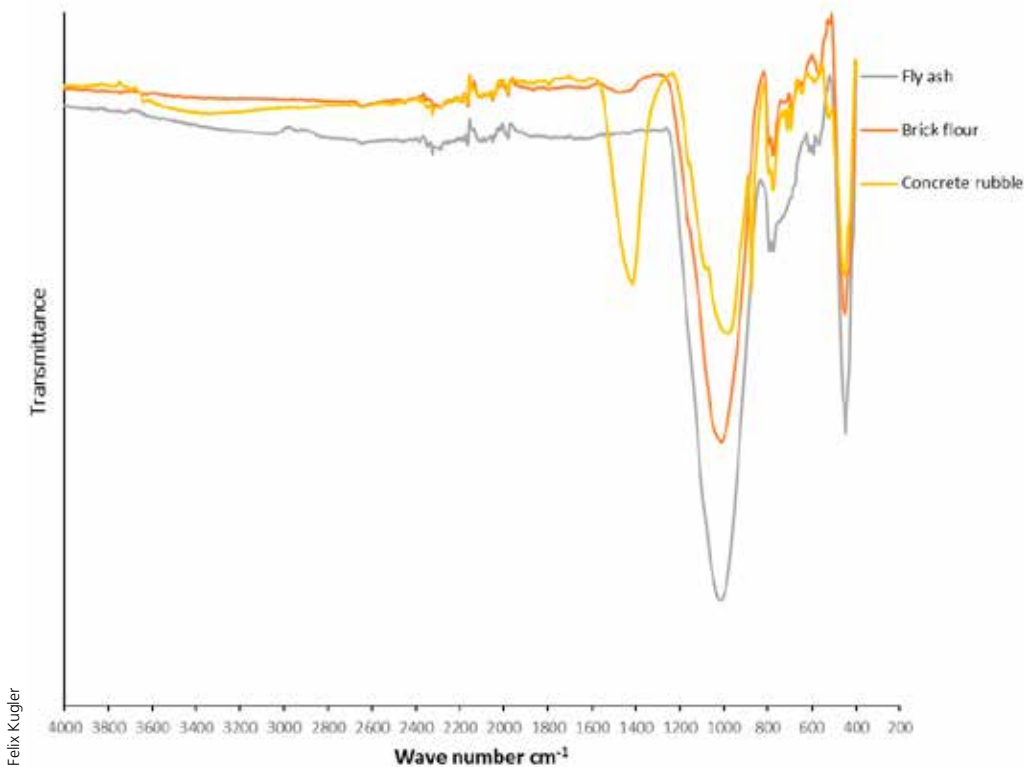
In der vorgestellten Arbeit wird untersucht, welchen Einfluss steigende Ziegelbruch- und Betonbauschutt-Zugaben auf das Abbindeverhalten und die werkstofftechnischen Eigenschaften flugaschebasierter Geopolymere ausüben. Die hergestellten Geopolymere werden u. a. auf ihre Druckfestigkeiten, Rohdichten und Wärmeleitfähigkeiten geprüft. Um die werkstofftechnischen Kenngrößen in einen sinnvollen Bezug zum Abbindeverhalten und den 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 Abbinde-mechanismen und festigkeitsbildende Mechanismen zurückgeführt werden. (Der Einfluss von Ziegelmehl oder Betonbauschutt auf die mechanischen Eigenschaften von Flugasche-Geopolymeren wurde in einem ersten Artikel in der ZI 01/2023 analysiert.)

### 3.2. Strukturanalysen

#### 3.2.1 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektroskopie ist eine übliche Untersuchungsmethode, die dazu dient, die Strukturen von Geopolymeren sichtbar zu machen [1]. Dazu wurden zunächst die IR-Spektren der Ausgangsstoffe Flugasche, Ziegelmehl und Betonbauschutt (» **Abbildung 5**) aufgenommen und mit den IR-Spektren der daraus hergestellten Geopolymer-Chargen verglichen (» **Abbildungen 6 und 7**). Das IR-Spektrum der Flugasche zeigt Transmissionsbanden bei den Wellenzahlen 3120, 1016, 776 und 447  $\text{cm}^{-1}$ . Bei den Peaks bei 1016 und 447  $\text{cm}^{-1}$  handelt es sich um die Hauptbanden der Si-O- und Al-O-Bindungen, wie es ähnlich von Bohra [2] auch bereits gezeigt wurde. In der unreaktierten Flugasche werden die asymmetrischen Schwingungsbanden bei 1016  $\text{cm}^{-1}$  und die symmetrischen Schwingungsbanden bei 776  $\text{cm}^{-1}$  der Anwesenheit von Quarz zugeschrieben. Das Signal zwischen 560 und 550  $\text{cm}^{-1}$  weist auf oktaedrisch koordiniertes Aluminium des Mullits hin [3]. Das IR-Spektrum des Ziegelmehls zeigt Transmissionsbanden bei 1454, 1012, 777, 693, 569 und 448  $\text{cm}^{-1}$ . Auch hier werden die Hauptbanden bei ähnlichen Wellenzahlen wie bei der verwendeten Flugasche festgestellt, nämlich bei 1012 und 448  $\text{cm}^{-1}$ . Auch hier handelt es sich um die Si-O- und Al-O-Bindungen [4].

Das IR-Spektrum des Betonbauschutts zeigt Transmissionsbanden bei den Wellenzahlen 3340, 1415, 987, 874, 777, 712 und 448  $\text{cm}^{-1}$ . Auch hier liegen die Hauptbanden der Si-O- und



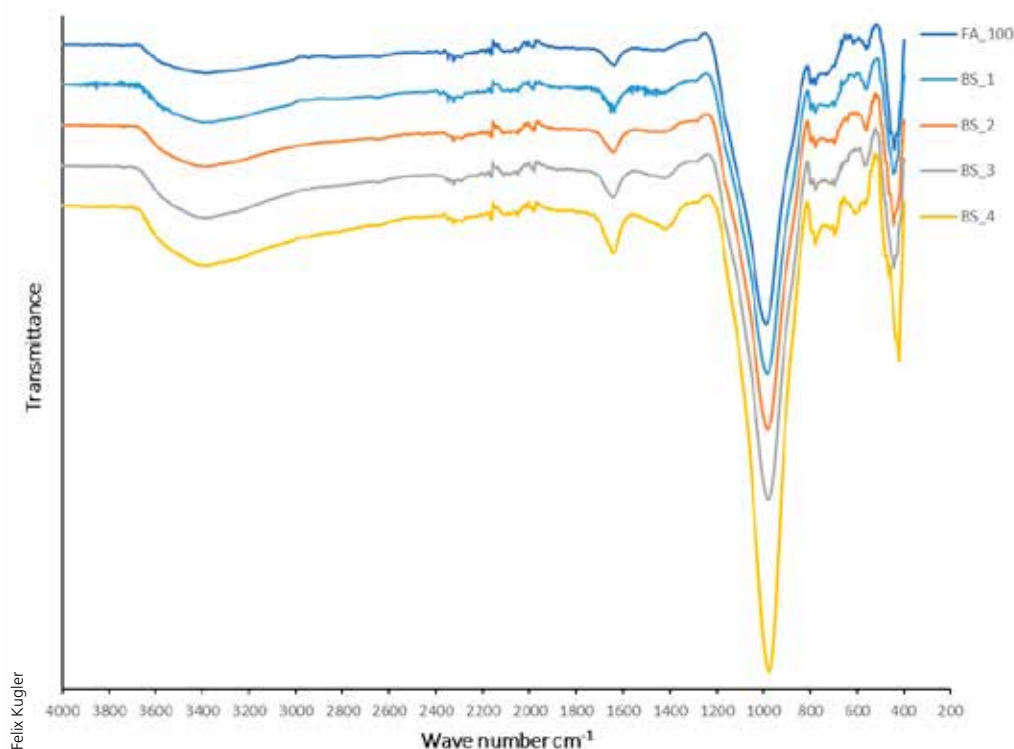
» **Figure 5:** Infrared transmission spectrum of the input materials fly ash, brick flour and concrete rubble  
 » **Abbildung 5:** Infrarot-Transmissionsspektrum der Einsatzstoffe Flugasche, Ziegelmehl und Betonbauschutt

The IR spectrum of the concrete rubble shows transmission bands at the wave numbers 3340, 1415, 987, 874, 777, 712 and 448  $\text{cm}^{-1}$ . Here, too, the main bands of the Si-O and Al-O bonds are in a similar range as in the fly ash used and the brick flour, at around 987 and 448  $\text{cm}^{-1}$ , as also described by Frost and Horgnies [5, 6]. In addition, the spectrum of the concrete rubble, has a main band at 1415  $\text{cm}^{-1}$ , which agrees with the asymmetrical oscillation bands of the O-C-O bonds of the calcium carbonates [7–10].

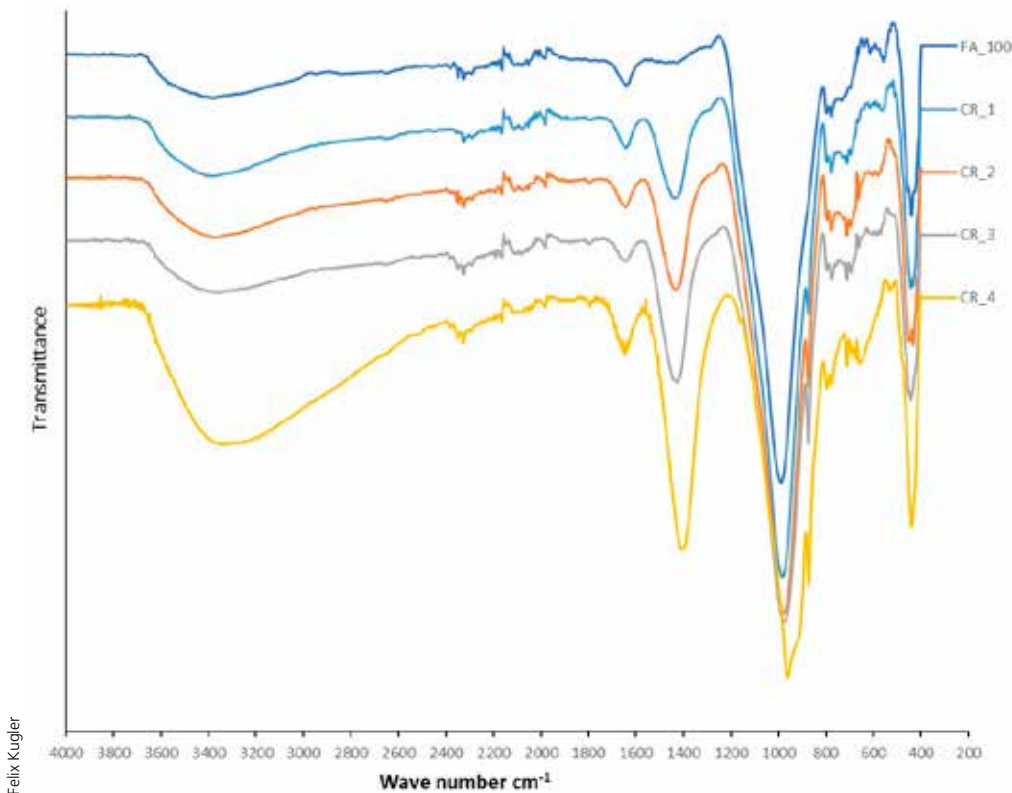
The IR spectra of the brick flour-fly ash geopolymers are shown in » **Figure 6**. The most important transmission bands are located at the wave numbers 3380, 980 and 440  $\text{cm}^{-1}$ . The

