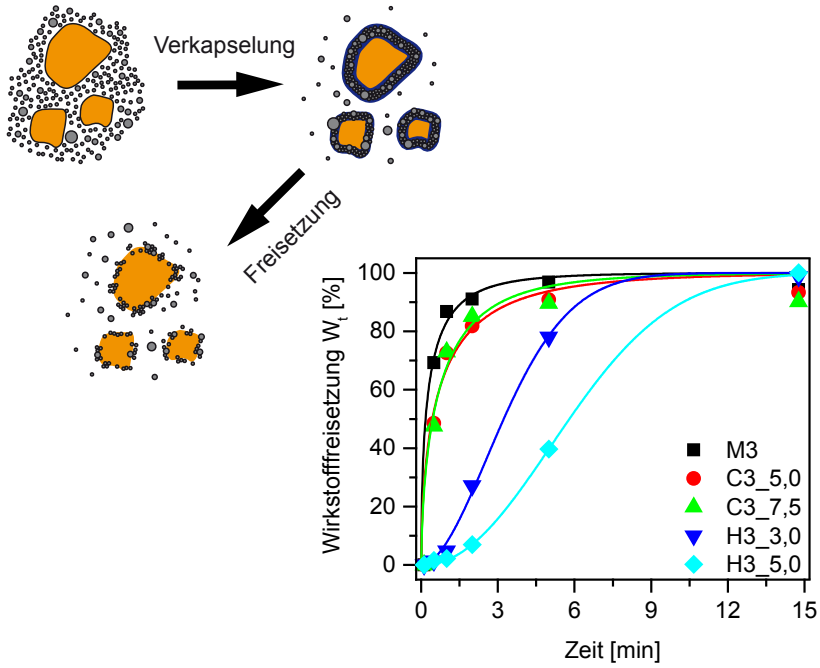
Henning-Felix von Daake

Möglichkeiten zur Optimierung der Wirkungsweise bauchemischer Zusatzmittel durch Mechanismen der kontrollierten Wirkstofffreisetzung



kassel university press

Henning-Felix von Daake

Möglichkeiten zur Optimierung der Wirkungsweise bauchemischer Zusatzmittel durch Mechanismen der kontrollierten Wirkstofffreisetzung

kassel university press

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.dnb.de abrufbar.

Zugl.: Berlin, Technische Universität, Diss., 2016
ISBN 978-3-7376-0156-6 (print)
ISBN 978-3-7376-0157-3 (e-book)
DOI: http://dx.medra.org/10.19211/KUP9783737601573
URN: http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:0002-401577

© 2016, kassel university press GmbH, Kassel
www.upress.uni-kassel.de

Printed in Germany

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet Baustoffe und Bauchemie der Technischen Universität Berlin. Die Arbeit wurde während des gesamten Zeitraums durch Prof. Dr. Dietmar Stephan betreut. Hiermit möchte ich mich ganz herzlich bei Ihm für die Überlassung des interessanten Forschungsthemas, seine Betreuung, stetige Diskussionsbereitschaft und das in mich gesetzte Vertrauen bedanken. Weiterer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Viktor Mechtcherine für die bereitwillige Begutachtung der Arbeit und damit verbundene Hinweise bei der Erstellung der Endfassung sowie Prof. Dr.-Ing. Frank U. Vogdt für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes und die damit verbundene Organisation des Verfahrens.

Wesentliche Teile dieser Arbeit wurden im Zeitraum von 2013 bis 2016 im Rahmen des Forschungsprojektes „Verkapselung bauchemischer Wirkstoffe“ mit Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung finanziell unterstützt, wofür ich mich herzlich bedanken möchte. Darüber hinaus möchte ich mich bei Norbert Schröter, Thomas Ballweg und Doris Hanselmann für das angenehme Arbeitsklima und die konstruktive Zusammenarbeit während des Projektes bedanken.

Meinen beiden Bürokollegen Sandra Weigel und Gerrit Land danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die konstruktive Zusammenarbeit während meiner Zeit am Fachgebiet. Ebenso möchte ich mich für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen und die große Unterstützung im Labor bei Mandy Stiege, David Dahncke, Anja Städtke, Robert Stascheit, Timo Haller, Wiebke Alker, Dirk Adomat, Veronika Märkl, Kai Foth, Maria Grüneberger und Dr. Christian Lehmann bedanken.

Bei den Firmen Sika Deutschland GmbH, Schwenk Zement KG, Zschimmer & Schwarz und Baumineral GmbH bedanke ich mich für die zur Verfügung gestellten Ausgangsstoffe und deren Rohstoffanalysen. Weiterhin möchte ich mich bei Johannes Prieschl vom Fraunhofer ISC Würzburg für die Unterstützung bei den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen der hergestellten Agglomerate sowie bei Prof. Dr. Joachim Tiedemann und Rene Thieme vom Fachgebiet Ingenieurgeologie der TU Berlin für die Möglichkeit sowie die Unterstützung bei der photooptischen Partikelanalyse bedanken.

Abschließend möchte ich mich noch bei meiner Familie bedanken, besonders bei meinen Großeltern Elfriede und Helmut von Daake für die stete moralische und finanzielle Unterstützung während der Studienzeit sowie meinen Eltern, dass Sie mir meine Ausbildung ermöglicht haben. Das größte Dankeschön gebührt jedoch Ricarda,

für die vergangenen Jahre, die gemeinsame Studien- und Promotionszeit und dafür, dass Sie das Interesse an der Forschung in mir geweckt hat.

Zusammenfassung

Die Verkapselung und kontrollierte Freisetzung von Wirkstoffen ist in vielen Industriebereichen ein gängiges Verfahren, um deren Werkstoffeigenschaften zu verbessern. Trotz einer Vielzahl denkbarer Anwendungsgebiete hat diese Technologie bis heute jedoch keine wesentliche Bedeutung für den Baubereich. Ziel der Arbeit war es, die zukünftige Nutzung dieser Technologie für den Baustoffbereich zu evaluieren. Wesentliches Kriterium für den erfolgreichen Einsatz der Verkapselungstechnologie in Baustoffen ist die Nutzung preisgünstiger Herstellverfahren, deren Kapselungsergebnis den robusten Anforderungen der Baubranche gerecht wird.

Im ersten Teil der Arbeit wurden Veränderungen der Wirkungsweise verschiedener bauchemischer Zusatzmittel bei deren zeitlich kontrollierter Dosierung zu zementgebundenen Baustoffen untersucht. Wirkstoffgruppenunabhängig zeichneten sich besonders Additive mit hoher Adsorptionsaffinität der Moleküle durch eine Verbesserung der Wirkung mit zeitlich kontrollierter Dosierung aus. Des Weiteren konnten in diesem Teil der Arbeit die Zusammenhänge dreier Methoden aufgezeigt werden, durch deren Kombination eine zukünftig genauere Untersuchung der sehr frühen Zementhydratation ermöglicht wird.

Darauf aufbauend wurde im zweiten Teil der Arbeit ein für die kontrollierte Wirkstoffdosierung geeignetes Zusatzmittel herausgegriffen und in Mischagglomeraten verkapselt. Anschließende Untersuchungen widmeten sich den Einflussfaktoren auf das Verkapselungsergebnis und die kontrollierte Wirkstofffreisetzung. Auf Grundlage statistischer Datenauswertungen wurde ein Modell zur Verkapselung bauchemischer Wirkstoffe in Mischagglomeraten entwickelt, deren Freisetzungskinetik in Folgeuntersuchungen optimiert und abschließend im realen Baustoff aufgezeigt.

Abstract

Encapsulation and controlled release is a common practice in many industrial fields to enhance the performance of different materials. Despite a lot of different applications this technology is currently not applied in the construction field. The objective of the present research was to evaluate the future use of this promising technology in the field of building materials and construction chemistry. The most important criteria for the successful application of the encapsulation technology are the use of cost effective processes which provide robust encapsulation results.

In the first part of this research the effect of a time controlled dosage of different chemical admixtures on the hydration process of cement based materials was focused. Especially the impact of admixture molecules with a fast adsorption behavior was enhanced by the time controlled addition. Furthermore, the investigation of the early hydration mechanisms was improved by the correlation of three different analytical methods which allow the enhanced interpretation of the early reaction mechanisms for future.

Based on this, a suitable admixture was encapsulated in high shear agglomerates in the second part of the research. Subsequent investigations were focused on the factors influencing the encapsulation results and the controlled release behavior of the capsules. Due to the statistical data evaluation, a model for the encapsulation of construction chemicals in matrix based agglomerates was developed and optimized during further investigations. Finally, the enhanced admixture performance by controlled release was proved by practical applications.

Inhalt

1 Einleitung 1

1.1 Motivation und Zielstellung 1

1.2 Lösungsansatz und Struktur der Arbeit 3

2 Stand der Forschung 7

2.1 Zementhydratation 7

2.1.1 Hydratation des C_3S 9

2.1.2 Hydratation des C_3A und Bedeutung des Sulfatträgers 15

2.1.3 Frühe Zementhydratation 18

2.1.4 Verarbeitungstechnische Aspekte 19

2.2 Interpartikuläre Wechselwirkungen 20

2.2.1 Modell der elektrochemischen Doppelschicht 20

2.2.2 DLVO-Theorie 23

2.2.3 Stabilisierungsmechanismen von Dispersionen 25

2.2.4 Messung des Zetapotentials von Baustoffen 26

2.3 Grundlagen der Rheologie 29

2.3.1 Rheologische Modellvorstellungen 29

2.3.2 Rheologische Messsysteme 34

2.3.3 Steuerung der rheologischen Eigenschaften 35

2.4 Verflüssigende Zusatzmittel 37

2.4.1 Grundtypen und Wirkungsmechanismen verflüssigender Betonzusatzmittel 38

2.4.2 Einflussfaktoren auf die Fließmittelwirkung 42

2.5 Wirkungsmechanismen verzögernder Zusatzmittel 47

2.6 Hydrophobierende Zusatzmittel 51

2.7 Wirkstoffkapselung durch Agglomeration 52
2.7.1 Möglichkeiten der Verkapselung und Mechanismen der Wirkstofffreisetzung 53
2.7.2 Bindung der Agglomerate 57
2.7.3 Verfahren der Aufbauagglomeration 61
2.7.4 Agglomerateigenschaften und deren Steuerung 64
2.8 Zusammenfassung 67

3 Untersuchungsprogramm und angewandte Methoden 71
3.1 Untersuchungsprogramm 71
3.2 Probenherstellung 73
3.2.1 Herstellung der Zementleime und -mörtel 73
3.2.2 Herstellung von Kleinstprüfmengen 75
3.2.3 Gewinnung von Porenlösung 75
3.2.4 Abstoppen der Zementhydratation 76
3.3 Physikalisch-technische Untersuchungsmethoden 76
3.3.1 Reindichte, spezifische Oberfläche und Oberflächenentwicklung während der frühen Zementhydratation 76
3.3.2 Nachweis des Wirkstoffgehalts hergestellter Granulate durch die Bestimmung des Glühverlusts 76
3.3.3 Wasseranspruchsbestimmung 77
3.3.4 Lasergranulometrie 77
3.3.5 Fotooptische Partikelcharakterisierung 78
3.3.6 Rasterelektronenmikroskopie 79
3.3.7 Druckfestigkeitsentwicklung 79
3.3.8 Ultraschalluntersuchungen 80
3.3.9 Wärmeflusskalorimetrie 81
3.3.10 Erstarrungsverhalten nach Vicat 82
3.3.11 Rheologische Untersuchungen 83
3.3.12 Zetapotential 84
3.4 Chemisch-technische Untersuchungsmethoden 85
3.4.1 UV-Spektroskopie 85
3.4.2 NPOC- und TNb-Analyse 87
3.4.3 ICP-OES-Analyse 89
3.4.4 Thermogravimetrie 89
3.5 Angewandte statistische Versuchsplanung 91

4 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien 93

4.1 Zemente 93

4.2 Zusatzstoffe und Gesteinskörnungen 95

4.3 Zusatzmittel 97

5 Auswirkungen kontrollierter Zusatzmitteldosierung 101

5.1 Hydratationskinetik und Erstarrungsverhalten 101

5.1.1 Einfluss der Mischungszusammensetzung 102

5.1.2 Wirkung der Fließmittel 109

5.1.3 Wirkung der Verzögerer 123

5.1.4 Zusammenfassung 134

5.2 Strukturentwicklung 135

5.2.1 Wirkung der Fließmittel 136

5.2.2 Wirkung der Verzögerer 141

5.2.3 Zusammenfassung 150

5.3 Wirkstoffadsorption und rheologische Eigenschaften 151

5.3.1 Oberflächenentwicklung während der frühen Hydratation 151

5.3.2 Wirkung der Fließmittel 152

5.3.3 Wirkung der Verzögerer 160

5.3.4 Zusammenfassung 169

5.4 Optimierung der Wirkungsweise bauchemischer Zusatzmittel durch die zeitlich gesteuerte Wirkstoffzugabe 171

6 Wirkstoffverkapselung und Freisetzungsverhalten 173

6.1 Versuchsbedingungen und Verfahrensparameter 173

6.1.1 Mischungszusammensetzungen 175

6.1.2 Mischagglomeration und statistische Versuchsplanung 177

6.2 Wirkstoffverkapselung durch Intensivmischen 181

6.2.1 Einflussfaktoren auf die Produktionsmenge 181

6.2.2 Einflussfaktoren auf die Partikelgröße und -verteilung 183

6.2.3 Partikeloberfläche S_v und Sphärizität 186

6.2.4 Wirkstoffgehalt und Wirkstofffreisetzung 189

6.3 Optimierung der Wirkstofffreisetzung 194
6.3.1 Einfluss der Wirblerart und Geschwindigkeit auf die Agglomeratform und Wirkstofffreisetzung 196
6.3.2 Einfluss von Beschichtungen auf die Verzögerung der Wirkstofffreisetzung 202
6.4 Wirkstofffreisetzung in Modellmörteln 206
6.5 Zusammenfassung 209

7 Zusammenfassung 213

8 Literatur 219

Anhänge 241

Verzeichnis der Abkürzungen

CGB	-	Continuous Growth Behavior
CR	-	Controlled rate
CS	-	Controlled stress
CVP	-	Colloid Vibration Potential
EDTMP	-	Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure)
EDX	-	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
ESA	-	Electronic Sonic Amplitude
GPC	-	Gelpermeationschromatografie
ICP	-	Induktiv gekoppeltes Plasma
IEP	-	Isoelektrischer Punkt
MDT	-	Mittlere Auflösungszeit, Mean dissolution time
MFS	-	Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat
Na-Glu	-	Natriumgluconat
NPOC	-	gesamter organischer Kohlenstoffgehalt, auch Total Organic Carbon (TOC)
NSF	-	Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat
OES	-	Optische Emissionsspektroskopie
PBTC	-	2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure
PCE	-	Polycarboxylatester/-ether
REM	-	Rasterelektronenmikroskopie
SAP	-	superadsorbierende Polymere, superadsorbent polymers
SGB	-	Stepwise Growth Behavior
TNb	-	Gesamtstickstoffgehalt
UV	-	Ultraviolett
w/f	-	Wasser-Feststoff-Verhältnis

w/z	-	Wasser-Zement-Wert
XRD	-	Röntgendiffraktometrie, X-ray diffraction
TGA	-	Thermogravimetrische Analyse
CCD	-	Zentral zusammengesetzter Versuchsplan, Central Composite Design

Verzeichnis der chemischen Formeln

$2CaO \cdot SiO_2$, C_2S*	-	Dicalciumsilikat, Belit
$3CaO \cdot Al_2O_3$, C_3A*	-	Tricalciumaluminat, Aluminatphase
$3CaO \cdot SiO_2$, C_3S*	-	Tricalciumsilikat, Alit
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$, C_4AF*	-	Calciumaluminatferrit, Ferritphase
Al_2O_3, A*	-	Aluminiumoxid
$Ca(OH)_2$, CH*	-	Calciumhydroxid, Portlandit
$CaCO_3$, Cc*	-	Calciumcarbonat, Kalkstein
C-A-H	-	Calciumaluminathydrat (unstöchiometrische Zusammensetzung)
CaO, C*	-	Calciumoxid
$CaO \cdot 2Al_2O_3$, CA_2*	-	Grossit
$CaO \cdot Al_2O_3$, CA*	-	Monocalciumaluminat
$CaSO_4$, Cs*	-	Calciumsulfat, Anhydrit
$CaSO_4 \cdot ½H_2O$, $CsH_{0,5}$*	-	Calciumsulfathalbhydrat
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$, CsH_2*	-	Gips
C-S-H	-	Calciumsilikathydrat (unstöchiometrische Zusammensetzung)
Fe_3C	-	Zementit
H_2CO_3, Hc*	-	Kohlensäure
H_2O, H*	-	Wasser
H_2S	-	Schwefelwasserstoff
H_2SO_4, Hs*	-	Schwefelsäure
HCl	-	Salzsäure
HCO_3^-	-	Hydrogencarbonat
HNO_3	-	Salpetersäure

KOH	-	Kaliumhydroxid
MgS	-	Magnesiumsulfid
$Na_4P_2O_7$	-	Natriumpyrophosphat
NaOH	-	Natriumhydroxid
SiO_2, S*	-	Kieselsäure, Siliziumdioxid, Quarz
SO_3, s*	-	Sulfit, Schwefeltrioxid

* Kurzschreibweise der Zementnomenklatur

Verzeichnis der Formelzeichen

$\dot{\gamma}$	-	Scherrate
ψ_0	-	Nernst- bzw. Oberflächenpotential
ψ_a	-	Potential der äußeren Helmholtzschicht
ψ_i	-	Potential der inneren Helmholtzschicht
ψ_s	-	Sternschicht
$1/\kappa$	-	Debye-Hückel-Länge, Ausdehnung der diffusen Schicht
A	-	Hamakerkonstante, Scherfläche bzw. Partikelradius
C´	-	Kalibrierfaktor
E	-	angelegte Feldstärke
F	-	Faraday-Konstante, Kraft
$f_{\kappa a}$	-	Henry-Faktor
H	-	Partikelabstand, Deformationshöhe bzw. Plattenabstand
K*	-	komplexe Leitfähigkeit von Suspensionen
N	-	Fließindex
R	-	Universelle Gaskonstante
R_a	-	Außenradius
R_i	-	Innenradius
S	-	Scherebene
T	-	Temperatur
t	-	Zeit

$\tan\delta$	-	Verlust- bzw. Dämpfungsfaktor
v	-	Ionenladung, Teilchengeschwindigkeit, Deformations-/Schergeschwindigkeit
V_A	-	Van-der-Waals-Bindungen
V_B	-	Bornsche Kraft
V_R	-	Elektrostatische Abstoßungskraft
V_T	-	Gesamtwechselwirkung der DLVO-Theorie
γ_A	-	Deformationsamplitude
δ	-	Phasenverschiebungswinkel
ε	-	Dielektrizitätskonstante
ε_0	-	Dielektrizitätskonstante in Vakuum
ζ	-	Zetapotential
η	-	Dynamische Viskosität
κ	-	Fließkoeffizient bzw. Konsistenz
μ	-	plastische Viskosität
μ_E	-	Elektrophoretische Mobilität
τ	-	Schubspannung
τ_0	-	Fließgrenze
τ_A	-	Schubspannungsamplitude
φ	-	Drehwinkel
Ω	-	Betrag der Winkelgeschwindigkeit

1 Einleitung

1.1 Motivation und Zielstellung

Moderne Baustoffe haben sich in den vergangenen Jahrzehnten von relativ einfachen Werkstoffen hin zu speziellen Multikomponentensystemen entwickelt, deren Eigenschaften auf entsprechend spezielle Anforderungen abgestimmt sind. Der Großteil dieser Eigenschaften konnte erst durch den gezielten Einsatz bauchemischer Zusatzstoffe und Zusatzmittel bei gleichzeitiger Anpassung von Rezeptierungen und Herstellverfahren realisiert werden. Einen besonderen Stellenwert besitzen hierbei die vielzähligen im Bauwesen eingesetzten bauchemischen Zusatzmittel. Deren wichtigste Vertreter stellen heute mit den Verflüssigern und Fließmitteln die Gruppe der die rheologischen Eigenschaften beeinflussenden Additive dar. Schröter und Fischer [1] beziffern auf Grundlage statistischer Erhebungen des Industrieverbandes Deutsche Bauchemie e.V. den Anteil verflüssigender Zusatzmittel für Deutschland auf 88% des Gesamtabsatzes. Die Entwicklung der Absatzzahlen bauchemischer Zusatzmittel auf Grundlage der genannten Datenerhebungen seit 1994 [1,2] ist in Abb. 1.1 dargestellt. Zu der Gruppe sonstiger Zusatzmittel in Abb. 1.1 a) werden bspw. Luftporenbildner, Stabilisierer, Verzögerer, Beschleuniger sowie Dichtmittel und Einpresshilfen gezählt, deren Verkaufszahlen über den gesamten Betrachtungszeitraum annähernd konstant ausfallen, jedoch einen bedeutenden Stellenwert bei der Produktion moderner Baustoffsysteme besitzen.

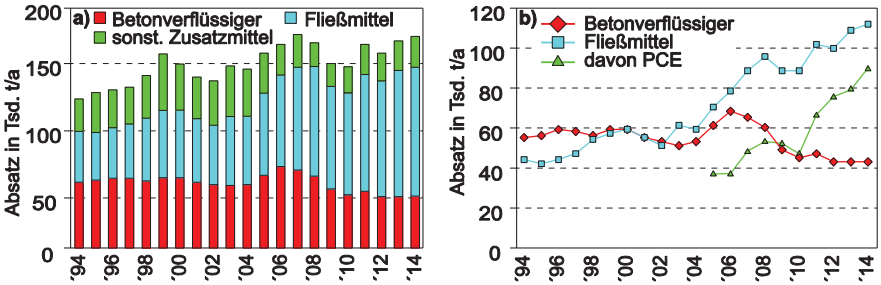


Abb. 1.1 a) Absatzentwicklung von Betonzusatzmitteln und b) Absatzentwicklung von Betonverflüssigern und Fließmitteln in Deutschland zwischen 1994 und 2014, nach [1,2]

Grundlegende Wirkungsmechanismen verflüssigender Zusatzmittel sind heute weitgehend bekannt. Neben der Molekülarchitektur lässt sich deren Wirkung maßgeblich durch die Mischungskomposition und das Mischverfahren beeinflussen. Einen wesentlichen Aspekt hierbei spielt der Zugabezeitpunkt des jeweiligen bauchemischen Zusatzmittels. So kann der Wirkstoffgehalt durch eine nachträgliche Dosierung oder kontrollierte Freisetzung teilweise um bis zu 80 M.-% reduziert werden, wie später noch gezeigt wird. In der täglichen Praxis hingegen sind häufig Mischzeiten zu finden, die eine entsprechende Verzögerung der Wirkstoffdosierung nicht ermöglichen. Zur Verbesserung der Wirksamkeit verschiedener bauchemischer Zusatzmittel wäre eine Verzögerung der Wirkstoffzugabe von 60 bis 90 Sekunden erforderlich. DIN 1045-2 [3] verlangt für Normalbeton eine Mindestmischzeit von 30 Sekunden. Mischzeiten in der Praxis liegen, in Abhängigkeit der verwendeten Fließmittel, zwischen 40 und 60 Sekunden [4]. Hintergrund dieser meist sehr geringen Mischzeiten ist weniger die wirtschaftliche Ausnutzung der betriebenen Anlagen, sondern vielmehr die erfolgreiche Betonage auf der Baustelle. Übliche Mischer haben ein Fassungsvermögen von ca. 1 m³ Beton. Demgegenüber stehen Transportbeton-fahrzeuge mit Füllmengen zwischen 5 und 7 m³. Um einen ausreichend schnellen und reibungslosen Ablauf der Betonagearbeiten auf der Baustelle zu ermöglichen, ergeben sich entsprechend kurze Mischzeiten im Werk [5].

Ebenso interessant erscheint die Wirkstoffgruppe verzögernder bauchemischer Zusatzmittel. Auch wenn diese im Vergleich zu Fließmitteln in sehr geringen Anteilen zugegeben werden, besitzen sie jedoch für die Baustoffindustrie, und hier im Besonderen für den Bereich von Spezialprodukten wie z. B. Fliesenklebern und Spachtelmassen, entscheidende Bedeutung. Das zeitlich sehr genaue Abbinde-verhalten solcher bauchemischen Produkte lässt sich meist nur durch die Kombination verschiedener Additive wie z. B. Verzögerer und Beschleuniger kontrollieren. Möglichkeiten einer zeitlich gesteuerten Wirkstoffgabe bzw. Freisetzung könnten zukünftig die Werkstoffperformance bauchemischer Produkte deutlich verbessern. Entscheidend ist, dass gängige und etablierte Produktionsverfahren der Bauindustrie hierdurch nicht beeinträchtigt werden.

Die Verkapselung ist in vielen industriellen Gebieten Stand der Technik um den Ort, Zeitpunkt und die Menge der Wirkstoffkonzentration zu kontrollieren. Beispielhaft können hier die Bereiche der Pharma- und Lebensmitteltechnologie sowie die Düngemittelproduktion genannt werden. Im Gegensatz dazu erfolgt die Zugabe bzw. Freisetzung bauchemischer Zusatzmittel meist direkt. Aktuelle Arbeiten zur Verkapselung im Baustoffbereich befassen sich mit der Nutzung spezieller Bakterienkulturen für Selbstheilungszwecke bei Schäden an zementgebundenen Baustoffen [6]. Im Bereich des Fassadenschutzes werden zur Verringerung unansehnlichen Algen- und Pilzbefalls heutzutage spezielle verkapselte Biozide in Anstrich- und Wärmedämmverbundsystemen erfolgreich eingesetzt [7–9]. Gängige Verfahren zur Verbesserung der Werkstoffperformance, wie sie in der Pharmatechnik oder der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden, finden jedoch keine Verwendung.

Einer Abnahme des Wirkstoffspiegels von bspw. verflüssigenden Zusatzmitteln in zementbasierten Bindemitteln, verbunden mit der Verschlechterung der Verarbeitung, wird durch eine nachträgliche Dosierung auf der Baustelle entgegenwirkt. Alternativ werden direkt zu Mischbeginn spezielle Wirkstoffe zugegeben, die bei erhöhter Dosierung und auf Grund ihrer komplexeren Struktur eine längere Wirkdauer zeigen, allerdings auch entsprechend kostenintensiv sind. Problematisch hierbei ist, dass das sich einstellende Werkstoffverhalten von einer Vielzahl verschiedener Faktoren wie z. B. Witterungsbedingungen, Mischzeiten vor Ort und Hydratationsfortschritt des Zements beeinflusst wird. Selbst für Experten auf dem Gebiet der Betontechnologie mit entsprechender Erfahrung ist eine zielgerichtete und schnelle Anpassung der Betoneigenschaften auf der Baustelle nur schwer möglich. Alternativ besteht die Möglichkeit zur Überdosierung der Wirkstoffe direkt zu Mischbeginn, teilweise verbunden mit Nebenwirkungen wie z. B. einer Verzögerung der Hydratationsprozesse. Allerdings ließe sich durch eine zeitlich nur gering verzögerte Zugabe vieler Zusatzmittel deren Wirkung deutlich steigern. Verantwortlich für die Performanceverschlechterung ist meist die Vielzahl der während der ersten Hydratationsphase ablaufenden Reaktionsprozesse, wodurch ein Großteil der Additive eingebunden wird und seine Wirkung nicht entfalten kann. Ein qualitativer Vergleich der verfügbaren Wirkstoffkonzentration bei direkter sowie kontrollierter Freisetzung bauchemischer Zusatzmittel ist exemplarisch in Abb. 1.2 dargestellt.

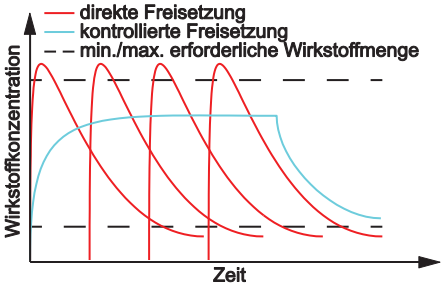


Abb. 1.2 Auswirkungen einer sofortigen und kontrollierten Wirkstofffreisetzung auf den Wirkstoffspiegel, nach [10]

Voraussetzungen einer zukünftig erfolgreichen Nutzung verkapselter bauchemischer Wirkstoffe sind zum einen, dass auf Grund der hohen Massenströme des Bauwesens bei vergleichsweise geringen Absatzpreisen (bspw. im Vergleich zu Medikamenten) preisgünstige Kapselungsverfahren verfügbar sind. Zum anderen müssen solche Kapseln den robusten Anforderungen der Baupraxis Rechnung tragen. Ziel der Arbeit ist es, die beiden Forschungsbereiche der Wirkungsweise bauchemischer Zusatzmittel und Möglichkeiten der Wirkstoffverkapselung auf Basis von Agglomerationsverfahren miteinander zu kombinieren, um dadurch die Leistungsfähigkeit bauchemischer Zusatzmittel aber auch vielfach verwendeter Zusatzstoffe weiter voranzutreiben.

1.2 Lösungsansatz und Struktur der Arbeit

Motivation und Zielstellung, die zur Idee der Verkapselung sowie kontrollierten Freisetzung bauchemischer Wirkstoffe führten, wurden im vorangegangenen Kapitel bereits erläutert. Vor diesem Hintergrund ist die Betrachtung der beiden vorgenannten Forschungsgebiete sowohl aus grundlegend theoretischer Sicht, als auch durch die

experimentelle Bearbeitung immanent. Insoweit befasst sich die vorliegende Arbeit einerseits mit Auswirkungen einer zeitlich und mengenmäßig kontrollierten Dosierung verschiedener Zusatzmittel, um hieraus Aussagen zukünftiger Anwendungsgebiete verkapselter bauchemischer Wirkstoffe zu erhalten. Andererseits wurde auf verschiedene Agglomerationsverfahren zurückgegriffen, um eine möglichst einfache und ökonomische Wirkstoffverkapselung mit späterer Freisetzung sowie gleichzeitiger Verbesserung der Werkstoffeigenschaften eingesetzter Zusatzmittel und -stoffe zu ermöglichen.

Die Struktur der vorliegenden Arbeit, welche als Übersicht in Abb. 1.3 dargestellt ist, soll zu Beginn kurz skizziert werden. Hintergrund, Zielstellung und Lösungsansatz wurden bereits erläutert. Im folgenden Kapitel werden die beiden betrachteten Arbeitsbereiche und deren aktueller Wissensstand in dem erforderlichen Umfang beleuchtet. Während der Zementhydratation ablaufende Reaktionsmechanismen in Verbindung mit der Wirkung bauchemischer Zusatzmittel erfordern ein ebenso detailliertes Verständnis, wie Bindemechanismen von Agglomeraten und daraus abzuleitende Verfahrens- und Materialparameter, die während der Agglomeration zur Ausbildung größerer Partikel führen. Zunächst werden grundlegende Erkenntnisse beider Disziplinen dargestellt, um im Weiteren auf die Wirkung bauchemischer Zusatzmittel sowie Möglichkeiten zur Wirkstoffverkapselung durch Nutzung der Intensivmischtechnik einzugehen.

Das so gewonnene Hintergrundwissen als auch Erkenntnisse aus Voruntersuchungen zur Agglomeration sind in die Aufstellung des Versuchsprogramms in Kapitel 3 und die Materialauswahl in Kapitel 4 eingeflossen. Daran anschließend befassen sich die beiden folgenden Kapitel mit der Ergebnisdarstellung und Diskussion der durchgeführten Untersuchungen. Kapitel 5 fokussiert hierbei die Auswirkungen der kontrollierten Dosierung bauchemischer Zusatzmittel, während sich Kapitel 6 der Entwicklung agglomerierter Wirkstoffkapseln mit verzögertem Freisetzungsverhalten widmet. Hier soll die Möglichkeit der Wirkstoffverkapselung am Beispiel ausgewählter Wirkstoffe gezeigt werden.

Auf Grund der Vielzahl möglicher Material- und Verfahrensparameter bei unterschiedlichen Variationsstufen wurde zu Beginn der Agglomerationsuntersuchungen mittels Intensivmischtechnik die Methodik der statistischen Versuchsplanung (Design of Experiments, DoE) genutzt. So konnten Erkenntnisse zu relevanten Parameter-Stufenkombinationen gewonnen werden, deren Ergebnisse in folgenden Untersuchungen weiter optimiert wurden (vgl. Kapitel 6.3.2). Anschließend wird die verbesserte Wirksamkeit verkapselter Additive mit kontrollierter Freisetzung unter realitätsnahen Bedingungen in Kapitel 6.4 gezeigt. In Kapitel 7 werden die gewonnenen Erkenntnisse zusammengefasst, bewertet und ein Ausblick zum zukünftigen Forschungsbedarf sowie zur praktischen Verwendung gekapselter Systeme mit kontrollierter Wirkstofffreisetzung gegeben.

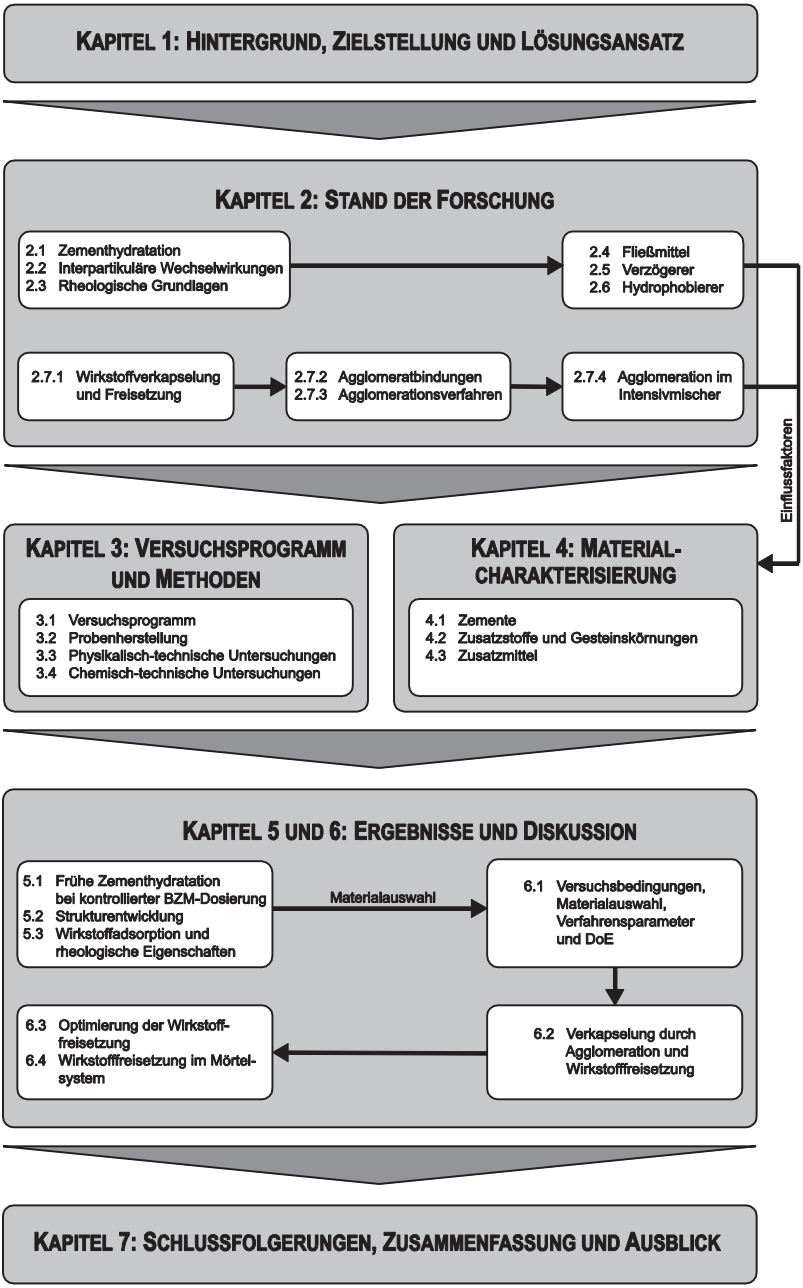


Abb. 1.3 Flussdiagramm zum Aufbau der vorliegenden Arbeit

2 Stand der Forschung

Auf Grund der Komplexität der während der Zementhydratation ablaufenden Mechanismen sowie deren Einflüsse auf das rheologische Verhalten werden in den Kapiteln 2.1 bis 2.3 zunächst die Hydratationsmechanismen, Theorien interpartikulärer Wechselwirkungen sowie Auswirkungen auf das rheologische Materialverhalten vorgestellt. Aufbauend darauf widmen sich die Kapitel 2.4 bis 2.6 generellen Wirkmechanismen der untersuchten Zusatzmittel. Der dritte Teil befasst sich in Kapitel 2.7 mit Möglichkeiten der Wirkstoffverkapselung und -freisetzung sowie Grundlagen der Aufbauagglomeration als mögliches Kapselungsverfahren.

2.1 Zementhydratation

Zement ist auf Grund seiner Vielzahl positiver bautechnischer Eigenschaften und der wirtschaftlichen Herstellung das weltweit meist eingesetzte Bindemittel. Seine wesentliche, für den hydraulischen Abbindeprozess verantwortliche Komponente ist der mehlfein aufgemahlene Portlandzementklinker, der in Drehrohröfen bei Temperaturen von ca. 1450°C aus Rohmehlmischungen der Hauptbestandteile Kalkstein und Ton sowie erforderlicher Korrekturstoffe wie z. B. Quarzsand und Eisenerz gebrannt wird. Während dieses Brennprozesses kommt es zu verschiedenen chemischen Umwandlungsreaktionen unter teilweisem Aufschmelzen der Ausgangsstoffe und Bildung von vier charakteristischen Mineralphasen. Eine Zusammenstellung dieser Mineralphasen, deren Bezeichnung, chemische Zusammensetzung sowie übliche Gehalte im Zementklinker sind in Tab. 2.1 angegeben.

Der Großteil des eingesetzten Calciumoxids (CaO) aus dem Kalkstein verbindet sich während des Brennens mit dem Siliciumdioxid (SiO_2) unter Bildung der silikatischen Phasen Tri- (C_3S) und Dicalciumsilikat (C_2S), die über den gesamten Brennprozess in fester Form vorliegen. Hierbei kommt es zunächst zur Bildung des thermisch stabileren Dicalciumsilikats, welches bei Temperaturen ab ca. 1250°C und Vorliegen von zusätzlichem freiem CaO weiter zu Tricalciumsilikat umgesetzt wird. Die thermische Instabilität des C_3S erfordert nach dem Brand ein sehr schnelles Abkühlen des Klinkers unter eine Temperatur von 900°C, um eine erneute Zersetzung in das weniger reaktive C_2S und freies CaO zu unterbinden. Die Reduzierung von freiem reaktivem CaO verhindert darüber hinaus das spätere Auftreten von sogenanntem Kalktreiben, was im erhärteten Zementstein zu inneren Druckspannungen und damit zu Gefügeschäden führen würde.

Tab. 2.1 Mineralphasen, Terminologie, chemische Zusammensetzung, verkürzte Schreibweise der Zementchemie und übliche Gehalte im Portlandzementklinker

Mineralphase	Terminologie	chem. Zusammensetzung	verkürzte Zementschreibweise	übliche Gehalte im Zementklinker in M.-% nach [11]
Tricalciumsilikat	Alit	$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S	45 - 80
Dicalciumsilikat	Belit	$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S	0 - 32
Tricalciumaluminat	Aluminat	$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A	4 - 14
Tetracalciumaluminatferrit	Ferrit	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF	7 - 15
Gips	Calciumsulfat	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	CsH_2	1 - 5
Calciumsulfathalbhydrat		$CaSO_4 \cdot ½H_2O$	$CsH_{0,5}$	
Anhydrit		$CaSO_4$	Cs	

Beide silikatischen Klinkerphasen werden von der aufgeschmolzenen Sinterphase, bestehend aus Tricalciumaluminat (C_3A) und Tetracalciumaluminatferrit (C_4AF), umgeben. Weiterhin werden beim Klinkerbrand Nebenelemente der Ausgangsstoffe (Mg, Mn, K, Na, P, Ba, Sr, Cl, S) in die Kristallstruktur eingebaut, sodass die Hauptklinkerphasen bei industrieller Herstellung nie in ihrer stöchiometrisch reinen Form vorliegen und stattdessen mit ihren zementtechnischen Mineralphasenbezeichnungen Alit und Belit für die silikatischen Phasen, sowie Aluminat und Ferrit für die Sinterphasen bezeichnet werden. Der Einbau dieser Nebenelemente führt zu Strukturgitterstörungen, was wiederum eine Änderung der Reaktionskinetik im Vergleich zu den reinen Phasen bewirken kann. Darüber hinaus können durch die Vielzahl der heutzutage verwendeten Sekundärbrennstoffe auch verschiedene Spurenelemente, hier insbesondere Schwermetalle (z. B. As, Cd, Cr, Pb, Ni, Tl, Zn), in die Kristallstruktur eingebaut werden.

Bei der anschließenden Klinkermahlung werden dem Zementklinker zur Steuerung des Abbindeverhaltens 3 bis 5 M.-% Sulfatträger zugesetzt. Auf Grund gestiegener Umweltanforderungen, einem durch die Entsäuerung des $CaCO_3$ zwischen 750 und 900°C rohstoffbedingt hohen CO_2-Ausstoßes, sowie des energieintensiven Herstellungsprozesses, finden heutzutage hauptsächlich Zemente Anwendung, denen während der Klinkermahlung weitere Zumahlstoffe wie z. B. Kalkstein- oder Hüttensandmehl zugegeben werden, um den Klinkergehalt im Zement zu reduzieren.

Da alle in dieser Arbeit eingesetzten Zusatzmittel im Wesentlichen die Frühphase der Zementhydratation beeinflussen, wird auch bei der folgenden Darstellung hierauf der Fokus gelegt. Direkt nach Zugabe von Anmachwasser zum Zement kommt es zu einer Reihe gleichzeitig ablaufender chemischer Reaktionen der Klinkerphasen und Sulfatträger. Die frühe Hydratation des Zements wird hierbei im Wesentlichen durch die Hydratationskinetik des Alit, der Aluminatphase und der Sulfatträger bestimmt. Wie bereits beschrieben hat der Einbau von Fremdionen in die Kristallstruktur einen signifikanten Einfluss auf die Bildung, Modifikation und die Reaktivität der jeweiligen Klinkerphasen. Auf Grund einer Vielzahl möglicher Modifikationen erfolgt jedoch die Darstellung der Reaktionskinetik für die reinen Klinkerphasen C_3S und C_3A sowie des Sulfatträgers. Die Mechanismen bei der Reaktion des C_2S sowie des C_4AF besitzen im Hinblick auf mögliche Wechselwirkungen mit den verwendeten Zusatzmitteln auf Grund ihrer langsameren Reaktionskinetik eine eher untergeordnete Rolle. Anschließend wird auf die frühe Hydratation im Gesamtsystem Zement sowie auf verarbeitungstechnische Aspekte eingegangen. Die im Folgenden vorgestellten Beschreibungen der Hydratationskinetik für C_3S und C_3A fassen die am weitesten verbreiteten Theorien nach Gartner et al. [12], Odler [13] und Taylor [14] zusammen. Darüber hinaus werden diese Theorien um aktuelle Erkenntnisse aus der Literatur ergänzt.

2.1.1 Hydratation des C_3S

Das Tricalciumsilikat bzw. Alit ist die für das normale Abbinden und die frühe Festigkeitsentwicklung des Portlandzements wichtigste Klinkerphase. Umfangreiche Untersuchungen der C_3S-Hydratation zeigten hingegen wesentliche Unterschiede der Reaktionsmechanismen der reinen Klinkerphasen im Vergleich zum Gesamtsystems Zement, die auf Wechselwirkungen parallel ablaufender Hydratationsmechanismen der verschiedenen Bestandteile zurückzuführen sind. Dennoch ist die frühe Hydratation des Portlandzements im Wesentlichen durch die Hydratation des Tricalciumsilikats geprägt.

Während der Hydratation des C_3S bei Raumtemperatur kommt es zur Bildung sogenannter röntgenamorpher bzw. sehr feinkristalliner Calciumsilikathydrate (C-S-H) variabler stöchiometrischer Zusammensetzung mit CaO/SiO_2-Verhältnissen < 3,0 sowie zur Bildung von Calciumhydroxid ($Ca(OH)_2$, CH, Portlandit). Aus diesem Grund ist eine quantitative röntgenographische Bestimmung der gebildeten Hydratationsprodukte lediglich über die Abnahme des C_3S und das gebildete $Ca(OH)_2$ möglich. Allgemein lässt sich die Hydratation des C_3S durch Gleichung 2.1 beschreiben:

$$3\ CaO{\cdot}SiO_2 + (3+m-n)\cdot H_2O \rightarrow n\ CaO{\cdot}SiO_2{\cdot}m\ H_2O + (3-n)\ Ca(OH)_2 \qquad \text{Gleichung 2.1}$$

Indirekte Messungen mittels kalorimetrischer Methoden erlauben eine Einteilung der C_3S-Hydration in fünf charakteristische Stadien mit jeweils spezifischen Reaktionsmechanismen (vgl. Abb. 2.1). Die im Folgenden beschriebenen Hydratationsphasen sowie deren Reaktionskinetik wurden zum besseren Überblick nochmals in Tab. 2.2 zusammengefasst.

Die als *Anfangshydrolyse* oder Initialperiode beim ersten Kontakt von C_3S mit Wasser bezeichnete Phase ist durch eine hohe exotherme Wärmetönung gekennzeichnet. Hierbei gehen sowohl Ca- als auch Si-Ionen sehr schnell in Lösung. Im Folgenden nimmt die Si-Konzentration wieder ab, die Ca-Konzentration steigt im Weiteren jedoch an. Dies führt zu einer Verringerung des Ca-Gehalts in den Randbereichen des C_3S. Während dieser lediglich wenige Minuten dauernden Hydratationsphase bilden sich erste Hydratationsprodukte auf den C_3S-Oberflächen unter gleichzeitig partiellem Angriff und Auflösen der Oberflächen, vergleichbar mit dem Lochfraß bei der Eisenkorrosion. Bei fortschreitender Korrosion bilden sich in diesen Bereichen erste C-S-H-Phasen vom sogenannten Typ II bzw. Typ E.

Die folgende *dormante* oder *Induktionsperiode* ist durch eine deutliche Abnahme der freigesetzten Hydratationswärme bei gleichzeitigem Anstieg der Ca-Konzentration in der Porenlösung gekennzeichnet. Vor Erreichen des Konzentrationsmaximums für Calcium kommt es zur Übersättigung des gebildeten $Ca(OH)_2$ und gleichzeitig zur Bildung von C-S-H-Phasen des Typ E, sodass zum Ende der Induktionsperiode ca. 1 bis 2% des C_3S hydratisiert vorliegt. Der beobachtete Anstieg der Hydratationswärme zum Ende der Induktionsperiode geht mit einer ersten Kristallisation des $Ca(OH)_2$ und Bildung weiterer C-S-H-Morphologien vom Typ O bzw. Typ I einher.

Die dritte sogenannte *Accelerationsperiode* ist durch eine schnelle, chemisch gesteuerte Bildung permanenter Hydratationsprodukte vom Typ O bzw. Typ I bei gleichzeitig hoher Wärmetönung gekennzeichnet. Diese Wärmeentwicklung ist im Wesentlichen auf die Auflösung des C_3S und die Kristallisation des $Ca(OH)_2$ während dieser Periode zurückzuführen.

Mit dem Übergang der Accelerations- in die *Decelerationsperiode* laufen die folgenden Reaktionen nicht mehr chemisch, sondern im Wesentlichen diffusionskontrolliert ab. Dies zeigt sich im Hinblick auf die Reaktion des C_3S auch in der Wärmetönung, die während dieser Periode wieder abnimmt. Es kommt hier zur Bildung weiterer C-S-H-Phasen und der Ausbildung einer dichteren Mikrostruktur des Zementsteins bei gleichzeitiger Entwicklung der Frühfestigkeit. Alternativ beschreiben aktuelle Arbeiten von Scrivener et al. [15], dass die Hydratationsprozesse nicht diffusionskontrolliert ablaufen, sondern der die Reaktionskinetik limitierende Faktor der Grad der Porenfüllung durch erste Hydratationsprodukte ist.

Tab. 2.1 Phasen der C_3S-Hydratation

Stadium	Hydratationsphase	Reaktionskinetik	Chemischer Prozess	Einfluss auf die Zement-leim- und Zementstein-eigenschaften
I	Anfangshydrolyse	chemisch kontrolliert sehr schnelle Reaktion sehr hohe Wärmetönung	Beginn der Hydrolyse in Lösung gehen von Ionen	Anstieg des pH-Werts der wässrigen Lösung auf ≥ 12,3
II	Dormante Periode Induktionsperiode	keimbildungskontrolliert, langsame Reaktion geringe Wärmetönung	weitere Lösung von Ionen Bildung früher C-S-H-Phasen	Ansteifen und Erstarrungsbeginn
III	Accelerationsperiode	chemisch kontrolliert schnelle Reaktion hohe Wärmetönung	Beginn und Bildung permanenter Hydratationsprodukte	Erstarrungsende und Erhärtungsbeginn
IV	Decelerationsperiode	chemisch und diffusionskontrolliert moderate Reaktion und Wärmetönung	kontinuierliche Bildung von Hydratationsprodukten	Bestimmt die Entwicklung der Frühfestigkeiten
V	Stetige Periode	diffusionskontrollierte Reaktion langsame Reaktion sehr geringe bis keine Wärmetönung	langsame Bildung von C-S-H-Phasen stetige Verdichtung des Mikrogefüges	Bestimmt die Endfestigkeitsentwicklung

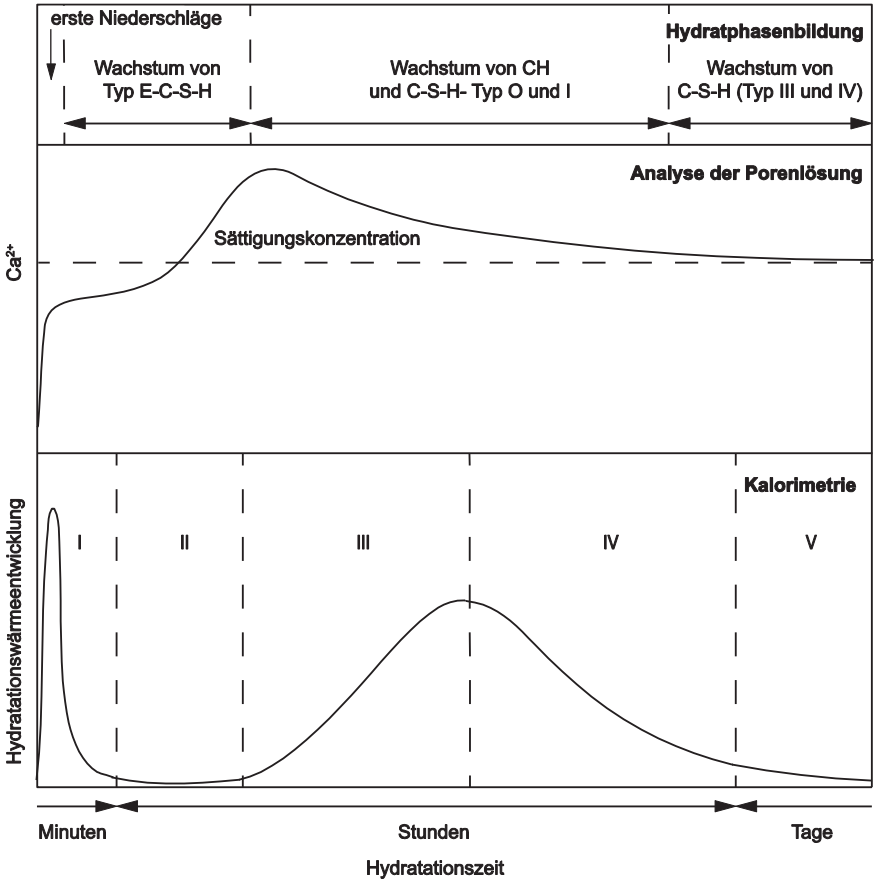


Abb. 2.1 Hydratationswärmefluss, Ca^{2+}-Ionenkonzentration und Phasenbildung während der C_3S-Hydratation, nach [12]

Während der abschließenden *stetigen Periode* bilden sich fortlaufend und langsam C-S-H-Phasen des Typ III und IV, wobei Unterschiede in der stöchiometrischen Zusammensetzung beider Phasen im Vergleich zu den Erstgenannten in der Literatur derzeit nicht genau spezifiziert werden. Durch das fortschreitende Phasenwachstum kommt es zu einer Verdichtung des Gefüges und hiermit verbunden zum weiteren Anstieg der Zementsteinfestigkeit.

Die Einteilung der C_3S-Hydratation in die vorgestellten fünf charakteristischen Phasen entspricht dem anerkannten Stand der Wissenschaft. Kontrovers diskutiert werden die Mechanismen, die zum Auftreten der Induktions- als auch der Accelerationsperiode führen. Die wesentlichen von Bullard et al. [16] vorgestellten Theorien, die zum Einsetzen der Induktionsperiode führen, gehen entweder von der Bildung einer

metastabilen Barriere an den Reaktionsflächen oder einer Verlangsamung der Löslichkeit der Klinkerphasen während dieser Periode aus.

Die in Abb. 2.2 skizzierte ältere *Theorie der metastabilen Barriere* postuliert, dass sich an den reaktiven Oberflächen der Klinkerphasen bzw. Zementkörner eine schützende Beschichtung erster Hydratphasen ausbildet, was den Zutritt von Wasser bzw. die partielle oder vollständige Diffusion von Ionen in die Porenlösung verhindert, und dadurch die Hydratation verlangsamt [17–20]. Bellmann et al. [21,22] beobachteten in aktuellen Arbeiten die sehr frühe Ausbildung einer C-S-H-Zwischenphase mittels ^{29}Si-NMR. Des Weiteren vergleichen Sie die Löslichkeit von C_3S bei ungehinderter Auflösung mit der aus kalorimetrischen Messungen berechneten Lösungsrate, deren Unterschiede sich durch die Bildung einer den Reaktionsfortschritt hemmenden Membran erklären würden. Scrivener et al. [15] hingegen bezweifeln diese Theorie, da von einem späteren Abbau der hydratationsverzögernden C-S-H-Barriere ausgegangen wird. Sie räumen jedoch ein, dass die thermodynamischen Eigenschaften der Klinkeroberflächen und damit verbunden die Lösungskinetik beeinflusst werden.

Die jüngere *Theorie zur verlangsamten Löslichkeit der Edukte* von Garrault und Nonat [23] geht davon aus, dass die Geschwindigkeit der Reaktionskinetik im Wesentlichen durch die Sättigungskonzentrationen in der Porenlösung bestimmt wird. Bei geringer Sättigung der Porenlösung laufen die Hydratationsmechanismen deutlich schneller ab als bei hoher bzw. annähernd vollständiger Sättigung. Diese Hypothese wurde von Juilland et al. [24] jüngst um die etch pit-Theorie[1] erweitert, deren Grundannahme die unterschiedliche Reaktivität der Alitoberfläche sowie das Auftreten von gestörten Oberflächenbereichen darstellt (vgl. Abb. 2.3). Nach dem ersten Kontakt des Zementklinkers mit Wasser setzt eine schnelle Bildung von C-S-H-Phasen in Bereichen mit hoher Oberflächenreaktivität ein. Durch die weniger reaktiven Bereiche wird jedoch eine vollständige Kornumhüllung wie durch die metastabile Barriere vermieden. In den gittergestörten Bereichen (sogenannte „etch pits“) kommt es darüber hinaus bevorzugt zu ersten Lösungsprozessen, vergleichbar mit der Lochkorrosion bei Eisenwerkstoffen. Zum Übergang der Induktions- in die Accelerationsperiode liegt Alit vollständig mit C-S-H-Phasen umhüllt vor. Gleichzeitig kommt es zur Fällung von Portlanditkristallen.

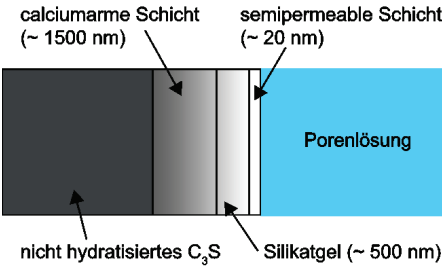


Abb. 2.2 Schematische Darstellung zur Bildung einer metastabilen Barriere während der Induktionsperiode, nach [16]

[1] etch (engl.) = ätzen, pit (engl.) = Grübchen

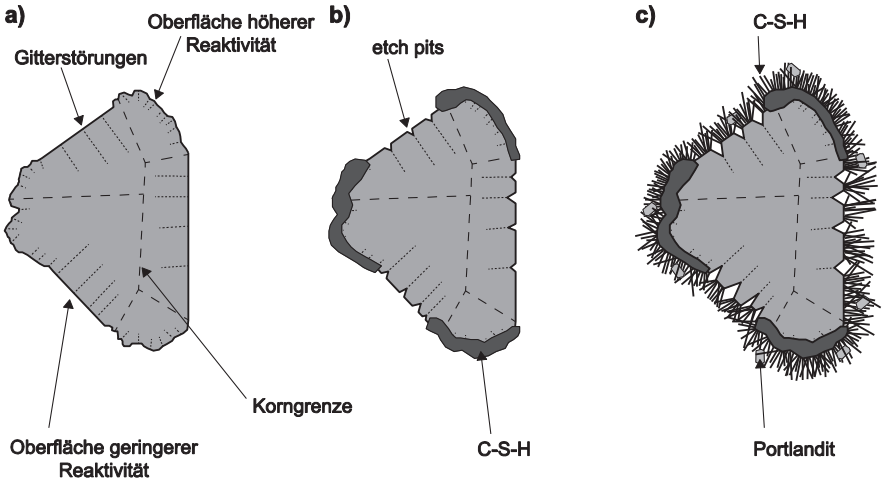


Abb. 2.3 Hydratationsschema der frühen Alit-Reaktion nach [24]: a) Querschnitt durch ein Alit-Korn mit unterschiedlich reaktiven Bereichen und Vorliegen von Gitterstörungen, b) direkt nach Wasserkontakt erfolgt die Bildung von C-S-H auf den hochreaktiven Oberflächen, jedoch ohne Ausbildung einer vollständig umhüllenden Membran, in den Bereichen der Gitterstörungen erfolgt eine bevorzugte Auflösung, c) mit verstärkter Bildung von C-S-H auf der Kornoberfläche und Fällung von Portlandit geht die Induktions- in die Accelerationsperiode über.

Als Ursachen, die zum Einsetzen der Accelerationsperiode führen, stellen Gartner et al. [12] verschiedene Mechanismen vor. Sowohl die Theorie der metastabilen Barriere als auch der verlangsamten Auflösung könnte das lösungsabhängige Einsetzen einer *Keimbildung* der Calciumsilikathydrate *mit anschließendem Phasenwachstum* während der Accelerationsperiode erklären. Die Ausbildung einer metastabilen Barriere und deren höhere Löslichkeit im Vergleich zu C-S-H-Phasen bestimmt die Zusammensetzung der Ca- und Si-Konzentration in der Porenlösung. Durch Ausfällung von C-S-H-Phasen aus der Lösung kommt es zu einer Untersättigung und teilweisen Auflösung dieser Barriere. Gleichzeitig wird sie durch innere Hydratation aus dem C_3S-Partikel wiederaufgebaut. Dieser Reaktionsmechanismus läuft so lange ab, bis die Partikeloberfläche vollständig mit stabilen C-S-H-Phasen belegt ist und sich das Hydratationsmaximum einstellt. Unter Annahme der Theorie der verlangsamten Auflösung der Klinkerphasen wird die Induktionsperiode durch das langsame in Lösung gehen verursacht. Hierbei ist die Lösungskonzentration jedoch nicht hinreichend für die C_3S-Auflösung untersättigt. Während der Accelerationsperiode liegen ausreichende Mengen C-S-H und CH vor, sodass der Anstieg der Hydratationsrate unter Bildung von Hydratphasen, und die damit verbundene Verringerung der Ionenkonzentration in der Porenlösung, eine weitere Auflösung des C_3S nach sich ziehen.

Die zweite Theorie basiert auf der Beobachtung, dass es bei kalorimetrischen Untersuchungen während der Induktionsperiode niemals zu einem vollständigen Erliegen der Reaktion kommt. Insoweit ist es denkbar, dass sich bereits in dieser Phase erste Hydratatationskeime bilden. Mit Einsetzen der Accelerationsperiode kommt es lediglich zum *Wachstum stabiler C-S-H-Phasen*, ein initiales Keimwachstum findet nicht statt.

Als weiterer Triggermechanismus für den Beginn der Accelerationsperiode wird das *Aufbrechen der metastabilen Barriere* vermutet. Falls eine solch semipermeable Membran zwar Ca-Ionen und Wasser durchlässt, Si-Ionen jedoch im Innern zurückgehalten werden, würde sich hier ein siliciumreiches Gel mit im Vergleich zu C_3S geringerer Dichte bilden, das einen inneren Quelldruck auf diese Barriere aufbaut und zu Rissen führen könnte.

Als vierten möglichen Mechanismus stellten Young et al. [25] eine verzögerte *Keimbildung und Kristallisation von CH* vor. Diese Hypothese basierte auf der Beobachtung, dass während der Induktionsperiode eine Übersättigung im Hinblick auf die CH-Bildung besteht, die Ca-Konzentration mit Einsetzen der Accelerationsperiode jedoch wieder sinkt. Seit Ende der 1980er Jahre verliert diese Hypothese jedoch an Bedeutung, da z. B. Untersuchungen zur Beschleunigung der Hydratation durch Zugabe von CH-Keimen keinerlei Effekte oder sogar eine verzögernde Wirkung zeigten [26,27]. Die ausbleibende Anregung der Zementhydratation scheint hierbei jedoch auf die Art der verwendeten Keime zurückzuführen zu sein. Aktuelle Arbeiten belegen, dass sich durch die Zugabe verschiedener nanoskaliger Partikel und C-S-H-Phasen insbesondere die Reaktionen der frühen Zementhydratation anregen lassen [28–33].

2.1.2 Hydratation des C_3A und Bedeutung des Sulfatträgers

Die Aluminatphase, die reaktivste aller vier Hauptklinkerphasen, beeinflusst wesentlich die frühe Zementhydratation und dadurch auch das rheologische Verhalten zementgebundener Baustoffe. Bei der Hydratation des C_3A ist zu beachten, dass die ablaufenden Prozesse grundsätzlich zwischen der Reaktion in Anwesenheit bzw. Abwesenheit von zugegebenem Sulfatträger und $Ca(OH)_2$ zu unterscheiden sind. Aus diesem Grund wird zunächst der Hydratationsmechanismus des reinen C_3A skizziert. Da allen Zementen zur Steuerung der Verarbeitungseigenschaften bei der Klinkermahlung stets Sulfatträger zugegeben werden, behandelt der zweite Teil dieses Kapitels die Aluminatreaktion in Anwesenheit von Sulfatträger.

Bei Abwesenheit des Sulfatträgers verläuft die C_3A-Hydratation zunächst sehr schnell unter Bildung erster gelförmiger und röntgenamorpher Hydratationsprodukte, die im Folgenden in die hexagonalen Phasen C_2AH_8 und C_4AH_{19} umgewandelt werden. Da die gebildeten Hydratphasen bei Raumtemperatur jedoch nicht thermodynamisch stabil vorliegen, kommt es zu einer Umwandlung der hexagonalen Phasen in die bei Raumtemperatur stabile Modifikation C_3AH_6, das sogenannte Katoit oder Hydrogranat.

Hierbei wird die gebildete oberflächige Schutzschicht aufgelöst und es kommt zur weiteren, schnell fortschreitenden Reaktion, begleitet von starker Wärmetönung. Liegt zusätzlich $Ca(OH)_2$ vor, bildet sich zu Beginn lediglich C_4AH_{19} bei deutlich verlangsamter Reaktionsgeschwindigkeit aus.

Einen weiteren Einfluss auf den Ablauf der Reaktionskinetik besitzen die vorliegenden Umgebungsbedingungen, hier besonders Umgebungsfeuchtigkeit und Temperatur. Bei Luftfeuchtigkeiten unterhalb 88% kann es unter Wasserabgabe zur Umwandlung des gebildeten C_4AH_{19} zu C_4AH_{13} kommen. Insbesondere bei durch Trocknung abgestoppten Proben wird diese Modifikation beobachtet. Des Weiteren führt die Bildung dieser hexagonal plättchenförmigen Phasen auf Grund unterschiedlicher Oberflächenladungen der Flächen und Kanten zur Ausbildung einer kartenhausähnlichen Struktur bei gleichzeitiger Überbrückung des interpartikulären Zwischenraums, und damit verbunden zum schnellen Erstarren. Diese Umwandlungsreaktion und der Verlust der Verarbeitungseigenschaften werden durch die Zugabe von Sulfatträger vermieden. Höhere Temperaturen beschleunigen generell den Umwandlungsprozess in das C_3AH_6. Oberhalb von 80°C entfällt zudem der Zwischenschritt über die hexagonalen Phasen.

Auf Grund der hohen Reaktivität der Aluminatphase und damit verbundener Probleme während der Verarbeitung werden allen industriell hergestellten Zementen während der Klinkermahlung Sulfatträger zugegeben. Je nach Menge und Reaktivität des vorliegenden Aluminats kommen hierbei auf Grund ihrer unterschiedlichen Löslichkeiten und Lösungsgeschwindigkeiten Gips, Calciumsulfathalbhydrat oder Anhydrit bzw. Mischungen aller drei Komponenten zum Einsatz [34–36].

Ebenso wie die Mechanismen die zum Einsetzen der Induktions- und Accelerationsperiode des C_3S führen, werden auch die Mechanismen der Aluminatreaktion in Gegenwart von Sulfat kontrovers diskutiert. Nach Gartner et al. [12] bildet sich in der ersten, stark exothermen Reaktionsphase an den Oberflächen zunächst eine sehr dichte Schicht aus Ettringit ($C_6As_3H_{32}$, AFt, vgl. Gleichung 2.2) mit nadelartiger Morphologie. Hierdurch wird die Reaktionskinetik stark verlangsamt und geht in eine dormante Periode über. Weiterhin kann sich je nach Sulfatangebot in geringeren Mengen auch Monosulfat ausbilden ($3C_4AsH_{12}$, AFm). In welchen Mengenverhältnissen sich beide Mineralphasen bilden, hängt im Wesentlichen von der Phasenzusammensetzung des Zementklinkers und der Löslichkeit des verwendeten Sulfatträgers ab. Skalny und Tadros [37] vermuten, dass diese Beschichtung nicht der einzig relevante Mechanismus für das Einsetzen der dormanten Periode ist. Vielmehr sei die Verringerung der reaktiven Oberflächen ein weiterer Grund für die Abschwächung der Reaktion. Scrivener et al. [15] berichten ebenfalls, dass die Ettringitbildung nicht der einzige die Reaktionskinetik verzögernde Mechanismus sein kann. In Zementproben wurde nach vollständiger Einbindung des in der Porenlösung gelösten Sulfatträgers auf Grund dessen Desorption aus C-S-H-Phasen eine weiter fortschreitende AFt-Bildung beobachtet.

Das gebildete Ettringit liegt so lange in stabiler Form vor, bis das Sulfatangebot vollständig gebunden ist. Anschließend kommt es zu einer Umwandlungsreaktion des AFt zu Monosulfat unter Bindung von weiterem C_3A nach Gleichung 2.3. Diese Reaktion führt zum Abbau der dichten Ettringitschicht und erneutem Einsetzen der Reaktion bei hoher Wärmetönung. Alternativ kann überschüssiges C_3A auch mit CH aus der C_3S-Hydratation zu hexagonalem C_4AH_{13} reagieren (vgl. Gleichung 2.4), welches entweder separat auskristallisiert oder Mischkristalle mit dem Monosulfat bildet.

$$C_3A + 3CsH_2 + 26H \rightarrow C_6As_3H_{32} \qquad \text{Gleichung 2.2}$$

$$C_6As_3H_{32} + 2C_3A + 4H \rightarrow 3C_4AsH_{12} \qquad \text{Gleichung 2.3}$$

$$C_3A + CH + 12H \rightarrow C_4AH_{13} \qquad \text{Gleichung 2.4}$$

Nach aktuellen Untersuchungen von Minard et al. [38] kann die C_3A-Hydratation bei vorliegendem Sulfatangebot in zwei Perioden eingeteilt werden, wobei nochmals eine Unterteilung der ersten Phase in drei Stadien erfolgt (vgl. Abb. 2.4). In der ersten Periode ist durch die Bildung von AFt- und AFm-Phasen sowie durch evtl. Adsorption an C_3A-Oberflächen der reaktionsbedingte Verbrauch von Sulfat- und Calciumionen höher als die Lösungsrate des Sulfatträgers. Minard et al. [38] vermuten, dass im Stadium (a) während der ersten 30 Sekunden der Hydratation die Auflösung des C_3A und parallele Kristallisation von AFm-Phasen unabhängig vom Sulfatangebot erfolgt. Im folgenden Stadium (b) verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich, gelöste Sulfationen werden in AFt-Phasen eingebaut und es kommt zur weiteren Auflösung der Sulfatträger. Der geringe Hydratationspeak innerhalb von Stadium (b) wird auf eine verstärkte Ettringitbildung zu diesem Zeitpunkt zurückgeführt. Im Stadium (c) erfolgt der Sulfateinbau in Mineralphasen lediglich aus der Lösung, was vermuten lässt, dass das Sulfatangebot vollständig während Stadium (b) aufgebraucht wurde.

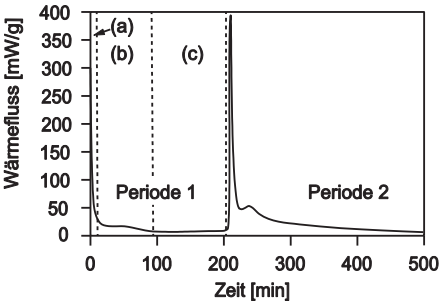


Abb. 2.4 Wärmefluss von C_3A bei Gipsangebot, nach [38]

Zu Beginn der zweiten Hydratationsperiode stellt sich ein deutlich exothermer Hydratationspeak, gefolgt von einem geringer ausfallenden sekundären Maximum ein. Gemeinhin wird der erste Peak mit dem Sulfatverbrauch und gleichzeitiger Umwandlung der AFt- zu AFm-Phasen in Verbindung gebracht [14,39–41]. Pratt und Ghose [42] gehen dagegen von einer weiteren Phasenneubildung aus. Minard et al. [38] vermuten hier ebenfalls eine Periode der Phasenbildung durch weitere Auflösung des C_3A, was zu einer Übersättigung für die Bildung von AFm und anschließender Kristallisation aus der Lösung führt. Der folgende Sekundärpeak wird durch eine

langsam ablaufende Auflösung des Ettringits und Umbildung in thermodynamisch stabilere AFm-Phasen begründet.

Trotz unterschiedlicher Beobachtungen zeigen sowohl die Reaktionskinetik des C_3S als auch des C_3A ähnliche Charakteristika auf. Nach einer ersten Initialperiode mit starker Wärmetönung folgt zunächst eine dormante Periode. Ähnlich der C_3S- werden auch bei der C_3A-Hydratation die Mechanismen, die zum Einsetzen bzw. Abklingen dieser Phase führen, kontrovers diskutiert. Wie bereits erwähnt, vermuteten schon Skalny und Tadros [37], dass das Einsetzen der dormanten Periode vielmehr durch eine Verringerung der verfügbaren reaktiven Oberflächen als durch eine dichte Ettringitbeschichtung hervorgerufen wird. Scrivener und Nonat [43] bezweifeln auf Grund der nadelartigen Ettringitmorphologie gänzlich, dass es zur Ausbildung einer solch dichten Schicht kommen kann. Vielmehr vermuten sie, ebenso wie im Fall der Alitreaktion, dass sowohl Einsetzen als auch Abklingen der dormanten Periode lösungskontrolliert ablaufen.

2.1.3 Frühe Zementhydratation

Bei der Zementhydratation kommt es zu einer Überlappung der beschriebenen Hydratationsmechanismen, wobei von einer gegenseitigen Beeinflussung der Reaktionen untereinander ausgegangen wird. Welche der beiden Reaktionen früher einsetzt, wird derzeit diskutiert. Pratt und Ghose [42] gehen davon aus, das die C_3A-Hydratation im Vergleich zur C_3S-Hydratation schneller abläuft. Bullard et al. [16] berichten bei sehr geringen Sulfatgehalten von einem verstärkten Aluminatpeak zu Reaktionsbeginn unter Bildung von Monosulfat und sehr schnellem Ansteifen. Bei Sulfatzugaben über 2,4 M.-% v. Z. wird der Aluminatpeak deutlich verzögert, sodass die C_3S-Reaktion früher einsetzt. Bei den heutzutage auf Grund der höheren Mahlfeinheiten gestiegenen Sulfatgehalten lässt sich kein wesentlicher Aluminatpeak bei kalorimetrischen Untersuchungen an Zementen beobachten, was auf eine gute Steuerung des C_3A/SO_4-Verhältnisses zurückgeführt wird.

Ebenso wie die C_3S- und C_3A-Hydratation lassen sich die Reaktionsmechanismen der Zementhydratation in fünf wesentliche Phasen mit vier charakteristischen Peaklagen unterteilen (vgl. Abb. 2.5 a). Der initiale hier nicht dargestellte Peak wird durch die exotherme Reaktion beim Anfeuchten der Zementkornoberflächen sowie erste Hydratationsreaktionen hervorgerufen. Nach Taylor [14] kommt es hierbei zur Bildung einer gelartigen Oberflächenbeschichtung und ersten AFt-Phasen. Eine ausgeprägte Induktionsperiode mit deutlichem Einsetzen und Abklingen wird bei Zementen lediglich durch Zugabe von verzögernden Zusatzmitteln beobachtet. Der zweite Peak wird durch die C_3S-Hydratation unter Bildung von C-S-H-Phasen und CH verursacht. Während der folgenden Decelerationsperiode können sich wie in Abb. 2.5 a) dargestellt zwei weitere Nebenmaxima einstellen, wobei deren Auftreten durch die Zementklinkerzusammensetzung bestimmt wird. Hierbei vermuten Taylor [14] sowie Pratt und Ghose [42] zuerst die erneute Reaktion von C_3A unter Bildung von Ettringitkristallen, während das zweite Nebenmaximum entweder der Hydratation der Ferritphase [42] oder nach Scrivener et al. [38,44] der Umwandlungsreaktion von AFt- zu AFm-Phasen zugeschrieben wird.

Eine schematische Darstellung der Hydratphasen- und Gefügeentwicklung nach Locher et al. [34,45,46] ist in Abb. 2.5 b) gezeigt. Die Entwicklungsstufen der einzelnen Hydratationsprodukte konnten auch in aktuellen Arbeiten von Lothenbach et al. [47,48] im Wesentlichen bestätigt werden. Der von Locher angenommene Abbau des Ettringit zu späteren Hydratationszeiten wird auf Grund neuerer Forschungsergebnisse jedoch bezweifelt [38,48]. Nach Lothenbach und Winnefeld [47] kommt es lediglich dann zu einem Abbau des Ettringit, wenn die Zementhydratation unter Ausschluss von CO_2 stattfindet, wovon jedoch für den Kernbereich von Bauteilen in der Praxis relativ lange ausgegangen werden kann.

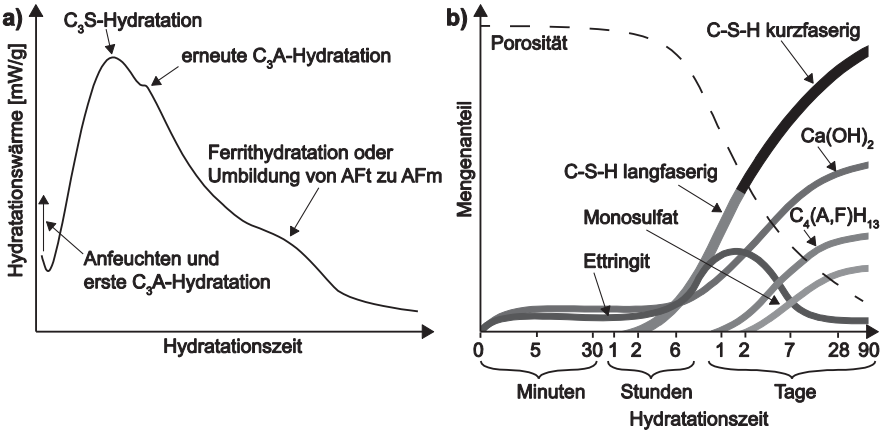


Abb. 2.5 a) Phasen der Zementhydratation nach Pratt und Ghose [42], b) Hydratationsmodell nach Locher et al. [34,45,46]

2.1.4 Verarbeitungstechnische Aspekte

Ein wesentlicher technischer Vorteil von Zementen bzw. mit Zement als Bindemittel hergestellten Mörteln und Betonen liegt in der zeitlichen Gefügeentwicklung. Direkt nach dem Anmachen des Zementes mit Wasser zeichnet sich der Zementleim durch ein plastisches Verarbeitungsverhalten aus. Während der Hydratation und der damit verbundenen Gefügeentwicklung kommt es zur Entwicklung elastischer Materialeigenschaften mit hohen Druckfestigkeiten des Zementsteins bei gleichzeitigem Verlust der Verarbeitungseigenschaften.

Der Zeitraum mit guten Verarbeitungseigenschaften überspannt im Wesentlichen die Induktionsperiode. Während dieser kommt es nach Locher et al. [35] zu einer Sammelkristallisation des zu Beginn gebildeten Ettringits, wobei kleinere Ettringitkristalle zu Gunsten des Kristallwachstums größerer Phasen aufgelöst werden. Durch seine nadelartige Struktur führt diese Sammelkristallisation sukzessiven zur Überbrückung des interpartikulären Zwischenraums, der für die Beweglichkeit der Zementpartikel untereinander und damit für das plastische Verarbeitungsverhalten

verantwortlich ist. Der Zeitpunkt, zu dem keine ausreichende Beweglichkeit der Zementpartikel untereinander mehr gegeben ist, wird als Erstarrungsbeginn bezeichnet. Die Bestimmung dieses Zeitpunkts erfolgt durch das Nadelpenetrationsverfahren nach Vicat (vgl. hierzu Kapitel 3.3.10). Der so bestimmte Erstarrungsbeginn liegt zum Ende der Induktionsperiode kurz vor dem Einsetzen der Accelerationsperiode.

Entgegen der Hypothese der Sammelkristallisation von Locher et al. [35] wird heutzutage als Ursache des einsetzenden Erstarrungsbeginns die schnelle Bildung von C-S-H-Phasen und $Ca(OH)_2$ zum Ende der Induktionsperiode gesehen. Wesentliche Veränderungen der Ettringitmorphologie, die zu der beschriebenen Überbrückung des interpartikulären Zwischenraumes führen, wurden während der Induktionsperiode nicht beobachtet, sodass diese Theorie zum Einsetzen des Erstarrungsbeginns nach aktuellem Wissensstand ausgeschlossen wird [11,14].

Die Verarbeitung, also der Einbau des frischen Mörtels oder Betons, sowie falls erforderlich die anschließende Verdichtung, sollte vor dem Einsetzen des Erstarrungsbeginns abgeschlossen sein, um die weitere Gefüge- und Festigkeitsentwicklung nicht zu stören. Neben dem Erstarrungsbeginn wird als weiterer Punkt der Verarbeitungsphase mit dem Verfahren nach Vicat das Erstarrungsende ermittelt, das innerhalb der Accelerationsperiode stattfindet. Anschließend folgt die Phase der Festigkeitsentwicklung, die wie bereits vorgestellt auf der Entwicklung von C-S-H-Phasen und die damit verbundene Ausbildung der Mikrostruktur während der Accelerations- und Decelerationsperiode zurückzuführen ist.

2.2 Interpartikuläre Wechselwirkungen

Zementleime sind Dispersionen feiner Partikel in wässriger Lösung, deren Eigenschaften während der Verarbeitungsphase wesentlich durch interpartikuläre Wechselwirkungen bestimmt werden. Zum besseren Verständnis der während der Verarbeitungsphase vorliegenden Materialeigenschaften sowie der Wirkungsmechanismen bauchemischer Zusatzmittel werden im folgenden Kapitel grundlegende Modellvorstellungen interpartikulärer Wechselwirkungen vorgestellt.

2.2.1 Modell der elektrochemischen Doppelschicht

In elektrolytischen Suspensionen mit zumeist negativ geladenen Partikeln bildet sich an deren Oberfläche eine elektrochemische Doppelschicht aus, durch die eine gegenseitige elektrostatische Abstoßung der Partikel bei gleichzeitiger Stabilisierung der Suspension, oder die Adsorption von in der Suspension gelösten Polymeren auf den Oberflächen, hervorgerufen wird. Erste Modellvorstellungen solcher Doppelschichten gehen auf Helmholtz [49] zurück, der in Anlehnung eines „imaginären Plattenkondensators“ [50] die elektrochemische Doppelschicht als Aufbau zweier starrer Schichten entgegengesetzter Ladung beschrieb. Erweitert wurde dieses Modell von Gouy und Chapman [51,52], indem diese die zweite, äußere Kondensatorplatte durch eine diffuse Ladungswolke ersetzten. Hintergrund für diese Abwandlung war, dass das Modell nach Helmholtz auf Grund von Unterschieden berechneter und experimenteller

Ergebnisse der Differentialkapazitäten die Realität nicht ausreichend darstellen konnte. Aufbauend auf beiden Modellen kombinierte Stern [53] das nach ihm benannte Doppelschichtmodell, welches im Grenzflächenbereich vorliegende Ladungen in ausreichender Tiefe beschreibt und im Folgenden vorgestellt wird.

Abb. 2.6 zeigt die ungekrümmte, stark vergrößerte Oberfläche eines negativ geladenen Partikels im dispergierten Zustand. Direkt auf der Partikeloberfläche bildet sich das im vorliegenden Fall negativ geladene Nernst-Potential ψ_0 aus. Auf dieser Oberfläche adsorbiert aus der umgebenden Elektrolytlösung zunächst eine fixe Monoschicht dehydratisierter Anionen, die innere Helmholtzschicht, welche das Oberflächenpotential linear auf ψ_i ansteigen lässt. Die zunächst unrealistisch erscheinende Adsorption dehydratisierter Anionen an einer negativ geladenen Oberfläche ist auf die Wirkung der vorherrschenden Van-der-Waals-Kräfte zurückzuführen. Auf Grund der fehlenden Hydrathüllen und damit verbundener, sehr geringer Abstände zwischen Oberfläche und Anion, wird die elektrostatische Abstoßung durch die Van-der-Waals-Bindungen dominiert (vgl. auch Kapitel 2.2.2). Im weiteren Schichtenverlauf kommt es auf Grund der elektrostatischen Anziehung zur Ausbildung einer ebenfalls fixen Monoschicht aus hydratisierten Kationen, der äußeren Helmholtzschicht, verbunden mit einem linearen Potentialabfall. Die innere und die äußere Helmholtzschicht bilden die *Sternschicht*, deren Potential ψ_s mit dem der äußeren Helmholtzschicht ψ_a gleichzusetzen ist. Die Sternschicht muss nicht zwangsläufig wie im vorgestellten Fall zweischichtig aufgebaut sein. Ebenso ist die direkte einschichtige Adsorption von Kationen an der Oberfläche möglich. In Normalfall wird mit der Sternschicht keine Elektroneutralität hergestellt. Zum einen wurde das negative Oberflächenpotential durch Adsorption dehydratisierter Anionen weiter erhöht, zum anderen benötigen die in der äußeren Helmholtzschicht fixierten Kationen auf Grund ihrer Hydrathülle einen höheren Platzbedarf als die dehydratisierten Anionen der inneren Helmholtzschicht. Die Elektroneutralität der Partikel nach außen wird durch weitere Kationen und Anionen in der folgenden *diffusen Schicht* hergestellt. Auf Grund der unterschiedlichen Ladungsverhältnisse innerhalb dieser Schicht kommt es zu einem verstärkten Auftreten von Elektronen im Bereich der Sternschicht. Die ungleichmäßige Ladungsverteilung innerhalb der diffusen Schicht führt zu einem exponentiellen Potentialabfall, der sich mit zunehmendem Abstand von der Partikeloberfläche asymptotisch dem Potentialausgleich nähert.

Von praktischem Interesse ist die Kenntnis des Oberflächenpotentials, um Aussagen zur Stabilität von Dispersionen, oder auch der Adsorption von Polymeren auf Oberflächen zu erhalten. Durch Anlegen eines äußeren Kräftefeldes an Dispersionen kommt es zu einer Relativbewegung zwischen fester dispergierter und flüssiger umgebender Phase. Hierbei wird ein Teil der diffusen Schicht durch Scherung abgestreift. Bei entsprechender Größe dieses Kräftefeldes erfolgt eine nahezu vollständige Abscherung, während die fixe Sternschicht an der Oberfläche verbleibt. Die messbare Potentialdifferenz, auch als *Zetapotential* ζ bezeichnet, entspricht näherungsweise dem Potential der Sternschicht oder dem Oberflächenpotential der dispergierten Partikel (vgl. Abb. 2.6).

Beeinflusst wird die Größe des gemessenen Zetapotentials durch die Höhe des vorliegenden Kräftegleichgewichts, das die Lage der auftretenden Scherebene festlegt. Insoweit sollten Messungen des Zetapotentials immer bei gleichbleibendem Kräftegleichgewicht vorgenommen werden, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Des Weiteren wird das Zetapotential in seiner Höhe durch das Nernstpotential ψ_0 bestimmt, sodass eine Erhöhung oder Verringerung dieses Potentials bei ansonsten gleichbleibenden Bedingungen eine identische Veränderung des Zetapotentials bewirkt. Ein dritter Einflussfaktor auf die Größe des Zetapotentials ist die Elektrolytkonzentration und die Wertigkeit der Elektrolyte der umgebenden Lösung. Bei sehr geringer Elektrolytkonzentration erfolgt der Potentialabfall innerhalb der diffusen Schicht sehr langsam, dass gemessene Zetapotential und das Sternpotential unterscheiden sich lediglich marginal. Mit steigender Elektrolytkonzentration wird die diffuse Schicht immer dünner, sodass sich das Zetapotential auf Grund des exponentiellen Potentialverlaufs innerhalb der diffusen Schicht deutlich vom Sternpotential unterscheidet und das reale Potential somit abgeschirmt wird. Einen ähnlich komprimierenden Einfluss auf die Ausdehnung der diffusen Schicht hat die Wertigkeit der gelösten Elektrolyte. Bei Verwendung eines 1:1-Elektrolyten (z. B. Na^+) muss ein Anion jeweils durch ein Kation ausgeglichen werden. Sind beispielsweise 2:1-Elektrolyte (z. B. Ca^{2+}) gelöst, so kann jedes Kation die Ladung von zwei Anionen ausgleichen und die Ausdehnung der diffusen Schicht wird auf Grund des geringeren Platzanspruchs der Kationen deutlich reduziert.

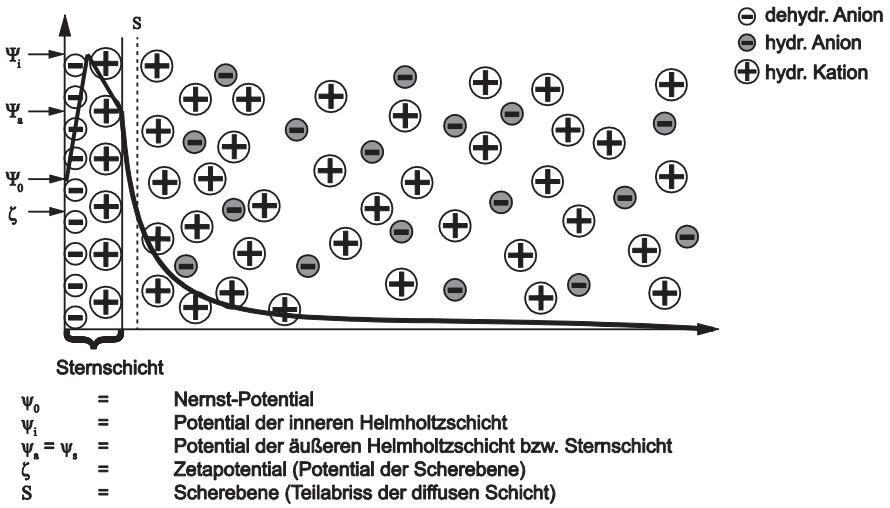


Abb. 2.6 Schichtenaufbau und Potentialverlauf des Sternmodells innerhalb der elektrochemischen Doppelschicht, nach [54]

2.2.2 DLVO-Theorie

Die physikalische Stabilität von Dispersionen und Emulsionen, verursacht durch Teilchenwechselwirkungen gleichsinnig geladener Partikel untereinander, lässt sich mit der DLVO-Theorie nach **D**erjaguin, **L**andau, **V**erwey und **O**verbeck [55,56] beschreiben. Die *Gesamtwechselwirkung* V_T wird hierbei durch Superposition sowohl abstoßender als auch anziehender Kräfte nach Gleichung 2.5 hervorgerufen.

$$V_T = V_A + V_R + V_B \qquad \text{Gleichung 2.5}$$

Bei Annäherung zweier gleichsinnig geladener Partikel kommt es zu einem Anstieg der anziehenden *Van-der-Waals-Bindungen* V_A. Bei Kenntnis des Oberflächenabstands der Partikel untereinander, sowie der stoffspezifischen Hamakerkonstanten, lässt sich V_A nach Lagaly et al. [54,57,58] für runde Partikel und geringem Partikelabstand näherungsweise nach Gleichung 2.6 berechnen. Da der Partikelabstand H mit dem Faktor 12 in die Berechnung eingeht, nehmen die auftretenden Van-der-Waals-Bindungen mit zunehmendem Partikelabstand stark ab, mit abnehmendem Abstand jedoch ebenso stark zu.

$$V_A = - A \cdot \frac{a}{12H} \qquad \text{Gleichung 2.6}$$

mit

A = Hamakerkonstante

a = Partikelradius

H = Partikelabstand

Entgegengesetzt zur anziehenden Van-der-Waals-Kraft wirkt die *elektrostatische Abstoßungskraft* V_R. Diese wird bei gleichsinnig geladenen Teilchen durch die elektrostatische Abstoßungsenergie der diffusen Schichten hervorgerufen und kann nach Gleichung 2.7 berechnet werden [54,57–59].

$$V_R = \frac{a}{v} \cdot \frac{32 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot (R \cdot T)^2}{F^2} \gamma^2 \cdot e^{-\kappa \cdot H} \qquad \text{Gleichung 2.7}$$

mit

$$\gamma = \frac{\left(e^{z/2}-1\right)}{\left(e^{z/2}+1\right)} \quad \text{mit} \quad z = \frac{v \cdot F \cdot \psi_0}{R \cdot T}$$

v = Ionenladung

$1/\kappa$ = Debye-Hückel-Länge; Ausdehnung der diffusen Schicht

ε = Dielektrizitätskonstante

ε_0 = Dielektrizitätskonstante im Vakuum

F = Faraday-Konstante

Ψ_0 = Oberflächenpotential

R = universelle Gaskonstante

T = Temperatur

Von untergeordneter Bedeutung für die Stabilität von Suspensionen ist die *Bornsche Abstoßungskraft* V_B, die hier nur der Vollständigkeit halber erwähnt sei. Sie tritt erst bei direktem Kontakt der Teilchen auf und kann näherungsweise als eine Überlagerung der besetzten Atomorbitale angesehen werden [54].

Die Gesamtwechselwirkung der Partikel in Abhängigkeit des Partikelabstands ist in Abb. 2.7 a) dargestellt. Bei mittlerem bis großem Teilchenabstand überwiegt die elektrostatische Abstoßung, da die Van-der-Waals-Kräfte mit zunehmendem Partikelabstand stark abnehmen. Es kommt zur Ausbildung eines primären Maximums, der Energiebarriere V_M, die eine Teilchenannäherung und die damit verbundene Agglomeration der Partikel verhindert und somit die Suspension stabilisiert. Wird das Maximum dieser Energiebarriere jedoch z. B. durch die kinetische Energie der Teilchen überwunden, so überwiegt die anziehende Van-der-Waals-Kraft und es kommt zur Agglomeration. Die Ausbildung des in Abb. 2.7 dargestellten primären Minimums ist auf die wirkende Bornsche Abstoßungskraft zurückzuführen. Das ebenfalls dargestellte Auftreten eines sekundären Minimums ist abhängig von den auftretenden Einzelkräften. Bei dessen Eintreten kommt es zur reversiblen Flockung oder leichten Agglomeration der Partikel [54,58,60]. Die bereits in Kapitel 2.2.1 beschriebene Bedeutung des Oberflächenpotentials für die Gesamtwechselwirkung wird in Abb. 2.7 b) deutlich. Zur Ausbildung einer stabilisierenden Energiebarriere V_M ist ein hohes Oberflächenpotential der Partikel erforderlich. Bei abnehmendem oder zu geringem Oberflächenpotential kann diese Barriere nicht aufgebaut werden, mit der Folge instabiler Dispersionen mit Agglomerationsneigung. Eine Verbesserung der Stabilität von Dispersionen, wie z. B. Zementleimen, ist somit durch eine Erhöhung des Oberflächenpotentials der Partikel möglich. Neben der Erhöhung des Oberflächenpotentials lassen sich Dispersionen durch eine Verringerung der Elektrolytkonzentration der Lösung und damit verbunden einer Ausweitung der diffusen Schicht stabilisieren. Im Fall von Zementsuspensionen bei realitätsnahen w/z-Werten sei aber angemerkt, dass eine entsprechende Stabilisierung auf Grund der hohen Elektrolytkonzentrationen in der Porenlösung nicht möglich ist, da diese bereits direkt zu Hydratationsbeginn durch das schnelle in Lösung gehen der Ca- und Si-Ionen hohe Werte mit entsprechender Kompression der diffusen Schicht aufweist [54].

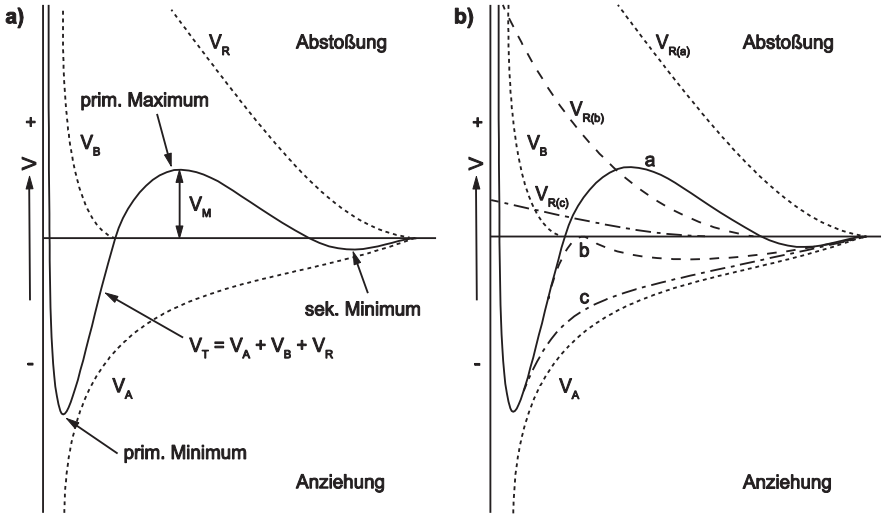


Abb. 2.7 a) Einzelkräfte und resultierende Gesamtwechselwirkung, b) Einfluss unterschiedlicher Oberflächenladungen auf die Gesamtwechselwirkung, a = hohe Oberflächenladung (stabile Suspension), b = mittlere Oberflächenladung (fast stabile Suspension), c = geringe Oberflächenladung (instabile Suspension), nach [54,58,60]

2.2.3 Stabilisierungsmechanismen von Dispersionen

Zur Stabilisierung von Dispersionen und Emulsionen ist es erforderlich, die Koagulation der dispergierten Teilchen zu unterbinden. Mögliche Mechanismen sind die elektrostatische Stabilisierung, die sterische Stabilisierung und die Verarmungsstabilisierung, wobei letztere nicht für Emulsionen zutrifft.

Die *elektrostatische Stabilisierung* beruht auf der Abstoßung gleichsinnig geladener Oberflächen. Hierbei werden die auftretenden Oberflächenladungen durch Gegenionen unter Ausbildung der diffusen Schicht kompensiert (s. Abb. 2.8 a). Die gegenseitige Abstoßung der diffusen Schichten auf Grundlage der DLVO-Theorie führt somit zur Stabilisierung der gelösten Teilchen. Alternativ besteht auch die Möglichkeit der Adsorption mehrfach geladener Ionen (z. B. Phosphate) oder anionischer Moleküle (z. B. polykondensatbasierte Fließmittel, vgl. hierzu Kapitel 2.4).

Bei der *sterischen Stabilisierung* von Dispersionen kommt es ebenfalls zu einer Adsorption von Makromolekülen an den Partikeloberflächen. Im Gegensatz zur elektrostatischen Stabilisierung ragt hierbei ein Teil des adsorbierten Moleküls in die umgebende Lösung (s. Abb. 2.8 b), was zu einer Vergrößerung der räumlichen Ausdehnung der Partikel führt. Durch Verzahnung der Molekülketten bei Teilchenannäherung wird deren Segmentdichte erhöht und dadurch Lösemittelmoleküle verdrängt. Die Erhöhung der Segmentdichte im Überlappungsbereich führt im Vergleich

zur umgebenden Lösung zu einer Potentialerhöhung. Diese Potentialdifferenz ist ursächlich für das Auftreten eines osmotischen Drucks, der die Teilchen wieder auseinander drängt. Eine Verbesserung der sterischen Stabilisierung ist durch die Wahl geeigneter Lösungsmittel möglich, da diese die Verdrängung durch sich verzahnende Molekülketten erschweren. Im Idealfall liegen bei der sterischen Stabilisierung weder Ladungen der Teilchenoberflächen noch der eingesetzten Makromoleküle vor. In der Praxis sind jedoch in den meisten Fällen Oberflächenladungen vorhanden, sodass neben der sterischen Stabilisierung weitere elektrostatische Kräfte wirken und es zu einer Überlagerung beider Mechanismen kommt.

Verarmungsstabilisierung tritt in Fällen hoher Polymerkonzentrationen der Lösung auf, wobei im Vergleich zur elektrostatischen und sterischen Stabilisierung keine Adsorption an den Partikeloberflächen stattfindet. Der Stabilisierungsmechanismus beruht auf einem Enthalpieanstieg bei Teilchenannäherung unter gleichzeitiger Verdrängung der Polymere in die Volumenphase (s. Abb. 2.8 c) [58,61].

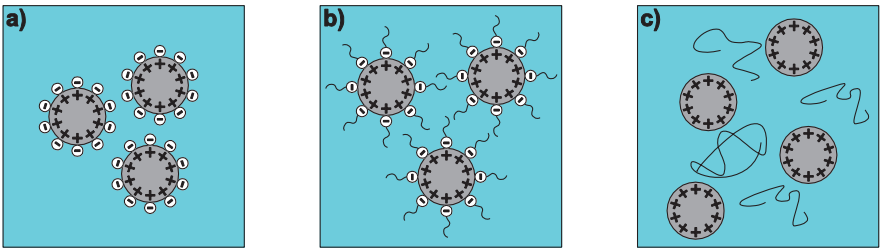


Abb. 2.8 Mechanismen der a) elektrostatischen, b) sterischen und c) Verarmungsstabilisierung von Partikeln in wässriger Lösung, nach [58]

2.2.4 Messung des Zetapotentials von Baustoffen

Heutzutage erfolgt die Messung des Zetapotentials meist mit elektrophoretischen oder elektroakustischen Verfahren. Darüber hinaus lassen sich Oberflächenladungen dispergierter Partikel auch mittels Elektroosmose, Strömungs- und Sedimentationspotentialmessungen bestimmen [63,64].

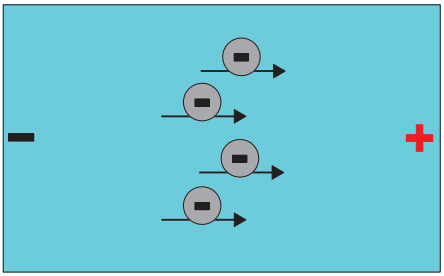


Abb. 2.9 Elektrophoretische Partikelwanderung im elektrischen Feld, nach [62]

Bei der Elektrophorese werden die Partikel wie in Abb. 2.9 dargestellt durch zwei Elektroden mit einem bekannten elektrischen Feld angeregt, was eine Ionenwanderung zur jeweils entgegengesetzt geladenen Elektrode bewirkt. Durch die Ionenwanderung wird die diffuse, die Partikel umgebende Schicht gestört, sodass sich diese makroskopisch als Dipole

ausbilden und ebenfalls eine gerichtete Bewegung beginnen. Das als *elektrophoretische Mobilität* μ_E bezeichnete Kräftegleichgewicht der elektrostatischen Abstoßung und des Strömungswiderstands des umgebenden Mediums resultieren in einer gleichförmigen Geschwindigkeit v. Diese wiederum ist abhängig von der angelegten Feldstärke, der Dielektrizitätskonstante und Viskosität des umgebenden Mediums, als auch des Zetapotentials, und kann nach Gleichung 2.8 berechnet werden [54,63–65].

Messtechnisch wird die Partikelbewegung bei angelegtem elektrischem Feld in einer Küvette oder im Quarzkanal erfasst. Die Bestimmung der Partikelgeschwindigkeiten wird anhand einer Reihe mikroskopischer Aufnahmen oder durch Laser-Doppler-Anemometrie an einzelnen Partikeln vorgenommen, sodass die Verwendung der Elektrophorese zur Bestimmung des Zetapotentials auf Dispersionen geringer Partikelkonzentrationen beschränkt ist [65].

$$\mu_E = \frac{v}{E} = \frac{2\zeta\varepsilon}{3\mu} \cdot f_{\kappa a} \qquad \text{Gleichung 2.8}$$

mit

v	=	Teilchengeschwindigkeit
E	=	angelegte Feldstärke
ζ	=	Zetapotential
ε	=	Dielektrizitätskonstante
μ	=	Viskosität des Dispersionsmediums
$f_{\kappa a}$	=	Henry-Faktor, berücksichtigt das Verhältnis von Partikelradius zur Dicke der diffusen Schicht

Die Bestimmung des Zetapotentials bei höheren Partikelkonzentrationen wird durch Anwendung elektroakustischer Verfahren vorgenommen. Die Anregung der Partikel erfolgt hierbei entweder mittels elektrischer Felder, oder wie in Abb. 2.10 dargestellt durch Schallfelder, sodass grundsätzlich zwischen zwei Verfahren unterschieden wird. Bei der *elektrischen Schallamplitude (Electro Sonic Amplitude, ESA)* wird über der Dispersion ein elektrisches Feld angelegt, welches analog zur Elektrophorese eine, in diesem Fall dynamische Partikelbewegung der Geschwindigkeit v verursacht. Auf Grund der Impulserhaltung muss bei der Partikelbewegung eine äquivalente Masse des Fluides in den Raum fließen, in dem sich die Partikel befand. Bei unterschiedlicher Dichte zwischen Dispergiermedium und Partikel stellt sich dadurch eine lokale Kompression ein, da eine größere bzw. geringere Flüssigkeitsmenge in das gleiche Volumen fließen muss. Diese als elektrische Schallamplitude erfasste Kompression ist u. a. eine Funktion der *dynamischen elektrokinetischen Mobilität* μ_d, die wiederum eine Funktion des Zetapotentials ζ und der physikalischen Eigenschaften der Phasen ist.

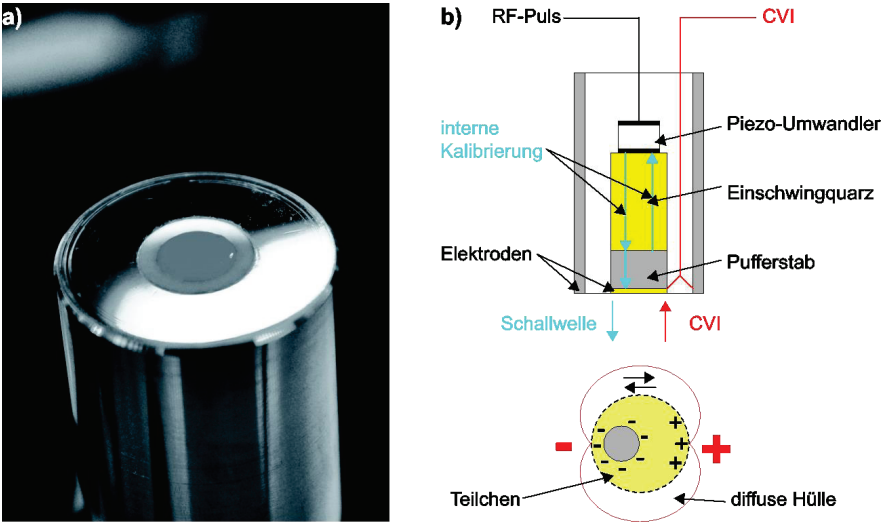


Abb. 2.10 Elektroakustische Messung des Zetapotentials: a) Messsonde des DT300 und b) Messprinzip, nach [66]

Alternativ zum Verfahren der elektrischen Schallamplitude besteht die Möglichkeit der Partikelanregung durch eine Schallwelle. Die Anregung der Partikel mittels Ultraschall bewirkt deren Relativbewegung im Umgebungsmedium, und damit verbunden die Abscherung der diffusen Ionenwolke, was als *alternierendes elektrisches Potential (Colloid Vibration Potential, CVP)* erfasst werden kann. Das ESA- und das CVP-Signal sind nach Gleichung 2.9 über die *komplexe Leitfähigkeit der Suspension* K^* und einen *Kalibrierfaktor* C' direkt miteinander gekoppelt, sodass das CVP-Signal in das Zetapotential umgerechnet werden kann [54,65,67–69].

$$ESA = CVP \cdot K^* \cdot C' \qquad \text{Gleichung 2.9}$$

mit

ESA = Electro Sonic Amplitude

CVP = Colloid Vibration Potential

K^* = komplexe Leitfähigkeit der Suspension

C' = Kalibrierfaktor

2.3 Grundlagen der Rheologie

Das Gebiet der Rheologie beschreibt das Fließ- und Verformungsverhalten von Flüssigkeiten und Festkörpern. Die rheologischen Eigenschaften zementgebundener Baustoffsysteme, wie das Fließverhalten und die Verarbeitbarkeit, werden durch interpartikuläre Wechselwirkungen der dispergierten Feststoffe verursacht. In hochkonzentrierten Dispersionen, wie z. B. Zementmörtel und Beton bei realen w/z-Werten, werden die rheologischen Eigenschaften im Wesentlichen durch kolloidale Wechselwirkungen und Kontaktwechselwirkungen verursacht. Die kolloidale Gesamtwechselwirkung wird, wie bereits beschrieben, durch die Überlagerung von Van-der-Waals-Bindungen, elektrostatischer Abstoßung und der Bornschen Kraft beschrieben. Weiterhin kann die Abstoßungskraft der Partikel durch den sterischen Effekt adsorbierter Polymere an Partikeloberflächen erhöht werden, der in Kapitel 2.2.3 beschrieben wurde. Die Ausprägung von Kontaktwechselwirkungen wird durch die Partikelgeometrie sowie die Anzahl interpartikulärer Kontaktpunkte bestimmt [70,71].

Das rheologische Verhalten zementärer Systeme ist z. T. sehr komplex. Um ein besseres Verständnis der Einflüsse verschiedener Mischungskomponenten, insbesondere verflüssigender Zusatzmittel zu bekommen, werden in diesem Kapitel zunächst grundlegende rheologische Modelle, messtechnische Besonderheiten bei rheologischen Untersuchungen und Einflussfaktoren der Mischungszusammensetzung auf die gewonnenen Kennwerte vorgestellt.

