

**Modellbildung zum Abbindeverhalten von  
PCE-verflüssigten und CA-Zement-gebundenen  
Feuerbetonen**

von

**Dipl.-Ing. (FH) Johannes Kasper**

aus St. Wendel

Angenommene Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
Fachbereich 3: Mathematik/Naturwissenschaften  
Universität Koblenz-Landau

Gutachterinnen und Gutachter:

Prof Dr. rer. nat. Dr. h. c. Peter Quirnbach

Prof. Dr. rer. nat. Olaf Krause

Prüfungskommission:

Prof Dr. rer. nat. Dr. h. c. Peter Quirnbach

Prof. Dr. rer. nat. Olaf Krause

Prof. Dr. Thomas Götz

Tag der mündlichen Prüfung: 06.05.2021

---

## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation verfasst habe und alle von mir für die Arbeit benutzten Hilfsmittel und Quellen in der Arbeit angegeben habe sowie Anteile beteiligter Mitarbeiterinnen oder Mitarbeiter sowie anderer Autorinnen oder Autoren klar gekennzeichnet sind. Ich habe keine entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- oder Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Ich habe die Dissertation nicht in gleicher oder ähnlicher Form als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung im In- oder Ausland eingereicht, sowie keine andere Abhandlung in einem anderen Fachbereich oder einer anderen wissenschaftlichen Hochschule als Dissertation eingereicht. Mir ist bewusst, dass ein Verstoß gegen einen der vorgenannten Punkte den Entzug des Dokortitels bedeuten und ggf. auch weitere rechtliche Konsequenzen haben kann.

Koblenz, den 22.05.2021

---

## Danksagung

An erster Stelle gilt mein Dank Prof. Dr. rer. nat. Dr. h. c. Peter Quirnbach (Leiter der Arbeitsgruppe Technische Chemie und Korrosionswissenschaften, Universität Koblenz-Landau) für die Möglichkeit zur Realisierung der vorliegenden Arbeit an der Universität Koblenz-Landau.

Ebenso möchte ich mich bei Prof. Dr. rer. nat. Olaf Krause (Professur feuerfeste Werkstoffe, Hochschule Koblenz) für die ersten und die vertiefenden Einblicke in die feuerfesten Werkstoffe, speziell die Feuerbetone, bedanken, die er mir nach Beendigung meines Studiums in seiner damals neuen Arbeitsgruppe ermöglichte. Die fachliche Betreuung meiner Arbeit und die Übernahme des Zweitgutachtens durch Professor Krause trugen maßgeblich zu der Verwirklichung der vorliegenden Arbeit bei. Darüber hinaus bedanke ich mich dafür, dass ich Forschungsergebnisse aus dem Projekt „Opti-WCR“ der Hochschule Koblenz, an dem ich mitwirkte, im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwenden durfte.

Dr. rer. nat. Christian Dannert (Forschungsstellenleiter, Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V.) gilt mein Dank dafür, dass er mir neben meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter der Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V. gestattet hat, weiter an meinem Promotionsthema zu arbeiten und hierfür Forschungsergebnisse der Forschungseinrichtung nutzen zu dürfen.

Zudem gilt mein Dank M.Eng. Daniel Herzog (geb. Tischer) für die akribische Durchführung der verwendeten Untersuchungen aus dem Projekt „Opti-WCR“ sowie Jonas Fischer und Michael Linn für die Unterstützung im Labor.

Besonders möchte ich mich auch bei Herrn M.Eng. Marcel Bastian für die kritische Durchsicht der vorliegenden Arbeit bedanken. Ebenso bedanke ich mich bei ihm dafür, dass er stets als Sparring-Partner für die Diskussion von Forschungsergebnissen sowie fachlich irrelevanten, weltlichen Fragestellungen zur Verfügung stand.

Bei den ehemaligen Kollegen der Hochschule Koblenz und den aktuellen und ehemaligen Kollegen der Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V. bedanke ich mich für die stets gute Arbeitsatmosphäre, in der das Arbeiten immer eine Freude war und ist.

Abschließend möchte ich meine Eltern keineswegs unerwähnt lassen. Sie haben mich stets in allem unterstützt.

---

## Zusammenfassung

Feuerbetone werden als Auskleidung in industriellen Hochtemperaturaggregaten, wie beispielsweise in der Eisen- und Stahlindustrie, eingesetzt. Nach dem Mischen und dem Gießen eines Feuerbetons in Formen bzw. Schalungen, muss dieser abbinden und eine ausreichende Festigkeit ausbilden. Die Kinetik der Abbindevorgänge und somit auch das Erhärungsverhalten variiert dabei stark in Abhängigkeit der Zusammensetzung, vor allem hinsichtlich des Bindemittels und der Additive, des Feuerbetons. In der Praxis der Herstellung von Feuerbetonen kommt es häufig zu Beschädigungen der hergestellten Bauteile oder Auskleidungen durch das Fließen noch nicht ausreichend abgebundener Feuerbetone bzw. die Beschädigung von Ecken und Kanten während des Ausschalens oder Bauteilen reißen durch mechanische Belastung beim Umsetzen oder beim Transport. Diese Beschädigungen basieren auf Fehleinschätzungen zum Abbindefortschritt und der korrespondierenden Festigkeitsausprägung der Feuerbetone. Diese wiederum sind auf Lücken im Stand der Technik zurück zu führen.

Für PCE-verflüssigte und CA-Zement-gebundene Korund-Feuerbetonen mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrix, werden die Defizite des Stands der Technik für diese Feuerbetonklasse identifiziert: Diese liegen im Bereich der Verflüssigungswirkung und des ersten Ansteifens der Feuerbetone, der Hydratation des CA-Zements in den Feuerbetonen und der Festigkeitsausprägung der Feuerbetone. Hieraus leitet sich ein entsprechender Forschungsbedarf ab.

Am Beispiel von zwei PCE-verflüssigten (PCE mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten sowie PCE mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten) und CA-Zement-gebundenen (70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Feuerbetonen mit einer reaktivtonerde-basierten und einer reaktivtonerde-mikrosilika-basierten Matrix werden abbindekinetische Untersuchungen durchgeführt. Anhand verschiedener abbindekinetischer Messmethoden, wie Schallgeschwindigkeit oder elektrischer Leitfähigkeit, und einigen ergänzenden Messung, wie beispielsweise das  $\zeta$ -Potential, wird der Abbindeverlauf der Feuerbetone untersucht und die Defizite aus dem Stand der Technik aufgeklärt.

Im Detail wurde der Stand der Technik um folgende Erkenntnisse ergänzt:

- Verflüssigung von Feuerbetonen mit PCE-Molekülen: Es wurde festgestellt, dass die Verflüssigungswirkung und das erste Ansteifen maßgeblich durch die Struktur der Verflüssigermoleküle hervorgerufen werden.

PCE-Moleküle mit langen Seitenketten verflüssigen eher sterisch. Durch die Vermittlung von  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement wird die Adsorption der PCE-Moleküle verstärkt. Freie PCE-Moleküle können auf CAH-Phasen (Hydratationsprodukte) adsorbieren und somit die Fließfähigkeit des Feuerbetons für eine gewisse Zeit aufrechterhalten.

PCE-Moleküle mit kurzen Seitenketten verflüssigen elektrosterisch. Bei Lösung von  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement kommt es zu einer Ca-PCE-Gel-Bildung und einer korrespondierenden Koagulation der Feuerbetonmatrix und der Feuerbeton steift zeitnah nach dem Mischen an.

- 
- Hydratation von CA-Zement: Die Hydratation von CA-Zement in den Feuerbetonen wird wesentlich durch die Länge der Seitenketten der PCE-Moleküle bzw. der Anwesenheit von Zitronensäure beeinflusst.

In Feuerbetonen die mit PCE-Molekülen mit langen Seitenketten verflüssigt wurden, kann der CA-Zement weitestgehend frei hydratisieren. Der CAH-Phasenanteil steigt in zwei Abschnitten, getrennt von einer dormanten Phase. Die dormante Phase der CA-Zementhydratation wurde auf eine Lösungshemmung der Al-O-H-Passivierungsschicht auf dem CA-Zement bei mäßigem pH-Wert ( $\text{pH} = 12,3$ ) zurückgeführt.

In Feuerbetonen die mit PCE-Molekülen mit kurze Seitenketten und Zitronensäure verflüssigt werden, wird die Hydratationsreaktion durch eine Ca-Citrat-PCE- $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Gelbildung stark gehemmt. Es besteht die Vermutung, dass die Bindung von  $\text{Ca}^{2+}$  in dem Gel zum einen eine sehr ausgeprägte dormante Phase ( $\text{pH} < 12,3$ ), mit einer schlechten Löslichkeit der Passivierungsschicht, bewirkt und zum anderen auch die Fällung von CAH-Phasen unterdrückt.

- Festigkeitsausprägung von CA-Zement-gebundenen Feuerbetonen:

Eine Koagulation bewirkt die erste Festigkeitssteigerung der Feuerbetone auf  $\sigma_B < 1 \text{ MPa}$ . Im Anschluss findet die Hauptfestigkeitssteigerung auf Grund von Austrocknung durch Hydratation und Verdunstung statt. Der weitere Teil der Festigkeitssteigerung wird durch die Reduzierung der Porosität durch expansive CA-Zementhydratation und die hohe spezifische Oberfläche sowie deren weitere Erhöhung durch die CA-Zementhydratation bewirkt.

Aus den einzelnen abbindekinetischen Effekten können, zusammen mit dem Stand der Technik und den neuen Erkenntnissen, mikrostrukturelle Abbinde Modelle und Modelle zur Festigkeitsentwicklung der Feuerbetone abgeleitet werden. In Folge kann für die zwei Feuerbetone zu jedem Zeitpunkt des Abbindens eine Aussage zum Abbindefortschritt und zur Festigkeitsausprägung getätigt werden. Einige der Abbinde Mechanismen und festigkeitsbildenden Mechanismen können auf andere Feuerbetonzusammensetzungen übertragen werden.

## **Abstract**

Refractory castables are used as linings in industrial high temperature units like in aggregates for iron or steel processing. After mixing and casting of a refractory castable into a mold, a refractory castable has to set and develop a sufficient strength. The setting kinetics and the strength development shows various behaviors among specific compositions of refractory castables, especially when the bonding agent and chemical additives are altered. In the practice of refractory castable production, a couple of damages, which are linked to insufficient strength development during setting, may occur: unset refractory castable starts to flow after demolding, edges break or crack formation is provoked during transport or movement of refractory castable structures. These damages are mostly related to misjudgments about the setting processes and the corresponding strength development of a refractory castable. The misjudgments are based on several shortcomings in the state of the art.

---

The shortcomings of the state of the art of corundum-based refractory castables with PCE as dispersing agents, CA cement as bonding agent and an alumina and alumina-silica matrix are identified: There is a lack of knowledge about the dispersion and stiffening of those refractory castables, the hydration of CA cement in the refractory castables and the strength development of those refractory castables. The shortcomings of the state of the art result in a specific research demand.

Two tabular alumina based refractory castables, containing PCE dispersing agents (PCE short backbone - long side chains and PCE long backbone - short side chains), CA cement (70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) and an alumina resp. alumina-microsilica matrix, will be used to run setting kinetic investigations. The setting kinetics is investigated by time-dependent methods, like the measurement of sonic velocity or electrical conductivity, and complementary methods like  $\zeta$ -potential. As a result, the shortcomings of the state of the art can be explained.

In detail, the state of the art is complemented by the following findings:

- Dispersion of refractory castables by PCE: The dispersion properties and the first stiffening are predominantly defined by the structure of the dispersing agent molecules. The dispersion of PCE molecules with long side chains is dominated by a steric repulsion. An intensified adsorption of PCE molecules on raw material surfaces is mediated by  $\text{Ca}^{2+}$  from CA cement. Unadsorbed PCE molecules in the pore water are able to adsorb on new surfaces if CAH phases are formed. Thereby, the first stiffening is retarded a couple of hours even if hydration has started. The dispersion of PCE molecules with short side chains is dominated by an electrosteric repulsion. The dissolution of  $\text{Ca}^{2+}$  from CA cement leads to a precipitation of a Ca-PCE-gel. Thereby, a coagulation of the matrix of the refractory castable is provoked and the stiffening of the refractory castable is caused shortly after mixing.
- Hydration of CA cement in refractory castables: The hydration is fundamentally influenced by the length of the side chains of PCE molecules and the presence of citric acid. The CA cement in the refractory castables is able to react without major interactions in the presence of PCE molecules with long side chains. The CAH-Phase content increases in two stages separated by a dormant period of time. The dormant period of time of the CA cement hydration is attributed to a dissolution inhibition of the Al-O-H-passivation layer on the CA cement surface at  $\text{pH} = 12.3$ . Within the refractory castable with the PCE molecules with short side chains and citric acid the hydration reaction is inhibited strongly by the formation of a Ca-Citrate-PCE- $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -gel. It is assumed that the bond of  $\text{Ca}^{2+}$  within the gel phase leads to a distinct extension of the dormant period of time. This extension is caused by a lower solubility of the Al-O-H-passivation layer at a  $\text{pH} < 12.3$ . Additionally, the formation of the CAH-Phase is suppressed by the gel phase.
- Mechanisms of strength development in CA cement bonded refractory castables: The first strength increase ( $\sigma_B < 1 \text{ MPa}$ ) is provoked by a coagulation of the matrix suspension of the refractory castables. The dry-out of the refractory castables by hydration and evaporation generates the main strength build-up. Simultaneously, the strength development is supported

---

by the reduction of porosity and the increase of the specific surface area in the refractory castables matrix by the CA cement hydration.

Effects from the setting kinetics of the refractory castables, which can be explained by the state of the art and new findings on the setting mechanisms, are used to derive models of the microstructural effects and the strength development during setting. As a result, it is possible to give information about the setting status and the strength build-up for each point in time. Some of the setting mechanisms and mechanisms of strength formation can be transferred to the setting of refractory castables with other compositions.

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Stand der Technik</b> .....	<b>2</b>
<b>2.1</b>	<b>Einordnung der Fragestellung in die Verfahrenstechnik der Feuerbetone</b> .....	<b>2</b>
<b>2.2</b>	<b>Dichte hydraulisch gebundene Feuerbetone – eine Übersicht</b> .....	<b>2</b>
2.2.1	Kornaufbau dichter Feuerbetone .....	3
2.2.2	Hydraulische Bindemittel.....	3
2.2.3	Anmachflüssigkeit (Wasser).....	4
2.2.4	Additive.....	4
<b>2.3</b>	<b>Der Feuerbeton als Suspension</b> .....	<b>5</b>
2.3.1	Doppelschichtmodell nach Stern.....	5
2.3.2	Die effektive Oberflächenladung von Partikeln - Das $\zeta$ -Potential .....	6
2.3.3	Elektrostatische Stabilisierung: DLVO-Theorie .....	10
2.3.4	Sterische und elektrosterische Stabilisierung .....	11
<b>2.4</b>	<b>CA-Zement und dessen hydraulische Reaktion</b> .....	<b>16</b>
2.4.1	Eigenschaften der CA-Klinker und CA(S)H-Phasen .....	17
2.4.2	Hydratationsreaktionen und deren Wasserbedarf .....	19
2.4.3	Volumenbedarf der Hydratationsreaktionen .....	20
2.4.4	Reaktionsmechanismus der Hydratation .....	20
2.4.5	Kinetik der Hydratation .....	26
<b>2.5</b>	<b>Mechanismen der Festigkeitsentwicklung im Feuerbeton</b> .....	<b>29</b>
2.5.1	Koagulation .....	29
2.5.2	Veränderung von Porenwassergehalt/Feuchte.....	30
2.5.3	Verfilzung/Verzahnung der Hydratphasen .....	31
2.5.4	Volumenveränderung .....	31
2.5.5	Spezifische Oberfläche .....	32
<b>2.6</b>	<b>Monitoring der Abbindekinetik</b> .....	<b>33</b>
2.6.1	Messung der Kristallisationswärme/Probentemperatur .....	33
2.6.2	Messung der Schallgeschwindigkeit .....	35
2.6.3	Messung der elektrischen Leitfähigkeit .....	37
2.6.4	Messung des pH-Wertes.....	39
2.6.5	Röntgenographische Untersuchungen .....	40
2.6.6	Thermophysikalische Untersuchungen (DTA/DSC/TG/Glühverlust) .....	41
2.6.7	Kernspinresonanzspektroskopie ( $^{27}\text{Al}$ -NMR) .....	41
<b>3</b>	<b>Forschungsbedarf, Zielsetzung und Lösungsweg</b> .....	<b>42</b>
<b>3.1</b>	<b>Forschungsbedarf</b> .....	<b>42</b>
<b>3.2</b>	<b>Zielsetzung</b> .....	<b>45</b>
<b>3.3</b>	<b>Lösungsweg</b> .....	<b>46</b>
<b>4</b>	<b>Materialien und Methoden</b> .....	<b>49</b>
<b>4.1</b>	<b>Verwendete Rohstoffe und Feuerbetonzusammensetzungen</b> .....	<b>49</b>
4.1.1	Rohstoffe .....	49
4.1.2	Basis-Versätze .....	51
4.1.3	Übersicht der Basisversätze .....	52
4.1.4	Variation von Wasser und CA-Zement.....	53
4.1.5	Matrixsuspensionen .....	54
<b>4.2</b>	<b>Probenherstellung - Feuerbeton</b> .....	<b>55</b>
4.2.1	Einwaage.....	55
4.2.2	Mischen .....	55
4.2.3	Formgebung und Probekörperformate.....	56
4.2.4	Abbinden und Trocknen .....	56
<b>4.3</b>	<b>Roh- und Werkstoffcharakterisierung</b> .....	<b>56</b>

4.3.1	Abbindekinetik .....	56
4.3.2	Charakterisierung von Matrixsuspensionen .....	60
4.3.3	Mikroskopie .....	61
<b>4.4</b>	<b>Thermochemische Berechnungen .....</b>	<b>61</b>
<b>5</b>	<b>Ergebnisse .....</b>	<b>63</b>
<b>5.1</b>	<b>Abbindekinetische Untersuchungen an dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton mit CA-Zement .....</b>	<b>63</b>
5.1.1	Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons .....	63
5.1.2	Elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons .....	64
5.1.3	Abbinde temperatur .....	66
5.1.4	Biegefestigkeit nach Abbinden und nach Gefriertrocknung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons .....	66
5.1.5	Hydratwasser- und Porenwassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons .....	67
5.1.6	Offene Porosität des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons .....	68
5.1.7	pH-Wert des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons .....	69
5.1.8	Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit von Hydratwassergehalt und Porenwassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons .....	70
<b>5.2</b>	<b>Abbindekinetische Untersuchungen an dem mikrosilika-basierten Feuerbeton mit CA-Zement.....</b>	<b>74</b>
5.2.1	Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons .....	74
5.2.2	Elektrische Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons .....	75
5.2.3	Abbinde temperatur des mikrosilika-basierten Feuerbetons .....	76
5.2.4	Biegefestigkeit nach Abbinden und nach Gefriertrocknung des mikrosilika-basierten Feuerbetons .....	77
5.2.5	Hydratwasser- und Porenwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons .....	78
5.2.6	Offene Porosität des mikrosilika-basierten Feuerbetons .....	79
5.2.7	pH-Wert des mikrosilika-basierten Feuerbetons .....	80
5.2.8	Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit von Hydratwassergehalt und Porenwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons .....	80
<b>5.3</b>	<b>Einfluss einzelner Faktoren auf die Abbindekinetik.....</b>	<b>84</b>
5.3.1	Einfluss der CaCl <sub>2</sub> -Konzentration auf das ζ-Potential und den Fließwiderstand der Matrixsuspension der Feuerbetone.....	84
5.3.2	Einfluss von Mikrosilikagehalt und PCE-Typ im Feuerbeton auf die Abbindecharakteristik....	87
5.3.3	Kurvencharakteristik der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bei Veränderung des WZ-Wertes.....	89
5.3.4	Veränderung der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit der Zeit.....	91
5.3.5	Einfluss des WZ-Wertes im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton auf den CA-Zementumsatz	92
5.3.6	Einfluss der Luftfeuchte auf die Schallgeschwindigkeitsausprägung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens .....	95
5.3.7	Einfluss der PCE-Konzentration auf den Schallgeschwindigkeitsanstieg des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons .....	96
5.3.8	Thermochemische Berechnungen zur Löslichkeit von Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in Wasser.....	97
<b>6</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>99</b>
<b>6.1</b>	<b>Abbinden des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons.....</b>	<b>100</b>
6.1.1	Ausgangssituation des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach dem Mischen .....	100
6.1.2	Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons .....	102
6.1.3	Elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons .....	103
6.1.4	Abbinde temperatur des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons .....	104
6.1.5	Biegefestigkeit nach Abbinden und nach Gefriertrocknung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons .....	104
6.1.6	Hydratwasser- und Porenwassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons .....	105
6.1.7	Offene Porosität des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons .....	106
6.1.8	pH-Wert des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons.....	106

6.1.9	Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit von Hydratwassergehalt und Porenwassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons .....	107
<b>6.2</b>	<b>Abbinden des mikrosilika-basierten Feuerbetons.....</b>	<b>108</b>
6.2.1	Ausgangssituation des mikrosilika-basierten Feuerbetons nach dem Mischen .....	108
6.2.2	Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons.....	109
6.2.3	Elektrische Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons .....	110
6.2.4	Abbinde temperatur des mikrosilika-basierten Feuerbetons .....	110
6.2.5	Biegefestigkeit nach Abbinden und nach Gefrietrocknung des mikrosilika-basierten Feuerbetons .....	111
6.2.6	Hydratwasser- und Porenwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons.....	112
6.2.7	Offene Porosität des mikrosilika-basierten Feuerbetons .....	113
6.2.8	pH-Wert des mikrosilika-basierten Feuerbetons.....	114
6.2.9	Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit von Hydratwassergehalt und Porenwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons .....	115
<b>6.3</b>	<b>Diskussion weiterer Aspekte .....</b>	<b>116</b>
6.3.1	Einfluss der $\text{CaCl}_2$ -Konzentration auf das $\zeta$ -Potential und den Fließwiderstand der Matrixsuspensionen des reaktivtonerde-basierten und des mikrosilika-basierten Feuerbetons .....	116
6.3.2	Einfluss von Mikrosilika-Gehalt und PCE-Typ auf die Abbindecharakteristik.....	121
6.3.3	Einfluss der PCE-Konzentration auf die Abbindekinetik des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons .....	122
6.3.4	Einfluss der Luftfeuchte auf die Schallgeschwindigkeit während des Abbindens .....	124
6.3.5	Anstieg/Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit während der Haupthydratation bei Veränderung des WZ-Werts .....	125
6.3.6	Verhältnis von C/A während der CA-Zementhydratation.....	127
6.3.7	Geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktionen der CA-Zementhydratation .....	128
6.3.8	Lösungshemmung des CA-Zements durch Passivierung und Alterung der Passivierungsschicht von CA-Zement (dormanten Phase der Hydratation) .....	129
6.3.9	Einfluss der Temperatur auf die Abbindekinetik .....	132
6.3.10	Abklingen der Hydratationsreaktion, Verbrauch von Wasser und CA-Zement sowie Hydratationsgrad.....	133
6.3.11	Spezifische Oberfläche des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons.....	134
<b>6.4</b>	<b>Modelle zum Abbindeverhalten von PCE-verflüssigten und CA-Zement-gebundenen Feuerbetonen.....</b>	<b>135</b>
6.4.1	Ansteifen und Festigkeitsentwicklung durch CAH-Phasenbildung und Porenwasserentzug .	135
6.4.2	Mikrostrukturelle Erläuterung des Abbindeverhaltens .....	140
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung der Ergebnisse.....</b>	<b>148</b>
<b>7.1</b>	<b>Verflüssigung und frühes Ansteifen der CA-Zement-gebundenen Feuerbetone.....</b>	<b>148</b>
<b>7.2</b>	<b>Hydratation des CA-Zements in Feuerbetonen.....</b>	<b>151</b>
<b>7.3</b>	<b>Festigkeitsausprägung der CA-Zement-gebundenen Feuerbetone .....</b>	<b>155</b>
<b>8</b>	<b>Anhang.....</b>	<b>158</b>
<b>9</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>164</b>

---

## Abkürzungen

d	Korn- bzw. Partikeldurchmesser in $\mu\text{m}$ , mm
$d_{50}$	mittlerer Partikeldurchmesser in $\mu\text{m}$
T	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$
rF	relative Feuchte in %
p	Druck in bar, mbar
$\rho$	Dichte in $\text{g cm}^{-3}$
t	Zeit in s, min, h, d
v	Geschwindigkeit in $\text{m s}^{-1}$
$\sigma_B$	Biegefestigkeit in MPa
$\sigma_D$	Druckfestigkeit in kPa
K	elektrische Leitfähigkeit in $\text{mS cm}^{-1}$
sOF	spezifische Oberfläche in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
$c_X$	Konzentration von X, Einheiten variieren
$l_{HK}, l_{SK}$	Hauptkettenlänge bzw. Seitenkettenlänge der PCE-Moleküle in nm
U	Spannung in V
f	Frequenz in Hz
L	Löslichkeit in $\text{g X (kg H}_2\text{O)}^{-1}$
m	Masse in g
A	$\text{Al}_2\text{O}_3$
S	$\text{SiO}_2$
C	CaO
CA	$1 \text{ CaO} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 = \text{CaAl}_2\text{O}_4$
CA <sub>2</sub>	$1 \text{ CaO} \cdot 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 = \text{CaAl}_4\text{O}_7$
C <sub>12</sub> A <sub>7</sub>	$12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3 = \text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$
CAH <sub>10</sub>	$1 \text{ CaO} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O} = \text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$
C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub>	$2 \text{ CaO} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O} = \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$
C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub>	$3 \text{ CaO} \cdot 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O} = \text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$
AH <sub>3</sub>	$1 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ Al(OH)}_3$

---

$C_2ASH_8$	$2 CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8 H_2O$
CAH-Phasen	Sammelbegriff für die Hydratphasen $CAH_{10}$ , $C_2AH_8$ , $C_3AH_6$ und $AH_3$
CSH-Gel	Mischung mikrokristalliner Hydratationsprodukte von Portlandzement
$(C_6H_5O_7)^{3-}$	vollständig deprotonisiertes Citrat-Ion
WZ-Wert	Wasser-zu-Zement-Verhältnis
PCE	Polycarboxylat-Ether
Me-OH / Me-O <sup>-</sup> / Me-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	OH-Gruppe auf hydrolysierter Partikeloberfläche; neutral, deprotoniert und protoniert; Me(tall)-Kation partiell in Kristallstruktur des Partikels integriert
Al-OH / Al-O <sup>-</sup> / Al-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	OH-Gruppe auf hydrolysierter $Al_2O_3$ -Partikeloberfläche; neutral, deprotoniert und protoniert; Al-Kation partiell in Kristallstruktur des $Al_2O_3$ -Partikels integriert
Si-OH / Si-O <sup>-</sup> / Si-OH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	OH-Gruppe auf hydrolysierter $SiO_2$ -Partikeloberfläche, neutral, deprotoniert und protoniert, Si-Kation partiell in Kristallstruktur des Partikels integriert

---

## Definitionen

**Abbinden:** Unter Abbinden werden im Rahmen dieser Arbeit alle physikalischen und chemischen Prozesse zusammengefasst, die zur frühen Erhärtung ( $t \leq 48$  h) von Feuerbetonen beitragen.