Al-O-Bindungen in einem ähnlichen Bereich wie bei der verwendeten Flugasche und dem Ziegelmehl, bei ca. 987 und 448  $\text{cm}^{-1}$ , wie auch durch Frost und Horgnies [5, 6] beschrieben. Zusätzlich weist das Spektrum des Betonbauschutts eine Hauptbande bei 1415  $\text{cm}^{-1}$  auf, die mit den asymmetrischen Schwingungsbanden der O-C-O-Bindungen der Kalziumcarbonate übereinstimmen [7–10].

Die IR-Spektren der untersuchten Ziegelmehl-Flugasche-Geopolymere sind in » **Abbildung 6** dargestellt. Die wichtigsten Transmissionsbanden sind bei den Wellenzahlen 3380, 980 und 440  $\text{cm}^{-1}$  verortet. Die IR-Spektren der untersuchten



» **Figure 6:** Infrared transmission spectrum of the prepared geopolymer batches FA\_100, BS\_1, BS\_2, BS\_3 and BS\_4  
 » **Abbildung 6:** Infrarot-Transmissionsspektrum der hergestellten Geopolymer-Chargen FA\_100, BS\_1, BS\_2, BS\_3 und BS\_4



» **Figure 7:** Infrared transmission spectrum of the geopolymer batches FA\_100, CR\_1, CR\_2, CR\_3 and CR\_4

» **Abbildung 7:** Infrarot-Transmissionsspektrum der hergestellten Geopolymer-Chargen FA\_100, CR\_1, CR\_2, CR\_3 und CR\_4

IR spectra of the concrete rubble-fly ash geopolymers tested are shown in » **Figure 7**. In this case, the most important transmission bands are located at 3380, 1429, 977 and 449  $\text{cm}^{-1}$ .

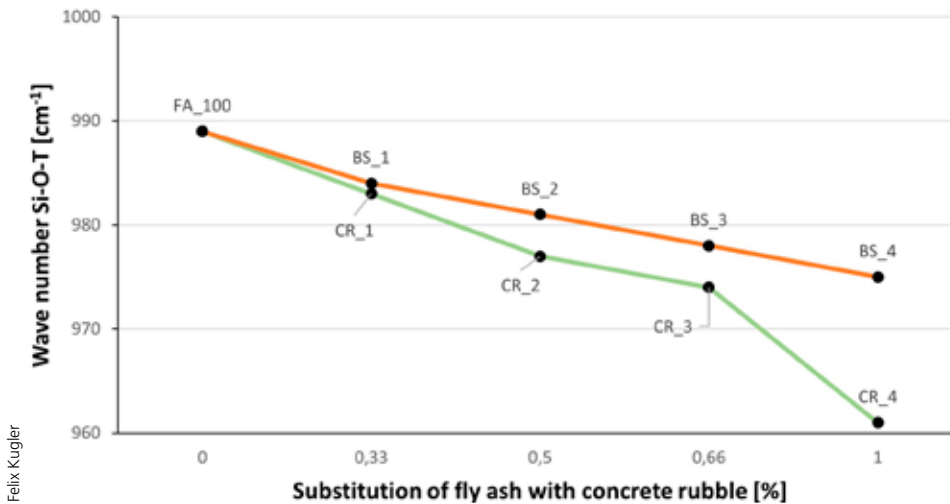
The wide transmission band at 3400  $\text{cm}^{-1}$ , which is detected in all geopolymer systems, can be attributed to the O-H groups of the silanols and the hydrogen bridges between adherent water molecules and the silanols. Also detected in all geopolymer systems is the band at around 1650  $\text{cm}^{-1}$ , which is characteristic for water molecules, as bonded to the inorganic geopolymer matrix. Accordingly, these transmission bands that are not present in the starting materials indicate newly formed silanol groups and water molecules integrated in the geopolymers and can be regarded as indicators of the geopolymerization that has taken place [11–13].

A particularly important band in respect of the geopolymerization of fly ash is that at 1016  $\text{cm}^{-1}$ , which the IR spectrum of the brick flour shows at 1012  $\text{cm}^{-1}$  and that of the concrete rubble at 987  $\text{cm}^{-1}$ . These are the asymmetrical oscillation bands of the Si-O-Si and Si-O-Al compounds (abbreviated to Si-O-T, where T can stand for Al or Si). In the literature, it is already known that the intensity of this band is proportional to the reactivity of the starting materials [14]. This pronounced band shifts during the geopolymerization of fly ash to lower wave numbers, exactly as the IR spectra investigated here also reflect. This peak shift shows clearly that a reaction has taken place from which a structural change of the material results. The big shift to lower wave numbers can be explained with the exchange of  $\text{SiO}_4$  tetrahedra with  $\text{AlO}_4$  tetrahedra in the forming geopolymer network. As a result, the chemical environment of the Si-O bonds changes [15, 2]. If the shift is bigger, it can be assumed that more  $\text{AlO}_4$  tetrahedra are embedded in the  $\text{SiO}_4$  basic structure than observed in similar analyses of zeolites [16–19]. This behaviour is explained based on the force constant, which is higher in Si-O than in Al-O bonds. A lower force constant leads correspondingly to lower wave numbers [20]. » **Figure 8** shows the bands location of the

Betonbauschutt-Flugasche-Geopolymere sind in » **Abbildung 7** dargestellt. In diesem Fall sind die wichtigsten Transmissionsbanden bei 3380, 1429, 977 und 449  $\text{cm}^{-1}$  verortet.

Das breite Transmissionsband bei ca. 3400  $\text{cm}^{-1}$ , das in allen Geopolymer-Systemen festgestellt wird, ist den O-H-Gruppen der Silanole und den Wasserstoffbrücken zwischen angelagerten Wassermolekülen und den Silanolen zuzuordnen. Ebenfalls in allen Geopolymer-Systemen nachgewiesen ist die Bande bei ca. 1650  $\text{cm}^{-1}$ , welche charakteristisch für Wassermoleküle ist, die an die anorganische Geopolymer-Matrix gebunden sind. Dementsprechend weisen diese Transmissionsbanden, die in den Ausgangsstoffen nicht vorhanden sind, auf neu gebildete Silanol-Gruppen und in die Geopolymere eingebundene Wassermoleküle hin und können als Indikator für die stattgefundene Geopolymerisation angesehen werden [11–13].

Eine besonders wichtige Bande in Bezug auf die Geopolymerisation von Flugasche ist diejenige um 1016  $\text{cm}^{-1}$ , die das IR-Spektrum des Ziegmehls bei 1012  $\text{cm}^{-1}$  und das des Betonbauschutts bei 987  $\text{cm}^{-1}$  zeigt. Dabei handelt es sich um die asymmetrischen Schwingungsbanden der Si-O-Si- und Si-O-Al-Verbindungen (abgekürzt Si-O-T, wobei T für Al oder Si stehen kann). In der Literatur ist bereits bekannt, dass die Intensität dieser Bande proportional zur Reaktivität der Ausgangsmaterialien ist [14]. Diese ausgeprägte Bande verschiebt sich bei der Geopolymerisation von Flugasche hin zu tieferen Wellenzahlen, genau wie es auch die hier untersuchten IR-Spektren abbilden. Diese Verschiebung (Peak-Shift) zeigt deutlich, dass eine Reaktion stattgefunden hat, aus der eine strukturelle Veränderung des Materials resultiert. Die große Verschiebung hin zu niedrigeren Wellenzahlen ist auf den Austausch von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern durch  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder im sich ausbildenden Geopolymer-Netzwerk zu erklären. Hierdurch ändert sich die chemische Umgebung der Si-O-Bindungen [15, 2]. Wenn die Verschiebung stärker ausfällt, ist davon auszugehen, dass mehr  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder in das  $\text{SiO}_4$ -Grundgerüst eingelagert werden, wie es analog in



» **Figure 8:** Peak shift of the Si-O-T bond oscillations in geopolymer specimens with brick flour and concrete rubble additives

» **Abbildung 8:** Peak-Shift der Si-O-T Bindungsschwingungen in Geopolymerproben mit Ziegelmehl- bzw. Betonbauschutt-Zuschlägen

starting materials fly ash, brick flour and concrete rubble, as well as the peak shift to the increasingly smaller wave numbers of the Si-O-T bond oscillations. The more fly ash substituted with brick flour (BS) or concrete rubble (CR), the more pronounced the peak shift of the Si-O-T bonds to lower wave numbers. This indicates the increasing embedding of  $\text{Al}^{3+}$  into the geopolymer network. That would lead to better cross-linking, and accordingly to increasingly high compressive strengths. As the compressive strength, however, reaches its maximum in the geopolymer batches BS\_1 (33 wt% brick flour) and CR\_2 (50 wt% concrete rubble), at the same time, other effects must play a role.

