



Universität Augsburg
Mathematisch-Naturwissenschaftlich-
Technische Fakultät

**Entwicklung eines neuartigen, flüssigen
anorganischen zweikomponentigen
Bindemittels für das Bauwesen**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Dr.-Ing.

Eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-
Technischen Fakultät der Universität Augsburg

von

M.Sc. Pascal Beroll

Augsburg, Oktober 2018

Erstgutachter: Prof. Dr. Dirk Volkmer
Zweitgutachter: Prof. Dr. Siegfried Horn
Tag der mündlichen Prüfung: 28.06.2019

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Nomenklatur und Abkürzungen	VII
1 Einleitung und Zielsetzung	1
1.1 Themenrelevanz und Motivation zur Entwicklung eines flüssigen, anorganischen zweikomponentigen Bindemittelsystems	1
1.2 Vorgegangene Arbeiten auf diesem Gebiet	2
1.3 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit.....	3
2 Calciumaluminatzementchemie.....	4
2.1 Allgemeines.....	4
2.2 Geschichte und Produktion von CAC.....	5
2.3 Hydratationsprozess	7
2.4 Konversion	10
2.5 Vergleich der Eigenschaften von CAC mit OPC.....	12
3 Material, Methoden und Analytik.....	14
3.1 Materialien und Eigenschaften.....	14
3.1.1 Allgemeines.....	14
3.1.2 Zemente	14
3.1.3 Zuschläge.....	14
3.1.4 Polyelektrolyte	15
3.1.5 Carbonkurzfasern	16
3.2 Methoden und Analytik	17
3.2.1 Allgemeines.....	17
3.2.2 Homogenisierung	17
3.2.3 Probenpräparation.....	17
3.2.4 Prüfung der Biegezug-/ Druck-/ Scher-/ und Auszugsfestigkeit	19
3.2.5 Röntgendiffraktometrie (XRD).....	25
3.2.6 Isotherme Kalorimetrie.....	25
3.2.7 Thermogravimetrie (TG)	26
3.2.8 Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM).....	26
3.2.9 Quecksilberhochdruckporosimetrie und Heliumpyknometrie.....	27
3.2.10 Infrarotspektroskopie (IR).....	27
3.2.11 Ramanspektroskopie.....	28
3.2.12 Kugelmühle und Hammermühle	28
3.2.13 Lasergranulometrie	29
4 Ergebnisse	30
4.1 Grundlegendes	30
4.2 Ermittlung von Modellsystemen und grundlegende Untersuchungen.....	31
4.2.1 Allgemeines und Vorgehen.....	31

4.2.2	Modifikation des Anmachwassers	32
4.2.3	Vergleich der resultierenden Festigkeiten	34
4.2.4	Kalorimetrische und Thermogravimetrische Untersuchungen ausgewählter Systeme	36
4.2.5	Temperatureinfluss auf den Hydratationsprozess von CAC – Analytik und mechanische Festigkeiten in Abhängigkeit von der Zeit	43
4.2.6	Schlußfolgerungen.....	61
4.3	Partikelgrößenoptimierung des CAC – Steigerung des Hydratationsgrades...62	
4.3.1	Allgemeines zum Konzept	62
4.3.2	Partikelgrößenoptimierung des verwendeten Ternal White (CA).....	64
4.3.3	Biegezug- Druck- Scher- und Auszugsfestigkeit	67
4.3.4	Isotherme Kalorimetrie bei unterschiedlicher PSD	73
4.3.5	Quecksilber Hochdruck Porosimetrie Messungen.....	75
4.3.6	Einfluss von Calciumcarbonat auf PSD optimierten CAC.....	77
4.3.7	Untersuchungen hinsichtlich der Übertragbarkeit des Konzepts auf „Slurrysysteme“	78
4.3.8	Zusammenfassung und Abschließende Beurteilung des Konzeptes.....	81
4.4	Polyelektrolytkomplexe – Verklebung der Hydratphasen	82
4.4.1	Theoretische Grundlagen der Polyelektrolytkomplexe (Koazervate)	82
4.4.2	Konzept der Festigkeitssteigerung zementöser Systeme durch Polyelektrolytkomplexe / Koazervate	84
4.4.3	Charakterisierung der hergestellten Polyelektrolytkomplexe	86
4.4.4	Scherfestigkeiten von Polyelektrolythaltigen CAC Systemen	91
4.4.5	Zusammenfassung und Abschließende Beurteilung des Konzeptes	97
4.5	Graphenoxid (GO) – Modifikation der CAC Morphologie.....	98
4.5.1	Theoretische Grundlagen zu Graphit, Graphen, Graphenoxid (GO) und Interkalationsverbindungen	98
4.5.2	Konzept der Festigkeitssteigerung zementöser Systeme durch Anwesenheit von Graphenoxid (GO).....	104
4.5.3	Charakterisierung des hergestellten Graphenoxids (GO).....	104
4.5.4	Scherfestigkeiten von GO-haltigen CAC Systemen	108
4.5.5	Controlled Release von GO aus Layered Double Hydroxides (LDH).....	111
4.5.6	Abschließende Beurteilung des Konzeptes.....	115
4.6	Carbonfasern (CF) – Reinforcement durch Verbrückung der CAC-Hydrate und Aufnahme von Zugkräften.....	115
4.6.1	Theoretische Grundlagen zu Carbonfasern (CF)	115
4.6.2	Konzept der Festigkeitssteigerung zementöser Systeme durch Carbonkurzfasern (CF).....	119
4.6.3	Evaluation des Einbindeverhaltens von Oberflächenmodifizierten Carbonfasern (CF) in CAC Systeme	120
4.6.4	Evaluation der „Kritischen Faserlänge“ über die Biegezugfestigkeit.....	128
4.6.5	Evaluation des optimalen CF-Anteils (Volumenprozent) hinsichtlich der Biegezugfestigkeit	134
4.6.6	Scher-/ und Auszugsfestigkeiten ausgewählter CAC-Systeme	138
4.6.7	Abschließende Beurteilung des Konzeptes / Ergebniszusammenfassung ...	150

5	Vergleich der Konzepte, Zusammenfassung und Ausblick.....	152
5.1	Allgemeines.....	152
5.2	Vergleich der unterschiedlichen Konzepte zur Festigkeitssteigerung.....	152
5.3	Zusammenfassung und Ausblick	154
6	Anhang.....	156
	Quellenverzeichnis.....	162
	Danksagung.....	175

Nomenklatur und Abkürzungen

Abkürzungen unter Verwendung der Cement chemist notation (CCN):

A	Aluminiumoxid	Al_2O_3
AfT; $\text{C}_3(\text{A},\text{F})\ 3\text{C}\hat{\text{S}}\text{H}_{32}$	Ettringit	$\text{Ca}_6\text{Al}_2[(\text{OH})_{12}[(\text{SO}_4)_3]\cdot 26\ \text{H}_2\text{O}$
AH ₃	Aluminiumhydroxid	$\text{Al}(\text{OH})_3$
C	Calciumoxid	CaO
CA	Monocalciumaluminat	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$
CA ₂	Calciumdialuminat	$\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
C ₃ A	Tricalciumaluminat	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$
C ₁₂ A ₇	Mayenit	$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$
C ₄ A $\hat{\text{C}}\text{H}_{11}$	Monocarbonat	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$
CAH ₁₀	Calciumaluminatdecahydrat	$\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$
C ₂ AH ₈	Dicalciumaluminathydrat	$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$
C ₃ AH ₆	Hydrogrossular, Hydrogranat	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$
C ₄ AH ₁₉	Tetracalciumaluminathydrat	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$
CH	Calcium Hydroxide, Portlandit	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
C ₂ S	Belit, Dicalciumsilicate	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
C ₃ S	Alit, Tricalciumsilicate	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$
C $\hat{\text{S}}\text{H}_2$	Gips	$\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
H	Wasser	H ₂ O

Weitere Abkürzungen

CAC	Calcium Aluminat Cement
C-A-H	Calcium-Aluminat-Hydrate
C-S-H	Calcium-Silicat-Hydrate
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DSC	Differential Scanning Calorimetry
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscopy
IR	Infrarot
OPC	Ordinary Portland Cement
r.F.	Relative Luftfeuchte
RT	Raumtemperatur

TG	Thermogravimetrie
w/f	Wasser-Feststoff-Verhältnis
w/z	Wasser-Zement-Verhältnis
PXRD	Röntgenpulverdiffraktometrie

1 Einleitung und Zielsetzung

Die Motivation für das Verfassen der vorliegenden Arbeit ist es die innere Festigkeit von Calciumaluminatzement (CAC) über innovative, gegebenenfalls biomimetische Ansätze signifikant zu steigern. Ein solches, vor allem hinsichtlich seiner Scherfestigkeit optimiertes CAC-System würde im Bauwesen und hier insbesondere in der Befestigungstechnik ein Marktsegment abdecken, welches mit bisher verfügbaren, konventionellen Systemen nicht möglich ist.

1.1 Themenrelevanz und Motivation zur Entwicklung eines flüssigen, anorganischen zweikomponentigen Bindemittelsystems

Die Baubranche, welche aufgrund des hohen Umsatzvolumens innerhalb der Wirtschaft einen wichtigen Stellenwert einnimmt, lässt sich in verschiedenste Geschäftsfelder unterteilen. Eines dieser Felder stellt die Befestigungstechnik dar. Unter Befestigungstechnik versteht man in der Baupraxis die Befestigung von Konstruktionen an Bauteilen aus Mauerwerk oder Stahlbeton [1]. Je nach Art und Weise der Befestigung wird hier zwischen Direktbefestigung, Schraubbefestigung und Verankerung / Installation unterschieden. Unter einer chemischen Verankerung versteht man in diesem Kontext die Befestigung auf Basis eines aushärtenden Zwei-Komponenten-Harzes (Methacrylat-/ Epoxidharz System). Auf Abbildung 1 [2] ist eines dieser Systeme beispielhaft dargestellt.



Abbildung 1: Zwei-Komponenten-Befestigungssystem (A + B-Komponente) [2]

Diese bisher kommerziell verfügbaren chemischen Befestigungssysteme weisen aufgrund ihrer organischen Basis eine Reihe von Nachteilen auf. Diese sind vor allem ein starker Festigkeitsverlust bei erhöhter Temperatur oder einem verschmutzten, staubigen Bohrloch.

Bei einem System welches im Wesentlichen aus anorganischen Komponenten besteht ist zu erwarten, dass es diese und weitere Nachteile der organischen Systeme nicht aufweist und dadurch neue Anwendungsgebiete erschließen würde. Ein solches, nicht organisches System könnte zum Beispiel aus dem hydraulischen Bindemittel Calciumaluminatzement (CAC) bestehen. Ein hier im Vorfeld dieser Arbeit vom Industriepartner entwickeltes, niedrigviskoses zweikomponentiges System mit CAC als Bindemittel stellt hierzu einen ersten Schritt dar.

Die Scherfestigkeit (im speziellen die Auszugsfestigkeit) dieser Vorentwicklung erreicht allerdings, aufgrund der inhärenten Eigenschaften von Zement, für die Befestigungstechnik noch ein zu niedriges Niveau. Im Rahmen dieser Arbeit sollen durch innovative, gegebenenfalls biomimetische Ansätze Wege aufgezeigt werden dieses Festigkeitsniveau signifikant zu steigern.

1.2 Vorangegangene Arbeiten auf diesem Gebiet

Vorangegangene Arbeiten zum vorliegenden Thema lassen sich im Wesentlichen auf zwei Bereiche aufteilen. Der erste, mehr ingenieurmäßige Teil betrifft die Vorentwicklung des zweikomponentigen CAC-Slurry Systems, während sich der wissenschaftliche Teil auf eine Erhöhung der Festigkeiten von zementösen Systemen konzentriert.

Bei dem im Vorfeld des Projektes vom Industriepartner entwickelten, zweikomponentigen „Slurry Systems“ erfolgt die Festigkeitsentwicklung durch das hydraulisch aktive Bindemittel Calciumaluminatzement (CAC). Zum Zwecke der Herstellung eines auspressbaren, zweikomponentigen Slurry Systems ist es notwendig den CAC in eine pastöse Form überzuführen, in der der Aushärtvorgang (Hydratationsprozess) allerdings noch nicht stattfindet / starten kann. Dies wird dadurch erreicht, dass CAC in Wasser, welches mit einer gewissen Menge Phosphorsäure versetzt ist, stabilisiert („geblockt“) und anschließend mit Hilfe eines Verdickers gegen Sedimentation geschützt wird [3]. Diese Mischung wird hierbei als A-Komponente bezeichnet. Die dazugehörige B-Komponente, welche durch Verdicker und Calciumcarbonat-haltige Füllstoffe in eine pastöse Form gebracht wurde, weist durch den Einsatz von Lithiumhydroxid eine starke Alkalinität auf [4]. Ein Homogenisieren der A- mit der B-Komponente führt daher zu einem pastösen Gemisch welches eine hohe Alkalinität (circa pH = 12) besitzt. Durch diesen erhöhten pH-Wert ist der CAC bezüglich seines Abbindevorganges (Hydratationsprozess) nicht mehr blockiert, was zu einer Aushärtung und dem daraus resultierenden Festigkeitsaufbau führt. Auf die Eigenschaften dieses „Slurrysystems“ wie z.B. Rheologie und Offenzeit haben viele Parameter einen Einfluß, was einen erhöhten Forschungs- und Entwicklungsaufwand notwendig macht.

Im Bezug auf wissenschaftlich relevante Arbeiten, welche sich mit der Erhöhung der Inneren Festigkeiten von Zementen befassen, ist zu erwähnen, dass hauptsächlich Literatur in Bezug auf Portlandzement und hier vor allem zur Steigerung der Druckfestigkeit verfügbar ist. Dies liegt im Wesentlichen an dem im Vergleich zu CAC und anderen Zementtypen um Größenordnungen höheren Absatzvolumen und zum anderen an der klassischen Beanspruchung von Zement durch Druckkräfte. Im Baubereich wird CAC auch aufgrund des deutlich höheren Preises hauptsächlich für Spezialanwendungen verwendet, was dazu führt, dass er bisher in geringerem Umfang untersucht und modifiziert wurde. Weitreichende Untersuchungen über CAC hinsichtlich des Hydratationsprozesses, des Einflusses von Additiven, Konversion, etc. wurden und werden hier zum Beispiel von der Arbeitsgruppe Götz-Neunhoffer [5-11] (FAU Erlangen-Nürnberg) durchgeführt.

1.3 Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es Wege aufzuzeigen die innere Festigkeit und hier insbesondere die Scherfestigkeit von Calciumaluminat-haltigen Bindemittelsystemen durch innovative, gegebenenfalls biomimetische Konzepte signifikant zu steigern. Anschließend sollen diese Ansätze auf das unter Kapitel 1.2 beschriebene Slurrysystem übertragen werden.

Im nachfolgenden Kapitel 2 werden in einem ersten Schritt die Grundlagen sowie Besonderheiten der Calciumaluminatzementchemie erläutert und anschließend ein Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Methoden (z.B. Probenpräparation), sowie Analytik gegeben. Im darauffolgenden Abschnitt wird das Vorgehen zum Ermitteln eines pulverförmigen Modellsystems näher erläutert, sowie grundlegende Untersuchungen bezüglich des Einflusses von Additiven, verschiedener Temperaturen und Zeit auf das Hydratationsverhalten und die Biegezug-/ und Druckfestigkeit dargestellt. Mit Hilfe dieser Systeme wird die Wirksamkeit von vier unterschiedlichen Konzepten (Partikelgrößenoptimierung von CAC, Polyelektrolytkomplexe, Graphenoxid (GO) und Carbonfasern) hinsichtlich einer Steigerung der inneren Festigkeiten (insbesondere der Scherfestigkeit) evaluiert. Abschließend erfolgt ein Vergleich der unterschiedlichen Konzepte hinsichtlich ihrer prinzipiellen Wirksamkeit und Anwendbarkeit im „Slurrysystem“ sowie eine Zusammenfassung und Ausblick auf das weitere Vorgehen.

2 Calciumaluminatzementchemie

2.1 Allgemeines

Der Name „Zement“ kommt vom Lateinischen Wort „Cementum“, es bedeutet Baustein und ist einer der wichtigsten Baumaterialien. Bereits vor 2000 Jahren bauten die Römer ihre Bauwerke wie das Colosseum oder die Aquädukte aus Steinblöcken welche mit Zement aneinandergesetzt wurden [12]. Diese frühe Form des Zements unterscheidet sich jedoch sehr stark von jener Form, welche heute im Gebrauch ist. Unter Zement wurde damals hauptsächlich eine Mischung aus Branntkalk verstanden, welche ein hydraulisches Bindemittel darstellt.

Die Basis für modernen Zement, wie er heute im Gebrauch ist, wurde 1824 vom Engländer Joseph Aspedin (1778 – 1855) gelegt. In diesem Jahr erhielt er ein Patent für: „An improvement in the Mode of Producing an Artificial Stone“ [13]. Er verwendete hierfür die Bezeichnung „Portland Zement (OPC)“ welcher heutzutage den wichtigsten Zementtyp in der Bauindustrie darstellt. Diese frühe Form des OPC unterscheidet sich allerdings noch stark von der Sorte welche heutzutage in Gebrauch ist.

Im Jahr 1844 erkannte Isaac Charles Johnson (1811 – 1911) den positiven Effekt welcher der Sintervorgang auf die Festigkeit von OPC hat und führte ihn in den industriellen Herstellungsprozess ein [14]. In Zementfabriken werden die Rohmaterialien Kalkstein, Lehm, Sand und Eisenerz im Ofen gebrannt (gesintert) und anschließend in großen Kugelmöhlen vermahlen. Das entstehende Sinterprodukt wird Klinker genannt. Durch den Sinterprozess kommt es zu einer Reaktion zwischen den verschiedenen Ausgangsmaterialien was zu der Bildung von unterschiedlichen Mineralien führt. Hierbei sind die wichtigsten: Tricalciumsilicat (Alit) C_3S ; Dicalciumsilicat (Belit) C_2S ; Tricalciumaluminat C_3A und Tetracalciumaluminatferrit C_4AF . Kommen diese Mineralien in Kontakt mit Wasser setzt ein Hydratationsprozess ein, welcher die Bildung von Portlandit CH und Calciumsilikatphasen (CSH-Phasen) zur Folge hat. Diese Hydratphasen, welche ein Netzwerk bilden und sich untereinander „Verhaken“, sind für die Eigenschaften von Zement (z.B. Festigkeit) verantwortlich [15]. Die resultierenden Festigkeitseigenschaften werden hierbei sehr stark von der Zusammensetzung der Rohmaterialien und der Mahlfeinheit des Klinkers bestimmt. Neben diesen gibt es eine Reihe weiterer Zusätze wie Gips, Fließhilfsmittel, etc. welche die Zementeigenschaften entscheidend beeinflussen. Dies ist notwendig, da die verschiedenen Einsatzgebiete unterschiedliche Ansprüche an die Verarbeitbarkeit, Festigkeit, etc. stellen. Obwohl im Laufe der Zeit eine Vielzahl neuer Zemente entwickelt wurde ist OPC immer noch der mit Abstand bedeutendste Zement in der Bauindustrie. Allerdings weist OPC auch eine Reihe von Nachteilen, wie z.B. eine lange Erstarrungszeit, Sulfattreiben, etc. auf, welche für bestimmte Spezialanwendungen sehr von Nachteil sind [15].

Eine Art von Spezialzement welcher für solche Anwendungen entwickelt wurde und im Projekt Verwendung findet ist Calciumaluminatzement (CAC). Die Zusammensetzung, der Hydratationsmechanismus, sowie seine Eigenschaften unterscheiden sich sehr stark von OPC und sollen nachfolgend näher erläutert werden.

2.2 Geschichte und Produktion von CAC

Calciumaluminatzement (CAC) wurde im Jahr 1908 von dem Franzosen Jules Bied in Frankreich unter dem Namen „Ciment Fondu“ zum Patent angemeldet und anschließend von der Firma La Farge produziert sowie in seinen Eigenschaften erforscht [16]. Verglichen mit OPC weist CAC eine Reihe von Vorteilen auf, welche im Wesentlichen das Erreichen der Endfestigkeit bereits nach 24 Stunden (OPC erst nach 28 Tagen) und eine fehlende Anfälligkeit für Sulfattreiben sind. Aus diesen Gründen wurde CAC unmittelbar nach seiner Entwicklung häufig in der Bauindustrie eingesetzt. Nach dem Einsturz etlicher Bauwerke, die aus calciumaluminathaltigem Beton konstruiert wurden, verlor er allerdings stark an Bedeutung [17]. Der Grund für dieses katastrophale Bauteilversagen liegt in einem Prozess welcher als Konversion bezeichnet wird. Während dieser Konversion kommt es zu einer Umwandlung von Hydratphasen, was zu einem starken Festigkeitsverlust führt (näher beschrieben in Kapitel 2.4). Heutzutage wird CAC daher im Wesentlichen nur noch für Spezialanwendungen wie Abwasserkanäle, Feuerfestanwendungen, etc. verwendet [18].

Die Ausgangsmaterialien für die Produktion von CAC sind Bauxit (Al_2O_3) und Kalk (CaO). Abhängig von der Reinheit der genannten Ausgangsprodukte können die Eigenschaften von CAC über einen großen Bereich variieren. Eine der häufigsten Verunreinigungen ist Eisenoxid, welches auch für die Färbung von CAC verantwortlich ist. Je höher der Anteil an Eisenoxid ist, desto roter ist der CAC gefärbt. Die Auswahl geeigneter Rohmaterialien ist daher für das gewünschte Verhalten des Zements von entscheidender Bedeutung. Der Norm entsprechend lässt sich CAC in eine Vielzahl von Untergruppen einteilen [19]. Einer der wichtigsten Unterscheidungsmerkmale ist hierbei der Al_2O_3 Gehalt. Er kann hierbei im Bereich von 34 – 82 % der Gesamtmasse variieren. Ein Beispiel für eine typische Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien aus denen CAC produziert wird ist:

Al_2O_3 37.5 - 41%, CaO 35.5 - 39%, Fe_2O_3 13 - 17.5%, SiO_2 3.5 - 5.5% [20]

In Vorbereitung des Produktionsprozesses werden diese Ausgangsmaterialien zuerst in einer Kugelmühle zu einem feinen Pulver vermahlen. Der Mahlprozess vor und nach dem Sintern von CAC ist hierbei sehr energieintensiv und stellt damit den größten Teil der, für die Herstellung benötigten Energie dar. Nach diesem Mahlvorgang muss das erhaltene, feine Pulver im Ofen gebrannt werden.

Beim Produktionsprozess von CAC aus den Rohmaterialien kann im Wesentlichen zwischen zwei Herstellungsverfahren unterschieden werden. Diese sind der Sinter-/ und der Schmelzprozess. Der Sinterprozess in einem Drehrohrofen, der der am häufigsten

angewandte und auch der ältere Prozess in der Zementherstellung ist, wird in der Abbildung 2 [21] prinzipiell dargestellt. Dieser Sinterprozess wird auch bei der Herstellung von OPC verwendet.

Nach dem Einbringen der fein gemahlene Edukte in den Drehrohren kommt es durch die hohe Hitze zu lokalen Schmelzprozessen. Diese Schmelzprozesse ermöglichen es den einzelnen Ausgangsstoffen miteinander zu reagieren und die hydraulisch aktiven CAC Phasen zu bilden [21, 22]. Welche Phasen sich hierbei bilden ist im Wesentlichen von der Zusammensetzung der Rohstoffmischung abhängig. Bei den meisten CACs werden Mischungen gebrannt, die hauptsächlich zu Monocalciumaluminat (CA) führen. Diese ist von allen möglichen CAC Phasen auch die hydraulisch aktivste. In Abhängigkeit vom Kalkgehalt bilden sich bei kalkreichen Ausgangsgemischen noch $C_{12}A_7$ (Mayenite) und bei kalkarmen Formulierungen CA_2 .

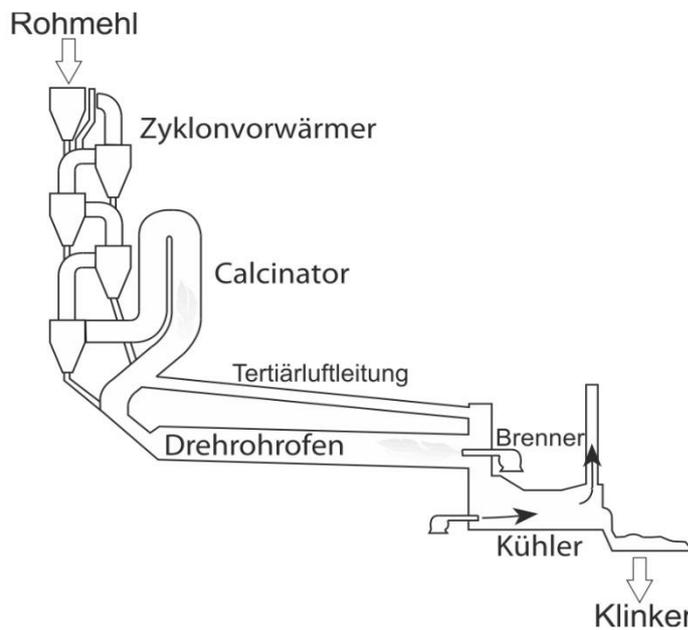


Abbildung 2: Funktionsprinzip von Drehrohren zur Zementherstellung [21]

Neben dem Sinterverfahren besteht noch die Möglichkeit CAC über den Schmelzprozess herzustellen. Beim Schmelzprozess wird der im Vergleich zum OPC relativ niedrige Schmelzpunkt von CAC ausgenutzt. Die Ausgangsmaterialien werden hierbei in einem Tiegel erhitzt bis sie in eine flüssige Form übergehen. In dieser flüssigen Form können dann die Reaktionen der Edukte zu den hydraulisch aktiven CAC Phasen stattfinden. Beim Vergleich der zwei Produktionsprozesse ist zu erwähnen, dass der Schmelzprozess zu reineren CAC Phasen führt die nach der Hydratation eine höhere Frühfestigkeit aufweisen [23]. Der Grund hierfür ist, dass sich beim Schmelzprozess das gesamte Rohmaterial in einem flüssigen Zustand befindet und sich die hydraulisch aktiven Mineralphasen aus einem Gleichgewichtszustand heraus bilden können. Beim Sinterverfahren hingegen, bilden sich die Mineralphasen nicht von einem Gleichgewichtszustand heraus, da die Edukte im Drehrohr nur an lokalen Stellen aufschmelzen. Aus diesem Grund bilden sich hier neben der hydraulisch sehr aktiven CA Phase auch die Nebenphase CA_2 (und weitere).

Das Produkt aus jedem dieser Herstellungsprozesse wird als Klinker bezeichnet und besteht hauptsächlich aus CA. Im dem, dem Brennen nachfolgenden Schritt wird der CA-Klinker zu Pulver vermahlen. Dieses Pulver wird als Calciumaluminatzement (CAC)

bezeichnet und kann noch mit anderen Zementzusatzstoffen vermischt werden, um Eigenschaften wie z.B. die Offenzeit, etc. in der gewünschten Weise zu modifizieren.

2.3 Hydratationsprozess

Bei allen Arten von Zement spielt der Hydratationsprozess bezüglich der sich einstellenden Festigkeiten, der Offenzeit, der Beeinflussbarkeit durch Additive, etc. eine herausragende Rolle. Aus diesem Grund wurde und wird der Hydratationsprozess von Calciumaluminatzement (CAC) und Ordinary Portland Zement (OPC) seit ihrer Entwicklung intensiv untersucht. Allerdings ist trotz dieser intensiven Forschungstätigkeit noch immer eine Reihe von Fragen ungeklärt. In diesem Kapitel soll daher der Hydratationsprozess von CAC näher erläutert und ein Überblick über den aktuellen Stand der Forschung gegeben werden.

Unter Hydratation versteht man die Anlagerung von Wassermolekülen an gelöste Ionen, polar-neutrale Moleküle oder als Kristallwasser in Festkörper. Es ist hierbei wichtig zu erwähnen, dass sich der Hydratationsprozess von CAC und OPC grundlegend unterscheidet [24]. In Abhängigkeit vom Herstellungsprozess (Sintern oder Schmelzen) und der Zusammensetzung der Rohstoffmischung treten beim CAC im Wesentlichen drei unterschiedliche, hydraulisch aktive Phasen auf.

Diese Phasen sind: **(CA)** CaAl_2O_4 , **(C₁₂A₇)** $12 \text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ und **(CA₂)** $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$

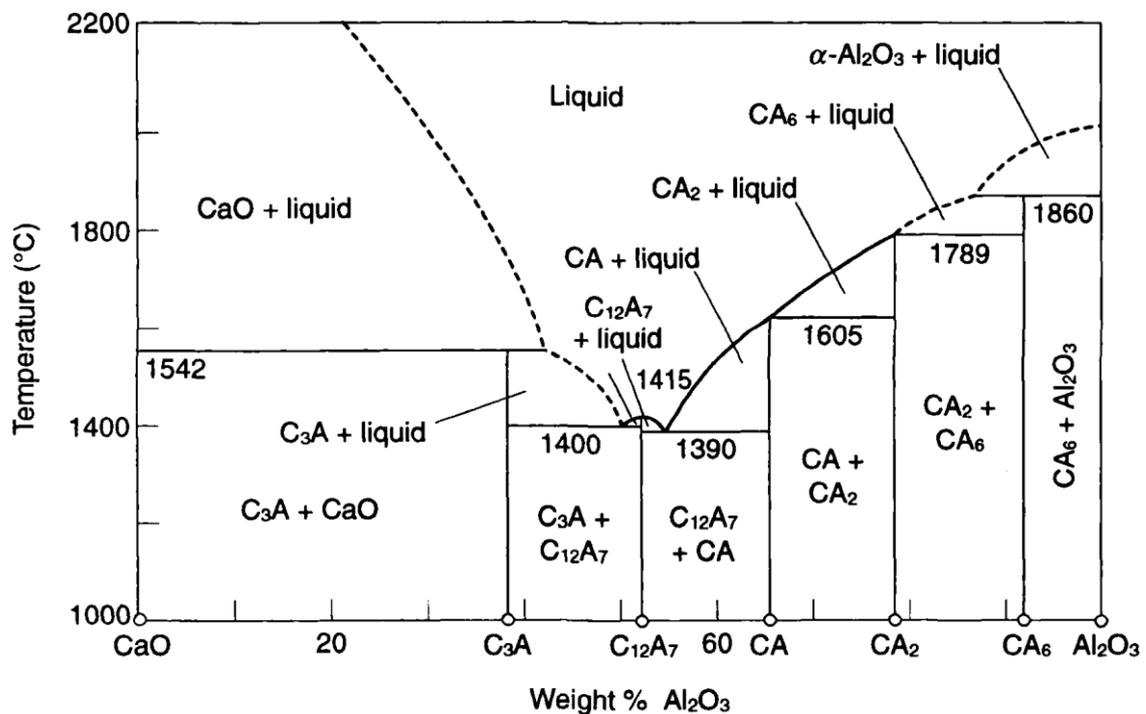


Abbildung 3: Das System CaO - Al₂O₃ [25]

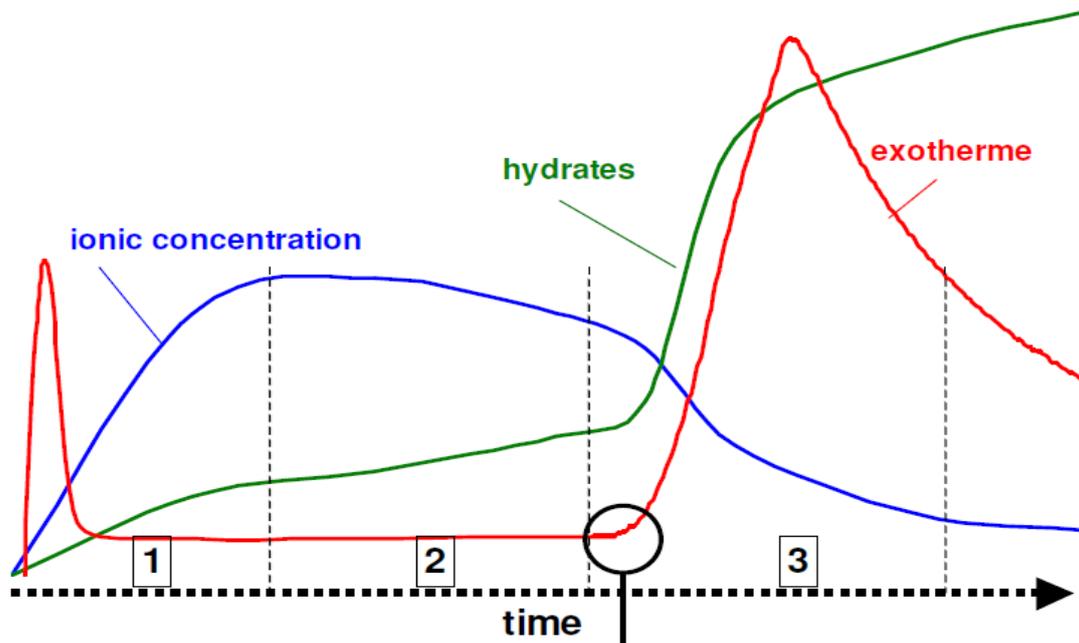


Abbildung 4: Hydratationsvorgang von CAC kann in drei unterschiedliche Phasen unterteilt werden (Aufgetragene Kurven: Ionenkonzentration, Konzentration Hydrate und Wärmeprofil über die Zeit) [28]

In der Abbildung 3 [25] ist das $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ System dargestellt, welches die Komplexität und die damit verbundenen Herausforderungen während der Produktion aufzeigt.

Unter den auftretenden Calciumaluminatphasen stellt Monocalciumaluminat CA die hydraulisch aktivste Phase dar. Aus diesem Grund und weil der in der Arbeit verwendete, wichtigste Calciumaluminatzement Ternal White [26], CA als Hauptphase enthält, ($\text{C}_{12}\text{A}_7/\text{CA} < 0,15$) soll dessen Hydratationsprozess näher beschrieben werden.

Monocalciumaluminat (CA) kristallisiert in der monoklinen Form, seine Körner sind prismatisch und oft pseudo-hexagonal. Dies, die Struktur und die Gitterparameter wurden von Hörkner & Müller-Buschbaum 1976 postuliert [27]. Beim Kontakt von CA mit Wasser startet ein Hydratationsprozess welcher prinzipiell in drei Phasen unterteilt werden kann. Diese sind der Lösevorgang, die Nukleation und die massive Ausfällung. Um diese drei Phasen näher zu untersuchen wurde, wie in Abbildung 4 [28] dargestellt, die Ionenkonzentration, die Konzentration der Hydrate (über die Leitfähigkeit) und das exotherme Temperaturprofil während der Hydratation von CAC über die Zeit, im Forschungslabor der französischen Firma Kerneos bestimmt [28].

Wenn CAC mit Wasser in Kontakt kommt setzt innerhalb kürzester Zeit ein Auflösungsprozess der wasserfreien CA Phase ein. Dies führt zu gelösten Ca^{2+} und $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ Ionen welche als Ionenkonzentration gemessen werden können. Dieser Auflösungsprozess schreitet solange voran bis die Lösung gesättigt ist. Ab diesem Punkt kommt es zu einer langsamen Ausfällung von gelförmigen Hydraten welche für die zweite Phase des Hydratationsvorganges (Nukleation) von großer Bedeutung sind. Während dieser Nukleationsperiode beginnen die gelförmigen Hydrate zu wachsen, was dazu führt, dass

die Ionenkonzentration in der Lösung abzusinken beginnt. Aufgrund dessen kommt es zu einer weiteren Lösung von CA (Lösungsgeschwindigkeit CA entspricht zu dieser Zeit der Ausfällungsgeschwindigkeit). In Abbildung 4 ist bei dieser Phase der Hydratation zu erkennen, dass die Ionenkonzentration annähernd konstant ist, während die Konzentration der Hydrate zunimmt. Am Ende der zweiten Phase, welche auch als Erstarrungszeit bezeichnet wird, kommt es zu einer schnellen und massiven Ausfällung von Hydraten, welche nicht gelförmig sind. Im Gegensatz zu den während den ersten zwei Phasen der Hydratation ausgefällten, gelförmigen Hydraten sind diese formstabil und nicht leicht deformierbar. Durch die massive Ausfällung kommt es zu einer vollständigen Auflösung des CA und dadurch zu einem Absinken der Auflösungsgeschwindigkeit unter die Ausfällungsgeschwindigkeit. In Abbildung 4 kann dies als ein starker Anstieg der Konzentration der Hydrate erkannt werden, während die Ionenkonzentration von Ca^{2+} und $\text{Al}(\text{OH})^4$ auf ein Minimum absinkt. Am Ende der dritten Phase ist durch die fast vollständige Umwandlung von CA in CAH Phasen der Hydratationsprozess fast vollständig abgeschlossen. Wie in Abbildung 4 zu erkennen ist, weist das exotherme Profil der Hydratation zwei Maxima auf. Das erste kann hierbei der schnellen Auflösung von CA zu Beginn des Hydratationsprozesses zugeordnet werden, während die massive Ausfällung am Ende der zweiten Phase für das zweite Maximum verantwortlich ist. Die Erläuterungen zu den Vorgängen der Hydratation von CA wurden im Wesentlichen der Literatur [7, 28-36] entnommen.

Als Resultat des beschriebenen Hydratationsprozesses treten im Wesentlichen die folgenden vier unterschiedlichen CAC Hydratphasen auf. Diese sind:

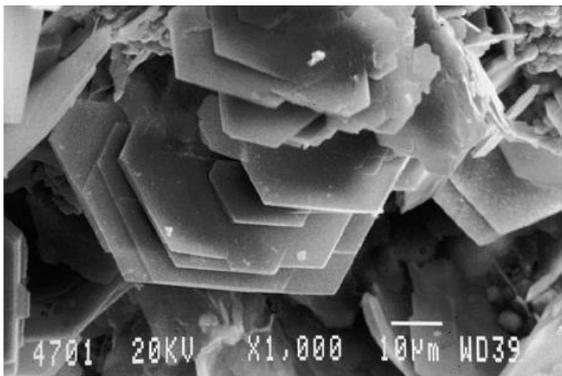
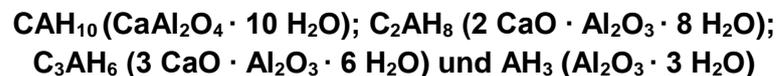


Abbildung 5: SEM Aufnahme von CAH_{10} [37]

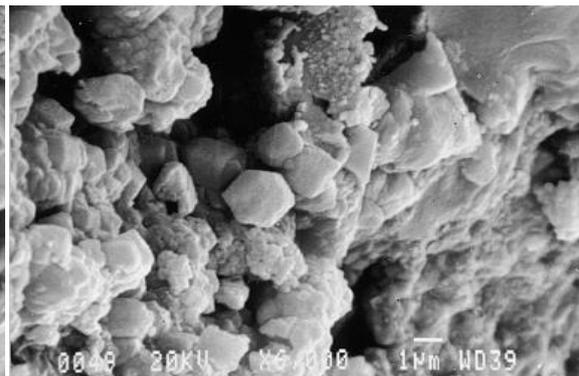


Abbildung 6: SEM Aufnahme von C_3AH_6 [37]

Die Abbildungen 5 und 6 [37] zeigen die Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (SEM) von zwei, hinsichtlich ihrer Struktur sehr unterschiedlichen CAH Phasen. In Abbildung 5 ist die hexagonale Form von CAH_{10} sehr gut zu erkennen, wohingegen auf Abbildung 6 die kubische Form von C_3AH_6 ersichtlich ist. Da sich die unterschiedlichen Hydratphasen hinsichtlich ihrer Eigenschaften zum Teil stark voneinander unterscheiden, ist eine genaue Kenntnis der Zusammensetzung des ausgehärteten CAC

von erhöhter Bedeutung. Weil es sich bei der Hydratation von CAC um einen stark temperaturabhängigen Prozess handelt bilden sich bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedliche Hydratphasen. Aus dieser Eigenschaft resultiert auch das Phänomen der „Konversion“ welches in der Calciumaluminatzementchemie einen sehr hohen Stellenwert einnimmt und daher im nachfolgenden Kapitel 2.4 näher betrachtet werden soll. Abgesehen von der Temperatur wird der Hydratationsprozess von einer Reihe weiterer Faktoren beeinflusst. Dies sind z.B. Zusätze wie Sulfat → „Ettringitisches System“ oder die Durchlässigkeit der Hydrate, welche sich an der Oberfläche der CA-Körner niedergeschlagen haben [38] → Fortschreiten von Hydratationsprozess. Weitergehende Informationen über die Hydratation von CAC insbesondere über den Einfluß von Lithiumionen, Zitronen-/ und Weinsäure auf diesen Prozess können der Literatur entnommen werden [7, 39].

2.4 Konversion

In allen Abhandlungen die sich mit CAC beschäftigen kommt früher oder später das Thema „Konversion“ zur Sprache. Der Grund hierfür ist, dass die Konversion einen sehr großen Einfluß auf mögliche Anwendungsgebiete von CAC hat. In der Zementindustrie versteht man unter „Konversion“ eine Phasentransformation welche im bereits ausgehärteten Zementstein stattfindet.

Wie bereits in Kapitel 2.3 erwähnt können während der Hydratation von Monocalciumaluminat CA im Wesentlichen vier unterschiedliche Calciumaluminathydrate auftreten. Welche Hydrate während des Hydratationsprozesses entstehen, hängt dabei sehr stark von der Temperatur ab.



Da sich die unterschiedlichen Calciumaluminathydrate hinsichtlich ihrer Eigenschaften (Struktur, Dichte, Festigkeit) stark voneinander unterscheiden, wurde der Einfluß der Temperatur auf die Vorgänge während der Hydratation umfangreich untersucht. Hier sind vor allem die Arbeiten von Capmas, Ramachandran, Rettel, Edmonds und Bushnellwatson [40-48] zu nennen.

Von den vier Calciumaluminathydraten, welche im Wesentlichen während der Hydratation von CAC auftreten, sind nur zwei thermodynamisch stabil. Dies sind C₃AH₆ (Hydrogrossular) und AH₃ (hauptsächlich in seiner Modifikation Gibbsit). Die metastabilen Phasen CAH₁₀ und C₂AH₈ wandeln sich nach einiger Zeit in diese stabilen Endphasen um. Eine ausschließliche Bildung der stabilen Phasen während der Hydratation erfolgt nur wenn die Temperatur circa 60 °C oder mehr beträgt. Das bedeutet, dass sich bei Raum-

temperatur (circa 25 °C) auch metastabile Phasen bilden welche sich mit der Zeit langsam zu Gibbsit und Hydrogrosular umwandeln [49, 50]. Das für die Konstruktion von Bauteilen problematische bei diesem Vorgang ist, dass die stabilen Phasen eine höhere Dichte wie die metastabilen haben. Daraus resultiert ein Volumenschwund während der Hydratation, welcher einen Anstieg der Porosität im ausgehärteten Zementstein zur Folge hat [51]. Durch diese gestiegene Porosität kommt es zu einem starken Festigkeitsverlust, der auf Abbildung 7 [51] über die Zeit dargestellt ist.

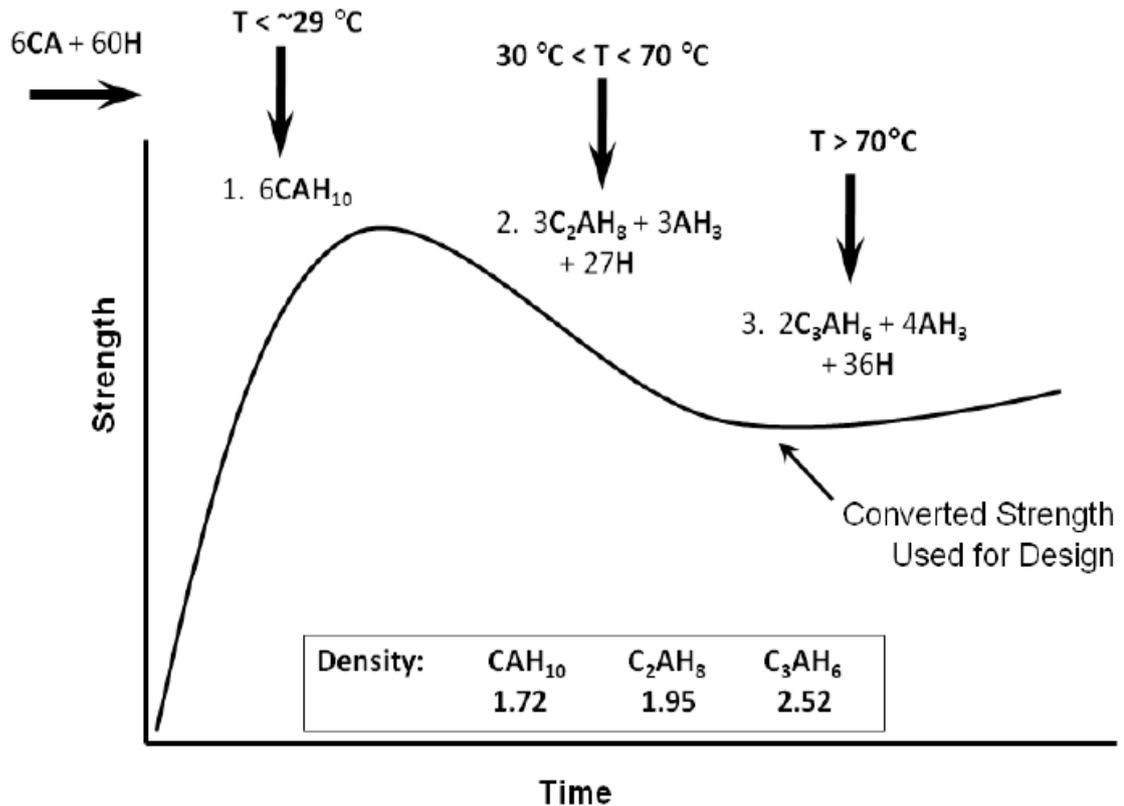


Abbildung 7: Festigkeitsverlust von bei 25 °C hydratisiertem CAC (Konversionsprozess) [51]

Wie in Abbildung 7 zu erkennen ist (Dichte in g/cm^3), ist es bei der Konstruktion von tragenden Bauteilen von entscheidender Bedeutung mit der Festigkeit zu kalkulieren, welche nach dem Konversionsprozess vorhanden ist, da es zu einem starken Festigkeitsverlust aufgrund der gestiegenen Porosität kommt. Aufgrund dieser Abnahme der Festigkeit über die Zeit ist CAC nach DIN EN 197 kein zugelassener Zement für tragende Bauteile. Ungeachtet dessen spielt CAC im heutigen Bauwesen vor allem in Spezialanwendungen eine große Rolle. Im folgenden Kapitel 2.5 sollen daher die speziellen Eigenschaften von CAC im Vergleich zu OPC näher betrachtet werden.

2.5 Vergleich der Eigenschaften von CAC mit OPC

Der Vergleich von CAC mit OPC zeigt, dass Calciumaluminatzement eine Reihe von Vorteilen aufweist, welche ihn für Spezialanwendungen geeignet erscheinen lassen. Diese Vorteile sind hauptsächlich:

Verwendbarkeit bei niedrigen Temperaturen, Schnelles Erreichen der Endfestigkeiten, Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen, Widerstandsfähigkeit gegen schwache Säuren und Basen, Widerstandsfähigkeit gegen sulfathaltige Medien.

In diesem Abschnitt sollen die genannten Vorteile näher diskutiert werden.

Verwendbarkeit bei niedrigen Temperaturen

Eines der Probleme von OPC ist, dass der Hydratationsprozess bei niedrigen Temperaturen nahezu zum Stillstand kommt. Dies führt dazu, dass es nicht möglich ist eine ausreichende Festigkeit bei niedrigen Temperaturen zu garantieren. Bei CAC hingegen ist eine Verwendung auch nahe am Gefrierpunkt möglich, da der exotherme Hydratationsprozess im Vergleich zu OPC sehr schnell stattfindet. Da dies zur Freisetzung einer großen Menge Energie innerhalb einer kurzen Zeit führt, kann das Wasser nicht gefrieren und die Hydratationsprozesse können ablaufen. Es ist hierbei wichtig, dass das Wasser vor dem Beginn des Abbindevorganges noch keine Eiskristalle gebildet hat, da sonst der Hydratationsprozess nicht starten kann [52].

Schnelles Erreichen der Endfestigkeiten

Die sehr schnelle Aushärtung von CAC im Gegensatz zu OPC ist einer seiner entscheidenden Vorteile. Per Definition ist die Verfestigung abgeschlossen wenn der gesamte Zement hydratisiert ist. Da in zementösen Systemen aber immer eine gewisse Menge an Zement zurückbleibt, welcher dem Anmachwasser aus verschiedensten Gründen nicht zugänglich ist, wird ein Punkt definiert nach welchem die Festigkeiten nur noch marginal ansteigen. Bei OPC ist dieser Punkt nach 28 Tagen erreicht, wohingegen CAC aufgrund seines extrem schnellen Hydratationsprozesses bereits nach 24 Stunden seine endgültige Festigkeit (Endfestigkeit) erreicht hat. Diese Eigenschaft führt dazu, dass CAC zum Beispiel für die Reparatur von Böden, welche innerhalb kürzester Zeit wieder einsatzbereit sein müssen, sehr gut geeignet ist.

Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen

In vielen Bereichen, wie zum Beispiel Schornsteinen oder Öfen, ist zum Sicherstellen einer dauerhaften Funktionsfähigkeit der Bauteile eine Verwendung von hitzebeständigem Zement notwendig. OPC ist für diese feuerfesten Anwendungen nicht geeignet, da er bei höheren Temperaturen spröde wird und zerfällt. CAC weist aus zwei Gründen dieses Problem nicht auf. Zum einen nehmen seine Hydrate während des Hydratationsprozesses ungefähr doppelt so viel Wasser auf wie jene die bei OPC [53] entstehen und zum anderen setzt nach der vollständigen Dehydratation ein Sinterprozess ein (vergleiche Brennen von Keramik). Aus diesen beiden Gründen ist CAC bis ungefähr 3500 °C stabil [52].

Widerstandsfähigkeit gegen schwache Säuren und Basen

Verglichen mit OPC weist CAC eine sehr gute Widerstandsfähigkeit gegenüber Säuren (bis $\text{pH} > 3,5$) und Basen ($\text{pH} < 12$; Ausnahme: Alkalihydroxide) auf. Die Widerstandsfähigkeit gegenüber diesen aggressiven Medien hängt im Wesentlichen von dem Typ der Säure oder Base, der Einwirkzeit und der Temperatur ab. Diese Eigenschaft macht CAC für die Anwendung z.B. in Brauereien oder Zuckerfabriken geeignet. Auch die Verwendung für Skulpturen oder Bauwerke, welche durch sauren Regen nicht beschädigt werden sollen könnten in Zukunft eine Rolle spielen [52].

Widerstandsfähigkeit gegen sulfathaltige Medien

Die Widerstandsfähigkeit von CAC gegenüber Medien, welche einen hohen Gehalt an Na^+ , Mg^{2+} und SO_4^- -Ionen enthalten, macht ihn für die Konstruktion von Pipelines, Abwasserkanälen und Pieren geeignet. OPC weist diese Eigenschaften nicht auf, da zum Beispiel die Anwesenheit von Sulfat zum sogenannten „Ettringitreiben“ führt [54]. Hierbei kommt es zu einer Reaktion der CSH Phasen mit Sulfat und dadurch zur Bildung von Ettringit (AFt). Da dieser Prozess mit einer sehr starken Volumenzunahme verbunden ist, kommt es bei diesem Vorgang zu einer Art „innerem Aufsprengen“ des ausgehärteten Zements / Betons. Eine Ettringitbildung findet zwar auch im CAC statt, allerdings sind hier die einzelnen Komponenten welche das Ettringit bilden nicht lokalisiert und eine Ausfällung des Minerals kann so an Stellen stattfinden, an denen der notwendige Platz hierfür vorhanden ist [53]. Das Resultat daraus ist, dass keine inneren Spannungen im Zementstein auftreten und es damit zu keinen Beschädigungen kommt.

3 Material, Methoden und Analytik

3.1 Materialien und Eigenschaften

3.1.1 Allgemeines

Der Bausektor verfügt über eine Reihe unterschiedlicher Konstruktionsmaterialien und Chemikalien, welche deren Verhalten in der gewünschten Weise beeinflussen sollen. Hierbei können oft geringfügige Veränderungen in der Formulierung ein völlig anderes Werkstoffverhalten hervorrufen. Um zu gewährleisten, dass die Ergebnisse der Experimente reproduzierbar sind, ist eine genaue Kenntnis der verwendeten Materialien unerlässlich. In diesem Kapitel werden die wichtigsten Materialien welche im Rahmen dieser Arbeit Verwendung finden daher näher erläutert.

3.1.2 Zemente

Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zementen handelt es sich um die Calciumaluminatzemente Ternal White [26] und Ternal EV [55] welche von der französischen Firma Kerneos hergestellt werden. Ternal White besteht zum überwiegenden Anteil aus den hydraulisch aktiven Phasen CA und CA₂ mit einer geringen Menge an C₁₂A₇ (C₁₂A₇/CA < 0,03). Für die Produktion des in Kapitel 1.2 näher erläuterten "CAC-Slurry" werden unterschiedliche Mengen dieses sehr weißen (kaum eisenoxidhaltigen), kalkarmen Calciumaluminatzements verwendet. Dies liegt zum einen an der hohen hydraulischen Aktivität von CA und der Tatsache, dass er in phosphorsaurer Lösung effektiv zu „blocken“ [3] ist. Der stark bräunlich-rote, sehr kalkreiche CAC Ternal EV besteht hauptsächlich aus Mayenit (C₁₂A₇) und den Nebenphasen CA, C₃A, C₄AF und C₂S. Durch den hohen Gehalt an Mayenit eignet sich dieser CAC Typ sehr gut um mit sulfathaltigen Zuschlägen Ettringit zu bilden. Er wird in dieser Arbeit hauptsächlich verwendet um Vergleichsstudien mit anderen, hydraulisch aktiven Phasen, wie CA, durchführen zu können.

3.1.3 Zuschläge

Da im Rahmen dieser Arbeit im Wesentlichen die Festigkeitseigenschaften von stark bindemittelhaltigen CAC Systemen optimiert werden sollen, werden Zuschläge nur in geringem Umfang eingesetzt. Dies ergibt sich hauptsächlich aus der Notwendigkeit heraus Zementmischungen mit einem niedrigen w/z-Wert und einer trotzdem hinreichenden Viskosität herzustellen.

Bei den verwendeten Zuschlägen handelt es sich im Wesentlichen um Quarzsand unterschiedlichster Körnungen (z.B. Geba Sand, Millisil) und um Calciumcarbonat-haltige Füllstoffe mit verschiedenster PSD (z.B. Ulmer Weiß, Omyacarb) in der Kristallmodifikation Calcit.

Für die Verwendung geringfügiger Mengen an Zuschlägen, insbesondere von Calcit, gibt es im Wesentlichen zwei Gründe. Der eine ist, dass über die Füllstoffe eine verbesserte Homogenisierbarkeit der Mischungen erreicht werden soll, der andere, dass das in Kapitel 2.4 beschriebene Problem der Konversion über die Bildung von Monocarbonat (Afm, $3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11 \text{ H}_2\text{O}$) verhindert werden soll. Hierbei kommt es während des Hydratationsprozesses zu einer Reaktion zwischen den gebildeten Hydratphasen und Calcit zu Afm [56-58]. Dieses unterliegt nicht dem Konversionsprozess. Es soll erwähnt werden, dass nach Untersuchungen von Puerta-Falla, Balonis (2016) [59] das Phänomen der „Konversion“ auch durch die Bildung von Afm nicht vollständig umgangen werden kann.

3.1.4 Polyelektrolyte

In Kapitel 4.4 wird der Einfluss von unterschiedlichen Polyelektrolyten und Polyelektrolytkomplexen auf den Hydratationsvorgang und die Festigkeitsentwicklung von CAC-dominierten Bindemittelsystemen untersucht. Auf das dahinterstehende Konzept sowie Definitionen und Erklärungen wird in Kapitel 4.4 näher eingegangen.

Nachfolgend soll ein kurzer Überblick über die verwendeten Polyelektrolyte und der für sie in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen gegeben werden.

Polyanionen:

Polyacrylsäure (PAA)

Polymethacrylsäure (PMAA)

Polystyrolsulfonat (PSS)

Poly 4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid (PSS-co-maleic acid)

Polykationen:

Polydiallyldimethylammoniumchlorid (PDADMAC)

Polyethylenimin (PEI)

Polyallylaminhydrochlorid (PAH)

Alle verwendeten Polyelektrolyte stammen vom Chemikalienzulieferer Sigma Aldrich und wurden in wässriger Lösung oder als Pulver geliefert.

In der Arbeit wird $M_w < 100\,000 \text{ g/mol}$ als „low molecular weight“, $M_w 100\,000 - 200\,000 \text{ g/mol}$ als „medium molecular weight“ und $M_w 200\,000 - 350\,000 \text{ g/mol}$ als „high molecular weight“ für den Polyelektrolyten PDADMAC abgekürzt. Beim Polyanion PAA steht ein M_w von circa 1200 g/mol für „low molecular weight“, ein M_w von circa 8000 g/mol für „medium molecular weight“ und ein M_w von circa $250\,000 \text{ g/mol}$ für „high molecular weight“.

3.1.5 Carbonkurzfasern

In Kapitel 4.6 wird der Einfluß von Carbonkurzfasern als „Reinforcementelement“ zur Erhöhung der Festigkeit von CAC dominierten Bindemittelsystemen untersucht. Auf das zugrundeliegende Konzept sowie die Eigenschaften, etc. von Carbonkurzfasern, wird an entsprechender Stelle näher eingegangen.

Nachfolgend soll ein kurzer Überblick über die in dieser Arbeit verwendeten Carbonkurzfasern, sowie deren Hersteller und Abkürzungen gegeben werden. Prinzipiell lassen sich die hier verwendeten Carbonkurzfasern hinsichtlich ihrer Länge und Herstellungsverfahren aus dem Carbonfaserbulk unterscheiden. Die verwendeten Fasern der zwei Klassen sind:

Geschnittene Fasern:

Hersteller	Länge in mm	Beschichtung
Procotex	0,5	Epoxidharz
Procotex	1,0	Epoxidharz
Procotex	1,5	Epoxidharz
Procotex	2,0	Epoxidharz
Procotex	2,5	Epoxidharz
Procotex	3,0	Epoxidharz
Procotex	6,0	Epoxidharz

Gemahlene Fasern:

Hersteller	Länge in μm	Beschichtung
Procotex	40	Epoxidharz
Toho Tenax	100	Epoxidharz
Toho Tenax	700	Epoxidharz

Weiterführende Informationen bezüglich der Herstellung und Eigenschaften der Fasern können den Datenblättern [60, 61] entnommen werden.

3.2 Methoden und Analytik

3.2.1 Allgemeines

In den folgenden Abschnitten sollen die unterschiedlichen Methoden der Probenpräparation sowie die analytischen Verfahren welche in der Arbeit Anwendung finden näher vorgestellt werden. Ein besonderes Augenmerk liegt hierbei auf den mechanischen Testverfahren (Biegezug-/ Druck-/ Scher-/ Auszugsfestigkeit) und der Probenpräparation, da es sich hier nicht um Standardmethoden handelt.

3.2.2 Homogenisierung

3.2.2.1 Von Hand

Beim, in dieser Arbeit durchgeführten, Standardvorgehen zur Homogenisierung der zementösen Systeme wird der Zement und gegebenenfalls die Zuschläge in einen Pappbecher ($V = 100 \text{ ml}$) verbracht und dort nach Zugabe des Anmachwassers mit Hilfe eines Plastikspatels für 30 Sekunden verrührt. Anschließend erfolgt eine optische Beurteilung der gewonnenen Mischung hinsichtlich des Homogenisierungsgrades. Sollten noch Agglomerate, etc. zu erkennen sein wird der Vorgang wiederholt.

3.2.2.2 Speedmixer

Neben der Homogenisierung „per Hand“ werden ausgewählte Mischungen mit Hilfe eines „Speedmixers“ der Firma Hausschild homogenisiert. Das Funktionsprinzip des „Speedmixers“ ist eine doppelte, asymmetrische Rotation des Mischbechers was zu in unterschiedlichen Ebenen wirkenden Zentrifugalkräften führt [62]. Durch diese ist ein sehr schnelles und blasenfreies Vermischen der eingebrachten Substanzen möglich. Das im Rahmen der Arbeit verwendete Modell DAC 400.2 VP verfügt auch über die Möglichkeit während des Prozesses ein Vakuum zu erzeugen. Soweit nicht anders angegeben, werden die eingebrachten Mischungen bei 1200 U/min für 30 Sekunden homogenisiert.

3.2.3 Probenpräparation

Um die Biegezug- und Druckfestigkeit zu testen, ist es notwendig entsprechende Probekörper herzustellen. Da die in der Norm DIN EN 12390 beschriebene Probekörper hinsichtlich ihrer Abmessungen für eine sinnvolle Durchführung von Serienversuchen zu groß sind erfolgte ein Downscaling (erstmalig beschrieben in [63]). Die Formen für die Biegezugkörper, welche aus Teflon bestehen, sind auf Abbildung 8 dargestellt.

Die zementösen Mischungen welche nach den in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Methoden angesetzt wurden werden mit Hilfe eines Plastikspatels in die auf Abbildung 8 [63] dargestellten, zusammengeschaubten Teflonformen gedrückt. Es ist hierbei wichtig, dass die Formen möglichst vollständig und ohne Lufteinschlüsse gefüllt werden. Dies wird im Wesentlichen dadurch gewährleistet, dass die Teflonformen nach dem Einbringen der aushärtenden



Abbildung 8: Teflonformen zum Anfertigen von BZF-Körpern



Abbildung 10: DF-Körper (15 X 15 mm)



Abbildung 9: BZF-Körper (60 X 15 X 6 mm)

Mischungen für circa 1 Minute auf einen Rütteltisch des Herstellers Pferrer verbracht werden. Sind die Mischungen hinreichend verfestigt werden sie ausgeschalt und optisch auf Beschädigungen oder Lufteinschlüsse überprüft. Anschließend erfolgt eine Entgratung der Probenkörper mit Hilfe von Schleifpapier. Dies ist notwendig um die in Kapitel 3.2.4 beschriebenen Festigkeitstests problemlos durchführen zu können. Nach der Entgratung werden die Prüflinge in einem Exsikkator bei 100 % Luftfeuchtigkeit und RT bis zur Prüfung gelagert. Die Anfertigung der Druckkörper erfolgt hierbei nach dem genau gleichen Schema. Abbildung 9 und 10 zeigen die ausgeschalteten und entgrateten Prüflinge für den Biegezug- und Druckfestigkeitstest.

3.2.4 Prüfung der Biegezug-/ Druck-/ Scher-/ und Auszugsfestigkeit

3.2.4.1 Allgemeines

Innerhalb der Bauindustrie haben das Versagensverhalten, sowie die Kräfte welche von einem Bauteil aufgenommen werden können, eine große Bedeutung. Im Hinblick auf zementöse Systeme spielt hier vor allem die Druckfestigkeit eine überragende Rolle, da Konstruktionen welche aus zementhaltigen Materialien bestehen, z.B. Beton, vor allem durch Druckkräfte beansprucht werden. In den Normenreihen DIN EN 12350, 12390, 12504 und 13791 wird das Vorgehen für solche Prüfungen von der Probennahme bis hin zur Auswertung der Prüfungen von Frischbeton, Festbeton und Beton in Bauwerken genau beschrieben. Im Wesentlichen gelten diese Normen für portlandzementhaltige Systeme, können aber auch auf Calciumaluminatzement-haltige Systeme übertragen werden.

Da es sich im Rahmen dieser Arbeit um einen Relativvergleich der sich einstellenden unterschiedlichen Festigkeiten handelt und um Serienuntersuchungen hinsichtlich des Materialaufwandes überhaupt erst zu ermöglichen, werden die Probekörper um den Faktor 10 herunterskaliert (→ Druckfestigkeitsprüfkörper 15 * 15 mm anstatt 150 * 150 mm nach Norm).

Verglichen mit der Druck-/ und Biegezugfestigkeit bestehen für die Scherfestigkeitsprüfungen von zementösen Systemen allenfalls rudimentäre Vorschriften. Da das Hauptziel der vorliegenden Arbeit allerdings eine signifikante Steigerung dieser Scherfestigkeit ist wurde bei den durchgeführten Untersuchungen hierauf ein besonderes Augenmerk gelegt. Die zwei Versuchsanordnungen hierfür wurden dabei vom Industriepartner entwickelt und zur Verfügung gestellt.

3.2.4.2 Biegezugfestigkeit

Zum Testen der Biegezugfestigkeit (BZF) findet die auf Abbildung 11 dargestellte Zwicki Line Z 0.5 Prüfmaschine des Herstellers Zwick mit einer 5 kN Kraftmessdose Verwendung. Von den, nach der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Methode hergestellten Biegezugprüfkörpern, wird mit Hilfe einer Schieblehre die Breite und Dicke auf 10 Mikrometer genau bestimmt und anschließend auf die unter der Zwick befindlichen Widerlager verbracht.

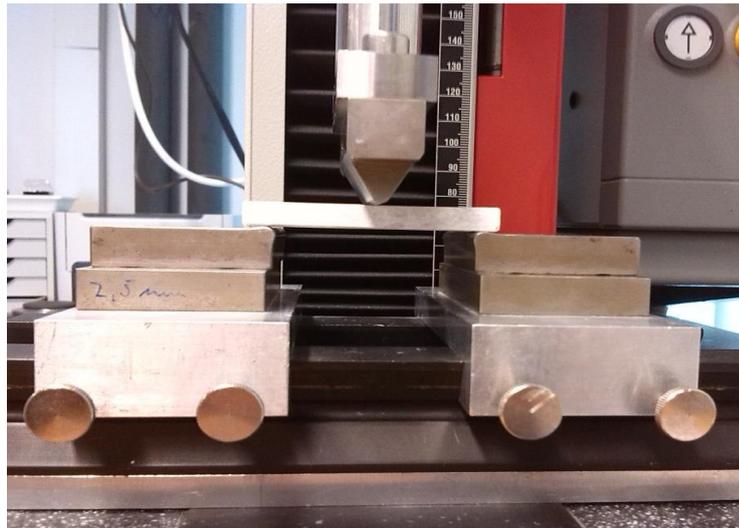


Abbildung 11: Versuchsaufbau BZF Zwicki

Die Widerlager haben hierbei einen Abstand von 50 mm, während deren variable Radien, sowie der Radius der Finne, 2,5 mm betragen. Nach Beginn der Prüfung wird der Prüfling bis zum Bauteilversagen langsam mit einer Kraft beansprucht. Hierbei nimmt die Software „Test Expert“ das Kraft-Dehnungsdiagramm auf. Abbildung 12 veranschaulicht die hierbei auftretenden Kräfte. Diese Kraft-Dehnungsdiagramme enthalten neben der Maximalkraft beim Versagen des Prüflings, F_{max} , noch eine Reihe weiterer Informationen über die Materialeigenschaften und werden daher im Experimenterteil für die einzelnen Versuche näher diskutiert. Mit Hilfe der Maximalkraft beim Versagen des Biegezugkörpers und seinen Abmessungen ist es möglich über die Gleichung 3.1 die Biegezugfestigkeit zu berechnen.

$$BZF = \frac{L \cdot F_{max}}{a^2 \cdot b} \quad (Gl\ 3.1)$$

Hierbei stellt a die Höhe des Prüflings, b dessen Breite und L den Abstand zwischen der Auflage der Probe auf den Widerlagern dar. Dieser Abstand wird bei den durchgeführten Versuchen auf 50 mm eingestellt. Da mechanische Werte im Baubereich aufgrund der sehr vielen Einflußparameter eine Tendenz zur Streuung aufweisen, wird jeder Versuch sechs Mal wiederholt

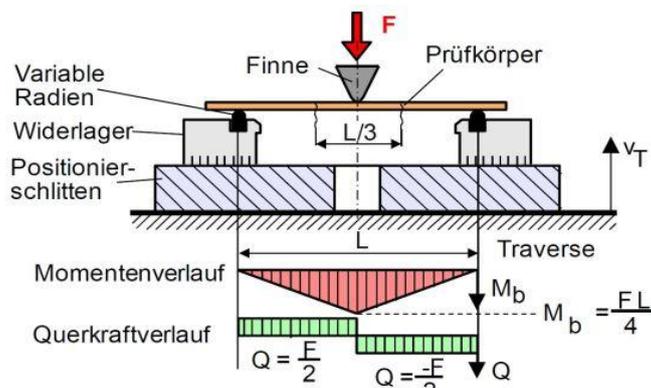


Abbildung 12: Dreipunktbiegeanordnung nach DIN EN ISO 178 und DIN EN ISO 14125

und hieraus der Mittelwert, sowie die Standardabweichung berechnet. Abbildung 12 veranschaulicht das Messprinzip und den auftretenden Verlauf der Kräfte während der Messung. Hierbei ist zu erwähnen, dass das Material an dem Kontaktbereich mit der Finne hauptsächlich auf Druck und an dessen Unterseite im Wesentlichen auf Zug beansprucht wird.

3.2.4.3 Druckfestigkeit

Die Ermittlung der Druckfestigkeit der nach Beschreibung in Kapitel 3.2.3 präparierten Proben erfolgt im Wesentlichen analog der Biegezugfestigkeitsmessung. Da zementöse Systeme aufgrund ihrer inhärenten Materialeigenschaften deutlich größeren Druckkräften wie Zugkräften standhalten können findet hier die Standprüfmaschine Z050 mit einer Messdose welche Kräfte bis 50 kN aufnehmen kann Verwendung. Die Vorschubgeschwindigkeit mit welcher die Druckkraft aufgebracht wird entspricht der, welche in DIN EN 12390 beschrieben wird. Auf den Abbildungen 13 und 14 sind die verwendete Zwick sowie der Druckfestigkeitskörper unmittelbar vor der Prüfung zu sehen. Während der Messung wird analog der BZF-Prüfung ein Kraft-Dehnungsdiagramm aufgenommen aus welchem die maximale Druckkraft $F_{\max, \text{Druck}}$ beim Versagen des Prüflings herausgelesen werden kann. Über Gleichung 3.2 kann darüber die Druckfestigkeit in N/mm^2 berechnet werden.



Abbildung 13: Standprüfmaschine Z050 von Zwick



Abbildung 14: Druckfestigkeitskörper unmittelbar vor der Prüfung

$$\text{Druckfestigkeit} = \frac{F_{\max, \text{Druck}}}{a^2} \quad (\text{Gl 3.2})$$

In der Gleichung ist a dabei die Fläche in mm^2 auf welche die Druckkraft während der Prüfung einwirkt. Jede Probencharge wird insgesamt sechs Mal geprüft um einen zuverlässigen Mittelwert mit dazugehöriger Standardabweichung zu erhalten. Verglichen mit der BZF Messung nimmt die Druckfestigkeitsmessung mit circa 5 Minuten pro Probe ungefähr fünf Mal so viel Zeit in Anspruch.

3.2.4.4 Verbundspannung / Scherfestigkeit

Unter der Scherfestigkeit versteht man per Definition den Widerstand welcher ein Festkörper tangentialen Scherkräften entgegensetzt. Das heißt es wird die maximale Schubspannung angegeben mit der ein Körper belastet werden kann bevor er abscheret. Wie hoch diese maximal mögliche Schubspannung ist hängt dabei von einer Reihe unterschiedlicher Faktoren ab. Da das zu entwickelnde System später eine Anwendung im Bereich der Befestigungstechnik finden soll ist der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Festigkeitstest auf diesen speziellen Anwendungsfall hin angepasst. In Abbildung 15 ist der hierzu vom Industriepartner entwickelte Scherfestigkeits-/Verbundspannungstest dargestellt. Kern des Tests ist eine Stahlhülse mit einem Innendurchmesser von 10 mm und einer definierten Hinterschnittbreite - tiefe von 2 mm -/ 0,35 mm. Dieser wird mit Hilfe einer Schraube von unten verschlossen und in der auf Abbildung 16 dargestellten Zentrierhilfe verbracht. Das zementöse System wird daraufhin in die Stahlhülse gegossen oder gepresst. Im Anschluss erfolgt das Setzen der Ankerstange (Gewinde: M 8). Die Einbindetiefe bei diesem System beträgt dabei 36 mm was für die anschließende Berechnung der maximalen Verbundspannung von Bedeutung ist. Nach Erstarrung des Systems wird die Stahlhülse aus der Zentrierhilfe entfernt und für den zu testenden Aushärtezeitraum gelagert. Diese „gesetzten“ Stahlhülsen sind auf Abbildung 17 zu sehen. Für den Festigkeitstest selber wird die Stahlhülse auf einen Gewintheadapter montiert und anschließend, wie in Abbildung 15 zu sehen, auf dem Bolzen der Standprüfmaschine Z050 befestigt. Über ein Joch und eine Rändelmutter erfolgt die Befestigung des Ankers an die 50 kN Kraftmessdose. Während des Tests wird analog der Biegezug- und Druckfestigkeitsmessung das Kraft-Dehnungsdiagramm bis

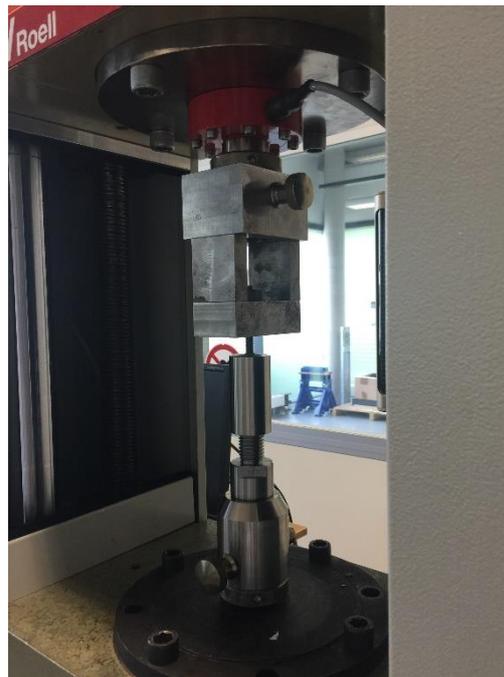


Abbildung 15: Vorrichtung zum Ermitteln der Scherfestigkeit

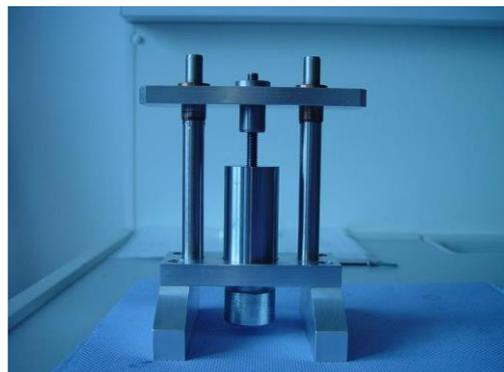


Abbildung 16: Zentrierhilfe für Setzen von Anker



Abbildung 17: Erstarrte zementöse Systeme in Stahlhülse mit M 8 Ankerstange

zum Versagen F_{\max} über die Software „Test Expert“ aufgezeichnet. Aus dieser Kraft kann über die Gleichung 3.3 die Verbundspannung berechnet werden.

$$\text{Verbundspannung} = \frac{F_{\max, \text{Scher}}}{A} \quad (Gl\ 3.3)$$

Hierbei ist A die Scherfläche welche bei einer M 8 Ankerstange mit einer Einbindetiefe von 36 mm genau $904,3 \text{ mm}^2$ beträgt. Von jedem System werden drei identische Prüflinge getestet und daraus der Mittelwert sowie die zugehörige Standardabweichung berechnet. Neben der hier beschriebenen Stahlhülse mit einem Innendurchmesser von 10 mm und der Ankerstange M 8 stehen noch weitere Größen, sowie andere Gewindeformen zur Verfügung. Dies ist vor allem deshalb von hohem Interesse, da die Verbundspannung stark von den beteiligten Komponenten abhängt. Eine genaue Darstellung des gesamten Versuchsaufbaus (CAD-Zeichnungen, etc.) ist in Anhang I beigefügt.