2.3.1 Rheologische Modellvorstellungen

Rheologische Untersuchungen werden in den meisten Fällen durch die Anwendung von Rotationsversuchen durchgeführt, bei denen das zu untersuchende Material einer festgelegten Scherbelastung ausgesetzt wird. Die grundsätzliche Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften erfolgt hierbei durch die Verwendung des 2-Platten-Modells unter der Annahme laminarer Strömungen (keine auftretenden Turbulenzen) zwischen beiden Platten (vgl. Abb. 2.11 a). Mit Hilfe dieses Modells lassen sich die *Scherspannung* τ und die *Scherrate* $\dot{\gamma}$ nach Gleichung 2.10 und Gleichung 2.11 recht einfach berechnen. Die *plastische Viskosität* μ beschreibt das materialabhängige Verformungsverhalten bei einwirkender Belastung und wird bei Kenntnis der Scherrate und Scherspannung nach Gleichung 2.12 berechnet.

$$\tau = \frac{F}{A} \text{ [Pa]} \qquad \text{Gleichung 2.10}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dh} \text{ [s}^{-1}\text{]} \qquad \text{Gleichung 2.11}$$

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \text{ [Pa·s]} \qquad \text{Gleichung 2.12}$$

mit

τ	=	Scherspannung [Pa, N/mm²]
F	=	Kraft [N]
A	=	Scherfläche [mm²]
$\dot{\gamma}$	=	Scherrate [s^{-1}]
v	=	Deformations-/Schergeschwindigkeit [m/s]
h	=	Deformationshöhe/Plattenabstand [m]
μ	=	plastische Viskosität [Pa·s]

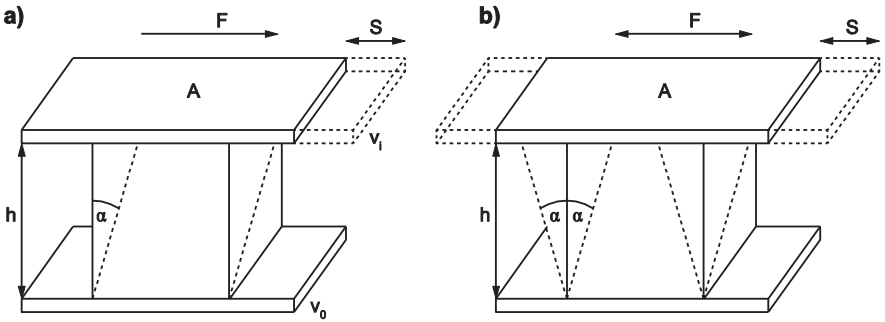


Abb. 2.11 Zwei-Platten-Modell zur Berechnung rheologischer Parameter aus a) Rotations- und b) Oszillationsversuchen, nach [72].

Neben Rotationsversuchen werden z. T. auch *oszillatorische Untersuchungen* vorgenommen. Hierbei wird im angenommenen 2-Platten-Modell die bewegliche Platte nicht in eine Richtung ausgelenkt, sondern durch eine kontinuierliche Richtungsänderung mit bestimmter Frequenz und Amplitude belastet (vgl. Abb. 2.11 b). Mittels oszillatorischer Messungen lassen sich für viskoelastische Materialien mehr rheologische Daten gewinnen als durch die Untersuchung mittels Rotationsversuchen. Darüber hinaus wird bei ausreichend kleiner Amplitude die Mikrostruktur des Materials nicht gestört [72,73].

In den meisten Fällen wird in der Rheometrie gerätebedingt die Schubspannung als Vorgabegröße nach Gleichung 2.13 gewählt. Bei sinusförmiger Schubspannungsfunktion erhält man als Messergebnis eine Deformationsfunktion gleicher Frequenz, die sich jedoch in Amplitude und Phasenverschiebungswinkel unterscheiden kann (vgl. Abb. 2.12). Identische Schubspannungs- und Deformationsfunktionen ergeben sich lediglich für ideal-

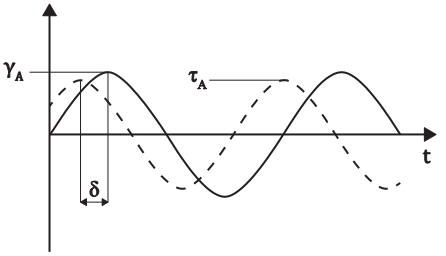


Abb. 2.12 Zusammenhang zwischen Deformations- und Schubspannungsfunktion, nach [73]

elastisches Materialverhalten In allen anderen Fällen kommt es zu einer entsprechenden Phasenverschiebung und Amplitudenänderung nach Gleichung 2.14.

$$\tau(t) = \tau_A \cdot \sin(\omega \cdot t) \qquad \text{Gleichung 2.13}$$

$$\gamma(t) = \gamma_A \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta) \qquad \text{Gleichung 2.14}$$

mit

τ_A = Schubspannungsamplitude [Pa, N/mm²]

γ_A = Höhe der Deformationsamplitude [s^{-1}]

δ = Phasenverschiebungswinkel [°]

t = Zeit [s]

ω = Kreis-/Winkelfrequenz [s^{-1}]

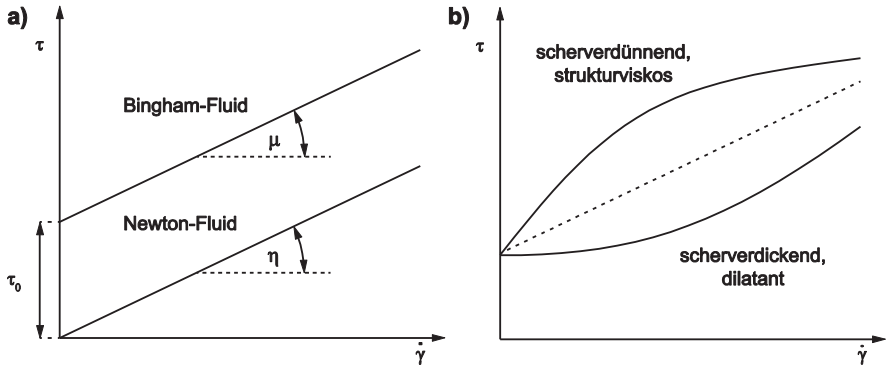


Abb. 2.13 Qualitative Fließkurven nach a) Newton und Bingham sowie nach b) Herschel-Bulkley, nach [72]

Auf der Grundlage von Scherspannung, Scherrate und Viskosität kann das Fließverhalten von Flüssigkeiten und Festkörpern mit verschiedenen rheologischen Modellvorstellungen beschrieben werden, die in Abb. 2.13 grafisch dargestellt sind. Das einfachste *Modell nach Newton* erhält man, wie in Gleichung 2.15 angegeben, durch Umstellen von Gleichung 2.12 nach der Scherspannung τ, sodass sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Scherspannung und der Scherrate einstellt. Hierbei setzt das Fließen der Stoffe direkt mit der Scherbelastung ein. Die Viskosität wird durch die Steigung dieser Fließfunktion beschrieben und ist über den gesamten Bereich der Scherbelastung konstant. Typische Newton-Fluide sind z. B. Wasser sowie verschiedene Gase und Öle.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \qquad \text{Gleichung 2.15}$$

mit

τ = Scherspannung [Pa, N/mm²]

η = dynamische Viskosität [Pa·s]

$\dot{\gamma}$ = Scherrate [s^{-1}]

Zementäre Systeme sind sogenannte Zwei-Phasen-Systeme (Feststoff, Flüssigkeit), deren Materialeigenschaften das Fließverhalten unterschiedlich beeinflussen [74]. Bei geringer Scherbelastung verhalten sie sich wie Festkörper ohne ihre Form zu ändern. Die Verflüssigung tritt erst bei höheren Scherbelastungen nach Überschreitung der *Fließgrenze* τ_0 ein. Das Auftreten der Fließgrenze lässt sich auf interpartikuläre Wechselwirkungen während der Scherbelastung zurückführen. Weiterhin wird das Fließverhalten wesentlich von der Belastungshistorie bestimmt. Beispielsweise zeigen diverse Feststoffe bei ausreichend langer Belastungsdauer ein sogenanntes Kriechverhalten, sodass die tatsächliche Existenz einer Fließgrenze diskutiert wird [75]. Nichtsdestotrotz scheint deren Annahme unter praktischen Gesichtspunkten sinnvoll, besonders für Materialien mit sich ändernden rheologischen Eigenschaften, wie Zementen während der Hydratation, deren fließfähiger Zustand im Vergleich zur Lebensdauer mit elastischen Eigenschaften eher gering ist.

Eine Erweiterung des Newton-Modells durch die Fließgrenze wurde in den 1920er Jahren von Bingham [76–78] mit dem nach ihm benannten *Bingham-Modell* vorgenommen. Das Modell unterscheidet sich von der damals vertretenen Meinung, dass die plastische Viskosität durch ein unvollständig elastisches Verhalten erklärte. Bis zum Erreichen der Fließgrenze erfolgt keine Materialverformung, bei Überschreitung besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Scherrate und Scherspannung (vgl. Gleichung 2.16). Weitere Beispiele für Bingham-Fluide sind neben zementgebundenen Systemen z. B. Dispersionsfarben.

$$\tau = \tau_0 + \mu \cdot \dot{\gamma} \qquad \text{Gleichung 2.16}$$

mit

τ = Scherspannung [Pa, N/mm²]

τ_0 = Fließgrenze [Pa, N/mm²]

μ = plastische Viskosität [Pa·s]

$\dot{\gamma}$ = Scherrate [s^{-1}]

Rheologische Untersuchungen verschiedener Stoffe zeigten weiterhin, dass die Annahme der scherratenunabhängigen Viskosität oft nicht ausreichend war. Ostwald [79,80] und de Waele [81] ersetzten mit dem Potenz- oder *Power-Law-Modell* die Viskosität im Newton-Modell durch den *Fließkoeffizienten* κ, auch als Konsistenz bezeichnet, und potenzierten die Scherrate mit dem *Fließindex n* (vgl. Gleichung 2.17). In diesem Modell stellt sich für n = 1 ein newtonsches Verhalten ein. *Scherverdünnendes Verhalten*, auch als *Strukturviskosität* oder *pseudo-plastisches Verhalten*

bezeichnet, liegt bei n < 1 vor. *Dilatanz* bezeichnet *scherverdickendes Verhalten* bei n > 1.

$$\tau = \kappa \cdot \dot{\gamma}^n \qquad \text{Gleichung 2.17}$$

mit

τ = Scherspannung [Pa, N/mm²]

κ = Fließkoeffizient/Konsistenz [Pa·s]

$\dot{\gamma}$ = Scherrate [s^{-1}]

n = Fließindex

Bei scherratenabhängiger Viskosität und auftretender Fließgrenze wird das Fließverhalten durch das *Herschel-Bulkley-Modell* [82] nach Gleichung 2.18 beschrieben. Es erweitert das Power-Law-Model nach Ostwald und de Waele um die Fließgrenze τ_0.

$$\tau = \tau_o \cdot \kappa \cdot \dot{\gamma}^n \qquad \text{Gleichung 2.18}$$

mit

τ = Scherspannung [Pa, N/mm²]

τ_0 = Fließgrenze [Pa, N/mm²]

κ = Fließkoeffizient/Konsistenz [Pa·s]

$\dot{\gamma}$ = Scherrate [s^{-1}]

n = Fließindex

Ein weiteres rheologisches Phänomen zementgebundener Systeme ist die sogenannte *Thixotropie*. Bei diesem auch als Strukturbruch bezeichneten Materialverhalten kommt es zu einer Verringerung der Strukturstärke und abnehmender Viskosität bei konstanter Scherbelastung. Ursächlich hierfür sind interpartikuläre Wechselwirkungen, die durch die Belastung aufgebrochen werden. Diese Strukturbildung ist nach Entlastung vollständig oder teilweise reversibel, sodass die Strukturstärke wieder zunimmt. Eine vollständige Reversibilität des thixotropen Verhaltens ist bei zementären Systemen auf Grund der ablaufenden Hydratatationsvorgänge jedoch lediglich in den ersten Minuten nach dem Anmischen zu beobachten.

Ebenso wie der Strukturabbau zeigen einige Materialien das gegenläufige Phänomen des Strukturaufbaus bei Scherbelastung und anschließenden zeitlich verzögerten Strukturabbau bei Entlastung, die sogenannte *Rheopexie*. Beispiele für rheopexe Substanzen sind Materialien mit hoher Konzentration fester oder gelartiger Partikel, wie z. B. Latexdispersionen [71,72,83,84].

Die vorgestellten rheologischen Funktionen sind lediglich als Modelle zu verstehen, die das reale Verhalten unvollständig beschreiben. Trotz der z. T. kontrovers geführten Diskussion zur Existenz einer Fließgrenze [75] werden zementgebundene Systeme jedoch meist unter Zuhilfenahme des Bingham-Modells charakterisiert, da sich deren rheologische Eigenschaften mit den beiden Parametern Fließgrenze und Viskosität in den meisten Fällen hinreichend genau beschreiben lassen.

2.3.2 Rheologische Messsysteme

Bei Rotations- und Oszillationsuntersuchungen zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften werden Geräte verwendet, die nach der Searle- oder der Couette-Methode arbeiten. Bei der üblicherweise verwendeten *Searle-Methode* wird der Messkörper angetrieben, während der Probenbehälter stillsteht (vgl. Abb. 2.14). Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, dass die Probe unter den vorliegenden Bedingungen recht einfach temperiert werden kann. Nachteilig ist, dass niedrigviskose Flüssigkeiten bei hohen Schergeschwindigkeiten zur Ausbildung turbulenter Fließbedingungen neigen und die erforderlichen laminaren Strömungen im 2-Platten-Modell damit nicht mehr vorliegen. Vermieden werden kann eine solche Wirbelbildung durch Anwendung der Couette-Methode. Hierbei rotiert der Probenbehälter um den stationären Messkörper, wie Abb. 2.14 b) zeigt. Problematisch ist hierbei jedoch eine Probentemperierung während der Messung [72].

Für rheologische Untersuchungen werden verschiedenste Messkörper verwendet, die die gewonnenen Daten entscheidend beeinflussen. Eine gute Übersicht eingesetzter Messzellen, sowie die Berechnungen der rheologischen Kennwerte aus den Messdaten, gibt Mezger [72]. Generell muss festgehalten werden, dass erforderliche laminare Strömungen während der Messung nur bei ausreichend kleinem Plattenabstand vorliegen. In diesem Fall spricht man auch von sogenannten *Absolutmesssystemen*. Während bei sedimentationsstabilen Bindemittel- und Feinststoffleimen eine Bestimmung der rheologischen Eigenschaften unter laminaren Bedingungen gut möglich ist, lassen sich Mörtel oder Betone auf Grund des größeren Partikeldurchmessers nicht mit solchen Messsystemen untersuchen. Für solche Fälle kommen sogenannte *Relativmesssysteme* zum Einsatz. Diese unterscheiden sich im Vergleich zu den Absolutmesssystemen durch einen deutlich größeren Scherspalt sowie das mögliche Auftreten turbulenter Strömungen während der Messung. Die mit solchen Systemen gewonnenen Daten lassen sich nicht direkt in die rheologischen Kennwerte umrechnen, sondern werden üblicherweise mit systemspezifischen Einheiten als relative Viskositäts- und Drehmomentwerte angegeben [72,84].

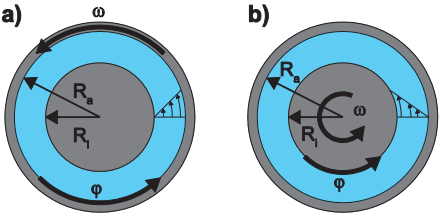


Abb. 2.14 Messprinzip der a) Couette-Methode und der b) Searle-Methode, nach [72]

Zur Bestimmung rheologischer Eigenschaften werden in der Praxis unterschiedliche Belastungsprofile verwendet. Generell ist hierbei zwischen den Versuchsarten bei Scherraten- (controlled rate, CR) bzw. Schubspannungsvorgabe (controlled stress, CS) zu unterscheiden, die entweder das Drehmoment bzw. die Drehzahl als Ergebniswerte für folgende Berechnungen liefern. Weiterhin wird bei Rotationsversuchen zwischen Messprofilen mit konstanter Drehzahl bzw. konstanter Schubspannung, Stufen- oder Rampenprofilen unterschieden. Messprofile mit konstanter Drehzahl oder Schubspannung eignen sich gut, um zeitliche Effekte während der Messung darzustellen, wie z. B. das Ansteifen von zementgebundenen Systemen während der Hydratation. Die Verwendung von Stufenprofilen eignet sich besonders für Materialien, die thixotropes oder rheopexes Verhalten zeigen, da innerhalb einer Scherstufe stationäre Bedingungen vorliegen. Dadurch ist es möglich, eine scherbedingte Strukturänderung zu berücksichtigen. Nachteilig bei solchen Messungen ist der hohe Zeitbedarf, da die einzelnen Stufen zunächst angefahren werden müssen und je nach Anwendungsfall aussagekräftige Ergebnisse erst nach Abklingen der Strukturveränderung ermittelt werden können. Im Vergleich hierzu lassen sich mit Rampenprofilen recht schnell und einfach Ergebnisse über einen weiten Scherratenbereich ermitteln. Es sollte jedoch berücksichtigt werden, dass sich solche Methoden nicht für Materialien eignen, deren rheologische Eigenschaften sich während anhaltender Scherbelastungen ändern [72,83].

2.3.3 Steuerung der rheologischen Eigenschaften

Mit Blick auf die Verarbeitungseigenschaften zementgebundener Baustoffe besitzen die rheologischen Kennwerte Fließgrenze und Viskosität besondere Bedeutung. Die Fließgrenze beeinflusst im Wesentlichen die Formfüllung während der Betonage und die Entmischungsstabilität nach abschließender Verdichtung. Die Entmischungsstabilität während der Verarbeitung, das Entlüftungsverhalten sowie die Füllgeschwindigkeit werden durch die plastische Viskosität beeinflusst. Beide Kennwerte werden durch die Vielzahl der verwendeten Ausgangsstoffe Zement, Wasser, grobe und feine Gesteinskörnung, Zusatzstoffe, Zusatzmittel und die während des Mischprozesses unvermeidlich eingetragenen Luftporen beeinflusst. Selbst bei separater Betrachtung der Mischungskomponenten wird sich nie eine ausschließliche Beeinflussung von Fließgrenze oder Viskosität ermitteln lassen. Nichtsdestotrotz zeigen sich bei den Faktoren jeweils deutliche Einflüsse auf einen der beiden Parameter. Abb. 2.15 gibt einen exemplarischen Überblick, inwieweit Änderungen der rheologischen Eigenschaften durch eine Anpassung der Mischungszusammensetzung vorgenommen werden können.

Durch die Zusammensetzung der Gesamtsieblinie sowie die verwendeten Partikelformen lässt sich das rheologische Verhalten von Mörteln und Betonen gut steuern. Bzgl. der volumetrischen Zusammensetzung von grober und feiner Gesteinskörnung bzw. Feinststoffen wie Zement und Betonzusatzstoffe unterscheiden Ramge und Lohaus [85] zwischen drei Bereichen, wobei entweder die groben Körnungen dominieren, beide Korngrößenbereiche in ähnlichen Verhältnissen eingesetzt werden oder die feinen Körnungen stärker vertreten sind.

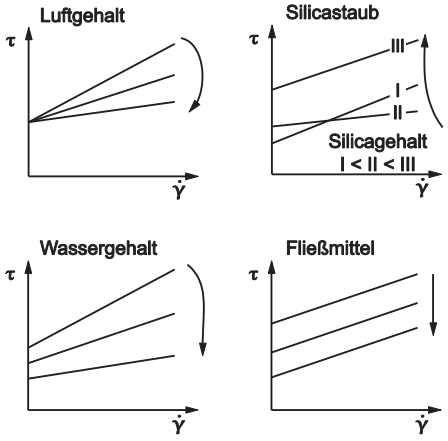


Abb. 2.15 Effekt der Mischungskomponenten auf Fließgrenze und Viskosität, nach [74]

Bei Dominanz der groben Körnungen liegen große, ungefüllte Bereiche bei nicht optimierter Packungsdichte vor, was zu einem erhöhten Wasserbedarf und geringer Viskosität führt. Solche Zusammensetzungen zeichnen sich durch erhöhte Fließgrenzen aus, die durch vermehrte Kontaktstellen der groben Körnungen hervorgerufen werden (vgl. Abb. 2.16 a).

Bei guter volumetrischer Abstimmung der groben und feinen Gesteinskörnungen aufeinander ergibt sich eine annähernd optimale Packungsdichte bei geringstem Wasserbedarf, wie Abb. 2.16 b) zeigt. Unter rheologischen Gesichtspunkten stellen sich auf Grund der Vielzahl an Kontaktstellen, sowie der verminderten Beweglichkeit der Körnungen untereinander, hohe Fließgrenzen ein. Die gleichzeitig auftretende Viskositätserhöhung wird durch den Anstieg der spezifischen Oberfläche bei abnehmender Partikelgröße gleicher Form hervorgerufen. Hunger [86] konnte einen linearen Zusammenhang des Deformationskoeffizienten E_p [2] und der spezifischen Oberfläche der Gesteinskörnung nachweisen. Typische Vertreter solcher Zusammensetzungen sind im Bereich der Ultrahochfesten Mörtel und Betone mit geringsten Wassergehalten, sehr hohen Viskositäten und starker Klebrigkeit zu finden.

[2] E_p ist als Steigung der Linearkorrelation zur Bestimmung des Wasserbedarfs nach dem β_p-Verfahrens nach Okamura [87,88] zur Entwicklung Selbstverdichtender Betone definiert.

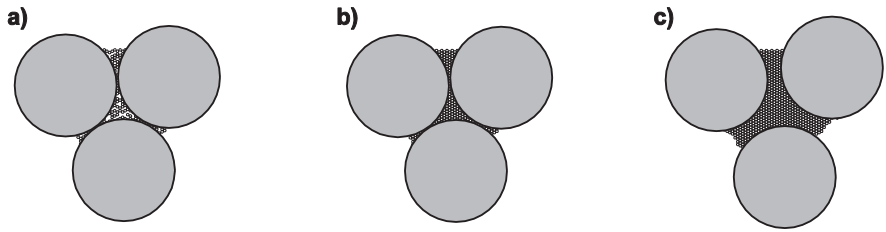


Abb. 2.16 Einfluss der volumetrischen Leim-Gesteinskörnung-Zusammensetzung auf das rheologische Verhalten, nach [89]

Den dritten Bereich der volumetrischen Körnungszusammensetzung bei Dominanz der feinen Gesteinskörnungen repräsentieren Selbstverdichtende Betone mit hohem Leimgehalt nach Okamura [87,88] (vgl. Abb. 2.16 c). Hierbei werden die rheologischen Eigenschaften im Wesentlichen durch den Leimanteil bzw. die feine Körnung bestimmt. Auf Grund der hohen Packungsdichte ergeben sich wie im vorherigen Fall hohe Viskositäten. Das gleichzeitige Auftreten hoher Fließgrenzen wird jedoch unterbunden, da die gröberen Körnungen weniger Kontaktstellen untereinander ausbilden können.

Die Partikelform beeinflusst entscheidend die spezifische Oberfläche sowie das rheologische Verhalten. Kugelförmige Partikel zeichnen sich durch das niedrigste Oberflächen-Volumen-Verhältnis aus und erfordern somit den geringsten Wasser- bzw. Leimbedarf zur vollständigen Benetzung, sodass überschüssige Anteile direkt die rheologischen Eigenschaften beeinflussen. Bei Verwendung länglicher bzw. plattiger Körnungen kommt es bei längerem Mischprozess zu scherverdünnenden Effekten durch Ausrichtung der Körnungen in Scherrichtung. Gebrochene Körnungen erhöhen im Vergleich zu glatten Körnungen den Verformungswiderstand durch verbesserte Korn-zu-Korn-Verzahnung.

Das volumetrische Wasser-Feinststoff-Verhältnis beeinflusst neben der spezifischen Oberfläche im Wesentlichen die plastische Viskosität. Nach vollständiger Oberflächenbenetzung ermöglicht weiteres freies Wasser eine Verbesserung der Beweglichkeit der Partikel untereinander bei Scherbelastung. Im Vergleich hierzu wird die auftretende Fließgrenze signifikant durch die Verwendung von Fließmitteln beeinflusst. Zwar ist mit steigendem Fließmittelgehalt auch ein leichter Anstieg der Viskosität durch eine Verbesserung der Kohäsion des Leims zu beobachten, charakteristisch ist jedoch die deutliche Reduzierung der Fließgrenze.

2.4 Verflüssigende Zusatzmittel

Bei aufgemahlenem Portlandzement handelt es sich wie bereits vorgestellt um ein Gemisch der vier Hauptklinkerphasen, des zur Erstarrungsregelung zugegebenen Sulfatträgers und in geringen Mengen vorkommenden Nebenelementen. Im Hinblick auf die weiteren Hauptzementarten werden darüber hinaus in variablen Anteilen Zumahlstoffe während oder nach der Klinkermahlung zugegeben, um den Anteil des Portlandzementklinkers zu reduzieren.

Auf Grund der homogenen Verteilung der Ausgangsmaterialien zeichnet sich Zement nicht nur durch unterschiedliche Oberflächenpotentiale der Partikel untereinander, sondern auch durch ein sich änderndes Potential der Partikeloberfläche aus. Des Weiteren führen Lösungs- und Phasenbildungsprozesse während der Hydratation ebenfalls zu Änderungen der Partikelladungen [90]. Durch die unterschiedlichen Oberflächenladungen der Zementkörner wird eine gute Dispergierung der Partikel und ausreichende Stabilität der Dispersion deutlich erschwert. Stark verdünnte Zementleime lassen sich zwar gut dispergieren, sogenanntes für die Hydratation nicht erforderliches Überschusswasser führt jedoch nach dem Abbinden zur Ausbildung erheblicher Porenräume im Kapillargrößenbereich. Solche Porenräume senken die erzielbaren Druckfestigkeiten des Zementsteins und begünstigen die Aufnahme in Wasser gelöster Schadmedien durch kapillares Saugen. Ebenso werden durch hohe Wassergehalte die rheologischen Eigenschaften verändert, sodass Gesteinskörnungen in Mörtel und Beton ggf. zur Sedimentation mit anschließend anisotropem Materialverhalten neigen. Alternativ werden zur Verbesserung der Dispergierbarkeit bei hohen Feststoffkonzentrationen und gleichzeitiger Optimierung der rheologischen Eigenschaften zementgebundener Baustoffe verflüssigende Betonzusatzmittel eingesetzt, deren Grundtypen und Wirkmechanismen im Folgenden vorgestellt werden.

2.4.1 Grundtypen und Wirkungsmechanismen verflüssigender Betonzusatzmittel

Verflüssigende Betonzusatzmittel lassen sich in die Gruppen der *Verflüssiger* sowie der *Fließmittel* unterteilen. Die Wirkung von Verflüssigern beruht auf einer Viskositätserniedrigung, sodass sich mit deren Verwendung sowohl Konsistenzverbesserungen bei konstantem Wassergehalt, als auch eine Reduktion des Wassergehalts bei gleicher Konsistenz erzielen lassen. Der heutzutage gebräuchlichste Verflüssiger ist *Lignosulfonat*, ein bei der Holzverarbeitung anfallendes Salz flüssiger oder fester Form. Erstmals erkannt wurde die verflüssigende Wirkung des Lignosulfonats um 1920 in den USA, wo es zur dunkleren Färbung neuer Betonstraßen auf die frisch betonierten Oberflächen aufgesprüht wurde. Üblicherweise lassen sich erforderliche Wassergehalte zementgebundener Baustoffe durch den Einsatz von Lignosulfonat um bis zu 15% reduzieren. Mit einer jährlichen Absatzmenge von ca. 600.000 t ist es das mengenmäßig meistverwendete Betonzusatzmittel. Typisches Anwendungsgebiet für Lignosulfonat ist der Bereich des Transportbetons. Da es auch bei sorgfältiger Aufreinigung der Rohstoffe in geringen Mengen Restzucker enthält, zeichnet es sich durch eine hydratationsverzögernde Wirkung aus, die insbesondere bei längeren Transportwegen ein Ansteifen des Betons unterbindet. Die dispergierende Wirkung der Lignosulfonate basiert einerseits auf der Adsorption der Sulfongruppen auf Zementoberflächen bei anschließender elektrostatischer Stabilisierung, andererseits bewirken die Moleküle auf Grund ihrer ausgeprägten Größe einen sterischen Effekt [91–95].

Neben den Lignosulfonaten werden besonders in den USA vermehrt *polyolbasierte Verflüssiger* eingesetzt. Diese auf Stärkederivaten wie z. B. Gluconsäure basierten Zusatzmittel wirken durch die Adsorption hydrophiler Gruppen auf den Zementoberflächen mit anschließender Schmierfilmbildung. Ähnlich wie die Lignosulfonate zeichnen sich diese Zusatzmittel auf Grund der Zuckergehalte durch eine erstarrungsverzögernde Wirkung aus [84].

Fließmittel oder Superverflüssiger sind bauchemische Zusatzmittel mit einer im Vergleich zu den Verflüssigern besonders starken Dispergierwirkung. Auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung werden sie in die Gruppen der Polykondensate und Polycarboxylate unterteilt. Polykondensatbasierte Fließmittel ermöglichen üblicherweise Wassereinsparungen zwischen 10 und 25%, Polycarboxylate teilweise sogar bis zu 60%.

Polykondensatbasierte Fließmittel sind harzartige Polymere variabler Vernetzung von Monomeren. Als Fließmittel werden besonders *Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-* (NSF; engl. polynaphthalin sulphonate, PNS) und *Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensate* (MFS; engl. polymelamine sulphonate, PMS) genutzt, die großtechnisch in Rührkesseln von 20 bis 30 m³ durch die Polykondensation synthetisiert werden. Die Strukturelemente beider Fließmittelwirkstoffe sind in Abb. 2.17 dargestellt. Erste Verflüssigungswirkungen von NSF auf Zement wurden bereits 1923 beschrieben, kommerziell jedoch nicht weiter verfolgt. Großflächig eingeführt wurde die Nutzung NSF-basierter Fließmittel 1962 mit der Wiederentdeckung der verflüssigenden Wirkung durch K. Hattori (Kao Soap, Japan) und gleichzeitiger Entwicklung des Transportbetons. Heutzutage finden wässrige, gelblich braune Lösungen mit Wirkstoffgehalten zwischen 30 und 50 M.-% im Frischbetonbereich, sowie pulverförmige nahezu reine Wirkstoffe für Trockenmörtelprodukte Anwendung. Vorteilhaft ist ihre meist gute Verträglichkeit mit anderen Zusatzmitteln, hohe Wirtschaftlichkeit und im Vergleich zu Lignosulfonaten geringe verzögernde Wirkung der Zementhydratation [94–96].

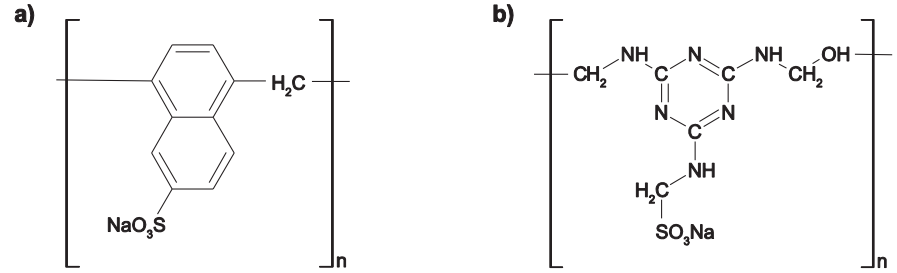


Abb. 2.17 Strukturelemente in der Bauchemie verwendeter Polykondensate: a) Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Harz und b) Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Harz

Zeitgleich mit der Einführung der NSF-Fließmittel erfolgte auch die Nutzung melaminbasierter Polykondensatfließmittel durch A. Aigensberger (SKW Trostberg, Deutschland) vor dem Hintergrund der Entwicklung besonders fließfähiger Betone. Melaminharze werden heute im Bausektor als ca. 20%ige wässrige Lösungen bevorzugt in den Bereichen der Betonfertigteil- sowie der Gipsplattenproduktion eingesetzt. Vorteilhaft für die Fertigteilindustrie sind die meist bessere Frühfestigkeit und der sehr geringe Luftporengehalt im Vergleich zu Normalbeton. Auf Grund seiner weißen Farbe eignet sich MFS im Vergleich zum gelb-bräunlichen NSF besser für weiße Gipsprodukte wie Anhydritfließestrich oder Spachtel- und Ausgleichsmassen [94–96].

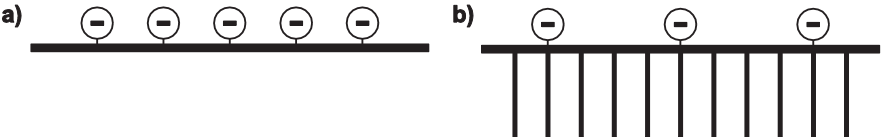


Abb. 2.18 Polymerstrukturen von a) Polykondensaten und b) Polycarboxylaten, nach [94]

Der Wirkungsmechanismus polykondensatbasierter Fließmittel beruht auf der elektrostatischen Stabilisierung der Zementkörner. Die Adsorption der Polymere mittels anionischer Sulfonsäuregruppen (SO^{3-}) führt zu nahezu vollständig negativer Oberflächenladung der Partikel mit entsprechender Dispergierung. Als nachteilig ist die Wirkungsabhängigkeit polykondensatbasierter Fließmittel von deren Zugabezeitpunkt zu sehen. Durch die hohe Adsorptionsaffinität der Wirkstoffmoleküle kommt es sehr schnell zur nahezu vollständigen Besetzung verfügbarer Kornoberflächen. Auf Grund ablaufender Hydratationsprozesse werden diese jedoch ebenso schnell von ersten gebildeten Hydratphasen überwachsen und verlieren dadurch ihre dispergierende Wirkung bei gleichzeitiger Verschlechterung der Konsistenzhaltung [84,94–96].

Die in der Anwendung nachteilige dosierzeitabhängige Wirkung polykondensatbasierter Fließmittel und der Einsatz immer leistungsfähigerer Betone mit w/z-Werten < 0,35 führte zu Beginn der 1980er Jahre zur Entwicklung erster polycarboxylatbasierter Fließmittel durch T. Hirrata (Nippon Shokubei, Japan). Polycarboxylate (PCE) sind durch radikalische Polymerisation synthetisierte Makromoleküle, die sich im Vergleich zu Polykondensaten neben der anionisch geladenen Hauptgruppe durch eine zusätzliche Anknüpfung von Seitenketten unterscheiden (vgl. Abb. 2.18). Auf Grund ihrer charakteristischen Polymerstruktur werden diese Fließmitteltypen auch als Kamm- oder Bürstenpolymere bezeichnet. Die Hauptketten bestehen meist aus methacrylatbasierten Copolymeren, deren Carboxylgruppen (COOH) eine Adsorption der Polymere an Zementkornoberflächen ermöglichen. Im Vergleich zu den Polykondensaten verflüssigen polycarboxylatbasierte Fließmittel auf Grund der einheitlichen Oberflächenladung nach Adsorption einerseits durch elektrostatische Abstoßung, andererseits durch die sterische Stabilisierung der in den interpartikulären Zwischenraum ragenden Seitenketten [94,96,97]. Der Mechanismus der sterischen Stabilisierung ist weiterhin

ursächlich für die länger anhaltende verflüssigende Wirkung im Vergleich zu Polykondensaten. Abb. 2.19 verdeutlicht, dass adsorbierte PCE-Polymere auf Grund fortschreitender Hydratation zwar überwachsen werden, die dispergierende Wirkung durch die Seitenketten jedoch länger aufrechterhalten werden kann.

Neben der sterischen Stabilisierung lässt sich die länger anhaltende Wirkung dieses Fließmitteltyps darüber hinaus durch die Adsorptionsaffinität der Hauptkette steuern. Während der Polymerisation bestehen Möglichkeiten die anionische Ladungsdichte und damit die Adsorptionsaffinität der Wirkstoffmoleküle an positiv geladenen Oberflächen zu steuern. Geringer geladene Hauptkettenmoleküle adsorbieren langsamer als höher geladene Polymere. Solche Fließmittel erfordern im Vergleich zu schnell adsorbierenden Polymeren grundsätzlich höhere Wirkstoffdosierungen und Wirkzeiten zur Erzielung ähnlicher rheologischer Eigenschaften. Die geringere Adsorptionsaffinität führt gleichzeitig zu einer Erhöhung der Polymerkonzentration in der umgebenden Lösung. Dieser in der Literatur als Depoteffekt beschriebene Mechanismus [97] ermöglicht eine im Vergleich zu schnell adsorbierenden Polymeren längere Konsistenzhaltung, und damit verbunden eine längere Verarbeitungsdauer.

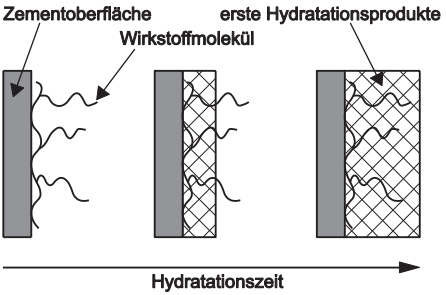


Abb. 2.19 Ursache der längeren Verflüssigung von PCE-Fließmitteln durch den Effekt der sterischen Stabilisierung, nach [98,99]

Bzgl. der Verknüpfung zwischen den Haupt- und Seitenketten bestehen verschiedene Möglichkeiten. Die erste Generation der PCE-Fließmittel nutzt hierzu die Verknüpfung mittels Estergruppen, weshalb auch von Polycarboxylatestern gesprochen wird. Alternativ wurden von Takemoto Oil & Fats/Japan Ende der 1980er Jahre PCE-Polymere durch Etherverknüpfungen entwickelt (Polycarboxylatether), die sich im Vergleich zu den PCEs der ersten Generation durch eine bessere pH-Beständigkeit, dadurch bedingte Verseifungsstabilität im alkalischen Milieu des Betons, eine höhere Temperaturstabilität und höherer Seitenkettendichten auszeichnen. Ebenfalls Ende der 1980er wurde von W. R. Grace/USA die dritte Generation der PCEs vorgestellt. Hierbei erfolgt die Verknüpfung der Haupt- und Seitenketten über Amid- und Imidbindungen. Die vierte Generation der PCE-Fließmittel wurde im Jahr 2000 gemeinsam von Sika/Schweiz und Toho/Japan entwickelt. Diese derzeit letzte Generation der PCE-Technologie bietet die Möglichkeit der variablen Anpassung von Haupt- und Seitenketten, sodass sich Polymere speziell für die verschiedensten Anforderungen synthetisieren lassen.

Einen weiteren Meilenstein der Fließmitteltechnologie bilden sogenannte „small molecules“. Hierbei wird die Grundstruktur der PCE-Fließmittel auf die wesentlichen Merkmale der Ankergruppe und der Seitenkette reduziert. Durch Variation der Ankergruppen und Seitenketten ist eine Adsorption auch auf kleinsten Oberflächen möglich, wodurch der Adsorptionsgrad und damit die Verflüssigungswirkung trotz geringer Wirkstoffdosierungen deutlich gesteigert werden [68,69,97,100–103].

2.4.2 Einflussfaktoren auf die Fließmittelwirkung

Sowohl die Ausprägung der verflüssigenden Wirkung als auch die Wirkdauer werden durch die während der frühen Zementhydratation ablaufenden Prozesse und die unterschiedlichen Polymerstrukturen der Fließmittel und Verflüssiger beeinflusst. Zeitliche Veränderungen des Fließverhaltens lassen sich u. a. auf die Geschwindigkeit des Oberflächenwachstums erster Hydratphasen zurückführen. Yamada und Sakai [104,105] zeigten, dass die spezifische Oberfläche der Partikel sowie deren Entwicklung einen signifikanten Einfluss auf den erforderlichen Wirkstoffgehalt zur Verflüssigung besitzen, wobei eine alleinige Betrachtung der Oberflächenentwicklung nicht ausreichend ist. Das Oberflächenwachstum wird durch die Hydratation der silikatischen und aluminatischen Klinkerphasen zu C-S-H, AFt und AFm bestimmt. Besonders in der Frühphase der Hydratation reagieren die in geringen Massenanteilen vorliegenden Sinterminerale Aluminat und Ferrit. Auf Grund des variierenden Zetapotentials der verschiedenen Klinkerphasen erfolgt die Adsorption anionischer Gruppen bevorzugt auf diesen beiden Phasen sowie deren Hydratationsprodukten [106–109], sodass zur Beurteilung der Wirkung verflüssigender Zusatzmittel sowohl die Oberflächenentwicklung als auch die Klinkerphasenzusammensetzung und deren Hydratationskinetik berücksichtigt werden müssen.

Das Adsorptionsverhalten der Polymere wird darüber hinaus durch die Zusammensetzung der Porenlösung bestimmt. Auf Grund ihrer anionischen Ladung neigen die Hauptgruppen der Fließmittel zur Komplexbildung mit Kationen wie z. B. Ca^{2+} [110,111], sodass durch hohe Calciumgehalte in der Porenlösung die Adsorption deutlich verringert wird.

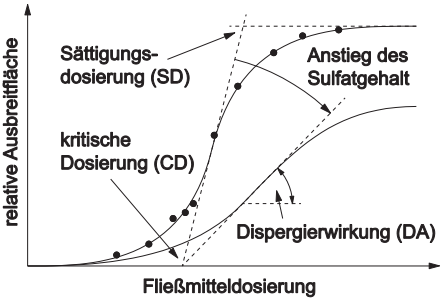


Abb. 2.20 Beurteilung der kritischen Dosierung, der Sättigungsdosierung und der Dispergierwirkung verschiedener Fließmittel, nach [104]

Mit Blick auf in der Porenlösung gelöste Anionen besteht eine kompetitive Adsorption bzgl. der verfügbaren freien Oberflächen [93,112,113]. Mit steigendem Gehalt an Anionen in der Porenlösung wird die Adsorptionsneigung der Fließmittel deutlich verringert. Insbesondere PCE-Fließmittel mit geringer anionischer Ladungsdichte werden so in ihrer

verflüssigenden Wirkung beeinflusst. Des Weiteren zeigten Yamada et al. [112] durch Zugabe von NaCl, Na_2SO_4 und $CaCl_2$, dass eine reversible Desorption bereits adsorbierter Polymere hervorrufen werden kann. Die Wirkung verflüssigender Zusatzmittel wird ebenfalls durch den Gehalt sowie die Löslichkeit des zugegebenen Sulfatträgers bestimmt. Wie Abb. 2.20 zeigt, wird durch den Anstieg des gelösten Sulfatgehalts die Dispergierwirkung von Fließmitteln entscheidend verschlechtert, da frei verfügbare Oberflächen bevorzugt von Sulfationen besetzt werden. Mit Blick auf die Fließmittelwirkung ist entscheidend, welche Sulfatträger in welchen Mengen nach der Klinkermahlung im Zementmehl vorliegen, da bspw. Calciumsulfathalbhydrat in Abhängigkeit der Modifikation eine im Vergleich zum Dihydrat 3,3- bis 4,3fache höhere Löslichkeit zeigt [105,114].

Ebenfalls beeinflusst wird die Wirkung der Fließmittel durch Interkalationseffekte, bei denen es zur Einlagerung der Fließmittelmoleküle in Hydratphasen kommt. Insbesondere bei Verwendung von Polykondensaten bilden sich sogenannte Organomineralphasen (OMP), wobei eingebundene Polymere keine weitere verflüssigende Wirkung zeigen [98]. Plank et al. [115] zeigten darüber hinaus, dass es auch bei Verwendung von PCE-Fließmitteln zur Bildung von OMP kommen kann.

Die Bildung von OMP bei gleichzeitiger Überwachsung bzw. Interkalation ist der wesentliche Faktor der dosierzeitabhängigen Wirkung polykondensatbasierter Fließmittel, zeigt allerdings auch auf die Wirkung von Polycarboxylaten z. T. deutliche Auswirkungen. Abb. 2.21 stellt die Bildung von OMP bei direkter sowie verzögerter Dosierung am Beispiel polycarboxylatbasierter Fließmittel dar. Darüber hinaus wird deren Ausdehnung je nach Sulfatangebot beeinflusst. Geringe Sulfatgehalte begünstigen wie oben beschrieben die Fließmitteladsorption und damit die Ausprägung der OMP. Bei hohen Gehalten kommt es zunächst zu bevorzugter Adsorption der Sulfationen und Bildung von AFt. Später gebildete OMP sind deutlich schwächer ausgedehnt und interkalieren geringere Polymermengen, sodass bei gleicher Verflüssigungswirkung geringere Polymermengen erforderlich sind [98,116]. Nicht adsorbierte Polymermoleküle liegen frei in der Porenlösung vor und können zu späteren Zeitpunkten auf neu gebildeten Oberflächen adsorbieren, sodass sich ein Depoteffekt der Wirkstoffe einstellt [97].

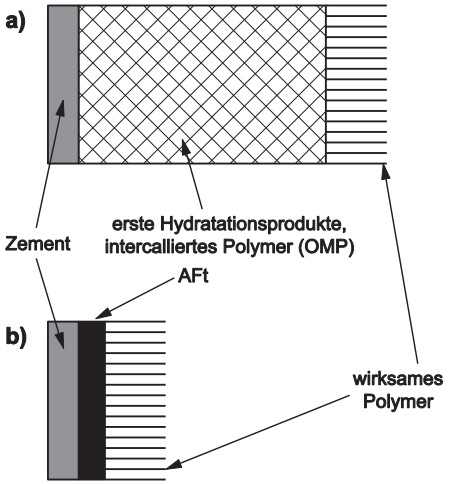


Abb. 2.21 Bildung von Organomineralphasen und deren Auswirkung bei a) direkter und b) verzögerter Fließmitteldosierung, nach [98]

Der günstige Einfluss einer verzögerten Dosierung der Wirkstoffe lässt sich jedoch lediglich bei frischen Zementen beobachten. In gealtertem Zustand finden sich auf den Kornoberflächen bereits erste Hydratationsprodukte, meist Ettringit, wodurch der Großteil des zugegebenen Sulfatträgers gebunden vorliegt. Somit werden auch bei direkter Dosierung von Fließmitteln zu gealterten Zementen keine wesentlichen Wirkstoffanteile in OMP gebunden [117–119]

Zur Vermeidung von Interkalationseffekten und der damit verbundenen Verschlechterung der Fließmittelwirkung sind verschiedene Möglichkeiten denkbar. Dittmar et al. [120] stellen zur Verbesserung der Konsistenzhaltung ein PCE-Fließmittel vor, bei dem die Carboxylgruppe des Hauptkettenpolymers zunächst durch eine zusätzliche Hülle abgeschirmt ist. Diese wird innerhalb der ersten 20 bis 30 Minuten nach Wasserzugabe zum Zement abgebaut, wodurch die verzögerte Adsorption der Carboxylgruppen an freien Hydratationsoberflächen und dadurch die verflüssigende Wirkung möglich sind. Weiterhin denkbar wäre eine kontrollierte Wirkstofffreisetzung durch sogenannte superadsorbierende Polymere (superadsorbent polymers, SAP), die aktuell zur Verbesserung des autogenen Schwindens durch die interne Nachbehandlung zementgebundener Baustoffe erforscht werden [121–126]. Bei SAPs handelt es sich um Makromoleküle, die auf Grund ihrer Polymerstruktur ein Vielfaches ihres Eigengewichts an Flüssigkeit aufnehmen und ggf. zu späteren Zeitpunkten wieder abgeben können. Bei entsprechender Eignung der Makromoleküle wäre die gezielte Aufnahme und Abgabe in der Porenlösung gelöster Fließmittelmoleküle denkbar, wodurch sich deren Wirkung durch die Verringerung von Interkalationseffekten verbessern ließe. Einen dritten Weg zur Verbesserung der Wirksamkeit bauchemischer Zusatzmittel stellen die in dieser Arbeit fokussierte Verkapselung bauchemischer Wirkstoffe und deren anschließend kontrollierte Freisetzung dar.

Beeinflusst wird die Fließmittelwirkung auch durch die Bedingungen der Zementherstellung und -lagerung. Die Rohmehlzusammensetzung beim Klinkerbrand beeinflusst die Modifikation des gebildeten C_3A. Durch den Einbau von Alkalien kommt es zur Bildung von kubischem bzw. orthorhombischem C_3A, wobei sich letzterer durch eine stärkere Reaktionskinetik und schnellere Hydratation auszeichnet [36]. Das Verhältnis von Aluminat- zu Ferritphase wird durch die Bedingungen der anschließenden Klinkerkühlung bestimmt. Bei schneller Klinkerkühlung entstehen generell kleinere Klinkerminerale mit abnehmendem C_3A/C_4AF-Verhältnis, wodurch die Verflüssigungswirkung von Zusatzmitteln günstig beeinflusst wird [84]. Die Zugabe von Mahlhilfsmitteln auf Basis von Triethanolamin begünstigt die Löslichkeit von C_4AF, was wiederum die Bildung der OMP verstärkt und somit die Wirkung der Fließmittel negativ beeinflusst [90,98]. Auf Grund hoher Temperaturen während der Zementmahlung kommt es zur teilweisen Entwässerung der zugegebenen Sulfatträger, sodass bei zu langer Mahldauer zu hohe Gehalte an Halbhydrat mit hoher Löslichkeit und entsprechender Auswirkung auf die kompetitive Adsorption zwischen Sulfationen und Fließmittelmolekülen vorliegen [105].

Generell ist die Abstimmung der Zementeigenschaften auf die Wirkung später verwendeter Fließmitteltypen möglich. Allerdings ist deren Einstellung kein geeigneter Weg, da während der Zementherstellung noch nicht feststeht, ob überhaupt bzw. welche Zusatzmittel zum Einsatz kommen. Die Zusammensetzung der Zemente orientiert sich vielmehr an den erzielbaren Eigenschaften ohne Verwendung von Zusatzmitteln [97], sodass die Anpassung der verflüssigenden Wirkung durch entsprechende Einstellungen der verwendeten Zusatzmittel erfolgen sollte.

Den wesentlichen Masseanteil der Fließmittelpolymere bilden die anionischen Ankergruppen der Hauptketten. Die Abhängigkeit verflüssigender Zusatzmittel von der Zementzusammensetzung sowie deren Adsorptionsneigung steigt mit abnehmender Ladungsdichte der Hauptgruppen [97,99,127,128]. Diese Eigenschaft erklärt die deutlich stärkere Adsorptionsneigung von Polykondensaten im Vergleich zu PCE-Fließmitteln, deren Adsorptionsgleichgewicht sich bereits wenige Sekunden nach der Zugabe einstellt [129]. Ebenso ist bei PCE-Fließmitteln vermehrt mit Zementwechselwirkungsproblemen zu rechnen. Demgegenüber beschreibt Uchikawa [130] für polykondensatbasierte Fließmittel eine Verbesserung der verflüssigenden Wirkung mit geringerer Adsorptionsneigung. Kim et al. [131–133] greifen diese Aussage auf und argumentieren, dass bei entsprechend hohem Sulfatangebot und kompetitiver Adsorption, oder auch bei verzögerter Dosierung, freie Fließmittelmoleküle in der Porenlösung verbleiben, die später adsorbieren bzw. als weitere elektrostatische Barriere innerhalb der Porenlösung fungieren. Die verflüssigenden Eigenschaften polykondensatbasierter Fließmittel lassen sich somit entweder durch deren Molekulargewicht bzw. die verfügbaren Adsorptionsflächen und deren Veränderungen kontrollieren. Die im Vergleich zu PCE-Fließmitteln schlechtere Konsistenzhaltung der polykondensatbasierten Fließmittel lässt sich durch Überwachsungen mit ersten Hydratphasen erklären [134–136].

Die Wirkung PCE-basierter Fließmittel wird durch die Haupt- und Seitenketten sowie die Lösungsstruktur der Polymere in der Porenlösung beeinflusst. Seitenkettenlänge und -dichte verhalten sich invers zur Ladungsdichte der Hauptkette, sodass lange und dichte Seitenketten mit verringerter Ladungsdichte und schlechterer Adsorption einhergehen. Weiterhin wird durch lange Seitenketten die Dispersionswirkung und das Rücksteifverhalten günstig beeinflusst, da die Scherebene des Zetapotentials stärker in den interpartikulären Zwischenraum verschoben wird [104,137,138]. Zu hohe Seitenkettendichten verschlechtern jedoch die Dispergierwirkung, da zu geringe Polymermengen an den Oberflächen adsorbieren.

Die Hauptketten beeinflussen die verflüssigende Wirkung durch unterschiedliche Adsorptionseigenschaften. Lange Hauptketten mit hoher Ladungsdichte adsorbieren meist im train- oder Schleppzugmodus (vgl. Abb. 2.22 a). Für Polykondensate kann ebenfalls von diesem Modus ausgegangen werden. Bei langen Haupt- sowie kurzen Seitenketten und geringerer Ladungsdichte ist eine Adsorption im loop- oder Schlaufenmodus möglich (vgl. Abb. 2.22 b). Durch die schlaufenförmige Ausbildung der Hauptketten wird die Ausdehnung der sterischen Stabilisierung verstärkt und die Konsistenzhaltung verbessert. Polymere mit langen Seiten- und kurzen Hauptketten adsorbieren vorrangig am Ende der Hauptkette im tail-Modus (vgl. Abb. 2.22 c) [129,139].

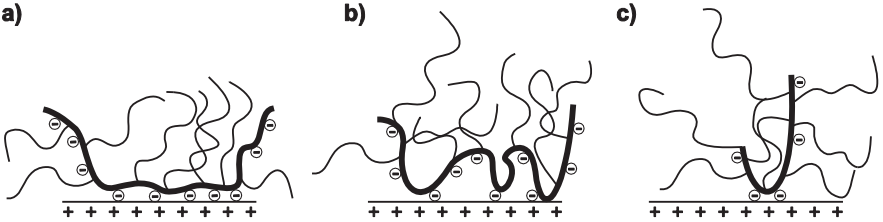


Abb. 2.22 Adsorptionskonformationen in a) train-, b) loop- und c) tail-Modus von Polymeren, nach [129]

Die anionische Ladung der Hauptketten wird durch die hohe Ionenkonzentration der Porenlösung abgeschwächt. Dadurch lassen sich Lösungsstrukturen der Polymere in Abhängigkeit der unterschiedlichen Molekülstrukturen näherungsweise mit Hilfe des Modells für nichtionische Kammpolymere nach Gay und Raphaël [140] beschreiben. Als mögliche Lösungsstrukturen wird nach Abb. 2.23 zwischen decorated chain (DC), flexible backbone worm (FBW), stretched backbone worm (SBW), stretched backbone star (SBS) und flexible backbone star (FBS) unterschieden. Hierbei bezeichnet P die Anzahl der Monomere der Seitenketten (Seitenkettenlänge), N die Anzahl der Seitenketten (Seitenkettendichte) und n die Anzahl sich wiederholender Segmente. Die verschiedenen Lösungsstrukturen beeinflussen auf Grund ihrer unterschiedlichen Beweglichkeit die möglichen Adsorptionskonformationen.

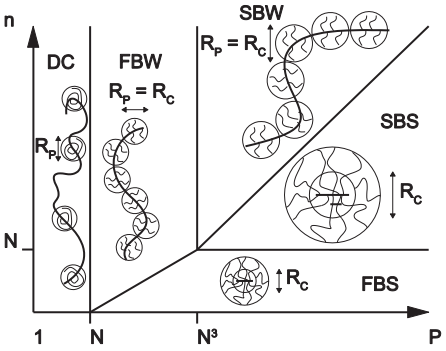


Abb. 2.23 Verhalten von Kammpolymeren in Abhängigkeit der Haupt- und Seitenkettenkonformation, nach [140]

2.5 Wirkungsmechanismen verzögernder Zusatzmittel

Ohne die Verwendung verzögernder Zusatzmittel wären viele Anwendungsbereiche der modernen Betontechnologie nicht möglich. Prinzipiell ist bei dieser Art bauchemischer Zusatzmittel zwischen der Verzögerung des Erstarrungs- und des Erhärtungsverhaltens zu unterscheiden. Eine gezielte Trennung beider Abbindephasen der Zementhydratation ist aktuell jedoch noch nicht möglich, sodass derzeit eingesetzte Wirkstoffe beide Phasen in variabler Ausprägung beeinflussen.

Wichtige Einsatzgebiete von Verzögerern sind der Transportbeton, Betonagen bei hohen Außentemperaturen sowie von massigen Bauteilen. Auf Grund der beschleunigenden Wirkung erhöhter Umgebungs- und Hydratationstemperaturen müssen das Erstarrungsverhalten und die Anfangserhärtung kontrolliert werden, um zu frühes Erstarren und Erhärten zu vermeiden. Die Zugabe von Verzögerern stellt hier eine im Vergleich zu aufwendigen Kühlmaßnahmen wirtschaftliche Alternative dar. Des Weiteren ermöglicht die Verwendung von Verzögerern die Vermeidung von Arbeitsfugen aufeinanderfolgender Betonierabschnitte sowie eine gleichmäßige Festigkeitsentwicklung mit günstiger Verteilung anfallender Hydratationswärme, was dem Auftreten hoher Temperaturspannungen mit unerwünschter Rissbildung entgegenwirkt. Als drittes Anwendungsgebiet ist die Verwendung als Recyclinghilfe zu nennen, durch deren Einsatz eine ökonomische und ökologische Verwertung anfallender Restbetonmengen bzw. von Rest- und Waschwasser möglich ist [141–146]. Ein Großteil der eingesetzten Verzögerer wirkt sich zudem verflüssigend auf zementgebundene Bindemittel aus (vgl. hierzu Kapitel 2.5). Da Verzögerer stark in die Hydratationsmechanismen der Klinkerminerale eingreifen, kann je nach Wirkstoffart, Dosierung und Zugabezeitpunkt das bei der Zementherstellung optimierte Erstarrungs- und Erhärtungsverhalten signifikant beeinflusst werden, sodass bei unsachgemäßer Verwendung Umschlagreaktionen mit verstärkter Schwindneigung auftreten können [143,147].

Eine Unterteilung der Verzögerer erfolgt auf Grundlage der verwendeten Ausgangsstoffe in die Gruppen der *anorganischen* und *organischen verzögernden Zusatzmittel*. Zu den anorganischen Verzögerern zählen Borate, Phosphate, Fluorsilikate sowie Verbindungen auf Basis von Zink und Cadmium. Grundstoffe organischer Verzögerer sind Saccharose, Glucose, Lignosulfonat auf Grund zuckerhaltiger Bestandteile sowie Hydroxycarbonsäuren [25,148,149]. Die bekannten Wirkmechanismen sollen im Folgenden vorgestellt werden. Hierbei sei angemerkt, dass die Wirkung verzögernder Zusatzmittel bereits seit vielen Jahren intensiv erforscht wird, ihre Mechanismen auf Grund des starken Eingriffs in die Zementhydratation jedoch bis heute nicht abschließend geklärt werden konnten.

Die in Deutschland gebräuchlichsten anorganischen Verzögerer sind Tetrakaliumpyrophosphat, Natriumtripolyphosphat und Natriumhexametaphosphat [150,151]. Der Wirkmechanismus der Phosphate basiert auf einer Verzögerung sowohl der Aluminat- als auch der Silikatreaktionen durch die Bildung schwerlöslicher Verbindungen mit ersten im Anmachwasser der Porenlösung gelösten Ionen. Diese Komplexverbin-

dungen schlagen sich bevorzugt auf den Oberflächen erster Hydratationsprodukte nieder, wodurch ein weiterer Wasserzutritt, Ionenaustausch und dadurch das Fortschreiten der Hydratation behindert wird [143,152].

Neben Lignosulfonat und α-Hydroxycarbonsäuren (z. B. Zitronen- oder Weinsäure) sind Saccharose und Glucose bzw. deren Derivate die in Deutschland am häufigsten verwendeten organischen Verzögerer. Die Verwendung von Saccharose führt zu einer Verzögerung der C_3A-Hydratation, indem die hexagonalen Aluminathydrate C_2AH_8 und C_4AH_{19} stabilisiert und deren Umwandlung in die stabilere Modifikation C_3AH_6 zeitlich verschoben wird. Bzgl. erforderlicher Dosiermengen finden sich in der Literatur verschiedene Angaben. Young et al. [153–155] berichten von starker Verzögerung der Aluminathydratation bei Dosierungen von 1,0 M.-% v. Z. Während nach Daugherty [154] geringe Dosierungen die Hydratation beschleunigen, gibt Urrutia [156] bereits Dosierungen von 0,03 bis 0,06 M.-% v. Z. als ausreichend für eine verzögernde Wirkung an. Neben der Dosierhöhe hat insbesondere der Zugabezeitpunkt einen Einfluss auf die Wirkung der Saccharose. Bei direkter Zugabe mit dem Anmachwasser kommt es zunächst zu einer Beschleunigung der C_3A-Reaktion und verstärkter Bildung von feinnadeligem Ettringit aus der Porenlösung, während eine spätere Dosierung einen verzögernden Einfluss zeigt [144,157,158].

Im Gegensatz zur Saccharose wird die C_3A-Hydratation durch Glucose nur gering beeinflusst. Die im hochalkalischen Milieu der Porenlösung beständigeren Glucosederivate zeigen jedoch gute verzögernde Wirkung [155].

Als verzögernde Ursachen zuckerhaltiger Zusatzmittel auf die C_3S-Hydratation werden in der Literatur verschiedene Mechanismen vorgeschlagen. Nach Urrutia [156] kann Saccharose im alkalischen Milieu der Porenlösung bis zu zwei Protonen abspalten und mit Calcium Komplexe ausbilden. Die Hydratation des C_3S wird vermutlich durch Anlagerung solcher Komplexe auf den Klinkerphasen und ersten C-S-H-Phasen verzögert [156,158–160]. Allgemein werden in der Literatur drei Mechanismen vorgeschlagen, durch die die verzögernde Wirkung hervorgerufen wird [141,161]:

- Adsorption der Verzögerer an den Zementoberflächen und Ausbildung einer die weitere Hydrolyse bremsenden Schutzhülle aus modifizierten Hydratationsprodukten,
- Bildung von Calciumkomplexen aus der Porenlösung, Hemmung der Hydrolyse und Unterbindung der erforderlichen Keimbildung sowie die
- Adsorption an ersten Calciumhydroxidkeimen und Behinderung des weiteren Keimwachstums.

Banfill und Saunders [162] stellten eine direkte Korrelation der adsorbierten Wirkstoffmenge an vorhydratisierten Klinkerphasen sowie Calciumhydroxid und der verzögernden Wirkung fest, während die Adsorption an unhydratisierten Oberflächen nicht beobachtet wurde. Daraus ergibt sich, dass die verzögernde Wirkung an die Sorption an ersten Hydratphasen gebunden ist, sodass die eben beschriebene direkte Adsorption der Verzögerermoleküle an Zementklinker ausgeschlossen werden kann.

Juilland und Gallucci [163] berichten in aktuellen Arbeiten, dass sowohl die Keimbildung als auch das Wachstum erster C-S-H-Phasen durch die Zugabe von Saccharose in begrenztem Maße beeinflusst wird. Im Gegensatz hierzu haben sie beobachtet, dass die Keimbildung und das anschließende Wachstum von Portlandit bereits durch geringste Saccharosekonzentrationen in der umgebenden Porenlösung deutlich verändert wurden. Aus ihren Ergebnissen schlussfolgern sie, dass die Mechanismen der frühen Zementhydratation bis zum Einsetzen der Accelerationsperiode insbesondere durch die Zusammensetzung der Porenlösung und die Fällung von Portlandit bestimmt werden.

Bzgl. der verzögernden Wirkung von reinem Lignosulfonat finden sich in der Literatur unterschiedliche Angaben. Ramachandran [164] berichtet von einer verzögernden Wirkung reinen Lignosulfonats, während Milestone [165,166] und Reknes [167] keine Effekte feststellen konnten. Da Lignosulfonat trotz entsprechender Aufreinigungsverfahren in seiner praktischen Verwendung immer zuckerhaltige Bestandteile enthält, ist die verzögernde Wirkung auf ähnliche Mechanismen wie bereits vorgestellt zurückzuführen.

Weiterhin besitzen die funktionellen Gruppen der verwendeten Verzögerer besondere Bedeutung bzgl. ihrer Wirkung, die in Abhängigkeit der Art und Anzahl beschleunigende oder verzögernde Auswirkungen auf die Zementhydratation, insbesondere auf die Hydratationskinetik des C_3A, zeigen können. Hierbei ist zwischen Hydroxyl- (-OH), Carboxyl- (-COOH) und Carbonylgruppen (-COH) zu unterscheiden. Liegen im wesentlichen Carbonylgruppen vor, kommt es zu einer Verzögerung der C_3A-Hydratation, während Carboxylgruppen die Hydratationsgeschwindigkeit begünstigen [154].

Auswirkungen einer verzögerten Dosierung von Lignosulfonaten und Hydroxycarbonsäuren auf die Konsistenzhaltung und Porenlösungszusammensetzung von Betonen wurden von Dodson und Farkas [168] untersucht. Hierbei zeigten sich mit späterer Dosierung der Wirkstoffe eine deutliche Verschlechterung der Konsistenzhaltung, geringere Adsorption der Verzögerermoleküle sowie Verringerung der Sulfatgehalte in der Porenlösung. Analog zur späteren Dosierung von Fließmitteln könnte dieser Effekt durch eine kompetitive Adsorption zwischen gelöstem Sulfat und den Wirkstoffmolekülen bei direkter Dosierung mit dem Anmachwasser erklärt werden. Dodson und Farkas [168] vermuten, dass bei direkter Dosierung nicht ausreichend gelöstes Sulfat in der Porenlösung für die erforderliche Ettringitbildung vorliegt, sodass es zu einer schnellen Aluminathydratation kommt. An den so gebildeten ersten Hydratphasen erfolgt eine unspezifische Adsorption der Wirkstoffmoleküle, die im Weiteren nicht für die Verzögerung des C_3S verfügbar sind. Der übrige Wirkstoffgehalt der Porenlösung war in ihren Untersuchungen nicht ausreichend, um die geforderte Verzögerung der Hydratation zu gewährleisten. Bei verzögerter Dosierung erfolgt zunächst die Ettringitbildung auf den C_3A-Oberflächen bei Verlangsamung der Aluminathydratation. In der Lösung befindliche Wirkstoffmoleküle liegen dadurch in

höheren Konzentrationen vor, sodass die Hydratation des C_3S sicher verzögert werden kann.

Rickert et al. [143–146,169,170] untersuchten die Wirkungsmechanismen der als Recyclinghilfe im Transportbetonbereich eingesetzten 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) auf Klinker und Zement. PBTC gehört zu den Hydroxycarbonsäuren, welche bei einem pH-Wert ≥ 12,7 bis zu fünf Protonen abspalten kann, sodass an diesen Koordinationsstellen Bindungen mit verschiedenen Metallionen wie Calcium, Aluminium und Cadmium möglich sind. Die Deprotonierung des PBTC im alkalischen Milieu des Zementleims führt, ähnlich dem Wirkmechanismus von Fließmitteln, zur Adsorption an positiv geladenen Kornoberflächen und anschließender Dispergierung.

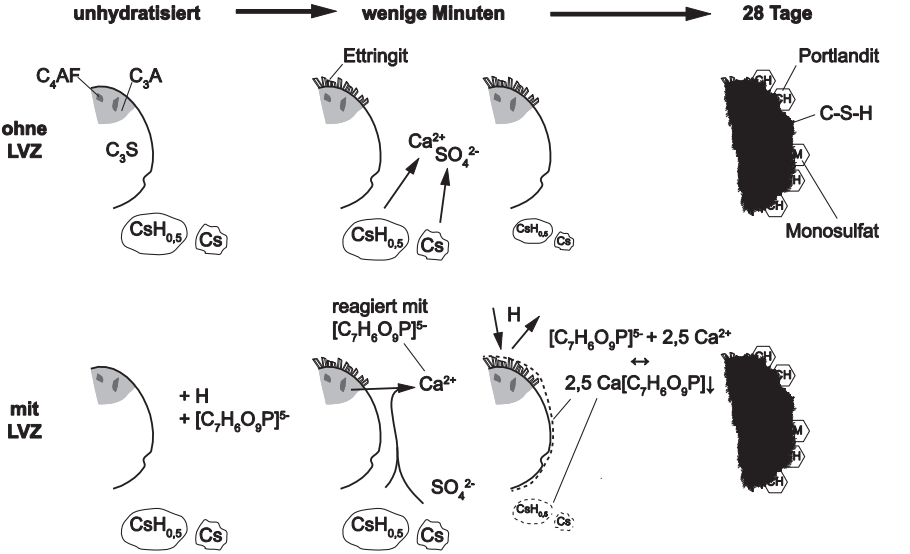


Abb. 2.24 Wirkmechanismus des Langzeitverzögerers (LVZ) 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC, $[C_7H_6O_9P]^{5-}$) auf die Hydratation von sulfatoptimiertem Zement, nach [143]

Der verzögernde Wirkmechanismus von PBTC beruht auf der Niederschlagung schwer löslicher Calciumphosphatkomplexe auf den Kornoberflächen, ähnlich der Wirkung anorganisch basierter Phosphonate. Eine unmittelbare Verzögerung ist lediglich bei einem entsprechend hohen Calciumgehalt möglich, da sich anderweitig calciumärmere Komplexe bilden. In diesem Fall kommt es auf Grund des hohen Calciumbedarfs des PBTC zu einer Beschleunigung der reaktiven Klinkerphasen wie z. B. C_3A. Dabei verstärkt gebildete C-A-H-Phasen begünstigen ein schnelles Ansteifen und Erstarren. In Zementen mit optimiertem Sulfathaushalt liegt im Vergleich zu reinem Zementklinker zu Hydratationsbeginn eine deutlich höhere Calcium- und Sulfationenkonzentration vor. Da sich in diesem Fall Calciumphosphate schnell bilden können, ohne das Ansteifen und Erstarren zu beeinflussen, kommt der Optimierung des Sulfatgehalts im Zement bzgl.

der Wirkung PBTC-basierter Verzögerer eine entscheidende Bedeutung zu. Des Weiteren erfolgt die Adsorption der PBTC-Moleküle bevorzugt auf unhydratisierten Oberflächen. Da die hohen Oberflächen der aluminatischen Hydratationsprodukte nicht vollständig belegt werden können, kann ein weiterer Wasserzutritt erfolgen, sodass die C_3A-Reaktionen weitestgehend ungestört ablaufen. Im Gegensatz hierzu erfolgen eine nahezu vollständige Belegung der noch nicht hydratisierten silikatischen Klinkerphasen und die Blockierung der Hydratation durch die gebildeten Calciumkomplexe. Die in Abb. 2.24 dargestellte verzögernde Wirkung wird somit durch die Unterbindung der Hydratation der silikatischen Phasen hervorgerufen und die Induktionsperiode dadurch verlängert [143–146,170].

2.6 Hydrophobierende Zusatzmittel

Im Verlauf der experimentellen Arbeiten zur Verkapselung bauchemischer Zusatzmittel wurden des Weiteren hydrophobierende Zusatzmittel eingesetzt. Da diese vorrangig als Hilfsstoffe zur Verzögerung der Wirkstofffreisetzung und nicht zur Verbesserung der Dauerhaftigkeitseigenschaften von Baustoffen eingesetzt wurden, wie in Kapitel 4.3 und 6.3.2 noch näher beschrieben wird, sollen die im Bauwesen verwendeten Grundstoffe und deren Wirkungsweise hier nur kurz vorgestellt werden.

Grundlegendes Wirkprinzip hydrophobierender Zusatzmittel ist das Fernhalten von Wasser von Baustoffen, um so deren Dauerhaftigkeit zu verbessern. Die wasserabweisende Eigenschaft wird für alle Wirkstoffe dadurch erzielt, dass der sogenannte Rand- oder Benetzungswinkel des Wassers auf > 90° erhöht wird. Dadurch wird der kapillare Unterdruck an der Baustoffoberfläche verringert und das kapillare Eindringen des Wassers verhindert [171].

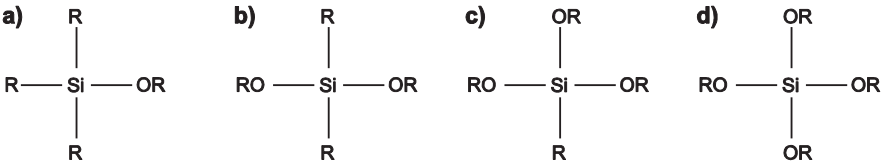


Abb. 2.25 Mögliche Formen funktioneller Silanmoleküle: a) mono-, b) di-, c) tri-, d) tetrafunktionell (R – Restgruppen, z. B. Alkylketten), nach [171]

Als Hydrophobierer werden im Bauwesen heutzutage verschiedene *siliciumorganische Verbindungen* und *Metallseifen* eingesetzt. Bei den Metallseifen handelt es sich um Alkali- und Nichtalkaliverbindungen verschiedener Fettsäuren mit ambiphilen Molekülcharakter. Kennzeichnend hierbei ist ein unpolarer, hydrophober Kohlenwasserstoffrest in Verbindung mit polaren, hydrophilen Endgruppen.

Grundbausteine der siliciumorganischen Hydrophobierungsmittel sind die sogenannten Silane. Hierbei handelt es sich um eine gesamte Stoffgruppe verschiedener chemischer Verbindungen. Aufbauend auf einem Si-Zentralatom können unterschiedlich reaktive chemische Gruppen angebunden werden. Die sich daraus ergebenden Möglichkeiten zur Synthese mono- bis tetrafunktioneller Bausteine (vgl. Abb. 2.25) ermöglichen den

Aufbau hochmolekularer Ketten-, Ring- oder Netzwerkstrukturen, woraus das breite Anwendungsspektrum dieser Stoffgruppe für technische Prozesse deutlich wird [171,172].

Silane reagieren in Gegenwart von Wasser durch Hydrolyse unter anfänglicher Bildung von Silanolen und anschließender Kondensationsreaktion zu Polysiloxanen. Der Unterschied zwischen Silanen und Siloxanen liegt somit in der Bindung der Si-Atome. Während die Silane durch eine direkte Bindung der Si-Atome gekennzeichnet sind (Si-Si, allg. Summenformel: Si_nR_{2n+2}), zeichnen sich Siloxane durch deren Bindung über ein Sauerstoffatom aus (Si-O-Si, allg. Summenformel: $R_3Si[OSiR_2]_nOSiR_3$). Im Bereich des Bauwesens werden insbesondere tri- und tetrafunktionelle Silane genutzt. Als Hydrophobierer wird bspw. häufig das Alkyltriethoxysilan verwendet. Ebenso eingesetzt werden Siloxanverbindungen und Mischformen aus Silanen und Siloxanen. Durch an Baustoffoberflächen sorbiertes Wasser kommt es zur Bindung der Siloxane und Ausbildung eines Polymerharzfilms (vgl. Abb. 2.26), deren hydrophober Alkylrest in den Raum hineinragt und die Oberfläche wasserabweisend ausrüstet [171,172].

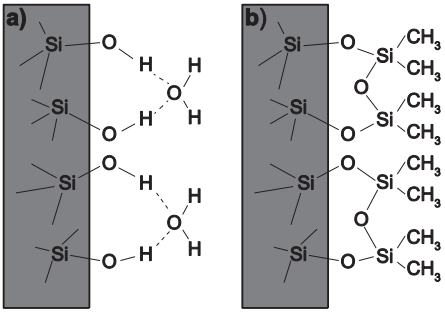


Abb. 2.26 Funktionsweise der Oberflächenhydrophobierung: a) unbehandelte Baustoffoberfläche, b) Hydrophobierung durch Siloxan mit hydrophobem Methylrest ($-CH_3$), nach [172]

2.7 Wirkstoffkapselung durch Agglomeration

Die Verkapselung ist in den Bereichen Medizin, Kosmetik, Düngemittel und Ernährung gängige Praxis, um den Zeitpunkt bzw. Zeitraum, den Ort und die Konzentration der Wirkstofffreisetzung zu kontrollieren. Auch im Bereich der Baustofftechnologie ist eine zukünftige Verwendung gekapselter Systeme denkbar. Durch eine kontrollierte Freisetzung verkapselter Zusatzmittel wäre es möglich, erforderliche Wirkstoffdosierungen gezielter zu steuern, dadurch die Werkstoffeigenschaften zu verbessern und ökonomische und ökologische Vorteile zu erzielen. Weitere Gründe zur Kapselung von Wirkstoffen können z. B. der Schutz reaktiver Substanzen, die Konvertierung flüssiger Stoffe in trockene Form, die Trennung inkompatibler Komponenten oder die Maskierung unerwünschter Materialeigenschaften (z. B. bitterer Geschmack von Medikamentenwirkstoffen) sein.

Mit dem folgenden Kapitel wird zunächst ein genereller Überblick über gängige Verkapselungsmethoden und darauf basierende Freisetzungsmechanismen aus den o. g. Industriebereichen gegeben. Auf Grund der großen Massenströme im Baustoffbereich, bei gleichzeitig niedrigen Produktpreisen, war für die praktischen

Versuche dieser Arbeit die Auswahl eines robusten und preisgünstigen Kapselungsverfahrens erforderlich. Die Wahl fiel hierbei auf die Möglichkeit der Wirkstoffverkapselung durch Agglomerationsverfahren, sodass im Folgenden wirkende Bindemechanismen, gängige Granulationsverfahren sowie die Eigenschaften der Agglomerate vorgestellt werden.

2.7.1 Möglichkeiten der Verkapselung und Mechanismen der Wirkstofffreisetzung

Im einfachsten Fall kann unter einer Kapsel eine nahezu kugelförmige Partikel verstanden werden, deren innerer Bereich von einer gleichmäßig ausgebildeten Wandung umgeben wird. Für den inneren Bereich werden meist die Begriffe Kern, Füllung oder innere Phase verwendet, während die äußere Wandung als Schale, Schicht oder Membran bezeichnet wird. Darüber hinaus erfolgt eine Unterteilung von Verkapselungen im Wesentlichen in die Unterkategorien der mononuklearen und polynuklearen Verkapselungsformen sowie Kapseln, die durch Matrizes gebildet werden [173].

Bei *mononuklearen Verkapselungen* handelt es sich um einen einzigen Kern, der durch eine oder mehrere aufeinander folgende Schalen umgeben wird. Man spricht hierbei auch vom Kern-Schale-Typ. Darüber hinaus ist eine Klusterbildung durch die Anlagerung mehrerer Kapseln möglich. Unter *polynuklearen Kapseln* versteht man Systeme, die mehrere Kerne in einer größeren Kapsel vereinen. Beim dritten sogenannten Matrixtyp liegt eine homogene Verteilung der Wirkstoffe entweder in gelöster oder dispergierter Form in einer umgebenden Matrix vor [173]. Verschiedene Kapselformen sind schematisch in Abb. 2.27 dargestellt.

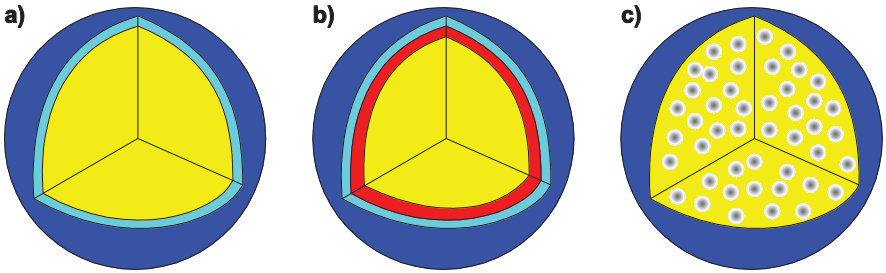


Abb. 2.27 Kategorien von Verkapselungen: a) Kern-Schale, b) Multischale, c) Matrixtyp, nach [174]

Zur Herstellung gekapselter Wirkstoffe stehen zahlreiche Verfahren und Materialien zur Verfügung, wie z. B. die Sprühtrocknung oder Verfahren der Nanoverkapselung. Einen Überblick über gängige Verfahren und deren Anwendung in den Bereichen Medizin und Ernährung geben beispielsweise Umer et al. [173,175,176]. Für die Auswahl des geeigneten Kapselungsverfahrens ist zunächst entscheidend, ob die zu kapselnden Wirkstoffe in fester oder flüssiger Form vorliegen. Feste Wirkstoffe werden meist durch Beschichtungs- oder Agglomerationsverfahren mit einer zusätzlichen Hülle umgeben, flüssige Stoffe lassen sich in Abhängigkeit des Dispersionsmediums mit verschiedenen physikalischen und chemischen Methoden verkapseln. Ebenso entscheidend wie die Auswahl des geeigneten Verfahrens ist die Kombination aus Kern- und Schalenmaterial. Grundlegendens Kriterium hierbei ist, dass das gewählte Material eine ausreichende Kohäsion zum Wirkstoff bzw. Kernmaterial herstellt, jedoch nicht mit ihm reagiert. Darüber hinaus bestimmt die Auswahl des Schalenmaterials entscheidend die späteren Produkteigenschaften der Kapsel, wie z. B. das Freisetzungsverhalten sowie mechanische und optische Eigenschaften.

Im Vergleich zur direkten Wirkstoffgabe erlaubt die kontrollierte Freisetzung die Einstellung eines annähernd konstanten Wirkstoffspiegels über größere Zeiträume. Dadurch lassen sich zu hohe und dadurch schädliche Konzentrationen oder die vermehrte Wirkstoffgabe in kurzen Abständen vermeiden [177]. Mit Blick auf den Baustoffbereich ist bspw. die kontrollierte Freisetzung von Fließmitteln im Transportbeton denkbar, wodurch sich höhere Konzentrationen zu Mischbeginn, verbunden mit einer Verzögerung der Hydratation bzw. deren unzulässige Nachdosierung zur Einstellung der Pumpbarkeit auf der Baustelle verhindern lassen.

Erste Arbeiten zur Freisetzung gekapselter Wirkstoffe wurden nach Lunt [179] ab ca. 1950 für Düngemittel vorangetrieben, in den folgenden Jahren von der Medizin aufgegriffen und weiterentwickelt [177]. Eine generelle Unterteilung der Wirkstofffreisetzungsmechanismen orientiert sich an den vorgestellten Kategorien der Verkapselung in die membran- oder matrixkontrollierte Wirkstofffreisetzung, welche in Abb. 2.28 dargestellt sind. Bei der *matrixkontrollierten Freisetzung* wird weiter zwischen diffusions- und lösungskontrollierter Freisetzung unterschieden. Bei Verwendung löslicher Matrizenwerkstoffe erfolgt die Freisetzung durch Zerfall bzw. Erosion der Matrix und Freisetzung des Wirkstoffs. Werden unlösliche Matrizenwerkstoffe genutzt, wird die Freisetzung durch Diffusion bestimmt. Im Fall dispergierter Wirkstoffe kann die Diffusion direkt durch die Matrix erfolgen. Deren Diffusionsgeschwindigkeit wird entscheidend durch die Porosität des Trägermaterials beeinflusst, ggf. in Kombination mit der partiellen Auflösung bestimmter Matrizenbereiche. Eine weitere Möglichkeit zur Steuerung der Freisetzungskinetik ist die Verwendung quellfähiger Matrizes, die zunächst ein schnelles Herauslösen oberflächennaher Wirkstoffe ermöglichen, bis der Diffusionsprozess durch das Quellverhalten verlangsamt wird [173,177,180].

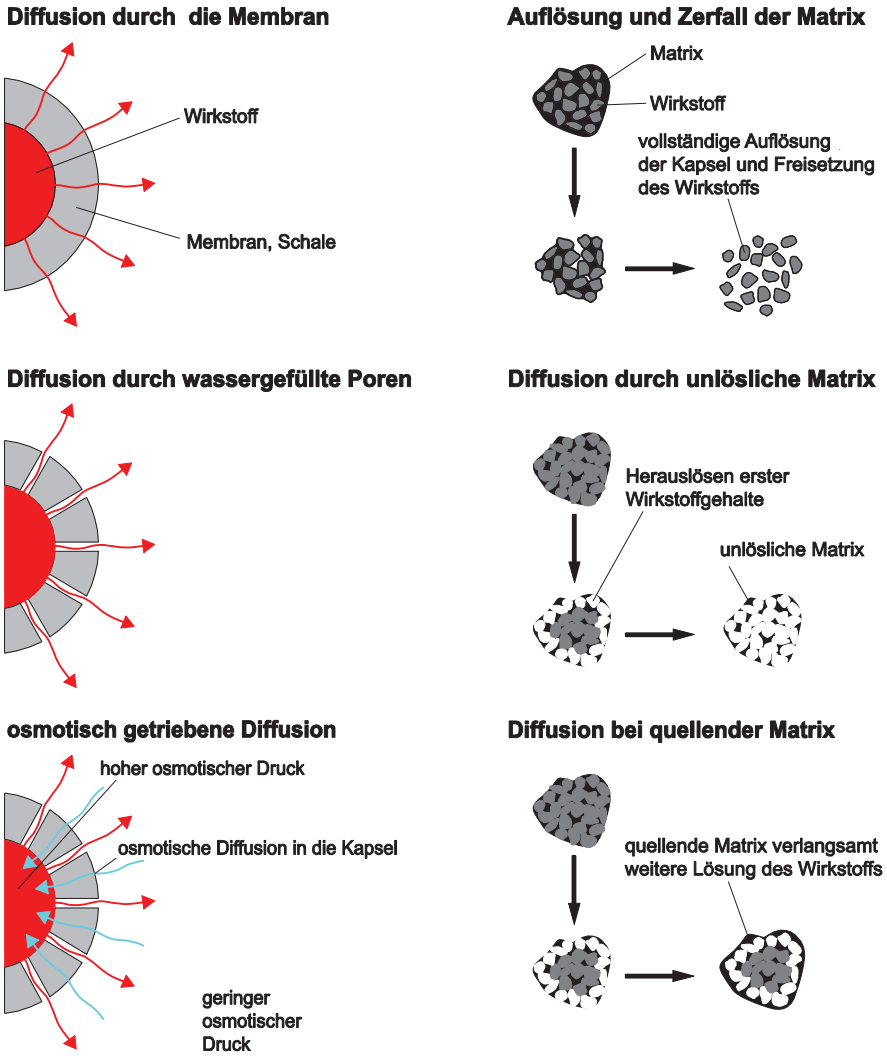


Abb. 2.28 Wirkstofffreisetzungsmechanismen von Kern-Schale-Kapseln (links, nach [178]) und Matrixkapseln (rechts)

Bzgl. der *membrankontrollierten Wirkstofffreisetzung* lassen sich nach Ozturk [178] drei Mechanismen unterscheiden (vgl. Abb. 2.28). Bei Verwendung unlöslicher Membranwerkstoffe kommt es zur Diffusion gelöster Wirkstoffe direkt durch die Membran. Als weitere Möglichkeit besteht die Diffusion durch vorhandene wassergefüllte Poren im Membranwerkstoff. Der dritte Freisetzungsmechanismus ist osmotisch getrieben. Durch Diffusion des Lösungsmediums in den Kapselkern kommt

es zur Lösung des Wirkstoffs und inneren Druckaufbau, mit anschließender Diffusion durch die Membran oder Sprengung der Kapsel [178,180].

Das Freisetzungsverhalten gekapselter Wirkstoffe wird üblicherweise durch die kumulativ freigesetzte Wirkstoffmenge über den Zeitverlauf dargestellt. Die so erhaltenen Kurven lassen sich näherungsweise durch Modellkinetiken beschreiben, deren Vorteil in einer Parametrisierung des Freisetzungsverhaltens liegt. Somit können auch komplexe mehrstufige Freisetzungsprofile durch wenige Parameter beschrieben werden. Übliche Modellkinetiken sind in Abb. 2.29 a) dargestellt. Während bei der Freisetzung 0. Ordnung über den gesamten Zeitverlauf eine konstante Wirkstoffmenge freigegeben wird, kommt es bei der Kinetik 1. Ordnung bzw. der Wurzel-Zeit-Kinetik nach anfänglich hoher Freisetzung zur Abnahme der in Lösung gehenden Wirkstoffmenge. Des Weiteren lassen sich durch die Anwendung von Modellkinetiken auch sogenannte Lag-Time- (verzögerte Freisetzung) oder Burst-Effekte (sprunghafte Freisetzung, z. B. zu Beginn) beschreiben [181].

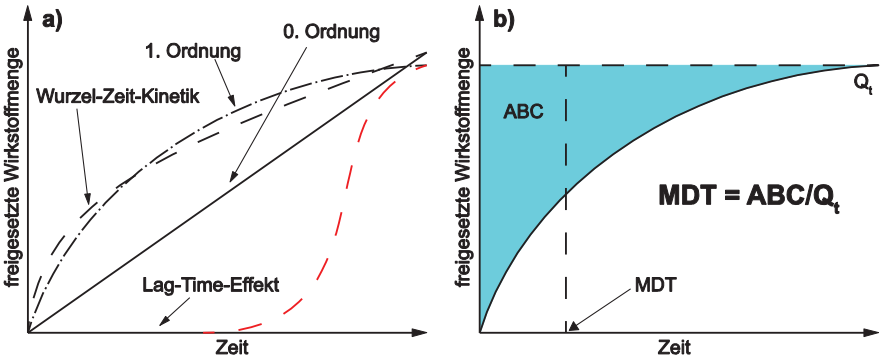


Abb. 2.29 a) Übliche Modellkinetiken der Wirkstofffreisetzung, b) Berechnung der mittleren Auflösezeit MDT, nach [181]

Alternativ zur Anwendung von Modellkinetiken erfolgt die Bewertung der Wirkstofffreisetzung in der Pharmazie seit Anfang der 1980er Jahre durch die Bestimmung der mittleren Auflösezeit (mean dissolution time, MDT, vgl. Abb. 2.29 b). Die nach Gleichung 2.19 berechnete MDT gibt die Zeit an, die ein Wirkstoff im Mittel braucht, um in Lösung zu gehen, und ermöglicht den Vergleich der Wirkstofffreisetzung auch bei Vorliegen verschiedener Freisetzungskinetiken [181,182].

$$MDT = \frac{ABC}{Q_t} \qquad \text{Gleichung 2.19}$$

mit

ABC = Fläche zwischen der kumulativen Freisetzungsfunktion und dem Endwert der Freisetzung (area between the curves), vgl. Abb. 2.29 b)

Q_t = innerhalb der Zeit insgesamt in Lösung gegangene Wirkstoffmenge

2.7.2 Bindung der Agglomerate

Unter der Agglomeration ist die Anlagerung kleinerer Partikel aneinander bei gleichzeitiger Kornvergrößerung zu verstehen. Im Gegensatz hierzu ist der Begriff der Granulation nicht eindeutig definiert. So kann unter Granulieren sowohl der Aufbau als auch die Zerkleinerung hin zu Partikelhaufwerken mehr oder weniger enger Partikelverteilungen verstanden werden. Vorteile von Agglomeraten im Vergleich zu nicht agglomerierten Feinstoffen liegen bspw. in einer Verbesserung der Fließeigenschaften, deutlicher Verringerung der Staubneigung und einer Erhöhung der Schüttdichte. Ursächlich für die Partikelanlagerung sind verschiedene auftretende Haftkräfte, die nach Rumpf et al. [183–185] in die folgenden Mechanismen unterteilt werden können:

- Auftreten von Festkörperbrücken,
- Grenzflächenkräfte und Kapillardruck frei beweglicher Flüssigkeitsoberflächen,
- Adhäsion- und Kohäsion nicht frei beweglicher Bindemittelbrücken,
- Adhäsion zwischen Feststoffpartikeln und
- formschlüssige Bindungen.

Eine schematische Darstellung der im Folgenden erläuterten Bindemechanismen zwischen den agglomerierten Primärpartikeln zeigt Abb. 2.30.

Zu den *Festkörperbrücken* werden die Sinterung, Schmelzhaftung, chemische Reaktionen, Verwendung erhärtender Bindemittel und die Kristallisation gelöster Stoffe gezählt. Unter Sintern ist die Teilaufschmelze vieler Stoffe zu verstehen, die in Abhängigkeit der Materialzusammensetzung bereits ab Temperaturen von ca. 60% der absoluten Schmelztemperatur der Materialien eintritt. Bei Kontakt zweier oder mehrerer Partikel oberhalb der Sintergrenze kommt es zu Diffusionsvorgängen der Atome und Moleküle unter Ausbildung sogenannter Sinterbrücken. Bedeutende Verfahren der Sinteragglomeration sind die Herstellung von Eisenerzpellets oder Zementklinker. Hierbei werden durch die Rollagglomeration in Drehrohröfen kugelförmige Pellets erzeugt, wobei das zur Granulation erforderliche Bindemittel durch die aufgeschmolzene Sinterphase ersetzt wird. So hergestellte Pellets zeichnen sich auf Grund der hohen Temperaturbeanspruchung während der Granulation durch sehr hohe Festigkeiten aus [183–185].

Ähnlich der Sinterung wirken Partikelbindungen durch Schmelzhaftung. Im Vergleich zur Sinterung erfolgt die Bindung der Partikel durch Flüssigkeitsbrücken der oberflächigen Teilschmelze, die bei Unterschreitung der Schmelztemperatur zu Festkörperbrücken erstarren [183–186]. Bindemechanismen chemischer Reaktionen entstehen, indem die erforderlichen Brückenbindungen durch die entstehenden Produkte gebildet werden. Beispielhaft seien hierfür die Bildung von Saccharaten aus Melasse und Calciumcarbonat oder die Oxidation von Magnetit zu Hämatit bei der Eisenerzpelletierung genannt [183–185].

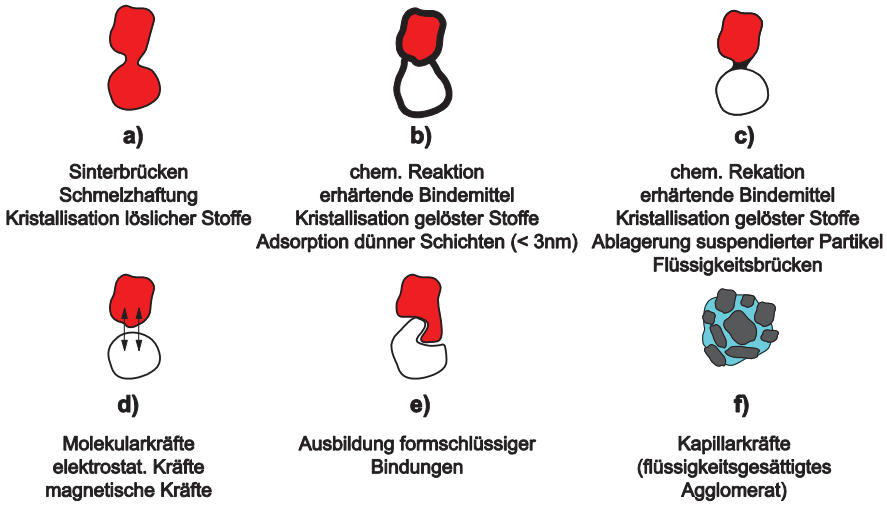


Abb. 2.30 Schematische Darstellung der zwischen den Primärpartikeln auftretenden Bindemechanismen, nach [185]

Die wichtigste Untergruppe möglicher Festkörperbrücken stellen nach Heinze [184] erhärtende Bindemittel dar. Hierbei härten flüssig oder trocken zugegebene Binder zu Brückenbindungen zwischen den Primärpartikeln aus. Bei Verwendung von Bindemitteln ist darauf zu achten, dass die Ausgangsmischungen durch den Bindemittelanteil in der Rezeptur nicht beeinflusst werden. Üblich sind Gehalte zwischen 0,5 und 20%. Die mechanischen Eigenschaften solcher Granulate werden durch die Anteile von Bindemittel und Primärpartikeln sowie deren jeweilige Materialeigenschaften bestimmt, sodass durch die Verwendung fester Bindemittel eine Steigerung der Granulatfestigkeiten erzielt werden kann.

Bei Vorliegen gelöster Stoffe in der flüssigen Phase kann es darüber hinaus durch Trocknungsvorgänge zur Ausbildung von Brückenbindungen kommen. Während der Trocknung konzentriert sich die vorliegende Flüssigkeit in den späteren Brückenbereichen, bis es dort zur Auskristallisation der gelösten Stoffe und Bindung der Partikel untereinander kommt.

Entscheidend für die Granulatfestigkeiten ist die Trocknungsgeschwindigkeit. Bei langsamer Trocknung bilden sich wenige große, gut ausgebildete Kristalle mit geringer Brückenfestigkeit. Eine schnellere Trocknung führt zur Kristallisation einer Vielzahl kleinerer Kristalle mit besserer Verzahnung untereinander. Weitere Einflüsse auf die Festigkeiten gebildeter Kristallisationsbrücken besitzen die Dampfdiffusion der Granulate und eine mögliche Krustenbildung bei hohen Binderkonzentrationen in der Lösung. Mit abnehmender Diffusionsrate kommt es zu einer geringeren Trocknungsgeschwindigkeit unter gleichzeitig langsamerer Kristallisation. Daraus ergibt sich, dass die Festigkeiten von Agglomeraten auf Grund der Kristallisation gelöster Stoffe mit zunehmendem Partikeldurchmesser abnehmen. Die Bedeutung der Krustenbildung auf

die Agglomeratfestigkeit steigt mit dem Anteil zugegebener Bindemittel. Bis zum Erreichen der maximalen Löslichkeit während der Trocknung spielt deren Anteil zunächst keine Rolle, die Brückenfestigkeiten steigen bis zum möglichen Maximum an. Wird dieser sogenannte Lösungsfüllungsgrad jedoch überschritten, kommt es zur Krustenbildung im interpartikulären Zwischenraum, verbunden mit einer Abnahme der Agglomeratfestigkeiten [184,187].

Die auf Grund *frei beweglicher Flüssigkeitsbrücken wirkenden Grenzflächen- und kapillaren Haftkräfte* werden in der Literatur durch verschiedene Modelle beschrieben. Grundsätzlich kann jedoch für alle Modelle in Abhängigkeit des vorliegenden Flüssigkeitssättigungsgrades eine Unterteilung im Wesentlichen in vier Stadien der wirkenden Haftkräfte erfolgen [183–185,188,190]. Unter Verwendung gut benetzender Granulierflüssigkeiten (Kontaktwinkel $\theta < \pi/2$) stellt sich bis zu einem Sättigungsgrad von ca. 20% der sogenannte Brückenbereich S_B ein. In diesem Bereich kommt es zu einer Oberflächenbenetzung der Primärpartikel und anschließend erster Brückenbildung bei geringen Agglomeratfestigkeiten (vgl. Abb. 2.31). Ursächlich für die geringen Festigkeiten sind im Grenzflächenbereich fest-flüssig-gasförmig wirkende Zugkräfte vereinzelt auftretender konkaver Flüssigkeitsbrücken, die auf Grund unzureichender Vernetzung der Brücken untereinander lediglich gering ausgebildet sind. Daran anschließend folgt der sogenannte Übergangsbereich. Hier wird durch eine kontinuierliche Erhöhung des Wassergehalts der interpartikuläre Zwischenraum der Agglomerate bei gleichzeitiger Zunahme der Kapillarkräfte und deutlichem Anstieg der Agglomeratfestigkeiten gefüllt. Ab einer Flüssigkeitssättigung S_K von ca. 80% stellt sich der Kapillarbereich ein. Ab diesem Wassergehalt erhält man Agglomerate guter Grünfestigkeit, wobei sich die Festigkeitszunahme weiter steigern lässt. Ab einem Sättigungsgrad von 100% ist der Feststoff komplett mit Wasser umhüllt, es bildet sich ein mit Feststoff gefüllter Tropfen aus. Auf Grund der konvexen Flüssigkeitsoberfläche und vergleichsweise geringem Überdruck der Oberflächenspannung der Granulierflüssigkeit fallen die vorliegenden Haftkräfte rapide ab [183,185,188,189].

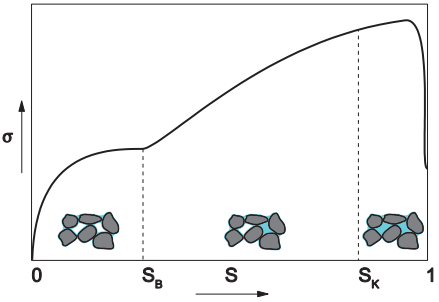


Abb. 2.31 Zugspannungs-Flüssigkeitssättigungsfunktion, nach [188,189]

Die vorgestellte Einteilung in verschiedene Phasen der Flüssigkeitssättigung konnte von Leuenberger [193] durch kontinuierliche Leistungsmessungen während der Agglomeration gezeigt werden (vgl. Abb. 2.32). Innerhalb des Brückenbereichs kommt es mit zunehmendem Feuchtigkeitsgehalt zunächst zum Anstieg der auftretenden Scherkräfte. Während des anschließenden Übergangsbereichs sind durch weitere Erhöhung des Flüssigkeitsgehalts keine Veränderungen der Momentenfunktion zu beobachten. Zum Ende dieser Mischphase stellt sich der Kapillarbereich mit vollständiger Flüssigkeitsfüllung der Agglomerate ein. Eine weitere Wasserzugabe führt zu einer kurzfristigen Verringerung der Schermomente, da die bisher gebildeten Agglomerate überfeuchten. Diese Überfeuchtung verursacht eine Verbrückung kleinerer Agglomerate untereinander, verbunden mit einem erneuten Anstieg der auftretenden Scherkräfte. Ab einem Sättigungsgehalt von 100% liegen die Primärpartikel dispergiert vor, bei gleichzeitig deutlichem Abfall des Schermoments.

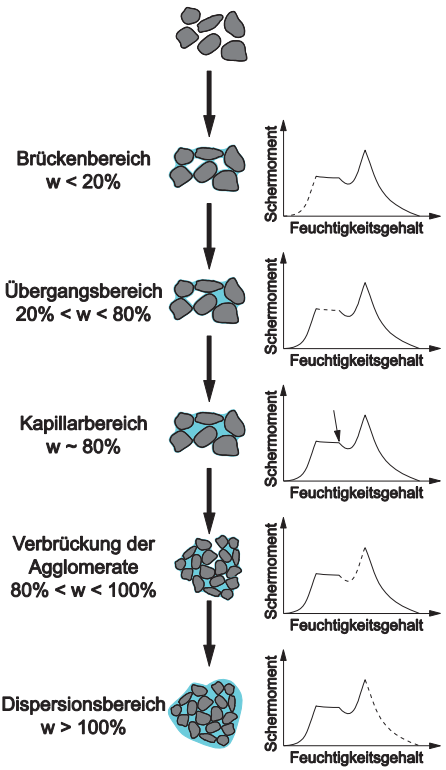


Abb. 2.32 Stufen des Agglomeratwachstums bei vorliegenden Flüssigkeitsbrücken, nach [189,191,-192]

Der Sättigungspunkt von Partikelgemischen stellt auch im Baubereich eine wesentliche Größe dar, bspw. beim Mischen von Mörtel und Beton. Allerdings ist hierbei der Bereich oberhalb der Flüssigkeitssättigung von Interesse. Marquardt [194] nutzte bspw. zur Entwicklung eines Mischungskonzeptes für selbstverdichtende Betone ein Mischsystem mit vergleichbarer Leistungsaufzeichnung zur Bestimmung des Flüssigkeitssättigungsgehalts.

Goldszal und Bousquet [191] bezeichnen das in Abb. 2.32 dargestellte Agglomerationsverhalten als „Stepwise Growth Behavior (SGB)“ und berichten darüber hinaus von Materialien mit sogenanntem „Continuous Growth Behavior (CGB)“, bei denen eine Unterteilung in die verschiedenen Bereiche der Agglomeration nicht beobachtet werden kann. Schlussfolgerung ihrer Untersuchungen ist, dass SGB-Materialien eine gleichzeitige Agglomeration und Granulation ermöglichen, wohingegen CGB-Materialien zunächst eine Agglomeration mit anschließender Granulation im

Verständnis der Partikelvergrößerung erfordern. Darüber hinaus verdeutlichen die Ergebnisse die Bedeutung einer entsprechenden Materialcharakterisierung im Vorfeld der Agglomeration, als auch die Möglichkeit zur Beurteilung des Granulationsergebnisses bei gleichzeitiger Leistungsmessung bereits während des Prozesses.

Im Gegensatz zu frei beweglichen Flüssigkeitsbrücken, die keine vollständige Ausnutzung der Kohäsionskräfte ermöglichen, ist durch die Verwendung *nicht frei beweglicher Brückenbindungen* deren vollständige Ausnutzung bis zum Zerreißen der Bindungen möglich. Neben einer Erhöhung der Agglomeratfestigkeiten unter Verwendung entsprechender Bindemittel erschwert deren hohe Viskosität jedoch die Homogenisierung der Materialien während der Agglomeration [183,184]. Ebenso können auch sehr dünne Flüssigkeitsschichten bis zu einer Dicke von 3 nm Kohäsionskräfte in voller Höhe übertragen. In diesem Fall spricht man von Partikelbindungen durch Adsorptionsschichten. Voraussetzung hierfür ist eine entsprechende Annäherung der Partikel, die in den meisten Fällen nur an Erhebungen der Partikeloberfläche oder durch das zusätzliche Aufbringen von Druckkräften gegeben ist [183,184].

Adhäsive Bindungen zwischen Primärpartikeln werden sowohl durch van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische und magnetische Kräfte hervorgerufen. Die Wirkung der van-der-Waals-Bindungen ist auf Reichweiten << 100 nm beschränkt und kann, wie bereits in Kapitel 2.2.2 vorgestellt, nach Gleichung 2.6 berechnet werden. Die Effekte adhäsiver Bindungen sind im Bereich der Agglomerationstechnik bekannt, meist jedoch unerwünscht, da sich deren Agglomerationsergebnis nicht steuern lässt [183,184,195].

Bei *formschlüssigen Bindungen* kommt es zum Verhaken, Verästeln oder Verfilzen faseriger oder plättchenförmiger Partikel, wie z. B. Torf, Asbest oder Holzwolle. Auf Grund der hohen Porengehalte sind zur Agglomeration solcher Stoffe große Mengen Granulierflüssigkeit, z. T. sogar oberhalb von 60%, erforderlich [184].

2.7.3 Verfahren der Aufbauagglomeration

Allgemein lassen sich die Verfahren der Partikelagglomeration in Aufbau- und Pressagglomeration unterteilen. Das bedeutendste Gebiet für industrielle Anwendungen stellt hierbei die Aufbauagglomeration dar, für die nochmals eine Unterteilung in die Verfahren der Roll-, Misch- und Wirbelschichtagglomeration erfolgt [184,186,192, 196,197]. Im Folgenden werden schwerpunktmäßig die Verfahren der Aufbauagglomeration, im Besonderen die Roll- und Mischagglomeration vorgestellt. Auf die Pressagglomeration wird am Ende dieses Unterkapitels kurz eingegangen.

Die Verfahren der Aufbauagglomeration unterscheiden sich im Wesentlichen nach Art und Höhe der auftretenden Haftkräfte. Gemeinsam sind allen Verfahren die Zusammenlagerung frei beweglicher Primärpartikel zu ersten Granulatkeimen und deren anschließendes Wachstum bei gleichzeitiger Partikelvergrößerung. Diese Anlagerungsprozesse können sowohl im Gutbett, aus Suspensionen oder Aerosolen heraus erfolgen. Entscheidend für die Stabilität der gebildeten Granulate ist die Höhe der während der Granulation auftretenden Kräfte, die zur Partikelanlagerung führen. Während des Granulationsprozesses treten sowohl vereinende als auch trennende Kräfte auf. Je höher die eingebrachten trennenden Kräfte sind, umso höher sind auch die erzielten Festigkeiten der erzeugten Granulate, da lediglich hohe bindende Kräfte zu einer dauerhaften Anlagerung der Primärpartikel führen [184,186].

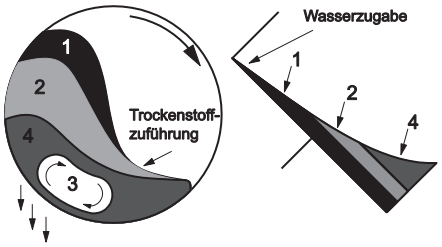


Abb. 2.33 Arbeitsprinzip des Granuliertellers, nach [184,200]

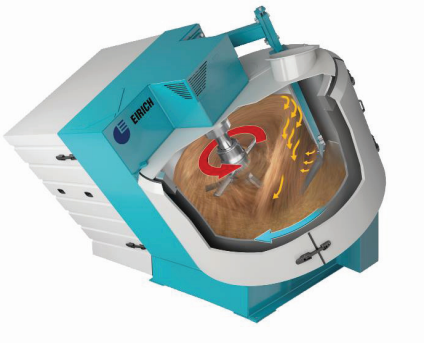


Abb. 2.34 Arbeitsprinzip des Gegenstrom-Pelletiermischers [201]

Sowohl die Roll- als auch die Mischagglomeration werden dem Verfahrensbereich der Gutbettagglomeration zugerechnet. Beide Verfahren lassen sich mit den zugehörigen Maschinen kontinuierlich als auch im Batchbetrieb betreiben. Die Maschinengrundtypen der *Rollagglomeration* sind Granuliertrommel, -teller oder -konus. Durch Drehbewegungen der Geräte um die Längsachse werden die Primärpartikel in Bewegung versetzt. Beim Zusammenstoß der Partikel auftretende Kräfte führen zu einer ersten Keimbildung mit anschließendem Agglomeratwachstum, welches durch die Zugabe von Bindemitteln oder Flüssigkeiten zusätzlich verstärkt wird (vgl. hier auch Kapitel 2.7.2). Unterschiede der drei Maschinentypen sind besonders im Klassiereffekt und der dadurch erhaltenen Kornverteilung der Agglomerate zu sehen. Auf Grund der geringen Neigung von Granuliertrommeln in Austragrichtung erhält man Kornbänder großer Verteilungsbreite. Die Trommelneigung dient hierbei lediglich dem Materialtransport. Eine Klassierung kann bspw. durch eine nachgeschaltete Siebung und erneute Agglomeration, konische Bauformen der Trommeln, Hintereinanderschalten mehrerer Trommeln oder die Verwendung sogenannter Dela-Trommeln erfolgen, deren Neigungswinkel sich durch bewegliche Auflager an der Austragsöffnung steuern lassen [184,186,198,199].