Untersuchungen von Zeolithen beobachtet wurde [16–19]. Dieses Verhalten wird über die Kraftkonstante erklärt, die in Si-O-Bindungen höher als in Al-O-Bindungen ist. Eine niedrigere Kraftkonstante führt entsprechend zu niedrigeren Wellenzahlen [20]. In » **Abbildung 8** ist die Bandenlage der Ausgangsmaterialien Flugasche, Ziegelmehl und Betonbauschutt sowie der Peak-Shift hin zu immer kleiner werdenden Wellenzahlen der Si-O-T-Bindungsschwingungen, dargestellt. Je mehr Flugasche durch Ziegelmehl (BS) oder Betonbauschutt (CR) substituiert wird, umso stärker ausgeprägt zeigt sich der Peak-Shift der Si-O-T-Bindungen hin zu niedrigeren Wellenzahlen. Dies weist auf

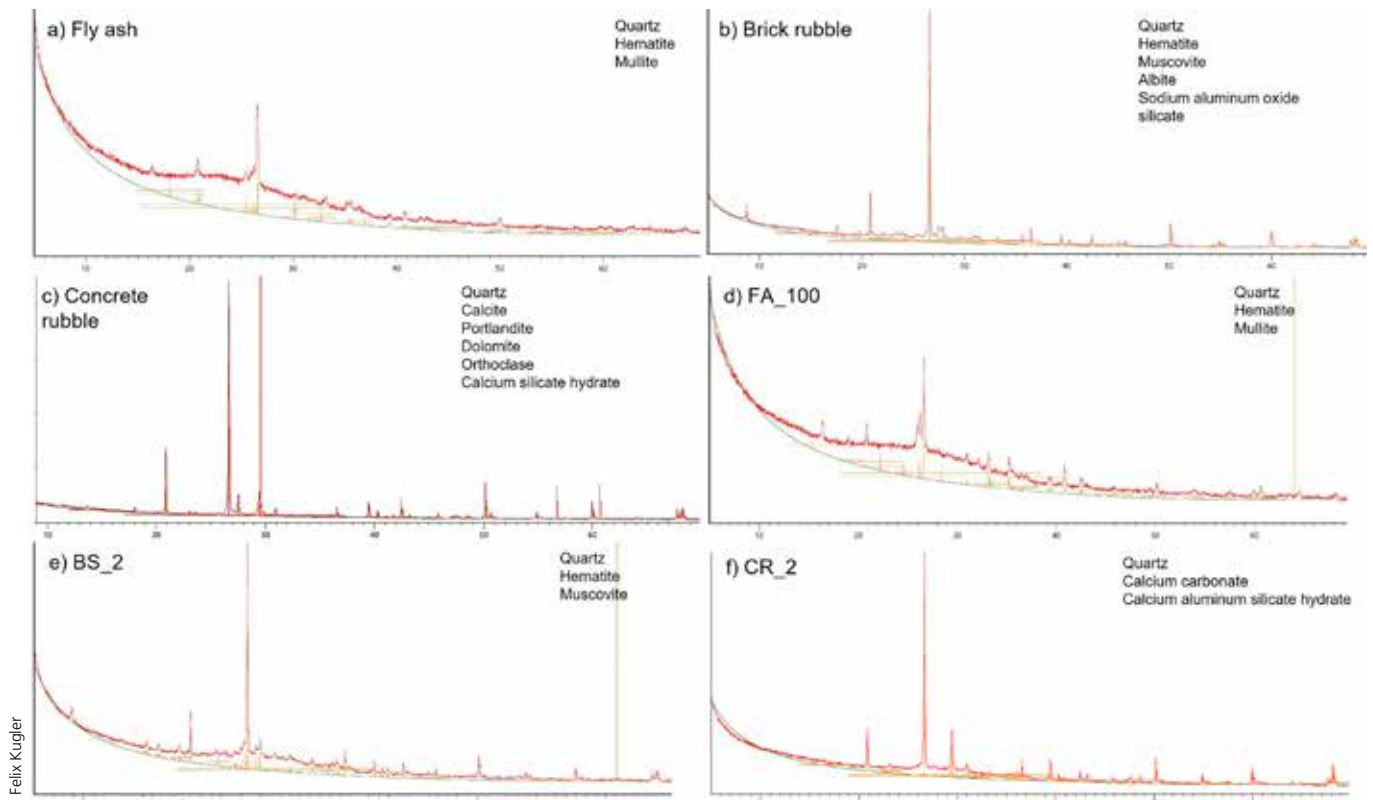
**BONGIOANNI**  
HEAVY CLAY TECHNOLOGY

EXTRUDERS TYPE TECNO



**SOLID  
IDEAS**

Bongioanni works in improving the interaction between human and machine through a technological solution that gets better the performance of the machine and its safety.



» **Figure 9:** X-ray diffractograms of the starting materials Fly Ash a) Brick flour b) and Concrete rubble c) as well as the pure fly ash batch FA\_100 d) and the batches, in which 50 wt% fly ash was substituted with brick flour BS\_2 e) and concrete rubble CR\_2 d), respectively  
 » **Abbildung 9:** Röntgenbeugungsdiffraktogramme der Ausgangsstoffe Flugasche a), Ziegelmehl b) und Betonbauschutt c) sowie der reinen Flugasche-Charge FA\_100 d) und der Chargen, in denen die Flugasche zu jeweils 50 Gew. % durch Ziegelmehl BS\_2 e) und Betonbauschutt CR\_2 d) substituiert wurden

In the case of the substitution of fly ash with increasing brick flour additions in the geopolymer, it can be assumed that the content of crystalline inert phases increases, which without reacting counter the strength development. If we look at the geopolymers consisting of concrete rubble, the peak shift is even clearer. In this case, too, during the setting process, a second effect must take place parallel. As with the increasing addition of concrete rubble, the calcium content of the mixes is also increased, as described under 1. Introduction, the logical conclusion is that in addition a more poorly cross-linked C-A-S-H gel forms. The less the gel is cross-linked, the stronger the peak shift is in the direction of lower wave numbers [21, 22]. This shows that in both cases a second phase initially improves the strength developed, but, once a certain point is exceeded, it reduces the strength. The difference is that it is an inert in the brick flour, whereas the second phase of the concrete rubble continues to react and forms its own strength. This also explains why the compressive strength of the fly ash-concrete rubble geopolymers considerably exceed those of the fly ash-brick flour geopolymers.

The band of the O-C-O bonds of carbonate compounds is found at  $1415\text{ cm}^{-1}$  in the starting materials brick flour and concrete rubble and between  $1450$  and  $1408\text{ cm}^{-1}$  in the hardened geopolymers. In the fly ash, no carbonate compounds can be detected. In the case of geopolymer batches CR\_1 to CR\_4, which contain concrete rubble, calcium carbonates have already been introduced by the starting materials. This is not the case in the pure fly ash geopolymer FA\_100 for the above-mentioned reason and only in certain cases in the fly ash-brick flour geopolymers. In accordance with the literature data, it can be assumed that because of the reaction of excess sodium in the activator solution with carbon dioxide in the ambient atmosphere sodium

die zunehmende Einlagerung von  $\text{Al}^{3+}$  in das Geopolymer-Netzwerk hin. Das würde zu einer besseren Vernetzung und damit immer höheren Druckfestigkeiten führen. Da die Druckfestigkeiten jedoch bei den Geopolymer-Chargen BS\_1 (33 Gew. % Ziegelmehl) und CR\_2 (50 Gew. % Betonbauschutt) ihre Maxima erreichen, müssen gleichzeitig noch weitere Effekte eine Rolle spielen.

Im Fall der Substitution von Flugasche durch steigende Ziegelmehl-Zugaben im Geopolymer kann davon ausgegangen werden, dass auch der Anteil kristalliner inerte Phasen im Geopolymer zunimmt, die, ohne zu reagieren, der Festigkeitsentwicklung entgegenwirken. Betrachtet man die Geopolymere aus Betonbauschutt, fällt der Peakshift noch deutlicher aus. Auch in diesem Fall muss beim Abbindevorgang ein zweiter Effekt parallel stattfinden. Da durch die steigenden Betonbauschutt-Zugaben der Kalziumgehalt der Mischungen erhöht wird, liegt wie unter 1. Einleitung beschrieben nahe, dass sich zusätzlich ein schlechter vernetztes C-A-S-H-Gel ausbildet. Je weniger das Gel vernetzt ist, desto stärker fällt der Peak-Shift in Richtung niedrigerer Wellenzahlen aus [21, 22]. Dies zeigt, dass in beiden Fällen eine zweite Phase zunächst die Festigkeitsentwicklung verbessert und bei Überschreiten eines gewissen Punktes die Festigkeiten mindert. Der Unterschied liegt darin, dass es sich im Ziegelmehl um eine inerte Phase handelt, während die zweite Phase des Betonbauschutts immer noch reagiert und eine eigene Festigkeit ausbildet. Dies erklärt auch, weshalb die Druckfestigkeiten der Flugasche-Betonbauschutt-Geopolymere die der Flugasche-Ziegelmehl-Geopolymere deutlich übersteigen.

Die Bande der O-C-O-Bindungen von Carbonat-Verbindungen tritt in den Ausgangsstoffen Ziegelmehl und Betonbauschutt bei

carbonates form, to which this peak development can be attributed [12, 17].

### 3.2.2. X-ray diffraction analysis

X-ray diffraction analysis (XRD) can be used to establish whether a geopolymerization of the input materials has occurred. During polymerization, a disordered structure is formed in the developing geopolymer matrix in which the atoms are embedded further apart from each other compared to in the input materials [23]. From this results a shift of the X-ray amorphous phase in the direction of higher  $2\theta$  values [24]. Moreover, it is possible to establish how much amorphous phase has formed in the geopolymer batches produced based on qualitative evaluation of an integration of the areas under the X-ray amorphous phases of the respective XRD diagram [38]. In this way, reliable information can be obtained on the increase or decrease in the amorphous phase, without losing signal intensity with the use of a spike material, as in a classical Rietveld analysis. As a result, it is also possible to clarify the mineralogical composition before and after geopolymerization from the same XRD analysis.

