

Hightech-Baustoffe: Superleichte Materialien und Kohlenstoff-Nanoschichten

Millionen Jahre brauchte die Natur, um verschüttete Bäume langsam in Stein zu verwandeln. Deutlich schneller entstehen steinerne Holzstrukturen im Labor am Lehrstuhl für Bauchemie der TU München. Hier forscht Prof. Johann Plank an Betonmischungen mit Rekordfestigkeit und entwickelt völlig neuartige Baustoffe



Link

www.bauchemie.ch.tum.de





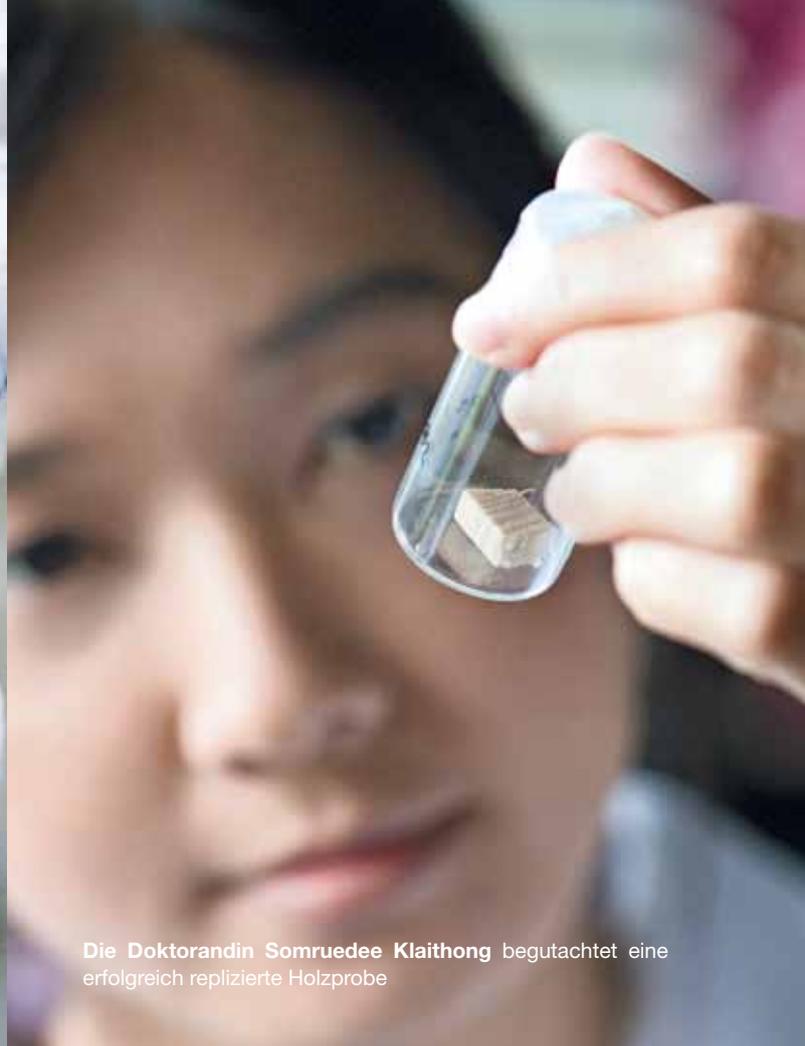
Holzprobe nach der Infiltration. Nach dem anschließenden Verbrennen des Holzes bleibt ein Abbild der Struktur aus Calciumcarbonat zurück

Der **Bauchemiker Johann Plank** entwickelt unter anderem Aerogele. Die ultraleichten Materialien haben hervorragende Wärmeisolationseigenschaften und können zur Dämmung von Gebäuden eingesetzt werden





Einige Versuche waren nötig, um die Replikation von Holz mit organischem Material zu optimieren



Die Doktorandin Somruedee Klaiithong begutachtet eine erfolgreich replizierte Holzprobe

Die Doktoranden Julia Pickelmann und Tobias Kornprobst betrachten Nanopartikel im Elektronenmikroskop. Mit dem Gerät am Lehrstuhl können auch feuchte Proben wie hydratisierender Zement in hoher Vergrößerung untersucht werden