3.2.4.5 Auszugsfestigkeit

Die Ermittlung der Auszugsfestigkeit der entwickelten, zementösen Systeme stellt hinsichtlich des Messaufwandes und der, die Höhe dieser Festigkeit beeinflussenden Parameter die größten Herausforderungen. Aus diesem Grund wurden die Messungen nur an ausgewählten Systemen beim Industriepartner durchgeführt. Das grundsätzliche Messprinzip ist dem in Kapitel 3.2.4.4 beschriebenen äquivalent, weist aber eine Reihe von Besonderheiten auf, auf die im Folgenden näher eingegangen werden soll.

Das Testen der Auszugsfestigkeit kann als 1:1 Test für die angestrebte Endanwendung angesehen werden. Hinsichtlich des in Kapitel 3.2.4.4 beschriebenen Tests auf Verbundspannung / Scherfestigkeit unterscheidet er

sich hauptsächlich durch die Verwendung von der Norm entsprechenden Beton (anstelle von Stahlhülsen) als Befestigungsuntergrund und einem Hochskalieren auf die reale Anwendung. Neben dem Befestigungsuntergrund Beton können auch noch Auszugstests gegenüber anderen Untergründen durchgeführt werden. Allerdings nehmen diese für die angestrebte Endanwendung eine eher untergeordnete Rolle ein. Abbildung 18 zeigt den Messaufbau unmittelbar vor Beginn der Prüfung. Hierbei handelt es sich um einen Normbeton C20/25 mit circa 28 MPa Druckfestigkeit als Befestigungsuntergrund. In diesen wurde mit Hilfe des Bohrgeräts TE-35 (Bohreraufsatz: TE-CX (14,3mm)) ein Loch der

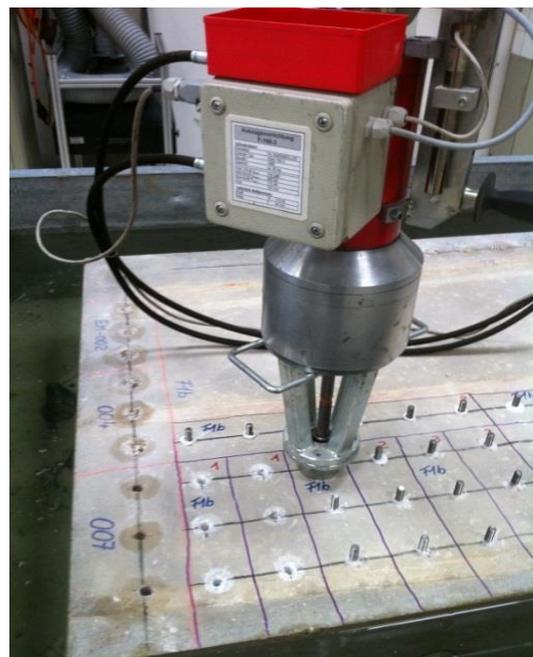


Abbildung 18: Auszugstest von Stahlanker gegen Beton (C20/25)

Tiefe 72 mm gebohrt und anschließend mit Hilfe eines industriellen Staubsaugers (Vac-2xS15H-Vac) gereinigt. Nach Eingießen oder Einpressen des, in diesem Fall zementösen Mörtels, erfolgt der Setzvorgang eines Stahllankers der Bezeichnung AST M12x105 Fk. 12.9. Das „Ziehen“ des Ankers erfolgt mit dem in Abbildung 18 dargestellten Auszugsgerät nach der vorher festgelegten Aushärtezeit. Während der Messung wird das Kraft-Dehnungsdiagramm welches in Abbildung 19 dargestellt ist, aufgezeichnet. Aus diesem ist die Kraft F_{max} bei Versagen zu erkennen. Aus dieser wird anschließend nach dem bereits in Kapitel 3.2.4.4 beschriebenen Vorgehen die Auszugsfestigkeit in N/mm^2 bestimmt. Auf einen, neben dem verwendeten Injektionsmörtel, maßgeblichen Parameter für die sich einstellende Auszugsfestigkeit, nämlich die „Bohrlochbedingungen“, soll im Folgenden näher eingegangen werden.

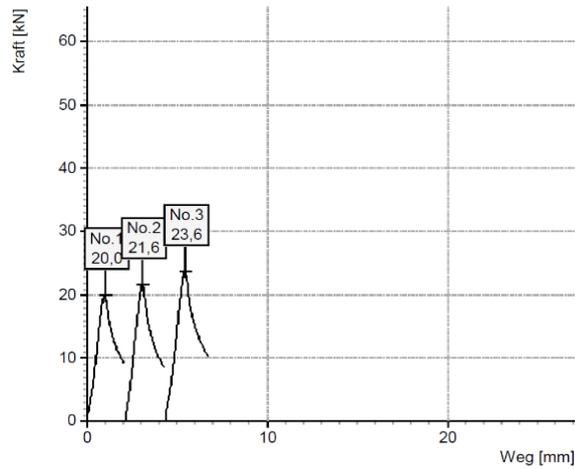


Abbildung 19: Ermitteltes Kraft-Dehnungsdiagramm während Auszugstest

Im Gegensatz zu der in Kapitel 3.2.4.4 beschriebenen Stahlhülse welche eine definierte, immer gleiche Oberfläche für die Anbindung / Verhakung des Injektionsmörtels aufweist, wird eine Bohrlochwand in Beton von vielen unterschiedlichen Faktoren beeinflusst. Diese sind hauptsächlich, der Bohrvorgang an sich (z.B. Schlagbohrer oder Diamantbohrer), der Feuchtegrad des Bohrloches und dessen Reinigungszustand von Verschmutzungen / Staub. All diese Parameter können einzeln oder in Wechselwirkung miteinander die sich einstellende Auszugsfestigkeit um Größenordnungen beeinflussen. Aus diesem Grund erfolgte vom Industriepartner eine Klassifizierung bestimmter Bohrlochbedingungen, an welchen die Tests durchgeführt werden. Eine Auswahl der Wichtigsten ist in Tabelle 1 dargestellt. Soweit nicht anders erwähnt findet für den Bohrvorgang eine Schlagbohrmaschine Verwendung.

Bohrlochbedingung	Beschreibung
Referenz	Trockener Beton, komplett gesäubert
F1a	Trockener Beton, halbgesäubert
F1b	Wassergesättigter Beton, halbgesäubert
Wassergesättigt	Wassergesättigter Beton, komplett gesäubert
Diamantgebohrtes Bohrloch	Trockener Beton, komplett gesäubert, Diamantkronen-gebohrt

Tabelle 1: Überblick über unterschiedliche Bohrlochbedingungen

An der Bezeichnung „Halbgesäubertes Bohrloch“ ist bereits zu erkennen, dass es sich hier um Bedingungen handelt welche eine erhöhte Anfälligkeit für Streuungen besitzen. Aus diesem Grund muss auch bei diesem aufwändigeren Testverfahren von jedem System eine Dreifachbestimmung durchgeführt werden aus welcher anschließend der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet wird.

Neben den Bohrlochbedingungen wird die Auszugsfestigkeit noch von einer Reihe weiterer Faktoren beeinflusst. Diese sind zum Beispiel die Breite des Ringspalts in welcher der Anker gesetzt wird und die Gewindeform des Ankers (Standardgewinde oder Rebar-Riffelung). Diese Parameter betreffen den Inhalt dieser Arbeit allerdings nur am Rande.

3.2.5 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Zemente und zementösen Systeme werden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie auf ihre Phasenzusammensetzung (hydraulisch aktive Phasen, Hydratphasen, etc.) hin untersucht. Hierzu wird ein Seifert XRD 3003 TT Röntgendiffraktometer verwendet. Die Messung erfolgt in der Bragg-Brentano Geometrie mit einer $\text{CuK}\alpha$ Röntgenquelle (Röhrenspannung 40 kV, Röhrenstrom 30 mA). Beim Detektor handelt es sich um einen Meteor 1D Detektor mit Ni-Filter, der einen Winkelbereich von $6^\circ 2\theta - 90^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0,01^\circ 2\theta$ erfasst (feste Divergenzblende bei 0,3 mm). Die Messzeit pro Schritt beträgt hierbei 1 Sekunde.

Die zu analysierenden Proben werden entweder als geglättetes Bruchstück, oder im Mörser zu Pulver verrieben auf einen rotierenden Probenhalter verbracht, dort geglättet und bei Raumtemperatur und einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40 – 60 % (durchschnittliche Luftfeuchtigkeit bei RT) untersucht.

3.2.6 Isotherme Kalorimetrie

Nach dem Kontakt von Zement mit Wasser startet ein Hydratationsvorgang, welcher aus Lösungs- und Neubildungsprozessen von mineralischen Phasen besteht und in Summe zur Freisetzung der Hydratationswärme (exotherme Reaktion) führt. Der hierbei erfolgte Wärmefluss über die Zeit, sowie die gesamte, freigesetzte Wärmemenge während der Hydratation lassen wichtige Rückschlüsse auf den Einfluss von Additiven auf die Hydratation, den Hydratationsgrad, etc. zu. In dieser Arbeit wird hierzu das isotherme Wärmeflusskalorimeter von TA Instruments verwendet. Es handelt sich hierbei um ein 8-Kanal-Kalorimeter (4 Probenkanäle und 4 dazugehörige Referenzkanäle), welches ein Aufnahmevolumen pro Kanal von 20 ml besitzt. Der Thermostat des Systems wird durchgehend von Luft umströmt und schwankt dadurch um weniger als 0,02 Kelvin, was zu einer Messempfindlichkeit im Milliwattbereich führt. Nähere Informationen zum Messprinzip der isothermen Kalorimetrie, sowie zu den Spezifikationen des Gerätes kann [64] entnommen werden.

Zur Durchführung der Messung existieren zwei unterschiedliche Methoden. Hierbei handelt es sich um die Batch- und die Addmix-Methode. Bei der Batch-Methode werden der Zement und das Anmachwasser auf einer Feinwaage Milligramm-genau eingewogen,

homogenisiert, mit speziellem Equipment verschlossen und ins Kalorimeter eingesetzt. Bei der Addmix-Methode wird der Zement und das Anmachwasser (in einer speziellen Spritze) im Kalorimeter thermostatisiert, eingespritzt und homogenisiert. Der Vorteil dieser Methode im Vergleich zur Batch-Methode ist, dass anfängliche Störungen wie das Einsetzen des Probengefäßes, etc. durch die Homogenisierung im Kalorimeter umgangen werden. Da die Thermostatisierung mehrere Stunden in Anspruch nehmen kann und eine vollständige Homogenisierung insbesondere bei höherviskosen Proben schwierig ist, ist hier der Messaufwand wesentlich höher.

3.2.7 Thermogravimetrie (TG)

Mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG) ist es möglich das Dehydratationsverhalten des hydratisierten / teilweise hydratisierten CAC zu ermitteln und den Wassergehalt von synthetisierten Zementadditiven (Polyelektrolytkomplexe Kapitel 4.4 und Graphenoxid Dispersionen 4.5) zu bestimmen. Dies ist insbesondere für die Einstellung des w/z-Wertes, der für den Hydratationsvorgang und die Endigenschaften der zementösen Systeme einen überragenden Stellenwert einnimmt, von großer Bedeutung.

Die TG Messungen die in dieser Arbeit durchgeführt wurden, erfolgten an der Q 500 von Texas Instruments. Die Aufheizrate beträgt, soweit nicht anders erwähnt, für alle Messungen 5 °C/min während N₂ als Spülgas Verwendung findet. Das Tiegelmaterial für alle Untersuchungen besteht aus Platin.

3.2.8 Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM)

Bei dem Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) handelt es sich um eine besondere Form / Ausführung des Rasterelektronenmikroskops (REM / SEM). Der Unterschied besteht im Wesentlichen darin, dass in der Probenkammer kein Hochvakuum vorherrscht und der Detektor für diese veränderten Bedingungen angepasst wurde. Der Druck während der Messung beträgt hierbei etwa 130 – 1300 Pa. Wie beim REM wird die Probenoberfläche mit einem fokussierten Elektronenstrahl (primärer Elektronenstrahl) abgerastert und die hierbei auf der Probenoberfläche entstehenden, verschiedenen Arten von Elektronen und elektromagnetischer Strahlung erfasst. Für die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind nur die Sekundärelektronen (SE) von Bedeutung, welche durch inelastische Streuung des primären Elektronenstrahls an der Probenoberfläche entstehen. Die Auflösung der, mit dieser Methode erfassten Bilder, hängt im Wesentlichen vom Strahldurchmesser des Primärstrahls ab (durch elektromagnetische Linsen beeinflussbar) und macht Vergrößerungen mit dem Faktor 100 000 bis 1 000 000 möglich. Mit Hilfe eines REM könnte dieser Faktor erheblich gesteigert werden. Diese Methode ist allerdings für die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Messungen an zementösen Systemen ungeeignet, da sie nichtleitend sind und es deshalb zu starken Aufladeeffekten an der Probenoberfläche kommen würde. Durch ein Besputtern der Probenoberfläche mit Gold ist es zwar möglich diesen Aufladeeffekt zu umgehen, allerdings kommt es hierdurch auch zu einem Verlust an topographischen Informationen. Für die im Rahmen der Arbeit durchgeführten Messungen findet ein ESEM welches vom

Hersteller FEI (FEI XL-30 ESEM) produziert wurde Verwendung. Nähere Informationen zum Funktionsprinzip der ESEM Messung können der einschlägigen Literatur entnommen werden [65-67].

3.2.9 Quecksilberhochdruckporosimetrie und Heliumpyknometrie

Da die Porosität, sowie die Porengrößenverteilung, im erhärteten Zementstein einen großen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben und selbst von einer Reihe von Faktoren z.B. Additive, w/z-Wert, Temperatur, etc. welche den Hydratationsprozess beeinflussen, abhängen werden diese zwei Werte im Rahmen der Arbeit an ausgewählten Proben erfasst.

Die Erfassung der Porosität erfolgt hierbei indirekt mit Hilfe des Heliumpyknometers Accu Pyk II von Micromeritics, über eine Bestimmung der Reindichte der zementösen Probekörper. Das zugrundeliegende Funktionsprinzip der Pyknometrie ist die Bestimmung der Menge eines verdrängten Mediums (hier: Helium) durch einen Festkörper. Bei Kenntnis der Masse des Körpers ist es somit möglich seine „wahre Dichte“ zu bestimmen. Unter „wahrer Dichte“ wird hierbei die stoffliche Dichte eines Körpers ohne Berücksichtigung von eventuell vorhandenem Porenvolumen verstanden. Eine Probenpräparation ist nicht erforderlich. Näheres zum Messprinzip ist in DIN 66137 Teil 2 zu finden.

Die zusätzlich bei manchen Proben durchgeführte Methode der Quecksilberhochdruckporosimetrie ermöglicht es quantitative Merkmale wie die Porengrößenverteilung im Zementstein zu erfassen. Die Grundlage der Messmethode stellt die Washburngleichung dar welche für eine nichtbenetzende Flüssigkeit wie Quecksilber die Abhängigkeit des zu füllenden Porendurchmessers vom aufgewendeten Druck darstellt. Die Messung erfolgte mit einem Quantachrom Poremaster 60-GT nach DIN 66133. Eine Probenpräparation ist auch hier nicht erforderlich. Das Durchführen der Messung ist allerdings wesentlich aufwändiger als bei der He-Pyknometrie.

Der Grund für die Bestimmung der Porosität mit Hilfe von zwei unterschiedlichen Messmethoden ist, dass die prozentuale Porengrößenverteilung für die sich einstellenden Festigkeiten des Zementsteins von entscheidender Bedeutung ist. Daher ist die Bestimmung der „wahren Dichte“ über die He-Pyknometrie nicht ausreichend.

Nähere Informationen zum Funktionsprinzip der einzelnen Messungen und zur Porositätsanalytik im Allgemeinen können der einschlägigen Literatur entnommen werden [68-71].

3.2.10 Infrarotspektroskopie (IR)

Die IR-Spektroskopie eignet sich zur Bestimmung von bekannten Substanzen anhand der in der Literatur hinterlegten oder durch Messung an Reinsubstanzen ermittelten Referenzspektren und auch zur Strukturaufklärung unbekannter Substanzen. In dieser Arbeit sollen mit Hilfe dieser analytischen Methode die unterschiedlichen, hydraulisch aktiven Phasen und entstehenden Hydratphasen von CAC erfasst, sowie der Versuch

unternommen werden, den Hydratationsvorgang insitu zu untersuchen. Hierzu wird das Gerät Equinox 55 FT-(F)IR der Firma Bruker verwendet, welches in den Bereichen $4000 - 600 \text{ cm}^{-1}$ und $1000 - 150 \text{ cm}^{-1}$ (FIR) Spektren erfassen kann. Die Messungen werden im ATR Modus, als KBr-Pressling oder in diffuser Reflexion durchgeführt.

3.2.11 Ramanspektroskopie

Aufgrund der, bei wasserhaltigen Proben, oftmals auftretenden starken Überlagerungen und Störungen im Infrarotspektrum wurde die spektroskopische Analyse von CAC mit der Ramanmessung ergänzt. Bei dieser können Molekülschwingungen detektiert werden bei welchen sich die Polarisierbarkeit während der Schwingung verändert. Es handelt sich somit um eine zur IR-Messung komplementäre Methode. Das hierzu verwendete Ramanmikroskop von Thermo Scientific „DXR Raman Mikroskop“ verfügt über die unterschiedlichen, schnell wechselbaren Anregungslaser der Wellenlänge 532 nm und 780 nm. Über unterschiedliche Gitter ist es hierbei, in Abhängigkeit von dem verwendeten Laser, möglich das Ramanspektrum von $14 - 6494 \text{ cm}^{-1}$ mit einer Auflösung von bis zu $3,0 \text{ cm}^{-1}$ aufzunehmen. Die Laserleistung sowie die Vergrößerung des Mikroskops können hierbei innerhalb eines weiten Bereichs variiert werden. Neben diesen Standardfunktionen sind auch zeitaufgelöste Messungen, sowie das Mapping einer Fläche (chemisches Imaging) möglich. Nähere Informationen zum Funktionsprinzip, sowie zum Gerät selbst können [72, 73] entnommen werden.

3.2.12 Kugelmühle und Hammermühle

Um die verwendeten Zuschläge sowie den Zement hinsichtlich seiner Partikelgröße reproduzierbar zerkleinern zu können kommen zwei unterschiedliche Typen von Mühlen zum Einsatz. Bei der ersten, die hauptsächlich zum Vorzerkleinern von groben Bruchstücken verwendet wird handelt es sich um eine Prallmahlmühle der Marke IKA. Sie ist geeignet um Probenmaterial mit einer Mohshärte von bis zu 6 und einer Größe von 10 mm auf einen Bereich von bis zu 0,25 mm zu zerkleinern. Es sind unterschiedliche Siebaufsätze verfügbar, mit deren Hilfe eine Erzeugung von unterschiedlichen Kornfraktionen problemlos möglich ist. Das Mahlwerk besteht aus Edelstahl und kann bei diesem Mühlentyp auch durch andere Mahlaufsätze z.B. Schneidkopf für Carbonfasern ersetzt werden.

Zur Zerkleinerung von Proben bis in einen Bereich von circa 80 nm kommt eine Kugelmühle des Herstellers Retsch, mit der Bezeichnung E kin max zum Einsatz. Die Vermahlung erfolgt hier durch hochfrequenten Prall, intensive Reibung und kontrollierte, kreisende Mahlbecherbewegungen [74]. Mit Hilfe einer Wasserkühlung kann der Mahlbecher während dem Zerkleinerungsvorgang trotz intensivem Energieeintrag auf einer konstanten Temperatur gehalten werden. Die Drehzahl kann hierbei im Bereich von $300 - 2000 \text{ U/min}$ variiert werden, während die Aufgabekorngröße $< 5 \text{ mm}$ betragen muss. Die maximale Aufgabemenge beträgt $2 * 45 \text{ ml}$ und kann in Mahlbechern aus

Edelstahl oder Zirkonoxid mit entsprechenden Kugeln unterschiedlichen Durchmessers vermahlen werden. Neben der üblichen Trockenvermahlung ist es zum Erreichen des unteren Nanometerbereichs notwendig, eine Nassvermahlung in Lösemitteln wie Isopropanol durchzuführen.

3.2.13 Lasergranulometrie

Um die Partikelgrößenverteilung der verwendeten Zuschläge und Zemente (z.B. mit Kugelmühle E kin max vermahlene Materialien) zu ermitteln wird auf die lasergranulometrische Messmethode zurückgegriffen. Hierbei wird die Größenverteilung von Partikeln in einem Medium (flüssig oder fest) über die Ablenkung eines Laserstrahls durch die zu analysierenden Partikel bestimmt [75]. Im Rahmen dieser Arbeit wird hierzu ein Gerät des Herstellers Beckmann Coulter mit der Bezeichnung LS13320 PIDS verwendet. Die Lichtquelle für die Laserbeugung hat eine Wellenlänge von 750 nm und kann in einem Messvorgang die PSD von 17 nm bis zu 2000 µm bestimmen.

Für die durchgeführten Untersuchungen wurde das Universal Liquid Module verwendet in welchem die zu analysierende Probe in Isopropanol als Dispergiermedium mit Ultraschall aufgeschlämmt wird. Die Messkonzentration beträgt hierbei 8 Prozent, während eine Messung circa 100 Sekunden in Anspruch nimmt. Für jede Probe wird eine Dreifachbestimmung durchgeführt.

4 Ergebnisse

4.1 Grundlegendes

Das Hauptziel der Arbeit ist es, Wege aufzuzeigen, die innere Festigkeit (insbesondere die Scherfestigkeit) von CAC-dominierten Bindemittelsystemen durch innovative, gegebenenfalls biomimetische Konzepte signifikant zu steigern. Hierzu ist es in einem ersten Schritt notwendig Modellsysteme zu generieren, welche hinsichtlich der Offenzeit und der Viskosität für die Aufnahme zusätzlicher Additive geeignet sind und diese mit Hilfe unterschiedlichster Methoden auf ihren Hydratationsprozess und ihre Festigkeitsentwicklung hin zu untersuchen.

Anschließend werden diese angepassten CAC Systeme als Basis für den Test von vier unterschiedlichen Konzepten verwendet, welche zum Ziel haben insbesondere die Scherfestigkeit signifikant zu steigern. Diese vier Ansätze sind:

- **Partikelgrößenoptimierung des CAC – Steigerung des Hydratationsgrades**
- **Polyelektrolytkomplexe (Koazervate) – Verklebung der Hydratphasen**
- **Graphenoxid (GO) – Modifikation der CAC Morphologie**
- **Carbonfasern (CF) – Reinforcement durch Verbrückung der CAC Hydrate**

Die einzelnen Abschnitte zu den Konzepten gliedern sich in der Art, dass zuerst eine Erklärung der Theorie erfolgt die hinter dem Konzept steht und anschließend erläutert wird warum es im CAC System die Scherfestigkeiten steigern könnte. Darauf folgen eine Darstellung der durchgeführten Experimente und analytischen Untersuchungen sowie eine Bewertung der Konzepte hinsichtlich ihrer Wirksamkeit.

Konzepte welche in den optimierten Modellsystemen zu einer Erhöhung der inneren Festigkeit geführt haben werden auf ihre Verwendbarkeit im CAC Slurry System hin untersucht und das mögliche, weitere Vorgehen aufgezeigt.

4.2 Ermittlung von Modellsystemen und grundlegende Untersuchungen

4.2.1 Allgemeines und Vorgehen

Um den Einfluss der in Kapitel 4.1 genannten Konzepte auf die sich einstellende Festigkeit von CAC-haltigen Bindemittelsystemen reproduzierbar testen zu können ist es notwendig das verwendete Anmachwasser hinsichtlich der Offenzeit und Viskosität der Zementpaste zu modifizieren. Hierzu werden in empirischen Vorversuchen im Wesentlichen der Gehalt des Fließmittels sowie der Anteil des Verzögerers (Zitronen-/Weinsäure) variiert.

Von den modifizierten Systemen wird in einem ersten Schritt die Offenzeit sowie die sich einstellende Biegezugfestigkeit (BZF) nach 1 Tag und 1 Woche unter unterschiedlichen Aushärtebedingungen (Temperatur, Luftfeuchtigkeit) bestimmt. Als hydraulisches Bindemittel wird hierzu hauptsächlich der im Wesentlichen aus Monocalciumaluminat (CA) bestehende Zement Ternal White verwendet. Um den Einfluss des modifizierten Anmachwassers auf weitere, hydraulisch aktive CAC Phasen zu evaluieren werden ausgewählte Systeme mit dem Calciumaluminatzement Ternal EV (Hauptphase: Mayenite $C_{12}A_7$) getestet.

Um einen Einblick in den Verlauf des Hydratationsvorganges der ermittelten Systeme und den Einfluss der verwendeten Additive auf diesen zu erlangen, erfolgt eine analytische Untersuchung mit Hilfe der Isothermen Kalorimetrie. Einen ersten Überblick über die Art und Menge der sich während des Hydratationsvorganges in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit gebildeten Hydratphasen erfolgt mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG).

In einem weiteren Schritt wird der Einfluss von Temperatur und Zeit auf die sich bildenden Hydratphasen, sowie die Biegezug- und Druckfestigkeit von hauptsächlich Monocalciumaluminathaltigen (CA) und Mayenithaltigen ($C_{12}A_7$) Systemen näher untersucht. Hierzu erfolgt eine analytische Untersuchung der Systeme mit Hilfe der Röntgenpulverdiffraktometrie (PXRD) und der Raman-/Infrarot (IR) Technik nach 1 Tag, 2 Monaten und 1 Jahr Aushärtezeit bei unterschiedlichen Temperaturen (+ 6°C, +25 °C und + 60 °C). Soweit möglich wurde versucht die PXRD-Daten mit Hilfe der Rietveld Methode quantitativ auszuwerten. Die Biegezug- und Druckfestigkeiten der vorgenannten Systeme wurden nach einer Aushärtezeit von 1 Tag und 2 Monaten bei den genannten Temperaturen ermittelt.

4.2.2 Modifikation des Anmachwassers

Das Hydratationsverhalten, die sich einstellenden Festigkeiten, sowie die Eigenschaften des Zementleims unmittelbar nach der Herstellung werden neben anderen Faktoren (z.B. Zuschläge) sehr stark von Art und Menge des verwendeten Anmachwassers beeinflusst. Unter Art des Anmachwassers werden in diesem Zusammenhang die Menge und der Typ von Zementadditiven, welche sich in gelöster Form im Anmachwasser befinden, verstanden. Da im Rahmen dieser Arbeit im Wesentlichen die Offenzeit sowie die Viskosität der Calciumaluminat-haltigen Zementpasten nach dem Anmischen modifiziert werden soll liegt das Hauptaugenmerk auf Zusätzen welche den Hydratationsvorgang beschleunigen oder verzögern sowie auf Fließhilfsmitteln (Superplastizier).

Im Bereich der Calciumaluminatzementchemie spielen Lithiumionen, welche über das Lösen von Salzen in das Anmachwasser eingebracht werden eine herausragende Rolle als Beschleuniger. Dies geschieht nach [76, 77] im Wesentlichen durch die Bildung von Lithiumhaltigen Nukleationskeimen welche zu einer beschleunigten Ausfällung der Calciumaluminathydrate aus der Lösung führen. Zum Zwecke einer Erhöhung der Offenzeit (Verzögerer) kommen die beiden Fruchtsäuren Zitronen- und Weinsäure zum Einsatz. Nach aktuellem Stand der Forschung basiert der verzögernde Effekt der Fruchtsäuren auf dem Hydratationsprozess von CAC, auf einer kurzzeitigen Komplexierung der nach dem Kontakt von CAC mit Wasser gelösten Calciumionen [77]. Dadurch sind diese dem Präzipitationsprozess, welcher zur Bildung der Hydratphasen und einer Erstarrung des Systems führt kurzfristig entzogen, was eine Erhöhung der Offenzeit zur Folge hat. Neben dem Effekt der Komplexierung wird auch vermutet, dass der Zusatz von Fruchtsäuren die Bildung eines Gels auf der Oberfläche der CA-Partikel zur Folge hat und das Fortschreiten des Hydratationsprozesses dadurch verlangsamt wird [78]. Der Einfluss von Additiven (Verzögerer, Beschleuniger, Fließhilfsmittel) auf den Hydratationsprozess von Calciumaluminatzement ist aufgrund des Auftretens von Wechselwirkungen untereinander ein sehr komplexer Vorgang und ist daher Gegenstand aktueller Forschung. Hier sind insbesondere die Arbeiten der Arbeitsgruppen Götz-Neunhoffer und Pöllmann [5-7, 11, 79] zu nennen.

	Bmod.1	Anm.1
Dest. Wasser	75,09 %	76,92 %
LiOH (10 %)	19,59 %	-----
Li ₂ SO ₄	2,00 %	15,38 %
Zitronensäure	1,97 %	-----
Weinsäure	1,35 %	-----
Superplastizier (Visko Crete 2520)	-----	7,69 %

Tabelle 2: Zusammensetzung von 2 unterschiedlichen Anmachwässern in Massenprozent (Bezeichnung Bmod.1 und Anm.1)

Auf Basis der zuvor genannten Arbeiten und empirischen Tests mit unterschiedlichen Konzentrationen von Verzögerern, Beschleunigern und Fließhilfsmitteln erfolgte die Entwicklung der in Tabelle 2 hinsichtlich der Zusammensetzung näher beschriebenen Anmachwässer „Bmod.1“ und „Anm.1“. Die wesentlichen Unterschiede zwischen diesen beiden Typen von Anmachwasser sind in Tabelle 3 dargestellt.

	Bmod.1	Anm.1
Wassergehalt	92,72 %	93,79 %
Li-Konzentration pro 100 g	1,85 g	0,29 g
Säuregehalt pro 100 g	3,32 g	-----
OH-Konzentration	0,817 mol/L → pH circa 13,5	-----
Gemessener pH-Wert	13,5	Neutral bis leicht sauer
Sonstiger Inhalt	Säurereste	PCE-Ketten

Tabelle 3: Wesentliche Unterschiede zwischen Bmod.1 und Anm.1

Der Hauptgrund für eine weitere Modifikation des Anmachwassers „Bmod.1“ liegt in einer Reduzierung der Viskosität der mit dem Anmachwasser angesetzten Zementpaste bei gleichzeitig idealerweise positivem Einfluss auf die Festigkeitseigenschaften. Hierfür wurde dem Anmachwasser „Bmod.1“ das Fließhilfsmittel Visko Crete 2520 (Hersteller: Sika AG) zugesetzt, die Konzentration der Lithiumionen in Lösung deutlich abgesenkt, der pH-Wert durch die Verwendung von Lithiumsulfat anstatt von Lithiumhydroxid als Lithiumquelle ins Neutrale verschoben und auf weitere Säurezusätze verzichtet.

Im folgenden Abschnitt 4.2.3 wird der Einfluss einer Modifikation des Anmachwassers auf die Biegezugfestigkeit (BZF) bei unterschiedlichen Aushärtebedingungen näher untersucht und anschließend interpretiert.

4.2.3 Vergleich der resultierenden Festigkeiten

Um den Einfluss der Modifikation des Anmachwassers auf die resultierenden Festigkeiten zu testen werden in einem ersten Schritt nach der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Methode Biegezugfestigkeitskörper präpariert, bei den in Tabelle 7 angegebenen Bedingungen gelagert und nach 1 Tag auf die sich einstellende BZF getestet.

	24 °C und 70 % rel. LF	24 °C und 100 % rel. LF	28 °C und 70 % rel. LF	28 °C und 100 % rel. LF
Ternal White + Bmod.1	2,3 +/- 0,2	2,3 +/- 0,3	2,4 +/- 0,3	2,2 +/- 0,5
Ternal White + Anm.1	3,9 +/- 0,4	3,6 +/- 0,4	4,5 +/- 0,5	3,9 +/- 0,5

Tabelle 4: Biegezugfestigkeiten in N/mm² von, bei einem w/z-Wert von 0,3 für 1 Tag hydratisierten Ternal White in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Anmachwassers und der Temperatur / Luftfeuchtigkeit

Bei dem verwendeten Zement handelt es sich um den hauptsächlich aus der hydraulisch aktiven Hauptphase Monocalciumaluminat (CA) bestehenden Ternal White welcher ohne Zuschläge bei einem w/z-Wert von 0,3 mit dem Standardvorgehen (3.2.2.1 Homogenisierung von Hand) homogenisiert wird.

Wie in Tabelle 4 zu erkennen ist, führt die Verwendung des Anmachwassers „Anm.1“ im Vergleich zu „Bmod.1“ zu einer durchschnittlichen Steigerung der BZF von 90 %, bei ansonst gleichen Bedingungen. Eine geringfügige Veränderung der Luftfeuchtigkeit und Temperatur hat weder auf das System mit dem Anmachwasser „Bmod.1“ noch auf das System mit „Anm.1“ hinsichtlich der BZF einen signifikanten Einfluss.

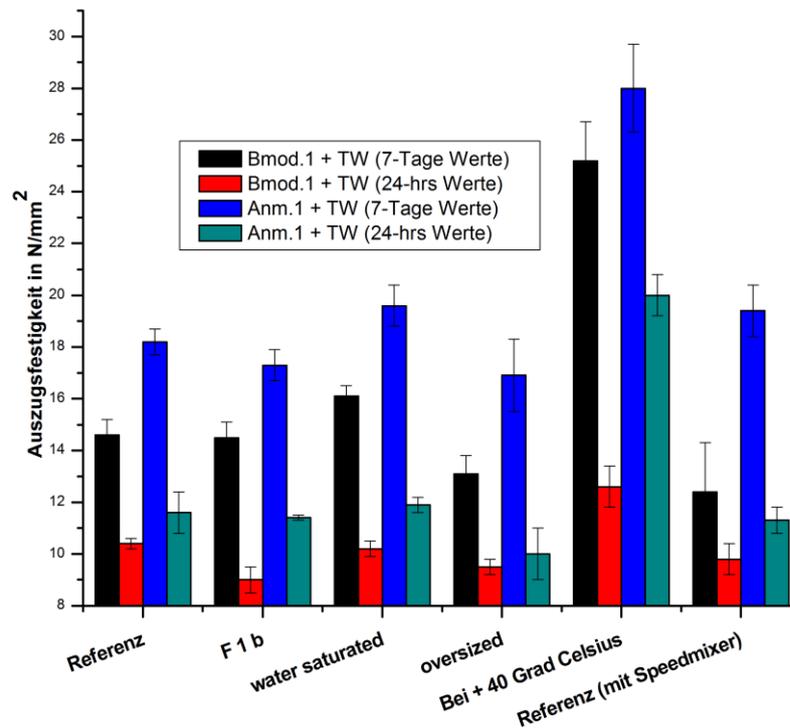


Abbildung 20: Auszugsfestigkeiten von, aus Ternal White bestehenden CAC-Systemen mit einem w/z-Wert von 0,3 nach 1 Tag und 1 Woche in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Anmachwassers, den Bohrlochbedingungen und der Homogenisierung

Abbildung 20 zeigt den Einfluss des verwendeten Anmachwassers Bmod.1 oder Anm.1 auf die Auszugsfestigkeiten von, aus Ternal White bestehenden CAC-Systemen mit einem w/z-Wert von 0,3, nach 1 Tag und 1 Woche bei unterschiedlichen Bohrlochbedingungen (→ näher beschrieben in Kapitel 3.2.4.5). Es ist zu erkennen, dass alle Systeme welche mit Hilfe von „Anm.1“ hergestellt wurden nach 1 Tag und 1 Woche, eine signifikant höhere Auszugsfestigkeit als die Systeme welche mit „Bmod.1“ angemischt wurden, aufweisen. Bei einem Vergleich der 1 Tages und 1 Wochen Werte innerhalb der Systeme, zeigt sich ein deutlicher Anstieg der Auszugsfestigkeiten, welcher vermutlich auf einen Nachhärteeffekt zurückzuführen ist. Der Einfluss des Bohrlochzustandes auf die Auszugsfestigkeiten kann mit Ausnahme der Bohrlochbedingungen wassergesättigt und + 40 °C als nicht signifikant betrachtet werden. Eine Homogenisierung des Systems mit Hilfe des Speedmixers, führt im Vergleich zu einer Homogenisierung „per Hand“, zu keiner verbesserten Auszugsfestigkeit.

4.2.3.1 Schlußfolgerungen

Hinsichtlich der nach 1 Tag und 7 Tagen erreichten Biegezug- und Auszugsfestigkeiten ist zu sagen, dass eine Verwendung des Anmachwassers „Anm.1“ im Vergleich zu „Bmod.1“ zu einer signifikanten Steigerung führt. Der wesentliche Grund hierfür liegt wahrscheinlich im Verzicht auf Fruchtsäuren als Verzögerer, welche die Endfestigkeiten laut [39, 77] negativ beeinflussen. Daneben könnte die hinsichtlich einer optimaleren Benetzung der Zementkörner durch die, mit Hilfe des Fließmittels abgesenkte Viskosität der Zementpaste, zu einem höheren Hydratationsgrad und damit zu einer gesteigerten Festigkeit führen.

Die Unabhängigkeit der Auszugsfestigkeiten beider Systeme von den vorhandenen Bohrlochbedingungen lässt darauf schließen, dass das System gegenüber Verschmutzungen, Staub, etc. der Bohrlochoberfläche sehr unempfindlich ist. Die signifikante Steigerung der Lastwerte bei Erhöhung der Temperatur auf 40 °C weist auf einen erhöhten Hydratationsgrad oder / und die Bildung von CAC-Hydratphasen mit einer höheren Festigkeit hin.

Aufgrund des starken Einflusses des Hydratationsgrades und der Temperatur auf die resultierenden Biegezug- und Auszugsfestigkeiten sollen diese Parameter in den folgenden zwei Kapiteln näher untersucht werden.

4.2.4 Kalorimetrische und Thermogravimetrische Untersuchungen ausgewählter Systeme

4.2.4.1 Allgemeines

Bei Zugabe von Wasser zu den hydraulisch aktiven CAC-Phasen setzt ein Hydratationsprozess ein, welcher stark exotherm ist und in unterschiedliche Stadien untergliedert werden kann. Über den zeitlichen Verlauf und die absolute Menge an freigesetzter Hydratationswärme kann auf den Einfluss von Additiven z.B. Verzögerer, Beschleuniger auf den Hydratationsprozess und im relativen Vergleich auch auf den Hydratationsgrad geschlossen werden. Für eine analytische Erfassung der freigesetzten Wärmemenge eignet sich die isotherme Kalorimetrie, welche in Kapitel 3.2.6 hinsichtlich ihrer Funktionsweise näher erläutert wird. Sehr umfangreiche Untersuchungen hinsichtlich des Einflusses von Additiven, etc. auf den Hydratationsprozess von CAC Systemen über die Methode der isothermen Kalorimetrie wurden und werden von der Erlanger Gruppe Götz-Neunhoeffler durchgeführt z.B [5, 7, 9-11].

Mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG), bei welcher der Gewichtsverlust einer Probe während der Temperaturerhöhung bestimmt werden kann, soll versucht werden einen ersten Eindruck von der Art und Menge der gebildeten CAC Hydrate zu bekommen.

4.2.4.2 Isotherme Kalorimetrie

Im Rahmen dieser Arbeit wird die in Kapitel 3.2.6 näher beschriebene Methode der isothermen Kalorimetrie im Wesentlichen dazu verwendet den Einfluss von Additiven, etc. auf die gesamte, während des Hydratationsprozesses freigesetzte Wärmemenge zu untersuchen. Daneben können über den Verlauf des Wärmeflusses während dieses Prozesses (Zeitpunkt und Höhe des Peakmaximums, mehrere Peaks) Schlußfolgerungen über die zeitliche Einflußnahme von Additiven auf diesen Vorgang getroffen werden. Da aus Voruntersuchungen bekannt ist, dass die Störungen auf den Wärmefluss welche durch das Einsetzen der „Batch-Zelle“ in das isotherme Kalorimeter erfolgt bei gleicher Handhabung einen reproduzierbaren Charakter aufweist wird auf die wesentlich umfangreichere und zeitintensivere „Addmix-Zelle“ verzichtet. Eine Verwendung dieser ist für eine exakte Untersuchung der Frühphase der Hydratation, sowie für den Einfluss geringster Modifikationen des Anmachwassers, auf den Hydratationsprozess unerlässlich.

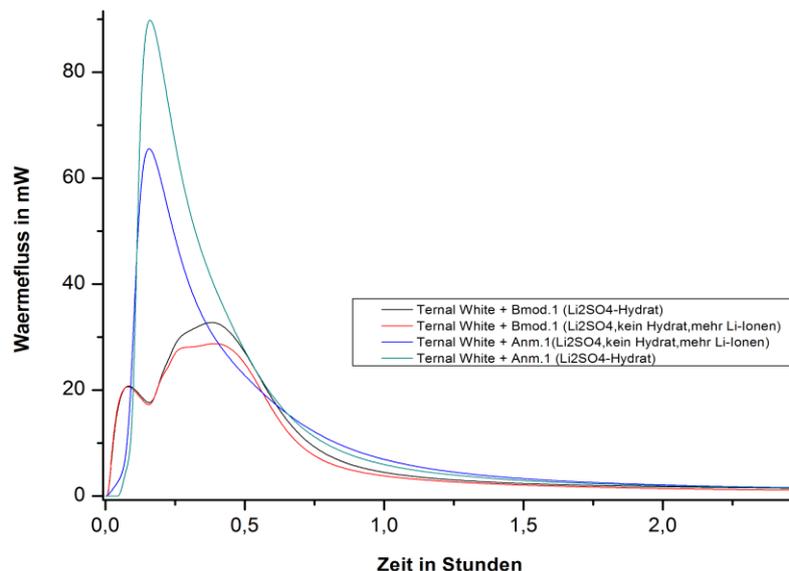


Abbildung 21: Einfluss von, hinsichtlich des Anteils an Additiven modifizierte Anmachwasser auf den Verlauf des Wärmeflusses während der Hydratation des hauptsächlich aus der hydraulisch aktiven CAC Phase Monocalciumaluminat (CA) bestehenden Zements Ternal White bei einem w/z-Wert von 0,4

Abbildung 21 zeigt den Verlauf des Wärmeflusses während der Hydratation des hauptsächlich aus der hydraulisch aktiven CAC Phase Monocalciumaluminat (CA) bestehenden Zements Ternal White, bei einem w/z-Wert von 0,4 und einer Verwendung von Anmachwässern, welche sich hinsichtlich des Gehaltes an Additiven unterscheiden. Es ist zu erkennen, dass die Systeme, welche mit dem fließmittelhaltigen, nicht Fruchtsäurehaltigen Anmachwasser „Anm.1“ angesetzt wurden, nach circa 20 Minuten ein scharfes Peakmaximum im Wärmefluss aufweisen. Systeme, welche mit dem Anmachwasser „Bmod.1“ angesetzt wurden (fruchtsäurehaltig, fließmittelfrei) zeigen zwei unterschiedliche, breitere Maxima, welche hinsichtlich ihrer Ausprägung in etwa halb so hoch sind und im Bezug auf das zweite Maximum etwa 15 Minuten versetzt auftreten

(im Vergleich zu System mit Anm.1). Innerhalb der Systeme „Anm.1“ und „Bmod.1“ führt eine Erhöhung des Anteils an Lithiumionen zu einem Absinken der Höhe des Peakmaximums bei sonst gleichem Verlauf des Wärmeflusses. Eine Erhöhung des Anteils an Lithiumionen in den beiden Anmachwässern kommt hier dadurch zustande, dass bei der Herstellung des Anmachwassers anstelle von $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Lithiumsulfat verwendet wird. Durch den fehlenden Hydratanteil kommt es somit zu einer deutlichen Steigerung des Lithiumionenanteils im Anmachwasser.

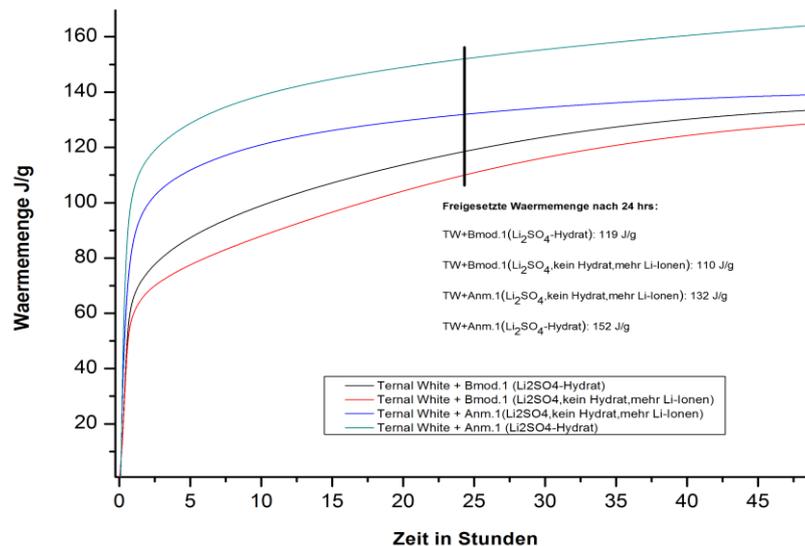


Abbildung 22: Einfluss von, hinsichtlich des Anteils an Additiven modifizierte Anmachwasser auf die, während der Hydratation freigesetzte Wärmemenge des hauptsächlich aus der hydraulisch aktiven CAC Phase Monocalciumaluminat (CA) bestehenden Zements Ternal White bei einem w/z-Wert von 0,4 in Abhängigkeit von der Zeit

Abbildung 22 zeigt die freigesetzte Wärmemenge der ausgewählten CAC-Systeme in J/g über die Zeit. Es ist zu erkennen, dass die Menge der freigesetzten Hydrationswärme bei Systemen welche Fruchtsäuren als Verzögerer enthalten „Bmod.1“ deutlich unter den säurefreien, fließmittelhaltigen Systemen liegt. Auch der Trend einer niedrigeren, freigesetzten Hydrationswärme bei erhöhtem Lithiumionengehalt im Anmachwasser, welcher bereits durch den Verlauf des Wärmeflusses in Abbildung 21 zu vermuten ist, kann bestätigt werden.

Die isothermen, kalorimetrischen Untersuchungen an dem kommerziell verfügbaren Calciumaluminatzement Ternal White bestätigen die, bereits von [7] an Reinphasen durchgeführten Analysen, hinsichtlich einer Beeinflussung des Hydrationsprozesses durch Additive (insbesondere Fruchtsäuren). Das Zumischen von Säuren ins Anmachwasser führt, in Abhängigkeit von der Konzentration, zu einer deutlichen Erhöhung der Offenzeit und einem Absinken der während des Hydrationsprozesses freigesetzten Wärmemenge. Für eine genauere Untersuchung der Frühphase der Hydratation (< 15 Minuten) ist die Verwendung der „Addmix-Zelle“ (in Kapitel 3.2.6 beschrieben)

notwendig. Da im Rahmen dieser Arbeit im Wesentlichen die sich einstellenden Festigkeiten nach der Hydratation von Interesse sind, wird auf umfangreichere Untersuchungen der Frühphase der Hydratation verzichtet. Die auf Abbildung 22 dargestellten, freigesetzten kumulierten Wärmemengen über die Zeit, weisen eine sehr gute Korrelation mit den sich einstellenden Festigkeiten auf. Da die 24-Stunden Festigkeiten bei CAC den wichtigsten Wert darstellen, wurde die, bis zu diesem Zeitpunkt freigesetzte Hydrationswärme, aus Abbildung 22 herausgelesen. Stellt man diesen freigesetzten Hydrationswärmern die Biegezug- und Auszugsfestigkeiten (Kapitel 4.2.3) gegenüber, dann ist zu sehen, dass ein Anstieg der Hydrationswärme mit einem Anstieg der resultierenden Festigkeiten (insbesondere der BZF) einhergeht. Aus diesem Grund kann die gemessene Hydrationswärme und ihre Veränderung durch Modifikationen des Systems als erster Indikator für die sich einstellende Endfestigkeit gesehen werden. Da die Wärmemenge bei allen Systemen auch nach über 24-Stunden noch deutlich ansteigt kann geschlußfolgert werden, dass der Hydrationsvorgang noch nicht abgeschlossen ist. Daraus lässt sich auch die Zunahme der Auszugsfestigkeiten (Kapitel 4.2.3) beim Vergleich der 24-Stunden und 7-Tage Werte erklären (Nachhärtungsprozess).

4.2.4.3 Thermogravimetrie (TG)

Durch den Kontakt von Calciumaluminatzement mit Wasser wird ein Hydrationsprozess (Kapitel 2.3) in Gang gesetzt, der zur Bildung von CAC-Hydratphasen führt. Die Art und Menge der gebildeten Hydratphasen hängt hierbei von einer Reihe von Parametern ab. Die wichtigsten hierbei sind die Temperatur während des Hydrationsvorganges, die Zeitdauer (zwischen Ansetzen der Mischung und Analyse) und der w/z-Wert. Da die Festigkeiten des Systems entscheidend von den gebildeten Hydratphasen abhängig sind, soll über die Methode der Thermogravimetrie versucht werden eine nähere Charakterisierung durchzuführen. Als Anmachwasser wird für alle aufgeführten Versuche „Bmod.1“ verwendet, während Zementtyp (hydraulisch aktive CAC Phasen),

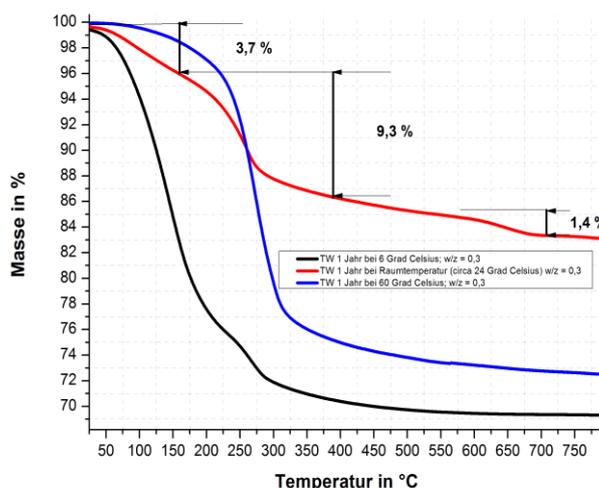


Abbildung 23: TG-Messungen von Ternal White (hydraulisch aktive Phase CA) welches für 1 Jahr bei + 6°C; + 24°C und + 60 °C mit dem Anmachwasser „Bmod.1“ (w/z = 0,3) hydratisiert wurde

Temperatur während der Aushärtung, Zeitdauer der Aushärtung und w/z-Wert variiert werden. Abbildung 23 zeigt die TG-Messung von Ternal White (hydraulisch aktive Phase CA) welcher für 1 Jahr bei + 6°C; + 24 °C und + 60 °C bei einem w/z-Wert von 0,3 hydratisiert wurde. Die Messung erfolgte unter N₂-Spülung mit einer Aufheizrate von 5 °C/Minute. Es ist zu erkennen, dass sich der Verlauf der Massenverluste, sowie der Gesamtmassenverlust, nach Erreichen der Endtemperatur von 750 °C in Abhängigkeit von der Temperatur welche während des Hydratationsprozesses vorherrschte, stark voneinander unterscheiden. Der Grund hierfür liegt in der starken Temperaturabhängigkeit des Hydratationsverhaltens von CAC (Kapitel 2.3) und den dadurch entstehenden, unterschiedlichen CAC-Hydraten, welche ein unterschiedliches Dekompositionsverhalten aufweisen. Abbildung 24 zeigt die eben beschriebene TG-Untersuchung an dem Zement Ternal EV, welcher aus der hydraulisch aktiven Hauptphase C₁₂A₇ (Mayenite) besteht.

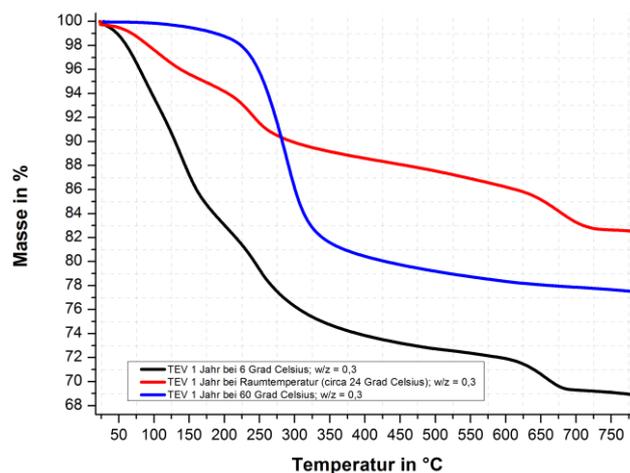


Abbildung 24: TG-Messungen von Ternal EV (hydraulisch aktive Phase C₁₂A₇) welches für 1 Jahr bei + 6°C; + 24°C und + 60 °C mit dem Anmachwasser „Bmod.1“ (w/z = 0,3) hydratisiert wurde

Es ist zu erkennen, dass die Verläufe der Massenverluste bei den unterschiedlichen Hydratationstemperaturen denen von Ternal White (hydraulisch aktive Phase: CA) sehr ähnlich sind. Dies deutet auf ein prinzipiell ähnliches Hydratationsverhalten und die Bildung des gleichen Typs an CAC-Hydraten bei den entsprechenden Temperaturen hin. Auch der Gesamtmassenverlust entspricht mit circa 30 % dem des vorher untersuchten Ternal White.

Auf Abbildung 25 ist die Abhängigkeit des TG-Verlaufs von, bei unterschiedlichem w/z-Wert für 24-Stunden bei Raumtemperatur (circa 24°C) hydratisiertem, Ternal White (Hauptphase: CA) dargestellt.

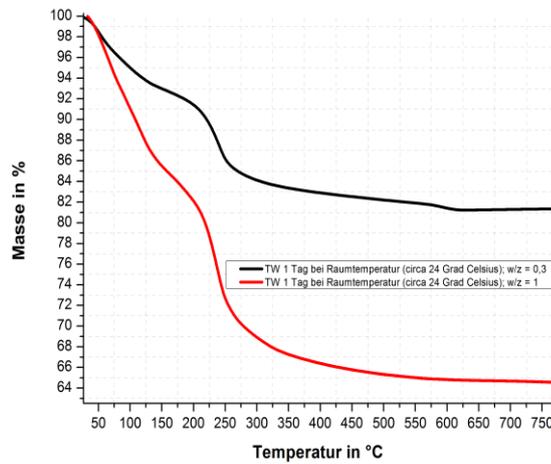


Abbildung 25: TG-Messung von Ternal White (hydraulisch aktive Phase CA) welches bei einem w/z-Wert von 0,3 und 1 für 1 Tag bei 24 °C hydratisiert wurde

System	°C	m-%	°C	m-%	°C	m-%	°C	m-%
Ternal White 1 Jahr bei 6 °C; w/z = 0,3	145	23,7						
Ternal White 1 Jahr bei 24 °C; w/z = 0,3	78	3,8	259	9,3	654	1,4		
Ternal White 1 Jahr bei 60 °C; w/z = 0,3	274	24,5						
Ternal White 1 Tag bei 24 °C; w/z = 0,3	75	6,7	240	8,6				
Ternal White 1 Tag bei 24 °C; w/z = 1	71	7,1	93	1,8	115	5,7	237	12,6
Ternal EV 1 Jahr bei 6 °C; w/z = 0,3	79	6,8	140	9,8	248	7,8	658	2,0
Ternal EV 1 Jahr bei 24 °C; w/z = 0,3	105	4,6	240	5,7	674	3,7		
Ternal EV 1 Jahr bei 60 °C; w/z = 0,3	288	19,6						

Tabelle 5: Versuch einer quantitativen Auswertung der TG-Verläufe von hydratisiertem CAC (°C: angegebene Temperatur ist Wendepunkt einer Stufe des Massenverlustes; m-%: Massenverlust einer Stufe in % von der Gesamtmasse)

Es ist deutlich zu erkennen, dass das System das mit einem w/z-Wert von 1 hydratisiert wurde nach 24-Stunden einen deutlich höheren Massenverlust aufweist, als das bei einem w/z-Wert von 0,3 ausgehärtete System. Der Unterschied im Massenverlust der beiden Systeme beträgt circa 20 %, was auf die Bildung von deutlich mehr CAC-Hydraten und daher auf einen wesentlich höheren Hydratationsgrad bei einem w/z-Wert von 1 hindeutet (im Vergleich zu System mit w/z-Wert 0,3).

Tabelle 5 stellt den Versuch einer quantitativen Auswertung der zuvor dargestellten TG-Messungen dar. Hierbei ist die genannte Temperatur jeweils der Wendepunkt einer Stufe des Massenverlustes (m-%). Anfangs- und Endtemperatur der Dekomposition können den jeweiligen TG Analysen (Abb. 23 – 25) entnommen werden. Prinzipiell kann gesagt werden, dass die Dekompositionstemperaturen der metastabilen CAC-Hydratphasen CAH_{10} und C_2AH_8 im Bereich von 70 °C – 220 °C liegen, wohingegen sich die stabilen Endphasen AH_3 und C_3AH_6 im Temperaturbereich von 250°C – 380°C zersetzen [80-86]. Allerdings ist zu erwähnen, dass es hinsichtlich der Dekompositionstemperaturen der einzelnen CAC Hydrate zu starken Überlappungen kommt, was eine exakte, quantitative Auswertung deutlich erschwert bis unmöglich macht. Die Literaturwerte schwanken hier zum Teil über große Temperaturbereiche.

Beim Vergleich der literaturbekannten Zersetzungstemperaturen der CAC-Hydratphasen mit den in Tabelle 5 ermittelten, zeigt sich, dass wie in Kapitel 2.3 beschrieben und aus der einschlägigen Literatur bekannt, bei niedrigen Temperaturen während des Hydratationsprozesses (z.B. + 6 °C) die metastabilen CAC Hydratphasen wie z.B. CAH_{10} auftreten. Erhöht sich die Temperatur während der Hydratation von CAC kommt es verstärkt und ab circa + 60 °C ausschließlich zur Bildung der stabilen Endphasen AH_3 und C_3AH_6 .

Da die untersuchten Systeme keine signifikanten Mengen an organischen Verbindungen enthalten kann der temperaturabhängige Massenverlust dem Verlust von Wasser gleichgesetzt werden. Nach [80-85] beginnen sich die metastabilen CAC-Hydratphasen CAH_{10} und C_2AH_8 ab einer Temperatur von circa 70 °C zu zersetzen. Der Massenverlust in den TG-Messungen welcher unterhalb dieser Temperatur stattfindet kann chemisch nicht gebundenem Wasser welches dem Kristallgemenge anhaftet zugeordnet werden. Dieses überschüssige Wasser, welches auch einen negativen Einfluss auf die Festigkeiten hat, stammt im Wesentlichen von einem zu hohen w/z-Wert (mehr Wasser wie für die vollständige Hydratation notwendig). Da Anteile des chemisch nicht gebundenen Wassers bis zu einer Temperatur von circa 100 °C entweichen aber die metastabilen Kristallphasen C_2AH_8 und CAH_{10} bereits ab circa 70 °C Kristallwasser abgeben ist der Anteil an „freiem Wasser“ nicht zuverlässig bestimmbar. Systeme bei welchen sich während des Hydratationsprozesses nur die metastabilen Phasen gebildet haben weisen keine weiteren Massenverluste bei Temperaturen ab circa 250 °C auf. Daraus kann geschlossen werden dass durch den relativ schnellen Temperaturanstieg und der damit einhergehenden Zersetzung der Hydratphasen nicht genug Zeit für das Stattfinden des in Kapitel 2.4 beschriebenen Konversionsprozesses bleibt. Die Umwandlung von Hydroxiden in Wasser und Oxide bei Temperaturen deutlich über 200 °C findet somit nur statt

wenn diese während des Hydratationsprozesses entstanden sind. Den Massenverlusten aus Tabelle 5 kann aufgrund der stark überlappenden Temperaturbereiche bei welchen die Hydratphasen ihr Kristallwasser abgeben daher kein CAC-Hydrat eindeutig zugeordnet werden (nur Unterscheidung zwischen stabil und metastabil möglich).

4.2.4.4 Schlußfolgerungen

Die isotherme Kalorimetrie von hydratisierendem CAC ist eine geeignete Methode um den Einfluss von Additiven auf den Hydratationsprozess zu untersuchen. Da die während des Hydratationsprozesses von CAC freigesetzte Wärmemenge eine starke Korrelation zur sich einstellenden Festigkeit aufweist, eignet sich die Methode für erste Abschätzungen bezüglich einer möglichen, positiven Beeinflussung der Festigkeiten durch Additive (höhere freigesetzte Wärmemenge bei, bis auf das Additiv, sonst gleichem System → höhere Festigkeit zu erwarten).

Zu einer eindeutigen Identifizierung und/oder quantitativen Auswertung von hydratisiertem CAC hinsichtlich der auftretenden Hydratphasen ist die Methode der Thermogravimetrie nicht geeignet, da die Überlappung der Dekompositionstemperaturen der einzelnen CAC Hydrate zu stark ist. Eine Analyse im Bezug auf das mehrheitliche Vorliegen von metastabilen oder stabilen CAC Hydraten, was Rückschlüsse auf die, während des Hydratationsprozesses vorherrschenden, ungefähren Temperaturen liefert ist über TG-Messungen möglich.

4.2.5 Temperatureinfluss auf den Hydratationsprozess von CAC – Analytik und mechanische Festigkeiten in Abhängigkeit von der Zeit

4.2.5.1 Allgemeines

Aufgrund des literaturbekannten [40-45], starken Einflusses der Temperatur während des Hydratationsprozesses von CAC auf die sich bildenden Hydratphasen und damit eventuell auch auf die sich einstellenden Festigkeiten soll dieser Prozess bei dem im Rahmen dieser Arbeit verwendeten, kommerziell verfügbaren Calciumaluminatzement Ternal White (hydraulisch aktive Hauptphase: CA) und Ternal EV (hydraulisch aktive Hauptphase: $C_{12}A_7$) genauer untersucht werden. Hierzu werden in einem ersten Schritt die Diffraktogramme von, bei abweichenden Temperaturen und unterschiedlich langer Zeit hydratisiertem CAC, erfasst und soweit möglich über die Rietveldmethode quantitativ ausgewertet. An denselben Proben werden Raman-spektroskopische Untersuchungen hinsichtlich der auftretenden CAC Hydratphasen durchgeführt und mit den PXRD-Daten verglichen. Die Biegezug- und Druckfestigkeitswerte der zwei verschiedenen Systeme werden nach unterschiedlich langer Hydratationszeit bei verschiedenen Temperaturen erfasst. Abschließend erfolgen eine Diskussion über die Gründe für die sich einstellenden, unterschiedlichen Festigkeitswerte (Biegezug- und Druckfestigkeit) bei variierender Hydratationstemperatur und Zeit, sowie der Vorschlag einer Klassifizierung der Festigkeitseigenschaften der unterschiedlichen CAC Hydratphasen.

4.2.5.2 Röntgenpulverdiffraktometrische Untersuchungen

Um den Temperatureinfluss auf den Hydratationsprozess der beiden hydraulisch aktiven CAC-Phasen Monocalciumaluminat (CA) und Mayenite ($C_{12}A_7$) zu bestimmen, werden die Zemente Ternal White (CA) und Ternal EV ($C_{12}A_7$) mit dem Anmachwasser „Anm.1“ angesetzt (w/z-Wert = 0,3). Nach einer Homogenisierung der Mischungen (Standardhomogenisierung Kapitel 3.2.2.1) werden Probekörper angefertigt und bis zu einem Jahr bei + 6 °C, + 25 °C und + 60 °C (Luftfeuchtigkeit 100 %) eingelagert.

Abbildung 26 und 27 zeigen die untergrundkorrigierten Diffraktogramme von, bei + 6 °C, 25 °C und 60 °C für 1 Jahr bei 100 % Luftfeuchtigkeit hydratisiertem Ternal White and Ternal EV. Beim Vergleich der XRD Messungen zeigt sich, der Literatur [46-48, 87-92] entsprechend, eine sehr starke Abhängigkeit des Hydratationsprozesses von der Temperatur (im Bezug auf die gebildeten CAC Hydrate). Da sich nach einem Jahr eine signifikante Menge an CAC-Hydraten gebildet hat, ist hier eine Auswer-

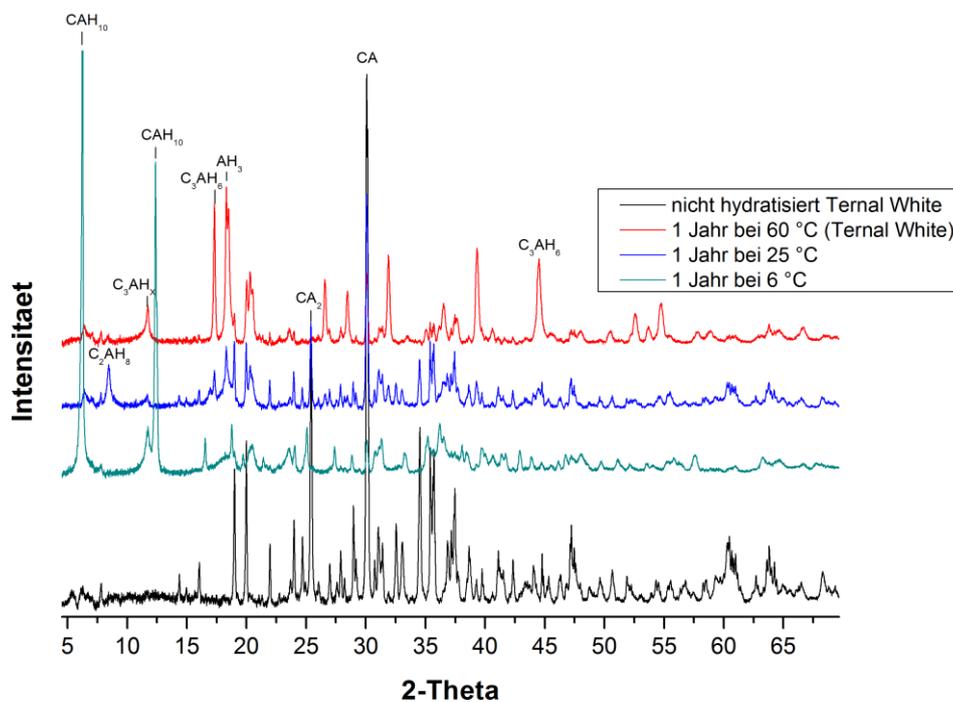


Abbildung 26: Röntgenpulverdiffraktogramme von, bei + 6 °C, + 25 °C und + 60 °C für 1 Jahr hydratisiertem Ternal White; w/z =0,3; Anmachwasser: „Anm.1“

ung des unterschiedlichen Hydratationsverhaltens von Ternal White (hauptsächlich: CA) und Ternal EV (hauptsächlich $C_{12}A_7$) in zuverlässiger Weise möglich. Tabelle 6 gibt einen semi-quantitativen Überblick über die, nach einer Hydratationszeit von 1 Jahr, bei unterschiedlichen Temperaturen entstandenen CAC-Hydrate. Die Auswertung erfolgte hierbei über die integrierte Intensität der Reflexe. An der Art der gebildeten CAC-Hydrate ist zu erkennen, dass der Hydratationsprozess von Ternal White und Ternal EV starke Gemeinsamkeiten aufweist. Bei einer Temperatur von 6 °C während der Hydratation von Ternal EV bildet sich eine große Menge der metastabilen Phasen C_2AH_8 und CAH_{10} . Im Vergleich dazu kann bei der Hydratation von Ternal White

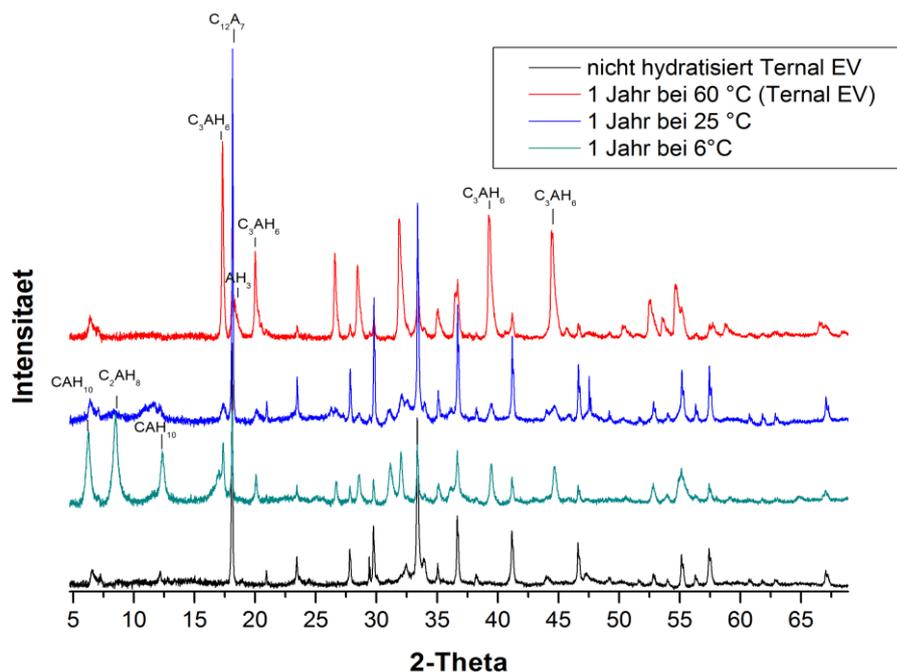


Abbildung 27: Röntgenpulverdiffraktogramme von, bei + 6 °C, + 25 °C und + 60 °C für 1 Jahr hydratisiertem Ternal EV; w/z = 0,3; Anmachwasser: „Anm.1“

bei dieser Temperatur keine Bildung von C_2AH_8 beobachtet werden. Bei einer Temperatur von 25 °C lässt sich beim Vergleich der beiden Zementtypen erkennen, dass die Menge der Hydrate, welche sich bei Ternal EV bildet, wesentlich geringer als bei Ternal White ist (deutlich schwächere Reflexe). Ein weiterer Unterschied ist, dass die Hydratation von Ternal White bei dieser Temperatur zur Bildung einer signifikanten Menge C_2AH_8 führt. Findet die Hydratation bei einer Temperatur von 60 °C statt, dann kommt es bei der Hydratation von Ternal White im Vergleich zu Ternal EV zu einer zusätzlichen Bildung von C_3AH_x . Des Weiteren ist der Reflex, welcher für AH_3 in der Modifikation Gibbsite charakteristisch ist, für Ternal White bei dieser Hydratationstemperatur wesentlich starker ausgeprägt als bei Ternal EV.

Ternal White	Auftretende CAC-Hydratphasen
1 Jahr bei 6 °C	sehr hoch: CAH ₁₀ (6,25°); mittel: C ₃ AH _x (11,65°)
1 Jahr bei 25 °C	hoch: C ₂ AH ₈ (8,41°); mittel: AH ₃ (18,37°); gering: C ₃ AH ₆ (17,29°)
1 Jahr bei 60 °C	gering: C ₃ AH _x (11,65°); hoch: C ₃ AH ₆ (17,29°); hoch: AH ₃ (18,37°)
Ternal EV	
1 Jahr bei 6 °C	hoch: CAH ₁₀ (6,25°); hoch: C ₂ AH ₈ (8,41°); gering: C ₃ AH ₆ (17,29°)
1 Jahr bei 25 °C	gering: C ₃ AH ₆ (17,29°); gering: C ₃ AH _x (11,65°)
1 Jahr bei 60 °C	sehr hoch: C ₃ AH ₆ (17,29°); gering: AH ₃ (18,37°)

Tabelle 6: Qualitative Auswertung von PXRD-Messungen der auftretenden CAC Hydratphasen nach einer Hydratationszeit von 1 Jahr bei unterschiedlichen Temperaturen (Zemente: Ternal White und Ternal EV; w/z=0,3; Anmachwasser: „Anm.1“)

Da die Reflexe, welche für die in Ternal White enthaltene, hydraulisch aktive Hauptphase CA charakteristisch sind, nach einer Hydratationszeit von 1 Jahr bei + 60 °C nicht mehr vorhanden sind, ist davon auszugehen, dass der Hydratationsgrad dieser Systeme 100 % beträgt. Aus diesem Grund soll der zeitliche Verlauf der Bildung der unterschiedlichen Hydratphasen bei dieser Temperatur für beide CAC Systeme genauer untersucht werden.

Wie in Abbildung 28 und 29 (untergrundkorrigiert) zu erkennen ist, unterliegt der Hydratationsprozess von Ternal White und Ternal EV bei einer Umgebungstemperatur von 60 °C in Abhängigkeit von der Zeit, signifikanten Veränderungen. Es ist zu erkennen, dass sich nach einer Hydratationszeit von 24 Stunden hauptsächlich die stabilen Endphasen AH_3 und C_3AH_6 bilden. Da nach dieser Zeit die Hydratation von Ternal White (CA) und Ternal EV ($C_{12}A_7$) noch nicht vollständig abgeschlossen ist, (deutliche Reflexe für CA / $C_{12}A_7$ noch vorhanden) schreitet der Hydratationsprozess auch nach 1 Tag noch weiter voran. Nach 2 Monaten haben sich neben den stabilen Phasen noch die metastabile Phase C_2AH_8 gebildet. Nach einer Hydratationszeit von 1 Jahr sind die Reflexe, welche den hydraulisch aktiven Phasen zugeordnet werden können, nahezu vollständig verschwunden und die metastabile Phase C_2AH_8 in die stabilen CAC-Hydrate AH_3 oder C_3AH_6 konvertiert (Kapitel 2.4). Ab diesem Punkt weist das System einen Hydratationsgrad von circa 100 % auf. Beim Vergleich des Hydratationsverhaltens von Ternal White und Ternal EV bei 60 °C über die Zeit kann gesagt werden, dass $C_{12}A_7$ -haltige Systeme wie Ternal EV eine wesentlich stärkere Tendenz zur Bildung von C_3AH_6 aufweisen als CA-haltige Systeme (Ternal White). In Tabelle 7 ist eine semi-quantitative Auswertung der eben diskutierten Messungen dargestellt.