In the work described here, both the input materials fly ash, brick flour and concrete rubble (» **Figures 9 a), b) und c)**), and the produced geopolymers were analysed by means of XRD. In the further course of the work, by way of example, the XRD analyses of the FA\_100 geopolymer batch prepared from pure fly ash and the BS\_2 geopolymer batch consisting of a 50:50 mixture of fly ash and brick flour and the CR\_2 charge consisting of a 50:50 mix of fly ash and concrete rubble are considered ( **Figures 9 d), e) und f)**). From the analysis, it can be seen that the X-ray amorphous subsurface of fly ash lies at around  $2\theta = 25^\circ$ , in the case of the brick flour at around  $2\theta = 26^\circ$  and in the case of the concrete rubble at around  $2\theta = 27^\circ$ . From the comparison of the diffractograms of the input materials and the resulting geopolymer batches, it is shown that for all geopolymers the X-ray amorphous range was shifted considerably, from  $2\theta = 25 - 27^\circ$  of the input materials to higher angles between  $2\theta = 28 - 30^\circ$ . This shift indicates that geopolymerization has taken place, as could be expected from the results of the sections 3.1.1 Compressive strength and 3.2.1 IR Spectroscopy.

From the integral evaluation of the areas under the X-ray amorphous regions of the educts and the products, it is shown that the pure fly ash geopolymer FA\_100 has the highest amorphous content. If the waste content of brick flour or concrete rubble is increased, the content of amorphous phase decreases steadily. For the batches containing the brick flour, the suspicion is confirmed that the increased compressive strength of geopolymer batch BS\_1 compared to the geopolymer batch FA\_100 can be attributed to a particle reinforcement as described in 3.1 Compressive strength. In the case of the geopolymer batches containing concrete rubble, at  $2\theta = 29,5^\circ$  the C-S-H phases typical for concrete could be detected [25], which could not be detected either in the fly ash or in the FA\_100 batch. In all geopolymer batches containing concrete rubble, at  $2\theta = 29,5^\circ$  one of the reaction products can be identified that is similar to a weakly ordered C-S-H structure. That shows, that besides the N-A-S-H gel detected between  $2\theta = 28 - 30^\circ$ , at  $2\theta = 29,5^\circ$  a C-A-S-H gel is present as a reaction product, as known for alkali-activated slags from the literature [26–29]. With increasing concrete rubble content, the intensity and width of the structure observed at  $2\theta = 29,5^\circ$  increases, while the X-ray amorphous area at  $2\theta = 28^\circ$  decreases. As a discrete peak attributed to

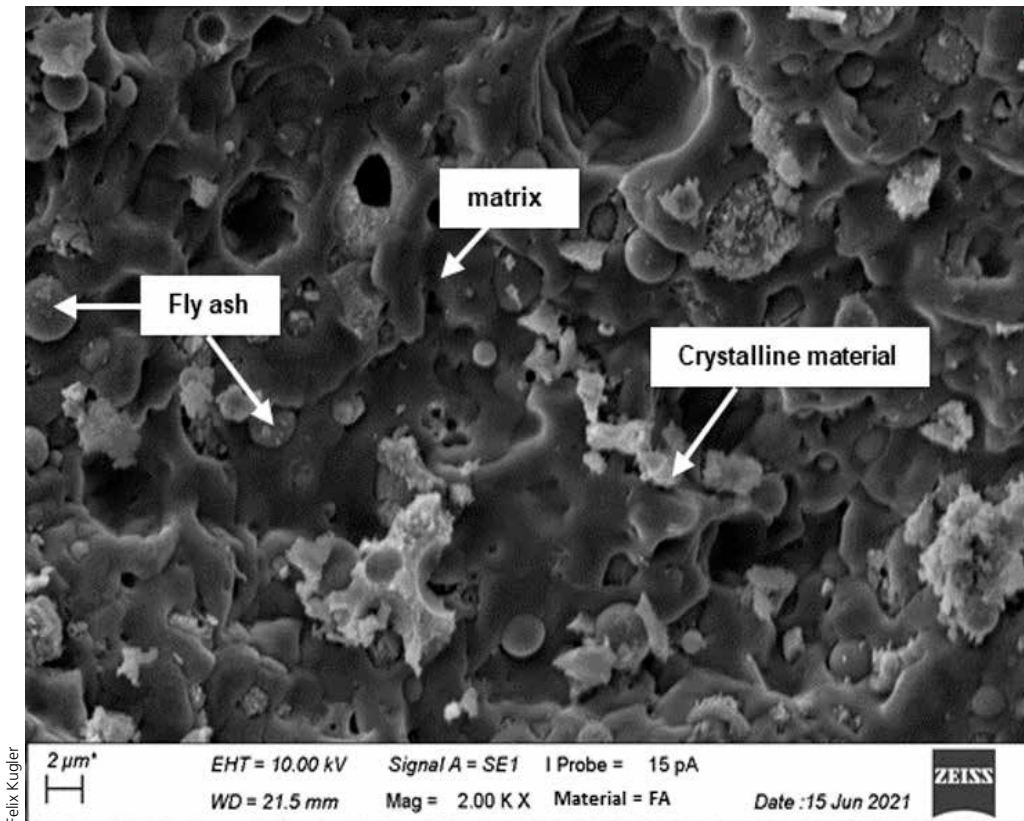
$1415\text{ cm}^{-1}$  auf und in den ausgehärteten Geopolymeren zwischen  $1450$  und  $1408\text{ cm}^{-1}$  auf. In der Flugasche lassen sich keine Carbonat-Verbindungen feststellen. Im Falle der Geopolymer-Chargen CR\_1 bis CR\_4, die Betonbauschutt enthalten, sind bereits durch die Einsatzstoffe Kalziumcarbonate eingebracht worden. Dies ist in dem reinen Flugasche-Geopolymer FA\_100 aus genanntem Grund nicht und in den Flugasche-Ziegelmehl-Geopolymeren nur bedingt der Fall. In Übereinstimmung mit Literaturdaten kann davon ausgegangen werden, dass sich durch Reaktion von überschüssigem Natrium der Aktivatorlösung mit Kohlenstoffdioxid der Umgebungsatmosphäre Natriumcarbonate bilden, auf die diese Peakentwicklung zurückzuführen ist [12, 17].

### 3.2.2 Röntgenbeugungsanalyse

Mit der Durchführung von Röntgenbeugungsanalysen (XRD) kann festgestellt werden, ob eine Geopolymerisation der Einsatzstoffe stattgefunden hat. Bei der Polymerisation entsteht eine ungeordnetere Struktur in der sich ausbildenden Geopolymer-Matrix, in der die Atome im Vergleich zu den Einsatzstoffen weiter voneinander entfernt eingebunden sind [23]. Daraus resultiert eine Verschiebung der röntgenamorphen Phase in Richtung höherer  $2\theta$ -Werte [24]. Des Weiteren lässt sich aufklären, wie viel amorphe Phase sich in den hergestellten Geopolymer-Chargen gebildet hat, indem eine Integration der Flächen unter den röntgenamorphen Phasen des jeweiligen XRD-Diagramms qualitativ ausgewertet wird [38]. Auf diese Weise kann eine verlässliche Aussage über die Zu- oder Abnahme der amorphen Phase getroffen werden, ohne wie bei einer klassischen Rietveld-Analyse Signalintensität durch den Einsatz eines Spike-Materials einzubüßen. Dadurch ist es auch möglich, aus der gleichen XRD-Analyse auch die mineralogische Zusammensetzung vor und nach der Geopolymerisation aufzuklären.

In der hier vorgestellten Arbeit wurden sowohl die Einsatzstoffe Flugasche, Ziegelmehl und Betonbauschutt (» **Abbildungen 9 a), b) und c)**), als auch die hergestellten Geopolymere mittels XRD-Analyse untersucht. Im weiteren Verlauf werden exemplarisch die XRD-Analysen der Geopolymer-Charge FA\_100 aus reiner Flugasche sowie der Geopolymer-Charge BS\_2 aus einer 50:50 Mischung aus Flugasche und Ziegelmehl und der Charge CR\_2 aus einer 50:50 Mischung aus Flugasche und Betonbauschutt untersucht (» **Abbildungen 9 d), e) und f)**). Aus der Untersuchung geht hervor, dass der röntgenamorphen Untergrund von Flugasche bei ungefähr  $2\theta = 25^\circ$  liegt, im Falle des Ziegelmehls bei ca.  $2\theta = 26^\circ$  und im Falle des Betonbauschutts bei ca.  $2\theta = 27^\circ$ . Aus dem Vergleich der Diffraktogramme der Einsatzstoffe und der resultierenden Geopolymer-Chargen geht hervor, dass bei allen Geopolymeren der röntgenamorphen Bereich deutlich verschoben wurde, von  $2\theta = 25 - 27^\circ$  der Einsatzstoffe zu höheren Winkeln zwischen  $2\theta = 28 - 30^\circ$ . Diese Verschiebung weist darauf hin, dass eine Geopolymerisation stattgefunden hat, wie aus den Ergebnissen der Abschnitte 3.1.1 Druckfestigkeit und 3.2.1 IR-Spektroskopie bereits zu erwarten war.

Aus der integralen Auswertung der Flächen unter den röntgenamorphen Bereichen der Edukte und der Produkte geht hervor, dass das reine Flugasche-Geopolymer FA\_100 den höchsten amorphen Anteil aufweist. Wird der Reststoff-Anteil an Ziegelmehl oder Betonbauschutt erhöht, so nimmt der Anteil an amorpher Phase kontinuierlich ab. Für die Ziegelmehl enthaltenden Chargen erhärtet dies den Verdacht, dass



» **Figure 10:** SEM image of a fracture surface of geopolymer batch FA\_10 consisting of pure fly ash with 2 kx magnification

» **Abbildung 10:** REM-Aufnahme einer Bruchfläche der Geopolymer-Charge FA\_100 aus reiner Flugasche in der Vergrößerung 2 kx

the C-S-H phases is identified at  $2\theta = 29.5^\circ$ , it can be assumed that parts of this phase are made up of crystalline components. The increase in the peak width in the direction of decreasing intensities and the second amorphous hump indicate that this phase consists partly of amorphous components. This observation confirms the previous assumption under 3.2.1 IR Spectroscopy that N-A-S-H gel and C-A-S-H gel co-exist in the analysed geopolymer batches and with increasing rubble addition, the content of C-A-S-H gel increases while the content of the N-A-S-H gel decreases. The co-existence of the two gel phases has already been proven by means of Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance for alkali-activated mixes of slags and fly ashes [30]. In all geopolymer batches containing concrete, the quartz introduced by the sand and gravel could be detected even after the setting reaction. This shows that the quartz crystals are contained in the geopolymer mixes as almost inert filler without reacting.