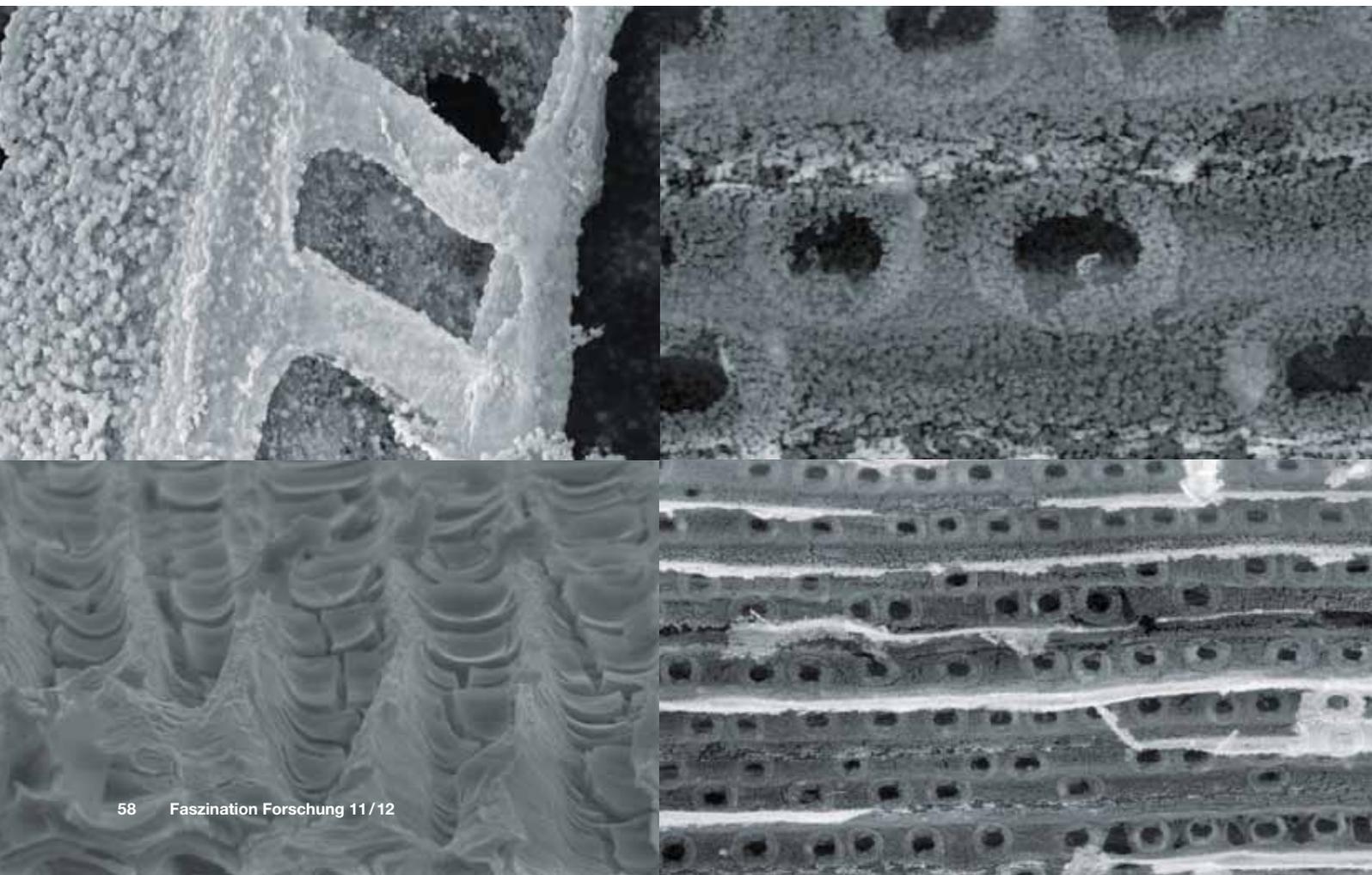
Mehrere Millionen Jahre brauchte die Natur, um die Baumriesen im Petrified Forest südlich vom Grand Canyon in Arizona zu versteinern. Am Lehrstuhl für Bauchemie dauert es nur Stunden, ein Stück Holz praktisch auf die gleiche Art und Weise zu verwandeln. Klar, es sind nicht ganze Baumstämme, sondern kleine, fingerlange Abschnitte. Und sie versteinern auch nicht vollständig, es werden nur die Zellwände durch Calciumcarbonat, also Kalkstein, ersetzt. Aber das Prinzip ist gleich: In der Natur sickerte über Jahrtausende kieselensäurehaltiges Wasser in die Bäume, die nach heftigen Vulkanausbrüchen unter einer dicken Schicht Asche und Lava begraben lagen. Nach und nach lagerte sich in den Zellen immer mehr Kieselsäure ab und ersetzte die organischen Baubestandteile. Übrig blieb ein zu Stein gewordener Baum.