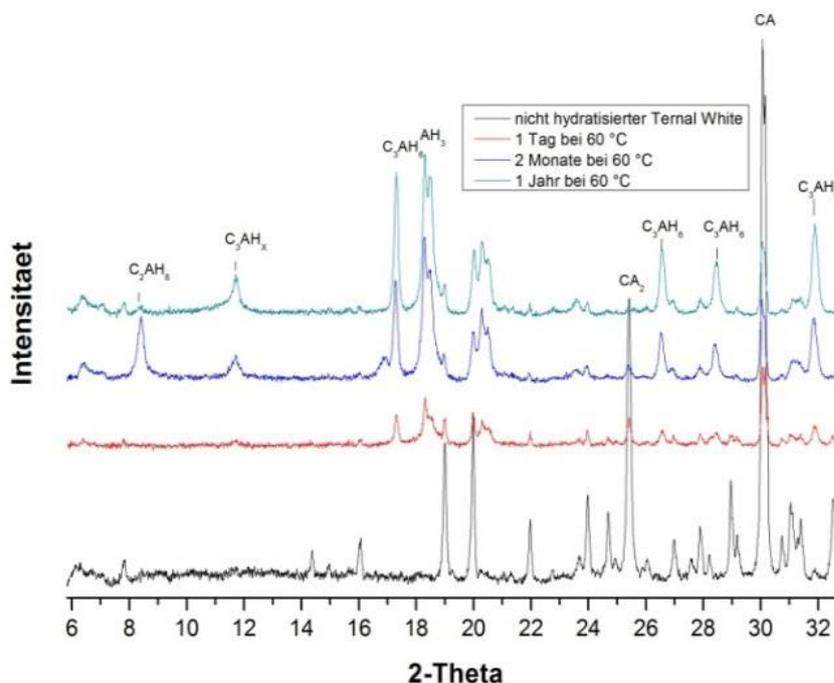


Abbildung 28: Diffraktogramme von, bei 60 °C, für 1 Tag, 2 Monate und 1 Jahr hydratisiertem Ternal White (w/z=0,3; Anmachwasser: „Anm.1“)

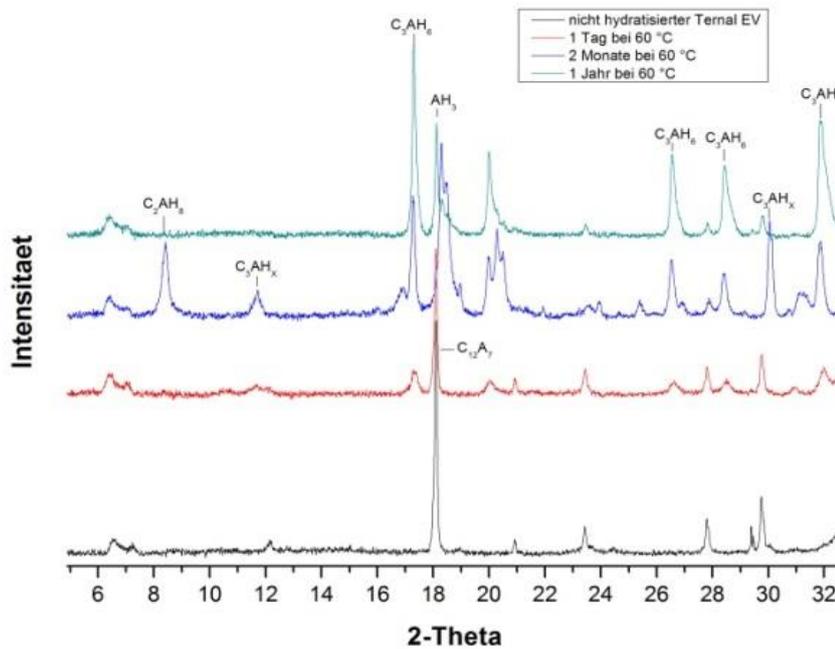


Abbildung 29: Diffraktogramme von, bei 60 °C für 1 Tag, 2 Monate und 1 Jahr hydratisiertem Ternal EV (w/z=0,3; Anmachwasser: „Anm.1“)

Ternal White	Auftretende CAC-Hydratphasen
1 Tag	hoch: AH ₃ (18,37°); mittel: C ₃ AH ₆ (17,29°)
2 Monate	hoch: AH ₃ (18,37°); hoch: C ₃ AH ₆ (17,29°); mittel: C ₂ AH ₈ (8,41°); sehr gering: C ₃ AH _x (11,65°)
1 Jahr	hoch: AH ₃ (18,37°); hoch: C ₃ AH ₆ (17,29°); mittel: C ₃ AH _x (11,65°)
Ternal EV	
1 Tag	gering: C ₃ AH ₆ (17,29°)
2 Monate	hoch: AH ₃ (18,37°); mittel: C ₃ AH ₆ (17,29°); gering: C ₂ AH ₈ (8,41°); sehr gering: C ₃ AH _x (11,65°)
1 Jahr	sehr hoch: C ₃ AH ₆ (17,29°); sehr gering: AH ₃ (18,37°)

Tabelle 7: Qualitative Auswertung von PXRD-Messungen der auftretenden CAC Hydratphasen nach einer Hydratationszeit von 1 Tag, 2 Monaten und 1 Jahr bei 60 °C (Zemente: Ternal White und Ternal EV; w/z=0,3; Anmachwasser: „Anm.1“)

Die bisher durchgeführten PXRD-Messungen wurden, soweit möglich, mit Hilfe der Rietveld-Verfeinerung [93-95] quantitativ ausgewertet. Hierzu wurde die Software JANA Suite [96] verwendet. Die, für die Rietveld-Verfeinerung verwendeten Strukturmodelle von CAC und seinen Hydratationsprodukten, wurden der ICSD Strukturdatenbank (FIZ Karlsruhe, Version 2004-02) entnommen. Diese sind CA (ICSD-159925 [27]), CA₂ (ICSD-14270 [97]), C₁₂A₇ (ICSD-245794 [98]), AH₃ (ICSD-245301 [99]) und C₃AH₆ (ICSD-94633 [100]). Abbildung 30 zeigt das Ergebnis der Rietveldverfeinerung von Ternal White, welcher für 1 Tag bei 60 °C hydratisiert wurde. Weitere, im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Rietveldverfeinerungen sind im Anhang Abschnitt II zu finden.

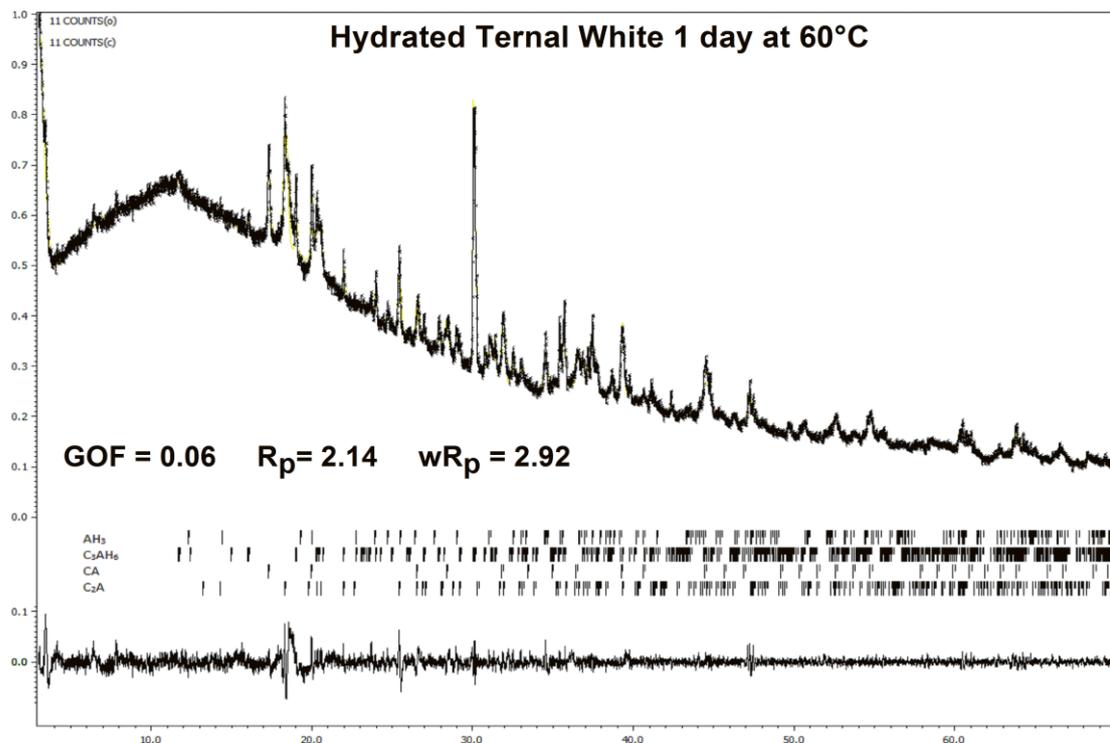


Abbildung 30: Rietfeldverfeinerung von Ternal White welcher für 1 Tag bei 60 °C hydratisiert wurde

Tabelle 8 zeigt die prozentuale Zusammensetzung der, bei unterschiedlicher Temperatur hydratisierten CAC Proben, bezüglich der gebildeten CAC Hydrate und hydraulisch aktiven Phasen (bestimmt über Rietveldverfeinerung).

Ternal White	CA	CA₂	C₃AH₆	AH₃
1 Tag bei 6 °C	54.20 %	45.80 %	n.v	n.v
1 Tag bei 60 °C	34.30 %	12.80 %	18.90 %	34.00 %
1 Jahr bei 60 °C	12.93 %	n.v	37.07 %	50.00 %

Ternal EV	C₁₂A₇	CA₂	C₃AH₆	AH₃
1 Tag bei 60 °C	63.70 %	n.v	36.30 %	n.v
1 Jahr bei 60 °C	9.52 %	n.v	63.00 %	27.40 %

Tabelle 8: Prozentuale Zusammensetzung der, bei unterschiedlicher Temperatur hydratisierten CAC Proben, bezüglich der auftretenden Hydrate und hydraulisch aktiven Phasen

Die ermittelten Ergebnisse stimmen mit ähnlichen, in der Literatur untersuchten Systemen [101-103] überein.

Da von einigen CAC Hydraten wie C₂AH₈ bisher keine für die Rietveldverfeinerung geeigneten Verfeinerungsmodelle existieren, ist für alle Systeme, bei denen diese CAC Hydrate durch die PXRD Analyse nachgewiesen werden können, eine quantitative Auswertung über die Rietveldverfeinerung nicht möglich.

4.2.5.3 Raman-spektroskopische Messungen

Da eine Analyse der Proben mit Hilfe der PXRD zeitintensiv und oftmals mit einem erhöhten Aufwand hinsichtlich der Probenpräparation verbunden ist, wird evaluiert, inwieweit sich die Ramanmessung für die Identifikation der während der Hydratation auftretenden CAC-Hydrate eignet. Der, der Analyse vorhergehende Hydratationsprozess der Calciumaluminatzementproben, fand unter den gleichen Bedingungen, wie bei den zuvor durchgeführten PXRD Messungen statt.

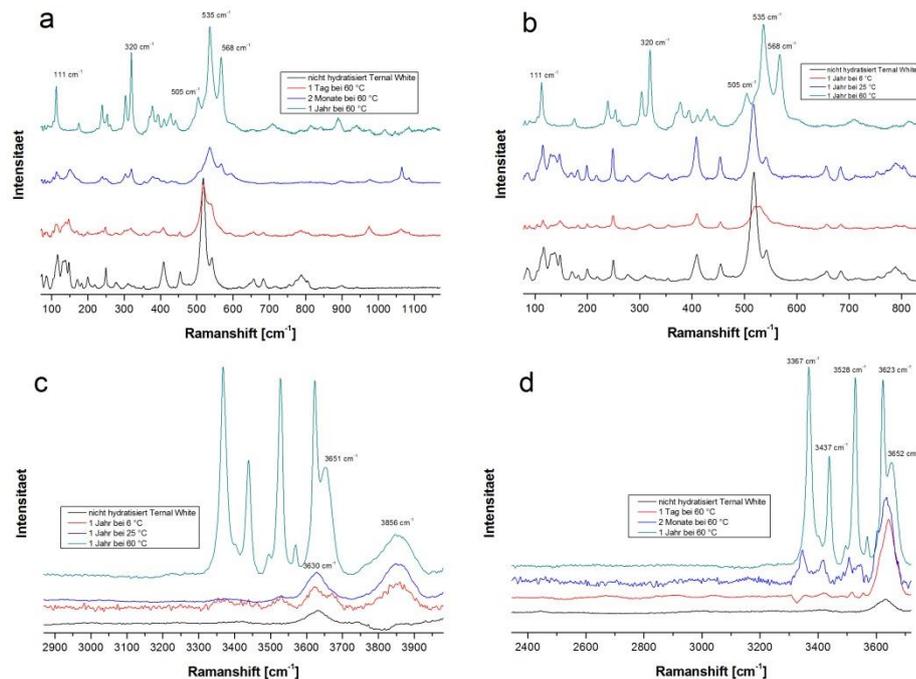


Abbildung 31: Raman Spektren von, bei unterschiedlichen Temperaturen und verschieden langer Zeit hydratisiertem Ternal White (Hydraulisch aktive Hauptphase: CA; w/z = 0,3; Anmachwasser: „Anm.1“; Anregungswellenlänge: 532 nm; S/N = 100)

Abbildung 31 b) zeigt das Ramanspektrum von Ternal White (Hauptphase: CA) nach einer Hydratationszeit von 1 Jahr bei 6 °C, 25 °C und 60 °C im Bereich von 100 – 700 cm^{-1} (Raman shift), bei sonst gleichen Aushärtebedingungen. Der Literatur [104-107] entsprechend sind die Ramanbanden bei 517 cm^{-1} und 542 cm^{-1} charakteristisch für CA und die Banden bei 408 cm^{-1} und 454 cm^{-1} der hydraulisch aktiven Nebenphase CA_2 zuzuordnen. Beim Vergleich des Raman Spektrums des nicht hydratisierten Ternal White mit dem System, welches für 1 Jahr bei 25 °C hydratisiert wurde zeigt sich, dass keine neuen Banden entstanden sind, aber die, welche den hydraulisch aktiven Phasen CA und CA_2 zuzuordnen sind, in ihrer Intensität abgenommen haben (Abb. 31 b). Die Abnahme dieser Intensität ist bei den Ramanspektren von Ternal White, welches für 1 Jahr bei + 6 °C hydratisiert wurden, noch deutlicher zu erkennen. Es kommt hier zusätzlich zu einem Ramanshift des für CA charakteristischen Hauptsignals von 517 cm^{-1} auf 528 cm^{-1} und einem vollständigen Verschwinden der Bande bei 542 cm^{-1} (Abb.31 b). Abgesehen von diesen geringen Veränderungen führt die Hydratation von Ternal White (Hauptphase: CA) bei + 6 °C und + 25 °C nicht zum Auftreten von neuen,

für die CAC Hydratphasen charakteristischen Banden im Ramanspektrum ($100 - 700 \text{ cm}^{-1}$) (Abb.31 b).

Findet die Hydratation von Ternal White bei $+ 60 \text{ °C}$ über 1 Jahr hinweg statt, dann treten eine Reihe von neuen Ramanbanden bei $320, 368, 505, 535$ und 568 cm^{-1} auf (Abb.31 b), welche nach [108-111] der stabilen Endphase AH_3 in der Modifikation Gibbsite zugeordnet werden können. Abbildung 31 c) zeigt das Ramanspektrum der gleichen Proben im Bereich des Ramanshifts von $2900 - 3900 \text{ cm}^{-1}$. Beim Vergleich der Proben welche bei unterschiedlichen Temperaturen für 1 Jahr hydratisiert wurden, zeigt sich, dass eine Hydratationstemperatur von $+ 6 \text{ °C}$ und $+ 25 \text{ °C}$ zum Auftreten von schwachen Ramanbanden im Bereich von 3630 cm^{-1} und 3856 cm^{-1} führt, wohingegen sich bei einer Hydratationstemperatur von $+ 60 \text{ °C}$ Ramanbanden bei $3366, 3438, 3628$ und 3651 cm^{-1} bilden. In Übereinstimmung mit der genannten Literatur [108-111] können alle diese Banden den OH-Schwingungen der CAC-Hydrate zugeordnet werden. Hierbei sind die Banden bei $3366, 3438$ und 3628 cm^{-1} charakteristisch für Gibbsite, während das Signal bei 3651 cm^{-1} auf C_3AH_6 hindeutet.

Da die Hydratation von Ternal White für 1 Jahr bei 60 °C , zu einer starken Veränderung des Ramanspektrums führt, werden die Messungen hier auch nach 1 Tag und 2 Monaten durchgeführt (Abb. 31 a und d). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Banden welche für CA_2 charakteristisch sind nach einer Hydratationszeit von 1 Tag vollständig verschwunden sind und die Signale von CA sich hinsichtlich ihrer Intensität (weniger) und Form deutlich verändert haben. Einhergehend mit dieser Abnahme tritt bei einem Ramanshift von 3652 cm^{-1} die für C_3AH_6 charakteristische Bande auf. Das erste Anzeichen für das Auftreten von signifikanten Mengen an AH_3 (Gibbsite) ist in Abbildung 31 a) und d) nach 2 Monaten zu erkennen. Nach dieser Zeit sind ausserdem alle Banden, welche für die hydraulisch aktive Hauptphase CA charakteristisch sind, verschwunden. Beträgt die Zeit zwischen Herstellung der Probe und Analyse 1 Jahr, dann ist zu beobachten, dass die Banden für AH_3 (Gibbsite) schärfer werden und um Größenordnungen zunehmen (Abb. 31 d). Auch die für C_3AH_6 charakteristische Bande bei 3652 cm^{-1} nimmt hinsichtlich der Intensität (verglichen mit dem 2 Monats Wert) deutlich zu (Abb. 31 d).

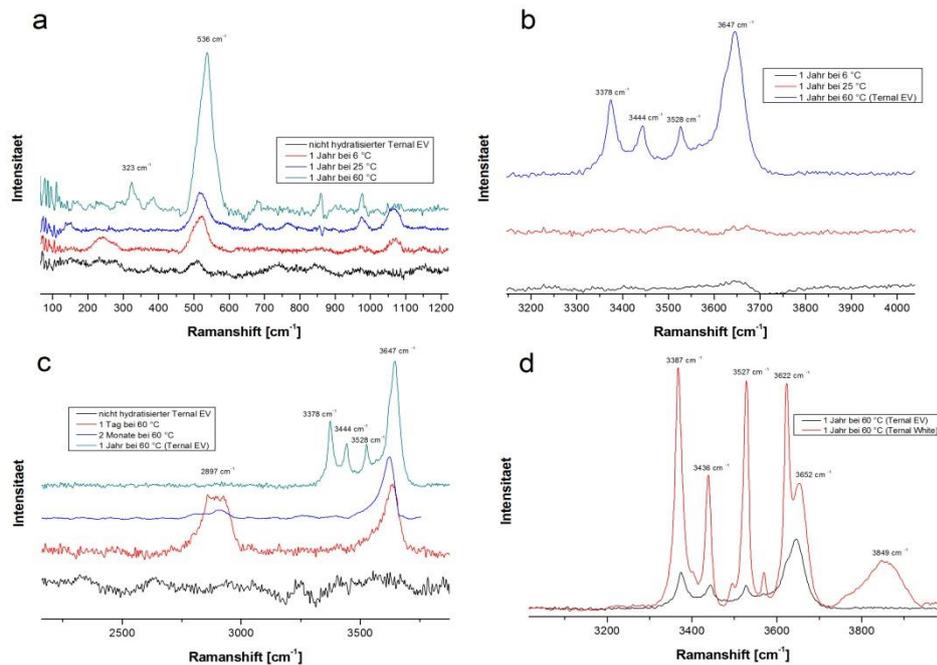


Abbildung 32: Raman Spektren von, bei unterschiedlichen Temperaturen und verschieden langer Zeit hydratisiertem Ternal EV (Hydraulisch aktive Hauptphase: $C_{12}A_7$ w/z = 0,3; Anmachwasser: „Anm.1“; Anregungswellenlänge: 532 nm; S/N = 100)

Abbildung 32 a) und b) zeigen das Ramanspektrum von Ternal EV (Hauptphase: $C_{12}A_7$) nach einer Hydratationszeit von 1 Jahr bei + 6 °C, + 25 °C und + 60 °C. Es ist deutlich zu erkennen, dass die hydraulisch aktive Phase Mayenite ($C_{12}A_7$) im Bereich von 200 cm^{-1} – 1100 cm^{-1} und zwischen 2500 cm^{-1} – 4000 cm^{-1} über keine Raman-aktive Bande verfügt. Nach einer Hydratationszeit von 1 Jahr tritt im Bereich von 536 cm^{-1} eine Bande auf, welche mit steigender Temperatur während der Hydratation an Intensität zunimmt (Abb.32 a). Findet der Hydratationsvorgang bei einer Temperatur von + 60 °C statt, dann ist eine zusätzliche Bande im Bereich von 323 cm^{-1} zu erkennen, welche allerdings eine deutlich geringere Intensität aufweist (Abb.32 a). Der genannten Literatur [108-111] entsprechend können diese beiden Banden, sowie die OH-Banden (Abb.32 b) bei 3375 cm^{-1} , 3444 cm^{-1} und 3527 cm^{-1} dem Mineral Gibbsit zugeordnet werden. Zusätzlich zu den erwähnten OH-Banden tritt bei 3647 cm^{-1} noch eine sehr intensive Bande auf, welche dem CAC-Hydrat C_3AH_6 zugeordnet werden kann.

Da sich das Ramanspektrum von Ternal EV, welches für 1 Jahr bei 60 °C hydratisiert wurde am deutlichsten von der hydraulisch aktiven Phase $C_{12}A_7$ unterscheidet, soll dieser Prozess genauer untersucht werden. Abbildung 32 c) zeigt, dass bis zu einer Hydratationszeit von 2 Monaten hauptsächlich C_3AH_6 (3647 cm^{-1}) entsteht, während nach 1 Tag noch zusätzlich die Bande einer unbekanntem Hydratphase bei 2897 cm^{-1} auftritt. Zwischen einer Hydratationszeit von 2 Monaten und 1 Jahr kommt es zur Bildung einer signifikanten Menge AH_3 in der Modifikation Gibbsit, welches an den OH-Banden bei 3375 cm^{-1} , 3444 cm^{-1} und 3527 cm^{-1} zu erkennen ist (Abb.32 c). Beim Vergleich der

Ramanspektren von Ternal White und Ternal EV im Bereich der OH-Schwingungen (Abb 32 d) zeigt sich, dass sich deren Hydratationsverhalten bezüglich der nach 1 Jahr bei 60 °C gebildeten Hydratphasen deutlich voneinander unterscheidet. In Abbildung 32 d) ist zu erkennen, dass die Hydratation von Ternal White nach 1 Jahr bei 60 °C hauptsächlich zu Gibbsit und einer signifikanten Menge von C_3AH_6 führt. Bei der Hydratation von Ternal EV unter den gleichen Bedingungen, bildet sich hauptsächlich C_3AH_6 , mit einer deutlich geringeren Menge Gibbsit.

4.2.5.4 Vergleich und Interpretation der PXRD und Raman Analysen

Die PXRD Analyse zeigt, dass die Hydratation von Ternal White für 1 Jahr bei 6 °C hauptsächlich zu CAH_{10} und einer geringen Menge von C_3AH_x führt (Abb. 26). Die Intensität der Reflexe, welche den hydraulisch aktiven Phasen CA und CA_2 zugeordnet werden können haben nach dieser Zeit, verglichen mit dem Diffraktogramm von nicht hydratisiertem Ternal White, hinsichtlich ihrer Intensität deutlich abgenommen. Das Ramanspektrum der gleichen Probe zeigt ebenso ein starkes Nachlassen der, für CA und CA_2 charakteristischen Banden, sowie das Auftreten einer neuen Bande bei 528 cm^{-1} welche möglicherweise CAH_{10} zugeordnet werden kann (Abb. 31 b). Im Bereich der OH-Schwingungen treten zusätzlich bei 3630 cm^{-1} und 3856 cm^{-1} Signale auf, welche aber keinem bestimmten CAC-Hydrat zugeordnet werden können, da sie in den Ramanspektren aller hydratisierten Proben unabhängig von der Hydratationstemperatur auftreten (Abb. 31 c). Aus diesem Grund könnte die Intensität dieser beiden Banden möglicherweise Informationen über den Fortschritt des Hydratationsprozesses (Hydratationsgrad) liefern.

Wenn die Temperatur während der Hydratation 25 °C beträgt, dann zeigt die PXRD Analyse auch nach 1 Jahr Hydratationszeit CA als Hauptphase und CA_2 als hydraulisch aktive Nebenphase an (Abb. 26). Das Vorhandensein von CA und CA_2 nach einer Hydratationszeit von 1 Jahr unter diesen Bedingungen, kann auch mit Hilfe der Raman-Messung bestätigt werden. Im Vergleich mit dem nicht hydratisierten Zement Ternal White hat das Spektrum lediglich etwas an Intensität verloren, stimmt aber ansonsten vollständig überein (Abb. 31 b). Das sich hauptsächlich gebildete Hydratationsprodukt ist hier C_2AH_8 , welches durch die PXRD Analysen nachgewiesen werden kann (Abb. 26). Im Ramanspektrum zeigen sich hier jedoch keine Banden, was möglicherweise daran liegt, dass sie mit denen von der noch sehr stark vorhandenen, hydraulisch aktiven Hauptphase CA überlappen.

Das Diffraktogramm von Ternal EV (Hydraulisch aktive Phase: $C_{12}A_7$) zeigt nach einer Hydratationszeit von 1 Jahr bei 6 °C die charakteristischen Reflexe für die CAC-Hydrate CAH_{10} , C_2AH_8 und einen Reflex sehr geringer Intensität für C_3AH_6 (Abb. 27). Verglichen mit der PXRD Analyse an Ternal White (Abb. 26), welches unter gleichen Bedingungen hydratisiert wurde, tritt bei Ternal EV C_2AH_8 in signifikanter Menge auf. Bei Ternal White tritt dieses erst bei einer Hydratationstemperatur von 25 °C in Erscheinung. Das Ramanspektrum der entsprechenden Ternal EV Probe (hydratisiert bei + 6 °C) zeigt eine Bande bei 526 cm^{-1} (Abb. 32 a), was zusammen mit den PXRD Analysen als Bestätigung dafür

gesehen werden kann, dass CAH_{10} eine charakteristische Bande im Bereich von circa 526 cm^{-1} aufweist.

Erfolgt die Hydratation von Ternal EV bei einer Umgebungstemperatur von $25 \text{ }^\circ\text{C}$ für 1 Jahr, dann treten im Diffraktogramm Reflexe geringer Intensität für C_3AH_6 und C_3AH_x und ein sehr intensiver für C_{12}A_7 (hydraulisch aktive Phase von Ternal EV) auf (Abb. 27). Dieser intensive Reflex für C_{12}A_7 deutet darauf hin, dass der Hydratationsgrad unter diesen Bedingungen als gering angesehen werden kann. Im dazugehörigen Ramanspektrum tritt bei 517 cm^{-1} eine Bande auf, welche allerdings keiner speziellen Hydratphase zugeordnet werden kann (Abb. 32 a). Der Grund für das Fehlen von Ramanbanden im Bereich von $3000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ (Abb. 32 b) ist der geringe Hydratationsgrad und die damit einhergehende, geringe Bildung von CAC-Hydraten wie z.B. C_3AH_6 .

Erfolgt die Hydratation von Ternal White bei einer Temperatur von $+ 60 \text{ }^\circ\text{C}$, dann ist anhand der PXRD Analyse zu erkennen, dass bereits nach 1 Tag nahezu sämtliches, hydraulisch aktives CA und CA_2 verschwunden d.h. sich in Hydratphasen umgewandelt hat (Abb. 28). Diese sind im Wesentlichen AH_3 in seiner Modifikation Gibbsit und C_3AH_6 . Die Intensitäten dieser Reflexe nehmen im Diffraktogramm deutlich mit der Zeit zu. Nach einer Hydratationszeit von 2 Monaten kommt es zu einer geringen, zusätzlichen Bildung von C_2AH_8 und C_3AH_x . Diese geringe Menge ist auch nach 1 Jahr noch vorhanden (Abb. 28). Das zugehörige Ramanspektrum der gleichen Probe zeigt nach einer Hydratationszeit von 1 Tag ein deutliches Absinken der, für CA und CA_2 charakteristischen Banden (Abb. 31 a) sowie das Auftreten eines Signals bei 3652 cm^{-1} (Abb. 31 d) welches C_3AH_6 zugeordnet werden kann. Nach 2 Monaten treten die, für Gibbsit charakteristischen Banden ($505, 535, 568, 3367, 3437, 3528$ und 3623 cm^{-1}) auf. Ausserdem nimmt die Bande, welche für C_3AH_6 charakteristisch ist an Intensität zu. Nach einer Hydratationszeit von 1 Jahr sind die Intensitäten, welche Gibbsit zuzuordnen sind, sehr stark angestiegen und überlagern im Bereich von 3623 cm^{-1} zum Teil die von C_3AH_6 (Abb. 31 d). Dieser Verlauf des Hydratationsprozesses stimmt mit den Schlußfolgerungen, welche aus den PXRD Analysen gezogen werden können, sehr gut überein.

Die PXRD- und Raman Analysen bezüglich des Hydratationsverlaufes des anderen CAC, nämlich Ternal EV, zeigen bei $60 \text{ }^\circ\text{C}$ einen prinzipiell gleichen Verlauf (Abb. 29). Allerdings sind die Reflex- und Bandenintensitäten für C_3AH_6 hier wesentlich höher als für Gibbsit (umgekehrtes Verhältnis im Vergleich zu Ternal White).

4.2.5.5 Biegezug- und Druckfestigkeiten

Um den Einfluß von Zeit und Temperatur während des Hydratationsprozesses von Ternal White (CA) und Ternal EV (C₁₂A₇) auf die Biegezug- und Druckfestigkeit zu untersuchen, wurden von beiden Systemen entsprechende Probekörper (Kapitel 3.2.3) hergestellt und für 1 Tag, sowie 2 Monate bei 6 °C, 25 °C und 60 °C gelagert.

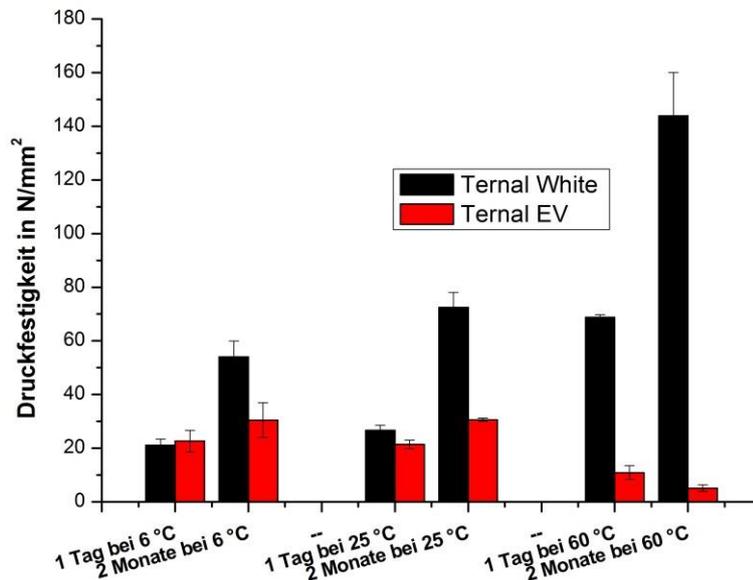


Abbildung 33: Druckfestigkeiten von, bei + 6 °C, + 25 °C und + 60 °C für 1 Tag und 2 Monate hydratisiertem Ternal White und Ternal EV in N/mm² (w/z = 0,3; Anmachwasser: „Anm.1“)

Abbildung 33 zeigt die Druckfestigkeiten von Ternal White und Ternal EV die bei einer Temperatur von + 6 °C, + 25 °C und + 60 °C für 1 Tag und 2 Monate hydratisiert wurden, mit den zugehörigen Standardabweichungen (w/z-Wert = 0,3; Anmachwasser: „Anm.1“). Es ist zu erkennen, dass bei + 6 °C die Druckfestigkeiten nach 1 Tag mit ungefähr 21 N/mm² für beide Systeme ungefähr im gleichen Bereich liegen und nach 2 Monaten für Ternal White deutlich ansteigen (21,1 N/mm² → 54 N/mm²). Beträgt die Temperatur während der Hydratation 25 °C, dann werden für Ternal EV nach den entsprechenden Zeiten die gleichen Druckfestigkeiten wie bei + 6 °C erreicht. Bei Ternal White hingegen kommt es hier zu einer deutlichen Erhöhung nach 2 Monaten Hydratationszeit (26,7 N/mm² → 72,5 N/mm²). Erhöht sich die Temperatur auf 60 °C, dann reduziert sich die Druckfestigkeit des Ternal EV Systems nach einer Aushärtezeit von 1 Tag auf 10,9 N/mm² und nach 2 Monaten abermals um die Hälfte. Bei Ternal White kann dagegen nach 1 Tag im Vergleich zu den anderen Temperaturen ein sehr starker Anstieg beobachtet werden (26,7 N/mm² → 68,8 N/mm²), welcher nach 2 Monaten nochmal deutlich zunimmt (68,8 → 143,9 N/mm²).

Allgemein kann gesagt werden, dass die Druckfestigkeiten von Ternal White und Ternal EV Systemen nach 1 Tag und 2 Monaten bei einer Hydratationstemperatur von + 6 °C und + 25 °C auf einem vergleichbaren Niveau liegen. Eine Ausnahme bildet der 2 Monats Wert von Ternal White bei 25 °C, welcher den vergleichbaren Druckfestigkeitswert von Ternal EV ungefähr um das doppelte übertrifft. Der mit Abstand größte Unterschied in den Druckfestigkeiten zwischen den beiden CAC-Systemen tritt bei einer Hydratationstemperatur von 60 °C auf. Hier ist die Druckfestigkeit des Ternal White Systems nach 1 Tag ungefähr 6 Mal so hoch wie bei dem Ternal EV System und nach 2 Monaten mit 138 N/mm² um ein Vielfaches höher.

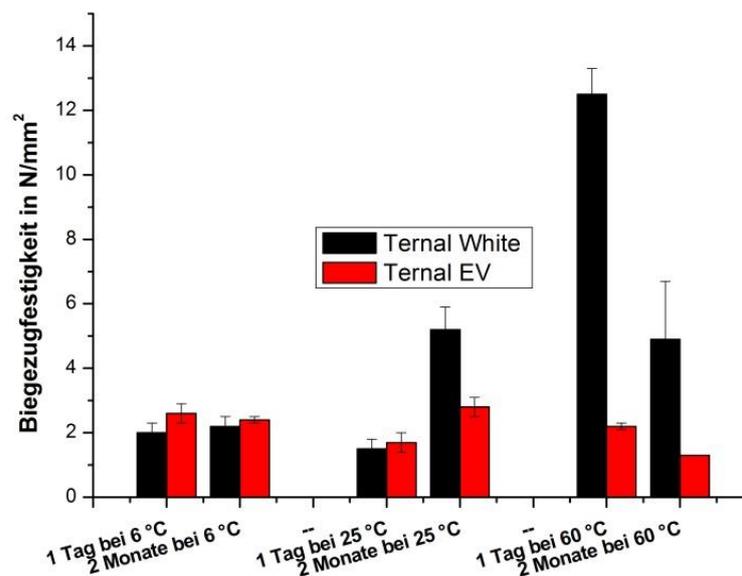


Abbildung 34: Biegezugfestigkeiten von, bei + 6 °C, + 25 °C und + 60 °C für 1 Tag und 2 Monate hydratisiertem Ternal White und Ternal EV in N/mm² (w/z = 0,3; Anmachwasser: „Anm.1“)

Abbildung 34 zeigt die Biegezugfestigkeiten von, bei + 6 °C, + 25 °C und + 60 °C hydratisiertem Ternal White und Ternal EV nach 1 Tag und nach 2 Monaten in N/mm², mit den entsprechenden Standardabweichungen. Es ist zu erkennen, dass die Festigkeiten des Ternal White und Ternal EV Systems mit ungefähr 2,3 N/mm² nach 1 Tag und 2 Monaten bei + 6 °C, im Rahmen der Standardabweichung, nahezu gleich sind. Erhöht sich die Temperatur während der Hydratation auf 25 °C dann ist die Biegezugfestigkeit für das Ternal White System nach 2 Monaten mit 5,2 N/mm² fast 4 Mal so hoch wie nach 1 Tag. Die Festigkeiten von Ternal EV steigen unter den gleichen Bedingungen um circa 75 % (1,7 N/mm² → 2,8 N/mm²), liegen aber noch deutlich unter denen von Ternal White. Bei einer Hydratationstemperatur von 60 °C beträgt die Biegezugfestigkeit für das Ternal White System nach 1 Tag ungefähr 12,5 N/mm², halbiert sich allerdings nach einer Zeit von 2 Monaten. Der exakt gleiche Effekt, nur auf einem deutlich niedrigeren Festigkeitsniveau, tritt für Ternal EV auf.

Allgemein kann gesagt werden, dass die Biegezugfestigkeiten von Ternal White und Ternal EV nach 1 Tag und 2 Monaten bei einer Hydratationstemperatur von + 6 °C und + 25 °C auf einem vergleichbaren Niveau liegen. Die einzige Ausnahme bildet hier der 2 Monats Wert von Ternal White, welcher bei 25 °C fast doppelt so hoch ist wie der von Ternal EV. Der größte Unterschied in der Biegezugfestigkeit der beiden Systeme tritt bei einer Hydratationstemperatur von + 60 °C auf. Hier ist der 1 Tages Wert von Ternal White mit 12,5 N/mm² fast 6 Mal so hoch wie der unter vergleichbaren Bedingungen ermittelte von Ternal EV.

4.2.5.6 Interpretationen

Wie auf Abbildung 33 und 34 gut zu erkennen ist, unterscheiden sich die Biegezug- und Druckfestigkeiten von Ternal White und Ternal EV welche bei unterschiedlichen Temperaturen hydratisiert wurden nach 1 Tag und nach 2 Monaten zum Teil erheblich. Der Hauptgrund hierfür liegt im unterschiedlichen Hydratationsgrad und den unterschiedlichen, während des Hydratationsprozesses auftretenden CAC-Hydraten. Unter Hydratationsgrad wird hierbei der Umsetzungsgrad der hydraulisch aktiven Phase z.B CA in die festigkeitsbildenden Hydratphasen verstanden. Der Hydratationsgrad ist somit ein Maß für den Fortschritt des Hydratationsprozesses. Ein Hydratationsgrad von 100 % bedeutet in diesem Zusammenhang, dass das System vollständig hydratisiert ist und sich sämtliche, hydraulisch aktiven Phasen in CAC-Hydrate umgesetzt haben. Der Begriff des Hydratationsgrades unterscheidet sich hierbei deutlich von der, im Bereich der CAC-Chemie bekannten Begrifflichkeit des Konversionsgrades. Unter Konversionsgrad wird der Anteil an CAC-Hydraten verstanden welcher sich von der metastabilen Form z.B CAH₁₀ in die thermodynamisch stabilen Endprodukte C₃AH₆ / AH₃ umgesetzt hat und ist somit vom Hydratationsgrad unabhängig zu betrachten. Es ist wichtig zu erwähnen, dass nur von Konversion gesprochen wird wenn sich bereits gebildete, metastabile CAC-Hydrate durch eine erhöhte Temperatur über die Zeit in andere, stabile CAC-Hydrate umwandeln.

	Ternal White		Ternal EV
	CA	CA ₂	C ₁₂ A ₇
1 Tag bei 6 °C	kaum hydratisiert	kaum hydratisiert	kaum hydratisiert
1 Tag bei 25 °C	30 %	13 %	kaum hydratisiert
1 Tag bei 60 °C	80 %	76 %	10 %
2 Monate bei 6 °C	68 %	62 %	kaum hydratisiert
2 Monate bei 25 °C	63 %	61 %	kaum hydratisiert
2 Monate bei 60 °C	78 %	78 %	100 %
1 Jahr bei 6 °C	78 %	100 %	32 %
1 Jahr bei 25 °C	66 %	66 %	kaum hydratisiert
1 Jahr bei 60 °C	81 %	100 %	100 %

Tabelle 9: Bestimmung des Hydratationsgrades von CA, CA₂ und C₁₂A₇ nach unterschiedlich langer Hydratation bei unterschiedlichen Temperaturen durch Vergleich der Intensität der Hauptreflexe

Als vorhergehende Arbeiten, welche sich mit dem Einfluss von Zeit und Temperatur auf die sich einstellenden Druck- und Biegezugfestigkeiten von CAC Systemen beschäftigen, sind vor allem [112-115] erwähnenswert.

Tabelle 9 zeigt den Hydratationsgrad von CA, CA₂ und C₁₂A₇ in den unterschiedlichen CAC Systemen in Abhängigkeit von der Hydratationszeit und Temperatur. Die Ermittlung des Hydratationsgrades erfolgte hierbei über einen Vergleich der Intensität der Hauptreflexe der jeweiligen CAC Phasen. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Hydratationsgrad sehr stark von der, während der Hydratation vorherrschenden Temperatur und der hydraulisch aktiven Phase abhängt. Systeme welche bei einer Temperatur von + 60 °C hydratisiert wurden weisen einen durchgehend höheren Hydratationsgrad wie Systeme bei + 6 °C und + 25 °C auf. Der zum Teil bei + 6 °C höhere Hydratationsgrad der CAC Phasen im Vergleich zu + 25 °C ist in einer möglicherweise höheren Löslichkeit von CA, CA₂ und C₁₂A₇ bei tieferen Temperaturen zu suchen. Es ist wichtig zu erwähnen, dass die im Folgenden, vergleichende Betrachtung der Festigkeitseigenschaften von CAC Hydraten nur bei gleichem oder ähnlichem Hydratationsgrad der Systeme durchgeführt werden kann. Eine Interpretation der Festigkeitseigenschaften von CAC Hydraten welche auf dem Vergleich von Systemen mit unterschiedlichem Hydratationsgrad basiert ist nicht sinnvoll, da es hier durch den unterschiedlichen Anteil an zur Festigkeit beitragenden Hydraten zu einer Fehlinterpretation der Festigkeiten kommen kann.

Beträgt die Temperatur während des Hydratationsprozesses + 6 °C, dann weisen Ternal White und Ternal EV nach 1 Tag und 2 Monaten nahezu die gleichen Biegezugfestigkeiten auf. Wie in Kapitel 4.2.5.2 nachgewiesen, ist das Hydratationsprodukt von Ternal White hier im Wesentlichen CAH₁₀, während bei Ternal EV noch zusätzlich eine signifikante Menge an C₂AH₈ entsteht. Aus diesem Grund ist zu vermuten, dass die Biegezugfestigkeiten der CAC-Hydrate CAH₁₀ und C₂AH₈ im gleichen Bereich liegen (Tendenz zu höheren Werten für C₂AH₈). Die Druckfestigkeiten dieser beiden CAC-Hydrate weisen im direkten Vergleich ein ähnliches Verhalten auf. Der deutliche Anstieg der Druckfestigkeit beim Ternal White System von 1 Tag auf 2 Monate weist darauf hin, dass das Fortschreiten des Hydratationsprozesses bei + 6 °C die Druckfestigkeit wesentlich stärker beeinflusst wie die Biegezugfestigkeit.

Die Ramanspektren und PXRD Analysen der CAC Proben, welche bei + 25 °C hydratisiert wurden, bestätigen, dass bei dieser Temperatur auch nach einer Hydratationszeit von 1 Jahr die hydraulisch aktiven CAC Phasen (CA bei Ternal White und C₁₂A₇ bei Ternal EV) noch immer die Hauptphasen darstellen. Daraus lässt sich schlußfolgern, dass der Hydratationsgrad bei einer Temperatur von + 6 °C höher ist als bei + 25 °C. Trotzdem ist die Biegezugfestigkeit nach 2 Monaten für das Ternal White System mehr als doppelt so hoch wie bei einer Hydratation bei + 6 °C. Der Grund hierfür könnte sein, dass AH₃ in der Modifikation Gibbsit gebildet wird, welcher möglicherweise eine bessere Biegezugfestigkeit aufweist. Diese Vermutung wird auch dadurch bestätigt, dass bei der Hydratation von Ternal EV das unter den gleichen Bedingungen (+ 25 °C) hydratisiert

wurde, kein Gibbsit auftritt und die Biegezugfestigkeiten nur die Hälfte des entsprechenden Ternal White Systems erreichen. Der gleiche Effekt könnte für die unterschiedliche Entwicklung der Druckfestigkeit bei + 6 °C verantwortlich sein.

Wenn die Temperatur während der Hydratation der 2 Systeme mit unterschiedlich hydraulisch aktiven Hauptphasen, 60 °C beträgt, ist ein sehr starker Anstieg der CA dominierten Systeme im Bezug auf die sich, nach 1 Tag einstellende Biegezug- und Druckfestigkeit zu beobachten. Beim Vergleich mit dem System, welches $C_{12}A_7$ als hydraulisch aktive Phase aufweist, ist hier die Bildung von Gibbsit als hauptsächliches Hydratationsprodukt zu beobachten (bei $C_{12}A_7$ System ist es C_3AH_6). Dies kann als starkes Anzeichen dafür angesehen werden, dass AH_3 in der Modifikation Gibbsit bessere mechanische Festigkeiten als C_3AH_6 aufweist. Nach einer Hydratationszeit von 2 Monaten ist für beide Systeme ein starker Abfall der Biegezugfestigkeiten im Vergleich zu den 1 Tages-Werten zu beobachten. Der Grund hierfür könnte das Auftreten des CAC-Hydrates C_2AH_8 sein, welches nach den durchgeführten Festigkeitsmessungen geringere mechanische Festigkeiten als Gibbsit oder C_3AH_6 aufweist. Auch ein möglicher Konversionsprozess (Kapitel 2.4) [50, 116] kommt als Grund für das beschriebene Verhalten infrage. Bei der Untersuchung der Druckfestigkeiten der beiden Systeme zeigt sich, dass das Ternal EV System ($C_{12}A_7$) nach 2 Monaten auch einen sehr starken Abfall aufweist, während es beim CA dominierten System (Ternal White) zu einer drastischen Erhöhung der Druckfestigkeiten kommt (mehr als 100 %). Der Grund hierfür könnte sein, dass die zusätzliche Bildung von Gibbsit während der Nachhärtung (1 Tag → 2 Monate) diesen Festigkeitstyp positiv beeinflusst und die Bildung von C_2AH_8 keinen negativen Effekt auf die Druckfestigkeiten hat.

In Abbildung 33 und 34 ist zu erkennen, dass sich der zeitliche Verlauf (1 Tages auf 2 Monatswert) der Druckfestigkeit deutlich von dem, welche die Biegezugfestigkeit aufweist unterscheidet. Dieser Effekt kommt bei dem Ternal White System welches bei + 60 °C hydratisiert wird am deutlichsten zum tragen, zeigt sich aber auch bei den anderen Systemen (andere hydraulisch aktive Phasen und Aushärtebedingungen). Es ist zu vermuten, dass der bei erhöhter Temperatur schneller fortschreitende Konversionsprozess hierfür ursächlich ist. Wie in Kapitel 2.4 beschrieben führt die Konversion von CAC Hydratphasen zu einer Erhöhung der Porosität (Konversionsprodukte haben niedrigere Dichte) und einer Veränderung der Morphologie des Systems. Die ermittelten Festigkeiten (Abb. 33 und 34) deuten darauf hin, dass dieser Vorgang die Biegezugfestigkeiten wesentlich stärker beeinflusst als die Druckfestigkeiten. Der Grund hierfür könnte sein, dass durch die gestiegene Porosität die CAC-Hydrate wesentlich leichter voneinander abgleiten während dieser Vorgang beim Aufbringen von Druck nicht der entscheidende Faktor für die sich einstellenden Festigkeiten ist. Eine systematische Untersuchung dieses Einflusses wird in der einschlägigen Literatur bisher nicht beschrieben. Der mit zunehmender Hydratationszeit ansteigende Hydratationsgrad hat einen positiven Einfluss auf die Festigkeiten und kann den negativen Effekt der Konversion zum Teil deutlich überlagern. Dadurch ist auch das starke Ansteigen der Druckfestigkeiten bei + 60 °C (Abb. 33) zu erklären.

4.2.6 Schlußfolgerungen

Das Ziel, der in den vorherigen Kapiteln durchgeführten Untersuchungen ist es, ein CAC-Modellsystem zu entwickeln, in welchem die in den folgenden Kapiteln beschriebenen Ansätze zur Festigkeitssteigerung getestet werden können. Weiter sollten analytische Methoden hinsichtlich ihrer Eignung den Hydratationsverlauf zu verfolgen und den Einfluß von Modifikationen des Anmachwassers auf die sich einstellenden Festigkeiten evaluiert werden.

Als Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen hat sich das System

Ternal White (Hydraulisch aktive Hauptphase: CA) + Anm.1 (Zusammensetzung in Kapitel 4.2.2 beschrieben) mit einem w/z - Wert von 0,3

in Bezug auf die auftretenden Festigkeiten nach 1 Tag und 2 Monaten, die Rheologie der Zementpaste und das Hydratationsverhalten als am geeignetsten erwiesen.

Die in der Literatur bereits beschriebene, starke Abhängigkeit der auftretenden CAC-Hydrate von der Temperatur, welche während der Hydratation vorherrscht, konnte für die verwendeten Zemente Ternal White (Hauptphase: CA) und Ternal EV (Hauptphase: $C_{12}A_7$) vollumfänglich, auch im Bezug auf die sich einstellenden Biegezug- und Druckfestigkeiten bestätigt werden. Voruntersuchungen dieses und anderer Systeme geben einen ersten Überblick über die sich einstellenden Scher- und Auszugsfestigkeiten, welche im Rahmen dieser Arbeit signifikant erhöht werden sollen.

Die analytische Methode welche bezüglich einer In-situ Verfolgung des Hydratationsverhaltens am vielversprechendsten ist, ist die isotherme Kalorimetrie. Der Einfluß von Verzögerern etc. auf die bereits dargestellten CAC-Systeme, sowie deren Offenzeit, konnte mit Hilfe dieser Methode bereits erfolgreich ermittelt werden (Kapitel 4.2.4.2).

Als Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen bezüglich der auftretenden CAC Hydrate ist zu sagen, dass wie bereits in der Literatur beschrieben die PXRD Analyse hinsichtlich der Genauigkeit und Möglichkeit alle unterschiedlichen, auftretenden CAC Hydrate simultan zu erfassen, am geeignetsten erscheint. Ein Nachteil dieser Methode stellt die Probenpräparation, sowie die unter Umständen recht lange Messzeit dar. Um erste, grundlegende Kenntnisse hinsichtlich der Phasenzusammensetzung des CAC-Systems zu erlangen, bietet sich die Ramanspektroskopie an. Die Analyse kann aufgrund der nicht notwendigen Probenvorbereitung und der kurzen Messzeit sehr zügig durchgeführt werden. Ausserdem ist, im Gegensatz zur XRD-Analytik, eine Erfassung möglicher, nicht kristalliner (amorpher) Anteile der Hydratationsprodukte möglich. Da die metastabilen Kristallphasen C_2AH_8 und CAH_{10} im Raman- sowie Infrarotspektrum im Gegensatz zu den anderen, auftretenden CAC Hydraten nicht über intensiv genug Banden verfügen ist eine Erfassung dieser mit Hilfe der Raman- oder Infrarotmessung nicht möglich. Daher stellt die Ramanmessung nur eine Möglichkeit dar, sich einen ersten Überblick über das erhärtete CAC-System hinsichtlich des Hydratationsfortschrittes (Fortgeschrittene Hydratation → Absinken der, für die hydraulisch aktive Hauptphase charakteristische Bandenintensität) und der ungefähr, während der Hydratation vorherrschenden Temperatur zu verschaffen (erhöhte Temperatur führt zur

Bildung der thermodynamisch stabilen Phasen AH_3 und C_3AH_6 → weisen gut sichtbare Ramanbanden auf).

4.3 Partikelgrößenoptimierung des CAC – Steigerung des Hydratationsgrades

4.3.1 Allgemeines zum Konzept

In zementösen Systemen kommt es durch einen Hydratationsvorgang des hydraulisch aktiven Zements, der in Kapitel 2 für CAC ausführlich beschrieben wird, zur Ausbildung von Hydratphasen, welche eventuell vorhandene Zuschläge einschließen (daher Bindemittel) und so für die sich einstellende Festigkeit verantwortlich sind. Welche Höhe diese Festigkeit erreicht hängt, neben der Art und Menge der Zuschläge (z.B. Quarz oder Calcit), Zementadditive (z.B. Superplasticizer, Beschleuniger), Zeit und Hydratationsbedingungen (z.B. Temperatur, Luftfeuchte), ganz entscheidend von dem Hydratationsgrad ab. Unter Hydratationsgrad versteht man in diesem Zusammenhang den Grad (Fortschritt) der Umsetzung der hydraulisch aktiven Zementphasen in die entsprechenden CAC Hydrate. Je näher dieser Wert bei 100 % liegt, desto mehr Hydratphasen sind entstanden welche aktiv zur Steigerung der Festigkeit beitragen können. Wie hoch dieser Umsetzungsgrad im System ist, ist im Wesentlichen davon abhängig wie effektiv das Anmachwasser zu den einzelnen Zementpartikeln vordringen kann. Dies ist neben anderen Faktoren hauptsächlich eine Funktion der Partikelgrößenverteilung (PSD) des verwendeten Zements.

Dieser Zusammenhang lässt sich bei Portlandzement der Klasse CEM I R zum Beispiel daran erkennen, dass das Produkt mit einem Siebrückstand von 0,1 Gewichtsprozent bei 90 µm nach der Norm DIN EN 12390 eine Druckfestigkeit von 42,5 N/mm² aufweist, während das Produkt mit einem Siebrückstand von 2,4 Gewichtsprozent bei dieser Korngröße eine um 10 N/mm² geringere Druckfestigkeit aufweist.

Bei CAC wurde der Zusammenhang zwischen der Partikelfinheit von Monocalciumaluminat (CA) und dem Hydratationsgrad von Klaus, Neubauer und Goetz-Neunhoeffler näher untersucht. In der Arbeit [8] wird aufgezeigt, dass sich an der Oberfläche der CA-Partikel nach dem Kontakt mit Wasser langsam eine Hydratschicht ausbildet, welche unabhängig von der Größe der Zementpartikel eine Schichtdicke von circa 1,3 µm erreicht. Weiter wird geschlussfolgert, dass die freiwerdende Hydratationswärme mit

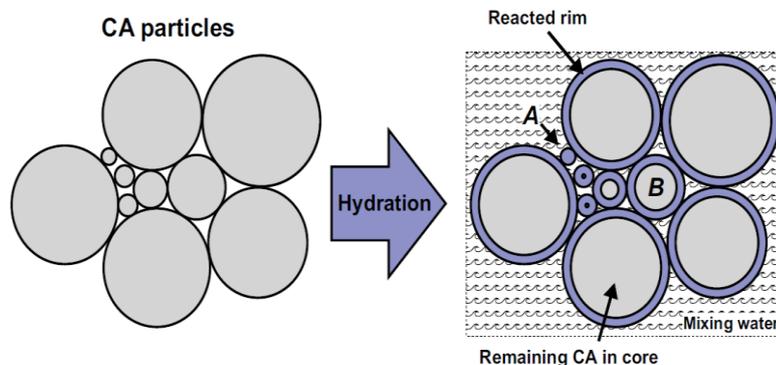


Abbildung 35: Einfluss von Partikelgröße auf Hydratationsgrad [98]

abnehmender Partikelgröße zunimmt, da wie auf Abbildung 35 [8] gut zu erkennen ist die Menge des insgesamt hydratisierten CA durch die sich ausbildende Schicht bei kleinen Partikeln wesentlich größer ist, als bei solchen mit größerem Durchmesser.

Da sich der Hydratationsprozess von CAC und Portlandzement grundlegend voneinander unterscheiden sind auch die Effekte, welche zu einer Steigerung des Hydratationsgrades führen, unterschiedlich. Es ist jedoch zu sagen, dass in beiden Fällen eine Reduzierung der Partikelgröße des Zements zu einer signifikanten Steigerung des Hydratationsgrades führt.

In der Natur ist der Aufbau von Materialien mit außergewöhnlicher Performance aus kleinsten Bauteilen ein häufig anzutreffendes Muster, mit dem die Eigenschaften von Materialien in den gewünschten Bereich hin optimiert werden. So bestehen zum Beispiel die Aragonitplättchen, aus welchen sich das Biokomposit Perlmutter aufbaut aus einzelnen Körnern im Bereich von 50 Nanometer, die über ein organisches Netzwerk miteinander verknüpft sind [117-119]. Neben dem, durch organisches Material verknüpfte, hierarchischen Aufbau der Aragonitplättchen trägt dieses Bestehen aus kleinsten Partikeln erheblich zu den außergewöhnlichen Festigkeitseigenschaften von Perlmutter bei.

Die nachfolgend durchgeführten Experimente und Untersuchungen die zum Ziel haben die Festigkeit von Calciumaluminat-haltigen Bindemittelsystemen über eine Reduzierung und Anpassung der Partikelgröße von kommerziell verfügbarem CAC zu erhöhen, haben sich dieses natürliche Prinzip des Aufbaus aus kleinsten Bauteilen grob zum Vorbild genommen. Ein wesentlicher Faktor könnte bei CAC, die hier in Kapitel 2.3 beschriebene Nukleierungsphase spielen, bei welcher Partikel kleineren Durchmessers möglicherweise mehr Nukleationskeime produzieren und sich so im weiteren Hydratationsverlauf effektiver ineinander „verhaken“ können.

4.3.1.1 Herausforderungen

Die durchgeführte Partikelgrößenreduzierung des CAC-Zements deren Ziel es ist den Hydratationsgrad zu steigern und damit auch den Anteil an festigkeitsbildenden Hydratphasen zu erhöhen, hat den für das System negativen Nebeneffekt, eines drastischen Anstiegs der Viskosität der Zementpaste, sowie Probleme bei der Homogenisierung zur Folge. Der Anstieg der Viskosität des Systems und die daraus eventuell resultierenden Homogenisierungsprobleme sind das Resultat eines deutlich erhöhten Wasserbedarfs durch die starke Erhöhung der inneren Oberfläche des Zementaufwerks. Eine Erhöhung des w/z – Wertes, welche die Viskosität des homogenisierten Systems absenken würde, ist hinsichtlich des Erreichens möglichst hoher Festigkeiten kontraproduktiv (Stichwort: Kapillarporensystem) und stellt damit keine Möglichkeit eines sinnvollen Anpassens der Viskosität dar.

Diese, sehr starke Erhöhung der Viskosität bei einer Reduzierung der Partikelgröße stellt vor allem hinsichtlich einer möglichen, späteren technischen Anwendung des Systems eine Hürde / Herausforderung dar, die z.B. durch eine Erhöhung des Fließmittelanteils oder sonstiger Methoden überwunden werden muss.

4.3.2 Partikelgrößenoptimierung des verwendeten Ternal White (CA)

4.3.2.1 Allgemeines

Aus den in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Gründen erscheint eine Reduzierung / Optimierung der Partikelgröße von CAC hinsichtlich der zu erwartenden, sich einstellenden inneren Festigkeiten des ausgehärteten Zementsteins als sinnvoll.

Da sich die hydraulisch aktive Phase Monocalciumaluminat (CA) aus Voruntersuchungen hinsichtlich des Hydratationsverhaltens und der sich einstellenden Festigkeiten als am geeignetsten erwiesen hat, wird für die folgenden Untersuchungen im Wesentlichen der kommerziell verfügbare Zement Ternal White (Hauptphase: CA) als Ausgangsmaterial verwendet. Um eine reproduzierbare Reduzierung der Partikelgrößen zu erreichen finden zwei unterschiedliche Kugelmühlen Verwendung, bei denen eine Variation der Parameter wie Mahldauer, Umdrehungsgeschwindigkeit, Kugelgröße, etc. möglich ist. In einem ersten Schritt wird der Einfluss einer Variation dieser Parameter auf das Mahlergebnis und die sich nach Anmischen mit dem Anmachwasser „Anm.1“ einstellenden Scher- Druck- und Biegezugfestigkeiten evaluiert. Die Mahlergebnisse werden hierbei mit Hilfe der Lasergranulometrie (Kapitel 3.2.14) auf die sich einstellende Partikelgrößenverteilung (PSD) hin untersucht und somit einer Quantifizierung zugänglich gemacht. Über die Methode der Isothermen Kalorimetrie und der Hochdruck Quecksilber Porosimetrie wird der Einfluss der Partikelgrößenoptimierung auf den Hydratationsverlauf und das Kapillarporensystem im erhärteten CAC Zementstein hin untersucht.

4.3.2.2 Mahlprogramm zur Reduzierung der PSD von Ternal White (Hauptphase: CA)

Für eine reproduzierbare Reduzierung der Partikelgröße des verwendeten Calciumaluminatzements Ternal White finden die, von der Firma Retsch hergestellten Kugelmühlen E_{kin max} und PM 400 Verwendung.

Aus einer Reihe von Vorversuchen wurden die für eine Vermahlung von Calciumaluminatzement mit der Kugelmühle E_{kin max} optimalen Randbedingungen evaluiert. Zu diesen zählen, dass das Mahlzeug (Mahlbecher und Mahlkugeln) in Hinblick auf eine möglichst geringe Abrasion während des Vermahlprozesses aus Zirkonoxid bestehen muss (Edelstahl führt zu signifikantem Abrieb → Grauverfärbung des Zements nach Vermahlung). Das Volumen des Mahlbechers ist hierbei zu einem Drittel mit Mahlkugeln von 10 mm Durchmesser, einem Drittel Mahlgut und einem Drittel Luft gefüllt. Um das Mahlgut aufzulockern und um die Anhaftung an der Mahlzeugoberfläche zu senken, werden unmittelbar vor Start des Mahlprozesses wenige Tropfen Isopropanol zugegeben.

Um den Einfluß von unterschiedlichen Umdrehungsgeschwindigkeiten (rpm) der Kugelmühle auf die sich nach der Vermahlung einstellende Partikelgrößenverteilung (PSD) zu evaluieren werden die entsprechenden Zementproben (unvermahleener Ternal White) bei 400, 800, 1000 und 1200 rpm für jeweils 5, 15, 30 und 45 Minuten vermahlen. Um den Einfluss einer anderen Art von Kugelmühle auf das Mahlergebniss (resultierende PSD) zu evaluieren wurde eine zusätzliche Auftragsvermahlung im Technikum der Firma Retsch an der Kugelmühle PM 400 durchgeführt. Diese hat den Vorteil größere Volumina, circa 500 ml, vermahlen zu können. Ansonsten bestehen im Hinblick auf die Rahmenbedingungen während der Vermahlung keine Unterschiede zu den zuvor beschriebenen.

4.3.2.3 Partikelgrößenbestimmung mit Hilfe der Lasergranulometrie

Das Ziel des in Kapitel 4.3.2.2 beschriebenen Mahlprozesses ist es, die Partikelgrößenverteilung des verwendeten Zements zu geringeren Werten hin zu verschieben. Die Ermittlung dieser Partikelgrößenverteilungen erfolgt mit Hilfe des nach der Methode der Lasergranulometrie arbeitenden Geräts Beckmann Coulter, mit der Bezeichnung LS13320 PIDS, welches im Kapitel Methoden und Analytik näher beschrieben wird (Messparameter, etc.).

	Mahlzeit in Minuten			
	5	15	30	45
U/min	Mittlerer Korndurchmesser in μm			
400	20	19	18	17
800	16	12	8	11
1000	14	9	7	6
1200	11	7	7	6
	Mittlerer Korndurchmesser in μm			
Nicht vermahlener Ternal White	20			
Retsch PM 400; 380 U/min				8

Tabelle 10: Mittlerer Korndurchmesser von Ternal White nach einer Vermahlung mit der Kugelmühle E_{Kin max} und PM 400 von Retsch (unterschiedliche U/min und Mahlzeit)

Tabelle 10 zeigt den mittleren Korndurchmesser des vermahlenden CAC (Ternal White) bei einer angenommenen RRSB-Verteilung in Abhängigkeit von der Umdrehungsgeschwindigkeit und Mahldauer der Kugelmühle. Es ist deutlich zu erkennen, dass der mittlere Korndurchmesser mit steigender Umdrehungsgeschwindigkeit und Mahlzeit signifikant abfällt ($20 \mu\text{m} \rightarrow 6 \mu\text{m}$). Eine Vermahlung für 30 Minuten bei 1000 U/min scheint, hinsichtlich einer optimalen Reduzierung der Partikelgröße im zu Verfügung stehenden Parameterraum der Mühle, am geeignetsten.

Es ist zu erwähnen, dass der hier angegebene mittlere Korndurchmesser die Partikelgrößenverteilung nach der Vermahlung nur sehr grob charakterisiert. Über diesen Wert alleine ist es zum Beispiel nicht möglich eine Aussage bezüglich der kleinsten und größten, vorhandenen Partikel etc. zu treffen. Daher ist es für eine weitere Auswertung vor allem im Bezug auf die sich einstellenden inneren Festigkeiten notwendig, die graphische Auftragung der gesamten Partikelverteilung, mindestens aber die Teilchengröße bei D_{10} , D_{50} und D_{90} zu betrachten.

4.3.2.4 Schlußfolgerungen

Mit Hilfe der Kugelmühlen $E_{\text{kin max}}$ und PM 400 ist eine signifikante Reduzierung der Partikelgröße von Calciumaluminatzement bis zu einem mittleren Teilchendurchmesser von circa $6 \mu\text{m}$ möglich. Um Systeme mit Partikelgrößen unterhalb dieser Korngröße herzustellen ist es notwendig von der Trockenvermahlung auf eine Nassvermahlung in Lösemittel z.B. Isopropanol, bei einer Reduzierung des Mahlkugeldurchmessers auf 1 mm umzustellen.

Bei der Analyse der Partikelgrößenverteilung des vermahlenden Zements mit Hilfe der Lasergranulometrie zeigt sich eine sehr starke Abhängigkeit der gemessenen Werte von den Messparametern, z.B. Partikelkonzentration, welche in Isopropanol dispergiert wurde und dem verwendeten Gerätetyp. Da bei einer Veränderung dieser Parameter die ermittelten Partikelgrößen signifikant voneinander abweichen, ist ein Vergleich der gemessenen PSD's hier nur bei exakt den gleichen Messbedingungen und dem gleichen Analysegerät möglich.

4.3.3 Biegezug- Druck- Scher- und Auszugsfestigkeit

4.3.3.1 Allgemeines

In diesem Kapitel soll der Einfluß einer Partikelgrößenreduzierung des kommerziell verfügbaren CAC Ternal White (Hauptphase: CA) auf die unterschiedlichen Arten der Festigkeit untersucht werden. Da der Einfluß auf die Scherfestigkeiten von besonderem Interesse ist, wird hier bei ausgewählten Systemen der zeitliche Verlauf bis zu 1 Jahr bestimmt. Anschließend erfolgt die Gegenüberstellung der PSD's von CAC-Systemen die unterschiedliche Festigkeiten aufweisen, im Hinblick auf die mengenmäßige Anwesenheit unterschiedlicher Kornfraktionen sowie, deren Diskussion.

Soweit nicht anders erwähnt, wird für alle in diesem Kapitel folgenden Versuche das Anmachwasser „Anm.1“ bei einem w/z – Wert von 0,3 verwendet.

4.3.3.2 Biegezugfestigkeit

In einem ersten Schritt soll zunächst die Biegezugfestigkeit von partikelgrößenreduzierten CAC-Systemen, welche die hydraulisch aktive Hauptphase CA enthalten, ermittelt werden. Hierfür wird der kommerziell verfügbare Zement Ternal White den, im vorherigen Abschnitt beschriebenen Mahlprogrammen unterworfen und anschließend mit der entsprechenden Menge Anmachwasser „Anm.1“ (w/z = 0,3 und 0,4) homogenisiert (Kapitel 3.2.2.1). Die Biegezugkörper (6 für jedes System) werden entsprechend präpariert (Kapitel 3.2.3) und anschließend nach einer Aushärtedauer von 1 Tag geprüft (Kapitel 3.2.4.2). Tabelle 11 zeigt die Biegezugfestigkeiten der entsprechenden Systeme in N/mm² mit den zugehörigen Standardabweichungen. Es ist zu erkennen, dass die sich nach 1 Tag einstellenden Biegezugfestigkeiten für alle Systeme im gleichen Bereich liegen (im Rahmen der Standardabweichung).

Die einzige Ausnahme bildet das System Ternal White, $d_{63,2} = 6 \mu\text{m}$ bei welchem die Festigkeit um circa 50 % abgesunken ist (im Vergleich zum nicht partikelgrößenreduzierten System). Eine Erhöhung des w/z-Wertes von 0,3 auf 0,4 führt bei den meisten, hier geprüften Systemen zu keiner signifikanten Änderung der Biegezugfestigkeiten (Ausnahme: Ternal White mit $d_{63,2} = 14$ und $11 \mu\text{m}$).

	Anm.1 w/z = 0,3	Anm.1 w/z = 0,4
Ternal White $d_{63,2} = 20 \mu\text{m}$	3,8 +/- 0,2	3,5 +/- 0,1
Ternal White $d_{63,2} = 14 \mu\text{m}$	4,2 +/- 0,3	2,5 +/- 0,4
Ternal White $d_{63,2} = 11 \mu\text{m}$	4,2 +/- 0,5	2,6 +/- 0,1
Ternal White $d_{63,2} = 7 \mu\text{m}$	4,3 +/- 0,5	3,8 +/- 0,2
Ternal White $d_{63,2} = 6 \mu\text{m}$	2,8 +/- 0,1	3,0 +/- 0,3

Tabelle 11: Biegezugfestigkeiten (BFZ) von partikelgrößenreduziertem Ternal White nach 1 Tag (Anm.1; w/z = 0,3 und 0,4) in N/mm²

Während des Ansteifens der Systeme, welche zuvor einer Partikelgrößenreduzierung unterzogen wurden, ist eine deutliche Erwärmung festzustellen. Ersten qualitativen Untersuchungen zufolge nimmt diese freigesetzte Hydratationswärme in der Frühphase der Hydratation mit abnehmender Partikelgröße des CAC signifikant zu. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 4.3.4 mit Hilfe der Isothermen Kalorimetrie näher untersucht.

Die erhöhte, freigesetzte Hydratationswärme deutet auf ein Ansteigen des Hydratationsgrades der Systeme mit sinkender Partikelgröße hin, was zum Auftreten von größeren Mengen der festigkeitsbildenden Hydratphasen führt und so die Festigkeiten dieser Systeme steigern sollte. Die nicht signifikant gestiegenen Biegezugfestigkeiten, der hier untersuchten Systeme, lassen sich durch den erhöhten Gehalt an feinen Luftblasen, welche durch die starke Erhitzung der partikelgrößenreduzierten Systeme während der Frühphase der Hydratation eingetragen wurden und dem damit verbundenen Verdampfen eines Teils des Anmachwassers erklären. Eine Anpassung der Biegezugkörper hinsichtlich ihrer Höhe (6 mm auf 3 mm), sowie der Versuch einer Wärmeableitung mit Hilfe einer Metallplatte an der Oberfläche, führten zu den gleichen Festigkeitswerten. Es ist anzunehmen, dass auch bei diesen Modifikationen die durch die Erhitzung eingetragene Wärmemenge in das System zu hoch ist und es im Vergleich zum nicht partikelgrößenreduzierten CAC immer noch zu einer vermehrten Bildung von Luftporen kommt.

4.3.3.3 Druckfestigkeit

Die Anfertigung und Prüfung der Druckfestigkeitskörper erfolgt analog den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Biegezugkörpern und wird hinsichtlich der Vorgehensweise (Prüfparameter, etc.) in Kapitel 3.2.4.3 näher beschrieben. Abbildung 36 zeigt die geprüfte Druckfestigkeit der unterschiedlichen, partikelgrößenreduzierten Systeme in Abhängigkeit von dem mittleren Korndurchmesser.

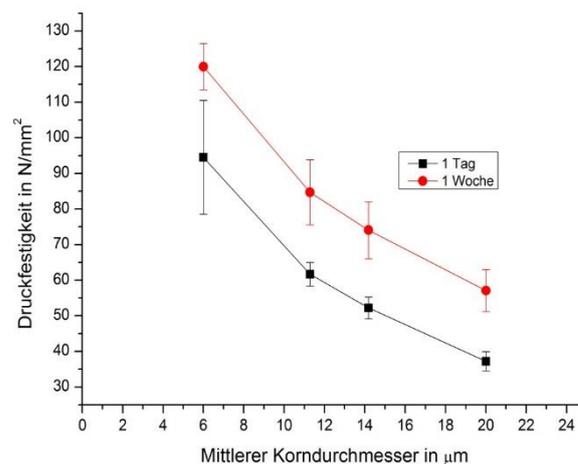


Abbildung 36: Druckfestigkeiten (DF) von partikelgrößenreduziertem, hydratisiertem Ternal White nach 1 Tag (Anm.1; w/z = 0,3) in N/mm^2

Es ist zu erkennen, dass die Druckfestigkeitswerte mit abnehmendem, mittlerem Korndurchmesser kontinuierlich ansteigen und bei $6 \mu\text{m}$ einen mehr als doppelt so hohen Wert im Vergleich zum nicht vermahlenden System aufweisen. Während die Festigkeitssteigerungen im Partikelgrößenbereich von $20 - \text{circa } 10 \mu\text{m}$ einen moderaten Wert aufweisen, nehmen sie ab $10 \mu\text{m}$ sprunghaft, nahezu exponentiell zu. Eine Reduzierung der Partikelgröße unter $6 \mu\text{m}$ ist technisch mit Hilfe der Kugelmühle möglich (Nassvermahlung), allerdings für

die Durchführung von Festigkeitstests nicht sinnvoll, da diese Systeme bei einem akzeptablen w/z-Wert (circa 0,3) nicht mehr homogenisiert werden können. Vergleicht man die Druckfestigkeitswerte nach 1 Tag und 1 Woche dann ist zu erkennen, dass die 1 Wochen Werte über alle Systeme hinweg um circa 30 N/mm² über den vergleichbaren 1 Tages Werten liegen. Da dieser Nachhärteprozess auch bei den deutlich partikelgrößenreduzierten CAC Systemen auftritt, liegt die Vermutung nahe, dass nach 1 Tag noch signifikante Mengen an hydraulisch aktivem CA vorliegen. Die starke Erhitzung der partikelgrößenreduzierten Systeme hat auf die Druckfestigkeiten wahrscheinlich aufgrund deren, im Vergleich zu den BZF-Körpern geringem Oberflächen / Volumen-Verhältnis, keinen negativen Einfluss.