### 3.3. Scanning electron microscopy

In the further course of the work, analyses were conducted with a scanning electron microscope. » **Figures 10 to 12** show SEM images of geopolymer fracture surfaces. » **Figure 10** shows the fracture surface of the pure fly ash geopolymer FA\_100 with not completely reacted, round fly ash particles, surrounded by matrix material. » **Figures 11 a) to d)** show the geopolymer fracture surfaces with increasing brick flour content and decreasing fly ash content in the sequence from » **Figure 11 a)** specimen with 66 wt% fly ash to » **Figure 11 d)** geopolymer specimen without fly ash, prepared from pure brick flour. From the comparison of the SEM images, it can be seen that with decreasing content of fly ash, the number of non-reacted fly ash particles decreases. In addition, it is evident that with increasing content of brick flour, the number of relatively large, non-reacted crystals in the geopolymer increases. From the literature data, it is

die gegenüber der Geopolymer-Charge FA\_100 erhöhte Druckfestigkeit der Geopolymer-Charge BS\_1 auf eine Partikelverstärkung, wie in 3.1 Druckfestigkeit beschrieben, zurückzuführen ist. Im Falle der betonbauschutthaltigen Geopolymer-Chargen können bei  $2\theta = 29,5^\circ$  die für Beton typischen C-S-H-Phasen nachgewiesen werden [25], die sowohl in der Flugasche als auch in der FA\_100-Charge nicht detektiert werden. In allen Betonbauschutt enthaltenden Geopolymer-Chargen ist bei  $2\theta = 29,5^\circ$  eines der Reaktionsprodukte zu erkennen, das einer schwach geordneten C-S-H-Struktur ähnelt. Das zeigt, dass neben dem zwischen  $2\theta = 28 - 30^\circ$  nachgewiesenen N-A-S-H-Gel bei  $2\theta = 29,5^\circ$  ein C-A-S-H-Gel als Reaktionsprodukt vorliegt, wie dies für alkalisch aktivierte Schlacken aus der Literatur bekannt ist [26–29]. Mit steigendem Betonbauschuttanteil steigt die Intensität und Breite der bei  $2\theta = 29,5^\circ$  beobachteten Struktur, während der röntgenamorphe Bereich bei  $2\theta = 28^\circ$  abnimmt. Da ein den C-S-H-Phasen zuzuordnender diskreter Peak bei  $2\theta = 29,5^\circ$  erkennbar ist, kann angenommen werden, dass Teile dieser Phase aus kristallinen Bestandteilen aufgebaut sind. Die Zunahme der Peak-Breite in Richtung abnehmender Intensitäten und der so entstehende zweite amorphe Buckel weisen darauf hin, dass diese Phase anteilig aus amorphen Bestandteilen zusammengesetzt ist. Diese Beobachtung bestätigt die unter 3.2.1 IR-Spektroskopie vorausgegangene Vermutung, dass N-A-S-H-Gel und C-A-S-H-Gel in den gemessenen Geopolymer-Chargen gemeinsam vorliegen und mit steigenden Bauschutt-Zugaben der Anteil an C-A-S-H-Gel zu- und der Anteil des N-A-S-H-Gels abnimmt. Die Koexistenz beider Gel-Phasen wurde mittels Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance bereits für alkalisch aktivierte Mischungen aus Schlacken und Flugaschen nachgewiesen [30]. In allen betonbauschutthaltigen Geopolymer-Chargen konnte der durch den Sand und Kies des Betonbauschutts eingebrachte Quarz auch nach der Abbindereaktion nachgewiesen werden.

known that the non-reacted crystals reduce the compressive strengths of the geopolymers [31], which was similarly observed in this work (3.1 Compressive strength).

» Figures 12 a) to d) show the geopolymer fracture surfaces with increasing concrete rubble content and decreasing fly ash content in the sequence from » Figure 12 a) specimen with 66 wt% fly ash to » Figure 12 d) geopolymer specimen without fly ash, prepared from pure concrete rubble. From the comparison of the SEM images, it is shown that with decreasing fly ash content, also the number of non-reacted fly ash particles decreases. The pore spaces surrounding the fly ash particles indicate a continuing reaction and gel development after hardening of the binder. The not completely reacted fly ash particles of different size and the surrounding pores indicate an incomplete reaction of the fly ash particles [32].

From the comparison of the SEM images, it can also be seen that with increasing content of concrete rubble, the number of relatively large, non-reacted crystals introduced into the material by the concrete rubble initially increases with the addition of 33 wt%. If the concrete rubble content is increased further to 50 wt% (» Figure 12 b)), in the fracture surface, far fewer large, but more small crystals in-grown into the matrix can be observed. The matrix surface appears rougher than the matrix

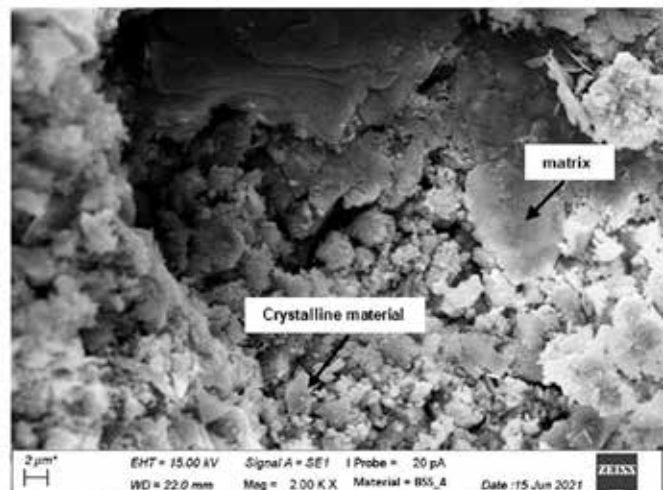
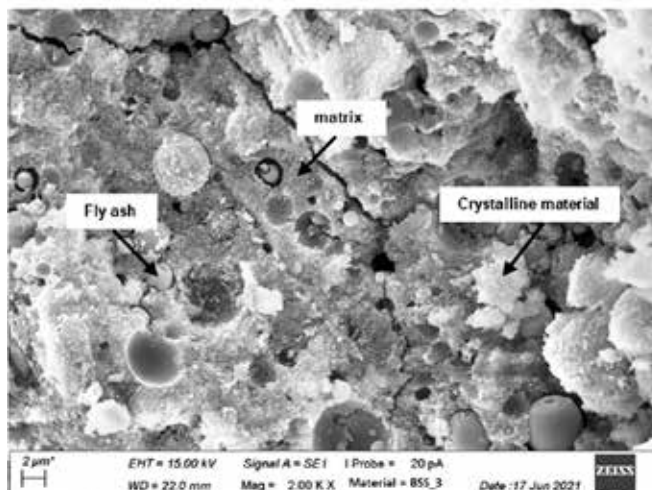
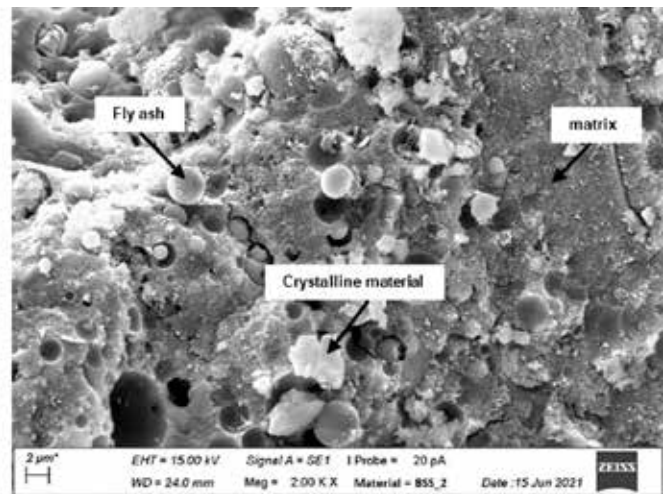
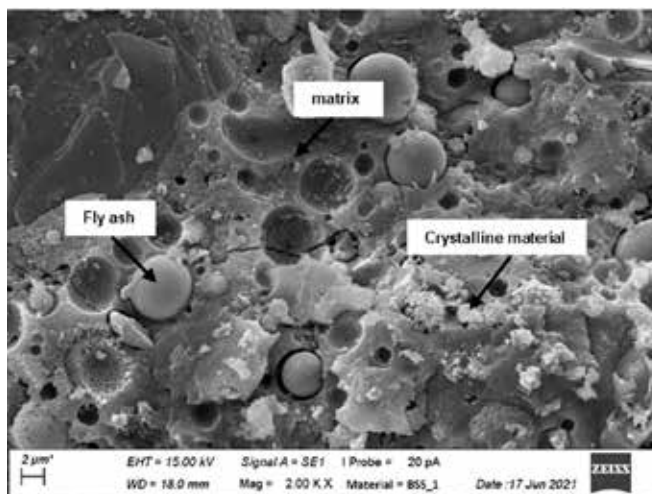
Dies zeigt, dass die Quarzkristalle als nahezu inerte Füller in den Geopolymer-Mischungen vorliegen, ohne abzureagieren.

### 3.3. Rasterelektronenmikroskopie

Im weiteren Verlauf der Arbeiten erfolgten Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop. In den » Abbildungen 10 bis 12 sind die REM-Aufnahmen von Geopolymer-Bruchflächen abgebildet. » Abbildung 10 zeigt die Bruchfläche des reinen Flugasche-Geopolymers FA\_100 mit nicht vollständig abreagierten, runden Flugasche-Partikeln, umgeben von Matrix-Material. Die » Abbildungen 11 a) bis d) zeigen die Geopolymer-Bruchflächen mit zunehmendem Ziegelmehl-Anteil und abnehmendem Flugasche-Anteil in der Reihenfolge von » Abbildung 11 a) Probe mit 66 GEW. % Flugasche bis hin zu » Abbildung 11 d) Geopolymer-Probe ohne Flugasche, aus reinem Ziegelmehl. Aus dem Vergleich der REM-Aufnahmen geht hervor, dass mit abnehmendem Flugasche-Gehalt auch die Anzahl nicht abreagierter Flugasche-Partikel abnimmt. Außerdem ist ersichtlich, dass mit zunehmendem Anteil an Ziegelmehl die Anzahl größerer, nicht reagierter Kristalle im Geopolymer zunimmt. Aus Literaturdaten ist bekannt, dass die nicht reagierten Kristalle die Druckfestigkeiten der Geopolymere verringern [31], was in der vorliegenden Arbeit analog beobachtet wird (3.1 Druckfestigkeit).