**Ansteifen:** Unter Ansteifen wird die rheologische Veränderung des Feuerbetons während des Abbindens verstanden. Hierunter fällt eine Abnahme der Fließfähigkeit bis zu einem Erliegen des Fließvermögens (Übergang in den plastischen Bereich).

**Abbindekinetik:** Unter Abbindekinetik wird die zeitlich veränderliche Ausprägung, der unter „Abbinden“ zusammengefassten Prozesse verstanden.

**Reaktivtonerde:** feines, reaktives  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in der Regel  $d < 5 \mu\text{m}$

**Mikrosilika:** Submikronales amorphes  $\text{SiO}_2$ , entsteht bei der Siliziumherstellung als Nebenprodukt

**reaktivtonerde-basierter Feuerbeton (auch mit RTE abgekürzt):** Bedeutet, dass die Matrix des Feuerbetons (abgesehen von CA-Zement, Verflüssiger und Wasser) **auf Aluminiumoxid** basiert

**mikrosilika-basierter Feuerbeton (auch mit MS abgekürzt):** Bedeutet, dass die Matrix des Feuerbetons (abgesehen von CA-Zement, Verflüssiger und Wasser) **auf Aluminiumoxid und Mikrosilika** ( $\text{SiO}_2$ ) basiert.

**CA-Zement:** Calciumaluminat-Zement (ohne spezifische Zusammensetzung), Mischung CA/CA<sub>2</sub>

**CS-Zement:** Calciumsilikat-Zement (ohne spezifische Zusammensetzung), auch Portlandzement

**dormante Phase:** Von „dormir“, französisch schlafend bzw. ruhend. Als dormante Phase, wird der Zeitabschnitt während des Abbindeprozesses von CA-Zementen verstanden in der keine merkliche Veränderung des Abbindezustands festzustellen ist, die Haupthydratation aber noch nicht stattgefunden hat.

**Al-O-H-Passivierungsschicht:** Nicht stöchiometrische Passivierungsschicht aus Al, O und H auf CA-Zementpartikeln, die gemäß dem Stand der Technik für die dormante Phase verantwortlich ist.

## 1 Einleitung

Ungeformte feuerfeste Erzeugnisse umfassen 46 % (Tonnage) der jährlichen Feuerfestproduktion in Europa (PRE-Statistik 2017). Innerhalb der ungeformten feuerfesten Erzeugnisse bilden zementgebundene Feuerbetone die größte Gruppe. In der Praxis der Feuerbetonherstellung kommt es jedoch immer wieder zu Problemen, die auf eine unzureichende Festigkeitsausbildung des Feuerbetons zurück zu führen sind [MYH2017]. So kommt es zum Beispiel zum Fließen noch nicht ausreichend abgebundenen Feuerbetons, zur Beschädigung von Ecken und Kanten während des Ausschalens oder Bauteile reißen durch mechanische Belastung beim Umsetzen oder beim Transport der Bauteile. Die beschriebenen Beschädigungen (bzw. zum Teil auch Zerstörungen) können größtenteils auf einen unzureichenden Abbindefortschritt zum Zeitpunkt des Ausschalens zurückgeführt werden und haben zur Folge, dass diese Bauteile und Auskleidungen nicht eingesetzt werden können. Dies bedeutet in der Regel einen finanziellen Schaden sowohl beim Feuerfesthersteller als auch beim Anwender der Feuerbetone (z. B. ein Stahlwerk).

Um die beschriebenen Fehlerbilder zu vermeiden, ist es notwendig den Abbindeverlauf der Feuerbetone sehr gut zu kennen, so dass das Abbindeende bzw. ein Zustand ausreichender Festigkeit definiert werden kann. Hierzu müssen die korrespondierenden chemischen Reaktionen und physikalischen Prozesse des Abbindens von Feuerbetonen, im Detail verstanden sein. Der Stand der Technik weist diesbezüglich jedoch Lücken auf (siehe Darstellung des Forschungsbedarfs, S. 42), die eine messtechnisch fundierte Bewertung des Abbindefortschritts erschweren und diese häufig in den Bereich der subjektiven Erfahrung des Anwenders verschieben. Obwohl die chemischen Reaktionen und physikalischen Prozesse des Abbindens von CA-Zement und CA-Zement-gebundenen Feuerbetonen in der Vergangenheit sehr intensiv untersucht wurden, fehlt zu den Aspekten der Verflüssigung, des ersten Ansteifens und der Festigkeitsentwicklung der Feuerbetone sowie der Hydratation des CA-Zements in Teilen ein Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen. Die mikrostrukturelle Beschreibung der Festigkeitsentwicklung und der Abbindevorgänge von Feuerbetonen ist somit nur begrenzt möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein PCE-verflüssigter und CA-Zement-gebundener Korund-Feuerbeton mit Reaktivtonerde oder Reaktivtonerde-Mikrosilika-Mischungen in der Matrix betrachtet. Auf Basis der abbindekinetischen Untersuchungen von diesen Feuerbetonzusammensetzungen soll der Stand der Technik dahingehend ergänzt werden, dass offenen Fragen zu deren Abbindeverhalten geklärt und in Folge mikrostrukturelle Modelle zur Festigkeitsentwicklung während des Abbindens und zu den Abbindeprozessen aufgestellt werden können.

## 2 Stand der Technik

Für ein vertiefendes Verständnis der Abbindekinetik von PCE-verflüssigten und CA-Zementgebundenen Feuerbetonen ist die Betrachtung des Stands der Technik hinsichtlich

- des Feuerbetons als Suspension,
- der Hydratation von CA-Zement,
- der Erhärtungsmechanismen von Feuerbetonen und
- der Monitoringverfahren zur Abbindecharakterisierung von Feuerbetonen

notwendig. Diese Aspekte des Stands der Technik werden in dem folgenden Kapitel dargestellt.

### 2.1 Einordnung der Fragestellung in die Verfahrenstechnik der Feuerbetone

Bei Feuerbetonen muss verfahrenstechnisch zwischen zwei wesentlichen Arten der Herstellung unterschieden werden. Zum einen die Herstellung von Auskleidungen im Werk des Feuerfestanwenders und zum anderen die Herstellung von Fertigbauteilen, meist im Werk des Feuerfestherstellers [PEZ1994].

Bei der Herstellung von Auskleidungen beim Anwender werden die Rohstoffe im Feuerfestwerk eingewogen, trocken gemischt, verpackt und zum Anwender versandt. Die trocken angelieferten Feuerbetone werden dann vor Ort mit Wasser gemischt und in Schalungen innerhalb des Hochtemperaturaggregats gegossen. In der Schalung bindet der Feuerbeton ab, wird anschließend thermisch getrocknet (bis etwa  $T = 400\text{ °C}$ ) und auf Anwendungstemperatur aufgeheizt (in der Regel  $T > 1000\text{ °C}$ ) [ROU2012].

Bei der Herstellung von Fertigbauteilen werden die Rohstoffe im Feuerfestwerk eingewogen, der Feuerbeton wird trocken und im Anschluss mit Wasser gemischt und unmittelbar danach in Fertigbauteilformen gegossen. Innerhalb der Form bindet der Feuerbeton ab. Im Anschluss an den Abbindeprozess wird der Feuerbeton getrocknet und getempert (bis maximal  $T = 400\text{ °C}$ ) sowie in manchen Fällen auch gebrannt ( $T > 1000\text{ °C}$ ). Nach dem Tempern oder Brennen werden die Fertigbauteile an den Anwender versandt, vor Ort eingebaut und auf Anwendungstemperatur aufgeheizt (in der Regel  $T > 1000\text{ °C}$ ) [PEZ1994].

Diese zwei Verfahrensweisen können auf die fünf wesentlichen Schritte: Mischen (trocken und mit Wasser), Formgebung, Abbinden, Trocknen/Aufheizen und die Anwendung reduziert werden. Das Abbinden stellt einen wesentlichen Schritt in der Werkstoffgenese von ungeformten feuerfesten Werkstoffen dar.

### 2.2 Dichte hydraulisch gebundene Feuerbetone – eine Übersicht

Die Gruppe der dichten hydraulisch gebundenen Feuerbetone wird in herkömmliche Feuerbetone und verflüssigte Feuerbetone unterteilt. Herkömmliche Feuerbetone beinhalten neben der Körnung lediglich ein hydraulisches Bindemittel. Die verflüssigten Feuerbetone, die in dieser Arbeit fokussiert werden, zeichnen sich dadurch aus, dass Sie neben der groben Körnung und dem hydraulischen Bindemittel noch einen Verflüssiger und Partikel  $d \leq 1\text{ }\mu\text{m}$  mit einem Masseanteil

von mehr als 2 % beinhalten. Die hydraulische Bindung ist durch die Verfestigung des Feuerbetons aufgrund der Reaktion des Bindemittels mit Wasser charakterisiert.

### **2.2.1 Kornaufbau dichter Feuerbetone**

Dichte Feuerbetone werden durch die Kombination einer Vielzahl unterschiedlicher Kornfraktionen in unterschiedlichen Abstufungen aufgebaut. Zweck der Verwendung einer solchen multimodalen Kornverteilung ist es, Lücken im Kornaufbau gezielt mit immer feinerer Körnung zu füllen, um auf diese Weise die Dichte zu erhöhen, die Porosität zu verringern und somit die Korrosionsbeständigkeit und Festigkeit von Feuerbetonen zu optimieren. Hierzu gibt es von Anfang des 20. Jahrhunderts zahlreiche Grundlagenuntersuchungen über den Füllgrad von Schüttungen aus Körnungen unterschiedlicher Korngröße [FUR1928, FUR1931, LIT1930, AND1930, WHI1937, FUL1907, AND1931]. Diese bilden die theoretische Grundlage zur systematischen Entwicklung dichter feuerfester Werkstoffe. Neuere Veröffentlichungen geben verfeinerte Modelle zur Kornbandoptimierung feuerfester Werkstoffe wieder [DIN1992a, DIN1992b, FUN1994, FRU2014], wobei sich das zugrundeliegende Prinzip jedoch nicht wesentlich geändert hat. Die chemische bzw. mineralogische Zusammensetzung der einzelnen Komponenten hängt von der korrosiven, thermischen und thermo-mechanischen Belastung in der Anwendung ab.

Für die Entwicklung selbstfließender Feuerbetone war eine Erhöhung des Feinstanteils in Feuerbetonen nötig. Durch die Erhöhung des Feinstanteils wird eine Verschiebung der einzelnen Körner gegeneinander ermöglicht und die Fließfähigkeit ohne externen Energieeintrag gewährleistet.

Im Zusammenhang mit einer Kornverteilungsoptimierung wurden in den letzten Jahrzehnten neben der Verwendung von Mikrosilika auch mono-, bi- und multimodale Mikrofüllstoffe auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Basis entwickelt. Durch die definierte Abstimmung einzelner Feinstkornfraktionen ist es bei der Werkstoffentwicklung möglich geworden, die Modelle maximaler Packungsdichte praxisgerecht anzuwenden und so maximale Dichte, minimale Porosität und gutes Fließverhalten bei sehr niedrigem Wassergehalt (Masseanteil teilweise  $< 4\%$ ) zu ermöglichen [KOC2011].

Durch den Kornaufbau wird die verbleibende Porosität des Gefüges und somit auch die Dimension des Wasserbedarfs eines Feuerbetons zur Verarbeitung definiert.

### **2.2.2 Hydraulische Bindemittel**

Als Bindemittel sind alle Systeme geeignet, die eine Verfestigung eines Werkstoffes bewirken. In Feuerbetonen hat das Bindemittel die Hauptfunktion eines temporären Bindemittels. Dies bedeutet, dass das Bindemittel nach der Formgebung durch chemische oder hydraulische Reaktion zum schnellen Erzielen der Festigkeit (Abbinden) benötigt wird. Diese ist notwendig damit der Feuerbeton schadenfrei entformt bzw. entschalt werden kann. Unter hydraulischer Reaktion ist die Reaktion eines Bindemittels mit Wasser unter Bildung von Hydratphasen zu verstehen [PEZ1994, ROU2012]. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf mit CA-zement-gebundenen Feuerbetonen. Daher werden die Eigenschaften und das Verhalten von hydraulisch reagierenden CA-Zementen in Feuerbetonen in den nächsten Abschnitten detaillierter beschrieben.

### 2.2.3 Anmachflüssigkeit (Wasser)

Das Wasser in hydraulisch gebundenen Feuerbetonen erfüllt zwei wesentliche Funktionen: Zum einen sorgt das Wasser für die Fließfähigkeit des Feuerbetons, so dass dieser verarbeitet werden kann und zum anderen reagiert das Wasser zusammen mit CA-Zement zu CAH-Phasen, so dass eine Verfestigung des Feuerbetons durch die Hydratationsreaktion erreicht wird.

Der Anmachwasserbedarf orientiert sich einerseits am Kornaufbau des Feuerbetons und der damit verknüpften resultierenden Restporosität im Gefüge (siehe Kornaufbau). Der hierzu notwendige Anmachwasserbedarf kann je nach Kornaufbau des Feuerbetons zwischen ca. einem Masseanteil von 4 % und 20 % betragen, liegt bei dichten Feuerbetonen in der Regel jedoch bei < 8 %. Neben dem reinen Kornaufbau hängt der notwendige Wassergehalt andererseits auch von der mineralogischen Zusammensetzung der Matrixsuspension, der Porosität (Saugfähigkeit) der Rohstoffe und dem verwendeten Verflüssigungssystem ab [LUZ2015].

Das eingesetzte Wasser wird während des Abbindens zum Teil durch die Hydratationsreaktionen gebunden und zum Teil verbleibt es in den Poren. Es wird angestrebt, möglichst wenig Anmachwasser zu verwenden, da ein zu hoher Wassergehalt die Porosität des abgebundenen Feuerbetons erhöht und in der Folge die mechanischen Eigenschaften des Feuerbetons verschlechtert [GEO1994, LUZ2015]. Darüber hinaus muss überschüssiges Wasser (Porenwasser) nach dem Abbinden und vor dem Aufheizen auf Anwendungstemperatur aus dem Feuerbeton herausgetrocknet werden.

Neben dem Anteil an Wasser, spielt auch dessen Qualität für das Verhalten des Feuerbetons eine wesentliche Rolle. In der Praxis wird häufig vor Ort verfügbares Prozesswasser verwendet. Prozesswässer weisen häufig einen gesteigerten Anteil an gelösten Salzen und organische Bestandteile wie Öle oder Algen auf, die eine deutliche Beeinflussung des Fließverhaltens und des Abbindens von Feuerbetonen hervorrufen können. Die Beeinflussung des Fließverhaltens und des Abbindens kann sowohl eine Verbesserung als auch eine Verschlechterung des Fließens und ein Beschleunigen oder Verzögern des Abbindens hervorrufen [PEZ1994]. Diesbezüglich liegen keine systematischen Untersuchungen vor, die eine Einschätzung des Einflusses der Verunreinigungen zu lassen. Es wird daher empfohlen, dass zum Anmischen von Feuerbetonen Wasser in Trinkwasserqualität mit einem Härtegrad < 30 °dH verwendet werden sollte [PEZ1994].

### 2.2.4 Additive

Um das Verhalten von Feuerbetonen bei der Verarbeitung zu beeinflussen, werden Feuerbetonen organische oder anorganische Additive zugesetzt. Hierzu zählen unter anderem Verflüssiger (verringerte Viskosität bei niedrigem Wassergehalt), Stellmittel (Heraufsetzen der Fließgrenze, Unterbinden von Sedimentation des Grobkorns und Bluten des Betons), Verzögerer oder Beschleuniger (Einstellen des Abbindezeitpunkts) und PE/PP-Fasern (diese schmelzen während dem Aufheizvorgang auf und bilden eine gerichtete Kanalporosität, die eine verbesserte Ableitung des bei dem Zerfall der Hydratphasen entstehenden Wasserdampfes ermöglicht) [PEZ1994, LUZ2015].

Im Rahmen dieser Arbeit werden verflüssigende Additive, Polycarboxylat-Ether (PCE), betrachtet. Daher werden diese in den nächsten Abschnitten ausführlicher dargestellt.

### 2.3 Der Feuerbeton als Suspension

Bei den im Folgenden getätigten Betrachtungen wird der Feuerbeton als Suspension angesehen. Nach Otraj et al. und Lee et al. wird die Feuerbetonmatrix durch Partikel  $d \leq 45 \mu\text{m}$  [LEE2001] bzw.  $d \leq 100 \mu\text{m}$  [OTR2005] gebildet. Suspensionscharakteristika, wie z. B. Oberflächenladungen von Partikeln oder das Adsorptionsverhalten von Verflüssigern, die einen Einfluss auf die Stabilität des Feuerbetons haben, werden wesentlich durch Partikel  $d \leq 45 \mu\text{m}$  bzw.  $d \leq 100 \mu\text{m}$  beeinflusst. Der Grobanteil des Feuerbetons kann für die Betrachtung des Verflüssigungs- und Stabilitätsverhalten von Feuerbetonen daher unberücksichtigt bleiben.

#### 2.3.1 Doppelschichtmodell nach Stern

Bei dem Kontakt von anorganischen Partikeln mit Wasser hydrolysiert deren Oberfläche. Es bilden sich Me-OH-Gruppen auf der Partikeloberfläche aus [MUE1996]. In Kontakt mit Wasser können diese pH-Wert-abhängig Protonen aufnehmen oder abspalten und somit positive Me-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>- oder negative Me-O<sup>-</sup>-Oberflächengruppen bilden. Diese Oberflächenladungen stehen im Ladungsungleichgewicht mit den Ionen in der Flüssigkeit der Suspension. Die geladenen Oberflächen, müssen in der Suspension durch die entsprechenden Gegenionen ausgeglichen werden, damit die gesamte Suspension elektrisch neutral ist [HEI2007, MUE1996].

Das Doppelschicht-Modell nach Stern beschreibt die Struktur der Oberflächenladung von Partikeln innerhalb einer Suspension (Abbildung 1) [MUE1996]. Im Folgenden ist die Struktur der Oberflächenladung nach dem Stern-Modell am Beispiel einer negativ geladenen Oberfläche vom Partikel zur Flüssigkeit hin beschrieben:

- Innere Helmholtz-Schicht: Diese bildet sich unmittelbar auf der negativ geladenen Oberfläche des Partikels. Diese Schicht besteht aus Anionen, die die Oberflächenladung verstärken. Elektrostatisch erscheint dies nicht möglich. Aufgrund der Dominanz von van-der-Waals-Kräfte bei sehr kurzen Abständen, werden diese gleichgeladenen Ionen jedoch auf der Oberfläche fest gebunden. Die Bindung ist derart stark, dass die Wasserhülle der Anionen abgestreift wird. Es kann jedoch vorkommen, dass diese Schicht nicht gebildet wird, wenn die Van-der-Waals-Kräfte zwischen Feststoff und Ion aus der Suspensionsflüssigkeit zu schwach sind.
- Äußere Helmholtz-Schicht: Diese bildet sich aus hydratisierten Kationen. Aufgrund der starken negativen Ladung der inneren Helmholtz-Schicht, können diese Kationen elektrostatisch sehr fest an die Oberfläche gebunden werden. Der Einfluss der van-der-Waals-Kraft ist bei diesem Abstand zur Partikeloberfläche bereits deutlich gesunken. Aufgrund der großen Hydrathüllen der Kationen, ist die Besetzungsdichte dieser Schicht verhältnismäßig gering im Vergleich zur inneren Helmholtz-Schicht, so dass die Ladung

der inneren Helmholtz-Schicht, durch die Kationen der äußeren Helmholtz-Schicht, nicht ausgeglichen werden können.

- Sternschicht: Die Kombination aus innerer und äußerer Helmholtz-Schicht wird auch Sternschicht genannt. Das Potential dieser Schicht wird Stern-Potential genannt. Die Anionen und Kationen der Sternschicht sind sehr fest an die Oberfläche des Partikels gebunden.
- Gouy-Chapman-Schicht bzw. diffuse Schicht: Damit das Potential der Sternschicht in der Suspension weiter kompensiert werden kann, und die Suspension in Summe elektrisch neutral wird, lagern sich aufgrund elektrostatischer Anziehung weitere hydratisierte Kationen in unregelmäßiger (diffuser) Anordnung auf der Stern-Schicht an. Diese bilden die diffuse Schicht. Auf Grund der fortschreitenden Kompensierung der Ladung durch die angelagerten Kationen nimmt die in die Suspension wirksame Ladung weiter ab und die Ladung der Partikel wird kompensiert. Die hydratisierten Kationen der diffusen Schicht sind nur sehr locker an die Partikel bzw. an die Sternschicht gebunden, so dass diese zu einem großen Teil leicht abgeschert werden können. Je weiter die Kationen dieser Schicht von der Sternschicht entfernt sind, desto leichter können Sie abgeschert werden.

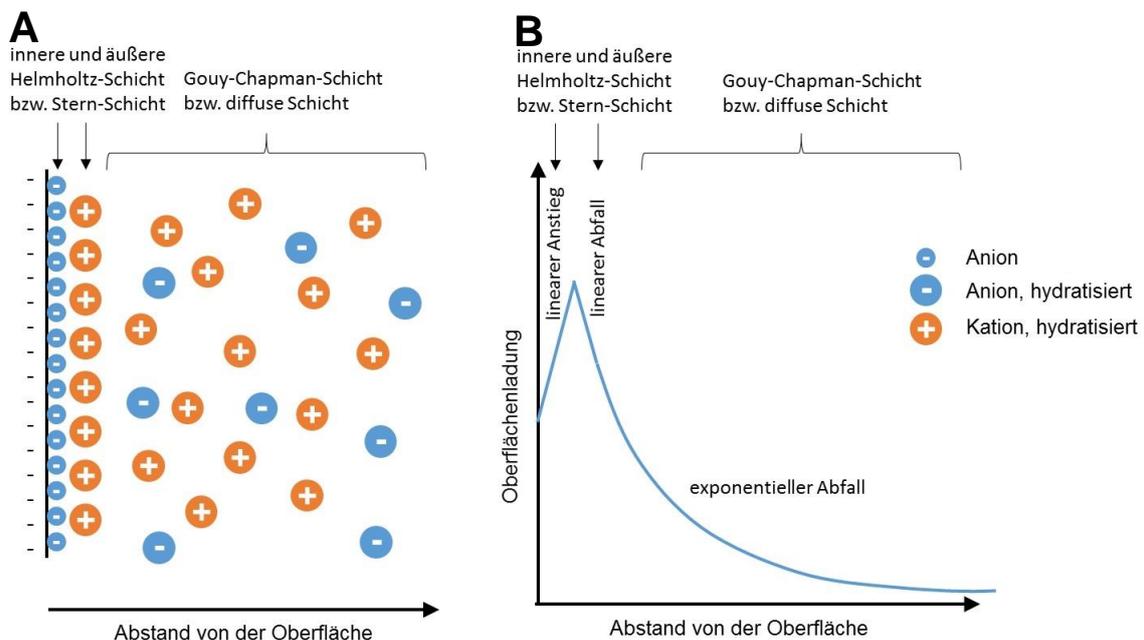


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Oberflächenstruktur von Feststoffen in Suspensionen nach dem Stern-Modell; (A) schematische Ladungsverteilung; (B) Potentialverlauf [MUE1996].

### 2.3.2 Die effektive Oberflächenladung von Partikeln - Das $\zeta$ -Potential

Das  $\zeta$ -Potential ist das effektiv wirksame Oberflächenpotential kolloidaler Partikel. Durch die Bewegung von Partikeln kann die diffuse Schicht nahezu vollständig abgeschert werden. Das Oberflächenpotential bei maximaler Abscherung der diffusen Schicht wird aus messtechnischer Sicht als das  $\zeta$ -Potential bezeichnet. Da die diffuse Schicht bei maximaler Abscherung sehr klein

wird, ist das  $\zeta$ -Potential in Näherung dem Sternpotential gleichzusetzen. In Abbildung 2 ist dieser Sachverhalt graphisch dargestellt.

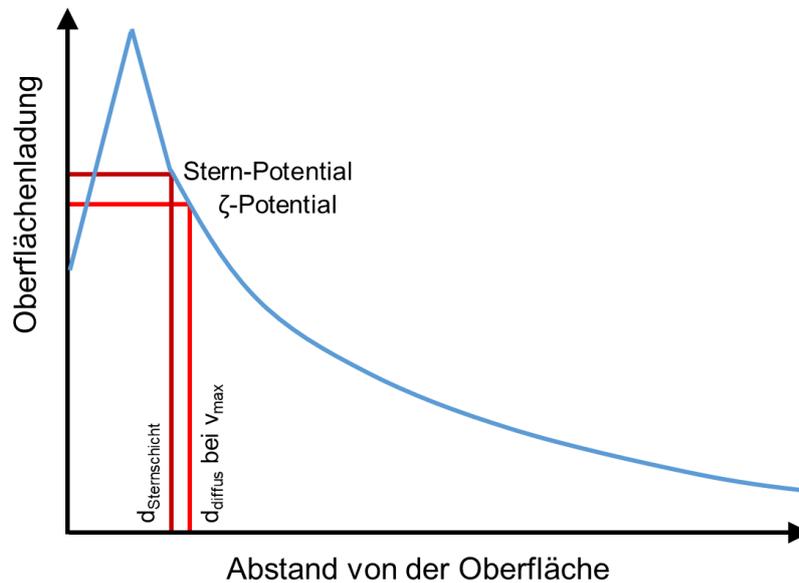


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Lage des  $\zeta$ -Potentials in der Ladungsstruktur von Partikeln in einer Suspension [MUE1996].

### 2.3.2.1 Einfluss des pH-Wertes auf das $\zeta$ -Potential

Die Ladungsstruktur der Partikeloberfläche und somit auch das  $\zeta$ -Potential wird maßgeblich durch den pH-Wert beeinflusst. Durch eine Veränderung des pH-Wertes bilden sich unterschiedliche Protolysegrade der Me-OH-Gruppen aus. Im basischen Milieu deprotolysieren die Me-OH-Gruppen zu Me-O<sup>-</sup> (die Oberflächenladung ist negativ) und im sauren Milieu protolysieren die Me-OH-Gruppen zu Me-OH<sub>2</sub><sup>+</sup> (die Oberflächenladung ist positiv) [HEI2007]. Das  $\zeta$ -Potential (die effektive Gesamtladung der Partikel) setzt sich dabei statistisch aus Ladungen der Anteile an Me-O<sup>-</sup>, Me-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>- und Me-OH-Gruppen zusammen. Der pH-Wert, an dem die effektive Oberflächenladung neutral wird, da die Me-O<sup>-</sup> und Me-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>-Dichte an der Partikeloberfläche im Gleichgewicht ist, wird isoelektrischer Punkt (IEP) genannt. Die Höhe des  $\zeta$ -Potentials hat unmittelbaren Einfluss auf die Stärke der elektrostatischen Abstoßung zwischen Partikeln, die den anziehenden Van-der-Waals-Kräften und somit auch Koagulation entgegenwirkt.