Viel schneller geht dieser Prozess am Lehrstuhl für Bauchemie der TU München bei Johann Plank. Seine Arbeitsgruppe beschäftigt sich nicht nur mit modernen Betonen und Zement, sondern auch mit gänzlich neuartigen Baustoffen. Dort werden aus Holz schneeweiße, nanoporöse Gesteinsabdrücke gefertigt, deren filigrane Architektur ein exaktes Abbild der Natur ist.

Versteinertes Holz aus dem Ofen

In natürlichem Holz sind die Zellwände hierarchisch aufgebaut – ein Verbundmaterial, dessen kleinste Einheiten aus Cellulosemolekülen bestehen, die sich zu etwa zehn Nanometer dünnen Faserbausteinen verdichten, den Mikrofibrillen. Aus denen entstehen wiederum Faserbündel, die, vom Holzstoff Lignin umschlossen, die Struktur bestimmen und

In diesen elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Holz-Replikaten ist ihr Aufbau aus Nanopartikeln deutlich zu erkennen. Zu sehen sind aus Calciumcarbonat nachgebildete Tracheide, also Strukturelemente, die den Pflanzensaft im Holz transportieren



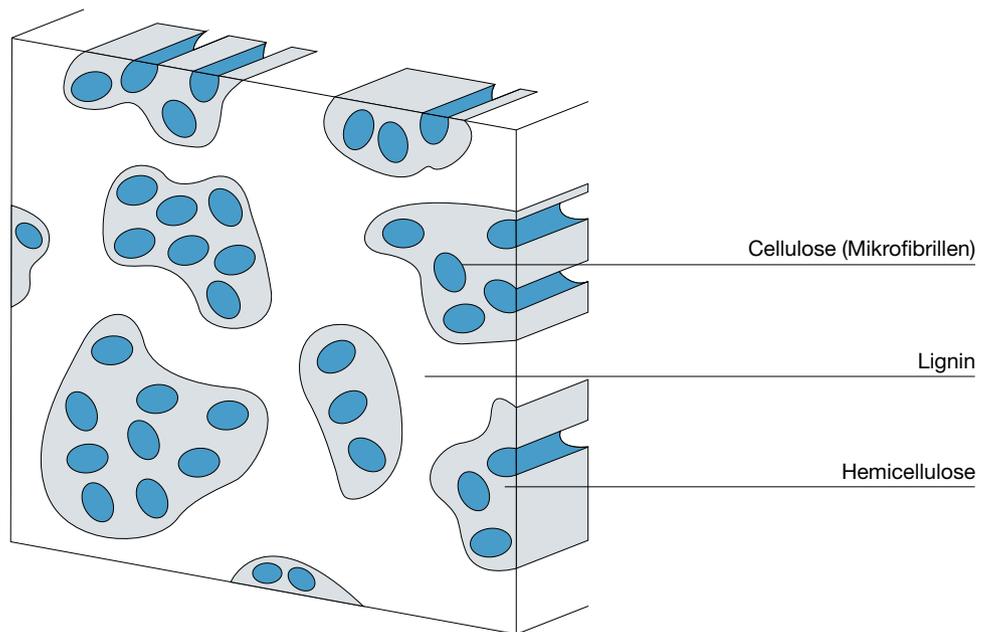
letztlich als größte sichtbare Einheit die Jahresringe bilden. „Bis hinunter auf die Zellebene konnte die Holzstruktur als Kalkstein-Replik abgebildet werden“, sagt Plank. Dazu weicht ein Mitarbeiter ein Stückchen Fichtenholz in der klaren Lösung einer Calciumverbindung ein, dann verbrennen die Zellwände des Holzes im Ofen bei mehr als 600 Grad Celsius und hinterlassen eine exakte Replik – aus reinem, feinporösem Calciumcarbonat. Das Holzstück ist an sich nur eine Schablone, um die hierarchisch angeordneten Poren im Nanomaßstab zu formen. Ganz luftige und leichte Materialien kommen dabei heraus, die man bestens zur Wärme- oder Schalldämmung in Gebäuden einsetzen könnte. Planks Interesse gilt nicht nur klassischen Baustoffen wie dem Zement, manchmal ergeben sich auch ganz andere Ideen: Die aus dem Holz gewonnenen Calciumcarbonat-