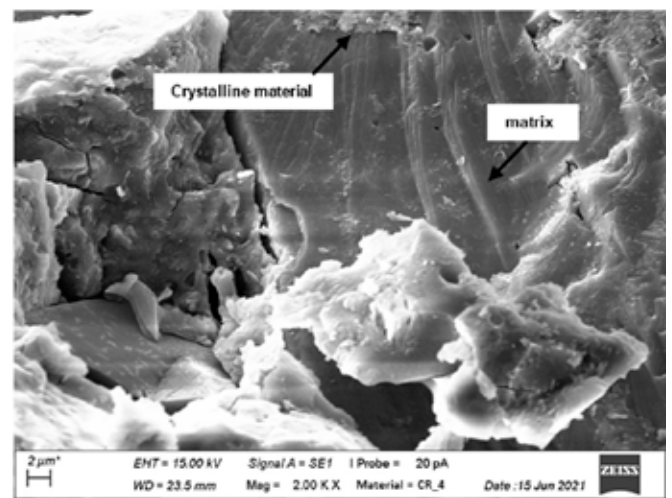
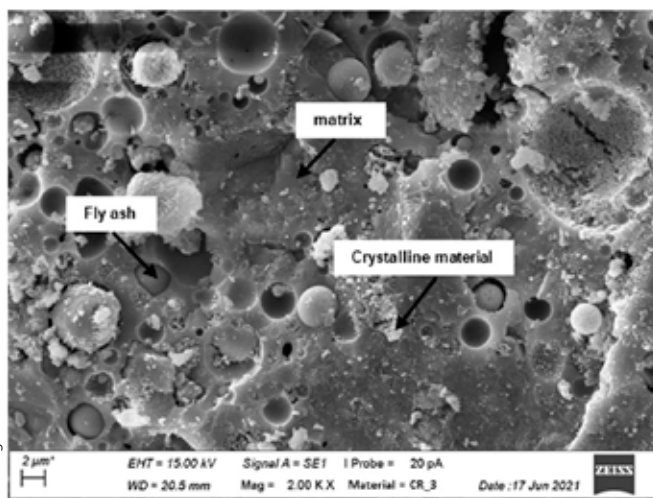
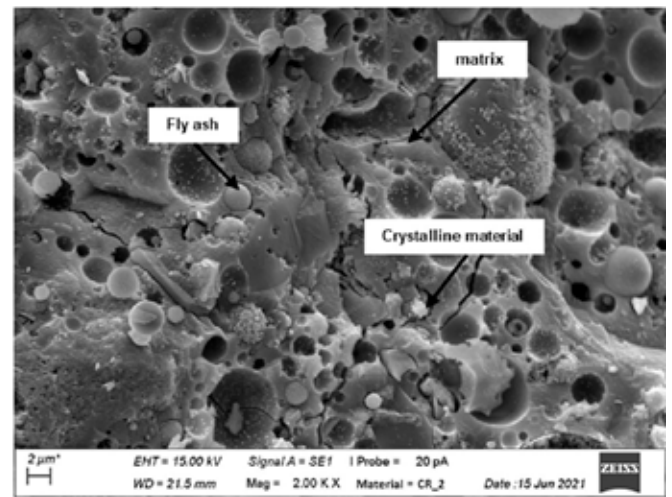
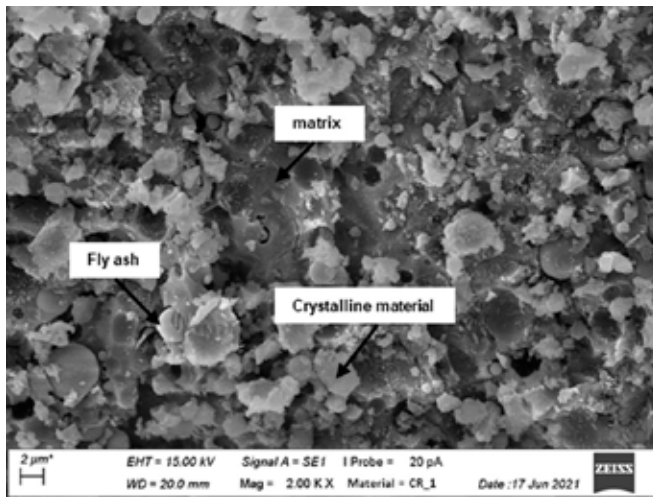
» Figure 11: SEM images of fracture surfaces of geopolymer batches BS\_1, BS\_2, BS\_3 and BS\_4 with increasing content of brick flour, each with 2 kx magnification

» Abbildung 11: REM-Aufnahmen von Bruchflächen der Geopolymer-Chargen BS\_1, BS\_2, BS\_3 und BS\_4 mit ansteigenden Gehalten an Ziegelmehl jeweils in der Vergrößerung 2 kx



Felix Kugler





Felix Kugler

» **Figure 12:** SEM images of fracture surfaces of geopolymer batches CR\_1, CR\_2, CR\_3 and CR\_4 with increasing content of concrete rubble, each with 2 kx magnification

» **Abbildung 12:** REM-Aufnahmen von Bruchflächen der Geopolymer-Chargen CR\_1, CR\_2, CR\_3 und CR\_4 mit ansteigenden Gehalten an Betonbauschutt jeweils in der Vergrößerung 2 kx

surface of the geopolymer batch FA\_100 in Fig. 10. When the concrete rubble content is increased to 66 wt% (» **Figure. 12 c**), the roughness of the fracture surface is also increased. Batch CR\_4 consisting of pure concrete rubble exhibits a smooth fracture surface (» **Figure 12 d**). These morphological findings confirm the previous results of 3.2.1 IR spectroscopy and 3.2.2 X-ray diffraction analysis indicating that in the case of the concrete rubble batches two different gel phases (N-A-S-H and C-A-S-H) coexist. From the SEM-analysis, it is shown that all geopolymer batches form a continuous matrix phase, be it N-A-S-H, C-A-S-H or a mix, with which the comparatively high compressive strengths in 3.1.1 Compressive strength can be explained.

#### 4. Summary and conclusion

In the work presented, geopolymers were prepared on laboratory scale from fly ash, brick flour, concrete rubble and an alkaline activator solution. The goal of the analyses consisted on the one hand in testing whether the brick flour and ground concrete rubble are basically suitable as matrix materials for geopolymerization, and, on the other hand, what influence increasing additions of waste material have on the setting reaction, the structures formed and the associated material properties of the geopolymers.

Die » **Abbildungen 12 a) bis d)** zeigen die Geopolymer-Bruchflächen mit zunehmendem Betonbauschutt-Anteil und abnehmendem Flugasche-Anteil in der Reihenfolge von » **Abbildung 12 a)** Probe mit 66 Gew. % Flugasche bis hin zu » **Abbildung 12 d)** Geopolymer-Probe ohne Flugasche, aus reinem Betonbauschutt. Aus dem Vergleich der REM-Aufnahmen geht hervor, dass mit abnehmendem Flugasche-Gehalt auch die Anzahl nicht abreagierter Flugasche-Partikel abnimmt. Die Porenräume, die die Flugasche-Partikel umgeben, weisen auf eine fortlaufende Reaktion und Gellentwicklung nach dem Aushärten des Bindemittels hin. Die nicht vollständig reagierten Flugasche-Partikel unterschiedlicher Größe sowie die umgebenden Poren lassen auf eine unvollständige Reaktion der Flugasche-Partikel schließen [32].

Aus dem Vergleich der REM-Aufnahmen geht außerdem hervor, dass mit zunehmendem Anteil an Betonbauschutt die Anzahl größerer, nicht reagierter Kristalle, die durch den Betonbauschutt in das Material eingebracht werden, durch die Zugabe von 33 Gew. % zunächst zunimmt. Wird der Betonbauschutt-Anteil weiter erhöht auf 50 Gew. % (» **Abbildung 12 b)**), zeigen sich in der Bruchoberfläche deutlich weniger große, dafür mehr kleine, in die Matrix eingewachsene Kristalle. Die Matrix-Oberfläche erscheint rauer als die Matrix-Oberfläche der Geopolymer-Charge FA\_100 in » **Abbildung 10**. Wenn der

All the geopolymer batches with different compositions exhibit compressive strengths suitable for use in the construction industry, including the geopolymer batches prepared from pure brick flour and pure concrete rubble. By means of IR spectroscopy and XRD analysis, the course of a geopolymerization could be clearly identified. This can be established on the one hand based on the shift of and formation of new transmission bands of Al-O, Si-O and O-H units in the comparison of the starting materials with the products formed, which could be detected by means of IR spectroscopy. On the other hand, with XRD analysis, it could be shown that for all compositions used here, amorphous geopolymer phases are formed that can be imaged by means of scanning electron microscopy. From the analysis, it is shown that the brick flour is at least partially dissolved and then takes part in the geopolymer reaction. This means that pure brick flour is in principle suitable as matrix material for geopolymers, which is confirmed by the results for geopolymer batch BS\_4 consisting of pure brick flour.

On account of the detected peak shift of certain band locations in the IR spectra, it can be established that with the addition of concrete rubble, with high probability, both N-A-S-H gel and C-A-S-H gel co-exist in the specimens. The highest N-A-S-H gel content is detected in geopolymer batch FA\_100 prepared from pure fly ash and the highest C-A-S-H gel content in geopolymer batch CR\_4 prepared from pure concrete rubble. This theory could be confirmed by means of XRD analysis with the detection of an amorphous N-A-S-H gel phase between  $28 - 30^\circ 2\theta$  and a partly crystalline, partly amorphous C-A-S-H gel phase at  $29.5^\circ 2\theta$ . By means of integral evaluation of the areas below the amorphous regions of the diffractograms, it could be shown that geopolymer batch FA\_100 prepared from pure fly ash mainly forms a N-A-S-H gel phase, which decreases with increasing concrete rubble content while the C-A-S-H gel phase increases simultaneously. Accordingly, the highest C-A-S-H gel content is detected in geopolymer batch CR\_4 prepared from pure concrete rubble. This also shows that concrete rubble is at least partially dissolved and then takes part in the geopolymer reaction. This means that pure concrete rubble is also suitable as matrix material for geopolymer production, which is proven by the composition of the geopolymer batch CR\_4 consisting of pure concrete rubble.