Die Abhängigkeit des  $\zeta$ -Potentials vom pH-Wert reiner Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Suspension ist in Abbildung 3 anhand typischer  $\zeta$ -Potential-Verläufe dargestellt [KHO2009, KIM2005, LEO2003, PET2000, JUN2014]. Bei niedrigem pH-Wert zeigen elektrostatisch stabilisierte Suspensionen grundsätzlich ein positives  $\zeta$ -Potential und bei hohem pH-Wert grundsätzlich ein negatives  $\zeta$ -Potential. Ergänzend zu dem dargestellten  $\zeta$ -Potentialverlauf kann ein Review von Kosmulski et al. zur Übersicht für gemessene isoelektrische Punkte von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> herangezogen werden. Es werden typische isoelektrische Punkte aus dem Stand der Technik gelistet. Dabei weisen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Suspension im Mittel einen IEP zwischen  $8,6 \leq \text{pH} \leq 9,5$  auf. SiO<sub>2</sub>-Suspensionen hingegen zeigen einen IEP zwischen  $0 \leq \text{pH} \leq 4$  auf [KOS2006]. Die deutlichen Unterschiede von  $\zeta$ -Potential-Messwerten im Stand der Technik werden durch unterschiedliche Messverfahren (Messprinzip,

Hersteller, Titrimittel), unterschiedliche Rohstoffeigenschaften (wie Verunreinigungsgrad, Partikelgröße, Reaktionsschichten an Partikeloberflächen) und unterschiedliche Suspensionszusammensetzung (Feststoffgehalt, gelöste Ionen) hervorgerufen.

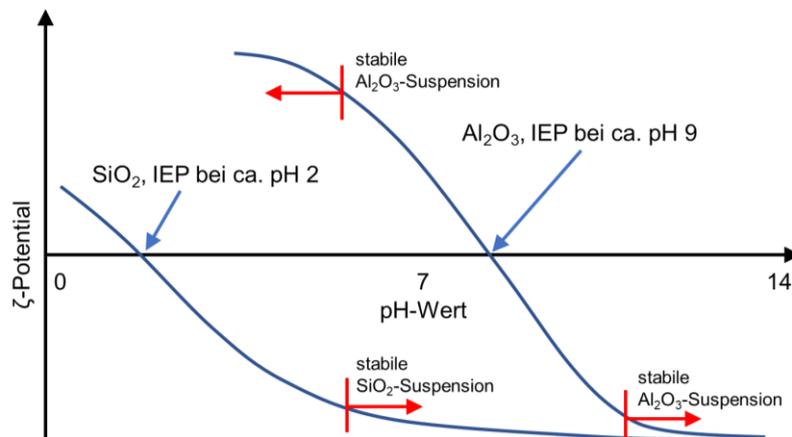


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Verlaufs des  $\zeta$ -Potentials von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  bei Veränderung des pH-Wertes [KHO2009, KIM2005, LEO2003, PET2000, JUN2014, MYH2010].

### 2.3.2.2 Einfluss der Ionenladung und Ionenkonzentration auf das $\zeta$ -Potential

Die Ladung und die Konzentration der gelösten Ionen in der Suspensionsflüssigkeit wirken sich auf die Ausbildung der diffusen Schicht aus. Die diffuse Schicht wird durch eine Erhöhung der Ladung der gelösten Ionen von (Beispiel Kationen:  $\text{Me}^+$  zu  $\text{Me}^{3+}$ ) signifikant komprimiert (Abbildung 4A). Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch eine höhere Ladung eines Ions mehr Gegenladungen zum  $\zeta$ -Potential auf der Oberfläche adsorbieren können und so die Stärke der diffusen Schicht deutlich reduziert wird. Die Koagulationsneigung einer Suspension mit Ionen hoher Ladung steigt, da mit der Kompression der diffusen Schicht auch das  $\zeta$ -Potential sinkt [MUE1996]. Die Ionenkonzentration hat ebenfalls einen signifikanten Einfluss auf die Stärke der diffusen Schicht (Abbildung 4B). Je höher die Ionenkonzentration in der Suspension, desto stärker wird die diffuse Schicht komprimiert. Dies ist möglich, da durch eine erhöhte Ionenkonzentration die Ladung der Partikel durch eine höhere Dichte der adsorbierten Ionen auf der Partikeloberfläche schneller kompensiert werden kann (Kompression der diffusen Schicht) [MUE1996].

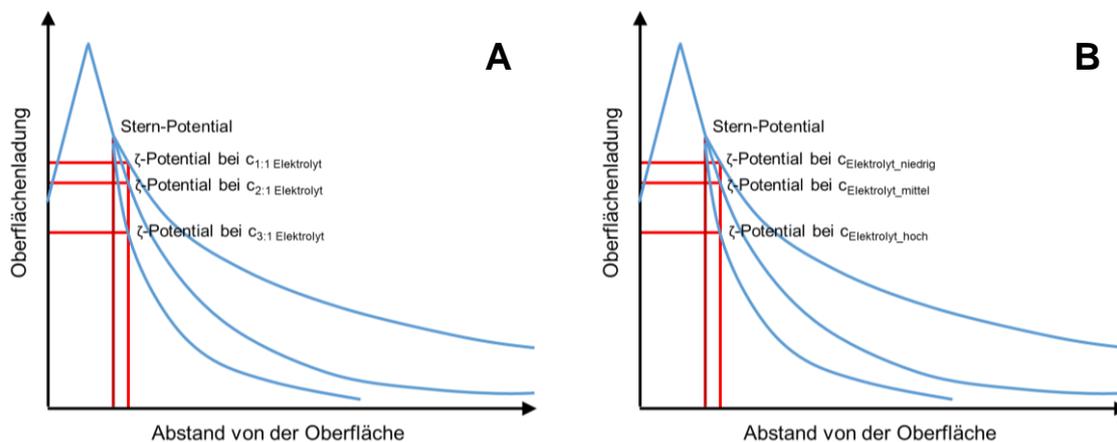


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Einflusses der Ionenladung (A) und der Ionenkonzentration (B) auf die Oberflächenladung der Partikel [MUE1996].

Der Einfluss der Kompression der diffusen Schicht durch eine Erhöhung der Konzentration und/oder der Ladung der gelösten Ionen in der Suspension auf das pH-abhängige  $\zeta$ -Potential ist in Abbildung 5 dargestellt. Demnach sinkt das  $\zeta$ -Potential entsprechend mit einer Erhöhung der Konzentration und/oder der Ladung der gelösten Ionen in der Suspension und weist dadurch, nicht nur nahe dem isoelektrischen Punkt, sondern über den gesamten pH-Wertbereich ein niedrigeres  $\zeta$ -Potential auf, welches eine Koagulation begünstigt [KIM2005, SAK2006, CES1988].

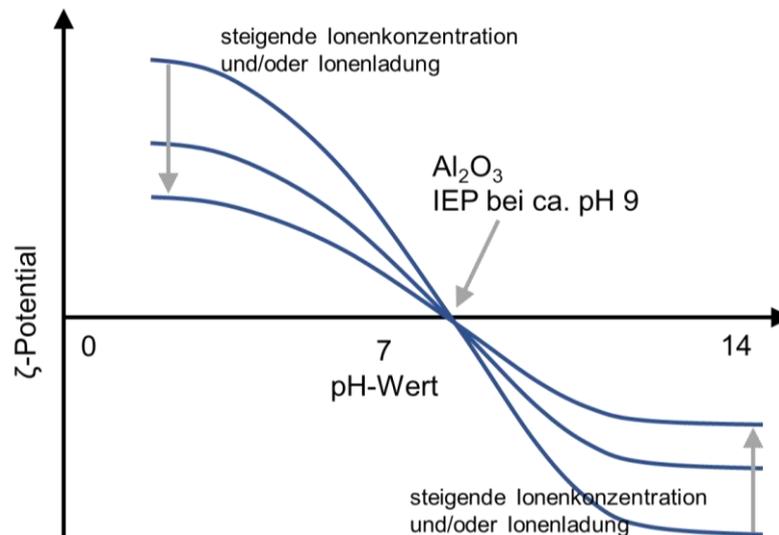


Abbildung 5: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des  $\zeta$ -Potentials von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen von der Ionenkonzentration und Ionenladung [KIM2005, SAK2006, CES1988].

### 2.3.2.3 Einfluss des Lösens von $\text{Ca}^{2+}$ aus dem Zement auf das $\zeta$ -Potential von $\text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{SiO}_2$

Die Untersuchungen von Lesti et al. zeigen den Einfluss des Lösens von  $\text{Ca}^{2+}$  aus hydraulischen Bindemitteln in Wasser auf das  $\zeta$ -Potential von Mikrosilika ( $\text{SiO}_2$ ) auf. Der entsprechende Zusammenhang ist in Abbildung 6 dargestellt. Demnach konnte festgestellt werden, dass das  $\zeta$ -Potential von Mikrosilika bei  $\text{pH} = 12,2$  durch die Zugabe von bis zu  $c_{\text{Ca}^{2+}} = 6 \text{ g/l}$  von einem deutlich negativen  $\zeta$ -Potential von  $\zeta = -30 \text{ mV}$  auf ein leicht positives  $\zeta$ -Potential von  $\zeta = 5 \text{ mV}$  umgeladen werden kann [LES2010]. Plank et al. ergänzen diese Untersuchungen und stellen die Veränderung des  $\zeta$ -Potentials hinsichtlich der spezifischen Oberfläche von Mikrosilika dar. Demnach ist die Sättigungskonzentration von  $\text{Ca}^{2+}$  auf  $\text{SiO}_2$ -Partikeln von der spezifischen Oberfläche abhängig. Je größer die spezifische Oberfläche des Mikrosilikas ist, desto mehr  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen können auf der Oberfläche von Mikrosilika adsorbieren [PLA2009].

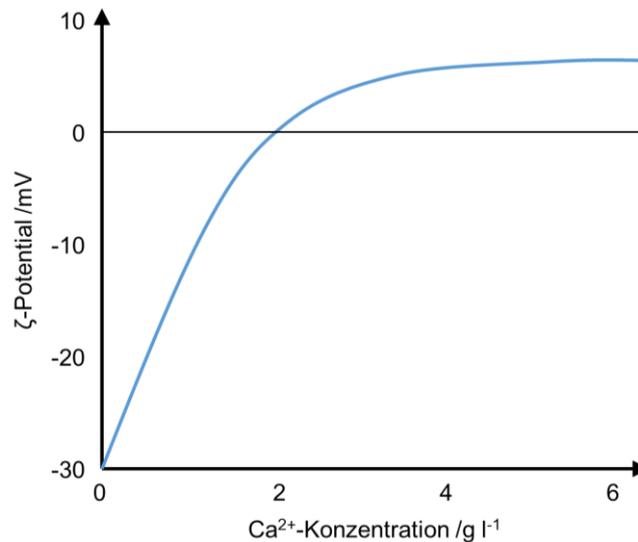


Abbildung 6: Abhängigkeit des  $\zeta$ -Potentials ( $\text{SiO}_2$ ) von der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konz. bei  $\text{pH} = 12,2$  [LES2010].

#### 2.3.2.4 Einfluss von Zitronensäure auf das $\zeta$ -Potential von $\text{Al}_2\text{O}_3$

Zitronensäure ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) weist pH-Wert-abhängig drei Protolysestufen auf. So liegt  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  hauptsächlich bei  $\text{pH} < 3$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$  hauptsächlich bei  $\text{pH} > 7$  vor. Das Maximum der  $(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)^-$ -Konzentration liegt bei  $\text{pH} = 4$  und das der  $(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)^{2-}$ -Konzentration bei  $\text{pH} = 5,5$  [HID1996].

Solange die Zitronensäure mindestens einfach negativ geladen ist (bei  $\text{pH} > 5,5$ ), kann diese auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeloberflächen adsorbieren. Im speziellen adsorbieren Citrat-Ionen an positiven Ladungsträgern der Oberfläche ( $\text{Me-OH}_2^+$ ). Die Dichte der  $\text{Me-OH}_2^+$ -Gruppen auf Partikeloberflächen ist bei niedrigen pH-Werten ausgeprägter als bei hohen pH-Werten (siehe Kapitel Einfluss des pH-Wertes auf das  $\zeta$ -Potential). Bei niedrigen pH-Werten liegt Zitronensäure hingegen elektrisch neutral vor. Eine Adsorption von Zitronensäure auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln ist daher nur bei neutralen pH-Werten möglich. Die niedrige  $\text{Me-OH}_2^+$ -Dichte bei hohem pH-Wert unterdrückt eine elektrostatisch gesteuerte Adsorption von Zitronensäure. Bei niedrigem pH-Wert ist die Zitronensäure elektrisch neutral, so dass eine elektrostatisch getriebene Adsorption von Zitronensäure auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht möglich ist [HID1996].

Durch die Adsorption der Zitronensäure kann das  $\zeta$ -Potential von beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bis zu einem Wert von  $\text{pH} = 3$  im negativen Bereich gehalten werden. Der isoelektrische Punkt wird folglich von etwa  $\text{pH} = 9$  auf  $\text{pH} = 3$  verschoben.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen können hierdurch auch im neutralen pH-Wertbereich elektrostatisch stabilisiert werden [HID1996].

#### 2.3.3 Elektrostatische Stabilisierung: DLVO-Theorie

Die Theorie der elektrostatischen Stabilisierung (DLVO-Theorie) beschreibt ein Gleichgewicht abstoßender und anziehender Kräfte zwischen Partikeln in Suspensionen. Die elektrostatische Ladung der Partikel ( $\zeta$ -Potential) wirkt abstoßend und die van-der-Waals-Kraft wirkt anziehend. Daraus resultiert ein abstandsabhängiges Kräftegleich- bzw. Kräfteungleichgewicht zwischen Partikeln [TAD2007].

Bei Veränderung des pH-Wertes, der Ionenkonzentration oder Ionenladung verändert sich die effektive Ladung der Oberfläche der Partikel ( $\zeta$ -Potential). Dies hat zur Folge, dass die elektrostatische Abstoßung verändert wird. Die Intensität der Abstoßung zwischen Partikeln gemäß der DLVO-Theorie ist durch die elektrostatische Abstoßung, also durch das  $\zeta$ -Potential, definiert. Je höher das  $\zeta$ -Potential, desto ausgeprägter ist das interpartikuläre Kraftmaximum, welches eine Abstoßung der Partikel untereinander bewirkt. Bei wenig stabilen Suspensionen (hohe Koagulationsneigung) ist dieses Maximum aufgrund niedriger  $\zeta$ -Potentialwerte schwach ausgeprägt, so dass eine solche Suspension zur Koagulation neigt [TAD2007, TAD2012].

### 2.3.4 Sterische und elektrosterische Stabilisierung

Bei Verflüssigern für Feuerbetone handelt es sich um organische oder zum Teil auch anorganische Molekülgemische, mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen, die eine Affinität (z. B. elektrostatischer Natur) zu Feststoffoberflächen (wie beispielsweise  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{SiO}_2$ ) im Feuerbeton aufweisen. Die Basis der Verflüssiger sind beispielsweise Polyacrylate, Polycarboxylat-Ether (PCE), Polyphosphate oder Polyphosphonate [LUZ2015]. Die Affinität der Moleküle auf Partikeln zu adsorbieren kann unterschiedlicher Natur sein. Meist handelt es sich um eine elektrostatisch getriebene Adsorption von Verflüssigern auf Feststoffoberflächen. Die Auswirkung einer Verflüssigeradsorption auf das Oberflächenpotential der Partikel in der Suspension kann dabei zwei verschiedene Verhaltensweisen aufweisen [LUZ2015]:

- Sterische Stabilisierung: Verflüssiger-Molekülen adsorbieren mit geladenen funktionellen Gruppen auf der Feststoffoberfläche. Ein ungeladener Molekülteil ragt in die Suspension und bewirkt eine vergleichsweise effiziente Trennung durch räumliche Abschirmung der anziehenden Van-der-Waals-Kräfte zwischen den Partikeln. Die native Oberflächenladung der Partikel wird hierdurch abgeschirmt, so dass die Partikel in der Suspension elektrisch neutral erscheinen (neutrales  $\zeta$ -Potential).
- Elektrosterische Stabilisierung: Diese stellt eine Mischform aus der Stabilisierung durch elektrostatische Abstoßung und sterischer Abschirmung durch Moleküladsorption dar. Es adsorbieren Moleküle auf der Partikeloberfläche die einerseits eine elektrostatische Abstoßung aufgrund einer hohen Ladung des Verflüssigermoleküls und gleichzeitig eine effiziente Trennung durch einen ungeladenen Molekülteil bewirkt.

Die Abstoßung zwischen den Rohstoffpartikeln sterisch stabilisierter Suspensionen kann durch zwei Effekte erklärt werden. Wenn sich die Seitenketten von sterisch wirkenden Verflüssigermolekülen gegenseitig durchdringen, wird ein osmotischer Druck zwischen den Seitenketten einzelner Verflüssigermoleküle ausgebildet, welcher eine Abstoßung der Moleküle und somit auch der entsprechenden Rohstoffpartikel untereinander bewirkt. Wenn keine Durchdringung der Seitenketten stattfindet, kommt es zu einer elastischen Verformung der Seitenketten. Die Rückstellkraft der elastischen Verformung bewirkt eine Abstoßung zwischen den Verflüssigermolekülen und somit auch eine Abstoßung zwischen den Rohstoffpartikeln der Suspension. Es wird davon ausgegangen, dass in der Praxis beide Effekte partiell wirken und die

Abstoßung bei der sterischen Stabilisierung hervorrufen [TAD2010]. Bei linearen Verflüssigermolekülen, die rein sterisch verflüssigen besteht ein Zusammenhang zwischen der Kettenlänge der Moleküle (bzw. des Molekulargewichts) und der Verflüssigungswirkung. So ist eine sinkende Viskosität mit zunehmender Kettenlänge des Verflüssigungsmoleküls zu verzeichnen [HEI2007].

Die Adsorptionsformen von organischen Molekülen können dabei, abhängig von der Molekülstruktur und der Ladungsdichte auf der Oberfläche, unterschiedliche Konformationen annehmen [TAD2012]. Verflüssigermoleküle können flächig adsorbieren („train-like“-conformation), in Schleifenform („loop-like“-conformation) adsorbieren oder mit nicht adsorbierten Moleküleenden in die Suspensionsflüssigkeit ragen („tail-like“-conformation) [MOL2000, TAD2012, PLA2006b]. Die möglichen Adsorptionskonformationen von Verflüssigern auf Feststoffoberflächen sind in Abbildung 7 dargestellt.

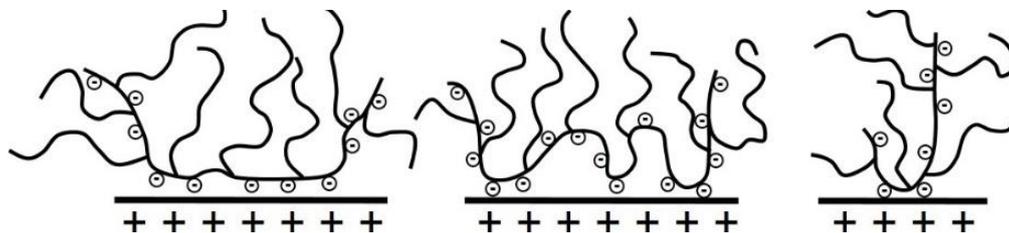


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Adsorptionskonformation von PCE-Molekülen mit langen Seitenketten auf Feststoffoberflächen [PLA2006b].

#### 2.3.4.1 Aufbau von Polycarboxylat-Ethern (PCE)

Polycarboxylat-Ether sind organische Moleküle bestehend aus einer Hauptkette (dem sogenannten „Backbone“), ungeladenen Seitenketten und negativ geladenen Carbonsäure-Gruppen auf der Hauptkette. PCE-Moleküle, die üblicherweise zur Verflüssigung von Baubetonen und Feuerbetonen eingesetzt werden, variieren in der Hauptkettenlänge ( $3 \text{ nm} \leq l_{\text{HK}} \leq 85 \text{ nm}$ ), der Ladungsdichte auf der Hauptkette, der Dichte der Seitenketten auf der Hauptkette, der Länge der Seitenketten ( $2 \text{ nm} \leq l_{\text{SK}} \leq 31 \text{ nm}$ ) und der Struktur der Seitenketten (Polyethylenoxid) [PLA2006a, PLA2006b, NAW2006]. Das Verhältnis von Seitenkettenzahl zu Carbonsäuregruppen liegt dabei zwischen 1:2 und 1:12 [WIN2007, ZIN2008, FER2011]. Pro C-Atom der Hauptkette des PCE-Moleküls kann aus syntheseselbsttechnischen Gründen nur eine funktionelle Gruppe, entweder Carbonsäure-Gruppe oder Seitenkette, gebunden sein. Dies bedeutet, dass sich Seitenkettendichte und Ladungsdichte (durch Carbonsäure-Gruppe) auf der Hauptkette gegenläufig zu einander verhalten [SAC2009]. Hommer und Wutz konkretisieren die Dimensionen des molekularen Aufbaus von PCE-Molekülen als Verflüssiger für Feuerbetone. Es werden Hauptkettenlängen von  $3 \text{ nm} \leq l_{\text{HK}} \leq 20 \text{ nm}$  und Seitenkettenlängen zwischen  $3 \text{ nm} \leq l_{\text{SK}} \leq 40 \text{ nm}$  angegeben [HOM2005, WUT2017]. Für die Verwendung von PCE-basierten Verflüssigern in Feuerbetonen werden von Hommer et al. und Wutz lediglich Strukturangaben analog zu Abbildung 8 gemacht [HOM2008, HOM2009, WUT2017].

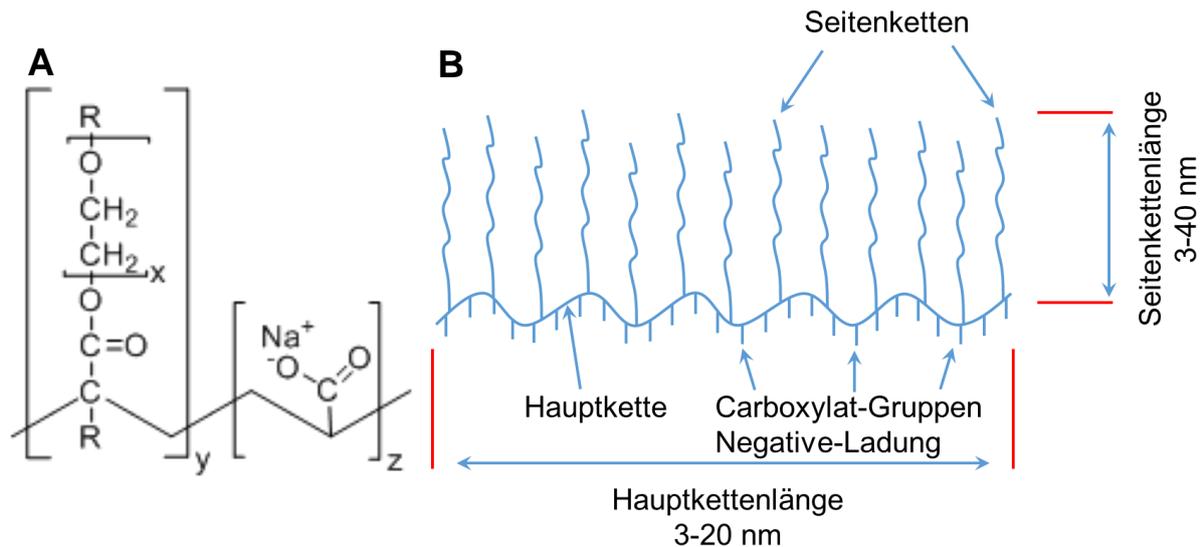


Abbildung 8: Grundaufbau von PCE-Molekülen; (A) Strukturformel mit statistischer Abfolge von y und z (x = Anzahl der Ethylenoxid-Einheiten, y = Anzahl der Seitenketten, z = Anzahl der Carboxylat-Gruppen; (B) makroskopisches Erscheinungsbild von PCE-Molekülen [HOM2009, WUT2017].

#### 2.3.4.2 Adsorption von PCE-Molekülen auf Rohstoffpartikeln

Die Adsorption von PCE-Molekülen basiert auf einer elektrostatischen Anziehung zwischen geladenen Partikel-Oberflächen und negativ geladener PCE-Hauptkette. Im Stand der Technik der Feuerfestforschung zur Adsorption von PCE-Molekülen wird stets die Adsorption auf CA-Zementpartikeln, die eine positive Oberflächenladung im basischen pH-Wertbereich aufweisen sollen, dargestellt [HOM2005, HOM2006, WUT2017]. Untersuchungen von Lesti et al. hinsichtlich der Kompatibilität von PCE-Molekülen mit Mikrosilika deuten darauf hin, dass Mikrosilika, welches im basischen eine ausgeprägt negative Oberflächenladung aufweist, durch die Anlagerung von Ca<sup>2+</sup> umgeladen werden kann und somit eine positive Oberflächenladung annimmt (siehe Abschnitt Einfluss des Lösens von Ca<sup>2+</sup> aus dem Zement auf das  $\zeta$ -Potential von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub>). Durch die zunehmende Dichte positiver Ladung durch die Anlagerung von Ca<sup>2+</sup> auf der Mikrosilika-Oberfläche kann eine Adsorption von PCE-Molekülen vermittelt werden (siehe Abbildung 9A), die eine Verflüssigungswirkung zur Folge hat [LES2010]. Eine Übertragbarkeit der Partikelumladung auf andere Rohstoffsysteme ist im Stand der Technik nicht dokumentiert. Von Hommer et al. wird eine favorisierte Adsorption der ungeladenen Polyethylen-Seitenketten auf den negativ geladenen Mikrosilika-Partikeloberflächen beschrieben, wenn die Seitenketten relativ lang sind und die Ladung der Hauptkette durch Carboxylat-Gruppen hoch ist (hohe elektrostatische Abstoßung zwischen negativ geladener Hauptkette und negativ geladener Mikrosilikaoberfläche). Diese Adsorptionskonformation ist jedoch ungewünscht, da auf diese Weise Mikrosilikapartikel untereinander verknüpft werden (Abbildung 9B+C) und das Fließverhalten verschlechtern. Damit PCE-Moleküle mit der Hauptkette auf Mikrosilika adsorbieren und eine Verflüssigungswirkung erzielt wird, muss auf der einen Seite das Adsorptionspotential der Seitenketten durch eine kürzere Seitenkettenlänge reduziert werden und auf der anderen Seite das Adsorptionspotential der Hauptkette durch eine Verringerung der Hauptkettenladung (Reduzierung der Abstoßung zwischen nur schwach negativ geladener Hauptkette der PCE-Moleküle und der negativen Ladung der

Mikrosilikaoberfläche) erhöht werden [HOM2009]. Beide Maßnahmen, die eine verflüssigend wirkende Adsorption auf Mikrosilikapartikeln bewirken, sollen parallel wirksam sein.