Hohlkörper sind genauso als Trägermaterial für Katalysatoren denkbar, in dessen Hohlräumen einmal Spuren von Edelmetallen chemische Reaktionen um ein Vielfaches schneller ablaufen lassen. Mit im Boot bei diesen Forschungsarbeiten ist Prof. Cordt Zollfrank, ein ausgewiesener Holzfachmann, der das Fachgebiet Biogene Polymere der TUM am Wissenschaftszentrum Straubing leitet.

Superleichte Isolierstoffe

Auch ganz ohne Trägermaterial lassen sich aus ähnlichen Calciumsalz-Lösungen innovative Materialien gewinnen: Zu einem Gel erstarrt, trocknen die Lösungen unter Wasserentzug langsam und es bleibt fast nichts – „gefrorener Rauch“ nannten manche Forscher spaßeshalber die luftige Materie oder „feste Luft“. Solche Aerogele auf Basis ▶

Holz ist ein hierarchisch aufgebautes Material: Cellulose bildet dünne Faserbausteine, sogenannte Mikrofibrillen, die ihrerseits wieder eine übergeordnete Struktur von Bündeln ausbilden



von Kieselsäure waren bereits bekannt, in Planks Gruppe gelangen sie zum ersten Mal mit Calciumcarbonat. Warum beschäftigen den Forscher solche Gele? Sie wiegen fast nichts, und in den Nanoporen können Gasteilchen kaum zusammenstoßen, sodass praktisch keine Wärmeübertragung stattfindet. Die laut Guinnessbuch der Rekorde leichtesten Feststoffe überhaupt sind somit auch die besten Wärmeisolatoren.

Das war Grund für die Bauindustrie, sich für Aerogele zu interessieren, schließlich geht hierzulande immer noch der größte Teil unseres Energieverbrauchs in die Heizung von Gebäuden – und über mangelnde Gebäudedämmung wieder verloren. Mit Aerogelen ließen sich die heute dick auf die Fassaden gepackten Dämmschichten auf nur wenige Zentimeter verringern, und diese könnten auch einfach mit dem Putz von innen aufgebracht werden.

So richtig vertragen sich die Kieselsäure-Aerogele allerdings nicht mit dem Zement – mit dort häufig vorkommenden Kaliumverbindungen beispielsweise reagieren sie mit der Zeit zu einem alkalischen Kieselsäure-Gel, welches quillt und durch die Volumenvergrößerung den Beton regelrecht sprengt. „Jeder Hersteller von Beton muss zusehen, dass er bestimmte Gesteine, die mit Zement zu solchen Kieselsäure-Gelen reagieren können, im Sand oder Kies vermeidet“, sagt Plank.

Seine Alternative zu den Aerogelen aus Kieselsäure sind solche aus Calciumcarbonat. „Das passt besser zu unseren Baustoffen, und Kalkstein haben wir sowieso im Putz.“ Die Synthese ist im Grunde einfach – Zutaten sind Methanol, gebrannter Kalk und Kohlendioxid. Löst man den Kalk in Methanol und leitet Kohlendioxid ein, erhält man Calciumdimethylcarbonat – und mit etwas Wasser wächst daraus ein Netzwerk winzigster Partikel aus Calciumcarbonat. Chemisch ist dies im Prinzip identisch mit dem Kalk im Wasserkessel, allerdings sind hier die Teilchen anfangs nur ein bis zehn Nanometer groß. Wie klebrige Perlen verwachsen sie zum Teil miteinander und bilden ein Netzwerk aus winzig kleinen Schneebällen, ein luftiges, weißes Nichts, das nur noch getrocknet werden muss. „Im Moment macht man das vorsichtig mit überkritischem Kohlendioxid, aber es gibt schon Ideen, das anders und preiswerter zu machen“, sagt Plank. „Damit beschäftigt sich die Industrie gerade sehr intensiv.“ Trockenmörtel mit etwa 20 Prozent solcher Aerogele, eingebracht als Granulat aus ein bis zwei Millimeter großen Körnchen, werden gerade als Wärmedämmputze erprobt. Weil die Calciumcarbonat-Aerogele zwar die Wärme stoppen, Licht aber durchlassen, denkt man auch an völlig neuartige Beleuchtungskonzepte wie zum Beispiel transparente Fassadenelemente und Decken für Industriehallen.