The substitution of the fly ash content with the waste materials brick flour and concrete rubble leads to major changes in the materials properties of the resulting geopolymers. It is shown that with the substitution of 33 wt% fly ash with brick flour, the compressive strength initially increases to a maximum  $\sigma_d = 87.6$  MPa on account of a particle reinforcement. If more fly ash is substituted with brick flour, the compressive strength decreases steadily down to a minimum of  $\sigma_d = 24.3$  MPa for a geopolymer prepared from pure brick flour.

If the fly ash content is substituted with concrete rubble, it is assumed that the described coexisting nanoscale structures have a major influence on the material properties. For instance, the FA\_100 batch composed of pure fly ash demonstrates thanks to its strongly cross-linked N-A-S-H structure an already relatively high compressive strength of  $\sigma_d = 83.2$  MPa. These compressive strengths are clearly exceeded by the additional formation of partly amorphous and partly crystalline, although more poorly cross-linked C-A-S-H structures of the concrete-rubble-containing batches CR\_1, CR\_2 and CR\_3. The highest compressive strengths of  $\sigma_d = 113.2$  MPa that could be demonstrated in this

Betonbauschutt-Anteil auf 66 Gew. % erhöht wird (» **Abbildung 12 c)**), so erhöht sich entsprechend auch die Rauigkeit der Bruchoberfläche. Die aus reinem Betonbauschutt bestehende Charge CR\_4 weist eine glatte Bruch-Oberfläche auf (» **Abbildung 12 d)**). Diese morphologischen Erkenntnisse bestätigen die vorangegangenen Ergebnisse der 3.2.1 IR-Spektroskopie und der 3.2.2 Röntgenbeugungsanalyse, dass im Falle der Betonbauschutt-Chargen zwei unterschiedliche Gel-Phasen (N-A-S-H und C-A-S-H) nebeneinander vorliegen. Aus der REM-Untersuchung geht hervor, dass alle Geopolymer-Chargen eine durchgehende Matrix-Phase, sei es N-A-S-H, C-A-S-H oder eine Mischung, ausbilden, worüber die vergleichsweise hohen Druckfestigkeiten in 3.1.1 Druckfestigkeit erklärt werden können.

#### 4. Zusammenfassung und Fazit

In der vorgestellten Arbeit werden im Labormaßstab Geopolymere aus Flugasche, Ziegelmehl, Betonbauschutt sowie einer alkalischen Aktivator-Lösung hergestellt. Das Ziel der Untersuchungen bestand einerseits darin, zu prüfen, ob sich Ziegelmehl und gemahlener Betonbauschutt grundsätzlich als Matrixmaterialien für die Geopolymerisation eignen und welchen Einfluss steigende Reststoff-Zugaben auf die Abbindereaktion, die gebildeten Strukturen und die damit verbundenen werkstofftechnischen Eigenschaften der Geopolymere ausüben.

Alle hier untersuchten Geopolymer-Chargen unterschiedlicher Zusammensetzung zeigen für den Einsatz in der Bauindustrie geeignete Druckfestigkeiten, auch die aus reinem Ziegelmehl und reinem Betonbauschutt hergestellten Geopolymer-Chargen. Mittels IR-Spektroskopie und XRD-Analyse kann der Ablauf einer Geopolymerisation eindeutig nachgewiesen werden. Feststellen lässt sich dies einerseits durch die Verschiebung bzw. Neubildung von Transmissionsbanden von Al-O-, Si-O- und O-H-Einheiten beim Vergleich der Ausgangsstoffe mit den entstehenden Produkten, die mittels IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Andererseits wird mittels XRD-Analyse gezeigt, dass sich bei allen hier verwendeten Zusammensetzungen amorphe Geopolymer-Phasen ausbilden, welche mittels Rasterelektronenmikroskop abgebildet werden können. Aus der Untersuchung geht u. a. hervor, dass das Ziegelmehl zumindest teilweise angelöst wird und dann an der Geopolymer-Reaktion teilnimmt. Das bedeutet, dass sich reines Ziegelmehl prinzipiell als Matrixmaterial für Geopolymere eignet, was durch die Ergebnisse der aus reinem Ziegelmehl bestehenden Geopolymer-Charge BS\_4 bestätigt wird.

Auf Grund des nachgewiesenen Peak-Shifts bestimmter Banden-Lagen in den IR-Spektren wird festgestellt, dass durch die Zugabe von Betonbauschutt mit hoher Wahrscheinlichkeit sowohl N-A-S-H-Gel als auch C-A-S-H-Gel nebeneinander in den Proben vorliegen. Der höchste N-A-S-H-Gel-Anteil wird in der Geopolymer-Charge FA\_100 aus reiner Flugasche festgestellt und der höchste C-A-S-H-Gel-Anteil in der Geopolymer-Charge CR\_4 aus reinem Betonbauschutt. Diese These konnte mittels XRD-Analyse durch den Nachweis einer amorphen N-A-S-H-Gel-Phase zwischen  $28 - 30^\circ 2\theta$  und einer teils kristallinen, teils amorphen C-A-S-H-Gel-Phase bei  $29,5^\circ 2\theta$  bestätigt werden. Dabei kann durch integrale Auswertung der Flächen unter den amorphen Bereichen der Diffraktogramme aufgezeigt werden, dass die Geopolymer-Charge FA\_100 aus reiner Flugasche hauptsächlich eine N-A-S-H-Gel-Phase ausbildet, die mit steigendem Betonbauschutt-Gehalt abnimmt,

work are obtained with the 50:50 mixing ratio of fly ash and concrete rubble in geopolymer batch CR\_2. Geopolymer batch CR\_4 consisting mainly of less cross-linked C-A-S-H-structures prepared from pure concrete rubble shows, similar to batch BS\_4 prepared from pure brick flour, a low compressive strength of  $\sigma_d = 25.65$  MPa.

The thermal conductivity of geopolymer FA\_100 prepared from pure fly ash is  $\lambda_{10,dr} = 0.354$  W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. The substitution of 33 wt% fly ash with brick flour leads to an increase in the thermal conductivity to  $\lambda_{10,dr} = 0.409$  W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. With further increase of the brick flour content, the thermal conductivity decreases proportionally to the decreasing apparent density  $\rho_b$  to a minimum of  $\lambda_{10,dr} = 0.293$  W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.

If, on the other hand, the fly ash is substituted with concrete rubble, apparent density and thermal conductivity increase linearly and directly proportionally to each other. Geopolymer batch CR\_2 shows the highest apparent density of  $\rho_b = 1.80$  g cm<sup>-3</sup> obtained in this work, with thermal conductivity of  $\lambda_{10,dr} = 0.526$  W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. This can be explained by the C-A-S-H structure formed in addition to the N-A-S-H structure. With this additional gel phase, the density of the material formed increases, the corresponding thermal conductivity rising accordingly. If the concrete rubble addition is increased further, the apparent density remains on the same level. The highest thermal conductivity of  $\lambda_{10,dr} = 0.608$  W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> obtained in this work is demonstrated by geopolymer batch CR\_3 with 66 wt% concrete rubble content, whereas geopolymer batch CR\_4 with 100 wt% concrete rubble ranks just under with  $\lambda_{10,dr} = 0.558$  W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.

From the research, it is shown that the compressive strength and the thermal conductivity are dependent on the phases formed in the geopolymer and develop differently depending on the composition. With consideration of the results presented here, a property-oriented development of construction material is possible on the basis of fly ash-brick flour-concrete rubble geopolymers with improved properties compared with those of conventional construction materials. On the basis of the results presented, it may be expedient to test various compositions of brick flour and concrete rubble so as to be no longer dependent on fly ash. Only in this way can geopolymer technology continue to be used in future in an economic area dispensing with coal-fired power. It is expedient to press ahead with this development and introduce it on industrial scale both in respect of achieving a future decarbonized construction industry as well as in respect of improving the material properties of geopolymer products compared to those of conventional construction materials.

### Acknowledgement

The research leading to these results was funded by the European Union with the LIFE Programme 2014-2020 for Environment and Climate Action under Project Number LIFE18 CCM/ES/001114.

während gleichzeitig die C-A-S-H-Gel-Phase zunimmt. Entsprechend wird der höchste C-A-S-H-Gel-Anteil in der Geopolymer-Charge CR\_4 aus reinem Bauschutt nachgewiesen. Dies zeigt auch, dass Betonbauschutt zumindest teilweise angelöst wird und anschließend an der Geopolymer-Reaktion teilnimmt. Das bedeutet, dass sich reiner Betonbauschutt ebenfalls als Matrixmaterial für die Geopolymer-Herstellung eignet, was durch die Zusammensetzung der aus reinem Betonbauschutt bestehenden Geopolymer-Charge CR\_4 nachgewiesen ist.

Die Substitution des Flugasche-Anteils durch die Reststoffe Ziegelmehl und Betonbauschutt führt zu maßgeblichen Veränderungen der werkstofftechnischen Eigenschaften der resultierenden Geopolymere. So wird gezeigt, dass durch Substitution von 33 Gew. % Flugasche durch Ziegelmehl die Druckfestigkeit zunächst auf Grund einer Partikelverstärkung auf einen Maximalwert von  $\sigma_d = 87,6$  MPa zunimmt. Wird darüber hinaus Flugasche durch Ziegelmehl ersetzt, so nimmt die Druckfestigkeit kontinuierlich ab, bis auf einen Minimalwert von  $\sigma_d = 24,3$  MPa bei einem Geopolymer aus reinem Ziegelmehl.

Wird der Flugasche-Anteil durch Betonbauschutt substituiert, wird davon ausgegangen, dass die beschriebenen nanoskaligen Strukturen, die nebeneinander vorliegen, maßgeblich die werkstofftechnischen Eigenschaften beeinflussen. So erreicht die aus reiner Flugasche zusammengesetzte Charge FA\_100 durch ihre stark vernetzte N-A-S-H-Struktur bereits relativ hohe Druckfestigkeiten von  $\sigma_d = 83,2$  MPa. Diese Druckfestigkeiten werden durch zusätzliche Bildung von teils amorphen und teils kristallinen, jedoch schlechter vernetzten C-A-S-H-Strukturen der betonbauschutthaltigen Chargen CR\_1, CR\_2 und CR\_3 deutlich übertroffen. Die höchsten Druckfestigkeiten von  $\sigma_d = 113,2$  MPa, die in dieser Arbeit nachgewiesen werden konnten, werden durch das Mischungsverhältnis 50:50 von Flugasche und Betonbauschutt der Geopolymer-Charge CR\_2 erreicht. Die hauptsächlich aus geringer vernetzten C-A-S-H-Strukturen aufgebaute Geopolymer-Charge CR\_4 aus reinem Betonbauschutt weist ähnlich der Charge BS\_4 aus reinem Ziegelmehl eine niedrige Druckfestigkeit von  $\sigma_d = 25,65$  MPa auf.