4.3.3.4 Scher-/ und Auszugsfestigkeit

Abbildung 37 zeigt die Scherfestigkeiten von partikelgrößenreduziertem Ternal White in Abhängigkeit vom mittleren Korndurchmesser. Wie bei der im vorherigen Abschnitt dargestellten und diskutierten Druckfestigkeit, ist zu erkennen, dass es ab einem Teilchendurchmesser von circa 10 µm zu einem sprunghaften Anstieg der Scherfestigkeiten kommt. Die Reduzierung der mittleren Partikelgröße auf unter 6 µm ist auch hier im Hinblick auf eine Homogenisierung des Systems nicht sinnvoll. Auf Abbildung 37 ist zu erkennen, dass die Scherfestigkeiten nach 7 Tagen durchweg über den 1 Tages Werten liegen. Im Schnitt beträgt diese Zunahme circa 5 N/mm² und ist das Resultat eines Nachhärteprozesses. Da die bei den partikelgrößenreduzierten Calciumaluminatzementen entstehende Hydratationswärme über die Ankerstange abgeleitet werden kann, kommt es nicht zu einer Bildung von Luftblasen durch Verdampfung und daher auch zu keinen negativen Einflüssen auf die Festigkeiten.

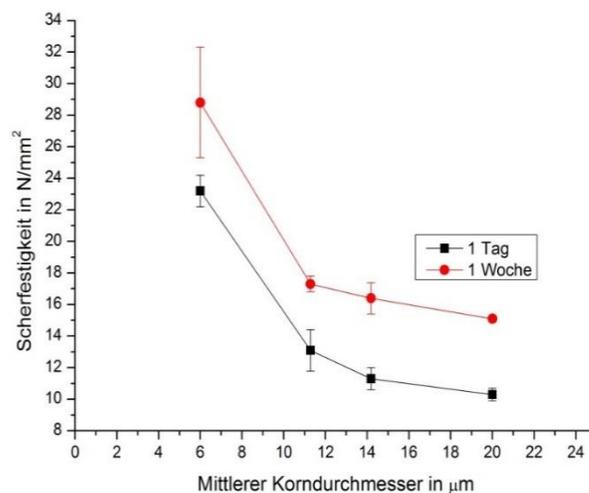


Abbildung 37: Scherfestigkeiten von partikelgrößenreduziertem, hydratisiertem Ternal White nach 1 Tag (Anm.1; w/z = 0,3) in N/mm²

	Biegezugfestigkeit in N/mm ²	Druckfestigkeit in N/mm ²	Scherfestigkeit in N/mm ²	Auszugsfestigkeit in N/mm ²
Ternal White	3,8 +/- 0,2	37,2 +/- 2,7	10,3 +/- 0,35	11,6 +/- 0,8
Ternal White d_{63,2}= 11 µm	5,0 +/- 0,8	45,6 +/- 9	20 +/- 1,0	17,3 +/- 0,6
Ternal White d_{63,2}= 6 µm	2,8 +/- 0,1	94,5 +/- 16	23,2 +/- 1,0	31,3 +/- 1,3

Tabelle 12: Vergleich der unterschiedlichen Festigkeiten von partikelgrößenreduziertem, hydratisiertem Ternal White nach 1 Tag (Anm.1; w/z = 0,3) in N/mm²

Auf Tabelle 12 sind die unterschiedlichen Festigkeiten ausgewählter Ternal White Systeme mit reduzierter mittlerer Partikelgröße dem kommerziell erhältlichen, keinem Mahlprogramm unterworfenen Ternal White gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass die Auszugsfestigkeit (→ Kapitel 3.2.4.5), welche die im Rahmen des Projektes zu optimierende Größe darstellt, durch die Absenkung der Partikelgrößen ebenso stark ansteigt wie die Scherfestigkeiten (Faktor 3 im Vergleich zum nicht partikelgrößenreduzierten System) und im Fall von $d_{63,2} = 6 \mu\text{m}$ diese um ungefähr 10 N/mm^2 übertrifft. Der Grund hierfür könnte in einer verbesserten Anhaftung des CAC an der im Auszugsversuch aus Beton bestehenden Bohrlochwand liegen.

Beim Vergleich der unterschiedlichen Festigkeiten zeigt sich, dass eine Partikelgrößenreduzierung auf die Druck- Scher- und Auszugsfestigkeit einen positiven Effekt (zum Teil Steigerung um das 3-fache) hat, während die Biegezugfestigkeiten davon nicht signifikant beeinflusst werden. Aus diesem Grund soll im nächsten Abschnitt der zeitliche Verlauf der Druck- und Scherfestigkeit von ausgewählten, partikelgrößenreduzierten Systemen näher untersucht werden.

4.3.3.5 Verlauf der Druck- und Scherfestigkeit über die Zeit

Abbildung 38 zeigt die zeitliche Entwicklung der Scherfestigkeit eines deutlich partikelgrößenreduzierten Systems im Vergleich zum unvermahlene System. Hierbei wurden die Scherfestigkeiten des partikelgrößenreduzierten Systems im Abstand von jeweils 24 Stunden bestimmt, während sie beim nichtreduzierten System nur nach 1 Tag und 1 Woche erfasst wurden. Es zeigt sich, dass nach 24 Stunden die Scherfestigkeit des vermahlene CAC Systems das Doppelte des nicht optimierten beträgt und bis zu 5 Tagen konstant zunimmt. Nach 5 Tagen kommt es zu einem

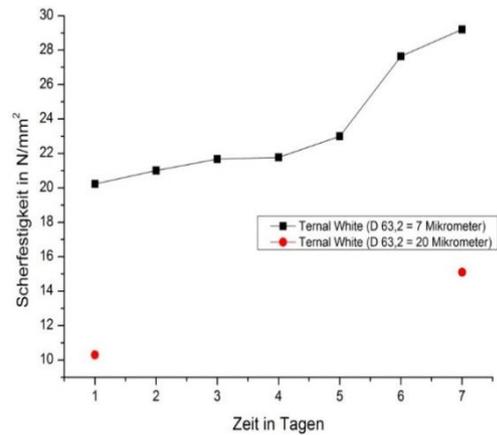


Abbildung 38: Scherfestigkeiten von partikelgrößenreduziertem, hydratisiertem Ternal White nach unterschiedlich langer Hydratationszeit in N/mm² (Anm.1; w/z = 0,3)

weiteren, starken Anstieg der Scherfestigkeit, für den der Grund nicht genau bestimmt werden konnte. Insgesamt ist zu sagen, dass der Anstieg der Scherfestigkeit von 1 Tag auf 7 Tage beim partikelgrößenreduzierten System wesentlich größer ist als beim nicht vermahlene CAC System. Dies lässt den Schluss zu, dass die Partikelreduzierung auch auf den Nachhärteprozess von Ternal White einen positiven Einfluss hat (erhöhter Hydratationsgrad).

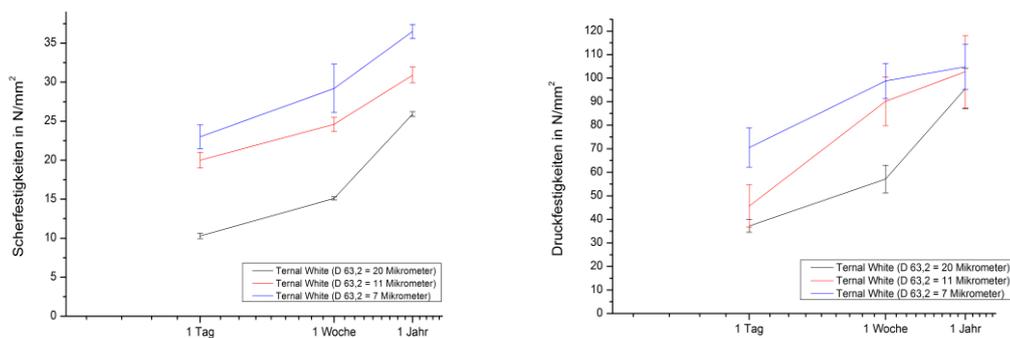


Abbildung 39: 1 Tag bis 1 Jahr Druck- und Scherfestigkeiten von partikelgrößenreduziertem, hydratisiertem Ternal White in N/mm² (Anm.1; w/z = 0,3)

Abbildung 39 zeigt die Entwicklung der Scher- und Druckfestigkeiten unterschiedlicher, partikelgrößenreduzierter Systeme bis zu 1 Jahr im Vergleich zum nicht vermahlene System. Es ist zu erkennen, dass die Festigkeitswerte bei allen Systemen bis zu 1 Jahr deutlich zunehmen und mit sinkender mittlerer Partikelgröße immer höhere Werte erreichen. Nach einer Hydratationszeit von 1 Jahr nähern sich die Druckfestigkeitswerte der Systeme unterschiedlicher Partikelgröße langsam an, während die Scherfestigkeiten

immer noch deutlich auseinander liegen. Tendenziell ist zu sagen, dass mit zunehmender Hydratationszeit die Festigkeiten der CAC Systeme mit unterschiedlicher PSD näher zusammenrücken und bei den Druckfestigkeiten nach 1 Jahr fast den gleichen Wert erreichen. Dies ist damit zu begründen, dass sich der Hydratationsgrad aller Systeme immer mehr den 100 % nähert, was eine Angleichung des Anteils an festigkeitsbildenden Hydratphasen und damit auch der Festigkeiten zur Folge hat.

4.3.3.6 Zusammenhang PSD und Festigkeiten

Wie in den vorherigen Abschnitten aufgezeigt, hängt die sich einstellende Scher- und Druckfestigkeit der CAC Systeme (Ternal White) sehr stark von der Partikelgröße in der der Zement vorliegt ab. Zum Zwecke einer ersten Auswertung wurde die PSD als RRSB verteilt angenommen und die sich einstellenden Festigkeiten gegen den $d_{63,2\%}$ – Wert aufgetragen, welcher bei dieser Verteilungsform dem mittleren Partikeldurchmesser entspricht. Obwohl die Festigkeitssteigerungen mit diesem Parameter sehr gut korrelieren kommt es doch vor allem im Bereich von $< 10 \mu\text{m}$ zu Abweichungen, was eine genauere Betrachtung der Partikelgrößenverteilung (PSD) nahelegt. Abbildung 41 zeigt die PSD's von vier unterschiedlichen Ternal White Proben, welche verschiedenen Mahlprogrammen unterzogen wurden. Die blaue, rote und grüne Linie stellen hierbei die PSDs nach einer unterschiedlich langen Vermahlung an der Kugelmühle $E_{kin\ max}$ (Retsch) bei 1000 U/min dar. Die gelbe Linie gibt das Ergebnis einer Vermahlung an der Kugelmühle PM 400 von Retsch mit 380 U/min für 45 Minuten, bei einer Verwendung von Mahlkugeln mit dem Durchmesser 5 mm,

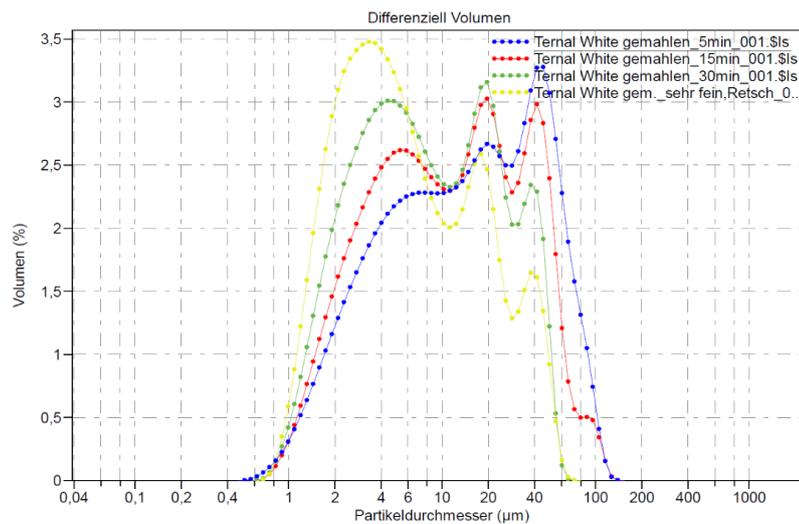


Abbildung 41: Partikelgrößenverteilung von, durch unterschiedlich lange Vermahlung partikelgrößenreduziertem Ternal White

wieder. Es ist zu erkennen, dass der Feinkornanteil, welcher hier als alle Korngrößen unter $10 \mu\text{m}$ definiert werden soll, mit zunehmender Dauer der Vermahlung (Vergleich blaue zu grüne Linie) signifikant zunimmt während der Kornanteil über $20 \mu\text{m}$ Stück für Stück abnimmt. Wird die Vermahlung mit der Mühle PM 400 bei den genannten Bedingungen durchgeführt, dann steigt der Anteil an Feinkorn abermals an (gelbe Linie). Korreliert man die eben beschriebenen PSDs mit den in Kapitel 4.3.3.3 und 4.3.3.4 ermittelten Druck- Scher- und Auszugsfestigkeiten dann ist zu erkennen, dass Systeme mit steigendem Feinkornanteil ($< 10 \mu\text{m}$) und einem gesunkenen Gehalt an Korngrößen über $20 \mu\text{m}$ deutlich erhöhte Werte aufweisen. Aus diesem Grund ist für eine exakte Auswertung und Beurteilung der Gründe für ein Ansteigen / Abfallen der

Druck-/ Scher-/ und Auszugsfestigkeiten die Betrachtung einer einzelnen Kenngröße der PSD wie z.B. mittlerer Korndurchmesser nicht ausreichend, kann aber einen guten Anhaltspunkt bezüglich der zu erwartenden Festigkeiten liefern (Deutliche Tendenz: $d_{63,2\%}$ - Wert $\downarrow \rightarrow$ Festigkeiten \uparrow).

4.3.4 Isotherme Kalorimetrie bei unterschiedlicher PSD

Wie im vorherigen Abschnitt 4.3.3 zu erkennen, führt die Reduzierung der Partikelgröße des CAC Ternal White zu einem signifikanten Anstieg der Druck- Scher- und Auszugsfestigkeiten. Da diese Zunahme bei einem Unterschreiten der Mittleren Partikelgröße von 10 μm einen besonders starken Anstieg erfährt, soll der Verlauf des Hydratationsvorganges, hier im Vergleich zum kommerziell verfügbaren Produkt, näher untersucht werden. Eine geeignete Methode hierfür ist die in Kapitel 3.2.6 näher beschriebene Methode der Isothermen Kalorimetrie. Abbildung 42 zeigt den Wärmefluss des auf eine mittlere Partikelgröße von 8 μm reduzierten Ternal White, welcher mit dem Anmachwasser „Anm.1 (Kapitel 4.2.2)“ bei einem w/z-Wert von 0,3 angesetzt wurde (schwarze Linie). Die rote

Linie stellt zu Vergleichszwecken den Verlauf des Wärmeflusses des kommerziell verfügbaren, nicht partikelgrößenreduzierten CAC dar. Um eine vollständige, agglomeratfreie Homogenisierung zu gewährleisten erfolgte die Messung im „Batch-Modus“ (beschrieben in Kapitel 3.2.6). Es ist deutlich zu erkennen, dass der Wärmefluss des partikelgrößenreduzierten Zements nach 10 Minuten mit 0,45 W/g ein Maximum erreicht, welches

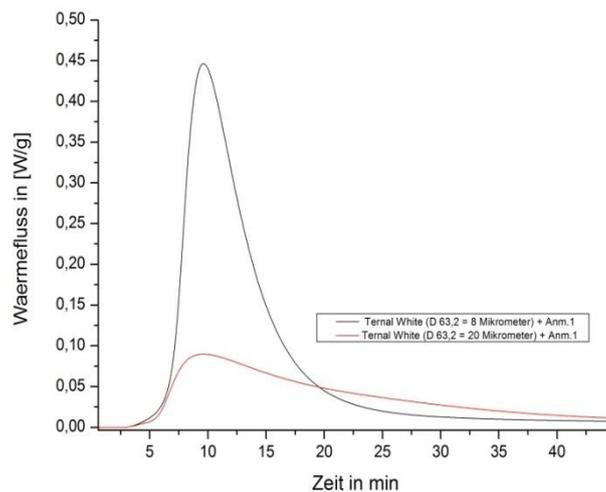


Abbildung 42: Einfluss von reduzierter Partikelgröße des hauptsächlich aus der hydraulisch aktiven CAC Phase Monocalciumaluminat (CA) bestehenden Zements Ternal White auf den Verlauf des Wärmeflusses während der Hydratation bei einem w/z-Wert von 0,3 (Anmachwasser: „Anm.1“)

circa viermal so hoch ist wie bei dem nicht vermahlene System. Wird das Peakmaximum im Wärmefluss überschritten, dann kommt es beim Ternal White, welcher eine mittlere Partikelgröße von 8 μm aufweist, zu einem sehr abrupten und starken Abfall der dazu führt, dass nach einer weiteren Hydratationszeit von 10 Minuten der Wärmefluss nur noch circa ein sechstel des ursprünglichen Wertes aufweist. Der nicht vermahlene Zement, der als Vergleichswert dient, zeigt hinsichtlich des Abfalls des Wärmeflusses nach Erreichen des Maximums einen deutlich flacheren Verlauf, was dazu führt, dass er nach einer Gesamthydratationszeit von 20 Minuten über dem Partikelgrößenreduzierten liegt. Insgesamt ist zu sagen, dass der Wärmefluss beider Systeme nach 40 Minuten auf circa 0,01 mW abgesunken ist, aber einen, mit Hilfe der isothermen Kalorimetrie immer

noch gut zu erfassenden Wert, aufweist. Abbildung 43 zeigt die über die Zeit kumulierte Wärmemenge beider Systeme in J/g. Es ist deutlich zu erkennen, dass die durch den Hydratationsprozess des partikelgrößenreduzierten Ternal White freigesetzten Wärmemengen zu jeder Zeit deutlich über der des nicht vermahlene Zements liegen. Nach einer Hydratationszeit von 1 Tag ist der deutlichste Anstieg der freigesetzten Wärmemengen beider Systeme zu verzeichnen was dem bisher in der Literatur beschriebenen (Kapitel 2.3 Hydratationsprozess) entspricht. Vergleicht man die Druck-/ Scher-/ und Auszugsfestigkeiten von nicht weiter vermahlenem CAC mit partikelgrößenreduzierten Systemen in Bezug auf die freigesetzten Wärmemengen in J/g, dann ergibt sich eine eindeutige Korrelation zwischen der sich einstellenden Festigkeit und der freigesetzten Wärmemenge (Schlußfolgerung: Freigesetzte Wärmemenge $\uparrow \rightarrow$ Druck-/ Scher-/ und Auszugsfestigkeit \uparrow). Dies ist damit zu begründen, dass eine erhöhte freigesetzte Hydratationswärme bei sonst gleichen Bedingungen einen erhöhten Hydratationsgrad des eingesetzten Zements bedeutet und der Gehalt an festigkeitsbildenden Hydratphasen damit signifikant ansteigt. Die auf Abbildung 43 zu erkennende, kontinuierliche Zunahme der freigesetzten

Wärmemenge bis zum Ende des Messzeitraums von sieben Tagen, ist dem weiteren Fortschreiten des Hydratationsprozesses zuzuordnen. Da, wie gerade beschrieben, ein Fortschreiten des Hydratationsprozesses die vermehrte Bildung von Hydratphasen zur Folge hat ist auch ein Anstieg der Festigkeiten zu erwarten. Dies wird beim Vergleich der 1 Tages und 7 Tage Druck-/ Scher-/ und Auszugsfestigkeiten bestätigt (Kapitel 4.2.3).

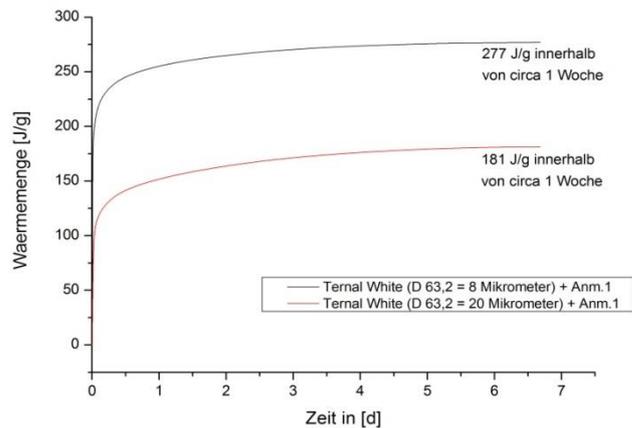


Abbildung 43: Einfluss von reduzierter Partikelgröße des hauptsächlich aus der hydraulisch aktiven CAC Phase Monocalciumaluminat (CA) bestehenden Zements Ternal White auf die freigesetzte Wärmemenge während der Hydratation bei einem w/z-Wert von 0,3

4.3.5 Quecksilber Hochdruck Porosimetrie Messungen

Die innere Festigkeit zementöser Systeme weist eine sehr starke Abhängigkeit von der Ausprägung des, während des Hydratationsprozesses entstehenden Kapillarporensystems auf. Unter Kapillarporensystem versteht man in der Zementchemie ein Netzwerk feiner, zusammenhängender Poren im erhärteten Zementstein, welche im Größenbereich von 10 nm – 1 µm liegen [120, 121]. Die Ursache für das Auftreten dieses Kapillarporensystems liegt im Vorhandensein von Überschusswasser während des Hydratationsprozesses des zementösen Systems. Dieses Überschusswasser wird während der Hydratation der hydraulisch aktiven Phasen nicht gebunden und nimmt daher einen gewissen Raum ein, welcher im nach der Erhärtung entstandenen Zementstein immer noch vorliegt. Diese Raumforderung durch das überschüssige Wasser führt somit zum Auftreten eines eng verzweigten Porensystems, welches die Porosität des Systems erhöht und somit dessen innere Festigkeit schwächt. Das im System vorliegende, überschüssige Wasser ist im Wesentlichen die Folge eines zu hohen w/z-Wertes, welcher oft verwendet werden muss um eine hinreichende Viskosität zu gewährleisten (Mögliche Abhilfe: Fließmittel).

Da die Kapillarporen, welche im Größenbereich von 10 nm – 1 µm liegen, den größten Einfluss auf die Eigenschaften des ausgehärteten Zementsteins haben, ist eine quantitative Erfassung dieser sinnvoll, um die Auswirkungen unterschiedlicher Zusätze und PSDs des verwendeten Zements auf den Hydratationsprozess und die sich einstellenden Festigkeiten zu evaluieren. Hierzu eignet sich die in Kapitel 3.2.10 beschriebene

Methode der Quecksilberhochdruckporosimetrie, welche im Rahmen einer Auftragsanalyse an zwei unterschiedlichen Systemen durchgeführt wurde. Abbildung 44 zeigt das Ergebnis dieser Messungen als zu füllendes (Intrusion) oder zu entleerendes (Extrusion) Porenvolumen in Abhängigkeit vom Porendurchmesser. Der Porendurchmesser wurde hierbei aus dem aufgebrachtten Druck über die Washburngleichung berechnet. Da bei niedrigem Druck zuerst die Poren mit großem Durchmesser gefüllt werden befinden sich in der Auftragung die „großen“ Poren links (max. 200 µm) und nehmen nach rechts bis auf einen Durchmesser von 5 nm ab. Bei den untersuchten CAC-Systemen in Abbildung 44 handelt es sich um Ternal White (Hauptphase: CA) mit einer mittleren Partikelgröße von 20 µm (rote Linie) und 7 µm (blaue Linie) welcher bei einem w/z-Wert von 0,3 mit dem Anmachwasser „Anm.1“ für 7 Tage bei Raumtemperatur hydratisiert wurde. Der leichte

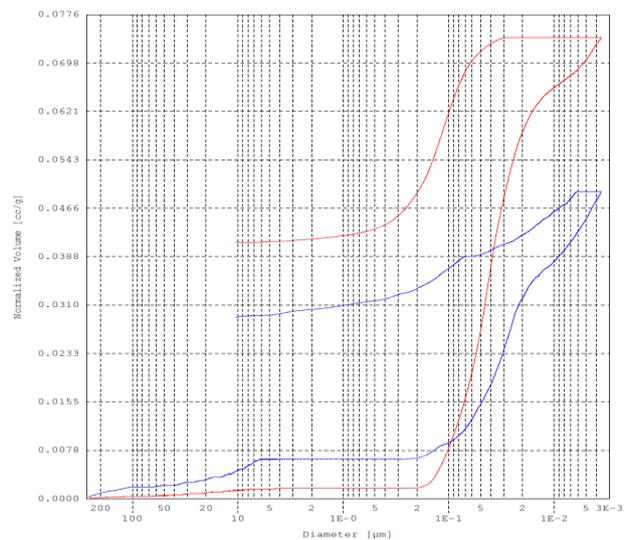


Abbildung 44: Einfluss einer Partikelgrößenreduzierung von Ternal White auf das Intrudierte Quecksilbervolumen über den Porendurchmesser des ausgehärteten Zementsteins (rot: Ternal White $d_{63,2} = 20 \mu\text{m}$; blau: Ternal White $d_{63,2} = 7 \mu\text{m}$)

Abbildung 44 zeigt das Ergebnis dieser Messungen als zu füllendes (Intrusion) oder zu entleerendes (Extrusion) Porenvolumen in Abhängigkeit vom Porendurchmesser. Der Porendurchmesser wurde hierbei aus dem aufgebrachtten Druck über die Washburngleichung berechnet. Da bei niedrigem Druck zuerst die Poren mit großem Durchmesser gefüllt werden befinden sich in der Auftragung die „großen“ Poren links (max. 200 µm) und nehmen nach rechts bis auf einen Durchmesser von 5 nm ab. Bei den untersuchten CAC-Systemen in Abbildung 44 handelt es sich um Ternal White (Hauptphase: CA) mit einer mittleren Partikelgröße von 20 µm (rote Linie) und 7 µm (blaue Linie) welcher bei einem w/z-Wert von 0,3 mit dem Anmachwasser „Anm.1“ für 7 Tage bei Raumtemperatur hydratisiert wurde. Der leichte

Anstieg der Intrusionskurve im Bereich von 200 μm bis zu 1 μm insbesondere bei dem partikelgrößenreduzierten System mit 7 μm , ist nicht als Porenfüllung, sondern als Füllung von Oberflächenrauigkeiten der CAC-Systeme zu interpretieren. Der starke Anstieg des intrudierten Quecksilbervolumens ab einem Porendurchmesser von circa 1 μm weist auf die beginnende Füllung der Kapillarporen (10 nm – 1 μm) hin. Es ist zu erkennen, dass das partikelgrößenreduzierte System (blaue Linie) im Bereich dieser Kapillarporen ein wesentlich geringeres Volumen wie das nicht weiter modifizierte, kommerzielle Produkt (rote Linie) aufweist. Abbildung 45 zeigt die Partikelgrößenverteilungskurven der beiden Systeme,

welche aus den auf Abbildung 44 aufgetragenen Volumen – Porendurchmesser Kurven mittels Differentiation berechnet wurden. Es ist zu erwähnen, dass der Wert auf der y-Achse in dieser Darstellung keine physikalisch relevante Bedeutung hat. Es ist zu erkennen, dass das System, welches aus partikelgrößenreduziertem CAC besteht, eine Verschiebung des häufigsten Porendurchmessers hin zu niedrigeren Werten erfährt. Während das System Ternal White 20 μm hier einen Porendurchmesser von 44 nm aufweist, zeigt das partikelgrößenreduzierte System hier einen Wert von 25 nm. Das aus Abbildung 44 bestimmte, spezifische Porenvolumen beträgt für das nicht weiter vermahlene System 0,072 cm^3/g und für das partikelgrößenreduzierte System 0,043 cm^3/g . Da dieses ermittelte Porenvolumen im Bereich von 10 nm – 1 μm gemessen wurde ist es mit dem Kapillarporenvolumen gleichzusetzen.

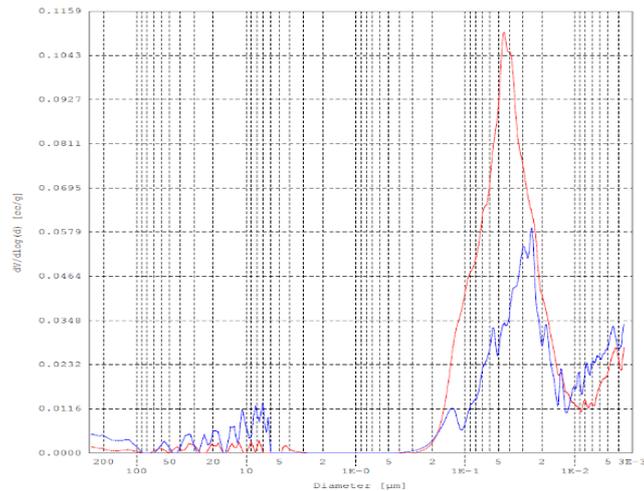


Abbildung 45: Ableitung des Einflusses einer Partikelgrößenreduzierung von Ternal White auf das Intrudierte Quecksilbervolumen über den Porendurchmesser des ausgehärteten Zementsteins (rot: Ternal White $d_{63,2} = 20 \mu\text{m}$; blau: Ternal White $d_{63,2} = 7 \mu\text{m}$)

Das aus Abbildung 44 bestimmte, spezifische Porenvolumen beträgt für das nicht weiter vermahlene System 0,072 cm^3/g und für das partikelgrößenreduzierte System 0,043 cm^3/g . Da dieses ermittelte Porenvolumen im Bereich von 10 nm – 1 μm gemessen wurde ist es mit dem Kapillarporenvolumen gleichzusetzen.

Es ist zu erkennen, dass das partikelgrößenreduzierte System im Vergleich zum nicht weiter behandelten Ternal White bei sonst identischen Hydratationsbedingungen ein fast halb so großes, spezifisches Kapillarporenvolumen aufweist. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, dass über die Partikelgrößenreduzierung der Hydratationsgrad des CAC innerhalb der gleichen Zeit stark gesteigert wird, was zur Bindung einer größeren Menge Wasser führt. Diese geringere Menge an ungebundenem Wasser im System führt dazu, dass sich das Kapillarporensystem hinsichtlich Porengröße und Volumen weniger ausbildet und die inneren Festigkeiten der Systeme (Kapitel 4.3.3) stark ansteigen.

4.3.6 Einfluss von Calciumcarbonat auf PSD optimierten CAC

4.3.6.1 Allgemeines/Vorgehen

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben handelt es sich bei der Hydratation von CAC hinsichtlich der gebildeten Hydratphasen um einen stark temperaturabhängigen Prozess. Da die unterschiedlichen Hydrate sich hinsichtlich ihrer Festigkeiten unterscheiden (Kapitel 4.2.5.5) und mit der Zeit zum Teil ineinander umwandeln, was durch die auftretende Porosität zu starken Festigkeitsverlusten führen kann (Kapitel 2.4 Konversion), ist der Zusatz von Zuschlägen mit dem Ziel die Phasenzusammensetzung zu modifizieren, sinnvoll. In der Literatur [57, 58, 122] wird Calciumcarbonat als ein geeigneter Zuschlag beschrieben die Bildung der metastabilen Hydratphasen C_2AH_8 und CAH_{10} bei niedrigen Temperaturen während der Hydratation zu verhindern und somit den Konversionsprozess, welcher zu einem starken Festigkeitsverlust führen kann, durch eine Bildung von Monocalciumaluminat zu umgehen.

In diesem Abschnitt soll ermittelt werden inwieweit der Zusatz von Calciumcarbonat die Auszugsfestigkeit von partikelgrößenreduziertem CAC beeinflusst.

4.3.6.2 Auszugsfestigkeiten der erweiterten Systeme

	Calciumcarbonat ($d_{63,2\%} = 3 \mu\text{m}$); f/z-Wert: 0,32	Auszugsfestigkei- ten in [N/mm^2]
Ternal White Unvermahlen; $d_{63,2\%} = 20 \mu\text{m}$	Nein	10,3
Ternal White $E_{\text{Kin max}}$ 30 min bei 1000 U/min; $d_{63,2\%} = 7 \mu\text{m}$	Nein	21,8
Ternal White $E_{\text{Kin max}}$ 30 min bei 1000 U/min; $d_{63,2\%} = 7 \mu\text{m}$	Ja	27,6
Ternal White $E_{\text{Kin max}}$ 30 min bei 1200 U/min; $d_{63,2\%} = 7 \mu\text{m}$	Ja	33,7

Tabelle 13: Einfluss von Calciumcarbonat ($d_{63,2\%} = 3 \mu\text{m}$) auf die Auszugsfestigkeiten von partikelgrößenreduziertem, hydratisiertem Ternal White ($w/z = 0,3$; Anmachwasser: „Anm.1“; 1 Tages Werte; Referenzbedingungen Bohrloch Kapitel 3.2.4.5) in N/mm^2

Tabelle 13 zeigt den Einfluss von Calciumcarbonat mit einer mittleren Partikelgröße von $3 \mu\text{m}$ auf die Auszugsfestigkeiten von, mit unterschiedlichen Mahlparametern partikelgrößenreduzierten, CAC Systemen. Die Calciumcarbonat-haltigen Systeme weisen hierbei einen f/z-Wert von 0,32 und einen w/z-Wert von 0,3 auf. Alle in Tabelle 13 angegebenen Auszugsfestigkeiten wurden unter Referenzbedingungen gesetzt und nach einer Aushärtezeit von 1 Tag getestet.

Es ist zu erkennen, dass Calciumcarbonat hinsichtlich der sich einstellenden Auszugsfestigkeit keinen negativen Einfluss besitzt, sondern diese, im Vergleich zu den calciumcarbonatfreien Systemen, um ungefähr 6 N/mm^2 steigert. Weiter zeigt sich, dass eine weitere Reduzierung der Partikelgröße (Veränderung der gesamten PSD), bei gleichzeitigem Vorliegen von Calciumcarbonat, die Auszugsfestigkeit abermals signifikant erhöht.

4.3.6.3 Schlußfolgerung

Die Verwendung von Calciumcarbonat (Modifikation Calcit) mit einem f/z-Wert von 0,32 im CAC System führt zu einer signifikanten Erhöhung der Auszugsfestigkeiten. Die Erhöhung dieser Auszugsfestigkeiten ist auf eine Reaktion zwischen den sich bildenden CAC-Hydraten mit Calciumcarbonat zurückzuführen. Hierbei entsteht Monocalciumaluminat, welches im Vergleich zu den metastabilen CAC Phasen, eine deutlich erhöhte innere Festigkeit aufweist. Ein Zurückführen der gesteigerten Auszugsfestigkeit bei Anwesenheit von Calciumcarbonat auf einen reinen „Füllereffekt“ kann ausgeschlossen werden, da Experimente mit Quarzmehl welches ebenso einen mittleren Korndurchmesser von $3 \mu\text{m}$ aufweist und bei sonst gleichen Bedingungen getestet wurde ($w/z = 0,3$; $f/z = 0,32$) zu keiner Steigerung der relevanten Festigkeiten führt.

Die Zugabe von feinkörnigem Calciumcarbonat zum System, bei gleichbleibenden w/z-Wert, führt zu einer starken Erhöhung der Viskosität und deutlich kürzeren Offenzeit. Aufgrund der starken Wärmeentwicklung ist zu vermuten, dass der Zusatz von Calciumcarbonat in seiner Modifikation Calcit auch den Reaktionsumsatz weiter erhöht.

4.3.7 Untersuchungen hinsichtlich der Übertragbarkeit des Konzepts auf „Slurrysysteme“

4.3.7.1 Allgemeines

Aufgrund der signifikant gestiegenen Druck- Scher- und Auszugsfestigkeiten der partikelgrößenreduzierten CAC Systeme (über 100 %) soll dieses Konzept auf ein 2-K System übertragen werden. Hierzu wird unter Anlehnung an den bisher, im Rahmen vorausgegangener Arbeiten (\rightarrow Kapitel 1.2), erzeugten CAC-Slurry ein „Blocking-Agent“ entwickelt in welchem der unterschiedlich starke, partikelgrößenreduzierte Zement Ternal White dispergiert wird. Nach einer ersten Inaugenscheinnahme hinsichtlich der Viskosität, Grad der Homogenisierung und dem Prüfen auf Stabilität für mehrere Stunden, wird der CAC-Slurry mit dem Anmachwasser „Bmod.1“ versetzt und homogenisiert. Der daraus resultierende, starke Anstieg des pH-Wertes führt zu einem Zusammenbruch der Hydratationsbarriere des Slurries. Dadurch startet der Aushärtevorgang des CAC welcher für die Festigkeitsentwicklung verantwortlich ist.

Die über dieses Verfahren erzeugten Systeme werden anschließend nach der in Kapitel 3.2.4.4 beschriebenen Methode auf ihre Scherfestigkeiten getestet.

4.3.7.2 Dispergieren von CAC in flüssigem Medium

Um den vermahlene Calciumaluminatzement Ternal White in die Slurryform überzuführen wurde, mit Hilfe von Vorversuchen und unter Anlehnung an den im Rahmen von vorhergegangenen Arbeiten erzielten Ergebnissen, ein CAC-Slurry erzeugt. Tabelle 14 gibt die Zusammensetzung dieses Slurries in Massenprozent wieder.

Bei der Herstellung wird in einem ersten Schritt das Wasser mit der Phosphorsäure und dem Fließmittel vermischt. Anschließend wird der Calciumaluminatzement langsam zugesetzt und mit

	Zusammensetzung Slurry
Ternal White	77,2 %
Wasser	15,2 %
Phosphorsäure (85 %)	0,4 %
Fließmittel (Visco Crete 2520)	7,1 %
Verdicker (Optigel WX)	0,08 %

Tabelle 14: Zusammensetzung CAC-Slurry (Vorentwicklung für prinzipielle Wirksamkeitstests)

Hilfe eines Propellerrührwerks für wenige Minuten homogenisiert. Im darauffolgenden, letzten Herstellungsschritt wird unter stetigem Rühren der Verdicker Optigel WX zugesetzt.

Der, hinsichtlich seiner Zusammensetzung auf Tabelle 14 dargestellte CAC-Slurry, weist durch das Vorhandensein der Phosphorsäure einen pH-Wert auf, welcher deutlich im Sauren (circa pH 5) liegt. Bei diesem pH-Wert und aufgrund weiterer Eigenschaften der Phosphorsäure ist der Hydratationsprozess von CAC in Wasser blockiert. Da die Partikelgrößenreduzierung des Ternal White (Hauptphase: CA) zu einer deutlich höheren Oberfläche und dadurch zu einer, bei gleicher Wassermenge, stark gestiegenen Viskosität führt ist der Zusatz einer verhältnismässig hohen Menge an Fließmittel notwendig. Dieses führt zu einer deutlichen Absenkung der Viskosität bei gleichbleibendem w/z-Wert, was die Homogenisierung des partikelgrößenreduzierten Ternal White erst möglich macht. Der im letzten Schritt hinzugefügte Verdicker hat die Aufgabe eine Sedimentation und Agglomeration des homogenisierten CAC zu verhindern. Es ist zu erwähnen, das sich bei Herstellung des hier beschriebenen Slurries eng an die Vorarbeiten aus [3] gehalten wurde.

4.3.7.3 Scherfestigkeiten

Um die Scherfestigkeiten, der nach, in Abschnitt 4.3.7.2 beschriebenen Methode hergestellten CAC-Slurries, zu ermitteln, findet das Anmachwasser „Bmod.1 (Kapitel 4.2.2)“ Verwendung. Dieses wird dem vorbereiteten Slurry zugesetzt und anschließend nach der unter Abschnitt 3.2.2.1 beschriebenen Methode homogenisiert. Durch die starke Alkalinität des Anmachwassers „Bmod.1“ (circa pH 12) kommt es zu einem pH Sprung des CAC-Slurries ins alkalische. Dadurch ist der Hydratationsprozess des CAC nicht mehr blockiert und der Aushärtevorgang startet. Die mit diesen Systemen in Stahlhülsen gesetzten Anker werden nach einer Aushärtezeit von 1 Tag auf die sich einstellenden Scherfestigkeiten getestet (Tabelle 15).

System	Mahlparameter	Ternal White in Slurryform	w/z-Wert	Scherfestigkeit in N/mm ²
Ternal White ($D_{63,2\%}=20\ \mu\text{m}$) + „Bmod.1 (Kapitel 4.2.2)“	unvermahlen	Nein	0,3	9,5 +/- 0,3
Ternal White ($D_{63,2\%}=20\ \mu\text{m}$) + „Bmod.1“	unvermahlen	Nein	0,4	7,8 +/- 0,2
Ternal White ($D_{63,2\%}=20\ \mu\text{m}$) + „Bmod.1“	unvermahlen	Ja	0,4	4,0 +/- 0,0
Ternal White ($D_{63,2\%}=11\ \mu\text{m}$) + „Bmod.1“	$E_{kin\ max}$; 45 min bei 800 U/min	Ja	0,4	10,2 +/- 0,5
Ternal White ($D_{63,2\%}=7\ \mu\text{m}$) + „Bmod.1“	$E_{kin\ max}$; 30 min bei 1000 U/min	Ja	0,4	16,4 +/- 1,0
Ternal White ($D_{63,2\%}=7\ \mu\text{m}$) + „Bmod.1“	PM 400; 45 min bei 380 U/min; 5 mm Kugeln	Ja	0,4	19,3 +/- 3,6

Tabelle 15: Einfluss von partikelgrößenreduziertem Ternal White in Slurryform auf die sich einstellenden Scherfestigkeiten nach einer Hydratationszeit von 1 Tag in N/mm² (Anmachwasser: „Bmod.1“)

Die in Tabelle 15 dargestellten Ergebnisse bestätigen die, bereits aus den „pulverförmigen“, partikelgrößenreduzierten CAC Systemen bekannte Tendenz einer starken Erhöhung der Scherfestigkeitswerte nach einer Aushärtezeit von 1 Tag (verglichen mit dem unvermahlenden Rohprodukt) und übertreffen diese zum Teil sogar noch deutlich. Es ist zu erkennen, dass Ternal White, dessen mittlere Partikelgröße mit Hilfe der Kugelmühle $E_{kin\ max}$ auf 7 μm reduziert wurde, im Vergleich zum ebenso in Slurryform vorliegenden, unvermahlenden Produkt mit einer mittleren Partikelgröße von 20 μm , die vierfache Scherfestigkeit aufweist. Der Grund für diesen, im Vergleich zu den „pulverförmigen“ Systemen deutlich stärkeren Einfluss der Partikelgröße auf die Scherfestigkeiten ist darin zu suchen, dass durch das Vorliegen des Ternal White in Slurryform die Zementpartikel bereits vollständig von Wasser umgeben sind und der Hydratationsgrad nach Auflösen der „Blockade“ durch das Anmachwasser „Bmod.1“ im Vergleich zum „pulverförmigen“ System (Kapitel 4.3.3.4) wahrscheinlich deutlich ansteigt. Dieser Effekt hat auf

die partikelgrößenreduzierten Systeme aufgrund der deutlich erhöhten Oberfläche, einen signifikant höheren Einfluss, als auf das nicht weiter vermahlene Rohprodukt.

Das deutliche Absinken der Scherfestigkeiten nach einer Überführung des unvermahlenden Ternal White in Slurryform (Halbierung der Werte), ist durch die Anwesenheit von Phosphorsäure, Weinsäure und Zitronensäure im System zu erklären. Es ist Literaturbekannt [39, 77, 78, 123-125], dass die Verwendung dieser Additive das zu erreichende Festigkeitsniveau der Systeme signifikant absenkt.

4.3.8 Zusammenfassung und Abschließende Beurteilung des Konzeptes

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Druck- Scher- und Auszugsfestigkeit von zementösen Systemen, welche aus der hydraulisch aktiven Calciumaluminatphase Monocalciumaluminat (CA) bestehen, stark von der Partikelgrößenverteilung (PSD) abhängen. Erreichen die mittleren Partikeldurchmesser, welche bei der vorliegenden Verteilung am besten mit $d_{63,2\%}$ zu charakterisieren sind, einen Wert von $< 10 \mu\text{m}$, so kommt es, hinsichtlich der sich einstellenden Festigkeiten, zu einem signifikanten Sprung, welcher über 100 % beträgt. Es muss gesagt werden, dass für genauere Auswertungen und Beurteilungen, eine Betrachtung der gesamten Partikelgrößenverteilung (PSD) notwendig ist und der mittlere Partikeldurchmesser alleine nicht hinreichend mit den Druck-/ Scher-/ und Auszugsfestigkeiten korreliert. Hier ist zu erwähnen, dass eine Abnahme im Bereich der Partikelgrößen über $20 \mu\text{m}$ und eine Zunahme im Bereich von $4 \mu\text{m}$, einen signifikant positiven Einfluss auf die sich einstellenden Festigkeiten hat. Bei den ermittelten PSDs ist es hinsichtlich der Vergleichbarkeit untereinander unerlässlich die Analysen mit dem gleichen Gerät unter exakt den gleichen Bedingungen durchzuführen, da es ansonsten zu sehr starken Abweichungen kommt welche eine sinnvolle Korrelation mit den Festigkeiten unmöglich machen.

Eine Übertragung des Konzepts der Partikelgrößenreduzierung auf die zweikomponentigen Slurrysysteme ist hinsichtlich der Scher-/ und Auszugsfestigkeit in grundlegenden Vorversuchen erfolgreich. Die erreichbaren Auszugsfestigkeiten liegen hier, bei den bisher am erfolgreichsten, im Bezug auf die PSD, optimierten Systemen bei mehr wie dem vierfachen (Referenzsystem: unvermahlener Ternal White).

Hinsichtlich einer möglichen Anwendung sind vor allem die Punkte Rheologie, Homogenisierung und Langzeitstabilität der CAC-Slurries Punkte, welche noch detaillierter untersucht werden müssen.

4.4 Polyelektrolytkomplexe – Verklebung der Hydratphasen

4.4.1 Theoretische Grundlagen der Polyelektrolytkomplexe (Koazervate)

4.4.1.1 Einführung

Die ersten bekannten Studien im Bereich der Polyelektrolytkomplexe welche auch Koazervate¹ genannt werden wurden in den 30iger und 40iger Jahren des letzten Jahrhunderts von Bungenberg de Jong [126] durchgeführt. Er untersuchte die Wechselwirkungen zwischen natürlichen, wasserlöslichen Polymeren in stark verdünnter wässriger Lösung. Seine Beobachtung war, dass hierbei wasserlösliche Polymere welche ionisierbare Gruppen als einen Teil ihrer Struktur enthalten und gegensätzlich geladen sind (auch Polyelektrolyte genannt) miteinander in Wechselwirkung treten und sogenannte komplexe Koazervate (Polyelektrolytkomplexe [127-129]) bilden. Dieser Prozess findet dabei spontan statt wobei es zu einer Phasentrennung kommt. Die „Koazervatphase“ enthält hierbei deutlich mehr Polymere und weniger Wasser wie die sehr polymerarme, darüberliegende wässrige Phase.

Da es bei diesem Vorgang beim Vorhandensein von anderen Stoffen in der wässrigen Lösung oft zu einer Anreicherung selbiger in der Koazervatphase kommt und sich an der Oberfläche membranartige Strukturen ausbilden werden Koazervate häufig als erste, zellähnliche Strukturen am Ende der Chemischen Evolution² angesehen [130]. Vor allem Alexander Iwanowitsch Oparin (1894 – 1980) beschäftigte sich hierbei mit einem möglichen Stoffwechsel in Koazervaten [131].

4.4.1.2 Polyelektrolytkomplex-/ Koazervatbildung

Hinsichtlich der Koazervatbildung wurden mehrfach Versuche unternommen diese vom phasentheoretischen Standpunkt aus zu beschreiben. In [132] wird dargelegt, dass die Betrachtung des Mechanismus der Phasentrennung oder einer Komponente eines mehrphasigen Systems nicht zielführend ist sondern die hochmolekulare Komponente im Mittelpunkt der Betrachtung stehen sollte. Demzufolge können die beiden koexistierenden Schichten des Systems in kolloidreiche-/ (Koazervat) und kolloidarme Schichten (Gleichgewichtsflüssigkeit) unterschieden werden. Nach [132] wird von Kruyt und Bungenberger de Jong für die Koazervation die Arbeitshypothese aufgestellt, dass im stabilen Solzustand eine Wechselwirkung zwischen den kinetischen Einheiten der Polyelektrolyte und dem Dispersionsmittel vorliegt. Diese Wechselbeziehungen können mit Hilfe einer diffusen Hydratationshülle (unscharfe Grenzen) veranschaulicht werden. Durch den, der Koazervation vorbereitenden Prozess der Dehydratation, werden diese unscharfen Grenzen in definierbare Grenzen übergeführt was zu einem Anstieg der Grenzflächenenergie führt. Überschreitet sie einen kritischen Punkt und ist die

¹ von lateinisch *coacervatio*: Aufhäufung

² Chemische Evolution auch Präbiotische Evolution genannt bezeichnet die Entwicklungs- und Entstehungsgeschichte der Moleküle welcher für Lebewesen von Bedeutung sind

thermische Bewegung der Moleküle groß genug dann können die einzelnen Solvathüllen dauerhaft zusammenfließen. Somit können sich die einzelnen Teilchen als im Koazervat frei eingebettet und durch die zusammengeflossenen Solvathüllen als getrennt voneinander vorgestellt werden. Die sichtbare Grenze verläuft somit nur noch zwischen Gleichgewichtsflüssigkeit und Koazervat.

Die Koazervation lässt sich dementsprechend nach dem Mechanismus welcher diese Dehydratation verursacht hat einteilen. Hierbei wird unterschieden, ob Ladungserscheinungen nicht (→ einfache Koazervation) oder aktiv (→ Komplexkoazervation) an diesem Prozess beteiligt sind. Bei der einfachen Koazervation erfolgt hier noch eine Unterteilung in Desolvatation durch molekulardisperse Substanzen oder durch ein zweites Biokolloid während die Komplexkoazervation durch die Ladungsgegensätze zweier, gleichzeitig anwesender Polyelektrolyte oder durch Ladungsgegensätze ein und desselben Polyelektrolyts zustandekommt [132]. Des Weiteren sind auch Mischformen zwischen den zwei beschriebenen Typen oder die Koazervatbildung aus drei unterschiedlichen Polyelektrolyten möglich. Für weitergehende Informationen soll an dieser Stelle auf die spezialisierte Literatur [127, 133-136] verwiesen werden.

4.4.1.3 Komplexe Koazervate und mögliche Anwendungsgebiete

Da im Rahmen dieser Arbeit Polyelektrolytkomplexe / Koazervate zur Anwendung kommen welche durch die komplexe Koazervation zweier entgegengesetzt geladener Polyelektrolyte zustande kommen, soll in diesem Abschnitt näher auf diesen Typus sowie auf bisherige Anwendungsgebiete eingegangen werden.

Ein typisches Beispiel für die komplexe Koazervation ist z.B. dessen Bildung aus Gelatine (Polykation) und Gum Arabicum (Polyanion) im sauren Milieu [132, 137]. Der Prozess welcher für die Struktur des Koazervats verantwortlich ist läuft hier im Wesentlichen in zwei Stufen ab. Diese sind die Primäre und Sekundäre Aggregation. Bei der primären Aggregation kommt es in einem ersten Schritt zur Bildung von primären Komplexen aus den entgegengesetzt geladenen Polyelektrolyten. Die Triebkraft hinter diesem Prozess ist dabei eine elektrostatische Wechselwirkung und ein Entropiegewinn durch die Freisetzung von kleinen Gegenionen. Im darauffolgenden Prozess der sekundären Aggregation kommt es zu einem Zusammenschrumpfen der Primärkomplexe durch intramolekulare Wechselwirkungen sowie zu einer weiteren Aggregation durch intermolekulare Wechselwirkungen [138]. Durch den Aggregationsprozess können

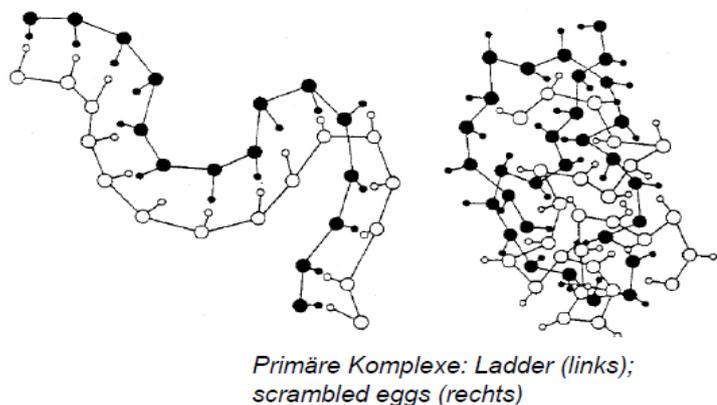


Abbildung 46: „Ladder“ und „Scrambled Eggs“ Struktur der Komplexen Koazervate [136]

sich die beiden auf Abbildung 46 [136] dargestellten Strukturen entwickeln. Diese Grenzfälle werden hierbei mit „Ladder“ und „Scrambled Eggs“ bezeichnet“.

Hinsichtlich einer möglichen Anwendung können diese auch als Interpolyelektrolytkomplexe (IPEC) bezeichneten Systeme nach, [139, 140] als Trägersysteme für orale Arzneistoffe Verwendung finden. Hierzu wurde beispielsweise der Stoff Guaifenesin in Mikrokapseln, welche aus dem Polyelektrolytkomplex/Koazervat Natriumalginat und Chitosan besteht, eingeschlossen und dessen Freisetzungsverhalten in Abhängigkeit vom pH-Wert und dem eingesetzten Chitosan untersucht [141]. Des Weiteren finden z.B. Koazervate welche aus entgegengesetzt geladenen Polymethacrylaten bestehen in der Geschmacksmaskierung von bitteren, ionischen Substanzen ihre Anwendung [142, 143]. Gebiete außerhalb der Medizin und Lebensmitteltechnik in denen Koazervate Verwendung finden sowie mehr über deren Eigenschaften können der spezialisierten Literatur entnommen werden [127, 144-150].

4.4.2 Konzept der Festigkeitssteigerung zementöser Systeme durch Polyelektrolytkomplexe / Koazervate

Da die Eigenschaften von Koazervaten innerhalb eines weiten Bereichs variieren und stark von den Umgebungsbedingungen abhängen werden sie von natürlichen Systemen für die verschiedensten Zwecke verwendet. Ein Beispiel welches hier einen engen Bezug zu dem, im Rahmen dieser Arbeit angestrebtem Ziel einer Festigkeitssteigerung hat ist die Methode mit welcher der Sandcastle Worm (*Phragmatopoma californica*) seinen Schutzpanzer erzeugt. Dies erfolgt durch die Verklebung von Sandkörnern mit, durch biologische Aktivität hergestelltem Koazervat.

Der dahinterstehende Mechanismus welcher im Folgenden kurz dargestellt wird stammt aus [151] und wird dort auch detailliert beschrieben. Bei dem physiologischen pH-Wert von 5 erfolgt durch die vom Sandcastle Worm hergestellte Eduktpolymeren noch keine Verklebung über die Koazervatbildung, da diese erst ab dem im Meerwasser vorherrschenden pH-Wert von circa 8,2 einsetzt. Das bei diesem pH-Wert entstehende Koazervat bildet sich über den Mechanismus der Komplexkoazervatbildung aus den auf Abbildung 47 [152] und 48 [152] dargestellten Polykationischen/-an-

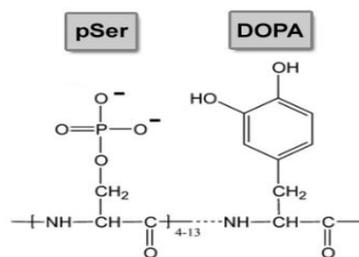


Abbildung 47: Polyanionisches Protein [152]

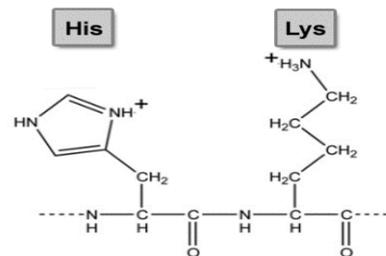


Abbildung 48: Polykationisches Protein [152]

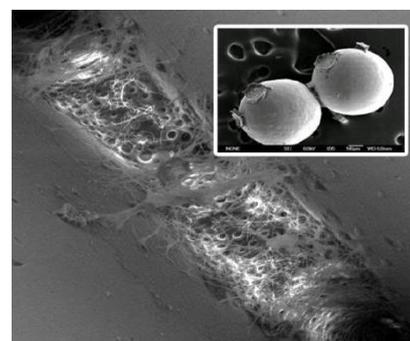


Abbildung 49: REM Aufnahme von, durch den Sandcastle Worm verklebte Sandkörner [153]

ionischen Proteinen. Es ist zu erwähnen, dass während dieses Vorganges noch eine kovalente Vernetzung zwischen den beiden Polyelektrolyten über die 3,4-Dihydroxy-L-phenylalanineinheit erfolgt. Dies führt dazu, dass die Verklebung der Sandkörner dauerhaft ist und nicht mehr durch eine Veränderung der Umgebungsbedingungen rückgängig gemacht werden kann. Abbildung 49 [153] zeigt eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Verklebung zweier Sandkörner durch dieses Koazervatsystem.

Aufgrund der spezifischen Eigenschaften dieses natürlichen Systems sowie der Eigenschaft nasse Oberflächen sehr effizient miteinander zu verkleben wurden Versuche unternommen ein biomimetisch inspiriertes System mit diesen Eigenschaften zu entwickeln. Abbildung 50 [151] zeigt hierbei die

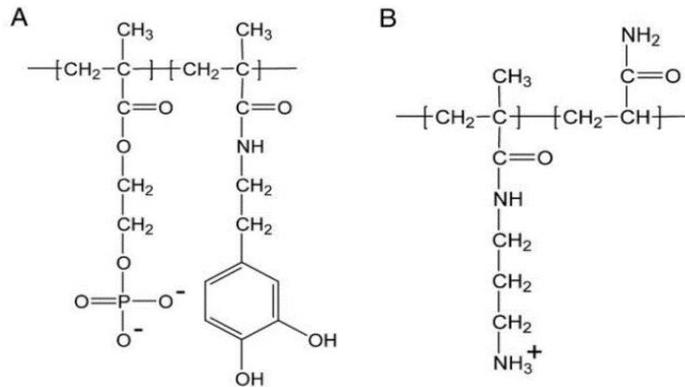


Abbildung 50: Synthetische Polyanionen-/ kationen [151]

synthetisierten Polykationen / anionen welche denen des Sandcastle Worms nachempfunden sind. Es handelt sich dabei um gut skalierbare, günstige und wasserlösliche Poly(meth)acrylate. Der prinzipielle Aushärteprozess welcher in [154] näher beschrieben wird ist eine Bildung primärer Polyelektrolytkomplexe bei pH 6 und eine sekundäre Aggregation dieser durch eine Deprotonierung ab pH 7,4. Eine zusätzliche, oxidative Verknüpfung der Catechol-Seitengruppen während dieses Prozesses führt zusätzlich dazu, dass der Vorgang irreversibel und die Form stabil wird. Die Verwendung eines solchen Klebstoffes wäre z.B. im medizinischen Sektor (Verklebung von Wunden) von großem Interesse.

Für das im Rahmen dieser Arbeit angestrebte Ziel einer Festigkeitssteigerung von Calciumaluminat-haltigen Bindemittelsystemen ist das Prinzip der Koazervation in mehrerer Hinsicht interessant. Zum einen ist es denkbar, dass Polyelektrolytkomplexe welche dem zementösen System zugegeben werden zu einer Reduzierung / Auffüllung des sich während der Hydratation bildenden Kapillarporensystems führt, zum anderen könnten bestimmte Koazervate zu einer zusätzlichen „Verklebung“ der Hydratphasen und damit zu einer weiteren Festigkeitssteigerung führen. Diese Ansätze sollen im folgenden Experimentaltel hinsichtlich ihrer Wirksamkeit evaluiert werden.

4.4.3 Charakterisierung der hergestellten Polyelektrolytkomplexe

4.4.3.1 Allgemeines und Herstellungsprozess der Polyelektrolytkomplexe

In diesem Abschnitt soll der Herstellungsprozess der, im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Koazervate (Polyelektrolytkomplexe) näher beschrieben werden. Der theoretische Hintergrund sowie die Triebkraft zur Bildung der Koazervate des hier relevanten Typs (Komplexkoazervate) sind in Kapitel 4.4.1.2 näher erläutert.

Um Koazervate über das Prinzip der Komplexkoazervation herstellen zu können werden als Edukte Polyanionen und Polykationen welche verdünnt in wässriger Lösung vorliegen benötigt. Nach einem Vermischen dieser beiden Polyelektrolyte (Schütteln und Verrühren) kommt es innerhalb kürzester Zeit über Wechselwirkungen zur Bildung einzelner Koazervatröpfchen. Diese beginnen zu agglomerieren und setzen sich aufgrund der erhöhten Dichte am Boden ab. Die zur Herstellung verwendeten Eduktlösungen enthalten 5 % des jeweiligen Polyelektrolyten welcher gründlich in Wasser dispergiert wurde. Abbildung 51 zeigt eine Koazervathaltige Mischung welche aus dem Polyanion PAA und dem Polykation PDADMAC (von links nach rechts: low, medium, high) hergestellt



Abbildung 51: Polyanion PAA (c = 5 %) und Polykation PDADMAC (c = 5 %) (von links nach rechts: low, medium, high) direkt nach der Homogenisierung



Abbildung 52: Polyanion PAA (c = 5 %) und Polykation PDADMAC (c = 5 %) (von links nach rechts: low, medium, high) nach einer Standzeit von 3 Tagen

wurde unmittelbar nach dem Homogenisierungsprozess. Es ist eine deutliche Trübung zu erkennen, welche das Resultat der im Dispergiermittel Wasser gebildeten Koazervatröpfchen ist. Zum Becherboden hin wird diese Trübung immer stärker was bereits auf eine deutliche Agglomeration und Sedimentation des Koazervates hindeutet. Abbildung 52 zeigt die gleichen, koazervathaltigen Mischungen 3 Tage nach der Herstellung. Die Trübung des Systems ist durch den Abschluss des Sedimentationsvorganges der Koazervatröpfchen nach dieser Zeit verschwunden. Es hat sich ein System herausgebildet bei welchem auch optisch ein deutlicher Übergang zwischen Koazervat (polymerreiche Phase) und Dispergiermedium (polymerarme Phase) zu erkennen ist. Vergleicht man die drei Koazervate welche mit einem, hinsichtlich seiner Molmasse, unterschiedlich „großem“ Polykation PDADMAC gebildet wurden, so ist zu erkennen,

dass die Trübung des Koazervates mit zunehmender Molmasse des verwendeten Polykations zunimmt. Dies deutet darauf hin, dass die Eigenschaften von Koazervaten sehr stark von den verwendeten Polyelektrolyten sowie auch von deren Kettenlänge abhängig sind. Im Rahmen dieser Arbeit werden als Polyanionen Polyacrylsäure (PAA), Polystyrolsulfonat (PSS), Polystyrolsulfonat-co-maleinsäure (PSS-co-maleic acid) und Polymethacrylsäure (PMA) getestet während als Polykationen Polyethylenimin (PEI) und Poly-Diallyldimethyl-ammoniumchlorid (PDADMAC) mit unterschiedlicher Molmasse Verwendung finden.

Da die Koazervatbildung von einer Reihe von äußeren Faktoren wie Konzentration der Polyelektrolyten im Dispergiermedium, molare Masse der Polyelektrolyten, Polykation/Polyanion-Verhältnis, pH-Wert des Dispergiermediums, etc. abhängt wurden eine Reihe empirischer Vorversuche durchgeführt welche zum Ziel haben, die Randbedingungen für die Herstellung eines Koazervats, das hinsichtlich der Verwendung in zementösen Systemen optimierte Eigenschaften aufweist, zu evaluieren. Unter optimierten Eigenschaften werden in diesem Zusammenhang Koazervate verstanden welche zähflüssige, an Materialien stark anhaftende Eigenschaften bei gleichzeitig hoher Dehnbarkeit und geringem, wasserziehendem Verhalten aufweisen.

Im folgenden Abschnitt 4.4.3.2 sollen die, hinsichtlich der Anwendung am geeignetsten erscheinenden Koazervate bezüglich ihres Wassergehaltes und sonstigen Eigenschaften näher betrachtet werden.

4.4.3.2 Wassergehalt und Eigenschaften der unterschiedlichen Polyelektrolytkomplex-/ Koazervatsysteme

Von den unter Kapitel 4.4.3.1 genannten Polyelektrolyten haben sich PAA, PSS, PSS-co-maleic acid und PMA als hinsichtlich einer Koazervatbildung am besten geeignete Polyanionen erwiesen während als Polykation nur PDADMAC zur Bildung von, bezüglich der Anwendung erfolgsversprechenden Polyelektrolytkomplexen führt. Während des Koazervationsprozesses hat sich ein alkalisches Milieu (pH-Wert circa 12) des Dispergiermediums und eine Konzentration von 5 % des jeweiligen Polyelektrolyten als im Bezug auf die Geschwindigkeit und Eigenschaften des gebildeten Koazervats am geeignetsten erwiesen. Das stark alkalische Milieu ist hinsichtlich einer möglichst vollständigen Deprotonierung der Polyacrylsäure und des damit in Zusammenhang stehenden anionischen Charakters notwendig während die Polyelektrolytkonzentration von 5 % eine Viskosität garantiert, bei der die Polyanionen und Polykationen miteinander wechselwirken und das Koazervat bilden können. Um zu vermeiden, dass nach dem Abschluss des Koazervationsprozesses noch Polyanionen / kationen ohne den entsprechenden Ladungspartner vorliegen ist es notwendig, dass von jedem Polyelektrolyten die gleiche Stoffmenge vorliegt. Daher ist bei der Herstellung der Polyelektrolytdispersionen die zum Teil deutlich unterschiedliche Molmasse der einzelnen Polyelektrolyten zu berücksichtigen.

Nach der Abtrennung des Polyelektrolytkomplexes von der sehr polymerarmen Phase (Dispergiermittel) werden die erhaltenen, unterschiedlichen Typen von Koazervaten auf

Ihre Eigenschaften und Ihren Wassergehalt hin untersucht. Hier kommt dem Wassergehalt eine besondere Bedeutung zu, da er bei der Einstellung des w/z-Wertes der koazervathaltigen CAC-Systeme (Kapitel 4.4.4) berücksichtigt werden muss. Um den Wassergehalt der verwendeten Koazervate zu bestimmen werden thermogravimetrische Messungen durchgeführt welche beispielhaft auf Abbildung 53 – 55 dargestellt sind und im Folgenden näher erläutert werden sollen. Abbildung 53 zeigt den Verlauf des Massenverlustes der Koazervate PAA,low/PDADMAC bei

welchen das Polykation PDADMAC eine unterschiedlich hohe Molmasse aufweist. Hierbei bedeutet PDADMAC, low < 100 000 g/mol; medium: 100 000 – 200 000 g/mol und high: 200 000 – 350 000 g/mol. Die Analyse wurde unmittelbar nach der Abtrennung des Koazervates vom Dispergiermittel gestartet. Im Wesentlichen sind zwei Stufen des Massenverlustes zu erkennen, welche bei circa 125 °C und 450 °C liegen. Hierbei kann die erste Stufe bei 125 °C dem Entweichen von Wasser aus dem Koazervat und die zweite Stufe bei 450 °C der thermischen Zersetzung des Koazervates zugeordnet werden. Es ist zu erkennen, dass der Verlauf des Massenverlustes bei Koazervaten welche aus dem Polykation PDADMAC low, medium oder high bestehen nahezu gleich ist.

Um auch stärker im Koazervat gebundenes Wasser zu erfassen wird die Temperatur von circa 225 °C als der Wert

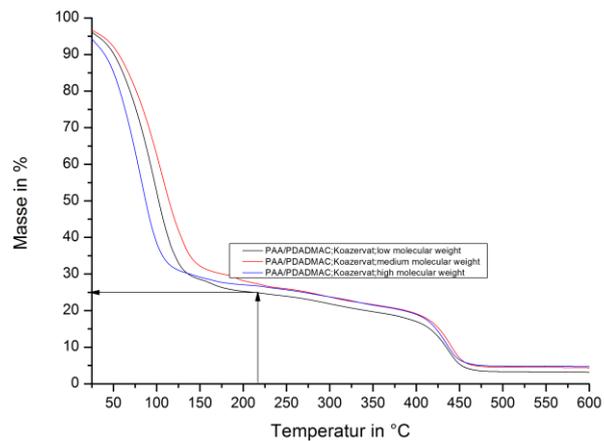


Abbildung 53: TG-Messung der Koazervate PAA,low/PDADMAC mit geringer, mittlerer und hoher Molmasse unmittelbar nach Abtrennung vom Dispergiermittel

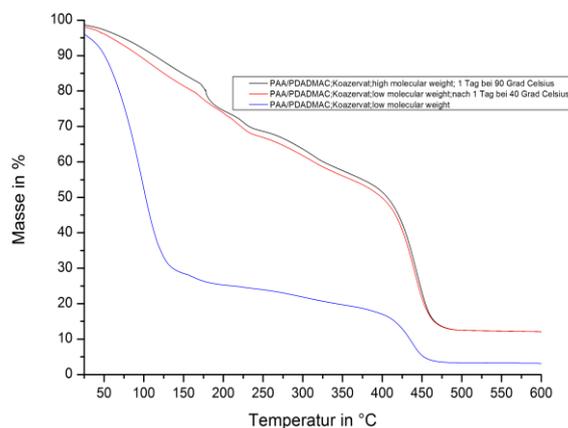


Abbildung 54: TG-Messung der Koazervate PAA,low/PDADMAC nach 1 Tag bei 40 °C und 90 °C im Vergleich zu PAA,low/PDADMAC unmittelbar nach Abtrennung vom Dispergiermittel

definiert, bei welchem der Wasser- verlust des Koazervats nahezu ab- geschlossen ist. In der TG-Messung ist dies durch das Übergehen des Massenverlustes in ein horizontales Niveau gut zu erkennen. Der Wasseranteil der auf Abbildung 53 dargestellten Koazervate welche un- mittelbar nach der Abtrennung vom Dispergiermittel analysiert wurden beträgt circa 75 %. Abbildung 54 zeigt die Verläufe des Massenverlustes von Koazervaten welche zuvor 1 Tag bei 40 °C und 90 °C getrocknet wurden im Vergleich zu denselben Koazervaten unmittelbar nach Abtrennung vom Dispergiermedium (hier auch als „frisches Koazervat“ bezeichnet). Es ist zu erkennen, dass die vorausgegangene Trock- nung des Koazervates zu einem deutlichen Absinken des Wasseran- teils führt und mit circa 25 m-% nur noch rund ein Drittel des „frischen Koazervats“ beträgt. Abbildung 55 zeigt die TG-Verläufe von Koazerva- ten mit den Polyanionen PSS und PSS-co-maleic-acid im Vergleich zu PAA/PDADMAC-Systemen

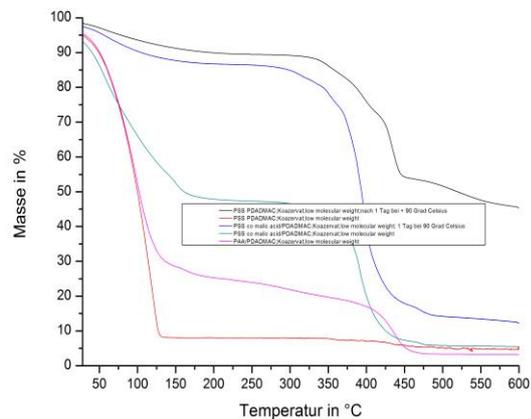


Abbildung 55: TG-Messung von Koazervaten aus den Polyanionen PAA, PSS, PSS-co-maleic acid und dem Polykation PDADMAC low molecular weigh nach 1 Tag bei 90 °C und unmittelbar nach Abtrennung vom Dispergiermittel

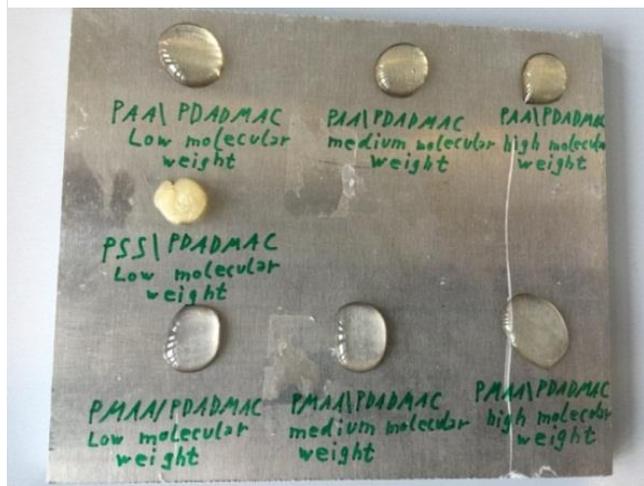


Abbildung 56: Unterschiedliche Koazervate unmittelbar nach Abtrennung vom Dispergiermittel („frische“ Koazervate)

(unmittelbar nach Abtrennung vom Dispergiermedium und nach einer Vortrocknung von 1 Tag bei 90 °C). Es ist zu erkennen, dass Koazervatsysteme mit dem Polyanion PSS bereits bei 130 °C nahezu das gesamte Wasser abgegeben haben und nur einen Feststoffgehalt von 8 m-% aufweisen (ein Drittel des PAA/PDADMAC-Systems unter gleichen Bedingungen). Nach einer Lagerung dieses Koazervates für 1 Tag bei 90 °C kommt es zu einem starken Wasserverlust was in der TG-Messung dieses „vorgetrockneten“ Koazervats durch einen deutlichen Anstieg des Feststoffanteils auf > 90 % ersichtlich ist. Wird PSS-co-maleic-acid als Polyanion verwendet dann steigt der Polymergehalt des „frischen“ Koazervates im Vergleich zum System mit PSS um das Fünffache. Beim „Vortrocknen“ des PSS-co-maleic-acid Systems bei 90 °C erhöht sich durch den langsamen Wasserverlust der Polymeranteil wie bei dem PSS System auf > 90 %. Abbildung 56 und 58 zeigen einige der hergestellten Koazervate unmittelbar nach der Abtrennung vom Dispergiermittel („frische“ Koazervate). Es ist zu erkennen, dass die

Koazervate welche aus den Polyanionen PAA und PMA bestehen eine leicht fließfähige, niedrigviskose Konsistenz besitzen und zusätzlich einen klebrigen Charakter aufweisen. Die Ausprägung dieser beiden Eigenschaften ist sehr stark vom Wasseranteil des Koazervatsystems abhängig. Kommt es z.B. aufgrund einer Temperaturerhöhung der Umgebung zu einer Reduzierung des Wasseranteils dann nimmt der adhäsive und kohäsive Charakter spürbar ab und die Viskosität

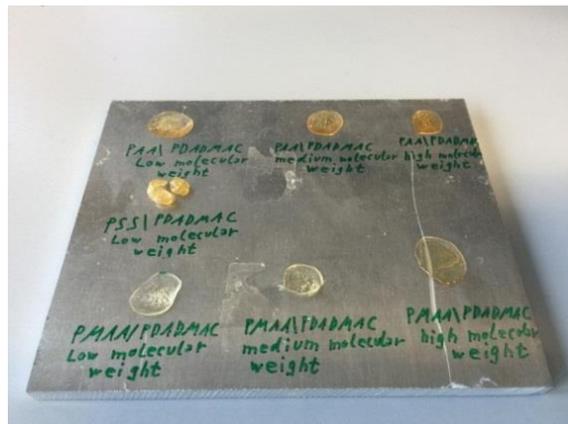


Abbildung 57: Unterschiedliche Koazervate nach 1 Tag bei 40 °C

zu. Ab einem gewissen Grad des Wasserverlustes treten eine Erstarrung und schließlich eine vollständige Versprödung des Materials auf. Abbildung 57 zeigt die Koazervate aus Abbildung 56 nach 1 Tag bei circa 40 Grad Celsius. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Entweichen von Wasser zu einer starken Versprödung der unmittelbar nach der Trennung vom Dispergiermittel niedrigviskosen Koazervate geführt hat. Außerdem ist eine starke Abnahme des Volumens zu erkennen, welche ein weiteres Resultat des Wasserverlustes ist (PAA/PDADMAC und PMA/PDADMAC-Systeme bestehen unmittelbar nach der Trennung vom Dispergiermittel zu 75 % aus Wasser). Hinsichtlich der Konsistenz und weiterer Eigenschaften unterscheiden sich Koazervate welche sich mit dem Polyanion PSS-co-maleic-acid gebildet haben deutlich von den PAA/PDADMAC und PMA/PDADMAC-Systemen. Wie auf

Abbildung 58 gut zu erkennen ist, weisen sie eine sehr zähe, kaugummiähnliche Konsistenz auf und sind stark dehnbar. Die adhäsiven und kohäsiven Eigenschaften der PSS-co-maleic/PDADMAC - Systeme sind im Vergleich zu Koazervaten welche sich aus den Polyanionen PAA und PMA gebildet haben deutlich weniger stark ausgeprägt. Ein Wasserverlust von PSS-haltigen Koazervaten führt ebenso wie bei PAA/PDADMAC und PMA/PDADMAC-Systemen zu einer starken Versprödung. Allerdings tritt hier durch das Entweichen von Wasser kein Volumenschwund sondern zum Teil eine Art „Aufblähung“ des Koazervates auf.