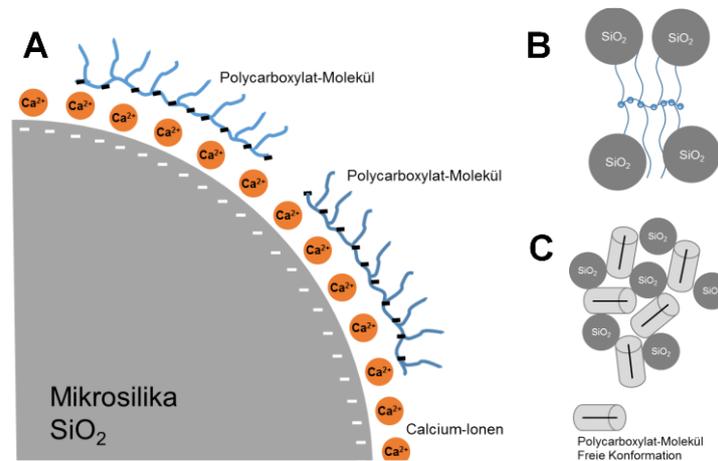


Abbildung 9: (A) Mechanismus der PCE-Adsorption auf Mikrosilikapartikeln nach Lesti et al.; (B) Mechanismus der ungewünschten, nicht verflüssigenden Konformation von PCE-Molekülen auf Mikrosilikapartikel nach Hommer et al.; (C) Verknüpfung von Mikrosilikapartikeln durch PCE-Moleküle nach Hommer et al. [LES2010, HOM2009].

Plank et al. analysieren die Konformation von PCE-Molekülen mit unterschiedlichen Seitenkettenlängen auf CS-Zementpartikeloberflächen detaillierter (Abbildung 10). Die Konformation der PCE-Moleküle auf den Partikeloberflächen spielt eine entscheidende Rolle bei der Verflüssigung von Matrixsuspensionen. Demnach adsorbieren PCE-Moleküle mit kurzen Seitenketten flächig (mit „train-like“-Konformation zu vergleichen) auf durchweg positiv geladenen CS-Zementpartikeloberflächen und bewirken so eine Verschiebung des  $\zeta$ -Potentials des verflüssigten Zement-Partikels in den deutlich negativen Bereich. Für langkettige PCE-Moleküle werden für die Adsorption verschiedene Verhaltensweisen beschrieben [PLA2005, PLA2006a, PLA2006b]. So wird die flächige Konformation der PCE-Hauptkette diskutiert, die eine effektive Abschirmung der negativen Ladung der PCE-Hauptkette bewirkt. Das  $\zeta$ -Potential beträgt so im Idealfall  $\zeta = 0$  mV, da die ungeladenen Seitenketten der PCE-Moleküle sehr lang sind und die Ladung der Partikeloberfläche effizient abgeschirmt wird [PLA2005]. Ebenso wird eine Adsorption einer Carboxylat-Gruppe an einem Ende der PCE-Hauptkette diskutiert. Das Potential der Oberfläche der verflüssigten Partikel wird hierdurch leicht in den negativen Bereich verschoben. Das  $\zeta$ -Potential wird jedoch durch die Adsorption einer weiteren Schicht aus Ca<sup>2+</sup> leicht positiv [PLA2006a, PLA2006b].

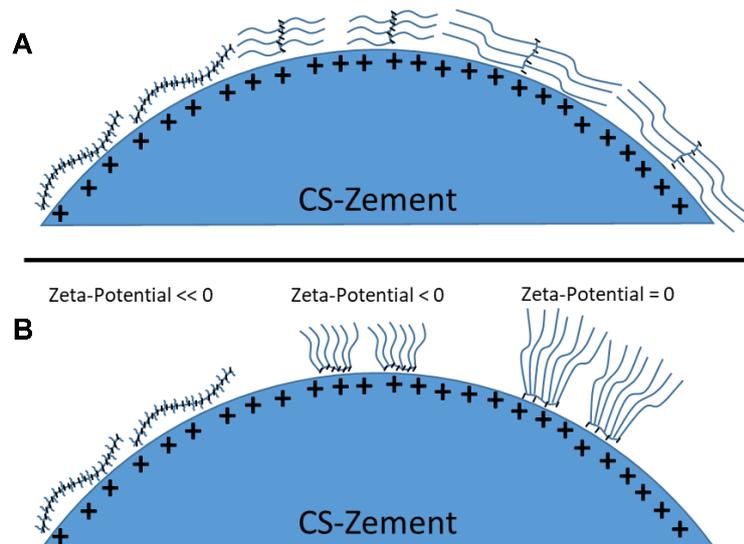


Abbildung 10: Schematische Darstellung möglicher Adsorptionskonformationen von PCE-Molekülen auf CS-Zementoberflächen nach Plank et al. [PLA2006a, PLA2006b, PLA2005].

#### 2.3.4.3 Wechselwirkung von $\text{Ca}^{2+}$ mit PCE-Molekülen, Zitronensäure und anderen Verflüssigern im Porenwasser

Aus dem Bereich der Waschmittelchemie ist die Bindefähigkeit von  $\text{Ca}^{2+}$  durch Polycarboxylate bekannt.  $\text{Ca}^{2+}$  adsorbiert an den negativ geladenen Carboxylat-Gruppen und es bilden sich unlösliche Calcium-Polycarboxylat-Salze oder Gele [RIC1989]. Von Hirata et al. und Sachsenhauser et al. wird berichtet, dass PCE-Moleküle mit einem dominierenden Massenanteil der Hauptkette (sprich kurze Seitenkette) dazu neigen, in Kombination mit  $\text{Ca}^{2+}$  zu kristallisieren bzw. auszufallen, ebenso wie dies für die reinen Polycarboxylate beschrieben wurde [RIC1989, HIR2008, HIR2009, SAC2009]. Plank et al. und Sowoidnich et al. weisen hingegen eine Komplexbildung zwischen  $\text{Ca}^{2+}$  und verschiedenen organischen Verflüssigern nach [PLA2010, SOW2015]. Ein vergleichbarer Effekt ist auch für die Verflüssigungswirkung des Verflüssigers Natrium-Tripolyphosphat (Na-TPP) und Zitronensäure bekannt.

Im Fall des Na-TPP bildet sich mit dem  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement zunächst ein Ca-TPP-Komplex, welcher nach einiger Zeit kristallisiert [MAE2009].  $\text{Ca}^{2+}$  bildet zusammen mit Zitronensäure ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) Komplexe aus [PEA1980, MAE2009]. So können sich nach Pearce  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-$ ,  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)$  und  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7)^+$ -Komplexe ausbilden. Der Ca-Citrat-Komplex mit der dreifach deprotonierten Zitronensäure ( $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-$ ) wird bei der  $\text{Ca}^{2+}$ -Komplexierung mit Zitronensäure überwiegend gebildet [PEA1980]. Im Fall der Zitronensäure bildet sich mit beginnendem Lösen des CA-Zements aus den  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  Ionen mit der Zitronensäure ein Gel [OLI2003].

#### 2.3.4.4 Verflüssigungswirkung von PCE-Molekülen

Die Wirkungsweise PCE-basierter Verflüssiger wird durch den Aufbau der Moleküle bestimmt. Die Menge an adsorbierten PCE-Molekülen auf Rohstoffpartikeln und damit deren wirksame Menge steigt mit der Ladungsdichte auf der Hauptkette der PCE-Moleküle. Dies hat zur Folge, dass bei einer hohen Ladungsdichte auf der Hauptkette ein hoher Adsorptionsgrad der PCE-Moleküle auf den Rohstoffpartikeln erzielt werden kann und sehr wenige PCE-Moleküle im Porenwasser

verbleiben. Hierdurch kann direkt nach dem Mischen eine sehr große Verflüssigungswirkung erzielt werden. In Folge eintretender Hydratationsreaktionen werden neue Oberflächen gebildet. Für deren Verflüssigung stehen keine PCE-Moleküle mehr zur Verfügung und es kommt es bei der Verwendung solcher PCE-Moleküle zu einem sehr schnellen Ansteifen des Feuerbetons. Bei einer geringen Ladungsdichte auf der Hauptkette adsorbiert ein geringer Anteil an PCE-Molekülen auf den Rohstoffpartikeloberflächen und es verbleibt ein entsprechend großer Anteil an PCE-Molekülen im Porenwasser. Durch den geringen Adsorptionsgrad der PCE-Moleküle ist die Verflüssigungswirkung dieser PCE-Moleküle gegenüber höher geladenen Hauptketten vergleichsweise gering. Bei der Bildung neuer Oberflächen durch Hydratationsprodukte kann der im Porenwasser verbliebene Anteil der PCE-Moleküle auf den neu gebildeten Oberflächen adsorbieren und bewirkt somit eine zeitliche Verlängerung der Fließfähigkeit [WIN2007].

Ein Einfluss der Seitenkettenlänge auf die Verflüssigungswirkung wird von Yoshioka et al. rechnerisch nachgewiesen. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass die Verflüssigungswirkung von PCE-Molekülen mit steigender Seitenkettenlänge und Seitenkettendichte zunimmt [YOS1997]. Von Hirata et al. und Winnefeld et al. wird jedoch angegeben, dass kein Zusammenhang zwischen Verflüssigungswirkung und Seitenkettenlänge festgestellt werden kann [HIR2009, WIN2007]. Eine mögliche Ursache für diesen Widerspruch zwischen den Ergebnissen von Yoshioka und Hirata kann in den Schlussfolgerungen von Plank et al. hinsichtlich einer überlagerten Wirkung von sterischer und elektrostatischer Verflüssigungswirkung bei Einsatz von PCE-Molekülen als Verflüssiger gesehen werden [PLA2004, PLA2005]. Bei niedriger Seitenkettenlänge der PCE-Moleküle ist demnach eine Überlagerung von elektrostatischer Verflüssigung durch die negative Ladung der Carboxylat-Gruppen auf der Hauptkette zu verzeichnen. Durch eine erhöhte Seitenkettenlänge wird die elektrische Ladung der Hauptkette effizient abgeschirmt und es erfolgt eine ausgeprägte sterische Verflüssigungswirkung. Durch den fließenden Übergang zwischen den zwei beschriebenen Extremzuständen ist es nicht möglich, den Einfluss der Seitenkettenlänge auf die Verflüssigungswirkung zu zuordnen.

## 2.4 CA-Zement und dessen hydraulische Reaktion

Als hydraulisches Bindemittel werden für Feuerbetone Mineralgemische aus dem Zweistoffsystem  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  verwendet. Diese werden allgemein unter den Calciumaluminat-Zementen (CA-Zement) zusammengefasst. Die dominierenden Mineralphasen in CA-Zementen sind  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , CA und  $\text{CA}_2$ . Die wesentlichen Unterschiede der Phasen liegen dabei in deren Reaktionsgeschwindigkeit mit Wasser und deren Schmelzpunkt. Für die spätere Feuerfestigkeit spielt der Schmelzpunkt der einzelnen CA-Phasen jedoch eine untergeordnete Rolle, da in den meisten Feuerbetonen ausreichend  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Verfügung steht, um während der Temperaturbehandlung feuerfestere Phasen wie Hibonit ( $\text{CA}_6$ ) auszubilden [TOU2005]. CA-Zemente mit einem Masseanteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von 70 % finden die breiteste Anwendung in industriell verwendeten Feuerbetonen. Die Mineralphasen in kommerziellen CA-Zementen, mit einem Masseanteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von 70 %, bilden CA (Krotit) und  $\text{CA}_2$  (Grossit). Neben diesen Phasen können

noch A (Korund) und  $C_{12}A_7$  (Mayenit) in Spuren vorhanden sein. Der Mineralbestand der CA-Zemente wird in der Regel gezielt eingestellt, um die Abbindekinetik steuern zu können. Hierdurch ist es möglich beispielsweise Sommer- oder Wintervarianten eines CA-Zements anbieten zu können oder klimatische Bedingungen zu berücksichtigen [LIU2003b]. In Tabelle 1 ist die chemische und mineralogische Zusammensetzung handelsüblicher CA-Zemente mit einem Masseanteil an  $Al_2O_3$  von 70 % wiedergegeben.

Tabelle 1: Chemische und mineralogische Zusammensetzung handelsüblicher CA-Zementqualitäten mit einem Masseanteil von 70 %  $Al_2O_3$ , gemäß der Datenblätter von Kerneos, Almatis und Gorka (Anhang 1, 2, 3) sowie bei Parker et al. [PAR1982].

Chemische Zusammensetzung /Masseanteil in %	
CaO	28,5-30,5
$Al_2O_3$	68,7-70,5
$SiO_2$	0,2-0,6
$Fe_2O_3$	0,1-0,3
MgO	< 0,5
$TiO_2$	< 0,4
$Na_2O/K_2O$	< 0,5
Mineralogische Zusammensetzung /qualitativ (siehe Legende)	
CA	+++
$CA_2$	+++
$C_{12}A_7$	+
A	+
+++=Hauptphase, +=Nebenphase/Spuren	
Dichte /g cm <sup>-3</sup>	2,90-3,05

#### 2.4.1 Eigenschaften der CA-Klinker und CA(S)H-Phasen

Im folgenden Kapitel sind die Eigenschaften der CA-Zementklinkerphasen und der Hydratationsprodukte aufgeführt.

- **CA ( $CaAl_2O_4$ ):** Krotit/Calciummonoaluminat kristallisiert monoklin mit einer Dichte von  $\rho = 2,98 \text{ g/cm}^3$  [PAR2005]. Calciummonoaluminat bildet die vorherrschende Phase in allen kommerziellen CA-Zementen für die Feuerfestindustrie.
- **$CA_2$  ( $CaAl_4O_7$ ):** Grossit/Calciumdialuminat kristallisiert monoklin mit einer Dichte von  $\rho = 2,91 \text{ g/cm}^3$  [PAR2005].  $CA_2$  bildet die zweite dominante Phase in kommerziellen CA-Zementen.
- **$C_{12}A_7$  ( $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ):** Mayenit/Dodecacalciumheptaaluminat kristallisiert kubisch mit einer Dichte von  $\rho = 2,69 \text{ g/cm}^3$  auf [PAR2005]. Diese Phase ist in kommerziellen CA-Zementen nur in Spuren zu finden.
- **$CAH_{10}$  ( $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$ ):**  $CAH_{10}$  kristallisiert hexagonal mit einer Dichte von  $\rho = 1,72 \text{ g/cm}^3$ , und wird bei der Hydratation von CA-Zement hauptsächlich unterhalb von

$T = 10$  bzw.  $T = 20^\circ\text{C}$  gebildet und ist metastabil [SCR1998, ROE1982, PAR1997, PAR2005]. Nach Edmonds et al. ist  $\text{CAH}_{10}$  die einzige kristalline Hydratphase, die unterhalb von  $T = 20^\circ\text{C}$  gebildet wird [EDM1988]. Die Dehydratation findet in einem Temperaturbereich von  $100^\circ\text{C} \leq T \leq 130^\circ\text{C}$  statt [PAR1997].

- **Amorphe Hydratphase:** Gemäß den Untersuchungen von Edmonds et al. bilden sich bei der Hydratation unter  $T = 20^\circ\text{C}$  in den ersten Tagen signifikant Mengen amorpher Hydrate, die Vorstufen von  $\text{CAH}_{10}$  darstellen und bei fortschreitendem Abbindevorgang teilweise kristallisieren [EDM1988]. Gessner et al. und Lamour et al. bestätigen, dass sich bei der Hydratation von CA-Zement zunächst deutliche Anteile an amorphen Hydraten bilden, die während des weiteren Abbindens kristalline CAH-Phasen bilden [GES1995, LAM2001].
- **$\text{C}_2\text{AH}_8$  ( $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ):**  $\text{C}_2\text{AH}_8$  kristallisiert hexagonal mit einer Dichte von  $\rho = 1,95 \text{ g/cm}^3$  wird in einem Temperaturbereich von  $10^\circ\text{C} \leq T \leq 27^\circ\text{C}$  bzw. bis  $T = 35/60^\circ\text{C}$  gebildet und ist ebenfalls metastabil. Auch für die Bildung dieser Phase ist der Temperaturbereich in dem sie gebildet wird nicht klar definiert [ROE1982, SCR1998, PAR1997, PAR2005]. Die Dehydratation findet im Bereich von  $175^\circ\text{C} \leq T \leq 195^\circ\text{C}$  statt [PAR1997].
- **$\text{C}_3\text{AH}_6$  ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ):**  $\text{C}_3\text{AH}_6$  kristallisiert kubisch mit einer Dichte von  $\rho = 2,52 \text{ g/cm}^3$  und ist bei Temperaturen  $T < 100^\circ\text{C}$  und einem Druck  $p = 1 \text{ bar}$  die thermodynamisch stabile Modifikation der CAH-Phasen [SCR1998].  $\text{C}_3\text{AH}_6$  wird oberhalb von  $T = 27/35/60^\circ\text{C}$  direkt bei der Hydratation von CA-Zementen mit Wasser gebildet. Unterhalb von  $T = 27/35/60^\circ\text{C}$  bildet es sich durch die Umwandlung der metastabilen Hydratphasen  $\text{CAH}_{10}$  und  $\text{C}_2\text{AH}_8$ . Diese Umwandlungen sind sehr langsam und können bei Raumtemperatur zum Teil Jahre dauern [ROE1982, PAR1997, PAR2005, RET1985]. Die Dehydratation findet zwischen  $210^\circ\text{C} \leq T \leq 300^\circ\text{C}$  statt [PAR1997].
- **$\text{AH}_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ):**  $\text{AH}_3$  kristallisiert entweder als Gibbsit monoklin mit einer Dichte von  $\rho = 2,42 \text{ g/cm}^3$  bzw. als Bayerit hexagonal mit einer Dichte von  $\rho = 2,53 \text{ g/cm}^3$  und wird bei der  $\text{C}_2\text{AH}_8$  und  $\text{C}_3\text{AH}_6$ -Bildung als begleitendes Reaktionsprodukt gebildet [SCR1998]. Bei niedrigen Hydratationstemperaturen wird zunächst von der Bildung eines amorphen  $\text{AH}_3$ -Gels berichtet, welches bei Temperaturerhöhung und mit der Zeit kristallisiert [PAR1997, PAR2005, RET1985, LEF2002]. Gemäß den Ergebnissen von Roelofs et al. bildet sich Gibbsit vornehmlich bei niedrigem pH-Wert ( $3 \leq \text{pH} \leq 5$ ) und Bayerit vornehmlich bei einem  $\text{pH} > 5$  [ROE2006]. Die Dehydratation findet zwischen  $300^\circ\text{C} \leq T \leq 360^\circ\text{C}$  statt [PAR1997].
- **$\text{C}_2\text{ASH}_8$ :** Strätlingit ( $\text{C}_2\text{ASH}_8$ ) kristallisiert trigonal mit einer Dichte von  $\rho = 1,94 \text{ g/cm}^3$  und ist unter allen klimatischen Abbindebedingungen stabil [RIN1990]. Von Bentsen et al., Fentiman et al. und Ding et al. wird festgestellt, dass  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  durch Umwandlung aus  $\text{C}_2\text{AH}_8$  gebildet wird.  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  wurde ab  $T = 20^\circ\text{C}$  detektiert und bildet sich oberhalb

$T = 30\text{ °C}$  in deutlichen Mengen [FEN1990, BEN1990, DIN1996]. Die Umwandlung von  $C_2AH_8$  zu  $C_2ASH_8$  wird als Konkurrenzreaktion zur Bildung der thermodynamisch stabilen  $SiO_2$ -freien Hydratphasen  $C_3AH_6$  diskutiert, so dass eine Umwandlung von  $C_2ASH_8$  in  $C_3AH_6$  nicht mehr erfolgt [MON1985]. Diese Umwandlung findet erst nach einigen Tagen bis Wochen statt [BEN1990, SHI2017]. Die Dehydratation findet im Temperaturbereich von  $160\text{ °C} \leq T \leq 250\text{ °C}$  statt [FEN1990].

Die abweichenden Temperaturangaben für die Bildung der einzelnen CAH-Phasen werden von Bushnell-Watson et al. auf unterschiedliche Zusammensetzungen der CA-Zemente und vor allem auf den Gehalt an Alkalien und  $C_{12}A_7$  zurückgeführt [BUS1990]. George und Capmas et al. verdeutlichen (Abbildung 11), dass über einen großen Temperaturbereich zeitgleich zwei bzw. drei verschiedene CAH-Phasen gebildet werden. Es bilden sich um  $T = 20\text{ °C}$  gleichzeitig  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_8$  und  $AH_3$  und um  $T = 35\text{ °C}$  gleichzeitig  $C_2AH_8$ ,  $C_3AH_6$  und  $AH_3$  [GEO1994, CAP1990].

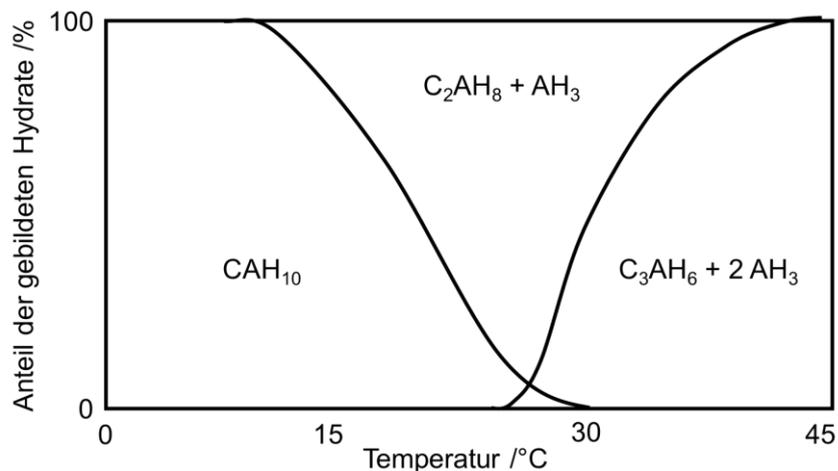


Abbildung 11: Temperaturbereiche der Bildung einzelner Hydratphasen nach George und Capmas et al. [GEO1994, CAP1990].

#### 2.4.2 Hydratationsreaktionen und deren Wasserbedarf

Die Stöchiometrie der Reaktion von CA und  $CA_2$  mit Wasser zu  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_8$  und  $C_3AH_6$  bzw. in Anwesenheit von  $SiO_2$  zu  $C_2ASH_8$  verläuft gemäß der Gleichungen aus Tabelle 2. Nach diesen Reaktionsgleichungen kann festgestellt werden, dass der Wasseranspruch zur Hydratation mit steigender Temperatur sinkt.

Tabelle 2: Hydratationsreaktionen von CA-Phasen mit Wasser (und SiO<sub>2</sub>), Umwandlung von metastabilen CAH-Phasen in stabile CAH-Phasen und der korrespondierende Wasserbedarf [RET1985, FUJ1986, BEN1990, SCR1998].

Hydratationsreaktion	Bildungstemperatur /°C	Wasserbedarf /Masseanteil in %
$1\text{CA} + 10\text{H} \rightarrow 1\text{CAH}_{10}$	10 - 20	113,9
$2\text{CA} + 11\text{H} \rightarrow 1\text{C}_2\text{AH}_8 + 1\text{AH}_3$	10 - 27/35/60	62,7
$3\text{CA} + 12\text{H} \rightarrow 1\text{C}_3\text{AH}_6 + 2\text{AH}_3$	> 27/35/60	45,6
$1\text{CA}_2 + 13\text{H} \rightarrow 1\text{CAH}_{10} + 1\text{AH}_3$	10 - 20	90,0
$2\text{CA}_2 + 17\text{H} \rightarrow 1\text{C}_2\text{AH}_8 + 3\text{AH}_3$	10 - 27/35/60	58,8
$3\text{CA}_2 + 21\text{H} \rightarrow 1\text{C}_3\text{AH}_6 + 5\text{AH}_3$	> 27/35/60	48,5
$2\text{CA}_2 + \text{S} + 17\text{H} \rightarrow 1\text{C}_2\text{ASH}_8 + 3\text{AH}_3$	> 20/30	
$2\text{CA} + \text{S} + 11\text{H} \rightarrow 1\text{C}_2\text{ASH}_8 + 1\text{AH}_3$	> 20/30	

### 2.4.3 Volumenbedarf der Hydratationsreaktionen

George und Fujii et al. berichten über die Veränderung des Volumenbedarfs der CAH-Phasen gegenüber dem CA-Zementklinker durch ein Fortschreiten der Hydratationsreaktion. Beide Autoren berichten unabhängig von der Art der gebildeten CA-Zementphasen von einer Volumenzunahme der Festphasen und somit von einer Verringerung der Porosität des Werkstoffes durch die Hydratationsreaktion. Die additive Betrachtung von CA-Zementklinker und Wasser im Vergleich zu den gebildeten CAH-Phasen entspricht jedoch allgemein einer Volumenreduzierung [GEO1994, FUJ1986]. Fujii et al. erörtern eine Volumenzunahme der Festphasen bei der Hydratation von CA. Er stellt dabei eine Volumenzunahme von 270 % bei der Bildung von CAH<sub>10</sub>, von 130 % bei der Bildung von C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> und AH<sub>3</sub> und um 70 % bei der Bildung von C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> und AH<sub>3</sub> dar.

Gemäß Gosselin findet durch die Umwandlung des metastabilen C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> in C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> eine Volumenreduzierung der CAH-Phasen um 34 % statt. Die Bildung von C<sub>2</sub>ASH<sub>8</sub> aus C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> führt hingegen zu einer geringfügigen Zunahme des Volumens um 1,4 % [GOS2009].

### 2.4.4 Reaktionsmechanismus der Hydratation

Der Reaktionsmechanismus der CA-Zementhydratation ist nicht im Detail aufgeklärt. Unumstritten ist jedoch eine heterogene Lösungs-Wiederausscheidungs-Reaktion von CA-Zement in Wasser zu CAH-Phasen [SCR1998]. Ansätze den Abbindemechanismus von CA-Zementen detaillierter aufzuklären liegen vor.

#### 2.4.4.1 Allgemeiner Hydratationsmechanismus von hydraulischen Bindemitteln nach Le Chatelier

Der Mechanismus des Abbindens von hydraulischen Bindemitteln wird von Le Chatelier am Beispiel der Abbindereaktion von Halbhydrat (CaSO<sub>4</sub>\*0,5 H<sub>2</sub>O) zu Gips (CaSO<sub>4</sub>\*2 H<sub>2</sub>O) beschrieben [CHA1887]. Demnach handelt es sich bei hydraulischen Abbindereaktionen um eine

heterogene Lösungs-Wiederausscheidungs-Reaktion zwischen einer gut löslichen Komponente, in diesem Fall das Halbhydrat, und einer weniger gut löslichen Komponente, in dem beschriebenen Fall der Gips. Durch die gute Löslichkeit der Ausgangskomponente, dem Halbhydrat, erhöht sich die Ionenkonzentration im Porenwasser sehr schnell. Die deutliche Erhöhung der Ionenkonzentration durch das Lösen der Ausgangskomponente hat zur Folge, dass die Löslichkeit der Zielkomponente Gips schnell überschritten wird, ohne die Löslichkeit der Ausgangskomponente zu erreichen. Durch die sehr unterschiedliche Löslichkeit kommt es zu einem raschen Reaktionsfortschritt. Bei dieser Lösungs-Wiederausscheidungs-Reaktion handelt es sich um einen kontinuierlich ablaufenden Prozess bis zum vollständigen Umsatz des Halbhydrats zu Gips. Von Le Chatelier wird der Grad der Übersättigung als geschwindigkeitsbestimmend für die Abbindereaktion identifiziert. Dieser Mechanismus wird von Le Chatelier als allgemein gültig für hydraulische Reaktionen angenommen.