Eine Verbesserung des Klassiereffekts lässt sich durch die Verwendung von Granulierkonen oder -tellern erreichen. Das Arbeitsprinzip sowie die Bereiche des Materialein- und –austrags sind am Beispiel des Granuliertellers in Abb. 2.33 dargestellt. Der verbesserte Klassiereffekt wird durch die mögliche Neigung der Längsachse zur Vertikalen erreicht. Ein durch die Tellerneigung auftretender Dreh-Schub-Effekt führt zum Herauslösen größerer Agglomerate aus dem Haufwerk in Richtung der Austragsöffnung. Durch Variation des Neigungswinkels, der Umdrehungsgeschwindigkeit und der Aufgabemenge des Ausgangsmaterials kann die Verweilzeit des Grundmaterials im Granulierteller und dadurch die Granulatgröße gesteuert werden. Der Effekt ermöglicht darüber hinaus die Herstellung nahezu monomodaler Partikelverteilungen im Agglomeratgrößenbereich von 0,5 bis 30 mm [184,186,202–204].

Im Unterschied zur Rollagglomeration werden die erforderlichen Haftkräfte bei der *Mischagglomeration* durch mischende Bewegungen und den damit verbundenen Energieeintrag erzeugt. Die sich einstellenden Haftkräfte sind weniger von den Kohäsionseigenschaften des Ausgangsmaterials abhängig, sondern werden vielmehr von der eingebrachten Mischbewegung bestimmt. Da hierbei rollende Bewegungen, wie sie bei der Rollagglomeration vorliegen, fehlen, werden eher unregelmäßige geformte Agglomerate mit breiterer Kornverteilung gebildet. Übliche Agglomeratgrößen liegen im Bereich zwischen 50 µm und 8 mm. Zu den sogenannten Granuliermischern, die eine hintereinander geschaltete Bearbeitung der Verfahrensschritte Mischen und Agglomerieren ermöglichen, werden Gegenstrom-Pelletiermischer (R-Mischer, Prinzip Eirich), Pflugschar- und Rubergmischer gezählt [184,202–204]. Im Folgenden wird das Granulationsprinzip des in dieser Arbeit verwendeten R-Mischers beschrieben. Erläuterungen zu den beiden anderen genannten Mischersystemen können bspw. Heinze [184] entnommen werden.

Bei dem Gegenstrom-Pelletiermischer dreht sich der Mischbehälter um seine vertikale Achse. Das im Behälter befindliche Mischwerkzeug ist exzentrisch zur Behälterachse angeordnet und wird im Gegenstrom zur Behälterdrehrichtung betrieben. Die Werkzeuggeschwindigkeiten lassen sich in einem Geschwindigkeitsbereich von ca. 2 bis 35 m/s steuern, worüber eine Anpassung der Misch- oder Agglomerationsaufgabe an die Eigenschaften des Grundmaterials möglich sind. Der in Abb. 2.34 dargestellte R-Mischer unterscheidet sich vom Gegenstrom-Pelletiermischer dadurch, dass die vertikale Behälterachse gekippt ist und das Mischwerkzeug sowohl im Gegen- als auch im Gleichstrom betrieben werden kann [184,205]. Weiterhin besteht unter Verwendung von Gegenstrom-Granuliermischern bei gleichzeitiger thermischer Trocknung die Möglichkeit zur Agglomeration feuchter Massen wie z. B. Filterkuchen. Hierbei nähert man sich der erforderlichen Granulierfeuchte aus dem überfeuchteten Bereich an. Vorteil dieses Verfahrens ist, dass z. B. feucht vorliegende Massen vor der Granulation nicht erst aufwendig getrocknet werden müssen. Des Weiteren lassen sich zuvor erforderliche Mischaufgaben bei Verwendung mehrerer Ausgangsstoffe besser realisieren. Ein dritter Vorteil des Verfahrens liegt in der generell höheren Dichte und Festigkeit der hergestellten Granulate [206].

Den wesentlichen Haftmechanismus der *Pressagglomeration* stellen die van-der-Waals-Bindungen dar. Durch die Einwirkungen äußerer Druckkräfte auf die zu agglomerierenden Materialien kommt es zu einer Annäherung der Partikel sowie Vergrößerung der Kontaktbereiche. Günstig auf das Agglomerationsergebnis wirken sich plastisch formbare Massen aus, während spröde, elastische Materialien schlechte Verpresseigenschaften und geringere Agglomeratfestigkeiten zeigen [184,186,189, 207].

2.7.4 Agglomerateigenschaften und deren Steuerung

Die Eigenschaften herzustellender Granulate werden durch das jeweilige Anforderungsprofil bestimmt, welches im Vorfeld der Agglomeration festzulegen ist. Anpassungen der Agglomerateigenschaften lassen sich durch die Wahl der Ausgangsstoffe sowie Verfahrens- und Herstellparameter vornehmen. Die bedeutendsten Eigenschaften von Agglomeraten sind ihre Korngröße, -form und -verteilung, mechanische Eigenschaften wie Festigkeit, Härte und Abriebverhalten sowie deren Porosität. Sowohl das Handling der Agglomerate, als auch das spätere Lösungsverhalten, wird durch diese Eigenschaften wesentlich beeinflusst.

Mit den Verfahren der Aufbauagglomeration lassen sich nach Heinze [184] Agglomeratgrößen zwischen 0,1 und 30 mm herstellen. Durch Verfahren der Pressagglomeration kann dieser Bereich sogar auf 100 mm erweitert werden. Während die mittlere Korngröße und -form bei den Pressagglomeraten nur gering variiert, und durch die verwendeten Aggregate fest vorgegeben ist, ermöglichen Verfahren der Aufbauagglomeration eine Variation der Korngrößenverteilung.

Einflussgrößen der Tellergranulation auf die Korngröße sind Tellerneigung und Geschwindigkeit. Durch Variation der Verweilzeiten und Abrollgeschwindigkeiten kann die Größe der hergestellten Granulate entsprechend eingestellt werden. Weiterhin ist eine Steuerung der Granulatgröße durch den vorliegenden Wassergehalt möglich. So ist bei Erhöhung des Feuchtegehalts durch die bereits beschriebene Verbrückung kleinerer Agglomerate tendenziell mit größeren Granulaten zu rechnen. Durch die Abrollbewegungen, die bei der Telleragglomeration zur Partikelanlagerung führen, erhält man Agglomerate nahezu kugeliger Kornform [183,184,208].

Die Granulatgröße, -form und -verteilung kann bei der Mischgranulation in gewissem Maße durch eine Kombination der Werkzeuggeschwindigkeiten mit den Materialeigenschaften des zu granulierenden Ausgangsmaterials beeinflusst werden. In vielen Fällen bewirkt die Erhöhung der Werkzeuggeschwindigkeit eine Verkleinerung der Agglomeratgröße bei geringerer Verteilungsbreite der Partikel. Ursächlich ist die Erhöhung der in das Gutbett eingetragenen trennenden Kräfte. Allerdings müssen hierfür Ausgangsmaterialien mit sprödem Werkstoffverhalten verwendet werden, die unter mechanischer Belastung zum Granulatbruch neigen. Bei Verwendung zäher Materialien kommt es durch die Laststeigerung hingegen zu Agglomeratverformungen und weiterer Partikelanlagerung, sodass eine Agglomeratvergrößerung einsetzt [209–211]. Allerdings kann eine zu starke Erhöhung der Werkzeuggeschwindigkeiten durch zunehmenden Abrieb

und Granulatbruch auch in einer breiteren Verteilung resultieren, wie Daumann et al. [212] zeigten.

Mit einer Verlängerung der Granulationszeiten bei konstanter Werkzeuggeschwindigkeit wird das Anwachsen der Granulate erzielt. Die zunehmende Verdichtung über die Granulationszeit bewirkt, dass im Kern gebundene Flüssigkeit an die Granulatoberfläche tritt und die Bildung weiterer Brückenbindungen ermöglicht. Ebenso wird mit zunehmender Granulierzeit auch die Verteilungsbreite reduziert, wobei sich auf Grund des Abriebs eine bimodale Partikelverteilung einstellen kann [210,213].

Als weiterer Maschinenparameter mit Einfluss auf die Agglomeratgröße und -verteilung ist die verwendete Werkzeuggeometrie zu nennen. In Abhängigkeit der Werkzeugform stellen sich entweder Schneid- oder Scherbeanspruchungen ein. Daumann et al. [212,214,215] berichten, dass je nach Wahl des verwendeten Werkzeugs größere Granulate mit breiterer Verteilung bzw. umgekehrt resultieren.

Eine Verkleinerung der Agglomeratgrößen ist durch die Reduzierung des Füllgrads des Mischtopfes zu erreichen. Darüber hinaus muss bei deutlicher Abweichung vom optimalen Füllgrad mit schlechterer Reproduzierbarkeit und Klumpenbildung gerechnet werden. In Abhängigkeit des Füllgrads ergeben sich unterschiedliche optimale Werkzeuggeschwindigkeiten zur Granulation. Durch die Kombination geringerer Füllgrade mit hohen Werkzeuggeschwindigkeiten, bzw. hoher Füllgrade mit geringen Geschwindigkeiten, werden optimale Bewegungsabläufe innerhalb des Gutbetts mit guten Granulationsergebnissen erzielt [210,216].

Bzgl. der Materialparameter lässt sich die Granulatgröße und -verteilung durch den Feuchtigkeitsgehalt, dessen Verteilung und die Elastizität des Ausgangsmaterials steuern. Mit zunehmender Feuchtigkeit erhält man durch die Verbrückung kleiner Agglomerate oder Anlagerung von Trockenstoff größere Granulate. Durch Einsprühen der Flüssigkeit in das Gutbett ergibt sich eine bessere Verteilung bei kleinerer Agglomeratgröße und Verteilungsbreite [210,213,217]. Ein ähnlicher Effekt wird durch den bereits beschriebenen Verdichtungsprozess und Transport der im Kern gebundenen Flüssigkeit an die Agglomeratoberfläche erzielt. Gut formbare Agglomeratwerkstoffe ermöglichen größere Kontaktflächen beim Aufeinandertreffen der Partikel und zeichnen sich durch ein kontinuierliches Wachstum aus. Spröde Werkstoffe mit schlechten Verformungseigenschaften neigen hingegen zum Agglomeratbruch unter gleichzeitiger Verdichtung. Sind ausreichende Flüssigkeitsmengen an der Partikeloberfläche verfügbar, setzt ein vergleichsweise schnelles Agglomeratwachstum mit anschließend erneuter Verdichtungsphase ein [210,218].

Mit zunehmender Viskosität und Oberflächenspannung der verwendeten Binder erhält man größere Agglomerate. Reynolds et al. [210] berichten, dass die Granulatgröße direkt mit der Binderviskosität korreliert. Darüber hinaus ist in Abhängigkeit des Primärpartikeldurchmessers eine gewisse Mindestviskosität und Oberflächenspannung für den Wachstumsprozess erforderlich. Je größer die Primärpartikel sind, umso größer sollte auch die Viskosität und Oberflächenspannung für eine erfolgreiche Agglomeration sein [210,218,219].

Im Vergleich zur Partikelform und -verteilung lassen sich die mechanischen Eigenschaften der Granulate durch Variation der Verfahrensparameter nicht wesentlich beeinflussen. Entscheidend hierbei sind die in Kapitel 2.8.2 beschriebenen Bindemechanismen. Möglichkeiten zur Verbesserung der Agglomeratfestigkeiten ergeben sich, wie bereits beschrieben, in gewissem Maße durch einen nachgeschalteten Trocknungsprozess [187,215]. Für die Materialparameter lässt sich aus Berechnungen von Rumpf [183] für die Bindung über frei bewegliche Flüssigkeitsbrücken ableiten, dass die Agglomeratfestigkeiten

- direkt proportional zur Oberflächenspannung der Flüssigkeit,
- indirekt proportional zur Primärpartikelgröße und
- mit abnehmender Porosität steigend sind [184,220].

Nach Heinze [184] besitzt die Partikelporosität innerhalb der Agglomerateigenschaften eine zentrale Bedeutung, da sie andere Eigenschaften wie Festigkeit, Härte und Abrieb oder die spezifische Oberfläche und Löslichkeit der Agglomerate entscheidend beeinflusst. Die Porosität kann ebenso durch die Auswahl des Agglomerationsverfahrens, die Materialauswahl etc. in bestimmten Bereichen beeinflusst werden. Generell verursachen höhere trennende Kräfte geringere Porositäten der Agglomerate. Dies wiederum führt zu höheren Festigkeiten bei größerer Härte und geringerem Abrieb.

Als letzter Punkt soll hier noch auf die Löslichkeit der Agglomerate eingegangen werden. Mit den beschriebenen und in dieser Arbeit angewandten Verfahren der Aufbauagglomeration lassen sich Verkapselungssysteme herstellen, die dem in Kapitel 2.7.1 vorgestellten Matrixtyp zugeordnet werden können. Somit ist eine Wirkstofffreisetzung entweder durch Auflösung bzw. Erosion des Matrixwerkstoffs oder Diffusionsprozesse durch die Matrix möglich. Das Auflöseverhalten von Agglomeraten in Flüssigkeiten, die sogenannte Rekonstitution, kann auf Grundlage von theoretischen und praktischen Untersuchungen von Pfalzer et al. [221,222] in folgende Teilvorgänge untergliedert werden:

- Eindringen der Flüssigkeit/des Lösungsmittels auf Grund der Kapillarwirkung des Porensystems der Agglomeratschüttung und der Einzelagglomerate, auch als Benetzung bezeichnet,
- Absinken der Partikel in die Flüssigkeit,
- anschließender Zerfall der Agglomerate bzw. deren Dispergierung und
- abschließende Auflösung im Fall löslicher Stoffe.

Das Eindringverhalten von Flüssigkeiten in Agglomerathaufwerke und Einzelagglomerate wird durch deren Partikelgröße und spezifische Oberfläche bestimmt. Im Vergleich zur reinen Pulverschüttung des Ausgangsmaterials zeichnen sich agglomerierte Partikel durch eine größere Porosität aus, was wiederum die Flüssigkeitsaufnahme erhöht. Des Weiteren wird mit zunehmender Wasseraufnahme das Untersinken der Partikel begünstig, da deren Dichte im Vergleich zur umgebenden Flüssigkeit zunimmt [192].

Beobachtungen von Schubert [192] zeigten, dass kleinere im Vergleich zu größeren Agglomeraten schlechter untersinken. Verantwortlich hierfür ist eine zunächst unvollständige Benetzung der Partikeloberfläche, die wiederum auf die Oberflächenspannung der Flüssigkeit zurückzuführen ist. Erst wenn durch Wasseraufnahme und zunehmendes Partikelgewicht die Oberflächenspannung der Flüssigkeit überschritten wird, sinken die Agglomerate unter.

Der anschließende Zerfall der Agglomerate wird durch Auflösung der Brückenbindungen zwischen den Primärpartikeln hervorgerufen. Für eine schnelle Auflösung sollten diese Bindungen möglichst klein sein. Allerdings werden durch kleine Brückenbindungen die Agglomeratfestigkeiten mit der Folge eines erhöhten Abriebs reduziert. Dies wiederum führt zur Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Agglomeratschüttung, Verringerung der Porosität und Verschlechterung des Eindringverhaltens der Flüssigkeit [192].

2.8 Zusammenfassung

Die vorstehende Literaturübersicht fasst den derzeitigen Kenntnisstand zur Zementhydratation, Wirkung verflüssigender und verzögernder bauchemischer Zusatzmittel sowie zu den Möglichkeiten und Verfahren der Wirkstoffverkapselung zusammen. Bei Portlandzement handelt es sich aus chemisch-mineralogischer Sicht um einen Multikomponentenwerkstoff. Dessen Abbindeverhalten kann näherungsweise durch die Reaktionsmechanismen reiner Klinkerphasen beschrieben werden, die sich jedoch in Abhängigkeit der Zementzusammensetzung mehr oder weniger deutlich beeinflussen können. Im Hinblick auf die Wirkung bauchemischer Zusatzmittel sind besonders die beiden Klinkerphasen Alit und Aluminat in Kombination mit dem während der Zementmahlung zugegebenen Sulfatträger zu nennen, da sie maßgeblich die Verarbeitungseigenschaften und die frühe Festigkeitsentwicklung bestimmen. Darüber hinaus führt die verstärkte Verwendung CO_2-armer Zemente in den vergangenen Jahren zum vermehrten Einsatz von CEM II- und CEM III-Zementen [223], denen weitere Hauptbestandteile zugegeben werden, wodurch eine eindeutige Charakterisierung der ablaufenden Hydratationsmechanismen erschwert wird.

Zum Verständnis der verflüssigenden Wirkung bauchemischer Zusatzmittel sind grundlegende Kenntnisse interpartikulärer Wechselwirkungen und rheologischer Modellvorstellungen erforderlich, die mit den Kapiteln 2.2 und 2.3 beschrieben wurden. Heutzutage eingesetzte Fließmittel können im Wesentlichen in die Wirkstoffgruppen der Polykondensate sowie der Polycarboxylate eingeteilt werden. Obwohl der Großteil der in Betonen verwendeten Fließmittel heute bereits auf der PCE-Technologie basiert [1], besitzen polykondensatbasierte Wirkstoffe weiterhin ihre Berechtigung in der Baustoffindustrie. Trotz bzw. gerade wegen ihrer guten Einstellmöglichkeiten der Polymerchemie sind PCE-Fließmittel meist sehr speziell für die jeweilige Klinkerphasenzusammensetzung und den Anwendungsbereich zugeschnittene Wirkstoffe. Polykondensatbasierte Fließmittel hingegen zeichnen sich durch ihre

bessere Verträglichkeit bei Variationen in der Zementzusammensetzung aus, und finden auch heute noch vielfach Verwendung in bauchemischen Produkten.

Wichtigster Einflussfaktor auf die Wirkungsweise beider Fließmitteltypen ist deren Adsorption. Erst bei ausreichender Adsorption an verfügbaren Oberflächen führen die eingesetzten Polymere durch elektrostatische und/oder sterische Stabilisierungsmechanismen zu einer Verbesserung der Fließeigenschaften. Die Adsorption ist abhängig von einer Vielzahl verschiedener Faktoren, wie bspw. der Klinkerphasenzusammensetzung des verwendeten Zements, und der damit vorliegenden Ionenzusammensetzung der Porenlösung in der Frühphase der Hydratation (hier besonders der Sulfatgehalt). Weitere Faktoren sind die charakteristischen Eigenschaften der Fließmittelmoleküle wie Ladungsdichte, Haupt- und im Fall von PCE-Fließmitteln Seitenkettenlänge und -dichte sowie deren Kombination. Als weiterer Punkt ist die Möglichkeit einer verzögerten bzw. zeitlich kontrollierten Zugabe zu nennen. Auf Grund der gerade zu Beginn der Hydratation schnell ablaufenden Reaktionsmechanismen werden hohe Wirkstoffanteile bei deren Direktzugabe mit dem Anmachwasser in ersten Mineralphasen gebunden bzw. überwachsen, ohne ihre Wirkung entfalten zu können. Hieraus ergeben sich durch Mechanismen der retardierten Wirkstofffreisetzung gute Möglichkeiten zur Verbesserung der Wirkstoffperformance. Zwar werden entsprechende Freisetzungsmethoden bereits seit vielen Jahren in den Bereichen Ernährung, Kosmetik oder Düngemittel angewandt, im Bereich des Baustoffsektors haben sie bis heute jedoch keinen Einzug gehalten und versprechen somit zukünftig auch hier interessante Anwendungsfelder.

Verzögernde Wirkstoffe besitzen, wenn auch nicht so stark eingesetzt wie Verflüssiger und Fließmittel, eine wichtige Bedeutung im Bereich der bauchemischen Zusatzmittel, besonders im Bereich spezieller bauchemischer Produkte wie z. B. Fliesenkleber oder Selbstverlaufs- und Spachtelmassen. Im Vergleich zu verflüssigenden Zusatzmitteln ist deren Wirkung bis heute weit weniger aufgeklärt, teilweise vor dem Hintergrund, dass diese Additive in erheblichem Maße in die ablaufenden Reaktionsprozesse der Zementhydratation eingreifen. Generell lassen sich Verzögerer in organisch bzw. anorganisch basierte Wirkstoffe unterteilen, deren Wirkmechanismen in Kapitel 2.5 vorgestellt wurden. Bereits Untersuchungen von Dodson und Farkas [168] zeigten eine deutliche Abhängigkeit der Wirkstoffperformance vom gewählten Dosierzeitpunkt. Dieses Verhalten und ihre häufige Verwendung in bauchemischen Spezialprodukten macht Verzögerer ebenfalls sehr interessant für mögliche Verkapselungen mit anschließend kontrollierter Freisetzung.

Als Hilfsstoffe für die kontrollierte Wirkstofffreisetzung verkapselter bauchemischer Zusatzmittel wurden darüber hinaus Hydrophobiererwirkstoffe eingesetzt. Die wesentlichen Wirkstoffgruppen im Bauwesen eingesetzter Hydrophobierer sind Metallseifen und verschiedene siliciumorganische Verbindungen, deren hydrophobierender Mechanismus auf einer Erhöhung des Benetzungswinkels > 90° basiert. Im Vergleich zu den Metallseifen zeichnen sich siliciumorganische Verbindungen durch ihre – aufbauend auf

vier Grundmolekülen – hohe Variabilität und mögliche Funktionalisierung der verwendeten Makromoleküle aus.

Verkapselungen mit kontrollierter Wirkstofffreisetzung lassen sich allgemein in mono- bzw. polynukleare Kapseln und sogenannte Matrixformen unterteilen. In Abhängigkeit der Kapselart ergeben sich verschiedene vorgestellte Freisetzungsmechanismen (vgl. Kapitel 2.7.1). Besonders interessant für zukünftige Anwendungen im Bausektor erscheinen aktuell Verkapselungsverfahren der Aufbauagglomeration, wie z. B. die Roll- und Mischagglomeration. Neben der reinen Wirkstoffverkapselung lassen sich mit diesen Methoden auf Basis bauchemischer Zusatzstoffe Produkte herstellen, die im Vergleich zu den Ausgangsstoffen durch eine erhebliche Verbesserung der Materialeigenschaften wie z. B. Staub- und Agglomerationsneigung, Erhöhung der Schüttdichte und eine Verbesserung des Handlings charakterisiert sind.

Die Eigenschaften solcher Agglomerate respektive Verkapselungen werden entscheidend durch die während der Agglomeration eingestellten Bindemechanismen der verwendeten Primärpartikel bestimmt. Eine Unterteilung der verschiedenen Bindemechanismen wurde in Kapitel 2.7.2 gegeben. In der Verfahrenstechnik sind unterschiedliche Verfahren verfügbar, um erforderliche Partikelbindungen und dadurch eine Verkapselung zu erzielen. Kapitel 2.7.3 stellt schwerpunktmäßig die Roll- und Mischagglomeration vor, mit deren Hilfe in den späteren Versuchen geeignete Agglomeratverkapselungen mit kontrollierter Wirkstofffreisetzung entwickelt wurden, während mit Kapitel 2.7.4 ein Überblick über die möglichen Einstellparameter bei der Verkapselung und damit erzielter Effekte gegeben wird.

3 Untersuchungsprogramm und angewandte Methoden

Das folgende Kapitel stellt das durchgeführte Untersuchungsprogramm, welches in Abb. 3.1 dargestellt ist, vor. Anschließend beschreibt Kapitel 3.2 die Herstellung der verschiedenen Mischungsrezepturen und Prüflösungen. In den folgenden Kapiteln wird ein Überblick über die angewandten physikalisch-technischen und chemischen Untersuchungsmethoden gegeben. Das abschließende Kapitel 3.5 geht auf grundlegende Aspekte der für die Granulation angewandten statistischen Versuchsplanung ein. Erläuterungen zu den Möglichkeiten der statistischen Versuchsauswertung können bspw. Kuckartz [224] sowie dem Anhang A 4 entnommen werden.

3.1 Untersuchungsprogramm

Ausgangspunkt der Untersuchungen an zementgebundenen Systemen waren nach ersten Voruntersuchungen vier verschiedene Fließmittel sowie zwei Verzögererwirkstoffe. Deren Wirkungen einer zeitlich als auch mengenmäßig kontrollierten Dosierung wurde für die Fließmittel an einem bzw. für die Verzögerer an drei verschiedenen Zementen untersucht. Von Interesse waren Auswirkungen auf die frühe Zementhydratation und Strukturentwicklungen, Veränderungen der Wirkstoffadsorption und Einflüsse auf die rheologischen Eigenschaften. Ziel dieser Versuchsreihen war es, Auswirkungen der zeitlich kontrollierten Dosierung der Zusatzmittel im Vergleich zu einer Direktzugabe zu bestimmen, und anschließend geeignete Zusatzmittel für die Verwendung in Agglomeratkapseln auszuwählen.

Aufbauend auf diesem Arbeitspaket wurden mit der Roll- und Mischagglomeration zwei unterschiedliche Verfahren zur Matrixverkapselung verschiedener Ausgangsmaterialien auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass grundsätzlich beide Verfahren zur Verkapselung der Materialien geeignet sind, die Mischagglomeration jedoch generell bessere Ergebnisse lieferte und weiterverfolgt wurde. Anschließend wurde mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung (Design of Experiments, DoE) der Einfluss verschiedener Verfahrens- und Materialparameter auf das Kapselungsergebnis und die Wirkstofffreisetzung analysiert, in folgenden Versuchen weiter optimiert und abschließend deren verbesserte Wirkung im Mörtelsystem untersucht.

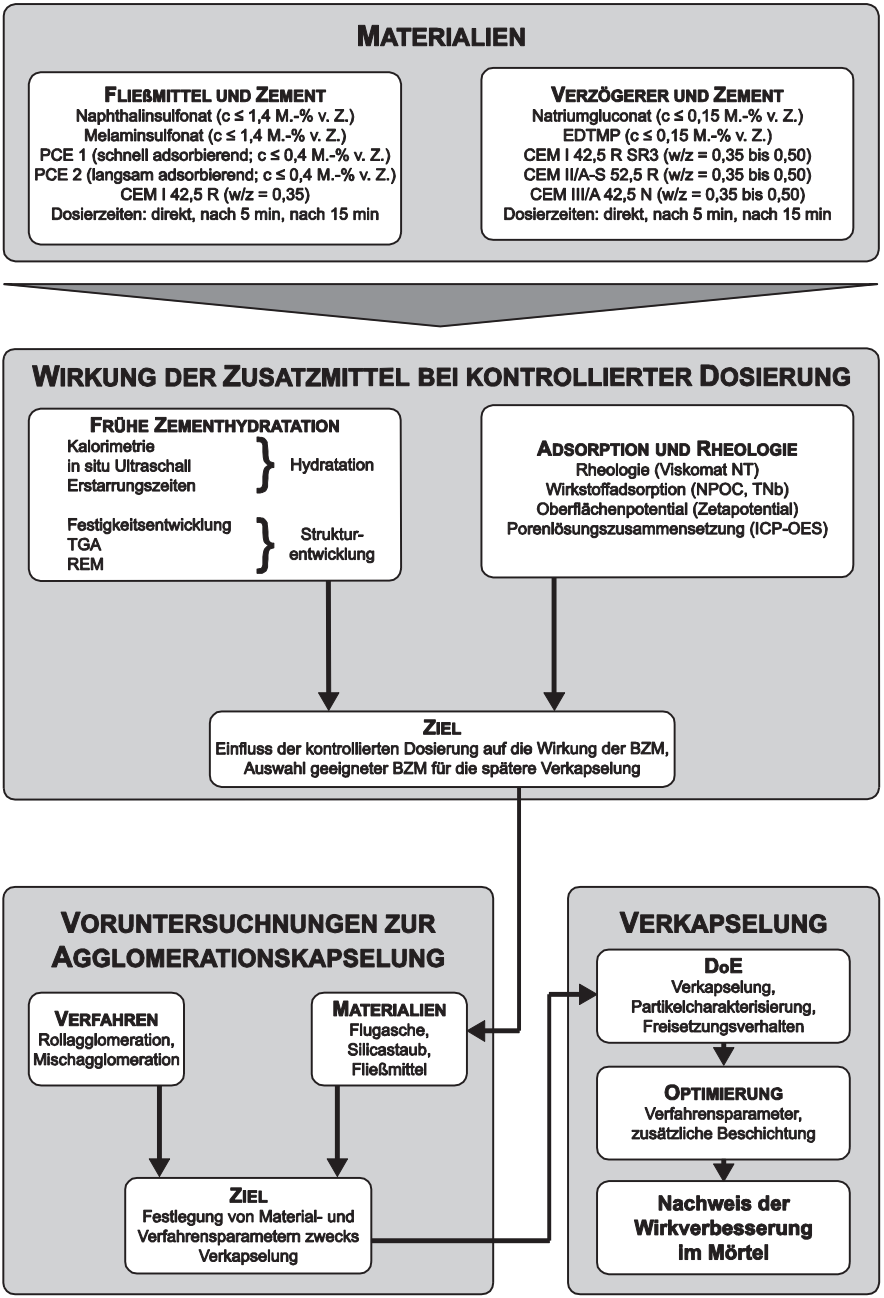


Abb. 3.1 Schematische Darstellung des durchgeführten Versuchsprogramms

3.2 Probenherstellung

3.2.1 Herstellung der Zementleime und -mörtel

Sämtliche Untersuchungen an Zementleimen und -mörteln zur Charakterisierung der Wirkungsweise der Zusatzmittel wurden sowohl mit direkter und verzögerter Dosierung der in Kapitel 4 beschriebenen Betonzusatzmittel durchgeführt. Bei Verwendung der Fließmittel wurde ein w/z-Wert von 0,35 gewählt. Für die Untersuchungen bei Zugabe der Verzögerer lag der w/z-Wert zwischen 0,35 und 0,50. Die Herstellung der Mischungen erfolgte mit einem Mörtelmischer in Anlehnung an DIN EN 196-1 [225], wobei die Mischzeiten und -geschwindigkeiten entsprechend Tab. 3.1 zur Leim- bzw. Mörtelherstellung angepasst wurden. Die Herstellung der Materialproben wurde, falls möglich, bei allen Betonzusatzmitteln identisch durchgeführt. Evtl. Abweichungen, bedingt durch das angewandte Analyseverfahren oder Materialverhalten, werden in der jeweiligen Versuchsbeschreibung erläutert.

Tab. 3.1 Mischregime zur Zementleim-/-mörtelherstellung

Mischzeit	Werkzeug-geschwindigkeit	Bemerkungen
30 s	140 U/min	Trockenes Vormischen von Zement und Zusatzmittel (nur bei Direkt-dosierung der Wirkstoffe)
Zementleim 90 s		Mischen von Zement und Wasser
Zementmörtel 30 s 30 s 30 s		Mischen von Zement und Wasser automatischer Sandzulauf weitermischen
60 s, bei Direktdosierung 210 s, Dosierung nach 5 min 810 s, Dosierung nach 15 min	0 U/min	Mischpause säubern der Topfwandung ggf. erforderliche Wirkstoffzugabe
90 s	140 U/min	Nachmischen der Probe

Für die Untersuchung der Fließmittelwirkung wurden mit Ausnahme der rheologischen Untersuchungen am Viskomat NT (s. Kapitel 3.3.11) drei verschiedene Konzentrationsstufen der Wirkstoffe untersucht. Diese wurden entsprechend Tab. 3.1 vor der Wasserzugabe zum Zement für eine ausreichende Homogenisierung vorgemischt bzw. verzögert nach fünf bzw. 15 Minuten zugegeben und nachgemischt. Von den untersuchten polykondensatbasierten Fließmitteln (s. Kapitel 4.3) wurden Wirkstoffdosierungen zwischen 0,25 und 1,40 M.-% v. Z. zugegeben. Für die polycarboxylatbasierten Fließmittel wurden auf Grund deren stärkeren verflüssigenden Wirkung Dosierungen zwischen 0,10 und 0,40 M.-% v. Z. gewählt.

Die Dosierungen der beiden untersuchten Verzögererwirkstoffe variierten zwischen 0,05 und 0,15 M.-% v. Z. Das als Pulver vorliegende Natriumgluconat (Na-Glu) wurde analog der Mischanweisung der Fließmittel zugegeben. Der flüssig vorliegende phosphatbasierte Verzögerer (EDTMP, s. Kapitel 4.3) wurde bei direkter Dosierung im Anmachwasser gelöst. Bei verzögerter Zugabe wurden die Proben zunächst mit 90 M.-% des Anmachwassers angemischt und der Wirkstoff für die spätere Dosierung in den übrigen 10 M.-% gelöst. Der Wasseranteil im Verzögerer wurde entsprechend auf den w/z-Wert angerechnet. Die Abkürzung der Probenbezeichnungen ist exemplarisch in Abb. 3.2 dargestellt. Eine tabellarische Zusammenstellung der untersuchten Probenzusammensetzungen ist im Anhang A 1 angegeben.

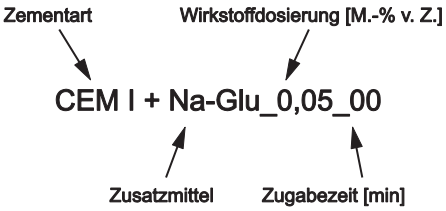


Abb. 3.2 Exemplarische Probenbezeichnung

Die Wirkungsweise der hergestellten Agglomeratkapseln wurde an Modellmörteln untersucht. Hierzu wurden als Bindemittel ein CEM I 42,5 R (s. Kapitel 4.1) bei einem w/z-Wert von 0,35 und als Gesteinskörnung der in Kapitel 4.2 charakterisierte Sand 0/2 mm eingesetzt. Das volumetrische Bindemittelleim/Gesteinskörnungsverhältnis betrug 60/40 Vol.-%. Die Modellmörtel wurden im Eimermischer (Beckel Baustofftechnik) gemäß Tab. 3.2 hergestellt. Als bauchemisches Zusatzmittel wurde ein melaminbasiertes Polykondensatfließmittel in einer Konzentration von 0,2 M.-% eingesetzt, welches den Mörtelrezepturen sowohl direkt, verzögert nach 60 Sekunden bzw. direkt in Agglomeratform zugegeben wurde.

Tab. 3.2 Mörtelherstellung zur Untersuchung der Wirkungsweise der Agglomeratkapseln

Mischzeit	Bemerkungen
60 s	Trockenes Vormischen von Zement, Gesteinskörnung sowie der Zusatzmittel oder Agglomeratkapseln (bei Direktdosierung der Wirkstoffe)
	Wasserzugabe
60 s	Mischen • anschließend Abdecken der Probe mit feuchtem Tuch um Verdunstungseffekte während der Untersuchungen zu vermeiden • kurzes Aufmischen der Probe mit einer Kelle vor jedem Untersuchungszeitpunkt

3.2.2 Herstellung von Kleinstprüfmengen

Die Untersuchung der Wärmeflusskalorimetrie und der Oberflächenentwicklung während der frühen Zementhydratation erfolgte an gesondert hergestellten Kleinstprüfmengen. Für die Probenherstellung wurden jeweils 10 g Zement mit w/z-Wert-abhängiger Menge an vollentsalztem Zugabewasser im Vibrationsmischer (Reax top, Heidolph) für 60 Sekunden gut durchmischt. Die Wasserzugabe erfolgte volumetrisch, sodass je nach erforderlichem w/z-Wert der Proben zwischen 3,5 und 5,0 ml Wasser zugegeben wurden. Bei direkter Dosierung trockener Wirkstoffe wurden diese für 30 Sekunden vor der Wasserzugabe untergemischt um eine ausreichende Homogenisierung zu gewährleisten. Im Fall der verzögerten Wirkstoffdosierungen erfolgte nach der Zugabe ein Nachmischen der Proben für ebenfalls 30 s.

3.2.3 Gewinnung von Porenlösung

Zur Analyse der Porenlösungen wurden Zement- bzw. Baustoffleime mit einem Küchenmixer mit Rührwerkzeug (Tefal Prep`Line 450W) für 90 Sekunden auf Stufe 1 angemischt. Bei direkter Dosierung wurden die trockenen Wirkstoffe für 30 Sekunden untergemischt, bei verzögerter Dosierung entsprechend nach der Zugabe. Die Gewinnung der Porenlösung erfolgte fünf Minuten nach Wirkstoffzugabe (bzw. fünf Minuten nach Wasserzugabe für die Referenzprobe) durch Zentrifugieren der Leime in einer Laborzentrifuge (Sigma 4-16K) bei 4000 U/min (Zentrifugalbeschleunigung von 3256 m/s²) für fünf Minuten. Anschließend wurde die überstehende Lösung abpipettiert, falls erforderlich bei sehr hohen Fließmittelgehalten in Reagenzgläser umgefüllt und nochmals zentrifugiert. Die so gewonnene Lösung wurde über einem 0,45 µm Cellulosenitratfilter schwebstofffrei gefiltert.

3.2.4 Abstoppen der Zementhydratation

Wie in Kapitel 2.1 vorgestellt, führen die Hydratationsvorgänge der aluminatischen Phasen zu sehr schnellem Wachstum erster Reaktionsprodukte, verbunden mit einer entsprechenden Vergrößerung der spezifischen Oberflächen. Da die Wirkung bauchemischer Zusatzmittel wesentlich vom Hydratationsfortschritt und der Adsorption an verfügbaren Oberflächen abhängt, wurde die Entwicklung der spezifischen Oberflächen reiner Zementleime über einen Zeitraum von 30 Minuten nach Wasserzugabe untersucht (vgl. Kapitel 3.3.1). Hierzu war es erforderlich, die Zementhydratation zu festgelegten Zeitpunkten abzustoppen. Dies erfolgte, indem frisches Probenmaterial wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben angemischt, zum jeweiligen Zeitpunkt mit 100 ml Isopropanol überspült, nochmals für 90 Sekunden durchmischt und für sieben Tage gelagert wurde. Anschließend wurde überstehendes Isopropanol abdekantiert, die Proben für weitere sieben Tage unter Vakuum bei 20°C getrocknet und bis zur Untersuchung unter Inertatmosphäre gelagert.

3.3 Physikalisch-technische Untersuchungsmethoden

3.3.1 Reindichte, spezifische Oberfläche und Oberflächenentwicklung während der frühen Zementhydratation

Reindichtemessungen erfolgten an Pulverproben < 63 µm mit einem Helium-Vergleichspyknometer (Accupyk 1330, Micromeretics). Flüssig vorliegende Wirkstoffe wurden mit einem Flüssigpyknometer (100 ml Messvolumen) analysiert. Die spezifischen Oberflächen wurden sowohl mit dem Durchströmungsverfahren nach Blaine nach DIN EN 196-6 [226] als auch mit Hilfe des Stickstoffadsorptionsverfahrens nach **B**runauer, **E**mmett und **T**eller (BET-Verfahren; Carlo Erba Instruments, Sorptomatic 1900) charakterisiert. Des Weiteren wurde die Oberflächenentwicklung während der frühen Zementhydratation ebenfalls durch BET-Analysen verfolgt. Die Untersuchungszeitpunkte der Proben variierten zwischen einer und 30 Minuten nach Hydratationsbeginn.

3.3.2 Nachweis des Wirkstoffgehalts hergestellter Granulate durch die Bestimmung des Glühverlusts

Der Nachweis der Wirkstoffgehalte der hergestellten Granulate erfolgte durch die Bestimmung des Glühverlusts in Anlehnung an DIN EN 196-2 [227]. Hierzu wurden je Probe 1 bis 5 g Granulat in zuvor geglühte Korundtiegel eingewogen und anschließend bei 1000°C für mindestens zwei Stunden geglüht. Die Bestimmung des Wirkstoffgehalts der Granulate erfolgte unter Berücksichtigung der Glühverluste der reinen Ausgangsstoffe.

3.3.3 Wasseranspruchsbestimmung

Übliche Verfahren zur Ermittlung des Wasseranspruchs feiner Kornhaufwerke im Bauwesen sind die Bestimmung der Normsteife nach DIN EN 196-3 [228], die Bestimmung des Wasseranspruchs nach dem β_p-Verfahren für Selbstverdichtende Betone [229] und die Bestimmung des Wasseranspruchs nach Puntke [230]. Des Weiteren beurteilte Marquardt [194] den Wasseranspruch feiner Kornhaufwerke durch die Leistungsaufnahme eines Mörtelmischers bei kontinuierlicher Wasserzugabe während des Mischprozesses. Der so ermittelte Wassersättigungsgehalt ist durch das bereits in Abb. 2.32 dargestellte maximal auftretende Schermoment gekennzeichnet. Hunger [86] zeigte durch vergleichende Untersuchungen, dass eine Linearkorrelation zwischen der ermittelten Wassersättigung nach Puntke [230] und Marquardt [194] besteht. Auf Grund der bereits beschriebenen Bedeutung des Sättigungswassergehalts für das Granulationsergebnis, der einfachen, schnellen und gut reproduzierbaren Ergebnisse, sowie dem direkten Zusammenhang mit dem in Misch- und Granulationsversuchen ermittelten Sättigungsgehalt, wurde der Flüssigkeitsanspruch zu granulierender Flugasche-Zusatzmittel-Mischungen im Vorfeld der Granulation durch das Puntke-Verfahren [230] bestimmt.

3.3.4 Lasergranulometrie

Die Bestimmung der Korngrößenverteilungen der verwendeten Zemente, Zusatzstoffe und -mittel erfolgte mittels Lasergranulometrie. Das Verfahren beruht auf den Teilcheneigenschaften Lichtstrahlung in Abhängigkeit der Partikelgröße und -form unterschiedlich zu beugen bzw. zu streuen und dadurch charakteristische Beugungsbilder zu erzeugen.

Für die Charakterisierung der Zemente und Zusatzstoffe wurden jeweils 0,6 ± 0,005 g der zu untersuchenden Stoffe mittels Ultraschall für fünf Minuten in 90 ml einer 5,64 molaren wässrigen $Na_4P_2O_7$-Lösung dispergiert. Anschließend erfolgte die Messung an 5 ± 0,5 ml dieser Lösungen mit einem Lasergranulometer (Mastersizer, Malvern) als Dreifachbestimmung, wobei die Lösungen vor der eigentlichen Messung nochmals für 30 Sekunden durch Ultraschall aufdispergiert wurden. Aus den Messdaten wurden zur Charakterisierung der Partikelverteilung der Medianwert d_{50} und der Modalwert bestimmt. Zur Berechnung der Verteilungscharakteristika d´ und n nach **R**osin, **R**ammler, **S**perlin und **B**ennet (RRSB-Verteilung) [231] wurden die Verteilungssummen im Bereich von 10 bis 90 Vol.-% herangezogen. Des Weiteren wurde der d_{84}-Wert bestimmt, um die erforderlichen Standardabweichungen zur Messung des Zetapotentials berechnen zu können (vgl. hierzu Kapitel 3.3.12). Die Partikelanalyse des zu verkapselnden pulverförmigen Fließmittelwirkstoffs erfolgte auf Grund dessen Wasserlöslichkeit an der trockenen Probe.

3.3.5 Fotooptische Partikelcharakterisierung

Die Analyse der Partikelverteilungen der verwendeten feinen Gesteinskörnungen sowie der hergestellten Granulate erfolgte durch fotooptische Partikelcharakterisierung. Das in Abb. 3.3 dargestellte Gerät Camsizer® (Retsch Technology GmbH) verfügt über zwei parallel arbeitende Digitalkameras, die Analysen im Korngrößenbereich von 30 µm bis 30 mm ermöglichen. Als Bewertungskriterium der Granulateigenschaften wurden die d_{10}, d_{50} und d_{90}-Werte der Summenfunktion, die Sphärizität der Partikel (SPHT) nach Gleichung 3.1, die Verteilungsbreite (SPAN) nach Gleichung 3.2 und die volumenbezogene spezifische Oberfläche S_v nach Gleichung 3.3 herangezogen. Weiterhin wurde unter ökonomischen Gesichtspunkten die gewünschte Produktionskapazität des Verfahrens bei Variation verschiedener Parameter bewertet. Diese wurde nach Gleichung 3.4 als prozentuales Verhältnis der Massenanteile der Partikelgrößen zwischen 0,25 und 4,0 mm zur gesamt verwendeten Masse des jeweiligen Granulationsansatzes definiert.

$$SPHT = \frac{4\pi \cdot A}{P^2}\ [-] \qquad \text{Gleichung 3.1}$$

mit:

A = gemessene Fläche der Partikelprojektion [mm²]

P = gemessener Umfang der Partikelprojektion [mm]

$$SPAN = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}\ [-] \qquad \text{Gleichung 3.2}$$

$$S_V = \frac{\text{Oberfläche aller Partikel}}{\text{Volumen aller Partikel}}\ [mm^{-1}] \qquad \text{Gleichung 3.3}$$

$$\text{Produktion} = \frac{m_{4,0\ mm} - m_{0,25\ mm}}{\text{Gesamtmasse}} \cdot 100\ [\%] \qquad \text{Gleichung 3.4}$$

mit

$m_{4,0}$ = Produktionsmenge bis Größtkorn 4,0 mm [g]

$m_{0,25}$ = Produktionsmenge bis Größtkorn 0,25 mm [g]

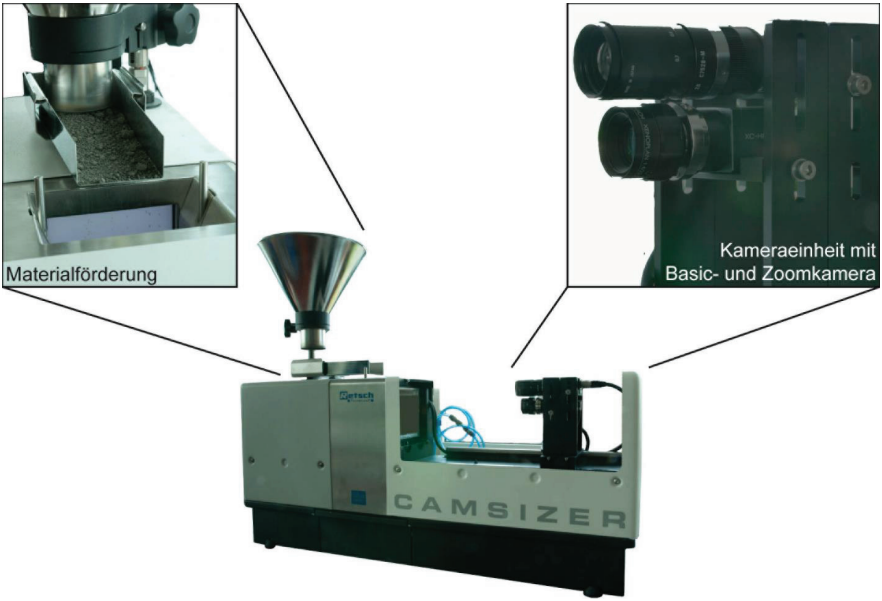


Abb. 3.3 Messsystem des Partikelanalysators Camsizer®

3.3.6 Rasterelektronenmikroskopie

Zementsteinproben unterschiedlichen Probenalters und Flugaschegranulate wurden mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie (REM) auf ihre Gefügeausbildung hin untersucht. Hierzu wurden Zementsteinproben mittels Vakuumtrocknung abgestoppt und gebrochen. Zur Gewährleistung der ausreichenden Leitfähigkeit wurden die Proben zuvor mit Kohlenstoff bedampft. Die Messungen erfolgten an der TU Berlin mit einem Rasterelektronenmikroskop S4000 der Firma Hitachi. Die Granulatproben und Ausgangsstoffe wurden mit Platin bedampft und auf Grund der Geräteverfügbarkeiten mit einem Rasterelektronenmikroskop Zeiss Supra 25 am Fraunhofer Institut für Silicatforschung in Würzburg untersucht.

3.3.7 Druckfestigkeitsentwicklung

Festigkeitsuntersuchungen der Zementsteine wurden in Anlehnung an DIN EN 196-1 [225] an je drei Kleinstwürfeln (Kantenlänge = 20 mm) mit einer Prüfmaschine Toni NORM (ToniTechnik) über Zeiträume bis 90 Tagen durchgeführt. Die Prüfkörper wurden nach der Herstellung für 24 ± 1 h in der Schalung belassen und anschließend bis zur Prüfung über Wasser in luftdicht abgeschlossenen Boxen bei 20°C gelagert.

3.3.8 Ultraschalluntersuchungen

Zur Untersuchung der frühen Zementhydratation mittels Transmissionsultraschall wurde ein 8-Kanal-Messsystem (IP8, Ultratest) eingesetzt. Das Gerät ermöglicht die unabhängige Untersuchung der frühen Zementhydratation mit bis zu acht Messzellen, die über einen Datenlogger mit der zugehörigen Datenaufzeichnungs- und Auswertesoftware verbunden werden. Die Messzellen bestehen aus zylindrischen Silikonformen mit vier zusätzlichen Schwindungsdämpfern, um Einflüsse von Eigenfrequenzen der Prüfformen auf das Messergebnis zu vermeiden (s. Abb. 3.4). Zur Ultraschallanregung und –aufzeichnung wird ein Sender-Empfänger-Prüfkopfpaar eingesetzt. Die Emission der Ultraschallwelle von 25 kHz durch den Sender erfolgt durch die piezoelektrische Anregung des Keramikkerns bei einer Spannung von 600 V. Zusätzlich besteht die Möglichkeit zur Aufzeichnung der Wärmeentwicklung während der Messungen über einen Temperatursensor. Die zylindrischen Prüfkörper haben einen Durchmesser sowie eine Höhe von 50 mm, sodass mit diesem Setup die Untersuchung von Zementleimen und Mörteln möglich ist. Die Messungen des Hydratationsverlaufs durch das Ultraschallverfahren erfolgten über 72 Stunden alle 60 Sekunden bei einem Prüfkopfabstand von 40 mm.

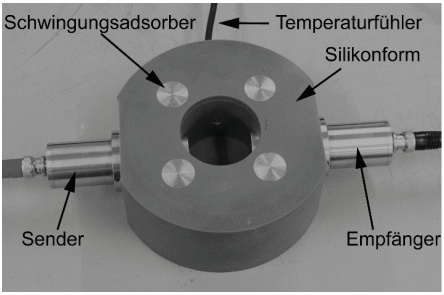


Abb. 3.4 Messzelle zur Untersuchung der frühen Zementhydratation durch Transmissionsultraschall

Voruntersuchungen bei Zugabe hoher Fließmitteldosierungen ergaben, dass der Hydratationsverlauf an reinen Zementleimen in der frühen Phase nicht eindeutig bestimmt werden konnte. Die sehr niedrigen Fließgrenzen der Proben und das damit einhergehende Sedimentationsverhalten führten teilweise zu einer Abkopplung der Proben von den eingesetzten Schallprüfköpfen. Aus diesem Grund mussten die Mischungszusammensetzungen der Zementleime unter Zugabe der Fließmittel angepasst und eine ausreichend abgemagerte Mörtelrezeptur entwickelt werden. Als günstig erwies sich eine Zusammensetzung von 60 Vol.-% Zementleim und 40 Vol.-% Quarzsand G32 der Grube Gambach (vgl. Kapitel 4.2). Die Auswirkungen der Verzögerer auf das Ergebnis der Transmissionsultraschalluntersuchungen konnten auf Grund der geringeren verflüssigenden Wirkung an reinen Zementleimproben untersucht werden.

Zur Auswertung der Ultraschallmessungen wurden als Datenbasis die aus den gemessenen Schalllaufzeiten berechneten Schallgeschwindigkeiten herangezogen. Da diese Datenwerte für die weitere Bearbeitung z. T. starken Streuungen unterlagen, wurden die Messwerte zunächst über den gesamten Bereich durch eine Interpolationsfunktion (kubische Spline) über 1000 Datenpunkte approximiert und anschließend über 10 Punkte durch Anwendung eines Savatzky-Golay-Filters geglättet. Aus den so

berechneten Werten wurden durch Bildung der ersten Ableitung nach der Zeit die zugehörigen Schallbeschleunigungen berechnet, die ebenfalls durch Anwendung des Savatzky-Golay-Filters über 25 Punkte geglättet wurden.

3.3.9 Wärmeflusskalorimetrie

Der Hydratationsverlauf der Zementleime wurde über Zeiträume von 72 bis 480 Stunden mit einem isothermen Wärmeflusskalorimeter (MC-CAL 100P, C3 Prozess- und Analysentechnik) bestimmt, wobei die Proben bis zum Einmischen der verschiedenen Zusatzmittel außerhalb des Gerätes gelagert wurden. Voruntersuchungen an reinen Zementleimen bei variierenden w/z-Werten zeigten, dass sich durch das verzögerte Einsetzten der Proben in das Kalorimeter nach fünf bzw. 15 Minuten deutliche Unterschiede in den gemessenen Gesamtwärmemengen ergaben. Ursache hierfür war, dass in beiden Fällen des späteren Einsetzens der Proben die erste stark exotherme Reaktion des C_3A nicht aufgezeichnet werden konnte. Dieser Einfluss verursachte bei der anschließenden Berechnung der Gesamtwärmemengen aus den gemessenen Wärmeflussfunktionen mit späterer Dosierzeit eine Parallelverschiebung der Funktionen hin zu geringeren Werten. Bei der anschließenden Auswertung der Messergebnisse wurden die Verzögerungszeiten der Messungen berücksichtigt, indem für die gemessenen Wärmemengen eine zeitliche Anpassung der Messwerte, und im Fall der Gesamtwärmemengen eine Anpassung der Funktion bei verzögerter Wirkstoffdosierung an die Direktdosierung, erfolgte.

Kalorimetrische Untersuchungen ermöglichen die gute und reproduzierbare Untersuchung der frühen Zementhydratation durch Aufzeichnung der Wärmetönung endo- und exothermer Reaktionsprozesse. Nachteilig an diesem Verfahren ist jedoch, dass durch physikalische Mechanismen getriebene strukturelle Veränderungen des Zementleims nicht eindeutig erfasst werden können. Alternativ ergibt sich die Bestimmung des Accelerationsbeginns als Übergang der dormanten in die Accelerationsperiode. Hierzu finden sich in der Literatur verschiedene Ansätze. Oft wird das während der Induktion auftretende Minimum als Startpunkt der Acceleration herangezogen. Winnefeld et al. [232] erweitern diesen Ansatz, indem Sie dem minimalen Wärmefluss 0,25 J/(g·h) aufaddieren und diesen Wert als Startzeitpunkt der Acceleration definieren. Alternativ vergleichen aktuelle Arbeiten von Nicoleau [233] den Hydratationsverlauf verschiedener Zementleime bei Zugabe nanoskaliger C-S-H-Phasen zur Beschleunigung des Abbindeverhaltens. Mit dem Einsetzen der Acceleration ist ein linearer Anstieg der gemessenen Wärmeflussraten zu beobachten. So lassen sich mit Hilfe einer Linearapproximation während der Accelerationsphase die Hydratationsbeschleunigungen unterschiedlicher Probenzusammensetzungen untereinander vergleichen. Weiterhin ist die Bewertung des Accelerationsbeginns möglich, indem die Nullstellen dieser Approximationsfunktion bestimmt werden.

In dieser Arbeit wurde ein kombinierter Ansatz der Arbeiten von Winnefeld et al. [232] und Nicoleau [233] für die Auswertung des Accelerationsbeginns gewählt. Zunächst wurde die Linearregression des Wärmeflusses während der Acceleration in Anlehnung

an Nicoleau [233] bestimmt. Darauf folgend wurde der Zeitpunkt ermittelt, an dem die lineare Approximation den Wert des minimalen Wärmeflusses während der Induktionsperiode annahm und im Folgenden als Beginn der Accelerationsperiode definiert. Zum einen ermöglicht das Verfahren die Bewertung des Beginns der Accelerationsperiode und der Hydratationsbeschleunigung, zum anderen zeigten die Messungen bei Zugabe verschiedener Zusatzmittel den Effekt, dass das Minimum der dormanten Periode im Vergleich zur Referenzprobe z. T. deutlich geringer ausfiel. Bei einer Nullstellenbetrachtung der approximierten Geradengleichung nach Nicoleau [233] wären die ermittelten Zeiten des Einsetzens der Acceleration somit um die Funktionsverschiebungen der Wärmeflussraten während der Induktionsperiode verfälscht worden. Das Auswerteschema zur Bestimmung des Accelerationsbeginns ist in Abb. 3.5 a) dargestellt.

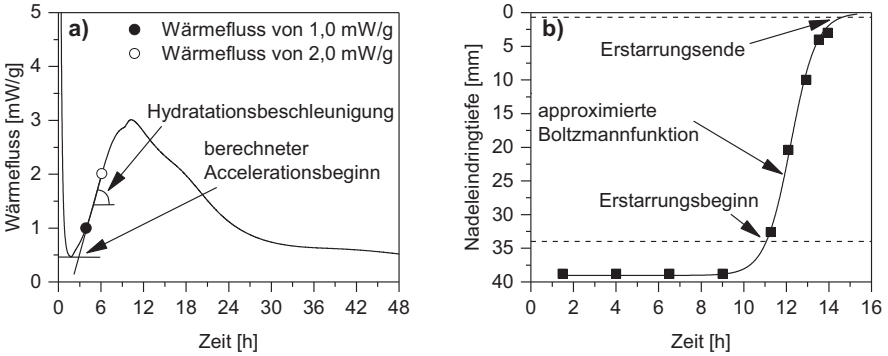


Abb. 3.5 Auswerteschema des a) Accelerationsbeginns anhand kalorimetrischer Untersuchungen und b) der Erstarrungszeiten nach Vicat

3.3.10 Erstarrungsverhalten nach Vicat

Die Untersuchung des Erstarrungsverhaltens erfolgte in Anlehnung an DIN EN 196-3 [228] an Zementleimen. Entgegen der Normvorgabe wurden die Probekörper nicht wie üblich unter Wasser gelagert, sondern der Wasserstand lediglich bis kurz unterhalb der Probenoberfläche aufgefüllt. Hintergrund dieser Versuchsvariation war, dass bei hohen Fließmittelgehalten die Gefahr der Verdünnung des oberflächennahen Zementleims bestanden hätte und dadurch die Messergebnisse beeinflusst worden wären. Die Auswertung der Erstarrungszeiten erfolgte, indem die Messwerte wie in Abb. 3.5 b) gezeigt mit Hilfe einer Boltzmann-Sigmoidfunktion approximiert wurden. Ursächlich hierfür war, dass sehr dünnflüssige Proben trotz Abdichtung der Probenformen eine Verringerung des Füllstandes zeigten. Als Erstarrungsbeginn wurde eine Eindringtiefe nach DIN EN 196-3 [228] von 34 mm festgelegt. Das Erstarrungsende galt als erreicht, wenn die Eindringtiefe lediglich noch 0,5 mm von der endgültigen Probenoberfläche betrug.

3.3.11 Rheologische Untersuchungen

Die Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften der bauchemischen Zusatzmittel bei kontrollierter Dosierung erfolgte durch Rotationsversuche. Zur Anwendung kam hierbei ein nach dem Couette-Prinzip arbeitendes Rotationsviskosimeter (Viskomat NT, Schleibinger). Als stationärer Scherkörper wurde ein Zementleimpaddel verwendet.

Für rheologische Untersuchungen wurden Zementleime wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben angemischt und anschließend unter Verwendung eines Stufenprofils jeweils für drei Minuten bei 100, 80, 60 und 40 U/min direkt sowie 30 und 60 Minuten nach Messbeginn geschert. Zwischen den Messzeitpunkten wurden die Proben konstant bei 40 U/min geschert, um Sedimentationseffekte zu vermeiden.

Für die Bestimmung der kritischen und der Sättigungsdosierung wurden die Schermomente bei 80 U/min fünf Minuten nach Messbeginn herangezogen. Die kritische Dosierung beschreibt hierbei die Wirkstoffdosierung, ab der wesentliche Einflüsse auf die rheologischen Eigenschaften beobachtet werden können (vgl. Abb. 3.6 a). Im Gegensatz hierzu lässt sich oberhalb der jeweiligen Sättigungsdosierung die gemessene Scherrate nicht weiter absenken. Es kommt ggf. zu deutlichen Sedimentationseffekten bei gleichzeitiger Wasserabsonderung.

Die Auswertung der rheologischen Messungen erfolgte, indem eine Boltzmann-Sigmoidfunktion nach Gleichung 3.5 wie in Abb. 3.6 a) dargestellt an die Daten angeglichen und die Lage der kritischen und der Sättigungsdosierung bei minimal bzw. maximal gemessenem Schermoment berechnet wurden.

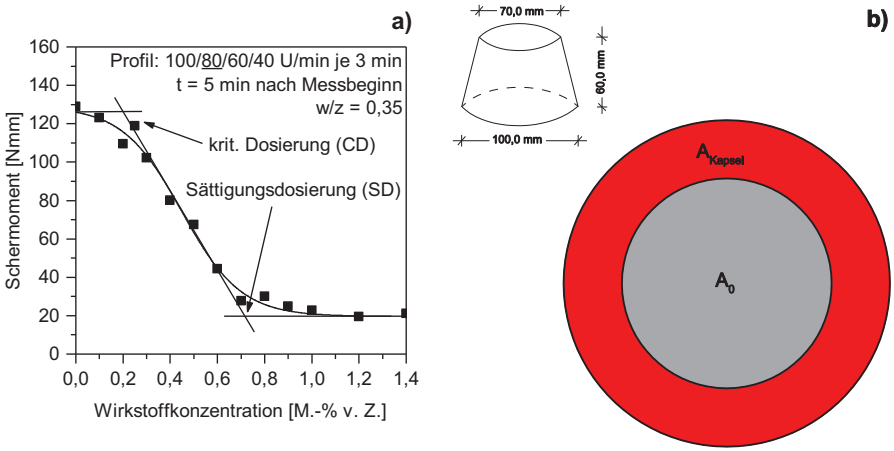


Abb. 3.6 a) Auswertungsmethodik der rheologischen Messungen, b) Verfahren zur Bestimmung der Verbesserung der rheologischen Eigenschaften im Modellmörtel durch die Wirkstoffverkapselung

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{(x - x_0)/dx}} + A_2$$ Gleichung 3.5

mit:

A_1 = Schermoment bei Nulldosierung

A_2 = Schermoment bei Maximaldosierung

x_0 = Wendepunkt im Schermomentenverlauf zwischen Null- und Maximaldosierung

dx = Steigungsparameter am Wendepunkt des Schermomentenverlaufs

Des Weiteren wurde das Freisetzungsverhalten verkapselter Wirkstoffe in Modellmörteln mit Hilfe des Hägermannverfahrens untersucht. Abweichend von DIN EN 1015-3 [234] wurde ein Ausbreittisch nach DIN EN 12350-5 [235] verwendet, da das anfänglich ermittelte Ausbreitmaß nach 15 Schockstößen teilweise größer als die Abmessungen des Hägermanntisches ausfiel. Die Vergrößerung der Ausbreitfläche bei Zugabe des MFS-Fließmittel, direkt mit Wasserzugabe, 60 Sekunden nach Wasserzugabe bzw. direkt als Agglomeratkapseln, wurde nach Abb. 3.6 b) und Gleichung 3.6 auf die zusatzmittelfreie Referenzprobe normiert und als prozentualer Wert angegeben.

$$A = \left(\frac{\bar{A}_{Kapsel}}{\bar{A}_{Ref}} - 1 \right) \cdot 100\ [\%]$$ Gleichung 3.6

mit:

A = Vergrößerung der Ausbreitfläche durch die Zugabe verkapselter Wirkstoffe [%]

$\bar{A}_{Kapsel}$ = Mittelwert der Ausbreitfläche bei Zugabe des Fließmittels oder verkapselter Wirkstoffe [mm²]

$\bar{A}_{Ref}$ = Mittelwert der Ausbreitfläche ohne Wirkstoffzugabe [mm²]

3.3.12 Zetapotential

Das Zetapotential ist direkt von den vorliegenden Partikelgrößen abhängig. So wurden zunächst die Partikelverteilungen mittels Lasergranulometrie bestimmt (vgl. Kapitel 3.3.4). Als Eingangsparameter für folgende Berechnungen wurden der d_{50}-Wert und die Standardabweichung σ nach Gleichung 3.7 als Materialcharakteristika herangezogen.

$$\sigma = \lg \left(\frac{d_{84}}{d_{50}} \right)$$ Gleichung 3.7

Zum Vergleich der verwendeten Fließmittel untereinander wurden deren Adsorptionseigenschaften im Vorfeld durch die Untersuchung des Zetapotentials auf Basis der elektroakustischen Methode (Dispersion Technology Inc., DT310) an Kalksteinmehlen bestimmt. Hierzu wurden Kalksteinmehlpasten bei w/f-Werten von 0,35 mit entionisiertem Wasser mit einem Küchenmixer (Tefal Prep´Line, 450W, 2 Knethaken, Stufe 1, 60 s) angemischt und anschließend 400 ml in die Messzelle überführt. Während des Messverlaufs wurde die Konzentration der Zusatzmittel durch die stufenweise Titration von je 125 µl einer 20%igen wässrigen Wirkstofflösungen erhöht. Zur Vermeidung von Sedimentationseffekten wurden die Pasten während des gesamten Messverlaufs mit einem Flügelrührer bei 100 U/min gerührt.

Bei Suspensionen mit hoher Ionenstärke, wie z. B. zementären Systemen, lässt sich das Zetapotential nicht direkt bestimmen. Vielmehr wird bei der Messung der totale Vibrationsstrom, als Summe aus Zetapotential und Ionenvibrationsstrom der Probe, nach Gleichung 3.8 gemessen, sodass sich bei Kenntnis des Ionenvibrationsstroms das Zetapotential berechnen lässt. Aus diesem Grund war es erforderlich, den Ionenvibrationsstrom durch Messung an je 5 ml zuvor gewonnener Porenlösung zu bestimmen. Zur Untersuchung der Wirkstoffadsorption der Fließmittel bei variierender Dosierzeit wurden für jeden Messpunkt je 400 ml Zementleim analog zu den Kalksteinmehlen angemischt und anschließend das Zetapotential bestimmt.

$$TVI = CVI + IVI \text{ [mV]} \qquad \text{Gleichung 3.8}$$

mit

TVI = Totaler Vibrationsstrom [mV]

CVI = Zetapotential der Probe [mV]

IVI = Ionenvibrationsstrom der Probe [mV] (tritt bei hoher Ionenstärke der Suspensionen auf)

3.4 Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

3.4.1 UV-Spektroskopie

Das Freisetzungsverhalten der verkapselten Fließmittelwirkstoffe wurde neben den vorgestellten rheologischen Untersuchungen (vgl. Kapitel 3.3.11) durch Änderungen des UV-Spektrums im Wellenlängenbereich von 200 bis 400 nm charakterisiert. In Abb. 3.7 ist das UV-Spektrum des untersuchten melaminbasierten Polykondensatfließmittels dargestellt. Das Verfahren ermöglicht sowohl den qualitativen als auch quantitativen Nachweis polykondensatbasierter Fließmittelwirkstoffe in wässriger Lösung. Allerdings führt eine Verschiebung des pH-Werts in das alkalische Milieu zu einer Verstärkung der Hauptbande von Natriummelaminsulfonat bei 228 nm, sodass Untersuchungen in realen Porenlösungen nicht möglich sind [236].

Für die Untersuchungen wurden verkapselte Fließmittel bei konstantem Wirkstoffgehalt über einen Zeitraum von 15 Minuten unter Rühren in entionisiertem Wasser aufgelöst. Voruntersuchungen an reiner Flugasche zeigten keine Veränderungen des UV-Spektrums. Zu festgelegten Zeitpunkten wurde Probenmaterial entnommen, feststofffrei abzentrifugiert und für die Messung mit vollentsalztem Wasser auf 1/1000 verdünnt. Die Analyse des freigesetzten Wirkstoffs erfolgte für die Hauptbande bei 228 nm. Als Kalibrierung wurden Voruntersuchungen wässriger Wirkstofflösungen herangezogen.

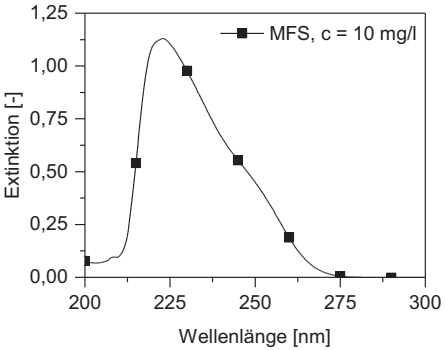


Abb. 3.7 UV-Spektrum des melaminbasierten Polykondensatfließmittels in entionisiertem Wasser gelöst

Im Gegensatz zu Diffusionspellets, die in aller Regel eine konstante Wirkstofffreisetzung zeigen, zeichnen sich matrixbasierte Verkapselungen durch Freisetzungskinetiken höherer Ordnung mit anfänglich hoher Freisetzungsrate aus [181,237]. Übliche Modelle zur Beschreibung des nichtlinearen Freisetzungsverhaltens matrixgekapselter Wirkstoffe sind die Modellgleichungen von Higuchi [238,239] sowie Korsmeyer und Peppas [240,241], die in den meisten Fällen jedoch lediglich eine hinreichend genaue Anpassung bis zu einer Freisetzungsrate von ca. 60% der verkapselten Wirkstoffe ermöglichen [237]. Alternativ besteht die Möglichkeit zur Approximation einer Weibull-Funktion (s. Gleichung 3.9). Im Vergleich zu den anderen genannten Modellfunktionen ermöglicht diese eine Anpassung bis zur vollständigen Wirkstofffreisetzung. Darüber hinaus lassen sich durch die geeignete Wahl der Funktionsparameter näherungsweise Normal-, Exponential- und weitere asymmetrische Verteilungen approximieren, sodass bspw. auch Profile mit Lag-Time-Effekten oder unvollständiger Freisetzung abgebildet werden können [237,242,243].

$$W_t = \left[1 - e^{-(k \cdot t)^d}\right] \cdot 100 \qquad \text{Gleichung 3.9}$$

mit

W_t = freigesetzte Wirkstoffmenge zum Zeitpunkt t [%]

t = Zeit [s]

k = Skalenfaktor; wird in der Lebensdaueranalyse durch seinen Kehrwert ersetzt, welcher die charakteristische Lebensdauer T bezeichnet, während der ca. 63,2% der Einheiten ausfallen bzw. im vorliegenden Fall 63,2% der Wirkstoffmenge freigesetzt wird

d = Formfaktor der Funktion

Die Charakterisierung des Freisetzungsverhaltens der verschiedenen Granulate erfolgte durch die Approximation einer solchen Weibull-Funktion an die kumulierten freigesetzten Wirkstoffmengen, wobei die Messwerte zuvor auf Basis der tatsächlich vorliegenden Wirkstoffmengen aus den Glühverlustuntersuchungen korrigiert wurden. Weiterhin wurden auf dieser Basis die mittleren Freisetzungszeiten MDT nach Gleichung 2.19 (vgl. ebenso Abb. 2.29) berechnet.

3.4.2 NPOC- und TNb-Analyse

Das Sorptionsverhalten der untersuchten Wirkstoffe bei zeitabhängiger Zugabe zu Zementleimen wurde indirekt durch die Messung des Gehalts an organischem Kohlenstoff (Total Organic Carbon, TOC, NPOC) bzw. Gesamtstickstoffgehalt (TNb) in der Zementleimporenlösung bestimmt. Hierzu wurde je 1 ml der nach Kapitel 3.2.3 gewonnenen Porenlösung mit 49 ml 0,5 molarer Salzsäure (HCl) angesäuert, um den anorganisch gebundenen Kohlenstoffanteil über Kohlensäure in CO_2 umwandeln und anschließend durch einen angelegten Inertgasstrom ausblasen zu können. Beide Werte wurden mit einem TOC-Analyser (TOC-L, Shimadzu) bestimmt.

Gehalte organischen Kohlenstoffs des Zements resultieren im Wesentlichen aus dem Einsatz des bei der Zementproduktion zur Verbesserung der Energieausnutzung eingesetzten Mahlhilfsmittels. Die Konzentrationen üblicher Mahlhilfen, wie Triethanolamin oder verschiedener Glykole, liegen meist unterhalb 0,1 M.-% bezogen auf den Zementklinkergehalt. Während der Klinkermahlung werden die Mahlhilfen annähernd vollständig chemisch an die Zementklinker gebunden [236,244,245]. Untersuchungen verschiedener Zemente von Spanka und Thielen [246] zeigten, dass deren TOC-Werte in den meisten Fällen unterhalb von 0,07 M.-% lagen.

Yamada [105] berichtet in aktuellen Arbeiten, dass es auf Grund der Oberflächenaktivität der Fließmittelmoleküle zum Herauslösen organischer Bestandteile des Zementklinkers, in den meisten Fällen chemisch gebundene Mahlhilfen, kommen kann. Dadurch erhöht sich der Anteil organischen Kohlenstoffs in der Porenlösung und beeinflusst so die Ergebnisinterpretation sorbierter Fließmittelmengen. Bei höheren Fließmittelkonzentrationen besteht die Möglichkeit, dass die adsorbierte Wirkstoffmenge ein Maximum annimmt und anschließend wieder abfällt (vgl. Abb. 3.8). Ursächlich hierfür ist das Herauslösen organischer Bestandteile des Zements durch die Fließmittel. Da die adsorbierte Fließmittelmenge bei Anwendung der NPOC-Analyse indirekt über den Gehalt organischen Kohlenstoffs

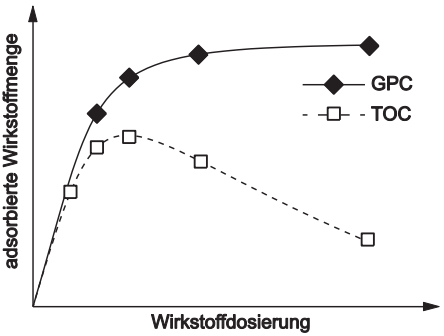


Abb. 3.8 Exemplarischer Vergleich der Adsorptionsmessungen von Fließmittelmolekülen mittels GPC und TOC, nach [105]

in der Porenlösung nachgewiesen wird, kann durch höhere Wirkstoffgehalte, und damit verbunden das Herauslösen organischer Bestandteile des Zements, eine geringere Adsorptionsrate bzw. die Desorption der Fließmittelmoleküle vorgetäuscht werden. Bei Kenntnis der Art und Menge eingesetzter Mahlhilfen kann deren Herauslösen durch die Fließmittel z. T. berücksichtigt werden. Allerdings ist anzumerken, dass sich die Höhe der desorbierten Anteile nicht quantifizieren lässt. Um diesem Problem zu begegnen, schlägt Yamada [105] als alternatives Verfahren die Bestimmung sorbierter Fließmittelmengen mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) vor. Hierbei erfolgt die Trennung verschiedener in der Porenlösung vorliegender Moleküle anhand ihrer Molekülradien, sodass eine Unterscheidung in Fließmittelmoleküle und desorbierte Mahlhilfe erfolgen kann [247].

Gerätetechnisch war bei den eigenen Arbeiten die Untersuchung der Wirkstoffadsorption mittels GPC jedoch nicht möglich. Vor diesem Hintergrund wurde durch den Zementhersteller der Gehalt organischen Kohlenstoffs durch Feststoff-TOC nach EN 13639 [248] bestimmt. Dieser lag mit einem Gehalt von 0,154 M.-% deutlich über den von Spanka und Thielen [245,246] angegebenen Werten. Laut Hersteller lag die Zugabemenge der verwendeten Mahlhilfe bei 0,5 M.-% v. Z. (handelsübliches flüssiges Produkt, Wirkstoff in Lösemittel gelöst). Bei einem fiktivem w/z-Wert von 0,35 (für die Fließmitteluntersuchungen angesetzter w/z-Wert) wurden der NPOC- und TNb-Wert wässriger Mahlhilfelösungen bestimmt und mit dem Wert der Feststoff-TOC korreliert. Dieser Wert charakterisiert den NPOC-Gehalt, der durch eine vollständige Desorption der Mahlhilfe in der Porenlösung vorgelegen hätte. Die Berechnung der adsorbierten Wirkstoffmengen erfolgte unter der Annahme einer vollständigen Desorption der Mahlhilfe im Zement durch die verwendeten Fließmittel.

Mit Blick auf die herzustellenden Granulatkapseln war davon auszugehen, dass ein Teil der Fließmittel an den Partikeloberflächen der Flugasche adsorbiert und ggf. später nicht für eine Verflüssigungswirkung in den untersuchten Bindemittelleimen verfügbar war. Vor diesem Hintergrund wurde die während der Granulation an der Flugasche adsorbierte Menge an Fließmittel durch gleichzeitige Messung des NPOC- und TNb-Gehalts bestimmt und bei der späteren Untersuchung des Freisetzungsverhaltens in Bindemittelleimen berücksichtigt. Hierfür wurden jeweils 50 g Flugasche mit Fließmittelgehalten zwischen 0,2 und 1,2 M.-% versetzt und für 30 Sekunden im Vibrationsmischer homogenisiert. Anschließend wurden 17,5 bzw. 175 ml vollentsalztes Wasser zugesetzt und die Proben für weitere 90 Sekunden gemischt. Die Variation der Verdünnungen erfolgte, um Unterschiede der Fließmitteladsorption bei hohen Verdünnungsgraden ausschließen zu können. Diese Flugaschepasten wurden fünf Minuten nach Wasserzugabe abzentrifugiert, die überstehenden Lösungen über einem 0,45 µm Cellulosenitratfilter feststofffrei abfiltriert, mit 0,5 molarer HCl für die Messungen des NPOC- und TNb-Gehalt angesäuert und entsprechend verdünnt. Darüber hinaus wurde das Wirkstofffreisetzungsverhalten der Granulate (vgl. Kapitel 3.4.1) durch die Bestimmung der NPOC- und TNb-Werte der wässrigen Lösungen untersucht, um die Ergebnisse der UV-Spektroskopie abzusichern.

3.4.3 ICP-OES-Analyse

Der Einfluss der untersuchten Verzögerer auf die Porenlösungszusammensetzung im frühen Hydratationsstadium wurde durch die Elementanalyse mittels induktiv gekoppelten Plasmas in Kombination mit optischer Emissionsspektroskopie (inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES) bestimmt. Das Messprinzip der OES beruht auf der Emission elementcharakteristischer elektromagnetischer Strahlung. Die Methode lässt sich unabhängig vom Aggregatzustand des Probenmaterials generell zur qualitativen als auch quantitativen Elementanalyse einsetzen. Bei Verwendung des ICP erfolgt die Anregung, in dem gelöste Stoffe durch ein Ar-Plasma im Temperaturbereich von 6000 bis 8000 K verdampft und dadurch die chemischen Verbindungen in Atome aufgespalten werden. Durch die erhöhte Energiezufuhr nehmen die Atome zunächst ein höheres Energieniveau an. Beim Rücksprung der Elektronen auf die energieärmere Atomschale wird die aufgenommene Energie emittiert und kann durch die OES als elementcharakteristisches Linienspektrum detektiert werden. Vorteile des Verfahrens liegen in der Vielzahl nachweisbarer Elemente, der schnellen Probenanalyse und geringen Störanfälligkeit durch Verwendung des Hochtemperaturplasmas. Allerdings lassen sich Anionen sowie Elemente des verwendeten Lösungsmittels (z. B. C, H, N, O) nicht nachweisen.

Für die Elementanalyse wurden jeweils 20 ml verdünnter Porenlösung mit 0,1 ml 2%iger Salpetersäure (HNO_3) angesäuert. Hintergrund war, dass Auftreten von Untergrundeffekten durch die bei der Analyse verwendete Spüllösung zu vermeiden. Die Detektion der Elemente Fe, Ca, Na, und S wurde mit einer ICP-OES Ciros Vision der Fa. Spektro durchgeführt, wobei die nachgewiesenen S-Gehalte der Porenlösung anschließend in den Sulfatgehalt umgerechnet wurden. Die Leistung des Ar-Plasmas lag bei 1400 W. Das Probenaerosol und erforderliches Hilfsgas (ebenfalls Ar) wurden mit 1 l/min eingestellt. Als Kühlgas wurde Luft mit einem Strom von 12 l/min verwendet.

3.4.4 Thermogravimetrie

Die quantitative Analyse von Calciumhydroxid und gebildeten C-S-H-Phasen erfolgte durch thermogravimetrische Untersuchungen (TGA) an ausgehärteten Zementstein-proben bei Zugabe der Verzögerer nach einem, drei und sieben Tagen. Als Material standen hierfür Proben der Druckfestigkeitsprüfung zur Verfügung. Das Abstoppen der ausgehärteten Proben erfolgte durch Vakuumtrockung für sieben Tage. Zur weiteren Präparation wurden die Proben zerkleinert und vollständig per Hand im Achatmörser < 63 µm aufgemahlen. Die Messung erfolgte mit einer Thermowaage Netzsch bei einer Aufheizrate von 10 K/min über einen Temperaturbereich von 40 bis 1000°C. Als Inertgas wurde während der Messung ein N-Fluss von 20 ml/min angelegt. Je Messung wurden 30 ± 0,3 mg Material in Korundtiegel eingewogen und während der Messung abgedeckt.

Nach Taylor [14] lassen sich anhand thermogravimetrischer Untersuchungen die Bereiche unterhalb 425°C der Entwässerung gebildeter Calciumsilikat- und Calciumaluminathydrate zuordnen. Im Temperaturbereich zwischen 90 und 150°C kommt es zur Entwässerung der Anteile physikalisch gebundenen Wassers. Der Temperaturbereich von 425 bis 550°C wird großteils der Entwässerung des enthaltenen Portlandits zugerechnet, wobei dieser Bereich ebenfalls durch die Entwässerung weiterer Silikathydrate überlagert wird. Oberhalb von 550°C kommt es zum Austreiben des gebundenen CO_2, z. T. verbunden mit der weiteren Entwässerung von Silikat- und Aluminathydraten.

Von Bensted [249] wird im Bereich von 100 bis 200°C die Entwässerung des enthaltenen Sulfatträgers und zwischen 250 und 300°C die Umwandlung des während der frühen Hydratation gebildeten Syngenits angenommen. Zur Entwässerung des $Ca(OH)_2$ kommt es bereits ab 400°C bis hin zu 500°C. Anschließend folgt bis zu einer Temperatur von 800°C das Austreiben des gebundenen CO_2.

Die unterschiedlichen Angaben in der Literatur zeigen, dass eine eindeutige Auswertung der gewonnenen Messwerte meist schwierig ist, da sich verschiedene Zementsteinphasen in ihrer thermischen Umwandlung überlagern. Die Auswertung der thermogravimetrischen Messungen erfolgte nach dem Tangentenverfahren nach Marsh [250,251] für den Gehalt an gebildeten C-S-H-Phasen im Temperaturbereich bis 425°C und Portlandit zwischen 425 bis 550°C. Dieses sogenannte Tangentenanlegeverfahren berücksichtigt, wie exemplarisch in Abb. 3.9 dargestellt, die verschiedenen Steigungen der TGA-Funktion vor bzw. nach der jeweils auszuwertenden Temperaturstufe.

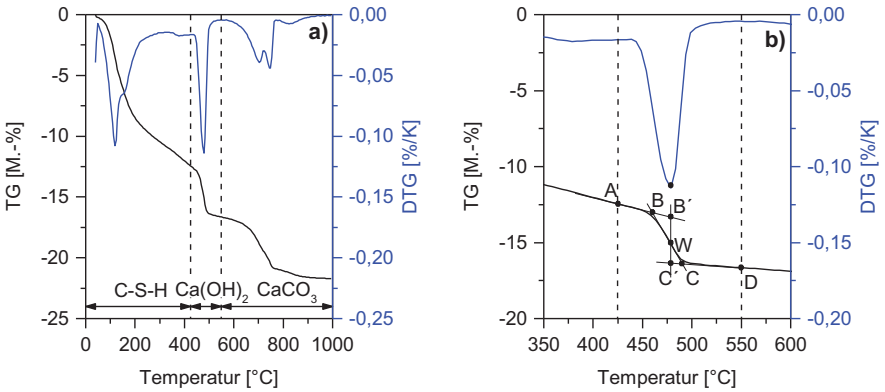


Abb. 3.9 a) TG- und DTG-Funktion der thermogravimetrischen Analyse von Zementstein, b) Auswertemethodik mit Hilfe des Tangentenanlegeverfahrens nach Marsh [250,251] am Beispiel der Umwandlungsreaktion des $Ca(OH)_2$

3.5 Angewandte statistische Versuchsplanung

Wie in Kapitel 2.7 dargestellt, ist die Granulation ein äußerst komplexer Prozess, dessen Ergebnis durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst wird. Trotz weitreichender Kenntnisse der Bindemechanismen, Verfahrens- und Materialparameter sind empirische Erfahrungen zur erfolgreichen Granulation meist unabdingbar. Auf Grundlage der üblicherweise eingesetzten Methodik des „best guess“ oder „one faktor at a time (OFAT)“ ergeben sich meist umfangreiche Versuchspläne, um die Zusammenhänge der verschiedenen Einflussfaktoren ausreichend erfassen zu können. Alternativ hierzu wurde bereits in den 1920er Jahren die Methodik der statistischen Versuchsplanung (Design of Experiment, DoE) entwickelt, die seit den 1980er Jahren weltweite Verbreitung in vielen Bereichen der Forschung und Entwicklung findet. Diese Methodik basiert auf einer gleichzeitigen Variation mehrerer Einflussfaktoren, wobei die Auswirkungen auf die jeweils betrachtete Zielgröße mittels statistischer Verfahren beurteilt werden. Im Vergleich zu OFAT-Versuchen können somit Auswirkungen faktorieller Änderungen auf die Wirkung anderer Faktoren, die sogenannten Faktorwechselwirkungen, beurteilt werden [252–254].

Bei der Anwendung statistischer Versuchspläne ist zunächst zwischen sogenannten voll- und teilfaktoriellen Plänen zu unterscheiden. Bei ersteren wird der Faktorraum, die Versuchsmatrix aller möglichen Faktorkombinationen, vollständig abgedeckt. Die Anzahl der Einzelversuche n_{VP} berechnet sich auf Grund der bekannten Einflussfaktoren n sowie der gewünschten Anzahl an Faktorstufen k nach Gleichung 3.10. Vorteilhaft an solchen Plänen ist, dass der Versuchsraum vollständig abgedeckt ist und alle möglichen Faktorwechselwirkungen erkannt werden. Nachteilig ist der mit Erhöhung der Faktoren und Faktorstufen schnell anwachsende Versuchsumfang, da immer mehr Wechselwirkungen analysiert werden [252–254].

$$n_{VP} = n^k \qquad \text{Gleichung 3.10}$$

Alternativ besteht die Möglichkeit zur Anwendung teilfaktorieller Versuchspläne. Solche Pläne nutzen die Eigenschaft, dass drei- und höherwertige Faktorwechselwirkungen im Vergleich zu den Einzelfaktoren meist keinen bedeutenden Einfluss auf das Ergebnis haben. Der schnell steigende Versuchsaufwand wird reduziert, indem diese Wechselwirkungen durch weitere Hauptfaktoren ersetzt werden. Bei gleichem Versuchsaufwand besteht dadurch die Möglichkeit, mehrere Faktoren zu untersuchen. Gleichzeitig muss allerdings auch die Vermengung der Faktoren in Kauf genommen werden.

Teilfaktorielle Versuchspläne lassen sich in Screening-Pläne auf Grundlage linearer und solche auf Basis quadratischer Beschreibungsmodelle unterteilen. Zu Beginn der Untersuchungen werden meist zweistufige Screeningpläne genutzt, um aus einer Vielzahl möglicher Einflussfaktoren die Relevanten herauszufiltern. Anschließend erfolgt die weitere Untersuchung mit eingegrenzter Zahl an Einflussfaktoren und erhöhter Anzahl an Faktorstufen. Eine gängige Variante quadratischer Versuchspläne ist der zentral zusammengesetzte Plan (central composite design, CCD), der als Versuchsraum die

Strukturen des Würfels und des Sterns miteinander kombiniert (vgl. Abb. 3.10). Hierbei handelt es sich um einen vollständigen Screeningplan (Würfelstruktur), der durch eine Sternstruktur um weitere Einflussfaktoren und mindestens eine Faktorstufe erweitert wird. Der zentrale Sternpunkt (center point, n_0) ermöglicht die statistische Absicherung des Ergebnisses, die außerhalb oder zentral innerhalb der Würfelflächen liegenden Sternpunkte die Erweiterung der Faktorstufen. Derartige Versuchspläne werden als orthogonal bezeichnet und ermöglichen die variable Einstellung aller Faktorstufen, sodass Effekte der Hauptfaktoren unabhängig voneinander bestimmt werden können [252,254].

Bei der Aufstellung von Versuchsplänen auf Grundlage der DoE-Methodik ist zunächst die zu beantwortende Fragestellung zu definieren. Anschließend müssen alle das Ergebnis beeinflussende Faktoren und die zu untersuchenden Zielgrößen zusammengetragen werden. Hierbei ist darauf zu achten, dass sich die Hauptfaktoren in ihrer Einstellung nicht gegenseitig beeinflussen. Die Wahl der Faktorstufen hängt von der zu erwartenden Ordnung des Ergebnismodells ab. Falls lediglich mit linearen Zusammenhängen zu rechnen ist, reichen zwei Faktorstufen aus. Modelle höherer Ordnung erfordern mindestens drei Faktorstufen. Des Weiteren sollten die Faktorstufen maximal den 10%- bis 90%-Quantilsbereich der Machbarkeit abdecken, um während der Versuchsdurchführung die für alle Einzelversuche erforderlichen Ergebnisse zu erhalten. Über die anschließende Festlegung der Versuchstiefe wird die Wahrscheinlichkeit des Auftretens höherer Faktorwechselwirkungen definiert. Generell sollte das mögliche Auftreten von Zwei-Faktor-Wechselwirkungen in Betracht gezogen werden. Höherwertige Wechselwirkungen zeigen meist keinen bedeutenden Einfluss auf die Versuchsergebnisse. Nach abschließender Spezifizierung erforderlicher Ressourcen wie Zeit, Kosten und Material wird der Versuchsplan aufgestellt und die Versuche können durchgeführt werden.

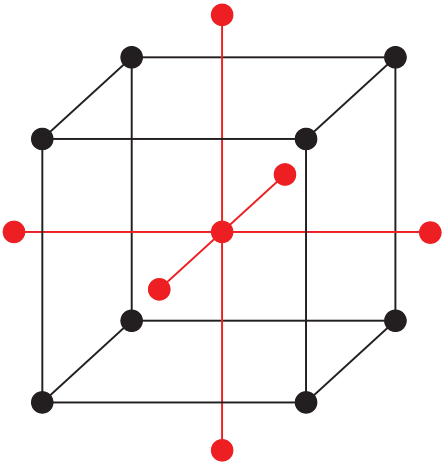


Abb. 3.10 Zentral zusammengesetzter Versuchsplan mit drei Faktoren und fünf Faktorstufen, nach [254]

4 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

In dem folgenden Kapitel werden die für die durchgeführten Untersuchungen verwendeten Ausgangsstoffe in dem erforderlichen Umfang charakterisiert. Hierbei werden zunächst die für die verschiedenen Untersuchungsreihen verwendeten Zemente vorgestellt. In den beiden anschließenden Unterkapiteln werden die eingesetzten Zusatzstoffe und Gesteinskörnungen sowie die untersuchten Zusatzmittel charakterisiert.

4.1 Zemente

Das Abbindeverhalten von Zementen sowie Wechselwirkungen mit bauchemischen Zusatzmitteln werden maßgeblich durch deren chemisch-mineralogische Zusammensetzung und Kornverteilung bestimmt. Zemente höherer Festigkeiten mit schneller Festigkeitsentwicklung zeigen generell hohe Alitgehalte und Mahlfeinheiten. Für Interaktionen mit bauchemischen Zusatzmitteln sind insbesondere die Sulfatgehalte sowie Anteile der Aluminatphase von Bedeutung, wie bereits in Kapitel 2.1.2 erläutert wurde.

Die Untersuchungen dieser Arbeit wurden in Abhängigkeit der Zusatzmittel an vier verschiedenen Zementen durchgeführt. Die Versuchsreihen zum Einfluss einer verzögerten Dosierung bzw. Freisetzung der betrachteten Fließmittel erfolgte an einem CEM I 42,5 R. Hierbei handelt es sich um einen Portlandzement mittlerer Festigkeitsklasse mit schnellem Abbindeverhalten, wie er vielfach in der Praxis verwendet wird. Variationen der Zementart erfolgten für diese Versuchsreihen nicht, um eine bessere Bewertung der Wirkstoffkonzentration sowie der Dosierzeit zu ermöglichen und Wechselwirkungen mit weiteren Zumahlstoffen des Zements ausschließen zu können. Bzgl. der Wechselwirkungen verschiedener Zementhauptbestandteile wie Kalkstein- und/oder Hüttensandmehl und deren Wechselwirkungen mit verflüssigenden Zusatzmitteln sei auf Arbeiten von Hermann und Rickert [255] verwiesen.

Für die Untersuchungen zur Wirkungsweise der Verzögerer wurden drei unterschiedliche Zemente des gleichen Zementwerkes gewählt, je ein Vertreter der drei Hauptzementarten CEM I bis CEM III, die auf Basis des gleichen Klinkers hergestellt wurden. Hintergrund für die Auswahl dieser Zemente war es, die Wirkungsweise der Verzögerer im Hinblick auf die Variation der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung zu betrachten.

In Tab. 4.1 sind die chemisch-mineralogischen Zusammensetzungen der verwendeten Zemente angegeben. Die wesentlichen physikalischen und granulometrischen Kennwerte sind in Tab. 4.2 dargestellt. Die für das Abbindeverhalten wichtigsten Kornfraktionen liegen zwischen 3 und 30 µm bei einem üblichen Medianwert um 10 µm. Fraktionen unterhalb 3 µm begünstigen zwar die Frühfestigkeitsentwicklung, führen jedoch zu erhöhten freigesetzten Hydratationswärmemengen und können spätere Festigkeitsverluste oder Absandungen der Zementsteinmatrix begünstigen. Generell lässt sich bei den Zementen eine Zunahme der Blaine- und BET-Oberflächen mit steigender Festigkeitsklasse sowie zunehmendem Anteil an Zumahlstoffen erkennen. Eine Darstellung der Partikelverteilungen der Zemente erfolgt hier auf Grund ihrer Ähnlichkeit nicht.

Tab. 4.1 Chemisch-mineralogische Zusammensetzung der Zemente (Herstellerangaben)

Hauptbestandteile [M.-%]	**CEM I 42,5 R**	**CEM I 42,5 R SR3**	**CEM II/A-S 52,5 R**	**CEM III/A 42,5 N**
Glühverlust	2,53	2,62	1,85	1,72
CaO	62,67	62,90	57,60	52,30
SiO_2	19,21	20,10	21,40	25,40
Al_2O_3	4,87	3,45	5,64	6,74
Fe_2O_3	3,18	4,61	2,82	2,24
MgO	3,25	3,51	4,34	4,96
K_2O	0,98	0,55	0,84	0,87
Na_2O	0,20	0,20	0,28	0,28
Na_2O (äquiv.)	0,85	0,56	0,83	0,86
SO_3	3,30	2,88	3,38	3,09
C_3S	56,50	57,54	49,00	35,70
C_2S	12,20	17,64	9,90	6,30
C_3A_{cubic}	6,80	1,76	1,90	1,30
C_3A_{ortho}	2,40	0,65	5,60	3,90
C_4AF	6,80	14,38	7,80	5,00
Hüttensandgehalt	-	-	17,10	39,00

Tab. 4.2 Physikalisch-granulometrische Kennwerte der Zemente

		CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 R SR3	CEM II/A-S 52,5 R	CEM III/A 42,5 N
Blaine-Oberfläche [cm²/g]		3610	4370	5380	5220
BET-Oberfläche [m²/g]		0,74	1,21	1,72	1,77
Wasseranspruch [M.-%]*		26,5	27,2	32,8	28,8
Erstarrungsbeginn [min]*		230	190	180	180
Erstarrungsende [min]*		270	270	300	290
Rohdichte [g/cm³]		3,21	3,18	3,10	3,03
Medianwert d_{50} [µm]		9,76	12,85	10,20	8,40
d_{84} [µm]		19,87	24,63	16,91	20,66
RRSB-Kennwerte	d´ [µm]	12,72	16,41	13,32	10,95
	n [-]	1,26	1,26	1,23	1,17

* Herstellerangaben

4.2 Zusatzstoffe und Gesteinskörnungen

Voruntersuchungen zur Granulationseignung der Zusatzstoffe wurden mit verschiedenen Steinkohlenflugaschen und Silicastaub (Silicoll P, Sika Deutschland GmbH) durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass besonders Flugaschen üblicher Partikelverteilungen gute Granulationseigenschaften besitzen. Diese basieren auf deren im Verhältnis zur durchschnittlichen Partikelgröße d_{50} recht breiten Kornverteilung. Auf Grund der dadurch deutlich geringeren interpartikulären Zwischenräume besteht auch bei geringen Feuchtigkeitsgehalten die Möglichkeit zum Aufbau entsprechender Flüssigkeitsbrücken mit ausreichenden Haftkräften während der Granulation. Vor diesem Hintergrund wurde als Basismaterial zur Herstellung der Granulate die Flugasche HP (Baumineral Kraftwerkstoffe, Kraftwerk Heyden) verwendet.

Voruntersuchungen zur Adsorption der Zusatzmittel wurden an inerten Feinststoffleimen sowohl auf Basis der verwendeten Flugasche als auch auf Basis von Kalksteinmehl (Fa. Fels) durchgeführt, um Einflüsse der frühen Zementhydratation besser beurteilen zu können. Die Partikelverteilungen der Zusatzstoffe sind in Abb. 4.1 a) dargestellt. Weitere physikalische und granulometrische Kennwerte können Tab. 4.3 entnommen werden.

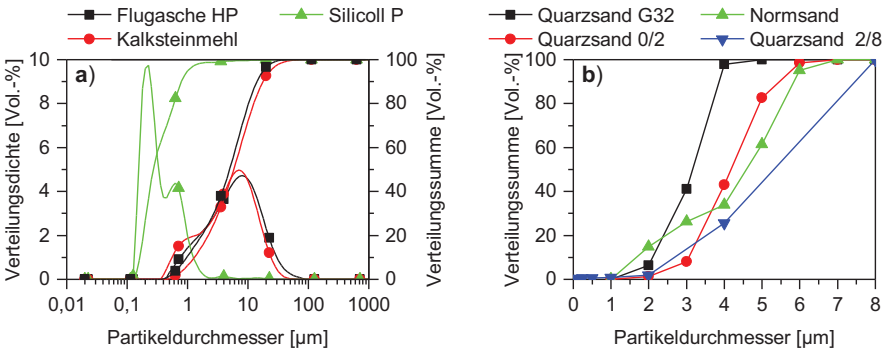


Abb. 4.1 Partikelverteilungen der verwendeten a) Zusatzstoffe und b) Gesteinskörnungen

Tab. 4.3 Physikalisch-granulometrische Kennwerte der Zusatzstoffe

		Flugasche HP	Silicastaub Silicoll P	Kalksteinmehl
Blaine-Oberfläche [cm²/g]		3620	-	5280
BET-Oberfläche [m²/g]		1,31	19,42	0,94
Rohdichte [g/cm³]		2,40	2,47	2,80
Medianwert d_{50} [µm]		5,80	0,27	4,96
d_{84} [µm]		14,09	0,66	11,44
RRSB-Kennwerte	d´ [µm]	8,09	0,40	6,74
	n [-]	1,16	1,63	1,12

Für die Herstellung zu untersuchender Mörtelrezepturen wurden Quarzsande bzw. Kornfraktionen verschiedener Siebweiten verwendet. Der Großteil der rheologischen sowie der Ultraschalluntersuchungen bei Verwendung der Fließmittel wurde an Mörteln durch Zugabe des Feinsandes G32 (Quarzwerke GmbH, Grube Gambach) durchgeführt. Des Weiteren wurden zur Untersuchung des Einflusses des Körnungsanteils sowie der Korngröße auf die Entwicklung der Ultraschalllaufzeiten ein Normsand nach DIN EN 196-1 [225], sowie durch Teilung einer Korngruppe 2/8 die Fraktionen 2/4 bzw. 4/8 verwendet. Zur Untersuchung der Freisetzungskinetik der hergestellten Wirkstoffgranulate in Modellmörteln wurde ein Quarzsand 0/2 verwendet. Alle eingesetzten Gesteinskörnungen wiesen eine Dichte von 2,70 g/cm³ auf, die zuvor heliumpyknometrisch bestimmt wurde. Die Partikelverteilungen der verwendeten Sieblinien sind in Abb. 4.1 b) dargestellt.

4.3 Zusatzmittel

Für Untersuchungen der kontrollierten Wirkstoffdosierung wurden Zusatzmittel aus den Bereichen der Fließmittel und Verzögerer gewählt. Da sich Fließmittel wie in Kapitel 2.4 vorgestellt in die Untergruppen polykondensat- und polycarboxylatbasierter Wirkstoffe mit unterschiedlichen Wirkungsmechanismen unterteilen lassen, wurden hier jeweils zwei typische Vertreter der Untergruppe gewählt. Die reinen Wirkstoffe lagen als Pulver vor, sodass eine w/z-Wert unabhängige Untersuchung erfolgen konnte. Als Polykondensate wurden ein naphthalin- und ein melaminharzbasierter Wirkstoff mit schneller Adsorptionsneigung bei hoher Ladungsdichte der Polymerkette eingesetzt. Für die polycarboxylatbasierten Fließmittel wurden ein schnell adsorbierender Wirkstoff auf Acrylsäurebasis sowie ein langsam adsorbierender Wirkstoff auf Metacrylsäurebasis gewählt. Beide Wirkstoffe unterschieden sich laut Herstellerangaben im Wesentlichen durch ihre Adsorptionsgeschwindigkeit. Abb. 4.2 stellt hierzu den mit Hilfe einer Exponentialfunktion approximierten konzentrationsabhängigen Verlauf des Zetapotentials bei Dosierung zu Kalksteinmehlleimen dar. Es zeigt sich zunächst der unterschiedliche Wirkmechanismus beider Fließmittelgruppen. Die verwendeten Polykondensate induzieren auf Grund ihrer elektrostatischen Partikelstabilisierung eine deutliche Abnahme des Zetapotentials mit steigender Wirkstoffkonzentration und streben einen Grenzwert von ca. -50 mV an. Im Vergleich hierzu fällt das maximale Zetapotential bei Verwendung der Polycarboxylate mit Endwerten von -2,7 für PCE1 bzw. -3,05 für PCE2 deutlich geringer aus.

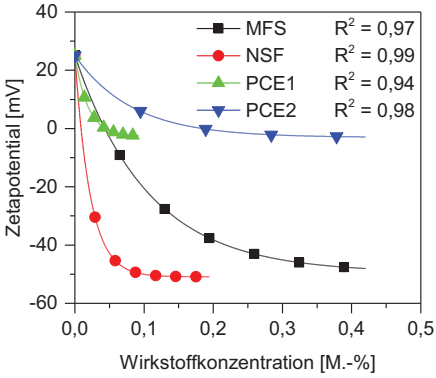


Abb. 4.2 Verlauf des Zetapotentials der untersuchten Fließmittel in Abhängigkeit der Dosierung zu Kalksteinmehlleimen (w/f = 0,35; f = Feststoff, hier Kalksteinmehl)

Ney [63] gibt für mineralische Dispersionen mittlerer bis guter Stabilität einen Bereich des Zetapotentials zwischen -30 und -60 mV an, während im Bereich von 3 bis -5 mV eine maximale Ausflockung vorliegt. Die Stabilisierung der polycarboxylatbasierten Fließmittel lässt sich trotz des Zetapotentials im Bereich der Ausflockung durch die sterische Stabilisierung der Seitenketten der Kammpolymere erklären. Diese verursachen eine Verschiebung der Scherebene in das Dispersionsmedium, sodass bei höheren Wirkstoffkonzentrationen Werte im Bereich des isoelektrischen Punktes (IEP, Zetapotential von 0 mV) gemessen werden. Weiterhin lässt sich anhand von Abb. 4.2 auch die schnellere Adsorption von PCE1 im Vergleich zu PCE2 zeigen, da die maximal gemessenen Werte des Zetapotentials bereits bei deutlich geringeren Wirkstoff-

konzentrationen erreicht werden. Betrachtet man hingegen die Adsorptionsneigung der Polykondensate, erscheint deren Adsorption ungewöhnlich. Auf Grund der ca. zehnfach höheren Molmasse (vgl. Tab. 4.4) wäre eine schnellere oder zumindest gleichwertige Adsorptionsgeschwindigkeit des MFS im Vergleich zu NSF zu erwarten gewesen. Burgos-Montes et al. [256] haben die Adsorptionsneigung verschiedener Fließmitteltypen auf variierende Zementarten untersucht. Bei Zumahlung von Kalksteinmehl zum Zement (CEM II/B-L) wurde durch die Dosierung des melaminbasierten im Vergleich zum naphthalinbasierten Fließmittel eine deutliche Erhöhung der erforderlichen Dosiermenge beobachtet. Diese Ergebnisse stimmen gut mit den eigenen Untersuchungen überein. Die geringere erforderliche Sättigungsdosierung des NSF zeigt sich auch anhand der Zetapotentialmessungen in Abb. 4.2.

Tab. 4.4 Kennwerte der Fließmittel (Herstellerangaben)

Wirkstoff	PCE1	PCE2	NSF	MFS
Grundstoff	Acrylsäure	Metacrylsäure	Naphthalin	Melamin
Adsorptionsneigung	schnell	langsam	schnell	schnell
Ladungsdichte der Hauptkette	hoch	niedrig	hoch	hoch
Seitenkette [g/mol]	1.000 - 3.000	1.000 - 3.000	-	-
Molmasse [g/mol]	35.000 - 45.000	35.000 - 45.000	ca. 3.000	ca. 30.000
Reindichte* [g/cm³]	1,25	1,23	1,50	1,41

* eigene Messungen

Für Kapselungsversuche wurde im zweiten Teil dieser Arbeit das melaminbasierte Fließmittel MFS als Wirkstoff gewählt, welches in Matrixkapseln auf Basis der Flugasche HP gebunden wurde. Die Hintergründe, die zu dieser Materialauswahl führten, werden in Kapitel 6.1 erläutert. Abb. 4.3 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme sowohl der Partikelform als auch die lasergranulometrisch bestimmte Partikelverteilung des MFS. Zur besseren Beurteilung der Partikelgröße ist in Abb. 4.3 b) nochmals die Partikelverteilung der Flugasche HP aus Abb. 4.1 a) dargestellt.

Anhand der Partikelform ist zu vermuten, dass das melaminbasierte Fließmittel durch Sprühtrocknung aus wässriger Lösung hergestellt wurde. Das naphthalinbasierte Fließmittel NSF zeigte eine ähnliche Partikelform. Die beiden PCEs zeichneten sich hingegen durch eher schuppig gebrochene Partikel aus (alle drei hier nicht dargestellt), sodass in diesem Fall davon auszugehen ist, dass diese Wirkstoffe über andere Verfahren getrocknet wurden. Mit Blick auf die Partikelverteilung zeigt sich, dass der d_{50}-Wert des MFS mit 60,6 µm im Vergleich zur Flugasche deutlich größer ausfällt, wobei die charakteristischen Verläufe der Verteilungsfunktionen und der Verteilungsbreiten beider Stoffe tendenziell miteinander vergleichbar sind.

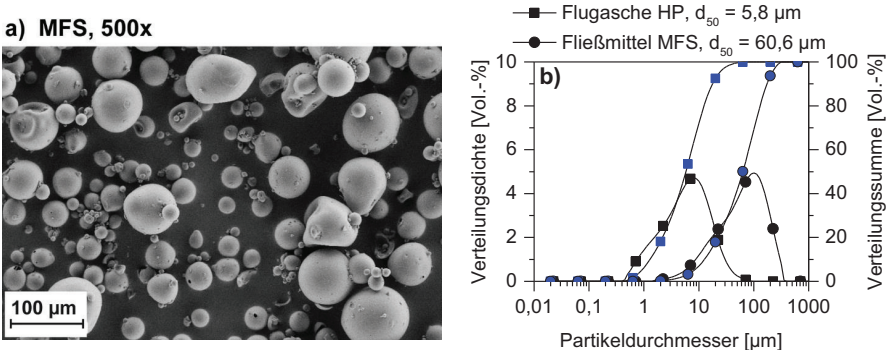


Abb. 4.3 a) Partikelform des MFS in 500facher Vergrößerung; b) Partikelverteilung des Polykondensatfließmittels MFS und der Flugasche HP

Zur kontrollierten Dosierung von Verzögerern wurden Vorversuche mit Natriumgluconat (Na-Glu), Natriumpyrophosphat, 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (PBTC) und Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure) (EDTMP) durchgeführt. Als geeignet für weitere Untersuchungen innerhalb des betrachteten Dosierbereichs von 0,05 bis 0,15 M.-% v. Z. erwiesen sich das trocken vorliegende Na-Glu (Sigma Aldrich) sowie das bei einem Wirkstoffgehalt von 31 M.-% flüssig vorliegende EDTMP (Zschimmer & Schwarz). Die Strukturformeln der jeweiligen Säuren sowie Materialkennwerte der beiden Wirkstoffe sind in Abb. 4.4 und Tab. 4.5 dargestellt.

Für die Optimierung des Wirkstofffreisetzungsverhaltens ausgewählter Agglomerate wurden als Materialien für eine abschließende Oberflächenbeschichtung der in Kapitel 4.1 bereits charakterisierte Portlandzement CEM I 42,5 R sowie ein silanbasierter pulverförmiger Hydrophobiererwirkstoff eingesetzt (Evonik Industries AG). Die Materialkennwerte des Hydrophobierers können Tab. 4.5 entnommen werden.