Der festeste Beton aller Zeiten

Der letzte Schrei in Sachen Nanomaterialien ist derzeit das Graphen – wabenartige Kohlenstoffflocken, nur eine Atomlage dick, mit vielverheißenden elektrischen und me-

chanischen Eigenschaften und dafür vor zwei Jahren mit dem Nobelpreis für Physik gekrönt. Als ähnlich strukturierte Schläuche schon länger bekannt sind die Kohlenstoff-Nanoröhren. Sie sind inzwischen in technische Anwendungen vorgedrungen – bis hin zu Tennisschlägern aus Kunststoff, welchem eine Beimischung von nur einem Prozent Carbon Nanotubes (CNT) eine um 25 Prozent verbesserte Zugfestigkeit verleiht.

Nanomaterialien als Betonarmierung

Könnte Graphen auch Beton zu deutlich besserer Zugfestigkeit verhelfen – ähnlich wie ein Glasfasernetz bestimmte Kunststoffe nahezu unzerstörbar macht? Der Maßstab ist hier allerdings um mehrere Größenordnungen kleiner, das Graphengitter für das menschliche Auge nicht mehr sichtbar. Erste Versuche waren wenig erfolgreich: Die geschlossenen CNTs und Graphenschichten bieten keine Ankerpunkte für eine Anbindung an die anorganischen Zementbestandteile. Am Lehrstuhl für Bauchemie gelang es der Arbeitsgruppe von Johann Plank vor wenigen Wochen erstmals, speziell oxidiertes Graphen im Zement chemisch einzubauen. Damit könnte eine Nanoarmierung für Beton erreicht werden. „Dieser Beton hätte unglaublich hohe Festigkeiten“, schwärmt Plank. ▷

Unten: Im Mörtellabor des Lehrstuhls mischen M. Sc. Alex Lange und die CTA Dagmar Lettrich Material für Versuchskörper an Diese Proben werden dann in einer hydraulischen Presse auf Druckfestigkeit und Biegezugfestigkeit geprüft – rechts ist der Test eines Mörtelprismas zu sehen





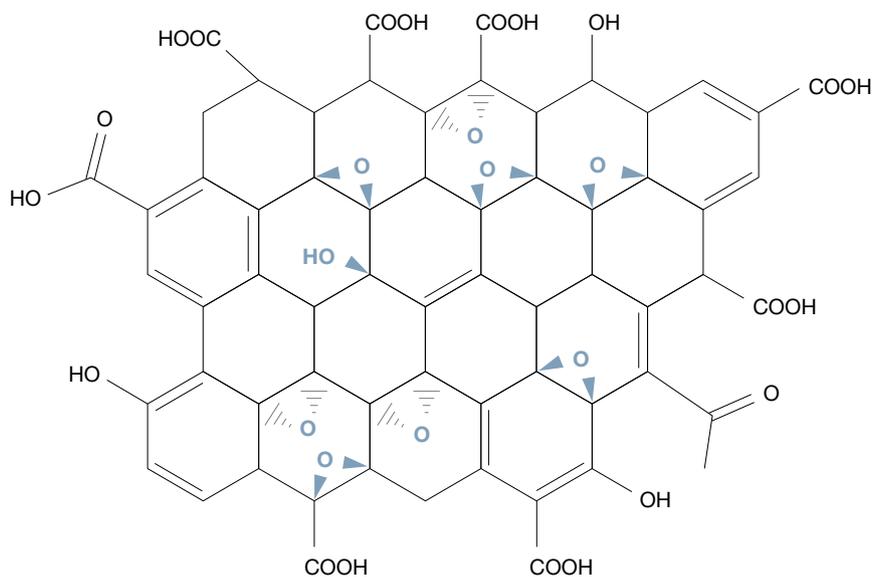
Ende eines Druckfestigkeitstests: Ein Probenkörper versagt in der hydraulischen Presse