#### **2.4.4.2 Lösungshemmung des CA-Zements in Wasser**

- Bereits Le Chatelier stellt fest, dass sich während der Hydratation von grobem CA-Zement eine nahezu undurchlässige 0,5 mm starke Passivierungsschicht bildet, die die Hydratation über Monate hinweg unterdrückt [CHA1887].
- Tretin et al. beschreiben die Hydratationsgeschwindigkeit im ersten Zeitabschnitt der Hydratation als oberflächen-kontrolliert (Lösung des CA-Zements im Wasser). Mit zunehmendem Hydratationsfortschritt wechselt die Reaktion in einen diffusionsdominierten Bereich, da die CA-Zementoberflächen durch Hydratationsprodukte belegt werden [TRE1987].
- Fujii et al. postulieren die Bildung einer dichten  $AH_3$ -Gelschicht auf den CA-Zementpartikeln. Bei der Diffusion von  $Ca^{2+}$  durch diese Gelschicht hydratisieren diese teilweise zu CAH-Phasen. Durch den Kristallisationsdruck in Folge der Volumenzunahme bei der Hydratation in der Gelschicht bilden sich Risse, die eine Zerstörung der Gelschicht zu Folge haben [FUJ1986]. Cong et al. bestätigen die Theorie nach Fujii et al. mittels Al-NMR-Untersuchungen [CON1993].
- Von Capmas et al. wird eine  $CAH_{10}$  reiche Schicht auf dem unreaktierten CA-Zement vermutet, die das Lösen des CA-Zements im Wasser hemmt [CAP1990].
- Leitfähigkeitsuntersuchungen von Parr et al. deuten darauf hin, dass bei einem WZ-Wert von 1,44 ein deutlicher Anstieg der Ionenkonzentration zu verzeichnen ist, wenn die Haupthydratation stattfindet [PAR2008b, PAR2010]. Dies deutet darauf hin, dass eine Lösungshemmung vorliegt bevor die Haupthydratation startet.
- Klaus et al. diskutieren in diesem Zusammenhang eine hydratisierte Passivierungsschicht aus  $AH_x$  und  $C_2AH_x$  [KLA2015].
- Oliveira et al. beschreiben die Bildung eines Gels aus Citrat-Ionen ( $(C_6H_5O_7)^{3-}$ ),  $Ca^{2+}$  und  $Al(OH)_4^-$  im Porenwasser während des frühen Lösens des CA-Zements in einer Suspension. Von diesem Gel wird vermutet, dass es sehr dicht ist und weiteres Lösen des CA-Zements im Wasser hemmt [OLI2003].

- Nach Götz-Neunhoeffler löst sich zunächst  $\text{Ca}^{2+}$  aus der Oberfläche der CA-Zementpartikel im Wasser. Es bleibt eine schlechtlösliche und teilporöse Al-Hydroxo-Hydratschicht zurück, die eine Löslichkeitsbarriere auf CA-Zementpartikeln ( $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) darstellt. Diese Al-Hydroxo-Hydratschicht altert und löst sich in Folge dessen vom CA-Partikel ab. Im Anschluss an die Abtrennung vom CA-Partikel ist weiteres Lösen von  $\text{Ca}^{2+}$  möglich. Eine Ursache für den Alterungsprozess wird nicht gegeben. Die Al-Hydroxo-Hydrat-Schicht weist eine undefinierte Zusammensetzung  $(\text{Al}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y)$  auf. Sie muss jedoch kristallografisch einigermaßen definiert sein, da sie röntgenographisch detektiert worden ist [GÖT2005, GÖT2006]. Im Weiteren wird diese Schicht mit „Al-O-H-Schicht“ bezeichnet.
- Maeda et al. berichten von einer Filmbildung auf CA-Zementpartikeln, vor allem in Kombination mit Verzögerern und einem Kieselöl, die das Lösen des CA-Zements hemmen, ohne aber eindeutige Indizien für die Filmbildung zu geben oder die Zusammensetzung und den Bildungsmechanismus des gebildeten Films anzugeben [MAE2009].

#### **2.4.4.3 Fällungshemmung von CAH-Phasen in Wasser**

- Von Capmas et al. wird angenommen, dass neben der Lösungshemmung die Bildung der CAH-Phasen stark von deren Keimbildung abhängig ist [CAP1990].
- George deutet den Zeitabschnitt konstanter elektrischer Leitfähigkeit und konstanter Temperatur während des Abbindens als Keimbildungszeit für CAH-Phasen [GEO1994].
- Gemäß Bushnell-Watson et al. ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Hydratation in der Bildung von amorphen oder kristallinen CAH-Phasen oder der Kristallisation von amorphen Hydratphasen zu sehen. Verzögernd und beschleunigend wirkende Additive beeinflussen die Keimbildung der CAH-Phasen [BUS1990].
- Fujii et al. gehen von einer Kristallisation der CAH-Phasen auf CA-Zementpartikeln aus und nicht von einer Keimbildung und Kristallisation in der Lösung [FUJ1986].
- Barret et al. erörtern auf Basis ihrer Abbindeuntersuchungen, dass der Zement nicht als Keimbildungszentrum für CAH-Phasen und  $\text{AH}_3$  agiert, sondern eine homogene Keimbildung stattfindet. Der Verweis von Barret et al. auf unveröffentlichte Messdaten der Firma Lafarge deutet jedoch an, dass nach dem Mischen von CA-Zement und Wasser und bereits vor dem Erreichen der Maximalkonzentration an  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Lösung erste CAH-Phasen gebildet werden, die folglich als Keime zur Fällung von CAH-Phasen und/oder  $\text{AH}_3$  dienen. Der Widerspruch zwischen Erkenntnissen zur homogenen und heterogenen Keimbildung wird von Barret et al. nicht aufgelöst [BAR1974a].
- Lamour et al. weisen eine frühe Bildung amorpher Hydrate unmittelbar nach dem Mischen, sowohl in der Lösung als auch auf den Oberflächen der CA-Zementpartikel, nach. Die in der Lösung gebildeten CAH-Phasen sind  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reich, die auf den CA-Zementpartikeln  $\text{Ca}^{2+}$ -reich. Gut kristallisierte CAH-Phasen bilden sich erst nach der dormanten Phase. Diese wird von Lamour et al. als Keimbildungszeit interpretiert. Während der Haupthydratation lösen sich die

amorphen Hydrate aufgrund ihrer höheren Löslichkeit auf und bilden kristalline CAH-Phasen [LAM2001]. Gessner et al. berichten von der Bildung amorpher CAH-Phasen zu Beginn des Abbindens, die im Laufe des weiteren Abbindens kristallisieren [GES1995].

#### **2.4.4.4 Verhältnis von $\text{Ca}^{2+}$ zu $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (C/A) während der CA-Zementhydratation**

- Bushnell-Watson et al. vermuten, dass das Verhältnis von  $\text{Ca}^{2+}$  zu  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  in Lösung einen Einfluss auf die sich bildenden CAH-Phasen hat [BUS1986].
- Unter Berücksichtigung der Konzentrationen von gelöstem CaO zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kommen Barret et al. in der dormanten Phase stets auf ein Verhältnis von C/A von etwa 1,1. Es ist festzustellen, dass das Verhältnis von C/A in dem Moment in dem die Haupthydratation von CAH-Phasen aus dem Porenwasser beginnt, deutlich auf bis zu 1,7 ansteigt [BAR1974a]. Barret et al. zitieren unveröffentlichte Messdaten der Firma Lafarge aus welchen ein Verhältnis von C/A unmittelbar nach dem Mischen von CA-Zement und Wasser  $> 1,2$  hervorgeht [BAR1974b].
- Capmas et al. bestätigen die Vermutung der Bildung der einzelnen CAH-Phasen in Abhängigkeit des C/A-Verhältnisses. Sie stellen fest, dass bei der Hydratation von  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  ein Verhältnis von gelöstem CaO zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 1,7, sehr nahe an dem Verhältnis von 2, liegt, sodass die Bildung von  $\text{C}_2\text{AH}_8$  als Hydratphase bevorzugt wird [CAP1990].
- Alt et al. stellen fest, dass das C/A-Verhältnis in der Lösung während des Abbindens in Abhängigkeit des C/A-Verhältnisses im CA-Zement deutlich steigt. Bei CA liegt das C/A-Verhältnis nur geringfügig  $\geq 1$ . Für  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  liegt das Verhältnis hingegen deutlich höher, jedoch  $< 2$  [ALT2001].
- Sharp et al. gehen davon aus, dass das Verhältnis von gelöstem CaO zu gelöstem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entscheidend für die Hydratationsgeschwindigkeit ist. Sie gehen davon aus, dass verzögernd wirkende Additive die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration in der Lösung verringern, in dem sie  $\text{Ca}^{2+}$  binden und Beschleuniger die  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionenkonzentration erhöhen und somit eine Beschleunigung der Hydratation hervorrufen. Ein konkreter Mechanismus hinter diesem Effekt wird nicht beschrieben [SHA1990].

#### **2.4.4.5 Konzentration von $\text{Ca}^{2+}$ und $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ während der CA-Zementhydratation**

- Maeda et al. stellen fest, dass die Lösungsgeschwindigkeit von  $\text{Ca}^{2+}$  zu Beginn der Abbindevorgänge hoch ist, in einem mittleren Stadium fällt die  $\text{Ca}^{2+}$  Lösungsgeschwindigkeit rapide ab (die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration verbleibt auf einem hohen Niveau) und im finalen Stadium des Abbindens (der Hydratation) nimmt die Lösungsgeschwindigkeit wieder deutlich zu. Die Verlangsamung des Lösens in der mittleren, dormanten Phase wird auf eine Schichtbildung zurückgeführt [MAE2011].
- Wöhrmeyer et al. stellen fest, dass die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Konzentration im Porenwasser bis zu  $c_A = 40 \text{ mmol/l}$  ansteigt. Der CaO-Gehalt steigt über einen Zeitraum von  $t = 1,5 \text{ h}$  auf  $c_C = 20 \text{ mmol/l}$  an und fällt bis  $t = 2 \text{ h}$  auf  $c_C < 5 \text{ mmol/l}$  ab [WÖH2008].

- Tretin et al. fanden CaO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Konzentrationen von je etwa  $c_{\text{Cbzw.A}} = 10 \text{ mmol/l}$  [TRE1987].
- Barret et al. messen Ca<sup>2+</sup>- und Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Konzentrationen in verdünnten CA-Zementsuspensionen (WZ-Wert 10, T = 20 °C) im dormanten Zeitabschnitts von etwa  $c_{\text{Cbzw.A}} = 20 \text{ mmol/l}$ . Die Gesamtkonzentration von gelöstem CaO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der verdünnten Suspension sinkt jedoch deutlich auf Werte von etwa  $c_c = 10 \text{ mmol/l}$  (CaO) bzw.  $c_A = 5 \text{ mmol/l}$  (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zu dem Zeitpunkt, an dem die Hauptbildung von CAH-Phasen stattfindet [BAR1974a].

#### 2.4.4.6 Löslichkeit von CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und AlO-OH in Wasser

- Ca(OH)<sub>2</sub> kann bei T = 25 °C schnell in Wasser gelöst werden (bis zu  $c_{\text{Ca(OH)}_2} = 14 \text{ mmol/l}$  innerhalb von  $2 \text{ min} \leq t \leq 3 \text{ min}$ ). Mit sinkender Temperatur steigt die Löslichkeit an. Bei T = 20 °C beträgt diese  $c_{\text{Ca(OH)}_2} = 19 \text{ mmol/l}$  ( $c_{\text{Ca(OH)}_2} = 1,4 \text{ g/l}$ ) und bewirkt einen pH-Wert von etwa pH = 12,6 [JOH1999, WAN1998, Anhang 4].
- AH<sub>3</sub> ist bei Raumtemperatur und einem pH = 7 nur schwer löslich. Aus Löslichkeitsuntersuchungen für den Bayerprozess ist bekannt, dass die Löslichkeit von AH<sub>3</sub> in Form von Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> bis zu einem pH-Wert von etwa pH = 10 exponentiell ansteigt [RAU1963, PAR1972, WEF1987, MAY1979].
- Raupach untersucht die Löslichkeit von Verbindungen aus dem System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O und stellt fest, dass die Löslichkeit von frisch gefälltem AH<sub>3</sub> > Gibbsit = Bauxit > Diaspor ist. Prinzipiell wird der aus der Literatur bekannte pH-wertabhängige Verlauf bestätigt [RAU1963].
- Lefevre et al. untersuchen die Hydratation von γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydratisiert zunächst oberflächlich unter Bildung einer amorphen Phase aus Al<sup>3+</sup> und OH<sup>-</sup>. Innerhalb weniger Tage beginnt die amorphe Phase zu AH<sub>3</sub> (Bayerit) zu kristallisieren [LEF2002]. Dies deutet darauf hin, dass die Hydroxide des Aluminiums die thermodynamisch stabileren Modifikationen im System Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O sind. Die Hydratation läuft jedoch nicht vollständig ab, so dass von einer Hemmung der Hydratation von γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch eine AH<sub>3</sub>-Passivierung (amorph und kristallin) auf der γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche ausgegangen werden muss.
- Roelofs et al. und Vogelsberger et al. haben die Lösungskinetik von γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei steigendem pH-Wert ( $4 \leq \text{pH} \leq 11$ ) untersucht. Dabei stellen sie fest, dass die spontane Lösung von γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $t < 100 \text{ h}$ ) zwischenzeitlich zu einer Verdopplung der Konzentration gelösten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegenüber einem Gleichgewichtszustand nach  $t > 1000 \text{ h}$  führt. Die Steigerung des gelösten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit dem pH-Wert, gemäß dem Stand der Technik, ist sowohl für kurze Lösungszeiten ( $t < 100 \text{ h}$ ) als auch im Gleichgewicht ( $t < 1000 \text{ h}$ ) zu beobachten. Die Ursache für die hohe Löslichkeit zu Beginn der Lösungsexperimente wurde nicht eindeutig identifiziert. Es wird die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass die Reaktion des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Wasser unter Bildung von AH<sub>3</sub> (welche auch nachgewiesen wurde) für die zwischenzeitliche erhöhte Konzentration an Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> verantwortlich ist [ROE2006, ROE2008, VOG2008].

#### **2.4.4.7 Fazit zum Stand der Technik über den Abbindemechanismus der CA-Zement-hydratation**

Hinsichtlich des Hydratationsfortschrittes wird im Stand der Technik von drei Abschnitten ausgegangen: a) eine anfänglich sehr schnelle Lösung von CA-Zement in Wasser, b) eine dormante Phase (ohne Hydratationsfortschritt) und c) eine Haupthydratation.

Die zu Beginn schnelle Lösung von  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement in Wasser wird von allen Autoren bestätigt. Zu diesem frühen Zeitpunkt wird in einigen Veröffentlichungen berichtet, dass noch keine Hydratphasenbildung stattgefunden hat. Andere weisen jedoch auf die Bildung eines beträchtlichen Anteils an amorphen Hydraten hin.

Hinsichtlich der dormanten Phase bestehen zwei Erklärungsansätze. Zum einen wird davon ausgegangen, dass es sich bei der dormanten Phase um eine Keimbildungsphase handelt. Die Lösung ist zu diesem Zeitpunkt an  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  gesättigt. Erst nach erfolgter Keimbildung fallen die CAH-Phasen aus. Eindeutige Erklärungen für die Keimbildungstheorie fehlen jedoch meist. Zum anderen vertreten vielen Autoren die These, dass eine Passivierungsschicht auf CA-Zementpartikeln ausgebildet wird, die die weitere Lösung des CA-Zements hemmt/unterbindet. Die Angaben zur Zusammensetzung der Passivierungsschicht variieren von amorph bis kristallin und von  $\text{AH}_3$  bis  $\text{C}_2\text{AH}_8$ -reich. Der Mechanismus des Endes der Passivierung variiert ebenso. So wird zum Teil nur von einer Alterung gesprochen. Andere Autoren sprechen von einer Rissbildung der Passivierungsschicht durch den Kristallisationsdruck der CSH-Phasen.

Wenn das Ende der Passivierung der CA-Zementlösung oder/und die Keimbildung stattgefunden hat kann die Haupthydratation ohne signifikante Hemmung ablaufen.

Hinsichtlich des Ausfallens von CAH-Phasen liegen zum Teil widersprüchliche Erkenntnisse vor. Einige Autoren gehen von einer homogenen Keimbildung in der Lösung aus. Andere beschreiben eine Fällung von CAH-Phasen an bereits existierenden Oberflächen in der Suspension.

Von einigen Autoren wird das C/A-Verhältnis in der Lösung für die Art der ausfallenden CAH-Phasen verantwortlich gemacht. Bei  $\text{C/A} \sim 2$  bildet sich vermehrt  $\text{C}_2\text{AH}_8$  und bei  $\text{C/A} \sim 1$  bildet sich vermehrt  $\text{CAH}_{10}$  (amorph oder kristallin). Diese Vermutungen stehen jedoch im Widerspruch zu den temperaturabhängigen Bereichen der Bildung unterschiedlicher CAH-Phasen. Hinsichtlich der Konzentrationen an  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  während den einzelnen Abbindephasen von CA-Zementen liegen zum Teil auch widersprüchliche Informationen vor. Die Ursachen hierfür sind jedoch unklar. Hauptunterschied ist, dass die Konzentration der gelösten Ionen während der Haupthydratation von CA-Zementen in verdünnten Suspensionen stark abfällt und in konzentrierten Suspensionen bzw. in Feuerbetonen deutlich ansteigt.

Die Löslichkeit von  $\text{Ca}^{2+}$  in Wasser sowohl aus dem CA-Zement als auch aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  scheint hoch zu sein. In Summe ist die Lösung von  $\text{Ca}^{2+}$  jedoch begrenzt (maximaler pH-Wert bei  $T = 20^\circ\text{C}$  ist  $\text{pH} = 12,6$ ).  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlO-OH}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ( $\text{AH}_3$ ) sind bei  $\text{pH} = 7$  zunächst schlecht löslich in Wasser. Durch eine pH-Werterhöhung steigt die Löslichkeit jedoch um ein Vielfaches an.

## 2.4.5 Kinetik der Hydratation

### 2.4.5.1 Einfluss der mineralogischen Zusammensetzung des CA-Zements

Die CA-Zementphasen reagieren in Abhängigkeit ihres CaO-Gehalts unterschiedlich schnell. In der Literatur wird die Reaktionsgeschwindigkeit nach dem Verhältnis von CaO zu  $Al_2O_3$  eingeteilt. Je größer das Verhältnis, desto schneller hydratisiert die CA-Zementphase [CHA1966, NEG1985, PAR2006, PAR2008a]. Die entsprechende Einteilung ist in Tabelle 3 dargestellt. Die Hydratationsgeschwindigkeit bei der Herstellung von Feuerbetonen im industriellen Maßstab ist nur bei CA und  $CA_2$  beherrschbar. Dies spiegelt sich in der Dominanz von CA als Hauptkomponente in allen kommerziellen CA-Zementen wieder.

Tabelle 3: Qualitative Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit der CA-Zementphasen von dem C/A-Verhältnis [PAR2006, PAR2008a].

	$C_3A$	$C_{12}A_7$	CA	$CA_2$	$CA_6$
molares Verhältnis C/A	3,00	1,71	1,00	0,50	0,17
Qualitative Reaktionsgeschwindigkeit	sehr schnell	schnell	mäßig	langsam	inert

Ebenso ist der Anteil einzelner Zementphasen im CA-Zement von Bedeutung. So haben bereits kleinere Anteile von  $C_{12}A_7$  eine deutliche Beschleunigung der Abbindeggeschwindigkeit zur Folge [MAE2011]. Edmonds et al. stellen fest, dass CA (Masseanteil 45 %) in Gegenwart von geringen Mengen an  $C_{12}A_7$  (Masseanteil 1 %) und beträchtlichen Mengen  $CA_2$  (Masseanteil 54 %) deutlich früher hydratisiert ist als dies bei reinem CA der Fall ist [EDM1989].

### 2.4.5.2 Einfluss der Partikelgröße des CA-Zements

Klaus et al. untersuchen die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von CA-Zementen mit Wasser in Abhängigkeit der Partikelgröße [KLA2015]. Es wird festgestellt, dass eine Induktionsphase ohne Hydratationsreaktion (vergleichbar mit der dormanten Phase) ausgeprägt wird, auf die die Haupthydratation folgt. Die Induktionsphase wird durch eine sinkende Partikelgröße des CA-Zementes verlängert. So ist bei einem mittleren CA-Zementpartikeldurchmesser von  $d_{50} = 50 \mu m$  keine Induktionsphase zu erkennen. Mit sinkender mittlerer CA-Zementpartikelgröße bildet sich diese jedoch aus, so dass aus einem CA-Zementpartikeldurchmesser von  $d_{50} = 14 \mu m$  eine Induktionsphase von etwa  $t = 1,5 h$  und aus  $d_{50} = 4 \mu m$  von etwa  $t = 6,5 h$  resultiert. Nach Ende der Induktionsphase reagieren die CA-Zemente mit  $d_{50} = 4 \mu m$  und  $d_{50} = 14 \mu m$  mittlerer Partikelgröße zügig in einem Zeitintervall von etwa  $t = 2 h$ , während die Hydratation des CA-Zements mit einer mittleren Partikelgröße von  $d_{50} = 50 \mu m$  nur langsam fortschreitet und über einen Zeitraum von etwa  $t = 6 h$  noch einen Hydratationsfortschritt aufweist. Der Gesamtumsatz des CA mit Wasser ist umso höher je feiner die CA-Zementpartikel sind. Nach  $t = 22 h$  ist keine Veränderung der CA-Zementkonzentration mehr festzustellen. Klaus et al. vermuten, dass die unvollständig ablaufende Hydratation bei den feinen Partikelfractionen auf vorhandene Agglomerate zurückzuführen ist und der Umsatz der Hydratationsreaktion vermutlich bei Einsatz von Verflüssigern erhöht werden würde.

Die Erkenntnis, dass grobe CA-Zementpartikel den niedrigsten Hydratationsumsatz zeigen, deckt sich auch mit den Beobachtungen von Zimmermann et al., die resümieren, dass abgebundene CA-Zement-gebundene Feuerbetone stets grobe unreaktierte CA-Partikel in der Größenordnung von ca.  $30 \mu\text{m} \leq d \leq 60 \mu\text{m}$  beinhalten [ZIM2008].

Zhang et al. untersuchen ebenfalls die Hydratation von CA-Zement und stellen fest, dass die Hydratationsgeschwindigkeit mit abnehmender Partikelgröße des CA-Zements sinkt. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Klaus et al. kann keine Induktionsphase (dormante Phase) der CA-Zementhydratation festgestellt werden. Sie beobachten jedoch, dass die Entwicklung der Kristallisationswärme der CAH-Phasen in zwei separaten Peaks verläuft, wenn der CA-Zement feiner gemahlen wurde [ZHA2016].

### **2.4.5.3 Einfluss der Temperatur**

Allgemein ist eine Beschleunigung der Hydratationsreaktion mit einer Temperaturerhöhung zu verzeichnen [BUS1986].

Bushnell-Watson et al. untersuchte den Einfluss der Abbinde­temperatur auf die Reaktionskinetik der Hydratation im Temperaturbereich zwischen  $8 \text{ °C} \leq T \leq 50 \text{ °C}$  und stellt für verschiedene CA-Zemente mit einem Masseanteil von 50 % und 70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fest, dass durch eine Temperaturerhöhung von  $T = 8 \text{ °C}$  auf etwa  $T = 26 \text{ °C}$  bzw.  $T = 30 \text{ °C}$  eine Verzögerung hervorgerufen wird. Durch die weitere Temperaturerhöhung auf bis zu  $T = 50 \text{ °C}$  kommt es zu einer starken Beschleunigung der Abbinde­reaktion gegenüber  $T = 26 \text{ °C}$  bzw.  $T = 30 \text{ °C}$ . Bei etwa  $T = 26 \text{ °C}$  bzw.  $T = 30 \text{ °C}$  bildet sich ein lokales Minimum der Hydratationsgeschwindigkeit aus. Das beschriebene, sich ausbildende Minimum wird auf eine gehemmte  $\text{C}_2\text{AH}_8$ -Keimbildung zurückgeführt [BUS1986, BUS1990]. Edmonds et al. bestätigen diese Temperaturabhängigkeit der Hydratationskinetik [EDM1988].

Untersuchungen von Capmas et al. zeigen Unterschiede zwischen verschiedenen CA-Zementphasen. Die Hydratationsgeschwindigkeit von reinem CA, welches die Hauptphase in kommerziellen CA-Zementen bildet, nimmt durch eine Temperaturerhöhung von  $T = 20 \text{ °C}$  auf  $T = 27 \text{ °C}$  zunächst ab. Oberhalb von  $T = 27 \text{ °C}$  bis zu  $T = 35 \text{ °C}$  kommt es zu einem starken Anstieg der Hydratationsgeschwindigkeit. Die Hydratationsgeschwindigkeit bei  $T = 35 \text{ °C}$  übersteigt die Hydratationsgeschwindigkeit bei  $T = 20 \text{ °C}$  deutlich.  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  hingegen zeigt eine stetig steigende Reaktionsgeschwindigkeit bei der Steigerung der Temperatur [CAP1990].

### **2.4.5.4 Einfluss des Verflüssigers**

Winnfeld et al. stellen fest, dass die verzögernde Wirkung der Zementhydratation (am Beispiel von Portlandzement nachgewiesen) von PCE-basierten Verflüssigern mit einer Zunahme der Adsorptionsdichte der PCE-Moleküle auf der Zementoberfläche deutlich zunimmt, weil der Zugang des Wassers zu den Zementphasen durch die Trennschicht aus PCE-Molekülen behindert wird [WIN2007].

Pourchet et al. stellen einen Zusammenhang zwischen der Anzahl der COO-Gruppen auf der Hauptkette von PCE-Molekülen und der verzögernden Wirkung des PCE-Verflüssigers auf die Hydratationsreaktion her [POU2007].