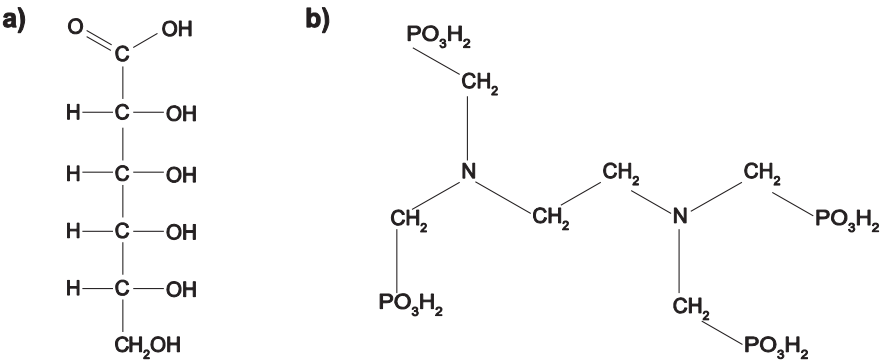


Abb. 4.4 Säuren der verwendeten Verzögerer: a) D-Gluconsäure, b) EDTMP

Tab. 4.5 Kennwerte der verwendete Verzögerer und des Hydrophobierers

Wirkstoff	Na-Glu	EDTMP	Hydrophobierer Sitren P 750
Grundstoff	D-Gluconsäure	Ethylendiamin-tetra(methylenphosphonsäure)	Octyltriethoxysilan
Wirkstoffgehalt [M.-%]*	≥ 99,0	31,0 (Na_5-Salz)	25,0 bis 50,0
Reindichte [g/cm³]	1,79	1,34 (2,11**)	1,45

* Herstellerangabe

** Reindichte 100% Wirkstoff berechnet aus dem Wirkstoffgehalt und der Reindichtemessung

5 Auswirkungen kontrollierter Zusatzmittel-dosierung

Das folgende Kapitel stellt die Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen zur kontrollierten Dosierung von Zusatzmitteln zu zementgebundenen Systemen vor. Auf Grund der Vielzahl der Versuchsparameter und Methoden wurde dieses Kapitel in drei Abschnitte unterteilt.

Im ersten Teil werden die Einflüsse der Zusatzmittel auf die Hydratationskinetik beschrieben. Die Untersuchungen wurden durch isotherme Wärmeflusskalorimetrie, Analysen der frühen Zementhydratation durch in situ Ultraschall und das Erstarrungsverhalten nach Vicat durchgeführt. Der Phasen- sowie Strukturentwicklung bei kontrollierter Zugabe der Zusatzmittel widmet sich das zweite Unterkapitel. Hier werden Auswirkungen auf die Phasenentwicklung durch die Beurteilung der Druckfestigkeiten, sowie für die verzögerten Zementsteinproben zusätzlich durch thermogravimetrische und rasterelektronenmikroskopische Ergebnisse vorgestellt. Das dritte Kapitel behandelt das Adsorptionsverhalten der Zusatzmittel und damit verbunden die Änderung der rheologischen Eigenschaften. In Abhängigkeit der Versuchsparameter wurden als Untersuchungsmethoden die Bestimmung rheologischer Eigenschaften mit dem Viskomat NT, die Adsorption der Wirkstoffe durch Untersuchungen der Porenlösung sowie für die Fließmittel Veränderungen der Partikelwechselwirkungen durch Bestimmung des Zetapotentials eingesetzt.

In den Unterkapiteln werden zunächst zur besseren Bewertung Ergebnisse von Referenzproben vorgestellt. Auf Besonderheiten der Auswertemethodik wurde bereits in den Kapiteln 3.3 und 3.4 eingegangen. Im Weiteren erfolgt eine Unterteilung der Ergebnisse jeweils nach den zugegebenen Wirkstoffgruppen. Abschließend werden die vorgestellten Erkenntnisse in Kapitel 5.4 zusammengefasst.

5.1 Hydratationskinetik und Erstarrungsverhalten

Wie bereits in Kapitel 2.1 beschrieben, kommt es zum Ende der Induktionsperiode zum Erstarrungsbeginn und anschließendem Einsetzen der Acceleration. Aktuell erfolgt die Bestimmung der Erstarrungszeiten von Zementleimen mit Hilfe der Nadelpenetration nach Vicat. Da diese Ergebnisse jedoch verfahrens- und probenbedingt starken Schwankungen unterliegen, stellte sich die Frage, inwieweit sich dieses Verfahren mit neueren Methoden zur Hydratationsuntersuchung kombinieren lässt. Insoweit war bei den durchgeführten Untersuchungen von besonderem Interesse, zu welchem Zeitpunkt

nach Wasserzugabe die Induktionsperiode in die Acceleration überging und inwieweit sich die Ergebnisse der kalorimetrischen als auch der Ultraschalluntersuchungen mit denen des Erstarrungsverhaltens korrelieren lassen.

5.1.1 Einfluss der Mischungszusammensetzung

Um die Effekte einer zeit- und konzentrationsabhängigen Dosierung der untersuchten Zusatzmittel unabhängig von Änderungen der Probenzusammensetzung beurteilen zu können, wurden im Vorfeld Untersuchungsreihen durchgeführt, um die Effekte variierender w/z-Werte, Anteile zugegebener Gesteinskörnungen sowie deren Kornverteilung beurteilen zu können. Abb. 5.1 a) und b) zeigen die Wärmeflussentwicklung und die freigesetzte Gesamtwärmemenge der wirkstofffreien Referenzzemente der Untersuchungsreihe unter Zugabe der Verzögerer bei w/z = 0,50. Anhand des maximal erreichten Wärmeflusspeaks der C_3S-Hydratation in Abb. 5.1 a) sowie der freigesetzten Gesamtwärmemenge lässt sich gut die Festigkeitsklasse der Zemente und damit verbunden deren Mahlfeinheit ablesen. Mit steigender Festigkeitsklasse ist ein deutlicher Anstieg des Haupthydratationspeaks sowohl während der Accelerationsperiode als auch in den Gesamtwärmemengen zu beobachten.

Abb. 5.1 c) stellt exemplarisch die Veränderungen des Hydratationswärmeflusses bei variierendem w/z-Wert am Beispiel des CEM III/A 42,5 N dar. Die Ergebnisse der anderen untersuchten Zemente können dem Anhang entnommen werden. Änderungen der frühen Zementhydratation bei zunehmendem Wassergehalt lassen sich in einer geringeren Accelerationsbeschleunigung sowie einer leichten Verringerung des primären Wärmepeaks beobachten. Die wesentlichste Veränderung der Hydratationskinetik zeigt sich im sekundären Maximum während der Decelerationsperiode. Hier kommt es mit steigendem Wassergehalt im Zeitraum von ca. 18 bis 36 Stunden nach Hydratationsbeginn zu einer stärkeren Ausprägung der ablaufenden Prozesse. Diese Effekte zeigten sich generell. Sie waren in ihrer Ausprägung jedoch abhängig von der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung der untersuchten Zemente. Eine Verstärkung des Sekundärpeaks der Decelerationsperiode wird von Kocaba [257] bei steigendem Hüttensandgehalt berichtet. Quennoz und Scrivener [258] zeigten hingegen, dass dessen Ausprägung lediglich durch eine Erhöhung des w/z-Werts verstärkt wird und schließen darauf, dass die Löslichkeit von Zumahl- und Zusatzstoffen die Intensität dieses Peaks beeinflusst. Die Vermutungen von Quennoz und Scrivener [258] werden durch die in Abb. 5.1 c) dargestellten Ergebnisse bestätigt. Die Intensivierung des Sekundärpeaks lässt darauf schließen, dass mit zunehmendem Wasserangebot die Ferrithydratation bzw. Umbildung des AFt zu AFm nach Pratt und Ghose [42] auf Grund der verbesserten Löslichkeit der Edukte begünstigt wird.

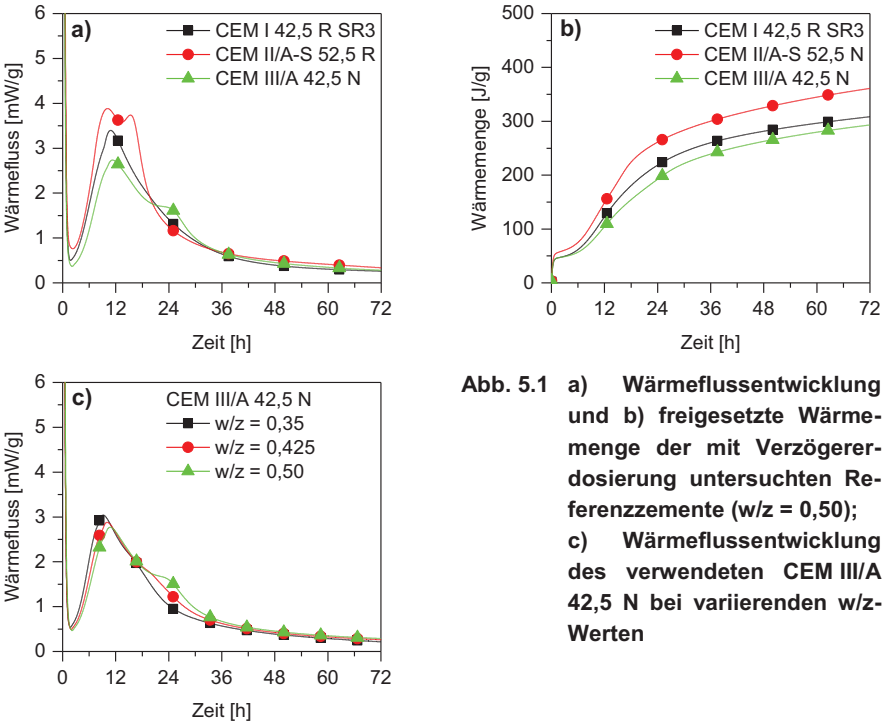


Abb. 5.1 a) Wärmeflussentwicklung und b) freigesetzte Wärmemenge der mit Verzögererdosierung untersuchten Referenzzemente (w/z = 0,50); c) Wärmeflussentwicklung des verwendeten CEM III/A 42,5 N bei variierenden w/z-Werten

Abb. 5.2 a) zeigt die Entwicklung der Ultraschallgeschwindigkeit v_p und der Beschleunigung v_p' am Beispiel des untersuchten CEM I 42,5 R SR3 bei w/z = 0,50. Direkt nach Wasserzugabe zum Zement kommt es zunächst zu einem starken Anstieg der Ultraschallgeschwindigkeit bis zu einem Wert von ca. 500 m/s. Hieran schließt sich ein Plateau an, dessen zeitliche Lage gut mit dem Einsetzen der Induktionsperiode aus den kalorimetrischen Untersuchungen korreliert (vgl. Abb. 5.1 a). Anschließend kann ein erneuter Anstieg der gemessenen Ultraschallgeschwindigkeiten beobachtet werden, dessen Abklingen mit Einsetzen einer zweiten Plateaustufe gut mit dem Zeitpunkt des Erstarrungsbeginns korreliert. Dieser zweite Anstieg der Ultraschallgeschwindigkeiten lässt sich anhand des ersten Peaks der dargestellten Ultraschallbeschleunigung beobachten. Es ist zu vermuten, dass der in der Ultraschallbeschleunigungsfunktion dargestellte erste Beschleunigungspeak auf physikalisch getriebene Strukturbildungsprozesse wie z. B. die Bildung von C-S-H-Phasen zurückzuführen ist [14]. Durch die Phasenbildung bzw. ein Phasenwachstum und die Überbrückung des interpartikulären Zwischenraums während der Induktionsperiode kommt es zum Einsetzen des Erstarrungsbeginns. Der Vorteil des Verfahrens im Vergleich zur Kalorimetrie liegt darin, dass durch die Untersuchung physikalischer Strukturänderungen Hydratationsvorgänge während der dormanten Periode untersucht werden können. Wesentliche Einflüsse auf den Verlauf der Schallgeschwindigkeiten haben der

w/z-Wert, das Größtkorn und der Anteil an Gesteinskörnungen in Mörtel und Beton sowie Zusatzstoffe und Zusatzmittel [259–268].

Nach Abschluss der zweiten Plateaubildung kommt es zum erneuten Anstieg der Ultraschallgeschwindigkeit, deren Beschleunigung nach ca. 24 Stunden in einem Maximalwert von ungefähr 2700 m/s ausklingt. Zeitgleich zeigt sich in der zugehörigen Beschleunigungsfunktion die Bildung eines zweiten, jedoch geringer ausgeprägten Peaks. Dieser lässt sich beim Vergleich mit den kalorimetrischen Daten gut mit der Acceleration des C_3S korrelieren.

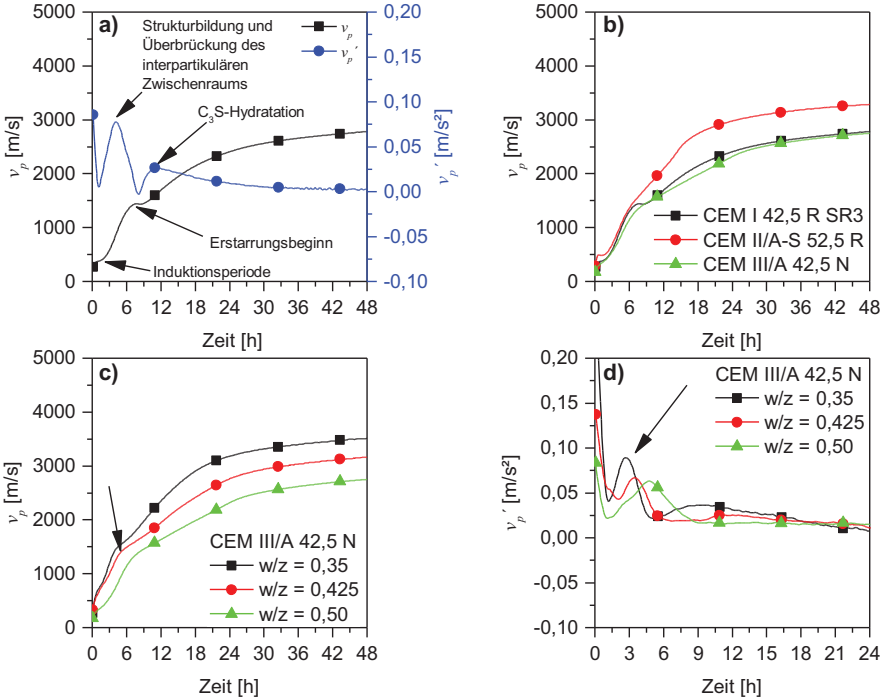


Abb. 5.2 a) Schallgeschwindigkeits- und Schallbeschleunigungsentwicklung des CEM I 42,5 R SR3 (w/z = 0,50); b) Schallgeschwindigkeitsentwicklung der bei Verzögererzugabe untersuchten Referenzzemente (w/z = 0,50); c) Schallgeschwindigkeits- und d) Schallbeschleunigungsentwicklung des untersuchten CEM III/A 42,5 N bei variierenden w/z-Werten

Der Einfluss der verwendeten Zementart auf die erhaltenen Ergebnisse der Ultraschalluntersuchungen ist in Abb. 5.2 b) dargestellt. Während alle drei Zemente zu Beginn eine ähnliche Entwicklung der Schallgeschwindigkeiten zeigten, kam es im Anschluss zu Unterschieden in der Hydratation. Analog zu der in Abb. 5.1 b) dargestellten Wärmemengenentwicklung führte CEM II/A-S 52,5 R auf Grund seiner höheren Mahlfeinheit zu einer schnellen Geschwindigkeitsentwicklung mit insgesamt höheren

gemessenen Ultraschallgeschwindigkeiten nach 24 Stunden. Im Vergleich hierzu konnten ähnlich deutliche Unterschiede der Schallgeschwindigkeitsentwicklung zwischen CEM I und CEM III nicht festgestellt werden. Allgemein lässt sich jedoch festhalten, dass die Geschwindigkeit der gemessenen Schalllaufzeiten mit zunehmender Festigkeitsklasse des Zements ansteigt.

Analog zu den kalorimetrischen Untersuchungen in Abb. 5.1 c) stellen Abb. 5.2 c) und d) Änderungen der Schallgeschwindigkeit und Beschleunigung an Zementleimproben mit CEM III/A 42,5 N bei Variation des w/z-Werts dar. Nach einem ersten steilen Anstieg der Schallgeschwindigkeit kommt es zur Ausbildung des ersten Plateaus, mit anschließend erneut einsetzendem Anstieg nach wenigen Stunden, sowie Ausklingen ab ca. 24 Stunden nach Hydratationsbeginn. Weiterhin zeigen die Ergebnisse eine Abnahme der erzielten Schallgeschwindigkeiten bei steigendem w/z-Wert. Die Ergebnisse stimmen gut mit Untersuchungen von Tatarin et al. [269,270] überein, die mit steigendem Wassergehalt ebenfalls von einer Abflachung der gemessenen Schallgeschwindigkeiten berichten. Das Plateau innerhalb der Schallgeschwindigkeitsentwicklung lässt sich in den berechneten Schallbeschleunigungen wiederum als einsetzender Primärpeak erkennen. Während dieser Primärpeak bei niedrigstem w/z-Wert bereits nach ca. 3 Stunden auftritt, kommt es mit zunehmendem Wassergehalt zu einer Verschiebung zu späteren Zeitpunkten. Die zweite zu beobachtende Peaklage der Schallbeschleunigung beschreibt die Intensität des im Anschluss an die Plateaubildung erneut einsetzenden Anstiegs der Schallgeschwindigkeiten. Hier konnte bei den untersuchten Proben mit zunehmendem w/z-Wert eine Verschiebung zu späteren Zeitpunkten bzw. ein vollständiges Abklingen beobachtet werden. Auf Grund des zunehmenden Abklingens der zweiten Peaklage in den Ultraschallbeschleunigungen wurde für Korrelationsuntersuchungen zwischen Kalorimetrie, in situ Ultraschall und der Erstarrungszeiten nach Vicat die erste Peaklage der Schallbeschleunigungen herangezogen, wie später noch gezeigt wird.

Weitere Untersuchungen sollten die Auswirkungen des Sandgehalts im Mörtel, als auch die Bedeutung der Korngröße auf die gemessenen Ultraschalllaufzeiten klären. Abb. 5.3 verdeutlicht die Auswirkungen beider Parameter sowohl auf die gemessenen Schallgeschwindigkeiten als auch auf die daraus berechneten Schallbeschleunigungen.

Mit zunehmendem Sandanteil in den Proben wurden zu Messbeginn geringere Schallgeschwindigkeiten bestimmt (vgl. Abb. 5.3 a und b). In der folgenden Beschleunigungsperiode sowie für die gemessenen Endgeschwindigkeiten wurden mit steigendem Sandgehalt im Vergleich zu reinen Zementleimen jedoch höhere Werte beobachtet. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Tatarin et al. [269], die für Mörtel im Vergleich zu reinen Zementpasten einen Anstieg der gemessenen Schallgeschwindigkeiten beschreiben. Der Anstieg der Beschleunigungsrate zeigte sich besonders gut bei Betrachtung der berechneten Schallbeschleunigungen (Abb. 5.3 b). Während sich das Einsetzen und Ausklingen der ersten Beschleunigungsperiode (jeweils 1. Minimum und Maximum) in ihrer zeitlichen Lage nicht veränderten, wurde mit zunehmendem Sandanteil der untersuchten Probe das Signal des Primärpeaks signifikant verstärkt.

Des Weiteren wurde mit Erhöhung der Sandgehalte in der Mischungszusammensetzung das Abklingen der zweiten Peaklage beobachtet.

Ursächlich für den Anstieg der Schallgeschwindigkeiten mit steigendem Sandgehalt ist, dass diese zunehmend durch den Anteil der Gesteinskörnung beeinflusst werden und die auf der Zementhydratation basierende Entwicklung der Schallgeschwindigkeiten in den Hintergrund tritt. Mit Blick auf die ersten Stunden der Hydratation ist jedoch der Einfluss der Zementhydratation bei geringeren Sandgehalten deutlich stärker ausgeprägt. Vermutlich erfolgt die Übertragung der Schallwellen in diesem frühen Stadium bevorzugt durch den noch pastösen Zementleim bzw. dessen wässrige Phase. Erst oberhalb von 1300 bis 1400 m/s kann ein Einfluss der Gesteinskörnungen auf das Ergebnis der Schallgeschwindigkeiten beobachtet werden. Hieraus lässt sich schließen, dass die Schallübertragung über den Kornbereich erst bei ausreichender Überbrückung der Kornzwischenräume durch entsprechende Phasenneubildungen einsetzt.

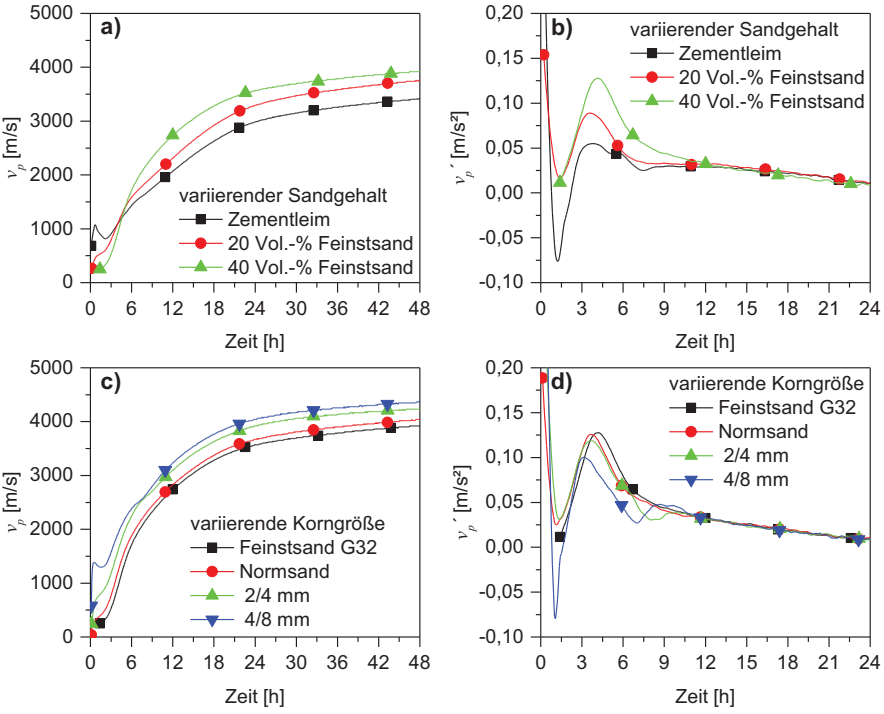


Abb. 5.3 Schallgeschwindigkeit (a, c) und Schallbeschleunigung (b, d) des verwendeten CEM I 42,5 R (w/z = 0,35) bei variierendem Sandgehalt (a, b) und variierender Korngröße (b, d; 40 Vol.-% Gesteinskörnung)

Durch die Variation der verwendeten Korngröße in Abb. 5.3 c) zeigte sich, dass bei Verwendung der Sande generell geringere Schallgeschwindigkeiten gemessen wurden als bei Verwendung der gröberen Fraktionen. Nach Überbrückung der Kornzwischenräume durch die fortschreitende Hydratation erfolgt die Schallübertragung im Wesentlichen über die Körnung. Die erzielten Schallgeschwindigkeiten werden direkt durch die verwendete Korngröße beeinflusst, sodass größere Körnungen mit im Vergleich zum noch jungen Zementstein höheren E-Moduln zur beobachteten Verstärkung der Schallgeschwindigkeiten führen.

Entgegengesetzt zeigen die berechneten Beschleunigungen in Abb. 5.3 d) bei Verwendung aller drei Sande im Vergleich zum Kies eine stärkere Ausprägung während der ersten Beschleunigungsphase. Die Ergebnisse verdeutlichen, dass die Entwicklung der Schallbeschleunigung durch die Zusammensetzung der verwendeten Sieblinie charakterisiert ist. Bei Verwendung des Feinst- und des Normsandes wurden annähernd identische Ergebnisse beobachtet. Vergleicht man die Ergebnisse der beiden Kornklassen (2/4 und 4/8 mm) mit denen der untersuchten Gesamtsieblinien (Feinstsand G32 und Normsand), wird deutlich, dass die Proben bei Verwendung der Fraktionen die Ausbildung des beschriebenen Sekundärpeaks aufweisen, wobei dieser mit kleiner werdender Kornklasse in seiner Ausprägung abgeschwächt wird. Da sich bei Verwendung der Einzelkörnungen im Vergleich zu den Gesamtsieblinien größere Kornzwischenräume einstellen, wird die qualitative Entwicklung der Schallbeschleunigungen in stärkerem Maße durch die Zementhydratation beeinflusst. Dadurch kommt es bei Verwendung der Sande mit entsprechender Kornabstimmung zu einer Verstärkung des beobachteten Primärpeaks und gleichzeitiger Abnahme des Sekundärpeaks.

Die Kenntnis der Erstarrungszeiten zementgebundener Baustoffe ist besonders für deren praktische Verwendung relevant, da sie im Wesentlichen den Zeitraum der Verarbeitung bestimmen. Das Einsetzen des Erstarrens ist auf physikalisch getriebene Reaktionen zum Ende der Induktionsperiode zurückzuführen, die bis heute nicht eindeutig geklärt sind. Die kalorimetrische Untersuchung der Zementhydratation ermöglicht die Interpretation während der Hydratation ablaufender endo- und exothermer chemischer Reaktionen, sodass eine direkte Bestimmung der Erstarrungszeiten anhand kalorimetrischer Messungen derzeit nicht erfolgt.

Vergleicht man die kalorimetrischen Untersuchungen und die Ultraschallmessungen mit den ermittelten Erstarrungszeiten an Zementleimen, zeigen sich direkte Korrelationen (vgl. Abb. 5.4), die später noch eingehender diskutiert werden. Für alle untersuchten Proben konnte ein Zusammenhang des Erstarrungsendes mit dem primären Maximum der Hydratationsbeschleunigung während der Accelerationsperiode beobachtet werden, wie Abb. 5.4 a) exemplarisch zeigt. Ähnliche Ergebnisse beschreiben Schmidt et al. [271] bei Variation der Umgebungstemperaturen sowie zusätzlicher Dosierung polycarboxylatbasierter Fließmittel. Bentz [272] berichtet, dass der vorliegende w/z-Wert keinen Einfluss auf die Mechanismen der frühen Zementhydratation zeigt, dass Einsetzen des Erstarrungsbeginns jedoch sehr wohl beeinflusst wird. Weiterhin kann die Verwendung verschiedener Zusatzmittel und Zusatzstoffe ebenso die Korrelation

zwischen Erstarrungsbeginn und einsetzendem Accelerationsbeginn beeinflussen [265,273].

Im Gegensatz hierzu berichten Robeyst et al. [263,274] für Zementleim und Beton von einer guten Korrelation zwischen Erstarrungsbeginn und dem ersten Wendepunkt der Ultraschallgeschwindigkeit. Desmet et al. [265] fanden für selbstverdichtende Betone heraus, dass zwischen dem Einsetzen des ersten Wendepunkts der Ultraschallgeschwindigkeit und dem Zeitpunkt des minimalen Wärmeflusses während der Induktionsperiode ein linearer Zusammenhang besteht.

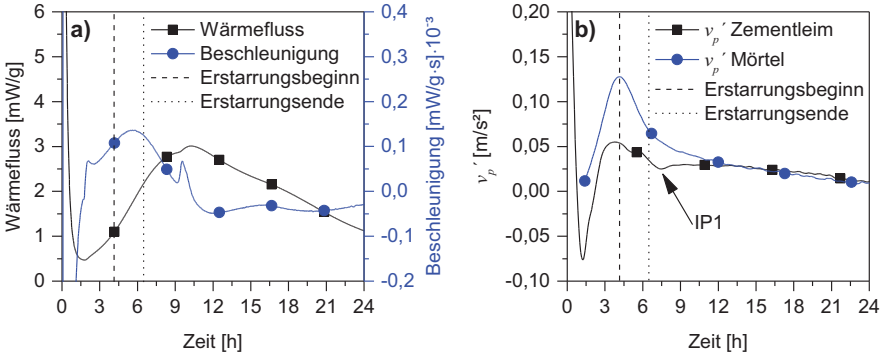


Abb. 5.4 a) Korrelation der Kalorimetrie und b) der Schallbeschleunigung des verwendeten CEM I 42,5 R mit den ermittelten Erstarrungszeiten (w/z = 0,35)

Besonders in der Frühphase der Zementhydratation wird die Entwicklung der Schallgeschwindigkeit maßgeblich durch das Kristallwachstum erster Hydratphasen beeinflusst [270,275]. Trtnik et al. [270] teilen die Hydratationskinetik auf Basis der Schallgeschwindigkeiten ähnlich der Hydratationswärmeentwicklung in fünf aufeinanderfolgende Stadien ein, wobei auf Grund der hohen Geräteempfindlichkeit bei den vorgestellten Untersuchungen Messungen erst in der zweiten Phase möglich waren. Deren Ende wird durch eine Plateaubildung der Geschwindigkeitsfunktion bzw. das zweite Minimum der Ultraschallbeschleunigung (Pfeil IP1 in Abb. 5.4 b) und den Übergang in die dritte Phase der Ultraschallgeschwindigkeit charakterisiert. Im Folgenden wurde eine Korrelation der zeitlichen Lage des Erstarrungsbeginns mit der Lage dieses Minimums beobachtet.

Durch eigene Untersuchungen wurde alternativ eine Korrelation des Erstarrungsbeginns mit dem Primärpeak der berechneten Schallbeschleunigungen festgestellt, wie Abb. 5.4 b) zeigt. Der Erstarrungsbeginn liegt zeitlich zu Beginn des sich einstellenden Plateaus (vgl. Abb. 5.2 a). Legt man die aktuell vorherrschende Meinung zugrunde, dass das Einsetzten des Erstarrungsbeginns durch die vermehrte Bildung von C-S-H-Phasen und $Ca(OH)_2$ verursacht wird, wäre der vorherige Anstieg der Ultraschallgeschwindigkeit bzw. der zugehörige Peak der Schallbeschleunigung direkt hierauf zurückzuführen. Die Unterschiede zur durch Trtnik et al. [266,270] vorgenommenen

Korrelation ließen sich dadurch erklären, dass beide Extremstellen der Beschleunigungsfunktion (Maximum und darauffolgendes Minimum) verhältnismäßig dicht beieinanderliegen, wie Abb. 5.4 b) zeigt. Des Weiteren war bei den Untersuchungen von Trtnik et al. [266,270] auf Grund der bereits angesprochenen Geräteempfindlichkeiten eine eindeutige Bestimmung der Beschleunigungsentwicklung zu Beginn der zweiten Hydratationsperiode erschwert. In den eigenen Arbeiten wurde der Hydratationsverlauf mittels Wärmeflusskalorimetrie bestimmt. Trtnik et al. [266] nutzten hierfür die zeitgleich mit der Schallentwicklung gemessene Wärmeentwicklung, sodass Wärmeverluste an die Umgebung eine Funktionsverschiebung zu späteren Zeiten erklären könnten.

5.1.2 Wirkung der Fließmittel

Wärmeflusskalorimetrie

Die Wärmeentwicklung von Zementleimen hängt im Wesentlichen von der Mineralphasenzusammensetzung der Zementklinker ab. Bei Vorliegen hoher C_3A-Gehalte ist ein verstärkter Wärmefluss der Hydratation während der Induktionsperiode zu beobachten. Im Vergleich zu Zementen mit geringen bis mittleren C_3A-Gehalten konnten des Weiteren ein breiterer Hauptpeak und ein geringer ausfallendes Maximum der Acceleration beobachtet werden. Zingg et al. [276] vermuten hier als Ursache eine verstärkte AFt-Bildung. Darüber hinaus wird der Verlauf der Zementhydratation bei Verwendung von Verflüssigern und Fließmitteln sowohl durch die Wirkstoffdosierung als auch den Dosierzeitpunkt signifikant beeinflusst.

Im Folgenden wird zunächst der Einfluss einer kontrollierten Dosierung der Fließmittel auf die Entwicklung der Wärmeflusskalorimetrie beschrieben. In Abb. 5.5 sind der Wärmefluss und die daraus berechnete Beschleunigung der Zementhydratation des CEM I 42,5 R exemplarisch unter Zugabe des naphthalinbasierten Polykondensatfließmittels dargestellt. Vergleichbare Ergebnisse wurden durch Zugabe des melaminbasierten Fließmittels beobachtet und können dem Anhang A 2 entnommen werden.

Neben dem Primärpeak der C_3S-Hydratation war bei der zusatzmittelfreien Probe ein zweiter Peak zu beobachten, der von Bullard et al. [277] einer zweiten Phase der AFt-Bildung zugeschrieben wird. Des Weiteren wurde während der Decelerationsperiode die Ausbildung einer Schulter beobachtet, die vermutlich, wie bereits in Kapitel 2.1.3 vorgestellt, auf die Umwandlung von AFt- zu AFm-Phasen und/oder das Einsetzen der C_4AF-Hydratation zurückzuführen ist [42,277]. In Abb. 5.5 b) sind die Bereiche der Beschleunigungsfunktion markiert, die auf die Haupthydratation des C_3S (I), die vermutlich erneute Hydratation aluminatischer Phasen zu AFt (II) und die Umbildung von AFt- zu AFm-Phasen bzw. die Hydratation der ferritischen Klinkerphasen (III) zurückzuführen sind.

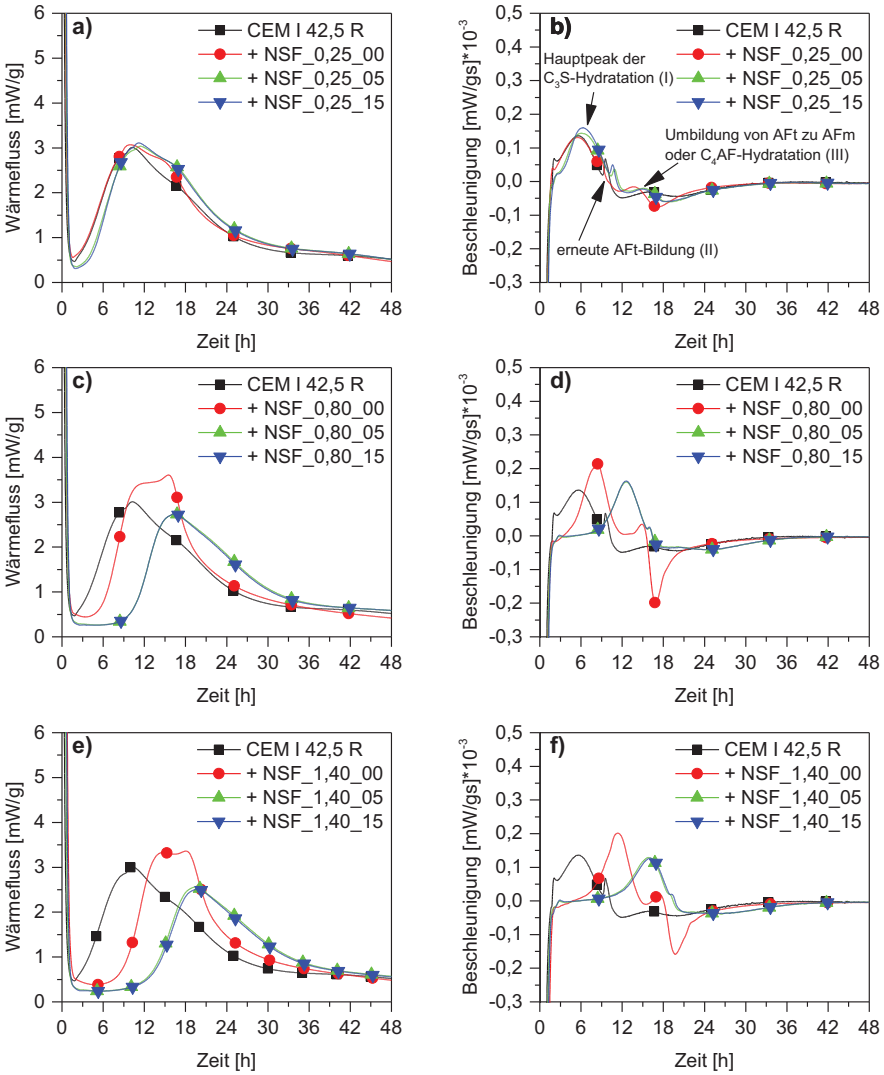


Abb. 5.5 Wärmeflussentwicklung (a, c, e) und Beschleunigungsraten (d, d, f) bei Zugabe von NSF in variabler Konzentration und Dosierzeit zu Zementleim (CEM I 42,5 R, w/z = 0,35)

Bei Betrachtung der Wärmeflüsse und Beschleunigungsraten in Abb. 5.5 a) und b) ist durch die Zugabe von NSF eine qualitative Änderung des Hydratationsverlaufs zu beobachten. Insbesondere die Ausbildung der Decelerationsperiode wurde deutlich vom Zugabezeitpunkt der Fließmittel beeinflusst. Der Peak, welcher der erneuten Bildung von AFt zugeschrieben wird (II), war unabhängig von der Zugabezeit bei

geringster Dosierstufe zu erkennen (vgl. Abb. 5.5 b). Bei direkter Zugabe wurde dieser zunächst zu früheren Zeitpunkten in Richtung des Hauptpeaks der C_3S-Hydratation (I) verschoben. Mit zunehmender Wirkstoffkonzentration hingegen verlagerte sich der Hauptpeak der Hydratation bei direkter Dosierung des Zusatzmittels (Peak I) durch die Ausweitung der Induktionsperiode zu späteren Zeitpunkten. Peak II wurde hierbei nicht in gleichem Ausmaß zu späteren Zeitpunkten verschoben, sodass die erneute Aluminatreaktion zu AFt durch den Hauptpeak der Hydratation (Peak I) überlagert wurde und in den gemessenen Wärmeflussentwicklungen nicht weiter beobachtet werden konnte (vgl. Abb. 5.5 a), c) und e). Des Weiteren war bei direkter Zugabe des Fließmittels mit steigender Wirkstoffdosierung eine deutliche Intensivierung des Hauptpeaks der C_3S-Hydratation zu beobachten. Diese wurde mit verzögerter Zugabe des Fließmittels, unabhängig vom Zugabezeitpunkt, im Vergleich zur zusatzmittelfreien Referenzprobe abgeschwächt.

Im Gegensatz zur Direktdosierung wurden bei zeitlich verzögerter Zugabe des NSF keine wesentlichen zeitlichen Unterschiede zwischen dem Hauptpeak der C_3S-Hydratation und der erneuten AFt-Bildung beobachtet. Mit zunehmender Wirkstoffkonzentration in der jeweiligen Probe wurden Peak I und Peak II in ähnlicher Weise durch die Ausdehnung der Induktionsperiode zu späteren Zeitpunkten verschoben. Durch die steigende Wirkstoffdosierung wurde Peak II zwar abgeschwächt, jedoch nicht durch den Hauptpeak der Accelerationsperiode überlagert. Dieser konnte bei der mittleren und höchsten Dosierstufe allerdings lediglich anhand der in Abb. 5.5 d) und e) dargestellten Beschleunigungsraten beobachtet werden. Eine Bewertung der erneuten AFt-Bildung (Peak II) anhand der zugehörigen Wärmeflussfunktionen war hingegen nicht möglich (vgl. Abb. 5.5 c) und e).

Die während der Decelerationsperiode auftretende Schulter (Peak III) wurde bei direkter Dosierung des NSF mit zunehmender Wirkstoffkonzentration verstärkt, sodass bei einer Zugabemenge von 0,80 M.-% v. Z. sogar der Hauptpeak der C_3S-Hydration überragt wurde (vgl. Abb. 5.5 c). Im Gegensatz hierzu war die Schulter bei verzögerter Zugabe des Zusatzmittels lediglich auf der geringsten Dosierstufe von 0,25 M.-% v. Z. zu beobachten. Mit zunehmender Wirkstoffkonzentration und Dosierzeit wurde die Umbildung der AFt- zu AFm-Phasen und/oder die Ferritreaktion deutlich abgeschwächt und zu späteren Zeitpunkten verschoben, wie der Vergleich der Abb. 5.5 b), d) und f) verdeutlicht.

Die hier dargestellten Beobachtungen stimmen gut mit Ergebnissen von Heikal et al. [136] überein, die mittels dynamischer Differenzkalorimetrie eine spätere Umwandlung von AFt zu AFm bei verzögerter Dosierung melaminbasierter Polykondensatfließmittel beobachtet haben. Die maximale Verzögerung der Umwandlung wurde von Heikal et al. [136] bei einer Dosierzeit von 20 Minuten beschrieben.

In Abb. 5.6 sind exemplarisch die Ergebnisse der kalorimetrischen Untersuchungen bei Zugabe von PCE2 dargestellt. Kalorimetrische Ergebnisse bei Zugabe von PCE1 können dem Anhang entnommen werden. Die Beschleunigungsraten in Abb. 5.6 rechts verdeutlichen, dass der Peak der erneuten AFt-Bildung (II) bei direkter Zugabe und

steigender Wirkstoffdosierung in ähnlicher Weise durch den Hauptpeak der C_3S-Hydratation (I) überlagert wurde. Vergleichbare Ergebnisse zu den NSF-versetzten Proben wurden auch im Hinblick auf die verzögerte Wirkstoffdosierung beobachtet, wobei die Veränderungen der Hydratationskinetik generell schwächer ausgeprägt waren (vgl. Abb. 5.6 rechts).

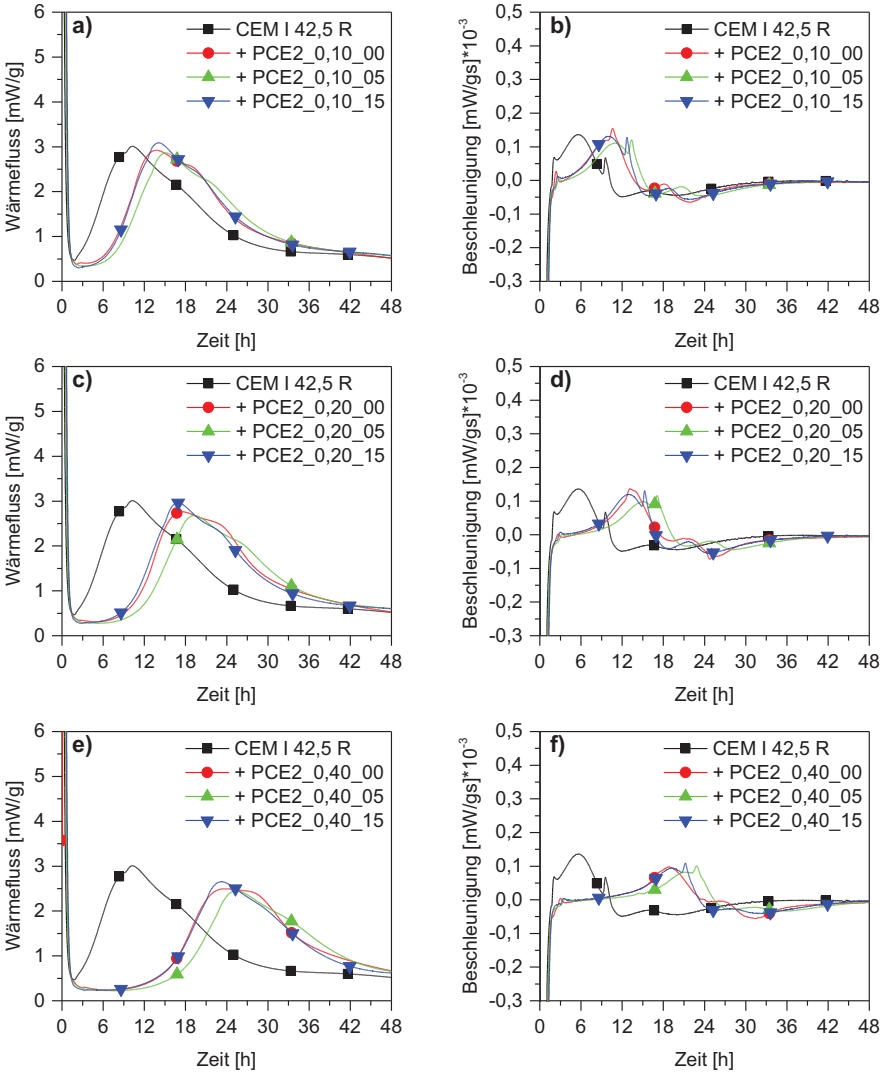


Abb. 5.6 Wärmeflussentwicklung (a, c, d) und Beschleunigungsraten (b, d, f) bei Zugabe von PCE2 in variabler Konzentration und Dosierzeit zu Zementleim (CEM I 42,5 R, w/z = 0,35)

Mit verzögerter Wirkstoffdosierung nach fünf Minuten wurden der Hauptpeak der C_3S-Hydratation (I) und die während der Decelerationsperiode auftretende Schulter (Peak III) vergleichbar zu späteren Zeitpunkten verschoben, sodass der zeitliche Abstand zwischen beiden Reaktionen nicht wesentlich beeinflusst wurde. Im Gegensatz hierzu zeigte die Probe mit einer verzögerten Zugabe des Fließmittels nach 15 Minuten einen Hydratationsverlauf, der eher der direkten Wirkstoffdosierung glich.

Im Hinblick auf die erneute AFt-Bildung (Peak II) zeigten sich bei Zugabe von PCE1 vergleichbare Ergebnisse zur Wirkung von PCE2 (s. Anhang A 2). Bei geringen und mittleren Wirkstoffgehalten war der Einfluss auf die Schulter der Ferritreaktion bzw. die Umwandlung von AFt zu AFm ebenfalls vergleichbar. Auf höchster Dosierstufe von 0,40 M.-% v. Z. glichen die Veränderungen der Hydratationskinetik jedoch den oben vorgestellten Ergebnissen bei Zugabe des naphthalinbasierten Zusatzmittels.

Die Entwicklung des aus den kalorimetrischen Untersuchungen berechneten Accelerationsbeginns aller Proben ist in Abb. 5.7 angegeben, wobei die gestrichelte Linie jeweils den Accelerationsbeginn der fließmittelfreien Probe darstellt. Die hier zu beobachtende Ausweitung der Induktionsperiode mit steigenden Wirkstoffgehalten, unabhängig von der Art des zugegebenen Fließmittels, wird durch äquivalente Ergebnisse von Zingg et al. [276] bestätigt. Weitere qualitativ ähnliche Entwicklungen wurden bereits von Bruere [278,279] bei Untersuchungen der Erstarrungszeiten unter Einfluss einer kontrollierten Verzögererzugabe beobachtet. Vergleicht man die Wirkung der Fließmittel innerhalb ihrer Wirkstoffgruppe, fällt auf, dass MFS und PCE1 (Abb. 5.7 a) und c) bei identischer Dosierung im Vergleich zu NSF und PCE2 (Abb. 5.7 b) und d) zu geringeren Verzögerungen des Accelerationsbeginns führen. Ursächlich für dieses Verhalten sind wahrscheinlich die spezifischen Materialcharakteristika. Wie in Tab. 4.4 dargestellt, zeichnen sich NSF und PCE2 durch ein geringeres Molekulargewicht der Polymere bzw. eine geringere Ladungsdichte des Hauptkettenpolymers aus und zeigen dadurch ein geringeres bzw. langsameres Adsorptionsverhalten.

In allen Fällen verstärkte die spätere Zugabe der Fließmittel nach fünf Minuten dessen verzögernde Wirkung durch die Ausweitung der Induktionsperiode (vgl. hierzu die kalorimetrischen Ergebnisse in Abb. 5.5, Abb. 5.6 sowie im Anhang A 2). Im Hinblick auf eine nachträgliche Dosierung nach 15 Minuten zeigen die Ergebnisse, dass die Ausdehnung der Induktionsperiode und das folgende Einsetzen der Accelerationsperiode von der Ladungsdichte sowie der Polymerkonzentration in der Porenlösung abhängig sind. Für die polykondensatbasierten Fließmittel MFS und NSF wurde die Ausdehnung der Induktionsperiode mit zunehmender Dosierzeit ähnlich beeinflusst. Bei verzögerter Zugabe von PCE1 zeigte sich auf der höchsten Dosierstufe von 0,40 M.-% v. Z. eine vergleichbare dosierzeitunabhängige Entwicklung. Auf der geringsten Dosierstufe von 0,10 M.-% v. Z. wurde mit verzögerter Zugabe des Fließmittels nach 15 Minuten jedoch eine Verkürzung der Induktionsperiode und dadurch ein früheres Einsetzen der Acceleration im Vergleich zur Zugabe nach fünf Minuten beobachtet. Im Gegensatz hierzu führte die spätere Zugabe von PCE2 nach 15 Minuten, unabhängig von der Dosierhöhe, zu einer Ausdehnung der Induktion, die mit der direkten

Wirkstoffdosierung vergleichbar war. Bei verzögerter Dosierung nach fünf Minuten wurden die Induktionsperiode und damit auch das Einsetzen der Acceleration merklich ausgedehnt.

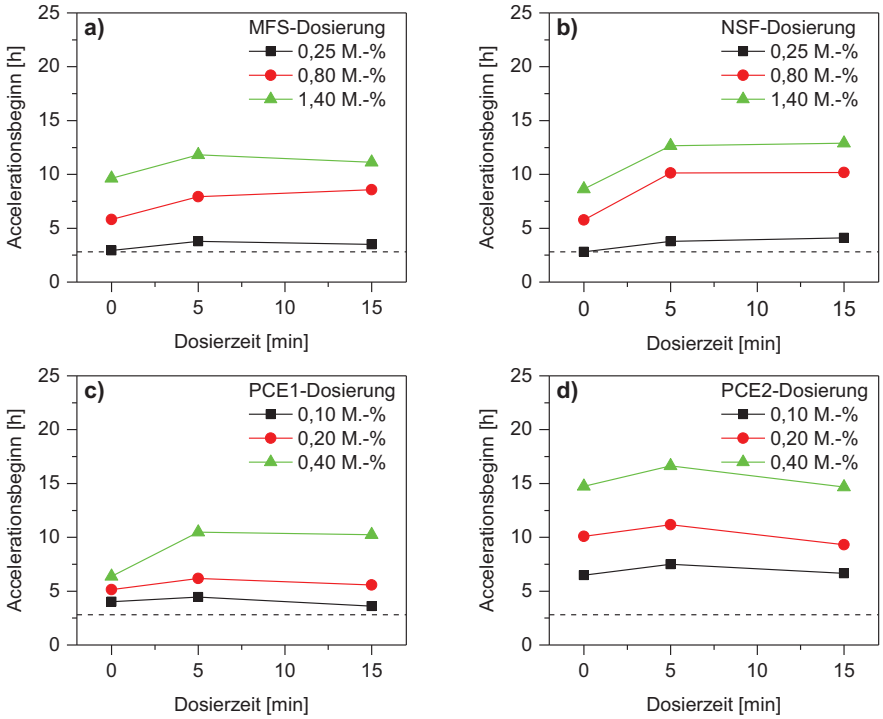


Abb. 5.7 Accelerationsbeginn der untersuchten Zementleime (CEM I 42,5 R, w/z = 0,35) bei Zugabe der untersuchten Fließmittel mit variabler Dosierung und Dosierzeit

Zingg et al. [276] berichten, dass höhergeladene PCE-Moleküle die Induktionsperiode durch schnelle und hohe Adsorptionsraten verlängern. Die in Abb. 5.7 dargestellten Untersuchungsergebnisse stehen im Widerspruch zu dieser Theorie. Im Vergleich zum schnell adsorbierenden PCE1 zeigte das langsam adsorbierende PCE2 eine deutliche Verzögerung der Zementhydratation durch Ausweitung der Induktionsperiode. Aktuelle Untersuchungen von Sowoidnich und Rößler [280] zum Einfluss polycarboxylatbasierter Fließmittel auf die Lösungskinetik des C_3S bestätigen die hier beobachteten Ergebnisse. Sie zeigen, dass die Verzögerung der C_3S-Hydratation nicht durch eine blockierte Hydratation auf Grund oberflächiger Adsorption an den Klinkerphasenoberflächen hervorgerufen wird. Vielmehr basiert der verzögernde Effekt auf einer Modifikation des Kristallwachstums auf Grund nicht adsorbierter Polymermoleküle innerhalb der Porenlösung. Auf Grund der schwächeren Adsorption von NSF und PCE2

im Vergleich zu MFS und PCE1 liegen somit größere Wirkstoffmengen frei in der Porenlösung vor und begünstigen dadurch die Ausweitung der Induktionsperiode.

Analog zur Erhöhung der Wirkstoffdosierung führte deren spätere Zugabe zur Ausweitung der Induktionsperiode. Durch die verzögerte Zugabe wurden vermutlich geringere Polymeranteile durch Adsorption und Interkalation gebunden bzw. durch erste Hydratphasen überwachsen. Die so erhöhten Polymerkonzentrationen in der Porenlösung führten zur Verzögerung der C_3S-Hydratation auf Grund eben beschriebener Mechanismen.

Mit nachträglicher Dosierung nach 15 Minuten konnte für die polykondensatbasierten Fließmittel im Vergleich zur Dosierung nach fünf Minuten kein signifikanter Unterschied auf deren verzögernde Wirkung festgestellt werden. Die polycarboxylatbasierten Fließmittel zeigten hingegen ein durch die Variation der Molekülarchitektur unterschiedliches Verhalten. Das hochgeladene PCE1 adsorbierte nach der Zugabe direkt auf den Klinkeroberflächen (Direktzugabe) oder ersten gebildeten Hydratphasen (verzögerte Zugabe). Bei niedrigen bis mittleren Wirkstoffkonzentrationen war die Polymerkonzentration in der Porenlösung unabhängig von der Zugabezeit annähernd konstant oder lediglich gering erhöht. Im Vergleich hierzu wurde bei hoher Wirkstoffkonzentration die erforderliche Polymermenge zur vollständigen Adsorption an verfügbaren Oberflächen überschritten, sodass sich in der Porenlösung ein Depoteffekt einstellte. Bei Zugabe des langsam adsorbierenden PCE2 stellte sich in allen Fällen ein Depoteffekt auf Grund erhöhter Polymerkonzentrationen in der Porenlösung ein. Dadurch stellt sich bei zeitunabhängiger Dosierung von PCE2 bzw. verzögerter Dosierung von PCE1 bei hohem Dosierlevel ein verzögernder Effekt auf die C_3S-Hydratation und damit verbunden die Ausdehnung der Induktionsperiode ein.

Erstarrungsverhalten

Die ermittelten Erstarrungszeiten bei Zugabe der untersuchten Fließmittel zeigt Abb. 5.8. Die horizontalen Linien kennzeichnen hierbei jeweils Erstarrungsbeginn und -ende der fließmittelfreien Probe. Bei Zugabe der polykondensatbasierten Fließmittel ist ein Anstieg des Erstarrungsbeginns mit Zunahme der Wirkstoffdosierung und der Dosierzeit zu beobachten, wobei der stärkere Einfluss durch die Dosierhöhe hervorgerufen wurde. Im Vergleich zur Referenz stellte sich der Erstarrungsbeginn bei allen untersuchten Proben später ein. Bei maximaler Dosierung des MFS nach 15 Minuten wurde die Zeit bis zum Erstarrungsbeginn im Vergleich zur Referenzprobe sogar um den dreifachen Wert verzögert und setzte erst nach 12,3 Stunden ein.

Ähnliche Ergebnisse, wenn auch nicht ganz so deutlich ausgeprägt, zeigten Proben bei Zugabe von PCE1 (vgl. Abb. 5.8 c). Während geringe und mittlere Wirkstoffkonzentrationen moderate Ausdehnungen der Induktionsperiode verursachten, stellte sich bei den hohen Dosierungen und späterer Zugabe eine deutliche Verzögerung des Erstarrens ein. Im Vergleich zu den Proben mit Polykondensatzugabe setzte das Erstarren der maximal verzögerten Probe bereits nach zehn Stunden ein.

Die untersuchten Proben zeigten bei Zugabe des langsam adsorbierenden Fließmittels PCE2 zu allen Dosierstufen und Zugabezeiten eine deutliche Verschiebung des Erstarrungsbeginns zu späteren Zeitpunkten (vgl. Abb. 5.8 d). Hier lag der Erstarrungsbeginn deutlich über den Ergebnissen der mit Polykondensaten bzw. PCE1 versetzten Proben. Auch Zhang und Kong [281] berichten von einer verstärkten Verzögerung bei Verwendung von PCE im Vergleich zu NSF. Die verzögernde Wirkung von Polycarboxylaten muss insoweit durch die Adsorptionsaffinität der Polymere an den Klinkeroberflächen bestimmt sein. Durch die langsamere Adsorption des PCE2 im Vergleich zu PCE1 verbleiben höhere Wirkstoffkonzentrationen in der Porenlösung. Dieser Effekt verstärkt die verzögernd wirkende Modifikation der Lösungskinetik des C_3S nach Sowoidnich und Rößler [280], und somit das Einsetzen der Accelerationsperiode als auch des Erstarrungsbeginns. Verstärkt wird der Mechanismus darüber hinaus durch tendenziell längere Seitenketten langsam adsorbierender Polymere im Vergleich zu schnell adsorbierenden PCE-Molekülen. Unter der Annahme identischer Molekulargewichte der beiden Fließmittel (vgl. Tab. 4.4) und variierender Ladungsdichte der Hauptketten zeichnet sich das schnell adsorbierende PCE1 durch Hauptketten hoher Ladungsdichte mit kurzen Seitenketten aus. PCE2 ist hingegen durch geringer geladene Hauptketten und längere Seitenketten charakterisiert. Nach entsprechender Adsorption auf den Oberflächen zeigen die Moleküle des PCE2 eine längere Verflüssigungswirkung, da sie erst später durch Hydratphasen überwachsen werden. Somit kann die erhöhte Konzentration der Polymere mit dem Effekt einer weiteren Ausdehnung der Induktionsperiode über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten werden.

Bei Betrachtung des Erstarrungsendes zeigt sich, dass dieses bei geringen Konzentrationen der Polykondensate, als auch durch deren Direktdosierung bei mittleren Konzentrationen, im Vergleich zur fließmittelfreien Probe früher erreicht wurde. Die verzögerte Zugabe mittlerer und die zeitunabhängige Zugabe hoher Dosierungen führte hingegen zu einer Ausweitung des Zeitraumes zwischen Erstarrungsbeginn und -ende. Auch diese Ergebnisse untermauern die Theorie der modifizierten C_3S-Hydratation. Auf der geringsten Dosierstufe liegen unabhängig von der Dosierzeit keine ausreichenden Polymermengen in der Porenlösung vor, um die Lösungskinetik des C_3S zu verzögern. Bei direkter Dosierung der mittleren Konzentrationsstufe werden hohe Wirkstoffgehalte durch schnelle Adsorption und Interkalation gebunden. Durch die spätere Dosierung sind jedoch zeitweise entsprechende Polymermengen verfügbar, um die Hydratationskinetik zu verzögern.

Während die Untersuchungen bei Zugabe von PCE1 tendenziell vergleichbare Ergebnisse zeigten, fielen die Zeitabstände zwischen Erstarrungsbeginn und -ende bei Zugabe von PCE2 unabhängig von Dosierzeit und Menge in den Prüfgruppen ähnlich aus (vgl. Abb. 5.8 d). Mit Erhöhung der Wirkstoffkonzentration war zwar das spätere Einsetzen der Erstarrungszeiten zu beobachten, wesentliche Unterschiede des Zeitraums zwischen Erstarrungsbeginn und –ende wurden hingegen nicht festgestellt. Diese Beobachtung bestätigt, dass der durch die C_3S-Hydratation bestimmte Erstarrungsbeginn durch die Adsorptionsaffinität der Fließmittel beeinflusst wird. Sowohl

die Polykondensate als auch PCE1 adsorbieren nach erneuter Phasenbildung sehr schnell an den verfügbaren Oberflächen. Dadurch verhindern sie einen weiteren Wasserzutritt und verzögern das Einsetzen des Erstarrungsendes bei höheren Dosierungen und späteren Dosierzeiten. Auf Grund der langsameren Adsorption des PCE2 ist zunächst ein Wasserzutritt zu den neu gebildeten Oberflächen möglich, sodass die ablaufenden Hydratationsprozesse unabhängig von Dosierung und Zugabezeitpunkt auf annähernd gleichem Niveau stattfinden.

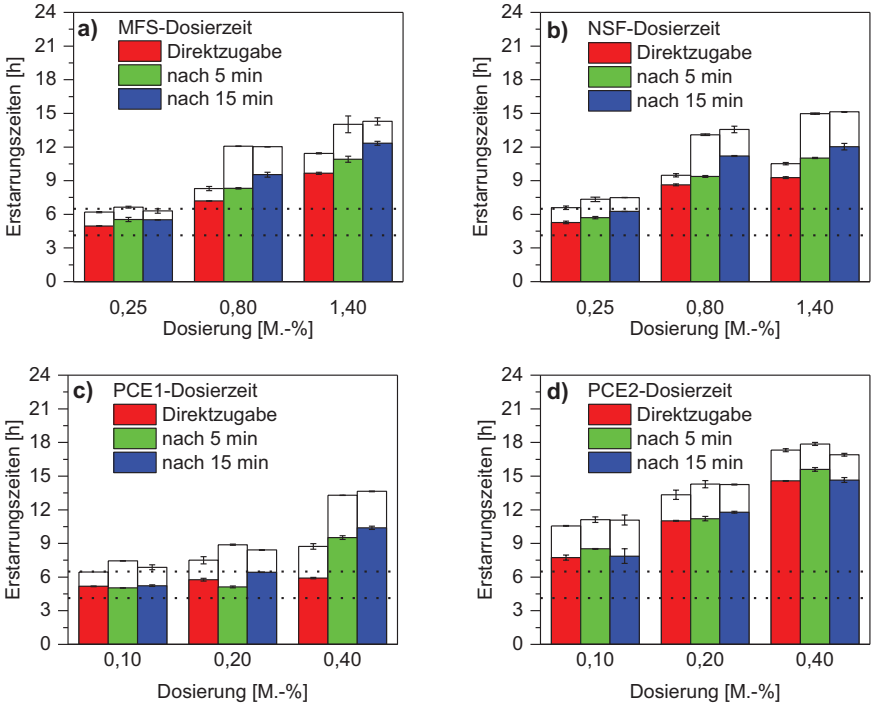


Abb. 5.8 Erstarrungsbeginn (farbig) und Erstarrungsende der untersuchten Zementleime (CEM I 42,5 R, w/z = 0,35) bei Zugabe der untersuchten Fließmittel mit variabler Dosierung und Dosierzeit

Transmissionsultraschall

Äquivalent zu den kalorimetrischen Untersuchungen bei variabler Dosierung der Fließmittel zeigten die Ergebnisse der Ultraschallversuche ein ähnliches Materialverhalten. Die Schallgeschwindigkeitsfunktionen und die daraus berechneten Beschleunigungsfunktionen sind bei zeitlich als auch mengenmäßig kontrollierter Zugabe des NSF in Abb. 5.9 dargestellt. Die Dosierung des MFS führte hierbei zu ähnlichen Ergebnissen, die dem Anhang A 2 entnommen werden können, im Folgenden jedoch nicht weiter dargestellt und diskutiert werden. Bei direkter Fließmittelzugabe auf geringster Dosierstufe von 0,25 M.-% v. Z. konnten im Vergleich

zur zusatzmittelfreien Probe keine wesentlichen Veränderungen im Ergebnis der Ultraschalluntersuchungen festgestellt werden (vgl. Abb. 5.9 a) und b). Die Erhöhung der Wirkstoffdosierung führte bei direkter Zugabe jedoch zu einer deutlichen Verstärkung der verzögernden Wirkung der ablaufenden Hydratationsprozesse, was an einem späteren Anstieg der Ultraschallgeschwindigkeiten zu erkennen war (s. Abb. 5.9 links).

Deutlicher war der hydratationsverzögernde Einfluss des NSF bei geringster Wirkstoffdosierung mit zeitlich kontrollierter Dosierung. Hier setzte die Ultraschallgeschwindigkeit durch die verzögerte Wirkstoffzugabe nach fünf bzw. 15 Minuten später ein. Durch die Erhöhung der Wirkstoffdosierung wurde dieser Effekt nochmals verstärkt. In der jeweiligen Entwicklung der Ultraschallbeschleunigung war der hydratationsverzögernde Effekt durch eine Verschiebung der primären Maxima zu späteren Zeitpunkten zu beobachten (vgl. Abb. 5.9 rechts). Im Vergleich zu den Ergebnissen der isothermen Wärmeflusskalorimetrie wurden sowohl für die Ultraschallgeschwindigkeit v_p als auch die Beschleunigung v_p' geringe Unterschiede zwischen den Dosierzeitpunkten nach fünf respektive 15 Minuten beobachtet. Im Vergleich zur direkten Dosierung des Zusatzmittels können diese Unterschiede jedoch vernachlässigt werden. Auf Grund des in Kapitel 3.3.8 beschrieben Versuchsaufbaus werden die Ergebnisse der Ultraschalluntersuchungen im Vergleich zu den kalorimetrischen Untersuchungen stärker durch Randbedingungen wie bspw. Umgebungstemperatur und Luftfeuchtigkeit beeinflusst.

Weiterhin wurde bei direkter Zugabe des NSF eine Schulter auf dem absteigenden Ast der Beschleunigungsfunktion beobachtet, die mit zunehmender Wirkstoffkonzentration verstärkt wurde (s. Pfeil in Abb. 5.9 f). Vergleicht man den Zeitpunkt des Auftretens dieser Schulter mit den kalorimetrischen Daten, so liegt diese kurz vor dem Auftreten des Peaks, den Bullard et al. [16,42] in der Kalorimetrie auf die Umbildung der AFt- zu AFm-Phasen zurückführen. Auf Grund des direkten zeitlichen Zusammenhangs ist zu vermuten, dass die beiden Peaks auf die gleichen Hydratationsreaktionen zurückzuführen sind. Wie bereits in Kapitel 5.1.1 erläutert, lassen die kalorimetrischen Ergebnisse reiner Zementleime sowie Untersuchungen von Quennoz und Scrivener [258] den Schluss zu, dass die Intensivierung dieses Peaks auf eine verstärkte Lösungskinetik bei höheren w/z-Werten zurückzuführen ist. Die zunehmende Wirkstoffkonzentration des NSF würde bei direkter Zugabe somit das Lösungsverhalten der Edukte, die für die Ausbildung dieses Peaks verantwortlich sind, in ähnlicher Weise beeinflussen. Da allerdings auf Grundlage der hier dargestellten Ergebnisse die Ursachen dieser Reaktion nicht eindeutig bestimmt werden können, sollten zukünftig mikrostrukturelle Untersuchungen z. B. mittels in situ Röntgenbeugung und anschließender Phasenanalyse klären, ob diese Veränderungen tatsächlich auf die Umbildung von AFt- zu AFm-Phasen zurückzuführen sind.

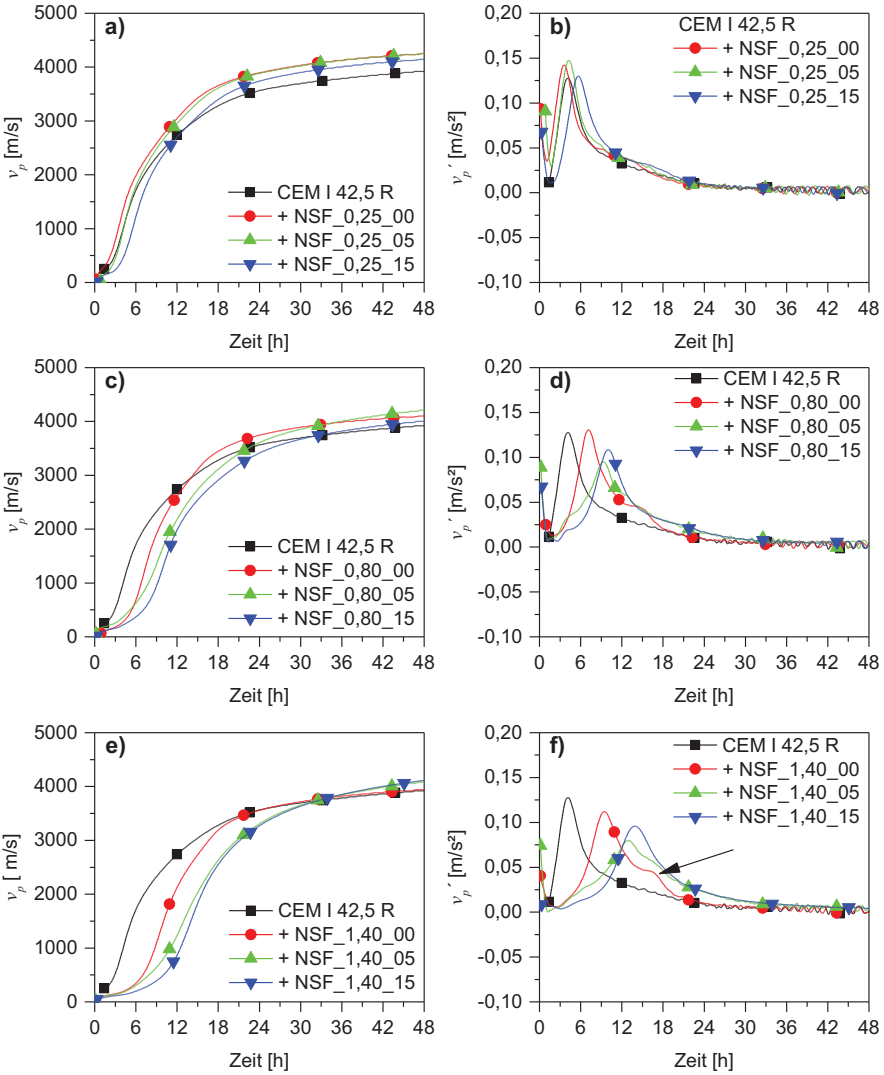


Abb. 5.9 Ultraschallgeschwindigkeit v_p (a, c, e) und Beschleunigungsrate v_p' (b, d, f) bei Zugabe von NSF in variabler Konzentration und Dosierzeit zu Zementmörtel (CEM I 42,5 R, w/z = 0,35, L/$S_{vol.}$ = 60/40)

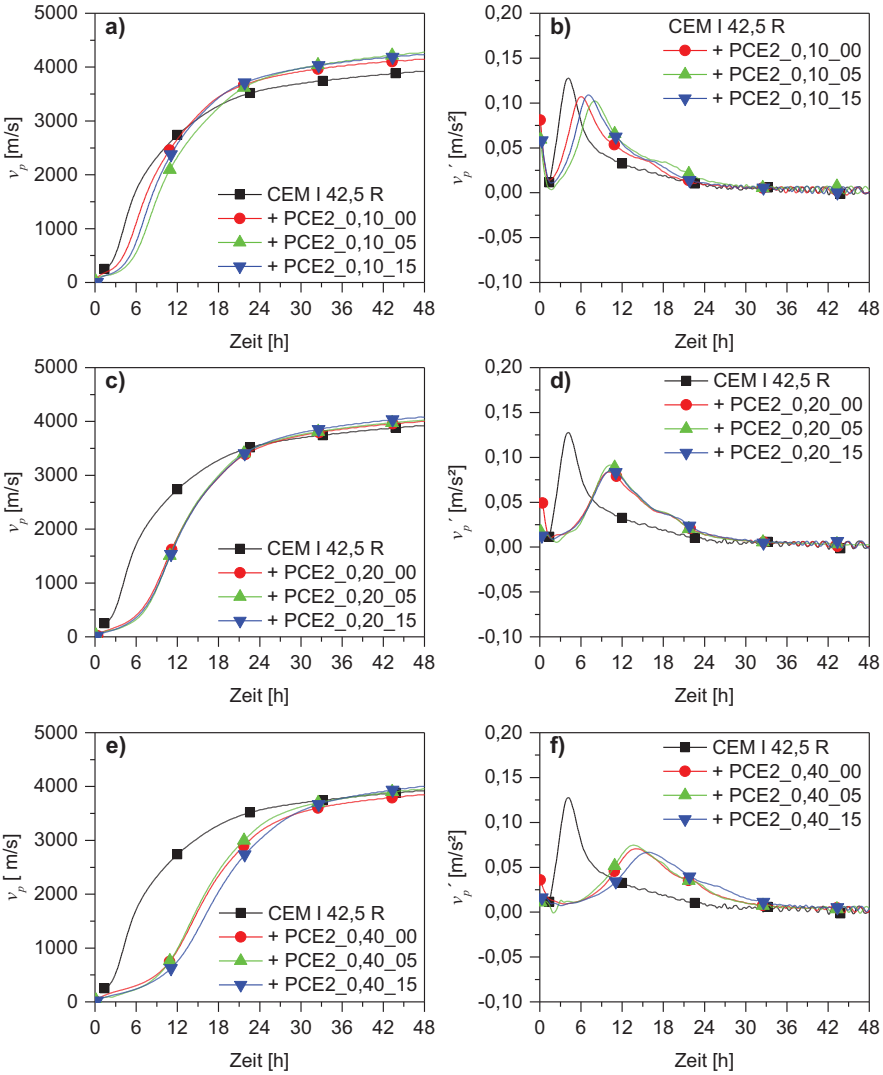


Abb. 5.10 Ultraschallgeschwindigkeit v_p (a, c, e) und Beschleunigungsrate v_p´ (b, d, f) bei Zugabe von PCE2 in variabler Konzentration und Dosierzeit zu Zementmörtel (CEM I 42,5 R, w/z = 0,35, L/S$_{vol.}$ = 60/40)

Die Ergebnisse der Ultraschalluntersuchungen bei Zugabe von PCE2 sind in Abb. 5.10 dargestellt. Im Vergleich zur Zugabe von NSF ist der verzögernde Effekt der Fließmitteldosierung hier bereits bei direkter Zugabe und geringster Dosierstufe von 0,10 M.-% v. Z. zu beobachten (vgl. Abb. 5.10 a). Die verzögernde Wirkung des PCE2 wurde im Wesentlichen durch die Erhöhung der Wirkstoffkonzentration in den

untersuchten Proben hervorgerufen. Die Schulter auf dem absteigenden Ast der Ultraschallbeschleunigung lässt sich hier auch bei höherer Dosierung des Fließmittels nachweisen, wie Abb. 5.10 d) und f) zeigen.

Auch bei Zugabe von PCE1 wurde die Entwicklung der Ultraschallgeschwindigkeiten und Beschleunigungen vergleichbar zu den kalorimetrischen Ergebnissen beeinflusst. Die Darstellung der Ergebnisse kann ebenso wie für die mit MFS versetzten Proben dem Anhang A 2 entnommen werden. Bei geringen bis mittleren Dosierungen wurde die Entwicklung der Ultraschallgeschwindigkeit v_p durch die spätere Zugabe von PCE1 geringfügig verzögert. Bei höchster Dosierstufe von 0,40 M.-% v. Z. zeigte sich hingegen eine deutlich verzögernde Wirkung auf die Entwicklung der Ultraschallgeschwindigkeiten und daraus berechneter Beschleunigungsfunktionen. Bei späterer Wirkstoffdosierung wurden beide Funktionen zeitlich verschoben, wobei sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Dosierzeiten beobachten ließen.

Trtnik et al. [266,267,282] berichten ebenfalls, dass die Dosierung von Fließmitteln einen verzögernden Einfluss auf die Entwicklung der Ultraschallgeschwindigkeiten besitzt. Polycarboxylatbasierte Fließmittel zeigten hierbei einen deutlicheren Einfluss der Hydratationsverzögerung im Vergleich zu polykondensatbasierten Fließmitteln. Eine Beeinflussung der maximal erzielten Ultraschallgeschwindigkeiten wurde nicht beobachtet. Die vorgestellten Ergebnisse verdeutlichen jedoch, dass die verzögernde Wirkung auf die Entwicklung der Ultraschalllaufzeiten weniger durch die Art des Fließmittels als vielmehr durch dessen Adsorptionsgeschwindigkeit bestimmt wird.

Korrelation der Untersuchungsmethoden

Die Erstarrungszeiten, der berechnete Accelerationsbeginn anhand der kalorimetrischen Daten und der Zeitpunkt der maximalen Ultraschallbeschleunigung $v_p´$ der untersuchten Proben sind tabellarisch im Anhang A 2 angegeben. Auf Grundlage dieser Daten wurde durch die Approximation einer Linearfunktion $y = a \cdot x + b$ mit $b = 0$ untersucht, inwieweit sich direkte Zusammenhänge der charakteristischen Punkte aller drei Methoden ableiten lassen. Die Steigungsraten und das Bestimmtheitsmaß der Linearkorrelationen sind in Tab. 5.1 angegeben. Hierbei wurden jeweils der Einfluss des Fließmitteltyps, der Zugabezeit und der Dosierhöhe unabhängig von den anderen Einflussfaktoren betrachtet (z. B. Korrelation bei Variation der Fließmitteldosierung für alle Fließmitteltypen und Dosierzeiten). Die Korrelation aller drei Verfahren, unabhängig von den untersuchten Einflussfaktoren, kann Abb. 5.11 entnommen werden.

Für die Lage der maximalen Ultraschallbeschleunigung $v_p´$ besteht sowohl ein direkter Zusammenhang zum Accelerationsbeginn aus der Wärmeflusskalorimetrie als auch zum Erstarrungsbeginn, unabhängig vom zugegebenen Fließmitteltyp, der Wirkstoffdosierung und der Dosierzeit. Die besten Korrelationen wurden zwischen dem berechneten Accelerationsbeginn und dem Zeitpunkt der maximalen Ultraschallbeschleunigung $v_p´$ mit Steigungsraten zwischen 0,88 und 1,04 bei $R^2 > 0,85$ gefunden, wie Tab. 5.1 verdeutlicht. Abb. 5.11 a) stellt die Gesamtkorrelation beider Methoden mit einem Steigungsmaß $a = 0,98$ und $R^2 = 0,99$ dar.

Tab. 5.1 Steigungsmaß a und Bestimmtheitsmaß R^2 der Linearkorrelationen zwischen Erstarrungsbeginn, Einsetzen des Accelerationsbeginns und dem Zeitpunkt bei Auftreten der maximalen Ultraschallbeschleunigung v_p' bei Dosierung der Fließmittel

Einflussparameter		Erstarrungs-beginn vs. v_p' (a/R^2)	Erstarrungsbeginn vs. Accelerations-beginn (a/R^2)	Accelerationsbeginn vs. v_p' (a/R^2)
FM-Typ	MFS	**1,11**/0,82	1,08/0,79	1,02/0,92
	NSF	0,98/0,78	1,03/**0,58**	0,94/0,96
	PCE1	0,91/0,88	1,02/0,75	0,89/0,95
	PCE2	1,06/0,93	1,03/0,90	1,02/0,92
Zugabezeit [min]	direkt	1,10/0,84	1,09/0,81	0,99/0,92
	5	1,01/0,85	0,96/0,88	1,04/0,95
	15	1,00/0,90	1,08/0,86	0,91/0,96
FM-Konzentration	niedrig	**1,16**/**0,65**	**1,30**/**0,50**	0,88/0,85
	mittel	1,07/0,83	1,09/0,81	0,97/0,87
	hoch	0,97/0,84	0,97/0,93	1,00/0,88

Ebenso gute Zusammenhänge wurden zwischen den anderen ermittelten Daten hergestellt. Der Großteil der Korrelationen bei einzelner Betrachtung der Einflussfaktoren ergab Steigungsmaße zwischen 0,90 und 1,10 sowie zugehörige Bestimmtheitsmaße $R^2 > 0,75$. Schlechtere Ergebnisse der Linearkorrelationen sind in Tab. 5.1 fett hervorgehoben. Die Gesamtzusammenhänge zwischen Erstarrungs- und Accelerationsbeginn mit a = 1,04 und $R^2 = 0,98$ bzw. zwischen Erstarrungsbeginn und dem Zeitpunkt der maximalen Ultraschallbeschleunigung v_p' mit a = 1,02 und $R^2 = 0,98$ sind in Abb. 5.11 b) und c) gezeigt. Aufgrund der quasi direkten Linearkorrelationen aller drei Methoden kann darauf geschlossen werden, dass die angewandte Berechnungsmethode des Accelerationsbeginns aus den kalorimetrischen Daten, unabhängig vom zugegebenen Fließmitteltyp, dessen Konzentration und der Dosierzeit, ebenfalls die Bestimmung des Erstarrungsbeginns ermöglicht.

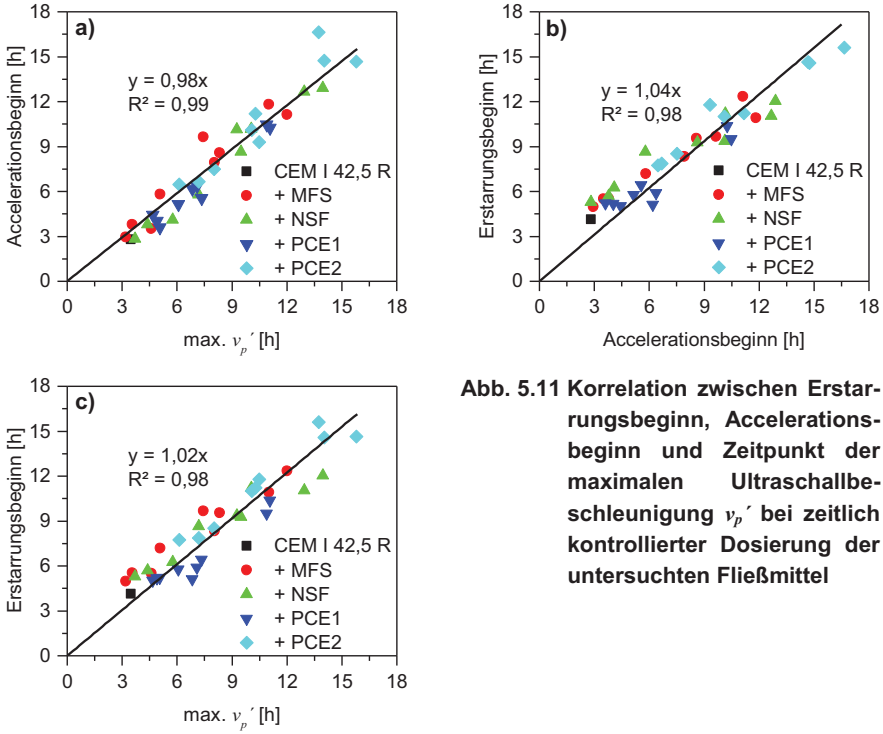


Abb. 5.11 Korrelation zwischen Erstarrungsbeginn, Accelerationsbeginn und Zeitpunkt der maximalen Ultraschallbeschleunigung v_p' bei zeitlich kontrollierter Dosierung der untersuchten Fließmittel

5.1.3 Wirkung der Verzögerer

Wärmeflusskalorimetrie

Die Wirkung der zeitlich kontrollierten Dosierung der Verzögerer auf die Ergebnisse der Kalorimetrie ist für die beiden untersuchten Wirkstoffe in Abb. 5.12 dargestellt. Bei direkter Zugabe der Wirkstoffe wurde die Zementhydratation in allen Fällen sicher verzögert. Hierbei zeichnete sich das EDTMP im Vergleich zum Na-Glu durch eine stärkere hydratationsverzögernde Wirkung aus. Der minimale Wärmefluss wurde unabhängig vom untersuchten Zement, dem zugegebenen Verzögerer und der Dosierzeit im Vergleich zur zusatzmittelfreien Probe verringert. Im Vergleich aller drei Zemente untereinander ergab die Dosierung zum CEM I die deutlichste verzögernde Wirkung (s. Abb. 5.12 a) und b). Für den untersuchten CEM II und CEM III wurden bei direkter Zugabe der Wirkstoffe lediglich geringe Veränderungen der Induktionsperiode beobachtet. Darüber hinaus zeigten beide Zemente einen Sekundärpeak während der Decelerationsperiode, der in Abb. 5.12 e) durch den Pfeil markiert ist. Wie bereits in Kapitel 5.1.2 beschrieben, sind die hier ablaufenden Hydratationsreaktionen vermutlich auf die Umbildung von AFt- zu stabileren AFm-Phasen bzw. auf die Reaktion der

Ferritphase zurückzuführen. Diese Reaktion wurde für den untersuchten CEM I nicht beobachtet.

Bei zeitlich verzögerter Zugabe der Zusatzmittel nach fünf Minuten wurde die Induktionsperiode aller untersuchten Proben im Vergleich zur Direktzugabe ausgeweitet. In Abb. 5.13 ist der anhand der kalorimetrischen Daten berechnete Accelerationsbeginn in Abhängigkeit der Zementart, der Zusatzmittel und der Zugabezeit dargestellt. Der stärker verzögernde Einfluss des EDTMP im Vergleich zu Na-Glu auf die Zementhydratation wird hier besonders deutlich. Unabhängig von der Zementart bzw. Zugabezeit des Zusatzmittels wurde der Accelerationsbeginn zu späteren Zeitpunkten verschoben (vgl. Abb. 5.13 a) und b).

Für den untersuchten CEM II ist eine Abhängigkeit der verzögernden Wirkung sowohl vom Zusatzmittelwirkstoff als auch von der Dosierzeit zu beobachten. Während bei nachträglicher Zugabe des Na-Glu keine Unterschiede beim Accelerationsbeginn beobachtet wurden, führte die verzögerte Zugabe von EDTMP nach 15 Minuten nochmals zu einer weiteren Ausdehnung der Induktionsperiode mit späterem Einsetzen des Accelerationsbeginns.

Der maximal gemessene Wärmefluss des Hauptpeaks der C_3S-Hydratation wurde sowohl bei direkter als auch verzögerter Zugabe beider Zusatzmittel, unabhängig vom untersuchten Zement, verringert (vgl. Abb. 5.12). Darüber hinaus wurde bei CEM II eine deutliche Veränderung des Sekundärpeaks während der Deceleration mit verzögerter Dosierung der Zusatzmittel beobachtet. Dieser Peak war unabhängig von der Verzögerungszeit so deutlich ausgeprägt, dass in beiden Fällen der nachträglichen Wirkstoffdosierung der Hauptpeak der C_3S-Hydratation übertroffen wurde. Analog wurde dieser Peak beim CEM III ebenfalls mit verzögerter Dosierzeit verstärkt. Im Vergleich zum CEM II war die Veränderung des Hydratationsverlaufs deutlich geringer ausgeprägt. Trotz der Reaktionsverstärkung mit verzögerter Dosierung konnte jedoch eine zeitliche Veränderung des Auftretens beider Reaktionen nicht beobachtet werden (vgl. Abb. 5.12 c) bis f).

Die Ergebnisse decken sich grundsätzlich mit Aussagen von Stephan und Plank [147], die bei Untersuchungen an reinen Klinkerphasen und Zementen unter Einfluss verschiedener Verzögerer zwar einen stärkeren verzögernden Einfluss des Gluconat auf Alit feststellten, wobei deren Wirkung auf die Zemente allerdings hinter der des EDTMP zurücklag. Auswirkungen der Verzögerer auf die Hydratationsgeschwindigkeit innerhalb der Accelerationsperiode wurden bei den eigenen Untersuchungen ebenfalls nicht beobachtet. Durch die Zugabe der Verzögerer zeigte sich jedoch in den meisten Fällen ein geringerer Primärpeak der Silikatreaktion. Diese Beobachtung stützt die Theorie, dass es während der Induktionsperiode nicht zum vollständigen Erliegen der Hydratation kommt. Vermutlich laufen die Hydratationsprozesse während der Induktion über einen längeren Zeitraum bei sehr niedriger Reaktionskinetik ab, sodass die Prozesse in der anschließenden Acceleration schneller abgeschlossen sind und dadurch geringere Wärmeflussmaxima gemessen wurden.

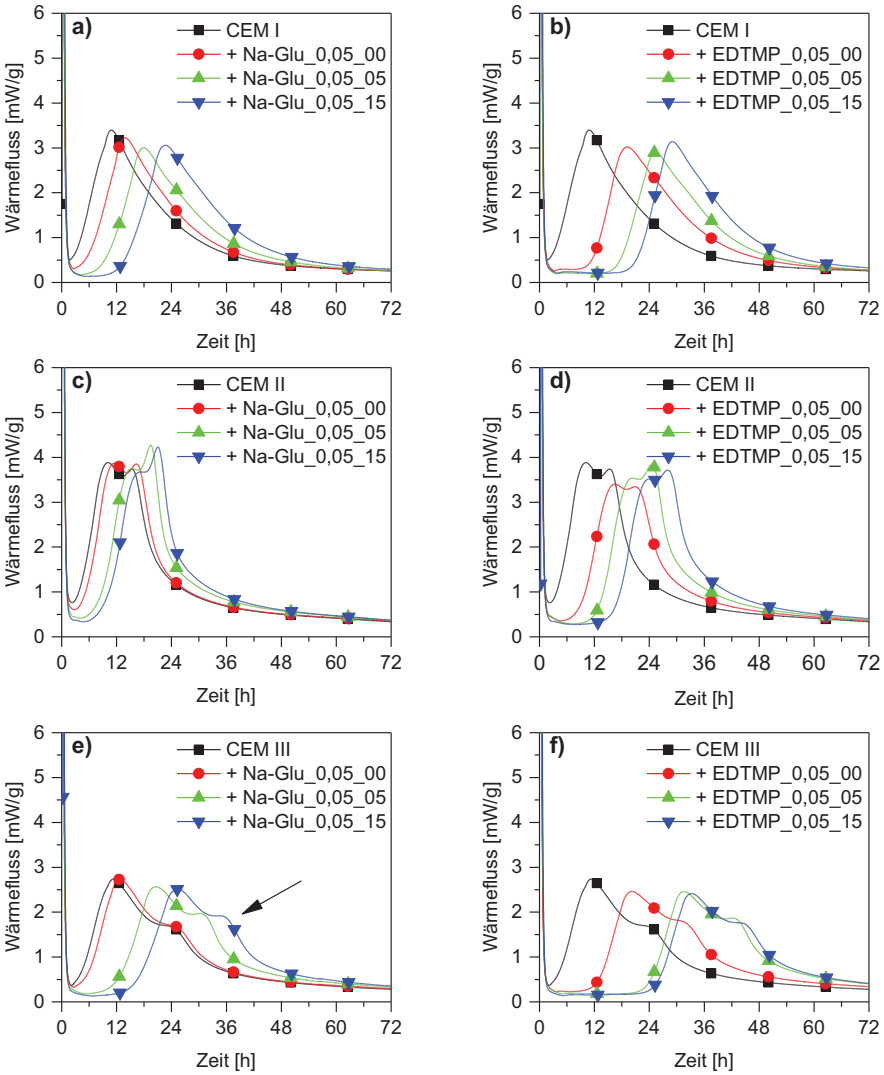


Abb. 5.12 Wärmeflussentwicklung der untersuchten Zementleime (w/z = 0,50) bei Zugabe von Na-Glu (a, c, e) und EDTMP (b, d, f; c = 0,05 M.-% v. Z.) zu unterschiedlichen Dosierzeiten

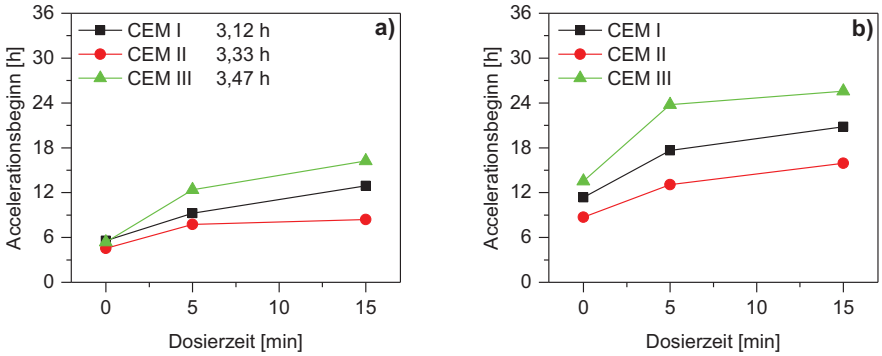


Abb. 5.13 Accelerationsbeginn der untersuchten Zementleime unter Zugabe von a) Na-Glu und b) EDTMP bei variabler Dosierzeit (c = 0,05 M.-% v. Z., w/z = 0,50), die Zeiten in Abb. 5.13 a) geben den berechneten Accelerationsbeginn der zusatzmittelfreien Proben an

Die Gesamtwärmeentwicklung der untersuchten Zemente bei kontrollierter Zugabe von EDTMP ist exemplarisch in Abb. 5.14 dargestellt. Bei Zugabe von Na-Glu wurden prinzipiell ähnliche Ergebnisse erzielt, die dem Anhang A 2 entnommen werden können. Darüber hinaus sind hier auch die nach 72 Stunden freigesetzten Gesamtwärmemengen aller Proben angegeben.

Der Einfluss des EDTMP auf die Ausweitung der Induktionsperiode lässt sich, wie bei den dargestellten Ergebnissen der Wärmeflussentwicklung, auch in der gezeigten Wärmemengenentwicklung ablesen. Nach einer anfänglichen zementartunabhängigen Wärmefreisetzung von ca. 50 J/g Zement geht dessen Verlauf in ein Plateau über, welches auf das Einsetzen der Induktionsperiode zurückzuführen ist (vgl. Abb. 5.14 a). Sowohl mit direkter als auch verzögerter Wirkstoffdosierung wird die Ausprägung dieses Plateaus ausgeweitet. Einen deutlichen Effekt auf die zeitliche Ausprägung des Plateaus zeigt hierbei der Zeitpunkt der Verzögererzugabe.

Des Weiteren scheint die initiale Lösungsreaktion des CEM III bei direkter Dosierung des EDTMP im Vergleich zur verzögerten Zugabe nach fünf respektive 15 Minuten beeinflusst zu werden (vgl. Abb. 5.14 c). Im Vergleich zu den anderen beiden Zementarten liegt auf Grund des höheren Hüttensandgehaltes im Zement eine stärkere Wirkstoffdosierung bezogen auf den reinen Zementklinker vor. Es scheint, dass bei direkter Dosierung die initiale Hydratation durch die quasi höhere Wirkstoffkonzentration nochmals beeinflusst wird, was zur beobachteten geringeren freigesetzten Gesamtwärmemenge vor Einsetzen der Induktionsperiode führt. Zwar enthält CEM II auf Grund des enthaltenen Hüttensandes auch einen geringeren Klinkergehalt als CEM I (vgl. Tab. 4.1), dessen höhere Festigkeitsklasse in Verbindung mit der höheren Mahlfeinheit könnte jedoch einen ähnlich verzögernden Effekt kompensiert haben.

Im Hinblick auf die freigesetzte Gesamtwärmemenge nach 72 Stunden zeigen die verzögerten Proben unabhängig von der Dosierzeit lediglich geringe Abweichungen von den zusatzmittelfreien Referenzproben (vgl. Abb. 5.14). Auch die tabellarische Darstellung der freigesetzten Wärmemenge im Anhang A 2 verdeutlicht diese Entwicklung. Die ausgeprägteste Verzögerung wurde für CEM III bei Zugabe von EDTMP nach 15 Minuten beobachten. Hier ergab sich eine gut zehnprozentige Verringerung der freigesetzten Wärmemenge. Allerdings lassen die dargestellten Ergebnisse den Schluss zu, dass sich die Reaktionsgrade trotz Verzögerung zeitnah an die Referenzprobe angleichen. Die im Anschluss der Induktionsperiode ablaufenden Hydratationsreaktionen der untersuchten Zement-Zusatzmittel-Kombinationen scheinen somit qualitativ, allerdings nicht quantitativ, durch den Dosierzeitpunkt des Zusatzmittels beeinflusst zu werden.

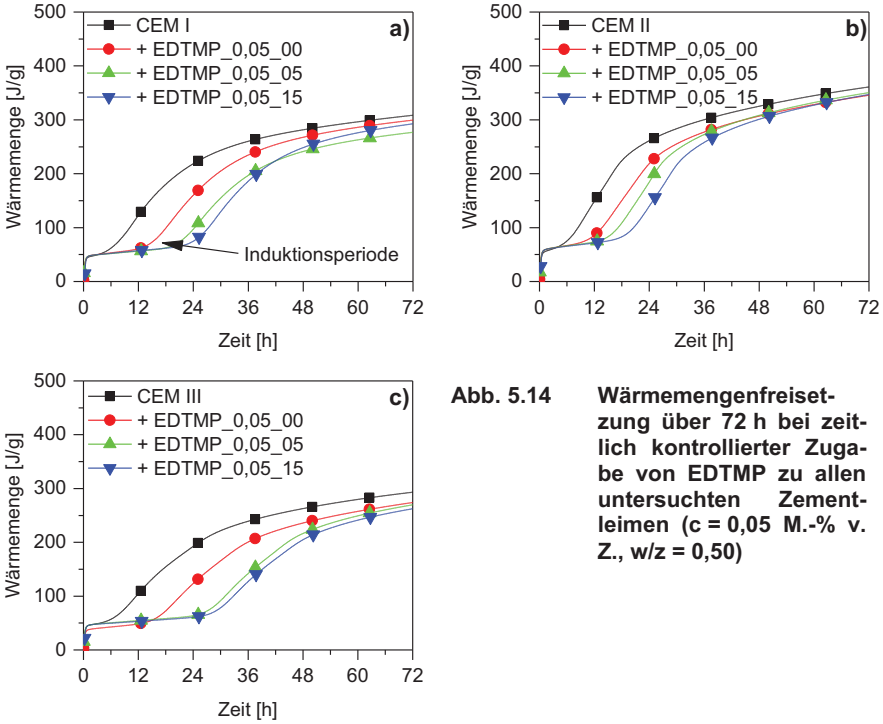


Abb. 5.14 **Wärmemengenfreisetzung über 72 h bei zeitlich kontrollierter Zugabe von EDTMP zu allen untersuchten Zementleimen (c = 0,05 M.-% v. Z., w/z = 0,50)**

Abb. 5.15 stellt den Einfluss der Konzentrationserhöhung beider Verzögerer bei zeitlich kontrollierter Dosierung zu CEM I auf dessen Wärmeflussentwicklung dar. Die Erhöhung der Na-Glu-Konzentration von 0,05 auf 0,15 M.-% v. Z. verstärkte bei direkter Zugabe zum Zement deutlich die verzögernde Wirkung auf die Induktionsperiode. Allerdings zeigen die Ergebnisse in Abb. 5.15 a), dass durch die spätere Dosierung von 0,05 M.-% v. Z nach 15 Minuten eine annähernd identische Verzögerungswirkung erzielt wurde. Durch die spätere Zugabe von 0,15 M.-% v. Z. Na-Glu wurde die

Induktionsperiode nochmals deutlich ausgeweitet. Der Accelerationsbeginn setzte ca. 96 Stunden nach Wasserzugabe zum Zement ein, während der Primärpeak der Silikatreaktion nach ca. 120 Stunden beobachtet werden konnte. Ebenso deutlich veränderte sich auch die Form des Peaks. Während die Referenzprobe und die anderen untersuchten Proben einen recht scharfen Maximalpeak ausbildeten, verlief die Silikatreaktion in diesem Fall in Form eines breiter ausgeprägten Buckels, wie das Detail in Abb. 5.15 a) zeigt.

Ähnliche Auswirkungen zeigten sich bei Erhöhung der Wirkstoffdosierung des EDTMP auf 0,15 M.-% v. Z. mit direkter und verzögerter Zugabe zum Zement nach 15 Minuten (vgl. Abb. 5.15 c). Sowohl mit steigender Wirkstoffdosierung als auch späterer Dosierzeit wurde der Beginn der Accelerationsperiode zu späteren Zeitpunkten verschoben. Allerdings konnte im Gegensatz zum Na-Glu ein deutlich stärkerer Einfluss der Wirkstoffkonzentration im Vergleich zur Dosierzeit beobachtet werden. Bereits durch die direkte Zugabe der erhöhten Wirkstoffkonzentration konnte im Vergleich zur verzögerten Dosierung von 0,05 M.-% v. Z. nach 15 Minuten eine stärker verzögernde Wirkung nachgewiesen werden.

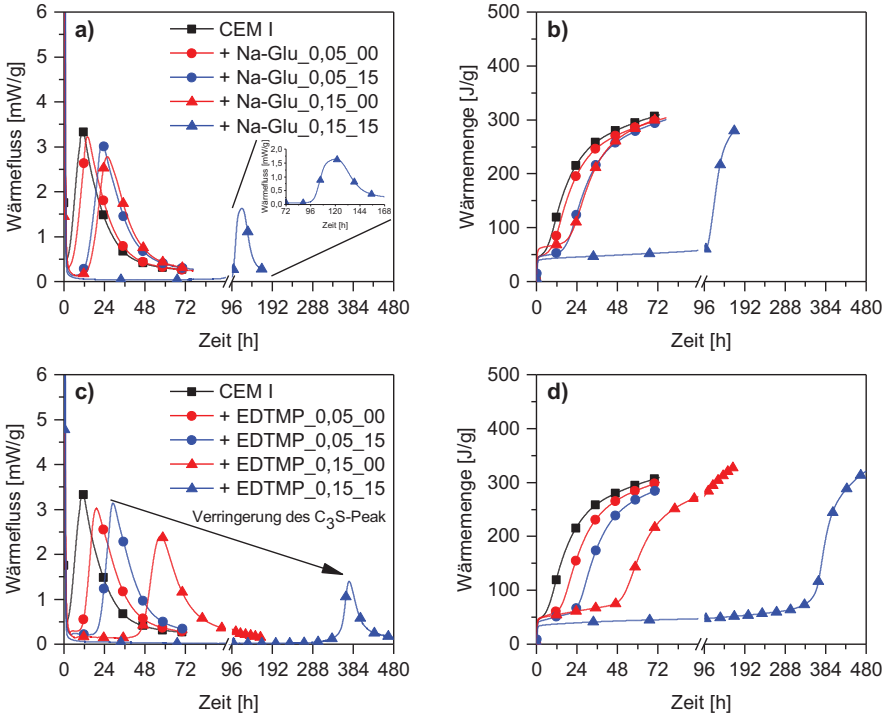


Abb. 5.15 Einfluss der Wirkstoffkonzentration und der Dosierzeit auf Wärmefluss- (a, c) und Wärmemengenentwicklung (b, d) bei Zugabe von Na-Glu (a, b) und EDTMP (c, d) (CEM I 42,5 R SR3, w/z = 0,50)

Unabhängig vom jeweils zugegebenen Verzögererwirkstoff wurde das während der Accelerationsperiode auftretende Maximum der C_3S-Hydratation durch die Verlängerung der Induktionsperiode verringert (vgl. Abb. 5.15 c). Die abnehmenden maximalen Wärmeflussraten der Accelerationsperiode bei zunehmender Hydratationsverzögerung in Abb. 5.15 a) und c) als auch die zugehörigen freigesetzten Gesamtwärmemengen in Abb. 5.15 b) und d) verdeutlichen, dass die Hydratation des C_3S während der Induktionsperiode trotz der sehr niedrigen freigesetzten Hydratationswärme weiter fortschreitet. Besonders der sehr gering ausfallende Hauptpeak der Probe CEM I + EDTMP_0,15_15 in Abb. 5.15 c) könnte zunächst die Vermutung zulassen, dass die C_3S-Reaktion nicht in ähnlicher Weise und deutlich abgeschwächt abläuft. Berücksichtigt man allerdings die zugehörige Gesamtwärmemenge in Abb. 5.15 d) wird deutlich, dass nach Abschluss der Haupthydratationsphase annähernd die gleiche Wärmemenge freigesetzt wurde wie bei der zusatzmittelfreien Referenzprobe. Die Verzögerer wirken sich somit lediglich auf die Dauer der Induktionsperiode und die Intensität der hierbei ablaufenden C_3S-Hydratation aus, wobei die ablaufenden Reaktionen nicht vollständig zum Erliegen kommen.

Erstarrungsverhalten

Die Erstarrungszeiten der untersuchten Zemente bei zeitkontrollierter Zugabe von je 0,05 M.-% v. Z. der beiden Verzögerer sind in Abb. 5.16 angegeben. Ebenso wie im Fall der kalorimetrischen Untersuchungen wurde auch hier eine stärker verzögernde Wirkung des EDTMP (Abb. 5.16 b) im Vergleich zum Na-Glu (Abb. 5.16 a) beobachtet. Ein deutlicher Einfluss der Zugabezeit wurde ebenfalls festgestellt. Mit späterer Zugabe wurden sowohl das Einsetzen des Erstarrungsbeginns als auch des Erstarrungsendes zeitlich nach hinten verschoben. Weiterhin wurde in einigen Fällen eine Verkürzung des Zeitintervalls zwischen Erstarrungsbeginn und -ende festgestellt. Allerdings konnte kein allgemeiner Trend beobachtet werden, sodass die Änderungen auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse eher zufällig erscheinen und ein genereller Einfluss auf die Dauer des Erstarrens nicht festgestellt werden konnte.

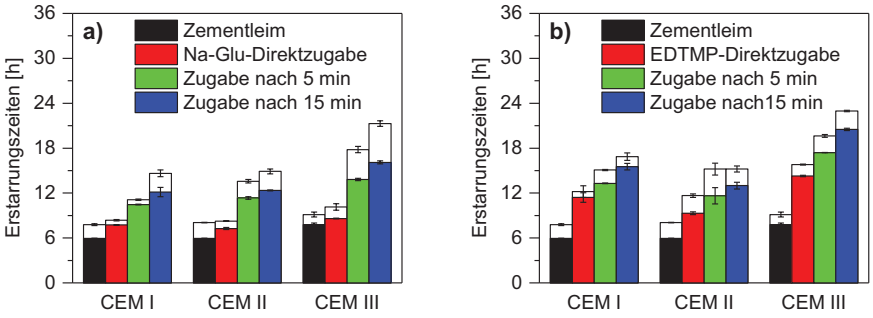


Abb. 5.16 Erstarrungsbeginn (farbig) und Erstarrungsende der untersuchten Zementleime bei Zugabe von a) Na-Glu und b) EDTMP bei variabler Dosierzeit (c = 0,05 M.-% v. Z., w/z = 0,50)

Transmissionsultraschall

Der Einfluss der zeitlich kontrollierten Wirkstoffdosierung beider Verzögerer auf die Entwicklung der Ultraschallgeschwindigkeit v_p sowie die Schallbeschleunigung v_p' ist am Beispiel des CEM III in Abb. 5.17 dargestellt. Ergebnisse der Ultraschalluntersuchungen der beiden anderen Zemente können dem Anhang A2 entnommen werden. Die im Vergleich zu den Untersuchungen mit Fließmitteln deutlich niedrigeren Schallgeschwindigkeiten von knapp 3000 m/s nach 48 Stunden lassen sich dadurch erklären, dass diese Untersuchungen an reinen Zementleimen vorgenommen wurden. Die Darstellung der Schallgeschwindigkeiten in Abb. 5.17 links verdeutlicht, dass die Ausbildung des ersten bereits beschriebenen Plateaus sowohl durch die Art als auch die Zugabezeit der Zusatzmittel wesentlich beeinflusst wird. Während sich bei direkter Zugabe des Na-Glu keine Unterschiede des frühen Abbindeprozesses im Vergleich zur wirkstofffreien Referenzprobe zeigten, wurde mit verzögerter Zugabe nach fünf und 15 Minuten eine Ausdehnung des Plateaus und späteres Einsetzen des erneuten Anstiegs der Schallgeschwindigkeit beobachtet.

Im Gegensatz hierzu wurde bereits bei direkter Zugabe des EDTMP das erste Plateau der Schallgeschwindigkeiten ausgedehnt. Mit verzögerter Zugabe nach fünf Minuten konnte dieses nochmals verlängert werden. Allerdings wurde im Vergleich zu den mit Na-Glu versetzten Proben keine weitere verzögernde Wirkung des EDTMP bei Zugabe nach 15 Minuten beobachtet.

Der verzögernde Effekt beider Wirkstoffe lässt sich auch gut in der Darstellung der berechneten Ultraschallbeschleunigungen in Abb. 5.17 rechts ablesen. Durch die spätere Zugabe wurden die Primärpeaks der Schallbeschleunigungen zu späteren Zeitpunkten verschoben. Des Weiteren zeigte sich, dass mit Zugabe beider Wirkstoffe die Höhe des Peaks generell verringert wurde, wobei auch hier die spätere Wirkstoffzugabe einen deutlicheren Effekt im Vergleich zur Direktzugabe erzielte. Die Verwendung der Verzögerer bewirkte somit nicht nur die Ausdehnung der Induktionsperiode, sondern führte zur Abschwächung der zum Induktionsende ablaufenden Hydratationsmechanismen, welche wie bereits beschrieben mit dem Einsetzen des Erstarrungsbeginns in Zusammenhang gebracht werden können. Diese Beobachtung lässt, ähnlich wie im Fall der kalorimetrischen Untersuchungen, den Schluss zu, dass trotz verzögernder Wirkung weiterhin Hydratationsreaktionen während der Induktionsperiode ablaufen. Auf Grund dieser fortschreitenden, wenn auch deutlich verlangsamten Reaktionen, kommt es zum Ende der Induktion zu einer schnelleren Überbrückung des interpartikulären Zwischenraums und Einsetzen des Erstarrungsbeginns. Dadurch nehmen die berechneten maximalen Beschleunigungsraten der Ultraschallgeschwindigkeiten im Vergleich zur wirkstofffreien Probe ab.