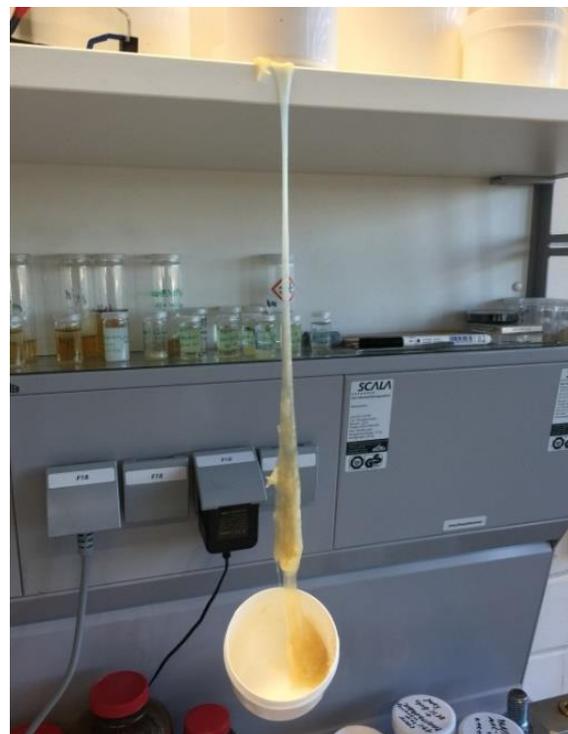


Abbildung 58: PSS-co-maleic-acid/PDADMAC-System unmittelbar nach Abtrennung vom Dispergiermittel („frisches“ Koazervat)

4.4.3.3 Zusammenfassung der Eigenschaften und Schlussfolgerungen

Von den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polyanionen eignen sich zur Herstellung von Koazervaten PAA, PMA, PSS und PSS-co-maleic-acid am besten. Als Polykation findet PDADMAC welches in drei unterschiedlichen Molmassen zur Verfügung steht Verwendung. Während des Koazervationsprozesses haben sich ein stark basischer pH-Wert des Dispergiermediums und eine Verwendung gleicher Stoffmengen an Polyanion und Polykation als hinsichtlich der sich einstellenden Koazervateigenschaften als am geeignetsten erwiesen. Koazervate / Polyelektrolytkomplexe welche aus dem Polyanion PSS oder PSS-co-maleic-acid bestehen unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Rheologie und adhäsiven / kohäsiven Eigenschaften signifikant von Systemen welche mit den Polyanionen PAA oder PMA erzeugt wurden. Der Grund hierfür könnte darin liegen, dass es sich bei PSS und PSS-co-maleic-acid aufgrund der Ladung um ein wesentlich stärkeres Polyelektrolyt wie PAA oder PMA handelt. Hieraus resultieren ein stärkerer Zusammenhalt innerhalb des Koazervates und daraus eine starke Erhöhung der Viskosität. Der Wassergehalt aller hergestellten Koazervate liegt unmittelbar nach der Abtrennung vom Dispergiermittel im Bereich von 75 – 90 %. In Abhängigkeit von den Umgebungsbedingungen, vor allem der Temperatur, kommt es zu einem Entweichen von Wasser was eine Verfestigung und bei PAA/PDADMAC und PMA/PDADMAC-Systemen zusätzlich einen starken Volumenschwund zur Folge hat. In nachfolgendem Kapitel 4.4.4 soll untersucht werden, inwieweit die Koazervate PAA/PDADMAC, PMA/PDADMAC, PSS/PDADMAC und PSS-co-maleic-acid/PDADMAC einen positiven Einfluss auf die sich einstellenden Scherfestigkeiten von CAC-haltigen Systemen haben.

4.4.4 Scherfestigkeiten von Polyelektrolythaltigen CAC Systemen

4.4.4.1 Allgemeines

In diesem Kapitel soll der Einfluß unterschiedlicher Koazervate / Polyelektrolytkomplexe auf die Scherfestigkeit von CAC-haltigen Systemen untersucht werden. Hierzu werden in einem ersten Schritt unterschiedliche Mengen (1 – 20 % von der Zementmasse) der hergestellten Koazervate (Kapitel 4.4.3) dem pulverförmigen CAC System beigemischt und auf die sich einstellende Scherfestigkeit nach 1 Tag getestet. Um einen möglichen Einfluß der Koazervate auf den Hydratationsprozess von CAC zu evaluieren wird auf die Methode der Isothermen Kalorimetrie zurückgegriffen. Abschließend erfolgen Untersuchungen über den Einfluß einer In-situ Bildung von Koazervaten während der Frühphase des Hydratationsprozesses auf die sich einstellenden Scherfestigkeiten.

4.4.4.2 Einfluß von unterschiedlichem Anteil und Typ des Koazervats /Polyelektrolytkomplexes auf die Scherfestigkeit von CAC Systemen

Da im Rahmen dieser Arbeit im Wesentlichen Konzepte erarbeitet werden sollen welche die Scher- und Auszugsfestigkeit von CAC Systemen erhöhen, wird der Einfluß von Koazervaten auf den Hydratationsprozess und damit auf die sich einstellende Festigkeit durch den Stahlhülstest (Kapitel 3.2.4.4) evaluiert. Hierzu wird der verwendete Calciumaluminatzement Ternal White mit der entsprechenden Menge Anmachwasser „Anm.1“ und dem zu testenden Koazervat mit Hilfe eines Holzspatels vorgemischt und anschließend im Speedmixer (Kapitel 3.2.2.2) gründlich homogenisiert. Da die zu testenden Koazervate einen relativ hohen Wasseranteil (75 – 90 %) aufweisen ist es zum Erreichen eines gleichen, reproduzierbaren w/z-Wertes notwendig diesen Wasseranteil zu berücksichtigen. Ebenso ist es notwendig den Gehalt an Lithiumionen im Anmachwasser „Anm.1“ für CAC Systeme mit unterschiedlich großem Anteil an Koazervaten so anzupassen, dass ein gleicher Gehalt über alle Systeme gewährleistet ist. Soweit nicht anders erwähnt werden alle in diesem Kapitel beschriebenen Systeme bei einem w/z-Wert von 0,3 hergestellt und nach einer Aushärtezeit von 1 Tag bei circa 25 °C getestet. Abbildung 59 zeigt den Kraft-Weg Verlauf von Scherfestigkeitsprüfungen an PAA/PDADMAC (low), PDADMAC (low), PAA und Polyelektrolytfreien Systemen sowie die Illustration von 2 verschiedenen Versagensbildern. Der Gehalt des Koazervats oder der Polykationen-/anionen beträgt im Bezug auf die Masse des Zements hierbei 15 %. Der Test von CAC-Systemen welche nur Polykationen-/anionen oder komplett Polyelektrolytfrei sind ist notwendig um den Einfluss des Koazervats auf den Hydratationsprozess und die sich einstellenden Scherfestigkeiten evaluieren zu können. Es zeigt sich, dass das Vorhandensein des Koazervats PAA/PDADMAC, low (15 % von der Zementmasse) den Hydratationsprozess hinsichtlich der sich einstellenden Scherfestigkeiten negativ beeinflusst. Sie betragen im Vergleich zum Koazervatfreien System welches $8,8 \pm 0,5 \text{ N/mm}^2$ beträgt nur noch $7,0 \pm 0,1 \text{ N/mm}^2$ und können somit als

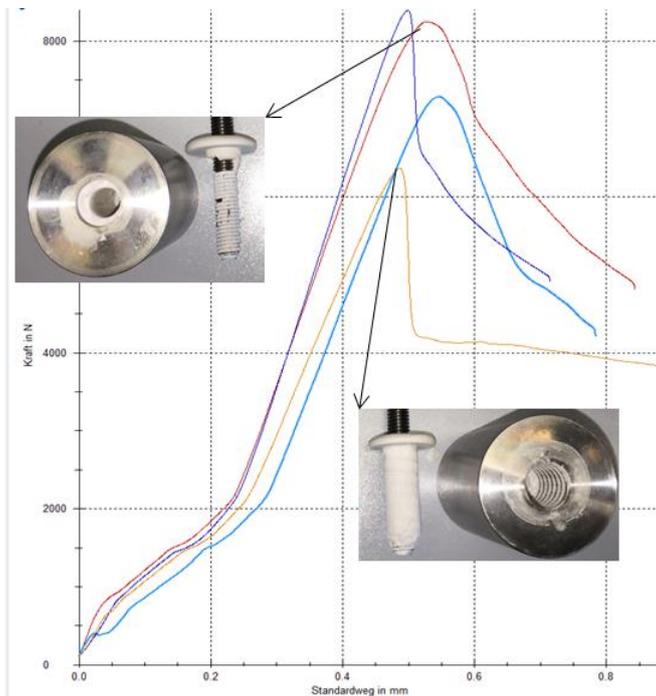


Abbildung 59: Vergleich der Kraft-Weg Diagramme von Scherfestigkeitsprüfungen an PAA/PDADMAC, PDADMAC, PAA und Polyelektrolytfreien CAC-Systemen inklusive Illustrationen von zwei unterschiedlichen Versagensbildern (von niedrigstem zu höchstem Wert: PAA/PDADMAC, PAA, Polyelektrolytfrei, PDADMAC); Koazervat-/Polyanion-/Polykationanteil ist 15 % von der verwendeten Zementmasse; w/z-Wert = 0,3; Hydratationszeit: 1 Tag bei 25 °C

Abbildung 59 zeigt den Kraft-Weg Verlauf von Scherfestigkeitsprüfungen an PAA/PDADMAC (low), PDADMAC (low), PAA und Polyelektrolytfreien Systemen sowie die Illustration von 2 verschiedenen Versagensbildern. Der Gehalt des Koazervats oder der Polykationen-/anionen beträgt im Bezug auf die Masse des Zements hierbei 15 %. Der Test von CAC-Systemen welche nur Polykationen-/anionen oder komplett Polyelektrolytfrei sind ist notwendig um den Einfluss des Koazervats auf den Hydratationsprozess und die sich einstellenden Scherfestigkeiten evaluieren zu können. Es zeigt sich, dass das Vorhandensein des Koazervats PAA/PDADMAC, low (15 % von der Zementmasse) den Hydratationsprozess hinsichtlich der sich einstellenden Scherfestigkeiten negativ beeinflusst. Sie betragen im Vergleich zum Koazervatfreien System welches $8,8 \pm 0,5 \text{ N/mm}^2$ beträgt nur noch $7,0 \pm 0,1 \text{ N/mm}^2$ und können somit als

signifikant niedriger angesehen werden. Beim Versagensbild zeigt sich, dass das PAA/PDADMAC, low – haltige CAC-System ein Versagensbild an der Stahlhülse aufweist während das koazervatfreie System durchgehend an der Ankerstange versagt. Das System welches nur das Polyanion PAA enthält weist mit $7,8 \pm 0,8 \text{ N/mm}^2$ ebenfalls eine leicht erniedrigte Scherfestigkeit auf, welche wahrscheinlich auf den ins leicht saure Milieu verschobenen pH-Wert zurückzuführen ist. Bei ausschließlichem Vorhandensein des Polykations PDADMAC,low zeigt sich mit einer Scherfestigkeit von $9,5 \pm 0,2 \text{ N/mm}^2$ ein geringfügiger Anstieg welcher allerdings als nicht signifikant betrachtet werden kann. Aufgrund des Absinkens der Scherfestigkeit des CAC-Systems bei einem Koazervatanteil (PAA/PDADMAC, low) von 15 % ist zu vermuten, dass der Hydratationsprozess durch das genannte Koazervat in dieser Konzentration negativ beeinflusst wird. Abbildung 60 zeigt den Einfluß von einem unterschiedlichen Koazervatanteil (1 – 20 % von Zementmasse) auf die Scherfestigkeiten von CAC-Systemen welche für 1 Tag bei circa 25 °C und einem w/z-Wert von 0,3 ausgehärtet wurden. Da das im Anmachwasser „Anm.1“ enthaltene Fließmittel den Charakter eines Polyelektrolyten aufweist und daher die Stabilität der zugemischten Koazervate negativ beeinflussen könnte (Überschuss eines Polyelektrolyttypen) wird die eben beschriebene Messreihe zusätzlich mit einem, um das Fließmittel reduzierte Anmachwasser „Anm.1“ durchgeführt. Auf Abbildung 60 ist deutlich zu erkennen, dass die Scherfestigkeiten von CAC-Systemen welche das Koazervat PAA/PDADMAC, low im Bereich zwischen 1 und 10 % der verwendeten Zementmasse enthalten signifikant abnehmen und sich bei weiterer Zunahme des Koazervats (bis 20 %) auf dem, bei mit 10 % Koazervatanteil (PAA/PDADMAC, low) relativ niedrigem Scherfestigkeitswert stabilisieren. Bei dem Verlauf der koazervathaltigen CAC-Systeme welche mit dem, um das Fließmittel reduzierte,

Anmachwasser „Anm.1“ hergestellt wurden zeigt sich im Vergleich zu den zuvor diskutierten, fließmittelhaltigen CAC-Systemen ein deutliches Absinken der Scherfestigkeiten. Dieses Absinken der Scherfestigkeiten ist darauf zurückzuführen, dass ohne Fließmittel die Homogenisierung des Systems bei einem w/z-Wert von 0,3 deutlich erschwert ist und durch die daraus folgende Bildung von Agglomeraten der Hydratationsgrad des Zements nachlässt. Davon abgesehen haben ansteigend Koazervatanteile (bis zu 20 % von der Zementmasse) den gleichen, negativen Effekt auf die Scherfestigkeiten.

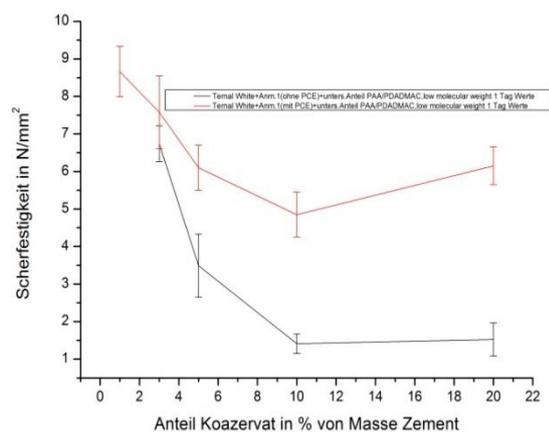


Abbildung 60: Einfluß von unterschiedlichem Anteil des Koazervats PAA/PDADMAC, low (1 – 20 % der Zementmasse) auf die Scherfestigkeiten von, mit „Anm.1“ und fließmittelreduziertem „Anm.1“ hergestellten CAC-Systemen; w/z-Wert = 0,3; 1 Tag bei 25 °C

Abbildung 61 zeigt den Einfluß des Koazervattyps PMA/PDADMAC, low auf die Scherfestigkeiten des CAC Systems nach einer Aushärzeit von 24 Stunden und 14 Tagen im Vergleich zu dem bereits näher untersuchten Koazervat

PAA,low/PDADMAC, low. Der Grund für die Untersuchung eines Koazervats, welches das Polyanion PMA enthält liegt in dem, aufgrund des Vorhandenseins zweier Methylgruppen, zu erwartenden hydrophoberen Charakters verglichen mit PAA/PDADMAC, low. Diese könnten die wasserziehenden Eigenschaften des Koazervats reduzieren und so dessen Einfluss auf den Hydratationsprozess begrenzen. Auf Abbildung 61 ist zu erkennen, dass der prinzipielle Verlauf der Scherfestigkeiten bei der Verwendung von PMA/PDADMAC, low im CAC-System im Wesentlichen dem entspricht welcher sich auch bei Anwendung von PAA/PDADMAC, low einstellt. Vergleicht man die 1-Tages und 14-Tage Scherfestigkeitswerte der CAC-Systeme welche unterschiedliche Mengen des Koazervats PMA/PDADMAC, low enthalten miteinander, so ist ein starker Anstieg zu erkennen. Der Grund für diesen Anstieg ist in einem Nachhärteprozess d.h. weiter fortschreitende Hydratation des CAC zu suchen. Allerdings zeigt sich, dass auch nach einer Hydratationszeit von 14 Tagen Systeme welche das Koazervat PMA/PDADMAC, low enthalten signifikant niedrigere Scherfestigkeiten wie koazervatfreie Systeme aufweisen. Mit steigendem Anteil an Koazervat im System kommt dieser Effekt immer deutlicher zum Tragen. Abbildung 62 zeigt den Einfluss eines unterschiedlichen Anteils (1 – 5 % von Zementmasse) des

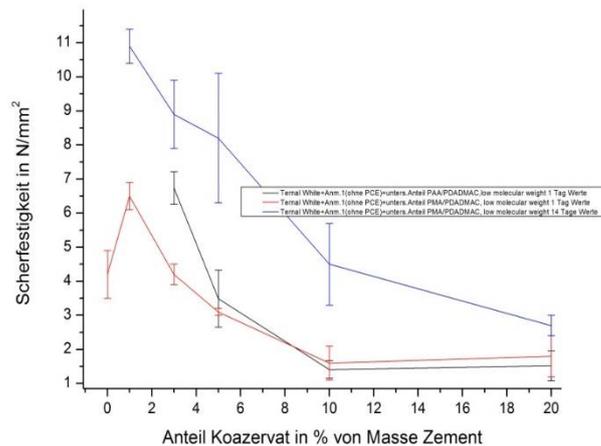


Abbildung 61: Einfluß von unterschiedlichem Anteil (1 – 20 % von Zementmasse) der Koazervate PAA/PDADMAC, low und PMA/PDADMAC, low auf die Scherfestigkeiten von, mit fließmittelreduziertem „Anm.1“ hergestellten CAC Systemen; w/z-Wert = 0,3; 1 Tag und 14 Tage bei 24 °C (rot: PMA/PDADMAC 1 Tag Wert; schwarz: PAA/PDADMAC 1 Tag Wert; blau: PMA/PDADMAC 14 Tage Wert)

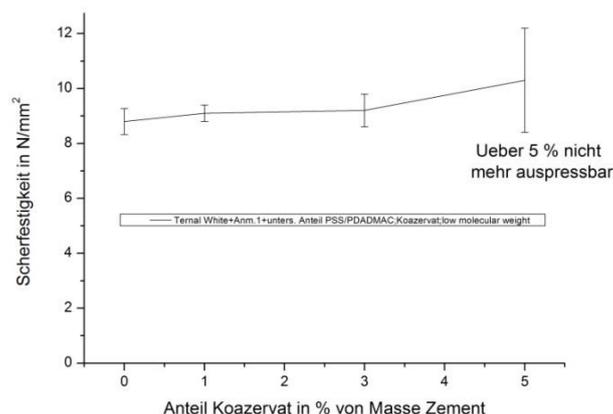


Abbildung 62: Einfluß von unterschiedlichem Anteil (1 – 5 % von Zementmasse) des Koazervats PSS/PDADMAC, low auf die Scherfestigkeiten von, mit dem Anmachwasser „Anm.1“ hergestellten CAC Systemen; w/z-Wert = 0,3; 1 Tag bei 25 °C

Koazervats PSS/PDADMAC, low auf die Scherfestigkeiten des CAC Systems nach einer Aushärtezeit von 1 Tag bei einer Umgebungstemperatur von 25 °C. Es ist zu erkennen, dass die sich einstellenden Festigkeiten durch das Vorhandensein des Koazervattyps PSS/PDADMAC, low nicht signifikant beeinflusst werden. Das Ansetzen von Mischungen welche mehr wie 5 % (bezogen auf Zementmasse) dieses Koazervattyps enthalten ist aufgrund einer drastischen Viskositätszunahme nicht möglich.

Beim Einbringen von Koazervaten des Typs PSS-co-maleic-acid/PDADMAC, low ins CAC System sowie beim Test von Koazervaten welche mit PAA und PMA unterschiedlicher Molmasse hergestellt wurden konnte wie bei den bisher beschriebenen Versuchen kein Anstieg der Scherfestigkeiten (unabhängig vom mengenmäßigen Anteil an Koazervat) beobachtet werden.

Um das Verhalten der koazervathaltigen CAC Systeme bei Kontakt mit einer Bohrlochwand aus Beton zu untersuchen wurden umfangreiche Auszugstests unter unterschiedlichen Bedingungen (beschrieben in Kapitel 3.2.4.5) durchgeführt. Auch hier zeigte sich eine durchgängige Abnahme der Festigkeiten von CAC-Systemen mit steigendem Koazervatanteil.

4.4.4.3 Isotherme Kalorimetrische Untersuchung ausgewählter, koazervathaltiger CAC-Systeme

Um den Einfluß von Koazervaten auf den Hydratationsprozess genauer evaluieren zu können wird auf die Methode der Isothermen Kalorimetrie zurückgegriffen. Alle in diesem Abschnitt diskutierten Messungen wurden hierbei im „Batch-Modus (beschrieben in Kapitel 3.2.6)“ durchgeführt.

Abbildung 63 zeigt die freigesetzte Wärmemenge eines 3 %-igen koazervathaltigen (PAA/PDADMAC, low) CAC-Systems im Vergleich zu einem bei sonst gleichen

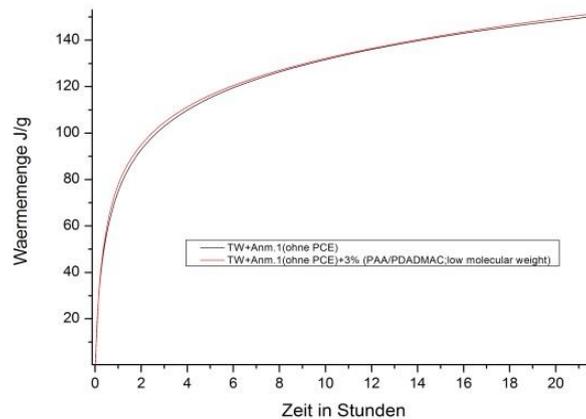


Abbildung 63: Vergleich der, während der ersten 20 Stunden der Hydratation eines 3 %-igen koazervathaltigen (PAA/PDADMAC, low) CAC Systems freigesetzten Wärmemenge mit einem koazervatfreien System bei sonst identischen Bedingungen in J/g (w/z – Wert =0,3; Anmachwasser: „Anm.1“ ohne Fließmittel; Von Hand homogenisiert)

Bedingungen hydratisierten, koazervatfreien Systems während der ersten 24 Stunden in J/g. Die Homogenisierung des Systems erfolgte hierbei mit der Standardhomogenisierungsmethode (Kapitel 3.2.2.1). Es ist gut zu erkennen, dass die freigesetzte Wärmemenge während der ersten 20 Stunden des Hydratationsprozesses zu jeder Zeit gleich ist. Dies lässt den Schluss zu, dass der Hydratationsprozess von CAC durch die Anwesenheit von Koazervat im unteren Prozentbereich bei einer Homogenisierung von Hand

nicht beeinflusst wird. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die relativ hohe Viskosität des fließmittel-freien CAC-Systems und die Vermischung per Hand zu einer mäßigen Homogenisierung des Koazervats im System führt und dadurch das Koazervat seine Wirkung nicht vollständig entfalten kann. Die auf Abbildung 64 gezeigten Verläufe der Wärmemengen während der ersten 60 Stunden des Hydratationsprozesses stammen von 3 %-igen, koazervathaltigen (PAA/PDADMAC, low) CAC Systemen welche zum Zwecke einer besseren Homogenisierbarkeit mit Hilfe des fließmittelhaltigen Anmachwassers „Anm.1“ „angemacht“ und einmal „per Hand“ und das andere Mal mit Hilfe des Speedmixers (Kapitel 3.2.2.2) 60 Sekunden bei 1500 U/min homogenisiert wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass die freigesetzte Wärmemenge des mit Hilfe des Speedmixers homogenisierten Systems unter der des „per Hand“ homogenisierten liegt. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, dass durch den erhöhten Homogenisierungsgrad das Koazervat gleichmässig im CAC- System verteilt ist und somit den Hydratationsprozess besser beeinflussen kann. Mechanistisch ist zu vermuten, dass das Koazervat dem CAC während des Hydratationsprozesses Wasser entzieht und dadurch den Hydratationsgrad absenkt was sich auch negativ auf die sich einstellenden Festigkeiten (Kapitel 4.4.4.2) auswirkt. Bei der Verwendung von partikelgrößenreduziertem CAC (Mittlerer Korndurchmesser 7 µm) zeigt sich, dass Koazervate den Hydratationsprozess bereits bei einer Homogenisierung „per Hand“ hinsichtlich der freigesetzten Wärmemenge negativ beeinflussen. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, dass durch die reduzierte Partikelgröße des CAC eine größere Oberfläche zur Verfügung steht mit der das Koazervat wechselwirken und seine Wirkung

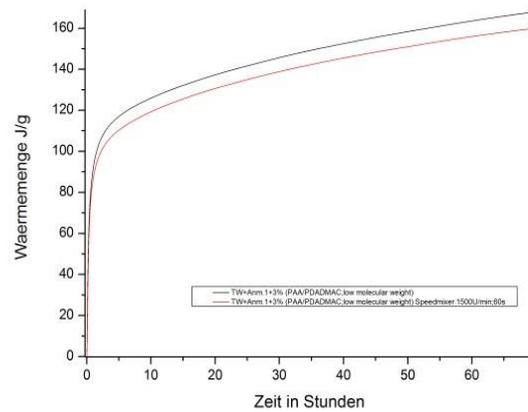


Abbildung 64: Vergleich der, während der ersten 60 Stunden der Hydratation eines 3 %-igen koazervathaltigen (PAA/PDADMAC, low) CAC Systems freigesetzten Wärmemenge in Abhängigkeit von der Homogenisierungsmethode in J/g (w/z – Wert =0,3; rot: Speedmixer 60 s bei 1500 U/min; schwarz: Von Hand homogenisiert)

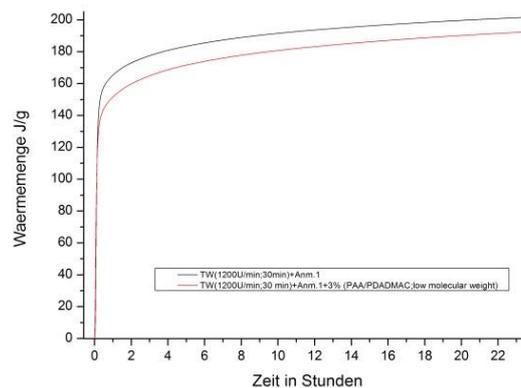


Abbildung 65: Vergleich der, während der ersten 22 Stunden der Hydratation eines 3 %-igen koazervathaltigen (PAA/PDADMAC, low) partikelgrößenreduzierten CAC Systems freigesetzten Wärmemenge mit einem koazervatfreien System bei sonst identischen Bedingungen in J/g (w/z – Wert =0,3; Von Hand homogenisiert)

entfalten kann. Die hier zugehörigen Verläufe der freigesetzten Wärmemengen sind auf Abbildung 65 dargestellt.

Als Schlußfolgerung aus den isothermen, kalorimetrischen Untersuchungen an koazervathaltigen CAC Systemen kann gesagt werden, dass Koazervate in Abhängigkeit ihres Homogenisierungsgrades im System den Hydratationsprozess verzögern / teilweise blockieren und damit die freigesetzte Wärmemenge deutlich absenken.

4.4.5 Zusammenfassung und Abschließende Beurteilung des Konzeptes

Die Herstellung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Koazervate / Polyelektrolytkomplexe findet durch eine Homogenisierung von wässrigen Lösungen welche Polyanionen und Polykationen enthalten statt. Die Eigenschaften des sich hierbei bildenden Koazervats hängen von einer Reihe von Faktoren wie z.B. Typ der verwendeten Polyelektrolyte, Molmasse der Polyelektrolyte, Stoffmengenverhältnis von Polyanion / Polykation, pH-Wert des wässrigen Dispergiermittels, etc. ab.

Beim Zumischen der hergestellten Koazervate zu dem Calciumaluminatzement-haltigen Bindemittelsystem zeigte sich unabhängig von Typ und Anteil des Koazervats ein signifikantes Absinken der Scher- und Auszugsfestigkeiten. Dies deutet stark darauf hin, dass es zu keiner Auffüllung / Reduzierung des sich im Zementstein vorhandenen Kapillarporensystems kommt. Auch eine erhoffte, mögliche Verklebung der während der Hydratation gebildeten Calciumaluminathydrate findet nicht statt. Das Absinken der Scher-/ und Auszugsfestigkeiten ist darauf zurückzuführen, dass das zugemischte Koazervat dem hydratisierenden Zement Wasser entzieht und so den Hydratationsgrad deutlich absenkt (steigender Anteil Koazervat → absinkende Festigkeiten).

Als Schlussfolgerung aus den durchgeführten Versuchen kann gesagt werden, dass die bisher erprobten Koazervate / Polyelektrolytkomplexe zu keiner Steigerung der Scher-/ und Auszugsfestigkeiten Calciumaluminatzement-haltiger Systeme führen. Da die Polyelektrolytbildung ein wesentlicher Mechanismus bei der Entstehung von belastbaren, zähen Biokompositen darstellt ist zu vermuten, dass die bisher untersuchten Koazervate ungeeignet und/oder deren Einbringungsmethode noch nicht hinreichend optimiert ist um den Calciumaluminatzement mit geeigneten Polyelektrolytkomplexen zu verbinden.

4.5 Graphenoxid (GO) – Modifikation der CAC Morphologie

4.5.1 Theoretische Grundlagen zu Graphit, Graphen, Graphenoxid (GO) und Interkalationsverbindungen

4.5.1.1 Allgemeines und Struktur

Graphit, welches ein Mineral aus der Mineralklasse der Elemente [155] darstellt, Graphen und Graphenoxid (auch: Graphitsäure) weisen eine enge strukturelle Ähnlichkeit auf, aus welcher ihre besonderen Eigenschaften resultieren. Dieser strukturelle Aufbau sowie deren Eigenschaften sollen im Folgenden näher betrachtet werden.

Das Mineral Graphit, welches in Europa bereits seit der prähistorischen Zeit Verwendung findet, besteht in seiner Reinform ausschließlich aus dem Element Kohlenstoff. Innerhalb des Kristalls liegt dieser Kohlenstoff in Schichten vor welche parallel übereinander angeordnet sind. Die einzelnen Schichten bestehen hierbei aus kovalent verknüpften Sechsecken in welchen die Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert sind. Die Kristallstruktur besteht aus zwei polytypen³ Schichten welche zu einer Unterscheidung des Graphits in den Typ 2 H und 3 R führen. Der 2 H Typ kommt hierbei mit Abstand am häufigsten vor [155]. Auf Abbildung 66 [156] ist der schichtförmige Aufbau von Graphit der Struktur von Diamant, welcher ebenfalls aus Kohlenstoff besteht, gegenübergestellt. Es ist zu erkennen, dass beim Graphit innerhalb der einzelnen Schichten durch die sp^2 -Hybridisierung des Kohlenstoffs kovalente Bindungsverhältnisse herrschen, wohingegen die Schichten untereinander durch die deutlich schwächeren Van-der-Waals Wechselwirkungen zusammengehalten werden.

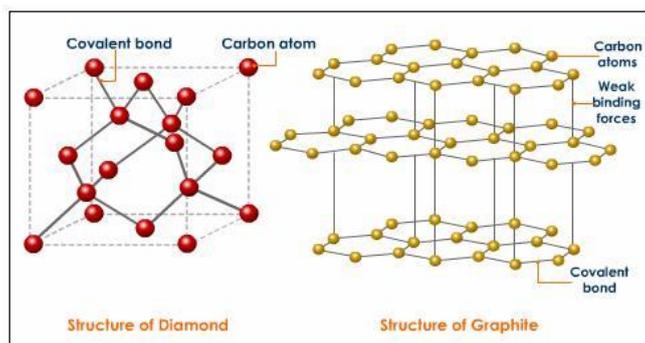


Abbildung 66: Vergleich der Struktur von Diamant und Graphit [156]

gegen die Schichten untereinander durch die deutlich schwächeren Van-der-Waals Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Verglichen mit Diamant, dessen Kohlenstoffatome sp^3 -hybridisiert sind, weist Graphit dadurch stark anisotrope Eigenschaften auf. Beim Diamant hingegen kommt es durch die sp^3 -Hybridisierung zur Ausbildung von kovalenten Bindungen in alle drei Raumrichtungen was auch der Grund für dessen außergewöhnlich hohe Härte ist. Graphit hingegen weist eine hohe Festigkeit und fast metallische Leitfähigkeit innerhalb der einzelnen Schichten (auch Basalebene oder Graphenschichten genannt) auf während orthogonal zu diesen ein leichtes Abgleiten sowie elektrische Isolation zu beobachten ist.

³ Bezeichnet in der Kristallographie das Phänomen, dass eine Substanz in zwei oder mehreren verschiedenen Kombinationen schichtartiger Struktureinheiten vorliegt

Die einzelnen Graphenschichten (auch Basalschichten) aus denen Graphit aufgebaut ist wurden und werden aufgrund ihrer außergewöhnlichen Eigenschaften intensiv erforscht [157-160]. Für ihre Untersuchungen über die Darstellung von Graphen und die Entdeckung einer Vielzahl dessen Eigenschaften wurde Geim und Novoselov 2010 der Nobelpreis für Physik verliehen. In der zweidimensionalen Struktur ist dabei jedes Kohlenstoffatom von drei weiteren Kohlenstoffatomen mit einem Winkel von jeweils 120° umgeben. Das so gebildete „Wabenmuster“ muss aufgrund der Vierbindigkeit von Kohlenstoff je „Kohlenstoffring“ drei Doppelbindungen enthalten welche als delokalisiertes π -Elektronensystem vorliegen. Gedanklich kann man sich z.B. Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) welche 1991 von Iijima in Japan erstmal beschrieben wurden als aufgerollte Graphenebenen vorstellen. Hinsichtlich einer möglichen Anwendung befindet sich Graphen nach wie vor noch in der Grundlagenforschung. Allerdings wird ihm großes Potential für praktische Anwendungen zugeschrieben was auch aus der Tatsache zu erkennen ist, dass die Europäische Kommission 2013 als Teil einer Initiative 1 Milliarde Euro für die Erforschung von Graphen bereitgestellt hat.

Eigenschaft	Wert
Flächenmasse	$7,57 \cdot 10^{-7} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2}$ [161]
E-Modul	ca. 1020 GPa [162]
Zugfestigkeit	125 GPa [162]
Schwächung von sichtbarem Licht	2,3 % [163]
Schichtdicke	$3,35 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ [161]
Wärmeleitfähigkeit	ca. 5000 W/(m \cdot K) [164]
Spezifischer elektrischer Widerstand	31 $\Omega \cdot \text{m}$

Tabelle 16: Ausgewählte Materialeigenschaften von Graphen

In Tabelle 16 sind einige der bisher bekannten Eigenschaften aufgelistet. Hier fällt besonders seine extrem hohe Zugfestigkeit von 125 GPa auf, welche 125-mal so hoch wie die von Stahl ist. Aufgrund seiner sehr geringen Dichte ist die Abreisslänge von Graphen ungefähr 436 mal so groß wie die von Stahl was theoretisch für eine Materialverwendung als „Weltraumaufzug“ sprechen würde [162].

Die Darstellung von vereinzelt Graphenschichten ist mechanisch, chemisch oder durch epitaktisches Wachstum möglich. Bei der mechanischen Methode werden die einzelnen Schichten durch Abblättern (Exfoliation) von hochgeordnetem, pyrolytischem Graphit gewonnen [158]. Das daraus erzeugte Material ist sehr hochwertig, allerdings ist die Methode sehr zeitaufwendig und die erzeugte Menge sehr gering. Die chemische

Herstellung bei welcher eine Reduktion von Graphenoxid durchgeführt wird ist hinsichtlich der Ausbeute deutlich zu bevorzugen und führt zu Graphenmonoschichten von circa $20\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$ [165].

Bei Graphenoxid oder auch Graphitsäure handelt es sich um eine nichtstöchiometrische Verbindung der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff dessen Struktur der von Graphen ähnelt. Auf Abbildung 67 [166] ist ein Strukturvorschlag von Graphenoxid dargestellt [166]. Aufgrund der Verwendung von Graphenoxid im Rahmen dieser Arbeit sollen dessen Herstellungsprozess und Eigenschaften im nächsten Abschnitt näher betrachtet werden.

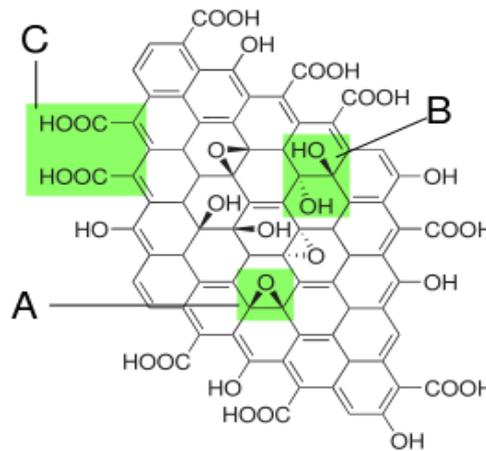


Abbildung 67: Strukturvorschlag von Graphenoxid mit funktionellen Gruppen A: Epoxybrücken, B: Hydroxygruppen, C: randständige Carboxygruppen [166]

4.5.1.2 Herstellungsprozess von Graphenoxid

Die erste Darstellung von Graphenoxid fand 1859 vom britischen Chemiker Benjamin Collie Brodie jr. statt. Sie erfolgte indem er Graphit mit einer Mischung aus Kaliumchlorat und rauchender Salpetersäure behandelte [167]. Hinsichtlich der Ausbeute und Geschwindigkeit ist die 1957 von Hummers und Offeman beschriebene Methode bei welcher Schwefelsäure, Natriumnitrat und Kaliumpermanganat verwendet werden deutlich zu bevorzugen [168]. Im Rahmen dieser Arbeit fand die 2010 von Marcano, Kosynkin, etc. entwickelte Methode zur Herstellung von Graphenoxid (GO) Verwendung. Bei dieser wird ein Gemisch aus Schwefel- und Phosphorsäure zusammen mit einem erhöhten Anteil an Kaliumpermanganat verwendet [169, 170]. Die Ausbeute sowie der Oxidationsgrad von GO liegen hierbei deutlich über dem was mit der Hummers Methode erreicht werden kann.



Abbildung 68: Graphitflocken (links) und wässrige Graphenoxiddispersion (rechts)

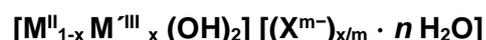
Die Eigenschaften sowie die Struktur des Graphenoxids (GO) hängen stark vom erzielten Oxidationsgrad ab [171]. Im Allgemeinen ist zu sagen, dass die für Graphit typische Schichtstruktur erhalten bleibt aber der Abstand der einzelnen Schichten mit 1,1 nm zueinander deutlich zunimmt [172, 173]. Wie auf Abbildung 67 zu sehen ist, kommen Hydroxy-, Epoxid- und Carboxygruppen vor, was die Bezeichnung als Graphenoxid (GO) als fachlich nicht ganz korrekt erscheinen lässt. Graphenoxid (GO) weist im stark oxidierten Zustand eine gelbliche Verfärbung auf durch welche der Fortschritt des Oxidationsprozesses auch optisch gut verfolgt werden kann. Abbildung 68 zeigt das hergestellte GO im Vergleich zum Ausgangsedukt Graphitflocken welche einen stark metallischen Glanz zeigen.

GO verfügt über stark wasserziehende Eigenschaften was zu einer deutlichen Vergrößerung des Abstandes zwischen den einzelnen Lagen führt und bereits bei geringer Konzentration einen starken Anstieg der Viskosität des Dispersionsmittels zur Folge hat. Dies ist auch durch den stark hydrophilen Charakter von GO bedingt welcher dazu führt, dass GO bei Kontakt mit Wasser in (im Idealfall einzelne) Lagen zerfällt. Eine vollständige Trocknung von Graphenoxid ist kaum möglich, da schon bei einer Temperatur von circa 60 Grad Celsius eine thermische Zersetzung des Materials eintritt.

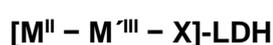
Eine mögliche, von der Arbeitsgruppe Ruoff (Northwestern Universität Everstone, USA) 2007 in Nature publizierte Anwendung ist die Herstellung von Graphenoxidpapier aus einer wässrigen Lösung von Graphenoxidmonolagen [174]. Dieses Papier weist ein Elastizitätsmodul von bis zu 42 Gigapascal auf was es zehnmal stabiler als Graphitfolien macht. Diese und andere Eigenschaften lassen einen Einsatz als z.B. Grundlage eines Kompositwerkstoffes vielversprechend erscheinen.

4.5.1.3 Layerd double hydroxides (LDH) und Interkalation durch Ionenaustausch

Bei Layerd double hydroxides oder auch Lamellaren Doppelhydroxiden handelt es sich um eine Mineralklasse deren Struktur von der des Brucit ($Mg(OH)_2$) abgeleitet werden kann. $M^{II}(OH)_6$ -Oktaeder, welche über die Kanten verknüpft sind, stellen die einzelnen Schichten dar. Kommt es zu einer Substitution eines Teils der zweiwertigen Metallkationen durch dreiwertige Metallkationen dann entsteht eine positive Überschussladung welche von Anionen X^{m-} , die zwischen den Hydroxidschichten zu finden sind, kompensiert werden. Das verbleibende Volumen wird in den allermeisten Fällen durch Wasser aufgefüllt [175]. Hinsichtlich der Verdeutlichung der Struktur hat sich folgende, allgemeine Notation durchgesetzt



die zum Zwecke einer besseren Übersichtlichkeit von Bessel, etc. auf die Form



abgekürzt wurde [176]. Hierbei wird sich auf die Kationen und das jeweilige Zwischenschichtanion beschränkt.

Hinsichtlich der Schichtstruktur erfolgt die Einteilung der LDHs in drei Gruppen welche mit Hydrotalcit [177] -/ oder auch Pyroaurit-Sjögrenit-Typ, Hydrocalumit [178] -Typ und Doppelschichtstrukturen mit zwei Arten von Schichtionen bezeichnet werden [179].

Abbildung 69 [180] stellt den Aufbau eines LDHs hinsichtlich seiner Haupt- und Zwischenschichten prinzipiell dar. Beim hier abgebildeten Hydrotalcit-Typ koordinieren die Metallkationen der Hauptschicht jeweils sechs Sauerstoffatome und sind somit oktaedrisch umgeben. Kommt es hinsichtlich des Unterschieds der Ionenradien der Kationen zu größeren Abweichungen, wie es

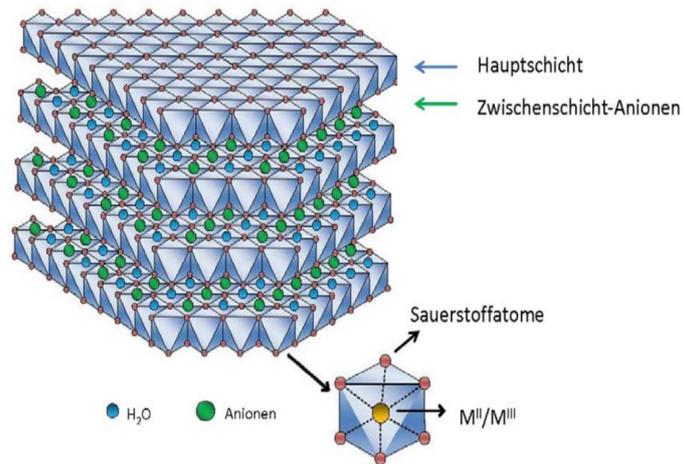


Abbildung 69: LDH vom Hydrotalcit-Typ [180]

z.B. bei Ca^{2+} und Al^{3+} der Fall ist [181], dann nehmen die M^{2+} und M^{3+} -Ionen geometrisch unterschiedliche Positionen ein. Die M^{2+} -Ionen geben hierbei ihre oktaedrische Koordination auf und öffnen ihre Koordinationssphäre zu einem Wassermolekül in der Zwischenschicht [175]. LDHs dieser Klasse werden mit Hydrocalumit-Typ bezeichnet.

Bei den eingelagerten zweiwertigen Kationen eines LDHs handelt es sich z.B. um Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , bei den dreiwertigen Kationen um z.B. Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Ni^{3+} und bei den eingelagerten Anionen um z.B. OH^- , NO_3^- , Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} . Die x-Werte in der Allgemeinen Notation der LDHs können hierbei prinzipiell zwischen 0,1 und 0,5 variieren [180]. Aus der daraus hervorgehenden Vielzahl unterschiedlicher Kombinationen wird ersichtlich, dass eine große Zahl unterschiedlicher LDHs auftreten können welche sich zum Teil

hinsichtlich ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften deutlich voneinander unterscheiden. Da sich die hier vorliegende Arbeit mit einem Calciumaluminatbasierten Bindemittelsystem befasst sind die hierbei auftretenden LDHs vom Hydrocalumit-Typ von besonderem Interesse (Abbildung 70 [182, 183]).

M^{2+}	M^{3+}	Zwischenschichtanion	chemische Zusammensetzung	d-Wert (nm)
Ca	Al	CO_3^{2-}	$[\text{Ca}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2] \cdot (\text{CO}_3)_{0,17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,75
Ca	Al	Cl^-	$[\text{Ca}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2] \cdot \text{Cl}_{0,33} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,77
Ca	Al	OH^-	$[\text{Ca}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2] \cdot (\text{OH})_{0,33} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,79
Ca	Al	NO_3^-	$[\text{Ca}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2] \cdot (\text{NO}_3)_{0,33} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,84
Ca	Al	SO_4^{2-}	$[\text{Ca}_{0,66}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2] \cdot (\text{SO}_4)_{0,17} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,89

Abbildung 70: Hydrocalumitartige LDHs [182, 183]

In der Literatur [176, 184, 185] werden unter LDHs im Allgemeinen natürlich vorkommende Minerale oder synthetische Hydroxide verstanden welche über einen schichtförmigen Aufbau mit zweierlei Kationen in der Hauptschicht und Anionen in der Zwischenschicht verfügen. Hinsichtlich der Fähigkeit dieser, auch als Interkalationsverbindungen bezeichneten Substanzen, einen Anionenaustausch in der Zwischenschicht durchzuführen werden sie in Anlehnung an die glimmerartigen Schichtsilicate „Cationic Clays“ auch als „Anionic Clays“ bezeichnet [175].

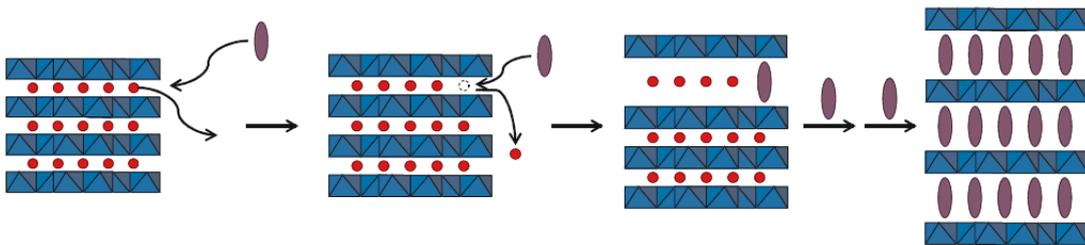


Abbildung 71: Schematische Darstellung des Anionenaustausches an einer LDH-Verbindung [179]

Auf Abbildung 71 [179] ist der Prozess des Anionenaustausches an einem LDH schematisch dargestellt. Die Anionen welche sich in den Zwischenschichten befinden (rote Punkte) werden hierbei Stück für Stück durch die „Gast-Anionen“ ersetzt. Wie zu erkennen ist kann dieser Prozess zu einer signifikanten Veränderung des Zwischen-schichtabstandes und weiterer Eigenschaften führen. Das bedeutet, dass durch diesen Prozess völlig neue LDHs entstehen. Ob und mit welcher Geschwindigkeit dieser Anionenaustausch vonstatten geht hängt unter anderem von der spezifischen Ladung der Anionen, der Temperatur, dem pH-Wert und dem Austauschmedium ab [186, 187].

Hinsichtlich der relativ einfachen Herstellbarkeit aus in großer Menge verfügbaren Edukten sind Interkalationsverbindungen vom Typ LDH in den letzten Jahrzehnten für verschiedenste Anwendungen interessant geworden. Hier ist im medizinischen Bereich das im Jahr 1977 eingeführte Arzneimittel Talcid [188], welches zum Binden überschüssiger Magensäure Verwendung findet zu nennen. Dieses basiert auf einem LDH des Hydrotalcit-Typs. Zum anderen ist eine Verwendung als „Controlled-Release-System“ vorstellbar, bei dem die in der Zwischenschicht eingelagerten Anionen durch eine Veränderung der Umgebungsbedingungen über einen definierten Zeitraum abgegeben und durch „Gastanionen“ ersetzt werden.

4.5.2 Konzept der Festigkeitssteigerung zementöser Systeme durch Anwesenheit von Graphenoxid (GO)

Im Rahmen dieses Konzeptes soll evaluiert werden inwieweit das Einbringen von Graphenoxid (GO) eine festigkeitssteigernde Wirkung auf calciumaluminathaltige Bindemittelsysteme hat. Im Wesentlichen soll hierbei der Einfluß auf die sich einstellenden Scherfestigkeiten betrachtet werden.

Graphenoxid (GO) wurde bereits erfolgreich in Portlandzement-basierten Systemen hinsichtlich einer signifikanten Steigerung der Druck- und Zugfestigkeit getestet [189-191]. Außerdem bestehen Hinweise darauf, dass GO die Morphologie von zementösen Bindemittelsystemen mit Blick auf die Festigkeiten positiv beeinflusst [192, 193]. Der festigkeitssteigernde Effekt könnte mit der außerordentlich hohen Zugfestigkeit von Graphen (125 GPa) in Zusammenhang stehen welcher 125-mal so hoch wie die von Stahl ist. Erste bisher hergestellte Produkte wie Graphenoxidpapier [174] weisen eine außerordentlich hohe Zerreißfestigkeit auf und könnten somit die Grundlage für Kompositmaterialien auch mit hydraulischen Bindemitteln darstellen.

Um den Einfluß von Graphenoxid im Zustand von Monolagen auf das System zu testen sollen GO-haltige LDH-Interkalatsverbindungen [194] verwendet werden welche zusätzlich eine kontrollierte Freisetzung von GO während eines bestimmten Zeitpunkts des Hydratationsprozesses erlauben (sogenanntes „Controlled Release Konzept“).

4.5.3 Charakterisierung des hergestellten Graphenoxids (GO)

4.5.3.1 Allgemeines

In diesem Abschnitt soll das nach der in Kapitel 4.5.1.2 beschriebenen Methode hergestellte Graphenoxid (GO) qualitativ hinsichtlich seines Oxidationszustandes und quantitativ in Bezug auf seinen Wassergehalt näher charakterisiert werden. Die Untersuchung auf den Grad der Oxidation (Umwandlung von Graphit in Graphenoxid) erfolgt hierbei mit Hilfe der Ramanmessung. Um den Wassergehalt der hergestellten GO-Mischungen zu ermitteln wird auf die Methode der Thermogravimetrie (TG) zurückgegriffen. Eine genaue Kenntnis des Wassergehalts des verwendeten GO ist notwendig, um bei dessen Verwendung im CAC-System den w/z-Wert reproduzierbar auf den gewünschten Wert einstellen zu können.

4.5.3.2 Ramanmessungen an Graphit und Graphenoxid (GO)

Abbildung 72 zeigt die Ramanspektren des nach der in Kapitel 4.5.1.2 beschriebenen Methode hergestellten Graphenoxids (GO) und dessen Edukt Graphit vor der oxidativen Behandlung im Bereich des Ramanshifts von 1000 – 2800 cm^{-1} . Die Anregung der Proben erfolgte mit Hilfe eines Lasers der Wellenlänge 780 nm (die weiteren Parameter während der Messung sind in Kapitel 3.2.12 angegeben). Es ist zu erkennen, dass Graphit drei relativ scharfe Banden bei einem Ramanshift von 1350, 1580 und 2650 cm^{-1} aufweist. Nach dessen oxidativen Behandlung (beschrieben in Kapitel 4.5.1.2) ist die Bande bei 2650 cm^{-1} vollständig verschwunden während die Signale bei 1350 und 1580 cm^{-1} einen deutlichen Intensitätszuwachs sowie eine Verbreiterung erfahren haben. Die Bande mit einem Ramanshift von 1580 cm^{-1} wird hierbei als G-Bande bezeichnet welche durch sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome verursacht wird, die ein Netzwerk aromatischer Ringe in einer Ebene bilden. Der unter der Bezeichnung D-Bande bekannte Peak, welcher bei einem Ramanshift von 1350 cm^{-1} liegt, hat seine Ursache in randständigen Kohlenstoffatomen der Graphenebene wohingegen die 2-D Bande bei einem Ramanshift von 2650 cm^{-1} Auskunft über die Anzahl der übereinanderliegenden Graphenebenen gibt [195]. Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Intensität der G-Bande Informationen über die Ausdehnung der Graphenschichten liefert während die Ausprägung der D-Bande Auskunft über Defekte im Kohlenstoffgitter z.B. sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff gibt [196]. Erste umfangreiche Arbeiten hierzu wurden von Tunistra und König durchgeführt [197]. Weitergehende Informationen zu Ramanuntersuchungen an graphitischem Material können der einschlägigen Literatur [198, 199] entnommen werden. Auf Abbildung 72 ist zu erkennen, dass das Ramanspektum von Graphit welches mit der in Kapitel 4.5.1.2 beschriebenen Oxidationsmethode behandelt wurde signifikante Änderungen zu den ursprünglichen, unbehandelten Graphitflocken aufweist. Im Wesentlichen ist hier der signifikante Anstieg der Intensität der D-Bande zu nennen, welcher auf das Vorhandensein größerer Mengen an sp^3 -hybridisierten Kohlenstoff hinweist und daher einen hohen Funktionalisierungsgrad nahelegt ($I_D/I_G = 1,02$). Das Verschwinden der 2-D Bande deutet weiter indirekt auf einen hohen Anteil an Defekten im Kohlenstoffgerüst hin und ist ein Indikator für das Vorliegen von funktionalisierten, im Vergleich zum Edukt (Graphit) stark größenreduzierten Kohlenstoffebenen.

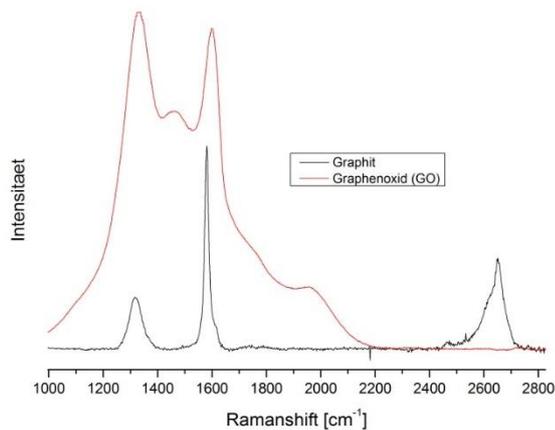


Abbildung 72: Vergleich des Ramanspektrums von Graphit mit dem nach der in Kapitel 4.5.1.2 beschriebenen Methode hergestellten Graphenoxids (GO); Verwendeter Laser: 780 nm

Diese starken Veränderungen im Ramanspektrum von, nach der in Kapitel 4.5.1.2 beschriebenen Methode behandelten Graphit bestätigen zusammen mit den literaturbekannten Spektren aus [196] die Entstehung von Graphenoxid (GO).

4.5.3.3 Bestimmung des Feststoffanteils von in Wasser oder Ethanol dispergiertem Graphenoxid (GO)

Das nach der in Kapitel 4.5.1.2 beschriebenen Methode hergestellte Graphenoxid (GO) wird mit Hilfe von Ethanol und Wasser so lange gereinigt, bis alle Reste des Oxidationsmittels, welches den Hydratationsprozess des CAC-Systems stören könnte, entfernt sind. Anschließend ist es notwendig mit Hilfe der Thermogravimetrie (TG) den tatsächlichen Gehalt an Graphenoxid (GO) in der vorliegenden Dispersion zu ermitteln. Dies ist vor allem für die nachfolgenden Tests welche

den Einfluß von Graphenoxid (GO) auf die Scherfestigkeiten von CAC-Systemen evaluieren sollen von Bedeutung da der exakten Einstellung des w/z-Wertes hinsichtlich reproduzierbarer Messergebnisse eine große Bedeutung zukommt. Abbildung 73 zeigt den Verlauf der TG-Messungen an Graphenoxid (GO) welches in Wasser (schwarze Linie) und Ethanol (rote Linie) dispergiert wurde. Die analysierten Dispersionen wurden vor Beginn der Untersuchungen bei circa 24 °C in einem verschlossenen Gefäß gelagert um ein Entweichen des Dispersionsmittels (Wasser oder Ethanol) zu verhindern. Betrachtet man die auf Abbildung 73 gezeigten Verläufe des Massenverlustes dann ist zu erkennen, dass das ethanolhaltige System einen sehr steilen Abfall aufweist welcher bei circa 150 °C abgeschlossen ist während das System mit Wasser als Dispersionsmittel erst bei circa 300 °C einen einigermaßen konstanten Wert erreicht. Der Gehalt von GO, welches in Ethanol dispergiert wurde, kann somit als 1 % von der Gesamtmasse (150 °C) der Dispersion bestimmt werden während der Anteil bei der Verwendung von Wasser als Dispersionsmittel 20 % bei einer Temperatur von 300 °C beträgt. Der Grund für diesen höheren Anteil an GO bei Verwendung von Wasser als Dispersionsmittel ist darin zu suchen, dass der durch die stark sauerstoffhaltigen Gruppen polare Charakter von GO dessen Dispergierung in Monolagen deutlich erschwert (Tendenz zur Bildung größerer Agglomerate) während der unpolare Charakter des Dispersionsmittels Ethanol die Vereinzelung begünstigt. Aufgrund des höheren Siedepunktes von Wasser (im Vergleich zu Ethanol) erreicht der Verlauf der TG-Messung erst bei einer deutlich höheren Temperatur einen konstanten Wert. Außerdem ist bei einer Verwendung von Wasser dessen Anbindung an GO durch den

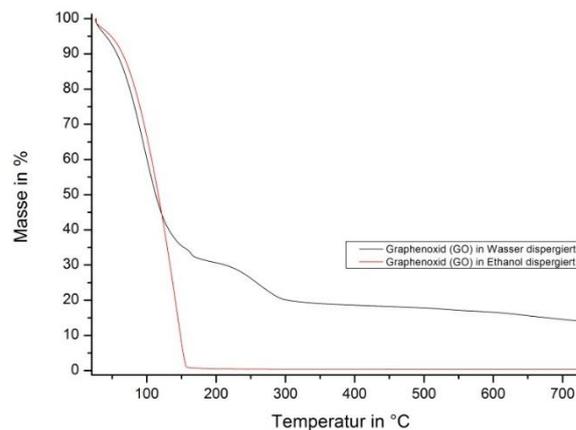


Abbildung 73: TG-Messung von der, nach „Improved Hummer method“ (Kapitel 4.5.1.2) hergestellte GO-Dispersion (schwarz: GO in Wasser dispergiert; rot: GO in Ethanol dispergiert)

polaren Charakter des Dispersionsmittels deutlich höher, was dazu führt, dass das Wasser aus den Zwischenschichten (Raum zwischen den GO-Lagen) erst bei einer Temperatur welche deutlich über dem Siedepunkt liegt entweichen kann. Abbildung 74 veranschaulicht den Temperatureinfluss auf den Feststoffgehalt von in Wasser dispergiertem Graphenoxid (GO). Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Vortrocknung der GO-Dispersion für 1 Tag bei 80 °C den Feststoffgehalt (GO) durch das Verdunsten von Wasser deutlich ansteigen lässt. Aus der TG-Messung ist zu erkennen, dass er bei einer Temperatur von 300 °C mit circa 60 % das Vierfache der Dispersion beträgt welche keiner Trocknung unterzogen wurde. Außerdem ist zu erkennen, dass es bis zu einer Temperatur von 350 °C zu einem weiteren Massenverlust kommt, welcher aller Wahrscheinlichkeit nach auf den vermehrten Einschluss von Wasser zwischen den GO Schichten zurückzuführen ist.

Die sich einstellende Viskosität von GO-Dispersionen ist in hohem Maße von der Vereinzelnung des Graphenoxids (GO) in Monolagen abhängig. Es zeigt sich, dass hier Systeme mit einem hohen Vereinzelnungsgrad von GO bereits bei GO Gehalten im unteren Prozentbereich eine sehr hohe Viskosität aufweisen (Dispersionsmittel Wasser). Wird als Dispersionsmedium Ethanol verwendet so stellt sich bei einem GO-Anteil von circa 1 % eine Mischung ein welches eine „torfähnlliche“ Viskosität aufweist.

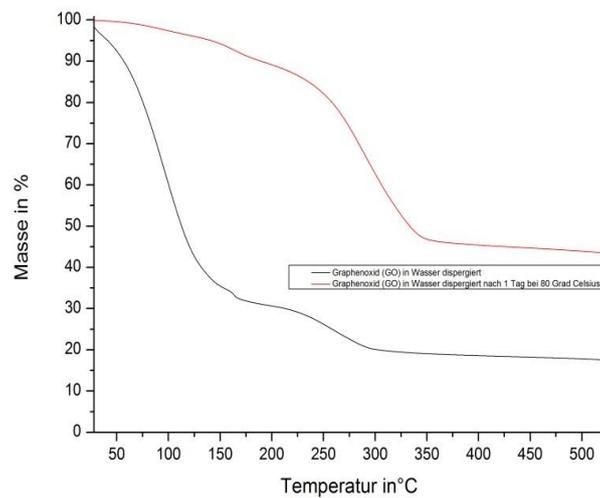


Abbildung 74: Temperatureinfluß auf den Feststoffgehalt von, in Wasser dispergiertem Graphenoxid (schwarz: GO-Dispersion unmittelbar nach der Herstellung; rot: GO-Dispersion nach der Lagerung für 1 Tag bei 80 °C)

4.5.4 Scherfestigkeiten von GO-haltigen CAC Systemen

4.5.4.1 Allgemeines

In diesem Abschnitt soll der Einfluß von unterschiedlichen Gehalten an Graphenoxid (GO) auf die sich einstellenden Scherfestigkeiten von CAC Systemen untersucht werden. Soweit nicht anders erwähnt werden die CAC Systeme bei einem w/z-Wert von 0,3 mit dem Anmachwasser „Anm.1“ angesetzt und nach einer Aushärtezeit von 1 Tag auf ihrer Scherfestigkeit (→ Kapitel 3.2.4.4) getestet. Um einen möglichen Einfluß von Graphenoxid (GO) auf die Morphologie des erhärteten Zementsteins genauer evaluieren zu können werden an ausgewählten, GO-haltigen CAC-Systemen ESEM-Untersuchungen (Kapitel 3.2.9) durchgeführt.

4.5.4.2 Einfluß von unterschiedlichem GO Gehalt auf die Scherfestigkeit von CAC Systemen

Abbildung 75 zeigt den Einfluß von 0,01 – 0,08 % Graphenoxid (Anteil in m-% von Zement) auf die Scherfestigkeiten von CAC Systemen. Damit die sich einstellenden Scherfestigkeiten der Systeme, welche einen unterschiedlichen Anteil an GO enthalten, untereinander vergleichbar sind ist es notwendig mit einem konstanten w/z-Wert z.B. 0,3 zu arbeiten. Um dies zu erreichen wurde das verwendete Anmachwasser „Anm.1“ um die Menge reduziert welche durch die beigemischte GO-Dispersion zusätzlich ins System eingetragen wird. Das durch die GO-Dispersion

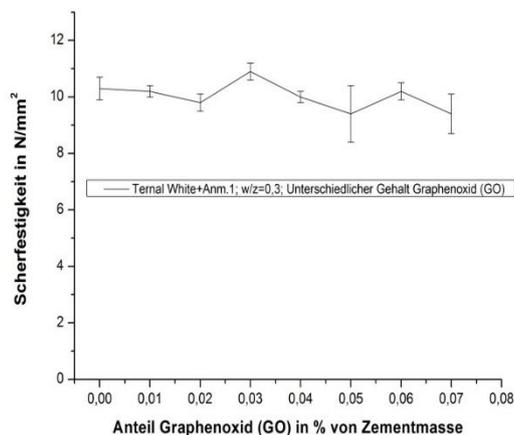


Abbildung 75: Einfluß von unterschiedlichem Gehalt an GO (Anteil in m-% von Zement) auf die Scherfestigkeiten von CAC Systemen (w/z = 0,3; Anmachwasser: „Anm.1“; 1 Tag Werte)

zusätzlich eingetragene Wasser macht es zusätzlich notwendig geringfügige Mengen an Lithiumsulfat zuzugeben um den Gehalt an Lithiumionen auch bei unterschiedlichem GO Anteil konstant zu halten. Um einen möglichst hohen Vereinzelungsgrad des GO in Monolagen zu erreichen wird das nach der Herstellung GO-haltige Anmachwasser „Anm.1“ wenige Minuten im Ultraschallbad homogenisiert. Auf Abbildung 75 ist zu erkennen, dass ein Anteil von 0,01 – 0,08 % GO (Anteil in m-% von Zement) keinen positiven Einfluß auf die sich einstellenden Scherfestigkeiten der CAC Systeme nach einer Aushärtezeit von 1 Tag hat. Um zu untersuchen inwieweit ein höherer Anteil an GO (Anteil in m-% von Zement) den Hydratationsprozess und damit die sich einstellende Scherfestigkeit beeinflusst erfolgte die Präparation von CAC Systemen welche 0,5 – 3 % Graphenoxid (GO) enthalten. Bei diesen erhöhten Konzentrationen an GO ist es aufgrund des sauren Charakters von, in Wasser dispergiertem Graphenoxid notwendig eine Anpassung des pH-Wertes durch den Einsatz von Lithiumhydroxid ins leicht

alkalische vorzunehmen. Hinsichtlich des Einflusses auf den Hydratationsprozess und damit auf die sich einstellenden Festigkeiten zeigte sich, dass GO ab einem Anteil von 0,5 % (Anteil in m-% von Zement) den Erstarrungszeitpunkt stark verzögert und ab einer Konzentration von circa 1 % vollständig blockiert. Es ist zu vermuten, dass der Grund hierfür der saure Charakter von GO ist, bei welchem es sich um eine inhärente Eigenschaft handelt, die den Hydratationsprozess von CAC hinsichtlich der Keimbildung, etc. negativ beeinflusst.

Da die Viskositätseigenschaften von Graphenoxid (GO) welches in Ethanol dispergiert wurde deutlich von einer Dispergierung der gleichen Menge in Wasser abweichen steht zu vermuten, dass hier ein anderer

Grad der Vereinzelung des GO in Monolagen erreicht wurde. Um zu überprüfen inwieweit dies den Hydratationsprozess (Morphologie, Keimbildung, etc.) beeinflusst werden unterschiedliche Mengen an, in Ethanol dispergiertem GO (Anteil in m-% von Zement), dem CAC-System zugemischt. Abbildung 76 zeigt den Einfluß von 0 – 0,25 % GO (Anteil in m-% von Zement) auf die Scherfestigkeiten von CAC Systemen nach 1 Tag. Da Alkohole die Tendenz haben den Hydratationsprozess von Zement negativ zu beeinflussen ist es notwendig ein System welches kein GO aber die jeweils entsprechende Menge Alkohol enthält als Referenz zu testen. Es ist zu erkennen, dass mit dem Zumischen des in Ethanol dispergierten GO ein Festigkeitseinbruch einhergeht welcher mit zunehmender Menge an GO immer stärker zunimmt. Vergleicht man die erreichten Werte mit dem GO-freien aber Ethanolhaltigen CAC Referenzsystem so zeigt sich auch hier ein Einbruch der Scherfestigkeiten welcher im gleichen Bereich liegt. Daraus kann geschlußfolgert werden, dass das Nachlassen der Scherfestigkeiten auf das Vorhandensein von Ethanol im System zurückzuführen ist und Graphenoxid (GO) die Festigkeiten nicht signifikant beeinflusst.

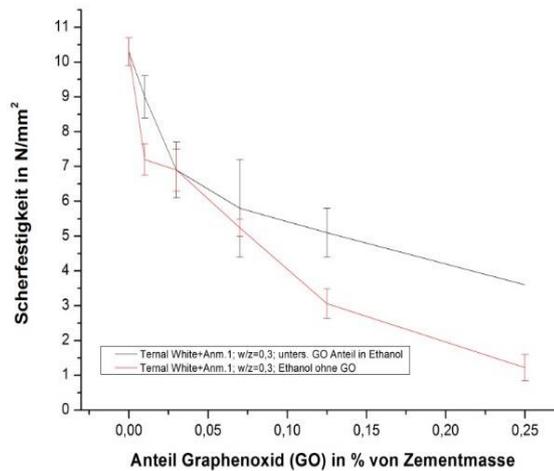


Abbildung 76: Einfluß von unterschiedlichem Gehalt an, in Ethanol dispergiertem GO (Anteil in m-% von Zement) auf die Scherfestigkeiten des CAC Systems (schwarz: unters. GO Anteil in Ethanol, rot: Ethanol ohne GO) ; w/z = 0,3; Anmachwasser: „Anm.1“; 1 Tag Werte

4.5.4.3 ESEM Untersuchungen an ausgewählten, GO-haltigen CAC Systemen / Schlußfolgerungen

Da ein Ziel der Zumischung von Graphenoxid (GO) ins CAC-System eine Modifikation der Morphologie des erhärteten Zementsteins mit der Absicht einer Erhöhung der Scherfestigkeiten ist, erfolgt in diesem Abschnitt eine nähere Untersuchung dieser Systeme mit Hilfe von ESEM-Messungen (Kapitel 3.2.9). Abbildung 77 zeigt eine ESEM-Aufnahme des, nach der in Kapitel 4.5.1.2 beschriebenen Methode, hergestellten Graphenoxids (GO). Vergleicht man die abgebildete Struktur mit aus der Literatur [174] bekannten, dann zeigt sich eine frappierende Ähnlichkeit welche die Entstehung von Graphenoxid (GO) aus dem Edukt Graphit auch optisch bestätigt. Abbildung 78 zeigt die Morphologie eines unter Anwesenheit von GO (0,05 % von Masse Zement) ausgehärteten CAC-Systems. Am rechten oberen Rand der Abbildung ist eine größere Agglomeration des beigesezten GO zu erkennen welche vom ausgehärteten Zementstein umschlossen wird. Es ist zu beachten, dass es sich bei dem hier zu sehenden GO nicht um Monolagen (haben Größen im Nanometerbereich), sondern um eine Agglomeration dieser handelt. Daraus kann geschlußfolgert werden, dass die Vereinzelung des GO im CAC System durch die verwendeten Homogenisierungsmethoden noch nicht vollständig ist. Auf ESEM Bildern höherer Auflösung ist hinsichtlich der Morphologie kein wesentlicher Unterschied im Vergleich zu GO-freien CAC Systemen zu erkennen. Abbildung 79 zeigt ein CAC System welches 2 % GO (im Bezug auf Masse Zement) enthält.