Wutz et al. erklären die verflüssigende Wirkung mit der Struktur der PCE-Moleküle. Gemäß der Theorie von Wutz et al. bilden die PCE-Moleküle eine trichterförmige Anordnung aus, wenn Sie auf CA-Zementpartikeln adsorbieren. Je länger die Seitenketten im Vergleich zur Hauptkettenlänge werden, umso weiter öffnet sich die Trichterform. Aus sterischen Gründen ist somit nur noch eine vergleichsweise geringe Belegung der Oberfläche der Partikel, im speziellen CA-Zementpartikeln, möglich. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 12 verdeutlicht. Durch eine losere Belegung der CA-Zementoberfläche mit PCE-Molekülen mit langen Seitenketten und vergleichsweise kurzer Hauptkette ist der Zugang von Wasser zur CA-Zementoberfläche gegeben, und die Hydratationsreaktion kann ohne starke Verzögerung ablaufen. Eine dichte Belegung der CA-Zementoberfläche mit PCE-Molekülen mit kurzen Seitenketten und vergleichsweise langer Hauptkette verhindert den Zugang von Wasser zur CA-Zementoberfläche, so dass die Hydratationsreaktion hierdurch verzögert wird [WUT2017].

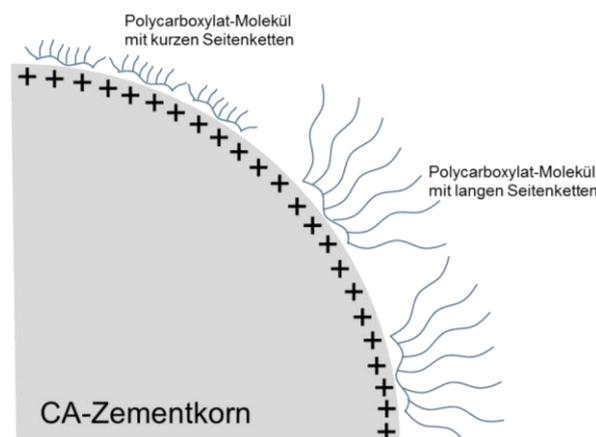


Abbildung 12: Anordnung von PCE-Molekülen unterschiedlicher Seitenkettenlänge auf CA-Zementpartikeln [WUT2017, PLA2004].

Auch für andere verflüssigende Additive wird in der Literatur eine verzögernde Wirkung auf die Abbindekinetik beschrieben. So stellen Oliveira et al. den Einfluss verschiedener verflüssigend wirkender Additive auf die Abbindekinetik dar. Sie untersuchen wässrige CA-Zementsuspensionen mit Natrium-Citrat und Natrium-Polymethacrylat. Dabei wird festgestellt, dass das Natrium-Polymethacrylat eine deutliche Verzögerung der CA-Zementhydratation zur Folge hat. Bei der Zugabe von Na-Citrat tritt keine der bekannten Hydratationsreaktionen auf. Es tritt trotzdem eine Verfestigung des Systems auf [OLI2003].

Bentsen et al. stellen fest, dass die Zugabe eines Verflüssigers in eine CA-Zementsuspension mit und ohne Mikrosilika im direkten Vergleich mit der verflüssigerfreien CA-Zementsuspension jeweils eine Verzögerung der CA-Zementhydratation hervorrufen [BEN1990]. Die Art des Verflüssigers ist jedoch nicht spezifiziert. Maeda et al. bestätigt diesen verzögernden Effekt von Verflüssigern auf

die Abbindekinetik und führen dies auf eine mehr oder weniger dichte Belegung der CA-Zementpartikeloberfläche zurück, die das Lösen des CA-Zements im Wasser hemmt [MAE2011].

#### **2.4.5.5 Einfluss von Mikrosilika und Reaktivtonerde**

Bentsen et al. vergleicht die Reaktion von CA-Zement mit und ohne Mikrosilika in röntgenographischen Untersuchungen und stellt eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit von CA-Zement bei  $T = 20\text{ °C}$  und der Zugabe von Mikrosilika fest. Des Weiteren wird eine Verschiebung der Anteile von  $CAH_{10}$  zu  $C_2AH_8$  bei Zugabe von Mikrosilika festgestellt. Erst bei Erhöhung der Abbinde temperatur auf  $T > 40\text{ °C}$  wird durch die Zugabe von Mikrosilika die Bildung von  $C_3AH_6$  zugunsten von  $C_2ASH_8$  unterdrückt [BEN1990].

Von Buhr et al. werden signifikante Unterschiede der Abbindekinetik bei Einsatz von verschiedenen Mikrosilikaqualitäten beschrieben. Eine Ursache hierfür wird nicht gegeben. Aus der Analyse der Verunreinigungen kann zumindest geschlossen werden, dass diese hierfür verantwortlich sein könnten [BUH2007, BUH2009].

Untersuchungen von Gessner et al. und Parr et al. zeigen, dass bei einer Vergrößerung der Partikeloberfläche des Aluminiumoxids in der Matrix der Abbindevorgang signifikant beschleunigt wird. Ursachen für diesen Effekt werden nicht angegeben [GES1995, PAR2003].

## **2.5 Mechanismen der Festigkeitsentwicklung im Feuerbeton**

Über die notwendige Festigkeit für einen Feuerbeton, um die in der Einleitung beschriebenen Beschädigungen an Feuerbetonen „Fließen noch nicht ausreichend abgebundener Feuerbetone während des Ausschalens, Beschädigung von Ecken und Kanten beim Ausformen oder Reißen von Fertigbauteilen durch mechanische Belastung beim Umsetzen oder beim Transport“ sicher zu vermeiden, gibt es im Stand der Technik keine gesicherten Informationen. In der Praxis werden seitens der Anlagenbetreiber Festigkeitsgrenzwerte eingefordert. Diese beruhen allerdings auf empirischer Erfahrung und bedeuten lediglich, dass oberhalb der geforderten Festigkeitswerte keine der beschriebenen Beschädigungen auftritt. Lediglich von Myhre et al. wird eine notwendige Biegefestigkeit von mindestens  $\sigma_B = 1,5\text{ MPa}$  angegeben, um Beschädigungen bei Spannungseintrag zu vermeiden. Dieser Festigkeitsgrenzwert scheint jedoch durch Erfahrungen aus der Praxis begründet zu sein [MYH2017].

### **2.5.1 Koagulation**

Nach dem Stand der Technik ist davon auszugehen, dass ein gewisser Anteil der Festigkeitsausprägung von Feuerbetonen durch die Koagulation der Matrixsuspension hervorgerufen wird.

Einerseits kommt es zu einer Annäherung der Partikel in der Matrixsuspension durch den Wasserentzug durch die fortschreitende Hydratation. Diese Annäherung der Partikel wird ab einem charakteristischen Porenwasseranteil für jede Zusammensetzung kritisch hinsichtlich des Gleichgewichtes zwischen anziehenden und abstoßenden interpartikulären Kräften, so dass es zu einer Koagulation kommt, die einen starken Anstieg der Viskosität des Feuerbetons hervorruft.

Andererseits kommt es durch das Lösen von Kationen und Anionen aus dem CA-Zement und anderen Rohstoffen des Feuerbetons zu einer Koagulation der Matrixsuspension. Diese wird durch eine Kompression der diffusen Schicht in Folge der erhöhten Ionenkonzentration und/oder in den meisten Fällen auch in Folge einer Veränderung des pH-Wertes im Porenwasser hervorgerufen.

Maeda et al. folgern aus abbindekinetischen Untersuchungen und Analysen des Porenwassers während des Abbindens, dass das Lösen von  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement eine Koagulation der feinsten Partikel im Feuerbeton bewirkt und somit zu einer ersten Verfestigung noch vor der Hydratation beiträgt [MAE2009].

Jiang et al. untersuchen die Erhärtung von Portlandzement-Suspensionen und stellen dabei zwei wesentliche Erhärtungsmechanismen fest. Zum einen eine Koagulation in der Zement-Suspension durch das Lösen von  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem Zement, die eine Verfestigung zur Folge hat und durch mäßigen mechanischen Energieeintrag wie z. B. Ultraschall zumindest partiell wieder abgebaut werden kann und zum anderen eine hydratationsbedingte Verfestigung, die koagulierte Partikel miteinander verknüpft, so dass auch mäßige CAH-Phasenanteile schon zu einer deutlichen Verfestigung führen können. Das erste Abbinden ist gemäß Jiang et al. auf koagulationsbedingte Effekte zurückzuführen [JIA1995, JIA1996].

Es liegen mehrere Veröffentlichungen zur gezielten Koagulation keramischer Suspensionen (zwecks Formgebung) durch die intrinsische Bildung von Ionen (z. B. die Bildung von  $\text{NH}_3$  durch die Urease-katalysierte Zersetzung von Harnstoff) vor. Ziel der Vorgehensweise ist die Erhöhung der Ionenkonzentration und/oder das Absenken bzw. Erhöhen des pH-Werts, um so eine koagulationsbedingte Verfestigung von keramischen Suspensionen zu bewirken [BAA1995, TER2004, STU2004]. Auf diese Weise ist eine rasche Verfestigung keramischer Suspensionen auf diverser Rohstoffbasis möglich. Es werden jedoch nur sehr geringe Druckfestigkeiten im Rahmen von etwa  $20 \text{ kPa} \leq \sigma_D \leq 65 \text{ kPa}$  bei koagulierten Suspensionen erreicht [STU2004]. Studart et al. haben diese Methodik auf Feuerbetone übertragen und ein mäßiges Erhärten von Feuerbetonen durch die Erhöhung der Ionenkonzentration und eine Verschiebung des pH-Wertes, die eine Koagulation der Matrixsuspension hervorrufen, ermöglicht [STU2004].

### **2.5.2 Veränderung von Porenwassergehalt/Feuchte**

Aus der Granulationstechnik ist bekannt, dass die Granulatfestigkeit neben den Rohstoffeigenschaften und zugegebenen organischen Hilfsstoffen wesentlich durch die Feuchte eines Granulats bestimmt wird. Die interpartikulären Kräfte setzen sich aus den Van-der-Waals-Kräften und den vom Feuchteanteil abhängigen Kräften durch Wasserbrücken zwischen den Partikeln, die bei steigender Feuchtesättigung in Kapillarkräfte übergehen, zusammen [RUM1974, SCH1979]. Gemäß Schubert und Rumpf liegt die Größenordnung der interpartikulären Kräfte durch Wasserbrücken und wasserbedingte Kapillarkräfte um etwa eine Zehnerpotenz über den van-der-Waals-Kräften zwischen Partikeln. Die interpartikulären Kräfte sind bei einer Feuchtesättigung von 0,9 (90 % der intragranularen Porosität sind mit Wasser gefüllt) maximal. Das System der

interpartikulären Kapillarkräfte kollabiert, sobald die Feuchtesättigung sich dem Wert 1 nähert, da ab diesem Zeitpunkt der interpartikuläre Abstand vergrößert wird [SCH1979, RUM1974].

Im Gegensatz dazu wird von Wicht und Stark die Wirkung jeglichen Wassers im Gefüge als interpartikuläres Gleitmittel verstanden. Dies hat bei einer CSH-Phasen-Matrix (klassischer Baubeton) einen Festigkeitsabfall von bis zu 10 % zur Folge. Eine exakte Korrelation zum Feuchtegehalt wird nicht angegeben. Der Einfluss auf die Festigkeit von CA-Zement-gebundenen Materialien wird nicht angegeben [STA2000]. In diesem Zusammenhang sind die Untersuchungen von Bartlett et al. von besonderem Interesse. Sie haben den Einfluss der Trocknungsart und des Trocknungszustandes von Baubetonproben (Bohrkerne aus Baubetonen mit Portlandzement) untersucht und dabei festgestellt, dass das Kühlwasser aus dem Bohrvorgang, welches von den Bohrkernen aufgesogen und an der inneren Oberfläche der Bohrkern adsorbiert wird, die gemessene Festigkeit deutlich herabsetzt [BAR1994].

Wenn man die an Granulaten gewonnen Erkenntnisse zur Festigkeitsentwicklung mit verändertem Feuchtegehalt auf hydraulisch abbindende Feuerbetone überträgt, müsste es folglich ein Festigkeitsmaximum bei definiertem Feuchtegehalt während der Hydratation und der damit einhergehenden Austrocknung des Feuerbetons geben. Die Festigkeit müsste also mit fortschreitender Hydratation zuerst stark zunehmen und durch ein anschließendes weiteres Austrocknen wieder deutlich abnehmen. Dies steht im Widerspruch zu den Erkenntnissen von Stark, Wicht und Bartlett, dass jegliches Wasser im Gefüge von Betonen als Gleitmittel im Gefüge wirkt und somit die interpartikulären Kräfte und die Festigkeit herabsetzt.

Bensted et al. stellen Festigkeitswerte bei unterschiedlichen WZ-Werten dar. Demnach stellt sich eine hohe konstant bleibende Festigkeit ein, solange der WZ-Wert unterhalb von 0,4 liegt. Eine Erhöhung auf 0,5 und darüber hinaus hat eine stetige Festigkeitsabnahme zur Folge [BEN1993].

### **2.5.3 Verfilzung/Verzahnung der Hydratphasen**

Nach Stark, Wicht und Taylor wird ein Teil der Festigkeit bei Verwendung von Portlandzement durch die Verfilzung von CSH-Gelphasen innerhalb der Matrix erzielt [STA2000, TAY1997]. Eine vom Mechanismus her vergleichbare Wirkung von gebildeten CAH-Phasen wird in der Aufstellung von Festigkeit beeinflussenden Parametern von Stark und Wicht nicht erwähnt [STA2000], auch wenn theoretisch eine Verzahnung der hexagonalen CAH-Phasen ( $CAH_{10}$  und  $C_2AH_8$ ) möglich ist. Die Wirkung der Verzahnung von CSH-Phasen auf die Festigkeit kann möglicherweise nicht auf CAH-Phasen übertragen werden, da die Kristallite, die bei der Hydratation von CA-Zementen entstehen, ein Vielfaches größer sind als bei der Hydratation von Portlandzement. Ebenso wird der Wechsel von faseriger Struktur bei CSH-Phasen zu plättchenförmiger bzw. kubischer Struktur der CAH-Phasen die Verfilzungs- bzw. Verzahnungseffekte und deren Auswirkung auf die Festigkeitsausprägung deutlich reduzieren.

### **2.5.4 Volumenveränderung**

Von Taylor wird resümiert, dass der Umfang der Porosität von Betonen, und somit auch von Feuerbetonen, einen wesentlichen Aspekt für eine Festigkeitsminderung darstellt [TAY1997]. Stark

und Wicht teilen diese Ansicht und definieren Kanalporosität explizit als festigkeitsmindernd [STA2000]. Die vorliegenden Modelle zum Einfluss der Porosität auf die Festigkeit weisen auf einen linearen Abfall der Festigkeit mit steigender Porosität hin. Die Modelle besitzen jedoch lediglich Gültigkeit für erhärteten reinen Portlandzement. Die Modelle lassen sich nicht quantitativ auf erhärtete Betone oder Feuerbetone übertragen, da die Aggregateigenschaften sowie der Kornaufbau die Festigkeit deutlich beeinflussen [TAY1997].

In diesem Zusammenhang spielt die Volumendehnung hydraulischer Bindemittel bei der Hydratation (vgl. Kapitel Volumenbedarf der Hydratationsreaktionen) eine wesentliche Rolle [FUJ1986, GEO1994]. Durch die Volumendehnung des Bindemittels während der Hydratation werden die Poren des Werkstoffgefüges gefüllt. Dies spiegelt sich auch in der Relevanz des WZ-Wertes wieder, welcher in festigkeitsoptimierten Werkstoffen darauf ausgelegt ist, dass die gebildeten CAH-Phasen die Poren des Gefüges optimal füllen und somit die Defektdichte (Porendichte) im Werkstoff minimieren und die Festigkeit maximieren [TAY1997].

Cardoso et al. haben den Einfluss der Hydratationstemperatur und folglich den Einfluss der sich bildenden CAH-Phasen und deren Volumenzunahme auf die Festigkeitsausbildung anhand einer Permeabilitätsveränderung untersucht. Sie stellten fest, dass bei einem Feuerbeton mit CA-Zement mit einem Masseanteil von 70 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $T = 50\text{ °C}$  Hydratwasser in  $\text{C}_3\text{AH}_6$  und bei  $T = 10\text{ °C}$  in  $\text{CAH}_{10}$  gebunden wird. Es wird festgestellt, dass  $\text{CAH}_{10}$  das Volumen wesentlich effektiver ausfüllt und die Porosität verschließt, auch wenn der Gesamtanteil an gebundenem Wasser bei  $T = 50\text{ °C}$  unabhängig von der Hydratationsdauer größer ist. Dies resultiert bei langen Hydratationszeiten ( $t > 10\text{ d}$ ) in einer Festigkeitserhöhung des verwendeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Feuerbetons durch Abbinden bei  $T = 10\text{ °C}$  gegenüber Abbinden bei  $T = 50\text{ °C}$  von 10 % bis 50 %. Bei kurzen Hydratationszeiten ( $t < 2\text{ d}$ ) wechselt das Verhalten und die Festigkeit durch Abbinden bei  $T = 10\text{ °C}$  beträgt lediglich etwa 50 % der Festigkeit durch Abbinden bei  $T = 50\text{ °C}$ . Dies ist auf die langsame Hydratationsgeschwindigkeit bei  $T = 10\text{ °C}$  zurückzuführen [CAR2004].

Von Wöhrmeyer et al. werden Untersuchungen zur Porosität von Feuerbetonen mit unterschiedlichen CA-Zementen vorgestellt. Dabei liegt die Porosität der verwendeten dichten Feuerbetone mit Tabulartonerde im bei  $T = 110\text{ °C}$  getrockneten Zustand bei einem Volumenanteil von etwa 11 % bis 12 % und steigt auf einen Volumenanteil von 15 % bis 16 % an, wenn die Trocknungstemperatur auf  $T = 200\text{ °C}$  angehoben wird [WÖH2009]. Im Allgemeinen schwanken Angaben zur Porosität deutlich. Dies ist in der Regel auf einen unklaren Phasenbestand der CAH-Phasen in der Bindematrix, unterschiedlichem Kornaufbau und unterschiedlicher Grobkornporosität zurückzuführen.

### 2.5.5 Spezifische Oberfläche

Der Einfluss der Partikelgröße auf die Trockenfestigkeit von grünen keramischen Formlingen ist aus der silikatischen und technischen Keramik hinreichend bekannt. Je feiner die Partikel in einem System sind, desto höher ist die resultierende Festigkeit der grünen Formlinge. Ebenso ist aus der Bruchmechanik keramischer Werkstoffen hinreichend bekannt, dass kleinere Primärkristallite im

gesinterten Werkstoffe, die eine hohe Korngrenzfläche im Werkstoff zur Folge haben, die Festigkeit des Werkstoffes erhöhen [TEL2007].

Ein Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Festigkeit von Feuerbetonen ist nicht unmittelbar dokumentiert. Untersuchungen von Liu et al. implizieren, dass die Festigkeit von Feuerbetonen steigt, wenn die Partikel in der Feuerbetonmatrix feiner werden [LIU2003a].

Tretin et al. und Gessner et al. untersuchen die Entwicklung der spezifischen Oberfläche von CA während des Abbindens und stellten fest, dass die spezifische Oberfläche der Suspension aus CA bei der Bildung von  $CAH_{10}$  von etwa  $1 \text{ m}^2/\text{g} \leq \text{sOF} \leq 2 \text{ m}^2/\text{g}$  zu Beginn des Abbindeprozesses auf etwa  $8 \text{ m}^2/\text{g} \leq \text{sOF} \leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$  nach ca.  $t = 24 \text{ h}$  ansteigt. Während der Haupthydratation steigt die spezifische Oberfläche zeitweise auf ca.  $\text{sOF} = 50 \text{ m}^2/\text{g}$  für die Mischung aus CAH-Phasen und unreaktiertem CA-Zement an. Eine Auswirkung auf die Festigkeit von CA-Zement gebundenen Materialien wird nicht beschrieben [TRE1987, GES1990a].

## 2.6 Monitoring der Abbindekinetik

Zur Überwachung bzw. Analyse des Abbindens von Feuerbetonen eignen sich prinzipiell alle Methoden, die auf der Betrachtung einer makroskopischen Eigenschaft basieren und die sich während des Abbindens deutlich ändern. In der Literatur werden hierfür drei wesentliche Werkstoffeigenschaften betrachtet, um die Abbindekinetik von Feuerbetonen oder auch Baubetonen zu verfolgen: die Messung der Schallgeschwindigkeit, der Temperatur und der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit. Einzelne Literaturstellen erfassen auch den pH-Wert zur Charakterisierung des Abbindeverhaltens. Die Methoden haben gemein, dass sie einen niedrigen apparativen Aufwand benötigen und zerstörungsfrei funktionieren. Durch die zerstörungsfreie Prüfung ist eine zeitlich hochaufgelöste Messung der Werkstoffeigenschaften möglich.

Darüber hinaus werden auch röntgenographische Untersuchungen des Mineralphasenbestandes, thermogravimetrische Untersuchungen sowie NMR-Untersuchungen durchgeführt, um das Abbindeverhalten von CA-Zementen zu charakterisieren. Diese Untersuchungsverfahren haben in der Regel den Vorteil, dass sie die Veränderung des Mineralbestandes bei der hydraulischen Reaktion erfassen können. Sie sind allerdings häufig wenig präzise, so dass nur eine Matrixsuspension oder das reine Bindemittel untersucht werden, um die Konzentration von Edukten und Produkten der Hydratation ausreichend zu konzentrieren.

### 2.6.1 Messung der Kristallisationswärme/Probentemperatur

Bei der Reaktion von CA-Zementphasen mit Wasser zu CAH-Phasen kommt es zu zwei bzw. drei exothermen Reaktionen (Abbildung 13) [MOE2001, PAR2005]. Messtechnisch werden diese mittels eines Kalorimeters, das eine exakte Bestimmung der Kristallisationswärme ermöglicht, oder eines Thermometers zur Messung der Temperaturerhöhung erfasst.

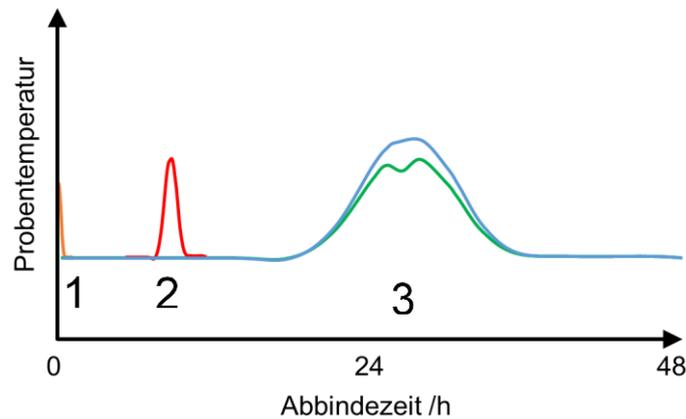


Abbildung 13: Typische Kristallisationswärmeentwicklungen während des Abbindens von CA-Zementsuspensionen nach Möhmel et al. [MOE2001].

- Die erste Temperaturerhöhung (1) findet in der Regel innerhalb der ersten Stunde nach dem Kontakt des CA-Zements mit Wasser statt [SON1990, PER1989, DUR2016, MOE2001]. Nach Barret et al. und Maeda et al. ist diese erste Temperaturerhöhung auf eine erste oberflächliche Kristallisation von CAH-Phasen auf CA-Zementpartikeln zurückzuführen. Der Temperaturanstieg ist nach Barret et al. zu gering, um mit einer Lösungswärme in Verbindung gebracht werden zu können [BAR1974a, MAE2009]. Antonovic et al. gehen davon aus, dass dieser erste Temperaturanstieg auf die Lösungswärme der ersten schnellen Auflösung der CA-Phasen in Wasser zurückzuführen ist [ANT2012]. Welche der Annahmen zutrifft ist unklar. Der Temperaturanstieg ist jedoch derart schnell, dass er bereits nach dem Mischen von CA-Zement mit Wasser abgeschlossen ist, so dass häufig nur noch eine Abkühlung von der Mischtemperatur auf die Auslagerungstemperatur (Klimaschrank) festzustellen ist.
- Bei der Sichtung der Literatur ist festzustellen, dass der zweite Temperaturanstieg (2) nur in wenigen Rohstoffkombinationen mit CA-Zement auftritt [DEG2016, CHU1982, MUR1990]. Es liegen Hinweise vor, dass dieser Temperaturanstieg bei der Mischung von CA mit Mikrosilika auftritt [MOE2001].
- Der dritte Temperaturanstieg (3) ist die ausgeprägteste Wärmeentwicklung und ist stets zu beobachten, wenn CAH-Phasen während der Haupthydratation ausfallen [DEG2016, CHU1982, MUR1990, MOE2001]. Dieser dritte Temperaturanstieg tritt in verschiedenen Erscheinungsformen auf. Teilweise ist ein homogener monomodaler Temperaturanstieg [PAR1997, PAR2005, OLI2003] und teilweise ein bimodaler Temperaturanstieg [SCH2013, BUH2007, OLI2003] zu verzeichnen. Die Ursache für die unterschiedlichen Erscheinungsformen ist jedoch nicht klar.

Oliveira et al. weisen auf die Eignung der Methode zur Erhärtungsdetektion nur bei Bildung von CAH-Phasen hin. Als Beispiel für die ausbleibende Kristallisationswärme wird die Gelbildung aus gelöstem  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (aus CA-Zement) mit Citrat-Ionen angegeben [OLI2003].

Die Temperaturmessung ist verbreitet um den Einfluss von

- einzelnen CA-Phasen [GAW1984, KLA2016],
- dem Mineralbestand bzw. der CA-Zementsorte [PAR2003, OLI2009b],
- der Feinheit des CA-Zements [KLA2015],
- der Art und Feinheit der Feinstkomponenten [PAR2007, OLI2009a, OLI2009b],
- der Verflüssigerart und -konzentration [PAR2007, OLI2009a, OLI2009b, LIU2003b],
- Abbindeverzögerern und -beschleunigern [OLI2008, OLI2009b],
- und der Temperatur [BUS1986, CAP1990]

auf die Abbindekinetik von CA-Zementsuspensionen und CA-Zement gebundenen Betonen zu untersuchen. Die zur Sprache gebrachten Untersuchungen zur Anwendung der Temperaturmessung zum Abbindemonitoring bilden nur einen kleinen Überblick über die vorhandenen Untersuchungen. Sie zeigen jedoch eindeutig auf, dass mittels der Temperaturmessung während des Abbindens die Haupthydratation detektiert werden kann.

### **2.6.2 Messung der Schallgeschwindigkeit**

Die Übertragung von Schall durch Longitudinalwellen erfolgt in Luft, Flüssigkeiten und Festkörpern. Bei der Verwendung von Schallgeschwindigkeitsmessungen zur Abbindecharakterisierung wird das Sender-Empfänger-Prinzip mit einem Schallaktor und einem Schallsensor verwendet. Gemessen wird die Schalllaufzeit über die Strecke zwischen Aktor und Sensor. Aus Schalllaufzeit und Abstand wird die Schallgeschwindigkeit berechnet. Aus der Schallgeschwindigkeit kann aufgrund einer Proportionalität zwischen Schallgeschwindigkeit und E-Modul eine Gefügeversteifung und somit eine Erhärtung während des Abbindens detektiert werden [KAS2013b]. Grundlegende Untersuchungen von Reinhardt et al., Smith et al., Chotard et al. und Aggelis et al. zeigen die prinzipielle Eignung der Geschwindigkeitsmessung von Longitudinalwellen zum Verfolgen der Abbindekinetik von hydraulisch bindenden Werkstoffen [REI2004, SMI2002, CHO2001, AGG2004, AGG2005]. Boumiz et al. untersuchen parallel auch die Veränderung der Transversalwellengeschwindigkeit in Baubetonen und stellen dabei fest, dass durch das Einsetzen der Schallübertragung durch Transversalwellen der Übergang vom flüssigen Zustand in den plastischen Zustand charakterisiert werden kann [BOU1996].