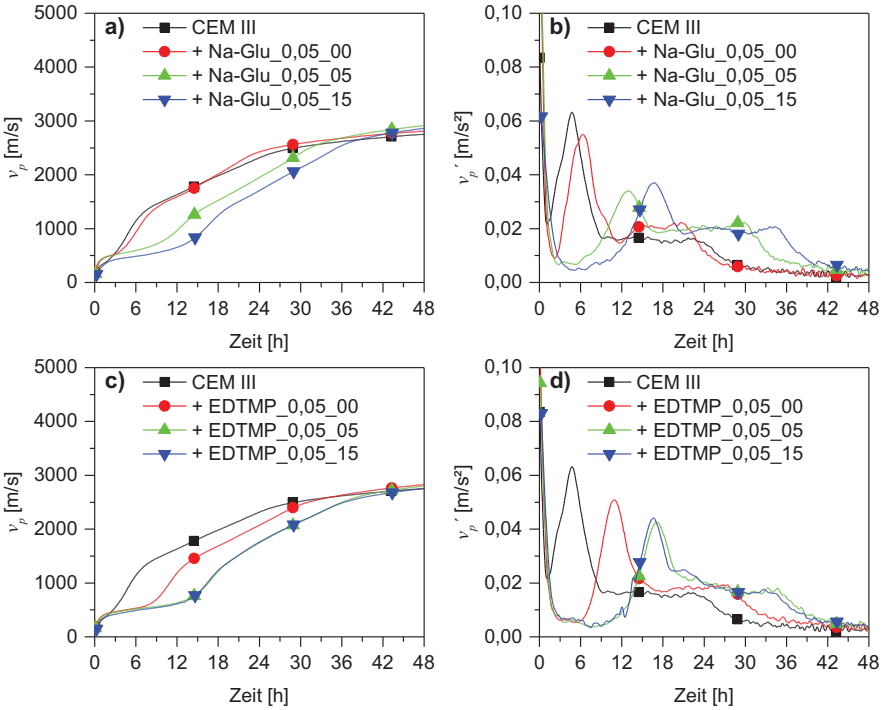


Abb. 5.17 Ultraschallgeschwindigkeit v_p (a, c) und Beschleunigungsrate v_p' (b, d) bei Zugabe von Na-Glu (a, b) bzw. EDTMP (c, d) bei variabler Dosierzeit zu Zementleim (CEM III/A 42,5 N, w/z = 0,50)

Korrelation der Untersuchungsmethoden

Analog der in Kapitel 5.1.2 vorgestellten Ergebnisse war es auch Ziel der Untersuchungen bei Zugabe der Verzögerer Zusammenhänge aller drei Messverfahren untereinander herzustellen. Die Steigungen sowie das Bestimmtheitsmaß der durchgeführten Linearkorrelationen sind in Tab. 5.2 angegeben. Bei den zugrundeliegenden Berechnungen wurde in allen Fällen ein $R^2 \geq 0{,}94$ erzielt, während sich für die Steigungsraten unterschiedliche Ergebnisse einstellten. Die Linearkorrelationen aller drei Untersuchungsmethoden, unabhängig von den jeweiligen Einflussfaktoren, sind in Abb. 5.18 a) bis c) dargestellt.

Die deutlichsten Zusammenhänge wurden beim Vergleich des Erstarrungsbeginns mit dem Auftreten der maximalen Ultraschallbeschleunigung v_p' erzielt (vgl. Tab. 5.2). Bei Variation der Zementart während der Untersuchungen konnte mit Reduzierung des Klinkergehalts im Zement eine Anpassung der Ergebnisse des Vicat-Verfahrens und der Ultraschalluntersuchungen beobachtet werden. Während bei Verwendung des reinen Portlandzements CEM I das Steigungsmaß der Linearkorrelation a = 1,37

betrug, wurde es für den Hochofenzement CEM III auf 1,13 reduziert. Abb. 5.18 d) stellt den Zusammenhang der Linearkorrelation zwischen Erstarrungsbeginn und Ultraschallverfahren bei variierendem Klinkergehalt im Zement dar. Hierbei zeigt sich, dass die Korrelation beider Verfahren vom Klinkeranteil des Zements beeinflusst wird. Dieses Ergebnis schließt sowohl die Auswirkungen der untersuchten Verzögerer als auch deren Dosierzeit ein. Die Korrelation aller Ergebnisse, unabhängig von den in Tab. 5.2 angegebenen Einflussfaktoren, ergab ein Steigungsmaß von 1,21 bei einem Bestimmtheitsmaß R^2 = 0,98 (vgl. Abb. 5.18 c). Der Erstarrungsbeginn setzte somit deutlich später als das Auftreten der maximalen Schallbeschleunigung ein. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass die Ultraschalluntersuchungen dieser Versuchsreihe an reinen Zementleimen vorgenommen wurden, während für die Untersuchungen unter Zugabe der Fließmittel verfahrensbedingt Mörtelrezepturen analysiert wurden. Der direkte Zusammenhang beider Verfahren für die Fließmitteluntersuchungen (Steigungsmaß a = 1,02; vgl. Abb. 5.11 c) lässt sich auf Grundlage der vorliegenden Ergebnisse ggf. durch den Sandgehalt in der Mischungszusammensetzung erklären. Zumindest die Angleichung der Ergebnisse beider Verfahren mit zunehmendem Zumahlstoffgehalt im Zement in Abb. 5.18 d) sprechen dafür.

Tab. 5.2 Steigungsmaß a und Bestimmtheitsmaß R^2 der Linearkorrelationen zwischen Erstarrungsbeginn, Einsetzen des Accelerationsbeginns und dem Zeitpunkt bei Auftreten der maximalen Ultraschallbeschleunigung v_p' bei Dosierung der Verzögerer

Einflussparameter		Erstarrungsbeginn vs. v_p' (a/R^2)	Erstarrungsbeginn vs. Accelerationsbeginn (a/R^2)	Accelerationsbeginn vs. v_p' (a/R^2)
Zementart	CEM I	1,37/0,99	0,85/0,95	1,56/0,98
	CEM II	1,27/0,99	1,04/0,93	1,17/0,96
	CEM III	1,13/0,98	0,88/0,94	1,23/0,95
Verzögerer	Na-Glu	1,24/0,96	1,17/0,95	1,04/0,96
	EDTMP	1,21/0,99	0,83/0,96	1,42/0,98
Zugabezeit [min]	direkt	1,40/0,99	1,20/0,94	1,13/0,97
	5	1,18/0,97	0,89/0,91	1,26/0,95
	15	1,20/0,98	0,83/0,94	1,31/0,94

Mit Blick auf die untersuchten Verzögerer konnte kein signifikanter Unterschied der Wirkstoffe auf die Korrelation beider Verfahren festgestellt werden. Unabhängig vom Wirkstoff wurden vergleichbare Steigungsmaße erzielt (Na-Glu = 1,24, EDTMP = 1,21; vgl. Tab. 5.2). Allerdings war hinsichtlich der Dosierzeit ein deutlicher Einfluss zu beobachten. Die Korrelation beider Verfahren bei direkter Dosierung der Zusatzmittel ergab ein Steigungsmaß a = 1,40. Dieses wurde mit verzögerter Zugabe auf a_{5min} = 1,18 bzw.

a_{15min} = 1,20 reduziert. Somit werden bei verzögerter Dosierung der untersuchten Wirkstoffe die Ergebnisse beider Methoden aneinander angeglichen, wobei kein Unterschied der Ergebnisse mit verzögerter Dosierung der Zusatzmittel nach fünf bzw. 15 Minuten zu beobachten war.

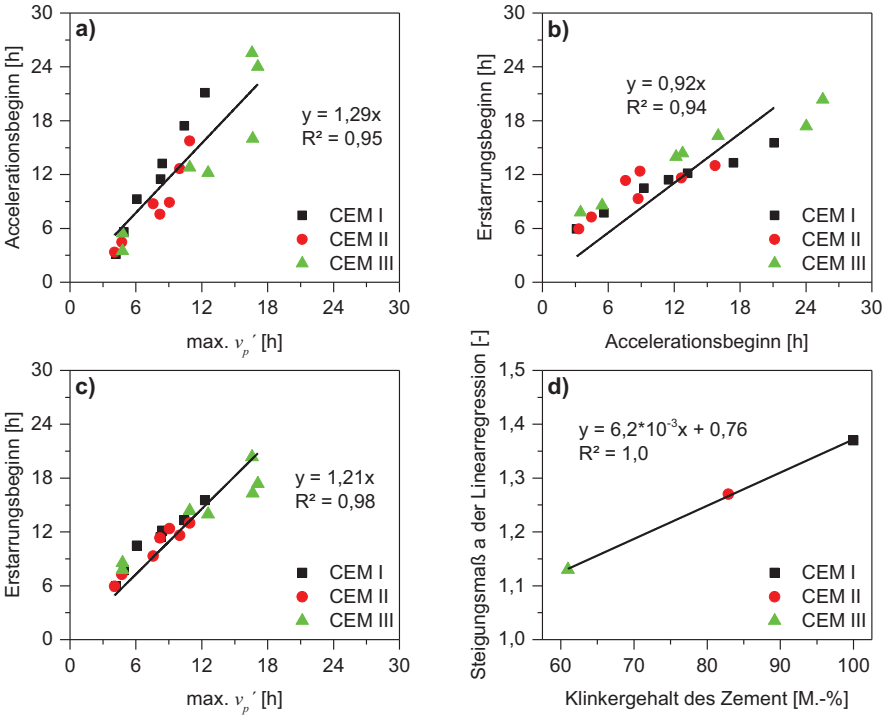


Abb. 5.18 a) bis c) Korrelation zwischen Erstarrungsbeginn, Accelerationsbeginn und Zeitpunkt der maximalen Ultraschallbeschleunigung v_p' bei zeitlich kontrollierter Dosierung der untersuchten Verzögerer; d) Einfluss des Klinkergehalts im Zement auf die Korrelation zwischen Erstarrungsbeginn und dem Zeitpunkt der maximalen Ultraschallbeschleunigung v_p'

Bzgl. des Einflusses der Dosierzeiten der Verzögerer wurden vergleichbare Ergebnisse auch für die Korrelation zwischen Erstarrungs- und Accelerationsbeginn berechnet (vgl. Tab. 5.2). Das anfängliche Steigungsmaß a_{direkt} = 1,20 fiel auf a_{5min} = 0,89 bzw. a_{15min} = 0,83 mit verzögerter Wirkstoffzugabe ab. Gegenläufiges Verhalten hingegen ergab die Korrelation zwischen Accelerationsbeginn und Ultraschallverfahren. Hier kam es mit späterer Dosierung der Wirkstoffe zu einem Anstieg des Steigungsmaßes, sodass der Accelerationsbeginn im Vergleich zum Maximum der Ultraschallbeschleunigung später einsetzte. Ähnliche Zusammenhänge der beiden Korrelationen mit der verwendeten Zementart bzw. der Verzögererwirkstoffe konnten, wie im Fall von Erstarrungsbeginn und Ultraschallverfahren, nicht festgestellt werden. Zwar wurden für

alle weiteren in Tab. 5.2 dargestellten Korrelationen zwischen Erstarrungs- und Accelerationsbeginn sowie zwischen Accelerationsbeginn und Ultraschallbeschleunigung hohe Bestimmtheitsmaße ermittelt, allerdings kann aus den berechneten Steigungsmaßen bzgl. einer Änderung der Zementart bzw. des Zusatzmittels kein entsprechender Zusammenhang abgeleitet werden.

5.1.4 Zusammenfassung

Sowohl bei nachträglicher Zugabe der Fließmittel als auch der Verzögerer konnte eine Verzögerung der Hydratationskinetik durch die Ausweitung der Induktionsperiode beobachtet werden. Für die Fließmittel wurde festgestellt, dass die verzögernde Wirkung neben der Wirkstoffdosierung durch die Kombination aus Zugabezeitpunkt und Ladungsdichte der Polymere beeinflusst wird. Bei Zugabe hochgeladener Polymere war der verzögernde Effekt deutlich vom Zugabezeitpunkt der Wirkstoffe geprägt, während bei Verwendung geringer geladener Polymere deren Wirkstoffkonzentration ausschlaggebend war. Neben der Induktionsperiode wurden durch Zugabe der Fließmittel auch die während der Decelerationsperiode ablaufenden Reaktionen der aluminatischen Klinkerphasen beeinflusst. Bei hoher Ladungsdichte der Polymere und direkter Wirkstoffzugabe waren signifikante Veränderungen zu erkennen, während bei geringer Ladungsdichte bzw. nachträglicher Zugabe der Wirkstoffe kaum Unterschiede festgestellt wurden. Der Vergleich aller drei Methoden ergab unter Zugabe der Fließmittel direkte Linearkorrelationen charakteristischer Punkte. Allerdings muss hierbei angemerkt werden, dass die Ultraschalluntersuchungen verfahrensbedingt an Mörteln durchgeführt wurden, während die Untersuchung der Wärmeflusskalorimetrie und der Erstarrungszeiten an Zementleimen erfolgte.

Beim Vergleich der beiden Verzögererwirkstoffe zeigte sich EDTMP unabhängig von der Wirkstoffkonzentration und dem Zugabezeitpunkt deutlich wirkungsvoller als Na-Glu. Durch die Kombination der angewandten Methoden konnte auch bei diesen Untersuchungen ein Zusammenhang zwischen dem Erstarrungsbeginn und den Ergebnissen der Ultraschalluntersuchungen hergestellt werden. Des Weiteren zeigte sich, dass mit abnehmendem Klinkeranteil im Zement (bzw. zunehmendem Hüttensandanteil) die Ergebnisse beider Verfahren besser aneinander angeglichen wurden. Die Beobachtungen lassen vermuten, dass die Entwicklung der Ultraschallgeschwindigkeiten zu gewissen Teilen durch Zumahlstoffe des Zements bzw. zugegebene Gesteinskörnungen (wie im Fall der Fließmitteluntersuchungen) beeinflusst wird. Um die zukünftige in situ Bestimmung des Erstarrungsverhaltens durch das Transmissionsultraschallverfahren weiter voranzutreiben, wäre es empfehlenswert, die beobachteten Einflüsse weiter zu untersuchen.

5.2 Strukturentwicklung

Zur Bewertung der Einflüsse der zeitlich kontrollierten Zusatzmitteldosierung auf die Strukturentwicklung der Zementleime während der Hydratation wurden an allen Zement-Zusatzmittel-Kombinationen über 90 Tage Druckfestigkeitsuntersuchungen durchgeführt. Weiterhin wurde die Charakterisierung der Gefügeausbildung bzw. Phasenbildung des Zementsteins bei Zugabe der Verzögerer durch thermogravimetrische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen ergänzt. Die Proben unter Verwendung der verschiedenen Fließmittel wurden nicht weiter untersucht, da generelle Auswirkungen auf die Hydratphasenbildung bereits in vorausgegangenen Arbeiten von Lothenbach et al. [283–285] vorgestellt wurden.

Abb. 5.19 zeigt die Druckfestigkeitsergebnisse der zusatzmittelfreien Referenzproben und Korrelationen zwischen Druckfestigkeit und freigegebener Gesamtwärmemenge 24, 48 und 72 Stunden nach Hydratationsbeginn[3]. Alle Proben wiesen bei gleicher Prüfzeit annähernd identische Rohdichten innerhalb einer Prüfgruppe auf, sodass ein genereller Einfluss variierender Zementsteinporositäten auf die erzielten Druckfestigkeiten ausgeschlossen werden konnte und diese der Übersichtlichkeit halber hier nicht mit dargestellt werden. Bei Betrachtung der Festigkeiten in Abb. 5.19 a) fallen die Ergebnisse des CEM I 42,5 R (Referenzzement der Fließmitteluntersuchungen) im Vergleich zu den anderen Proben durch deutlich höhere Ergebnisse auf. Ursache der höheren Festigkeiten ist die Variation des w/z-Werts zwischen den Untersuchungsreihen unter Einfluss von Fließmitteln bzw. Verzögerern. Auf Grund des sehr geringen w/z-Werts des CEM I 42,5 R von 0,35 ist nicht ausreichend Wasser für eine vollständige Hydratation verfügbar. Im Vergleich hierzu liegt für die Proben mit w/z-Werten von 0,50 überschüssiges Wasser vor, um mit zunehmendem Hydratationsfortschritt und fortschreitender Austrocknung des Anmachwassers einen festigkeitsmindernden Kapillarporenraum im Zementsteingefüge auszubilden.

Betrachtet man die Gruppe der Referenzzemente der Verzögereruntersuchungen, zeigen sich charakteristische Unterschiede der Zementarten. Der verwendete CEM II zeigt auf Grund der im Vergleich zu CEM I und CEM III höheren Druckfestigkeitsklasse die höchsten Druckfestigkeitswerte über den gesamten Untersuchungszeitraum. Die Untersuchung der CEM III-Proben ergab zunächst die geringsten Werte. Auf Grund des höheren Hüttensandanteils und dem damit verbundenen stärkeren Nacherhärtungsverhalten wurde jedoch ab dem 28. Tag ein deutlicher Festigkeitsanstieg des CEM III im Vergleich zum untersuchten CEM I festgestellt.

Bei Gegenüberstellung von Gesamtwärmemenge und Druckfestigkeit bis zum dritten Tag nach Hydratationsbeginn in Abb. 5.19 b) zeigen sich lineare Zusammenhänge. Die Gruppe der Referenzzemente bei w/z-Werten von 0,50 verdeutlicht, dass der

[3] Für die Untersuchungen des CEM I 42,5 R (Fließmitteluntersuchungen) wurden für die Korrelation von Druckfestigkeit und freigesetzter Gesamtwärmemenge Ergebnisse nach 24 und 72 Stunden Hydratationsdauer herangezogen

Zusammenhang zwischen freigesetzter Gesamtwärmemenge und Druckfestigkeit unabhängig von der Zementart bzw. dem Klinkeranteil besteht. Mit Variation des w/z-Wertes sind Veränderungen im Zusammenhang zwischen freigesetzter Gesamtwärmemenge und erzielter Druckfestigkeit zu beobachten. Da niedrigere w/z-Werte zu geringeren Porengehalten des Zementsteins mit höheren Druckfestigkeiten führen, lässt sich mit abnehmendem w/z-Wert ein geringeres Steigungsmaß der Linearkorrelation zwischen Gesamtwärmemenge und Druckfestigkeit beobachten.

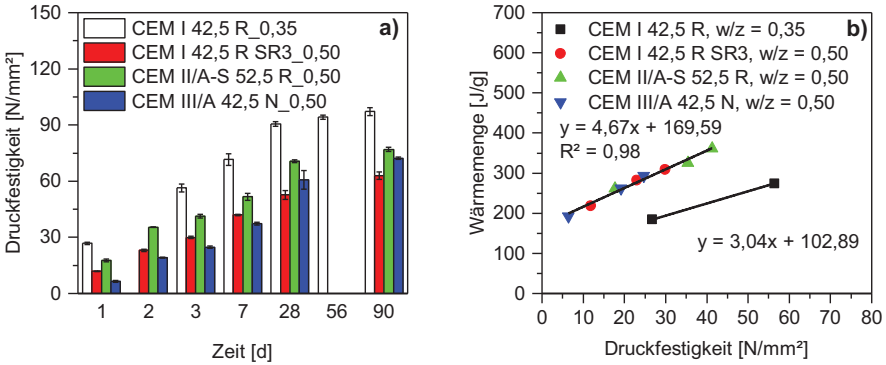


Abb. 5.19 a) Druckfestigkeitsentwicklung der Referenzzemente, b) Korrelation zwischen Druckfestigkeit und freigegebener Gesamtwärmemenge der Referenzzemente bis zum dritten Tag nach Hydratationsbeginn

5.2.1 Wirkung der Fließmittel

In Abb. 5.20 und Abb. 5.21 sind die Ergebnisse der Druckfestigkeitsentwicklung unter Zugabe der verschiedenen Fließmittel zu CEM I 42,5 R dargestellt. Diese zeigen im Vergleich zur Referenzprobe mit steigender Wirkstoffkonzentration und unabhängig vom zugegebenen Fließmittel eine Abnahme der Druckfestigkeiten. Als Grund hierfür kann die verzögernde Wirkung auf den Hydratationsverlauf mit steigender Dosierung gesehen werden. Da die festigkeitsgebende Reaktion der silikatischen Klinkerphasen auf Grund der ausgedehnten Induktionsperiode erst später einsetzt, werden entsprechende Festigkeiten auch später erreicht. Dieser grundsätzlich bekannte und eher negative Effekt wird jedoch zumindest teilweise durch die wasserreduzierende Wirkung der Fließmittel kompensiert. Bei geringerem Wassergehalt der Mischungen und konstanten rheologischen Eigenschaften kommt es zu einer Kompaktierung der Matrix und Reduzierung der während des Mischprozesses eingetragenen Luftporen. Des Weiteren wird bei dem vorliegenden w/z-Wert von 0,35 der Kapillarporenraum des Zementsteins deutlich reduziert bzw. tritt nicht auf. Die sich bildenden Hydratphasen müssen somit kürzere Abstände zwischen den Partikeln überwachsen um diese zu vernetzen und entsprechende Festigkeiten zu erreichen.

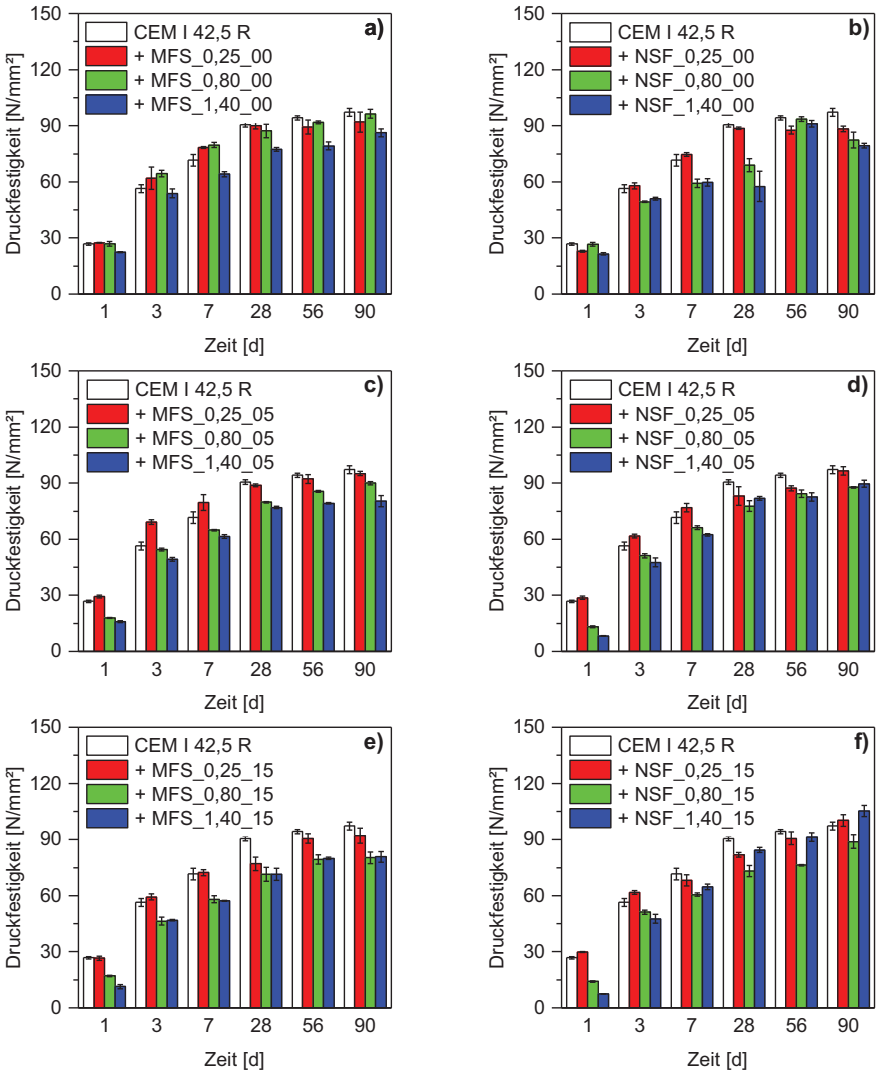


Abb. 5.20 Druckfestigkeitsentwicklung der Zementleime unter Zugabe von MFS (a, c, e) und NSF (b, d, f) direkt (a, b), nach fünf Minuten (c, d) bzw. nach 15 Minuten (e, f); w/z = 0,35

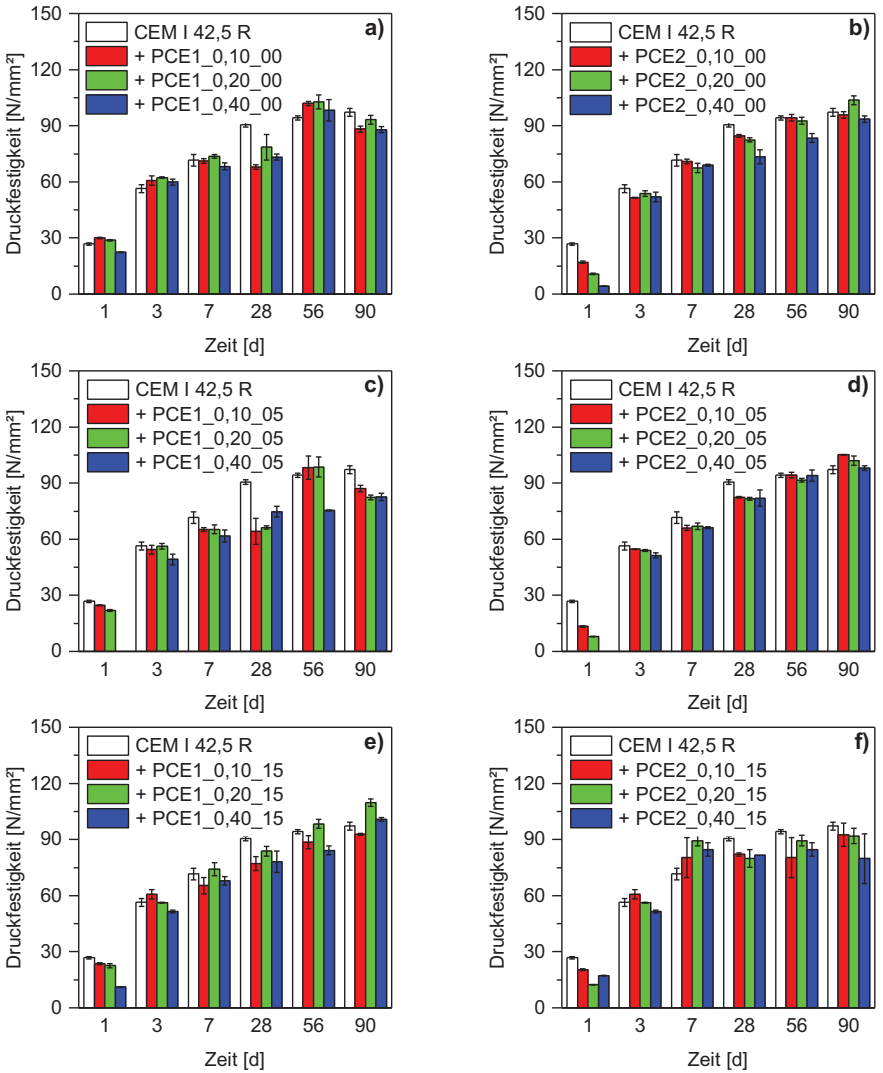


Abb. 5.21 Druckfestigkeitsentwicklung der Zementleime unter Zugabe von PCE1 (a, c, e) und PCE2 (b, d, f) direkt (a, b), nach fünf Minuten (c, d) bzw. nach 15 Minuten (e, f); w/z = 0,35

Des Weiteren zeigen die Proben unter Zugabe der Polykondensat-Fließmittel in Abb. 5.20 einen deutlichen Einfluss der Zugabezeit auf die Festigkeitsentwicklung. Mit verzögerter Dosierung nach fünf Minuten konnte bei Vorliegen der geringsten Dosierung von 0,25 M.-% v. Z. bis zum siebten Tag der Hydratation eine geringe Erhöhung der Festigkeiten im Vergleich zur Referenz beobachtet werden. Die Ergeb-

nisse ab dem 28. Tag nach Herstellung zeigen jedoch eine Abnahme. Wurden die Fließmittel erst nach 15 Minuten zudosiert, so war dieser Effekt deutlich schwächer ausgeprägt. Bei höheren Wirkstoffkonzentrationen von 0,80 bzw. 1,40 M.-% v. Z. konnte eine generell verzögernde Wirkung festgestellt werden, die durch eine nachträgliche Zugabe nochmals verstärkt wurde. Ähnliche Ergebnisse zum Einfluss der Dosierzeit polykondensatbasierter Fließmittel auf die erzielten Druckfestigkeiten werden von El-Didamony et al. [286–288] berichtet. Nach ihren Ergebnissen liegt der optimale Dosierzeitpunkt unabhängig vom Fließmittelwirkstoff bei einer Dosierzeit von sieben-einhalb Minuten. Ursächlich für eine Verbesserung der Druckfestigkeiten ist die mögliche Verdichtung des Zementsteingefüges. Den Festigkeitsabfall mit späterer Dosierung führen die Autoren anhand der untersuchten Zementsteinrohdichten auf die Verzögerung der Hydratationsreaktionen und die damit verbundene schlechtere Gefügeausbildung zurück.

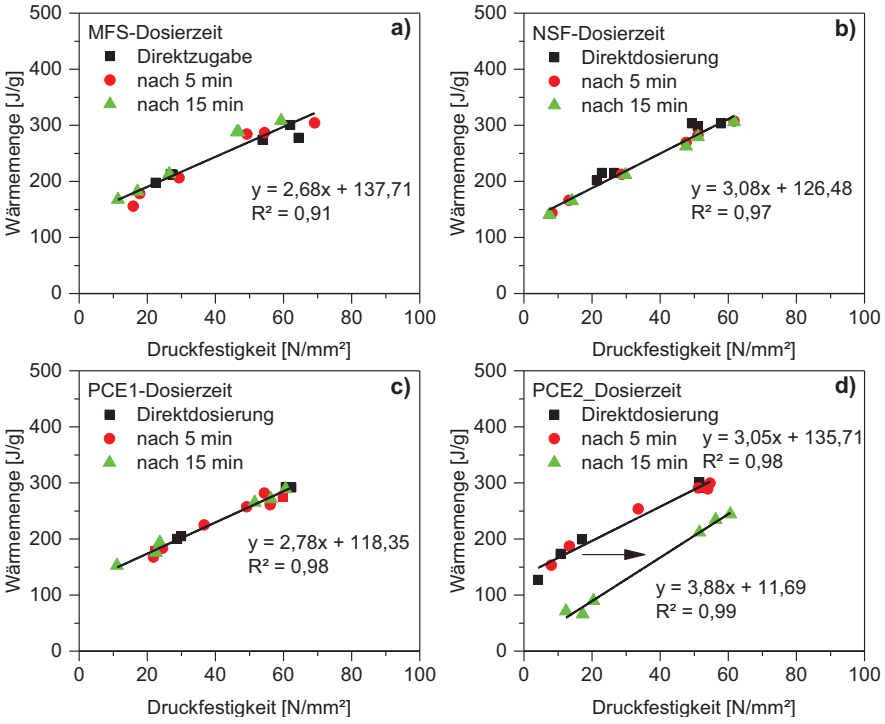


Abb. 5.22 Korrelation zwischen Druckfestigkeit und freigesetzter Gesamtwärmemenge der Kalorimetrie bis zum dritten Tag nach Hydratationsbeginn unter Zugabe der verschiedenen Fließmittel (CEM I 42,5 R; w/z = 0,35)

Im Vergleich hierzu waren diese Tendenzen unter Zugabe der polycarboxylatbasierten Fließmittel weniger deutlich ausgeprägt. Während eine Direktdosierung des schnell adsorbierenden PCE1 zu frühen Untersuchungszeitpunkten leicht festigkeitssteigernd wirkte, waren durch die späteren Zugabezeiten Verringerungen der erzielten Druckfestigkeiten zu beobachten. Im Vergleich hierzu wurden durch die Verwendung von PCE2 allgemein festigkeitsmindernde Auswirkungen festgestellt, die sowohl mit der Dosierhöhe als auch der späteren Zugabe verstärkt wurden (vgl. Abb. 5.21).

Abb. 5.22 zeigt unabhängig von der Wirkstoffkonzentration und Dosierzeit die Korrelationen der Druckfestigkeiten zu den freigesetzten Gesamtwärmemengen bis zum dritten Tag der Hydratation. Der Ordinatenabstand der Regressionsfunktionen charakterisiert bei entsprechender Extrapolation der Datenwerte die anfängliche freigegebene Gesamtwärmemenge der Hydratation. Der reine Zementleim weist einen Wert von 103 J/g auf (vgl. Abb. 5.19 b). Im Vergleich hierzu liegen die Regressionen der fließmittelversetzten Proben mit Ordinatenabschnitten zwischen 118,35 J/g für PCE1 und 137,71 J/g für MFS deutlich darüber. Hintergrund der anfänglich erhöhten Gesamtwärmemenge ist die dispergierende Wirkung der Polymere. Ohne eine Fließmittelzugabe bilden sich auf Grund der inhomogenen Oberflächenladungen der Zementpartikel zunächst Agglomerate, deren innere Oberfläche für die Hydratation nicht verfügbar ist. Die Zugabe der Fließmittelpolymere hingegen führt nach der Adsorption an den Partikeloberflächen zur Desagglomeration, sodass für die anfängliche Hydratationsreaktion größere Oberflächen verfügbar sind und entsprechend höhere Hydratationswärmemengen freigegeben werden.

Darüber hinaus wird durch die Steigung der Regressionsfunktion die Geschwindigkeit des frühen Hydratationsverlaufs mit Bezug zur Druckfestigkeitsentwicklung charakterisiert. Der zusatzmittelfreie Zementleim wies hier eine Steigung von 3,04 J·mm²/g·N auf. Geringere Steigungsraten beschreiben niedrigere erforderliche Gesamtwärmemengen zur Erzielung gleicher Druckfestigkeiten, was wie bereits beschrieben auf eine dichtere Struktur des gebildeten Zementsteingefüges schließen lässt. Die geringeren Steigungsmaße von 2,68 J·mm²/g·N bei Zugabe von MFS bzw. 2,78 J·mm²/g·N bei Zugabe von PCE1 kennzeichnen eine im Vergleich zum Referenzzement dichter ausgebildete Struktur. Die Regressionen unter Zugabe von NSF bzw. PCE2 ergaben Steigungsmaße in der Größenordnung des Referenzzements, wobei für PCE2 nochmals zwischen einer direkten bzw. um fünf Minuten verzögerten Dosierung sowie mit einer Dosierzeit von 15 Minuten unterschieden werden kann (vgl. Abb. 5.22 d). Diese Verschiebung lässt sich durch die in den kalorimetrischen Untersuchungen beobachtete deutliche Ausweitung der Induktionsperiode in Kombination mit den vorliegenden Druckfestigkeiten erklären.

Abb. 5.21 rechts zeigt bereits mit verzögerter Zugabe des PCE2 nach fünf Minuten eine deutliche Abnahme der Festigkeiten nach einem Tag. Für die höchste untersuchte Konzentrationsstufe von 0,40 M.-% v. Z. war die Bestimmung der Druckfestigkeiten erst 48 Stunden nach Herstellung möglich. Im Vergleich hierzu wurden am dritten Tag nach der Herstellung Druckfestigkeitswerte erzielt, die mit der wirkstofffreien Referenzprobe

vergleichbar waren[4]. Während für die anfänglich zunächst sehr geringen Druckfestigkeiten ebenso geringe Wärmemengen freigesetzt wurden, wurde bei verzögerter Zugabe des PCE2 eine verstärkte Reaktionskinetik bei einem Steigungsmaß von 3,88 J·mm²/g·N im Vergleich zur Referenz beobachtet. Vermutlich haben sich auf Grund der ausgedehnten Induktionsperiode unter Zugabe von PCE2 zunächst sehr dichte, langsam wachsende Hydratphasen gebildet. Im weiteren Hydratationsverlauf wurde die Reaktion jedoch bei verstärkter Reaktionskinetik deutlich beschleunigt. Die dargestellte Korrelation zwischen Kalorimetrie und Druckfestigkeitsentwicklung ermöglicht im vorliegenden Fall die qualitative Abschätzung der Strukturentwicklung des sehr jungen Zementsteins ohne zusätzliche bildgebende Untersuchungsmethoden. Darüber hinaus lassen sich Einflüsse der untersuchten Fließmittel auf die Phasenentwicklung im Vergleich zur Referenzprobe abschätzen.

5.2.2 Wirkung der Verzögerer

Abb. 5.23 links zeigt die Ergebnisse der Druckfestigkeitsentwicklung mit direkter sowie verzögerter Dosierung des Na-Glu bei einer Dosierung von 0,05 M.-% v. Z. In Abhängigkeit des untersuchten Zements wurde die Hydratation unterschiedlich stark verzögert. Die Ergebnisse des CEM I zeigen bei direkter Zugabe zunächst eine im Vergleich zur Referenz deutliche Reduzierung der Festigkeiten bis zu 90 Tagen. Bei verzögerter Dosierung wurden unabhängig von der Dosierzeit bereits ab dem zweiten Tag Festigkeiten beobachtet, die geringfügig unter der wirkstofffreien Probe lagen. Diese Wirkung würde unter baupraktischen Gesichtspunkten eine anfängliche Verzögerung der Zementhydratation und dadurch die Verlängerung des Verarbeitungszeitraums ermöglichen, ohne jedoch die für die Erhärtung und den späteren Lastabtrag erforderlichen Ausschalfristen zu verlängern.

Ebenso konnten CEM II und CEM III durch die Zugabe von Na-Glu z. T. signifikant verzögert werden. Hierbei zeigte sich für CEM II lediglich eine Verzögerung am ersten Tag, sodass ab dem zweiten Tag bereits die Referenzfestigkeiten erreicht und im weiteren Verlauf sogar gering überschritten wurden. Weiterhin lässt sich anhand der 1-Tages-Festigkeiten ein deutlicher Einfluss der Dosierzeit auf die Druckfestigkeit ablesen.

CEM III hingegen wurde über den gesamten Untersuchungszeitraum durch die Zugabe von Na-Glu verzögert. Hier umfasste der Zeitraum einer deutlichen Verzögerung die ersten drei Tage nach Wasserzugabe. Ebenfalls ließen sich mit Ausnahme des siebten Prüftages geringere Festigkeiten mit späterer Dosierung beobachten.

[4] Auf Grund nicht messbarer 24h-Druckfestigkeiten bei Zugabe von 0,40 M.-% PCE2 nach fünf Minuten (vgl. Abb. 5.21 d) wurden für die Linearkorrelation zwischen Druckfestigkeit und freigesetzter Gesamtwärmemenge Ergebnisse nach 48 Stunden Hydratationsdauer verwendet.

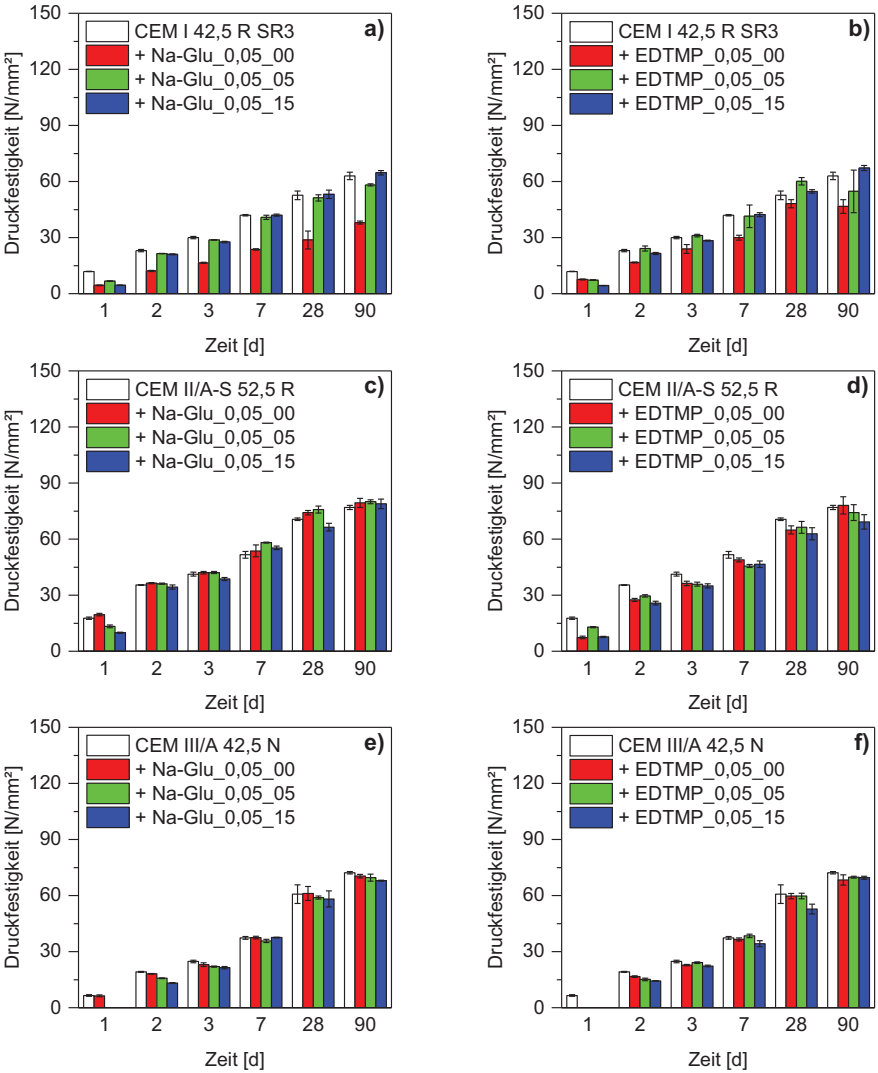


Abb. 5.23 Druckfestigkeitsentwicklung der verschiedenen Zementleime unter Zugabe von Na-Glu (a, c, e) und EDTMP (b, d, f) (c = 0,05 M.-% v. Z.; w/z = 0,50)

Verantwortlich für die verzögernde Wirkung des Na-Glu auf CEM III ist vermutlich die Kombination einer Ca-Ionen komplexierenden Wirkung in Verbindung mit dem vorliegenden Hüttensandgehalt. Hüttensand benötigt als latent hydraulisches Bindemittel eine alkalische Anregung zur Bildung von C-S-H-Phasen, im Zement durch das gebildete $Ca(OH)_2$. Werden durch das Na-Glu Ca-Komplexe gebildet, die sich auf den

Kornoberflächen niederschlagen, reduziert dies die Entstehung des reaktionsanregenden $Ca(OH)_2$ in zweierlei Hinsicht - einerseits durch die Reduzierung der Ca-Ionenkonzentration in Lösung und andererseits durch die Behinderung der Phasenauflösung durch die Komplexbildung und deren Niederschlagung auf Hydratphasen. Vergleicht man die Hüttensandgehalte von CEM II und CEM III mit 17,1 bzw. 39 M.-% (s. Tab. 4.1), wirkt für CEM III die gleiche Wirkstoffmenge des Na-Glu auf einen geringeren Klinkeranteil, wodurch die Bildung des $Ca(OH)_2$ durch die Komplexbildung nochmals stärker behindert wird. Weiterhin muss bei geringerer Alkalität ein größerer Gehalt an Hüttensand zur hydraulischen Reaktion angeregt werden, was die Festigkeitsentwicklung des CEM III im Vergleich zum CEM II stärker behindert. Ebenso ist die größere Mahlfeinheit des CEM II auf Grund der höheren Festigkeitsklasse und schnellen Erhärtungsreaktion zu beachten, was zusätzlich die $Ca(OH)_2$-Bildungsreaktion und damit die verzögernde Wirkung beeinflusst. Hinsichtlich der zeitlich kontrollierten Zugabe konnte für diese beiden Zementarten während der ersten drei Tage tendenziell eine Abnahme der Druckfestigkeiten mit späterer Dosierung beobachtet werden.

Ursächlich für die Unterschiede im Erhärtungsverhalten der Zemente ist das Zusammenspiel der Klinkerphasenzusammensetzung in Verbindung mit dem Zugabezeitpunkt des jeweiligen Wirkstoffs. Da dem CEM I während der Mahlung keine Zumahlstoffe zugegeben wurden, wird die Reaktion nicht wie z. B. bei CEM II und CEM III durch eine zusätzliche Reaktion latent hydraulischer oder puzzolanischer Stoffe überlagert. Weiterhin handelt es sich bei CEM I um einen Zement mit hoher Sulfatbeständigkeit, sodass die Anteile der Sinterphasen des Zementklinkers zu Gunsten des Ferrits verschoben sind. Bei direkter Zugabe des Na-Glu zu CEM I resultiert wahrscheinlich eine sofortige Komplexbildung mit gelösten Ca-Ionen und dessen Niederschlagung auf den Kornoberflächen bzw. ersten Hydratationsprodukten. Durch die nachträgliche Dosierung kommt es zunächst zur ausreichenden Bildung von Ettringit und ersten Hydratphasen auf den Oberflächen. Da in diesem Fall bereits ausreichende Mengen an Hydratationsprodukten gebildet wurden, die bei erneutem Einsetzen der Hydratation als Reaktionskeime wirken können, werden bereits ab dem zweiten Hydratationstag Festigkeiten knapp unterhalb der wirkstofffreien Proben beobachtet. Die verzögernde Reaktion ist jedoch ausreichend stark, um die Gefügeausbildung und dadurch die Festigkeiten am ersten Tag zu reduzieren.

Die Hypothese zur dosierzeitabhängigen Wirksamkeit des Na-Glu kann tendenziell durch die in Abb. 5.24 und Abb. 5.25 dargestellten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Zementsteinstruktur des CEM I bestätigt werden. Die wirkstofffreie Probe in Abb. 5.24 a) zeigt nach 24 Stunden die Bildung erster nadelartiger C-S-H-Phasen und zu geringen Anteilen leistenförmig ausgebildete Kristalle, die nach Identifikation mittels Energiedispersive Röntgendiffraktometrie (EDX) als Ettringit identifiziert wurden. Drei Tage nach Hydratationsbeginn hat sowohl die Bildung des C-S-H als auch der leistenförmigen Hydratphasen deutlich zugenommen (vgl. Abb. 5.24 b). Weiterhin können hexagonal plättchenförmig ausgebildete Portlanditkristalle beobachtet werden. Zum 28. Tag erfolgte eine weitere Gefügeverdichtung bei bevorzugtem Wachs-

tum der C-S-H-Phasen und deutlicher Gefügeverdichtung, wie Abb. 5.24 c) entnommen werden kann.

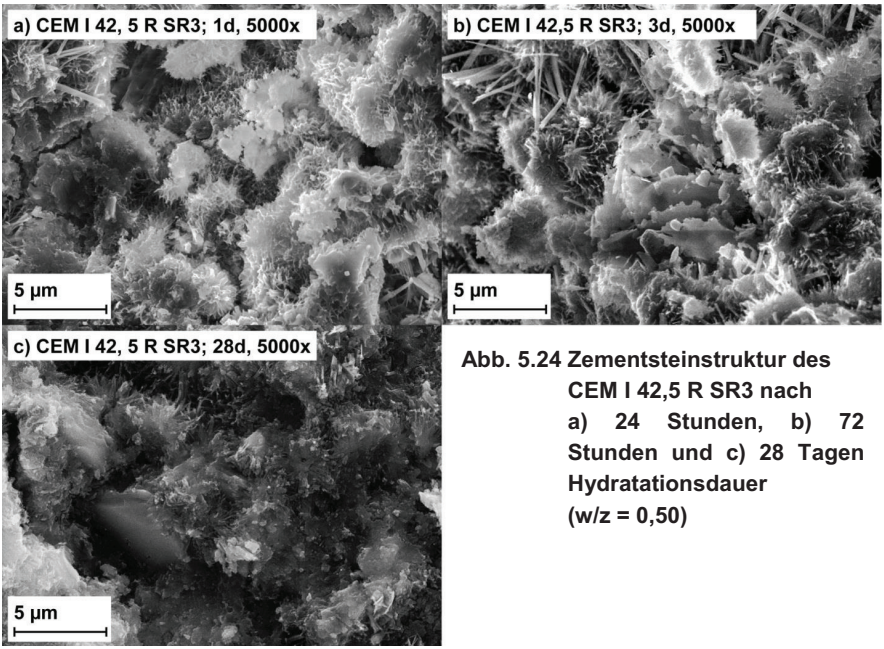


Abb. 5.24 Zementsteinstruktur des CEM I 42,5 R SR3 nach a) 24 Stunden, b) 72 Stunden und c) 28 Tagen Hydratationsdauer (w/z = 0,50)

Im Vergleich hierzu konnten bei direkter Zugabe des Na-Glu bis zum dritten Tag lediglich erste Niederschläge beobachtet werden (vgl. Abb. 5.25 a) und c). Es scheint, als wäre die Bildung von Portlandit und Ettringit durch die Wirkung des Na-Glu fast vollständig unterbunden worden. Ein weiteres Phasenwachstum konnte erst in der 28 Tage alten Probe festgestellt werden (vgl. Abb. 5.25 e). Wird das Na-Glu jedoch zeitlich verzögert zugegeben, zeigen sich nach 24 Stunden Strukturen vergleichbar zur Referenzprobe, während nach drei Tagen ein kompaktes Gefüge aus C-S-H-Phasen vorliegt, welches zum 28. Tag der Hydratation weiter verdichtet wird (vgl. Abb. 5.25 rechts).

Die in Abb. 5.23 rechts dargestellte Druckfestigkeitsentwicklung der Zementsteine unter Zugabe von EDTMP zeigt tendenziell ein vergleichbares Bild zu den mit Na-Glu versetzten Proben, wobei dessen Wirkung am dritten Tag nach Hydratationsbeginn noch stärker ausgeprägt war. Der verzögernde Mechanismus basiert vermutlich auf einer Bildung und oberflächigen Niederschlagung schwer löslicher Phosphatkomplexe an den Kornoberflächen, wie dies bereits an reinen Klinkerphasen und Zementen von Rickert [289] für die Wirkung von PBTC gezeigt wurde. Durch direkte Zugabe des EDTMP konnten anhand der in Abb. 5.26 dargestellten elektronenmikroskopischen Aufnahmen nach einem Tag lediglich erste C-S-H-Phasen nachgewiesen werden. Nach 72 Stunden zeigten sich vermehrt plättchenförmige Strukturen, bei denen es sich

vermutlich um gebildetes Portlandit handelt. Zum 28. Tag wurde eine Gefügeausbildung beobachtet, die weitestgehend der Strukturbildung der wirkstofffreien Probe zum dritten Hydratationstag entsprach, sodass die verzögernde Wirkung des EDTMP auch über die mikroskopischen Untersuchungen des Zementsteingefüges bestätigt werden kann. Mit verzögerter Dosierung des EDTMP wurden vergleichbare Entwicklungen beobachtet. Wesentliche Unterschiede der Gefügeentwicklung bei zeitlich kontrollierter Wirkstoffzugabe konnten hierbei nicht festgestellt werden.

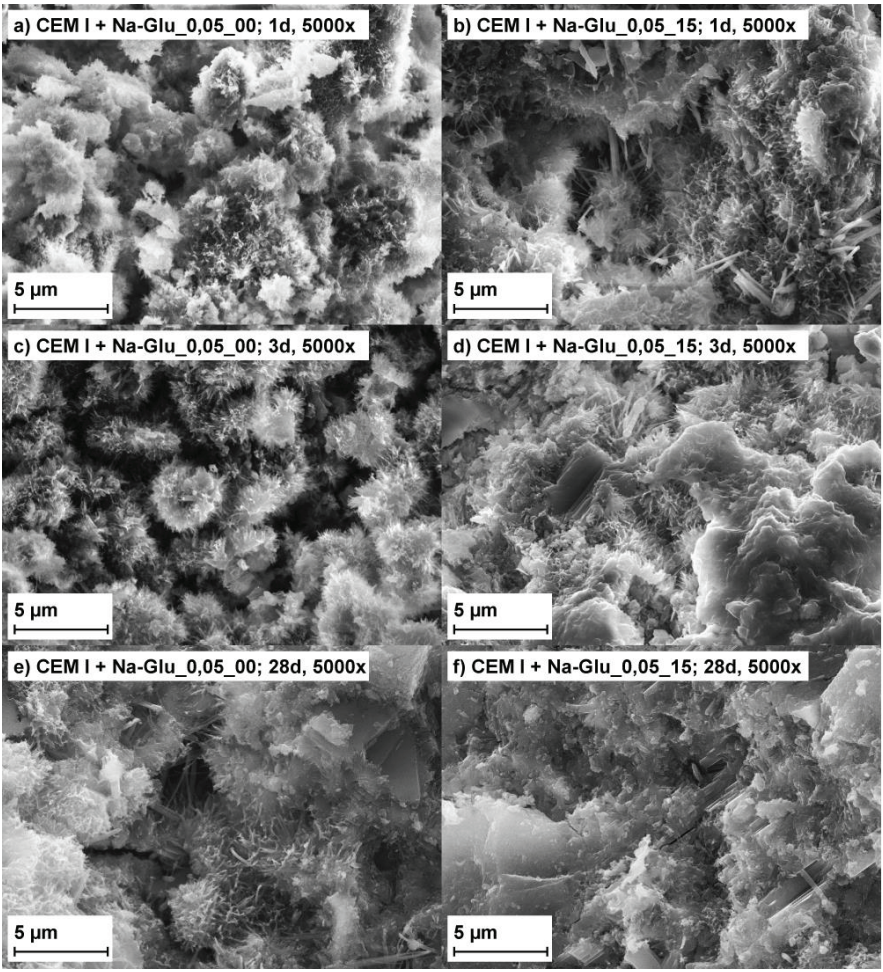


Abb. 5.25 Zementsteinstruktur des CEM I 42,5 R SR3 nach 24 Stunden (a, b), 72 Stunden (c, d) und 28 Tagen Hydratationsdauer (e, f): direkte Dosierung des Na-Glu (a, c, e; c = 0,05 M.-% v. Z.), verzögerte Dosierung nach 15 Minuten (b, d, f) (w/z = 0,50)

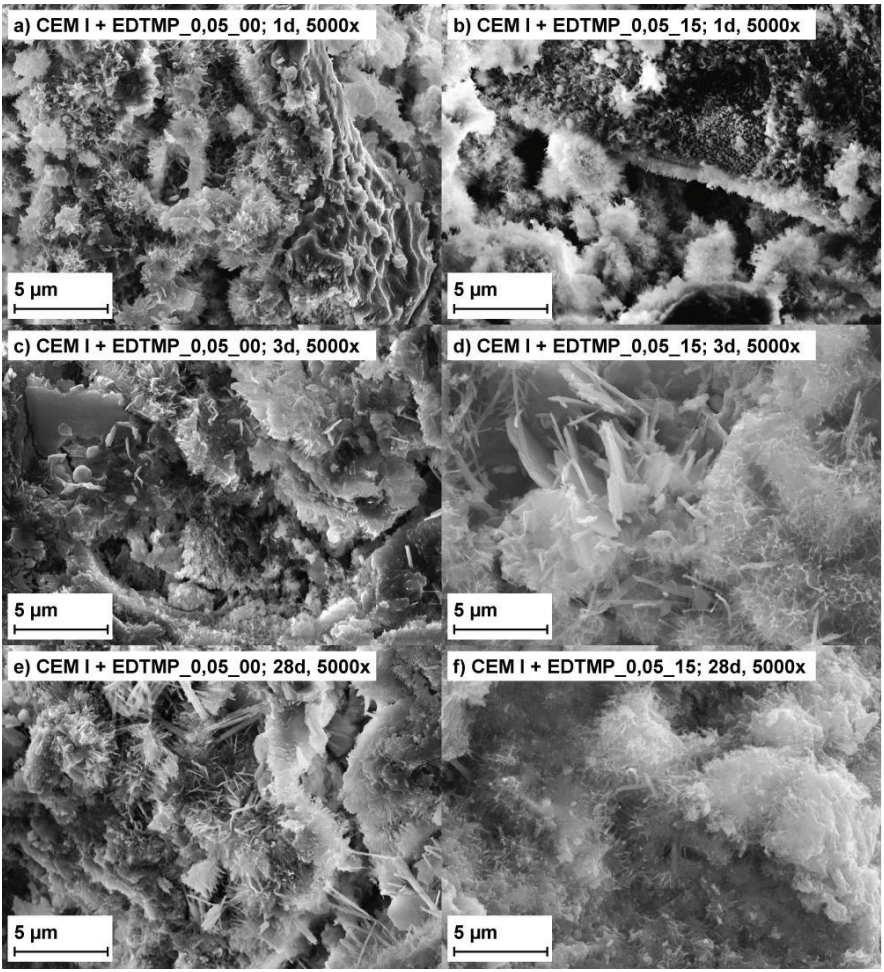


Abb. 5.26 Zementsteinstruktur des CEM I 42,5 R SR3 nach 24 Stunden (a, b), 72 Stunden (c, d) und 28 Tagen Hydratationsdauer (e, f): direkte Dosierung des EDTMP (a, c, e; c = 0,05 M.-% v. Z.), verzögerte Dosierung nach 15 Minuten (b, d, f) (w/z = 0,50)

Generell lassen die Beobachtungen den Schluss zu, dass es bei direkter Zugabe beider Verzögerer zunächst zur Bildung schwerlöslicher Komplexverbindungen kommt, die sich auf ersten gebildeten C-S-H-Phasen und/oder den Kornoberflächen niederschlagen. Im Weiteren wird die Hydratation durch diese dichte Oberflächenbelegung und eine weitestgehende Unterbindung der Keimbildung verzögert. Mit späterer Zugabe der Verzögerer können sich erste Hydratphasen wie bspw. Ettringit bilden. Die nach der Wirkstoffzugabe stattfindende Komplexbildung und deren Niederschlagung erfolgt in

diesem Fall auf deutlich größeren Oberflächen, sodass durch die damit verbundene Verringerung der Schichtdicke eine Reaktivierung der Hydratationsreaktionen früher eintritt. Des Weiteren ermöglicht die erste Keimbildung direkt nach Wasserzugabe, dass die Hydratationsreaktionen nach dem Wiedereinsetzen mit annähernd der gleichen Reaktionsgeschwindigkeit wie die wirkstofffreie Probe ablaufen, was die vergleichsweise hohen Druckfestigkeiten des CEM I 42,5 R mit verzögerter Dosierung der Wirkstoffe ab dem zweiten Tag erklärt.

Die Gegenüberstellung der über die Hydratation bis zum dritten Tag freigesetzten Gesamtwärmemengen zu den Druckfestigkeiten bei Zugabe von Na-Glu und EDTMP ist in Abb. 5.27 dargestellt. Während die Regressionsfunktion unter Zugabe von Na-Glu sowohl in Steigungsrate und Ordinatenabschnitt vergleichbare Ergebnisse zur Regression der wirkstofffreien Proben in Abb. 5.19 b) zeigt, ergab die Regression unter Zugabe von EDTMP ein größeres Steigungsmaß und verbunden mit der Funktionsverdrehung eine Verringerung des Ordinatenabschnitts.

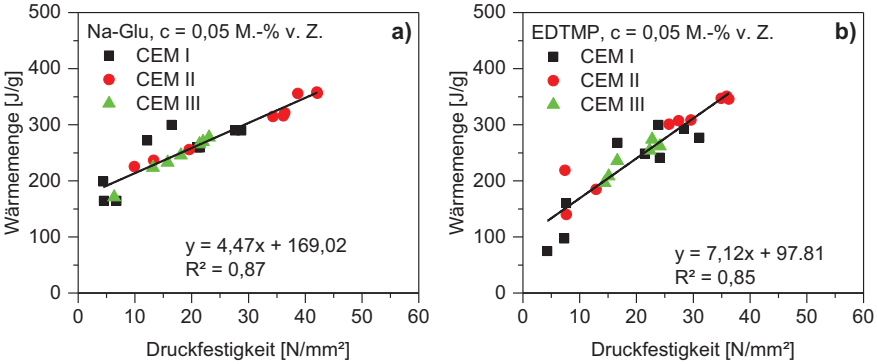


Abb. 5.27 Korrelation zwischen freigesetzter Gesamtwärmemenge der Kalorimetrie und der Druckfestigkeitsentwicklung bis zum dritten Tag nach Hydratationsbeginn unter Zugabe der beiden Verzögerer zu verschiedenen Zementen (w/z = 0,50)

Die Regression der Na-Glu-versetzten Proben in Abb. 5.27 a) lässt darauf schließen, dass die Struktur- und Festigkeitsentwicklung weitestgehend vergleichbar zu den Referenzproben abläuft und die verzögernde Wirkung im Wesentlichen durch die Ausdehnung der Induktionsperiode hervorgerufen wird. Das höhere Steigungsmaß in Abb. 5.27 b) verdeutlicht, dass durch Zugabe des EDTMP die Zementhydratation im Vergleich zu Na-Glu deutlich stärker verzögert wird. Zur Erreichung vergleichbarer Druckfestigkeiten sind die Freisetzung deutlich höherer Wärmemengen und damit auch ein stärkerer Hydratationsfortschritt erforderlich. Anscheinend wird die festigkeitsbildende Vernetzung der C-S-H-Phasen im Vergleich zur wirkstofffreien Referenz als auch der mit Na-Glu versetzten Proben deutlich behindert. Hier wären weitere Forschungsarbeiten sinnvoll, um die Hintergründe dieser Hydratationsentwicklung besser aufzuklären. Durch den verlangsamten Hydratationsfortschritt ist generell mit

einer geringeren Festigkeitsentwicklung bei Zugabe von EDTMP zu rechnen. Auch dieser Zusammenhang verdeutlicht nochmals die Unterschiede in der Wirkung beider Zusatzmittel. Im Vergleich zum Na-Glu zeichnet sich EDTMP durch eine stärker verzögernde Wirkung auf die ablaufenden Hydratationsvorgänge aus.

Die Auswertung der thermogravimetrischen Untersuchungen ist für $Ca(OH)_2$ und die Bildung der C-S-H-Phasen in Abb. 5.28 dargestellt. Mit verzögerter Dosierung des Zusatzmittels wurden generell geringere $Ca(OH)_2$-Gehalte beobachtet. Besonders für den ersten Tag der Hydratation wurde durch Zugabe von Na-Glu eine dosierzeitabhängige Bildung von Portlandit festgestellt. Besonders deutlich zeigte sich dieser Effekt an CEM I. Ab dem dritten Tag konnte in den Proben mit Direktdosierung des Wirkstoffs annähernd die gleiche Menge an Portlandit im Vergleich zur wirkstofffreien Referenzprobe nachgewiesen werden. Die Prüfkörper mit späterer Dosierung des Zusatzmittels zeigten hingegen geringere Portlanditgehalte.

Eine vergleichbare Wirkung der Dosierzeit auf die Bildung des $Ca(OH)_2$ konnte durch Zugabe von EDTMP nicht beobachtet werden. Im Vergleich zu den wirkstofffreien Proben wurden für den CEM I und CEM II zwar geringere Gehalte an Portlandit während der ersten sieben Tage nachgewiesen, allerdings zeigte sich hier keine eindeutige Wirkung der Dosierzeit. Auf die $Ca(OH)_2$-Bildung des CEM III wurden darüber hinaus keine wesentlichen Auswirkungen des Verzögerers gefunden.

Bei Betrachtung der C-S-H-Phasenbildung in Abb. 5.28 rechts zeigt sich tendenziell ein vergleichbares Bild. Insbesondere am ersten Tag wurde durch die Zugabe von Na-Glu zu späteren Zeiten die Bildung von C-S-H-Phasen in CEM I und CEM III reduziert. CEM II zeigte mit verzögerter Dosierung des Wirkstoffs im Vergleich zu den Referenzproben lediglich eine geringe Abnahme der gebildeten Phasen. Ab dem dritten Tag lagen alle untersuchten Proben annähernd im Bereich der wirkstofffreien Zementsteinproben. Darüber hinaus kehrte sich der Trend geringerer C-S-H-Bildung mit späterer Dosierzeit teilweise um, sodass bspw. für CEM I zunehmende Gehalte gefunden wurden.

Durch Zugabe von Na-Glu wurden im Vergleich zu EDTMP die Gehalte gebildeten Portlandits in Abhängigkeit der mineralogischen Zementzusammensetzung während des ersten Tages deutlich reduziert. Diese Beobachtung stützt die Annahme der calciumkomplexierenden Wirkung. Da bei entsprechender Komplexbildung und deren anschließender Niederschlagung geringere Mengen Ca-Ionen in Lösung gehen, induziert dies eine spätere Fällung von $Ca(OH)_2$ und verringerte C-S-H-Bildung. Die abnehmende Tendenz der Portlanditbildung am ersten Tag mit verzögerter Dosierung des Wirkstoffs lässt sich durch die in Kapitel 2.5 vorgestellten Theorien von Cheung et al. [141,161,290] zur Wirkung organischer Verzögerer erklären. Einerseits wird hierbei von einer die Hydrolyse hemmenden Niederschlagung einer Calciumkomplexschicht auf den Hydratationsoberflächen ausgegangen. Dieser Mechanismus scheint für die direkte Zugabe des Wirkstoffs wahrscheinlich. Andererseits wird die Niederschlagung auf ersten $Ca(OH)_2$-Keimen postuliert, woraus sich die geringere Portlanditbildung mit späterer Wirkstoffzugabe erklären lässt. Während bei direkter Zugabe noch keine

ausreichenden Mengen an Portlanditkeimen in der Porenlösung verfügbar sind, erfolgt die Adsorption bei zeitlich verzögerter Zugabe der Wirkstoffe auf ersten gebildeten Hydratphasen und verzögert dadurch die weitere Hydrolyse und anschließende Keimbildung. Mit späterer Dosierung wird bevorzugt das weitere Wachstum der Portlanditkeime verzögert. Im Vergleich zur Direktdosierung laufen die Reaktionsmechanismen nach erneutem Einsetzen der Hydratation schneller ab, da bereits erste Keime gebildet wurden.

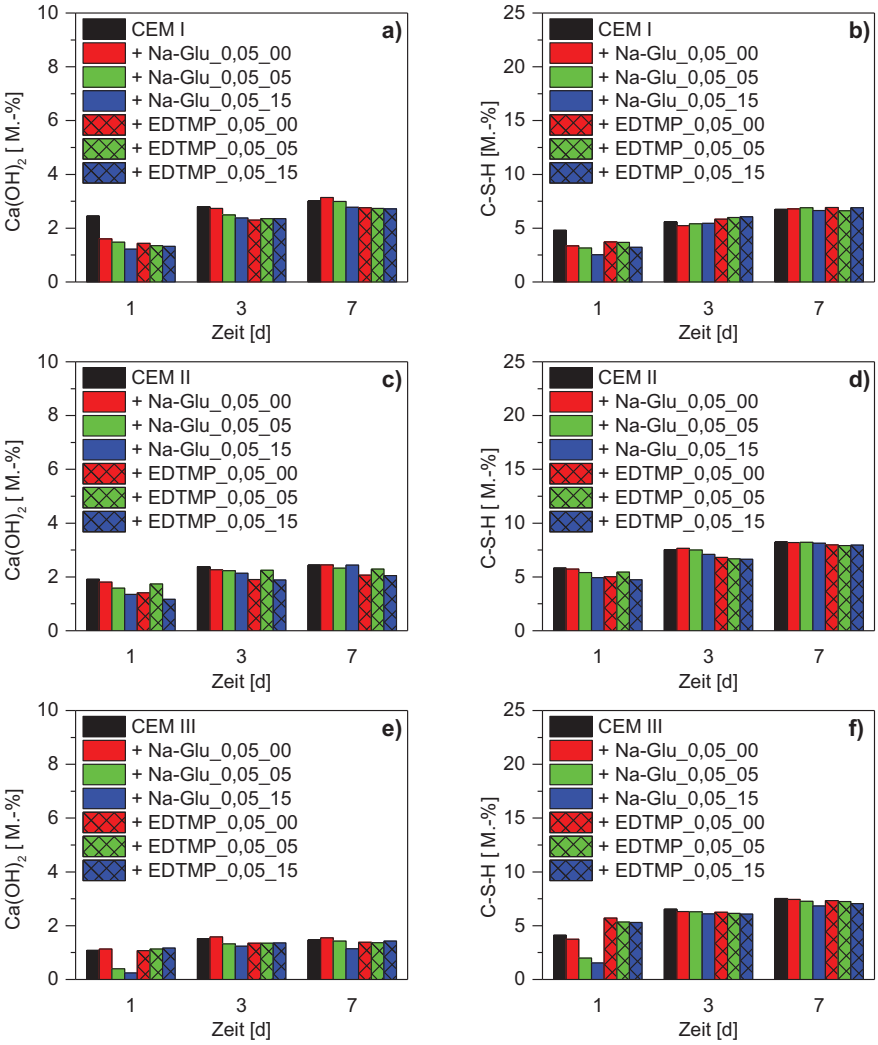


Abb. 5.28 $Ca(OH)_2$ und C-S-H-Entwicklung aller Zementleime bei Zugabe von Na-Glu und EDTMP (c = 0,05 M.-% v. Z., w/z = 0,50)

Im Vergleich zu den Druckfestigkeiten erklären die gebildeten Anteile an C-S-H und Portlandit mit späterer Wirkstoffdosierung jedoch nicht die Zunahme der Druckfestigkeiten des CEM I ab dem zweiten Tag. Da die Festigkeitsentwicklung des Zementsteins maßgeblich durch die gebildeten Anteile an C-S-H-Phasen bestimmt wird, die wiederum positiv mit dem Gehalt an Portlandit korrelieren, wären deutlichere Unterschiede der thermogravimetrischen Untersuchungen für die Anteile beider Phasen mit späterer Dosierzeit der Wirkstoffe zu erwarten gewesen. Allerdings muss hierbei berücksichtigt werden, dass nicht nur die mengenmäßigen Anteile der Phasen, sondern auch deren Ausprägung und Vernetzung untereinander einen wesentlichen Beitrag zu den erzielten Druckfestigkeiten beitragen. Hierbei zeigen bspw. die elektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abb. 5.25, dass mit verzögerter Zugabe des Wirkstoffs im Vergleich zur direkten Zugabe dichtere Strukturen bei schnellerem Phasenwachstum ab dem dritten Tag erzielt wurden.

5.2.3 Zusammenfassung

Veränderungen der Zementsteinstruktur wurden durch Druckfestigkeitsuntersuchungen sowie für die mit den Verzögerern versetzten Proben durch thermogravimetrische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen analysiert. In Abhängigkeit der hydratationsverzögernden Wirkung der Fließmittel fielen die erzielten Druckfestigkeiten erwartungsgemäß geringer aus. Der Vergleich der während der Zementhydratation freigesetzten Gesamtwärmemenge mit den Druckfestigkeitsergebnissen ergab, dass bei Verwendung des MFS und des PCE1 im Gegensatz zur fließmittelfreien Vergleichsprobe geringere Wärmemengen zur Erzielung vergleichbarer Druckfestigkeiten erforderlich waren. Im Gegensatz zu den beiden anderen untersuchten Wirkstoffen zeichneten sich MFS und PCE1 durch ein höheres Molekulargewicht bzw. eine höhere Ladungsdichte der Hauptkette aus, wodurch eine schnellere Adsorption der Polymere begünstigt wurde. Die Beobachtung der erzielten Druckfestigkeiten der beiden höhergeladenen Polymere bei geringerer Wärmefreisetzung lässt vermuten, dass sich Polymere mit hoher Adsorptionsaffinität günstig auf die Strukturentwicklung und die darauf basierende Festigkeitsentwicklung auswirken.

Die stärker verzögernde Wirkung des EDTMP im Vergleich zum Na-Glu konnte wie bereits in Kapitel 5.1.3 ebenso anhand der Druckfestigkeitsentwicklungen und rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen beobachtet werden. Die Korrelation der freigesetzten Gesamtwärmemenge mit den Festigkeitsergebnissen ergab, dass bei Zugabe von EDTMP im Vergleich zu den wirkstofffreien Referenzproben eine höhere Wärmemenge zur Erzielung vergleichbarer Druckfestigkeiten erzielt werden musste, was auf eine langsamere Hydratphasenbildung schließen lässt. Bei Zugabe des Na-Glu wurde trotz anfänglicher Verzögerung eine vergleichbare Beziehung zwischen Hydratationswärme und Festigkeitsentwicklung festgestellt. Die zeitverzögerte Zugabe der Wirkstoffe führte insbesondere für Na-Glu zu einer Verstärkung der verzögernden Wirkung am ersten Hydratationstag. Anhand der thermogravimetrischen Unter-

suchungen wurde weiterhin ein direkter Einfluss der Zugabezeit des Na-Glu auf die Menge des gebildeten $Ca(OH)_2$ sowie der C-S-H-Phasen festgestellt.

5.3 Wirkstoffadsorption und rheologische Eigenschaften

Die Wirkung bauchemischer Zusatzmittel ist insbesondere von deren Adsorptionsneigung an den Zement- und Hydratphasenoberflächen abhängig. Fließmittel entfalten ihr Verflüssigungspotential durch elektrostatische bzw. sterische Stabilisierung erst nach vorheriger Adsorption. Die untersuchten Verzögerer wirken durch die Bildung schwerlöslicher Komplexverbindungen und deren Niederschlag auf dem Klinker bzw. ersten Hydratationsprodukten. Neben der Adsorptionsgeschwindigkeit ist auch die Menge der adsorbierten Moleküle je Oberflächeneinheit von Bedeutung. Da es auf Grund der gerade zu Hydratationsbeginn sehr schnell ablaufenden Phasenbildungsprozesse zeitgleich zu einem schnellen Anstieg der spezifischen Oberflächen kommt, werden zunächst Ergebnisse der Oberflächenentwicklung zusatzmittelfreier Zementleimproben vorgestellt. Die weiteren Unterkapitel widmen sich, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln zur Hydratation und Strukturentwicklung, der Wirkung der Fließmittel und Verzögerer.

5.3.1 Oberflächenentwicklung während der frühen Hydratation

Abb. 5.29 zeigt die Oberflächenentwicklung aller untersuchten Zementproben bei w/z-Werten von 0,35 bzw. 0,50. Unabhängig von der Zementart und dem vorliegenden w/z-Wert ist das initiale Oberflächenwachstum auf Grund der schnellen Hydratationsgeschwindigkeit der aluminatischen Klinkeranteile im Wesentlichen während der ersten Minute nach Wasserzugabe abgeschlossen. Auf Grund dieser Beobachtungen sollte sich besonders die Adsorption der polykondensatbasierten Fließmittel bei nachträglicher Zugabe ab einer Minute durch die Vermeidung von Interkalationen bzw. Überwachsungen erster adsorbierter Fließmittelmoleküle deutlich verbessern lassen.

Die Unterschiede der während der Initialperiode gebildeten Oberflächen in Abb. 5.29 b) können durch die variierende Zusammensetzung und Mahlfeinheit der Zemente, und damit verbunden mit deren Hydratationskinetik erklärt werden. Das geringste Oberflächenwachstum wurde auf Grund des niedrigen Klinkergehalts der Zementzusammensetzung für CEM III beobachtet. Für den CEM I gleicher Festigkeitsklasse wurden größere Werte beobachtet, da der höhere Anteil des Portlandzementklinkers dieses Zements in der frühen Hydratationsphase zu einer stärkeren Phasenbildung führte. Die Bildung der größten Adsorptionsflächen wurde auf Grund der höheren Festigkeitsklasse, damit verbunden hoher Mahlfeinheit und stärkerer Hydratationsreaktion für den CEM II festgestellt.

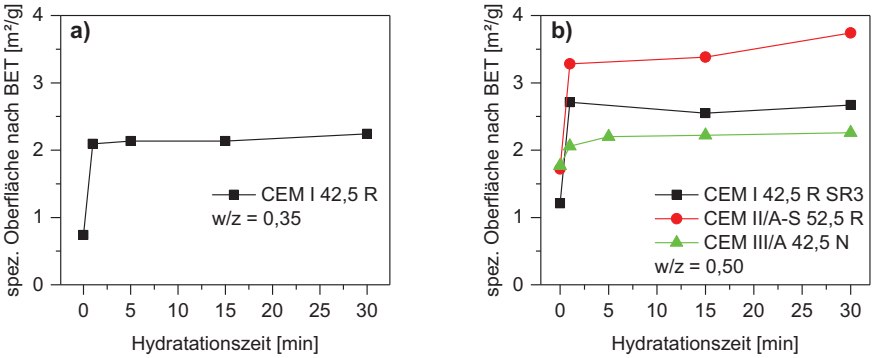


Abb. 5.29 Oberflächenentwicklung der unterschiedlichen Zementleime während der ersten 30 Minuten nach Wasserzugabe: a) CEM I 42,5 R bei w/z = 0,35; b) alle anderen Zemente bei w/z = 0,50

5.3.2 Wirkung der Fließmittel

Die Wirkung von verflüssigenden Zusatzmitteln auf das rheologische Verhalten von Mörtel und Beton beruht auf einer Absenkung der Fließgrenzen auf Grundlage der in Kapitel 2.4 beschriebenen Mechanismen. In Abb. 5.30 sind die mittels des Viskomat NT (vgl. Kapitel 3.3.11) gemessenen Schermomente unter Zugabe der verschiedenen Fließmittel bei variabler Zugabezeit während der ersten Untersuchungsstufe als auch die approximierten Sigmoidfunktionen dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß R^2 lieferte hierbei in allen Fällen Werte > 0,93.

Bei Betrachtung der Zugabe von MFS und NSF fällt auf, dass bei späterer Dosierung eine deutlich stärkere Verflüssigung bei niedrigeren Konzentrationen der Wirkstoffe eintritt, die sich in den geringeren gemessenen Schermomenten zeigt. Beide Fließmittel dispergieren die Zementpartikel allein durch den Effekt der elektrostatischen Stabilisierung. Bei direkter Zugabe kommt es zu einer sehr schnellen Adsorption der Fließmittelmoleküle an den positiv geladenen Zementkornoberflächen. Auf Grund der einsetzenden und zu Beginn sehr stark ausgeprägten Hydratationsreaktionen unter Bildung von AFt-Phasen und ersten Hydratationsprodukten wird die erste adsorbierte Wirkstoffschicht schnell überwachsen und verliert dadurch ihre dispergierende Wirkung. Eine entsprechende Verflüssigung kann nur dann einsetzen, wenn auf Grund höherer Wirkstoffdosierungen ausreichend freie Fließmittelmoleküle in der Porenlösung vorhanden sind, um die neu entstandenen Oberflächen zu belegen. Des Weiteren scheint es bei den untersuchten verzögerten Dosierzeiten unerheblich zu sein, ob die Wirkstoffe bereits nach fünf bzw. erst nach 15 Minuten zugegeben werden, da beide Zugabezeitpunkte ähnliche Ergebnisse liefern. Untersuchungen von Aiad et al. [134,135] bei zeitverzögerter Dosierung melamin- und naphthalinbasierter Fließmittel zeigten tendenziell ähnliche Ergebnisse, wobei deren optimale Dosierzeit bei den untersuchten Zementen und Wirkstoffen im Bereich zwischen zehn und 15 Minuten lag.

Weiterhin wurde hier festgestellt, dass eine Ausdehnung der Dosierzeit auf bis zu 25 Minuten eine Verschlechterung der rheologischen Eigenschaften bewirkte.

Zhang und Kong [281] beobachteten bei vergleichenden Untersuchungen zwischen NSF und PCE, dass die Zugabe des untersuchten PCE bei maximaler Dosierung größere finale Ausbreitmaße hervorrief. Als Hintergrund vermuten sie die Unterschiede der stabilisierenden Wirkmechanismen beider Wirkstoffgruppen. Nach ihrer Argumentation liegen auf Grund der elektrostatischen Stabilisierung des NSF z. T. noch agglomerierte Zementpartikel nach dem Anmischen vor, während diese durch Zugabe des PCE vollständig dispergiert wurden. Die in Abb. 5.30 dargestellten Ergebnisse unterstützen zunächst diese Theorie. Im Vergleich beider Wirkstoffgruppen untereinander waren die minimal erzielten Schermomente unter Zugabe der polykondensatbasierten Fließmittel geringfügig höher als die mit Polycarboxylaten versetzten Proben. Allerdings ergab die Auswertung der auf Grundlage des Bingham-Modells berechneten Fließgrenzen, dass unabhängig vom zugegebenen Fließmittel ähnlich niedrige Werte erzielt wurden. Abb. 5.31 a) zeigt dies bei Zugabe der verschiedenen Fließmittel während des ersten Untersuchungszyklus im Viskomat NT direkt nach Messbeginn, wobei die Wirkstoffkonzentrationen auf die durch das BET-Verfahren bestimmten Bindemitteloberflächen bezogen wurden.

Alternativ könnte der von Zhang und Kong [281] beobachtete Effekt geringerer Ausbreitmaße bzw. leicht erhöhter Schermomente oberhalb der Sättigungsdosierung bei Zugabe der Polykondensate auf eine Verarmungsstabilisierung zurückzuführen sein, wie sie bereits in Kapitel 2.2.3 vorgestellt wurde. Da für den betrachteten Bereich die Sättigungskonzentrationen der Fließmittelpolymere überschritten sind, liegen überschüssige Polymere als freie Moleküle in der Porenlösung vor. Polykondensatfließmittel zeichnen sich im Vergleich zu Polycarboxylaten durch größere Molekülstrukturen aus. Dies wiederum würde die rheologischen Eigenschaften dahingehend beeinflussen, dass sich für Zementleime bei Verwendung von Polykondensaten oberhalb der Sättigungskonzentration geringere Ausbreitmaße einstellen.

Weiterhin konnte anhand der Sättigungsfunktionen in Abb. 5.30 mit verzögerter Dosierung aller Fließmittel ein Anstieg der minimal gemessenen Schermomente im Vergleich zur Direktdosierung beobachtet werden, der bei Zugabe der Polykondensate etwas stärker ausgeprägt war als bei Zugabe der Polycarboxylate. Ursache dieser Entwicklung könnte die Bildung erster Zementagglomerate direkt nach Wasserzugabe sein, die während der folgenden Scherbeanspruchung im Viskomat NT nicht mehr vollständig aufgelöst wurden. Die bei zeitlich verzögerter Zugabe der Fließmittelwirkstoffe anfänglich gebildeten Agglomerate würden auf Grund der damit verbundenen Partikelvergrößerung in der dispersen Phase eine Zunahme der gemessenen Schermomente bewirken.

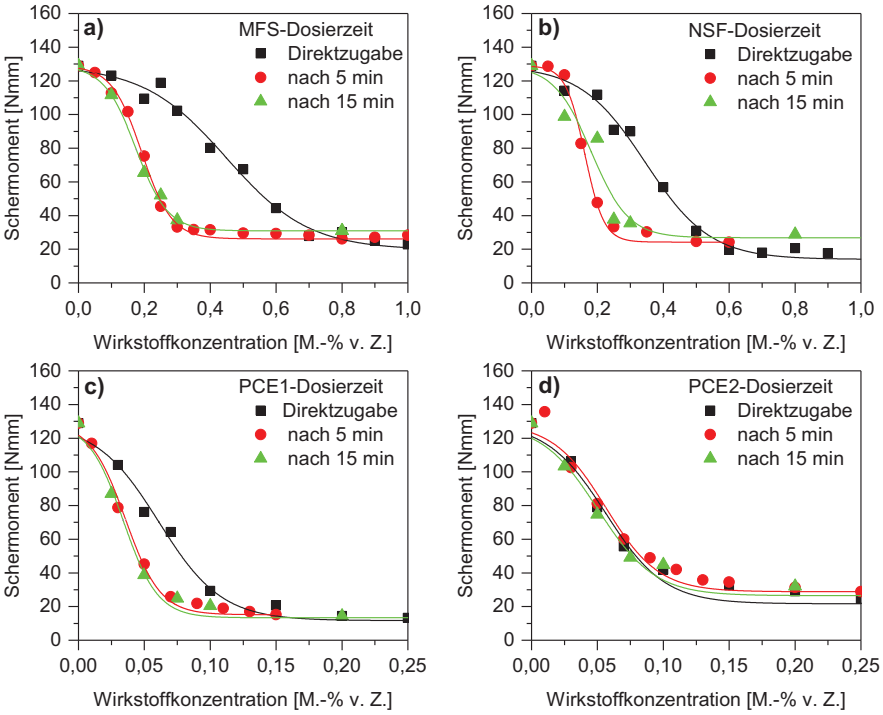


Abb. 5.30 Sättigungsfunktionen der untersuchten Polykondensatfließmittel (a, b) und Polycarboxylatfließmittel (c, d) bei variabler Dosierzeit (CEM I 42,5 R, w/z = 0,35)

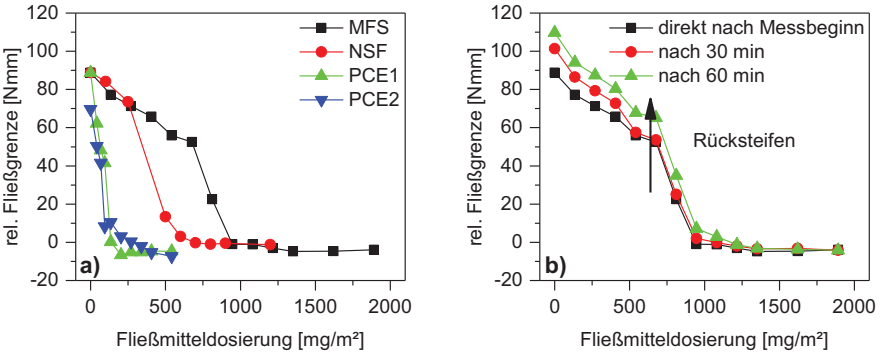


Abb. 5.31 a) Fließgrenzenentwicklung bei Direktzugabe der verschiedenen Fließmittel direkt nach Messbeginn; b) Rücksteifverhalten des Zementleims bei Direktzugabe von MFS (CEM I 42,5 R, w/z = 0,35)

Auswirkungen der Wirkstoffkonzentration auf das Rücksteifverhalten sind bei Direktzugabe des MFS als Fließgrenzenentwicklung in Abb. 5.31 b) dargestellt. Ähnliche Ergebnisse konnten auch bei Verwendung der anderen Fließmittel beobachtet werden. Bis zu einer Wirkstoffdosierung von 750 mg/m² lässt sich mit zunehmender Hydratationszeit ein Anstieg der berechneten Fließgrenzen beobachten. Die Zunahme verhält sich ungefähr proportional zur Fließgrenzenentwicklung der fließmittelfreien Probe (hier nicht dargestellt). Nach Überschreitung der Sättigungsdosierung konnte kein Rücksteifen über den Untersuchungszeitraum beobachtet werden. Das Rücksteifverhalten bis zur Dosierung von 750 mg/m² lässt sich auf die Bildung erster Hydratphasen zurückführen. Im folgenden Dosierbereich gleichen sich die mit forstschreitender Hydratationszeit steigenden Werte immer weiter aneinander an. Vermutlich wird durch die zunehmende Dosierung des Fließmittels der Einfluss der hydratationsverzögernden Wirkung stärker ausgebildet. Ab Erreichen der Sättigungsdosierung liegen so große Polymermengen vor, dass ein erstes Phasenwachstum über den gesamten Betrachtungszeitraum unterbunden wird und sich die berechneten Fließgrenzen innerhalb der beobachteten ersten Stunde der Zementhydratation nicht erhöhen.

Die Auswertung der in Abb. 5.30 dargestellten Sättigungsfunktionen bzgl. der kritischen sowie der Sättigungsdosierung für alle Fließmittel und Dosierzeiten zeigt Abb. 5.32. Die dargestellten prozentualen Werte geben die durchschnittliche Reduzierung der Wirkstoffmenge bei verzögerter Dosierung an (Mittelwert der Wirkstoffmenge bei Dosierung nach fünf und 15 Minuten). Unterschiede in den Sättigungskonzentrationen lassen sich durch die Dispergiermechanismen der beiden Wirkstoffgruppen sowie deren Adsorptionsaffinität erklären. Die lediglich durch elektrostatische Wirkung stabilisierenden Polykondensatfließmittel adsorbieren sehr schnell und in großen Mengen. Verbunden mit der ebenso schnellen Überwachsung der Polymerketten auf Grund der ablaufenden Hydratationsreaktionen kommt es bei direkter Wirkstoffzugabe zur weiteren Adsorption auf ersten gebildeten Oberflächen.

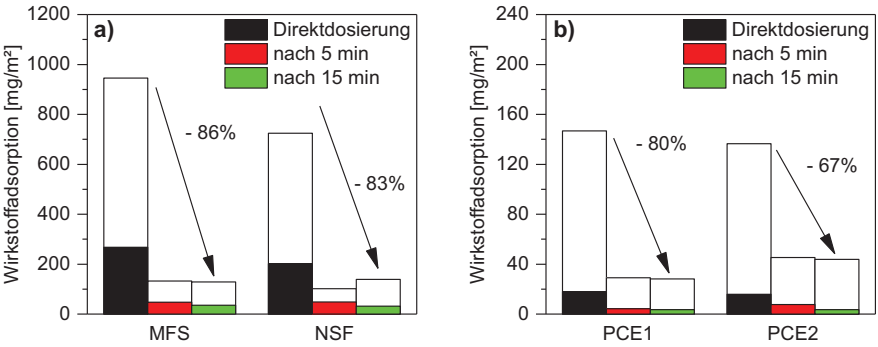


Abb. 5.32 Entwicklungen der kritischen (farbig) sowie der Sättigungsdosierungen der untersuchten Fließmittel bei variabler Dosierzeit: a) Polykondensatfließmittel, b) Polycarboxylatfließmittel (CEM I 42,5 R, w/z = 0,35)

Die Sättigungskonzentration des ebenfalls schnell adsorbierenden PCE1 tritt bei deutlich geringeren Wirkstoffgehalten ein. Verursacht wird die stärkere Wirkung durch den zweiten Wirkmechanismus der sterischen Stabilisierung. Solange die Seitenketten der adsorbierten Polymere nicht überwachsen werden, adsorbieren keine weiteren Fließmittelmoleküle. Die im Vergleich zu PCE1 etwas niedriger ausfallende Sättigungskonzentration des PCE2 bei direkter Zugabe ist durch dessen geringere Adsorptionsaffinität begründet. Da deren Adsorption langsamer abläuft, können sich bereits erste Hydratphasen bilden, sodass geringere Molekülmengen überwachsen bzw. interkaliert werden.

Vergleicht man die Reduzierung der erforderlichen Sättigungskonzentrationen mit späterer Zugabe unabhängig vom Fließmitteltyp, zeigen sich zwischen den Dosierungen nach fünf bzw. 15 Minuten keine wesentlichen Unterschiede. Unter rheologischen Gesichtspunkten scheint es somit unerheblich, zu welchem Zeitpunkt die Wirkstoffe zugegeben werden. Wesentlich ist, dass die frühen Reaktionsmechanismen unter Bildung erster Hydratphasen in Verbindung mit einem deutlichen Anstieg der spezifischen Oberflächen abgeschlossen sind. Dies ist für alle untersuchten Zemente bereits eine Minute nach Wasserzugabe der Fall, wie in Kapitel 5.3.1 gezeigt wurde. Zur Reduzierung erforderlicher Wirkstoffmengen bei gleichbleibender Konsistenz durch die zeitlich verzögerte Wirkstofffreisetzung verkapselter Fließmittel wäre es somit erforderlich, besonders diesen sehr frühen Bereich zu überbrücken.

Die angegebenen durchschnittlichen Reduzierungen der Sättigungskonzentrationen mit späterer Dosierung zeigen, dass sich die oberflächenbezogenen Wirkstoffmengen schnell adsorbierender Fließmittelpolymere unabhängig vom Wirkstofftyp durch die spätere Dosierung um ca. 80% verringern lassen. Langsam adsorbierende Polymere wie das PCE2 ermöglichen eine Reduktion der flächenbezogenen Sättigungsdosierungen von knapp 70%. Bei der Beurteilung der Wirksamkeit verschiedener Fließmittel-Zement-Kombinationen ist es erforderlich, die Auswirkungen der frühen Zementhydratation und deren Oberflächenwachstum mit zu berücksichtigen. Zemente mit erhöhten Anteilen an C_3A sowie hoher Mahlfeinheit zeichnen sich allgemein durch eine schnelle initiale Hydratation bei entsprechendem Oberflächenwachstum aus. In solchen Fällen sind mit direkter Dosierung der Fließmittel im Vergleich zu weniger reaktiven Zementen deutlich höhere Wirkstoffdosierungen erforderlich. Neben dem verwendeten Fließmittel besitzt somit auch die Zementart auf Grund der zu Hydratationsbeginn ablaufenden Reaktionen einen wesentlichen Einfluss auf das rheologische Verhalten. Die Reduzierung der Wirkstoffmengen mit späterer Zugabe wird durch die Adsorptionsaffinität der Polymere beeinflusst. Unterschiede der Wirkmechanismen von Polykondensat- und Polycarboxylatfließmittel spielen im Vergleich zur Direktzugabe der Zusatzmittel eine geringere Rolle.

Die oberflächenbezogenen Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen mittels NPOC bei direkter und verzögerter Zugabe der Fließmittel zum Zementleim sind in Abb. 5.33 dargestellt. Die Auswertung der Messergebnisse erfolgte, wie bereits in Kapitel 3.4.2 beschrieben, unter Berücksichtigung einer vollständigen Desorption der verwendeten

Mahlhilfe durch die Fließmittelpolymere. Die dargestellten Pfeile markieren die aus den rheologischen Untersuchungen berechneten Sättigungsdosierungen. Für die verzögerte Zugabe der Wirkstoffe wurde auf Grund der geringen Unterschiede der Sättigungsdosierungen (vgl. hierzu Abb. 5.32) der Mittelwert beider Zugabezeitpunkte angegeben.

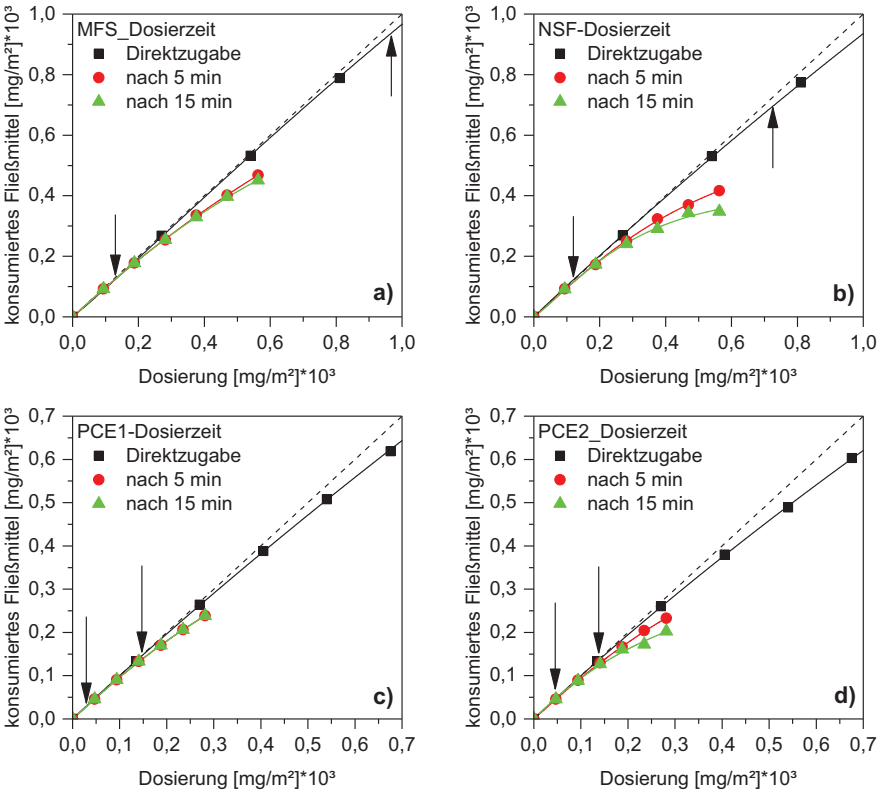


Abb. 5.33 Adsorptionsraten der Fließmittel an CEM I 42,5 R mit direkter und verzögerter Dosierung (w/z = 0,35)

Das Sorptionsverhalten von Fließmitteln wird in der Literatur üblicherweise durch eine Langmuir-Isotherme approximiert [68,109,111,281,291–293]. Hierbei erfolgt die Adsorption bis zur vollständigen Belegung verfügbarer Oberflächen. Sind alle Oberflächen besetzt, liegen bei weiterer Zugabe überschüssige Polymerkonzentrationen in der Porenlösung vor und die Adsorptionsisotherme strebt einen Grenzwert an. Überschüssige Polymermengen in der Porenlösung stehen nach der Phasenneubildung mit entsprechendem Oberflächenwachstum für eine spätere Verflüssigung zur Verfügung (sogenannter Depoteffekt). Sowohl die Sorptionsgeschwindigkeit als auch der Depoteffekt werden durch die effektive Ladungsdichte der Polymerhauptketten bestimmt, die wiederum von der Porenlösungszusammensetzung bzgl. der SO_4^{2-}- und Ca^{2+}-Ionenkonzentration abhängt [104,110,111].

Die Ergebnisse in Abb. 5.33 lassen sich in allen Fällen gut mit Hilfe einer Langmuir-Isotherme approximieren. Das Bestimmtheitsmaß R^2 war immer > 0,99. Unabhängig vom verwendeten Fließmitteltyp nimmt die Adsorptionsrate mit verzögerter Dosierzeit im Vergleich zur Direktdosierung bereits bei geringeren Wirkstoffkonzentrationen ab. Hierbei zeigten sich keine signifikanten Unterschiede der Dosierzeitpunkte fünf bzw. 15 Minuten nach Wasserzugabe. Vergleicht man die beiden Wirkstoffgruppen untereinander, waren zur vollständigen Oberflächenbelegung höhere Wirkstoffmengen der Polykondensate im Vergleich zu den Polycarboxylaten erforderlich.

Die Sättigungskonzentrationen bei direkter und verzögerter Dosierung der Fließmittel lassen sich auch auf Grundlage der Polymerkonzentrationen in der Porenlösung über die Ergebnisse der NPOC-Messungen bestimmten. Wie die Pfeile verdeutlichen, war eine vollständige Sorption verfügbarer Oberflächen kurz vor bzw. nach den anhand der rheologischen Berechnungen erzielten Sättigungen abgeschlossen. Anschließend zeigten die Messergebnisse eine unvollständige Sorption, sodass überschüssige Polymermengen in der Porenlösung verfügbar waren.

Die Messergebnisse des Zetapotentials wurden mit Hilfe einer Exponentialfunktion approximiert, deren Ergebnisse in Abb. 5.34 dargestellt sind. Nach Plank und Sachsenhauser [68] wird das Zetapotential von Zementleimen durch die Hydratationskinetik, hier besonders die SO_4^{2-}- und Ca^{2+}-Ionenkonzentrationen in der Porenlösung bestimmt. Da es während der Induktionsperiode zu keinen sichtbaren Veränderungen des Zetapotentials kommt, ist dieses Verfahren für die Beurteilung der Adsorption sowie des vorliegenden Verflüssigungsmechanismus von Fließmitteln geeignet.

Das Zetapotential des reinen Zementleims lag im Mittel bei -7,6 ± 0,12 mV. Durch Zugabe der beiden Polykondensatfließmittel wurde es mit zunehmender Wirkstoffkonzentration erwartungsgemäß in den Bereich negativerer Werte verschoben. Im Vergleich zu den Voruntersuchungen an Kalksteinmehlleimen wurden jedoch lediglich maximale Werte im Bereich zwischen -15 und -25 mV gemessen. Durch die Zugabe der Polycarboxylate tendierte das Zetapotential in den positiven Bereich von 6 bis 8 mV. Dieses Verhalten erklären Plank und Sachsenhauser [68] mit der möglichen Komplexierung von Ca-Ionen aus der Porenlösung durch im tail-Modus adsorbierte Polymere (vgl. hierzu Kapitel 2.5.2 und Abb. 2.22).

Vergleicht man unabhängig vom zugegebenen Fließmittel den Verlauf des Zetapotentials in Abhängigkeit der Dosierzeit, zeigt sich ähnlich zu den bereits vorgestellten Ergebnissen der rheologischen Untersuchungen und der Adsorptionsraten, dass maximal gemessene Werte mit verzögerter Dosierung bei deutlich geringeren Wirkstoffkonzentrationen erreicht werden. Mit Ausnahme der MFS-versetzten Proben wurden für die Zugabe nach fünf und 15 Minuten ähnliche Verläufe des Zetapotentials ermittelt. Die Messfunktionen des MFS unterscheiden sich lediglich in der Höhe der maximal gemessenen Werte, nicht jedoch im qualitativen Verlauf der Funktion. Die gewählte oberflächenbezogene Darstellung der Fließmittelkonzentrationen ermöglicht im Vergleich zur massebezogenen Darstellung je Gramm Zement des Weiteren eine bessere Bewertung der Dosierzeiten.

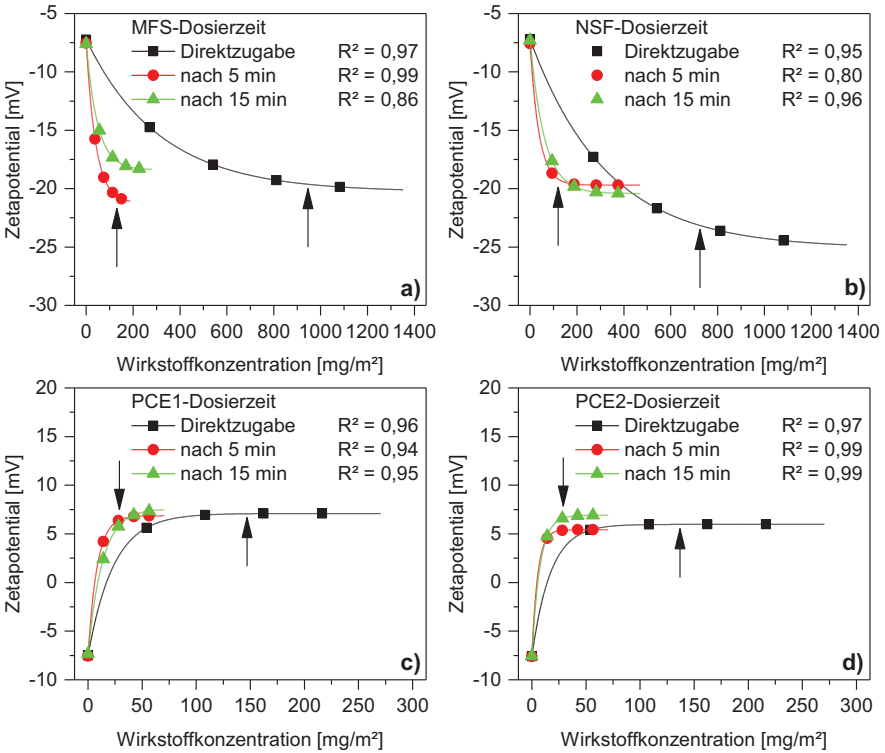


Abb. 5.34 Zetapotential der untersuchten Fließmittel-Dosierzeit-Kombinationen (CEM I 42,5 R, w/z = 0,35)

Die in Abb. 5.34 dargestellten Pfeile kennzeichnen wiederum die Sättigungsdosierungen aus den rheologischen Untersuchungen, wobei für die Proben mit späterer Wirkstoffdosierung wie im Fall der Adsorptionsmessungen der Mittelwert dargestellt ist. Mit verzögerter Wirkstoffdosierung korreliert die Sättigungsdosierung der Fließmittel in allen untersuchten Fällen gut mit dem Erreichen des maximal gemessenen Zetapotentials. Von ähnlichen Ergebnissen berichtet Rickert [294,295], der PCE-basierte Wirkstoffe 60 Sekunden nach Wasserzugabe dosiert hat. Für die Direktdosierung der Fließmittel zeigten sich jedoch in den eigenen Untersuchungen Unterschiede zwischen den Wirkstoffgruppen. Während für die beiden untersuchten Polykondensatfließmittel der Übergang des maximal gemessenen Zetapotentials verhältnismäßig gut mit der Sättigungsdosierung der rheologischen Untersuchungen übereinstimmt (vgl. Abb. 5.34 a) und b), wurde das maximal gemessene Zetapotential unter Zugabe der beiden Polycarboxylatfließmittel bereits deutlich vor der Sättigungsdosierung erreicht. Diese Beobachtung lässt vermuten, dass zunächst eine Adsorption der Polymere eintritt, die durch die sterische Stabilisierung eine Verschiebung der Scherebene in den interpartikulären Zwischenraum bewirkt und das Zetapotential so auf

den maximal gemessenen Wert verschiebt. Zhang und Kong [281] berichten auf Grund vergleichender Untersuchungen zur Adsorptionskinetik von NSF und PCE, dass die Adsorptionskinetik von Polykondensaten einer einfachen Langmuir-Isotherme folgt. Für PCE-Fließmittel vermuten sie jedoch eine mehrschichtige Adsorption. Zwar kann diese Hypothese anhand der dargestellten Adsorptionsergebnisse nicht bestätigt werden, die Beobachtungen der Zetapotentialentwicklung stützen jedoch diese Theorie. Eine mehrschichtige Adsorption der PCE-Moleküle würde erklären, dass das maximal gemessene Zetapotential bereits vor der Sättigungsdosierung erreicht wird. Die unterschiedlichen Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen könnten damit erklärt werden, dass bei der Beurteilung der Wirkstoffadsorption auf Grund der vorliegenden Daten eine vollständige Desorption der eingesetzten Mahlhilfe angenommen werden musste, sodass eine mehrschichtige Adsorption nicht beobachtet werden konnte.

5.3.3 Wirkung der Verzögerer

Die Untersuchungen der rheologischen Eigenschaften der mit den Verzögerern versetzten Proben erfolgte wie in Kapitel 3.3.11 beschrieben. Während der Versuche zeigte sich, dass die Einhaltung konstanter w/z-Werte für alle Zementarten auf Grund der variierenden Hydratationskinetik nicht möglich war. Der CEM I und CEM III konnten bei Zudosierung der Verzögerer i. H. v. 0,05 M.-% v. Z. bei w/z-Werten von 0,35 bzw. 0,50 untersucht werden. Auf Grund der höheren Mahlfeinheit des CEM II, verbunden mit stärkerer Hydratationskinetik und schnellerem Abbindeverhalten, konnten die rheologischen Untersuchungen hier erst ab einem w/z-Wert von 0,45 durchgeführt werden. Um das Intervall der betrachteten w/z-Werte beizubehalten, wurde für diesen Zement in der zweiten Untersuchungsreihe ein w/z-Wert von 0,60 gewählt.

Die auf Grundlage des Bingham-Modells berechneten rheologischen Parameter Fließgrenze und Viskosität sind für den ersten Untersuchungszyklus in Abb. 5.35 und Abb. 5.36 dargestellt. Eine zeitliche Entwicklung beider Parameter über den gesamten Messzeitraum kann den entsprechenden Abbildungen im Anhang A 3 entnommen werden. Es sei hier nochmals darauf hingewiesen, dass es sich auf Grund der verwendeten Messgeometrie und damit auftretender Turbulenzen innerhalb des Scherspalts bei den dargestellten Werten um relative und keine absoluten Messergebnisse handelt.

Analog zu der in Kapitel 2.5 beschriebenen hydratationsverzögernden Wirkung von Fließmitteln wird von Rickert [145,146] und Myrdal [142] eine Verbesserung der rheologischen Materialeigenschaften durch Zugabe von Verzögerern berichtet. Wie in Abb. 5.35 dargestellt, werden die Fließgrenzen der Zementleime neben dem w/z-Wert durch beide Verzögererwirkstoffe und deren Zugabezeitpunkt beeinflusst. Mit späterer Wirkstoffdosierung ist unabhängig vom untersuchten Zusatzmittel, dessen Konzentration und dem w/z-Wert der Proben eine Verringerung der berechneten Fließgrenzen zu beobachten. Ähnliche Ergebnisse zeigen auch die im Anhang A 3 dargestellten Fließgrenzen 30 bzw. 60 Minuten nach Hydratationsbeginn. Zwar war mit zunehmender

Hydratationszeit ein Angleichen der Ergebnisse zu erkennen, der Trend abnehmender Fließgrenzen mit späterer Zugabezeit wird jedoch deutlich.

Mit Blick auf den w/z-Wert ist verständlicherweise die Verringerung der Fließgrenzen mit steigendem Wassergehalt in den Mischungen zu beobachten, wie ein Vergleich von Abb. 5.36 a) und b) zeigt (vgl. hierzu auch Kapitel 2.4.2). Wesentliche Unterschiede der Verzögerer auf die Fließgrenze sind bei äquivalenter Wirkstoffdosierung nicht zu erkennen. Zwischen den Dosierstufen kann erwartungsgemäß die Verringerung der Fließgrenzen mit steigender Wirkstoffkonzentration festgestellt werden.