Mit speziellen Reagenzien gelingt es, die Graphenschichten aufzubrechen und Sauerstoffatome anzubinden, also das Graphen zu oxidieren. So ausgestattet mit einem Saum aus Sauerstoff- und Wasserstoffatomen gewinnen die Kohlenstoffwaben an negativer Ladung, werden wasserlöslich – und rutschen zwischen die positiv geladenen Schichten eines klassischen Zementbestandteils wie Calcium-Aluminat-Hydrat. Das Ergebnis ist ein unscheinbares, graues Pulver mit allerdings geradezu magischen Eigenschaften: Wie ein Stahlgitter im Beton oder Fasern im Kunststoff würden die Graphenoxid-Schichten die mechanischen Eigenschaften ganz erheblich verbessern, allerdings nicht sichtbar, sondern auf der Ebene der Moleküle, so Plank. „Hier sind wir wirklich auf der Nanoebene.“ Der Bauchemiker freut sich: „Das hat vor uns noch niemand geschafft.“ Beton ist

zwar sehr druckbeständig, ein Problem ist aber die mangelnde Biegezugfestigkeit. Das begrenzt die Höhenflüge der Architekten – bei Brücken und Wolkenkratzern gilt es, enorme Windlasten abzuleiten. Das höchste Gebäude der Welt, der Burj Khalifa in Dubai, schwankt in 828 Meter Höhe etwa eineinhalb Meter seitlich – die Spannungen fängt die einer Pflanze nachempfundene Struktur auf. „In China und Moskau sind Gebäude mit mehr als einem Kilometer Höhe in Vorbereitung“, weiß Plank. Die nötige Stabilität könnte dem Beton seine neue Zutat verleihen. „Wir schaffen Beton mit bisher nie gekannten Eigenschaften, und das Material ist spottbillig“, betont er. Versuche in größerem Maßstab sind schon in Planung. „Wenn’s klappt, dann erreichen wir mit nur einem Prozent Zusatz eine Verdopplung der Zugfestigkeit – das wäre ein ganz neues Material.“ ▸

Am Institut für Bauchemie ist es erstmals gelungen, das Nanomaterial Graphenoxid als Verstärkung in Zement einzusetzen. Der Beton gewinnt dadurch an Zugfestigkeit, was besonders für Brücken und Hochhäuser wichtig ist



Warum explodierte die Bohrinself im Golf von Mexiko?

Eine falsche Zementmischung war einer der Gründe, erklärt Johann Plank. Er ist der europäische Experte für Tiefbohrzementierung, er diskutierte die Ursachen gleich nach der Explosion der Bohrinself „Deepwater Horizon“ vor zwei Jahren bei einer Anhörung mit Spezialisten verschiedener Ölgesellschaften in Houston.

Was war geschehen? Ein enormer Zeit- und Kostendruck lastete auf den Arbeitern der Plattform, nach dem Zeitplan von BP sollte die Bohrinself eigentlich schon am nächsten Bohrloch arbeiten. Fahrlässig verursachte die Besatzung so die größte Ölkatastrophe in der Geschichte der Menschheit: „Das war wie eine Sprudelflasche“, sagt Plank. Der Zement war noch nicht fest und nicht gleichmäßig verteilt, als oben der Bohrlochverschluss abgenommen wurde: Getrieben von dem enormen Druck in großer Tiefe – am Grunde des Bohrlochs herrschten etwa 900 bar –, schoss das Gemisch aus Öl und Gas durch die halb feste Zementschicht und entzündete sich an der Oberfläche.