Bei der Messung von Schallgeschwindigkeitsveränderungen während des Abbindens von Feuerbetonen können sich grundsätzlich verschiedene Kurvencharakteristika ausprägen. Diese sind dem Prinzip nach in Abbildung 14 dargestellt [KRA2012, PAR2007].

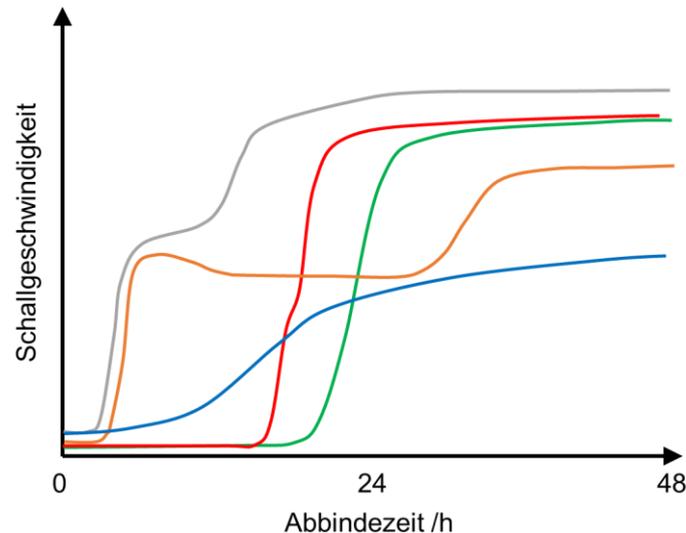


Abbildung 14: Typische Schallgeschwindigkeitskurven während des Abbindens von Feuerbetonen; grau/orange/rot/grün = CA-gebunden mit verschiedenen Feinstkomponenten und Verflüssigern; blau = Sol-Gel-Bindung oder hydratisierbare Tonerde [KRA2012, PAR2007].

Krause et al. stellen fest, dass je nach verwendeten Verflüssigern bzw. Feinstkomponenten eine andere Kurvencharakteristik zu beobachten ist. Die Unterschiede durch Verwendung einer anderen CA-Zementqualität (Wechsel des Herstellers) haben im Vergleich nur geringen verzögernden bzw. beschleunigenden Einfluss auf die Abbindekinetik von wenigen Stunden. Es treten Schallgeschwindigkeitsveränderung in den Feuerbetonen mit einem und mit zwei Maxima auf. Die Steigungsmaxima treten in einigen Fällen unmittelbar nacheinander auf und sind in einigen Fällen zeitlich um einige Stunden voneinander getrennt. Zum Teil ist auch ein zwischenzeitlicher Rückgang der Schallgeschwindigkeit zu beobachten [KRA2012, PAR2007]. Eine exakte Zuordnung von Verflüssigerart und Feinstkomponente wird jedoch nicht angegeben. Der erste Anstieg der Schallgeschwindigkeit konnte nicht erklärt werden. Der zweite Anstieg der Schallgeschwindigkeit wird durch die Kristallisation der CAH-Phasen hervorgerufen [KRA2012].

Die Schallgeschwindigkeitsmessung ist, ähnlich wie die Temperaturmessung, verbreitet um beispielsweise den Einfluss von

- dem Mineralbestand bzw. der CA-Zementsorte [FRY2008, BUH2007, KRA2012],
- der Art und Feinheit der Feinstkomponenten [BUH2009, BUH2007, PAR2007],
- der Verflüssigerart und -konzentration [MIY2016, KRA2012, PAR2007, SCH2015],
- Lagerungszeit [FRY2009]
- und der Temperatur [BUH2007, BUH2009, SMI2002]

auf die Abbindekinetik von hydraulisch gebunden Bau- und Feuerbetonen darzustellen. Die zitierten Untersuchungen zur Anwendung der Schallgeschwindigkeitsbestimmung während des Abbindens stellen nur einen Teil der Literatur der vorliegenden Untersuchungen dar. Sie zeigen jedoch eindeutig auf, dass mittels der Schallgeschwindigkeitsbestimmung während des Abbindens die Haupthydratation und ein weiterer Mechanismus der Erhärtung von Feuerbetonen detektiert werden kann.

### 2.6.3 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit einer Messzelle wird aus dem Quotienten von Stromstärke und Spannung berechnet und ist der reziproke ohmsche Widerstand der Messzelle (Ohm'sches Gesetz). Um eine geometrieunabhängige Größe für die elektrische Leitfähigkeit, die spezifische elektrische Leitfähigkeit zu erhalten, müssen Länge, Breite und Höhe (bzw. Fläche) der Messzelle in Form der Multiplikation mit einer Zellkonstante berücksichtigt werden [KAS2012, BAC1998].

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit einer Messzelle im Wechselstrom verhält sich ähnlich der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der Zelle im Gleichstrom. Im Wechselstrom kommt jedoch ein kapazitives bzw. induktives Verhalten der Messzelle hinzu, welche eine Phasenverschiebung von Stromstärke und Spannung bewirkt. Hierdurch wird über die reinen Messgrößen Stromstärke und Spannung lediglich ein Scheinwiderstand berechnet. Dieser setzt sich zusammen aus einer Phasenverschiebung von Blindwiderstand zu ohmschem Widerstand von  $90^\circ$ . Der kapazitive bzw. induktive Anteil des Scheinwiderstandes steigt dabei mit steigender Frequenz deutlich an. Bei niedrigen Frequenzen ist der kapazitive bzw. induktive Anteil hingegen vernachlässigbar klein [KAS2013b].

Das Ziel der Messung der elektrischen Leitfähigkeit hat wesentlichen Einfluss auf die Wahl der entsprechenden Messparameter. Der Grundgedanke der Messung der elektrischen Leitfähigkeit während des Abbindens von hydraulisch abbindenden Feuerbetonen bzw. auch Baubetonen basiert darauf, dass es sich bei den Hydratationsreaktionen des CA-Zements um eine heterogene Lösungs- und Wiederausscheidungsreaktion handelt und damit verbunden stets Ionen im Porenwasser des Feuerbetons gelöst sind. Der Grundgedanke bei der Interpretation der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit ist, dass a) der Start einer Reaktion, b) das Abklingen einer Reaktion sowie c) die Veränderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit einer Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit einhergehen. Bei Beobachtungen zum Abbindeprozess vom Mischen bis zum Erhärten spielt die Porenflüssigkeit (Wasser mit gelösten Ionen) und der Anteil an vorhandenem Porenwasser in dem abbindenden Werkstoff eine zentrale Rolle. Daher ist an dieser Stelle vorwiegend das ohmsche Verhalten in Abhängigkeit der Zeit von zentralem Interesse. Da Wasser im Gleichstrom oberhalb einer Spannung von  $U = 1,23 \text{ V}$  elektrolytisch zersetzt wird, müssen alle Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit im Wechselfeld durchgeführt werden. Im Wechselfeld bleibt diese Zersetzung durch die ständige Umpolarisierung der Elektroden aus. Ein Großteil der aus dem Stand der Technik bekannten Messungen wird an Zementleimen und Suspensionen durchgeführt. Hierbei werden kommerzielle Leitfähigkeitsmesszellen verwendet [BIE1993, BIE1995, BIE1996]. Ein von Backe et al. vorgeschlagener Versuchsaufbau der einem Plattenkondensator entspricht, wurde von Krause et al. und Kasper et al. aufgegriffen, um Messungen an hydraulisch gebundenen Feuerbetonen durchzuführen [BAC1998, KAS2012].

In Abbildung 15 ist der prinzipielle Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit beim Abbinden von hydraulischen Bindemitteln in Suspensionen, Bau- und Feuerbetonen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass im Laufe des Abbindevorgangs grundsätzlich ein Plateau ausgebildet wird. Bei

stark verdünnten Suspensionen und bei Werkstoffen mit niedrigem WZ-Wert ist im Anschluss an das Plateau eine deutliche Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit zu verzeichnen. Bei verdünnten Suspensionen wird diese Reduzierung auf das Ausfallen der CAH-Phasen und einer damit verbundenen Abnahme der elektrolytischen Leitfähigkeit zurückgeführt. In Suspensionen mit einem niedrigen WZ-Wert ist der Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit mit dem Austrocknen des Materials zu erklären [BAR1974a, BAR1974b, BIE1993, CAP1990, PAR2008b, TIS2015, KAS2017]. Im Bereich eines WZ-Wertes von 1 bis 1,5 ist jedoch ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit zu verzeichnen. Die Ursache für den von Parr et al. festgestellten Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit in Folge des Plateaus, sobald der WZ-Wert zwischen  $> 1$  und  $< 1,5$  liegt, ist nicht eindeutig [PAR2007].

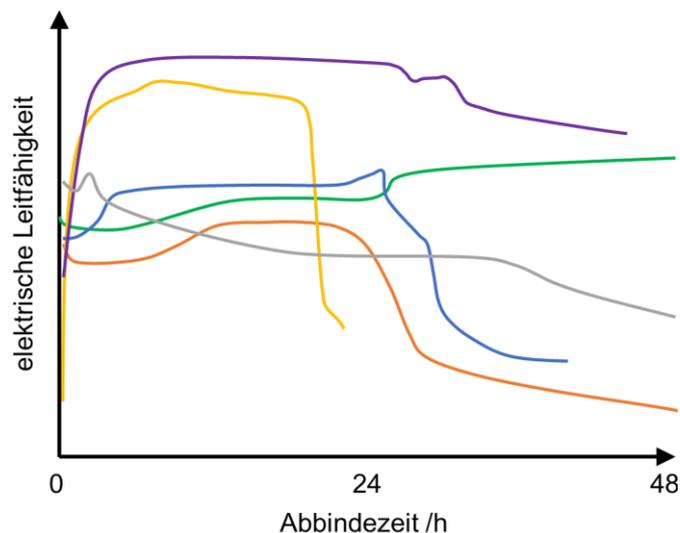


Abbildung 15: Typische Kurven der elektrischen Leitfähigkeit während des Abbindens von Feuerbetonen: blau = Feuerbeton bei WZ-Wert 1,44; grau = mikrosilika-haltiger Feuerbeton; orange = Feuerbeton bei WZ-Wert  $< 1$ ; grün = Feuerbeton bei WZ-Wert  $> 1,44$ ; gelb, lila = hochverdünnte CA-Zementsuspension mit WZ-Wert  $> 10$  [BIE1993, CAP1990, PAR2008b, TIS2015].

Für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit liegen viele Untersuchungsergebnisse vor, die den Einfluss von

- einzelnen CA-Phasen [BIE1993, SOR1995],
- dem Mineralbestand bzw. der CA-Zementsorte [BIE1993, OLI2007, OLI2008, PAR2003, SHA2016],
- der Art und Feinheit der Feinstkomponenten [BIE1993, BIE1995, MOE2001, WÖH2005],
- der Verflüssigerart und -konzentration [BIE1995, BIE1996, KRA2012, OLI2003],
- Abbindeverzögerern und -beschleunigern [BIE1995, OLI2008, OLI2003],
- der Temperatur [HEI2005, CAP1990, PAR2010]
- und den Trocknungszustand [BOE1988]

auf die Abbindekinetik von CA-Zement gebundenen Feuerbetonen quantifizieren.

#### 2.6.4 Messung des pH-Wertes

Die Grundlage der Anwendung von pH-Wert Messungen auf hydraulisch abbindende Werkstoffsysteme liegt in der basischen Reaktion von Zementen, im Speziellen von CA-Zementen. Durch das Lösen von  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement resultiert eine pH-Wert Erhöhung (Bildung von  $\text{OH}^-$ ), mit der sich der Fortschritt der Hydratation verfolgen lässt. Der Zusammenhang zwischen pH-Wert,  $\text{OH}^-$ -Konzentration und  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration ist in den Formeln 1, 2 und 3 dargestellt.

$$14 - \text{pH} = -\log c(\text{OH}^-) \quad \text{Formel 1}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1}{2} c(\text{OH}^-) \quad \text{Formel 2}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1}{2} 10^{\text{pH}-14} \quad \text{Formel 3}$$

Zur kontinuierlichen Bestimmung des pH-Wertes während des Abbindens von Betonen und Feuerbetonen liegen nur wenige Untersuchungen vor. Die Ursache hierfür liegt darin, dass die pH-Elektroden während des Abbindens in dem Zementstein eingeschlossen und hierdurch unbrauchbar werden. Messungen in verdünnten Zementsuspensionen sind vergleichsweise gut dokumentiert.

Bugajski et al. untersuchen den pH-Wert während der Hydratation unterschiedlicher CA-Zemente und verschiedener hydraulisch bindender Feuerbetone. Dabei stellen sie fest, dass bei der Hydratation von reinen CA-Zementen in Wasser zunächst binnen weniger Minuten ein sehr schneller Anstieg des pH-Wertes auf  $11,5 \leq \text{pH} \leq 12,0$  erfolgt. Danach verbleibt der pH-Wert für einige Stunden auf diesem Niveau. Nach dieser Ruheperiode mit konstantem pH-Wert steigt der pH-Wert erneut innerhalb von  $2 \text{ h} \leq t \leq 3 \text{ h}$  deutlich an und nimmt mit  $\text{pH} = 13$  einen Maximalwert an, der sich bis zum Abbindeende nach etwa  $t = 2 \text{ d}$ , nicht mehr ändert. In den untersuchten Feuerbetonen steigt der pH-Wert innerhalb von  $2 \text{ h} \leq t \leq 5 \text{ h}$  auf  $\text{pH} > 12,5$  und steigt danach langsam auf Werte von  $13 \leq \text{pH} \leq 13,2$ . Das pH-Wertplateau, welches bei reinen CA-Zementen während des Abbindens nach dem ersten schnellen pH-Wertanstieg zu beobachten war, bleibt zum Teil aus. Eine Interpretation der Kurven erfolgt nicht. Es wird jedoch resümiert, dass die pH-Wertmessung sehr gut geeignet ist, um den Abbindevorgang zu verfolgen. Die Ursache für die Veränderung der pH-Wertkurven bei dem Übergang von reinen CA-Zementen zu den untersuchten Feuerbetonen kann nicht nachvollzogen werden, da hierfür essentielle Informationen zur Zusammensetzung der Feuerbetone fehlen [BUG2002].

Ohi et al. untersuchen die Veränderung des pH-Wertes einer CA-Zementsuspension während der ersten  $t = 3 \text{ h}$  nach deren Herstellung und stellen dabei fest, dass der pH-Wert innerhalb dieses Zeitraumes bei Werten von  $11 \leq \text{pH} \leq 11,5$  liegt. Bei Beginn der Messung ist noch ein leichter Anstieg des pH-Wertes zu erkennen. Parallel wird das  $\zeta$ -Potential gemessen und ein Zusammenhang zwischen den gelösten Ionen und dem pH-Wert hergestellt. Ein direkter Vergleich der Messwerte bleibt aber aus [OHI1997].

Möhmel et al. präsentieren pH-Wertmessungen an CA-Zementsuspensionen und bestätigen die Ergebnisse von Bugajski et al.. Der pH-Wert steigt innerhalb  $t = 1 \text{ h}$  auf  $\text{pH} = 12,0$  und nach ca.  $3 \text{ h} \leq t \leq 5 \text{ h}$  erneut auf  $\text{pH} = 12,5$  [MOE2001].

Capmas et al. und George stellen bei pH-Wertmessungen an verdünnten CA-Zementsuspensionen fest, dass der pH-Wert bei CA über den gesamten Abbindezeitraum zwischen  $\text{pH} = 11,5 \leq \text{pH} \leq 12,0$  bleibt und bei reinem  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  auf zunächst  $\text{pH} = 12,5$  und gegen Ende des Abbindevorgangs auf etwa  $\text{pH} = 13,0$  ansteigt [CAP1990, GEO1994].

### 2.6.5 Röntgenographische Untersuchungen

Die Untersuchung des Mineralbestandes mittels Röntgenbeugung ist ein verbreitetes Verfahren zur Detektion des Hydratationsfortschrittes. Auf Basis von Röntgenbeugungsuntersuchungen kann eine Veränderung von Edukten und Produkten um einige Prozent zuverlässig detektiert werden. Daher wird verstärkt mit reinen CA-Zementsuspensionen bzw. mit Matrixsuspensionen eines Feuerbetons gearbeitet werden, um eine ausreichend hohe Zementkonzentration zu erzielen.

Häufig werden Messungen zu Beginn der Hydratation in Zeitintervallen von  $1 \text{ h} \leq t \leq 2 \text{ h}$  durchgeführt. Mit fortschreitender und verlangsamter Hydratation erfolgen Messungen meist im Abstand von Tagen bzw. Wochen [BEN1990]. Durch die Verfügbarkeit moderner Detektoren für die gebeugte Röntgenstrahlung ist in neueren Veröffentlichungen zum Teil ein deutlicher Anstieg der Messfrequenz zu verzeichnen. Im Rahmen der vorliegenden Veröffentlichungen von Götz-Neunhoeffter et al. und Klaus et al. wurden Röntgenbeugungsuntersuchungen innerhalb weniger Minuten wiederholt [KLA2013, KLA2015, KLA2016 GÖT2005, GÖT2006].

Bei den vorliegenden Untersuchungen wird beispielsweise aufgezeigt, welchen Einfluss

- die Temperatur [PER1983, GOS2009 WAN2016, ANT2013, PAL2016, GES1990b, BUS1986, NIL2007a, NIL2007b, SMI2002, GUI1998, CAR2004, FRE1993],
- die Zeit [NIZ2015, FUM1995, GOS2009, OLI2003, DIN1996, MON1985, SHA2016, GES1995, BEN1990, BUS1986, NIL2007a, NIL2007b, SMI2002, EDM1988, EDM1989, BUS1990, CAR2004, GÖT2005, GÖT2006, FRE1993],
- die CA-Zementqualität und einzelne CA-Phasen [SHA2016, BUS1986, KLA2013, KLA2016, XIA2010, EDM1988, EDM1989, FRE1993],
- die Partikelgröße des CA-Zements [KLA2015, ZHA2016],
- die Art, die Feinheit und der Verunreinigungsgrad der Feinstfüllstoffe [MOE2001, MON1985, GES1995, BEN1990, SER2001],
- der Verflüssigerart [WAN2016, PAL2016, OLI2003]
- sowie Beschleuniger, Verzögerer und andere Additive [GOS2009, NIZ2015, OLI2003, DIN1996, GÖT2005, GÖT2006]

auf die Hydratationskinetik haben.

### 2.6.6 Thermophysikalische Untersuchungen (DTA/DSC/TG/Glühverlust)

Durch die Messung der Reaktionswärme der Dehydratation von CAH-Phasen mittels der DTA- oder der DSC-Methode sowie der Messung des Gewichtsverlusts mittel der TG-Methode kann auf Grund der unterschiedlichen Entwässerungstemperaturen der einzelnen CAH-Phasen auf den Mineralbestand in den entsprechenden Proben geschlossen werden. Durch DTA/DSC Messungen nach unterschiedlichen Hydratationszeiten kann der Hydratationsfortschritt bestimmt werden. Das Auflösungsvermögen der thermogravimetrischen Messungen ist jedoch vergleichsweise gering, da die Temperaturintervalle der Dehydratation der einzelnen CAH-Phasen zum Teil überlagert sind. Die Messungen an reinen Zementsuspensionen bzw. mit Matrixsuspensionen eines Feuerbetons werden bevorzugt, da dadurch die Signalqualität verbessert wird. Zumindest qualitativ kann jedoch auch an Feuerbetonen mit geringerem CA-Zementgehalt eine Bestimmung des CAH-Phasenbestandes durchgeführt werden [KAS2015].

In der Literatur wurden die Abhängigkeit des Abbindevorgangs von

- der Zeit [NIL2007a, NIL2007b, SON1990, SMI2002, GOS2009, PAL2016, CHO2001, FEN1990, PAR2010, BUS1990],
- der Temperatur [NIL2007a, NIL2007b, SMI2002, GOS2009, FEN1990, PAR1982],
- Verflüssigern [ANT2012, GOS2009, PAL2016],
- Beschleunigern und Verzögerern sowie weiteren Additiven [SHA1990, DUR2016],
- dem Feinanteil  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [SER2001],
- dem WZ-Wert [DUR2016]
- und den CA-Phasen des CA-Zements [GAW1984]

beschrieben.

Neben der Untersuchung des Abbindefortschritts mittels DTA oder DSC und TG ist auch die Untersuchung des Glühverlusts in Abhängigkeit der Zeit möglich. Hierfür liegen jedoch nur wenig dokumentierte Untersuchungen vor. Bier et al. und Parr et al. zeigen einen Anstieg des Anteils gebundenen Wassers zeitgleich mit freiwerdender Kristallisationswärme der CAH-Phasenbildung und dem Abfall der elektrischen Leitfähigkeit in einer verdünnten Suspension. Genaue Informationen zum Messablauf liegen jedoch nicht vor, so dass nicht klar ist, wie das Porenwasser aus dem Feuerbeton entfernt wurde [PAR2005, BIE1993, PAR2003, PAR1999].

### 2.6.7 Kernspinresonanzspektroskopie ( $^{27}\text{Al}$ -NMR)

Bei der Anwendung der  $^{27}\text{Al}$ -NMR-Spektroskopie während des Abbindens von CA-Zement wird ausgenutzt, dass Aluminium-Ionen in reinem CA tetraedrisch und in CAH-Phasen oktaedrisch koordiniert sind. Die unterschiedlich koordinierten Al-Ionen können differenziert nachgewiesen werden. Durch deren Verhältnis kann nach Rettel et al. und Cong et al. der Hydratationsgrad des CA-Zements gut bestimmt werden [RET1985, CON1993]. Gosselin bestätigt die Ergebnisse, es ist jedoch kein Mehrwert zu Röntgenbeugungsuntersuchungen und thermophysikalischen Untersuchungen festzustellen [GOS2009].

### 3 Forschungsbedarf, Zielsetzung und Lösungsweg

#### 3.1 Forschungsbedarf

Für das Monitoring des Abbindens von Feuerbetonen stehen in der Praxis wenige etablierte Messmethoden zur Verfügung, die eine Eigenschaftsveränderung von Feuerbetonen während des Abbindens aufzeigen. Die auftretenden Eigenschaftsveränderungen von Feuerbetonen bzw. korrespondierenden Messwertveränderungen von Monitoringmethoden sind für Feuerbetonzusammensetzungen hinsichtlich Bindungstyp, Feinstkomponenten und Verflüssigungssystem charakteristisch [KRA2012, PAR2007]. Beispielsweise sind die Veränderung der Schallgeschwindigkeit sowie der elektrischen Leitfähigkeit und das Auftreten einer Temperaturerhöhung durch ausfallende CAH-Phasen während des Abbindens von hydraulisch gebundenen Feuerbetonen gut dokumentiert [MOE2001, CHU1982, BUS1986, CAP1990, OLI2009a, OLI2009b, BUH2007, PAR2007, BIE1993, CAP1990, PAR2008b, TIS2015 u.v.m.]. Eine detaillierte Übersicht hierzu ist im Stand der Technik wiedergegeben. Die zugrundeliegenden Ursachen für die Eigenschaftsveränderungen in den Feuerbetonen sind jedoch häufig unklar, so dass eine mikrostrukturelle Beschreibung des Abbindens von CA-Zement-gebundenen Feuerbetonen nicht möglich ist.

Im Detail liegen im Stand der Technik zu folgenden Aspekten des Abbindens von PCE-verflüssigten und CA-Zement-gebundenen Feuerbetonen keine zufriedenstellenden Modellvorstellungen vor:

1. Verflüssigung und frühes Ansteifen der CA-Zement-gebundenen Feuerbetone
  - Der Stand der Technik zur Wirkungsweise von PCE-basierten Verflüssigern umfasst bislang hauptsächlich bauchemisch geprägte Betrachtungen zur Wechselwirkung zwischen PCE-Molekülen und CS-Zementpartikeln. Es wird zum Teil von einer flächigen („train-like“) bzw. endständigen („tail-like“) Konformation der PCE-Moleküle auf CS-Partikeln ausgegangen [PLA2006a, PLA2006b, PLA2005]. Nur in einzelnen Fällen werden auch die im Rahmen dieser Arbeit interessanteren Rohstoffsysteme, PCE-Moleküle mit CA-Zement oder Mikrosilika betrachtet [HOM2005, HOM2006, WUT2017, LES2010, HOM2009], die Adsorptionsmechanismen und Verflüssigungsmechanismen sind jedoch nicht final geklärt. Zur Wechselwirkung von PCE-Molekülen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln liegen keine fundierten Erkenntnisse vor.
  - Das Verhalten von PCE-Molekülen und deren Verflüssigungswirkung während der frühen Hydratation von CS-Zementen ist gut verstanden. So ist bekannt, dass PCE-Moleküle mit kurzen Seitenketten sehr schnell nach dem Mischen des Betons zur Desorption von CS-Partikeln neigen und zusammen mit  $\text{Ca}^{2+}$  ausfallen, so dass die Verflüssigungswirkung stark nachlässt. Ebenso ist bekannt, dass PCE-Moleküle mit langen Seitenketten nicht von CS-Partikeln desorbieren, die Adsorption durch Vermittlung mittels  $\text{Ca}^{2+}$  sogar noch verstärkt wird. Ebenso können nicht adsorbierte

PCE-Moleküle mit langen Seitenketten CSH-Phasen (Hydratationsprodukte) nachverflüssigen und unterbinden so ein zügiges Ansteifen in CS-Zement gebundenen Betonen [HIR2008, HIR2009, SAC2009, WIN2007, LES2010]. Diese Verhaltensweisen werden für Feuerbetone nur anhand makroskopischer Beobachtungen (Änderung des Fließverhaltens, Änderung der Schallgeschwindigkeit) beschrieben. Die entsprechenden mikrostrukturellen Effekte wurden für die Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen PCE-Molekülen und CA-Zement, Mikrosilika und  $Al_2O_3$  bislang nicht beschrieben.