Im Gegensatz zur Entwicklung der Fließgrenzen zeigt sich bei Betrachtung der Viskositäten in Abb. 5.36 deren Anstieg mit verzögerter Dosierung beider Wirkstoffe. Ausnahmen sind die Proben des CEM I und CEM II bei geringen w/z-Werten und geringer Wirkstoffdosierung des EDTMP in Abb. 5.36 a). Mit verzögerter Dosierzeit erhöhte Wirkstoffkonzentrationen in der Porenlösung könnten ggf. die beobachtete Entwicklung erklären. Diese Vermutung sollte jedoch durch weitere Untersuchungen abgesichert werden.

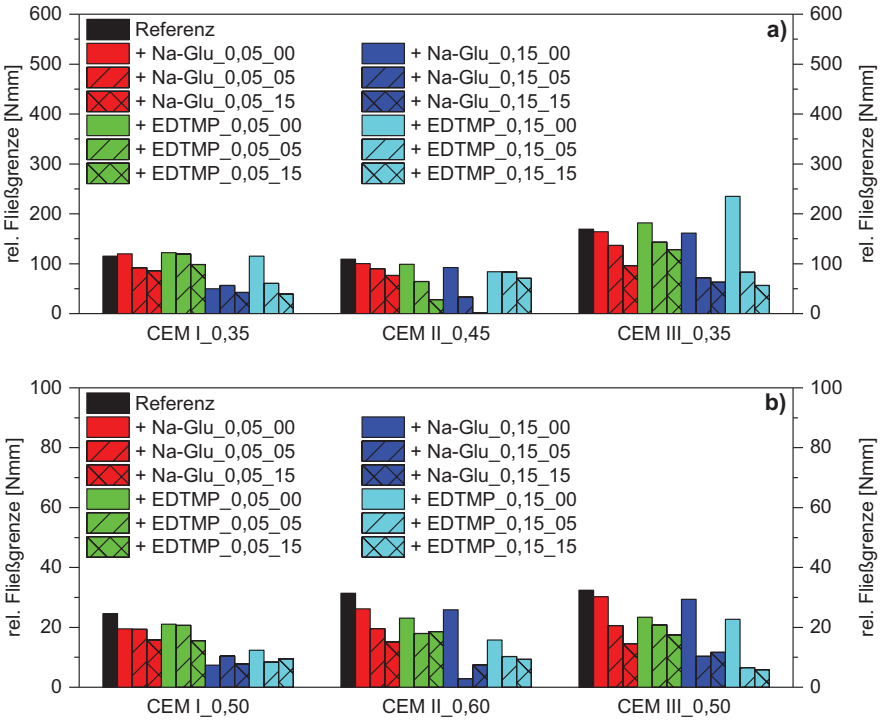


Abb. 5.35 Fließgrenzenentwicklung des Zementleims bei Zugabe der untersuchten Verzögerer: a) w/z-Wert = 0,35 bzw. 0,45; b) w/z-Wert = 0,50 bzw. 0,60

Da insbesondere bei CEM I ein deutlicher Einfluss beider Wirkstoffe auf die rheologischen Eigenschaften festzustellen war, wurden hieran Adsorptionsuntersuchungen der Verzögerer durch den Nachweis organischen Kohlenstoffs in der Porenlösung mittels NPOC, Untersuchungen der Porenlösungszusammensetzung durch ICP-OES sowie Untersuchungen zur Entwicklung des Zetapotentials durchgeführt. Entgegen erster Erwartungen konnten bei der Untersuchung des Zetapotentials keine eindeutigen Unterschiede in den Ergebnissen festgestellt werden, sodass sich die folgenden Darstellungen auf die Adsorptionsergebnisse durch NPOC-Messungen und die Untersuchung der Porenlösungszusammensetzung mittels ICP-OES konzentrieren.

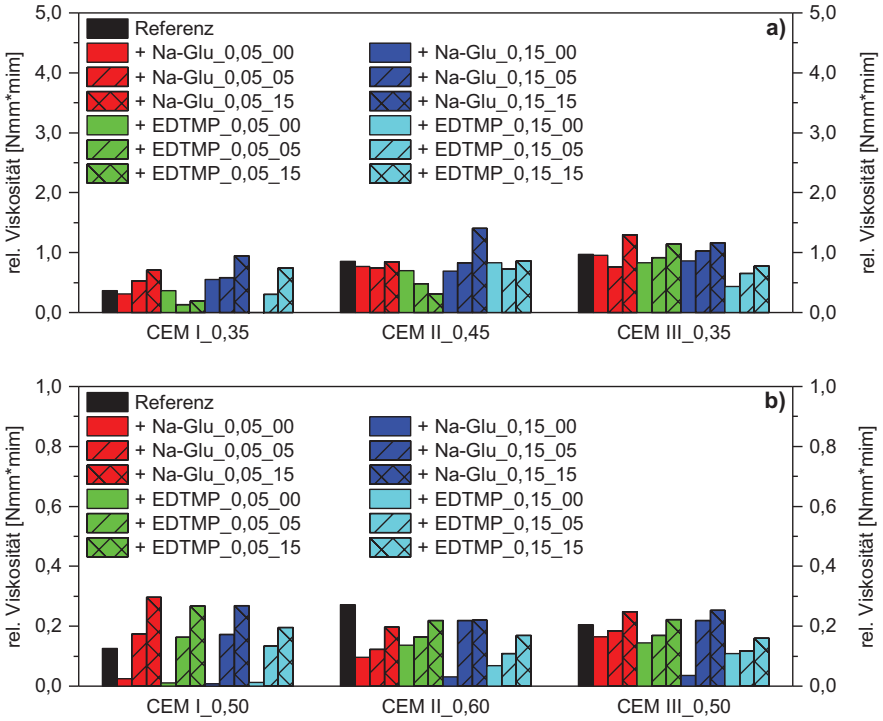


Abb. 5.36 Viskositätsentwicklung des Zementleims bei Zugabe der untersuchten Verzögerer: a) w/z-Wert = 0,35 bzw. 0,45; b) w/z-Wert = 0,50 bzw. 0,60

Abb. 5.37 zeigt die anhand der NPOC-Messungen berechneten Adsorptionsraten beider Verzögerer fünf Minuten nach Wirkstoffzugabe. Für Na-Glu kann unabhängig von der zugegebenen Wirkstoffmenge die Verringerung der Adsorptionsrate mit späterer Dosierzeit beobachtet werden. Bei geringer Dosierstufe von 0,05 M.-% v. Z. wurden bei Direktdosierung knapp 97 M.-% des Wirkstoffs adsorbiert, woraus eine Oberflächenbelegung von 113 mg/m² berechnet werden konnte (vgl. Abb. 5.37 a) und c). Mit Erhöhung der Wirkstoffkonzentration auf 0,15 M.-% v. Z adsorbierten bei Direktdosierung lediglich 81,5 M.-% des zugegebenen Na-Glu. Damit war dessen Sättigungsdosierung überschritten und freie Wirkstoffmengen für eine spätere zweite Adsorption in der Porenlösung verfügbar. Bezogen auf die zu Beginn der Hydratation verfügbare Oberfläche ergab sich hieraus eine Adsorptionsrate von 284 mg/m².

Die Reduzierung der Adsorptionsraten auf ca. 80 bzw. 40 M.-% des Na-Glu bei Dosierung nach fünf respektive 15 Minuten für die geringe Dosierstufe, bzw. ca. 60 und 46 M.-% auf der höheren Dosierstufe ist durch die zu Beginn ablaufenden Hydratationsreaktionen verursacht. Bei Direktzugabe scheint sich ein Großteil des Wirkstoffs direkt an Klinker und ersten Hydratphasen niederzuschlagen. Dieser wird während der Initialperiode durch die weitere Hydratphasenbildung überwachsen und ermöglicht somit eine frühe zweite Adsorption noch in der Porenlösung verfügbarer Verzögerermoleküle. Bei verzögerter Dosierung sind bereits erste Hydratphasen gebildet, sodass die später zugegebenen Wirkstoffe bzw. gebildeten Komplexverbindungen hieran adsorbieren bzw. niederschlagen und die Hydratation verzögern.

Mit Zugabe des EDTMP wurden bei der prozentualen Wirkstoffadsorption lediglich geringe Unterschiede zwischen den einzelnen Dosierstufen beobachtet. Zwar kann mit späterer Dosierung eine geringe Abnahme der Adsorption festgestellt werden, wesentliche Unterschiede zwischen den Konzentrationsstufen waren jedoch nicht zu erkennen. In allen Fällen wurden ca. 95 bis 100% des zugegebenen Wirkstoffs an den verfügbaren Oberflächen gebunden (vgl. Abb. 5.37 d). Besonders das Ergebnis bei Erhöhung der Wirkstoffdosierung lässt darauf schließen, dass die Sättigungskonzentration des EDTMP bei den durchgeführten Untersuchungen noch nicht erreicht war und eine weitere Erhöhung möglich gewesen wäre. Diese Beobachtung stellt auch in Frage, ob die in Abb. 5.36 dargestellte Erhöhung der Zementleimviskosität durch erhöhte Wirkstoffkonzentrationen in der Porenlösung hervorgerufen wird, sodass hier zukünftig weiterer Forschungsbedarf zur Aufklärung der Mechanismen besteht. Unter praktischen Gesichtspunkten erscheinen eine weitere Erhöhung der EDTMP-Konzentration und damit die Verstärkung der verzögernden Wirkung für diesen Zement jedoch nicht sinnvoll. Wie bereits in Kapitel 5.1.3 vorgestellt, setzte die Accelerationsperiode bei Zugabe von EDTMP (c = 0,15 M.-% v. Z.) mit Direktdosierung erst nach ca. 48 Stunden bzw. mit verzögerter Dosierung nach 15 Minuten nach 336 Stunden ein (vgl. ebenso Abb. 5.15 c).

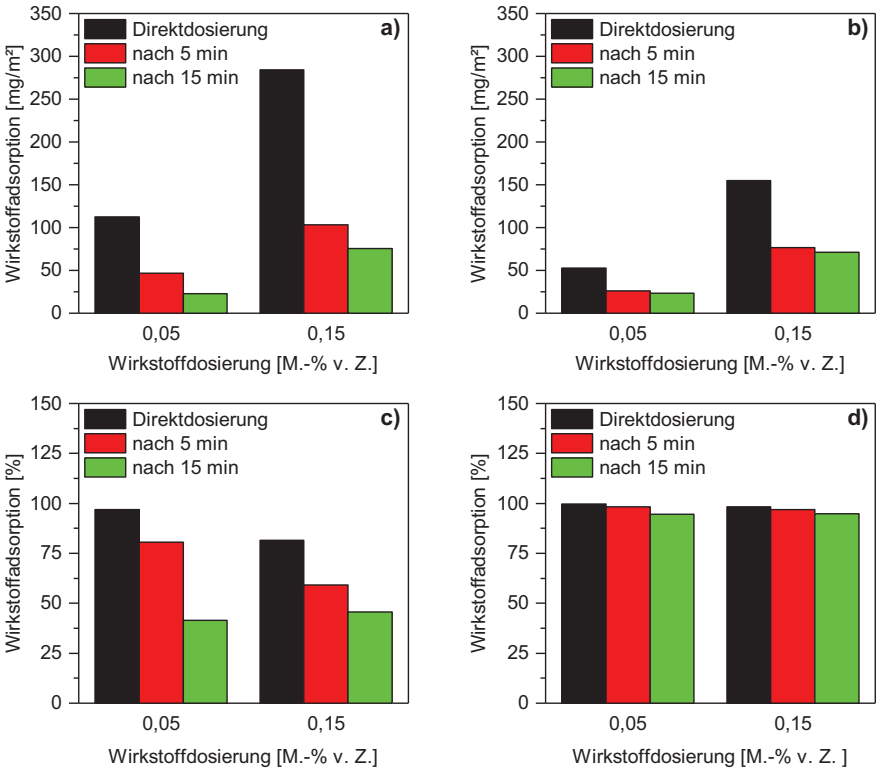


Abb. 5.37 Wirkstoffadsorption von Na-Glu (a, c) und EDTMP (b, d) an CEM I 42,5 R SR3 (w/z = 0,50) bezogen auf die verfügbare Oberfläche (a, b) und als prozentualer Anteil der dosierten Wirkstoffmenge (c, d)

Die Unterschiede der flächenbezogenen Wirkstoffadsorption des EDTMP bei direkter und verzögerter Dosierung lassen sich auf das Oberflächenwachstum erster Hydratphasen während der Initialreaktion zurückführen. Für den untersuchten CEM I wurde mittels BET-Analyse eine spezifische Oberfläche des trockenen Zements von 1,21 m²/g ermittelt. Nach Abschluss der Initialperiode wurden fünf Minuten nach Wasserzugabe 2,42 m²/g bzw. 15 Minuten nach Wasserzugabe 2,55 m²/g gemessen (vgl. hierzu Kapitel 5.3.1). Diese Ergebnisse verdeutlichen, dass die vorliegenden Oberflächen des CEM I während der Initialperiode der Hydratation annähernd verdoppelt wurden. Die prozentuale Adsorption des EDTMP aus Abb. 5.37 d) hat gezeigt, dass die zugegebenen Wirkstoffmengen nahezu vollständig adsorbiert sind. Betrachtet man vergleichend die oberflächenbezogene Adsorptionsrate in Abb. 5.37 b), zeigt sich ebenfalls, unabhängig von der vorliegenden Wirkstoffkonzentration, dass die Wirkstoffmenge von 53 bzw. 155 mg/m² auf 26 bzw. 76 mg/m² reduziert wurde. Da die Adsorptionsrate je Flächeneinheit bei verzögerter Wirkstoffdosierung halbiert wurde,

kann der Effekt direkt auf das Oberflächenwachstum erster Hydratphasen während der Initialperiode der Hydratation zurückgeführt werden.

Auf Grundlage dieser Beobachtung kann auch grundsätzlich abgeschätzt werden, welche Wirkstoffmengen bei direkter Zugabe des Na-Glu durch Überwachsung und Interkalation konsumiert wurden. Bei hoher Wirkstoffkonzentration von 0,15 M.-% v. Z. Na-Glu wurden ca. 285 mg/m² des Wirkstoffs adsorbiert, was einer Adsorptionsmenge von 345 mg/g Zement entspricht. Mit verzögerter Dosierung waren es lediglich noch 103 mg/m² bzw. 250 mg/g Zement (vgl. Abb. 5.37 a). Unter Annahme eines sofortigen Oberflächenwachstums von 1,21 m²/g auf 2,42 m²/g wurde durch die direkte Zugabe eine Wirkstoffmenge von 95 mg/g Zement bzw. knapp 28 M.-% des Wirkstoffs überwachsen bzw. interkaliert.

Die zeitliche Entwicklung der Verzögeradsorption während der ersten Stunde der Zementhydratation als prozentuales sowie flächenbezogenes Ergebnis ist für beide Wirkstoffe bei einer Dosierung von 0,15 M.-% v. Z. in Abb. 5.38 dargestellt. Für EDTMP wurde auf Grund der bereits direkt nach Zugabe nahezu vollständigen und dosierzeitunabhängigen Adsorption keinerlei Veränderung der prozentualen Wirkstoffadsorption beobachtet (vgl. Abb. 5.38 d). Da während der Induktionsperiode auch keine wesentlichen hydratationsbedingten Phasenwachstumsreaktionen mit entsprechender Oberflächenvergrößerung stattfanden, wurden ebenso keine Veränderungen der flächenbezogenen Wirkstoffadsorption festgestellt, wie Abb. 5.38 b) zeigt. Die deutlichen Unterschiede der Adsorptionsmengen zwischen direkter und verzögerter Wirkstoffzugabe lassen sich, wie bereits oben erläutert, durch die direkt nach Wasserzugabe ablaufenden Hydratationsprozesse und damit verbundenes Oberflächenwachstum erklären.

Bei Zugabe von Na-Glu wurde unabhängig von der jeweiligen Dosierzeit ein leichter Anstieg der Wirkstoffadsorption mit fortschreitender Hydratation festgestellt (vgl. Abb. 5.38 a) und c). Wie bereits in Kapitel 5.1 vorgestellt, ist die verzögernde Wirkung des Na-Glu im Vergleich zu EDTMP deutlich schwächer ausgeprägt. Die vorliegenden Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass trotz verzögernder Wirkung weiterhin geringe Hydratationsreaktionen ablaufen, sodass in der Porenlösung verfügbare Moleküle aufgebraucht werden. Dies gilt besonders bei direkter Zugabe des Na-Glu, da bereits nach 35 Minuten Hydratationsdauer annähernd 95 M.-% der zugegebenen Wirkstoffmenge adsorbiert sind (vgl. Abb. 5.38 c). Zwar steigen bei verzögerter Dosierung die Adsorptionsraten von 45 bzw. 60 M.-% auf 75 bzw. 66 M.-% nach 35 Minuten an, allerdings waren nach einer Stunde Zementhydratation noch ca. 25 M.-% der zugegebenen Wirkstoffmenge in der Porenlösung nachweisbar und konnten durch den Depoteffekt eine länger anhaltende Hydratationsverzögerung bewirken.

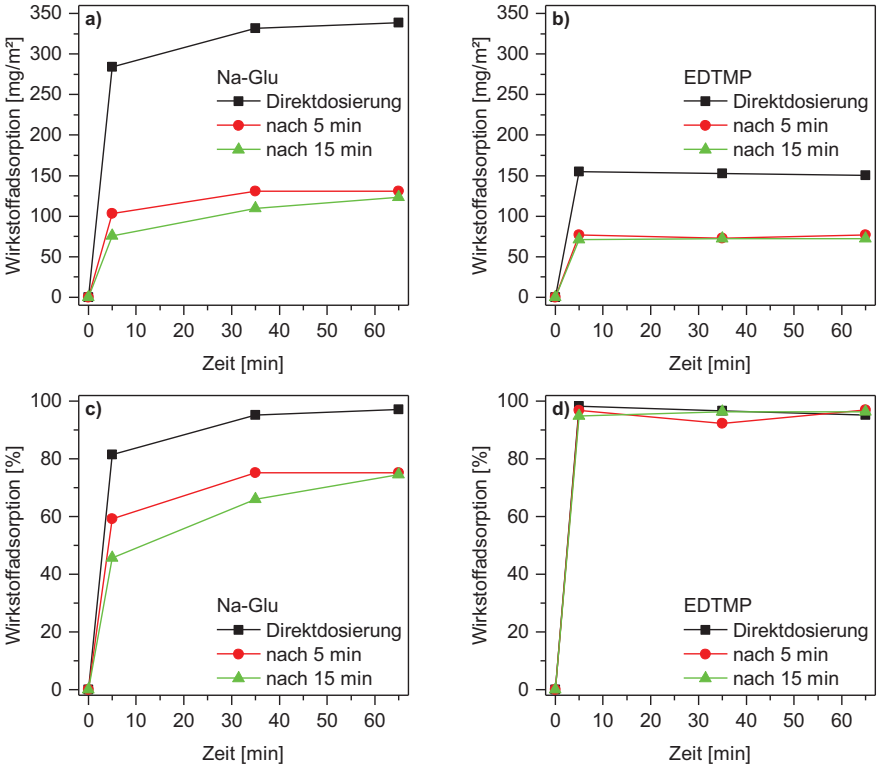


Abb. 5.38 Zeitlicher Verlauf der Wirkstoffadsorption von Na-Glu (a, c) und EDTMP (b, d) an CEM I 42,5 R SR3 (w/z = 0,50; c = 0,15 M.-% v. Z) bezogen auf die verfügbare Oberfläche (a, b) und als prozentualer Anteil der dosierten Wirkstoffmenge (c, d)

In Abb. 5.39 sind auf Grundlage der ICP-OES Analysen die Gehalte an Fe^{2+}-, Ca^{2+}-, Na^{+}- und SO_4^{2-}-Ionen in der Zementporenlösung zusammengefasst. Die Zugabe des Na-Glu hat mit steigender Wirkstoffkonzentration zu einer deutlichen Erhöhung der Fe-Konzentrationen geführt (vgl. Abb. 5.39 a). Im Vergleich hierzu wurde durch die Zugabe von EDTMP der Fe-Ionengehalt in der Porenlösung nicht beeinflusst. Hintergrund des ansteigenden Fe-Gehalts könnte die verstärkte Reaktion des Na-Glu mit der Ferritphase des Zementklinkers sein, wobei entsprechende Gehalte an Fe-Ionen gelöst werden. Ein eindeutiger Einfluss der Dosierzeit konnte hierbei nicht festgestellt werden. Während es bei geringer Dosierung von 0,05 M.-% v. Z. zu einer Erhöhung der Fe-Ionenkonzentration mit verzögerter Dosierung kam, wurde bei Verstärkung der Wirkstoffkonzentration auf 0,15 M.-% v. Z. die Abnahme der Fe-Konzentration bei Na-Glu-Zugabe nach 15 Minuten beobachtet. Da die Fe-Konzentration bei Dosierung des Na-Glu nach 15 Minuten unabhängig von der vorliegenden Wirkstoffkonzentration vergleichbar hoch ausfiel, ist zu vermuten, dass die Reaktionskinetik zwischen Na-Glu

und Fe-haltigen Klinkerphasen entscheidend während der ersten 10 bis 15 Minuten abläuft. Die Reaktionen scheinen nach 15 Minuten bereits soweit abgeschlossen, dass ein Einfluss des Verzögerers nicht mehr gegeben ist.

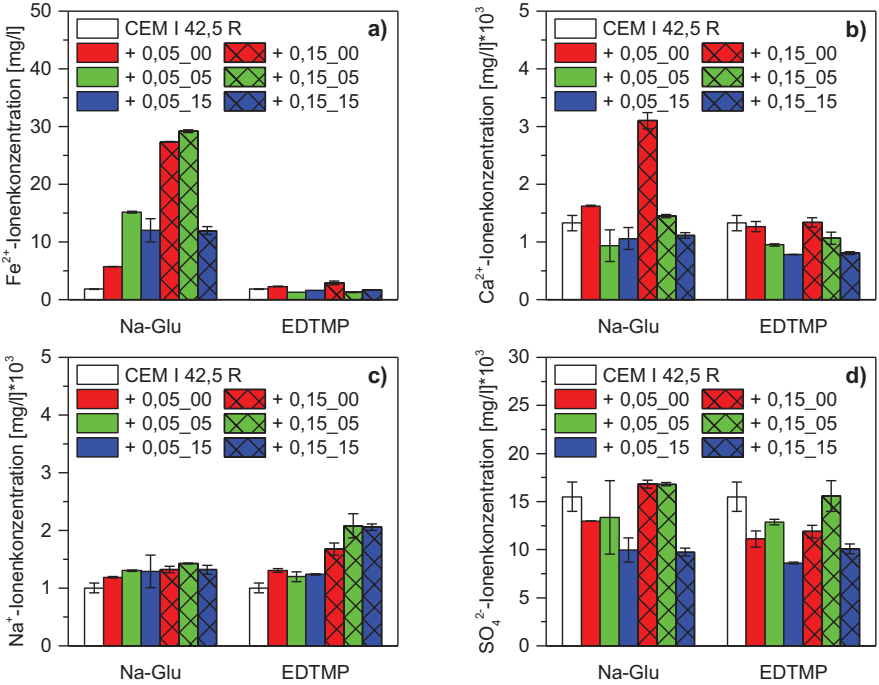


Abb. 5.39 Ionenkonzentration für Fe^{2+}, Ca^{2+}, Na^{+} und SO_4^{2-} bei Zugabe der untersuchten Verzögerer zu CEM I 42,5 R SR3 (w/z = 0,50) mit variabler Wirkstoffkonzentration und Dosierzeit

Im Vergleich zur Fe-Konzentration wurde der Gehalt an Ca-Ionen in der Porenlösung durch beide Verzögererwirkstoffe und deren Dosierzeitpunkt beeinflusst (vgl. Abb. 5.39 b). Durch die direkte Zugabe von Na-Glu wurde die Ca-Konzentration in Abhängigkeit der Wirkstoffdosierung im Vergleich zur verzögererfreien Referenzprobe erhöht. Mit nachträglicher Dosierung wurden Ionenkonzentrationen knapp unterhalb der Referenzkonzentration nachgewiesen. Wie bereits im Kapitel 2.5 angeführt, vermuten Bishop et al. [141,161], dass der hydratationsverzögernde Mechanismus zuckerhaltiger Verzögererwirkstoffe auf die Komplexierung von Ca-Ionen aus der Porenlösung und die Adsorption der Wirkstoffmoleküle an ersten Hydratphasen zurückzuführen ist. Die dargestellten Ergebnisse stützen diese Theorie. Wenn man die in Abb. 5.39 c) gezeigten Daten berücksichtigt, zeigt sich, dass die Na-Konzentration unabhängig von der Wirkstoffkonzentration und Dosierzeit nicht wesentlich ansteigt. Bei vorliegender Wirkstoffdosierung von 0,05 bzw. 0,15 M.-% v. Z. und einem w/z-Wert von 0,50 würde sich bezogen auf die verfügbare Wassermenge eine Konzentration von 1000 bzw.

3000 mg/l Na^+ ergeben. Die Ergebnisse aus Abb. 5.39 b) und c) sowie Abb. 5.37 und Abb. 5.38 stützen die Theorie der schnellen und weitestgehend vollständigen Adsorption des Wirkstoffs bzw. der Niederschlagung gebildeter Komplexverbindungen. Vermutlich schlagen sich bei direkter Dosierung des Na-Glu gebildeten Komplexe auf ersten Hydratationsoberflächen nieder und verhindern dadurch die weitere Adsorption gelöster Ca-Ionen. Mit verzögerter Dosierung des Na-Glu ist die Abnahme der Ca-Ionenkonzentration zu beobachten (vgl. Abb. 5.39 b). Da zum Zugabezeitpunkt des Wirkstoffs bereits erste Phasenbildungsprozesse unter Einbau von Ca^{2+} in die Phasenstruktur stattgefunden haben, fällt der nachweisbare Ionengehalt in der Porenlösung dieser Proben geringer aus. Die Niederschlagung der Gluconatkomplexe erfolgt dann auf diesen Oberflächen.

Bei Zugabe von EDTMP direkt mit dem Anmachwasser kann in Abb. 5.39 b) keine Erhöhung der Ca-Ionenkonzentration beobachtet werden. Allerdings wurde der in der Porenlösung vorliegende Gehalt an Ca^{2+} auch hier mit verzögerter Wirkstoffdosierung verringert. Der Einbau von Ca-Ionen in erste Hydratphasen scheint somit nicht durch das EDTMP beeinflusst zu werden. Bei Betrachtung der Daten in Abb. 5.39 c) zeigt sich, dass der Gehalt an Na^+ in Abhängigkeit der Wirkstoffkonzentration durch die Zugabe von EDTMP erhöht wird. Beim eingesetzten Wirkstoff handelt es sich um ein Na_5-Salz, sodass mit dessen Dosierung entsprechende Na-Mengen zugegeben wurden. In Abhängigkeit der Wirkstoffkonzentration von 0,05 bzw. 0,15 M.-% v. Z. und einem w/z-Wert von 0,50 ergäbe sich hieraus eine Na^+-Konzentration von 210 bzw. 630 mg/l in der Porenlösung. Da die nachgewiesene Na^+-Konzentration jedoch deutlich höher ausfiel (vgl. Abb. 5.39 c), könnten die Gehalte aus dem Zementklinker herausgelöst worden sein. Bei einem Na_2O-Gehalt des Klinkers von 0,2 M.-% (vgl. Tab. 4.1) würde sich bei w/z = 0,50 und vollständiger Löslichkeit eine Na^+-Ionenkonzentration von 2968 mg/l einstellen. Die Ergebnisse von bis zu 2000 mg/l bei nachträglicher Dosierung des EDTMP i. H. v. 0,15 M.-% v. Z. nach 15 Minuten Hydratationsdauer lassen somit den Schluss zu, dass der Wirkstoff ggf. die Löslichkeit des Natriums im Zementklinker verstärkt.

Die in Abb. 5.39 d) gezeigten Ergebnisse zur Entwicklung der SO_4^{2-}-Ionenkonzentration ermöglichen Rückschlüsse auf Reaktionsmechanismen zwischen den Verzögerern mit dem Sulfatträger des Zements. Tendenziell ist für Na-Glu eine Reduzierung der SO_4^{2-}-Ionenkonzentration mit späterer Wirkstoffdosierung zu beobachten. Hintergrund dieser Entwicklung ist die bis zur Wirkstoffdosierung ablaufende Zementhydratation, insbesondere der Aluminatphase unter Bildung von AFt bei gleichzeitigem Einbau von SO_4^{2-}-Ionen. Im Vergleich zur wirkstofffreien Referenzprobe wird die Ionenkonzentration bei niedriger Dosierstufe verringert, was auf eine Verstärkung der Reaktionskinetik unter Bildung sulfathaltiger Hydratationsphasen schließen lässt. Mit Erhöhung der Wirkstoffdosierung des Na-Glu auf 0,15 M.-% v. Z. wurde ein Anstieg der SO_4^{2-}-Ionenkonzentration beobachtet. Auf Grund der erhöhten Wirkstoffdosierung kommt es vermutlich zu einer Konkurrenzsituation des Na-Glu mit den gelösten Sulfationen um verfügbare Adsorptionsoberflächen, wobei das Na-Glu hierbei eine höhere Adsorptionsaffinität zeigt.

Mit direkter Dosierung des EDTMP ist ebenfalls die Verringerung der SO_4^{2-}-Ionenkonzentration in der Porenlösung zu beobachten. Allerdings kommt es mit nachträglicher Zugabe des EDTMP nach fünf Minuten zu einem Anstieg. Wird der Zeitpunkt der Wirkstoffzugabe auf 15 Minuten verlängert, reduziert sich die SO_4^{2-}-Ionenkonzentration wieder auf das Niveau bei Direktzugabe des Wirkstoffs. Diese Entwicklung scheint generell unabhängig von der Wirkstoffkonzentration in den Proben zu sein. Zwar kommt es mit erhöhter EDTMP-Dosierung auf 0,15 M.-% v. Z. zu einer geringen Erhöhung der SO_4^{2-}-Ionenkonzentration in der Porenlösung, die dosierzeitabhängige qualitative Entwicklung ist jedoch mit der bei niedriger Dosierung vergleichbar. Die Erhöhung der SO_4^{2-}-Ionenkonzentration bei Wirkstoffzugabe nach fünf Minuten lässt vermuten, dass die Adsorptionsaffinität bereits in der Porenlösung gelöster Ionen geringer als die des zugegebenen EDTMP ist. Bestätigt wird dies durch die nahezu vollständige und konzentrationsunabhängige Adsorption des EDTMP bzw. die Niederschlagung gebildeter Komplexverbindungen (vgl. Abb. 5.37 und Abb. 5.38). Bei dessen Zugabe nach 15 Minuten sind die ersten aluminatischen Hydratationsreaktionen hingegen abgeschlossen und die SO_4^{2-}-Ionen entsprechend in Hydratphasen eingebaut, sodass die beschriebene Konkurrenzsituation zwischen EDTMP und SO_4^{2-}-Ionen nicht eintritt.

5.3.4 Zusammenfassung

Der dritte Teil der Arbeiten fokussierte sich auf die Adsorption der Wirkstoffe bei zeitlich kontrollierter Dosierung. Neben Untersuchungen der Oberflächenentwicklung wirkstofffreier Zementleimproben wurde die Adsorption der Fließmittel durch Analysen der Porenlösung, Änderungen des Zetapotentials und rheologische Untersuchungen analysiert. Analog zu den Ergebnissen der frühen Zementhydratation aus dem ersten Teil der Arbeiten zeigten alle Wirkstoffe eine geringere Adsorptionsrate mit späterer Zudosierung. Besonders für die hochgeladenen Polymere der Polykondensatfließmittel als auch des PCE1 konnte deren Sättigungskonzentration mit späterer Dosierung um ca. 80% bezogen auf die Adsorptionsoberfläche reduziert werden. Hierbei war es unerheblich, ob die Wirkstoffe bereits nach fünf oder erst nach 15 Minuten zudosiert wurden. Ein Vergleich der angewandten Untersuchungsverfahren ergab, dass die Sättigungsdosierung sowohl durch die rheologischen Untersuchungen als auch die Analyse der Porenlösung bzgl. vorliegender Wirkstoffgehalte sicher bestimmt werden konnte. Ähnliche Ergebnisse lieferte auch die Untersuchung des Zetapotentials bei Zugabe der Polykondensatfließmittel. Für die Polycarboxylatfließmittel hingegen zeigte sich, dass das Analyseergebnis vom Zugabezeitpunkt der Wirkstoffe abhing. Während mit verzögerter Dosierung vergleichbare Ergebnisse zu den anderen beiden Verfahren erzielt wurden, stellte sich bei direkter Dosierung die vollständige Belegung der Oberflächen deutlich früher ein, was ggf. auf den Mechanismus der sterischen Stabilisierung der Kammpolymere zurückgeführt werden kann.

Bei Zugabe der Verzögerer wurde deren Adsorption durch rheologische Untersuchungen, die Analyse der Porenlösung bzgl. der Wirkstoffkonzentration mittels NPOC und der Ionenzusammensetzung durch ICP-OES-Analysen untersucht. Analog zu den Ergebnissen bei Zugabe der Fließmittel wurde mit zunehmender Wirkstoffkonzentration und späterer Dosierzeit die Reduzierung der Fließgrenzen und ein Anstieg der plastischen Viskosität beobachtet. Im Hinblick auf die Wirkstoffadsorption zeigte sich, dass diese für das Na-Glu entscheidend durch den Zugabezeitpunkt beeinflusst wurde. Mit späterer Dosierung wurde eine abnehmende Adsorptionsrate beobachtet, sodass höhere Wirkstoffmengen in der Porenlösung für eine längere Verzögerungswirkung verfügbar waren. Untersuchungen des Adsorptionsverhaltens über einen Zeitraum von 60 Minuten ergaben, dass das Wirkstoffdepot des Na-Glu in der Porenlösung durch die geringfügig weiter ablaufenden Hydratationsreaktionen sukzessive abgebaut wurde. Für das EDTMP hingegen war in allen Fällen eine nahezu vollständige Adsorption zu beobachten. Ein Depoteffekt des EDTMP kann für die betrachteten Wirkstoffkonzentrationen somit ausgeschlossen werden. Die langanhaltende Verzögerungswirkung beruht vermutlich auf der Niederschlagung sehr dichter Phosphonatkomplexe, wie sie bereits von Rickert [143] bei Untersuchungen mit PBTC nachgewiesen wurden.

Die Porenlösungsanalysen mittels ICP-OES lassen den Schluss zu, dass das Na-Glu mit der Ferritphase des Zementklinkers reagiert und hier eine verstärkte Lösung von Fe-Ionen bewirkt. Die Gehalte der Ca-Konzentrationen stützen die in der Literatur propagierter Ca-komplexierende Wirkung zuckerhaltiger Verzögerer, während für das EDTMP kein Einfluss festgestellt werden konnte. Bei Betrachtung der Na-Konzentration zeigte sich die schnelle Adsorption des Na-Glu bzw. hieraus gebildeter Komplexverbindungen, da trotz erhöhter Na-Dosierung deren Gehalte in der Porenlösung nur unwesentlich angestiegen sind. Mit erhöhter EDTMP-Dosierung wurde hingegen eine deutliche Zunahme der Na-Ionenkonzentration in der Porenlösung festgestellt. Da die Na-Gehalte des EDTMP zu gering sind um deren hohe Konzentrationen in der Porenlösung zu erklären, könnten diese evtl. aus dem Zementklinker gelöst worden sein. Insoweit wird durch das EDTMP ggf. die Löslichkeit des im Zementklinker enthaltenen Natriums begünstigt. Die Sulfatgehalte der Porenlösung lassen vermuten, dass die Sulfationen ähnlich wie im Fall von Fließmittelmolekülen mit beiden Verzögererwirkstoffen bzw. gebildeten Komplexverbindungen um die Belegung freier Adsorptionsoberflächen konkurrieren. Für Na-Glu war hierbei ein deutlicher Effekt sowohl der Wirkstoffkonzentration als auch der Dosierzeit zu beobachten. Bei Zugabe des EDTMP wurde die maximale Sulfatkonzentration in der Porenlösung bei verzögerter Dosierung nach fünf Minuten beobachtet. Ggf. verhindert die sofortige Adsorption des EDTMP zu diesem Zeitpunkt, dass bis dahin gelöste Sulfationen weiter adsorbieren können.

5.4 Optimierung der Wirkungsweise bauchemischer Zusatzmittel durch die zeitlich gesteuerte Wirkstoffzugabe

Im Rahmen der vorgestellten Versuche wurde der Einfluss der Dosierzeit unterschiedlicher Fließmittel und Verzögerer auf die Hydratationskinetik verschiedener Zement mit variierender chemisch-mineralogischer Zusammensetzung untersucht. Hintergrund der Arbeiten war es, mögliche Performanceverbesserungen durch die spätere Zugabe der Zusatzmittel zu evaluieren. Anschließend sollte ein Zusatzmittel gewählt werden, anhand dessen die Vorteile der Wirkstoffverkapselung für zukünftige Anwendungen im Bauwesen aufzuzeigen sind.

Die Arbeiten in Kapitel 5 wurden in drei wesentliche Teile untergliedert. Im ersten Teil wurden durch die Kombination der isothermen Wärmeflusskalorimetrie, des Transmissionsultraschallverfahrens und der Bestimmung der Erstarrungszeiten nach Vicat Veränderungen der frühen Zementhydratation untersucht. Auswirkungen auf die ausgebildete Zementsteinstruktur wurden im zweiten Teil der Arbeiten durch Druckfestigkeitsuntersuchungen sowie für die mit den Verzögerern versetzten Proben durch thermogravimetrische und rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen analysiert. Der dritte Teil der Arbeiten fokussierte sich auf die Adsorption der Wirkstoffe bei zeitlich kontrollierter Dosierung. Neben Untersuchungen der Oberflächenentwicklung wirkstofffreier Zementleimproben wurde die Wirkstoffadsorption durch Analysen der Porenlösung, Änderungen des Zetapotentials und rheologische Untersuchungen analysiert.

Aufbauend auf den vorgestellten Ergebnissen eignen sich insbesondere schnell adsorbierende Wirkstoffe bauchemischer Zusatzmittel gut, um deren Wirkung durch die Verkapselung und anschließend kontrollierte Freisetzung zu verbessern. Entscheidend für die Wirkung schnell adsorbierender Additive sind die Reaktionen der Initialperiode unter Bildung erster Hydratphasen bei gleichzeitigem Oberflächenwachstum. Aufbauend auf dem bereits in Abb. 2.1 dargestellten Reaktionsschema der Alithydratation ist der Wirkmechanismus schnell adsorbierender Zusatzmittel bei direkter Zugabe sowie zeitlich kontrollierter Wirkstofffreisetzung aus Verkapselungen in Abb. 5.40 gezeigt. Um eine ausreichend lange Wirksamkeit schnell adsorbierender bauchemischer Zusatzmittel aufrecht zu erhalten, ist es erforderlich, dass der Großteil der Wirkstoffe erst nach Abschluss der initialen Lösungsphase der Zementhydratation freigesetzt wird und sich ein Depoteffekt der Wirkstoffmoleküle in der Porenlösung einstellen kann.

Als Wirkstoff für folgende Verkapselungsuntersuchungen wurde das melaminbasierte Polykondensatfließmittel gewählt. Hintergrund hierfür war, dass sich besonders schnell adsorbierende Zusatzmittel durch die nachträgliche Freisetzung in ihrer Wirksamkeit verbessern lassen. Des Weiteren wurde bereits in Kapitel 3.4.1 gezeigt, dass die Konzentration polykondensatbasierter Fließmittel in Wasser mittels UV-Spektroskopie sicher nachgewiesen werden kann. Drittes Kriterium der Auswahl war, dass melamin-

basierte Wirkstoffe in der Agglomerationstechnik häufig erfolgreich als Bindemittel eingesetzt werden, wie im folgenden Kapitel 6.1 noch näher erläutert wird.

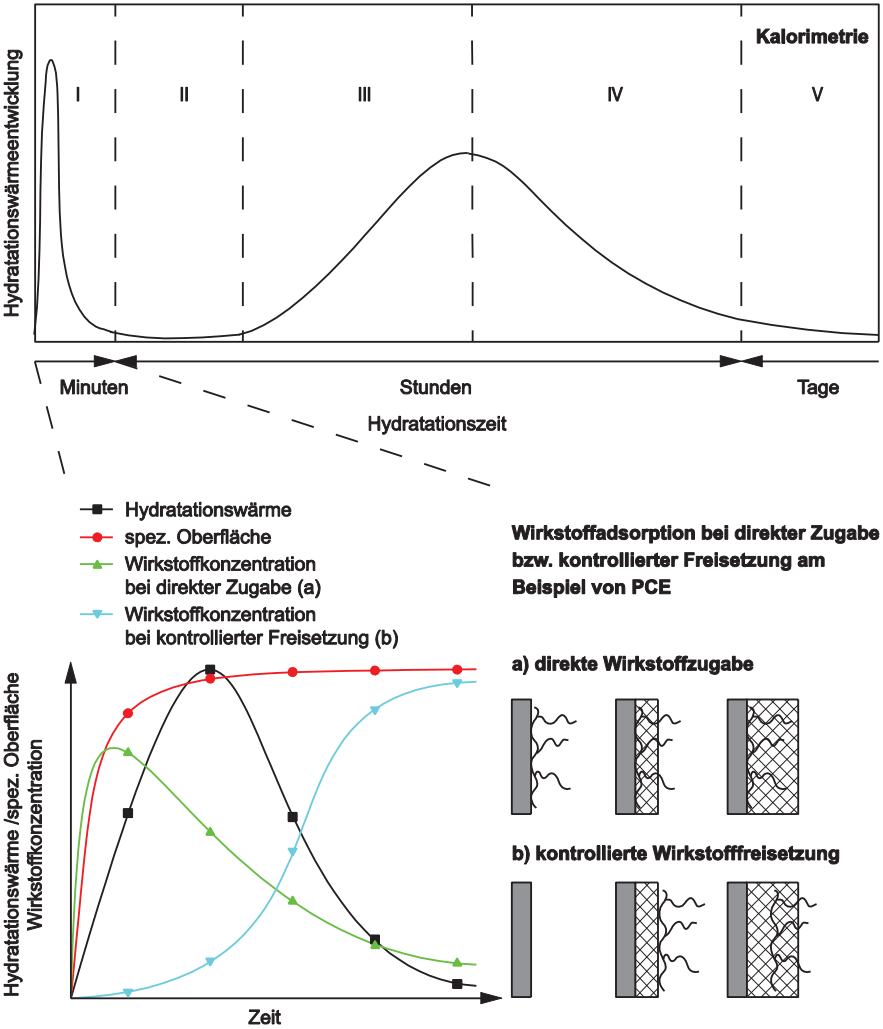


Abb. 5.40 Wirkmechanismus schnell adsorbierender Zusatzmittel bei direkter Dosierung bzw. zeitlich kontrollierter Freisetzung am Beispiel eines PCE-Moleküls, aufbauend auf [12,98,99]

6 Wirkstoffverkapselung und Freisetzungsverhalten

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Verkapselung bauchemischer Wirkstoffe in Matrixpellets mit Hilfe der Intensivmischtechnik und deren anschließend kontrollierter Freisetzung. Auf Grund der Vielzahl das Kapselungsergebnis beeinflussender Faktoren wurden zu Beginn dieser Untersuchungen zunächst die Einflüsse verschiedener Material- und Verfahrensparamater auf das Ergebnis der Wirkstoffverkapselung hin untersucht. Um den erforderlichen Versuchsumfang auf ein realistisches Maß zu reduzieren, gleichzeitig allerdings möglichst aussagekräftige Ergebnisse zum Einfluss auf die Verkapselung und spätere Freisetzung zu erhalten, wurde die Methodik der statistischen Versuchsplanung (DoE) genutzt. In Kapitel 6.1 wird auf die Hintergründe zur Verwendung der Ausgangsmaterialien, des Verfahrens, der Verfahrensparameter und des angewandten statistischen Versuchsmodells eingegangen. Die erzielten Ergebnisse und ein darauf aufbauendes Modell zur Verkapselung bauchemischer Wirkstoffe mit anschließend kontrollierter Wirkstofffreisetzung werden in Kapitel 6.2 vorgestellt und diskutiert. Arbeiten zur Verbesserung der Kapselqualität, insbesondere im Hinblick auf das Wirkstofffreisetzungsverhalten, erläutert Kapitel 6.3. Zielstellung in diesen Arbeiten war es, dass Auflösungsverhalten der Verkapselungen für zukünftige Anwendungen in Trockenmörteln und ähnlichen Baustoffsystemen zu verbessern. Erste Ergebnisse zur Optimierung der Fließmittelwirkung durch die Verkapselung behandelt Kapitel 6.4. Abschließend werden die vorgestellten Ergebnisse zur Verkapselung in Kapitel 6.5 zusammengefasst.

6.1 Versuchsbedingungen und Verfahrensparameter

In Voruntersuchungen wurde zunächst die generelle Eignung der Roll- und Mischagglomeration zur Verkapselung bauchemischer Wirkstoffe mit anschließend verzögerter Wirkstofffreisetzung fokussiert, um ein Verfahren für weitere Untersuchungen auszuwählen. Als Ausgangsmaterialien wurden die in Kapitel 4.2 charakterisierten Zusatzstoffe Flugasche HP und der Silicastaub Silicoll P verwendet. Im Hinblick auf die Agglomerationsneigung zeichnete sich die reine Flugaschemischung auf Grund der verhältnismäßig breiten Partikelverteilung als günstiges Ausgangsmaterial aus.

Im Vergleich hierzu führte die vermeintliche Optimierung der Agglomerationsneigung durch die Variation der Sieblinienzusammensetzung durch Anteile an Silicastaub zu einer Verschlechterung des Granulationsergebnisses. Ursächlich hierfür ist die Verringerung der Verteilungsbreite des Grundmaterials. Für günstige Agglomerations-

eigenschaften sollten Partikelverteilungen eine möglichst breite Kornverteilung aufweisen. Weiterhin wurde durch den steigenden Anteil von Feinststoffen die spezifische Oberfläche der Gesamtsieblinie und damit verbunden dessen Wasseranspruch erhöht. Wie in Kapitel 2.7.2 vorgestellt, werden maximale Bindekräfte zwischen den einzelnen Partikeln und damit maximale Agglomeratfestigkeiten kurz vor Einsetzen des Sättigungswassergehalts erzielt. Die Erhöhung der spezifischen Oberfläche durch Zugabe von Feinststoffen führte bei konstantem Wassergehalt in der Mischung jedoch zu einer Verringerung der zur Agglomeration verfügbaren Flüssigkeitsmenge und dadurch zur Verschlechterung des Agglomerationsergebnisses.

Im Hinblick auf das verwendete Agglomerationsverfahren zeigte sich, dass mit der Rollagglomeration im Pelletierteller zwar nahezu kugelige Partikel enger Kornverteilung hergestellt wurden, diese aber verhältnismäßig große Partikeldurchmesser mit mittleren Partikelgrößen zwischen zwei und sechs Millimeter aufwiesen. Der verwendete Versuchsaufbau der Tellergranulation ist in Abb. 6.1 dargestellt. Hierbei war es schwierig, die Menge an zugeführter Granulationsflüssigkeit während des Prozesses gezielt zu steuern, da diese per Hand eingesprüht wurde. Die verfügbare Menge an Granulierflüssigkeit besitzt jedoch einen entscheidenden Einfluss auf das erzielte Granulationsergebnis, insbesondere auf die erhaltene Partikelgröße der Granulate, wodurch die Reproduzierbarkeit des Verfahrens verhältnismäßig schlecht ausfiel.

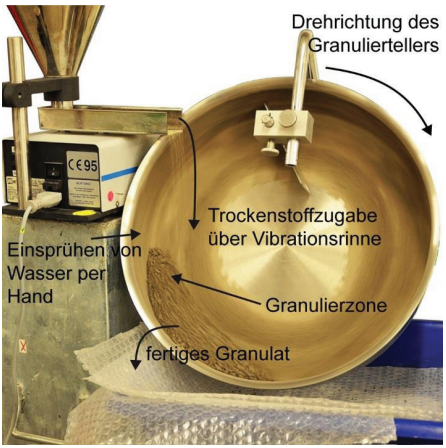


Abb. 6.1 Versuchsaufbau der Granulation in Vorversuchen auf dem Pelletierteller

Abb. 6.2 zeigt hergestellte Granulate der Tellergranulation mit zunehmendem Anteil an Fließmittel und Silicastaub in der Trockenmischung. Durch die Zugabe des melaminbasierten Fließmittels von bis zu 2,0 M.-% des Flugaschegehalts konnte der Medianwert der Partikelverteilungen zwar reduziert werden, die Erhöhung des Silicaanteils auf bis zu 30 M.-% in der Mischungszusammensetzung führte jedoch wie dargestellt zu einer deutlichen Verschlechterung des Agglomerationsergebnisses mit erhöhtem Feinanteil, variierender Partikelgröße und ungleichmäßiger Partikelform.

Durch die Verwendung der Intensivmischtechnik war es aus verfahrenstechnischer Sicht im Vergleich zur Rollagglomeration verhältnismäßig einfach, die beeinflussenden Faktoren während der Agglomeration zu steuern. Darüber hinaus zeichneten sich die erhaltenen Granulate durch eine kleinere Primärpartikelgröße aus, die für die spätere Verwendung in Trockenmörtelsystemen deutlich geeigneter erschien. Unter diesen

Voraussetzungen wurde zur weiteren Entwicklung matrixbasierter Verkapselungen für zukünftige Anwendungen in Baustoffsystemen die Agglomeration respektive Verkapselung durch Verwendung der Intensivmischtechnik genutzt und die Auswirkungen verschiedener Material- als auch Verfahrensparameter auf das Kapselungs- und Freisetzungsverhalten untersucht.

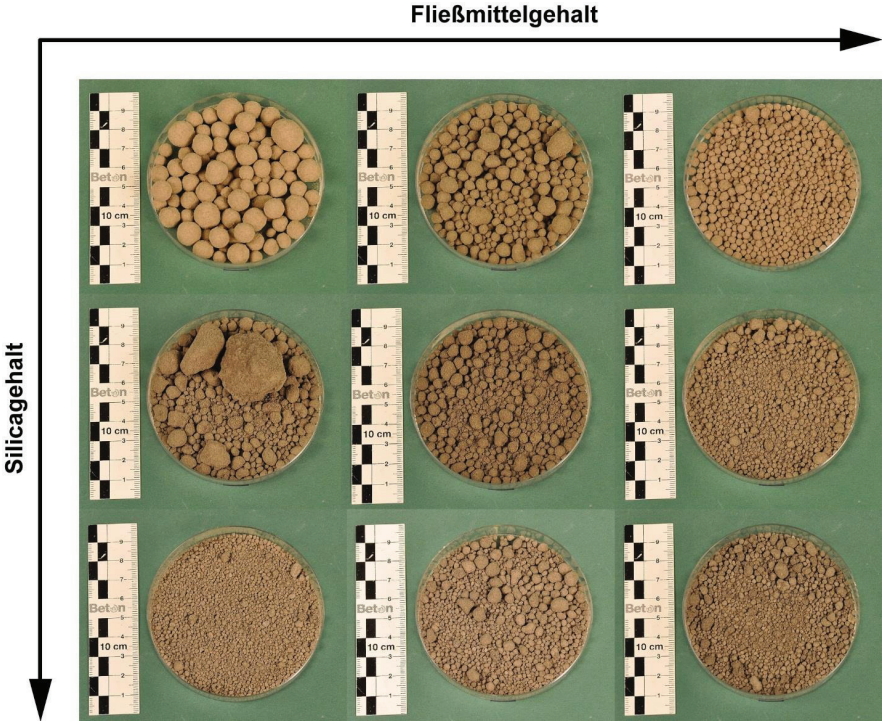


Abb. 6.2 Auf dem Pelletierteller hergestellte Agglomerate mit variierendem Fließmittel- und Silicaanteil in der Mischungszusammensetzung

6.1.1 Mischungszusammensetzungen

Als Grundmaterial der Untersuchungen wurde wie bereits erwähnt die in Kapitel 4.2 charakterisierte Steinkohlenflugasche HP verwendet. Als zu verkapselnder bauchemischer Wirkstoff wurde das pulverförmige melaminbasierte Fließmittel (MFS) aus Kapitel 5 gewählt. Hintergrund dieser Auswahl war, dass melaminbasierte Produkte oft als Bindemittel für Agglomerationsprozesse eingesetzt werden. Des Weiteren ist es wie bereits in Kapitel 3.4.1 vorgestellt möglich, deren Konzentration in wässrigen Lösungen mittels UV-Spektroskopie verhältnismäßig einfach und gut reproduzierbar nachzuweisen. Als erforderliche Binderflüssigkeit wurde Leitungswasser eingesetzt.

Im Zuge der Untersuchungen wurde die Flugasche in den Mischungszusammensetzungen durch bis zu 40 M.-% des Fließmittels substituiert. Die Mischungen wurden im Vorfeld der Verkapselung durch intensives Mischen im verwendeten Mischaggregat (Eirich R02, Gustav Eirich GmbH & Co. KG, Hardheim) für zwei Minuten bei einer Wirblergeschwindigkeit von 500 U/min und Mischtopfgeschwindigkeit auf Stufe eins im Gegenstrom homogenisiert. Als Mischwerkzeug wurde ein sogenannter Sternwirbler eingesetzt, der nach Daumann et al. [212] einen radialen Mischeffekt mit Schneid- und Prallbelastungen auf das Mischgut bewirkt. Sowohl das Mischaggregat als auch das verwendete Mischwerkzeug sind in Abb. 6.3 dargestellt. Im Anschluss an die Materialhomogenisierung wurde der Wasseranspruch der verschiedenen Mischungszusammensetzungen durch das Puntke-Verfahren [230] bestimmt.

Die Zusammensetzung der untersuchten Flugasche-Fließmittel-Kombinationen und deren Wasseranspruch nach dem Puntke-Verfahren sind in Tab. 6.1 angegeben. Bei Betrachtung der ermittelten Kennwerte zeigt sich, dass der minimale Wasseranspruch bei einem Fließmittelgehalt von knapp 9 M.-% in der Trockenmischung erreicht wurde. Aufbauend auf dieser Beobachtung wurden weitere Mischungsvariationen untersucht, deren Ergebnisse im Anhang A 5 dargestellt sind und das beobachtete Wasseranspruchsverhalten bestätigen. Wie bereits in Kapitel 4.3 vorgestellt, beträgt der mittlere Partikeldurchmesser des melaminbasierten Fließmittelpulvers ca. das Zehnfache im Vergleich zur Flugasche, bei nahezu identischer Form der Verteilungsfunktion und ähnlicher Partikelform beider Stoffe. Unter Berücksichtigung der vorliegenden spezifischen Oberfläche bei variierender Mischungszusammensetzung hätte demnach mit steigendem Fließmittelanteil der Puntke-Wasseranspruch sukzessive abnehmen müssen. Der erneute Anstieg des Wasseranspruchs bei Überschreitung einer Wirkstoffkonzentration von ca. 9 M.-% in der Trockenmischung lässt sich durch die vollständige bzw. partielle Auflösung des Fließmittels in wässriger Lösung und eine damit verbundene Änderung der rheologischen Eigenschaften erklären. Mit zunehmendem Fließmittelanteil steigen dessen Konzentration in der flüssigen Phase und damit die Viskosität. Auf Grund der Wasserlöslichkeit der Fließmittelpartikel liegt während des Agglomerationsprozesses somit eine Binderflüssigkeit bestehend aus dem Zugabewasser und den teilweise darin gelösten Fließmittelanteilen mit variierender Viskosität vor. Bei Überschreitung der Sättigungskonzentration des Fließmittels ist es möglich, dass die Fließmittelpartikel lediglich partiell gelöst bzw. angelöst werden und deren Kernbereich weitestgehend intakt bleibt. Die mit zunehmender Fließmittelkonzentration steigende Binderviskosität erhöht nach Überschreitung des Sättigungsminimums die erforderliche Wassermenge zur Bestimmung des Sättigungswassergehaltes nach dem Puntke-Verfahren.

Tab. 6.1 Mischungszusammensetzungen und deren Puntke-Wasseranspruch

Flugasche [M.-%]	Fließmittel [M.-%]	Puntke-Wasseranspruch [Vol.-%]
100,00	0,00	18,4
91,29	8,71	10,0
80,00	20,00	11,5
58,71	31,29	14,3
60,00	40,00	17,8

6.1.2 Mischagglomeration und statistische Versuchsplanung

Für den Verkapselungsprozess wurde der bereits oben genannte Intensivmischer Eirich R02 eingesetzt. Ein allgemeiner Überblick des Verkapselungs-, Untersuchungs- und anschließenden Auswertungsablaufs ist in Abb. 6.3 dargestellt. Auf Grundlage der Literaturauswertung aus Kapitel 2.7.4 und erster eigener Untersuchungen wurden während des Agglomerationsprozesses die zugegebene Wassermenge (in M.-% des ermittelten Puntke-Wasseranspruchs), die Mischungszusammensetzung (Flugasche-Fließmittel-Verhältnis), die Werkzeuggeschwindigkeit, die Misch- bzw. Agglomerationszeit und die Füllmenge des Mischtopfes variiert. Zur Reduzierung des Versuchsumfangs mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung wurde eine spezielle Versuchsplanungssoftware eingesetzt (DoEasy, qtec group, Deutschland). Auf Basis eines quadratischen Versuchsmodells wurde ein zentral zusammengesetzter Versuchsplan (vgl. Abb. 3.10) errechnet, sodass der Versuchsumfang durch Kombination der Einflussfaktoren auf 31 Einzelversuche reduziert werden konnte. Das quadratische Modellpolynom des Versuchsplans ist in Gleichung 6.1 angegeben. Der Faktorcode der Einzelfaktoren und deren Variationsbereiche kann Tab. 6.2 entnommen werden.

$$y = a_0+a_1 \cdot A+a_2 \cdot A^2+a_3 \cdot B+a_4 \cdot B^2+\ldots+a_{11} \cdot AB+a_{12} \cdot AC+\ldots+a_{20} \cdot DE \qquad \text{Gleichung 6.1}$$



Abb. 6.3 Verfahrensablauf der angewandten Wirkstoffverkapselung durch Mischagglomeration mit verwendetem Mischaggregat und Mischwerkzeug

Tab. 6.2 Einflussfaktoren der angewandten statistischen Versuchsplanung und deren Variationsbereich während der Mischagglomeration

Faktorcode	Einflussfaktor	untere Grenze	obere Grenze
A	Wassergehalt der Mischung [M.-% v. Puntke]	80,0	100,0
B	Fließmittelgehalt [M.-%]	0,0	40,0
C	Werkzeuggeschwindigkeit [U/min]	440,0	880,0
D	Misch-/Agglomerationszeit [s]	300,0	900,0
E	Füllmenge des Mischtopfes [kg]	2,0	3,0

Tab. 6.3 Struktur des aufgestellten Versuchsplans: Jeder Einflussfaktor wird mit der unter „Anzahl“ angegebenen Häufigkeit belegt und hat den normierten Abstand α vom Zentrum, der Zentrumspunkt ist der einzige mehrfach gemessene Punkt im Faktorraum

Faktorstufe		0	1	2	3	4
α		- 1,77	- 1,00	0,00	1,00	1,77
Anzahl der Versuche		1	8	13	8	1
Material-parameter	Wassergehalt [M.-% v. Puntke]	80,00	83,35	90,00	95,65	100,00
	Fließmittelgehalt [M.-%]	0,00	8,71	20,00	31,29	40,00
Verfahrens-parameter	Werkzeuggeschwindigkeit [U/min]	440,0	535,7	660,0	784,3	880
	Mischzeit [s]	300,0	430,6	600,0	769,4	900,0
	Füllmenge [g]	2000	2218	2500	2782	3000

Die Struktur dieses Versuchsplans ist in Tab. 6.3 zusammengefasst. Der Zentrumspunkt n_0 der Würfelstruktur (vgl. Abb. 3.10), dessen Wiederholung in Abhängigkeit der Zielsetzung der Versuchsplanung variiert, wird durch die mittlere Stufe eines jeden Einflussfaktors belegt. Die äußeren Grenzbereiche des Versuchsraumes, die die Sterngeometrie in Abb. 3.10 charakterisieren, werden auf die Abstandsfaktoren ± α normiert, die ebenfalls in Abhängigkeit der Zielstellung variieren können (im vorliegenden Fall α = 1,77). Die mittleren Faktorstufen, die die Eckpunkte des Würfels darstellen, lassen sich anschließend mit Hilfe eines Abstandsfaktors α = ± 1,0 errechnen [253] und stellen somit die Eckpunkte der Würfelstruktur dar. Die Versuchs-

anzahl zeigt auf, wie oft die jeweiligen Faktorstufen innerhalb des Versuchsplans eingestellt wurden. Der Zentrumspunkt des Würfels war hierbei die einzige Kombination aller Faktoren die zur statistischen Absicherung der Ergebnisse fünffach bestimmt wurde. Alle anderen Punkte des Versuchsraumes wurden bei variabler Einstellung der Einflussfaktoren jeweils einfach bestimmt.

Bei Durchführung eines vollständigen Versuchsplans hätte sich eine Versuchsmatrix mit 3125 Einzelversuchen ergeben. Bereits hier zeigt sich der Vorteil der statistischen Versuchsplanung für die durchgeführten Arbeiten. Bei gleichzeitiger Verknüpfung der Einflussfaktoren konnte der erforderliche Versuchsumfang auf knapp ein Prozent der Versuchsanzahl im Vergleich zur Durchführung eines vollständigen Versuchsplans reduziert werden. Die Zusammensetzung der 31 untersuchten Rezepturen ist im Anhang A 5 angegeben

Nach der Vorhomogenisierung der verschiedenen Mischungszusammensetzungen und anschließender Bestimmung des Wasseranspruchs wurde der erforderliche Wassergehalt während der ersten fünf Minuten der Agglomeration bei einer Werkzeuggeschwindigkeit von 76 U/min und Topfgeschwindigkeit auf Stufe zwei im Gegenstrom mit Hilfe einer Sprühflasche per Hand eingesprüht. Während der anschließenden Agglomeration wurden Höhe und Dauer der Werkzeuggeschwindigkeit und Mischzeit durch den Versuchsplan bestimmt.

Im Anschluss an den Agglomerationsprozess wurde die erzeugte Granulatmenge im Vorfeld weiterer Untersuchungen bei 40°C Umluft für 24 Stunden getrocknet und mit Hilfe eines Drehprobenteilers auf eine Menge von ca. 300 g verjüngt. Anschließend wurden die Partikelverteilungen, der Wirkstoffgehalt in den Granulaten und das Wirkstofffreisetzungsverhalten in wässriger Lösung wie in Kapitel 3 beschrieben bestimmt.

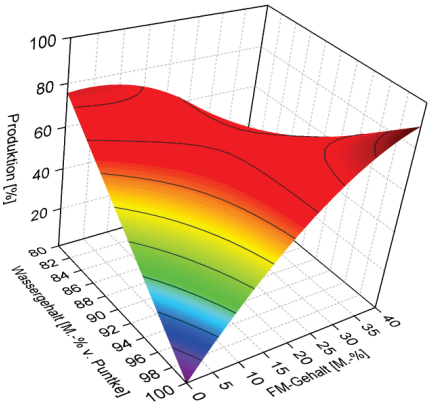


Abb. 6.4 Exemplarisches RSA-Modell der statistischen Versuchsplanung

Die Auswertung der Partikelcharakteristika und des Wirkstofffreisetzungsverhaltens erfolgte durch die sogenannte responce surface analysis (RSA). Hierbei wird durch die statistische Auswertung der gewonnenen Daten auf Grundlage des gewählten Versuchsmodells (vgl. Gleichung 6.1) ein dreidimensionales Modell des untersuchten Versuchsraumes aufgespannt, welches exemplarisch für die Produktionsmenge der Agglomeration in Abb. 6.4 dargestellt ist. Die statistische Datenauswertung erfolgte auf Grundlage der Varianz- und Effektanalyse (ANOVA) sowie dem zugehörige F-Test bei fünfprozentigem Signifikanzniveau. Hierbei ist der Einfluss der jeweiligen Einzelfaktoren bzw.

verschiedener Faktorkombinationen signifikant, wenn die berechnete Testgröße F einen zugehörigen Tabellenwert F_{krit} überschreitet. Des Weiteren wird durch das Bestimmtheitsmaß R^2 der RSA die Anpassung des Versuchsmodells an die gewonnenen Ergebnisse beschrieben. Ab einem $R^2 > 0{,}80$ liegt nach Graf et al. [296,297] eine sehr gute Anpassung des Modells an die vorliegenden Daten vor, im Bereich $0{,}80 > R^2 > 0{,}50$ eine gute Anpassung und im Fall $R^2 < 0{,}50$ eine schlechte Anpassung. Weitere Erläuterungen zur statistischen Versuchsplanung und Datenauswertung können dem Anhang A 4 entnommen werden.

6.2 Wirkstoffverkapselung durch Intensivmischen

6.2.1 Einflussfaktoren auf die Produktionsmenge

Die relevanten Daten der statistischen Ergebnisauswertung wie die signifikanten Einflussgrößen auf die jeweils betrachtete Zielgröße, die F- und F_{krit}-Werte der durchgeführten Varianzanalyse (ANOVA) und die Bestimmtheitsmaße R^2 der RSA sind in Tab. 6.4 dargestellt. Die Höhe der jeweiligen Produktionsmenge wurde insbesondere durch die Terme B und A·B des Modellpolynoms aus Gleichung 6.1 beeinflusst, die den Einflussgrößen Fließmittelgehalt in der Trockenmischung und Kombination aus Wasser- und Fließmittelgehalt während des Agglomerationsprozesses zugeordnet sind (vgl. hierzu Tab. 6.2).

Die statistische Ergebnisauswertung der in Kapitel 3.3.5 definierten Produktionsmenge bei mittlerem Einstellwert der beiden anderen Einflussfaktoren ist in Abb. 6.5 dargestellt. Unabhängig von anderen Faktoren wurden hohe Werte bei ausgeglichener Kombination aus Wasser- und Fließmittelgehalt in der Mischungszusammensetzung erzielt. Hingegen lag bei hohem Wassergehalt und gleichzeitig geringem Fließmittelgehalt während der Agglomeration eine zu geringe Viskosität des Binders vor. Dies führte zu schwach ausgebildeten Brückenbindungen zwischen den Primärpartikeln, sodass gebildete Granulate durch die eingebrachte Mischenergie während der Agglomeration wieder zerschlagen wurden.

Tab. 6.4 Signifikante Einflussgrößen des Versuchsmodells, F-, F_{krit}- und R^2-Werte der RSA-ANOVA

Zielgröße	signifikante Einflussfaktoren	F	F_{krit}	R^2
Produktionsmenge	B, A·B	3,01	2,35	0,61
d_{50}	Konstante, A, A^2, B, A·B	24,14	2,74	0,79
Verteilungsbreite (SPAN)	B, B^2, A·B	18,53	2,96	0,67
Sphärizität (SPHT)	-	0,48	2,77	0,49
Mittlere Auflösezeit (MDT)	-	1,08	2,77	0,68

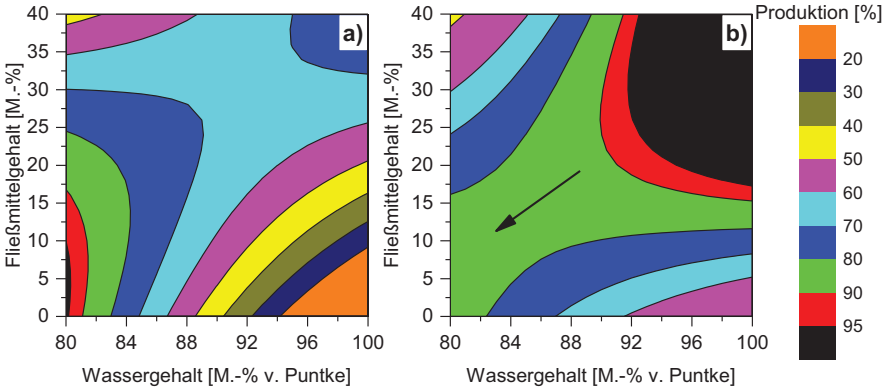


Abb. 6.5 RSA-Oberfläche des Einflusses des Wasser- und Fließmittelgehaltes auf die gewonnene Produktionsmenge der Agglomeration mit variierender Werkzeuggeschwindigkeit und mittlerem Einstellwert der beiden anderen Einflussfaktoren: a) 440 U/min, b) 880 U/min

Tendenziell ähnliche Ergebnisse lassen sich anhand des RSA-Modells aus Abb. 6.5 a) bei Vorliegen hoher Fließmittelgehalte in Kombination mit geringen Wassergehalten ablesen. In diesem Fall lag wahrscheinlich eine zu hohe Viskosität der Binderflüssigkeit vor, sodass gebildete Granulatkeime durch den Energieeintrag des Mischens zwar verformt wurden, ein Agglomerataufbau durch Partikelanlagerung an der Oberfläche dieser Granulatkeime jedoch nicht stattfand. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass auf Grund der Überschreitung der Sättigungskonzentration des Fließmittels im Anmachwasser Teile der Fließmittelpartikel lediglich angelöst wurden, hierbei ein Großteil der Binderflüssigkeit aufgebraucht wurde und eine vermehrte Agglomeration der Primärpartikel durch fehlende Bindekräfte nicht stattgefunden hat.

Größere Produktionsmengen wurden bei einer ausgewogenen Kombination von Fließmittel- und Wassergehalt erzielt. Bei Betrachtung der RSA-Oberflächen in Abb. 6.5 wird deutlich, dass sich die höchsten prozentualen Produktionsmengen unabhängig von der Werkzeuggeschwindigkeit bei ausgewogener Kombination beider Einflussparameter einstellten. Solche Mischungen zeichnen sich durch eine Bindemittelviskosität aus, die eine gleichmäßige Verteilung von Fließmittel und Zugabewasser während der Agglomeration ermöglicht. Andererseits ist die Viskosität ausreichend hoch, um Brückenbindungen hoher Festigkeiten zwischen den Primärpartikeln und ein damit verbundenes Agglomeratwachstum zu ermöglichen. Die Erhöhung der Produktionsmengen mit zunehmendem Wasser- und Fließmittelanteil kann dadurch erklärt werden, dass das Verhältnis von Binder und zu agglomerierender Flugasche in der Mischung erhöht wird, sodass sich größere Granulatmengen aber auch größere Granulate mit ausreichender Festigkeit ausbilden können. Anhand der Darstellung aus Abb. 6.5 lässt sich schließen, dass ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Wasser- und Fließmittelanteil zur Erzielung hoher Produktionsmengen vorliegt. Da der in Tab. 6.4

angegebene Testwert F = 3,01 größer als der zugehörige Tabellenwert F_{krit} = 2,35 ist, wird das zugrundeliegende Signifikanzniveau eingehalten und die beiden Einflussfaktoren Fließmittelgehalt und die Kombination aus Wasser- und Fließmittelgehalt können im Hinblick auf die Zielgröße der Produktionsmenge als signifikant angesehen werden. Das Bestimmtheitsmaß für die Zielgröße der Produktionsmenge R^2 = 0,61 verdeutlicht, dass 61% der Untersuchungsergebnisse durch das zugrundeliegende Modell aus Gleichung 6.1 erklärt werden können und somit ein gut angepasstes Datenmodell vorliegt.

Des Weiteren veranschaulicht der Vergleich der Abb. 6.5 a) und b) den Einfluss der Werkzeuggeschwindigkeit auf das Produktionsergebnis. Mit zunehmender Werkzeuggeschwindigkeit (vgl. Abb. 6.5 b) wurde bereits bei geringeren Anteilen an Zugabewasser und Fließmittel eine höhere Produktionsmenge erzielt, die durch die ausgeglichene Erhöhung beider Einflussfaktoren weiter gesteigert werden konnte. Der dargestellte Pfeil in Abb. 6.5 b) hebt diese Verschiebung des RSA-Modells hervor. Erklären lässt sich die gesteigerte Produktion bei Erhöhung der Werkzeuggeschwindigkeit durch den während des Agglomerationsprozesses erhöhten Energieeintrag in das Mischgut. Bei Vorliegen geeigneter Binderviskositäten werden erste Agglomerate durch den gesteigerten Energieeintrag verdichtet und dadurch Teile der Binderflüssigkeit an die Partikeloberfläche gepresst [218]. Die damit verbundene erneute Befeuchtung der Partikeloberflächen ermöglicht einen weiteren Agglomerationsschritt, in dem bisher nicht gebundene Primärpartikel der Flugasche an die Agglomerate angelagert werden.

6.2.2 Einflussfaktoren auf die Partikelgröße und -verteilung

Die Auswertung der verschiedenen Partikelverteilungen ergab, dass der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} während der Mischagglomeration im Wesentlichen durch den Wasser- und Fließmittelgehalt in den Mischungsrezepturen beeinflusst wurde. Ebenso wirkte sich die Größe des konstanten Terms a_0 der Modellfunktion aus Gleichung 6.1 auf die Partikelgröße auf, der aber, da er keine Auswirkungen auf die Einflussfaktoren zeigt, hier nicht weiter diskutiert werden soll. Die Ergebnisse der statistischen Datenauswertung für die Zielgröße d_{50} können Tab. 6.4 entnommen werden. Das zugehörige RSA-Modell ist in Abb. 6.6 a) dargestellt.

Kleinste mittlere Partikeldurchmesser wurden bei ausgeglichenen Wasser-Fließmittel-Kombinationen der Mischungszusammensetzungen bis zu einem Fließmittelgehalt von ca. 40 M.-% und einem Wassergehalt von bis zu 90 M.-% v. Puntke erzielt. Wie im Fall der gewonnenen Produktionsmenge scheint auch für den Median der Partikelverteilungen ein annähernd linearer Zusammenhang beider Einflussfaktoren zu bestehen.

Abweichungen der Binderzusammensetzung durch Über- bzw. Untersättigung der Fließmittelkonzentration im Anmachwasser führten zur Vergrößerung der mittleren Partikelgröße. Dies wird aus dem Anstieg des RSA-Modells in Abb. 6.6 a) in den Eck-

bereichen mit sehr hohem Fließmittel- und geringem Wassergehalt und umgekehrt deutlich. Bei geringerer Fließmittelkonzentration in der Lösung, damit verbunden niedriger Binderviskosität und dem Vorliegen ausreichender Bindemittelmengen für eine nahezu vollständige Agglomeration des Trockenstoffs können größere Granulate bereits bei geringerem Energieeintrag (z. B. durch kürzere Mischzeiten oder geringere Werkzeuggeschwindigkeiten) hergestellt werden. Im Gegensatz hierzu wird mit Zunahme der Fließmittelkonzentration in der Mischung die Viskosität erhöht. Solche Mischungen erfordern einen verstärkten Energieeintrag während der Agglomeration, um eine gute Verteilung des Bindemittels und damit einhergehend gute Agglomerationseigenschaften zu gewährleisten. Ist die eingetragene Mischenergie nicht ausreichend hoch um das Bindemittel zu verteilen, werden wahrscheinlich lediglich die Randbereiche der größeren Fließmittelpartikel angelöst. Anschließend erfolgt eine oberflächige Anlagerung von Primärpartikeln der Flugasche, die um die nicht angelösten Kernbereiche aus Fließmittel eine Beschichtung bilden.

Abb. 6.6 c) zeigt exemplarisch die Verteilungssummenfunktionen verschiedener Partikelmischungen bei variierendem Wasser- und Fließmittelgehalt und Abb. 6.6 d) ergänzend die zugehörigen Partikelgemenge. Die Lage der vier dargestellten Mischungszusammensetzungen ist in der RSA-Modelloberfläche in Abb. 6.6 a) eingetragen. Beim Vergleich der Medianwerte mit dem Modell zeigt sich, dass dieses nicht 1:1 mit den gemessenen Ergebnissen übereinstimmt. Allerdings kann durch das Modell der Einfluss beider Einflussgrößen auf den durch die Granulation erzielten Medianwert gut abgebildet werden. Die in Tab. 6.4 angegebenen Testgrößen F und F_{krit} verdeutlichen die Signifikanz der ermittelten Einflussfaktoren auf die Zielgröße des mittleren Partikeldurchmessers. Das Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0{,}79$ verdeutlicht, dass das zugrundeliegende Ergebnismodell gut an die ermittelten Untersuchungsergebnisse angepasst ist.

Für Partikelgemenge geringer Verteilungsbreite liegen die d_{90}- und d_{10}-Werte verhältnismäßig dicht beieinander, sodass deren Differenz mit abnehmender Verteilungsbreite gegen null strebt. Entsprechend Gleichung 3.2 tendiert damit das Bewertungskriterium der Verteilungsbreite SPAN ebenfalls gegen null. Im Gegensatz dazu werden breite Partikelverteilungen durch zunehmende SPAN-Werte beschrieben. Wie für die beiden vorherigen Zielgrößen wurde auch die Verteilungsbreite der hergestellten Agglomerate wesentlich durch die Einflussfaktoren Wasser- und Fließmittelgehalt bzw. die Kombinationen dieser beiden Faktoren beeinflusst (vgl. Tab. 6.2). Das ermittelte RSA-Modell bei Variation des Wasser- und Fließmittelgehaltes und mittlerer Einstellung für die Faktoren Werkzeuggeschwindigkeit, Agglomerationsdauer und Füllgrad des Mischers ist in Abb. 6.6 b) dargestellt.

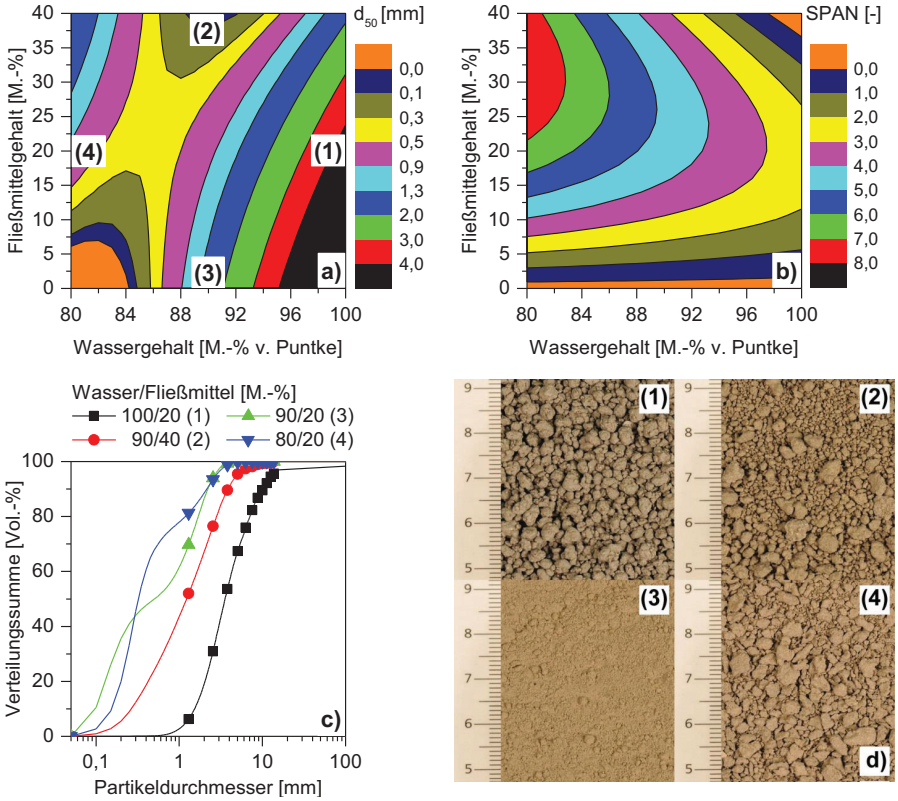


Abb. 6.6 Einfluss des Wasser- und Fließmittelgehalts auf das jeweilige RSA-Modell: a) Median d_{50}; b) Verteilungsbreite SPAN, alle weiteren Einflussfaktoren auf mittlerer Einstellung; c) Partikelverteilungsfunktionen ausgewählter Proben bei variierendem Wasser-Fließmittelgehalt in der Mischungszusammensetzung; d) Darstellung der Partikelgemenge, die Lage der Partikelfunktionen ist durch deren Nummerierung im RSA-Modell in Abb. 6.6 a) angegeben

Bei geringem Wassergehalt und zunehmenden Fließmittelanteilen in der Mischung wurden größere Agglomerate durch Anfeuchten der Fließmittelpartikel und Anlagerung feinerer Flugaschepartikel gebildet. Auf Grund der von Iveson und Litster [218] vorgestellten Theorie zur Bildung von durch Flüssigkeitsbrücken gebundener Granulate wurden erste Agglomerate auf Grund der hohen Binderviskosität durch die eingetragene Mischenergie lediglich plastisch verformt. Eine Konsolidierung der Partikel bei gleichzeitigem Flüssigkeitstransport an die Oberfläche, verbunden mit weiterem Agglomeratwachstum durch Anlagerung feiner Primärpartikel, fand nicht statt. In diesen Fällen liegen größere Mengen nicht eingebundener Primärpartikel im bereits agglome-

rierten Produkt vor, sodass sich auf Grund der großen Verteilungsbreite des hergestellten Partikelgemisches ein entsprechend hoher SPAN-Wert einstellte. Bestätigt wird dieses Agglomerationsverhalten auch durch das RSA-Modell für die Zielgröße der Produktionsmenge in Abb. 6.5. Mit hohen Fließmittel- und geringen Wassergehalten der Mischungszusammensetzung wurden geringere Produktionsmengen erzielt, da die verfügbare Menge an Binderflüssigkeit nicht für eine vollständige Agglomeration der Primärpartikel ausreichte.

Mit zunehmendem Wassergehalt in der Mischungszusammensetzung wurde die Fließmittelkonzentration in der flüssigen Phase und damit deren Viskosität gesenkt. Zum einen konnten durch die Erhöhung des Flüssigkeitsanteils größere Primärpartikelmengen der Flugasche in Agglomeraten gebunden werden, zum anderen wurden erste Agglomerate durch die Viskositätsverringerung des Binders während des Mischprozesses stärker verdichtet. Zuvor im Kernbereich gebundene Binderanteile treten dadurch an die Agglomeratoberfläche und ermöglichen so den bereits beschriebenen zweiten Agglomerationsschritt. Sowohl die verstärkte Agglomeratbildung als auch das fortlaufende Partikelwachstum führen unter Anlagerung feiner Primärpartikel zur Verringerung der Verteilungsbreite des Gesamthaufwerks bei abnehmenden SPAN-Werten. Die Verteilungsbreite der hergestellten Agglomerate wird im Wesentlichen durch den Fließmittelgehalt der Mischung (Terme B und B^2 aus Gleichung 6.1) und eine Kombination aus Fließmittel- und Wassergehalt (Term $A \cdot B$) beeinflusst. Der Vergleich der Testgrößen F und F_{krit} in Tab. 6.4 verdeutlicht, dass die ermittelten Einflussfaktoren signifikant im Hinblick auf die erzielte Verteilungsbreite SPAN der hergestellten Agglomerate sind. Durch das Bestimmtheitsmaß $R^2 = 0{,}67$ ist eine gute Anpassung des RSA-Modells an die ermittelten Versuchsergebnisse gegeben.

6.2.3 Partikeloberfläche S_v und Sphärizität

Die während der Auflösung pulverförmiger Stoffe ablaufenden Mechanismen wurden bereits in Kapitel 2.7.4 erläutert. Je kleiner die Primärpartikel ausfallen, umso größer ist deren spezifische Oberfläche. Haufwerke sehr feiner Pulver zeichnen sich im Vergleich zu größeren Partikeln wie Agglomeraten auf Grund ihrer höheren spezifischen Oberfläche und dem geringeren Gewicht der Einzelpartikel durch ein schlechteres Eindringverhalten von Lösungsmitteln in das Haufwerk und langsamere Sinkbedingungen der Partikel aus. Weiterhin wird das Auflösungsverhalten durch die Porosität der Partikel und die Benetzungseigenschaften des Lösemittels bestimmt. Generell werden bei Vorliegen identischer Benetzungswinkel und Porositäten der Partikel durch die Verwendung feindisperser Pulver höhere Auflösezeiten erzielt, während größere Partikel schneller in Lösung gehen [222,298]. Als Beispiel für dieses Verhalten können instantisiertes feines Espressopulver bzw. gröberes Trockenkaffeegranulat gesehen werden. Wird das sehr feine Espressopulver in das Lösungsmittel gegeben, schwimmt ein Großteil der Pulvermenge verhältnismäßig lange auf der Flüssigkeitsoberfläche, da diese schlecht in das Partikelhaufwerk eindringen kann. Eine gute Dispergierung wird

erst durch entsprechendes Untermischen erreicht. Das Kaffeegranulat hingegeben sinkt auf Grund seiner größeren Partikel, verbunden mit höherem Partikelgewicht, sowie der höheren Partikelporosität schnell unter, ermöglicht das Eindringen des Lösemittels und kann schneller aufgelöst werden. Dieses Verhalten ist exemplarisch in Abb. 6.7 a) und b) dargestellt.

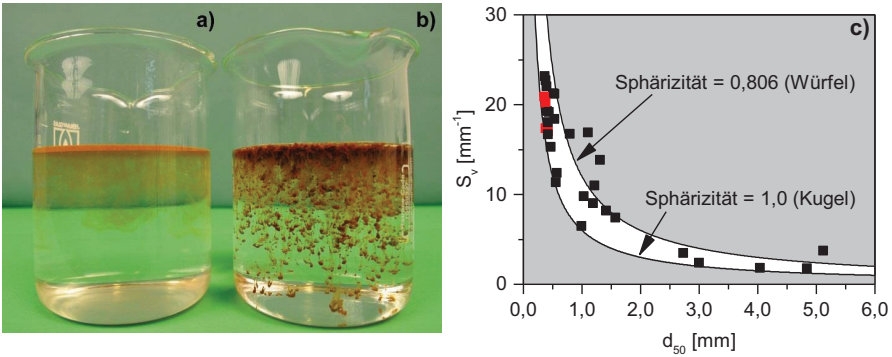


Abb. 6.7 Exemplarisches Auflösungsverhalten von a) feinem instantisiertem Espressopulver und b) Trockenkaffeegranulat in Wasser; c) Zusammenhang zwischen volumenbezogener Oberfläche S_v und dem Medianwert d_{50} der hergestellten Granulate

Ähnlich dem Trockenkaffee ist das Auflösungsverhalten der hergestellten Agglomeratkapseln durch das Absinken der Partikel und deren anschließende Auflösung charakterisiert. Da durch die Mischagglomeration bereits eine Partikelvergrößerung mit beschleunigtem Absinken vorliegt, wird deren Auflösung durch das Eindringen des Lösungsmittels in die Agglomerate und die Lösung der vorliegenden Brückenbindungen zwischen den Primärpartikel beeinflusst. Neben Partikeleigenschaften wie Materialzusammensetzung, Löslichkeit der Ausgangsstoffe und Porosität der Partikel wird das Auflösungsverhalten verkapselter Wirkstoffe durch die spezifische Oberfläche der Einzelpartikel bestimmt. Abb. 6.7 c) verdeutlich den Zusammenhang der volumenbezogenen Oberfläche S_v, berechnet aus den gemessenen Partikelverteilungen der Agglomerate, zu deren Partikelgröße, hier dargestellt durch den Medianwert d_{50}. Durch die farbliche Eingrenzung werden die jeweiligen Sphärizitäten zwischen SPHT = 0,806 für die Würfelform und SPHT = 1,0 für Kugelpartikel angegeben.

Die mit abnehmender Partikelgröße d_{50} zunehmende Partikeloberfläche S_v lässt sich durch den Anstieg der spezifischen Oberfläche erklären. Weiter wird deutlich, dass ein Großteil der hergestellten Agglomerate aus annähernd kugeligen Partikeln besteht, da diese sehr dicht an der Grenzfunktion für Partikel mit einer Sphärizität von 1,0 liegen.

Da es sich bei allen hergestellten Agglomeraten bereits um verhältnismäßig große Partikel handelt, wurde hierbei zunächst von annähernd identischen Sink- und Auflösungsbedingungen ausgegangen. Im Hinblick auf das Auflösungsverhalten wäre

zunächst zu erwarten gewesen, dass größere Agglomerate mit nahezu kugeliger Form auf Grund der geringeren spezifischen Partikeloberfläche ein verzögertes Auflösen zeigen, kleinere Agglomerate mit geringerer Sphärizität hingegen schneller aufgelöst werden. Die rot markierten Datenpunkte in Abb. 6.7 c) kennzeichnen allerdings die Granulate mit der höchsten mittleren Auflösungszeit MDT. Diese Beobachtung verdeutlicht, dass das Auflösungsverhalten der Granulate nicht allein durch deren Partikelform, Größe und spezifische Oberfläche bestimmt wird. Detaillierte Ergebnisse zum Auflösungsverhalten der Partikel verschiedener Größenordnungen werden in den folgenden Kapiteln vorgestellt und diskutiert.

In Abb. 6.8 sind der Einfluss des Fließmittel- und des Wassergehalts der Mischungszusammensetzungen auf den Medianwert der Partikelverteilung d_{50} und die volumenbezogene Partikeloberfläche S_v des jeweiligen Agglomerathaufwerks dargestellt. Wie bereits im RSA-Modell des Medians in Abb. 6.6 a) gezeigt, werden auf Grund der für die Agglomeration günstigen Binderviskosität größere Agglomerate bei niedrigen bis mittleren Fließmittelgehalten und mittleren bis höheren Wassergehalten in der Rezepturzusammensetzung erzielt.

Einflüsse verschiedener Faktoren auf die Sphärizität der Agglomerate wurden nicht festgestellt. Wie die Daten der statistischen Ergebnisauswertung für die Zielgröße Sphärizität in Tab. 6.4 zeigen, konnten mit dem angepassten Modell keine signifikanten Einflussfaktoren bestimmt werden. Die Testgröße F = 0,48 war deutlich kleiner als der tabellarische Vergleichswert F_{krit} = 2,77. Auch das Bestimmtheitsmaß zeigte mit R^2 = 0,49 eine schlechte Anpassung des gewählten Modells an die ermittelten Daten. Somit scheint es nicht möglich, die während der Mischagglomeration erzeugte Partikelform durch eine entsprechende Einstellung der untersuchten Faktoren zu beeinflussen.

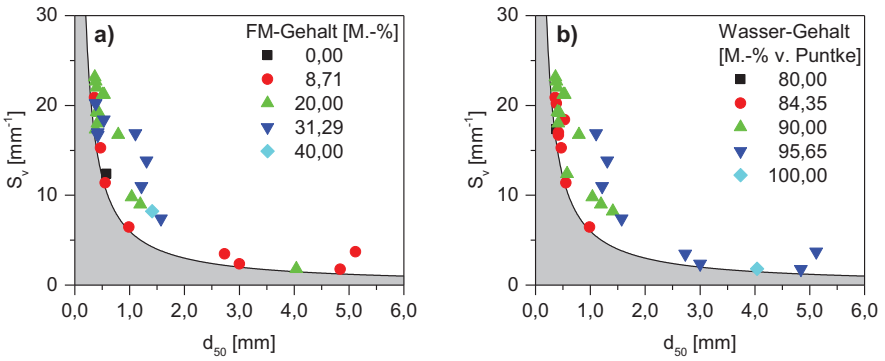


Abb. 6.8 Einfluss von a) Fließmittel- und b) Wassergehalt auf das Ergebnis der mittleren Granulatgröße d_{50} und die volumenbezogene Partikeloberfläche S_v des Agglomerathaufwerks

6.2.4 Wirkstoffgehalt und Wirkstofffreisetzung

Der Wirkstoffgehalt durch Intensivmischen hergestellter Agglomerate kann in Abhängigkeit der vorliegenden Bindemittelviskosität variieren. Johansen und Schaefer [219] berichten, dass die Wirkstoffgehalte von Mischagglomeraten auf Basis von Calciumcarbonat insbesondere durch die spezifische Oberfläche und die interpartikuläre Porosität der Granulate beeinflusst werden. Hierbei wurde beobachtet, dass die Wirkstoffgehalte mit zunehmender Porosität und spezifischer Oberfläche der Partikel anstiegen. Aus ihren Ergebnissen schlussfolgern sie, dass inhomogene Wirkstoffgehalte besonders bei geringer Agglomeratgröße in Kombination mit hoher Binderviskosität vorliegen, da hierbei auftretende Kohäsionskräfte eine homogene Verteilung des Bindemittels während der Mischagglomeration erschweren oder verhindern.

Aufbauend auf diesen Untersuchungen wurde der Wirkstoffgehalt der hergestellten Granulate durch die Bestimmung des Glühverlusts am Partikelkollektiv ermittelt, deren Ergebnisse in Abb. 6.9 a) dargestellt sind. Die lineare Regression zwischen dem theoretisch vorliegenden und dem durch den Glühverlust bestimmten Wirkstoffgehalt ergab ein Steigungsmaß von a = 0,94 bei einem Bestimmtheitsmaß der Korrelation von R^2 = 0,99. Auf Grundlage dieses Ergebnisses konnte für weitergehende Untersuchungen zur anschließenden Wirkstofffreisetzung der Agglomerate in wässriger Lösung davon ausgegangen werden, dass die bei der Verkapselung zugegebene Wirkstoff- bzw. Fließmittelmenge nahezu vollständig in den Agglomeraten gebunden vorlag.

Das Wirkstofffreisetzungsverhalten der Agglomerate wurde im Folgenden, wie bereits in Kapitel 3.4.1 beschrieben, über die Konzentration gelösten MFS-Fließmittels in wässriger Lösung durch UV-spektroskopische Untersuchungen nachgewiesen. Zur Absicherung der Ergebnisse wurden weiterhin die Gehalte an NPOC und TNb der Lösungen bestimmt (vgl. hierzu Kapitel 3.4.2). In den Abb. 6.9 b) bis d) sind die Korrelationen aller drei Messverfahren dargestellt. Sowohl der Vergleich der UV-Spektroskopie mit den TNb-Gehalten in Abb. 6.9 b) als auch der Vergleich der NPOC- mit den TNb-Werten in Abb. 6.9 c) ergab hierbei Linearkorrelationen mit hohem Bestimmtheitsmaß von R^2 = 0,98. Lediglich ein Vergleich der UV-spektroskopischen Daten mit den NPOC-Messergebnissen lieferte eine schlechtere Korrelation bei R^2 = 0,88 (vgl. Abb. 6.9 d). Die Streuung der NPOC-Ergebnisse lässt sich teilweise durch die Empfindlichkeit des Messverfahrens erklären. Bereits geringste Änderungen der Wasserqualität können zu deutlichen Abweichungen in den Ergebnissen führen. Die gute Korrelation der UV-Spektroskopie mit dem gemessenen Gesamtstickstoffgehalt der Lösungen bestätigt jedoch, dass beide Verfahren zum Nachweis der MFS-Konzentration in wässriger Lösung und damit zum Nachweis der Wirkstofffreisetzung aus den Agglomeraten geeignet sind. Das im Folgenden dargestellte und diskutierte Freisetzungsverhalten verschiedener Agglomerate bezieht sich daher der Einfachheit halber auf die Messergebnisse der UV-spektroskopischen Untersuchungen.

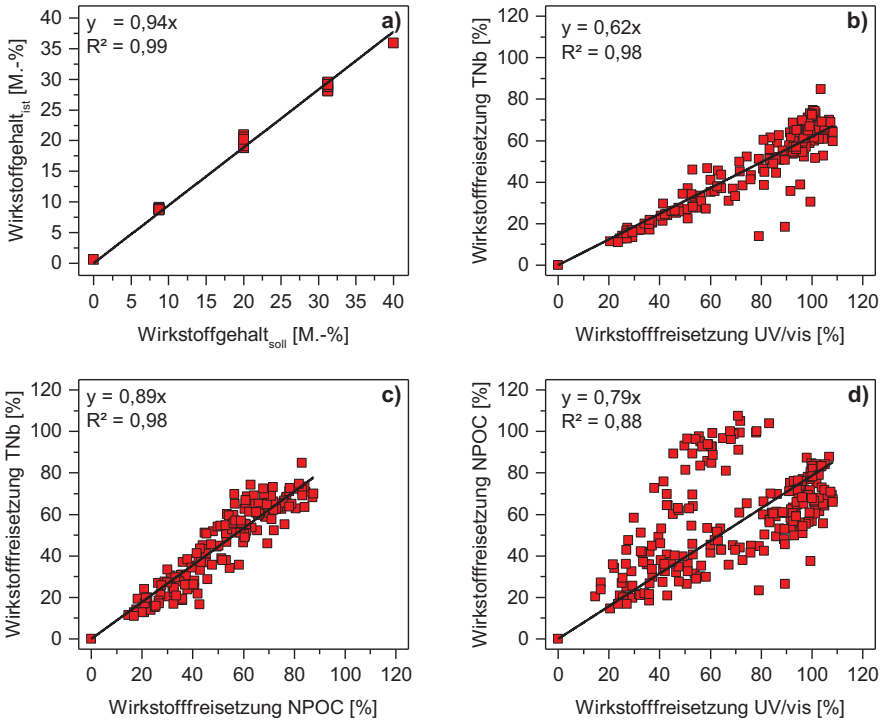


Abb. 6.9 a) Korrelation des theoretischen und tatsächlichen Wirkstoffgehalts der hergestellten Granulatkapseln, b) bis c) Korrelation der Messverfahren zur Bestimmung der Wirkstofffreisetzung

Bei der Beurteilung der im Folgenden diskutierten Daten des Auflösungsverhaltens der Granulate ist anzumerken, dass die Wirkstofffreisetzung der Probe ohne Fließmittelzugabe auf Grund des fehlenden Wirkstoffs nicht mit Hilfe der UV-Spektroskopie untersucht werden konnte. Zur statistischen Auswertung der Daten war es jedoch erforderlich, einen entsprechenden Messwert anzugeben. Als Lösung wurde die mittlere Freisetzungszeit MDT dieser Probe mit null Minuten angenommen. Hintergrund dieser Hypothese war, dass die Partikel der entsprechenden Probe auf Grund zu geringer Bindekräfte zwischen den Primärpartikeln (durch den fehlenden Fließmittelanteil) subjektiv betrachtet nahezu keine Festigkeit aufwiesen, sodass von einer sehr schnellen Agglomerateauflösung ausgegangen werden musste. Diese wurde auch durch Versuche der Partikelauflösung bestätigt. Aus diesem Grund konnte selbst bei theoretischer Annahme eines Wirkstoffgehalts davon ausgegangen werden, dass dieser sofort durch die Partikelauflösung freigesetzt wurde.

Die Ergebnisse der statistischen Modellauswertung für die mittlere Freisetzungsrate MDT in Tab. 6.4 ergaben zunächst, dass auch diese Zielgröße ähnlich der Sphärizität SPHT nicht durch die betrachteten Faktoren beeinflusst wurde. Die Testgröße F = 1,08 war erheblich kleiner als die Vergleichsgröße F_{krit} = 2,77, sodass keine Signifikanz der Einflussfaktoren auf die Wirkstofffreisetzung festgestellt werden konnte. Das Bestimmtheitsmaß der RSA-Modellierung R^2 = 0,69 ergab zwar, dass das zugrundeliegende Modell an knapp 70% der ermittelten Versuchsergebnisse angepasst werden konnte. Die fehlende Signifikanz einzelner Faktoren oder Faktorkombinationen ermöglichte jedoch keinerlei sinnvolle Bewertung des Modells, sodass hier keine weiteren Modelldaten diskutiert werden.

Bei Betrachtung einzelner Faktoren wie Wassergehalt der Mischungszusammensetzung, Werkzeuggeschwindigkeit und Mischzeit während der Agglomeration konnte jedoch ein Zusammenhang zum Auflösungsverhalten hergestellt und darauf aufbauend ein Modell zur Wirkstofffreisetzung entwickelt werden. Die dieser Modellbildung zugrundeliegenden Daten der Wirkstofffreisetzung und deren Approximation über die in Kapitel 3.4.1 vorgestellte Weibull-Funktion sind in Abb. 6.10 dargestellt. Alle anderen Einflussfaktoren wurden hierbei auf dem mittleren Level eingestellt. Das Bestimmtheitsmaß der Datenanpassung war in allen Fällen R^2 > 0,99.

Bei Betrachtung von Abb. 6.10 zeigt sich, dass alle drei Einflussfaktoren für den niedrigsten Einstellwert eine Verzögerung der Wirkstofffreisetzung bewirkten, während bei mittlerem bis hohem Faktorlevel keine wesentlichen Unterschiede in der zeitlichen Freisetzung zu beobachten waren. Die Variation der Füllmenge des Mischtopfes zeigte keine Unterschiede der Ergebnisse. Der Einfluss der Fließmittelmenge konnte nicht beurteilt werden, da eine Freisetzungsfunktion ohne Fließmittel, wie bereits oben erläutert, nicht bestimmt werden konnte und die Einstellung des Fließmittelgehaltes auf mittlerem bzw. hohem Einstelllevel keine Unterschiede in den gemessenen Ergebnissen zeigte. Die in Abb. 6.10 dargestellten Ergebnisse zur Wirkstofffreisetzung können wie folgt interpretiert werden:

- Auf Grund des Vormischens der beiden Komponenten Flugasche und Fließmittel im Vorfeld der Agglomeration kann von einer guten Homogenisierung der Trockenmischungen ausgegangen werden.
- Während des anschließenden Einsprühens des Zugabewassers werden die Primärpartikel zunächst angefeuchtet. Hierdurch wird die oberflächennahe Viskosität der größeren Fließmittelpartikel (d_{50} = 60,6 µm) abgesenkt, was die Anlagerung kleinerer Partikel, besonders der feinen Flugaschepartikel (d_{50} = 5,8 mm) und die Ausbildung entsprechend stabiler Brückenbindungen ermöglicht.
- Durch diese Partikelanlagerung in Form einer Flugaschebeschichtung um die Fließmittelpartikel setzt eine erste Agglomeration mit entsprechender Partikelvergrößerung ein.
- Mit zunehmendem Wassergehalt wird die oberflächige Viskosität der Fließmittelpartikel weiter gesenkt und deren Kernbereich ebenfalls angefeuchtet, sodass in Abhängigkeit der eingebrachten Mischenergie eine Verdichtung der Partikel eintritt.

- Die hierbei an die Agglomeratoberfläche gepresste Bindemittellösung ermöglicht die erneute Anlagerung und Bindung weiterer Primärpartikel der Flugasche, was wie in den vorherigen Kapiteln erläutert zur Erhöhung der Produktionsmenge, Vergrößerung der Agglomerate und Einengung der Partikelverteilung führt.

Bei hoher Binderviskosität in Kombination mit geringerem Mischenergieeintrag werden die Fließmittelpartikel durch feine Flugaschepartikel beschichtet. Hierbei bleibt der Kernbereich des Fließmittels weitestgehend intakt. Mit abnehmender Binderviskosität durch zunehmende Wassergehalte in der Mischung und/oder gesteigerten Energieeintrag während der Agglomeration werden hingegen Agglomerate mit weitgehend homogenem Materialquerschnitt ausgebildet. Dieses Agglomerationsmodell bestätigt die Theorien zur Granulatbildung durch Brückenbindungen von Iveson und Litster [218] und erklärt auch die von Johansen und Schaefer [219] beobachtete Variation des Wirkstoffgehaltes in Granulaten in Abhängigkeit der vorliegenden Binderviskosität.

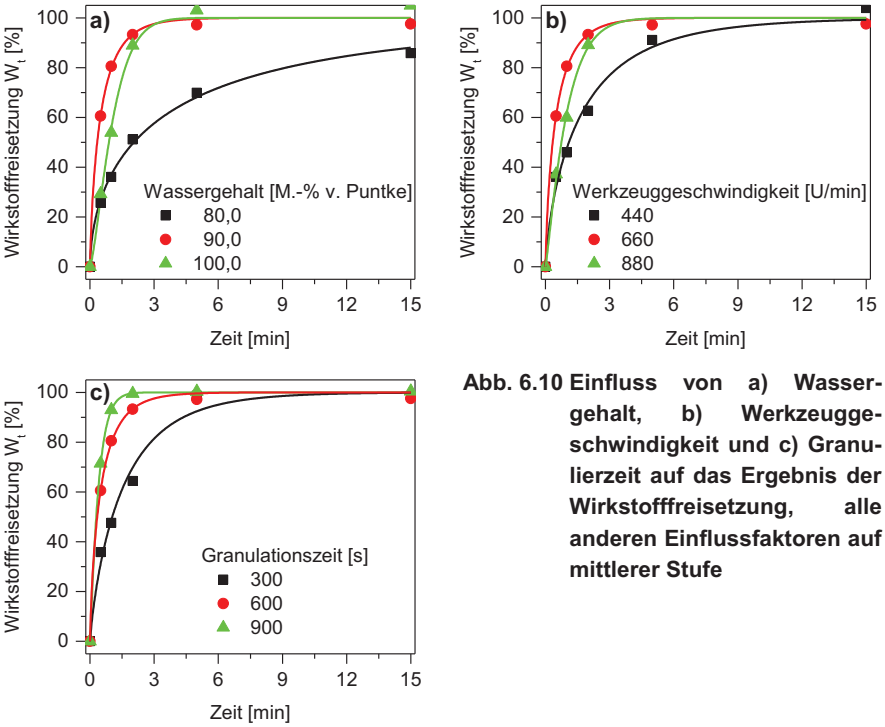


Abb. 6.10 Einfluss von a) Wassergehalt, b) Werkzeuggeschwindigkeit und c) Granulierzeit auf das Ergebnis der Wirkstofffreisetzung, alle anderen Einflussfaktoren auf mittlerer Stufe

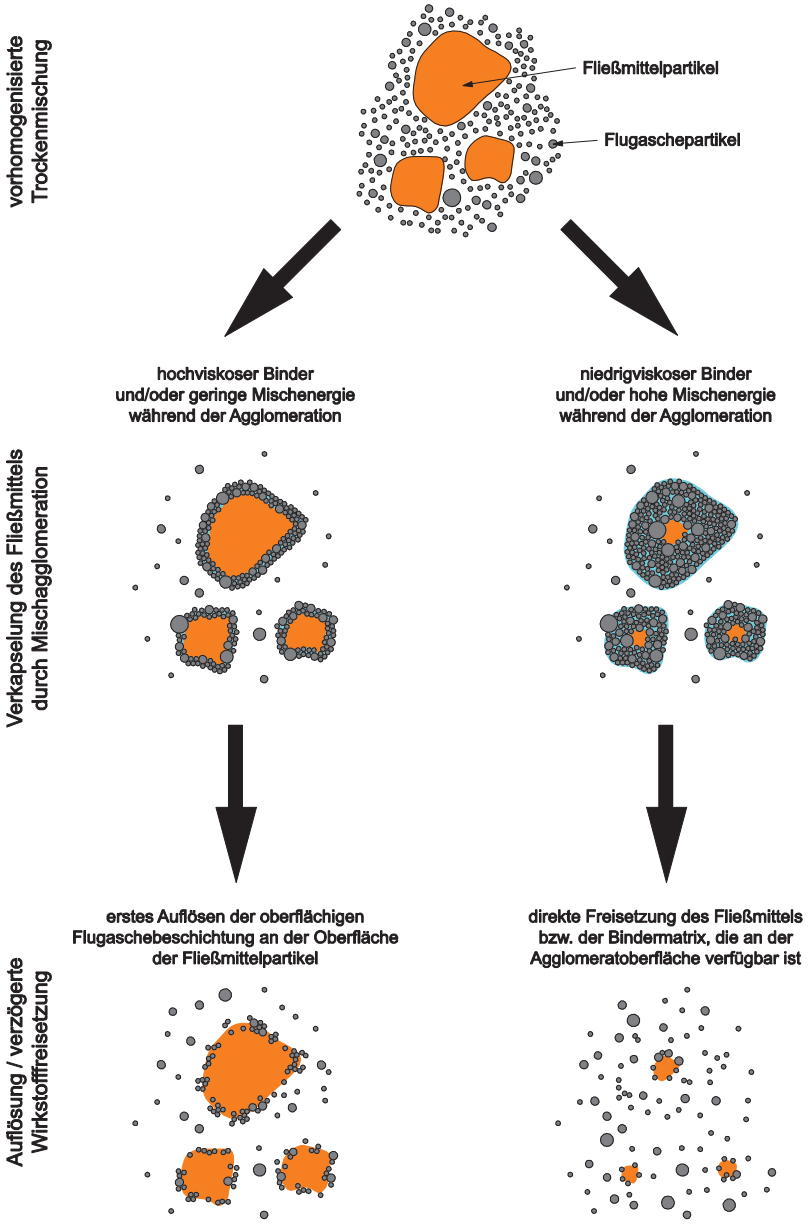


Abb. 6.11 Modell zum Verkapselungs- und Auflösungsverhalten der hergestellten Agglomerate in Abhängigkeit der während der Agglomeration vorliegenden Binderviskosität und der eingetragenen Mischenergie

Das Wirkstofffreisetzungsverhalten der Agglomerate in wässriger Lösung scheint wesentlich durch die variierende Partikelzusammensetzung bestimmt zu sein. Bei homogenem Partikelquerschnitt werden die Brückenbindungen zwischen den Flugaschepartikeln direkt gelöst und dadurch der Wirkstoff schnell freigesetzt. Im Fall der beschichteten Fließmittelpartikel mit weitestgehend intaktem Kernbereich erfolgt zunächst eine An- bzw. Auflösung der oberflächigen Flugaschebeschichtung, wodurch erste Wirkstoffmengen verhältnismäßig schnell freigesetzt werden. Anschließend wird der Kernbereich der Agglomerate bei langsamer ablaufender Wirkstofffreisetzung aufgelöst. Hierbei ist allerdings anzumerken, dass die maximal bestimmte mittlere Freisetzungszeit bei dieser Versuchsserie bei 3,6 Minuten lag. Das diskutierte Modell zur Agglomeratbildung bzw. Verkapselung bauchemischer Wirkstoffe auf Grundlage der Mischagglomeration und deren anschließende Auflösungskinetik in wässrigen Lösungen ist grafisch in Abb. 6.11 dargestellt.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass mit der Mischagglomeration ein Verfahren verfügbar ist, das gute Möglichkeiten zur Verkapselung bauchemischer Zusatzmittel mit anschließend verzögerter Freisetzung für betontechnologische Anwendung bietet. Die Freisetzungszeiten lassen vermuten, dass bereits solche Verkapselungen eine Reduzierung erforderlicher Wirkstoffmengen der Fließmittel aber auch anderer Zusatzmittel ermöglichen, da hiermit die ersten ein bis zwei Minuten der Zementhydratation überbrückt werden können. Bei Direktzugabe der Wirkstoffe in Form der hergestellten Agglomerate ist auf Grund der leicht verzögerten Wirkstofffreisetzung davon auszugehen, dass ein geringerer Anteil an Fließmittelmolekülen direkt an den Zementkornoberflächen adsorbiert und überwachsen wird. Hierdurch würde sich für polykondensatbasierte Fließmittel eine signifikante Reduzierung der erforderlichen Wirkstoffmengen bei gleichbleibenden rheologischen Eigenschaften ergeben. Darüber hinaus könnte die Wirkstofffreisetzung durch die weitere Optimierung der Mischagglomeration und zusätzlich verzögernd wirkende Oberflächenbeschichtungen der Partikel verbessert werden.