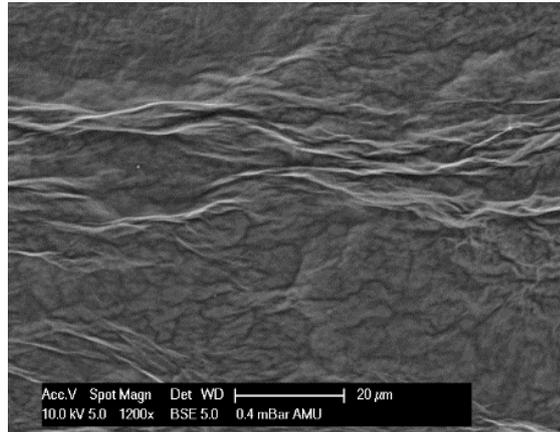


Abbildung 77: ESEM Aufnahme des nach der in Kapitel 4.5.1.2 beschriebenen Methode hergestellten Graphenoxids (GO)

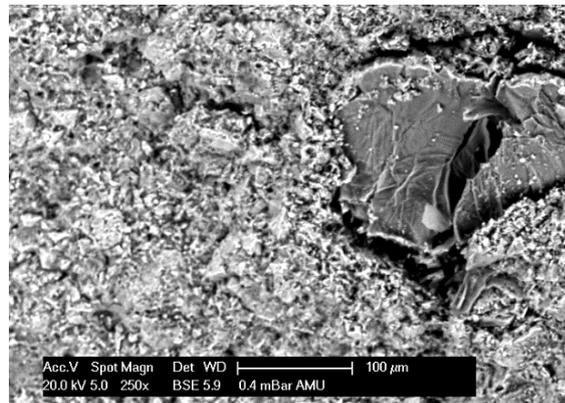


Abbildung 78: ESEM Aufnahme eines erhärteten, GO-haltigen CAC-Systems (GO in Wasser dispergiert)

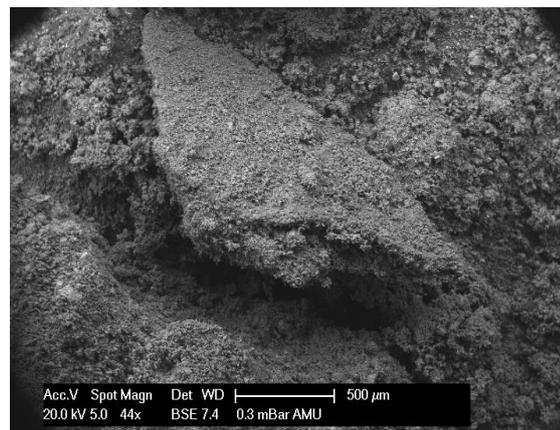


Abbildung 79: ESEM Aufnahme eines CAC Systems mit 2 % GO (in Wasser dispergiert)

Es ist zu erkennen, dass die Oberfläche eine sehr „bröselige“ Gestalt aufweist und kein durchgängiges, festes Zementsteingefüge zu erkennen ist. Dies korreliert mit der gemachten Beobachtung einer fehlenden Aushärtung bei diesem Gehalt an GO.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Graphenoxid (GO) welches in der beschriebenen Form ins CAC System eingebracht wurde zu keiner Steigerung der Scherfestigkeit führt. Da der Grund hierfür möglicherweise eine nicht hinreichende Vereinzelnung von GO im CAC System ist soll im nachfolgenden Abschnitt eine auf den Arbeiten von Plank, Zou, Zhao, Dekany [194] basierende Methode evaluiert werden, welche diese Vereinzelnung ermöglichen sollte.

4.5.5 Controlled Release von GO aus Layered Double Hydroxides (LDH)

4.5.5.1 Allgemeines und Herstellungsprozess von CaAl-GO-LDH

Das Grundkonzept eines erhöhten Vereinzelnungsgrades des Graphenoxids (GO) im CAC System beruht auf der kontrollierten, langsamen Freisetzung von GO welches zuvor in ein CAC-LDH eingelagert wurde. Dieses, das negativ geladene GO enthaltende CAC-LDH kann somit als eine Art „reaktiver Füllstoff“ oder „Controlled Release Agent“ bezeichnet werden. In diesem Abschnitt soll in einem ersten Schritt zuerst die Herstellung des $\text{Ca}_2\text{Al-GO-LDH}$ beschrieben und dessen Fähigkeit zu einem Ionenaustausch analytisch überprüft werden. Die Herstellung des $\text{Ca}_2\text{Al-GO-LDH}$ wird nach der von Plank, Zou, Zhao, Dekany in [194] beschriebenen Methode durchgeführt. Anschließend erfolgen eine Zugabe dieses „Controlled Release Agent“ zum CAC System und eine Ermittlung der sich einstellenden Scherfestigkeiten.

Abbildung 80 zeigt die Diffraktogramme von, bei einem w/z-Wert von 20, in Gegenwart von Wasser und in Gegenwart einer 0,05 %-igen GO-Lösung hydratisiertem C_3A im Vergleich zum nicht hydratisierten Edukt (C_3A). Es ist zu erkennen, dass nach einer Hydratationszeit von 1 Tag bei 25 °C die Reflexe welche C_3A charakterisieren vollständig verschwunden und dafür neue entstanden sind, welche sich unterschiedlichen CAC Hydratphasen zuordnen lassen.

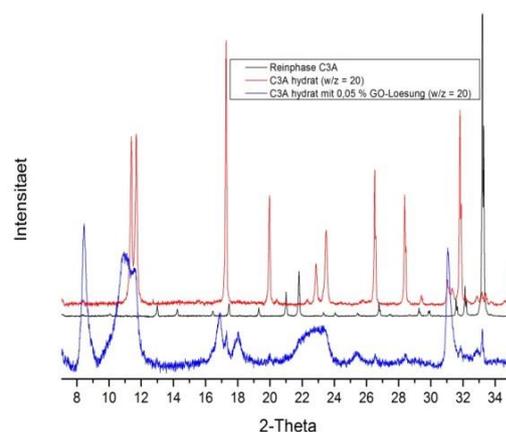


Abbildung 80: Diffraktogramme von, bei einem w/z-Wert von 20, in Wasser und in Gegenwart einer 0,05 %-igen, wässrigen GO-Lösung hydratisiertem C_3A im Vergleich zum Ausgangsedukt C_3A (schwarz: Reinform C_3A ; rot: C_3A bei Wasser hydratisiert; blau: C_3A in Gegenwart von 0,05 %-iger GO-Lösung hydratisiert); Hydratationszeit 1 Tag

Diese sind im Fall einer Hydratation in Wasser im Wesentlichen C_3AH_x und C_3AH_6 und werden im Folgenden mit $Ca_2Al-OH-LDH$ bezeichnet. Findet der Hydratationsprozess in Gegenwart einer 0,05 %-igen, wässrigen Graphenoxiddispersion statt so kommt es zur Bildung eines $Ca_2Al-GO-LDH$ für welches nach [194] der Reflex bei einem 2-Theta Wert von $8,3^\circ$ charakteristisch ist. Die starke Ausprägung dieses Reflexes auf Abbildung 80, (blaues Diffraktogramm) bestätigt das nahezu ausschließliche Vorhandensein dieser GO-haltigen Hydratphase.

Das nach der hier beschriebenen Methode hergestellte $Ca_2Al-GO-LDH$ und $Ca_2Al-OH-LDH$ wird abfiltriert und bei circa $25^\circ C$ getrocknet. Hinsichtlich der Farbe ist zu sagen, dass das $Ca_2Al-OH-LDH$ nach der Trocknung weiß ist während $Ca_2Al-GO-LDH$ eine eher bräunliche Färbung aufweist.

4.5.5.2 Anionenaustausch von Graphenoxid durch Sulfationen

Damit das im $Ca_2Al-GO-LDH$ enthaltene Graphenoxid seine Wirkung auf das hydratisierende CAC System entfalten kann ist es notwendig, dass das GO gleichmäßig und idealerweise in Monolagen verteilt im CAC-System vorliegt. Hierzu ist es erforderlich, dass das GO welches in die Zwischenschichten des CAC LDHs $Ca_2Al-GO-LDH$ eingelagert ist nach dem Ansetzen des zementösen Systems und dem damit verbundenen Beginn des Hydratationsvorganges aus diesen Zwischenschichten herausgelöst wird und somit in der Zementpaste vorliegt. Der theoretische Hintergrund für diesen, unter dem Namen Interkalation durch Ionenaustausch bekannten Prozess ist in Kapitel 4.5.1.3 näher beschrieben. Um zu überprüfen ob das hergestellte $Ca_2Al-GO-LDH$ einen Ionenaustauschprozess durchlaufen kann welcher zur Freisetzung von LDH führt wird der von Plank, Zou, Zhao, Dekany in [194] beschriebene Ionenaustausch von GO in $Ca_2Al-GO-LDH$ durch Sulfat-Anionen nachgestellt. Abbildung 81 zeigt die Diffraktogramme von $Ca_2Al-GO-LDH$ vor und nach einem Ionenaustausch mit Sulfat-Anionen. Vergleicht man die beiden Diffraktogramme fällt auf, dass nach einem Ionenaustausch mit Sulfat Anionen der für GO-haltige CAC-LDHs charakteristische Reflex bei $8,3^\circ$ vollständig verschwunden und ein neuer, sehr scharfer bei $29,4^\circ$ entstanden ist. Das vollständige Nachlassen des für GO-haltige CAC-LDHs charakteristischen Reflexes bestätigt die Freisetzung von GO ins Umgebungsmedium und daraus folgend die Einlagerung eines anderen Anions (Sulfat-Anion) in die Zwischenschichten. Es wäre zu erwarten, dass sich durch diesen Interkalationsprozess aus dem GO-LDH ein SO_4-LDH bildet welches auch als Kuzelit

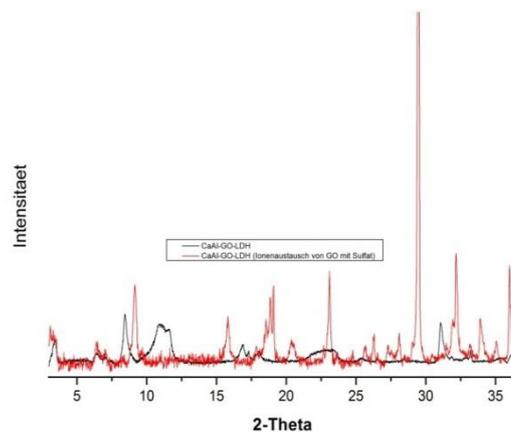


Abbildung 81: Vergleich der Diffraktogramme von $Ca_2Al-GO-LDH$ vor und nach einem Ionenaustausch mit Sulfat-Anionen (schwarz: $Ca_2Al-GO-LDH$ vor Ionenaustausch; rot: $CaAl-GO-LDH$ nach wenigen Stunden in sulfathaltiger Lösung)

tationsvorganges aus diesen Zwischenschichten herausgelöst wird und somit in der Zementpaste vorliegt. Der theoretische Hintergrund für diesen, unter dem Namen Interkalation durch Ionenaustausch bekannten Prozess ist in Kapitel 4.5.1.3 näher beschrieben. Um zu überprüfen ob das hergestellte $Ca_2Al-GO-LDH$ einen Ionenaustauschprozess durchlaufen kann welcher zur Freisetzung von LDH führt wird der von Plank, Zou, Zhao, Dekany in [194] beschriebene Ionenaustausch von GO in $Ca_2Al-GO-LDH$ durch Sulfat-Anionen nachgestellt. Abbildung 81 zeigt die Diffraktogramme von $Ca_2Al-GO-LDH$ vor und nach einem Ionenaustausch mit Sulfat-Anionen. Vergleicht man die beiden Diffraktogramme fällt auf, dass nach einem Ionenaustausch mit Sulfat Anionen der für GO-haltige CAC-LDHs charakteristische Reflex bei $8,3^\circ$ vollständig verschwunden und ein neuer, sehr scharfer bei $29,4^\circ$ entstanden ist. Das vollständige Nachlassen des für GO-haltige CAC-LDHs charakteristischen Reflexes bestätigt die Freisetzung von GO ins Umgebungsmedium und daraus folgend die Einlagerung eines anderen Anions (Sulfat-Anion) in die Zwischenschichten. Es wäre zu erwarten, dass sich durch diesen Interkalationsprozess aus dem GO-LDH ein SO_4-LDH bildet welches auch als Kuzelit

oder Monosulfoaluminat bezeichnet wird. Da der intensivste Reflex von Kuzelit bei circa $8,9^\circ$ liegt ist zu vermuten, dass das GO-Polyanion hochkant in das LDH interkaliert war (neu interkalierte Anion größer als vorhergehendes \rightarrow 2-Theta Wert nimmt ab und umgekehrt). Bei den PXRD Untersuchungen nach dem Interkalationsvorgang zeigt sich allerdings, dass Ettringit entstanden ist, bei welchem es sich nicht um ein LDH handelt. Wie in [194] erstmalig beschrieben ist zu vermuten, dass sich während des Interkalationsprozesses von Sulfationen in das GO-LDH in einem ersten Schritt zuerst Monosulfoaluminat bildet welches sich in der sulfathaltigen Lösung sehr schnell weiter in Ettringit umwandelt.

Durch das hier durchgeführte Anionenaustauschexperiment an $\text{Ca}_2\text{Al-Go-LDH}$ in sulfathaltiger Lösung, welches in [194] detaillierter beschrieben ist kann nachgewiesen werden, dass Graphenoxid (GO) unter den während des Hydratationsvorganges von CAC vorherrschenden Bedingungen freigesetzt wird.

4.5.5.3 Scherfestigkeiten von CAC Systemen mit unterschiedlichem Anteil an GO-LDH

Ein möglicher Grund für die nicht positiv beeinflusste Morphologie des CAC Systems und damit auch der Scherfestigkeiten durch die in Kapitel 4.5.4 beschriebenen Untersuchungen mit Graphenoxid (GO) könnte ein zu geringer Grad an Vereinzelung im hydratisierenden CAC System sein. Eine Möglichkeit den Vereinzelungsgrad deutlich zu steigern könnte in dessen kontrollierter Freisetzung aus einem GO-LDH liegen. In den vorhergehenden zwei Kapiteln 4.5.5.1 und 4.5.5.3 wurde der Herstellungsprozess eines solchen $\text{Ca}_2\text{Al-Go-LDH}$ und die Freisetzung von GO aus diesem welche erstmals von Plank, Zou, Zhao, Dekany [194] durchgeführt wurden genauer beschrieben.

Nach der Herstellung und Trocknung des $\text{Ca}_2\text{Al-Go-LDH}$ wird dieses in unterschiedlichen Konzentrationen dem CAC System zugegeben, mit dem Anmachwasser „Anm.1“ vermischt und nach einer Aushärtedauer von 1 Tag auf die sich einstellenden Scherfestigkeiten getestet. Um zu evaluieren ob für eine möglicherweise gesteigerte Scherfestigkeit die Freisetzung von GO oder nur der Füllereffekt ($\text{Ca}_2\text{Al-Go-LDH}$ wirkt als Füllstoff) verantwortlich ist wird als Referenzsystem $\text{Ca}_2\text{Al-OH-LDH}$ anstatt von $\text{Ca}_2\text{Al-Go-LDH}$ zugemischt. Vergleicht man die sich einstellenden Scherfestigkeitswerte welche in Tabelle 17 angegeben sind so fällt auf, dass eine Zumischung von 3 % (bezogen auf die Zementmasse) $\text{Ca}_2\text{Al-Go-LDH}$ zum CAC System im Vergleich zum Referenzsystem (Zumischung von 3 % $\text{Ca}_2\text{Al-OH-LDH}$) nach einer Aushärtezeit von 1 Tag bei einem w/z-Wert von 0,3 zu keiner Steigerung der Scherfestigkeiten führt. Bei einer Steigerung der zugemischten Additive von 3 auf 20 % zeigt sich ein leichtes Ansteigen der Scherfestigkeiten bei Verwendung von $\text{Ca}_2\text{Al-Go-LDH}$ im Vergleich zum Referenzsystem ($5,6 \pm 0,6 \text{ N/mm}^2 \rightarrow 8,0 \pm 0,4 \text{ N/mm}^2$). Hierbei ist zu beachten, dass hinsichtlich einer Homogenisierung des Systems der w/z-Wert von 0,3 auf 0,5 angehoben werden musste.

System	Scherfestigkeit nach 24 hrs in [N/mm ²]
TW + Anm.1 + 3 % von Zement ist Ca ₂ Al-GO-LDH	9,5 +/- 0,4
TW + Anm.1 + 3 % von Zement ist Ca ₂ Al-OH-LDH	9,6 +/- 0,1
Wichtig: Wasser/Zement-Wert muss auf 0,5 erhöht werden damit Homogenisierung bei 20 % „LDH-Zuschlag“ möglich	
TW + Anm.1 + 20 % von Zement ist Ca ₂ Al-GO-LDH	8,0 +/- 0,4
TW + Anm.1 + 20 % von Zement ist Ca ₂ Al-OH-LDH	5,6 +/- 0,6

Tabelle 17: Scherfestigkeiten von CAC-Systemen welche in Gegenwart eines unterschiedlichen Gehalts an Ca₂Al-GO-LDH oder Ca₂Al-OH-LDH bei einem w/z-Wert von 0,3 oder 0,5 für 1 Tag hydratisiert wurden

4.5.5.4 Schlußfolgerung

Die Produktion sowie die Freisetzung von Graphenoxid (GO) aus Ca₂Al-GO-LDH in das CAC-System sind über den, in den Kapiteln 4.5.5.1 und 4.5.5.2, beschriebenen Weg problemlos möglich. Es zeigt sich allerdings, dass die Menge an Graphenoxid (GO), welche bei Verwendung von 3 % (bezogen auf Zementmasse) Ca₂Al-GO-LDH in das CAC System freigesetzt wird, keinen signifikanten Effekt auf die sich nach 1 Tag einstellende Scherfestigkeit hat. Bei einer Steigerung des Ca₂Al-GO-LDH Anteils auf 20 % ist ein leichter Anstieg der Scherfestigkeiten im Vergleich zum Referenzsystem bei welchem Ca₂Al-OH-LDH verwendet wird zu erkennen. Der Grund hierfür könnte neben der Freisetzung von Graphenoxid (GO), welches in Monolagen verteilt ist, auch die vermehrte Entstehung von Ettringite sein welche durch den Anionenaustausch von GO durch Sulfationen zustande kommt.

Es ist allerdings anzumerken, dass die Steigerung der Scherfestigkeiten erst bei Verwendung einer sehr großen Menge an Ca₂Al-GO-LDH auftritt (20 % von Zementmasse) und als geringfügig zu bezeichnen ist. Weiter sind die absolut erreichbaren Scherfestigkeiten durch die Notwendigkeit den w/z-Wert bei dieser erhöhten Menge an Ca₂Al-GO-LDH, im Hinblick auf die Homogenisierung, signifikant zu steigern, im Vergleich zu den bisher zur Verfügung stehenden CAC-Systemen abgesunken.

4.5.6 Abschließende Beurteilung des Konzeptes

Der aus der Literatur [200-202] bekannte, positive Effekt auf die sich einstellenden inneren Festigkeiten von Portlandzementssystemen durch die Verwendung geringster Mengen an Graphenoxid (GO) kann nicht auf Calciumaluminatzement-haltige Systeme übertragen werden. Die Anwesenheit von Graphenoxid (GO) während des Hydratationsprozesses von CAC führt zu keiner sichtbaren Veränderung der Zementmorphologie (ESEM) und der Scherfestigkeiten. Weiter ist zu sagen, dass auch die während des Hydratationsprozesses kontrollierte Freisetzung von GO aus $\text{Ca}_2\text{Al-GO-LDH}$ zu keiner signifikanten Steigerung der Scherfestigkeiten von CAC-Systemen führt. Daraus schließen wir, dass die Verwendung von Graphenoxid (GO) unabhängig von Konzentration und Einbringungsform (Zumischen als wässrige oder ethanolhaltige GO-Dispersion, Controlled Release durch $\text{Ca}_2\text{Al-GO-LDH}$) zur Steigerung der Scherfestigkeiten von CAC-Systemen ungeeignet ist.

4.6 Carbonfasern (CF) – Reinforcement durch Verbrückung der CAC-Hydrate und Aufnahme von Zugkräften

4.6.1 Theoretische Grundlagen zu Carbonfasern (CF)

4.6.1.1 Einleitung

Die erste bekannte Herstellung von Carbonfasern erfolgte 1880 durch das vom Erfinder Thomas Alva Edison patentierte Verfahren durch Pyrolyse von pflanzlichen Stoffen Kohlestofffasern für Glühlampen herzustellen [203]. Nach aktueller Definition werden Fasern als Carbonfasern bezeichnet wenn sie aus mindestens 92 Gewichtsprozent Kohlenstoff bestehen und aus einem polymeren Precursor hergestellt wurden [204].

Ab den 50er Jahren wurden Carbonfasern für die Produktion von Bauteilen in der Luftfahrtindustrie eingesetzt. Grund hierfür ist die Notwendigkeit über sehr feste und gleichzeitig leichte Konstruktionsmaterialien zu verfügen. Durch die Weiterentwicklung der Herstellungsmethoden von Carbonfasern bei welcher das, 1955 im englischen Royal Aircraft Establishment entwickelte Verfahren zum Herstellen gerichteter Faserstrukturen besondere Bedeutung einnimmt [205], wurden Carbonfasern im Bereich der Materialwissenschaften immer bedeutender und ab den 90er Jahren für die Herstellung einer breiten Palette an Produkten verwendet. Hierzu zählen zum Beispiel Teile der Automobilindustrie, Golfschläger, Fahrradrahmen, Surfbretter, etc. In den Folgenden zwei Abschnitten soll der Herstellungsprozess sowie die Eigenschaften welche Carbonfasern für technische Anwendungen so interessant machen dargestellt werden.

4.6.1.2 Herstellungsprozess von Carbonfasern

Der Herstellungsprozess von Carbonfasern lässt sich in die Schritte Auswahl eines geeigneten Precursors, Spinnen der Precursorfasern, Stabilisierung und thermische Behandlung unterteilen.

Als organische Precursor wird im Wesentlichen Pech oder Polyacrylnitril (PAN) verwendet. PAN ist seit seiner Entdeckung 1961 von Shindo [206] das bevorzugte Ausgangsmaterial für die Herstellung von Carbonfasern da Pech erst durch einen aufwändigen Reinigungsprozess von Verunreinigungen gesäubert werden muss [207]. Aus diesem Grund und weil in der vorliegenden Arbeit ausschließlich Carbonfasern welche aus PAN hergestellt wurden verwendet werden soll daher ausschließlich der Herstellungsprozess von CF aus PAN beschrieben werden.

In einem ersten Schritt werden aus den PAN Polymeren über die Nassspinntechnologie feste Fasern erzeugt. Hierzu wird das Polymer über eine Spinn Düse in ein Fällungsbad gespritzt in welchem sich eine Flüssigkeit befindet die mit dem Lösungsmittel des Polymers nicht aber mit den PAN Polymeren selbst gut mischbar ist. Dadurch bildet sich im Fällungsbad eine feste Faser welche im Anschluss versponnen, gewaschen, verstreckt und mit einer Beschichtung überzogen wird [204, 208, 209]. Nach einer anschließend durchgeführten Trocknung werden die Fasern einer thermischen Behandlung unterzogen. Diese Behandlung lässt sich in die Schritte Oxidation, Carbonisierung und Graphitisierung unterteilen. Die Oxidation welche bei einer Temperatur von 200 – 300 °C durchgeführt wird hat zum Zweck die Precursorphase in stickstoffhaltige Leiterpolymere überzuführen (ersichtlich auf Abbildung 82 [209, 210] „Zyklisierung / Dehydrierung“). Außerdem kommt es bei Temperaturen über 200 °C in oxidierender Atmosphäre zu einer Vernetzung der einzelnen Ketten durch Sauerstoff. Der darauffolgende Prozessschritt, welcher Carbonisierung genannt wird, findet bei 1200 – 1600 °C in inerter Atmosphäre statt. Er hat das Ziel eine turbostratische Mikrostruktur zu erzeugen. Hierunter versteht man, dass die Graphenebenen auf der Nanometerebene nahezu parallel und äquidistant liegen. Diese Ebenen sind zueinander verdreht als auch verschoben, haben Fehlstellen und weisen eine gewisse Welligkeit auf [211-213]. Je stärker die Orientierung und Anordnung der Graphen-/ Basalebenen (Kapitel 4.5.1) in Richtung der Faserachse ist, desto höher ist das sich ergebende Zugmodul [214]. Durch

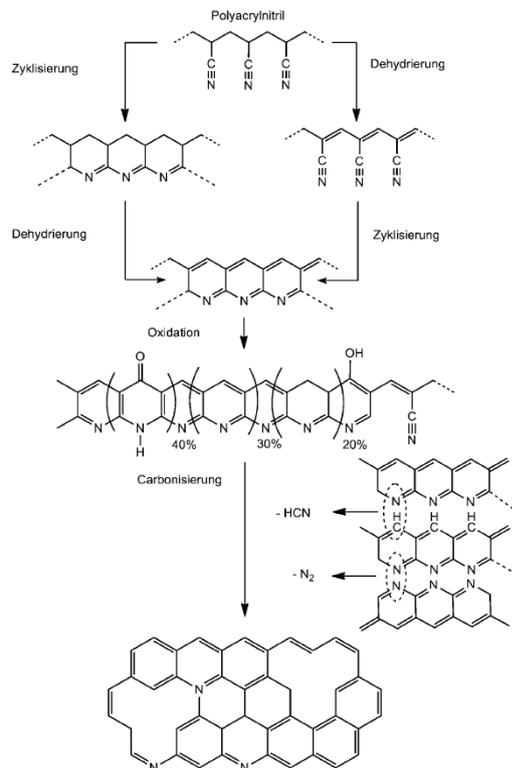


Abbildung 82: Modellreaktionspfade von PAN zu einer Kohlenstoffphase [209, 210]

Je stärker die Orientierung und Anordnung der Graphen-/ Basalebenen (Kapitel 4.5.1) in Richtung der Faserachse ist, desto höher ist das sich ergebende Zugmodul [214]. Durch

den Prozess der Graphitisierung, welcher bei Temperaturen bis zu 3000°C stattfindet, können diese Orientierung und Anordnung stark verbessert werden.

Im Anschluss an diese thermische Behandlung des PAN welche zu Carbonfasern und ihren charakteristischen Eigenschaften führt wird in einem letzten Prozessschritt die Oberflächenstruktur der Carbonfasern hinsichtlich einer verbesserten Adhäsion an das spätere Matrixmaterial modifiziert. Hierzu wird die Oberfläche der Carbonfasern durch den Einsatz von elektrochemischen oder elektrolytischen Bädern oxidativ behandelt, was zu einer „Aufrauhung“ führt. Diese „Aufrauhung“ der Oberfläche führt zu einer größeren spezifischen Oberfläche der Fasern, welche mit der späteren Matrix wechselwirken kann und zum anderen bilden sich reaktive Gruppen, welche die Faser – Matrix Interaktion zusätzlich verbessern können [214]. Zum Zwecke einer besseren Verarbeitbarkeit erfolgt in manchen Fällen noch das Aufbringen von Harzen oder wasserbasierten Schichten auf die Oberfläche. Nach Abschluss dieses letzten Prozessschrittes sind die Carbonfasern bereit für die weitere Verarbeitung [215].

4.6.1.3 Struktur und Materialeigenschaften

Das im Wesentlichen für die mechanischen, elektrischen, etc. Eigenschaften von Carbonfasern bestimmende Strukturelement sind die Graphen-/ Basalebene. Diese werden in Kapitel 4.5.1 hinsichtlich ihrer Struktur und Eigenschaften ausführlich behandelt. Diese Graphenschichten liegen auf der Nanoebene in einer turbostratischen Anordnung vor d.h. die Ebenen sind zueinander verdreht als auch verschoben, haben Fehlstellen und weisen eine gewisse Welligkeit auf. Durch den Schichtaufbau der Carbonfasern aus Graphenebenen handelt es sich wie auch beim Graphit um ein Material mit stark anisotropen Eigenschaften. Durch die Welligkeit der zueinander verschobenen und teilweise miteinander verknüpften Graphenebenen, welche durch die Ausrichtung entlang der Faserachse für die z.B. hohen E-Module verantwortlich sind wird der Schichtabstand im Vergleich zu Graphit (0,335 nm) deutlich erhöht [204]. Es kann prinzipiell gesagt werden, dass die Eigenschaften wie Zugfestigkeit, etc. zusammen mit der Zunahme der Ordnung in der Struktur ansteigen. Allerdings ist es nach wie vor sehr schwer die Zugfestigkeit wie auch den E-Modul von Carbonfasern gezielt zu beeinflussen. Dies liegt vor allem daran, dass noch nicht abschließend geklärt ist wie sich die Kristallinität, Kristallitgröße und Orientierung der

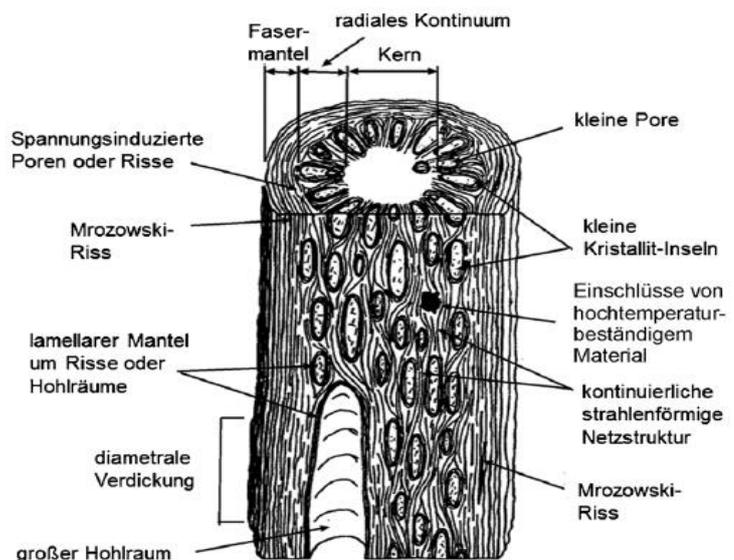


Abbildung 83: Modell für hochmodulige, PAN basierte Carbonfaser mit Merkmalen auf Makroebene [216]

Precursor durch die thermische Behandlung in die Struktur der Carbonfasern umwandeln [214]. Betrachtet man die Carbonfasern über ihre ganze Fläche und Länge ist es notwendig noch eine Reihe von weiteren Merkmalen miteinzubeziehen. Abbildung 83 [216] zeigt einen Überblick über sämtliche, die Eigenschaften auf der Makroebene beeinflussenden Merkmale. Es ist zu erwähnen, dass PAN-basierte Carbonfasern schon aufgrund ihres Spinnprozesses eine Kern-Mantel-Struktur aufweisen. Das bedeutet, dass sich an der Faseroberfläche relativ gut graphitisierter Kohlenstoff befindet während sich die Schichten zur Mitte der Fasern hin immer stärker überschneiden. Auch treten z.B. Einschlüsse von hochtemperaturbeständigem Material, Hohlräume oder Mrozowski⁴ Risse auf welche die Endeigenschaften beeinflussen können.

Carbonfasern werden hinsichtlich ihrer Eigenschaften (E-Modul, Zugfestigkeit, etc.) in verschiedene Klassen eingeteilt. Auf Tabelle 18 sind die Eigenschaften einiger dieser Klassen, welche aus PAN Precursoren hergestellt wurden, sowie die dazugehörigen Eigenschaften aufgelistet.

Fasertyp	Zugfestigkeit in MPa	E-Modul (Zug) in GPa	Bruchdehnung in %	Reißlänge in km
Hochfest (HT)	2700 - 5000	200 - 240	1,2	150
Intermediate (IM)	3400 - 5900	280 - 400	1,0	180
Hochsteif (HM)	2000 - 3000	350 - 500	0,4	140
Hochsteif / Hochfest (HMS)	2500 - 3500	400 - 500	0,5	120

Tabelle 18: Ausgewählte Eigenschaften von unterschiedlichen Carbonfasertypen (PAN Precursor) aus [217]

Die typischen Durchmesser der Fasern liegen zwischen 5 und 7 µm während die Dichte mit 1,70 – 1,85 g/cm³ unter der von Graphit mit 2,26 g/cm³ liegt. Der Grund für die abweichende Dichte liegt im Wesentlichen in der Mikroporosität welche durch den Herstellungsprozess bedingt ist.

⁴ Risse in der Graphen-/ Basalebene durch z.B. anisotrope Erhitzung während der Herstellung

4.6.2 Konzept der Festigkeitssteigerung zementöser Systeme durch Carbonkurzfasern (CF)

Carbonfasern werden wie in Kapitel 4.6.1 beschrieben seit den 50er Jahren für Anwendungen in der Luftfahrtindustrie und ab den 90er Jahren auch verstärkt im Automobilbereich sowie für sonstige Alltagsgegenstände eingesetzt. In all diesen Systemen werden Carbonfasern in unterschiedlichster Form und Größe in eine, hauptsächlich polymerhaltige organische Matrix eingebettet. Die Carbonfasern erfüllen hier im Wesentlichen den Zweck die Festigkeiten der Bauteile bei geringem Gewicht drastisch zu erhöhen.

Die Idee zementöse Bindemittelsysteme mit faserartigen Materialien zu vermengen um bestimmte mechanische Eigenschaften wie die Zugfestigkeit, die Schlagfestigkeit oder die Bruchdehnung zu verbessern wurde bereits in der Antike verwendet. So vermischten die alten Römer ihr „Opus Caementitium“ oder die Ägypter ihre Tonziegel mit Haaren oder Strohhalmen zur Optimierung mechanischer Kennwerte. Das erste Patent für modernen Faserbeton wurde vor circa 140 Jahren in den USA erteilt. Hier wurden im Wesentlichen unregelmäßige Stahlabfälle verwendet um die Eigenschaften von Beton zu optimieren. Diese konventionelle Art von Faserbeton weist in der Regel keine erhöhte Bruchdehnung sondern lediglich ein vorher deutlicher sichtbares Entfestigungsverhalten auf. Nähere Informationen hierzu können der spezialisierten Literatur z.B. [218-221] entnommen werden.

Über die Verarbeitung von Kurzfasern (z.B. 15 mm) unterschiedlichen Materials ist es möglich hochduktiler zementöse Systeme herzustellen. Diese Systeme kennzeichnen sich im Wesentlichen dadurch aus, dass es bei einaxialer Zugbeanspruchung zu einer Dehnungsverfestigung kommt und über die vorhandenen Fasern ein multiples Rissmuster entsteht. Umfangreiche Untersuchungen mit Carbonkurzfasern wurden bisher im Wesentlichen an portlandzementbasierten Systemen durchgeführt [222-227]. Bei den hier bei getesteten Festigkeiten handelt es sich hauptsächlich um die Biegezugfestigkeit (näher beschrieben in Kapitel 3.2.4.2).

Im Rahmen des hier untersuchten Konzeptes soll der Einfluss von Carbonkurzfasern auf die inneren Festigkeiten von Calciumaluminat-haltigen Bindemittelsystemen untersucht werden. Aufgrund des hauptsächlich für Spezialanwendun-

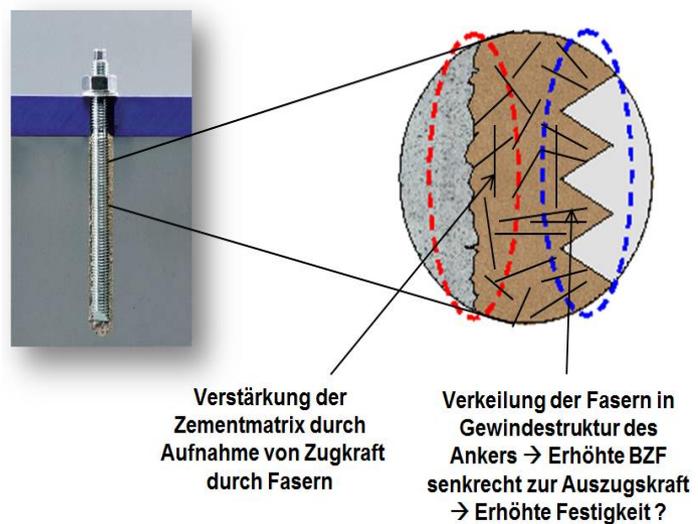


Abbildung 84: Konzept der Scherfestigkeitssteigerung von CAC über den Einsatz von Kurzcarbonfasern

gen zum Einsatz kommenden Calciumaluminatzements ist der Einfluß von Carbonkurzfasern auf diese Systeme bisher mit Ausnahme von [228-230] noch nicht intensiv erforscht. Abbildung 84 zeigt den Grundgedanken des Konzeptes nach welchem die Scher-/ Auszugsfestigkeit (Kapitel 3.2.4) erhöht werden soll. Aufgrund einer unterschiedlichen Anordnung der Carbonfasern im CAC-Mörtel ist es möglich, dass die Carbonfasern die Zementmatrix durch die Aufnahme von Zugkräften verstärken oder durch eine Verkeilung mit dem Gewinde die Verbundfestigkeit zwischen Ankerstange und Mörtel erhöhen. Durch diese Konzepte könnte es zu einer Erhöhung der Scher-/ oder Auszugsfestigkeit kommen.

In einem ersten Schritt soll die optimale Behandlung der Faseroberfläche, die optimale Faserlänge und Volumenprozentkonzentration (vol-%) im Bezug auf die Biegezugfestigkeit bestimmt werden und anschließend auf die Scher-/ Auszugsfestigkeit übertragen werden.

4.6.3 Evaluation des Einbindeverhaltens von Oberflächenmodifizierten Carbonfasern (CF) in CAC Systeme

4.6.3.1 Grundlegendes

Neben einer möglichst homogenen Verteilung der Fasern im zementösen System spielt die Anbindung der Carbonfasern an die sie umgebende Zementmatrix hinsichtlich einer Steigerung der Festigkeitswerte eine Schlüsselrolle. Je enger und formschlüssiger diese Faser/Zement-Anbindung ist, desto besser können auf das zementöse System einwirkende Kräfte von den Fasern übernommen werden und somit die inneren Festigkeiten steigern. Da die Faser/Zement-Anbindung für die sich einstellenden mechanischen Eigenschaften dieses, auch als Kompositmaterial bezeichneten, zementösen Systems eine Schlüsselrolle spielt sollen in diesem Abschnitt der Einfluss einer Oberflächenmodifizierung von Carbonfasern (CF) auf das Einbindeverhalten in CAC-Systeme untersucht werden. Das Einbindeverhalten wird hierbei über die sich einstellende Biegezugfestigkeit (BZF) von CAC Systemen welche unterschiedlich oberflächenmodifizierte Carbonfasern [231-238] enthalten evaluiert. Um den Homogenisierungsgrad der carbonfaserhaltigen Systeme zu erhöhen wird anschließend der Wasser/Zement und Zement/Füller – Wert in empirischen Untersuchungen verändert und über die sich einstellende Biegezugfestigkeit erfasst.

4.6.3.2 „Waschen“ der Epoxidbeschichteten Carbonfasern (CF)

Carbonfasern (Procotex)	Eigenschaften
Kohlenstoffgehalt	94 %
Dichte	1,7 < d < 2,0
Durchmesser	7 +/- 2 µm
Zugfestigkeit	3,5 GPa
Bruchdehnung	1,5 %
Elastizitätsmodul (Zug)	230 GPa

Bei den im Rahmen der Untersuchungen verwendeten Fasern handelt es sich um Hochfeste Carbonfasern (HF) des Hersteller Procotex [61] welche die in Tabelle 19 aufgelisteten Eigenschaften aufweisen. Um die Herstellung unterschiedlich langer Carbonfasern durch Schneiden zu erleichtern erfolgte von Seiten des Herstellers ein Aufbringen von wasserlöslicher Epoxidschichte. Diese, epoxidharzbeschichteten Carbonfasern werden im Folgenden als „Unbehandelt“ bezeichnet.

Tabelle 19: Materialeigenschaften von Carbonkurzfasern des Herstellers Procotex

Die erste Oberflächenmodifikation der verwendeten Carbonfasern besteht im Abwaschen der wasserlöslichen Epoxidharzschichte. Hierzu werden die Carbonfasern wiederholt unter fließendem Wasser gewaschen, für 1 Tag im Wasserbad gelagert und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Um zu überprüfen ob der Waschprozess in Hinblick auf eine Entfernung der Epoxidharzbeschichtung erfolgreich gewesen ist werden „Unbehandelte“ und nach der eben beschriebenen Methode gewaschene Carbonfasern einer TG-Messung unterzogen.

Die erste Oberflächenmodifikation der verwendeten Carbonfasern besteht im Abwaschen der wasserlöslichen Epoxidharzschichte. Hierzu werden die Carbonfasern wiederholt unter fließendem Wasser gewaschen, für 1 Tag im Wasserbad gelagert und anschließend bei Raumtemperatur getrocknet. Um zu überprüfen ob der Waschprozess in Hinblick auf eine Entfernung der Epoxidharzbeschichtung erfolgreich gewesen ist werden „Unbehandelte“ und nach der eben beschriebenen Methode gewaschene Carbonfasern einer TG-Messung unterzogen.

Abbildung 85 zeigt die TG-Messungen (Parameter in Kapitel 3.2.7 angegeben) an „Unbehandelten“ und „Gewaschenen“ Carbonfasern des Herstellers Procotex im Vergleich. Es ist gut zu erkennen, dass die Masse beider Carbonfasern bis zu einer Temperatur von circa 300 °C konstant ist. Bei Überschreiten dieser Temperatur kommt es bei den „Unbehandelten“ Carbonfasern welche eine Epoxidharzbeschichtung aufweisen zu einem langsam einsetzenden Massenverlust. Dieser ist

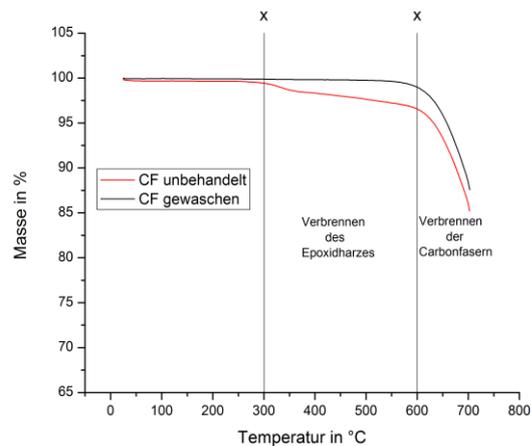


Abbildung 85: TG-Messung des Massenverlustes von „Unbehandelten“ und „Gewaschenen“ Carbonfasern des Herstellers Procotex

auf ein Verbrennen des Epoxidharzes zurückzuführen. Im Vergleich dazu tritt bei den gewaschenen Carbonfasern erst bei circa 600 °C ein Massenverlust auf, welcher der thermischen Oxidation der Carbonfasern selbst zuzuordnen ist. Als Ergebnis der durchgeführten TG-Messungen kann gesagt werden, dass die vom Hersteller aufgetragene Epoxidharzschichte in einem Temperaturbereich von 300 – 600 °C verbrennt, während die Carbonfaser selbst ab einer Temperatur von 600 °C oxidiert wird. Da die gewaschenen Carbonfasern im Bereich von 300 – 600 °C keinen Massenverlust aufweisen kann

geschlußfolgert werden, dass der beschriebene Waschvorgang das Epoxidharz vollständig entfernt hat.

4.6.3.3 Anoxidieren der Carbonfasern (CF)

Eine weitere Oberflächenmodifikation der verwendeten Carbonfasern ist das Anoxidieren der Oberfläche durch thermische Behandlung im Ofen. Hierdurch werden polare Gruppen auf der Faser erzeugt welche die Faser/Zement-Anbindung verbessern sollen. Die thermische Behandlung erfolgt hierbei in einem Ofen des Herstellers Nabatherm unter Luftsauerstoff bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Carbonfasern werden hierbei in Aloxgefäße verbracht und im Ofen mit einer Heizrate von 50 °C/h auf die gewünschte Endtemperatur von 350, 400, 450 und 500 °C gebracht. Diese Temperatur, welche im Folgenden als Oxidationstemperatur bezeichnet wird, wird für 2 Stunden unter Luftsauerstoff gehalten und anschließend kontrolliert (50 °C/h) auf Raumtemperatur abgesenkt.

4.6.3.4 Plasmabehandlung der Carbonfasern (CF)

Um den Einfluß von anderen polaren Gruppen wie Sauerstoff, welches auf der Faseroberfläche durch thermische Oxidation entsteht, auf die Faser/Zement-Anbindung zu testen erfolgt eine Plasmabehandlung der Carbonkurzfasern. Hierfür findet eine Niederdruckplasmaanlage der Firma Diener Electronics GmbH Verwendung. Durch eine Reihe von Vorversuchen wurden als Parameter für die Plasmabehandlung 300 Watt, 8 Minuten Laufzeit, nicht gepulstes Plasma bei 13,56 MHz und einem Druck von 0,5 mbar als am geeignetsten bestimmt. Nähere Angaben zur Theorie und Funktionsweise von Plasmaanlagen können [239] entnommen werden. Da der Einfluß von Stickstoffhaltigen Gruppen, welche sich auf der Faseroberfläche befinden, auf die Faser/Zement-Anbindung getestet werden soll, handelt es sich bei dem zur Plasmaerzeugung verwendeten Gas um Ammoniak. Ein Erfolg der Plasmabehandlung hinsichtlich des Aufbringens stickstoffhaltiger Gruppen konnte über durchgeführte XPS Messungen bestätigt werden.

4.6.3.5 Einfluß von unterschiedlich oberflächenmodifizierten Carbonfasern (CF) auf die Biegezugfestigkeit

Der Einfluß unterschiedlicher Carbonfaseroberflächenbehandlungen auf die Faser/Zement-Anbindung wird im Wesentlichen über die sich einstellende Biegezugfestigkeit (BZF) der faserhaltigen CAC Systeme evaluiert. Der Grundgedanke hierbei ist, dass mit einer steigenden Faser/Zement-Wechselwirkung ein Faserauszug aus der Matrix (Zement) erschwert wird und daher auch die Biegezugfestigkeiten (BZF) signifikant ansteigen. Bei ausgewählten Systemen werden zusätzlich ESEM Messungen durchgeführt um das Faser/Zement-Interface optisch sichtbar zu machen.

Da aus durchgeführten Voruntersuchungen bekannt ist, dass ein volumenmäßiger Anteil von 1% an 3 mm „Unbehandelten“ Carbonfasern die Biegezugfestigkeit Calciumaluminat-haltiger CAC Systeme nach einer Aushärtezeit von 1 Tag signifikant erhöht wird darauf basierend eine erste Formulierung entwickelt. Abbildung 86 zeigt den Einfluß von Carbonfasern der Länge 0,7 mm und 3 mm, welche zuvor einer unterschiedlichen Oberflächenbehandlung unterzogen wurden, auf die sich nach 1 Tag einstel-

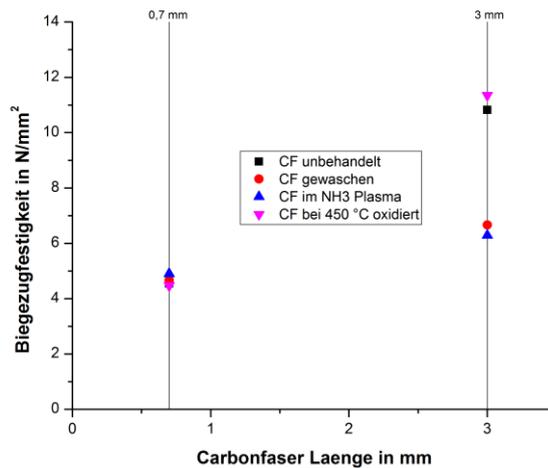


Abbildung 86: Einfluß von Carbonfasern mit unterschiedlicher Oberflächenbehandlung auf die Biegezugfestigkeiten von CAC-Systemen (Hydraulisch aktive Phase: Ternal White; Anmachwasser: „Anm.1“; 1 vol-% CF; w/z = 0,3; z/f = 5; 1 Tages Wert)

lende Biegezugfestigkeit von CAC Systemen. Hierbei wird der Calciumaluminatzement Ternal White (Hauptphase: CA) verwendet welcher mit dem Anmachwasser „Anm.1“ bei einem w/z-Wert von 0,3 und einem Zement/Füllstoff-Verhältnis von 5 mit Hilfe der Homogenisierung per Hand (Kapitel 3.2.2.1) angesetzt wird. Die Aushärtezeit bei den durchgeführten Versuchen beträgt 1 Tag. Es ist zu erkennen, dass die gewaschenen und im Ammoniakplasma behandelten 3 mm Carbonfasern mit circa 6 N/mm² einen nur halb so großen Wert wie die unbehandelten und die bei 450 °C oxidierten 3 mm Carbonfasern aufweisen. Betrachtet man die CAC Systeme welche 1 vol-% an 0,7 mm Carbonfasern enthalten so ist zu erkennen, dass die Oberflächenbehandlung der Fasern keinen Einfluß auf die sich einstellende

Biegezugfestigkeit hat. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die Faserlänge von 0,7 mm welche auch bei einer optimalen Einbindung in die CAC Matrix für eine Festigkeitssteigerung ungeeignet ist. Abbildung 87 zeigt den Einfluß der unterschiedlichen Oxidationstemperaturen 350, 400, 450 und 500 °C der Carbonfasern auf die sich einstellenden Biegezugfestigkeiten von CAC Systemen (Hydraulisch aktive Phase: CA, Anmachwasser: „Anm.1, 1 vol-% 3 mm CF, w/z = 0,3, z/f = 5, 1 Tag Aushärtezeit). Es ist zu erkennen,

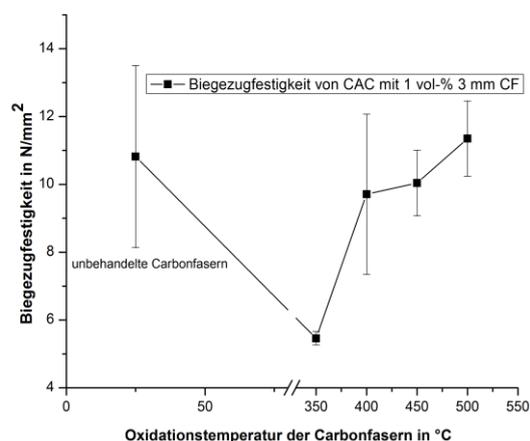


Abbildung 87: Einfluß der Oxidationstemperatur von 3 mm Carbonfasern auf die Biegezugfestigkeit von CAC-Systemen nach einer Hydratationszeit von 1 Tag (Verwendeter Zement: Ternal White, Anmachwasser: „Anm.1, 1 vol-% 3 mm CF, w/z = 0,3, z/f = 5, 1 Tages Wert)

dass die Biegezugfestigkeiten von Systemen welche Carbonfasern enthalten die bei einer Temperatur von 350 °C anoxidiert wurden wesentlich niedrigere Werte wie Systeme mit „Unbehandelten“ Fasern aufweisen. Steigt die Oxidationstemperatur der Carbonfasern auf Werte über 350 °C so kommt es bei der Einarbeitung in das genannte CAC-System zu einem starken Anstieg der Biegezugfestigkeiten welche bei einer Oxidationstemperatur von circa 500 °C die, welche bei der Verwendung von „Unbehandelten“ Carbonfasern erreicht wird, leicht übertrifft.

Vergleicht man die Biegezugfestigkeiten der carbonfaserhaltigen CAC-Systeme (1 vol-%) welche auf Abbildung 86 und 87 dargestellt sind so ist zu erkennen, dass eine Anoxidierung der Carbonfasern bei 500 °C zu der höchsten Biegezugfestigkeit und damit auch zu der, von den getesteten Systemen optimalsten Faser/Zement-Anhaftung führt. Der Grund hierfür könnte sein, dass die Oberfläche der Carbonfasern nach dem Oxidationsprozess im Ofen mit Carbonyl- und Hydroxylgruppen bedeckt sind und dies zu einer Hydrophilierung der in ihrer reinen Form (nicht beschlitzten) hydrophoben Carbonfasern führt. Da zementöse Systeme wasserbasiert sind und daher einen stark polaren Charakter aufweisen können die so behandelten Fasern gut ins zementöse System eingebettet werden. Auf den ESEM Bildern dieser Systeme (Abbildung 88) kann dies als eine starke Abnahme der Grenzfläche Carbonfaser zu Zementstein beobachtet werden. Ein weiterer Grund für die erhöhte Biegezugfestigkeit bei Verwendung von, bei dieser Temperatur, anoxidierten Fasern könnte in einer Aufräuhung der Faseroberfläche und daraus folgend einer größeren Fläche (Faser/Zement-Fläche) liegen welche für Wechselwirkungen mit der Zementmatrix zur Verfügung steht.

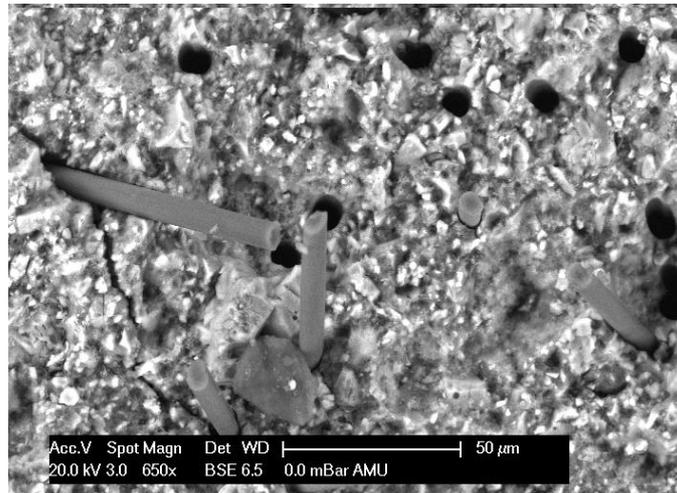


Abbildung 88: ESEM Aufnahme der Bruchkante eines CAC-Systems welches 1 vol-% bei 450 °C anoxidierte Carbonfasern enthält (Verwendeter Zement: Ternal White, Anmachwasser: „Anm.1“, w/z = 0,3, z/f = 5, 1 Tages Wert)

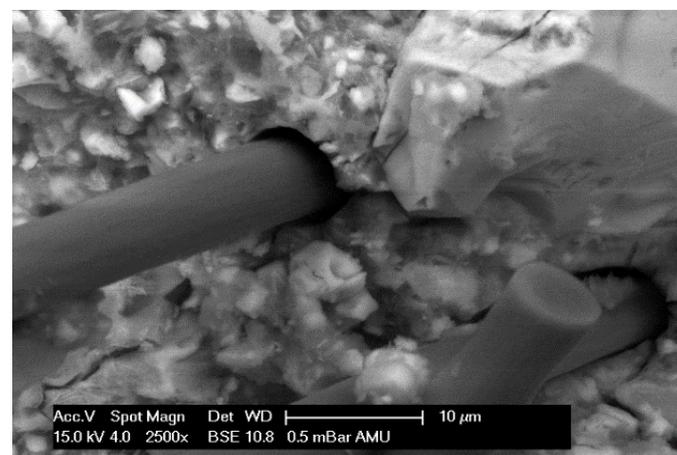


Abbildung 89: ESEM Aufnahme der Bruchkante eines CAC- Systems welches 1 vol-% im Ammoniakplasma behandelte Carbonfasern enthält (Verwendeter Zement: Ternal White, Anmachwasser: „Anm.1“, w/z = 0,3, z/f = 5, 1 Tages Wert)

Um den Einfluß anderer polarer Gruppen, welche sich auf der Oberfläche der Carbonfasern befinden, auf die Faser/Zement-Anbindung zu testen erfolgte eine Behandlung der Fasern im Ammoniakplasma (Kapitel 4.6.3.4). Bei der Verwendung dieser Fasern im CAC-System zeigte sich im Vergleich zu den, bei 450 °C anoxidierten Carbonfasern ein Einbruch der Biegezugfestigkeiten um circa 100 %. Dieser liegt somit im gleichen Bereich wie bei unbeschichteten und damit unpolaren Fasern. Der Grund für diesen starken Abfall der Festigkeiten welcher mit einer deutlichen Verschlechterung der Faser/Zement-Anbindung assoziiert wird könnte sein, dass nicht der polare Charakter der bei 450 °C oxidierten Carbonfasern sondern das Vorhandensein von Carbonyl- und Carboxygruppen für die verbesserte Faser/Zement-Anbindung verantwortlich ist. Abbildung 89 zeigt die Bruchkante eines CAC Systems welches 1 vol-% von im Ammoniakplasma behandelten Carbonfasern enthält. Hier ist zwischen den Carbonfasern und der Zementmatrix eine deutliche Lücke zu erkennen, welche die mäßige Faser/Zement-Anbindung gut veranschaulicht. Allerdings ist es notwendig zu erwähnen, dass ein ESEM Bild nur einen kleinen Ausschnitt der Probe darstellt und somit schwer zu beurteilen ist ob der Bereich für die gesamte Probe repräsentativ ist. Dies gilt vor allem für die optische Beurteilung des Versagensverhaltens von carbonfaserhaltigen Proben während des Biegezugversuchs (Kapitel 4.6.4).

Vergleicht man die sich nach einer Aushärtezeit von 1 Tag einstellenden Biegezugfestigkeiten von CAC Systemen welche unbehandelte und bei unterschiedlichen Oxidationstemperaturen behandelte Carbonfasern enthalten (Abbildung 87) so ist zu erkennen, dass eine Oxidationstemperatur von 350 °C zu einem starken Einbruch der Festigkeiten führt. Als Grund für diesen Festigkeitseinbruch ist zu vermuten, dass bei einer Oxidationstemperatur von 350 °C erst ein Teil der Epoxydharzschichte, welche sich auf den Fasern befindet, verbrannt ist. Dies wird durch die auf Abbildung 85 dargestellten TG-Messungen der verwendeten Carbonfasern bestätigt aus welchen ersichtlich ist, dass die thermische Zersetzung der Epoxydharzschichte bei 300 °C beginnt und erst bei circa 550 °C vollständig abgeschlossen ist. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Oxidation der Carbonfasern für 2 Stunden bei 350 °C zu einem signifikanten Rückstand an teilweise oxidiertem Epoxydharz auf der Oberfläche führt welcher eine deutliche Verschlechterung der Faser/Zement-Anbindung und daher auch ein starkes Absinken der Biegezugfestigkeiten zur Folge hat. Steigt die Oxidationstemperatur auf über 350 °C so ist auch ein langsames Ansteigen der Biegezugfestigkeiten zu beobachten. Als Grund hierfür kann der, mit steigender Temperatur, deutlich absinkende Anteil an teilweise oxidiertem Epoxydharz und eine Zunahme der Carbonyl- und Carboxygruppen auf der Faseroberfläche angesehen werden.

Vergleicht man die Biegezugfestigkeiten von CAC Systemen mit unbehandelten Carbonfasern mit denen von bei 500 °C oxidierten Fasern so ist für das System mit den anoxidierten Fasern nur eine geringfügige Erhöhung zu erkennen. Trotzdem sollen für alle folgenden Versuche Carbonfasern verwendet werden welche für 2 Stunden bei 450 °C oxidiert wurden. Der Grund hierfür ist, dass anoxidierte Carbonfasern nach der Zugabe in das CAC System eine wesentlich geringere Tendenz zur Bildung von Agglomeraten

aufweisen und sich der Homogenisierungsprozess wesentlich einfacher gestaltet. Da sich Carbonfasern bei einer Temperatur von 550 °C thermisch zersetzen wird die Oxidationstemperatur aus Sicherheitsgründen von 500 °C auf 450 °C abgesenkt. Diese Erniedrigung der Oxidationstemperatur führt nur zu einer marginalen Absenkung der sich einstellenden Biegezugfestigkeiten und kann daher problemlos durchgeführt werden.

4.6.3.6 Evaluierung des optimalen Wasser/Zement und Zement/Füller-Wertes carbonfaserhaltiger Systeme

Damit Carbonfasern ihren festigkeitssteigernden Einfluß auf das CAC System entfalten können ist eine homogene Dispergierung der Fasern von entscheidender Bedeutung. Daher sollen in diesem Abschnitt der hierfür optimale Wasser/Zement- und Zement/Füller-Wert evaluiert werden. Im Rahmen der Untersuchungen wird Calciumcarbonat in seiner Modifikation Calcit (Ulmer Weiß XMF) mit einem mittleren Korndurchmesser von 7 µm als Füllstoff verwendet. Abbildung 90 zeigt den Einfluß einer Variation des Zement/Füller und Wasser/Zement-Wertes auf die Biegezugfestigkeit von CAC-Systemen (Hydraulisch aktive Phase: CA) welche 1 vol-% 0,7 mm oder 1 vol-% 3 mm Carbonfasern enthalten. Bei einem Zement/Füller-Verhältnis von 60 wird hierbei ein Wasser/Zement-Wert von 0,4 verwendet. Da der Füllergehalt des Systems erhöht aber weiterhin der gleiche Gehalt an Anmachwasser verwendet wird kommt es zu einem Anstieg des Wasser/Zement-Wertes (von links nach rechts). Dies bedeutet, dass die Biegezugfestigkeiten auf Abbildung 90 zwischen den Systemen nur bei einem gleichen Wasser/Zement-Wert verglichen werden können. Das CAC-System welches innerhalb des getesteten Parameter-

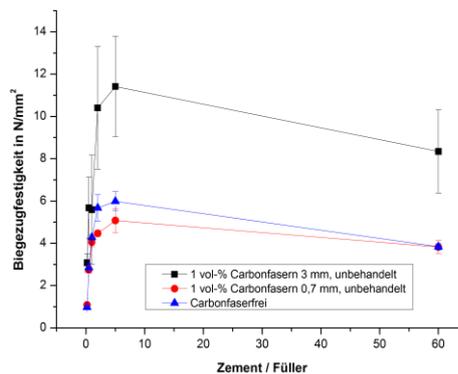


Abbildung 90: Einfluß des Zement/Füller-Wertes auf die Biegezugfestigkeiten von carbonfaserhaltigen CAC-Systemen (Zement: Ternal White; Anmachwasser: „Anm.1“; w/z-Wert bei z/f-Wert von 60 beträgt 0,4; 1 Tages Werte; blau: Carbonfaserfrei; rot: 1 vol-% 0,7 mm Carbonfasern; schwarz: 1 vol-% 3 mm Carbonfasern)

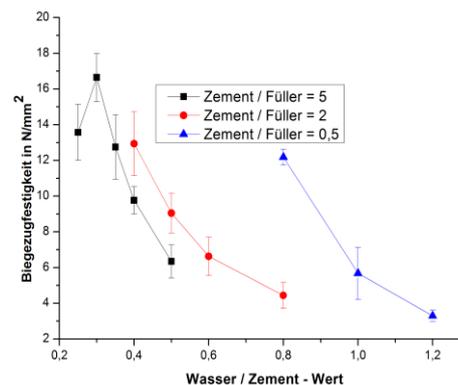


Abbildung 91: Einfluß des Wasser/Zement-Wertes auf die Biegezugfestigkeiten von CAC-Systemen welche 1 vol-% 3 mm Carbonfasern enthalten (Zement: Ternal White; Anmachwasser: „Anm.1“; 1 Tages Werte; schwarz: Zement/Füller = 5; rot: Zement/ Füller = 2; blau: Zement/Füller = 0,5)

raums die höchsten Biegezugfestigkeiten aufweist besitzt ein Zement/Füller-Verhältnis von 5 während die Länge der Carbonfasern 3 mm beträgt. Aus diesem Grund werden bei dem genannten und zwei weiteren CAC Systemen mit Zement/Füller-Werten von 2 und 0,5 unterschiedliche Wasser/Zement-Werte getestet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind auf Abbildung 91 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass das System mit einem Zement/Füller-Wert von 5 und einem Wasser/Zement-Wert von 0,3 die höchsten Biegezugfestigkeiten aufweist. Daher werden für das folgende Kapitel 4.6.4 in welcher die „Kritische Faserlänge“ evaluiert wird ein Zement/Füller-Wert von 5 und ein Wasser/Zement-Wert von 0,3 verwendet. Der Grund für die Verwendung des im Vergleich zu z.B. Quarz eine relativ geringe Mohshärte aufweisenden Calcits liegt darin begründet, dass die hydraulisch aktiven CAC Phasen in Gegenwart von Calciumcarbonat zu stabilem Monocalciumaluminat reagieren. Dieses unterliegt im Gegensatz zu z.B. C_2AH_8 und CAH_{10} nicht dem Konversionsprozess welcher in Kapitel 2.4 näher beschrieben ist.

4.6.3.7 Schlußfolgerungen

Anhand der durchgeführten Biegezugtests an carbonfaserhaltigen CAC-Systemen konnte ermittelt werden, dass das Anoxidieren von Carbonfasern bei circa 500 °C im Hinblick auf die Faser/Zement-Anbindung von den getesteten Oberflächenmodifikationen die geeignetste darstellt. Es ist davon auszugehen, dass diese verbesserte Anbindung auf, durch den Oxidationsprozess, aufgebrachte Carboxy- und Carbonylgruppen zurückzuführen ist. Ein weiterer positiver Effekt dieser Form der Oberflächenbehandlung ist, dass die Einarbeitung der Carbonfasern in das CAC System hinsichtlich der Viskosität und der Bildung von Faseragglomeraten reibungsloser durchgeführt werden kann. Es ist zu erwähnen, dass für das Erreichen einer optimalen Faser/Zement-Anbindung die Oxidation der Carbonfasern mit mindestens 450 °C durchgeführt werden muss da ansonsten die Epoxidharzbeschichtung der Fasern nur anoxidiert wird was zur Folge hat das die Biegezugfestigkeiten um mehr wie 100 % einbrechen.

Um eine ideale Homognisierung der Carbonfasern im CAC System zu gewährleisten wurden eine Reihe empirischer Versuche durchgeführt welche einen Wasser/Zement-Wert von 0,3 und einen Zement/Feststoff-Wert von 5 am geeignetsten erscheinen lassen.

4.6.4 Evaluation der „Kritischen Faserlänge“ über die Biegezugfestigkeit

4.6.4.1 Modifikation von Anmachwasser „Anm.1“ hinsichtlich der Offenzeit

Damit die Carbonfasern im CAC System ihre festigkeitssteigernde Wirkung voll entfalten können ist eine gleichmäßige, agglomeratfreie Homogenisierung dieser im System Voraussetzung. Neben dem Vorliegen einer gewissen Menge an Füllstoffen (Zement/Füllstoff-Wert = 5)

	Anm.1	Anm.1, lang
Dest. Wasser	76,92 %	80,2 %
Li ₂ SO ₄	15,38 %	16,0 %
Zitronensäure	-----	1,04 %
Weinsäure	-----	0,65 %
Fließmittel (Visko Crete 2520)	7,69 %	
Fließmittel (Ethacryl G)	-----	2,1 %

Tabelle 20: Zusammensetzung von Anm.1 und Anm.1, lang in m-% von Anmachwasser

welche beim Homogenisierungsprozess zum Auftreten von Scherkräften führen und somit z.B. die Auflösung von Faserknäulen begünstigen ist eine hinreichend lange Offenzeit der Mischung unerlässlich. Hierzu wird unter Zuhilfenahme der in [5, 123, 240] beschriebenen Vorgehensweisen die Offenzeit des CAC-Systems welche sich beim Anmischen mit „Anm.1“ einstellt über das Zufügen von Zitronen-/ und Weinsäure (Verhältnis: 1,6) erhöht. Durch empirische Versuche hat sich der auf Tabelle 20 dargestellte Anteil an Zitronen- und Weinsäure im Anmachwasser „Anm.1“ als geeignet erwiesen um die Offenzeit des Systems in einen Bereich von circa 15 Minuten zu verschieben welcher ausreichend genug ist eine Homogenisierung des Systems zu gewährleisten. Es ist notwendig zu erwähnen, dass eine Zugabe von Zitronen-/ und Weinsäure neben der Erhöhung der Offenzeit auch einen Einfluß auf die Festigkeiten hat, welcher durch dessen Absinken als negativ zu beurteilen ist. Daher ist dessen Einsatz nur in geringst möglicher Menge empfehlenswert. Bei allen im Folgenden durchgeführten Untersuchungen findet das Anmachwasser „Anm.1, lang“ für das Aushärten der pulverförmigen CAC Mischungen Verwendung.

4.6.4.2 Einfluß unterschiedlicher Faserlängen auf die Biegezugfestigkeit von CAC-Systemen

In diesem Abschnitt soll der Einfluß von, bei 450 °C anoxidierten Carbonfasern unterschiedlicher Länge auf die Biegezugfestigkeiten von CAC-Systemen ermittelt werden. Dies geschieht im Wesentlichen um die Faserlänge zu evaluieren welche hinsichtlich einer Steigerung dieser Art von Festigkeit den positivsten Effekt hat. Da diese Faserlänge in Abhängigkeit vom verwendeten CAC System (hydraulisch aktive Phase, Füllerart und – Gehalt, etc.) variieren kann werden drei unterschiedliche Systeme getestet. Es handelt sich hierbei zum einen um zwei pulverförmige Systeme, welche aus der hydraulisch aktiven Hauptphase CA oder C₁₂A₇ bestehen und zum anderen um ein Slurrysystem (→ Näher beschrieben in Kapitel 1.2), welches aus der hydraulisch aktiven Hauptphase CA hergestellt wurde. Abbildung 92 zeigt den Einfluß von Carbonfasern der Länge

0,2 – 6 mm auf die Biegezugfestigkeiten von Systemen welche den Zement Ternal White (Hauptphase: CA) als Bindemittel enthalten. Der Gehalt an Carbonfasern unterschiedlicher Länge beträgt hierbei 1 vol-% während der w/z-Wert 0,3 und der z/f-Wert 5 beträgt. Es zeigt sich, dass die Biegezugfestigkeiten des Systems bei einer Zugabe von Fasern deutlich anzusteigen beginnen. Dieser festigkeitssteigernde Effekt

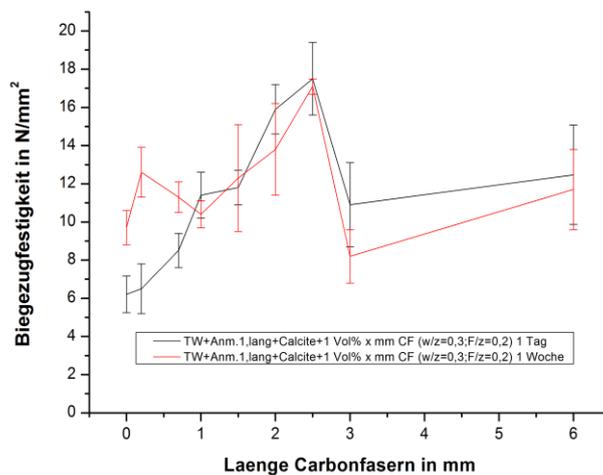


Abbildung 92: Einfluß der Carbonfaserlänge auf die Biegezugfestigkeiten von Ternal White Systemen welche mit dem Anm. 1, lang und 1 vol-% Carbonfasern produziert wurden (w/z = 0,3; z/f = 5) schwarz: 1 Tag Werte; rot: 1 Woche Werte

wird erstmals bei einer Faserlänge von 1 mm im Rahmen der Standardabweichung signifikant und nimmt bis zu einer Länge von 2,5 mm weiter zu. Bei dieser Faserlänge beträgt der Anstieg der Biegezugfestigkeit das dreifache im Vergleich zu den faserfreien Systemen. Wird die Faserlänge von 2,5 mm überschritten dann kommt es zu einem drastischen Einbruch der Biegezugfestigkeiten welche circa ein Drittel des Wertes betragen. Es ist zu vermuten, dass dieser Festigkeitseinbruch seine Ursache in, bei dieser Faserlänge, auftretenden Homogenisierungsproblemen der Mischung und einem dadurch verstärkten Lufteinschluss hat welcher sich negativ auf die Biegezugfestigkeiten auswirkt. Beim Vergleich der 1 Tages zu 1 Wochen Festigkeiten zeigt sich, dass der Nachhärteeffekt des hydraulischen Bindemittel Ternal White nur bei Systemen eine Rolle spielt bei welchen die festigkeitssteigernden Effekte durch Carbonfasern noch nicht wesentlich zum Tragen kommen. Dies ist bis zu einer Faserlänge von ungefähr 1,5 mm der Fall. Beim Überschreiten dieses Wertes kommt es durch den Nachhärteeffekt zu keiner nennenswerten Steigerung der Festigkeiten mehr was darauf hindeutet,

dass die Biegezugfestigkeiten in diesem Bereich im Wesentlichen vom Faserzusatz abhängen. Die Verursachung des drastischen Abfalls der 1 Tages Biegezugfestigkeiten ab einer Faserlänge von 3 mm durch Homogenisierungsprobleme der Fasern und den Eintrag von Luft wird durch den ebenfalls starken Abfall der 1 Wochen Werte bestätigt. Abbildung 93 zeigt die 1 Tages Biegezugfestigkeitswerte des eben beschriebenen faserhaltigen Ternal White Systems im Vergleich zu einem CAC System welches bei sonst gleichen Parametern aus der hydraulisch aktiven Phase $C_{12}A_7$ (verwendeter Zement: Ternal EV) besteht. Es ist zu erkennen, dass die Festigkeitswerte des Ternal EV Systems signifikant unter denen des Ternal White Systems liegen und durch den Zusatz von Carbonfasern kaum weiter ansteigen. Der Grund hierfür könnte darin liegen, dass CAC-Systeme welche aus der hydraulisch aktiven Phase $C_{12}A_7$ entstanden sind aufgrund ihrer abweichenden Zusammensetzung der gebildeten Hydratphasen im Vergleich zum Ternal White System (Kapitel 4.2.5) eine deutlich verschlechterte Faser/Zement-Anbindung aufweisen und daher die Steigerung der Biegezugfestigkeit deutlich geringer ausfällt.

Der wenn auch geringe aber kontinuierliche Anstieg der Festigkeiten durch den Zusatz von Carbonfasern ist auch hier deutlich zu erkennen. Eine signifikante Steigerung der sich einstellenden Biegezugfestigkeiten wäre bei diesen Systemen aller Wahrscheinlichkeit nach durch die Evaluation unterschiedlicher Oberflächenbeschichtungen der Carbonfasern möglich. Da das Hauptaugenmerk der vorliegenden Arbeit aber auf der hyd-

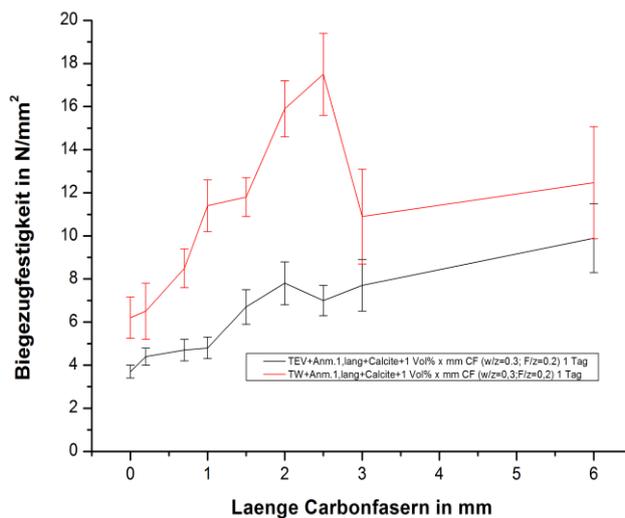


Abbildung 93: Vergleich der 1 Tage Festigkeitswerte von Ternal White (CA) und Ternal EV ($C_{12}A_7$) Systemen welche mit Anm. 1, lang und 1 vol-% Carbonfasern unterschiedlicher Länge produziert wurden ($w/z = 0,3; z/f = 5$) schwarz: Ternal EV System; rot: Ternal White System

raulisch aktiven CAC Phase CA und ihrer Festigkeitsentwicklung liegt wird die Faser/Zement-Anbindung von $C_{12}A_7$ Systemen nicht weiter betrachtet.