Die Wärmeleitfähigkeit des Geopolymers FA\_100 aus reiner Flugasche beträgt  $\lambda_{10,tr} = 0,354$  W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Die Substitution von 33 Gew. % Flugasche durch Ziegelmehl führt zu einer Zunahme der Wärmeleitfähigkeit auf  $\lambda_{10,tr} = 0,409$  W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Bei weiterer Erhöhung des Ziegelmehl-Anteils sinkt die Wärmeleitfähigkeit proportional zur abnehmenden Rohdichte  $\rho_{roh}$  auf ein Minimum von  $\lambda_{10,tr} = 0,293$  W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> ab.

Wird hingegen die Flugasche durch Betonbauschutt substituiert, nehmen Rohdichte und Wärmeleitfähigkeit linear und direkt proportional zueinander zu. Die Geopolymer-Charge CR\_2 weist die höchste in dieser Arbeit erreichte Rohdichte von  $\rho_{roh} = 1,80$  g cm<sup>-3</sup> auf, bei einer Wärmeleitfähigkeit von  $\lambda_{10,tr} = 0,526$  W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>. Dies kann durch die zusätzlich zur N-A-S-H-Struktur ausgebildete C-A-S-H-Struktur erklärt werden. Durch diese zusätzliche Gel-Phase nimmt die Dichte des gebildeten Materials zu, wobei folgerichtig die korrespondierende Wärmeleitfähigkeit steigt. Wird die Betonbauschutt-Zugabe weiter erhöht, verbleibt die Rohdichte auf demselben Niveau. Die höchste in dieser Arbeit gemessene Wärmeleitfähigkeit von  $\lambda_{10,tr} = 0,608$  W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> weist die Geopolymer-Charge CR\_3 mit einem Anteil an Betonbauschutt von 66 Gew. % auf, während die Geopolymer-Charge CR\_4 aus 100 Gew. % Betonbauschutt mit  $\lambda_{10,tr} = 0,558$  W m<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> knapp darunter rangiert.

Aus der Untersuchung geht hervor, dass die Entwicklungen

## Literatur

- [1] Lee, W.K.W.; van Deventer, J.S.J.: Use of Infrared Spectroscopy to Study Geopolymerization of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates. In: *Langmuir* 19 (2003), Heft 21, S. 8726-8734. <https://doi.org/10.1021/la026127e>.
- [2] Bohra, V.K.J.; Nerella, R.; Madduru, S.R.C.; Rohith, P.: Microstructural characterization of fly ash based geopolymer. In: *Materials Today: Proceedings* 27 (2020), S. 1625-1629. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.03.338>.
- [3] Beran, A.; Voll, D.; Schneider, H.: Dehydration and structural development of mullite precursors: an FTIR spectroscopic study. In: *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), Heft 14, S. 2479-2485. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(01\)00265-5](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(01)00265-5).
- [4] Djongoue, P.; Njopwouo, D.: FT-IR Spectroscopy Applied for Surface Clays Characterization. In: *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology* 03 (2013), Heft 04, S. 275-282. <https://doi.org/10.4236/jse-mat.2013.34037>.
- [5] Frost, R.L.; Cejka, J.; Weier, M.L.; Martens, W.: Molecular structure of the uranyl silicates—a Raman spectroscopic study. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 37 (2006), Heft 4, S. 538-551. <https://doi.org/10.1002/jrs.1430>.
- [6] Horgnies, M.; Willieme, P.; Gabet, O.: Influence of the surface properties of concrete on the adhesion of coating: Characterization of the interface by peel test and FT-IR spectroscopy. In: *Progress in Organic Coatings* 72 (2011), Heft 3, S. 360-379. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.05.009>.
- [7] Ambroise, J.; Maximilien, S.; Pera, J.: Properties of Metakaolin blended cements. In: *Advanced Cement Based Materials* 1 (1994), Heft 4, S. 161-168. [https://doi.org/10.1016/1065-7355\(94\)90007-8](https://doi.org/10.1016/1065-7355(94)90007-8).
- [8] Chollet, M.; Horgnies, M.: Analyses of the surfaces of concrete by Raman and FT-IR spectroscopies: comparative study of hardened samples after demoulding and after organic post-treatment. In: *Surface and Interface Analysis* 43 (2011), Heft 3, S. 714-725. <https://doi.org/10.1002/sia.3548>.
- [9] Hughes, T.L.; Methven, C.M.; Jones, T.G.J.; Pelham, S.E.; Fletcher, P.; Hall, C.: Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy. In: *Advanced Cement Based Materials* 2 (1995), Heft 3, S. 91-104. [https://doi.org/10.1016/1065-7355\(94\)00031-X](https://doi.org/10.1016/1065-7355(94)00031-X).
- [10] Reig, F.: FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples. In: *Talanta* 58 (2002), Heft 4, S. 811-821. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(02\)00372-7](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(02)00372-7).
- [11] Nath, D.C.D.; Bandyopadhyay, S.; Gupta, S.; Yu, A.; Blackburn, D.; White, C.: Surface-coated fly ash used as filler in biodegradable poly(vinyl alcohol) composite films: Part 1—The modification process. In: *Applied Surface Science* 256 (2010), Heft 9, S. 2759-2763. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.024>.
- [12] Nayak, P.S.; Singh, B.K.: Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR. In: *Bulletin of Materials Science* 30 (2007), Heft 3, S. 235-238. <https://doi.org/10.1007/s12034-007-0042-5>.
- [13] Zhang, Z.; Wang, H.; Provis, J.L.: Quantitative study of the reactivity of fly ash in geopolymerization by FTIR. In: *Journal of Sustainable Cement-Based Materials* 1 (2012), Heft 4, S. 154-166. <https://doi.org/10.1080/21650373.2012.752620>.
- [14] Khale, D.; Chaudhary, R.: Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. In: *Journal of Materials Science* 42 (2007), Heft 3, S. 729-746. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0401-4>.
- [15] Davidovits, J.: *Geopolymer – Chemistry and applications*. Institut Géopolymère, Saint-Quentin, France, 2020.
- [16] Alvarez-Ayuso, E.; Querol, X.; Plana, F.; Alastuey, A.; Moreno, N.; Izquierdo, M.; Font, O.; Moreno, T.; Diez, S.; Vázquez, E. et al.: Environmental, physical and structural characterisation of geopolymer matrixes synthesised from coal (co-)combustion fly ashes. In: *Journal of hazardous materials*, Vol. 154 (2008), 1-3, pp. 175-183. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.008>.
- [17] Klinowski, J.: Nuclear magnetic resonance studies of zeolites. In: *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 16 (1984), S. 237-309. [https://doi.org/10.1016/0079-6565\(84\)80007-2](https://doi.org/10.1016/0079-6565(84)80007-2).
- [18] Kramar, S.; Ducman, V.: Mechanical and microstructural characterization of geopolymer synthesized from low calcium fly ash. In: *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly* 21 (2015), 1-1, S. 13-22. <https://doi.org/10.2298/ciceq130725042k>.
- [19] Motorwala, A.; Shah, V.; Kammula, R.; Nannapaneni, P.; Prof. D. B. Rajjiwala: ALKALI Activated FLY-ASH Based Geopolymer Concrete. In: *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering* 3 (2013), Heft 1, S. 159-166.
- [20] REES, C.A.: Mechanisms and kinetics of gel formation in geopolymers.
- [21] 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>.
- [22] Provis, J.L.; Myers, R.J.; White, C.E.; Rose, V.; van Deventer, J.S.J.: X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders. In: *Cement and Concrete Research* 42 (2012), Heft 6, S. 855-864. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.004>.
- [23] 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>.
- [24] Rattanasak, U.; Chindaprasit, P.: Influence of NaOH solution on the synthesis of fly ash geopolymer. In: *Minerals Engineering* 22 (2009), Heft 12, S. 1073-1078. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.03.022>.
- [25] Maddalena, R.; Li, K.; Chater, P.A.; Michalik, S.; Hamilton, A.: Direct synthesis of a solid calcium-silicate-hydrate (C-S-H). In: *Construction and Building Materials* 223 (2019), Heft 9, S. 554-565. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.024>.
- [26] Bakharev, T.; Sanjayan, J.G.; Cheng, Y.-B.: Alkali activation of Australian slag cements. In: *Cement and Concrete Research* 29 (1999), Heft 1, S. 113-120. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00170-7](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00170-7).
- [27] Brough, A.R.; Atkinson, A.: Sodium silicate-based, alkali-activated slag mortars. In: *Cement and Concrete Research* 32 (2002), Heft 6, S. 865-879. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00717-2](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00717-2).
- [28] Wang, S.-D.; Scrivener, K.L.: Hydration products of alkali activated slag cement. In: *Cement and Concrete Research* 25 (1995), Heft 3, S. 561-571. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00045-E](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00045-E).
- [29] Yang, T.; Yao, X.; Zhang, Z.; Wang, H.: Mechanical property and structure of alkali-activated fly ash and slag blends. In: *Journal of Sustainable Cement-Based Materials* 1 (2012), Heft 4, S. 167-178. <https://doi.org/10.1080/21650373.2012.752621>.
- [30] 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>.
- [31] Ahmad, S.; Iqbal, Y.; Ghani, F.: Phase and microstructure of brick-clay soil and fired clay-bricks from some areas in peshawar Pakistan. In: *J. Pakistan Mater. Soc.* (2008), Heft 2, S. 33-39.
- [32] Fernández-Jiménez, A.; Palomo, A.; Criado, M.: Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. In: *Cement and Concrete Research* 35 (2005), Heft 6, S. 1204-1209. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.08.021>.

## Danksagung

Die Forschung, die zu diesen Ergebnissen führte, wurde von der Europäischen Union über das LIFE Programm 2014-2020 für Environment and Climate Action unter der Projektnummer LIFE18 CCM/ES/001114 gefördert. 