6.3 Optimierung der Wirkstofffreisetzung

Auf Grund der im vorherigen Kapitel erwähnten verhältnismäßig geringen zeitlichen Verzögerung der Wirkstofffreisetzung bisher hergestellter Agglomerate sollten weitere Untersuchungen die Möglichkeiten zu dessen Erhöhung klären. Hierzu wurden einerseits Untersuchungen zur Verbesserung der Partikelcharakteristik durch Verwendung verschiedener Mischwerkzeuge und die Variation der Werkzeuggeschwindigkeit durchgeführt, andererseits wurden ausgewählte Agglomerate durch das Aufbringen zusätzlicher Beschichtungen nach Abschluss des Granulationsprozesses modifiziert, um somit deren Wirkstofffreisetzungskinetik zu verbessern.

Grundlage der Untersuchungen war die Agglomeratmischung, die den Sternpunkt des statistischen Versuchsplans aus Kapitel 6.1 und 6.2 darstellt. Hintergrund dieser Auswahl war nicht das beste Ergebnis der mittleren Freisetzungszeit MDT von 3,6 Minuten, sondern das diese Agglomeratmischung zur statistischen Ergebnissicherung

bereits fünfmal hergestellt wurde und deren Wirkstofffreisetzung somit als gesichert angesehen werden konnte. Die Herstellung der Grundmischung erfolgte wie bereits in Kapitel 6.1 beschrieben. Hierbei wurden 2500 g Trockenmaterial mit einem Fließmittelanteil von 20 M.-% durch händisches Einsprühen von 260 g Leitungswasser (90 M.-% bezogen auf den Wassergehalt v. Puntke) agglomeriert. Anschließend wurden alle Mischungszusammensetzungen für weitere 600 Sekunden bei Variation des Werkzeugs und der Werkzeuggeschwindigkeiten agglomeriert.

Neben dem bereits verwendeten Sternwirbler wurde der Einfluss eines Stiftwirblers auf das Agglomerationsergebnis und die Wirkstofffreisetzungscharakteristik hin untersucht. Im Vergleich zum Sternwirbler, der einen radialen Mischeffekt mit Schneid- und Prallbewegungen des Mischguts erzeugt, wird durch den Stiftwirbler ein axialer Mischeffekt mit hoher Scherbelastung hervorgerufen [212,214,299]. Beide Mischwerkzeuge sowie eine schematische Darstellung des erzeugten Mischeffekts sind in Abb. 6.12 abgebildet. Auf Grund des identischen Durchmessers beider Werkzeuge war die eingebrachte Mischgeschwindigkeit während der Agglomeration vergleichbar. Die Umdrehungsgeschwindigkeiten der Mischwerkzeuge variierten während der Untersuchungen zwischen 440 und 2083 U/min. Das Wirkstofffreisetzungsverhalten der Agglomerate in wässriger Lösung wurde für die Gesamtsieblinie als auch für einzelne Partikelfraktionen mittels UV-Spektroskopie untersucht.

Des Weiteren wurde im Anschluss an den Agglomerationsprozess ein Teil der Rezepturen durch das zusätzliche Abpudern der Agglomerate mit bis zu 7,5 M.-% Portlandzement CEM I 42,5 R (vgl. Kapitel 4.1) bzw. mit bis zu 5 M.-% silanbasiertem trockenem Hydrophobierer (vgl. Kapitel 4.3) bei einer Werkzeuggeschwindigkeit von 178 U/min für 60 Sekunden beschichtet, deren Wirkstofffreisetzungsverhalten ebenfalls bestimmt wurde. Die Probenbezeichnungen, angewandten Werkzeuggeschwindigkeiten und Zusammensetzungen der beschichteten Agglomerate sind in Tab. 6.5 angegeben.

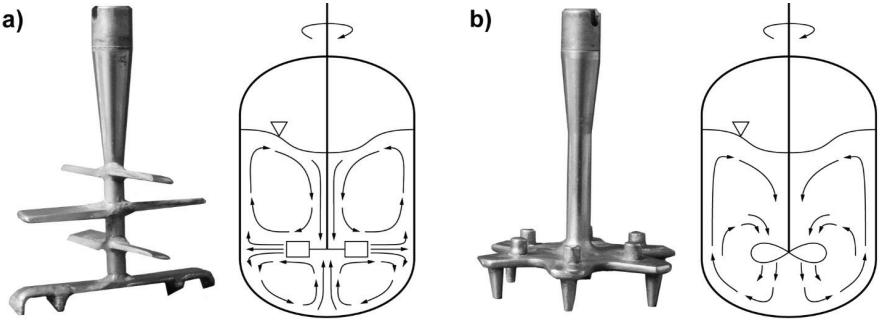


Abb. 6.12 Verwendete Wirblerwerkzeuge und schematische Darstellung des erzeugten Mischeffektes nach [299]: a) Sternwirbler; b) Stiftwirbler

Tab. 6.5 Probenbezeichnung und Mischungszusammensetzung der beschichteten Agglomerate

Probe	Werkzeug	Werkzeuggeschwindigkeit [U/min]	Beschichtungs-material	Anteil [M.-%]
M1	Sternwirbler	660	-	-
M2		2083	-	-
C2_5,0			Portlandzement	5,0
C2_7,5				7,5
H2_3,0			Hydrophobierer	3,0
H2_5,0				5,0
M3	Stiftwirbler	1902	-	-
C3_5,0			Portlandzement	5,0
C3_7,5				7,5
H3_3,0			Hydrophobierer	3,0
H3_5,0				5,0

6.3.1 Einfluss der Wirblerart und Geschwindigkeit auf die Agglomeratform und Wirkstofffreisetzung

Der Einfluss des für den Agglomerationsprozess genutzten Mischwerkzeugs als auch der Werkzeuggeschwindigkeit auf die Partikelverteilung der hergestellten Agglomeratkapseln ist in Abb. 6.13 dargestellt. Unabhängig vom verwendeten Mischwerkzeug wurden bis zu einer Werkzeuggeschwindigkeit von ca. 1700 U/min sehr feine Partikel < 0,1 mm in der Gesamtsieblinie nachgewiesen. Hierbei handelt es sich entweder um Agglomeratkeime geringer Größe oder Primärpartikel der Flugasche, die während des Mischprozesses nicht an größere Agglomerate gebunden wurden. Die Anteile der Partikelfraktionen des Gesamthaufwerks im Korngrößenbereich von 0,1 bis ca. 2,0 mm wurden wesentlich durch die während der Agglomeration eingebrachte Mischenergie beeinflusst. Bei geringen Werkzeuggeschwindigkeiten von 660 bzw. 951 U/min lässt sich für beide Wirblerarten ein ungleichmäßiger Verlauf der Verteilungsfunktion beobachten. Hierbei zeigte sich die Bildung eines Peaks bei einer Korngröße von ca. 0,4 mm, welcher durch den Pfeil in Abb. 6.13 b) hervorgehoben ist. Mit steigender Werkzeuggeschwindigkeit konnte eine Vergleichmäßigung der Partikelverteilung in diesem Bereich festgestellt werden, die auf ein kontinuierliches Agglomeratwachstum während des Verkapselungsprozesses zurückzuführen ist. Die Fraktionen oberhalb eines Partikeldurchmessers von 2,0 mm werden bis zu einer Werkzeuggeschwindigkeit von 1736 U/min nicht durch das verwendete Mischwerkzeug beeinflusst und sind untereinander vergleichbar (vgl. Abb. 6.13 a und b). Durch eine weitere Erhöhung der

Werkzeuggeschwindigkeit auf 2083 U/min bei Verwendung des Sternwirblers bzw. 1902 U/min bei Verwendung des Stiftwirblers wurden jedoch größere Agglomerate mit engerer Partikelverteilung erzeugt. Kleinstagglomerate oder nicht agglomerierte Flugasche wurde in den Partikelverteilungen nicht weiter beobachtet.

Abb. 6.14 zeigt den Einfluss der Wirblerart und -geschwindigkeit auf den Medianwert der Partikelverteilung d_{50} sowie die spezifische volumenbezogene Partikeloberfläche S_v des Haufwerks. Der Median der Partikelverteilungen lag für alle untersuchten Agglomerate, unabhängig vom genutzten Mischwerkzeug, bis zu einer Werkzeuggeschwindigkeit von ca. 1500 U/min annähernd bei 0,5 mm. Anschließend war mit zunehmender Werkzeuggeschwindigkeit ein deutlicher Anstieg des Medians durch die Vergrößerung der Agglomerate zu beobachten, wobei ein signifikanter Einfluss der untersuchten Mischwerkzeuge auf die Agglomeratgröße nicht festgestellt werden konnte (vgl. Abb. 6.14 a). Insoweit scheint die Größe der gebildeten Agglomeratkapseln im Wesentlichen durch die Werkzeuggeschwindigkeit während der Mischagglomeration beeinflusst zu sein. Auf Grundlage des in Kapitel 6.2.4 vorgestellten Modells zur Verkapselung bauchemischer Wirkstoffe in Mischagglomeraten kann das Partikelwachstum mit steigender Werkzeuggeschwindigkeit oberhalb von ca. 1500 U/min auf die Konsolidierung erster gebildeter Agglomerate zurückgeführt werden. Durch den Verdichtungsprozess wird im Agglomeratkern befindliches Wasser oder angelöstes Fließmittel an die Partikeloberfläche gepresst. Diese erneute Befeuchtung der Partikeloberflächen ermöglicht eine weitere Anlagerung feiner Primärpartikel der Flugasche bzw. einer Verbrückung kleinerer Agglomerate zu größeren Aggregaten.

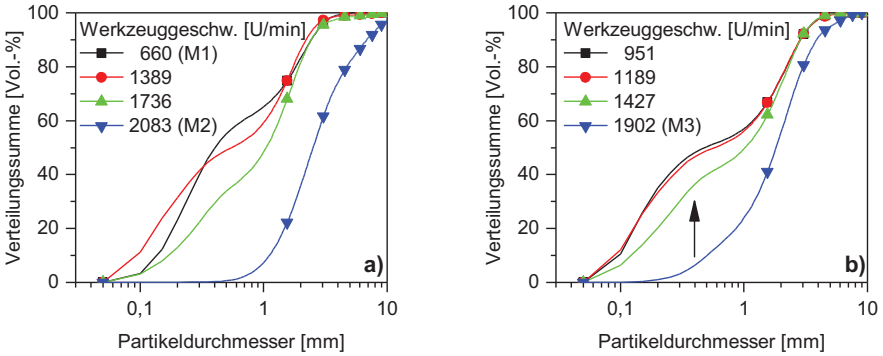


Abb. 6.13 Partikelverteilungen ausgewählter Agglomeratkapseln bei Verwendung des a) Sternwirblers und b) Stiftwirblers

Die in Abb. 6.14 b) dargestellten Ergebnisse verdeutlichen, dass das Maximum der volumenbezogenen spezifischen Agglomeratoberfläche S_v bei Anwendung einer Werkzeuggeschwindigkeit im Bereich von ca. 1000 bis 1300 U/min erreicht wird. Wie in Kapitel 3.3.5 beschrieben, deckt das Verfahren der fotooptischen Partikelcharakterisierung einen Messbereich von 0,3 bis 30 mm ab, während die Partikelverteilung der verwendeten Flugasche im Bereich von 0,4 bis 100 µm lag. Da mit zunehmender Werkzeuggeschwindigkeit verfügbare Primärpartikel der Flugasche in Agglomeraten gebunden werden, die durch das Messverfahren nachweisbar sind, kommt es zunächst zu einem Anstieg der vorliegenden spezifischen Oberflächen des Agglomerathaufwerks. Die Abnahme der spezifischen Partikeloberflächen ab einer Werkzeuggeschwindigkeit von ca. 1500 U/min kann durch die bereits oben beschriebene Konsolidierung der Agglomerate erklärt werden. Das erneute Anfeuchten der Partikeloberflächen, verbunden mit der Anlagerung verfügbarer Primärpartikel oder Verbrückung kleinerer zu größeren Agglomeraten, führt zur Partikelvergrößerung bei gleichzeitiger Verringerung deren spezifischer Oberflächen.

Das Wirkstofffreisetzungsverhalten einzelner Partikelfraktionen der unbeschichteten Agglomerate M1, M2 und M3 ist in Abb. 6.15 a) bis c) gezeigt. In allen Fällen konnte die Freisetzungskinetik des Fließmittels MFS sehr gut durch die angewandte Weibullfunktion approximiert werden. Betrachtet man die Freisetzungskinetik der beiden Agglomerate M1 und M2 in Abb. 6.15 a) und b), die sich lediglich in der Wirblergeschwindigkeit, nicht jedoch in der Art des Mischwerkzeugs unterscheiden (vgl. Tab. 6.5), zeigt sich, dass die Wirkstofffreisetzung durch die Erhöhung der Werkzeuggeschwindigkeit gering verzögert wurde. Weiterhin kann eine Verlängerung der Freisetzungskinetik mit steigender Partikelgröße beobachtet werden, was in der leichten Verschiebung der Freisetzungsfunktionen zu späteren Zeitpunkten deutlich wird.

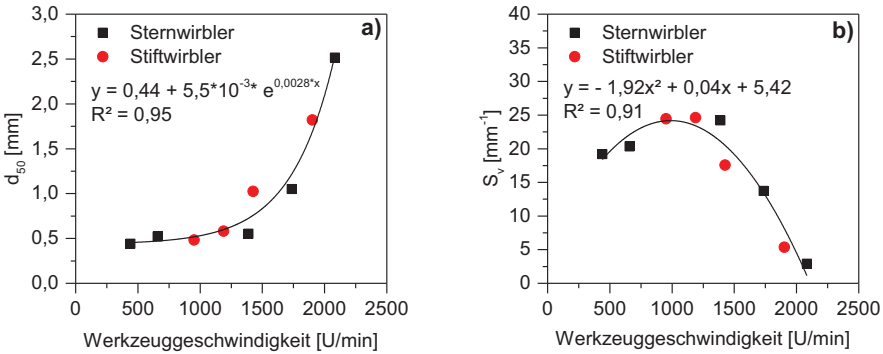


Abb. 6.14 a) Median d_{50} und b) spezifische Partikeloberfläche S_v der hergestellten Agglomerate in Abhängigkeit des verwendeten Mischwerkzeugs bei variabler Werkzeuggeschwindigkeit

Ähnliche Ergebnisse zeigte auch das Auflösungsverhalten der Partikelfraktionen des Agglomerats M3 in Abb. 6.15 c). Ungewöhnlich scheint die gering ausgefallene maximal freigesetzte Wirkstoffmenge der größten Partikelfraktion von knapp 80%, die jedoch durch Doppelbestimmung bestätigt wurde. Der Einfluss einer geringeren Wirkstoffkonzentration konnte hierbei anhand der Glühverlustuntersuchungen ausgeschlossen werden, sodass aktuelle Ursachen dieses Ergebnisses nicht bekannt sind. Im Vergleich zu den beiden anderen Partikelfraktionen in Abb. 6.15 c) wurden allerdings keine signifikanten Unterschiede im qualitativen Verlauf der Freisetzungskinetik beobachtet, die auf eine spätere Wirkstofffreisetzung hindeuten.

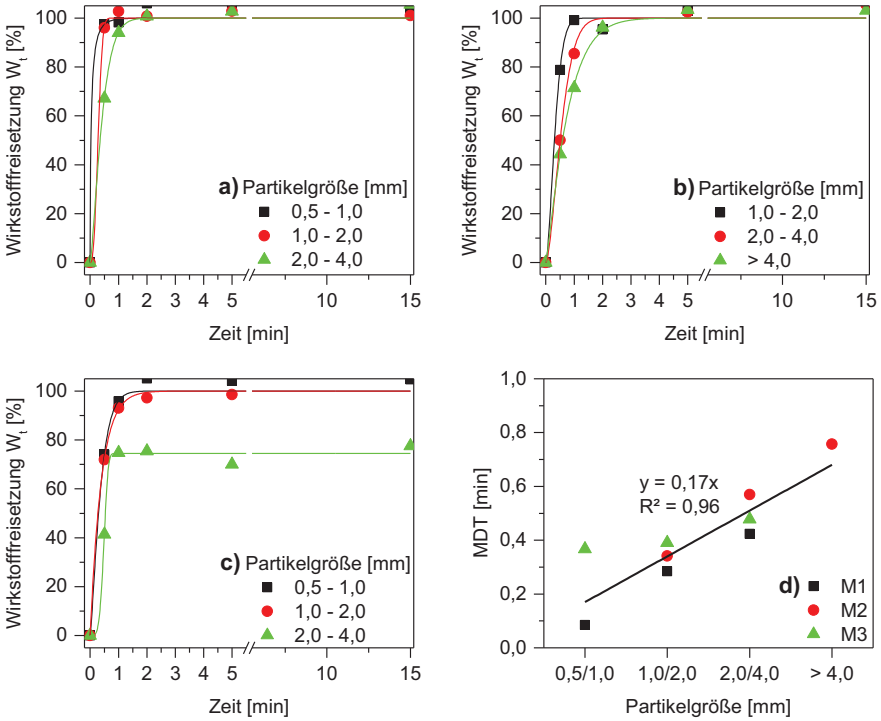


Abb. 6.15 Wirkstofffreisetzung der Agglomerate a) M1, b) M2 und c) M3 in Abhängigkeit der Partikelgröße; d) Korrelation der berechneten mittleren Wirkstofffreisetzung MDT und der Partikelgröße

In Kapitel 2.8.4 wurde bereits beschrieben, dass wesentliche das Freisetzungsverhalten verkapselter Wirkstoffe beeinflussende Parameter die Kapselstruktur bzw. Porosität und die Kapselgröße in Verbindung mit der spezifischen Oberfläche der Partikel sind. Insoweit kann davon ausgegangen werden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit der Agglomerate in gewissen Grenzen mit zunehmender Partikelgröße verlangsamt wird. Die auf Grundlage der Freisetzungskinetik berechneten mittleren Auflösezeiten MDT der Agglomerate sind in Abhängigkeit der Partikelgrößen für die drei untersuchten

Agglomerate in Abb. 6.15 d) dargestellt. Für alle Agglomerate lässt sich eine Verlängerung der mittleren Auflösezeit MDT mit zunehmender Korngrößenfraktion ablesen. Die Agglomerate M1 und M2 zeigen hierbei für die Kornfraktionen 1,0/2,0 und 2,0/4,0 mm annähernd identische Ergebnisse der mittleren Auflösezeit. Berücksichtigt man weiterhin die Einzelergebnisse für M1 in der Kornklasse 0,5/1,0 mm und für M2 in der Kornklasse > 4,0 mm kann ein linearer Zusammenhang zwischen mittlerer Auflösezeit MDT und der Korngröße hergestellt werden. Im Vergleich hierzu zeigten die kleinsten untersuchten Partikel des Agglomerats M3 eine deutlich längere mittlere Auflösezeit, die sich mit zunehmender Korngröße jedoch an die anderen beiden Agglomerate anglich. Die in Abb. 6.15 d) dargestellte Linearkorrelation der mittleren Auflösezeit MDT und der Kornklasse aller drei untersuchter Agglomerate ergab ein Steigungsmaß von a = 0,17 bei R^2 = 0,96. Das Ergebnis verdeutlicht, dass für die hergestellten Agglomerate durch die Vergrößerung der Partikel ein verzögernder Effekt der Wirkstofffreisetzung erzielt werden kann. Auf Grund des geringen Steigungsmaßes ist es jedoch schwierig eine ausreichend lange Verzögerung lediglich durch die Partikelvergrößerung zu erzielen. Geeignete Partikel wären so groß, dass eine homogene Wirkstoffverteilung in Trockenmörteln nicht möglich wäre, sodass die Effektivität der verzögerten Wirkstofffreisetzung anderweitig erzielt werden muss.

Abb. 6.16 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der drei untersuchten Agglomerate von Partikeln der Kornklasse 1,0/2,0 mm. Betrachtet man die 100fache Vergrößerung der Agglomerate M1 und M2 in Abb. 6.16 a) und c), lässt sich Agglomerat M1 als plattiger Partikel hoher Porosität beschreiben. Agglomerat M2 hingegen ist durch eine eher knollenartige Partikelform mit dichter Oberfläche gekennzeichnet. Das kompaktere Erscheinungsbild von Agglomerat M2 im Vergleich zu Agglomerat M1 lässt sich durch die höhere Werkzeuggeschwindigkeit während der Agglomeration und dadurch bedingt höhere Binderanteile an der Partikeloberfläche begründen. Dies wird auch bei Betrachtung der Partikeloberflächen bei 2500facher Vergrößerung in Abb. 6.16 b) und d) deutlich. Vergleicht man beide Oberflächenstrukturen miteinander, lassen sich deutliche Unterschiede erkennen. Die Oberfläche von Agglomerat M1 ist durch kugelige Flugaschepartikel gekennzeichnet, die durch interpartikuläre Bindungen lediglich in geringem Maße untereinander verbrückt sind. Im Fall von Agglomerat M2 hingegen sind die Flugaschepartikel vollständig beschichtet bzw. untereinander verklebt. Hierbei handelt es sich um Fließmittel, das während der Agglomeration angelöst und durch die Konsolidierung aus dem Agglomeratinneren an die Partikeloberfläche gepresst wurde. Die geringfügig langsamere Wirkstofffreisetzung von Agglomerat M2 im Vergleich zu Agglomerat M1 (vgl. Abb. 6.15 d) lässt sich trotz höherer verfügbarer Wirkstoffmengen an der Partikeloberfläche auf das Agglomeratgefüge zurückführen. Agglomerat M1 ist in seiner Struktur deutlich poröser und erleichtert dadurch die Wasseraufnahme verbunden mit schnellerer Auflösung und Wirkstofffreisetzung.

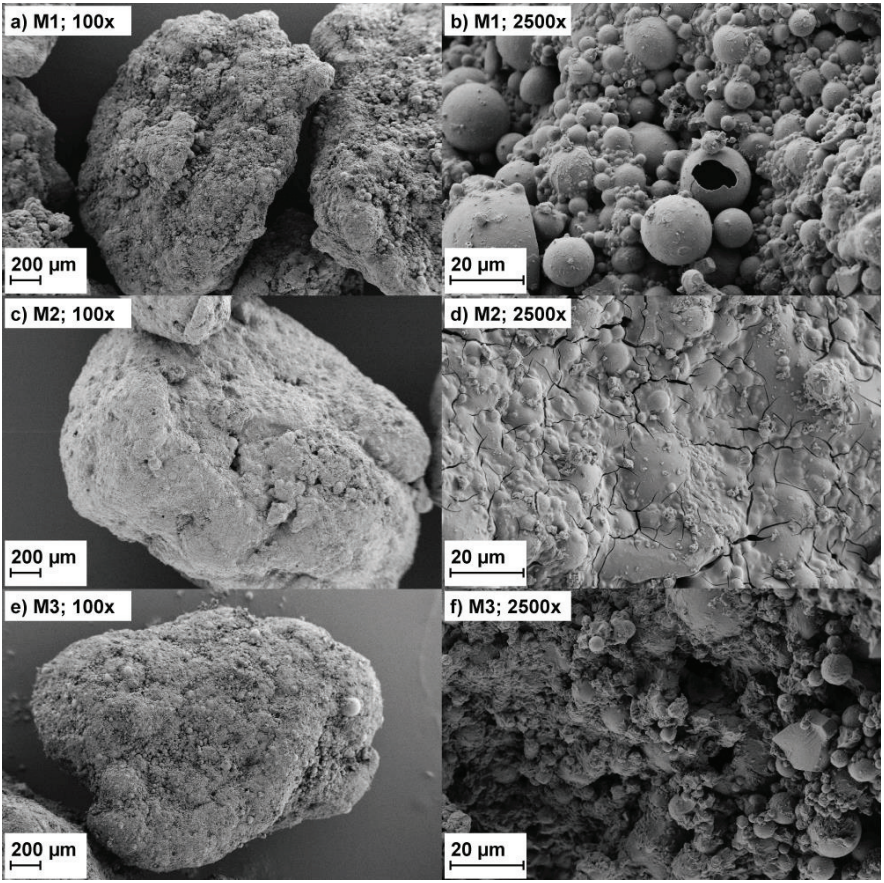


Abb. 6.16 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen fraktionierter Partikel der Agglomerate M1, M2 und M3 (Kornklasse 1,0 bis 2,0 mm)

Das in Abb. 6.16 e) abgebildete Agglomerat M3 zeigt annähernd die gleiche Partikelform wie Agglomerat M2. Allerdings unterscheiden sich die Partikeloberflächen beider Agglomerate deutlich voneinander (vgl. Abb. 6.16 d) und f). Im Vergleich zu Agglomerat M2 ist die Oberfläche von Agglomerat M3 durch das Auftreten primärer Flugaschepartikel und einer weiteren eher stückigen Partikelform gekennzeichnet. Bei der zweiten Partikelkategorie muss es sich um angelöstes und während des Mischprozesses teilweise deformiertes Fließmittelpulver handeln. Auf Grund der geringeren eingebrachten Mischenergie hat sich an der Oberfläche von Agglomerat M3 eine Mischung aus Flugasche und Fließmittel gebildet, die auf Grund fehlender vollständiger Beschichtung der Flugasche im Vergleich zu Agglomerat M2 weniger dicht ausgebildet ist.

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen verdeutlichen die Bedeutung der Partikelstruktur für deren Auflösungsverhalten. Während im Fall von Agglomerat M1 die Primärpartikel lediglich gering verbrückt sind, führt der deutlich stärkere Eintrag der Mischenergie für Agglomerat M2 zu einer signifikanten Verdichtung der Agglomerate mit an der Partikeloberfläche direkt verfügbarem Fließmittelwirkstoff. Beide Materialstrukturen führen zu verhältnismäßig schnellem Auflösen der Agglomerate und entsprechend schneller Wirkstofffreisetzung. Im Vergleich hierzu wurde für Agglomerat M3 eine heterogene Oberflächenstruktur aus Flugasche und ersten angelösten und deformierten Fließmittelpartikeln beobachtet, die bei weiterer Modifikation ggf. eine Verlangsamung der Wirkstofffreisetzung ermöglichen könnte.

6.3.2 Einfluss von Beschichtungen auf die Verzögerung der Wirkstofffreisetzung

Um die Wirkstofffreisetzungskinetik der Agglomerate M2 und M3 deutlicher zu verzögern, wurden auf beide Grundpartikel zement- bzw. hydrophobiererbasierte Beschichtungen aufgebracht, indem die Agglomerate im Anschluss an den Herstellprozess mit entsprechenden Trockenstoffen bei kurzem Nachmischen abgepudert wurden. Bei Verwendung des Zements wurde angenommen, dass die Agglomeratoberflächen durch erste Hydratationsreaktionen mit der Oberflächenfeuchte der Partikel mechanisch stabilisiert wurden. Der freisetzungsverzögernde Mechanismus des Hydrophobierers hingegen sollte durch ein anfängliches Fernhalten des Anmachwassers bewirkt werden, um ein frühzeitiges Auflösen der Partikel zu verhindern. Das Auflösungsverhalten der beschichteten Partikel ist in Abb. 6.17 a) und b) gezeigt. Abb. 6.17 c) stellt die anhand der approximierten Auflösungsfunktionen berechneten mittleren Auflösezeiten MDT dar.

Die mittleren Auflösezeiten beider unbeschichteter Agglomerate mit 30 Sekunden für M2 bzw. 36 Sekunden für M3 zeigen, dass das Freisetzungsverhalten beider Agglomerattypen grundsätzlich vergleichbar ist. Der trotzdem vorhandene geringe Unterschied der Auflösezeiten lässt sich durch den höheren oberflächigen Fließmittelgehalt von Agglomerat M2 erklären. Mit der Beschichtung von Agglomerat M2 durch den Zement wurde dessen Freisetzungsverhalten im Vergleich zur unbeschichteten Probe unabhängig von der zugegebenen Zementmenge gering verschlechtert. Dies zeigte sich sowohl in den in Abb. 6.17 a) dargestellten Lösungsfunktionen als auch in den daraus berechneten mittleren Freisetzungszeiten MDT in Abb. 6.17 c). Im Vergleich hierzu konnte die Wirkstofffreisetzung von Agglomerat M3 durch die Beschichtung mit Zement verlängert werden. Wie Abb. 6.17 c) verdeutlicht, wurde die mittlere Freisetzungszeit MDT beider Granulate unabhängig von der zugegebenen Zementmenge auf 1,2 Minuten ausgeweitet.

Eine stärkere verzögernde Wirkung der Fließmittelfreisetzung wurde durch die Beschichtung beider Agglomerate mit dem trockenen Hydrophobiererwirkstoff erzielt, wie Abb. 6.17 a) und b) zeigen. Mit zunehmendem Anteil an Beschichtungsmaterial

flachte die Steigung der approximierten Freisetzungsfunktion ab, womit die deutliche Verzögerung der Wirkstofffreisetzung nachgewiesen ist. Die approximierten Freisetzungsfunktionen änderten ihren qualitativen Verlauf hin zu einer Sigmoidfunktion, wie sie bereits für die Auswertung der rheologischen Untersuchungen eingesetzt wurde. Hierbei zeigt sich nochmals der bereits beschriebene Vorteil der Weibullfunktion im Vergleich zu anderen Freisetzungskinetiken, mit deren Hilfe sich qualitative Funktionsänderungen gut anpassen lassen (vgl. Kapitel 3.4.1). Durch die Funktionsänderung ließ sich ansatzweise ein Lag-Time-Effekt beobachten, der im pharmazeutischen Bereich die zeitverzögerte Wirkstofffreigabe beschreibt [181].

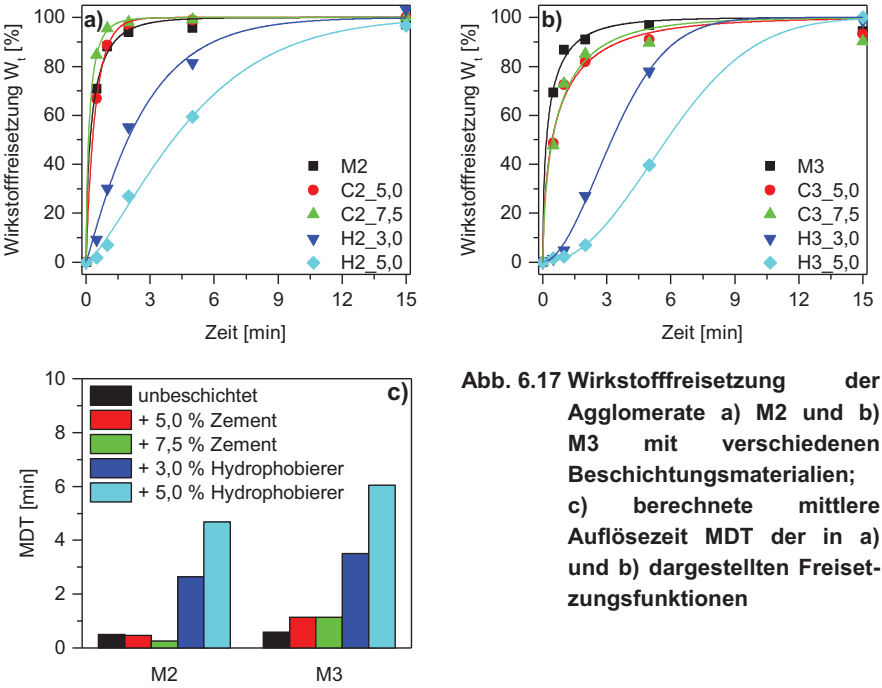


Abb. 6.17 Wirkstofffreisetzung der Agglomerate a) M2 und b) M3 mit verschiedenen Beschichtungsmaterialien; c) berechnete mittlere Auflösezeit MDT der in a) und b) dargestellten Freisetzungsfunktionen

Durch die Beschichtung der Agglomerate mit Hydrophobierer konnten deren mittlere Auflösezeiten MDT auf bis zu 6 Minuten verlängert werden (vgl. Agglomerat M3 + 5,0 M.-% Hydrophobierer in Abb. 6.17 c). Die im Kapitel 5 vorgestellten Ergebnisse haben verdeutlicht, dass eine ökonomisch und ökologisch sinnvolle Wirkstoffreduzierung bereits bei einer zeitverzögerten Fließmittelzugabe von ca. 60 bis 90 Sekunden nach Wasserzugabe zum Zement gegeben ist. Die erzielten Verzögerungsraten scheinen demnach gut geeignet, um zukünftig die Eigenschaften insbesondere solcher bauchemischen Zusatzmittel zu verbessern, deren Wirksamkeit durch die sehr schnelle Bindung an verfügbaren Adsorptionsflächen und die anschließende Überwachsung durch erste Hydratationsprodukte eingeschränkt ist.

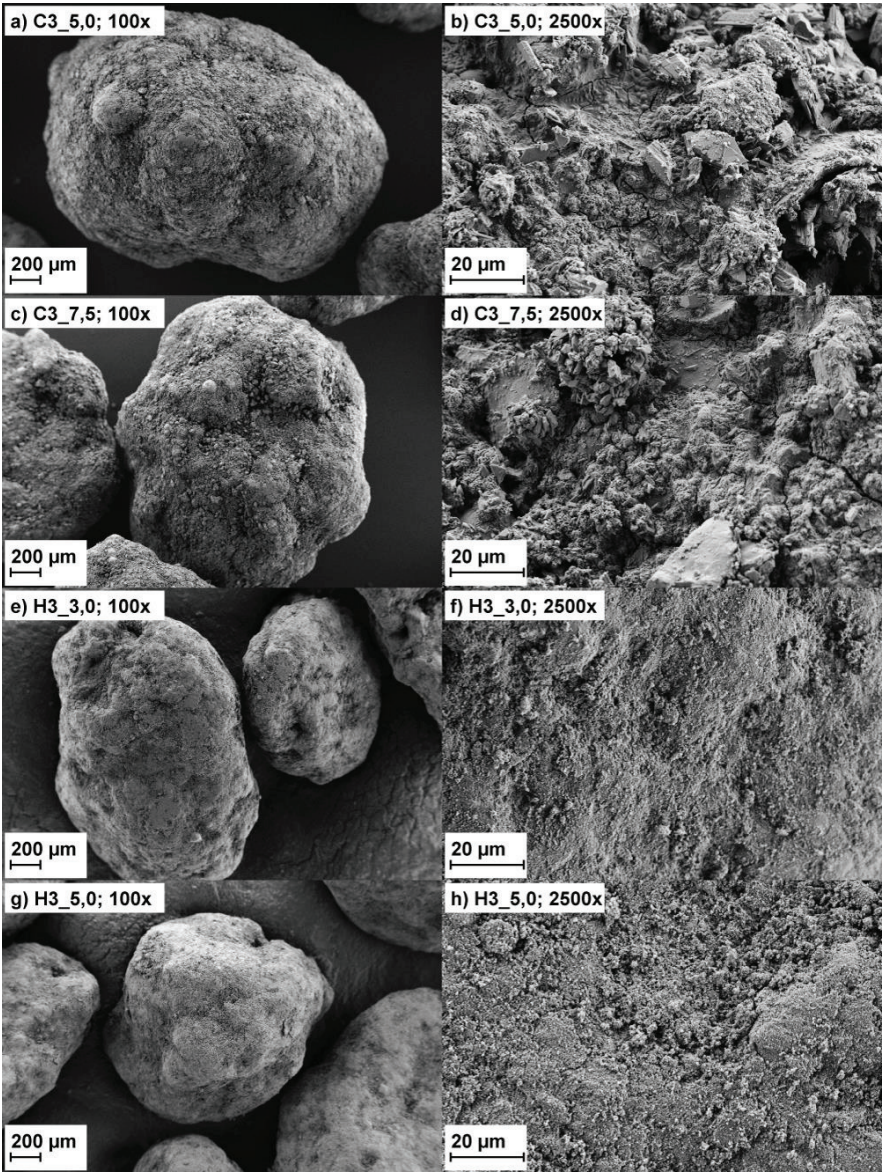


Abb. 6.18 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen fraktionierter Partikel des Agglomerats M3 mit zusätzlicher Beschichtung durch Portlandzement (a bis d) bzw. Hydrophobierer (e bis h, Kornklasse 1,0 bis 2,0 mm)

Die Betrachtung der berechneten Auflösezeiten MDT in Abb. 6.17 c) verdeutlicht, dass die Geschwindigkeit der Wirkstofffreisetzung wesentlich durch die Mengen an zugegebenem Hydrophobierer bestimmt wird. Darüberhinausgehende Beschichtungsversuche mit bis zu 10,0 M.-% des Hydrophobiererwirkstoffs bezogen auf die Granulatmenge ergaben jedoch, dass der Hydrophobierer oberhalb einer Dosierung von 5,0 M.-% nicht ausreichend an die Agglomerate gebunden wurde, sodass eine weitere Erhöhung nicht sinnvoll gewesen wäre. Des Weiteren wird durch die Beschichtung mit dem Hydrophobierer quasi ein Multikomponentenbaustoff bereitgestellt. Einerseits ermöglicht dieser die verzögerte Freisetzung des verkapselten Wirkstoffs, in diesem Fall des melaminbasierten Polykondensatfließmittels. Andererseits kann dessen Verwendung eine weitere hydrophobierende Wirkung im Mörtel oder Beton hervorrufen, sodass die Dauerhaftigkeit des Baustoffsystems gesteigert werden kann.

Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Agglomerats M3 mit zusätzlicher Beschichtung durch Zement bzw. den trockenen Hydrophobierer sind in Abb. 6.18 dargestellt. Bzgl. der generellen Partikelform lassen sich keine signifikanten Unterschiede der abgebildeten Partikel feststellen. Dieses Ergebnis bestätigt nochmals die Reproduzierbarkeit des Agglomerationsverfahrens im Hinblick auf die Agglomeratform.

Im Vergleich zur unbeschichteten Referenzprobe in Abb. 6.16 e) weisen die zementbeschichteten Partikel in Abb. 6.18 a) und c) eine dichtere Oberflächenstruktur auf. Die Vergrößerungsstufen der Partikeloberflächen in Abb. 6.18 b) und d) zeigen keine wesentlichen Anteile kugeliger Flugaschepartikel. Bei Zugabe von 5,0 M.-% Zement sind teilweise gebrochene Partikel im Korngrößenbereich von ca. 10 µm zu erkennen (vgl. Abb. 6.18 b). Die Erhöhung des Zementgehalts auf 7,5 M.-% führt zu einer Erhöhung der Anteile gebrochener Partikel an der Partikeloberfläche, wobei diese primäre Abmessungen von ca. 3,0 bis 5,0 µm zeigen. Teilweise kann auch ein Einschluss der Partikel, bei denen es sich um gemahlenen Zementklinker handelt, in die oberflächige Beschichtung angelösten Fließmittels beobachtet werden. Generell ist festzuhalten, dass auf Grund der oberflächenverdichtenden Wirkung des Zements die Freisetzungskinetik des Agglomerat M3 verzögert wird. Die im direkten Vergleich der Beschichtungsmengen des Zements nicht signifikant unterschiedlichen Partikeloberflächen bestätigen das Ergebnis der Wirkstofffreisetzung, insbesondere der nahezu identischen mittleren Freisetzungsraten. Die Unterschiede in der Wirkstofffreisetzung der zementbeschichteten Agglomerate müssen sich auf die Variation des an den Partikeloberflächen verfügbaren Fließmittelanteils zurückführen lassen. Da die Fließmittelmoleküle auf Grund ihrer anionischen Ladungsdichte der Hauptkette schnell auf Zementpartikeln adsorbieren, gehen Zement und das oberflächig gelöste Fließmittel des Agglomerat M2 eine Verbindung ein. Bei anschließender Auflösung der Agglomerate werden zunächst die Zementpartikel abgewaschen und dadurch der Wirkstoff mit freigesetzt. Die teilweise nur angelösten und deformierten Fließmittelpartikel auf der Oberfläche des Agglomerats M3 (vgl. Abb. 6.16 f) adsorbieren nicht direkt bzw. in geringerer Ausprägung an der aufgebrachten Zementbeschichtung, da sie nicht gelöst vorliegen. Während der späteren Agglomeratauflösung wird die Wirkstoff-

freisetzung im Vergleich zu Agglomerat M2 verzögert, weil die Zementbeschichtung zunächst aufgelöst und anschließend oberflächig verfügbare Fließmittelanteile gelöst werden.

Im Gegensatz zu den zementbeschichteten Partikeln zeichnen sich die durch den trockenen Hydrophobierer beschichteten Partikel optisch nochmals durch eine weitere Verdichtung der Partikeloberflächen aus. Hierbei wird auch zwischen den beiden Dosierstufen ein deutlicher Unterschied sichtbar (vgl. Abb. 6.18 e) und g). Die Darstellung der Partikeloberflächen bei 2500facher Vergrößerung in Abb. 6.18 f) und h) bestätigt diesen Eindruck. In beiden Fällen ist die charakteristische Oberflächenstruktur des unbeschichteten Agglomerats M3, wie sie näherungsweise bei Beschichtung durch den Zement noch zu erkennen war, nicht mehr zu beobachten. Die Partikeloberflächen sind durch einen Rasen sehr feiner Hydrophobiererpartikel bedeckt. Während bei einer Dosierung von 3,0 M.-% des Hydrophobierers keine wesentlichen Anteile lockeren Materials beobachtet werden, zeigen die Partikeloberflächen bei Beschichtung mit 5,0 M.-% erste lose Hydrophobiererbestandteile. Somit bestätigen diese Aufnahmen die beschriebene Beobachtung, dass höhere Anteile an Hydrophobierer nicht an den Agglomeratoberflächen gebunden wurden.

6.4 Wirkstofffreisetzung in Modellmörteln

Abschließend sollte gezeigt werden, dass die bereits in wässriger Lösung verzögerte Freisetzung des MFS-Fließmittels ausreicht, um dessen Wirksamkeit auch im Mörtelsystem zu verbessern. Abb. 6.19 stellt die Vergrößerung der Ausbreitflächen aller untersuchter Mörtelproben im Bezug zur wirkstofffreien Referenzprobe dar. Durch die direkte Zugabe von 0,2 M.-% Fließmittel wurde die Ausbreitfläche innerhalb der ersten 15 Minuten nach Wirkstoffzugabe um bis zu 18,0% vergrößert. In den folgenden 15 Minuten verringerte sich das Ausbreitmaß, sodass 30 Minuten nach Hydratationsbeginn eine 14%ige Vergrößerung der Ausbreitfläche im Vergleich zur wirkstofffreien Probe vorlag, die bis zum Untersuchungsende nach 60 Minuten annähernd konstant gehalten wurde. Im Vergleich zur Direktdosierung des Fließmitttels wurde durch die Dosierung 60 Sekunden nach Wasserzugabe die Vergrößerung der Ausbreitfläche um 70% beobachtet, die während des Untersuchungszeitraumes durch die fortschreitende Hydratation auf ca. 37% verringert wurde.

Durch Zugabe der identischen Fließmitteldosierung in Form des Agglomerats M2 direkt zu Mischbeginn konnte die Ausbreitfläche nach fünf Minuten Hydratationszeit um knapp 30% im Vergleich zur fließmittelfreien Probe vergrößert werden, wie Abb. 6.19 a) zeigt. Bei Verwendung des Agglomerats wurde die Konsistenz im Vergleich zur Direktzugabe des Wirkstoffs deutlich verbessert. Die Vergrößerung der Ausbreitfläche konnte bis 15 Minuten nach Hydratationsbeginn sogar leicht erhöht werden. Nach 30 Minuten Hydratationsdauer war immer noch eine Vergrößerung von gut 20% zu beobachten, die nach 60 Minuten auf 17% reduziert wurde. Eine weitere Vergrößerung der Ausbreitflächen wurde bei Verwendung des mit 3 M.-% Hydrophobierer beschichteten Agglomerats H2_3,0 festgestellt. Nach fünf Minuten Hydratationsdauer war die

Ausbreitfläche um 45% im Vergleich zur fließmittelfreien Probe vergrößert. Mit Bezug zur Direktzugabe der gleichen Wirkstoffmenge entspricht dies einer Verbesserung von 280%. Durch die Erhöhung der Hydrophobierermenge auf 5,0 M.-% wurde hingegen keine wesentliche Verbesserung der rheologischen Eigenschaften erzielt. Die berechneten Ausbreitflächen lagen zwischen den Ergebnissen bei Zugabe des unbeschichteten und des mit 3,0 M.-% Hydrophobierer beschichteten Agglomerats (vgl. Abb. 6.19 a).

Ähnliche Ergebnisse stellten sich auch bei Verwendung von Agglomerat M3 bzw. den entsprechend hydrophobiererbeschichteten Agglomeraten H3_3,0 und H3_5,0 ein, wie Abb. 6.19 b) zeigt. Im Vergleich zur Direktzugabe des Fließmittels fiel die prozentuale Vergrößerung der Ausbreitfläche in allen Fällen deutlich größer aus. Die besten Ergebnisse wurden ebenfalls bei Verwendung der Partikel mit einer Hydrophobierer-beschichtung von 3 M.-% des Agglomerats erzielt.

Vergleicht man beide unbeschichteten Agglomerate miteinander, fällt auf, dass die zunächst beobachtete stärker verzögerte Freisetzung von Agglomerat M3 nicht zu einer signifikanten Verbesserung der rheologischen Eigenschaften im Mörtel führt. Trotz schnellerer Wirkstofffreisetzung in wässriger Lösung sind die erzielten Ausbreitmaße des Mörtels bei Verwendung von Agglomerat M2 tendenziell größer. Hintergrund dieser Beobachtung könnte eine Kombination des geringen Wasserangebots der Mörtel-rezeptur in Verbindung mit der kompakteren Agglomeratstruktur sein, sodass die optisch dichter erscheinenden Agglomerate M2 (vgl. Abb. 6.16) einen größeren Widerstand gegen die mechanische Beanspruchung während des Mischprozesses zeigen.

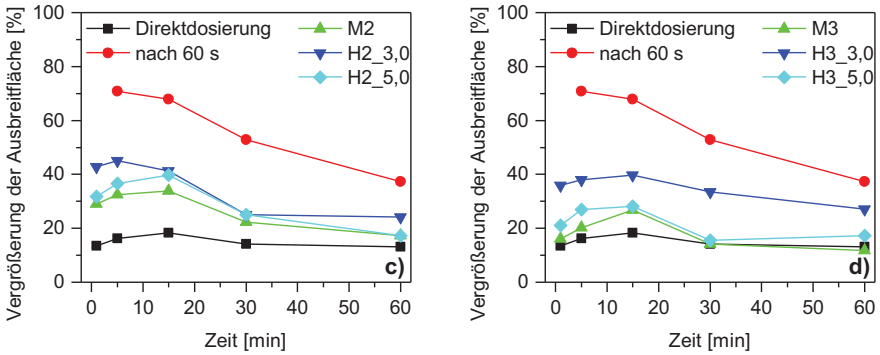


Abb. 6.19 Vergrößerung der Ausbreitfläche mit direkter und verzögerter Dosierung des MFS-Fließmittels (w/z = 0,35, c = 0,2 M.-% v. Z.) und bei Verwendung der Agglomeratkapseln: a) Agglomerat M2, b) Agglomerat M3

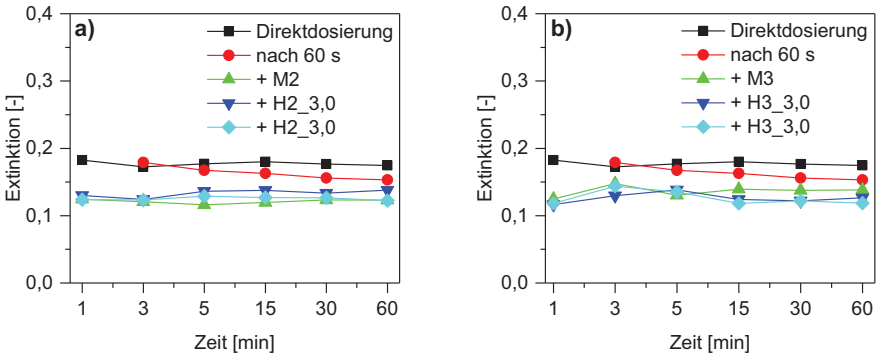


Abb. 6.20 Ergebnisse der UV-spektroskopischen Untersuchungen mit direkter Dosierung des MFS-Fließmittels und bei Verwendung der Agglomeratkapseln: a) Agglomerat M2, b) Agglomerat M3

Die in Kapitel 6.3.2 beobachtete Korrelation zwischen der Menge des zugegebenen Hydrophobierers und der Wirkstofffreisetzung in wässriger Lösung kann für die dargestellten Ergebnisse der Mörteluntersuchungen nicht bestätigt werden. Evtl. wurden bei der Beschichtung der Agglomerate mit 5 M.-% nicht alle Partikel des Hydrophobierers ausreichend fest an die Agglomeratoberfläche gebunden und während des Mischens schnell abgerieben. Um die Einflüsse der Agglomeratbeschichtungen auf die Freisetzungskinetik der Wirkstoffe besser beurteilen zu können, wären weitere Untersuchungen zu empfehlen, die die Zusammenhänge zwischen Partikelstruktur und deren Oberflächeneigenschaften fokussieren.

Trotz hoher mechanischer Beanspruchung der Agglomerate während des Mischprozesses und verhältnismäßig geringer Verzögerung der Wirkstofffreisetzung (vgl. Kapitel 6.3.2) zeigen die Ergebnisse sehr deutlich, welches Potential sich künftig im Baustoffbereich durch die Verwendung verkapselter Wirkstoffe mit kontrollierter Freisetzungskinetik ergeben könnte. Im Vergleich zur direkten Wirkstoffzugabe wurde während des gesamten Untersuchungszeitraumes eine deutliche Verbesserung der Fließmittelwirksamkeit festgestellt.

Weitere UV-spektroskopische Untersuchungen zeigten zwar geringere MFS-Konzentrationen in der Porenlösung bei Verwendung der verkapselten Fließmittel. Allerdings wurden zwischen den unbeschichteten und beschichteten Agglomeraten sowie über den betrachteten Untersuchungszeitraum keine Veränderungen der gemessenen Extinktionswerte beobachtet (vgl. Abb. 6.20). Wie schon in Kapitel 3.4.1 vorgestellt, berichten Spanka und Thielen [236], dass der UV-spektroskopische Nachweis polykondensatbasierter Fließmittel lediglich in neutralen Lösungen möglich ist, da Änderungen des pH-Werts zu Schwankungen in der Ausprägung der materialcharakteristischen Peaklagen führen. Vor diesem Hintergrund sowie auf Grundlage der verhältnismäßig geringen Extinktionswerte in Abb. 6.20 lassen sich Veränderungen der

Polymerkonzentration durch die kontrollierte Wirkstofffreisetzung UV-spektroskopisch nicht sicher nachweisen.

6.5 Zusammenfassung

Die Verkapselung von Wirkstoffen ist heutzutage in den verschiedensten Industriegebieten ein gängiges Verfahren, um die Eigenschaften unterschiedlichster Wirkstoffe zu verbessern. Für den Baustoffbereich wäre zukünftig eine zeitlich kontrollierte Freisetzung diverser bauchemischer Zusatzmittel wünschenswert, um deren Performance zu verbessern. Entscheidendes Kriterium solcher Verkapselungen ist, dass sie sich einfach und kostengünstig herstellen lassen und an die robusten Anforderungsbedingungen der Praxis angepasst sind. Günstig wäre es des Weiteren, Verkapselungssysteme auf Basis bereits im Bauwesen etablierter Werkstoffgruppen aufzubauen, um so deren Akzeptanz und flächendeckende Anwendung zu fördern.

In ersten Voruntersuchungen wurde die generelle Eignung zweier Agglomerationsverfahren zur Verkapselung bauchemischer Wirkstoffe hin untersucht. Generell wäre sowohl die Rollagglomeration im Pelletierteller als auch die Mischagglomeration geeignet, um bauchemische Wirkstoffe wie z. B. pulverförmige Fließmittel in Agglomeraten auf Basis von Zusatzstoffen zu verkapseln. Vorteilhaft ist hierbei auch die Verringerung der Staubneigung der Feinststoffe. Des Weiteren wird durch die Kornvergrößerung der Ausgangspartikel deren Schüttdichte erhöht und dadurch das Transportvolumen verringert. Da gleichzeitig mit der Kornvergrößerung die elektrostatischen Eigenschaften verbessert werden, kann z. B. bei der Lagerung der hergestellten Agglomerate von einer Verringerung von Anbackungen in Siloanlagen ausgegangen werden.

Im Hinblick auf die Herstellung verkapselter Wirkstoffe für die Verwendung in Baustoffsystemen erscheint die Misch- im Vergleich zur Rollagglomeration als geeigneteres Verfahren. Einerseits war es hierbei einfacher die gewählten Einstellparameter zu steuern, um reproduzierbare Agglomerationsergebnisse zu erhalten. Andererseits wurden durch die Mischagglomeration kleinere Agglomerate hergestellt, die später eine ausreichend homogene Verteilung in Trockenmörtelprodukten wie z. B. Fliesenklebern, Spachtelmassen etc. ermöglichen. Aufbauend auf diesen ersten Ergebnissen wurden die in Kapitel 6.1.2 vorgestellten Material- und Herstellparameter des Verfahrens bei Anwendung der statistischen Versuchsplanung untersucht, um deren Einflüsse auf das Agglomerationsergebnis sowie die anschließend kontrollierte Freisetzung der Wirkstoffe zu evaluieren.

Sowohl für den Median der Partikelverteilung, die Verteilungsbreite und die Produktionsmenge konnten auf Grundlage der gewonnenen Daten geeignete Einflussmodelle der Material- und Verfahrensparameter auf die Ergebnisse ermittelt werden. Die gewonnene Agglomeratmenge wurde im Wesentlichen durch die Menge an Wasser bzw. Fließmittel in der Gesamtmischung beeinflusst. Bei ausgeglichenem Verhältnis beider Mischungskomponenten zueinander wurden hohe Produktionsmengen erzielt. Für solche Materialzusammensetzungen lag während der

Agglomeration eine Viskosität der Materialmischung vor, die eine gleichmäßige Durchmischung aller Komponenten verbunden mit entsprechend guten Agglomerationseigenschaften gewährleistete.

Ebenso wurde die Herstellung kleinerer Agglomerate durch eine ausgeglichene Zusammensetzung von Wasser und Fließmittel günstig beeinflusst, wie die Auswertung der Medianwerte d_{50} zeigte. Im Gegensatz hierzu wurde mit zu- bzw. abnehmender Bindemittelviskosität eine Vergrößerung der Partikel während der Mischagglomeration in Verbindung mit zunehmenden d_{50}-Werten beobachtet.

Eine enge Partikelverteilung der hergestellten Agglomerate wurde durch hohe Wassergehalte realisiert. Breite Partikelverteilungen hingegen ergaben sich für hohe Fließmittel- und geringe Wassergehalte. Da die Kombination beider Mischungskomponenten entscheidend die Viskosität der Gesamtmischung beeinflusst, zeigten sich direkte Auswirkungen auf die Durchmischung und das Partikelwachstum während der Agglomeration.

Untersuchungen des Aktivstoffgehalts der hergestellten Agglomerate ergaben, dass die zugegebenen Wirkstoffmengen in nahezu allen Fällen vollständig eingebunden wurden. Ergebnisse folgender Lösungsversuche waren somit unabhängig von den vorliegenden Wirkstoffgehalten der Agglomeratkapseln.

Die Charakterisierung der Wirkstofffreisetzungskinetik erfolgte aufgrund der materialbedingten pH-Abhängigkeit der UV-spektroskopischen Untersuchung für das melaminbasierte Fließmittel zunächst in entionisiertem Wasser. Eine erste statistische Auswertung und Modellbildung der Daten zeigte keine signifikanten Einflüsse auf die Wirkstofffreisetzung aus den Agglomeratkapseln. Die separate Betrachtung der untersuchten Einflussfaktoren ergab jedoch, dass eine Verzögerung der Wirkstofffreisetzung bei hoher Binderviskosität und geringer Mischenergie während der Agglomeration erzielt wurde. Auf Grund der Unterschiede der Partikelgrößen von Flugasche und Fließmittel wurde letzteres bei geringen Wassergehalten während der Agglomeration zunächst nur oberflächig angefeuchtet. Dies ermöglichte beim Eintrag geringer Mischenergie eine Anlagerung primärer Flugaschepartikel in Form einer oberflächigen Beschichtung, die während der späteren Auflösungsversuche die Wirkstofffreisetzung verlangsamte. Lagen jedoch hohe Wassergehalte vor, oder wurde während der Agglomeration eine hohe Mischenergie in das Materialhaufwerk eingetragen, kam es zur Verdichtung der Partikel. Hierbei wurden im Agglomeratkern befindliche Fließmittel- bzw. Bindergehalte an die Partikeloberfläche gepresst, die dadurch erneut angefeuchtet wurden und somit ein weiteres Agglomeratwachstum durch Anlagerung weiterer primärer Flugaschepartikel ermöglichten.

Diese erste Untersuchungsreihe zeigt deutlich, dass es mit Hilfe der Mischagglomeration auf Grundlage üblicher im Bauwesen eingesetzter Zusatzstoffe möglich ist, bauchemische Zusatzmittel zu verkapseln und anschließend wieder freizusetzen. Die zeitliche Verzögerung der Wirkstofffreisetzung war allerdings noch nicht ausreichend

hoch, um die Wirksamkeit der in Kapitel 5 untersuchten bauchemischen Zusatzmittel signifikant zu verbessern.

Durch die Variation verschiedener Herstellparameter und das zusätzliche Aufbringen weiterer Beschichtungen sollte gezeigt werden, ob es möglich ist, dass Wirkstofffreisetzungsverhalten entsprechend anzupassen. Hierzu wurden Agglomerate der ersten Versuchsreihe sowohl bei Variation des Mischwerkzeugs als auch der Werkzeuggeschwindigkeit erneut hergestellt und durch anschließendes Abpudern mit Zement bzw. einem pulverförmigem Hydrophobiererwirkstoff oberflächig beschichtet. Die Ergebnisse dieser zweiten Untersuchungsreihe zur Mischagglomeration können wie folgt zusammengefasst werden:

- Das Freisetzungsverhalten des verkapselten Fließmittels wurde im Wesentlichen durch die Geschwindigkeit des Mischwerkzeugs während der Agglomeration bestimmt. Die Beeinflussung durch die Art des eingesetzten Mischwerkzeugs hingegen konnte nicht beobachtet werden.
- Auflösungsversuche einzelner Partikelfraktionen zeigten, dass die Wirkstoff-freisetzung durch die Partikelgröße beeinflusst wird. Da mit zunehmender Partikelgröße die spezifische Oberfläche der Agglomerate verringert wird, kam es zu einer Verlangsamung der Auflösung. Allerdings war dieser Effekt so gering, dass für die praktische Anwendung keine signifikante Verbesserung des Freisetzungs-verhaltens zu erwarten war.
- Insbesondere die Partikelbeschichtung durch Zement bzw. pulverförmigen Hydrophobierer ermöglichte die erforderliche Verzögerung der Wirkstofffreisetzung in wässriger Lösung. Im Vergleich beider Beschichtungsmaterialien erzielte der Hydrophobierer deutlich bessere Ergebnisse. Die auf Grundlage der approximierten Auflösungsfunktionen berechneten mittleren Auflösezeiten MDT ergaben, dass die mittlere Freisetzungszeit MDT von zunächst 0,6 Minuten auf bis zu 6,0 Minuten verzögert werden konnte.

Neben einer deutlichen Verbesserung der Freisetzungskinetik, die eine zukünftige Anwendung dieser neuen Technologie für das Bauwesen sinnvoll erscheinen lässt, konnte durch die Ergebnisse der zweiten Versuchsreihe das in Kapitel 6.2.4 entwickelte Modell zur Wirkstofffreisetzung aus Agglomeratkapseln bestätigt werden.

In einer dritten abschließenden Versuchsreihe wurde die Wirkung des verkapselten Fließmittels auf die Verbesserung der rheologischen Eigenschaften eines Modellmörtels untersucht. Mit Verwendung des in Flugaschegranulaten gebundenen Fließmittels konnte im Vergleich zur direkten Wirkstoffdosierung das Ausbreitmaß des Mörtels deutlich günstiger beeinflusst werden. Die Untersuchungen am Mörtelsystem zeigten, dass die entwickelten Agglomerate ausreichend stabil sind, um eine Verzögerung der Wirkstofffreisetzung und damit verbunden die Verbesserung der Wirksamkeit des untersuchten Fließmittels zu gewährleisten.

7 Zusammenfassung

In den Bereichen Medizin, Kosmetik und Ernährung ist die Verkapselung von Substanzen ein bewährtes Prinzip, um den Ort und den Zeitpunkt der Freisetzung von Wirkstoffen zu kontrollieren. In der Baustoffbranche wird heutzutage eine Vielzahl chemischer Produkte eingesetzt, mit deren Hilfe sich die Werkstoffeigenschaften moderner Baustoffe gewinnbringend steigern lassen. Aktuelle Arbeiten zur Verkapselung im Baustoffbereich befassen sich mit der Nutzung spezieller Bakterienkulturen für Selbstheilungszwecke von Betonbauten [6] oder der Verwendung in speziellen Anstrichsystemen. Gängige Verfahren zur Verbesserung der Werkstoffperformance, wie sie in der Pharmatechnik oder der Lebensmittelindustrie eingesetzt werden, finden jedoch keine Verwendung. Der zukünftige Anwendungsbereich der Verkapselungstechnologie ist in diversen Baustoffen und Bauprodukten zu sehen. Fliesenkleber, Selbstverlaufsmassen oder reaktive Zweikomponentensysteme sind hier nur einige Beispiele. Generell müssen auf Grund der ökonomischen Randbedingungen des Bausektors für die zukünftig erfolgreiche Nutzung verkapselter bauchemischer Wirkstoffe preisgünstige Kapselungsverfahren verfügbar sein. Weitere zu stellende Kriterien sind, dass die verwendete Verkapselungstechnologie den robusten Anforderungen bei der praktischen Bauausführung Rechnung trägt und möglichst Materialien verwendet werden, die bereits im Baubereich etabliert sind. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Chancen der zukünftigen Nutzung dieser vielversprechenden Technologie für den Bausektor zu evaluieren. Nach ersten Überlegungen ergab sich hieraus der zwangsläufig notwendige Schritt, die beiden Forschungsgebiete der

- Wirkungsweise bauchemischer Zusatzmittel bei zeitlich kontrollierter Zudosierung und
- deren Verkapselung mit anschließend kontrollierter Wirkstofffreisetzung

miteinander zu kombinieren, um so die Leistungsfähigkeit aktuell eingesetzter Baustoffsysteme zukünftig weiter zu optimieren. Auf Grund fehlender Erfahrungen bei der Verkapselung der untersuchten Wirkstoffe wurde für erste Verkapselungsversuche die Methodik der statistischen Versuchsplanung (Design of Experiments, DoE) eingeführt. So konnten der erforderliche Versuchsumfang deutlich reduziert und trotzdem ein hoher Erkenntnisgewinn erzielt werden.

Bereits während der Literaturrecherche kristallisierte sich heraus, dass insbesondere die Effekte von Zusatzmitteln mit hoher Adsorptionsaffinität durch eine kontrollierte Wirkstofffreisetzung optimiert werden können. Entscheidend hierbei ist, dass durch die

verzögerte Wirkstofffreisetzung der wenige Minuten andauernde Zeitraum der Initialreaktion der Zementhydratation überbrückt werden muss, um die Bindung bzw. Überwachsung der Wirkstoffmoleküle durch erste Mineralphasen zu vermeiden. Die Literaturauswertung zur Verkapselung und kontrollierten Wirkstofffreisetzung ergab auf Grundlage der Kriterien hoher Robustheit der Verkapselung, Verwendung etablierter Grundmaterialien und Einhaltung geringer Herstellkosten, das Verfahren der Aufbauagglomeration für die Verkapselung bauchemischer Wirkstoffe besonders geeignet sind.

Untersuchungen zur Wirkungsweise bauchemischer Zusatzmittel bei zeitlich kontrollierter Zugabe wurden an Zementen variierender chemisch-mineralogischer Zusammensetzungen mit verschiedenen Zusatzmitteln der Wirkstoffgruppen der Fließmittel und Verzögerer durchgeführt. Die Arbeiten waren in drei Arbeitspakete aufgeteilt, die thematisch Veränderungen der frühen Hydratationskinetik, die Struktur- und Phasenentwicklung der Zementsteinmatrix sowie die Adsorptionsneigung und Veränderungen der rheologischen Eigenschaften behandelten. Generell wurde für die untersuchten Zement-Zusatzmittel-Kombinationen eine Verbesserung der Wirksamkeit mit späterer Dosierzeit beobachtet, sodass sich in allen Fällen ein positiver Einfluss der Verkapselung mit später kontrollierter Wirkstofffreisetzung einstellen würde. Des Weiteren wurde wie bereits oben beschrieben festgestellt, dass insbesondere Wirkstoffe mit hoher Adsorptionsaffinität durch die zeitlich verzögerte Wirkstoffgabe bzw. kontrollierte Freisetzung positiv in ihrer Wirksamkeit beeinflusst werden konnten. Ein Vergleich der im ersten Arbeitspaket erhaltenen Messergebnisse zeigte bei Zugabe der untersuchten Fließmittel direkte Korrelationen zwischen den Ergebnissen der isothermen Wärmeflusskalorimetrie, der in situ Transmissionsultraschalluntersuchungen sowie der Erstarrungszeiten. Bei Zugabe der Verzögerer wurden gute Korrelationen der Ultraschallergebnisse mit den Erstarrungszeiten festgestellt. Allerdings zeigte sich auch, dass der Zusammenhang beider Verfahren direkt von der Zementzusammensetzung im Hinblick auf bei der Mahlung zugegebene Zumahlstoffe abhängt. Insoweit sollten folgende Arbeiten die zerstörungsfreie Bestimmung des Erstarrungsverhaltens zementgebundener Systeme durch Transmissionsultraschall weiter untersuchen, um dieses Verfahren zukünftig gewinnbringend in der Baustoffanalytik zu etablieren.

Die Ergebnisse des zweiten Arbeitspakets zur Strukturentwicklung des Zementsteins konnten die Erkenntnisse des ersten Arbeitspaketes bestätigen. Die spätere Dosierung der Zusatzmittel führte neben der reinen Wirkungsverbesserung zu einer Verzögerung der Zementhydratation durch die Ausweitung der Induktionsperiode, was anhand ermittelter Druckfestigkeitsentwicklungen nachgewiesen werden konnte. Bei Verwendung der Verzögerer zeigten sich deutliche Unterschiede in der Wirkung der beiden untersuchten Zusatzmittel. Besonders das eingesetzte Na-Glu wurde in seiner Wirkung durch den Zugabezeitpunkt beeinflusst. Dies zeigte sich einerseits in der Druckfestigkeitsentwicklung, andererseits auch in der Portlandit- und Hydratphasenbildung, die thermogravimetrisch nachgewiesen wurden. Im Gegensatz hierzu wurde bei Zugabe

des EDTMP trotz guter Verzögerungswirkung kein signifikanter Einfluss der Dosierzeit auf die verzögernde Wirkung festgestellt.

Das dritte Arbeitspaket behandelte die Veränderung der rheologischen Materialeigenschaften, dass Adsorptionsverhalten der Wirkstoffmoleküle an Zement bzw. ersten Hydratphasen und die Variation der Porenlösungszusammensetzung. Durch die spätere Wirkstoffzugabe der Fließmittel konnte erwartungsgemäß eine Verbesserung der rheologischen Eigenschaften festgestellt werden, die auf einer geringeren Adsorptionsrate der zugegebenen Wirkstoffmengen und der Einstellung des sogenannten Depoteffektes in der Porenlösung beruhte. Für hochgeladene Polymere mit gleichzeitig hoher Adsorptionsaffinität konnten erforderliche Wirkstoffgehalte mit späterer Zugabe unabhängig von der Zugabezeit signifikant reduziert werden. Die auf der Literaturauswertung basierende Hypothese, dass sich insbesondere schnell adsorbierende Wirkstoffe durch die Möglichkeiten der Verkapselung und kontrollierten Freisetzung in ihrer Wirkung verbessern lassen, wurde somit bestätigt.

Ähnliche Ergebnisse zeigten sich bei der Untersuchung der Verzögerer. Auch hier wurden die rheologischen Eigenschaften mit späterer Zugabe verbessert. Die Einstellung eines Wirkstoffdepots in der Porenlösung wurde lediglich bei Zugabe des Na-Glu beobachtet. EDTMP hingegen adsorbierte in allen Fällen nahezu vollständig und dosierzeitunabhängig. Analyseergebnisse der Porenlösungszusammensetzung untermauern den in der Literatur für zuckerhaltige Verzögerer propagierten Wirkmechanismus der Ca-komplexierenden Wirkung mit anschließender Fällung der Komplexverbindungen auf verfügbaren Adsorptionsoberflächen. Für EDTMP wird aufbauend auf Untersuchungen von Rickert [143] die Bildung phosphathaltiger Komplexverbindungen und deren Niederschlagung vermutet. Ein Depoteffekt wie bei den Untersuchungen des Na-Glu stellte sich für den betrachteten Dosierbereich des EDTMP nicht ein, sodass generell davon ausgegangen werden kann, dass Phosphatkomplexe durch direkte und nahezu vollständige Adsorption einen stärkeren verzögernden Einfluss auf die Zementhydratation besitzen.

Auf Grundlage der dargestellten Untersuchungsergebnisse war es möglich, ein für die Verkapselung geeignetes Zusatzmittel auszuwählen, um im Folgenden die Verbesserung dessen Wirksamkeit durch die kontrollierte Wirkstofffreisetzung aufzuzeigen. Wie bereits bei der Literaturauswertung vermutet, waren hierfür insbesondere Wirkstoffe mit hoher Adsorptionsaffinität geeignet. Da die Konzentration von Polykondensaten und damit deren Freisetzungskinetik verhältnismäßig einfach UV-spektroskopisch nachgewiesen werden kann, und diese Wirkstoffgruppe darüber hinaus in der Verfahrenstechnik erfolgreich als Bindemittelkomponente für die Agglomeration von Feinststoffen eingesetzt wird, wurde für anschließende Verkapselungsuntersuchungen ein pulverförmiges melaminformaldehydbasiertes Polykondensatfließmittel gewählt.

Als Verkapselungsart wurde in dieser Arbeit die Einbindung des gewählten Wirkstoffs in Matrixpellets auf Basis bauchemischer Zusatzstoffe vor dem Hintergrund gewählt, dass durch die Agglomeration von Zusatzstoff und Zusatzmittel nicht nur eine Verkapselung

des Wirkstoffs realisiert werden konnte. Weiterhin wurden durch die Aufbauagglomeration des pulverförmigen Zusatzstoffs dessen Materialeigenschaften wie Staubneigung, unerwünschte Agglomeration verbunden mit Anbackungseffekten, Erhöhung der Schüttdichte, Verbesserungen der Lagerungseigenschaften und des Materialhandlings optimiert. In ersten Voruntersuchungen wurde die Eignung der Roll- sowie der Mischagglomeration für die geplante Verkapselung untersucht. Hierauf aufbauend wurde das Verfahren der Mischagglomeration zur Verkapselung des gewählten Fließmittels in Agglomeraten auf Basis von Steinkohlenflugasche fokussiert. Mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung wurde der Einfluss einer Reihe verschiedener Material- und Verfahrensparamater auf das Verkapselungsergebnis und die spätere Wirkstofffreisetzung untersucht. Entscheidende Kriterien bei der Einbindung der Wirkstoffe in Mischagglomeraten als auch der späteren Wirkstofffreisetzung waren die rheologischen Eigenschaften der Bindemittelkomponente in Verbindung mit der während der Agglomeration eingebrachten Mischenergie. Wenn bei hohen Fließmittelgehalten der Trockenmischungen niedrige Wassermengen bei geringem Eintrag der Mischenergie zugegeben wurden, stellte sich eine oberflächige Beschichtung der größeren Fließmittelpartikel durch feine Flugasche ein, wodurch deren Auflösungskinetik verzögert werden konnte. Größere Flüssigkeitsmengen oder das Einbringen höherer Mischenergie führten hingegen zur Konsolidierung der Agglomerate. Hierbei wurden Flüssigkeit und darin gelöstes Fließmittel an die Partikeloberfläche gepresst, induzierten ein erneutes Anfeuchten der Partikeloberflächen, verbunden mit weiterem Agglomeratwachstum und Verbrückung kleinerer Partikel zu größeren Aggregaten.

Bei den anschließenden Freisetzungsuntersuchungen war neben der vollständigen Einbindung der untersuchten Wirkstoffgehalte in die Agglomerate zwar eine geringe Verzögerung in der Freisetzungskinetik zu beobachten. Diese erschien allerdings nicht ausreichend, um die Wirkstoffperformance des verkapselten Fließmittels signifikant zu verbessern. Insoweit wurden in einer weiteren Untersuchungsreihe ausgewählte Agglomerate durch die Variation des Mischwerkzeugs, der eingebrachten Mischenergie und durch die zusätzliche Beschichtung der Partikel mit Zement bzw. Hydrophobiererpulver in ihrem Freisetzungsverhalten optimiert. Wesentliche Erkenntnis der Variation der Verfahrensparameter war, dass die Freisetzungskinetik der Wirkstoffe maßgeblich durch die eingebrachte Mischenergie beeinflusst wurde. Ein Effekt der Partikelgröße auf das Freisetzungsergebnis auf Grund variierender Partikeloberflächen war zwar zu beobachten, allerdings war dieser zu gering ausgeprägt, um eine entsprechende Verzögerungswirkung zu erzielen. Durch die zusätzliche Beschichtung konnten Teile der entwickelten Agglomerate in ihrer Wirkstofffreisetzung ausreichend lange verzögert werden. Mit Hilfe einer Hydrophobiererbeschichtung wurde die mittlere Auflösungszeit von zunächst 0,6 auf bis zu sechs Minuten verlängert.

Abschließend wurde die Verbesserung der Wirkstoffperformance des Fließmittels durch dessen Agglomeration bei Anwendung in Modellmörteln untersucht, um die Wirksamkeit unter realitätsnahen Bedingungen nachzuweisen. Durch die Verwendung der agglomerierten Fließmittel mit entsprechender Oberflächenbeschichtung wurde im

Vergleich zur direkten Zugabe der gleichen Zusatzmittelkonzentration deren Wirkung auf die rheologischen Materialeigenschaften deutlich verbessert. Insoweit konnte mit diesen Versuchen gezeigt werden, dass mit der Mischagglomeration ein Verfahren verfügbar ist, das unter einfachen Bedingungen die Herstellung robuster und kostengünstiger Verkapselungen mit verzögerter Wirkstofffreisetzung für die zukünftige Verwendung in Baustoffen ermöglicht.

Vor dem Hintergrund der durchgeführten Untersuchungen scheint die Verkapselungstechnologie eine interessante und gewinnbringende Möglichkeit, im Baubereich neue Anwendungsfelder zu erschließen. Die behandelten Verfahren zeigen eine verhältnismäßig einfache und kostengünstige Methode zur Verkapselung bauchemischer Wirkstoffe mit schneller Freisetzungskinetik auf. Alternativ bestehen bereits erste Ansätze für weitere Verkapselungsverfahren z. B. zur Herstellung spezieller Core-Shell-Morphologien mit länger andauernder Freisetzungskinetik [300]. Neben der Verbesserung der Wirkperformance bauchemischer Zusatzmittel ergeben sich für den Baubereich weitere Anwendungsfelder im Bereich selbstheilender Materialien oder reaktiver Mehrkomponentensysteme. Insoweit wäre es wünschenswert, die Möglichkeiten der Verkapselung für den Einsatz in Baustoffen weiter zu untersuchen und bestehende Technologien aus den Bereichen Pharmazie, Lebensmitteltechnologie und Düngemittelproduktion zu übernehmen. Wesentliche Kriterien zur erfolgreichen Einführung der Verkapselung im Bauwesen bleiben jedoch die Nutzung preiswerter Verfahren und günstigstenfalls die Verwendung bereits heutzutage eingesetzter Rohstoffe, um die Akzeptanz dieser neuen Technologie zu gewährleiten.

8 Literatur

[1] N. Schröter, P. Fischer: *Entwicklungen und Trends bei Betonzusatzmitteln*, beton 60 (2010), S. 226–231.

[2] Deutsche Bauchemie e.V.: *Absatzzahlen bauchemischer Zusatzmittel für Deutschland*, persönliche Information per E-Mail, 2015.

[3] DIN 1045-2: *Concrete, reinforced and prestressed concrete structures – Part 2: Concrete – Specification, properties, production and conformity – Application rules for DIN EN 206-1*, Beuth Verlag, Berlin, 2008.

[4] T. Arndt: *Auswertung von Mischzeiten im Transportbetonwerk*, persönliche Information per E-Mail, 2015.

[5] S. Seyffert: *Mischzeiten von Transportbeton in der Praxis*, persönliche telefonische Information, 2016.

[6] H. M. Jonkers, A. Thijssen, G. Muyzer, O. Copuroglu, E. Schlangen: *Application of bacteria as self-healing agent for the development of sustainable concrete*, Eco. Eng. 36 (2010), S. 230–235.

[7] K. Breuer, W. Hofbauer, N. Krueger, F. Mayer, C. Scherer, R. Schwerd, K. Sedlbauer: *Wirksamkeit und Dauerhaftigkeit von Bioziden in Bautenbeschichtungen*, Bauphysik 34 (2012), S. 170–182.

[8] K. Breuer, F. Mayer, C. Scherer, R. Schwerd, K. Sedlbauer: *Wirkstoffauswaschung aus hydrophoben Fassadenbeschichtungen – Verkapselte versus unverkapselte Biozidsysteme*, Bauphysik 34 (2012), S. 19–23.

[9] F. Sauer: *Algen das Leben schwer machen*, Farbe und Lack 119 (2013), S. 73–79.

[10] N. G. Das, S. K. Das: *Controlled release of oral dosage forms*, Pharm. Techn. 15 (2003), S. 10–17.

[11] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (Hrsg.): *Zement-Taschenbuch.* 51. Aufl., Verlag Bau + Technik, Düsseldorf, 2008.

[12] E. M. Gartner, J. F. Young, D. A. Damidot, I. Jawed: *Hydration of Portland cement*.
in: J. Bensted, P. Barnes: Structure and performance of cements. 2. Aufl., Spon Press, London, 2002, S. 57–113.

[13] I. Odler: *Hydration, setting and hardening of Portland cement*. in: P. C. Hewlett: Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 4. Aufl., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2003, S. 241–297.

[14] H. F. W. Taylor: *Cement chemistry,* 2. Aufl., Thomas Telford, London, 1997.

[15] K. L. Scrivener, P. Juilland, Monteiro, Paulo, J. M.: *Advances in understanding hydration of Portland cement*, Cem. Concr. Res. 69 (2015), S. 38–56.

[16] J. W. Bullard, H. M. Jennings, R. A. Livingston, A. Nonat, G. W. Scherer, J. S. Schweitzer, K. L. Scrivener, J. J. Thomas: *Mechanisms of cement hydration*, Cem. Concr. Res. 41 (2011), S. 1208–1223.

[17] E. M. Gartner, J. M. Gaidis: *Hydration mechanisms I*, Mater. Sci. Concr. 1 (1989), S. 95–125.

[18] E. M. Gartner, H. M. Jennings: *Thermodynamics of calcium silicate hydrates and their solutions*, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987), S. 743–749.

[19] H. N. Stein, J. M. Stevels: *Influence of silica on the hydration of 3 CaO,SiO_2*, J. Appl. Chem. 14 (1964), S. 338–346.

[20] H. M. Jennings, P. L. Pratt: *An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding Portland cement during the induction period*, Cem. Concr. Res. 9 (1979), S. 501–506.

[21] F. Bellmann, D. A. Damidot, B. Möser, J. Skibsted: *Improved evidence for the existence of an intermediate phase during hydration of tricalcium silicate*, Cem. Concr. Res. 40 (2010), S. 875–884.

[22] F. Bellmann, T. Sowoidnich, H.-M. Ludwig, D. A. Damidot: *Analysis of the surface of tricalcium silicate during the induction period by X-ray photoelectron spectroscopy*, Cem. Concr. Res. 42 (2012), S. 1189–1198.

[23] S. Garrault-Gauffinet, A. Nonat: *Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation*, J. Crystal Growth 200 (1999), S. 565–574.

[24] P. Juilland, E. Gallucci, R. J. Flatt, K. L. Scrivener: *Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration*, Cem. Concr. Res. 40 (2010), S. 831–844.

[25] H. S. Tong, J. F. Young: *Composition of solutions in contact with hydrating β-dicalcium silicate*, J. Am. Ceram. Soc. 60 (1977), S. 321–323.

[26] I. Jawed, J. Skalny: *Surface phenomena during tricalcium silicate hydration*, J. Colloid Interf. Sci. 85 (1982), S. 235–243.

[27] I. Odler, H. Dörr: *Early hydration of tricalcium silicate II. The induction period*, Cem. Concr. Res. 9 (1979), S. 277–284.

[28] J. J. Thomas, H. M. Jennings, J. J. Chen: *Influence of nucleation seeding on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement*, J. Phys. Chem. 113 (2009), S. 4327–4334.

[29] G. Land, D. Stephan: *Controlling cement hydration with nanoparticles*, Cem. Concr. Comp. 57 (2015), S. 64–67.

[30] G. Land, D. Stephan: *Preparation and application of nanoscaled C-S-H as an accelerator for cement hydration*. in: K. Sobolev, S. P. Shah: Nanotechnology in construction, Springer-Verlag, 2015, S. 117–122.

[31] K. Sobolev, M. F. Gutiérrez: *How nanotechnology can change the concrete world*, Am. Ceram. Soc. Bull. 84 (2005), S. 14.

[32] F. Sanchez, K. Sobolev: *Nanotechnology in concrete – A review*, Constr. Build. Mater. 24 (2010), S. 2060–2071.

[33] K. Sobolev, F. Sanchez: *The application of nanoparticles to improve the performance of concrete*. in: M. S. Konsta-Gdoutos: Nanotechnology in Construction - 4th International Symposium, Agios Nikolaos, 2012, S. 13.

[34] F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung: *Setting of cement – Part I: Reaction and development of structure*, ZKG Int. 29 (1976), S. 435–442.

[35] F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung: *Setting of cement – Part II: Effect of adding calcium sulphate*, ZKG Int. 33 (1980), S. 271–277.

[36] F. W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, H.-M. Sylla: *Setting of cement – Part III: Influence of clinker manufacture*, ZKG Int. 35 (1982), S. 669–675.

[37] J. Skalny, Tadros, M. E.: *Retardation of tricalcium aluminate hydration by sulfates*, J. Am. Ceram. Soc. 60 (1977), S. 174–175.

[38] H. Minard, S. Garrault, L. Regnaud, A. Nonat: *Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum*, Cem. Concr. Res. 37 (2007), S. 1418–1426.

[39] P. J. Sandberg: *Optimization of cement sulfate part I – cement without admixture,* Application Notes Thermometric, 2004.

[40] P. J. Sandberg: *Optimization of cement sulfate part II – cement with admixture,* Application Notes Thermometric, 2004.

[41] W. Lerch: *The influence of gypsum on the hydration and properties of Portland cement pastes*, Am. Soc. Test. Mater. 46 (1946), S. 1–41.

[42] P. L. Pratt, A. Ghose: *Electron microscope studies of Portland cement microstructures during setting and hardening*, Phil. Trans. Soc. London A 310 (1983), S. 93–103.

[43] K. L. Scrivener, A. Nonat: *Hydration of cementitious materials, present and future*, Cem. Concr. Res. 41 (2011), S. 651–665.

[44] K. L. Scrivener: *Microstructure of concrete*, Mater. Sci. Concr. (1989), S. 127–161.

[45] F. W. Locher: *Zement* – Grundlagen der Herstellung und Verwendung, Verlag Bau + Technik, Düsseldorf, 2000.

[46] W. Richartz: *Über die Gefüge-und Festigkeitsentwicklung des Zementsteins*, beton 19 (1969), S. 203–206.

[47] B. Lothenbach, F. Winnefeld: *Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement*, Cem. Concr. Res. 36 (2006), S. 209–226.

[48] B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. L. Scrivener: *Influence of limestone on the hydration of Portland cements*, Cem. Concr. Res. 38 (2008), S. 848–860.

[49] H. Helmholtz: *Studien über electrische Grenzschichten*, Ann. Phys. 243 (1879), S. 337–382.

[50] H.-D. Dörfler: *Grenzflachen und kolloid-disperse Systeme*, Springer-Verlag, Berlin, 2002.

[51] G. Gouy: *Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte*, J. Phys. 9 (1910), S. 457–467.

[52] D. L. Chapman: *A contribution to the theory of electrocapillarity*, Philos. Mag. 25 (1913), S. 475–481.

[53] O. Stern: *Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht*, Z. Elektrochem. 30 (1924), S. 508–516.

[54] R. H. Müller, G. E. Hildebrand: *Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis – Einführung in die Theorie Praktische Messdurchführung Datenin-terpretation*, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1996.

[55] B. Derjaguin, L. Landau: *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*, Accta Physicochim. 14 (1941), S. 633–662.

[56] E. J. W. Verwey: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, J. Phys. Chem. 51 (1947), S. 631–636.

[57] G. Lagaly: *Energetische Wechselwirkungen in Dispersionen und Emulsionen – Technologie von Salben, Suspensionen und Emulsionen,* 10. Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, 1984.

[58] G. Lagaly, O. Schulz, R. Zimehl: *Dispersionen und Emulsionen – Eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*, Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1997.

[59] D. Stephan: *Nanomaterialien im Bauwesen – Stand der Technik, Herstellung, Anwendung und Zukunftsperspektiven*, Kassel Univ. Press, Kassel, 2011.

[60] M. Yang, C. M. Neubauer, H. M. Jennings: *Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspensions: Review and results from paste*, Adv. Cem. Based Mater. 5 (1997), S. 1–7.

[61] C. M. Hirsch: *Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fliessmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation*, Dissertation, Technische Universität München, 2005.

[62] Particle Metrix GmbH: *Gesamtladung von Dispersionen und Zetapotential*, 30.10.14, http://www.particle-metrix.de/fileadmin/pdf_technologien/Ladungstitration%20u%20Zetapotential_1207.pdf.

[63] P. Ney: *Zeta-Potentiale und Flotierbarkeit von Mineralien*, Springer-Verlag, Wien, 1973.

[64] R. J. Hunter: *Zeta potential in colloid science – principles and applications*, Academic Press, London, 1981.

[65] F. Hinze, S. Ripperger, M. Stintz: *Praxisrelevante Zetapotentialmessung mit unterschiedlichen Meßtechniken*, Chem. Ing. Tech. 71 (1999), S. 338–347.

[66] Quantachrome GmbH & Co. KG: *Prozessnahe Messung kolloidaler Eigenschaften (Zetapotential) mit den Elektroakustischen Messgeräten DT-300 und DT-1200*, Partikelwelt 8 (2008), S. 21–26.

[67] A. S. Dukhin, P. J. Goetz: *Ultrasound for characterizing colloids* – Particle sizing, zeta potential, rheology, 1. Aufl., Elsevier, Boston, 2002.

[68] J. Plank, B. Sachsenhauser: *Impact of molecular structure on zeta potential and adsorbed conformation of α-allyl-ω-methoxypolyethylene glycol – maleic anhydride superplasticizers*, J. Adv. Concr. Technol. 4 (2006), S. 233–239.

[69] J. Plank, B. Sachsenhauser: *Einfluss der Molekülstruktur von Fließmitteln auf Basis von α-Allyl-ω-Methoxypolyethylenglykol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer bezüglich Zeta-Potential und Adsorption an Portlandzement*. in: Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.: Tagung Bauchemie, Berlin, 2005, S. 70–89.

[70] R. J. Flatt, P. Bowen: *Yodel: A Yield Stress Model for Suspensions*, J. Am. Ceram. Soc. 89 (2006), S. 1244–1256.

[71] D. Lowke, T. Kränkel, C. Gehlen, P. Schießl: *Effect of cement on superplasticizer adsorption, yield stress, thixotropy and segregation resistance*. in: K. H. Khayat, D. Feys: Design, Production and Placement of Self-Consolidating Concrete, Springer-Verlag, 2010, S. 91–101.

[72] T. Mezger: *Das Rheologie-Handbuch – Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern,* 3. Aufl., Vincentz Network, Hannover, 2010.

[73] O. Blask: *Zur Rheologie von polymermodifizierten Bindemittelleimen und Mörtelsystemen*, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen, 2002.

[74] O. H. Wallevik, J. E. Wallevik: *Rheology as a tool in concrete science: The use of rheographs and workability boxes*, Cem. Concr. Res. 41 (2011), S. 1279–1288.

[75] H. A. Barnes: *The yield stress – a review or 'πανται ρει' – everything flows?*, J. Non-Newton Fluid Mech. 81 (1999), S. 133–178.

[76] E. C. Bingham: *Fluidity and plasticity,* 2. Aufl., McGraw-Hill Book Company, 1922.

[77] E. C. Bingham: *Plasticity and elasticity*, J. Franklin Institute 197 (1924), S. 99–115.

[78] E. C. Bingham, J. W. Robertson: *Eine Methode zur gleichzeitigen Messung von Plastizität und Elastizität*, Kolloid-Zeitschrift 47 (1929), S. 1–5.

[79] W. Ostwald: *Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. I*, Kolloid-Zeitschrift 36 (1925), S. 99–117.

[80] W. Ostwald: *Ueber die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme. II*, Kolloid-Zeitschrift 36 (1925), S. 157–167.

[81] A. de Waele: *Viscometry and plastometry*, Oil Color Chem. Assoc. J. 6 (1923), S. 33–88.

[82] W. Herschel, R. Bulkley: *Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen*, Kolloid-Zeitschrift 39 (1926), S. 291–300.

[83] O. J. Mazanec: *Charakterisierung der Mischzeit und des rheologischen Verhaltens ultrahochfester Betone unter Einbeziehung interpartikulärer Wechselwirkungen*, Dissertation, Technische Universität München, 2013.

[84] S. Hanehara, K. Yamada: *Rheology and early age properties of cement systems*, Cem. Concr. Res. 38 (2008), S. 175–195.

[85] P. Ramge, L. Lohaus: *Robustness by mix design – a new approach for mixture proportioning of SCC*. in: K. H. Khayat, D. Feys: Design, Production and Placement of Self-Consolidating Concrete, Springer-Verlag, 2010, S. 37–49.

[86] M. Hunger: *An integral design concept for ecological Self-Compacting Concrete*, Dissertation, Eindhoven University of Technology, 2010.

[87] H. Okamura, M. Ouchi: *Self-compacting concrete development, present use and future*. in: Å. Skarendahl, Ö. Petersson: Proceedings of the 1st International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, Stockholm, 1999, S. 3–14.

[88] H. Okamura, M. Ouchi: *Self-compacting concrete*, J. Adv. Concr. Technol. 1 (2003), S. 5–15.

[89] P. Ramge, H.-C. Kühne, B. Meng: *MODINSYS – Modular system for the protection and repair of concrete structures*. in: J. L. Aguiar, S. Jalali, A. Camões, R. M. Ferreira: 13th International Congress on Polymers in Concrete, Madeira, 2010.

[90] P.-C. Aitcin, C. Jolicoeur, J. G. MacGregor: *Superplasticizers: How they work and why they occasionally don´t*, Concr. Int. 16 (1994), S. 45–52.

[91] J. Plank: *Applications of biopolymers in construction engineering*: Biopolymers Online, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

[92] J. Plank: *Applications of biopolymers and other biotechnological products in building materials*, Appl. Microbiol. Biotechnol. 66 (2004), S. 1–9.

[93] J. Plank, C. A. J. Winter: *Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface*, Cem. Concr. Res. 38 (2008), S. 599–605.

[94] J. Plank, D. Stephan, C. M. Hirsch: *Bauchemie*. in: R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz: Winnacker-Küchler: Chemische Technik: Prozesse und Produkte. Band 7 Industrieprodukte, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, S. 1–167.

[95] R. Benedix: *Bauchemie – Einführung in die Chemie für Bauingenieure und Architekten,* 4. Aufl., Vieweg + Teubner, Wiesbaden, 2008.

[96] J. Plank: *40 Jahre Fließmittel – von Polykondensaten zu Polycarboxylaten*. in: Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.: Tagung Bauchemie, Würzburg, 2001, S. 13–17.

[97] H.-M. Ludwig, T. Neumann: *Zur Wechselwirkung von Zementen mit der neuen Fließmittelgeneration auf PCE-Basis*. in: J. Stark: 16. Internationale Baustofftagung ibausil, Weimar, 2006, S. 123–135.

[98] R. J. Flatt, Y. F. Houst: *A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers*, Cem. Concr. Res. 31 (2001), S. 1169–1176.

[99] E. Sakai, M. Daimon: *Mechanisms of superplastification*. in: J. Skalny, S. Mindess: Material Science of Concrete IV, Westerville, 1995, S. 91–111.

[100] M. Gruber: *α-Allyl-ω-Methoxy-polyethylenglykol-comaleat- basierte Polycarboxylat-Fließmittel für ultra-hochfesten Beton (UHPC): Synthese, Eigenschaften, Wirkmechanismus und Funktionalisierung*, Dissertation, Technische Universität München, 2010.

[101] M. Mosquet, P. Maitrasse, J. P. Guicquero: *Ethoxylated di-phosphonate: An extreme molecule for extreme applications*. in: V. M. Malhotra: 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Berlin, 2003, S. 161–176.

[102] J. Plank: *Current Developments on Concrete Admixtures in Europe*: Proceedings of the Symposium “Chemical Admixtures in Concrete”, Dalian, 2004, S. 13–27.

[103] E. Sakai, D. Atarashi, A. Kawakami, M. Daimon: *Influence of molecular structure of comb-type superplasticizers and inorganic electrolytes on the dispersion mechanisms of limestone powder*. in: V. M. Malhotra: 7th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Berlin, 2003, S. 381–392.

[104] E. Sakai, K. Yamada, A. Ohta: *Molecular Structure and Dispersion-Adsorption Mechanisms of Comb-Type Superplasticizers Used in Japan*, J. Adv. Concr. Technol. 1 (2003), S. 16–25.

[105] K. Yamada: *Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers*, Cem. Concr. Res. 41 (2011), S. 793–798.

[106] S. Hanehara, K. Yamada: *Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology*, Cem. Concr. Res. 29 (1999), S. 1159–1165.

[107] J. Plank, C. M. Hirsch: *Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption*, Cem. Concr. Res. 37 (2007), S. 537–542.

[108] H. Uchikawa, D. Sawaki, S. Hanehara: *Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste*, Cem. Concr. Res. 25 (1995), S. 353–364.

[109] K. Yoshioka, E. Tazawa, K. Kawai, T. Enohata: *Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals*, Cem. Concr. Res. 32 (2002), S. 1507–1513.

[110] M. Y. A. Mollah, W. J. Adams, R. Schennach, D. L. Cocke: *A review of cement-superplasticizer interactions and their models*, Adv. Cem. Res. 12 (2000), S. 153–161.

[111] J. Plank, B. Sachsenhauser, J. de Reese: *Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers*, Cem. Concr. Res. 40 (2010), S. 699–709.

[112] K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara: *Controlling of the adsorption and dispersing force of polycarboxylate-type superplasticizer by sulfate ion concentration in aqueous phase*, Cem. Concr. Res. 31 (2001), S. 375–383.

[113] K. Yamada, S. Hanehara: *Working mechanism of polycarboxylate superplasticizer considering the chemical structure and cement characteristics*. in: H. Justnes: 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, 2003, S. 538–549.

[114] Bundesverband der Gipsindustrie e. V. (Hrsg.): *Gips-Datenbuch*, Eigenverlag, Berlin, 2013.

[115] J. Plank, D. Zhimin, H. Keller, F. v. Hössle, W. Seidl: *Fundamental mechanisms for polycarboxylate intercalation into C_3A hydrate phases and the role of sulfate present in cement*, Cem. Concr. Res. 40 (2010), S. 45–57.

[116] J. Plank, Z. Dai, N. Zouaoui, D. Vlad: *Intercalation of polycarboxylate superplasticizers in C_3A*. in: V. M. Malhotra: 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Sorrento, 2006, S. 201–214.

[117] F. Winnefeld: *Influence of cement ageing and addition time on the performance of superplasticizers*, ZKG Int. 61 (2008), S. 68–77.

[118] W. Schmidt, P. Ramge, H.-C. Kühne: *Effect of storage conditions of cement on the processing and hardening properties of concrete*, Concrete Plant + Precast Technology (2009), S. 10–17.

[119] E. Dubina, J. Plank: *Influence of moisture- and CO_2-induced ageing in cement on the performance of admixtures used in construction chemistry*, ZKG Int. 65 (2012), S. 60–68.

[120] S. Dittmar, R. König, H. G. Hauck: *Konsistenzerhaltung von Frischbeton mit Glenium Sky 900: Ein neues Konzept für flexible Lösungen*, beton 63 (2013), S. 342–347.

[121] C. Schröfl, V. Mechtcherine, P. Vontobel, J. Hovind, E. Lehmann: *Sorption kinetics of superabsorbent polymers (SAPs) in fresh Portland cement-based pastes visualized and quantified by neutron radiography and correlated to the progress of cement hydration*, Cem. Concr. Res. 75 (2015), S. 1–13.

[122] C. Schröfl, V. Mechtcherine, M. Gorges: *Relation between the molecular structure and the efficiency of superabsorbent polymers (SAP) as concrete admixture to mitigate autogenous shrinkage*, Cem. Concr. Res. 42 (2012), S. 865–873.

[123] V. Mechtcherine, L. Dudziak: *Effects of Superabsorbent Polymers on Shrinkage of Concrete: Plastic, Autogenous, Drying*. in: V. Mechtcherine, H.-W. Reinhardt: Application of Super Absorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction, Springer-Verlag, 2012, S. 63–98.

[124] S. Friedrich: *Superadsorbent polymers (SAP)*. in: V. Mechtcherine, H.-W. Reinhardt: Application of Super Absorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction, Springer-Verlag, 2012, S. 13–19.

[125] V. Mechtcherine, L. Dudziak, J. Schüppstuhl, H. Staehr: *Internal curing by super absorbent polymers (SAP) – effects on material properties of self-compacting fibre-reinforced high performance concrete*. in: O. M. Jensen, P. Lura, K. Kovler: Volume changes of hardening concrete, Lyngby, 2006, S. 87–96.

[126] C. Schröfl, V. Mechtcherine: *Chemical aspects of superadsorbent polymers for use in cement based mortars: A review*. in: V. Mechtcherine, C. Schröfl: International RILEM Conference on Application of Superabsorbent Polymers and Other New Admixtures in Concrete Construction, Dresden, 2014, S. 25–35.

[127] R. Magarotto, I. Torresan, N. Zeminian: *Influence of the molecular weight of polycarboxylate ether superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes, mortar and concrete*. in: H. Justnes: 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, 2003, S. 514–526.

[128] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz, J. Kaufmann: *Struktur-Wirkungsbeziehungen von Polycarboxylatether-Fliessmitteln*. in: Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.: Tagung Bauchemie, Berlin, 2005, S. 330–335.

[129] J. Plank, G. Bassioni, Z. Dai, H. Keller, B. Sachsenhauser, Nadia Zouaoui: *Neues zur Wechselwirkung zwischen Zementen und Polycarboxylat-Fließmitteln*. in: J. Stark: 16. Internationale Baustofftagung ibausil, Weimar, 2006, S. 579–598.

[130] H. Uchikawa: *Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic admixture*, J. Res. Chichibu Onda Cement Corporation 46 (1995), S. 1–53.

[131] B.-G. Kim, S. Jiang, C. Jolicoeur, P.-C. Aitcin: *The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste*, Cem. Concr. Res. 30 (2000), S. 887–893.

[132] C. Jolicoeur, J. Sharman, N. Otis, M.-a. S. Lebel, M. Page: *The influence of temperature on the rheological properties of superplasticized cement pastes*. in: V. M. Malhotra: 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Rom, 1997, S. 379–406.

[133] K. Yamada, S. Hanehara, K. Honma: *Effects of naphthalene sulfonate-type and polycarboxylate-type superplasticizers on the fluidity of belite-rich cement concrete*, J. Res. – Taiheiyo Cement Cooperation 136 (1999), S. 18–25.

[134] I. Aiad: *Influence of time addition of superplasticizers on the rheological properties of fresh cement pastes*, Cem. Concr. Res. 33 (2003), S. 1229–1234.

[135] I. Aiad, S. Abd El-Aleem, H. El-Didamony: *Effect of delaying addition of some concrete admixtures on the rheological properties of cement pastes*, Cem. Concr. Res. 32 (2002), S. 1839–1843.

[136] M. Heikal, I. Aiad: *Influence of delayed addition time of superplasticizers on chemical process and properties of cement pastes*, Ceram. Silikaty 52 (2008), S. 8–15.

[137] A. Ohta, T. Sugiyama, Y. Tanaka: *Fluidizing mechanism and application of polycarboxlate-based superplasticizers*. in: V. M. Malhotra: 5th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Rom, 1997.

[138] C. A. J. Winter: *Untersuchungen zur Verträglichkeit von Polycarboxylaten mit den Hydratationsverzögerern Citrat und Tartrat und zur Wirkung der Caseinfraktionen α-, β- und κ- Casein im ternären Bindemittelsystem Portlandzement-Tonerdeschmelzzement- Synthetischer Anhydrit*, Dissertation, Technische Universität München, 2007.

[139] E. Jenckel, B. Rumbach: *Über die Adsorption von hochmolekularen Stoffen aus der Lösung*, Z. Elektrochem. 55 (1951), S. 612–618.

[140] C. Gay, E. Raphaël: *Comb-like polymers inside nanoscale pores*, Adv. Colloid Interfac. 94 (2001), S. 229–236.

[141] J. Cheung, A. Jeknavorian, L. R. Roberts, D. Silva: *Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement*, Cem. Concr. Res. 41 (2011), S. 1289–1309.

[142] R. Myrdal: *Retarding admixtures for concrete – state of the art,* SINTEF Report, Trondheim, 2007.

[143] J. Rickert: *Zum Einfluss von Langzeitverzögerern auf der Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation einzelner Klinkerphasen, Portlandzementklinker und Portlandzemente*, Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2004.

[144] K. Lipus, J. Rickert, H.-M. Sylla: *ESEM-Untersuchungen zur Hydratation von Portlandzement unter Einfluss von verzögernden Zusatzmitteln*. in: J. Stark: 14. Internationale Baustofftagung ibausil, Weimar, 2000, S. 301–313.

[145] J. Rickert: *Influence of retarders on the hydration of clinker and cement (Part 1)*, beton 52 (2002), S. 103–108.

[146] J. Rickert: *Influence of retarders on the hydration of clinker and cement (Part 2)*, beton 52 (2002), S. 159–164.

[147] D. Stephan, J. Plank: *Einfluss von Verzögerern auf Alit und Zemente mit unterschiedlichem Gehalt an Klinkerphasen*. in: Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.: Tagung Bauchemie, München, 2003, S. 31–38.

[148] L. Forsén: *Über die chemische Wirkung von Gips und anderen Abbindeverzögerer auf Portlandzementklinker*, Zement 19 (1930), S. 1130–1155.

[149] W. Lieber: *Effect of inorganic admixtures on the setting and hardening of portland cement*, ZKG Int. 26 (1973), S. 75–79.

[150] Deutsche Bauchemie e.V.: *Sachstandsbericht Betonzusatzmittel und Umwelt*, Frotscher-Druck, Darmstadt, 2011.

[151] L. Müller: *Verzögerter Beton*, Beton-Informationen (1999), S. 11–14.

[152] C. Nalet, A. Nonat: *Retarding effect of organic molecules on tricalcium silicate hydration*. in: C. Shi, Y. Yao: 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing, 2015.

[153] J. F. Young: *The influence of sugars on the hydration of tricalcium aluminate*. in: S. Kyōkai: Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968, S. 256–267.

[154] K. Daugherty, M. Kowalewski: *Effects of organic compounds on the hydration reactions of tricalcium aluminate*. in: S. Kyōkai: Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement, Tokyo, 1968, S. 42–52.

[155] N. B. Milestone: *The effect of glucose and some glucose oxidation products on the hydration of tricalcium aluminate*, Cem. Concr. Res. 7 (1977), S. 45–52.

[156] C. Urrutia: *Zum Mechanismus der Wirkung von Saccharose auf das Erstarren und Erhärten von Zementen*, Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 1987.

[157] W. Lieber, W. Richartz: *Effect of triethanolamine, sugar and boric acids on the setting and hardening of cements*, ZKG Int. 25 (1972), S. 403–409.

[158] U. Ludwig, C. Urrutia: *The mechanism of the action of saccharose on the setting and hardening of cements*, ZKG Int. 42 (1989), S. 431–436.

[159] N. L. Thomas, J. D. Birchall: *The retarding action of sugars on cement hydration*, Cem. Concr. Res. 13 (1983), S. 830–842.

[160] K. Luke, G. Luke: *Effect of sucrose on retardation of Portland cement*, 2000.

[161] M. Bishop, A. R. Barron: *Cement hydration inhibition with sucrose, tartaric acid, and lingosulfonate: analytical and spectroscopic study*, Ind. Eng. Chem. Res. 45 (2006), S. 7042–7049.

[162] P. Banfill, D. C. Saunders: *The relationship between the sorption of organic compounds on cement and the retardation of hydration*, Cem. Concr. Res. 16 (1986), S. 399–410.

[163] P. Juilland, E. Gallucci: *Impact of sucrose on dissolution and nucleation*. in: C. Shi, Y. Yao: 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Beijing, 2015.

[164] V. S. Ramachandran: *Admixture interactions in concrete*. in: V. S. Ramachandran: Concrete admixtures handbook – Properties, science, and technology. 2. Aufl., Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 1995, S. 95–136.

[165] N. B. Milestone: *The effect of lignosulphonate fractions on the hydration of tricalcium aluminate*, Cem. Concr. Res. 6 (1976), S. 89–102.

[166] N. B. Milestone: *Hydration of tricalcium silicate in the presence of lingosulfonates, glucose, and sodium gluconate*, J. Am. Ceram. Soc. 62 (1979), S. 321–324.

[167] K. Reknes: *Reduction of viscosity of concrete with modified lignosulphonate*. in: Å. Skarendahl, Ö. Petersson: Proceedings of the 1st International RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, Stockholm, 1999, S. 473–484.

[168] V. H. Dodson, E. Farkas: *Delayed addition of set retarding admixtures to Portland cement concrete*, Am. Soc. Test. Matr. 64 (1964), S. 816–829.

[169] M. Langenfeld, J. Stark: *The influence of retarding admixtures on the early hydration of portland cement phases shown in a ESEM-FEG*, Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus-Universität Weimar (1998), S. 82–90.

[170] J. Rickert, G. Thielen: *Influence of a long-term retarder on the hydration of clinker and cement*, Cem. Concr. Aggr. 26 (2004), S. 92–101.

[171] S. D. Oehmichen: *Mechanismen der Hydrophobierung zementgebundener Werkstoffe mit siliciumorganischen Verbindungen*, Dissertation, Universität Fridericiana zu Karlsruhe, 2008.