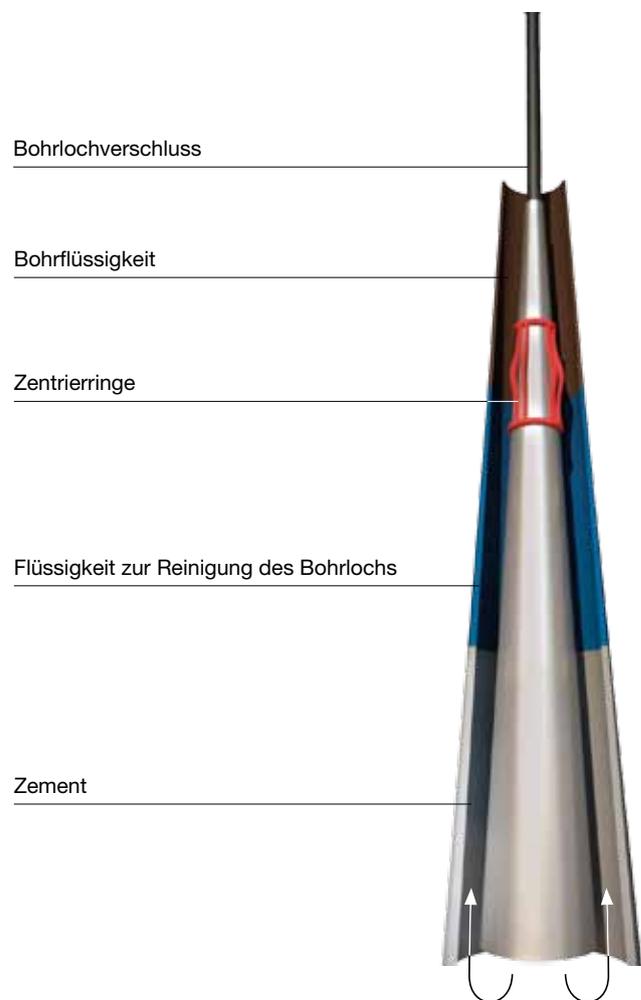
Ein Loch für eine Tiefbohrung wird abschnittsweise gebohrt: Zunächst geht es 500 bis 2000 Meter in die Tiefe. Um das lose Gestein aus dem Loch nach oben zu bringen und gleichzeitig den Bohrer zu kühlen, wird eine Spülflüssigkeit nach unten gedrückt und steigt beladen mit Sand und Gestein wieder auf. Diese Flüssigkeit ist deutlich dickflüssiger als Wasser, damit das Gestein darin quasi schweben kann und sich nicht absetzt. Ist die vorgegebene Tiefe erreicht, wird ein Rohr eingelassen, das mit Abstandhaltern außen einen Ringraum frei hält. Dort steigt anschließend eine Zementmischung nach oben, die durch das Innere des Rohres zur Sohle des Bohrlochs gepresst wird, am unteren Ende des Rohres austritt und von dort den Ringraum auffüllt. Der Zement soll die Rohre im Bohrloch stabilisieren und die Öllagerstätte absolut dicht verschließen. Dafür ist die Zementmischung für Tiefbohrungen wesentlich hochwertiger als etwa für den Hausbau. Sie enthält spezielle Zusätze, mit denen sich ihr Verhalten exakt steuern lässt. Hier machte die Besatzung der Bohrinself einen katastrophalen Fehler: Zum Zement, der das letzte Stück Rohr in mehr als 5000 Meter Tiefe fixieren und abdichten sollte, mischte sie zu viel Verzögerungsmittel – er wurde deshalb zu langsam fest. „Nach 24 Stunden war diese Mixtur immer noch flüssig“, erklärt Plank. „Aber schon nach 15 Stunden begannen die Arbeiter damit, die über dem Zement liegende Bohrflüssigkeit durch Meerwasser zu ersetzen.“ Die Bohrspülung ist wesentlich schwerer als Wasser und hätte so lange als Gegengewicht im Bohrloch bleiben müssen, bis der Zement ausgehärtet gewesen wäre. Denn die Lagerstätte drückt von unten Öl und Gas mit über 900 bar ins Bohrloch – gehalten nur durch das Gewicht der Spülung.

Mit dem Austausch dieser Bohrspülung öffnete der Bohrtross am 20. April 2010 quasi die Sprudelflasche: Gas schoss durch den noch flüssigen Zement nach oben, durchbrach die unzureichende Drucksicherung am Meeresboden