Abbildung 94 zeigt den Verlauf der Biegezugfestigkeiten von carbonfaserhaltigen Slurrysystemen nach einer Aushärtezeit von 1 Tag und 1 Woche. Es ist auch hier deutlich zu erkennen, dass der Zusatz von Carbonfasern zu einem drastischen Anstieg der Biegezugfestigkeitswerte führt und bei einer Länge von 1,5 mm sein Maximum erreicht. Dieses beträgt mit circa 12 N/mm² nahezu das Sechsfache des faserfreien Slurrysystems. Das Erreichen des Maximalwertes der Festigkeiten bei einer Faserlänge von 1,5 mm und nicht wie beim Pulversystem bei 2,5 mm ist auf ein leicht verändertes Zement/Füller-Verhältnis aber vor allem auf das veränderte Homogenisierungsverhalten der Carbonfasern im Slurry zurückzuführen. Dies unterstreicht die Bedeutung einer optimalen Homogenisierung der Carbonfasern im CAC-System um deren Potential reproduzierbar evaluieren zu können. Abbildung 95 zeigt den Vergleich des Einflusses der Länge von Carbonfasern auf die Biegezugfestigkeit von pulver- und slurryförmigen CAC-Systemen. Es ist zu erkennen, dass die Biegezugfestigkeiten der Slurrysysteme durchgängig unter denen von „pulverförmigen“ Systemen liegen (Wasser/Zement-Wert ist nahezu identisch). Der Grund für diesen Unterschied ist in dem Vorhandensein des Blockingagent Phosphorsäure im Slurrysystem zu suchen (Kapitel 1.2) welche die erreichbaren Endfestigkeiten negativ beeinflusst.

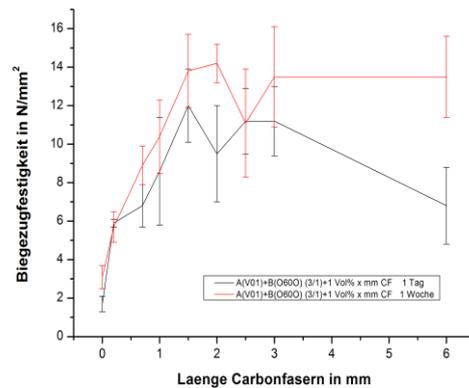


Abbildung 94: Einfluß der Carbonfaserlänge auf die Biegezugfestigkeiten von slurryförmigen CAC-Systemen (Ternal White) welche mit 1 vol-% Carbonfasern unterschiedlicher Länge produziert wurden; schwarz: 1 Tag Werte; rot: 1 Woche Werte

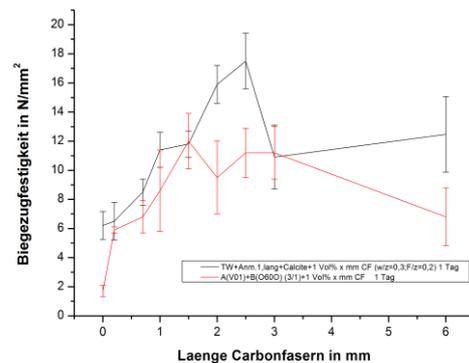


Abbildung 95: Einfluß der Carbonfaserlänge auf die Biegezugfestigkeiten von pulver- und slurryförmigen CAC-Systemen (Ternal White) welche mit 1 vol-% Carbonfasern unterschiedlicher Länge produziert wurden; Aushärtezeit: 1 Tag

4.6.4.3 ESEM Untersuchung des Versagensmusters

Wie in Kapitel 4.6.4.2 nachgewiesen führt das Zumischen von Carbonfasern zu CAC-Systemen in einer Menge von 1 vol-% der Gesamtmischung zu einer Steigerung der Biegezugfestigkeit von deutlich mehr wie 100 %. Die Ursache dieser Steigerung ist darin zu suchen, dass die Carbonfasern aufgrund ihrer Einbettung in die zementöse Matrix auftretende Zugkräfte aufnehmen können und so die Biegezugfestigkeit signifikant verbessern können. Die Höhe dieser Festigkeitssteigerung hängt im Wesentlichen von der Faser/Zement-Anbindung und der Länge der Carbonfasern ab. Abhängig von diesen beiden Parametern kann es zur Ausbildung

von zwei unterschiedlichen Versagensmustern auf der Mikroebene kommen. Hierbei ist die eine ein Auszug der Carbonfasern aus der zementösen Matrix und der andere ein Abriss der Fasern durch zu hohe Zugbeanspruchung. In diesem Kontext ist auch die Bezeichnung „Kritische Faserlänge“ bedeutsam unter welcher man die Faserlänge versteht bei welcher es gerade nicht mehr zu einem Faserauszug sondern zu einem Faserabriss kommt. Der Theorie nach würden demnach Fasern welche diese Länge überschreiten zu keiner weiteren Festigkeitssteigerung führen d.h. in eine Sättigung übergehen. Ein Ziel der in Kapitel 4.6.4.2 durchgeführten Untersuchungen ist es diese kritische Faserlänge für das CAC System zu bestimmen. Den Ergebnissen der Biegezugfestigkeitsuntersuchungen ist diese Faserlänge für das „pulverförmige“ CAC-System 2,5 mm während sie für das Slurrysystem 1,5 mm beträgt. Abbildung 96 zeigt eine ESEM Aufnahme des Versagensmusters von CAC-Systemen welche 1 vol-% Carbonfasern (anoxidiert bei 450 °C) der Länge 2,5 mm enthalten.

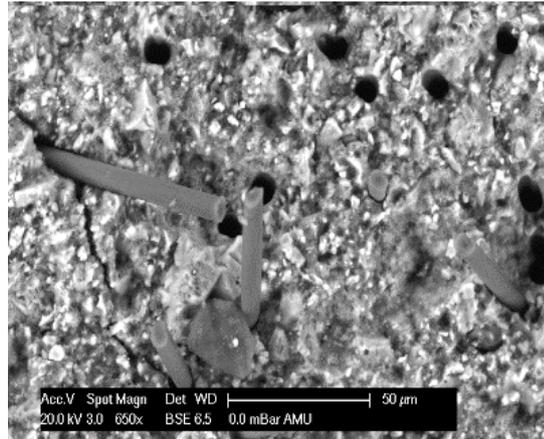


Abbildung 96: ESEM Bild des Versagensmusters von „pulverförmigen“ CAC-Systemen welche 1 vol-% anoxidierte (450 °C) Carbonfasern der Länge 2,5 mm enthalten

Die zu erkennenden „Löcher“ im Zementstein stehen hierbei für Fasern welche durch die Zugbeanspruchung aus dem Zementstein gezogen wurden. Dies bedeutet, dass hier die Faser/Zement-Anbindung unzureichend war oder aber die Faserlänge nicht ausreichend. Die auf Abbildung 96 ebenso zu erkennenden, abgerissenen Carbonfasern stellen das, für das Versagen bei Erreichen der kritischen Faserlänge auf der Mikroebene auftretende Versagensmuster dar. Es ist zu erwähnen, dass es von der Theorie her bei Verwendung von 2,5 mm Carbonfasern im CAC „Pulversystem“ ausschließlich

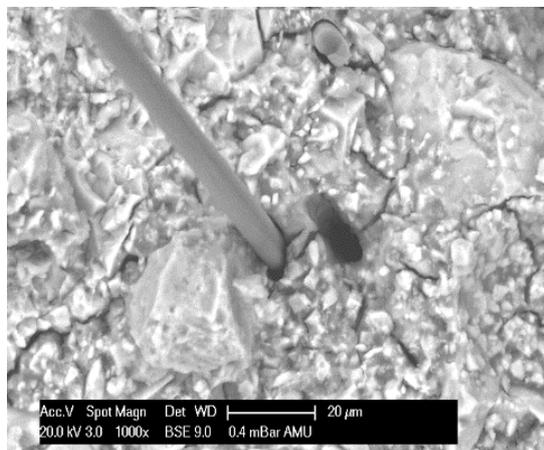


Abbildung 97: ESEM Bild des Versagensmusters von „slurryförmigen“ CAC-Systemen welche 1 vol-% anoxidierte (450 °C) Carbonfasern der Länge 1,5 mm enthalten

zum Auftreten des letztgenannten Versagensmusters kommen dürfte, da die 2,5 mm Fasern nach den Ergebnissen der Biegezugfestigkeitstests als „Kritische Faserlänge“ bezeichnet werden können. Das trotzdem gehäufte Auftreten von „Löchern“ im Versagensbild welche auf Faserauszug hindeuten zeigt, dass die Faser/Zement-Anbindung als noch nicht ausoptimiert bezeichnet werden kann. Weiter ist zu erwähnen, dass immer nur ein sehr kleiner Ausschnitt der Probe untersucht wird, was nur sehr schwer als repräsentativ für die gesamte Bruchfläche bezeichnet werden kann. Da ESEM Untersuchungen der Bruchoberflächen aller CAC-Systeme (Pulver- und Slurryförmig) unabhängig von der Faserlänge das gleiche Versagensmuster zeigen, ist zu schlußfolgern, dass eine optische Untersuchung der Bruchkante auf ein Erreichen der „Kritischen Faserlänge“ etc. nicht zielführend ist.

4.6.4.4 Schlußfolgerungen

Die Länge von den in calciumaluminathaltigen Systemen verwendeten Carbonfasern hat einen signifikanten Einfluß auf die sich einstellende Biegezugfestigkeit. Es ist zu sagen, dass die Biegezugfestigkeiten hier bis zu einer bestimmten Faserlänge stark ansteigen und ab dieser (wird auch als kritische Faserlänge bezeichnet) in eine Sättigung übergehen d.h. nicht weiter ansteigen. In Abhängigkeit von der Viskosität des Grundsystems können die kritischen Faserlängen hier unterschiedliche Werte annehmen (2,5 mm für „Pulversystem“ 1,5 mm für „Slurrysystem“). Mit Hilfe dieser ermittelten Faserlängen wird in folgendem Kapitel 4.6.5 die sich, nach einer Aushärtezeit von 1 Tag einstellende, Biegezugfestigkeit in Abhängigkeit des vol-% Anteil ermittelt.

4.6.5 Evaluation des optimalen CF-Anteils (Volumenprozent) hinsichtlich der Biegezugfestigkeit

4.6.5.1 Einleitung

Neben der verwendeten Länge von Carbonfasern ist anzunehmen, dass auch deren volumenmäßiger Anteil (vol-%) einen signifikanten Einfluß auf die sich einstellenden Biegezugfestigkeiten hat. Aus diesem Grund soll für die zur Anwendung kommenden CAC Systeme der, im Hinblick auf die sich einstellenden Biegezugfestigkeiten idealer Anteil von Carbonfasern ermittelt werden. Hierbei ist zu erwähnen, dass mit steigendem Anteil an Carbonfasern auch die Viskosität drastisch ansteigt. Dies könnte dazu führen, dass die Viskosität der Mischung den limitierenden Faktor darstellt.

4.6.5.2 Einfluß des Volumenanteils an unterschiedlich langen CF auf die Biegezug-/ und Druckfestigkeit von CAC Systemen

Abbildung 98 stellt die Abhängigkeit der Biegezugfestigkeit des CAC-Systems mit dem hydraulisch aktiven Binder Ternal White (Anmachwasser „Anm.1, lang“; $w/z = 0,3$; $z/f = 5$) von dem volumenprozentmäßigen Anteil an Carbonfasern (anox. bei 450 °C) der Länge 2,5 mm dar. Wie zu erkennen, erreichen die Biegezugfestigkeiten nach einer Hydratationszeit von 24 Stunden bei einem vol-% Anteil von 1 % das Maximum. Nach dessen Überschreiten

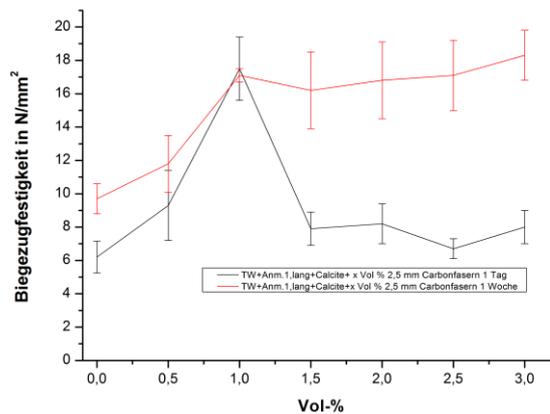


Abbildung 98: Einfluß von vol-% Anteil von Carbonfasern der Länge 2,5 mm auf die Biegezugfestigkeiten von Ternal White welches mit dem Anm. 1, lang produziert wurde ($w/z = 0,3$; $z/f = 5$) schwarz: 1 Tag Werte; rot: 1 Woche Werte

kommt es zu keinem weiteren, signifikanten Anstieg der Festigkeitswerte mehr. Zum Teil tritt ab hier sogar ein starker Abfall der Werte durch die, aufgrund der hohen Viskosität eingetragene Lufteinschlüsse auf. Bei dem auf Abbildung 99 dargestellten „slurryförmigen“ System ist zu erkennen, dass eine Zugabe von 1,5 vol-% der 1,5 mm Carbonfasern (oxidiert bei 450 °C) zu dem deutlichsten Anstieg der Biegezugfestigkeiten nach 1 Tag und 1 Woche führen. Die Steigerung der BZF-Werte beträgt bei dieser Formulierung im Vergleich zum faserfreien System 800 %. Aus diesem Grund und wegen der bei diesem Gehalt an Carbonfasern immer noch akzeptablen Viskosität erfolgen die Tests auf Scher-/ und Auszugsfestigkeiten (Kapitel 4.6.6) mit von dieser Formulierung abgeleiteten Rezepturen.

Von den CAC Formulierungen welche auf Abbildung 98 und 99 die höchsten Biegezugfestigkeiten erreichen (und den direkt umgebenden) wird nach der in Kapitel 3.2.4.3 beschriebenen Methode die sich einstellenden Druckfestigkeiten erfasst. Es zeigt sich, dass die sich hier einstellenden Werte vollständig unabhängig von dem zugefügten Anteil an Carbonfasern sind und auf dem Niveau der carbonfaserfreien Systeme (Kapitel 4.2.5.5) bleiben.

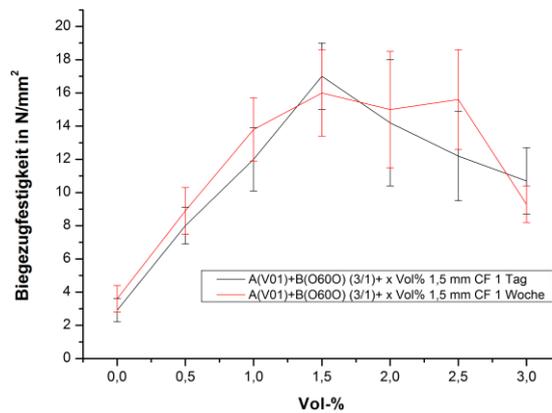


Abbildung 99: Einfluß von vol-% Anteil von Carbonfasern der Länge 1,5 mm auf die Biegezugfestigkeiten von slurryförmigen CAC-Systemen (Ternal White; A/B = 3/1) schwarz: 1 Tag Werte; rot: 1 Woche Werte

4.6.5.3 Interpretation des Verlaufes der Biegezug-/ Druckversuche von carbonfaserhaltigen CAC Systemen

Wie aus den Versuchen in Kapitel 4.6.4 deutlich zu erkennen ist führt das Zusetzen von Carbonfasern ab einer gewissen Faserlänge und volumenmäßigen Konzentration zu dem vorliegenden CAC-System (Pulver- und Slurryförmig) zu einer deutlichen Erhöhung der bis zum Bauteilversagen beim Biegezugversuch aufnehmbaren Belastung. Abbildung 100 zeigt den Verlauf des Belastungs-/ Durchbiegungs-Verlaufes von CAC-Systemen welche Carbonfasern unterschiedlicher Länge und Konzentration enthalten im Vergleich zu einem carbonfaserfreien System. Hinsichtlich der von den unterschiedlichen Systemen aufnehmbaren, maximalen Belastungen ist deutlich zu erkennen, dass eine Erhöhung der Faserlänge (bis 2,5 mm) und eine Steigerung des vol-% Anteils bis 1 % die Lastaufnahme deutlich verbessert. Eine Steigerung des volumenmäßigen Anteils von Carbonfasern über diesen Wert führt zu einem drastischen Absinken der aufnehmbaren Biegezugbelastungen welchem wahrscheinlich eine Steigerung des intrudierten

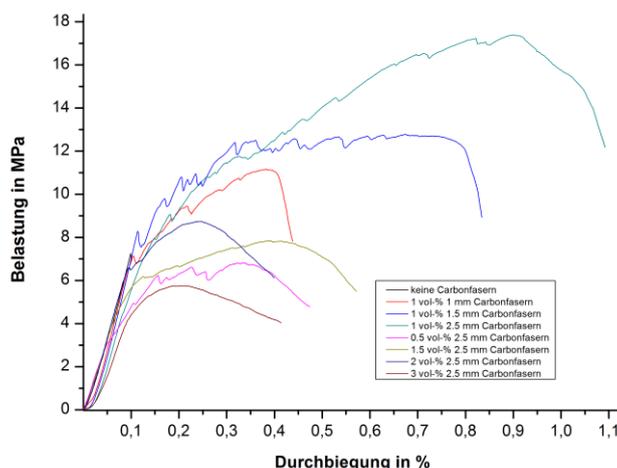


Abbildung 100: Auftragung des Belastungs- / Durchbiegungs-Verlaufes während der Biegezugprüfung von Carbonfaserhaltigen CAC-Systemen

Porenanteils durch die stark gestiegene Viskosität zugrunde liegt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit steigender maximaler Belastung auch die Durchbiegung (Verformung des Bauteils) während des Biegezugfestigkeitstests stark zunimmt. Aus Abbildung 100 ist deutlich zu erkennen, dass die Durchbiegung des CAC Systems ohne Carbonfasern beim Versagen 0,1 % und mit 1 vol-% 2,5 mm Carbonfasern circa 1 % beträgt. Mögliche Gründe für diese deutlich erhöhte Bruchdehnung sowie den prinzipiellen Verlauf der Belastung / Durchbiegungskurven sollen im Folgenden näher diskutiert werden.

Bei dem Versagen des carbonfaserfreien Systems handelt es sich um einen Bruch des ausgehärteten Zementsteins welcher schlagartig auftritt. Auch die carbonfaserhaltigen Systeme (Ausnahme: 1,5 und 2 vol-% 2,5 mm Carbonfasern) zeigen bei dieser Belastung und Durchbiegung das erste Anzeichen von Versagen welcher durch einen geringfügigen Einbruch in der Belastung / Durchbiegungskurve zu erkennen ist. Dieser Punkt, welcher im Diagramm bei einer Belastung von circa 8 N/mm^2 und 0,1 % liegt kann daher als Versagen der Zementmatrix bezeichnet werden. Da sich bei faserfreien Systemen der Riss ungehindert durch das ganze System ausbreiten kann, versagt dieses hier. Das Vorhandensein von Carbonfasern führt dazu, dass der erste Riss welcher dem Versagen der Zementmatrix zuzuordnen ist auf die im System eingebetteten Carbonfasern trifft. Diese nehmen die einwirkende Kraft auf und verhindern somit ein Versagen des Bauteils. In Abhängigkeit von der Stärke der Faser/Zement-Anbindung kommt es durch die einwirkende Kraft entweder zu einem Faserauszug oder einem Riss der Carbonfaser. Die Dauer bis ein möglicher Faserauszug abgeschlossen ist hängt stark von der Länge der verwendeten Carbonfasern ab. An dieser Stelle kommt auch das Konzept der „Kritischen Faserlänge“ zum Tragen. Nach der Theorie dürfte es bei Erreichen der „Kritischen Faserlänge“ zu keinem Faserauszug sondern nur noch zu einem Faserabriss kommen. Das Versagensbild hier würde dem von 2 vol-% Carbonfasern mit der Länge 2,5 mm auf Abbildung 100 entsprechen. Es deutet auf das Vorliegen einer durchgängigen Faser/Zement Anbindung im System hin. Bei dem faserhaltigen CAC-System welches die höchsten Festigkeiten erreicht (1 vol-%, 2,5 mm Carbonfasern) kommt es allerdings zum Auftreten von mehreren Zacken im Belastung / Durchbiegungsdiagramm was auf den dauerhaft stattfindenden Auszug von Carbonfasern zurückzuführen ist. Nach dem Auszug von Fasern aus der zementösen Matrix kommt es zu einem signifikanten Belastungsabfall welcher durch die nächsten Fasern abgefangen wird. Ab diesem Zeitpunkt steigt die Kraft bis zum nächsten Faserauszug wieder an. Dieser Prozess wiederholt sich so lange bis der auftretende Riss das gesamte Material durchdrungen hat. Das Versagensbild deutet stark darauf hin, dass der Faser/Zement-Verbund bei Calciumaluminat-haltigen Systemen hinsichtlich seiner Stärke weit hinter der Wechselwirkung von Portlandzement / Fasern zurückbleibt [63]. Neben einer Beeinflussung des Versagensmechanismus beim Biegezugtest kommt es auch bei dem Druckversuch zu erheblichen Veränderungen. Während faserfreie Systeme unter Druckbelastung bereits nach minimalster Kompression in Form eines Sprödbruchs versagen können carbonfaserhaltige Systeme durch das Auftreten von Formänderungen um nahezu die

Hälfte ihres vorherigen Ausmaßes komprimiert werden ohne das es zu einem Bruch und damit zu einem Abfallen der aufgebrachten Kraft kommt. Dies geschieht dadurch, dass die Carbonfasern ein Auseinandertrifften und Abbröckeln verhindern und dadurch einem Spröbruch entgegenwirken.

Generell ist zu sagen, dass ein Zusatz von Carbonfasern einer bestimmen Länge und Volumenkonzentration die maximal erreichbare Biegezugfestigkeit signifikant steigert aber das erste Versagen der CAC-Matrix welches als irreversibel zu bezeichnen ist nicht weiter erhöht. Durch die Stärkung des inneren Zusammenhalts des CAC-Systems kann ein Spröbruch verhindert werden.

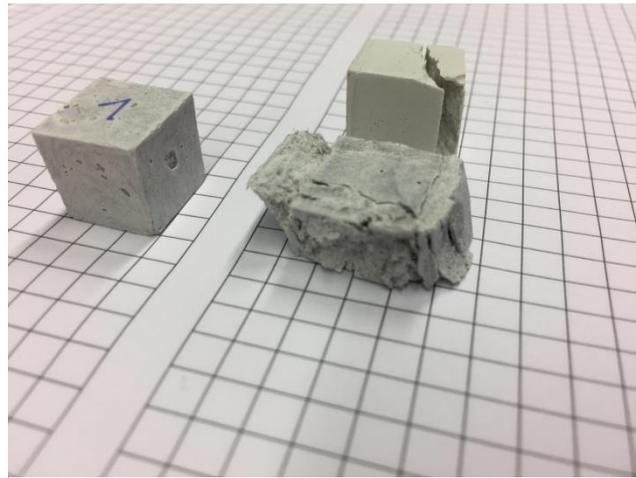


Abbildung 101: Vergleich von faserhaltigen und faserfreien CAC Druckfestigkeitskörpern (hinten rechts: Faserfrei nach Drucktest; vorne links: Faserhaltig vor Drucktest; vorne rechts: Faserhaltig nach Drucktest)

4.6.5.4 Schlußfolgerungen

Der volumenprozentmäßige Anteil an Carbonfasern hat einen signifikanten Einfluss auf die sich einstellende Biegezugfestigkeit des CAC Systems. Es zeigte sich, dass für das pulverförmige CAC-System ein Anteil von 1 vol-% 2,5 mm und für das Slurrysystem 1,5 vol % an 1,5 mm Carbonfasern nach einer Aushärtezeit von 1 Tag und 1 Woche zu den höchsten Biegezugfestigkeiten führen. Da für die Tests der Systeme auf die sich einstellende Scher-/ und Auszugsfestigkeit (Kapitel 4.6.6) die Viskosität sowie die Möglichkeit der Homogenisierung, etc. eine große Rolle spielt werden diese Untersuchungen nur mit dem slurryförmigen System durchgeführt.

4.6.6 Scher-/ und Auszugsfestigkeiten ausgewählter CAC-Systeme

4.6.6.1 Allgemeines

Wie in den vorherigen drei Kapiteln nachgewiesen führt die Zugabe von Carbonfasern in einer gewissen Länge und vol-% Anteil zum CAC-System zu einer signifikanten, teils achtfachen Steigerung der Biegezugfestigkeiten. Aus diesem Grund sollen von diesen carbonfaserhaltigen Systemen auch die Scher-/ und Auszugsfestigkeiten ermittelt werden. Hierfür wird aufgrund der besonderen Anforderungen an die Viskosität, Homogenisierbarkeit, etc. nur mit dem CAC-System welches in Slurryform vorliegt gearbeitet.

In einem ersten Schritt wird der Einfluß von Carbonfasern auf die Scherfestigkeiten von slurryförmigen CAC-Systemen getestet. Die variierten Größen stellen hierbei die Länge der Carbonfasern und deren volumenmäßiger Anteil dar. Im Anschluss an diese grundlegenden Untersuchungen auf die Scherfestigkeit wird der Einfluß von unterschiedlichen Homogenisierungsmethoden auf die sich einstellenden Festigkeiten ermittelt. Mit Hilfe der hierbei evaluierten Homogenisierungsmethode werden ausgewählte, hinsichtlich ihrer Viskosität, etc. optimierte CAC Systeme auf ihre Scher-/ und Auszugsfestigkeit hin getestet. Hierbei erfolgt eine hauptsächliche Fokussierung auf die Auszugsfestigkeit da dieser Test die realen Einsatzbedingungen am besten simuliert. Um die Setzbarkeit der Systeme zu verbessern und eventuell störende Einflüsse wie Lufteinschlüsse, Faserorientierung, etc. zu minimieren werden unterschiedliche Modifikationen des Bohrloches und an der verwendeten Ankerstange selbst getestet. Abschließend erfolgt eine ausführliche optische Untersuchung der Versagensursachen von carbonfaserhaltigen CAC-Systemen beim Scher-/ und Auszugsversuch sowie eine Ermittlung der Faserverteilung im Ringspalt nach dem Setzvorgang.

4.6.6.2 Einfluß von Carbonfasern unterschiedlicher Länge auf die Scherfestigkeit von CAC „Slurry“ Systemen

In den vorhergehenden Versuchen (Kapitel 4.6.3 – 4.6.5) wurde die Oberflächenbehandlung, Länge und der volumenmäßige Anteil von Carbonfasern ermittelt, welcher einem CAC-System (Pulver-/ Slurryförmig) zugesetzt werden muss um die Biegezugfestigkeiten größtmöglich zu steigern. Da die Oberflächenbehandlung der Carbonfasern eine Auswirkung auf die Faser/Zement-Anbindung hat und zur Ermittlung der Scherfestigkeiten das gleiche CAC System wie zur Ermittlung

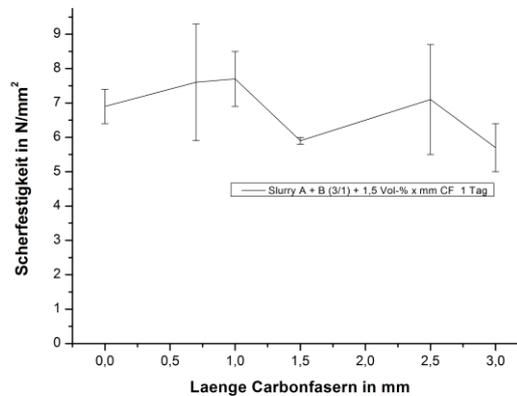


Abbildung 102: Einfluß der Carbonfaserlänge auf die Scherfestigkeit von CAC Slurrysystemen (A/B = 3/1; Volumenprozentanteil an, bei 450 °C anoxidierten Carbonfasern: 1,5 vol-%; Homogenisierung mit Plastikspatel; Aushärtezeit: 1 Tag)

der Biegezugfestigkeiten Verwendung findet werden für alle folgenden Versuche bei 450 °C anoxidierte Carbonfasern verwendet (Kapitel 4.6.3.3). Da die Scher-/ und Auszugfestigkeiten stark von der Viskosität des verwendeten Systems abhängen und die Carbonfaserlänge sowie deren volumenmäßige (vol-%) Anteil diese stark beeinflussen werden hier unterschiedlichste Modifikationen getestet. Auf Abbildung 102 sind die, sich nach einer Aushärtezeit von 1 Tag einstellenden Scherfestigkeiten von CAC Slurrysystemen in Abhängigkeit von der Länge der zugemischten Carbonfasern dargestellt (Homogenisierung mit Plastikspatel → Kapitel 3.2.2.1). Hierbei beträgt der volumenmäßige Anteil an Carbonfasern vom Gesamtsystem 1,5 vol-% während das Verhältnis der A zu B-Komponente 3/1 beträgt. Der Grund dafür, dass der Anteil an Carbonfasern 1,5 vol-% beträgt liegt darin, dass mit den 1,5 mm Fasern im Biegezugfestigkeitstest die höchsten Werte erzielt wurden. Es ist zu erkennen, dass der Zusatz von 1,5 vol-% Carbonfasern zum CAC Slurrysystem unabhängig von deren Länge keinen positiven Einfluß auf die sich einstellenden Scherfestigkeiten hat. Weiter ist zu beobachten, dass es im Vergleich zu dem carbonfaserfreien System bei fast allen verwendeten Faserlängen zu einer starken Zunahme der Standardabweichung innerhalb der Messungen kommt was auf eine unzureichende Homogenisierung oder auf eingetragene Luftporen aufgrund einer zu hohen Viskosität schließen lässt. Aus diesem Grund sollen im folgenden Abschnitt 4.6.6.3 die, hinsichtlich des Homogenisierungsgrades und der Viskosität des carbonfaserhaltigen CAC-Systems optimierten Mischbedingungen evaluiert werden.

4.6.6.3 Evaluation von Homogenisierungsmethoden carbonfaserhaltiger Slurrysysteme

Damit die zugemischten Carbonfasern ihr volles, festigkeitssteigerndes Potential auf das CAC System entfalten können ist eine gleichmäßige Vereinzelnung der Fasern notwendig. Die mit zunehmendem Homogenisierungsgrad einhergehende, starke Abnahme von Faseragglomeraten sollte außerdem den Luftporengehalt in der Mischung absenken und damit die Festigkeiten weiter steigern. Allerdings ist zu beachten, dass die durch das Mischverfahren in das CAC System eingetragenen Scherkräfte einen gewissen Grad nicht übersteigen dürfen, da es sonst zu einer Zerstörung der Carbonfasern (starke Zerkleinerung) und einem Verlust ihres festigkeitssteigernden Effekts kommt.

Durch die Biegezugversuche an carbonfaserhaltigen CAC Systemen (Kapitel 4.6.4 und 4.6.5) konnte nachgewiesen werden, dass im Slurrysystem (A/B = 3/1) das Zumischen von 1 vol-% 1,5 mm Carbonfasern die Festigkeitswerte um mehr wie das dreifache erhöht (Referenz: Faserfreies System). Daher soll an diesem CAC-System der Einfluß unterschiedlicher Homo-

genisierungsmethoden auf die Faserverteilung nach dem Mischprozess evaluiert werden. Abbildung 103 zeigt die Biegezugfestigkeitswerte eines carbonfaserhaltigen (1 vol-% 1,5 mm bei 450 °C anoxidierte Carbonfasern) und eines faserfreien CAC Slurrysystems nach einer Aushärtezeit von 1 Tag in Abhängigkeit der verwendeten Homogenisierungsmethode (A/B = 3/1). Bei dem zu testenden Homogenisierungsverfahren handelt es sich um die in Kapitel 3.2.2.2 beschriebene Methode der Durchmischung mit Hilfe des Speedmixers. Hierbei wird die Umdrehungsgeschwindigkeit des Speedmixers im Bereich von 800 - 1500 U/min variiert während die Mischzeit 30 Sekunden beträgt. Als Referenzmethode findet eine Homogenisierung mit Hilfe des Plastikspatels statt. Auf Abbildung 103 ist zu erkennen, dass das faserfreie CAC System welches mit Hilfe des Speedmixers homogenisiert wurde mit steigender Umdrehungsgeschwindigkeit erhöhte Festigkeitswerte aufweist und bei 1000 U/min mit einer Steigerung von circa 80 % (Referenz: Homogenisierung mit Holzspatel) sein Maximum aufweist. Allerdings ist zu erwähnen, dass alle Systeme eine im Vergleich zum Referenz-

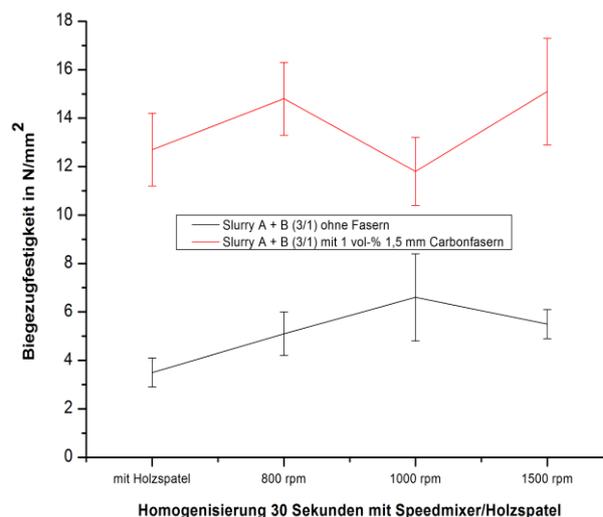


Abbildung 103: Einfluß der Homogenisierungsmethode von CAC Slurrysystemen (mit 1 vol-% 1,5 mm bei 450 °C anoxidierten Carbonfasern; Referenz: Carbonfaserfrei) auf die sich nach einer Aushärtezeit von 1 Tag einstellenden Biegezugfestigkeit (A/B = 3/1)

genisierungsverfahren handelt es sich um die in Kapitel 3.2.2.2 beschriebene Methode der Durchmischung mit Hilfe des Speedmixers. Hierbei wird die Umdrehungsgeschwindigkeit des Speedmixers im Bereich von 800 - 1500 U/min variiert während die Mischzeit 30 Sekunden beträgt. Als Referenzmethode findet eine Homogenisierung mit Hilfe des Plastikspatels statt. Auf Abbildung 103 ist zu erkennen, dass das faserfreie CAC System welches mit Hilfe des Speedmixers homogenisiert wurde mit steigender Umdrehungsgeschwindigkeit erhöhte Festigkeitswerte aufweist und bei 1000 U/min mit einer Steigerung von circa 80 % (Referenz: Homogenisierung mit Holzspatel) sein Maximum aufweist. Allerdings ist zu erwähnen, dass alle Systeme eine im Vergleich zum Referenz-

system erhöhte Standardabweichung aufweisen welche möglicherweise auf das Mischverfahren (Speedmixer) zurückzuführen sind. Werden den gerade erwähnten CAC Systemen Carbonfasern zugegeben dann kommt es beim Vergleich über alle Homogenisierungsmethoden hinweg zu einem deutlichen, mindestens 100 prozentigen Anstieg der Biegezugfestigkeiten im Vergleich zu den faserfreien Systemen. Dies ist ein deutliches Zeichen dafür, dass Carbonfasern der Länge 1,5 mm im CAC Slurrysystem durch eine Homogenisierung mit dem Speedmixer bei welchem es im Vergleich zur Homogenisierung mit dem Holzspatel zu einem erhöhten Eintrag von Scherkräften kommt nicht beschädigt werden. Allerdings ist auch zu erkennen, dass eine Homogenisierung mit Hilfe des Speedmixers im Vergleich zum Vermischen mit dem Holzspatel keine signifikante Steigerung der Festigkeiten zu Folge hat. Während bei den faserfreien Systemen hier noch eine deutliche Tendenz zu erkennen ist, ist diese bei den carbonfaserhaltigen Systemen nicht mehr vorhanden. Dies deutet darauf hin, dass der erhöhte Homogenisierungsgrad welcher eine Folge des Mischprozesses mit Hilfe des Speedmixers ist den Hydratationsprozess positiv beeinflusst und dadurch die Biegezugfestigkeiten steigert. Der Grund warum dieser Effekt nur bei den faserfreien Systemen zu beobachten ist dürfte darin liegen, dass bei den faserhaltigen CAC-Systemen die Festigkeit sehr stark von den zugemischten Carbonfasern abhängt und der Effekt einer positiven Beeinflussung des Hydratationsprozesses durch die Homogenisierungsmethode nicht mehr signifikant genug ist. Bei einer optischen Beurteilung der mit Hilfe des Speedmixers homogenisierten, faserhaltigen CAC-Systeme ist im Vergleich zu einer Vermischung mit dem Holzspatel zu erkennen, dass mit steigender Umdrehungszahl während des Mischprozesses nahezu keine Faseragglomerate mehr zu erkennen sind und die Masse den Eindruck einer gleichförmigen Faserverteilung macht.

Obwohl die Homogenisierung mit Hilfe des Speedmixers zu keiner signifikanten Erhöhung der Biegezugfestigkeit (Referenz: Homogenisierung mit Holzspatel) von carbonfaserhaltigen CAC-Systemen führt wird diese Mischmethode für alle nachstehenden Untersuchungen verwendet. Der Grund hierfür liegt vor allem in der deutlich besseren Faserhomogenisierung (Optische Beurteilung) und dem im Vergleich zu einer Vermischung mit Hilfe des Holzspatels reproduzierbareren Durchführung. Als Umdrehungsgeschwindigkeit des Speedmixers während des Homogenisierungsprozesses werden hierbei 800 U/min gewählt. Diese etwas geringere Umdrehungsgeschwindigkeit wurde verwendet um einen Sicherheitsbereich im Hinblick auf die während des Homogenisierungsprozesses auftretenden Scherkräfte und ihrer möglicherweise negativen Auswirkungen auf die Unversehrtheit von Carbonfasern welche die Länge von 1,5 mm überschreiten zu gewährleisten.

4.6.6.4 Scher-/ und Auszugsfestigkeiten von carbonfaserhaltigen CAC Slurry Systemen

Bei den in Kapitel 4.6.6.2 durchgeführten Untersuchungen hinsichtlich der Scherfestigkeiten von CAC Slurry Systemen welche Carbonfasern unterschiedlicher Länge aber im gleichen volumenmäßigen Anteil (vol-% vom Gesamtsystem) enthalten zeigte sich, dass

die Scherfestigkeiten im Gegensatz zu den, mit den gleichen Ansätzen getesteten Biegezugfestigkeiten (Kapitel 4.6.4 und 4.6.5) nicht ansteigen. Hierfür ursächlich könnte eine Reihe von Faktoren sein, welche in diesem und den folgenden zwei Abschnitten näher untersucht werden sollen.

Ein Grund für die nicht stattfindende Erhöhung der Scherfestigkeiten bei Zugabe von Carbonfasern könnte in einer, durch die Mischmethode per Plastikspatel unzureichenden Homogenisierung der Mischung liegen welche Faseragglomerate und größere Lufteinschlüsse zur Folge hat. Um diese Problematik zu umgehen wurde ein Mischregime (Kapitel 4.6.6.3) etabliert über welches eine homogene, agglomeratfreie Verteilung der Carbonfasern im CAC-System garantiert werden kann. Um den Einfluß von durch den Hydratationsprozess bedingten Schrumpfung, etc. welcher die Faser/Zement-, die Bohloch/Zement- und die Anker/Zement-Anbindung negativ beeinflusst zu umgehen wurde die Zusammensetzung des CAC Slurry Systems von A/B = 3/1 auf A/B = 1/3 verändert.

Da dieses System einen wesentlich geringeren Zementgehalt (CAC ist in A-Komponente vorhanden) dafür aber einen deutlich erhöhten Füllergehalt (Calcit als Füller in B-Komponente) aufweist erfolgt eine signifikante Reduktion des, die Scherfestigkeiten möglicherweise negativ beeinflussenden Schrumpfs. Es ist zu erwähnen, dass diese Umkehrung im Mischverhältnis der A zu B-Komponente den w/z-Wert des Systems signifikant steigert und damit

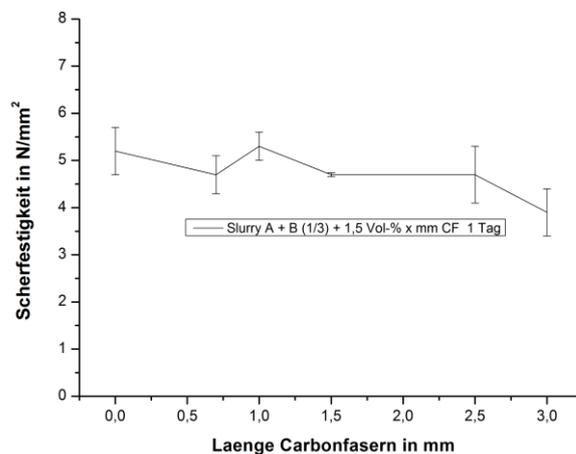


Abbildung 104: Einfluß der Carbonfaserlänge auf die Scherfestigkeit von CAC Slurrysystemen (A/B = 1/3; Volumenprozentanteil an, bei 450 °C anoxidierten Carbonfasern: 1,5 vol-%; Homogenisierung mit Speedmixer bei 800 U/min für 30 Sekunden; Aushärtezeit: 1 Tag)

zu einem Absinken der Scherfestigkeitswerte beim direkten Vergleich mit dem A/B = 3/1 System führt. Abbildung 104 stellt den Verlauf der Scherfestigkeiten von CAC Slurrysystemen welche 1,5 vol-% bei 450 °C anoxidierte Carbonfasern unterschiedlicher Länge enthalten dar. Dieses A/B = 1/3 System wurde mit Hilfe eines Speedmixers (800 U/min; 30 Sekunden) homogenisiert. Die sich einstellenden Scherfestigkeiten wurden nach einer Aushärtezeit von 1 Tag erfasst. Es ist zu erkennen, dass es auch bei dieser optimierten Homogenisierungsmethode zu keinem Anstieg der Scherfestigkeiten durch den Zusatz von 1,5 vol-% Carbonfasern unterschiedlicher Länge (0,2 mm – 3 mm) kommt. Es zeigt sich vielmehr ein geringfügiges, nicht signifikantes Absinken der 1 Tages Festigkeitswerte welche mit steigender Faserlänge immer weiter zunimmt. Der Grund hierfür könnte in einer starken, für die Aufnahme der während des Scherfestigkeitsversuchs auftretenden Kräfte unvorteilhaft ausgerichteten Carbonfasern

im CAC System liegen. Eine genauere Untersuchung dieser Faserausrichtung sowie des Versagensverhaltens beim Scherfestigkeitstest wird in Kapitel 4.6.6.6 näher erläutert.

Abbildung 105 zeigt den Einfluß eines unterschiedlichen Volumenanteils von Carbonfasern der Länge 1,5 mm auf die Scherfestigkeiten von CAC Slurrysystemen. Die Homogenisierung des Systems (A/B = 1/3) erfolgte hierbei mit Hilfe des Speedmixers (800 U/min für 30 Sekunden). Es ist zu sehen, dass die Scherfestigkeiten des Systems durch den Zusatz von Carbonfasern mit der Länge 1,5 mm bis zu einem Wert von 1 vol-% leicht

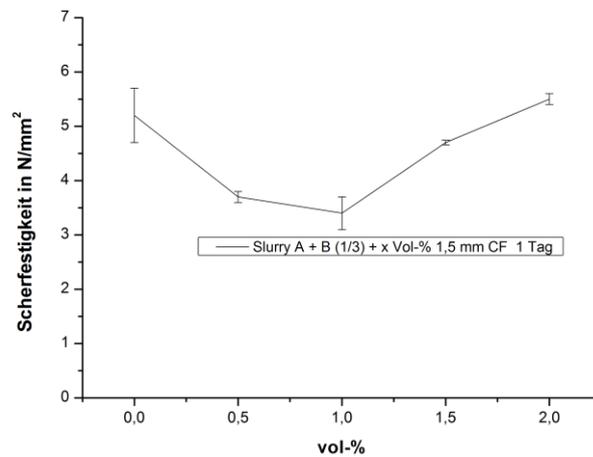


Abbildung 105: Einfluß des Volumenanteils von Carbonfasern der Länge 1,5 mm auf die Scherfestigkeit von CAC Slurrysystemen (A/B = 1/3; Carbonfasern 1,5 mm bei 450 °C anoxidiert; Homogenisierung mit Speedmixer bei 800 U/min für 30 Sekunden; Aushärtezeit: 1 Tag)

unter den des faserfreien Referenzsystems absinken und bei einer Erhöhung auf 2 vol-% wieder auf das Niveau des Referenzsystems ansteigen. Das Zumischen eines Carbonfaseranteils von mehr als 2 vol-% ist hinsichtlich eines zu starken Ansteigens der Viskosität des Systems und den damit verbundenen Homogenisierungs-/ sowie Setzproblemen der Anker nicht möglich.

Wie bereits erwähnt könnte ein Grund für den fehlenden positiven Einfluß von Carbonfasern auf die Scherfestigkeiten der CAC Systeme eine unvorteilhafte Ausrichtung dieser im Ringspalt oder eine Kompression dieser am Bohrlochboden während des Setzvorganges sein. Um zu überprüfen ob diese zwei Effekte hierfür ursächlich sind erfolgte eine Erhöhung des Innendurchmessers der Stahlhülse „Bohrloches“ von 12 mm auf 16 mm. Das Resultat dieser Erhöhung ist eine 100 prozentige Erhöhung der Ringspaltgröße („Oversized“). Durch diese erhöhte Ringspaltgröße kann eine Ausrichtung der Carbonfasern während des Setzvorganges und eine mögliche Kompression von Carbonfasern am Bohrlochboden effektiv umgangen werden. Hinsichtlich der sich nach einer Aushärtezeit von 1 Monat einstellenden Scherfestigkeiten zeigte sich allerdings auch hier kein positiver Effekt. Ein Grund hierfür könnte in einer mangelhaften Zement/Stahlhülsen (Bohrlochwand)-Anbindung liegen auf welche auch das durchgängige Versagen der faserhaltigen CAC Systeme an der Bohrlochwand hindeutet.

Um zu untersuchen ob eine mangelhafte Anbindung des Zements an die aus Metall bestehende Innenseite des „Bohrloches“ für die fehlende, positive Festigkeitsentwicklung durch den Zusatz von Carbonfasern verantwortlich ist, erfolgte ein Test dieser Systeme auf die sich einstellenden Auszugsfestigkeiten (Kapitel 3.2.4.5).

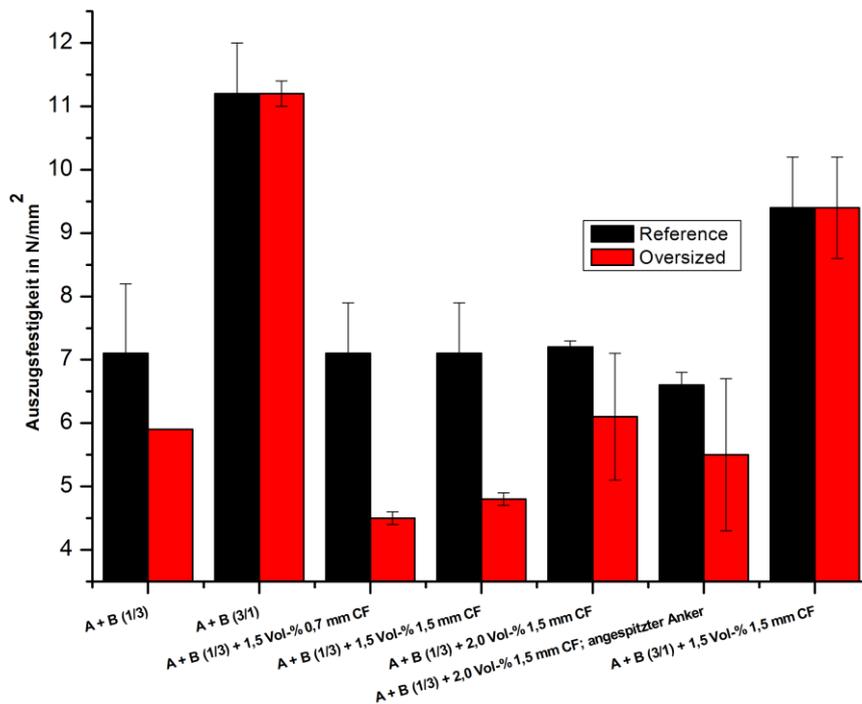


Abbildung 106: Auszugsfestigkeiten von carbonfaserhaltigen CAC Slurry Systemen nach einer Aushärtezeit von 1 Tag

Abbildung 106 zeigt die Resultate dieser Auszugstests an unterschiedlichen, carbonfaserhaltigen CAC Slurry Systemen nach einer Aushärtezeit von 1 Tag. Die ersten zwei Systeme (Abbildung 106, von links nach rechts) zeigen die Auszugsfestigkeiten von carbonfaserfreien CAC Slurry Systemen mit einem Verhältnis der A/B-Komponente von 1/3 und 3/1 unter der Bohrlochbedingung Referenz und Oversized (näher beschrieben in Kapitel 3.2.4.5). Es ist zu erkennen, dass die Auszugsfestigkeiten des A/B = 3/1 Systems um circa 60 % über dem des A/B = 1/3 Systems liegen (1/3 System hat wesentlich höheren w/z-Wert). Außerdem ist ersichtlich, dass die unterschiedlichen Bohrlochbedingungen (Referenz oder Oversized) die Auszugsfestigkeiten beim A/B = 1/3 System wesentlich stärker beeinflussen wie bei dem 3/1 System. Der Grund hierfür dürfte in dem, durch den höheren w/z-Wert deutlich zugenommenen Schrumpf des Systems liegen. Dieser macht sich bei einem Bohrloch mit der Bedingung „Oversized“ wesentlich stärker bemerkbar wie bei der Bedingung „Referenz“. Durch das Zumischen von, bei 450 °C anoxidierten Carbonfasern der Länge 1,5 mm im Anteil von 1,5 vol-% zum 3/1 System kommt es zu einem geringfügigen Nachlassen der Auszugsfestigkeitswerte um circa 14 % (Abbildung 106, rechte Seite). Vergleicht man die Auszugsfestigkeitswerte der faserfreien CAC Slurry Systeme mit einem Mischverhältnis von A/B = 1/3 mit den carbonfaserhaltigen CAC Systemen (1,5 vol-% 0,7 mm; 1,5 vol-%

1,5 mm; 2,0 vol-% 2,0 mm) des gleichen Mischverhältnisses so zeigt sich, dass die Werte unter der Bohrlochbedingung „Referenz“ nahezu konstant bleiben und unter der Bedingung „Oversized“ bei Verwendung von 1,5 vol-% 0,7 mm und 1,5 mm signifikant abnehmen. Die leichte Erhöhung bei Verwendung von 1,5 vol-% 1,5 mm Carbonfasern kann als statistisch nicht signifikant betrachtet werden. Um eine mögliche Kompression der Carbonfasern am Bohrlochboden durch die „stumpfe“ Ankerstange auszuschließen wurde das 1/3 System welches 2,0 vol-% 1,5 mm Carbonfasern enthält mit einer im Winkel von 45 ° angespitzten Ankerstange gesetzt. Allerdings zeigte sich auch hier kein Anstieg der Auszugsfestigkeiten. Abbildung 107 zeigt einen Anker unmittelbar nach dem Setzprozess im „Testfeld“. Es ist zu erkennen, dass am Bohrlochrand ein „lappenförmiger“ Überstand auftritt für welchen die im CAC Slurry System enthaltenen Carbonfasern verantwortlich sind. Der Grund hierfür könnte



Abbildung 107: Carbonfaserhaltiges CAC Slurry System (A/B = 1/3; 1,5 vol-% 1,5 mm Carbonfasern) unmittelbar nach dem Setzprozess

in einer, im Bezug auf die Anbindung Zement-Bohrlochwand nachteilige Ausrichtung der Carbonfasern durch den Setzprozess liegen. Aus diesem Grund sollen im folgenden Abschnitt 4.6.6.5 die Verteilung der Carbonfasern im CAC System nach dem Setzprozess genauer untersucht werden.

4.6.6.5 Optische Beurteilung der Carbonfaserverteilung im CAC System

Das Zumischen von Carbonfasern ins CAC Slurrysystem (1/3 und 3/1) führt bereits ab einer Volumenkonzentration von 0,5 vol-% zu einer signifikanten Veränderung (Erhöhung) der Viskosität. Ab einer volumenmäßigen Konzentration von 2 vol-% ist es nicht mehr möglich die sich einstellende Scherfestigkeit zu testen, da der Anker nicht mehr ins Bohrloch gedrückt werden kann. Da der stark positive Effekt der Carbonfasern nicht auf die Scher-/ und Auszugsfestigkeiten übertragen werden kann, wird in diesem Abschnitt versucht die Faserverteilung im Ringspalt nach dem Setzvorgang optisch



Abbildung 108: Carbonfaserhaltiges CAC Slurry System (A/B = 3/1; 1,5 vol-% 1,5 mm) nach Setzen, Auszug aus Stahlhülse und Herausdrehen der Ankerstange

zu ermitteln. Da CAC Slurrysysteme (3/1) welche 1,5 vol-% bei 450 °C anoxidierte Carbonfasern der Länge 1,5 mm enthalten den deutlichsten Anstieg der Biegezugfestigkeit aufweisen (Kapitel 4.6.4 und 4.6.5) wird die erwähnte Untersuchung auf Ausrichtung / Verteilung der Fasern beispielhaft an diesem System durchgeführt. Abbildung 108 zeigt den im Ringspalt befindlichen, ausgehärteten carbonfasermörtelhaltigen CAC Mörtel nach durchgeführtem Scherfestigkeitstest (Ankerstange herausgedreht). Vergleicht man dieses faserhaltige CAC-System mit einem faserfreien Slurry System nach dem Scherfestigkeitstest so sind im Wesentlichen zwei Unterschiede zu erkennen. Zum einen führt der Carbonfaserteil dazu, dass der ausgehärtete Zementstein untereinander wesentlich besser zusammenhält und es daher zu keinem Abplatzen von der Ankerstange nach durchgeführtem Festigkeitstest kommt. Dies ist der

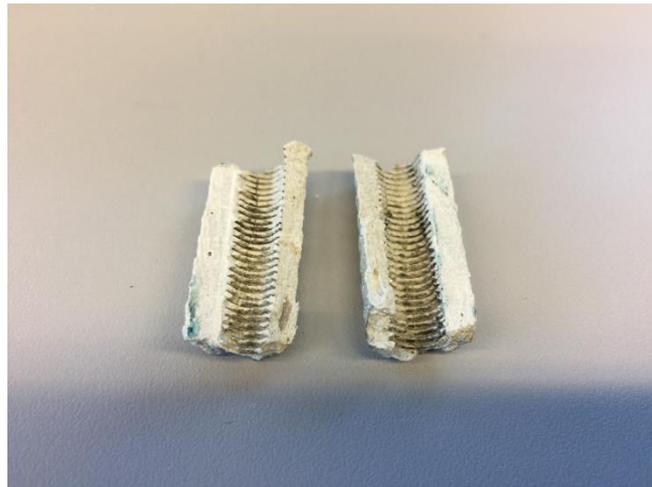


Abbildung 109: Carbonfasermörtelhaltiger Ringspalt der Längsachse nach aufgeschnitten



Abbildung 110: Mikroskopische Aufnahme des, der Längsachse nach aufgeschnittenen carbonfasermörtelhaltigen Ringspalts

Grund dafür, dass der auf Abbildung 108 dargestellte „mörtelhaltige Ringspalt“ überhaupt präpariert werden kann (bei faserfreien Systemen nicht möglich). Zum anderen ist zu erkennen, dass das Hinzumischen von Carbonfasern ins CAC System beim Scherfestigkeitstest zu einem durchgängigen Versagen am Übergang Mörtel/„Bohrlochwand (Stahlhülseinnenseite)“ führt. Abbildung 109 zeigt einen carbonfasermörtelhaltigen Ringspalt welcher der Längsachse nach aufgeschnitten wurde. In der Mitte sind deutlich die, nach dem Herausdrehen der Ankerstange zurückgebliebenen Riefen zu erkennen. Links und rechts davon befindet sich der eigentliche Ringspalt. Hierbei ist der äußere Rand der Übergang Mörtel/ „Bohrlochwand (Stahlhülseinnenseite)“ und der innere Rand die Kontaktzone Mörtel/Stahlanker. Um diese Kontaktzonen sowie den Ringspalt selbst im Hinblick auf die Carbonfaserverteilung näher untersuchen zu können wurde dieser Bereich durch Nassschleifen geglättet und anschließend optisch untersucht. Abbildung 110 zeigt eine mikroskopische Übersichtsaufnahme (10-fache Vergrößerung) des carbonfasermörtelhaltigen Ringspalts. Es ist deutlich zu erkennen, dass der CAC Mörtel bei einem Fasergehalt von 1,5 vol-% mit einer Länge von 1,5 mm noch eine hin-

reichend niedrige Viskosität aufweist um in die Riefen zwischen der Ankerstange einzudringen. Des Weiteren zeigt sich, dass im Ringspalt auf der Makroebene keine Lufteinschlüsse zu erkennen sind. Abbildung 111 zeigt eine vergrößerte Aufnahme des Übergangsbereichs von Mörtel / Anker. Es ist gut zu erkennen, dass die Carbonfasern im Ringspalt weitestgehend homogen verteilt sind und in die Riefen des eingesetzten Ankers eindringen. Allerdings ist auf der Abbildung auch ersichtlich, dass es zu einer geringfügigen Stauung der Fasern im Übergangsbereich von Mörtel / Anker kommt. Abbildung 112 zeigt die Draufsicht auf die Kontaktfläche zwischen carbonfaserhaltigem Mörtel und Bohrlochwand (Stahlhülseinnenseite). Es ist gut zu erkennen, dass die Carbonfasern in diesem Randbereich die Tendenz haben sich parallel zur Bohrlochwand auszurichten was durch den Setzvorgang des Ankers hervorgerufen wird und die Wechselwirkung (mechanische Verhakung zwischen Mörtel/Bohrlochwand) deutlich schwächt. Da diese Faserausrichtung im CAC Slurrysystem von entscheidender Bedeutung ist wurde sie mit Hilfe einer höheren Auflösung und der Methode des „Image Stitching“ näher untersucht.

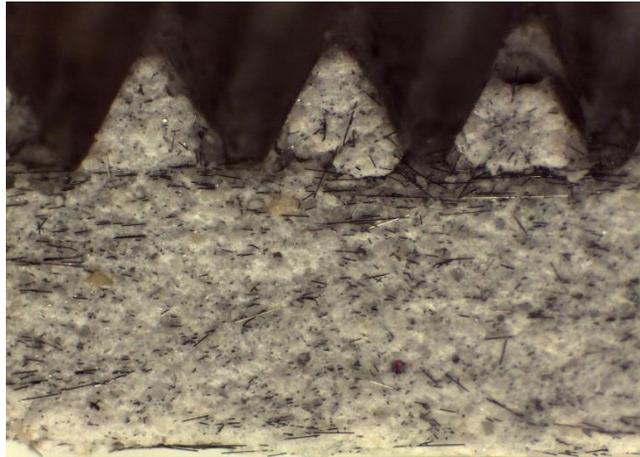


Abbildung 111: 10-fache Vergrößerung des Mörtel / Anker-Bereichs (CAC Slurrysystem; A/B = 3/1; 1,5 vol-% mit 1,5 mm Carbonfasern)



Abbildung 112: 10-fache Vergrößerung der Draufsicht auf die Kontaktfläche zwischen carbonfaserhaltigem Mörtel und Bohrlochwand (Stahlhülseinnenseite)

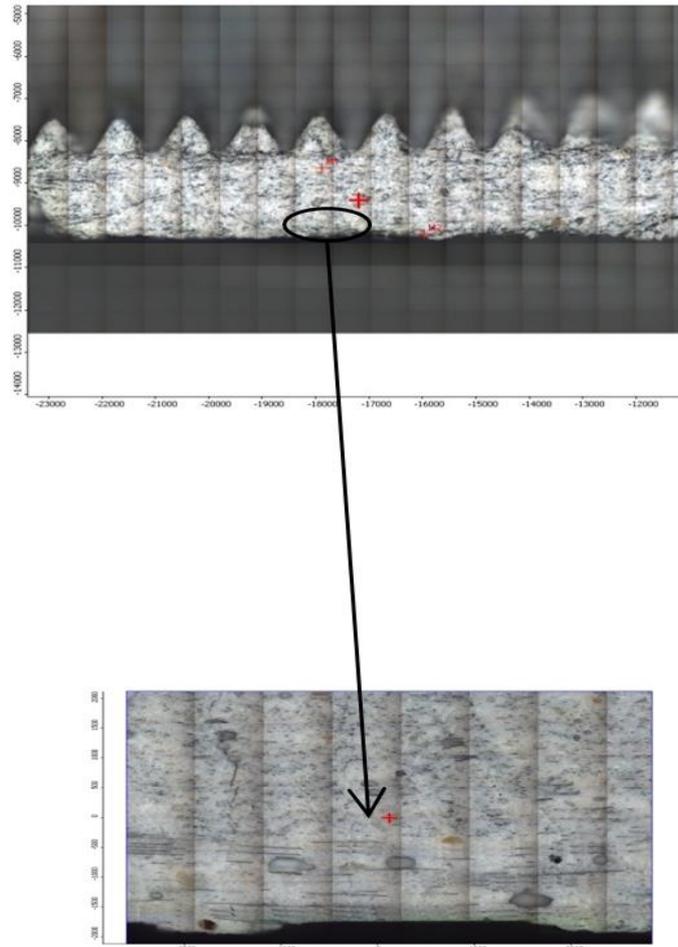


Abbildung 113: Image Stitching der Kontaktzone von Mörtel / Bohrlochwand (Probekörper parallel zur Bohrlochachse präpariert) oben: 10-fache Vergrößerung; unten: 50-fache Vergrößerung

Abbildung 113 zeigt ein „Image Stitching“ der Kontaktzone von Mörtel / „Bohrlochwand (Stahlhülseinnenseite)“. Wie bei den bisher durchgeführten Untersuchungen handelt es sich auch bei diesem System um einen CAC Slurry welcher 1,5 vol-% 1,5 mm bei 450 °C anoxidierte Carbonfasern enthält. Beim Vergleich des hier mit der Methode des „Image Stitching“ aufgenommenen Bildes mit bisherigen mikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 110 und 111) ist zu erkennen, dass das Bild in weiten Bereichen wesentlich unschärfer ist. Weiter zeigt sich an den Übergängen der einzelnen Aufnahmen aus welchen das gesamte Bild zusammengesetzt ist eine deutlich graue Schattierung sowie Unebenheit. Der Grund für diese Störungen ist im Wesentlichen darin zu suchen, dass es über die Methode des „Nassschleifens mit Korund“ nicht möglich war die Oberfläche der Probe („Carbonfaserhaltiger Mörtel im Ringspalt“) bis auf die mikroskopische Ebene exakt zu glätten. Dadurch kommt es zu der erwähnten Unschärfe welche beim Zusammensetzen der einzelnen Bilder noch stark verstärkt wird. Da das Hauptziel dieser mikroskopischen Untersuchung die Ermittlung der Faserorientierung im CAC Mörtel nach durchgeführtem Setzvorgang ist wurde trotz der eben beschriebenen Schwächen

diese Untersuchungsmethode gewählt. Auf dem Ausschnitt auf Abbildung 113 ist deutlich zu erkennen, dass in der Kontaktzone von Mörtel / „Bohrlochwand (Stahlhülseinnenseite)“ eine deutliche Ausrichtung der Carbonfasern parallel zur Bohrlochwand stattfindet. Allerdings muss erwähnt werden, dass es sich hier nur um einen kleinen Ausschnitt der Probe handelt und das Erfassen von parallel zur Achse liegenden Fasern mit der verwendeten Präparationsmethode schwierig ist. Aus diesem Grund wird der auf Abbildung 108 dargestellte „Ringspalt aus carbonfaserhaltigem CAC Mörtel“ senkrecht zur Achse aufgeschnitten und auch mit Hilfe der Präparationstechnik „Nassschleifen mit Korund“ präpariert. Auf Abbildung 114 ist das Ergebnis eines „Image Stitching“ an einer so präparierten Probe zu sehen.

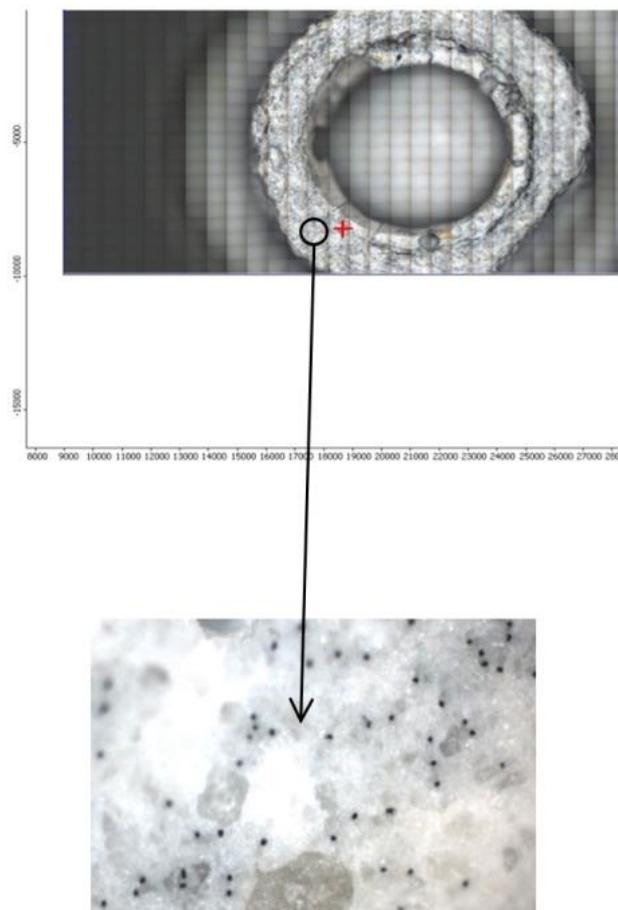


Abbildung 114: Image Stitching des carbonfaserhaltigen CAC Mörtels im Ringspalt (Probekörper senkrecht zur Bohrlochachse präpariert) oben: 5-fache Vergrößerung; unten: 50-fache Vergrößerung

Auf dem stark vergrößerten Bereich des carbonfaserhaltigen CAC Mörtels im Ringspalt ist im ausgehärteten Zementstein eine Reihe von schwarzen Punkten zu erkennen. Diese „schwarzen Punkte“ können Carbonfasern zugeordnet werden welche sich entlang der Achse des Ankers ausgerichtet haben. Da es sich bei der betrachteten Stelle um nur einen kleinen Bereich der Probe handelt wurde diese Messung an mehreren Punkten wiederholt. Der deutliche Unterschied in den mikroskopischen Aufnahmen der faserhaltigen CAC „Ringspalt“ Proben welche parallel und senkrecht zur Ankerstange

präpariert wurden deutet stark darauf hin, dass es durch den Setzvorgang der Dübel zu einer starken Ausrichtung der Fasern parallel zur Bohrlochachse gekommen ist. Diese starke Ausrichtung muss im Hinblick auf eine Erhöhung der Scher- und Auszugsfestigkeiten als negativ angesehen werden. Der Grund hierfür liegt zum einen darin, dass die starke Faserausrichtung während des Setzvorganges die Benetzung der Bohrlochwand erschwert und zum anderen die Ausrichtung der Fasern im Mörtel nicht den, während des Scherfestigkeits- / Auszugsversuchs auftretenden Kraftlinien entspricht.

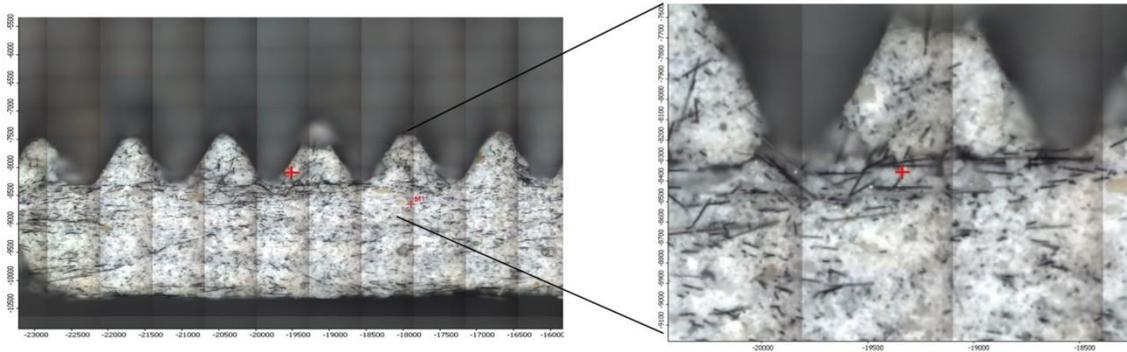


Abbildung 115: Image Stitching der Kontaktzone von Mörtel / Bohrlochwand (Probekörper parallel zur Bohrlochachse präpariert) oben: 20-fache Vergrößerung; unten: 50-fache Vergrößerung

4.6.6 Schlußfolgerungen

Es zeigte sich, dass die signifikante Steigerung der Biegezugfestigkeiten durch Carbonfasern unabhängig von der verwendeten Menge und vol-% Anteil nicht auf die Scher- und Auszugsfestigkeiten der CAC Slurry Systeme übertragen werden konnte. Der Grund hierfür liegt aller Wahrscheinlichkeit nach in einer unvorteilhaften Ausrichtung der Carbonfasern im CAC Slurry System während des Setzvorganges. Durch diese kommt es zu einer herabgesetzten Mörtel / Bohrlochwand-Anbindung und damit zu einer nachlassenden mikromechanischen Verhakung.

4.6.7 Abschließende Beurteilung des Konzeptes / Ergebniszusammenfassung

Es zeigte sich, dass wie bei OPC-haltigen Systemen von [63] bereits nachgewiesen auch die Biegezugfestigkeiten von CAC Systemen durch die Zugabe von Carbonfasern im unteren vol-% Bereich sehr stark gesteigert werden können (mehrere 100 %). Dieser Anstieg ist auf eine Aufnahme der auftretenden Zugkräfte während des Biegezugversuchs zurückzuführen. Da Carbonfasern vor ihrem Versagen um Größenordnungen höhere Zugfestigkeiten wie die sie umgebende Zementmatrix aufnehmen können konnte bei nahezu allen Biegezugversuchen ein Faserauszug beobachtet werden. Bei welcher Zugkraft dieser Faserauszug eintritt hängt im Wesentlichen von der Länge und der Anbindung der Carbonfasern (beeinflusst durch Oberflächenmodifikationen) an die Zementmatrix ab. Im Hinblick auf die Scher- und Auszugsfestigkeiten der carbonfaserhaltigen CAC Mörtel zeigte sich diese für die Biegezugfestigkeiten auftretenden Steigerungen nicht. Als Grund hierfür ist eine starke Ausrichtung der Fasern während des

Setzvorganges und ein hiermit in Verbindung stehendes Nachlassen der Zement/“Bohrlochwand (Stahlhülseninnenwand)“-Anbindung zu sehen. Außerdem ist zu vermuten, dass die Ausrichtung der Carbonfasern durch den Setzvorgang im Hinblick auf die Aufnahme von Zugkräften welche während der Scherfestigkeits-/ Auszugstests auftreten als negativ zu beurteilen ist. Weiter kommt es durch den Einsatz von Carbonfasern zu einem starken Anstieg der Viskosität was den Setzprozess der Anker deutlich erschwert. Auch der Zusatz von unterschiedlichsten Additiven wie z.B. Dispergierhilfsmittel für Ruße, etc. konnten die Viskosität nicht in einen für die Anwendung geeigneteren Bereich verschieben. Daher kann geschlußfolgert werden, dass die Verwendung von Carbonfasern zum Zwecke der Steigerung der Scher-/ und Auszugsfestigkeit von chemischen Dübeln ungeeignet ist.

5 Vergleich der Konzepte, Zusammenfassung und Ausblick

5.1 Allgemeines

In diesem letzten Kapitel sollen die verschiedenen Konzepte welche eine Steigerung der Auszugsfestigkeit von CAC zum Ziel haben hinsichtlich ihres Wirkmechanismus gegenübergestellt, diskutiert und abschließend bewertet werden. Anschließend erfolgen eine Zusammenfassung der Ergebnisse sowie ein Ausblick auf das mögliche, weitere Vorgehen.

5.2 Vergleich der unterschiedlichen Konzepte zur Festigkeitssteigerung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier unterschiedliche Konzepte zur Steigerung der Auszugsfestigkeit (chemische Dübelanwendungen) von calciumaluminatzementhaltigen Bindemittelsystemen entwickelt und hinsichtlich ihrer Wirksamkeit evaluiert. Es handelt sich hierbei um eine

Partikelgrößenoptimierung des CAC welcher eine Steigerung des Hydratationsgrades zur Folge haben soll, um Polyelektrolytkomplexe welche die Hydratphasen verkleben sollen, um Graphenoxid (GO) welches die CAC Morphologie modifizieren/verstärken soll und um Carbonfasern welche über eine Verbrückung der CAC-Hydrate und eine Aufnahme von Zugkräften

die Auszugsfestigkeiten verbessern sollen. Im Hinblick auf ihren Wirkmechanismus, welcher die Auszugsfestigkeit von CAC-haltigen Bindemittelsystemen verbessern soll, lassen sich die vier Konzepte in zwei Hauptgruppen einteilen. Bei diesen handelt es sich zum einen um eine Beeinflussung des Hydratationsprozesses und zum anderen um eine nachträgliche, mechanische Verstärkung durch Additive. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Übergänge zwischen diesen beiden Hauptgruppen fließend sein können. Während die Partikelgrößenoptimierung von CAC eindeutig der ersten Gruppe (Beeinflussung des Hydratationsprozesses) und das Verstärken der Zementmatrix durch Carbonfasern der zweiten Gruppe (Mechanische Verstärkung durch Additive) zuzuordnen ist, handelt es sich bei den Konzepten, Polyelektrolytkomplexe und Graphenoxid (GO) um Konzepte welche Elemente beider Gruppen enthalten.