[172] A. Glatthor: *Hintergrundwissen zu Hydrophobierungsmitteln*, 03.01.2016, http://www.baustoffchemie.de/hydrophobierung/.

[173] H. Umer, H. Nigam, A. M. Tamboli, Nainar, M Sundar Moorthi: *Microencapsulation: Process, techniques and applications*, Int. J. Res. Pharmaceutical Biomed. Sci. 2 (2011), S. 474–481.

[174] R. Staff, C. Holtze, S. Koltzenburg: *Industrietrend: Mikroverkapselung*, Nachr. Chem. 63 (2015), S. 339.

[175] V. Nedovic, A. Kalusevic, V. Manojlovic, S. Levic, B. Bugarski: *An overview of encapsulation technologies for food applications*, Procedia Food Sci. 1 (2011), S. 1806–1815.

[176] C. Anandharamakrishnan: *Techniques for nanoencapsulation of food ingredients*, Springer-Verlag, 2014.

[177] A. Bögershausen: *Sol-gel-Synthese und Poreneigenschaften von anorganisch-organischen Hybridgelen für die kontrollierte Wirkstofffreisetzung*, Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2004.

[178] A. G. Ozturk, S. S. Ozturk, B. O. Palsson, T. A. Wheatley, J. B. Dressman: *Mechanism of release from pellets coated with an ethylcellulose-based film*, J. Control. Release 14 (1990), S. 203–213.

[179] O. R. Lunt: *Controlled-release fertilizers. Achievements and potential*, J. Agric. Food Chem. 19 (1971), S. 797–800.

[180] C. Guthmann: *Entwicklung von Pelletformulierungen mit retardierter pH-unabhängiger Wirkstofffreisetzung für schwach basische Arzneistoffe*, Dissertation, Freie Universität Berlin, 2005.

[181] K. Knop: *Wirkstofffreisetzung aus festen Arzneiformen – Prüfmethoden, Auswertung, Einflußparameter*, Pharm. Zeit 28 (1999), S. 301–308.

[182] D. Voegele, D. Brockmeier, H. M. von Hattingberg, B. C. Lippold: *Die mittlere Auflösezeit – Ein Parameter zur Prüfung von Liberationsbedingungen auf Vergleichbarkeit*, Acta Pharm. Technol 29 (1983), S. 167–174.

[183] H. Rumpf: *Grundlagen und Methoden des Granulierens – 2. Teil: Die Festigkeit kompaktdisperser Granulatkörner*, Chem. Ing. Tech. 30 (1958), S. 144–158.

[184] G. Heinze: *Handbuch der Agglomerationstechnik*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.

[185] W. Pietsch: *Size enlargement by agglomeration*, John Wiley & Sons, Chichester, 1991.

[186] M. Bohnet (Hrsg.): *Mechanische Verfahrenstechnik.* 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2007.

[187] I. Charé, H. Rumpf, H. Schubert: *Trocknungsverhalten von kapillarporösen Stoffen bei Anwesenheit auskristallisierender Stoffe*, Chem. Ing. Tech. 48 (1976), S. 717.

[188] H. Schubert: *Kapillardruck und Zugfestigkeit von feuchten Haufwerken aus körnigen Stoffen*, Chem. Ing. Tech. 45 (1973), S. 396–401.

[189] H. Schubert: *Grundlagen des Agglomerierens*, Chem. Ing. Tech. 51 (1979), S. 266–277.

[190] M. Stieß: *Mechanische Verfahrenstechnik – Partikeltechnologie 1,* 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 2009.

[191] A. Goldszal, J. Bousquet: *Wet agglomeration of powders: from physics toward process optimization*, Powder Technol. 117 (2001), S. 221–231.

[192] H. Schubert: *Über Grenzflächenvorgänge in der Agglomerationstechnik*, Chem. Ing. Tech. 47 (1975), S. 86–94.

[193] H. Leuenberger, G. Betz: *Granulation process controll – production of pharmaceutical granules: the classical batch concept and the problems of scale up*. in: A. D. Salman, M. J. Hounslow, J. P. K. Seville: Handbook of powder technology. 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 2007, S. 705–733.

[194] I. Marquardt: *Ein Mischungskonzept für selbstverdichtenden Beton auf der Basis der Volumengrößen und Wasseransprüche der Ausgangsstoffe*, Dissertation, Universität Rostock, 2001.

[195] H. Schubert (Hrsg.): *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

[196] W. Herrmann: *Verfahren und Kosten der Agglomeration*, Chem. Ing. Tech. 51 (1979), S. 277–282.

[197] H. Rumpf: *Grundlagen und Methoden des Granulierens – 3. Teil: Überblick über die technischen Granulierverfahren*, Chem. Ing. Tech. 30 (1958), S. 329–336.

[198] G. Heinze: *Neuartige Granuliertrommel zum Agglomerieren von feindispersen Stoffen*, Aufbereitungs-Technik 28 (1987), S. 404–409.

[199] G. Heinze: *Umwandlung von feinkörnigem Material in Grobkörner*, Chem.-Techn. 15 (1986), S. 16–21.

[200] M. Papadakis, J.-P. Bombled: *La granulation des matières premières de cimenterie*, Rev. Matèr. Constr. (1961), S. 289–299.

[201] Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co. KG: *Eirich-Mischprinzip*, per E-Mail, 2016.

[202] M. Müller: *Aufbau-Agglomeration im Pelletierteller und im Granuliermischer*, Aufbereitungs-Technik 44 (2003), S. 22–31.

[203] P. Nold, R. Löbe, M. Müller: *Granulieren – einfach und kostengünstig, Teil 1*, Keram. Zeitschrift 55 (2003), S. 598–605.

[204] P. Nold, R. Löbe, M. Müller: *Granulieren – einfach und kostengünstig, Teil 2*, Keram. Zeitschrift 55 (2003).

[205] H. B. Ries: *Zur Praxis der Pelleterzeugung*, Aufbereitungs-Technik (1981), S. 209–220.

[206] M. Mueller: *Granulat-Design bei der Aufbau-Agglomerierung im Granuliermischer*. in: J. Kriegesmann: Technische keramische Werkstoffe, Dt. Wirtschaftsdienst, 2006, S. 1–57.

[207] H. Schubert: *Aufbereitung fester mineralischer Rohstoffe*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1984.

[208] K. Kayatz: *Uniformity of dish noduliser operation*, ZKG Int. 17 (1964), S. 183–187.

[209] H. Kokubo, H. Sunada: *Effect of process variables on the properties and binder distribution of granules prepared by a high-speed mixer*, Chem. Pharm. Bull. 44 (1996), S. 1546–1549.

[210] G. K. Reynolds, P. K. Le, A. M. Nilpawar: *High shear granulation*. in: A. D. Salman, M. J. Hounslow, J. P. K. Seville: Handbook of powder technology. 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 2007, S. 3–19.

[211] P. C. Knight, A. Johansen, H. G. Kristensen, T. Schæfer, J. P. K. Seville: *An investigation of the effects on agglomeration of changing the speed of a mechanical mixer*, Powder Technol. 110 (2000), S. 204–209.

[212] B. Daumann, X. Sun, H. Anlauf, S. Gerl, H. Nirschl: *Mixing agglomeration in a high-shear mixer with a stirred mixing vessel*, Chem. Eng. Technol. 33 (2010), S. 321–326.

[213] P. C. Knight, T. Instone, J. M. K. Pearson, M. J. Hounslow: *An investigation into the kinetics of liquid distribution and growth in high shear mixer agglomeration*, Powder Technol. 97 (1998), S. 246–257.

[214] B. Daumann, J. A. Weber, H. Anlauf, H. Nirschl: *Discontinuous powder mixing of nanoscale particles*, Cem. Eng. J. 167 (2011), S. 377–387.

[215] V. Wenzel, R. Abele, H. Anlauf, H. Nirschl, S. Gerl: *Festigkeitsuntersuchungen von Agglomeraten in Abhängigkeit der Herstellungsparameter in Intensivmischern*, Chem. Ing. Tech. 85 (2013), S. 254–263.

[216] L. J. Thomsen, T. Schæfer, J. M. Sonnergaard, H. G. Kristensen: *Prolonged release matrix pellets prepared by melt pelletization – I. Process variables*, Drug. Dev. Ind. Pharm. 19 (1993), S. 1867–1887.

[217] K. Ax, H. Feise, R. Sochon, M. J. Hounslow, A. D. Salman: *Influence of liquid binder dispersion on agglomeration in an intensive mixer*, Powder Technol. 179 (2008), S. 190–194.

[218] Iveson, S. M., Litster, J. D.: *Growth regime map for liquid-bound granules*, AIChE J. 44 (1998), S. 1510–1518.

[219] A. Johansen, T. Schæfer: *Effects of interactions between powder particle size and binder viscosity on agglomerate growth mechanisms in a high shear mixer*, Eur. J. Pharm. Sci. 12 (2001), S. 297–309.

[220] A. D. Salman, G. K. Reynolds, H. S. Tan, I. Gabbott, M. J. Hounslow: *Breakage in granulation*. in: A. D. Salman, M. J. Hounslow, J. P. K. Seville: Handbook of powder technology. 1. Aufl., Elsevier, Amsterdam, 2007, S. 979–1040.

[221] L. Pfalzer, W. Bartusch, R. Heiss: *Untersuchungen über die physikalischen Eigenschaften agglomerierter Pulver*, Chem. Ing. Tech. 45 (1973), S. 510–516.

[222] H. Schubert: *Instantisieren pulverförmiger Lebensmittel*, Chem. Ing. Tech. 62 (1990), S. 892–906.

[223] Verein Deutscher Zementwerke e. V. (Hrsg.): *Zementindustrie im Überblick 2014*, Druckwerkstatt Lunow, Berlin, 2014.

[224] U. Kuckartz: *Statistik – Eine verständliche Einführung,* 1. Aufl., Verl. für Sozialwiss., Wiesbaden, 2010.

[225] DIN EN 196-1: *Methods of testing cement – Part 1: Determination of strength; German version EN 196-1:2005*, Beuth Verlag, Berlin, 2005.

[226] DIN EN 196-1: *Methods of testing cement – Part 6: Determination of fineness; German version prEN 196-6:2008*, Beuth Verlag, Berlin, 2008.

[227] DIN EN 196-2: *Methods of testing cement – Part 2: Chemical analysis of cement; German version EN 196-2:2005*, Beuth Verlag, Berlin, 2005.

[228] DIN EN 196-3: *Methods of testing cement – Part 3: Determination of setting times and soundness; German version EN 196-3:2005+A1:2008*, Beuth Verlag, Berlin, 2009.

[229] Deutscher Ausschuss für Stahlbeton e.V.: *DAfStb-Richtlinie Selbstverdichtender Beton (SVB-Richtlinie)*, Beuth Verlag, Berlin, 2003.

[230] W. Puntke: *Wasseranspruch von feinen Kornhaufwerken*, beton 52 (2002), S. 242–248.

[231] W. Batel: *Vergleiche zwischen der Gaußschen Normalverteilung und der Verteilungsfunktion nach Rosin, Rammler und Sperling*, Chemie Ingenieur Technik 26 (1954), S. 72–74.

[232] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Götz: *Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems*, Cem. Concr. Comp. 29 (2007), S. 251–262.

[233] L. Nicoleau: *The acceleration of cement hydration by seeding: influence of the cement mineralogy*, ZKG Int. 66 (2013), S. 40–49.

[234] DIN EN 1015-3: *Methods of test for mortar for masonry – Part 3: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table); German version EN 1015-3:1999+A1:2004+A2:2006*, Beuth Verlag, Berlin, 05(2007.

[235] DIN EN 12350-5: *Testing fresh concrete – Part 5: Flow table test; German version EN 12350-5:2009*, Beuth Verlag, Berlin, 2009.

[236] G. Spanka, G. Thielen: *Investigation into the detection of plasticizing concrete admixtures and into their sorption and elution behavior*, beton 45 (1995), S. 320–327.

[237] S. Christian: *Entwicklung eines Matrixretardgranulates zum Einsatz in multi-partikulären Arzneiformen unter Anwendung der Trockengranulierung*, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, 2005.

[238] T. Higuchi: *Rate of release of medicaments from ointment bases containing drugs in suspension*, J. Pharm. Sci. 50 (1961), S. 874–875.

[239] T. Higuchi: *Mechanism of sustained-action medication. Theoretical analysis of rate of release of solid drugs dispersed in solid matrices*, J. Pharm. Sci. 52 (1963), S. 1145–1149.

[240] P. L. Ritger, N. A. Peppas: *A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs*, J. Control. Release 5 (1987), S. 23–36.

[241] P. L. Ritger, N. A. Peppas: *A simple equation for description of solute release II. Fickian and anomalous release from swellable devices*, J. Control. Release 5 (1987), S. 37–42.

[242] K. Kosmidis, P. Argyrakis, P. Macheras: *Fractal kinetics in drug release from finite fractal matrices*, J. Chem. Phys. 119 (2003), S. 6373–6377.

[243] J. Heinrich, M. Chalabala, J. Rak: *Auflösungskurve und Weibull-Funktion*, Acta Pharm. Technol. 32 (1986), S. 94–96.

[244] W. Rechenberg: *Über das Verhalten von Mahlhilfen beim Mahlen von Zement*, ZKG Int. 39 (1986), S. 577–580.

[245] G. Spanka, G. Thielen: *Freisetzung flüchtiger Substanzen aus zementgebundenen Bauprodukten (Teil 1)*, beton 49 (1999), S. 111–114.

[246] G. Spanka, G. Thielen: *Freisetzung flüchtiger Substanzen aus zementgebundenen Bauprodukten (Teil 2)*, beton 49 (1999), S. 173–177.

[247] G. Schwedt: *Analytische Chemie* – Grundlagen, Methoden und Praxis, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

[248] DIN EN 13639: *Determination of total organic carbon in limestone; German version EN 13639*, Beuth Verlag, Berlin, 2006.

[249] J. Bensted, P. Barnes (Hrsg.): *Structure and performance of cements.* 2. Aufl., Spon Press, London, 2002.

[250] B. K. Marsh: *Relationships between engineering properties and microstructural characteristics of hardened cement paste containing pulverised-fuel ash as a partial cement replacement*, Dissertation, Hatfield Polytechnic, 1984.

[251] F. Huppertz, U. Wiens, R. Rankers: *Methoden zur Bestimmung der Reaktivität von Zementen und Puzzolanen*, GIT Laborfachzeitschrift 43 (1999), S. 655–659.

[252] K. Siebertz, D. T. v. Bebber, T. Hochkirchen: *Statistische Versuchsplanung – Design of Experiments (DOE*), 1. Aufl., Springer-Verlag, Heidelberg, 2010.

[253] W. Kleppmann: *Taschenbuch Versuchsplanung – Produkte und Prozesse optimieren*, 6. Aufl., Hanser Verlag, München, 2009.

[254] M. P. Hofmann: *Entwicklung und Validierung eines Bewertungsmodells für Projekte der statistischen Versuchsplanung*, Dissertation, Technischen Universität Berlin, 2011.

[255] J. Herrmann, J. Rickert: *Influences of slag or limestone on the performance of superplasticizers*. in: V. M. Malhotra: 10th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Prague, 2012, S. 317–328.

[256] O. Burgos-Montes, M. Palacios, P. Rivilla, F. Puertas: *Compatibility between superplasticizer admixtures and cements with mineral additions*, Constr. Build. Mater. 31 (2012), S. 300–309.

[257] V. Kocaba: *Development and evaluation of methods to follow microstructural development of cementitious systems including slags*, Dissertation, Ècole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2009.

[258] A. Quennoz, K. L. Scrivener: *Interactions between alite and C_3A-gypsum hydrations in model cements*, Cem. Concr. Res. 44 (2013), S. 46–54.

[259] H. K. Lee, K. M. Lee, Y. H. Kim, H. Yim, D. B. Bae: *Ultrasonic in-situ monitoring of setting process of high-performance concrete*, Cem. Concr. Res. 34 (2004), S. 631–640.

[260] N. De Belie, C. U. Große, J. Kurz, H.-W. Reinhardt: *Ultrasound monitoring of the influence of different accelerating admixtures and cement types for shotcrete on setting and hardening behaviour*, Cem. Concr. Res. 35 (2005), S. 2087–2094.

[261] N. Robeyst, G. De Schutter, C. U. Grosse, N. De Belie: *Monitoring the effect of admixtures on early-age concrete behaviour by ultrasonic, calorimetric, strength and rheometer measurements*, Mag. Concrete Res. 63 (2011), S. 707–721.

[262] N. Robeyst, E. Gruyaert, N. De Belie: *Ultrasonic and calorimetric measurements on fresh concrete with blast-furnace slag*. in: C. U. Grosse: Advances in Construction Materials 2007, Springer-Verlag, Berlin, 2007, S. 497–504.

[263] N. Robeyst, E. Gruyaert, C. U. Große, N. De Belie: *Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring the ultrasonic p-wave velocity*, Cem. Concr. Res. 38 (2008), S. 1169–1176.

[264] N. Robeyst, C. U. Große, N. De Belie: *Measuring the change in ultrasonic p-wave energy transmitted in fresh mortar with additives to monitor the setting*, Cem. Concr. Res. 39 (2009), S. 868–875.

[265] B. Desmet, K. C. Atitung, M. A. A. Sanchez, J. Vantomme, D. Feys, N. Robeyst, K. Audenaert, G. De Schutter, V. Boel, G. Heirman: *Monitoring the early-age hydration of self-compacting concrete using ultrasonic p-wave transmission and isothermal calorimetry*, Mater. Struct. 44 (2011), S. 1537–1558.

[266] G. Trtnik, M. Gams: *Recent advances of ultrasonic testing of cement based materials at early ages*, Ultrasonics 54 (2014), S. 66–75.

[267] G. Trtnik, G. Turk: *Influence of superplasticizers on the evolution of ultrasonic P-wave velocity through cement pastes at early age*, Cem. Concr. Res. 51 (2013), S. 22–31.

[268] Y. Zhang, W. Zhang, W. She, L. Ma, W. Zhu: *Ultrasound monitoring of setting and hardening process of ultra-high performance cementitious materials*, NDT & E Int. 47 (2012), S. 177–184.

[269] R. Tatarin, W. Erfurt, J. Stark: *Continuous ultrasonic investigations during the hydration of cement paste, mortar and concrete*, ZKG Int. 57 (2004), S. 69–78.

[270] G. Trtnik, M. I. Valič, F. Kavčič, G. Turk: *Comparison between two ultrasonic methods in their ability to monitor the setting process of cement pastes*, Cem. Concr. Res. 39 (2009), S. 876–882.

[271] W. Schmidt, H. J. H. Brouwers, H.-C. Kühne, B. Meng: *Zum Einfluss der Menge und Modifikation des Fließmittels auf das Erstarren, die Wärmeentwicklung und die frühen Verformungen von Bindemittelleimen*. in: H.-M. Ludwig: 18. Internationale Baustofftagung ibausil, Weimar, 2012, S. 392–399.

[272] D. P. Bentz, M. A. Peltz, J. Winpigler: *Early-Age Properties of Cement-Based Materials. II: Influence of Water-to-Cement Ratio*, J. Mater. Civ. Eng. 21 (2009), S. 512–517.

[273] J. Carette, S. Staquet: *Monitoring the setting process of mortars by ultrasonic P and S-wave transmission velocity measurement*, Constr. Build. Mater. 94 (2015), S. 196–208.

[274] G. Trtnik, G. Turk, F. Kavčič, V. B. Bosiljkov: *Possibilities of using the ultrasonic wave transmission method to estimate initial setting time of cement paste*, Cem. Concr. Res. 38 (2008), S. 1336–1342.

[275] G. Ye, K. van Breugel, A. L. A. Fraaij: *Experimental study and numerical simulation on the formation of microstructure in cementitious materials at early age*, Cem. Concr. Res. 33 (2003), S. 233–239.

[276] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, R. Figi, L. Gauckler: *Interaction of polycarboxylate-based superplasticizers with cements containing different C_3A amounts*, Cem. Concr. Comp. 31 (2009), S. 153–162.

[277] J. W. Bullard, R. J. Flatt: *New insights into the effect of calcium hydroxide precipitation on the kinetics of tricalcium silicate hydration*, J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010), S. 1894–1903.

[278] G. M. Bruere: *Importance of mixing sequence when using set-retarding agents with Portland cement*, Nature 199 (1963), S. 32–33.

[279] G. M. Bruere: *Set-retarding effects of sugars in Portland cement pastes*, Nature 212 (1966), S. 502–503.

[280] T. Sowoidnich, C. Rößler: *The influence of superplasticizers on the dissolution of C_3S*. in: V. M. Malhotra: 9th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Seville, 2009, S. 335–346.

[281] Y. Zhang, X. Kong: *Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes*, Cem. Concr. Res. 69 (2015), S. 1–9.

[282] G. Trtnik, M. I. Valič, G. Turk: *Measurement of setting process of cement pastes using non-destructive ultrasonic shear wave reflection technique*, NDT & E Int. 56 (2013), S. 65–75.

[283] B. Lothenbach, F. Winnefeld, R. Figi: *The Influence of superplasticizers on the hydration of Portland cement*. in: J. J. Beaudoin, J. M. Maker, L. Raki: 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, 2007.

[284] N. Mikanovic, M. A. Simard, C. Jolicoeur: *Interaction between polynaphthalene sulfonate-type superplasticizers and cements during initial hydration*. in: V. M. Malhotra: 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Nizza, 2000, S. 561–584.

[285] F. Puertas, H. Santos, M. Palacios, S. Martínez-Ramírez: *Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes*, Adv. Cem. Based Mater. 17 (2005), S. 77–89.

[286] H. El-Didamony, M. Heikal, K. A. Khalil, S. Al-Masry: *Effect of delaying addition time of SMF superplasticizer on the physico-mechanical properties and durability of cement pastes*, Constr. Build. Mater. 35 (2012), S. 261–269.

[287] H. El-Didamony, M. Heikal, S. Al-Masry: *Effect of delaying addition time of SMF superplasticizer on hydration characteristics of blended cement pastes*, Ceram. Silikaty 56 (2012), S. 245–253.

[288] H. El-Didamony, I. Aiad, M. Heikal, S. Al-Masry: *Impact of delayed addition time of SNF condensate on the fire resistance and durability of SRC–SF composite cement pastes*, Constr. Build. Mater. 50 (2014), S. 281–290.

[289] J. Rickert, G. Thielen: *Einfluss von Langzeitverzögerer auf Basis von Phosphonsäure auf die Hydratation von Klinker und Zement*, Betontechnische Berichte (2007), S. 55–68.

[290] J. F. Young: *A review of the mechanisms of set-retardation in Portland cement pastes containing organic admixtures*, Cem. Concr. Res. 2 (1972), S. 415–433.

[291] J. Peng, J. Qu, J. Zhang, M. Chen, T. Wan: *Adsorption characteristics of water-reducing agents on gypsum surface and its effect on the rheology of gypsum plaster*, Cem. Concr. Res. 35 (2005), S. 527–531.

[292] K.-C. Hsu, J.-J. Chiu, S.-D. Chen, Y.-C. Tseng: *Effect of addition time of a superplasticizer on cement adsorption and on concrete workability*, Cem. Concr. Comp. 21 (1999), S. 425–430.

[293] P. Banfill, P. Bowen, R. J. Flatt, L. Galmiche, Y. F. Houst, A. Kauppi, F. Lafuma, P. Livesey, U. Mäder, B. O. Myrvold, F. Perche, B. G. Petersen, K. Reknes, I. Schober, D. S. Swift: *Improved superplasticisers for high performance concrete: the SUPERPLAST project*. in: J. J. Beaudoin, J. M. Maker, L. Raki: 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal, 2007.

[294] J. Rickert: *Zeta-Potential und Rheologie von Zementleimen – Einfluss von Fließmittel sowie Hüttensand und Kalkstein; Teil 2*, beton 60 (2010), S. 363–365.

[295] J. Rickert: *Zeta-Potential und Rheologie von Zementleimen – Einfluss von Fließmittel sowie Hüttensand und Kalkstein; Teil 1*, beton 60 (2010), S. 315–320.

[296] H.-J. Graf: *DoE – Design of Experiments*, Berlin, 2007.

[297] L. Fahrmeir, R. Künstler, G. Tutz: *Statistik* – Der Weg zur Datenanalyse, 7. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, 2011.

[298] R. Polke, W. Herrmann, K. Sommer: *Charakterisierung von Agglomeraten*, Chem. Ing. Tech. 51 (1979), S. 283–288.

[299] S. D. Christen: *Praxiswissen der chemischen Verfahrenstechnik: Handbuch für Chemiker und Verfahrensingenieure*, Springer-Verlag, Berlin, 2010.

[300] T. Ballweg, H. von Daake, D. Hanselmann, D. Stephan, K. Mandel, G. Sextl: *Versatile triggered substance release systems via a highly flexible high throughput encapsulation technique*, in Vorbereitung

Anhänge

A 1 Probenzusammensetzung

Tab. A 1.1 Probenbezeichnung und Zusammensetzung der Fließmitteluntersuchungen bei Zugabe der Polykondensatfließmittel (w/z = 0,35)

Probenbezeichnung	Fließmittel	Dosierung [M.-% v. Z.]	Dosierzeit [min]
CEM I 42,5 R	-	-	-
+ MFS_0,25_00	MFS	0,25	direkt
+ MFS_0,25_05			5
+ MFS_0,25_15			15
+ MFS_0,80_00		0,80	direkt
+ MFS_0,80_05			5
+ MFS_0,80_15			15
+ MFS_1,40_00		1,40	direkt
+ MFS_1,40_05			5
+ MFS_1,40_15			15
+ NSF_0,25_00	NSF	0,25	direkt
+ NSF_0,25_05			5
+ NSF_0,25_15			15
+ NSF_0,80_00		0,80	direkt
+ NSF_0,80_05			5
+ NSF_0,80_15			15
+ NSF_1,40_00		1,40	direkt
+ NSF_1,40_05			5
+ NSF_0,25_00			15

Tab. A 1.2 Probenbezeichnung und Zusammensetzung der Fließmitteluntersuchungen bei Zugabe der Polycarboxylatfließmittel (w/z = 0,35)

Probenbezeichnung	Fließmittel	Dosierung [M.-% v. Z.]	Dosierzeit [min]
+ PCE1_0,10_00	PCE1	0,10	direkt
+ PCE1_0,10_05			5
+ PCE1_0,10_15			15
+ PCE1_0,20_00		0,20	direkt
+ PCE1_0,20_05			5
+ PCE1_0,20_15			15
+ PCE1_0,40_00		0,40	direkt
+ PCE1_0,40_05			5
+ PCE1_0,40_15			15
+ PCE2_0,10_00	PCE2	0,10	direkt
+ PCE2_0,10_05			5
+ PCE2_0,10_15			15
+ PCE2_0,20_00		0,20	direkt
+ PCE2_0,20_05			5
+ PCE2_0,20_15			15
+ PCE2_0,40_00		0,40	direkt
+ PCE2_0,40_05			5
+ PCE2_0,40_15			15

Tab. A 1.3 Probenbezeichnung und Zusammensetzung der Verzögeruntersuchungen (w/z = 0,50)

Probenbezeichnung	Verzögerer	Dosierung [M.-% v. Z.]	Dosierzeit [min]
CEM I 42,5 R SR3	-	-	-
+ Na-Glu_0,05_00	Na-Glu	0,05	direkt
+ Na-Glu_0,05_05			5
+ Na-Glu_0,05_15			15
+ EDTMP_0,05_00	EDTMP		direkt
+ EDTMP_0,05_05			5
+ EDTMP_0,05_15			15
+ Na-Glu_0,15_00	Na-Glu	0,15	direkt
+ Na-Glu_0,15_15			15
+ EDTMP_0,15_00	EDTMP		direkt
+ EDTMP_0,15_15			15
CEM II/A-S 52,5 R	-	-	-
+ Na-Glu_0,05_00	Na-Glu	0,05	direkt
+ Na-Glu_0,05_05			5
+ Na-Glu_0,05_15			15
+ EDTMP_0,05_00	EDTMP		direkt
+ EDTMP_0,05_05			5
+ EDTMP_0,05_15			15
CEM III/A 42,5 N	-	-	-
+ Na-Glu_0,05_00	Na-Glu	0,05	direkt
+ Na-Glu_0,05_05			5
+ Na-Glu_0,05_15			15
+ EDTMP_0,05_00	EDTMP		direkt
+ EDTMP_0,05_05			5
+ EDTMP_0,05_15			15

A 2 Kalorimetrie, Transmissionsultraschall und Erstarrungszeiten nach Vicat

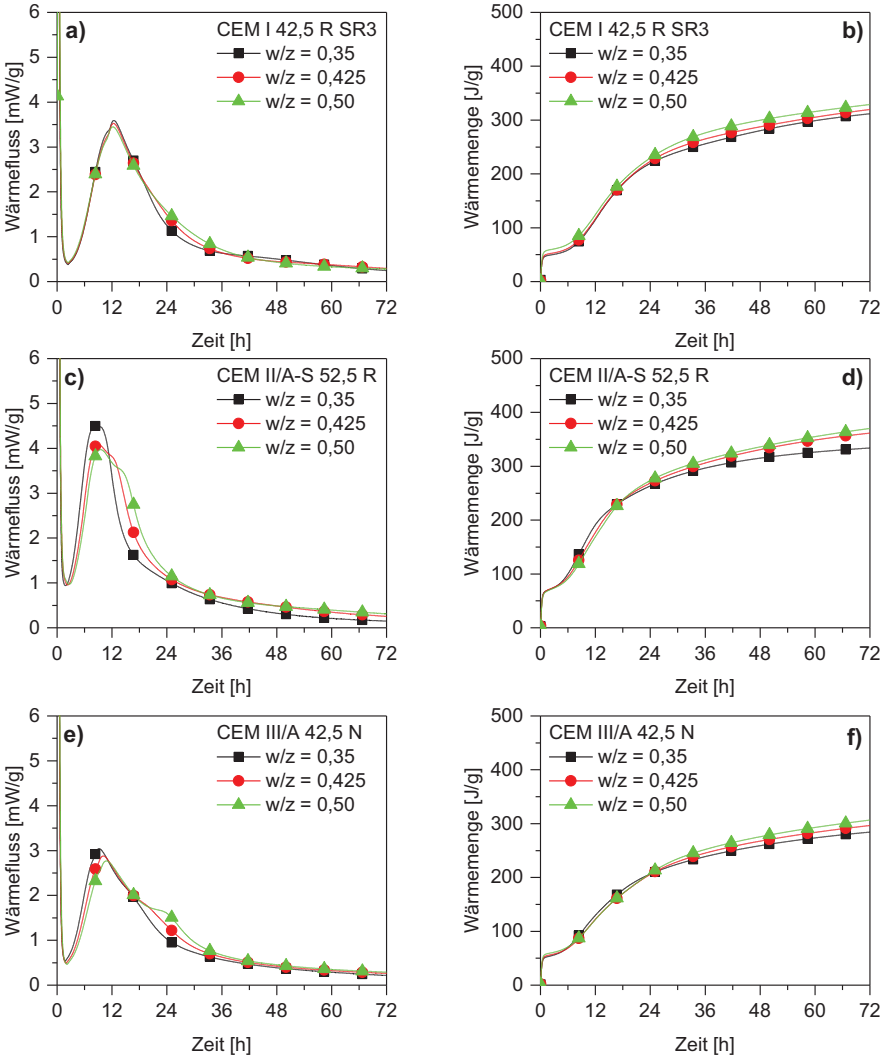


Abb. A 2.1 Wärmeflussentwicklung und Gesamtwärmemenge der Referenzzemente der Verzögereruntersuchungen bei variierenden w/z-Werten

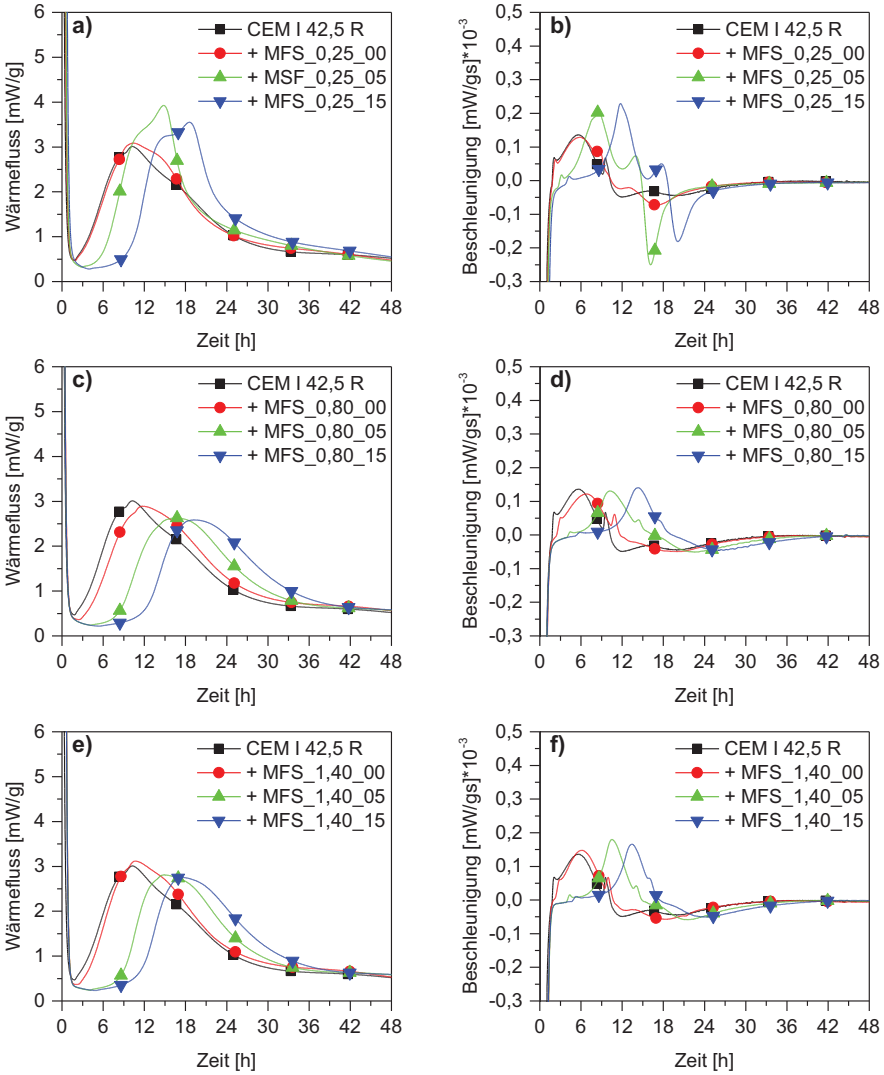


Abb. A 2.2 Wärmeflussentwicklung und Hydratationsbeschleunigung der mit MFS versetzten Zementleimproben (CEM I 42,5 R; w/z = 0,35)

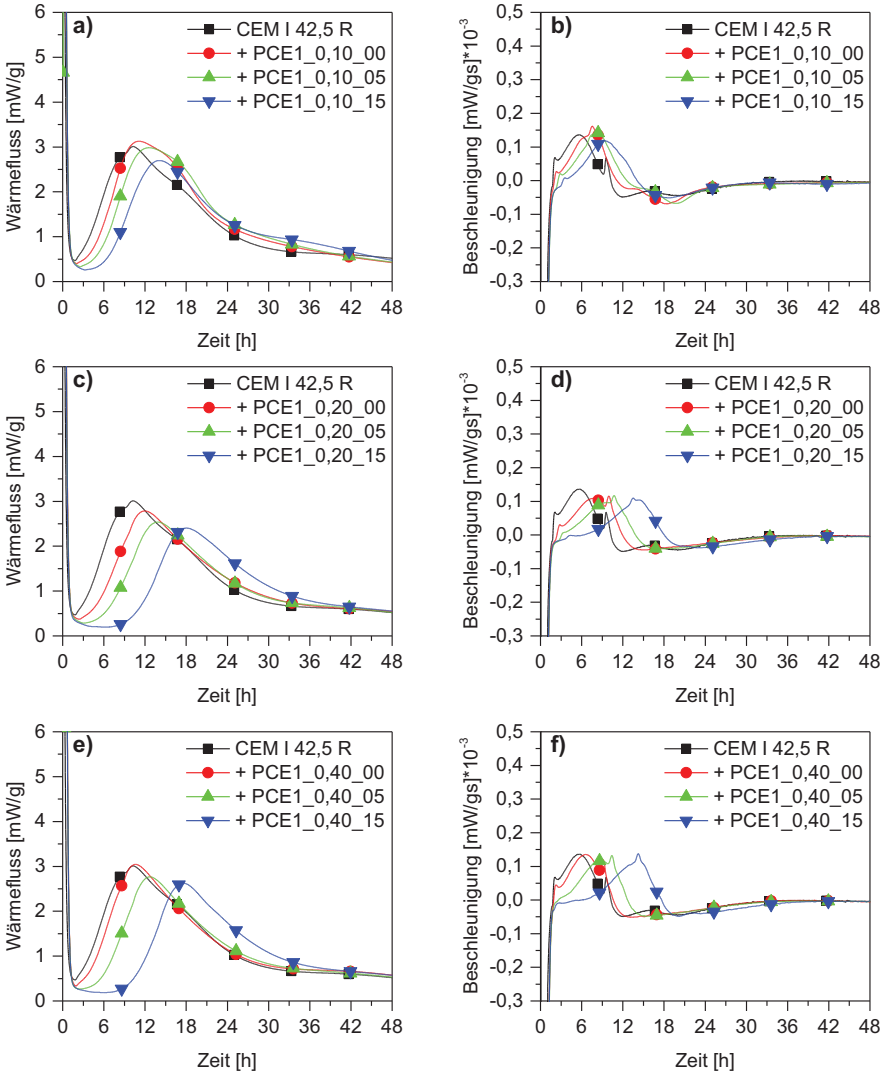


Abb. A 2.3 Wärmeflussentwicklung und Hydratationsbeschleunigung der mit PCE1 versetzten Zementleimproben (CEM I 42,5 R; w/z = 0,35)

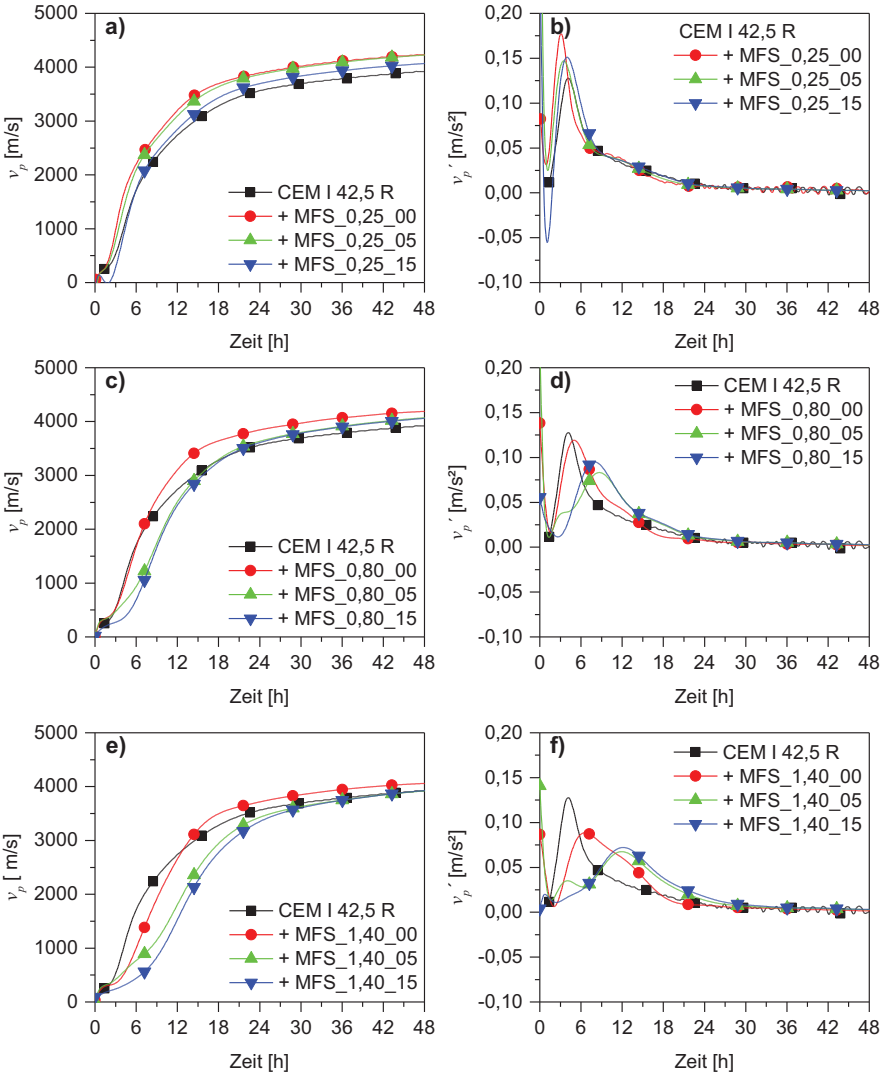


Abb. A 2.4 Ultraschallgeschwindigkeit und Ultraschallbeschleunigung der mit MFS versetzten Zementleimproben (CEM I 42,5 R; w/z = 0,35)

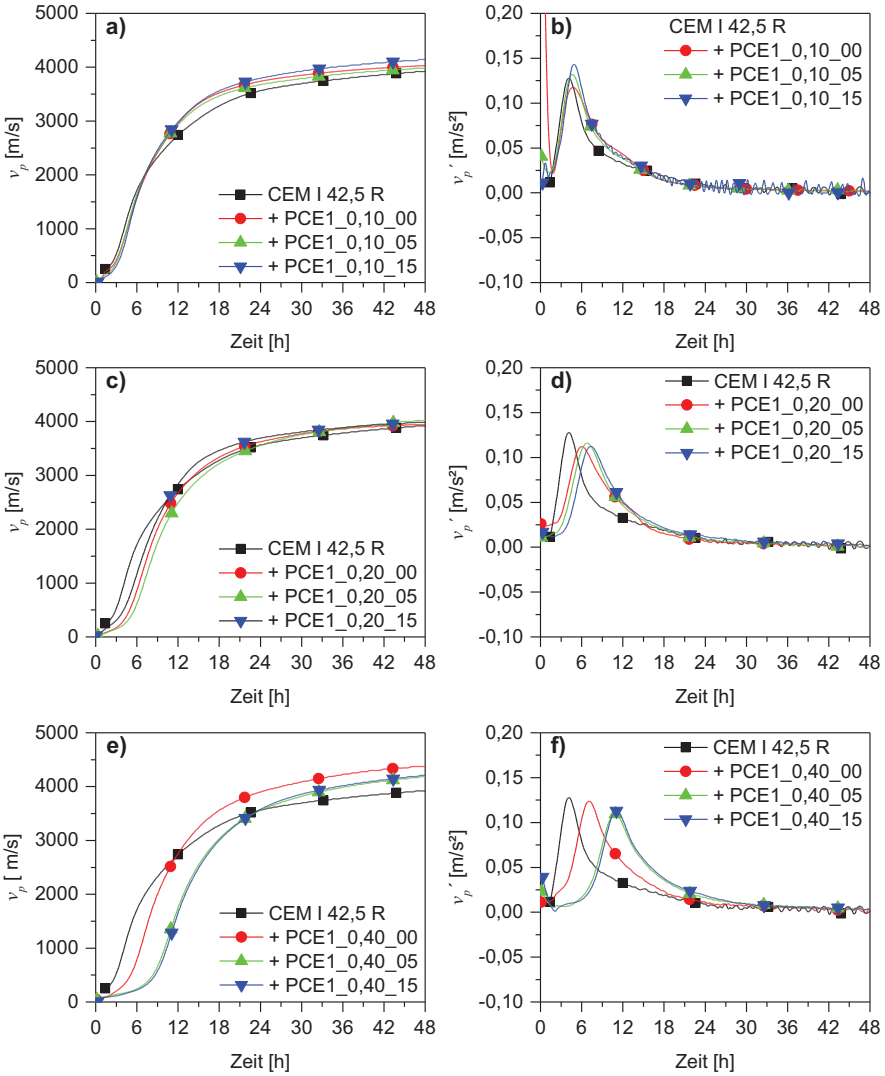


Abb. A 2.5 Ultraschallgeschwindigkeit und Ultraschallbeschleunigung der mit PCE1 versetzten Zementleimproben (CEM I 42,5 R; w/z = 0,35)

Tab. A 2.1 Erstarrungszeiten der fließmittelversetzten Zementleimproben (CEM I 42,5 R; w/z = 0,35)

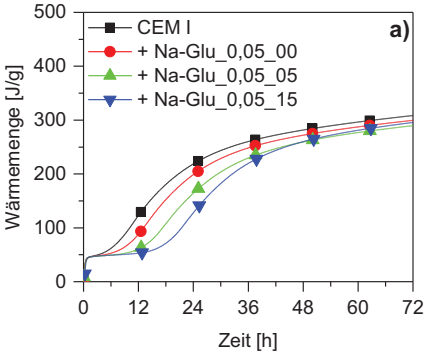
Probe	Erstarrungs-		Probe	Erstarrungs-	
	beginn [min]	ende [min]		beginn [min]	ende [min]
CEM I 42,5 R	248,50	390,00			
+ MFS_0,25_00	298,00	372,00	+ PCE1_0,10_00	311,00	387,00
+ MFS_0,25_05	431,50	498,00	+ PCE1_0,10_05	346,50	450,00
+ MFS_0,25_15	579,50	686,00	+ PCE1_0,10_15	355,00	524,00
+ MFS_0,80_00	332,50	398,00	+ PCE1_0,20_00	302,00	447,00
+ MFS_0,80_05	499,00	724,50	+ PCE1_0,20_05	307,00	533,00
+ MFS_0,80_15	654,50	841,50	+ PCE1_0,20_15	571,00	797,50
+ MFS_1,40_00	330,50	378,00	+ PCE1_0,40_00	314,00	412,50
+ MFS_1,40_05	572,00	721,50	+ PCE1_0,40_05	386,00	505,00
+ MFS_1,40_15	740,00	857,00	+ PCE1_0,40_15	623,50	818,50
+ NSF_0,25_00	316,50	395,50	+ PCE2_0,10_00	464,50	634,00
+ NSF_0,25_05	518,00	568,50	+ PCE2_0,10_05	660,50	800,00
+ NSF_0,25_15	556,00	631,00	+ PCE2_0,10_15	874,50	1039,00
+ NSF_0,80_00	342,00	440,00	+ PCE2_0,20_00	511,00	667,00
+ NSF_0,80_05	562,00	785,50	+ PCE2_0,20_05	672,50	857,00
+ NSF_0,80_15	661,50	898,50	+ PCE2_0,20_15	936,00	936,00
+ NSF_1,40_00	375,50	449,50	+ PCE2_0,40_00	472,00	665,00
+ NSF_1,40_05	671,50	814,50	+ PCE2_0,40_05	707,00	855,00
+ NSF_0,25_00	722,00	908,00	+ PCE2_0,40_15	879,00	1014,50

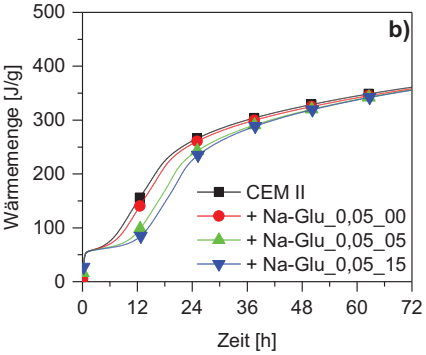
Tab. A 2.2 Accelerationsbeginn, freigesetzte Gesamtwärmemenge nach 72 h Hydratationsdauer und zeitliche Lage des Auftretens der maximalen Ultraschallbeschleunigung v_p' der mit beiden Polykondensatfließmitteln versetzten Zementmörtelproben (w/z = 0,35; L/S$_{vol.}$= 60/40)

Probe	Accelerationsbeginn [min]	Wärmemenge [J/g]	Zeitliche Lage max. v_p' [min]
CEM I 42,5 R	168,56	274,11	208,96
+ MFS_0,25_00	176,77	300,24	192,64
+ MFS_0,25_05	349,00	303,64	303,96
+ MFS_0,25_15	578,31	304,47	445,57
+ MFS_0,80_00	227,05	304,04	213,01
+ MFS_0,80_05	475,65	286,78	483,61
+ MFS_0,80_15	709,13	284,15	661,77
+ MFS_1,40_00	210,41	308,33	275,44
+ MFS_1,40_05	515,08	287,86	500,31
+ MFS_1,40_15	667,85	288,09	719,93
+ NSF_0,25_00	169,16	303,52	222,87
+ NSF_0,25_05	346,63	303,03	430,70
+ NSF_0,25_15	517,94	298,17	569,12
+ NSF_0,80_00	227,27	307,53	263,71
+ NSF_0,80_05	608,32	282,17	555,35
+ NSF_0,80_15	759,68	269,49	776,30
+ NSF_1,40_00	245,95	305,91	345,28
+ NSF_1,40_05	609,99	279,33	603,66
+ NSF_0,25_00	773,67	262,67	837,63

Tab. A 2.3 Accelerationsbeginn, freigesetzte Gesamtwärmemenge nach 72 h Hydratationsdauer und zeitliche Lage des Auftretens der maximalen Ultraschallbeschleunigung v_p' der mit beiden Polycarboxylatfließmitteln versetzten Zementmörtelproben (w/z = 0,35; L/S$_{vol.}$= 60/40)

Probe	Accelerationsbeginn [min]	Wärmemenge [J/g]	Zeitliche Lage max. v_p' [min]
+ PCE1_0,10_00	241,74	292,64	294,46
+ PCE1_0,10_05	308,71	291,55	363,59
+ PCE1_0,10_15	382,97	274,91	425,07
+ PCE1_0,20_00	266,73	281,59	279,93
+ PCE1_0,20_05	371,14	261,13	410,32
+ PCE1_0,20_15	629,06	257,34	652,83
+ PCE1_0,40_00	216,84	289,24	302,93
+ PCE1_0,40_05	334,19	271,21	440,02
+ PCE1_0,40_15	615,14	265,20	663,95
+ PCE2_0,10_00	388,86	301,24	367,82
+ PCE2_0,10_05	605,95	294,70	605,41
+ PCE2_0,10_15	884,41	290,86	842,95
+ PCE2_0,20_00	450,46	299,78	481,90
+ PCE2_0,20_05	670,67	289,27	616,60
+ PCE2_0,20_15	998,80	290,86	823,78
+ PCE2_0,40_00	399,88	244,35	431,41
+ PCE2_0,40_05	558,45	234,25	629,50
+ PCE2_0,40_15	880,51	211,98	948,16





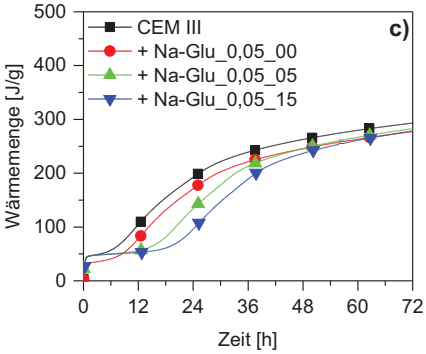


Abb. A 2.6 **Wärmemengenfreisetzung über 72 h bei zeitlich kontrollierter Zugabe von Na-Glu zu allen untersuchten Zementleimen (c = 0,05 M.-% v. Z., w/z = 0,50)**

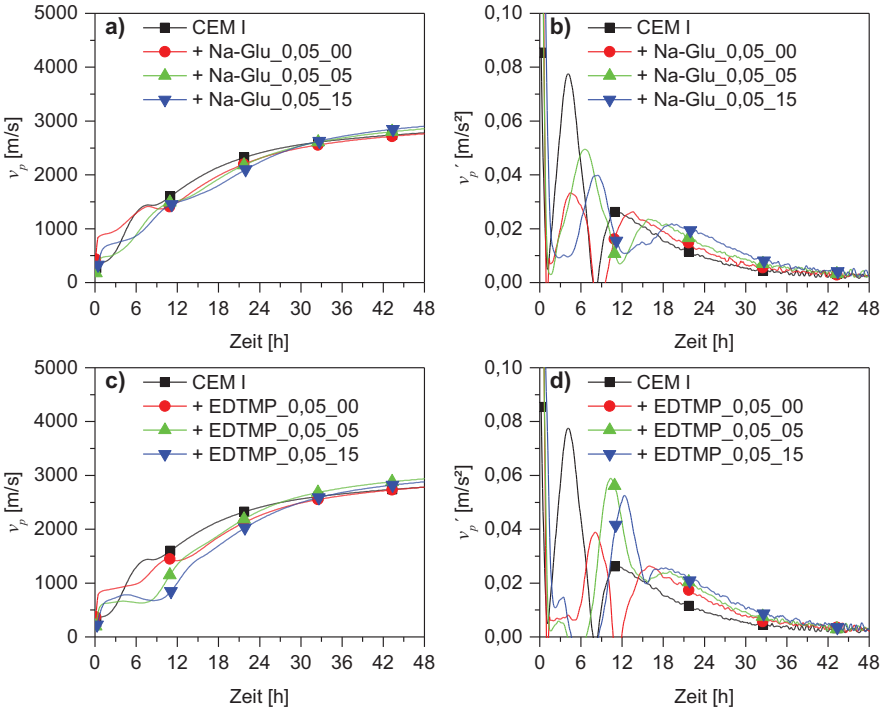


Abb. A 2.7 Ultraschallgeschwindigkeit und Ultraschallbeschleunigung der mit beiden untersuchten Verzögerern versetzten Zementleimproben (CEM I 42,5 R SR3; w/z = 0,50)

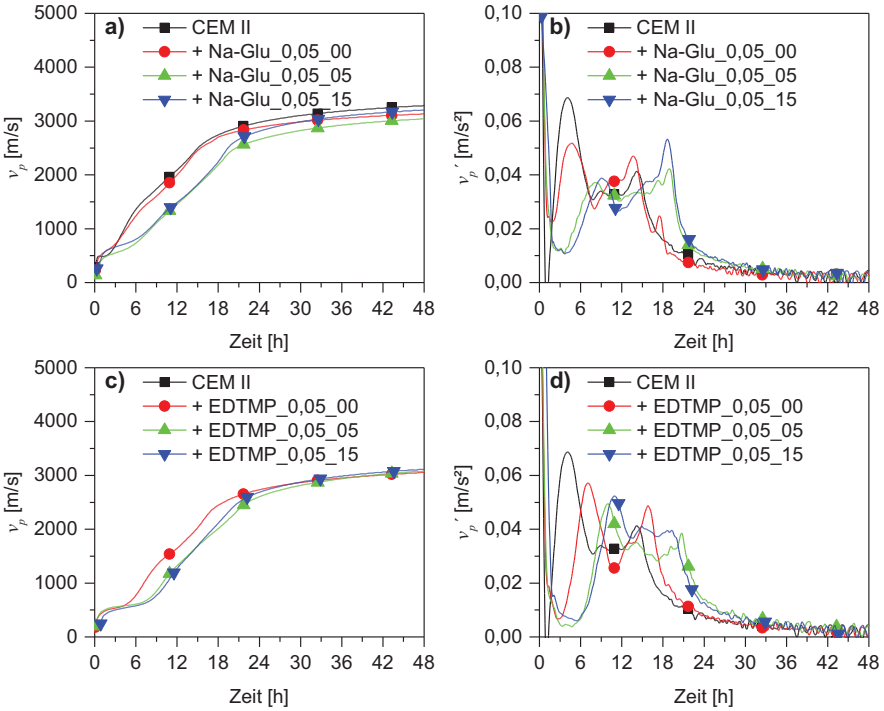


Abb. A 2.8 Ultraschallgeschwindigkeit und Ultraschallbeschleunigung der mit beiden untersuchten Verzögerern versetzten Zementleimproben (CEM II/A-S 52,5 R; w/z = 0,50)

Tab. A 2.4 Erstarrungszeiten der mit beiden untersuchten Verzögerern versetzten Zementleimproben (w/z = 0,50)

Probe	Erstarrungs-	
	beginn [min]	ende [min]
CEM I 42,5 R SR3	356,50	466,50
+ Na-Glu_0,05_00	464,00	501,50
+ Na-Glu_0,05_05	628,00	666,50
+ Na-Glu_0,05_15	728,50	878,00
+ EDTMP_0,05_00	684,50	732,00
+ EDTMP_0,05_05	798,00	905,00
+ EDTMP_0,05_15	931,50	1011,50
CEM II/A-S 52,5 R	356,50	483,50
+ Na-Glu_0,05_00	435,50	495,00
+ Na-Glu_0,05_05	680,50	814,00
+ Na-Glu_0,05_15	741,50	893,50
+ EDTMP_0,05_00	558,00	699,50
+ EDTMP_0,05_05	697,50	912,00
+ EDTMP_0,05_15	779,50	913,50
CEM III/A 42,5 N	466,00	547,50
+ Na-Glu_0,05_00	513,00	608,00
+ Na-Glu_0,05_05	838,00	1068,50
+ Na-Glu_0,05_15	978,00	1277,00
+ EDTMP_0,05_00	862,00	948,50
+ EDTMP_0,05_05	1043,00	1177,50
+ EDTMP_0,05_15	1221,00	1378,00

Tab. A 2.5 Accelerationsbeginn, freigesetzte Gesamtwärmemenge nach 72 h Hydratationsdauer und zeitliche Lage des Auftretens der maximalen Ultraschallbeschleunigung v_p' der mit beiden untersuchten Verzögerern versetzten Zementleimproben (w/z = 0,50)

Probe	Accelerationsbeginn [min]	Wärmemenge [J/g]	zeitliche Lage max. v_p' [min]
CEM I 42,5 R SR3	187,22	308,49	252,14
+ Na-Glu_0,05_00	336,81	299,55	294,39
+ Na-Glu_0,05_05	554,70	289,62	366,25
+ Na-Glu_0,05_15	793,39	289,62	504,61
+ Na-Glu_0,15_00	n. b.	323,51	n. b.
+ Na-Glu_0,15_15	n. b.	280,7 (168 h)	n. b.
+ EDTMP_0,05_00	689,90	299,47	494,86
+ EDTMP_0,05_05	1044,70	276,86	624,38
+ EDTMP_0,05_15	1266,15	292,67	737,99
+ EDTMP_0,15_00	n. b.	330,05 (168 h)	n. b.
+ EDTMP_0,15_15	n. b.	305,59 (480 h)	n. b.
CEM II/A-S 52,5 R	200,04	361,02	243,51
+ Na-Glu_0,05_00	268,00	358,12	283,31
+ Na-Glu_0,05_05	454,53	355,93	491,43
+ Na-Glu_0,05_15	533,54	355,64	543,37
+ EDTMP_0,05_00	523,54	345,63	455,11
+ EDTMP_0,05_05	759,09	350,49	599,34
+ EDTMP_0,05_15	944,34	346,99	654,39
CEM III/A 42,5 N	208,43	293,19	286,69
+ Na-Glu_0,05_00	326,33	277,41	286,69
+ Na-Glu_0,05_05	730,55	282,96	754,72
+ Na-Glu_0,05_15	960,38	278,48	999,07
+ EDTMP_0,05_00	766,31	273,99	654,60
+ EDTMP_0,05_05	1441,26	269,71	1025,89
+ EDTMP_0,05_15	1532,16	262,43	994,76

A 3 Ergebnisse der rheologischen Untersuchungen

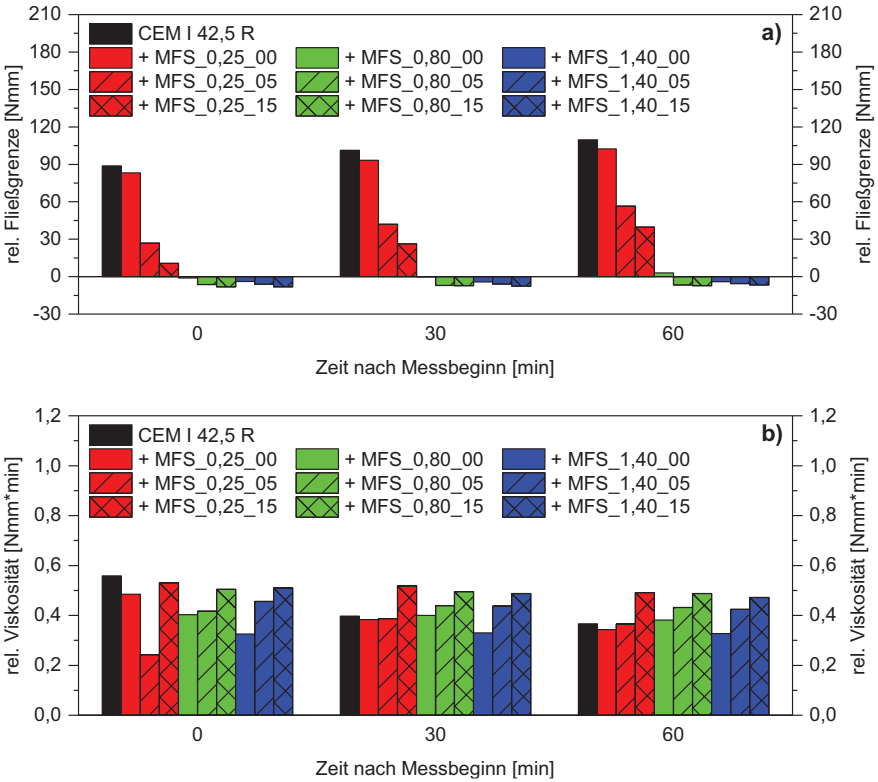


Abb. A 3.1 Zeitliche Entwicklung der a) relativen Fließgrenzen und b) relativen Viskositäten des CEM I 42,5 R (w/z = 0,35) bei Zudosierung des MFS-Fließmittels bei variabler Wirkstoffkonzentration und Dosierzeit

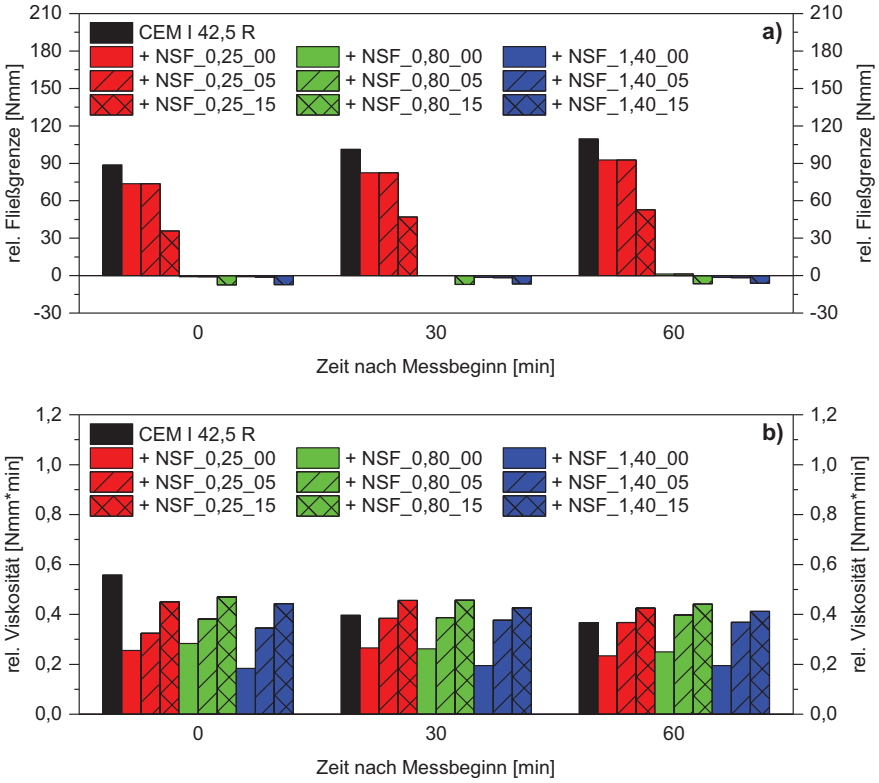


Abb. A 3.2 Zeitliche Entwicklung der a) relativen Fließgrenzen und b) relativen Viskositäten des CEM I 42,5 R (w/z = 0,35) bei Zudosierung des NSF-Fließmittels bei variabler Wirkstoffkonzentration und Dosierzeit

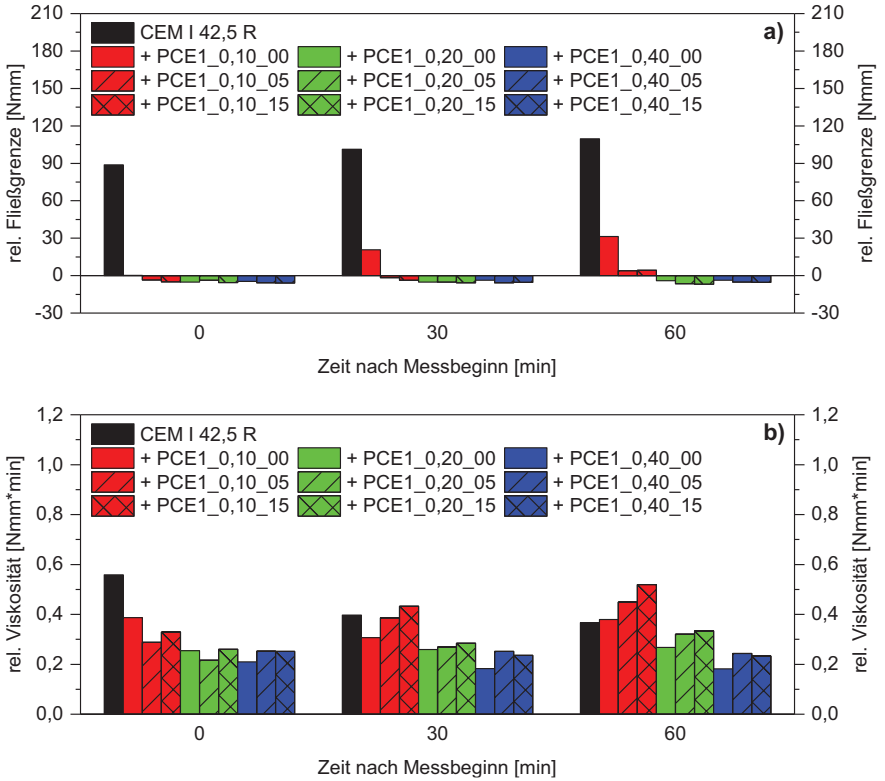


Abb. A 3.3 Zeitliche Entwicklung der a) relativen Fließgrenzen und b) relativen Viskositäten des CEM I 42,5 R (w/z = 0,35) bei Zudosierung des PCE1-Fließmittels bei variabler Wirkstoffkonzentration und Dosierzeit

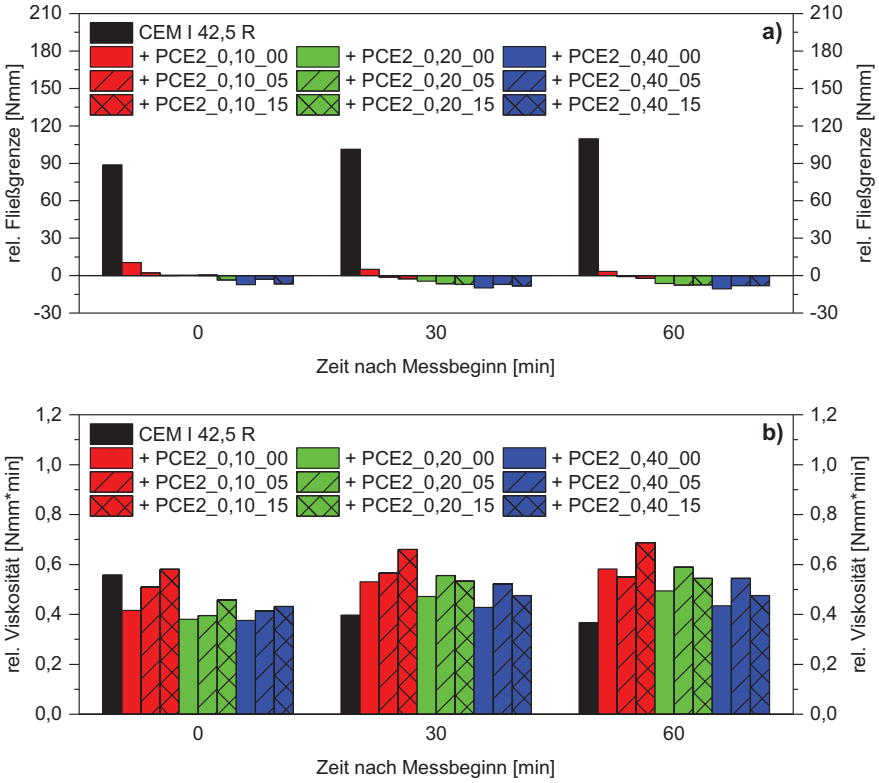


Abb. A 3.4 Zeitliche Entwicklung der a) relativen Fließgrenzen und b) relativen Viskositäten des CEM I 42,5 R (w/z = 0,35) bei Zudosierung des PCE2-Fließmittels bei variabler Wirkstoffkonzentration und Dosierzeit

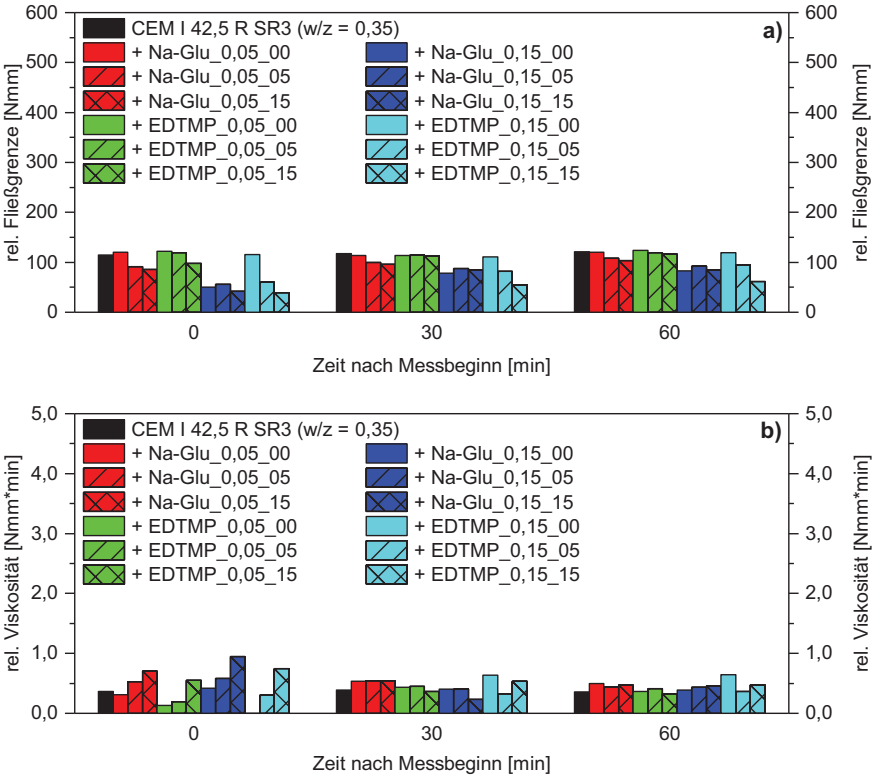


Abb. A 3.5 Zeitliche Entwicklung der a) relativen Fließgrenzen und b) relativen Viskositäten des CEM I 42,5 R SR3 (w/z = 0,35) bei Zudosierung der untersuchten Verzögerer mit variabler Wirkstoffkonzentration und Dosierzeit

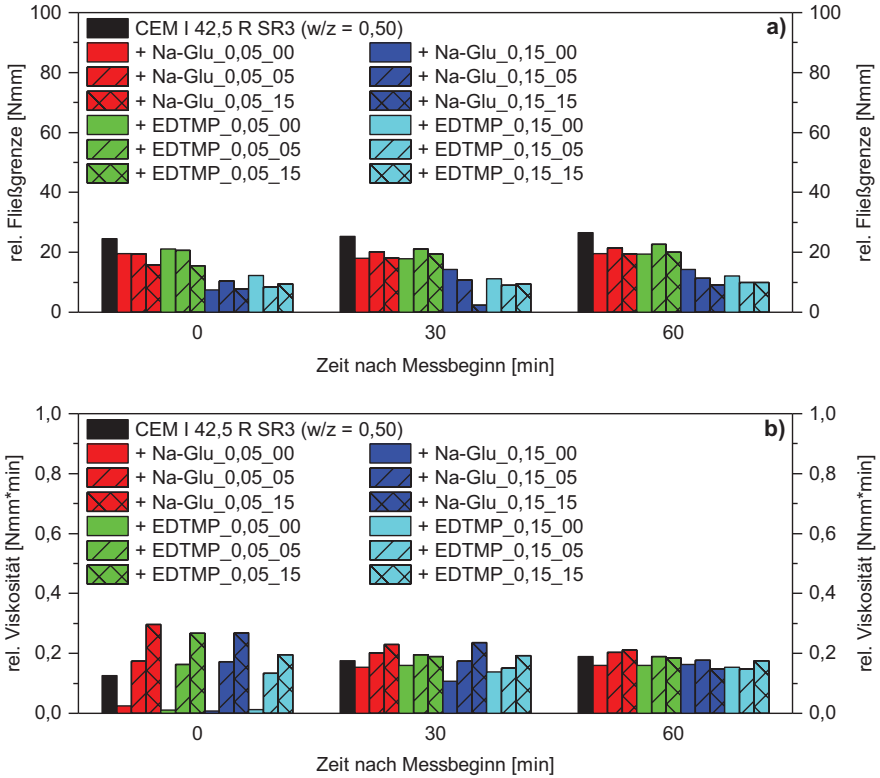


Abb. A 3.6 Zeitliche Entwicklung der a) relativen Fließgrenzen und b) relativen Viskositäten des CEM I 42,5 R SR3 (w/z = 0,50) bei Zudosierung der untersuchten Verzögerer mit variabler Wirkstoffkonzentration und Dosierzeit

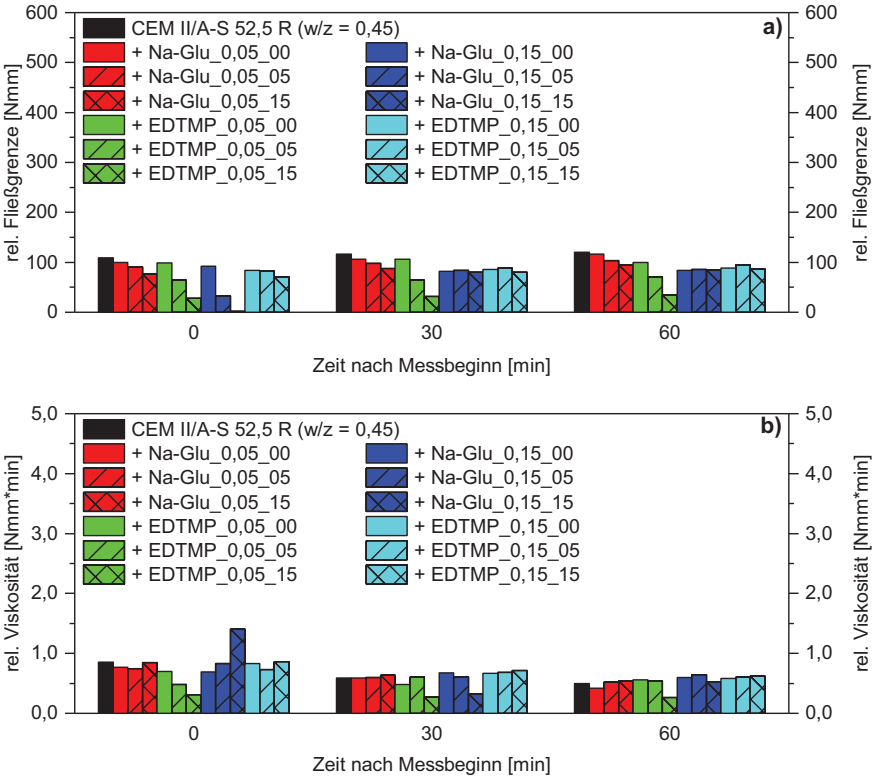


Abb. A 3.7 Zeitliche Entwicklung der a) relativen Fließgrenzen und b) relativen Viskositäten des CEM II/A-S 52,5 R (w/z = 0,45) bei Zudosierung der untersuchten Verzögerer mit variabler Wirkstoffkonzentration und Dosierzeit

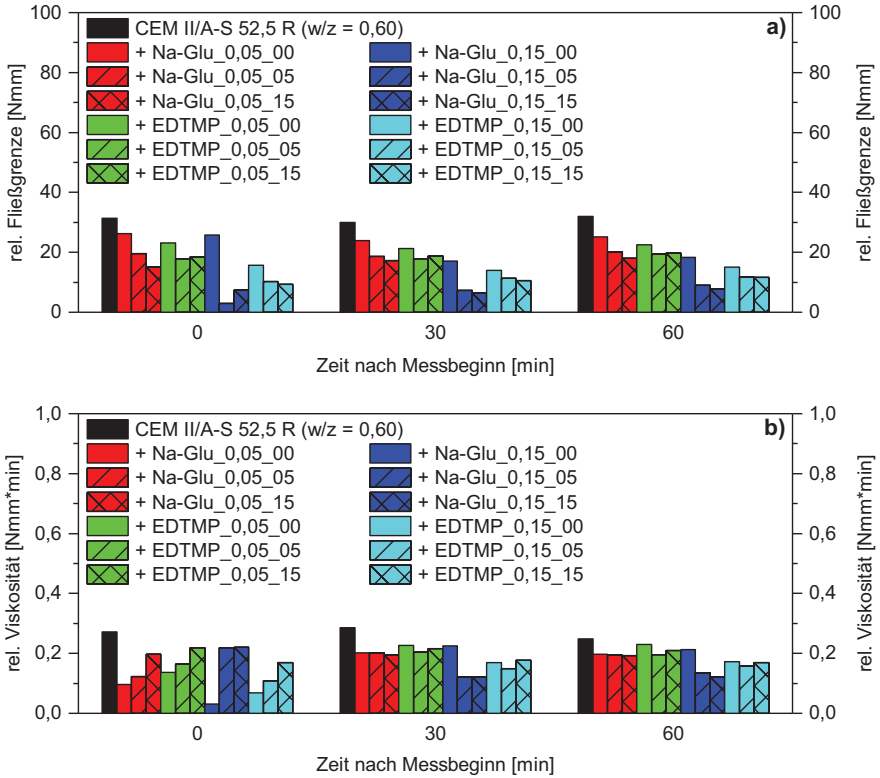


Abb. A 3.8 Zeitliche Entwicklung der a) relativen Fließgrenzen und b) relativen Viskositäten des CEM II/A-S 52,5 R (w/z = 0,60) bei Zudosierung der untersuchten Verzögerer mit variabler Wirkstoffkonzentration und Dosierzeit

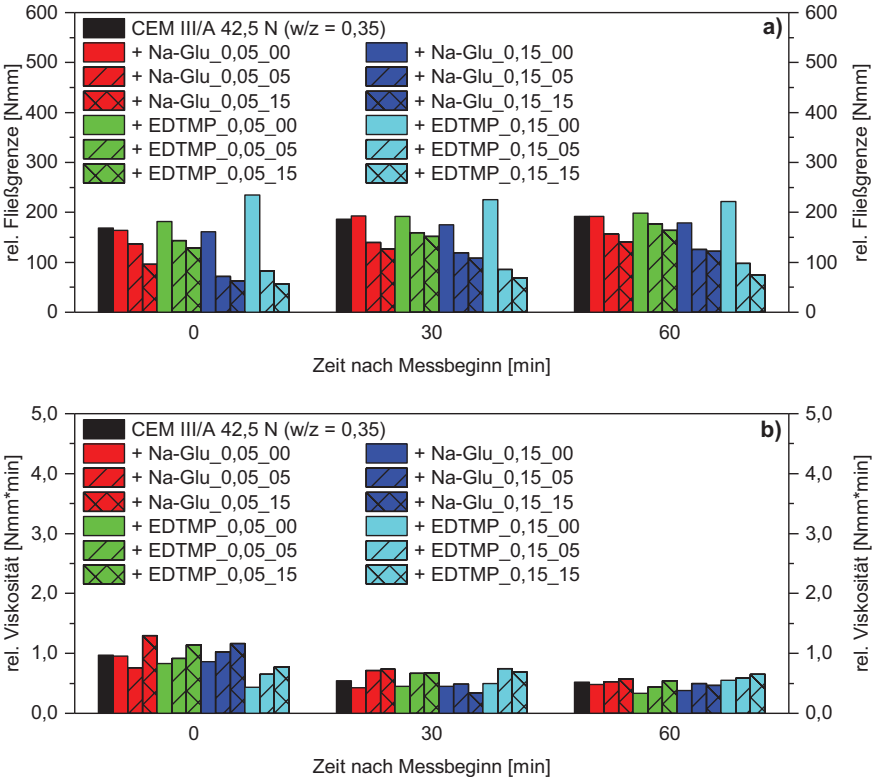


Abb. A 3.9 Zeitliche Entwicklung der a) relativen Fließgrenzen und b) relativen Viskositäten des CEM III/A 42,5 N (w/z = 0,35) bei Zudosierung der untersuchten Verzögerer mit variabler Wirkstoffkonzentration und Dosierzeit

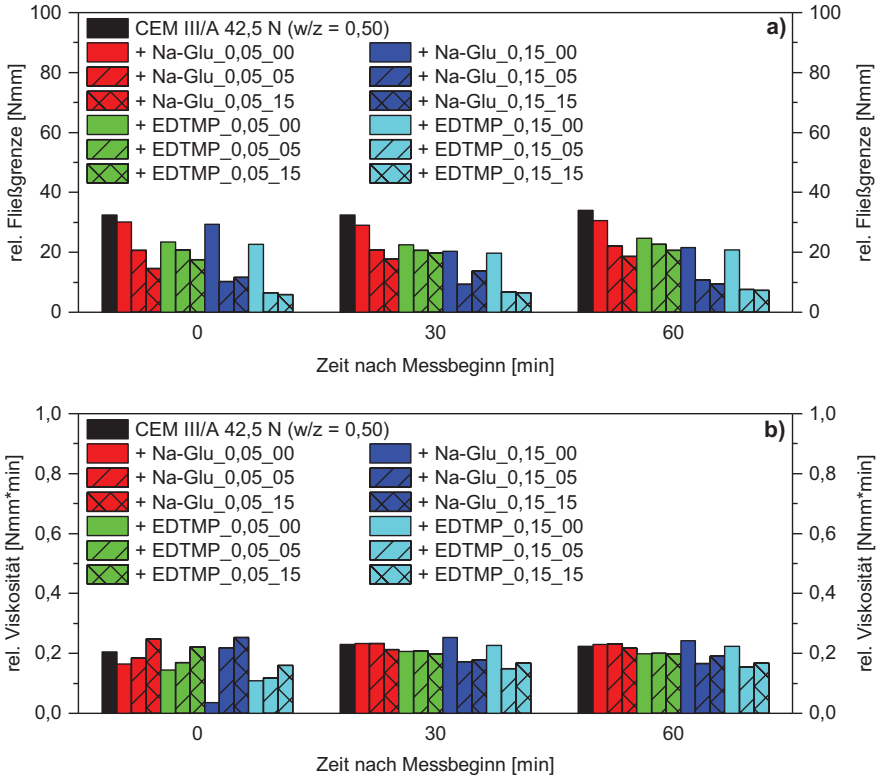


Abb. A 3.10 Zeitliche Entwicklung der a) relativen Fließgrenzen und b) relativen Viskositäten des CEM III/A 42,5 N (w/z = 0,50) bei Zudosierung der untersuchten Verzögerer mit variabler Wirkstoffkonzentration und Dosierzeit

A 4 Statistische Versuchsauswertung

Das Feld der statistischen Versuchsplanung ist ein Teilgebiet der sogenannten Inferenzstatistik, mit deren Hilfe anhand der Kennwerte einzelner Stichproben bzw. einer Versuchsreihe auf die das Ergebnis der Grundgesamtheit beeinflussenden Parameter geschlossen wird. Da auf Grund eines meist hohen Versuchsaufwands die direkte Ermittlung aller Kennwerte der Grundgesamtheit nicht möglich ist, bedient man sich zur statistischen Bestimmung der Zusammenhänge zwischen Einfluss- und Zielgrößen verschiedener Verteilungsfunktionen, deren Standardabweichung, Varianz und Konfidenzintervall, worauf im Folgenden eingegangen wird. Die vorgestellten Erläuterungen lehnen sich an Kuckartz [224] an, der eine übersichtliche Einführung in die Grundlagen der statistischen Datenerhebung und deren Bewertung gibt.

A 4.1 Normal- und t-Verteilung

Eine wesentliche Annahme der schließenden Statistik ist der zentrale Grenzwertsatz, der besagt, dass Stichprobenkennwerte (wie z. B. der Mittelwert) normalverteilt sind, wobei dies allerdings in gewissen Grenzen gilt. Bei geringem Stichprobenumfang $n \leq 30$ folgen diese einer t-Verteilung. Mit Hilfe beider Verteilungsfunktionen ist jedoch die sichere statistische Auswertung vorliegender Daten möglich.

Die Verteilung oder Streuung der Messergebnisse ist auf verschiedene Ursachen zurückzuführen. Im Fall der angewandten Mischagglomeration bspw. auf minimale Änderungen im Verfahrensablauf, Änderungen der Materialzusammensetzung etc. Insoweit werden sich auch bei identischen Versuchen immer geringe Änderungen des Versuchsergebnisses einstellen. Wesentliche Begriffe der Statistik sind der Standardfehler $\overline{\sigma}_x$ und die Varianz σ_x^2, die sich nach Gleichung A 4.1 und A 4.2 berechnen lassen. Der Standardfehler gibt die Abweichung des Einzelwerts vom Mittelwert aller Stichproben an, sodass mit abnehmendem Wert die Streuung der Einzelwerte ab- und die Präzision der Mittelwertschätzung zunehmen. Die Varianz hingegen beschreibt die erwartete (quadratische) Abweichung der Zufallsvariablen vom Erwartungswert.

$$\overline{\sigma}_x = \sqrt{\frac{\sigma_x^2}{n}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}} \qquad \text{Gleichung A 4.1}$$

$$\mathrm{var}(x) = \sigma_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \overline{x})^2}{n-1} \qquad \text{Gleichung A 4.2}$$

mit

n = Anzahl der Stichproben

σ_x = Standardabweichung

x_i = Einzelwert

$\overline{x}$ = Mittelwert der Stichprobe

A 4.2 Hypothesentest und Signifikanz

Beim statistischen Hypothesentest wird mit der Alternativhypothese eine Annahme formuliert, deren Gültigkeit durch die empirische Datenerhebung der Stichproben bestätigt oder widerlegt wird. Demgegenüber steht die Nullhypothese, die besagt, dass die Alternativhypothese nicht gilt und die Datenwerte der Stichproben einer Zufallsverteilung unterliegen. Grafisch dargestellt ist das Prinzip des Hypothesentests anhand der Normalverteilung um den Mittelwert μ_0 in Abb. A 4.1. Als Alternativhypothese wird angenommen, dass der Stichprobenmittelwert $\bar{x}$ und alle größeren Werte nicht Teil der Verteilung um μ_0 sind. Da sich der Funktionsverlauf asymptotisch der Abszisse nähert, können weder Null- noch Alternativhypothese vollständig ausgeschlossen oder bestätigt werden. Insoweit erfolgt die Beurteilung der Alternativhypothese über die Wahrscheinlichkeit des Eintretens der Nullhypothese, was durch den Bereich α in Abb. A 4.1 angegeben ist. Mit zunehmendem Stichprobenmittelwert $\bar{x}$ sinkt die Wahrscheinlichkeit der Nullhypothese, die über eine sogenannte z-Transformation nach Gleichung A 4.3 berechnet werden kann. Die Wahrscheinlichkeit des Auftretens von z und aller kleineren Werte (Bestätigung der Nullhypothese) kann statistischen Datentabellen entnommen werden, wie sie bspw. von Kuckartz [224] angegeben werden.

$$z = \frac{\bar{x} - \mu_0}{\sigma_0} \qquad \text{Gleichung A 4.3}$$

mit

$\bar{x}$ = Mittelwert der Stichprobe

μ_0 = Mittelwert der Grundgesamtheit

σ_0 = Standardabweichung der Grundgesamtheit

Die Irrtumswahrscheinlichkeit der Nullhypothese wird hierbei durch das sogenannte Signifikanzniveau angegeben. Liegt die Wahrscheinlichkeit, dass die Nullhypothese eintritt, unter 5%, wird die Alternativhypothese als signifikant bezeichnet. Ist die Eintrittswahrscheinlichkeit maximal 1%, spricht man von einer hoch signifikanten Alternativhypothese.

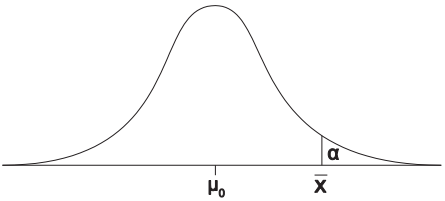


Abb. A 4.1 Einseitiger Hypothesentest auf Grundlage der Normalverteilung, nach [224]

Das betrachtete Beispiel des Hypothesentests basiert auf einer einseitigen Bewertung. Oftmals ist jedoch eine ungerichtete Beurteilung von Interesse. Hier spricht man vom Konfidenz- oder Vertrauensintervall, bei dem die mittleren x Prozent betrachtet werden, sodass sich der Fehlerbereich α in Abb. A 4.1 auf beide Seiten der zugrundeliegenden Verteilungsfunktion gleichmäßig aufteilt.

A 4.1.1 t-Test

Einer dieser Hypothesentest ist der t-Test, bei dem der Unterschied zweier Mittelwerte (MW) auf Signifikanz geprüft wird. Die Aufstellung der Null- (H_0) und Alternativhypothese (H_1) kann hierbei entweder ungerichtet (z. B. H_1 = MW unterscheiden sich; H_0 = MW sind gleich) oder gerichtet (z. B. H_1 = MW 1 > MW 2; H_0 = MW 1 ≤ MW 2) erfolgen. Für den Nachweis werden unter Zuhilfenahme entsprechender Statistiksoftware die konkreten Wahrscheinlichkeiten der t-Verteilung errechnet und diese mit dem 1%- bzw. 5%-Signifikanzniveau verglichen. Alternativ kann die Prüfgröße direkt mit einem tabellarischen Grenzwert t_{krit} verglichen werden. Wird der Tabellenwert bzw. das Signifikanzniveau durch die Prüfgröße überschritten, so ist das Ergebnis (hoch) signifikant und die Alternativhypothese ist bestätigt. Anderenfalls gilt die Nullhypothese.

A 4.1.2 Varianzanalyse

Ein alternativer Hypothesentest ist die Varianzanalyse (engl. „analysis of variance“), bei der analog zum t-Test von der Stichprobe auf die Grundgesamtheit geschlossen wird. Untersucht wird hier der Einfluss einer (einfaktoriell) oder mehrerer (mehrfaktoriell) unabhängiger Variablen, auch als (Treatment-) Faktoren bezeichnet, auf eine (univariate Varianzanalyse, ANOVA) oder mehrere (multivariate Varianzanalyse, MANOVA) abhängige Variablen. Die Entscheidung für bzw. gegen die Alternativhypothese erfolgt durch den Vergleich der beiden Stichprobenvarianzen σ^2_{treat} (Treatment-/Faktorvarianz) und σ^2_{Fehler} (Fehlervarianz) nach Gleichung A 4.4. Die Quadratsummen errechnen sich analog zu Gleichung A 4.2 aus der Abweichung des Stichprobenmittelwerts vom Gesamtmittelwert für die Faktoren bzw. der Einzelwerte vom Stichprobenmittelwert für die Fehler.

$$\sigma^2_{treat} = \frac{QS_{treat}}{DF_{treat}} \quad \text{bzw.} \quad \sigma^2_{Fehler} = \frac{QS_{Fehler}}{DF_{Fehler}} \qquad \text{Gleichung A 4.4}$$

mit

QS_{treat} = Faktorquadratsumme

QS_{Fehler} = Fehlerquadratsumme

DF_{treat} = Faktorfreiheitsgrad, $DF_{treat} = k - 1$

DF_{Fehler} = Fehlerfreiheitsgrad, $DF_{Fehler} = N – k$

k = Anzahl der Faktorstufen

N = Gesamtzahl der Stichprobenwerte

Aus dem Verhältnis der Faktor- zur Fehlervarianz wird die Prüfgröße F berechnet, die analog zum t-Test mit Tabellenwerten F_{krit} verglichen wird. Bei größerer Fehler- als Faktorvarianz ist eine weitere Berechnung nicht möglich, da Faktoreinflüsse durch den Fehler überdeckt werden. Für alle anderen Fälle wird die Alternativhypothese bestätigt, wenn die Prüfgröße F größer als der Vergleichswert F_{krit} ist. Neben der dargestellten einfaktoriellen Varianzanalyse kann bei Anwendung der multivariaten Varianzanalyse

davon ausgegangen werden, dass die Fehlervarianz generell abnimmt, da deren Quadratsummen maximal genauso groß sind. Darüber hinaus ergibt sich die Möglichkeit einer gleichzeitigen Betrachtung mehrerer variabler Faktoren.

A 4.1.3 Regressionsanalyse

Mit Hilfe der Regressionsanalyse werden Zusammenhänge zwischen abhängigen und unabhängigen Einflussfaktoren statistisch erfasst. Wie im Fall der Varianzanalyse besteht hierbei die Möglichkeit einer einfachen bzw. multiplen Regressionsanalyse. Ein solches multiples Modellpolynom liegt der statistischen Versuchsplanung aus Kapitel 6.1.2 zugrunde und wurde bereits in Gleichung 6.1 angegeben.

A 4.2 Korrelation und Vermengung

Neben dem zentralen Grenzwertsatz stellt der Begriff der Korrelation ein zentrales Element der statistischen Datenauswertung dar, wodurch Wechselwirkungen zwischen zwei Variablen beschrieben werden. Korrelationen können positiv oder negativ, linear oder nicht linear sein. Probleme ergeben sich, wenn mit der Ko- bzw. Multikolinearität zwei oder mehrere Variablen einer Regression miteinander korrelieren, da dies zur Verzerrung des Ergebnisses führen und der Beitrag der einzelnen Variablen nicht mehr eindeutig erfasst werden kann. Kolinearitäten treten wie im vorliegenden Fall bei der Anwendung teilfaktorieller Versuchspläne auf, da sich Haupteffekte und Wechselwirkungen überlagern. Wie bereits in Kapitel 3.5 beschrieben, ist insbesondere das Auftreten von 2-Faktor-Wechselwirkungen bei der Versuchsplanung zu berücksichtigen, während Vermengungen höherer Ordnung keinen signifikanten Beitrag auf die Ergebnisinterpretation leisten. Die Bewertung des Vermengungsgrades erfolgt über die sogenannte Auflösung oder Resolution, deren mögliche Faktorwechselwirkungen und Bewertungsgrade in Tab. A 4.1 angegeben sind.

Tab. A 4.1 Auflösung und Bewertung von Versuchsplänen in Abhängigkeit des auftretenden Vermengungsgrades, nach [254]

Resolution	Vermengung	Bewertung
III	Faktorwirkung (FW) mit 2-Faktor-Wechselwirkung (2FWW)	kritisch
IV	FW mit 3FWW 2FWW mit 2FWW	weniger kritisch
V	FW mit 4FWW 2FWW mit 3FWW	meist unkritisch
VI	FW mit 5FWW 2FWW mit 4FWW 3FWW mit 3FWW	

A 5 Wirkstoffverkapselung durch Granulation

Tab. A 5.1 Auswirkungen des Fließmittelgehalts in der Trockenmischung auf den Wasseranspruch nach Puntke [229]

Fließmittelanteil [M.-%]	Wasseranspruch nach Puntke [Vol.-%]
0,00	18,4
5,00	14,0
8,71	10,0
20,00	11,5
25,00	12,5
31,29	14,3
40,00	17,8
50,00	20,1
100,00	44,0

Tab. A 5.2 Versuchsplan und ermittelter Puntke-Wasseranspruch der in Kapitel 6.2 durchgeführten Verkapselungsuntersuchungen

Nr.	Fließmittel-gehalt [M.-%]	Puntke-Wasser-anspruch [Vol.-%]	Wassergehalt von Puntke [M.-%]	Werkzeug-geschw. [U/min]	Granulier-zeit [s]	Füllmenge [g]
1	20,00	11,5	90,00	660	600	2500
2	20,00	11,5	90,00	660	600	2500
3	8,71	10,0	84,35	537	769	2782
4	20,00	11,5	90,00	660	900	2500
5	20,00	11,5	90,00	880	600	2500
6	8,71	10,0	95,65	537	431	2782
7	20,00	11,5	100,00	660	600	2500
8	20,00	11,5	90,00	660	600	3000
9	31,29	14,3	95,65	537	769	2782
10	31,29	14,3	95,65	537	431	2218
11	20,00	11,5	90,00	660	600	2500
12	8,71	10,0	95,65	786	431	2218
13	20,00	11,5	90,00	660	600	2500
14	8,71	10,0	84,35	786	769	2218
15	20,00	11,5	90,00	660	600	2500
16	40,00	17,8	90,00	660	600	2500
17	8,71	10,0	84,35	537	431	2218
18	31,29	14,3	95,65	786	431	2782
19	31,29	14,3	84,35	537	769	2218
20	20,00	11,5	80,00	660	600	2500
21	31,29	14,3	84,35	786	769	2782
22	8,71	10,0	84,35	786	431	2782
23	31,29	14,3	84,35	786	431	2218
24	0,00	18,4	90,00	660	600	2500
25	20,00	11,5	90,00	660	600	2000
26	31,29	14,3	95,65	786	769	2218
27	8,71	10,0	95,65	786	769	2782
28	20,00	11,5	90,00	660	300	2500
29	31,29	14,3	84,35	537	431	2782
30	20,00	11,5	90,00	440	600	2500
31	8,71	10,0	95,65	537	769	2218

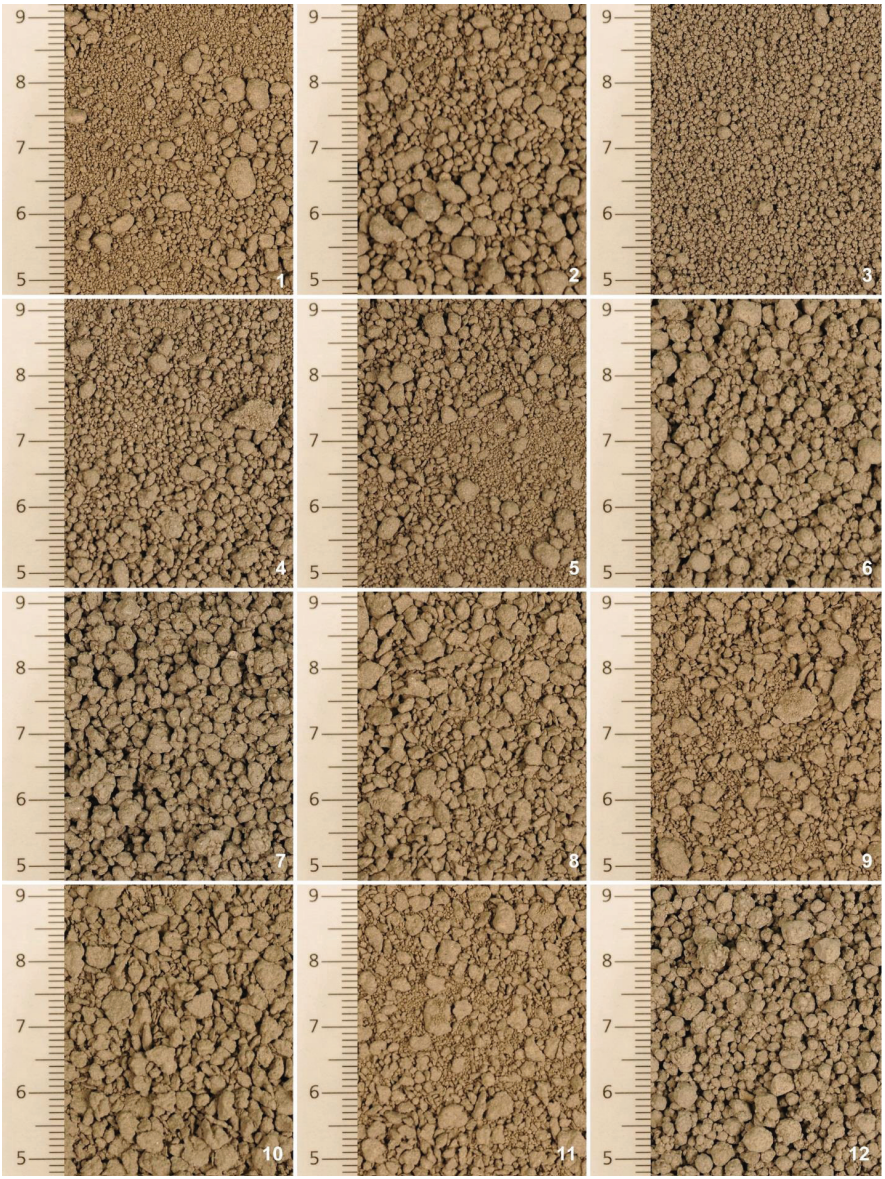


Abb. A 5.1 Abbildungen der während der ersten Untersuchungsreihe hergestellten Agglomeratkapseln, Korngrößenbereich der abgesiebten Produktionsmenge (0,25 bis 4,0 mm)

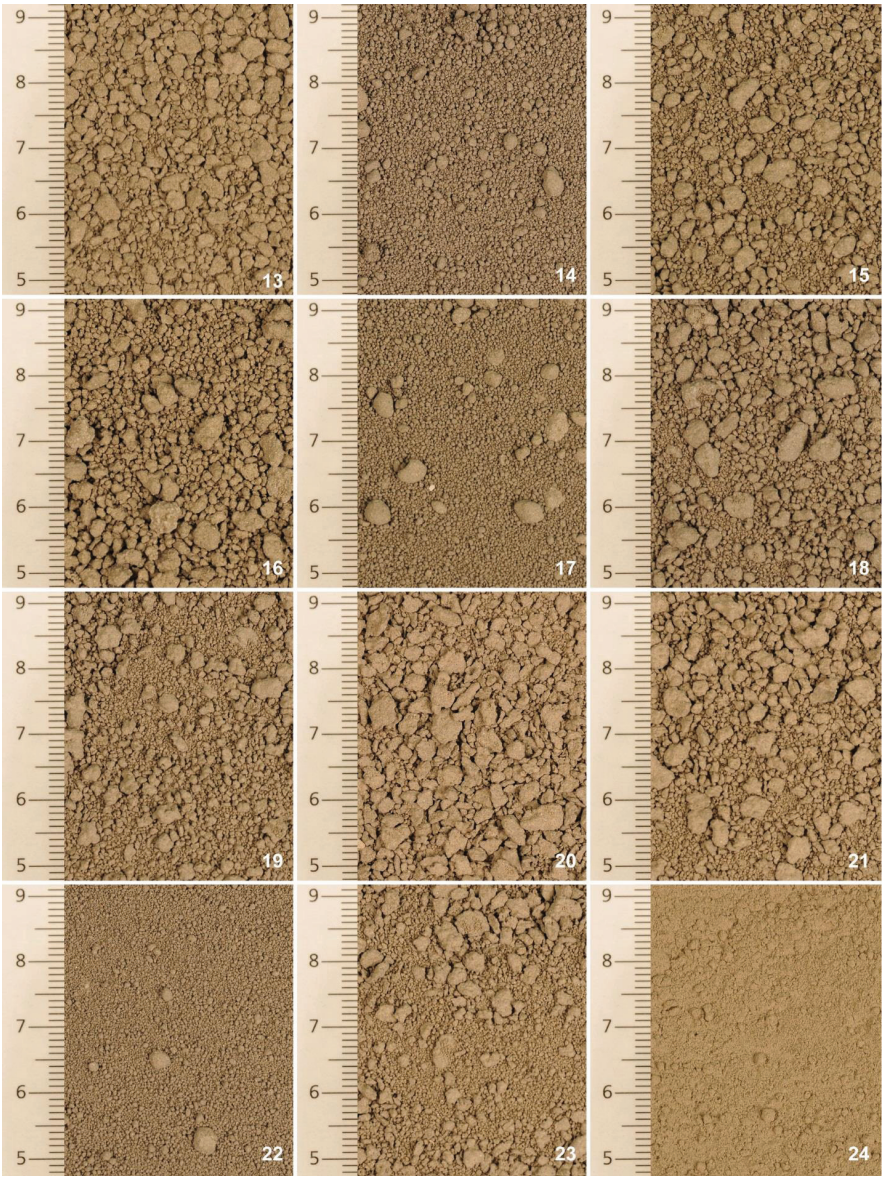


Abb. A 5.2 Abbildungen der während der ersten Untersuchungsreihe hergestellten Agglomeratkapseln, Korngrößenbereich der abgesiebten Produktionsmenge (0,25 bis 4,0 mm, Fortsetzung)

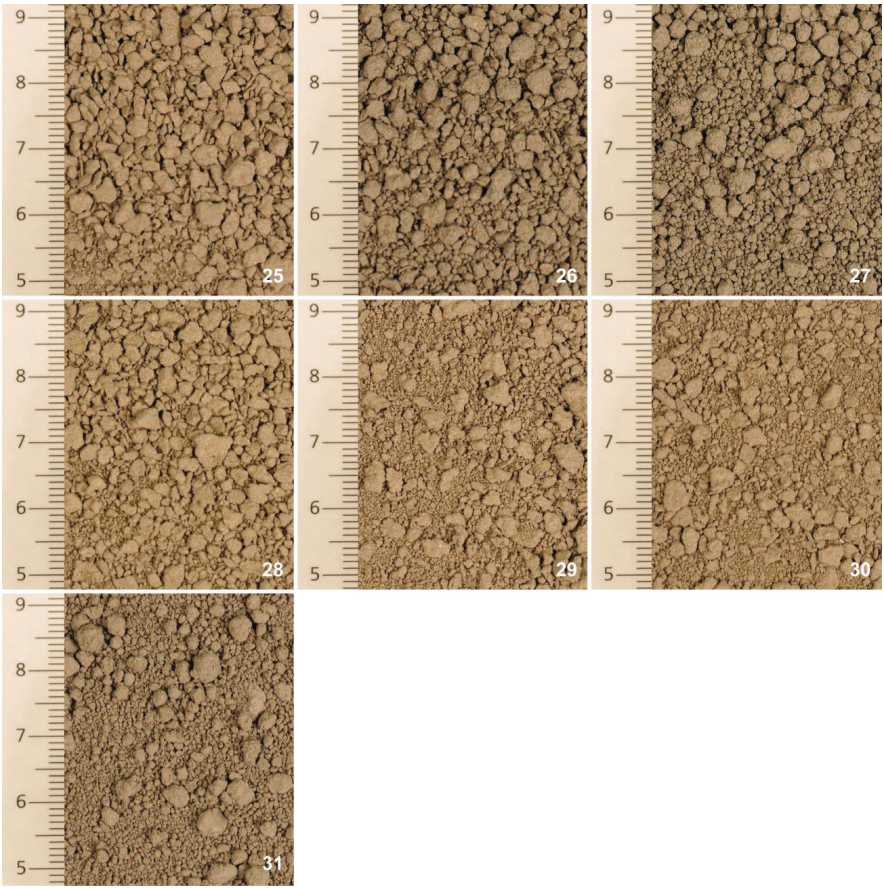


Abb. A 5.3 Abbildungen der während der ersten Untersuchungsreihe hergestellten Agglomeratkapseln, Korngrößenbereich der abgesiebten Produktionsmenge (0,25 bis 4,0 mm, Fortsetzung)

Die Verkapselung und kontrollierte Freisetzung von Wirkstoffen ist in vielen Industriebereichen ein gängiges Verfahren, um deren Eigenschaften zu verbessern. Trotz einer Vielzahl denkbarer Anwendungsgebiete hat diese Technologie bis heute jedoch keine wesentliche Bedeutung für den Baubereich. Ziel der Arbeit war es, die zukünftige Nutzung der Verkapselungstechnologie für den Baustoffbereich zu evaluieren.

Im ersten Teil der Arbeit wurden Veränderungen der Wirkungsweise verschiedener bauchemischer Zusatzmittel bei deren zeitlich kontrollierter Dosierung zu zementgebundenen Baustoffen untersucht, um hieraus Kriterien zur Auswahl der Wirkstoffe und des Verkapselungsverfahren zu ermitteln. Darauf aufbauend wurde im zweiten Teil der Arbeit ein für die kontrollierte Wirkstoffdosierung geeignetes Zusatzmittel in Mischagglomeraten verkapselt. Anschließende Untersuchungen widmeten sich den Einflussfaktoren auf das Verkapselungsergebnis und die kontrollierte Wirkstofffreisetzung. Auf Grundlage statistischer Datenauswertungen wurde ein Modell zur Verkapselung bauchemischer Wirkstoffe in Mischagglomeraten entwickelt, deren Freisetzungskinetik in Folgeuntersuchungen optimiert und abschließend im realen Baustoff aufgezeigt.

ISBN 978-3-7376-0156-6