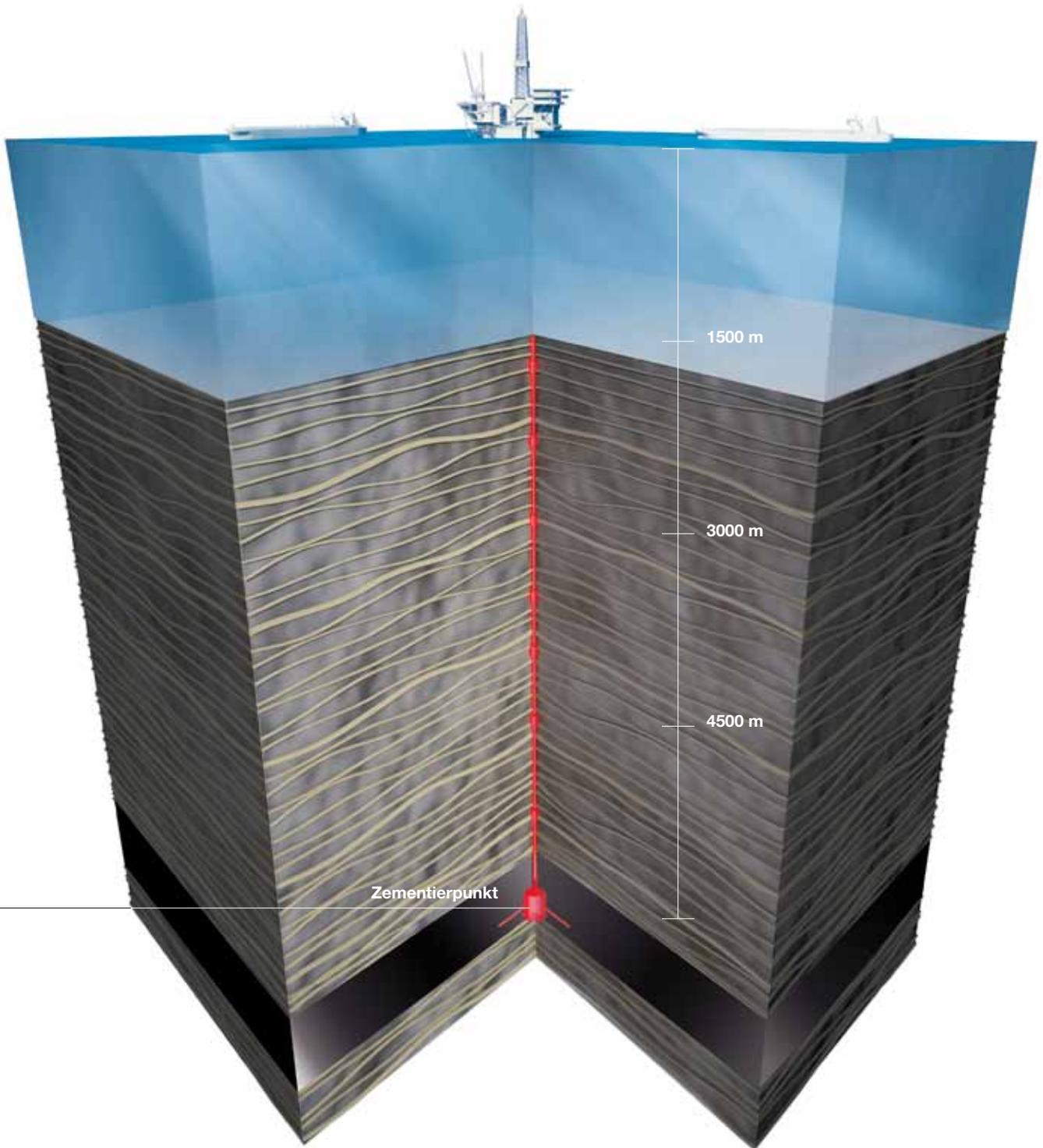
(Blow-out-Preventer) und explodierte mit der Bohrinself, die anschließend sank. Elf Menschen werden seitdem vermisst, sie starben offenbar bei der Explosion.

„Es steht und fällt immer wieder mit der richtigen Zementrezeptur“, sagt Plank. Schon bei den Rohrstücken im oberen Bereich sei aus Sparsamkeit zu wenig zementiert worden. Damit hätten auch dort die Rohre dem gewaltigen Druck möglicherweise nicht auf Dauer standgehalten. Noch mehr Zement half schließlich, die Folgen der Katastrophe zu begrenzen: Über eine teure Hilfsbohrung von der Seite wurde das Loch erfolgreich aufgefüllt und endlich auf Dauer verstopft.

Axel Fischer



So wird zementiert: Zentrierringe halten einen Ringraum um das Rohr frei. Nach dem Bohren wird Reinigungsflüssigkeit in das Rohr gepumpt, die die Spülrreste entfernt. Danach wird eine Zementmischung in das Rohr gepresst, die ebenfalls am unteren Rohrende austritt und von dort den Ringraum auffüllt



3-D-Grafik links: edlundsepp nach TUM
3-D-Grafik rechts: edlundsepp nach BP

Fehler bei der Zementierung waren die Ursache der Ölkatastrophe im Golf von Mexiko 2010: Gas schoss durch den noch flüssigen Zement nach oben und die Bohrplattform „Deepwater Horizon“ explodierte