So bewirkt der Zusatz von Polyelektrolytkomplexen zum hydratisierenden Calciumaluminatzement eine mehr oder weniger starke Beeinflussung des Hydratationsprozesses bei gleichzeitig deutlicher Beeinflussung der Oberflächenmorphologie der CAC-Hydrate

welche eine Verklebung (→ Mechanische Verstärkung durch Additive) zur Folge haben sollen. Bei dem Konzept der Verwendung von Graphenoxid (GO) hängt die mehr oder weniger starke Zuordnung zu den genannten zwei Hauptgruppen im Wesentlichen von dessen Zugabeart zum CAC System ab. Erfolgt die Zugabe zum CAC System als GO-Dispersion in Wasser dann beeinflusst das Graphenoxid (GO) neben der Komponente einer möglichen mechanischen Verstärkung (hohe Reißfestigkeit von GO) auch den Hydratationsprozess selbst. Bei Zugabe über ein „Controlled-Release-System“ bei welchem das Graphenoxid zu Beginn des Hydratationsprozesses in LDH-Hydraten gebunden und erst mit der Zeit freigesetzt wird ist die Beeinflussung des Hydratationsprozesses wesentlich geringer. Aus diesem Grund ist hier eine Zuordnung dieses Vorgehens zur Gruppe der „Mechanischen Verstärkung durch Zugabe von Additiven“ als deutlich geeigneter anzusehen.

Da das Ziel der vorliegenden Arbeit eine Steigerung der Auszugsfestigkeit von calciumaluminathaltigen Bindemittelsystemen (Stichwort: chemische Dübel) ist erfolgte die Bewertung hinsichtlich der Wirksamkeit der Konzepte nach diesem Kriterium. Als Ergebnis der durchgeführten Versuche ist zu sagen, dass eine Steigerung dieses Typs der Festigkeit nur durch die Partikelgrößenoptimierung von CAC (Kapitel 4.3) erreicht werden konnte. Die Verwendung von Polyelektrolytkomplexen und Graphenoxid (GO) als Additive zur Beeinflussung des Hydratationsgrades von CAC, zur Modifikation der Morphologie oder als mechanische Verstärkung (Reinforcement) zeigte weder auf die Auszugs-/ Scher-/ Biegezug-/ oder Druckfestigkeit einen festigkeitssteigernden Effekt. Die Verwendung von Carbonfasern als Reinforcementelement (Gruppe: Mechanische Verstärkung durch Additive) hat zwar auf die sich einstellenden Biegezugfestigkeiten eine stark festigkeitssteigernde Wirkung allerdings lässt sich dieser Effekt auch mit umfangreichen Modifikationen nicht auf die sich einstellenden Auszugs-/ Scherfestigkeiten übertragen.

5.3 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es die inneren Festigkeiten und hier speziell die Auszugs-/ und Scherfestigkeiten von CAC-haltigen Bindemittelsystemen deutlich zu erhöhen. Um dieses Ziel zu erreichen wurden vier unterschiedliche Ansätze entwickelt welche zum Teil von natürlichen, biologischen Systemen abgeleitet wurden (Stichwort: Biomimetik). Es handelt sich hierbei um eine

Partikelgrößenoptimierung des CAC welcher eine Steigerung des Hydratationsgrades zur Folge haben soll, um Polyelektrolytkomplexe welche die Hydratphasen verkleben sollen, um Graphenoxid (GO) welches die CAC Morphologie modifizieren/verstärken soll und um Carbonfasern welche über eine Verbrückung der CAC-Hydrate und eine Aufnahme von Zugkräften die Auszugsfestigkeit verbessern sollen.

Um die Wirksamkeit der aufgeführten Konzepte und deren Einfluß auf die inneren Festigkeiten sowie den Hydratationsprozess von CAC evaluieren zu können erfolgte in einem ersten Schritt die Entwicklung eines CAC Modellsystems sowie dessen Charakterisierung. Die Analyse des Hydratationsprozesses und der während dieses Prozesses entstehenden Hydratphasen erfolgte hierbei hauptsächlich mit Hilfe von PXRD, Raman, TG – und Kalorimetrischen Messungen. Um die inneren Festigkeiten der Systeme zu erfassen wurden die Biegezug-/ Druck-/ Scher-/ und Auszugsfestigkeiten ermittelt. Daneben wurden ausgewählte Systeme mit Hilfe von optischen Methoden (Mikroskopie, ESEM) auf ihre, sich nach dem Erstarrungsprozess einstellende Morphologie hin untersucht. Es zeigte sich, dass der Literatur entsprechend die während des Hydratationsprozesses vorherrschende Temperatur sowie die Zeit die dieser Prozess bereits andauert einen großen Einfluss auf die sich bildenden CAC-Hydrate sowie die sich einstellenden Festigkeiten hat. Systeme welche die stabilen Endprodukte C_3AH_6 und AH_3 (entstehen bei erhöhter Temperatur) aufweisen haben im Bezug auf alle Festigkeitsklassen (Biegezug-/ Druck-/ Scher-/ Auszugsfestigkeit) deutlich höhere Werte erreicht wie Systeme welche die metastabilen CAC-Hydrate CAH_{10} und C_2AH_8 gebildet haben. Von den in diesem CAC Modellsystem getesteten vier unterschiedlichen Konzepten zur Festigkeitssteigerung führten die Partikelgrößenoptimierung von CAC und ein Reinforcement mit Carbonfasern zu signifikant erhöhten, inneren Festigkeiten. Bei den zwei anderen Konzepten (Einsatz von Polyelektrolytkomplexe und Graphenoxid (GO)) konnte kein positiver Einfluß auf die sich einstellenden Festigkeiten erkannt werden. Während die Partikelgrößenoptimierung von CAC die Druck-/ Scher-/ und Auszugsfestigkeiten signifikant erhöhte zeigte sich, dass der Einsatz von Carbonfasern als Reinforcementelement nur die Biegezugfestigkeiten nicht aber die Druck-/ Scher-/ und Auszugsfestigkeiten positiv beeinflusste. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass der Zusatz von Carbonfasern das mechanische Verhalten nur in der Wirkrichtung einer Kraft erhöht und die Festigkeit der zementösen Matrix selbst nicht erhöht (Kapitel 4.6.5.3). Bei einer Partikelgrößenoptimierung des CAC kommt es allerdings durch einen deutlichen erhöhten Hydratationsgrad welcher mit Hilfe der Kalorimetrie nachgewiesen werden konnte zu einer

Stärkung der Zementmatrix selbst welche eine positive Auswirkung auf alle unterschiedlichen Festigkeitsarten hat. Der Grund weshalb es bei der Partikelgrößenoptimierung zu keinem Anstieg der Biegezugfestigkeiten kommt ist darin zu suchen, dass die stark gestiegene, freigesetzte Hydratationswärme bei Probekörpern größeren Volumens durch eine Verdampfung von Wasser die zementöse Matrix negativ beeinflusst. Da der Ringspalt welcher beim Setzprozess der Anker vom CAC-haltigen Injektionsmörtel ausgefüllt wird nur wenige Millimeter aufweist und kaum Kontakt zur Umgebungsluft hat kann die Wärme über die Ankerstange schnell abgeleitet werden und hat daher keinen nachteiligen Einfluss auf die Zementmatrix.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Scher-/ und Auszugsfestigkeit von CAC-haltigen Bindemittelsystemen stark mit der, während des Hydratationsprozesses freigesetzten Wärmemenge korreliert (Steigende Hydratationswärme → Steigender Hydratationsgrad → Steigender Anteil an festigkeitsbildenden Hydraten → Höhere Scher-/ und Auszugsfestigkeit). Der Einsatz von Additiven wie z.B. Polyelektrolytkomplexe oder Graphenoxid welches die Morphologie des Zementsteins beeinflussen oder zu einer „Verklebung von CAC-Hydraten“ (Biologisches Vorbild: Sandcastle Worm) führen sollten hatte keinen positiven Einfluß auf die sich einstellenden Festigkeiten.

In einem weiteren Schritt hin zu einer möglichen Anwendung des „CAC-Injektionsmörtelsystems“ erscheint es sinnvoll die Partikelgröße des Systems weiter zu optimieren und im CAC Slurrysystem (Kapitel 1.2) dauerhaft zu stabilisieren. Hierbei wird es notwendig sein einen Kompromiss zwischen den sich zum Teil gegeneinander negativ beeinflussenden Parametern Partikelgröße – Viskosität – Stabilität zu finden.

6 Anhang

I: CAD-Zeichnungen/Messaufbau für Scherfestigkeitstests

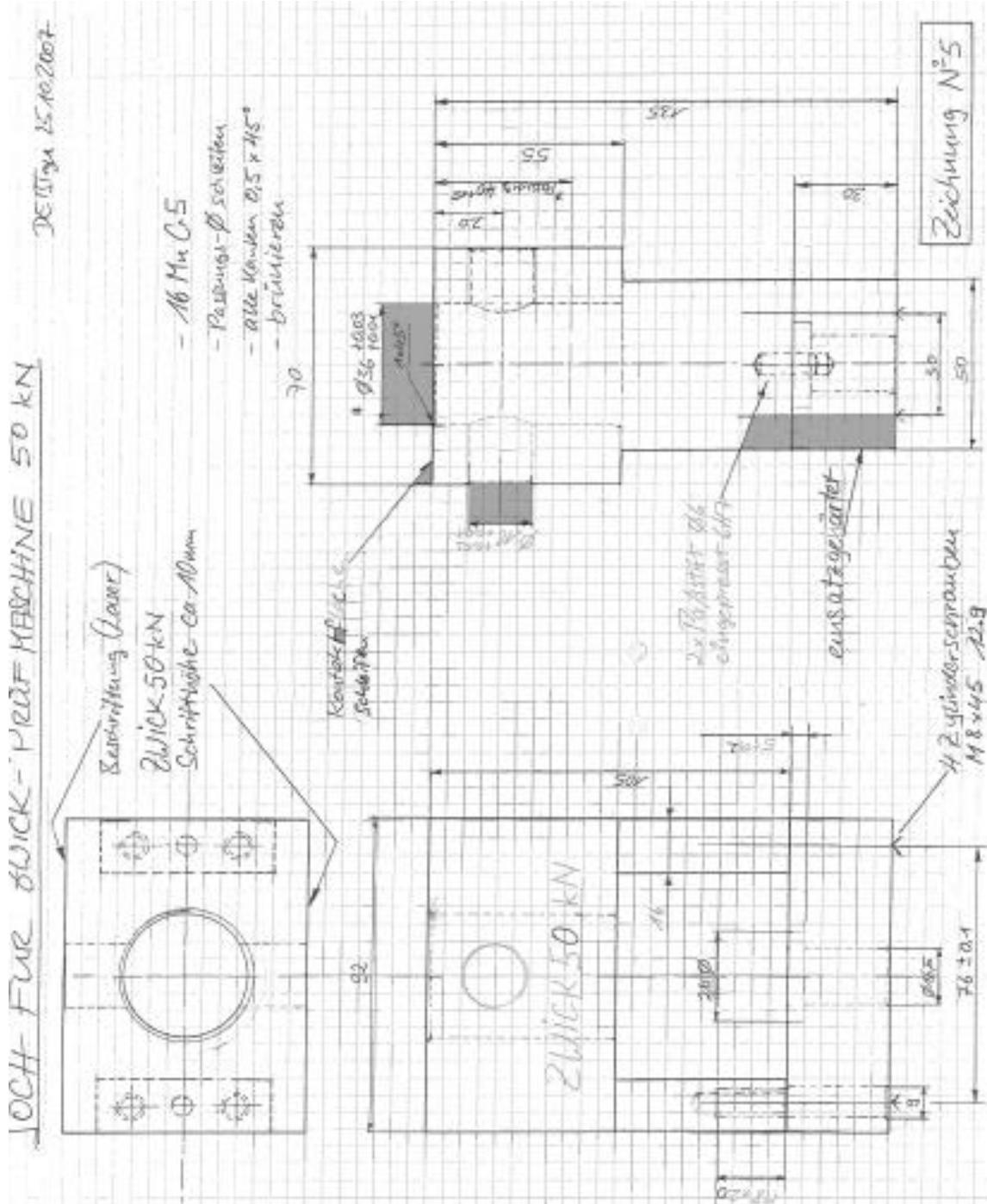


Abbildung 1: Joch für Zwick-Prüfmaschine 50 kN (CAD-Entwurfsskizze)

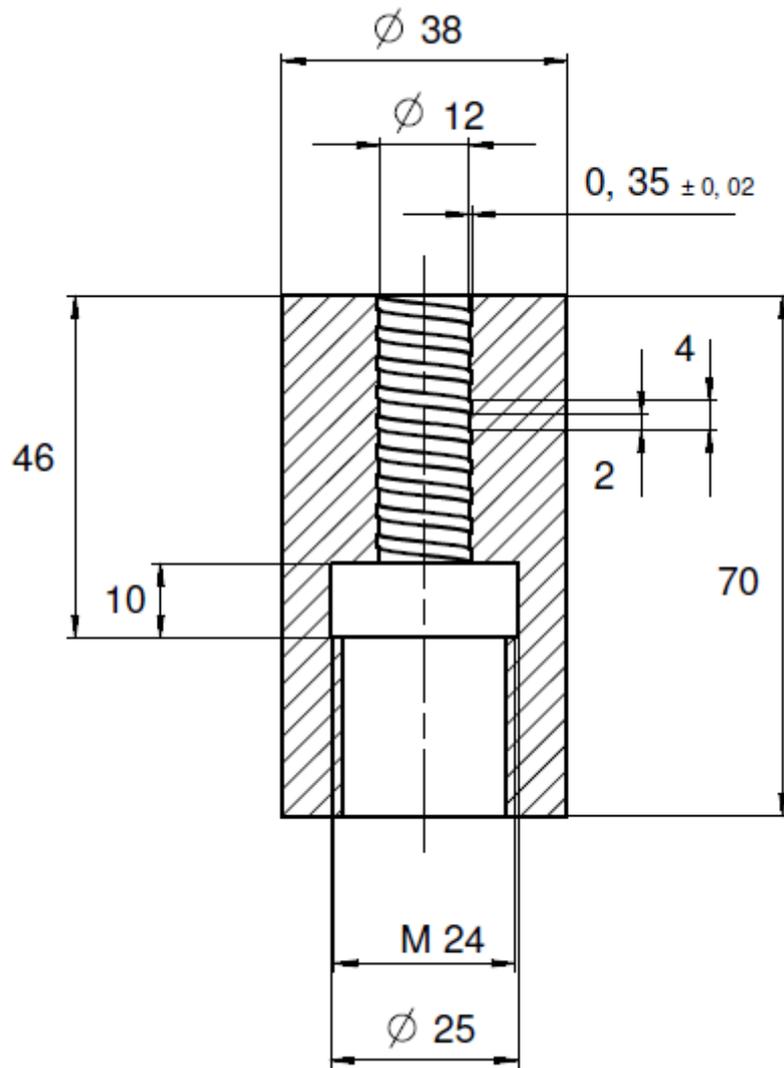


Abbildung 2: Gewindehülse M 8 (CAD-Entwurfsskizze)

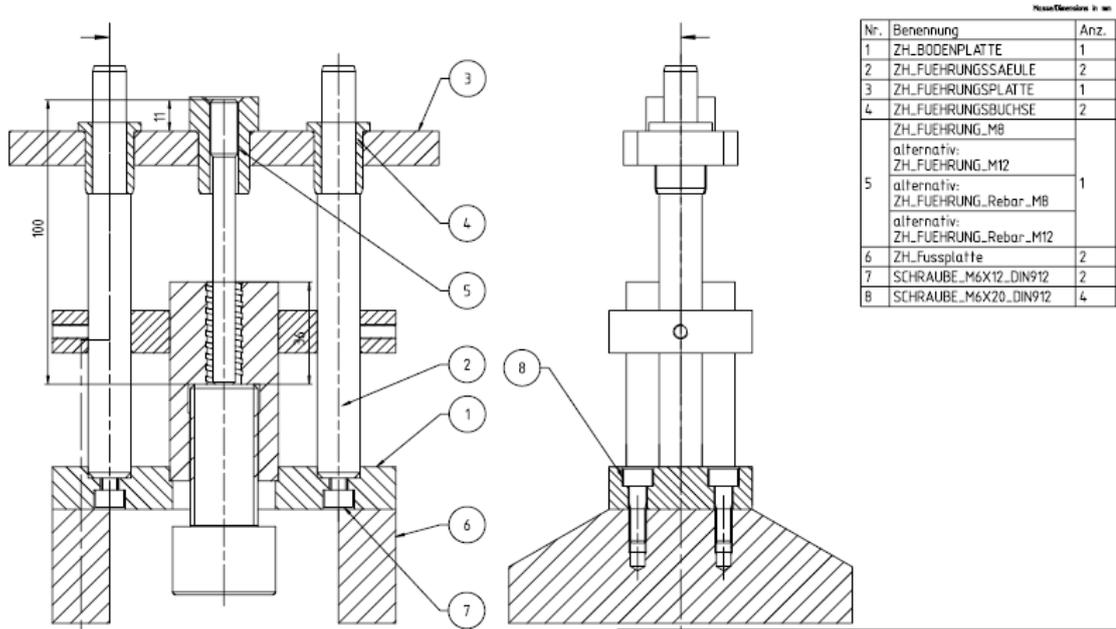


Abbildung 4: Zentrierhilfe für Gewindehülsen (CAD-Entwurfsskizze)

II: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von unterschiedlich lange und bei unterschiedlich hoher Temperatur hydratisiertem Ternal White und Ternal EV

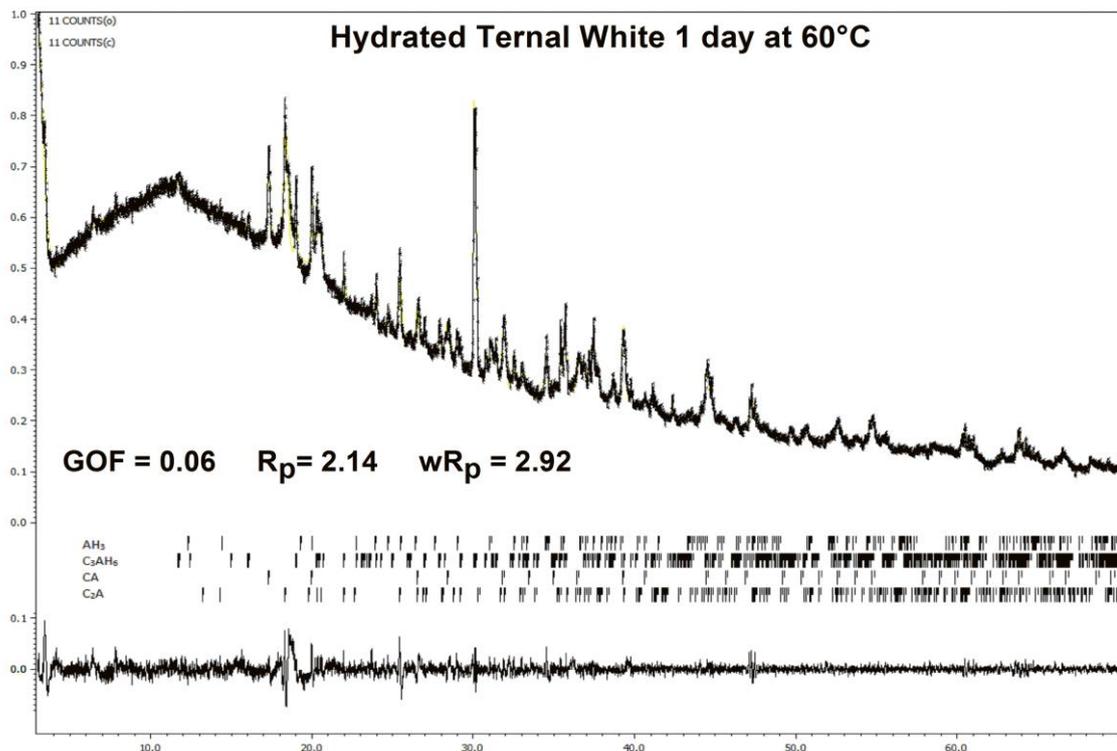


Abbildung 1: Rietveldverfeinerung von Ternal White welcher für 1 Tag bei 60 °C hydratisiert wurde

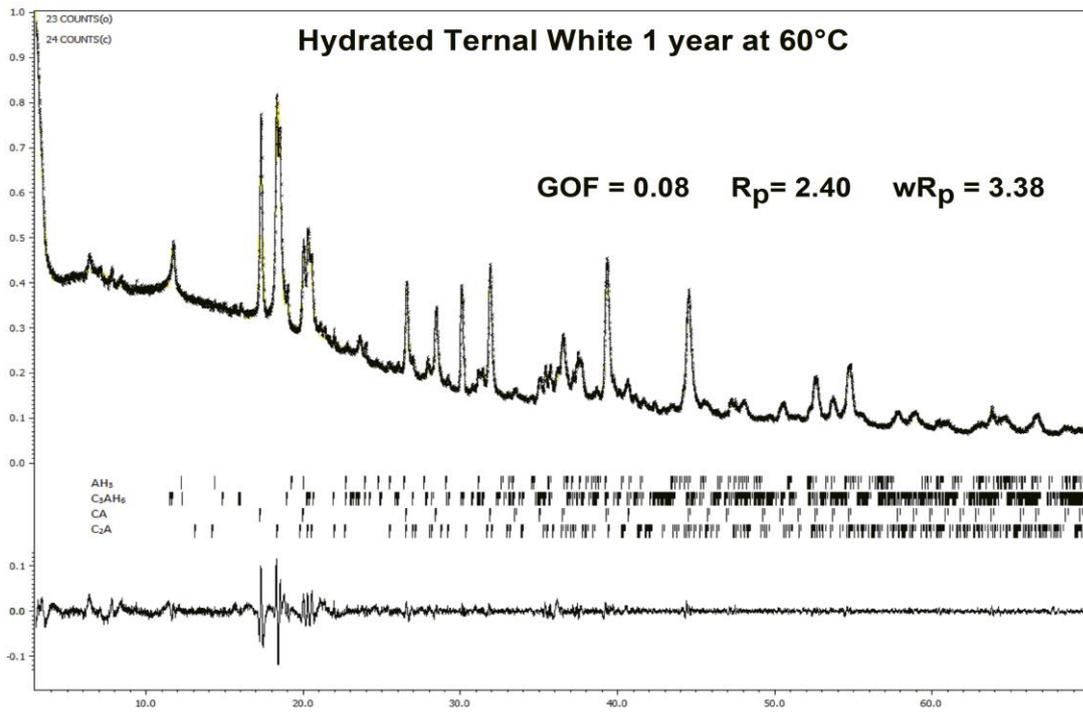


Abbildung 2: Rietveldverfeinerung von Ternal White welcher für 1 Jahr bei 60 °C hydratisiert wurde

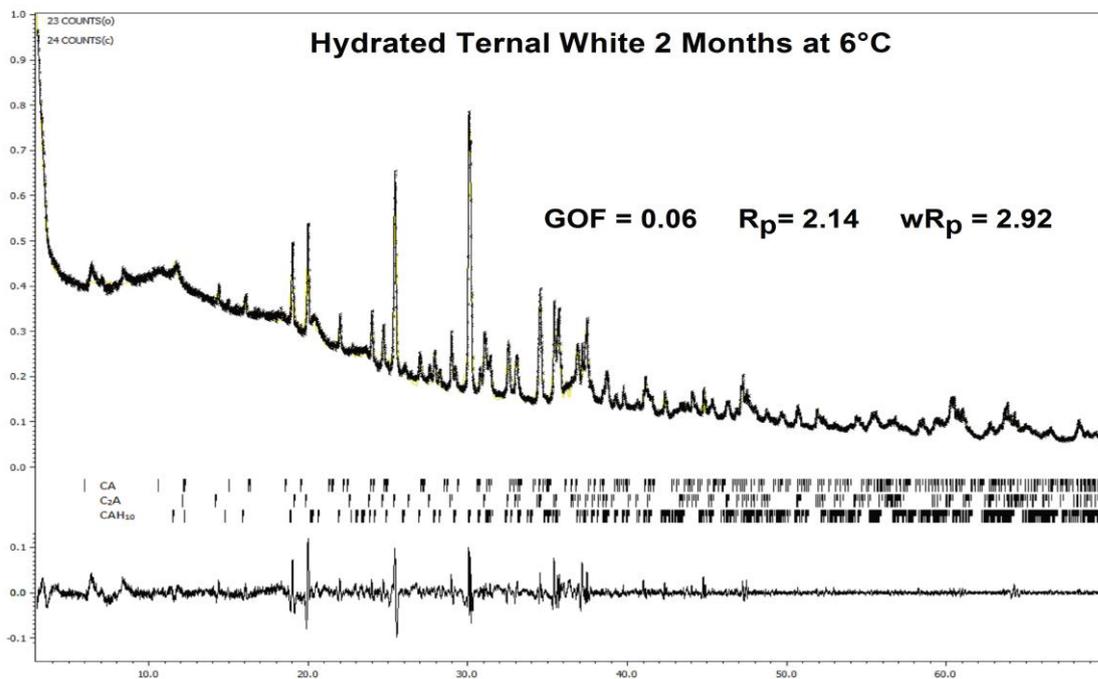


Abbildung 3: Rietveldverfeinerung von Ternal White welcher für 2 Monate bei 60 °C hydratisiert wurde

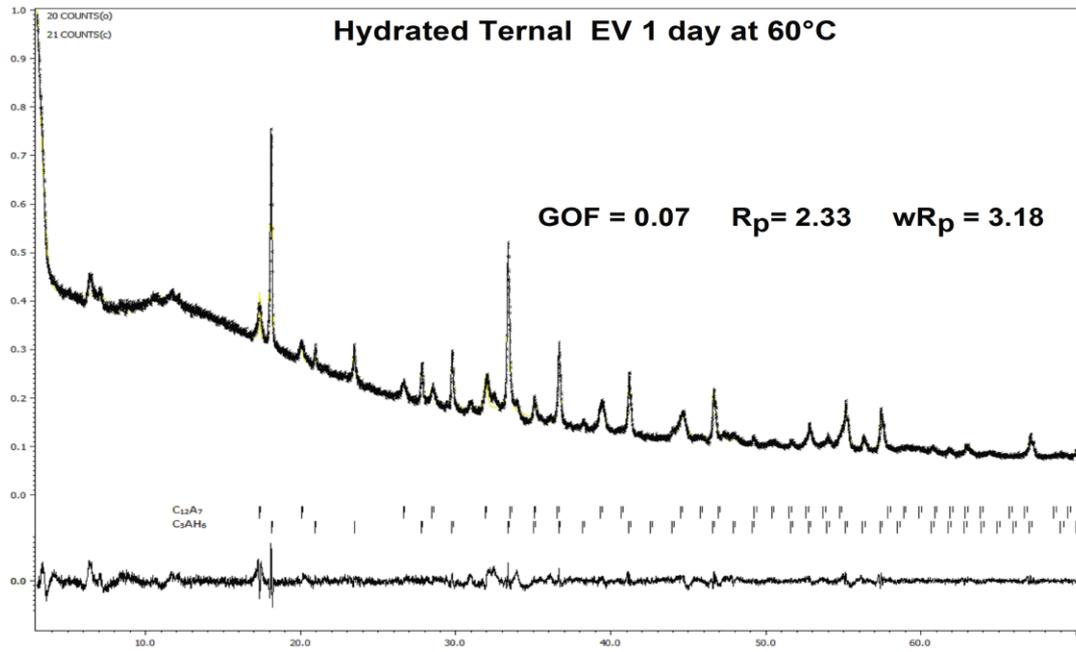


Abbildung 4: Rietveldverfeinerung von Ternal EV welcher für 1 Tag bei 60 °C hydratisiert wurde

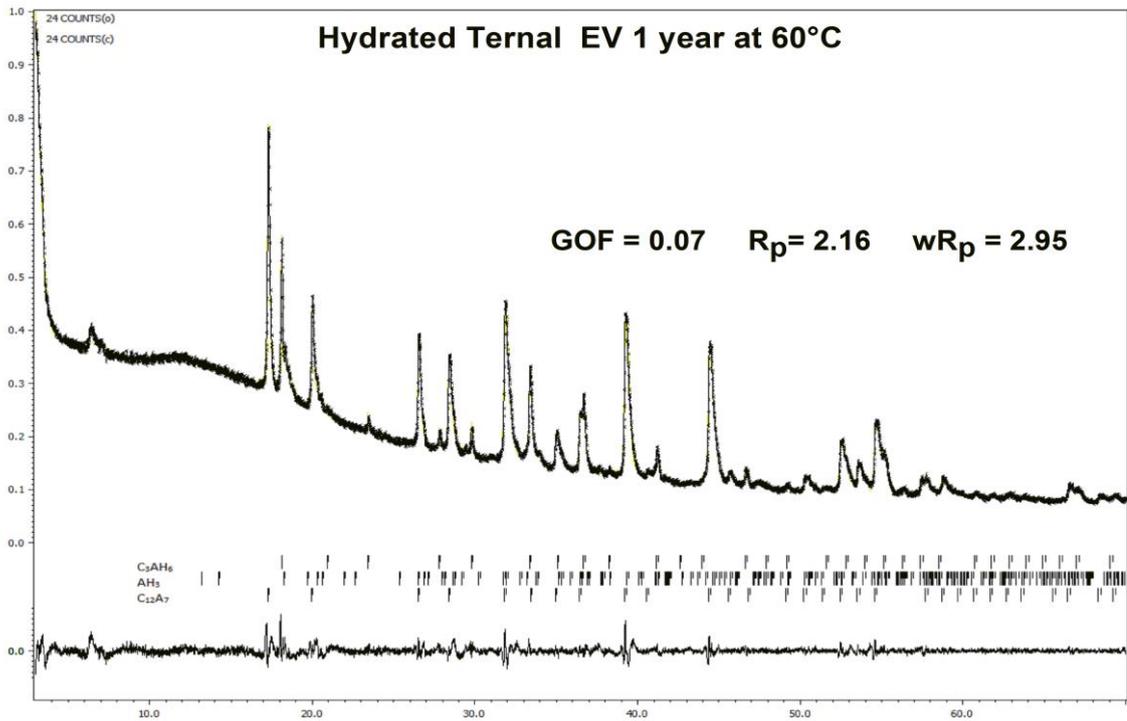


Abbildung 5: Rietveldverfeinerung von Ternal EV welcher für 1 Jahr bei 60 °C hydratisiert wurde

Quellenverzeichnis

- [1] Wikipedia, Befestigungstechnik, 19. Mai 2017. <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Befestigungstechnik&oldid=157053683>.
- [2] Hilti, The Hilti Group - Corporate Presentation, 29.04.2013. <http://intranet.hilti.com>.
- [3] P. Taquet, P.A. Andreani, V. Watt, E. Reveyrand, Aqueous suspensions including an aluminous cement and binding compositions, US9434647, 2016.
- [4] A. Pfeil, P. Beroll, Stabilized aqueous composition for initiating setting and hardening of aluminous cement compositions, WO 2017/067954 A1, 27.04.2017.
- [5] F. Goetz-Neunhoeffler, Kinetics of the hydration of calcium aluminate cement with additives, Zkg International 58(4) (2005) 65-72.
- [6] S.R. Klaus, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler, Hydration kinetics of CA(2) and CA- Investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement, Cement and Concrete Research 43 (2013) 62-69.
- [7] F. Götz-Neunhoeffler, Modelle zur Kinetik der Hydratation von Calciumaluminatzement mit Calciumsulfat aus kristallchemischer und mineralogischer Sicht, Naturwissenschaftliche Fakultät III, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Verlagsdruckerei Schmidt, Neustadt/Aisch, 2006.
- [8] S.R. Klaus, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler, How to increase the hydration degree of CA - The influence of CA particle fineness, Cement and Concrete Research 67 (2015) 11-20.
- [9] S.R. Klaus, F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, Influence of the specific surface area of alumina fillers on CAC hydration kinetics, Advances in Cement Research 28(1) (2016) 62-70.
- [10] T. Hertel, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler, Study of hydration potential and kinetics of the ferrite phase in iron-rich CAC, Cement and Concrete Research 83 (2016) 79-85.
- [11] F. Hueller, D. Ectors, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler, Influence of crystallinity and surface area on the hydration kinetics of CA2, Cement and Concrete Research 89 (2016) 136-144.
- [12] Wikipedia, Zement, Wikipedia, Die freie Enzyklopädie (19. Mai 2017).
- [13] J. Aspdin, An Improvement in the Mode of Producing an Artificial Stone, 5022, 1824.
- [14] F. Riepl, Die wirtschaftliche und technologische Entwicklung der Zementindustrie unter besonderer Berücksichtigung der Verdienste von Hans Hauenschild, LA Geschichte und Sozialkunde (Stzw.) LA Geographie u. Wirtschaftskunde, Universität Wien, 2008.
- [15] H. Taylor, Cement chemistry, (1997).
- [16] J. Bied, Procédé d'utilisation des laitiers de hauts fourneaux pour la fabrication du ciment, Google Patents, Frankreich, 1902; 1908.
- [17] High-alumina cement concrete — a major inquest, Batiment International, Building Research and Practice 3(5) (1975) 290-290.
- [18] F.C.M.R.S. KL, Calcium Aluminate Cements. Proceedings of the Centary Conference, CALCIUM ALUMINATE CEMENTS 2008 - The Centenary Conference, HIS BRE Press, Avignon, 2008, pp. P 3 - 6.
- [19] E. DIN, 14647: Tonerdezement–Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien (01/2006).

- [20] Kerneos, Ciment Fondu, Product Data Sheet, 2008.
- [21] F.W. Locher, Zement: Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bautechnik, 2000.
- [22] K.E. Peray, J.J. Waddell, The rotary cement kiln, Edward Arnold 1986.
- [23] F.C.M.R.S. KL, Calcium Aluminate Cements. Proceedings of the Centary Conference, CALCIUM ALUMINATE CEMENTS 2008 - The Centenary Conference, HIS BRE Press, Avignon, 2008, pp. P 39 - 46.
- [24] G. Moir, J.N. Cements, B. Choo, Advanced concrete technology: constituent materials, Cements 1 (2003) 1-45.
- [25] G. Smirnov, A. Chatterjee, G. Zhmoidin, The phase equilibrium diagram of the ternary subsystem $\text{CaO-CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3\text{-11 CaO} \cdot 7 \text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$, Journal of Materials Science 8(9) (1973) 1278-1282.
- [26] Kerneos, TERNAL@WHITE Building Chemistry, Product Data Sheet, 15.09.2006.
- [27] W. Hörkner, H. Müller-Buschbaum, Zur kristallstruktur von CaAl_2O_4 , Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 38(5) (1976) 983-984.
- [28] Kerneos, Introduction to the world of building chemistry-confidential, First Part, 2008.
- [29] P. Barret, D. Menetrier, D. Bertrandie, Calcium Aluminate and Silicate Hydration Kinetics Relative to Processes of Cement Hardening, Revue Internationale Des Hautes Temperatures Et Des Refractaires 14(3) (1977) 127-133.
- [30] K. Fujii, W. Kondo, H. Ueno, Kinetics of Hydration of Monocalcium Aluminate, Journal of the American Ceramic Society 69(4) (1986) 361-364.
- [31] N. Ukrainczyk, Kinetic modeling of calcium aluminate cement hydration, Chemical Engineering Science 65(20) (2010) 5605-5614.
- [32] J.M.R. Mercury, A.H. De Aza, X. Turrillas, P. Pena, Calcium aluminate cements hydration (Part I), Boletin De La Sociedad Espanola De Ceramica Y Vidrio 42(5) (2003) 269-276.
- [33] J.M.R. Mercury, A.H. De Aza, P. Pena, Calcium aluminate cements hydration. Part II: Effect of silica and alumina additions, Boletin De La Sociedad Espanola De Ceramica Y Vidrio 42(6) (2003) 361-368.
- [34] A.G. Holterhoff, Calcium Aluminate Cements, American Ceramic Society Bulletin 72(6) (1993) 89-90.
- [35] A.G. Holterhoff, Calcium Aluminate Cements, American Ceramic Society Bulletin 73(6) (1994) 90-91.
- [36] A.G. Holterhoff, Calcium Aluminate Cements, American Ceramic Society Bulletin 74(6) (1995) 117-118.
- [37] E.G.a. Alcocel, P. Garcés, S. Chinchón, General study of alkaline hydrolysis in calcium aluminate cement mortars under a broad range of experimental conditions, Cement and concrete research 30(11) (2000) 1689-1699.
- [38] J. d'Ans, H. Eick, Das System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ bei 20°C und das Erhärten der Tonerdezemente, Zement-Kalk-Gips 6 (1953) 197-210.
- [39] B.R. Currell, R. Grzeskowlak, H. Mldgley, J. Parsonage, The acceleration and retardation of set high alumina cement by additives, Cement and Concrete Research 17(3) (1987) 420-432.
- [40] A. Capmas, D. Menetrier-Sorrentino, D. Damidot, Effect of temperature on setting time of calcium aluminate cements, Calcium aluminate cements (1990) 65-80.

- [41] V.S. Ramachandran, R. Feldman, Hydration characteristics of monocalcium aluminate at a low water/solid ratio, *Cement and Concrete Research* 3(6) (1973) 729-750.
- [42] A. Rettel, W. Gessner, G. Oliev, D. Müller, Zur Abhängigkeit der Hydratation des $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ von der Temperatur, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 500(5) (1983) 89-96.
- [43] A. Rettel, R. Seydel, W. Gessner, J.P. Bayoux, A. Capmas, Investigations on the Influence of Alumina on the Hydration of Monocalcium Aluminate at Different Temperatures, *Cement and Concrete Research* 23(5) (1993) 1056-1064.
- [44] R.N. Edmonds, A.J. Majumdar, The Hydration of Monocalcium Aluminate at Different Temperatures, *Cement and Concrete Research* 18(2) (1988) 311-320.
- [45] R.N. Edmonds, A.J. Majumdar, The Hydration of Secar-71 Aluminous Cement at Different Temperatures, *Cement and Concrete Research* 19(2) (1989) 289-294.
- [46] S.M. Bushnellwatson, J.H. Sharp, On the Cause of the Anomalous Setting Behavior with Respect to Temperature of Calcium Aluminate Cements, *Cement and Concrete Research* 20(5) (1990) 677-686.
- [47] S.M. Bushnellwatson, J.H. Sharp, Further-Studies of the Effect of Temperature Upon the Setting Behavior of Refractory Calcium Aluminate Cements, *Cement and Concrete Research* 20(4) (1990) 623-635.
- [48] S.M. Bushnellwatson, J.H. Sharp, The Effect of Temperature Upon the Setting Behavior of Refractory Calcium Aluminate Cements, *Cement and Concrete Research* 16(6) (1986) 875-884.
- [49] H.G. Midgley, A. Midgley, The conversion of high alumina cement*, *Magazine of Concrete Research* 27(91) (1975) 59-77.
- [50] B. Pacewska, M. Nowacka, Studies of conversion progress of calcium aluminate cement hydrates by thermal analysis method, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 117(2) (2014) 653-660.
- [51] A. Ideker, Calcium Aluminate Cements Revisited – Recent Advances in Understanding Conversion, Testing Protocols and Future Use, In *Concrete for the 21st Century – Anna Maria Workshop XII*, Oregon State University, 2011.
- [52] L. Farge, Special purpose cement used in Calcium aluminate cement concrete, The Aberdeen Group, 1982.
- [53] W. Czernin, *Zementchemie für Bauingenieure*, Bauverl.1964.
- [54] D.M. Mulenga, Zum Sulfatangriff auf Beton und Mörtel einschließlich der Thaumasitbildung, Dissertation. de2002.
- [55] Kerneos, TERNAL® EV Building Chemistry, Product Data Sheet, 04.2015.
- [56] H.A. Berman, E.S. Newman, Heat of Formation of Calcium Aluminate Monocarbonate at 25 Degrees C, *Journal of Research of the National Bureau of Standards A* 65(3) (1961) 197-+.
- [57] H.J. Kuzel, H. Baier, Hydration of calcium aluminate cements in the presence of calcium carbonate, *European Journal of Mineralogy* 8(1) (1996) 129-141.
- [58] H.J. Kuzel, H. Pollmann, Hydration of C3a in the Presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 , *Cement and Concrete Research* 21(5) (1991) 885-895.
- [59] G. Puerta-Falla, M. Balonis, G. Le Saout, A. Kumar, M. Rivera, G. Falzone, N. Neithalath, G. Sant, The influence of slightly and highly soluble carbonate salts on phase relations in hydrated calcium aluminate cements, *Journal of Materials Science* 51(12) (2016) 6062-6074.

- [60] T. Tenax, Tenax Kurzfasern, <http://de.procotex.com/produkte/technische-fasern/index.php> (05.01.2017).
- [61] Procotex, Procotex - Technische Fasern, 05.01.2017. <http://de.procotex.com/produkte/technische-fasern/index.php>.
- [62] Hauschild, Speedmixer - Technologie, (05.01.2017).
- [63] M. Hambach, Hochfeste multifunktionale Verbundwerkstoffe auf Basis von Portlandzement und Kohlenstoffkurzfasern, Institut für Festkörperchemie, Augsburg, 2017.
- [64] T. Instruments, TAM AIR - Isothermal Calorimetry, <http://www.tainstruments.com/tam-air/?lang=de>, 2013.
- [65] H. Schröttner, Grundlagen der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalytik, Gießerei-Praxis 10 (2010) 307-320.
- [66] E. Macherauch, H.-W. Zoch, V47 Rasterelektronenmikroskopie, Praktikum in Werkstoffkunde, Springer2014, pp. 363-371.
- [67] K. Wetzig, Rasterelektronenmikroskopie, Analytiker-Taschenbuch, Springer2000, pp. 65-115.
- [68] P.A. Webb, An introduction to the physical characterization of materials by mercury intrusion porosimetry with emphasis on reduction and presentation of experimental data, Micromeritics Instrument Corp, Norcross, Georgia (2001).
- [69] R.A. Cook, Fundamentals of mercury intrusion porosimetry and its application to concrete materials science, Cornell University1991.
- [70] R.A. Cook, K.C. Hover, Mercury porosimetry of cement-based materials and associated correction factors, Construction and Building Materials 7(4) (1993) 231-240.
- [71] L.M. Anovitz, D.R. Cole, Characterization and analysis of porosity and pore structures, Reviews in Mineralogy and geochemistry 80(1) (2015) 61-164.
- [72] T.F. Scientific, DXR Ramanmikroskop, (05.01.2017).
- [73] J. Brandmüller, H. Moser, Einführung in die Ramanspektroskopie, Springer-Verlag2013.
- [74] S. Mähler, J. Pankratz, Laboratory vibration grinding mill having inclined grinding bowls, Google Patents, 2011.
- [75] W. Witt, T. Stübinger, U. Köhler, J. List, J. Jordan, Partikelgrößenanalyse mit absoluter Genauigkeit, Chemie Ingenieur Technik 84(3) (2012) 211-222.
- [76] M. Murat, E.H. Sadok, Role of foreign cations in solution on the hydration kinetics of high alumina cement, Proc. Int. Symp. on Calcium Aluminate Cem., July, 1990, pp. 9-11.
- [77] S. Rodger, D. Double, The chemistry of hydration of high alumina cement in the presence of accelerating and retarding admixtures, Cement and Concrete Research 14(1) (1984) 73-82.
- [78] J. Sharp, S. Bushnell-Watson, D. Payne, P. Ward, The effect of admixtures on the hydration of refractory calcium aluminate cements, Calcium Aluminate Cements (1990) 127-141.
- [79] D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, R. Haerzschel, W.D. Hergeth, Effect of polymers on cement hydration: A case study using substituted PDADMA, Cement & Concrete Composites 35(1) (2013) 71-77.

- [80] F.A. Cardoso, M.D. Innocentini, M.M. Akiyoshi, V.C. Pandolfelli, Effect of curing time on the properties of CAC bonded refractory castables, *Journal of the European Ceramic Society* 24(7) (2004) 2073-2078.
- [81] K. Parker, J. Sharp, *Refractory Calcium Aluminate Cements*, Review Paper, (1982).
- [82] A. Nishikawa, *Technology of monolithic refractories*, Plibrico Japan company limited (33-7) (1984).
- [83] S.K. Das, A. Mitra, P.K. Das Poddar, Thermal analysis of hydrated calcium aluminates, *Journal of thermal analysis* 47(3) (1996) 765-774.
- [84] C. George, Aspects of calcium aluminate cement hydration, *Refractories Symposium*, The American Ceramic Society, St. Louis, 1994, pp. 1-21.
- [85] N. Schmitt, J.-F. Hernandez, V. Lamour, Y. Berthaud, P. Meunier, J. Poirier, Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable, *Cement and concrete research* 30(10) (2000) 1597-1607.
- [86] G. Maczura, L.D. Hart, R.P. Heilich, J.E. Kopanda, *Refractory Cements*, Proceedings of the Raw Materials for Refractories Conference: Ceramic Engineering and Science Proceedings, John Wiley & Sons, Inc.2008, pp. 46-67.
- [87] R.N. Edmonds, A.J. Majumdar, The Hydration of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ at Different Temperatures, *Cement and Concrete Research* 18(3) (1988) 473-478.
- [88] P. Garces, E.G. Alcocel, S. Chinchon, C.G. Andreu, J. Alcaide, Effect of curing temperature in some hydration characteristics of calcium aluminate cement compared with those of portland cement, *Cement and Concrete Research* 27(9) (1997) 1343-1355.
- [89] J. Koplik, L. Tomala, R. Novotny, Hydration of calcium aluminate phases at different temperatures, *Adv. Mater. Res. (Durnten-Zurich, Switz.)* 1000(Ecology and New Building Materials and Products) (2014) 24-27, 5 pp.
- [90] M.R. Niforoushan, N. Talebidan, The hydration products of a refractory calcium aluminate cement at low temperatures, *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering-International English Edition* 26(2) (2007) 71-76.
- [91] M.R. Nilforoushan, N. Talebian, The hydration products of a refractory calcium aluminate cement at intermediate temperatures, *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering-International English Edition* 26(3) (2007) 19-24.
- [92] M. Schmidt, H. Poellmann, Investigations of the hydration behaviour of CAC under the influence of acetate and chloroacetates at different temperatures (10°C, 25°C, 45°C & 60°C) using cluster analysis, *Proc. Int. Conf. Cem. Microsc.* 31st (2009) schmidt1/1-schmidt1/47.
- [93] H. Rietveld, Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica* 22(1) (1967) 151-152.
- [94] H. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of applied Crystallography* 2(2) (1969) 65-71.
- [95] D.t. Wiles, R. Young, A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns, *Journal of Applied Crystallography* 14(2) (1981) 149-151.
- [96] V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus, Crystallographic computing system JANA2006: general features, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 229(5) (2014) 345-352.
- [97] D. Goodwin, A. Lindop, The crystal structure of $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* 26(9) (1970) 1230-1235.
- [98] S.T. Bartl H, Zur struktur des $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte* (1970) 6.

- [99] H. Saalfeld, M. Wedde, Refinement of the crystal structure of gibbsite, *A1 (OH) 3*, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 139(1-6) (1974) 129-135.
- [100] S. Ahmed, H. Taylor, Crystal structures of the lamellar calcium aluminate hydrates, *Nature* 215(5101) (1967) 622.
- [101] R. Schmidt, H. Pollmann, Quantification of calcium sulpho-aluminate cement by Rietveld analysis, *European Powder Diffraction*, Pts 1 and 2 321-3 (2000) 1022-1027.
- [102] F. Guirado, S. Gali, Quantitative Rietveld analysis of CAC clinker phases using synchrotron radiation, *Cement and Concrete Research* 36(11) (2006) 2021-2032.
- [103] C. Hesse, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer, M. Braeu, P. Gaerberlein, Quantitative in situ X-ray diffraction analysis of early hydration of Portland cement at defined temperatures, *Powder Diffraction* 24(2) (2009) 112-115.
- [104] D. Torrens-Martin, L. Fernandez-Carrasco, S. Martinez-Ramirez, Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy, *Cement and Concrete Research* 47 (2013) 43-50.
- [105] D. Torrens-Martin, L. Fernandez-Carrasco, S. Martinez-Ramirez, J. Ibanez, L. Artus, T. Matschei, Raman Spectroscopy of Anhydrous and Hydrated Calcium Aluminates and Sulfoaluminates, *Journal of the American Ceramic Society* 96(11) (2013) 3589-3595.
- [106] L. Black, C. Breen, J. Yarwood, C.S. Deng, J. Phipps, G. Maitland, Hydration of tricalcium aluminate (C(3)A) in the presence and absence of gypsum - studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction, *Journal of Materials Chemistry* 16(13) (2006) 1263-1272.
- [107] D. Gastaldi, E. Boccaleri, F. Canonico, M. Bianchi, The use of Raman spectroscopy as a versatile characterization tool for calcium sulfoaluminate cements: a compositional and hydration study, *Journal of Materials Science* 42(20) (2007) 8426-8432.
- [108] H.D. Ruan, R.L. Frost, J.T. Kloprogge, Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diaspore and boehmite, *Journal of Raman Spectroscopy* 32(9) (2001) 745-750.
- [109] E. Balan, M. Lazzeri, G. Morin, F. Mauri, First-principles study of the OH-stretching modes of gibbsite, *American Mineralogist* 91(1) (2006) 115-119.
- [110] J.T. Huneke, R.E. Cramer, R. Alvarez, S.A. Elswaify, Identification of Gibbsite and Bayerite by Laser Raman-Spectroscopy, *Soil Science Society of America Journal* 44(1) (1980) 131-134.
- [111] K.A. Rodgers, Routine Identification of Aluminum Hydroxide Polymorphs with the Laser Raman Microprobe, *Clay Minerals* 28(1) (1993) 85-99.
- [112] L.F.R. Garcia, F.G. Aguilar, M.G. Sabino, H.L. Rossetto, F.C.P. Piresde-Souza, Mechanical and microstructural characterisation of new calcium aluminate cement (EndoBinder), *Advances in Applied Ceramics* 110(8) (2011) 469-475.
- [113] Ö. KIRCA, TEMPERATURE EFFECT ON CALCIUM ALUMINATE CEMENT BASED COMPOSITE BINDERS, Citeseer, 2006.
- [114] O. Kirca, I.O. Yaman, M. Tokyay, Compressive strength development of calcium aluminate cement-GGBFS blends, *Cement & Concrete Composites* 35(1) (2013) 163-170.
- [115] A.P. Luz, V.C. Pandolfelli, CaCO₃ addition effect on the hydration and mechanical strength evolution of calcium aluminate cement for endodontic applications, *Ceramics International* 38(2) (2012) 1417-1425.

- [116] G. Falzone, M. Balonis, G. Sant, X-AFm stabilization as a mechanism of bypassing conversion phenomena in calcium aluminate cements, *Cement and Concrete Research* 72 (2015) 54-68.
- [117] F. Barthelat, H. Tang, P. Zavattieri, C.-M. Li, H. Espinosa, On the mechanics of mother-of-pearl: a key feature in the material hierarchical structure, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 55(2) (2007) 306-337.
- [118] X. Li, Z.-H. Xu, R. Wang, In situ observation of nanograin rotation and deformation in nacre, *Nano letters* 6(10) (2006) 2301-2304.
- [119] J. Wang, Q. Cheng, Z. Tang, Layered nanocomposites inspired by the structure and mechanical properties of nacre, *Chemical Society Reviews* 41(3) (2012) 1111-1129.
- [120] G.J.G. Gluth, B. Hillemeier, Pore structure and permeability of hardened calcium aluminate cement pastes of low w/c ratio, *Materials and Structures* 46(9) (2013) 1497-1506.
- [121] T. Matusinovic, J. Sipusic, N. Vrbos, Porosity-strength relation in calcium aluminate cement pastes, *Cement and Concrete Research* 33(11) (2003) 1801-1806.
- [122] A. Negro, A. Bachiorrini, Modification of the Hydration Kinetics of Monocalcium Aluminate in Presence of Calcium-Carbonate, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C* 291(13) (1980) 287-290.
- [123] A. Smith, Y. El Hafiane, J.P. Bonnet, P. Quintard, B. Tanouti, Role of a small addition of acetic acid on the setting behavior and on the microstructure of a calcium aluminate cement, *Journal of the American Ceramic Society* 88(8) (2005) 2079-2084.
- [124] T. Sugama, R.N. Mora, Vinylphosphonic acid-modified calcium aluminate and calcium silicate cements, *Journal of Materials Science* 31(23) (1996) 6269-6278.
- [125] X.W. Zhang, C.X. Lu, J.Y. Shen, Influence of tartaric acid on early hydration and mortar performance of Portland cement-calcium aluminate cement-anhydrite binder, *Construction and Building Materials* 112 (2016) 877-884.
- [126] H. Bungenberg de Jong, Morphology of coacervates, *Colloid science* 2 (1949) 431-482.
- [127] A.S. Michaels, Polyelectrolyte complexes, *Industrial & Engineering Chemistry* 57(10) (1965) 32-40.
- [128] H. Dautzenberg, N. Karibyants, Polyelectrolyte complex formation in highly aggregating systems. Effect of salt: response to subsequent addition of NaCl, *Macromolecular Chemistry and Physics* 200(1) (1999) 118-125.
- [129] M. Hess, R.G. Jones, J. Kahovec, T. Kitayama, P. Kratochvíl, P. Kubisa, W. Mormann, R. Stepto, D. Tabak, J. Vohlídal, Terminology of polymers containing ionizable or ionic groups and of polymers containing ions (IUPAC Recommendations 2006), *Pure and Applied Chemistry* 78(11) (2006) 2067-2074.
- [130] A. Oparin, Entstehung des Lebens, M. Moskowski Rabotschi (1924).
- [131] A.I. Oparin, Die Entstehung des Lebens auf der Erde: Übers. nach der 3, Deutscher Verlag der Wissenschaften 1957.
- [132] H. Bungenberg de Jong, Wissenschaftliche und technische Sammelreferate, *Colloid & Polymer Science* 79(3) (1937) 334-344.
- [133] H. Bungenberg de Jong, Koazervation, II, *Colloid & Polymer Science* 80(2) (1937) 221-231.
- [134] H.B. de Jong, Die Koazervation und ihre Bedeutung für die Biologie, *Protoplasma* 15(1) (1932) 110-173.

- [135] C. Ankerfors, Polyelectrolyte complexes: their preparation, adsorption behaviour and effect on paper properties, (2008).
- [136] T. Radeva, Physical chemistry of polyelectrolytes, CRC Press 2001.
- [137] O. Bank, Der Zellkern als Komplexkoazervat, *Protoplasma* 35(1) (1940) 419-461.
- [138] A.S. Michaels, R.G. Miekka, Polycation-polyanion complexes: Preparation and properties of poly-(vinylbenzyltrimethylammonium) poly-(styrenesulfonate), *The Journal of Physical Chemistry* 65(10) (1961) 1765-1773.
- [139] D. Gallardo, B. Skalsky, P. Kleinebudde, Controlled release solid dosage forms using combinations of (meth) acrylate copolymers, *Pharmaceutical development and technology* 13(5) (2008) 413-423.
- [140] R.I. Moustafine, E.B. Margulis, L.F. Sibgatullina, V.A. Kemenova, G. Van den Mooter, Comparative evaluation of interpolyelectrolyte complexes of chitosan with Eudragit® L100 and Eudragit® L100-55 as potential carriers for oral controlled drug delivery, *European journal of pharmaceuticals and biopharmaceutics* 70(1) (2008) 215-225.
- [141] K.Y. Lee, W.H. Park, W.S. Ha, Polyelectrolyte complexes of sodium alginate with chitosan or its derivatives for microcapsules, *Journal of Applied Polymer Science* 63(4) (1997) 425-432.
- [142] A.D. Vincze, M. Assmus, K.D. Lehmann, H.U. Petereit, Verfahren zur Herstellung eines komplexierten Arzneimittels, Google Patents, 1991.
- [143] H.U. Petereit, T. Beckert, E. Lynenskjoeld, Coated medicament forms with controlled active substance release, Google Patents, 2005.
- [144] B. Philipp, W. Dawydoff, K.J. Linow, Polyelektrolytkomplexe—Bildungsweise, Struktur und Anwendungsmöglichkeiten, *Zeitschrift für chemie* 22(1) (1982) 1-13.
- [145] B. Philipp, H. Dautzenberg, K.-J. Linow, J. Kötz, W. Dawydoff, Polyelectrolyte complexes—recent developments and open problems, *Progress in polymer science* 14(1) (1989) 91-172.
- [146] A.F. Thünemann, M. Müller, H. Dautzenberg, J.-F. Joanny, H. Löwen, Polyelectrolyte complexes, *Polyelectrolytes with defined molecular architecture II*, Springer 2004, pp. 113-171.
- [147] A.F.T.M.M. Herbert, D.J.-F.J.H. Lowen, Polyelectrolyte Complexes, *Polyelectrolytes with Defined Molecular Architecture II* 166 (2004) 113-171.
- [148] O. Olabis, Polymer-polymer miscibility, Elsevier 2012.
- [149] E. Tsuchida, K. Abe, Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes, *Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes*, Springer 1982, pp. 1-119.
- [150] D.O. Grigoriev, K. Köhler, E. Skorb, D.G. Shchukin, H. Möhwald, Polyelectrolyte complexes as a “smart” depot for self-healing anticorrosion coatings, *Soft Matter* 5(7) (2009) 1426-1432.
- [151] R.J. Stewart, Protein-based underwater adhesives and the prospects for their biotechnological production, *Applied microbiology and biotechnology* 89(1) (2011) 27-33.
- [152] R.J. Stewart, C.S. Wang, H. Shao, Complex coacervates as a foundation for synthetic underwater adhesives, *Advances in colloid and interface science* 167(1) (2011) 85-93.

- [153] L. Grawitz, Bone-setting Glue (A new adhesive, inspired by aquatic worms, could help repair shattered bone), 18.08.2009. <https://www.technologyreview.com/s/414854/bone-setting-glue/>.
- [154] H. Shao, K.N. Bachus, R.J. Stewart, A Water-Borne Adhesive Modeled after the Sandcastle Glue of *P. californica*, *Macromolecular bioscience* 9(5) (2009) 464-471.
- [155] H. Strunz, E. Nickel, *Strunz Mineralogical Tables. Chemical Structural Mineral Classification System 9 th edition*, 870 S., 226 Abb., Best, Nr, 2001.
- [156] unknown, What are the physical and chemical properties of diamond and graphite?, (18.01.2017).
- [157] J.C. Meyer, A.K. Geim, M.I. Katsnelson, K.S. Novoselov, T.J. Booth, S. Roth, The structure of suspended graphene sheets, *Nature* 446(7131) (2007) 60-63.
- [158] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films, *science* 306(5696) (2004) 666-669.
- [159] P. Avouris, Z. Chen, V. Perebeinos, Carbon-based electronics, *Nature nanotechnology* 2(10) (2007) 605-615.
- [160] M.I. Katsnelson, Graphene: carbon in two dimensions, *Materials today* 10(1) (2007) 20-27.
- [161] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Sciences of carbon materials*, Universidad de Alicante 2000.
- [162] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *science* 321(5887) (2008) 385-388.
- [163] K. Lehman, Reviews of science for science librarians: Graphene, *Science & Technology Libraries* 30(2) (2011) 132-142.
- [164] R.R. Nair, P. Blake, A.N. Grigorenko, K.S. Novoselov, T.J. Booth, T. Stauber, N.M. Peres, A.K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science* 320(5881) (2008) 1308-1308.
- [165] D. Li, M.B. Mueller, S. Gilje, R.B. Kaner, G.G. Wallace, Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets, *Nature nanotechnology* 3(2) (2008) 101-105.
- [166] H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf, A new structural model for graphite oxide, *Chemical physics letters* 287(1) (1998) 53-56.
- [167] B.C. Brodie, On the atomic weight of graphite, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 149 (1859) 249-259.
- [168] W.S. Hummers Jr, R.E. Offeman, Preparation of graphitic oxide, *Journal of the American Chemical Society* 80(6) (1958) 1339-1339.
- [169] D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, Improved synthesis of graphene oxide, *ACS nano* 4(8) (2010) 4806-4814.
- [170] J. Chen, B.W. Yao, C. Li, G.Q. Shi, An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide, *Carbon* 64 (2013) 225-229.
- [171] S. Eigler, A. Hirsch, Chemistry with graphene and graphene oxide—challenges for synthetic chemists, *Angewandte Chemie International Edition* 53(30) (2014) 7720-7738.
- [172] H.C. Schniepp, J.-L. Li, M.J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D.H. Adamson, R.K. Prud'homme, R. Car, D.A. Saville, I.A. Aksay, Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide, *The Journal of Physical Chemistry B* 110(17) (2006) 8535-8539.

- [173] D. Pandey, R. Reifengerger, R. Piner, Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets, *Surface Science* 602(9) (2008) 1607-1613.
- [174] D.A. Dikin, S. Stankovich, E.J. Zimney, R.D. Piner, G.H. Dommett, G. Evmenenko, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Preparation and characterization of graphene oxide paper, *Nature* 448(7152) (2007) 457-460.
- [175] J. Bauer, *Synthese und Charakterisierung von schichtartigen Doppelhydroxiden (LDHs) unter besonderer Berücksichtigung von Hydrocalumiten und Hybridmaterialien mit organischen Farbstoffen*, Citeseer, 2003.
- [176] A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, J.-P. Besse, Anionic clays: trends in pillaring chemistry, *Expanded Clays and other microporous solids*, Springer 1992, pp. 108-169.
- [177] C. Hochstetter, Untersuchung über die Zusammensetzung einiger Mineralien, *Advanced Synthesis & Catalysis* 27(1) (1842) 375-378.
- [178] C. Tilley, H. Megaw, M. Hey, Hydrocalumite ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), a new mineral from Scawt Hill, Co. Antrim, *Mineralogical Magazine* 23(146) (1934) 607-615.
- [179] N. Zou, *Interkalation der Enzyme Papain und Cellulase sowie von Graphenoxid in Hydrotalcit- und Hydrocalumit-artige Schichtstrukturen (LDHs)*, München, Technische Universität München, Diss., 2014, 2014.
- [180] J. Tronto, A.C. Bordonal, Z. Naal, J.B. Valim, Conducting polymers/layered double hydroxides intercalated nanocomposites, *Materials Science-Advanced Topics* (2013) 3-30.
- [181] S. Auer, *Bildung umweltrelevanter Ionen in Ettringit und in Schichtstrukturen vom Typus TCAH*, 1992.
- [182] F. Millange, R.I. Walton, L. Lei, D. O'Hare, Efficient Separation of Terephthalate and Phthalate Anions by Selective Ion-Exchange Intercalation in the Layered Double Hydroxide $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Chemistry of materials* 12(7) (2000) 1990-1994.
- [183] F. Leroux, J.-P. Besse, Polymer interleaved layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites, *Chemistry of Materials* 13(10) (2001) 3507-3515.
- [184] A. De Roy, Lamellar double hydroxides, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 311(1) (1998) 173-193.
- [185] F. Trifiro, A. Vaccari, Hydrotalcite-like anionic Clays (layered double hydroxides), *Comprehensive Supramolecular Chemistry* 7 251.
- [186] N. Morel-Desrosiers, J. Pison, Y. Israël, C. Taviot-Guého, J.-P. Besse, J.-P. Morel, Intercalation of dicarboxylate anions into a Zn-Al-Cl layered double hydroxide: microcalorimetric determination of the enthalpies of anion exchange, *Journal of Materials Chemistry* 13(10) (2003) 2582-2585.
- [187] V.R. Constantino, T.J. Pinnavaia, Basic properties of $\text{Mg}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x$ layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride, and sulfate anions, *Inorganic Chemistry* 34(4) (1995) 883-892.
- [188] E. Wiechert, Talcid, a new antacid, Report on an open clinical study, *Die Medizinische Welt* 27(51) (1976) 2488-2491.
- [189] F. Babak, H. Abolfazl, R. Alimorad, G. Parviz, Preparation and Mechanical Properties of Graphene Oxide: Cement Nanocomposites, *Scientific World Journal* (2014).
- [190] S. Chuah, Z. Pan, J.G. Sanjayan, C.M. Wang, W.H. Duan, Nano reinforced cement and concrete composites and new perspective from graphene oxide, *Construction and Building Materials* 73 (2014) 113-124.

- [191] K. Gong, Z. Pan, A.H. Korayem, L. Qiu, D. Li, F. Collins, C.M. Wang, W.H. Duan, Reinforcing Effects of Graphene Oxide on Portland Cement Paste, *Journal of Materials in Civil Engineering* 27(2) (2015).
- [192] S.H. Lv, Y.J. Ma, C.C. Qiu, T. Sun, J.J. Liu, Q.F. Zhou, Effect of graphene oxide nanosheets of microstructure and mechanical properties of cement composites, *Construction and Building Materials* 49 (2013) 121-127.
- [193] Q. Wang, J. Wang, C.X. Lu, B.W. Liu, K. Zhang, C.Z. Li, Influence of graphene oxide additions on the microstructure and mechanical strength of cement, *New Carbon Materials* 30(4) (2015) 349-356.
- [194] J. Plank, N. Zou, Z. Zhao, I. Dekany, Preparation and Properties of a Graphene Oxide Intercalation Compound Utilizing Hydrocalumite Layered Double Hydroxide as Host Structure, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 640(7) (2014) 1413-1419.
- [195] A.C. Ferrari, Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects, *Solid state communications* 143(1) (2007) 47-57.
- [196] S. Eigler, A. Hirsch, Chemie an Graphen und Graphenoxid—eine Herausforderung für Synthesechemiker, *Angewandte Chemie* 126(30) (2014) 7852-7872.
- [197] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman spectrum of graphite, *The Journal of Chemical Physics* 53(3) (1970) 1126-1130.
- [198] M. Dresselhaus, A. Jorio, R. Saito, Characterizing graphene, graphite, and carbon nanotubes by Raman spectroscopy, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 1(1) (2010) 89-108.
- [199] L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus, M. Dresselhaus, Raman spectroscopy in graphene, *Physics Reports* 473(5) (2009) 51-87.
- [200] S. Sharma, N.C. Kothiyal, Influence of graphene oxide as dispersed phase in cement mortar matrix in defining the crystal patterns of cement hydrates and its effect on mechanical, microstructural and crystallization properties, *Rsc Advances* 5(65) (2015) 52642-52657.
- [201] S. Sharma, N.C. Kothiyal, Comparative effects of pristine and ball-milled graphene oxide on physico-chemical characteristics of cement mortar nanocomposites, *Construction and Building Materials* 115 (2016) 256-268.
- [202] Z. Pan, L. He, L. Qiu, A.H. Korayem, G. Li, J.W. Zhu, F. Collins, D. Li, W.H. Duan, M.C. Wang, Mechanical properties and microstructure of a graphene oxide-cement composite, *Cement & Concrete Composites* 58 (2015) 140-147.
- [203] T.A. Edison, Apparatus for Treating Carbons for Electric Lamps, Google Patents, 1881.
- [204] P. Morgan, Carbon fibers and their composites, CRC press 2005.
- [205] P. Johnson, Watt, The production of carbon fibers, in: N.R. Dev (Ed.) Great Britain, 1964.
- [206] A. Shindo, Tanso sen'i no kenkyu—netsu shori ni tomonau kesshoshi no seicho (Study of carbon fiber—Growth of crytallite in heat treatment), *Osaka Kogyo Gijutsu Shikenjo Kiho (GIRIO Seasonal Report)* 12(2) (1961) 110-118.
- [207] B. Wietek, Faserbeton: im Bauwesen, Springer-Verlag 2014.
- [208] D. Chung, Carbon Fiber Composites Butterworth, Heinemann, Newton, MA, 1994.

- [209] E. Frank, F. Hermanutz, M.R. Buchmeiser, Carbon fibers: precursors, manufacturing, and properties, *Macromolecular materials and engineering* 297(6) (2012) 493-501.
- [210] W. Watt, W. Johnson, Mechanism of oxidisation of polyacrylonitrile fibres, (1975).
- [211] M.R. Buchmeiser, S. und Faserchemie, New Trends in High-Performance Fibers and Fiber Technology, *Macromolecular Materials and Engineering* 297(6) (2012) 491.
- [212] X. Huang, Fabrication and properties of carbon fibers, *Materials* 2(4) (2009) 2369-2403.
- [213] Z. Wangxi, L. Jie, W. Gang, Evolution of structure and properties of PAN precursors during their conversion to carbon fibers, *Carbon* 41(14) (2003) 2805-2812.
- [214] E. Frank, L.M. Steudle, D. Ingildeev, J.M. Spörl, M.R. Buchmeiser, Carbonfasern: Präkursor-Systeme, Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften, *Angewandte Chemie* 126(21) (2014) 5364-5403.
- [215] S.-J. Park, L.-Y. Meng, Surface treatment and sizing of carbon fibers, *Carbon Fibers*, Springer2015, pp. 101-133.
- [216] N.M. Barnett FR, Proceedings of the International Conference on Carbon Fiber, their Composites and Applications, London, 1974.
- [217] K. Bergmeister, Kohlenstofffasern im konstruktiven Ingenieurbau, John Wiley & Sons2003.
- [218] G. Brockmann, E.H.-A. Vorm, *Stahlfaserbeton: ein neuer Baustoff und seine Perspektiven*, Verlag Moderne Industrie1996.
- [219] D.A. für Stahlbeton, DAfStb-Richtlinie: Stahlfaserbeton, Beuth2010.
- [220] D. Hansel, P. Guirguis, *Stahlfaserbeton-Tübbing: Stand der Technik und realisierte Projekte*, Tunnel 1 (2011) 14-24.
- [221] G. Lohmeyer, G. Lohmeyer, K. Ebeling, H. Bergmann, *Stahlbetonbau: Bemessung-Konstruktion-Ausführung*, Springer-Verlag2010.
- [222] F.J. Baeza, O. Galao, E. Zornoza, P. Garces, Effect of aspect ratio on strain sensing capacity of carbon fiber reinforced cement composites, *Materials & Design* 51 (2013) 1085-1094.
- [223] A. Briggs, Carbon Fiber-Reinforced Cement, *Journal of Materials Science* 12(2) (1977) 384-404.
- [224] B. Chen, K.R. Wu, W. Yao, The smart behavior of cement-based composite containing carbon fibers under three-point-bending load, *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition* 20(4) (2005) 128-131.
- [225] V.C. Li, K.H. Obla, Effect of Fiber Length Variation on Tensile Properties of Carbon-Fiber Cement Composites, *Composites Engineering* 4(9) (1994) 947-964.
- [226] M. Hambach, H. Möller, T. Neumann, D. Volkmer, Portland cement paste with aligned carbon fibers exhibiting exceptionally high flexural strength (> 100MPa), *Cement and Concrete Research* 89 (2016) 80-86.
- [227] M. Hambach, D. Volkmer, Properties of 3D-printed fiber-reinforced Portland cement paste, *Cement and Concrete Composites* 79 (2017) 62-70.
- [228] R. Boris, V. Antonovic, J. Keriene, R. Stonys, The effect of carbon fiber additive on early hydration of calcium aluminate cement, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 125(3) (2016) 1061-1070.
- [229] P. Garces, J. Fraile, E. Vilaplana-Ortego, D. Cazorla-Amoros, E.G. Alcocel, L.G. Andion, Effect of carbon fibres on the mechanical properties and corrosion levels of

reinforced portland cement mortars, *Cement and Concrete Research* 35(2) (2005) 324-331.

[230] T. Sugama, L. Weber, L.E. Brothers, Ceramic fibre-reinforced calcium aluminate/fly ash/polyphosphate cements at a hydrothermal temperature of 280 degrees C, *Advances in Cement Research* 14(1) (2002) 25-34.

[231] B.K. Larson, L.T. Drzal, P. Sorousian, Carbon-Fiber - Cement Adhesion in Carbon-Fiber Reinforced Cement Composites, *Composites* 21(3) (1990) 205-215.

[232] X.L. Fu, W.M. Lu, D.D.L. Chung, Improving the bond strength between carbon fiber and cement by fiber surface treatment and polymer addition to cement mix, *Cement and Concrete Research* 26(7) (1996) 1007-1012.

[233] X.L. Fu, W.M. Lu, D.D.L. Chung, Ozone treatment of carbon fiber for reinforcing cement, *Carbon* 36(9) (1998) 1337-1345.

[234] T. Hopf, S. Buttner, W. Brill, Improvement of Fiber Adhesion by Surface Oxidation in Carbon Fiber-Reinforced Bone-Cement, *Zeitschrift Fur Orthopadie Und Ihre Grenzgebiete* 127(2) (1989) 248-252.

[235] K.Z. Li, C. Wang, H.J. Li, X.T. Li, H.B. Ouyang, J. Wei, Effect of chemical vapor deposition treatment of carbon fibers on the reflectivity of carbon fiber-reinforced cement-based composites, *Composites Science and Technology* 68(5) (2008) 1105-1114.

[236] A.M. Lopez-Buendia, M.D. Romero-Sanchez, V. Climent, C. Guillem, Surface treated polypropylene (PP) fibres for reinforced concrete, *Cement and Concrete Research* 54 (2013) 29-35.

[237] Y.S. Xu, D.D.L. Chung, Silane-treated carbon fiber for reinforcing cement, *Carbon* 39(13) (2001) 1995-2001.

[238] Y.S. Xu, D.D.L. Chung, Carbon fiber reinforced cement improved by using silane-treated carbon fibers, *Cement and Concrete Research* 29(5) (1999) 773-776.

[239] G. Franz, *Niederdruckplasmen und Mikrostrukturtechnik*, Springer-Verlag 2013.

[240] G. Kastiukas, X.M. Zhou, J. Castro-Gomes, S.F. Huang, M. Saafi, Effects of lactic and citric acid on early-age engineering properties of Portland/calcium aluminate blended cements, *Construction and Building Materials* 101 (2015) 389-395.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinen besonderen Dank nachstehenden Personen entgegen bringen, ohne deren Mithilfe die Anfertigung dieser Promotionsschrift niemals zustande gekommen wäre:

Mein Dank gilt zunächst Herrn Prof. Dr. Dirk Volkmer, meinem Doktorvater, für die Möglichkeit der Bearbeitung eines praxisnahen und fordernden Themas welches mir die Möglichkeit gab meine Ideen und Forschungsansätze in die Tat umzusetzen. Ich bedanke mich ebenso für die gute Betreuung und die vielen Denkanstöße über die gesamte Zeit meiner Promotion. Für die Erstellung des Zweitgutachtens gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Siegfried Horn. Des Weiteren möchte ich der Hilti Entwicklungsgesellschaft für die Finanzierung des Projektes danken. Hier gilt mein Dank Herrn Dr. Armin Pfeil für die Unterstützung und vielen praxisnahen Ratschläge während der gesamten Projektlaufzeit.

Mein ganz besonderer Dank aber gilt meinen Eltern, Josef und Monika Beroll, die mir meinen bisherigen Lebensweg ermöglichten und denen ich diese Arbeit widme.