#### 2. Hydratation des CA-Zements in den Feuerbetonen

- Die Hydratationsvorgänge von CA-Zement in Suspensionen beispielsweise durch Phasenanalysen (Röntgendiffraktometrie) sind im Stand der Technik gut dokumentiert, so dass ein breites Wissen über die Bildung unterschiedlicher CAH-Phasen und deren Bildungskinetik in Suspensionen vorliegt [BEN1990, KLA2013, KLA2015, KLA2016, GÖT2005, GÖT2006 u.v.m.]. Zu den Hydratationsvorgängen in Feuerbetonen mittels Phasenanalyse liegen im Stand der Technik keine systematischen Untersuchungsergebnisse vor. Die Gründe hierfür sind die schwierige Probenpräparation (Grobkorn  $d > 1$  mm) und der Sachverhalt, dass Feinstkomponenten wie Reaktivtonerde und Mikrosilika (auch in Abhängigkeit der jeweiligen Partikelgröße und des Verunreinigungsgrades) die Hydratationskinetik signifikant beeinflussen. Eine Systematik über die Beeinflussung der Abbindekinetik durch verschiedene Reaktivtonerde- und Mikrosilika-Qualitäten liegt nicht vor. Eine Messreihe ist daher nur für eine spezifische Zusammensetzung gültig [MOE2001, GES1995, BUH2009]. Glühverlustmessungen liegen nur vereinzelt vor [PAR1999, PAR2003], so dass hieraus nicht abgeleitet werden kann, wie der Hydratationsfortschritt von CA-Zement während des Abbindens von Feuerbetonen verläuft. Zur Hydratationskinetik von CA-Zement-haltigen Feuerbetonen in Kombination mit PCE-Molekülen liegen keine unmittelbaren Erkenntnisse vor. Abbindekinetische Untersuchungen legen jedoch einen Einfluss der PCE-Struktur auf die Hydratationskinetik nahe [WIN2007, HOM2005].
- Es besteht Unklarheit über die frühe Hydratation von CA-Zement. Klaus et al. vertreten beispielsweise die Theorie, dass die dormante Phase der CA-Zementhydratation von Beginn an wirkt und erst am Ende der dormanten Phase die Hydratation stattfindet [KLA2015]. Lamour et al. hingegen weisen bei der Hydratation von CA-Zement von Beginn an eine Bildung von CAH-Phasen nach, die allerdings amorph sein sollen [LAM2001]. Der Zeitpunkt zu dem zum ersten Mal ein signifikanter Anteil an Hydratationsprodukten gebildet wird ist nicht eindeutig geklärt.
- Über die Ursache der dormanten Phase der CA-Zementhydratation herrscht im Stand der Technik Unklarheit. Es besteht ein Widerspruch zwischen Lösungshemmung der Passivierungsschicht [CHA1887, FUJ1986, CAP1990, KLA2015, GÖT2006] und (z. T.

keimbildungsbedingten) Fällungshemmung der CAH-Phasen [CAP1990, GEO1994, BUS1990, BAR1974a] als deren Ursache. Die neueren Untersuchungen gehen alle von einer Lösungshemmung durch eine Al-O-H-reiche, amorphe Passivierungsschicht auf CA-Zementpartikeln aus [FUJ1986, KLA2015, GÖT2006, LAM2001]. Zur detaillierten Ursache des Endes der dormanten Phase wird vermutet, dass die Passivierungsschicht rissig wird/ist [FUJ186, KLA2015] oder ganz allgemein, dass die Passivierungsschicht altert und somit eine weitere Lösung des CA-Zements möglich wird [GÖT2006]. Das Ende der dormanten Phase ist letztlich noch nicht schlüssig erklärt.

### 3. Festigkeitsausprägung der CA-Zement-gebundenen Feuerbetone

- Im Stand der Technik sind die Mechanismen der Festigkeitsausprägung von Feuerbetonen während des Abbindens nur unzureichend dokumentiert. Eine detaillierte Interpretation der Festigkeitsausprägung von Feuerbetonen während und nach dem Abbinden liegt nicht vor. Es ist zu erwarten, dass aus der Keramik und den Baustoffen allgemein bekannte Mechanismen der Festigkeitsausbildung zum Tragen kommen.
- Koagulation führt zu einer mäßigen Festigkeitssteigerung in verschiedenen feinkeramischen Materialien, aber auch in Bau- und Feuerbetonen [JIA1995, JIA1996, BAA1995, TER2004, STU2004, STU2004]. Bei der Verwendung von PCE-Molekülen mit kurzen Seitenketten (mit und ohne Zitronensäure) kommt es zu einem frühen Verlust der Fließfähigkeit und einem deutlichen Ansteifen des Feuerbetons [HIR2008, HIR2009, SAC2009, OLI2003]. Die zu Grunde liegenden Mechanismen des frühen Ansteifens und in wie fern dieses Ansteifen mit einer Festigkeitsausprägung einhergeht, ist im Stand der Technik nicht hinreichend beschrieben.
- Bartlett et al. dokumentieren eine deutliche niedrigere Festigkeit nasser Bohrkerne von Baubetonen im Vergleich zu trockenen Bohrkerne [BAR1994], sodass ein großer Einfluss des Porenwassers auf die Festigkeit, den auch von Stark und Wicht beschreiben [STA2000], angenommen werden muss. Dieser Effekt ist im Stand der Technik zum Abbinden von Feuerbetonen bislang nicht berücksichtigt.
- Inwiefern die Reduzierung der Porosität durch die Volumenexpansion der CA-Zementhydratation unter Bildung von CAH-Phasen beiträgt, ist unklar. Der Stand der Technik legt diesen Zusammenhang zumindest nahe [TAY1997, STA2000, GEO1994].
- Der Einfluss der spezifischen Oberfläche von Partikeln auf die Festigkeit von Werkstoffen ist allgemein bekannt. Auch eine Festigkeitssteigerung von Feuerbetonen durch feinere Partikel in der Feuerbetonmatrix ist bekannt [LIU2003a]. Zusätzlich konnte von Tretin et al. eine Zunahme der spezifischen Oberfläche der Feuerbetonmatrix durch die Hydratation des CA-Zements festgestellt werden [TRE1987]. Ein Zusammenhang zwischen einer Veränderung der spezifischen Oberfläche der Feuerbetonmatrix durch die Hydratation von CA-Zement und einer Festigkeitssteigerung ist bislang nicht nachgewiesen worden.

### 3.2 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Abbindekinetik zweier PCE-verflüssigter und CA-Zementgebundener Feuerbetone modellhaft untersucht. Durch die Ergänzung des Stands der Technik soll es möglich werden für die verwendeten Feuerbetonsysteme ein detailliertes Abbindemodell aufzustellen, das die Abbindeprozesse zeitaufgelöst im Detail beschreibt.

Folgende Aspekte sollen für die verwendeten Modellfeuerbetone aufgeklärt werden:

1. Verflüssigung und frühes Ansteifen der CA-Zement-gebundenen Feuerbetone
  - Die Wirkmechanismen unterschiedlicher PCE-basierter Verflüssiger für Feuerbetone sollen hinsichtlich ihres Adsorptionsverhaltens und ihrer Konformation auf den Partikeloberflächen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und CA-Zement erarbeitet werden.
  - Das Verhalten von PCE-Molekülen bei der Lösung von  $\text{Ca}^{2+}$  aus CS-Zement (Ausfällen von Ca-PCE oder Adsorptionsvermittlung von PCE-Molekülen durch  $\text{Ca}^{2+}$ ) soll für CA-Zement-basierte Feuerbetone bestätigt werden.
  - Das Nachverflüssigungsverhalten von PCE-Molekülen mit langen Seitenketten auf neu gebildeten CAH-Phasen (Hydratationsprodukte), welches makroskopisch beobachtet werden kann und für CSH-Phasen bekannt ist, soll für CAH-Phasen bestätigt werden.
2. Hydratation des CA-Zements in den Feuerbetonen
  - Die Bindung von Wasser in CAH-Phasen und die korrespondierende Reduktion des Porenwassers soll zeitaufgelöst dargestellt werden, um die Abhängigkeit dieser Veränderungen von den Matrixkomponenten und dem Verflüssigungssystem darstellen zu können.
  - Die frühe Bildung von CAH-Phasen und der Beginn der dormanten Phase der CA-Zementhydratation soll untersucht werden.
  - Ein Ansatz, der das Ende der dormanten Phase der CA-Zementhydratation (die Auflösung der Passivierungsschicht) schlüssig erklärt, soll vorgestellt werden.
3. Festigkeitsausprägung der CA-Zement-gebundenen Feuerbetone:
  - Die Intensität der festigkeitsprägenden Mechanismen soll zeitaufgelöst qualifiziert werden. Hierbei soll der Einfluss
    - von Koagulationserscheinungen der Matrixsuspension,
    - der Veränderung des Anteils an Porenwasser und Hydratwasser,
    - der Reduzierung der Porosität durch die Volumenexpansion der CA-Zementhydratation unter Bildung von CAH-Phasen sowie
    - der Veränderung der spezifischen Oberfläche durch den Verbrauch von CA-Zement und die Bildung von CAH-Phasenauf die Festigkeit von CA-Zement-gebundenen Feuerbetonen berücksichtigt werden.

Die spezifischen Erkenntnisse über das Abbinden der PCE-verflüssigten und CA-Zementgebundenen Feuerbetone lassen sich teilweise verallgemeinern, so dass grundlegende Mechanismen auch für unterschiedlich zusammengesetzte Feuerbetone gültig sind. Hierzu zählen die Aspekte „Stabilität von Matrixsuspensionen und der Koagulation von Matrixsuspensionen im frühen Stadium der CA-Zementreaktion“, „Hydratationsmechanismus von CA-Zement“, „Einfluss des Hydratationsfortschrittes auf die Festigkeit von zementgebundenen Feuerbetonen“.

### 3.3 Lösungsweg

Um ein detailliertes Verständnis für das Abbinden von Feuerbetonen zu erlangen, wurde eine Strategie verfolgt, die drei Hauptaspekte berücksichtigt:

- Es wurden zwei einander ähnliche Feuerbetone verwendet, die sich lediglich in der Zusammensetzung der Feuerbetonmatrix und dem verwendeten Verflüssiger unterscheiden. Hierdurch ist es möglich den Einfluss genau dieser Komponenten (Verflüssiger und Matrixzusammensetzung) auf die Abbindekinetik zu erarbeiten.

Die zwei Feuerbetone mit der folgenden Charakteristik wurden verwendet:

- Reaktivtonerde-basierter Feuerbeton: korund-basierter Feuerbeton mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix (**reaktivtonerde-basiert**), PCE-verflüssigt (**PCE-Moleküle mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten**) und CA-Zementgebunden (Masseanteil  $\text{Al}_2\text{O}_3$  70 %).
- Mikrosilika-basierter Feuerbeton: korund-basierter Feuerbeton mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrix (reaktivtonerde-**mikrosilika-basiert**), PCE-verflüssigt (**PCE-Moleküle mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten**) und CA-Zementgebunden (Masseanteil  $\text{Al}_2\text{O}_3$  70 %).

Durch die Verwendung synthetischer Korundrohstoffe (Tabulartonerde und reaktive Tonerde), einem reinen CA-Zement und synthetischen PCE-basierten Verflüssigern kann ein hohes Maß an Reproduzierbarkeit für das Abbinden sichergestellt werden.

- Das Abbinden der Feuerbetone soll zeitaufgelöst mit verschiedenen Messsystemen gleichzeitig verfolgt werden. Durch die Messung der verschiedenen Eigenschaften während des Abbindens soll eine hohe Informationsdichte zum Abbinden der beiden Feuerbetone ermittelt werden, die die Identifikation der chemischen und physikalischen Prozesse während des Abbindens ermöglicht. Folgende Eigenschaften sollen während des Abbindens der Feuerbetone zeitaufgelöst verfolgt werden:
  - Schallgeschwindigkeit: Mittels Schallgeschwindigkeit können Veränderungen der scheinbaren Festigkeit der Feuerbetone (z. B. das erste Ansteifen oder die Hauptfestigkeitsausprägung der Feuerbetone) zeitaufgelöst identifiziert werden.
  - Elektrische Leitfähigkeit: Durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Feuerbetons kann die CA-Zementlösung im Porenwasser und das Ausfallen von CAH-Phasen verfolgt werden. Zusätzlich kann der Trocknungszustand der Feuerbetone überprüft werden.

- Temperatur: Durch Messung der Temperatur in den Feuerbetonen kann die Freisetzung von Hydratationswärme bei der exothermen Fällung der CAH-Phasen zeitaufgelöst festgestellt werden.
- Festigkeit nach Abbinden und nach Trocknen: Durch Bestimmung der Biegefestigkeit nach Abbinden und nach (Gefrier-)Trocknen kann der Einfluss der CAH-Phasen-Bildung, der Reduzierung des Porenwassers und des restlichen Porenwassers auf die Erhärtung der Feuerbetone zeitaufgelöst bewertet werden.
- Porenwassergehalt und Hydratwassergehalt: Die zeitaufgelöste Untersuchung der Veränderung des Hydratwassergehalts und des Porenwassergehalts ist notwendig um den Hydratationsfortschritt des CA-Zements verfolgen zu können.
- Offene Porosität: Durch die Messung der offenen Porosität kann die Reduzierung der Porosität durch die expansive CAH-Phasen-Bildung der CA-Zementhydratation nachgewiesen werden.
- pH-Wert: Da die pH-Wertveränderung bei der Lösung von CA-Zement im Wasser ein Maß für die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration im Porenwasser ist, kann mittels der pH-Wertmessung im Feuerbeton auf die Lösungskinetik des CA-Zements im Porenwasser geschlossen werden.
- Durch die rein zeitaufgelösten Messungen an den zwei Feuerbetonen, können nicht alle Informationslücken des Abbindens der Feuerbetone aufgeklärt werden. Dieses Defizit kann durch ergänzende Untersuchungen, zum Teil mit Veränderung der Feuerbetonzusammensetzung, behoben werden:
  - Einfluss des Mikrosilikas auf die Abbindekinetik der Modellfeuerbetone: Durch die schrittweise Reduzierung des Masseanteils an Mikrosilika im mikrosilika-basierten Feuerbeton bis auf 0 % und den Vergleich mit dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton (mineralogisch sind die zwei Feuerbetone somit identisch, sie unterscheiden sich nur noch durch den verwendeten Verflüssiger), können die Einflüsse der Matrixzusammensetzung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrix) und des Verflüssigers (PCE-Moleküle mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten oder PCE-Moleküle mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten) auf die Abbindekinetik erarbeitet und voneinander getrennt werden.
  - $\zeta$ -Potential-Messungen und rheologische Messungen an Matrixsuspensionen: Durch die Messung des  $\zeta$ -Potentials der Matrixsuspensionen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrix) ohne und mit PCE-basiertem Verflüssiger während der CA-Zementlösung im Porenwasser (nachgestellt durch Titration auf pH-Wert 12 und Titration von  $\text{CaCl}_2$ ) und einem Abgleich mit dem Fließverhalten der Matrixsuspensionen, kann auf das Stabilitäts- und Koagulationsverhalten der Feuerbetonmatrix geschlossen werden. Darüber hinaus können die Verflüssigungsmechanismen der PCE-basierten Verflüssiger erarbeitet werden.

- Verhältnis von Wasser zu Zement (WZ-Wert): Durch die Variation des WZ-Wertes im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton und eine Bestimmung von Hydratwasser- und Porenwassergehalt kann zum einen auf den CA-Zementumsatz zu CAH-Phasen geschlossen und die Effizienz des CA-Zements im Feuerbeton bewertet werden. Zum anderen kann der Beitrag der  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Konzentration im Porenwasser und des Trocknungszustands der Modellfeuerbetone auf die elektrische Leitfähigkeit bewertet werden. Hierdurch können Informationen hinsichtlich des Hydratationsmechanismus und der Erhärtungsmechanismen gewonnen werden. So ist sowohl die Bewertung der zeitlichen Veränderung der CA-Zementlösungskinetik als auch des Einflusses der Wasserbindung in CAH-Phasen auf das Austrocknen des Feuerbetons möglich.
- PCE-Konzentration: Durch die Variation der PCE-Konzentration des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons kann der Einfluss der Nachverflüssigung von CAH-Phasen auf das frühe Ansteifen und die Belegungsdichte von PCE-Molekülen auf CA-Zementpartikeln auf die Lösungskinetik des CA-Zements herausgestellt werden.
- Kristallgröße der gebildeten CAH-Phasen im Vergleich zum CA-Zement: Durch die Messung der Veränderung der spezifischen Oberfläche der Partikel in der Feuerbetonmatrix während des Abbindens kann auf eine Beeinflussung der Festigkeitsausprägung durch die Reaktion von CA-Zement zu CAH-Phasen geschlossen werden.
- Relative Feuchte während des Abbindens: Durch eine gezielte Veränderung der relativen Feuchte während des Abbindens kann der Einfluss der Verdunstung von Porenwasser auf die Abbindecharakteristik der Feuerbetone aufgezeigt werden.
- Löslichkeitsberechnungen von Al-O-H-Phasen in Abhängigkeit des pH-Wertes: Die pH-Wert-abhängige Löslichkeit der Al-O-H-reichen Passivierungsschicht auf CA-Zement kann als Ursache für Beginn und Ende der dormanten Phase der CA-Zementhydratation qualifiziert werden.

Durch die Verknüpfung der Information aus den zeitaufgelösten Messverfahren an den abbindenden Feuerbetonen und den zusätzlichen erhobenen Informationen, ist es möglich, die Defizite im Stand der Technik zum Abbinden von PCE-verflüssigten und CA-Zement-gebundenen Feuerbetonen schlüssig zu erklären. Die neuen Erkenntnisse zusammen mit dem Stand der Technik zum Abbinden von PCE-verflüssigten und CA-Zement-gebundenen Feuerbetonen ermöglichen das Aufstellen eines Abbindemodells für jeden dieser Feuerbetone. Diese Modelle umfassen die Verflüssigung und das erste Ansteifen der Feuerbetone, den Hydratationsfortschritt des CA-Zements in den Feuerbetonen und die Festigkeitsausprägung der Feuerbetone.

## 4 Materialien und Methoden

In diesem Kapitel werden alle für die experimentelle Durchführung verwendeten Materialien und Methoden beschrieben. Verfahren und Prüfungen, die gemäß einer Norm durchgeführt wurden, werden nicht erneut beschrieben, sondern lediglich spezielle Parameter aus der Norm oder von der Norm abweichende Parameter wiedergegeben.

### 4.1 Verwendete Rohstoffe und Feuerbetonzusammensetzungen

Die in dieser Arbeit verwendeten Feuerbetone sind selbstfließende Feuerbetone und basieren auf Modellversätzen. Hinsichtlich Kornaufbau, Bindemittel, Wassergehalt, Verflüssiger und Wassermenge können diese mit konventionellen selbstfließenden Feuerbetonen, die industriell eingesetzt werden, verglichen werden.

#### 4.1.1 Rohstoffe

Das Grob-, Mittel- und Feinkorn wird für beide Modellversätze durch Tabulartonerde (T60, Almatis GmbH) bereitgestellt. Als Feinstfüllstoffe werden Reaktivtonerde (CTC20 und RG4000, Almatis GmbH) und z. T. Mikrosilika (RW Füller, RW silicium GmbH) eingesetzt. Dies bedeutet, dass die Rohstoffbasis aus chemischer Sicht für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton (**RTE**) reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korund) und für den reaktivtonerde-und-mikrosilika-basierten Feuerbeton (**MS**) eine Mischung aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korund) und  $\text{SiO}_2$  ist. Als Bindemittel wurde ein CA-Zement (Secar 712, Kerneos S.A.) mit einem Masseanteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von 70 % verwendet. Durch den verwendeten CA-Zement sind die Modellfeuerbetone folglich in den Systemen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -CaO (RTE) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -CaO (MS) zugehörig. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der verwendeten Rohstoffe sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Als Dispergierhilfsmittel wurden die PCE-Verflüssiger FS60 (kurze Hauptkette ca.  $l_{\text{HK}} = 6,6$  nm, lange Seitenketten ca.  $l_{\text{SK}} = 37,5$  nm, siehe Anhang 5, BASF SE) für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton und FS20 (lange Hauptkette ca.  $l_{\text{HK}} = 24$  nm, kurze Seitenketten ca.  $l_{\text{SK}} = 0,5$  nm, [OTR2009], BASF SE) für den mikrosilika-basierten Feuerbeton verwendet. Gemäß dem Sicherheitsdatenblatt des FS20 (siehe Anhang 6) enthält dieser Verflüssiger neben den PCE-Molekülen auch Zitronensäure. Als Anmachflüssigkeit wurde deionisiertes Wasser verwendet (Leitfähigkeit  $< 50$   $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

Das sehr reine Rohstoffsystem wurde ausgewählt, um während den abbindekinetischen Untersuchungen einen Einfluss von Verunreinigungen auf Abbindevorgänge zu minimieren.

Tabelle 4: Physikalische Eigenschaften sowie chemische und mineralogische Zusammensetzung der verwendeten anorganischen Rohstoffe.

Rohstoffbezeichnung	T60**	CTC20	RG4000	RW Füller	Secar712
Lieferant	Almatis	Almatis	Almatis	RW silicium	Kerneos
Dichte /g cm <sup>-3</sup>	≥ 3,50*	~4,0	~4,0	~4,0	2,90-3,05*
Spez. Oberfläche /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>		2,1*	7,2*	18-22*	
D <sub>50</sub> /µm		1,8*	0,6*	0,1-0,3*	10-20*
D <sub>90</sub> (max.) /µm		4,5*	3,0*		40-60
Hauptphasen	A	A	A	S (amorph)	CA, CA <sub>2</sub>
Nebenphasen	-	-	-	-	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> , A
Chemische Zusammensetzung					
Masseanteil in %					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,5/99,1*	99,7*	99,8	0,2*	68,7-70,5
SiO <sub>2</sub>	≤ 0,09/≤ 0,12*	0,03*	0,03*	96,0*	0,2-0,6*
CaO		0,02*	0,02*	0,3*	28,5-30,5*
Verunreinigungen (Differenz 100-Hauptoxide)	≤ 0,5/≤ 0,9	≤ 0,25	≤ 0,15	≤ 3,5	ca. 0,9
* Herstellerangaben gemäß Datenblatt (Anhang 1, 7, 8, 9), ** alle Fraktionen					

### 4.1.2 Basis-Versätze

Zwei Versatzvarianten wurden ausgewählt, um die Abbindekinetik von zwei großen Gruppen der hydraulisch gebundenen Feuerbetone (mikrosilika-frei und mikrosilika-haltig) adäquat abbilden zu können. Die in dieser Arbeit verwendeten Versätze sind in Tabelle 5 dargestellt. Bei den Versätzen handelt es sich um Modellversätze, die nicht auf eine spezifische Anwendung hin entwickelt wurden, sondern exemplarisch für das Abbindeverhalten einer Reihe von CA-Zement gebundenen Feuerbetonen stehen sollen.

Tabelle 5: Feuerbeton-Versätze basierend auf Reaktivtonerde (RTE) und Mikrosilika (MS).

Rohstoff	RTE	MS
Masseanteil in %		
Tabulartonerde T60 1-3 mm	25	25
Tabulartonerde T60 0,5-1 mm	21	21
Tabulartonerde T60 0,2-0,6 mm	11	11
Tabulartonerde T60 0-0,2 mm	12	12
Tabulartonerde T60 0-0,045 mm	9	9
reaktive Tonerde CTC20	10	10
<b>reaktive Tonerde RG4000</b>	<b>7</b>	<b>4</b>
<b>Mikrosilika RW-Füller</b>	<b>0</b>	<b>3</b>
CA-Zement Secar712	5	5
<b>Verflüssiger (PCE)</b>	<b>0,15 FS60</b>	<b>0,15 FS20</b>
<b>Deionisiertes Wasser</b>	<b>4,5</b>	<b>5,1</b>

### 4.1.3 Übersicht der Basisversätze

In Tabelle 6 sind die einzelnen Basisversätze mit entsprechend durchgeführten Messungen gelistet. Die Feuerbetonzusammensetzungen innerhalb der Versuche des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons unterscheiden sich im Grunde nicht. Es wurden jedoch unterschiedliche Untersuchungen während des Abbindens der einzelnen Feuerbetonmischungen durchgeführt. Lediglich für die Versuche RTE\_V8+V9+V10 wurde der Verflüssigergehalt verändert und die relative Feuchte während des Abbindens auf  $rF = 90 \%$  abgesenkt.

Auch die Feuerbetonzusammensetzungen des mikrosilika-basierten Feuerbetons unterscheiden sich, abgesehen von der Reduzierung des Mikrosilikagehalts in MS\_V9, nicht. Die Feuerbetonmischungen wurden auch hier verwendet, um unterschiedliche Untersuchungen während des Abbindens durchzuführen.

Die Versuche RTE\_V1-V3 und MS\_V1-V4 und MS\_V9 wurde im Rahmen des Forschungsprojekts „OPTI-WCR“ (CORNET/IGF-Projekt), welches eng mit dieser Arbeit verknüpft ist, in der Arbeitsgruppe Feuerfest der Hochschule Koblenz durchgeführt.

Tabelle 6: Darstellung der Versuchszuordnung und Versatzveränderungen zu einzelnen Messmethoden

	durchgeführte Messungen, $f(t)$ bzw. Modifikation der Feuerbetone
RTE_V1+V2	Schallgeschwindigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Temperaturmessung Hydratwasser, Porenwasser
RTE_V3	Festigkeit nach Abbinden und Gefrietrocknen
RTE_V4	Offene Porosität
RTE_V5+V6+V7	pH-Wert
RTE_V8+V9+V10	Schallgeschwindigkeit, Temperaturmessung Veränderung des Gehalts des PCE FS60 Masseanteil 0,075 % (V8), 0,15 % (V9), 0,3 % (V10) bei $rF = 90 \%$
MS_V1+V2+V3	Schallgeschwindigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Temperaturmessung Hydratwasser, Porenwasser
MS_V4	Festigkeit nach Abbinden und Gefrietrocknen
MS_V5	Offene Porosität
MS_V6+V7+V8	pH-Wert
MS_V9_2+1+0	Schallgeschwindigkeit, Hydratwasser Reduzierung des Masseanteils an Mikrosilika des mikrosilika-basierten Feuerbetons von 3 auf 2, 1 und 0 % gegenüber dem Basis-Versatz gravimetrischer Austausch mit Reaktivtonerde (RG4000, Almatix GmbH)

#### 4.1.4 Variation von Wasser und CA-Zement

Das Verhältnis von Wasser zu Zement wurde variiert, um einerseits Informationen hinsichtlich der Quantität des CA-Zementumsatzes zu CAH-Phasen im Feuerbeton zu erhalten und andererseits Information zu den Mechanismen der elektrischen Leitung in CA-Zement-gebundenen Feuerbetonen während des Abbindens zu erhalten. Bei der Variation des WZ-Wertes sind prinzipiell zwei Vorgehensweisen zu dessen Einstellung möglich:

- Veränderung des Wassergehalts bei gleichbleibendem CA-Zementgehalt: Hierdurch werden die rheologischen Eigenschaften bei a) zusätzlichem Wasser verbessert oder bei b) reduziertem Wassergehalt verschlechtert und es kommt entweder zu einer Grobkornsedimentation (bei a) oder zu einer verschlechterten Verdichtung und Entlüftung bei der Formgebung (bei b). Diese Möglichkeit ist folglich nur in einem engen Bereich sinnvoll (Tabelle 7).
- Veränderung des CA-Zementgehalts bei gleichbleibendem Wassergehalt: Die Veränderung des CA-Zementgehalts wurde durch eine volumetrische Kompensation mit Hilfe des Tabulartonerde-Gehalts der Fraktion 0-0,045 mm, die in etwa der Korngröße des CA-Zements entspricht, realisiert. Hierdurch ist es möglich, den CA-Zementgehalt in einem größeren Bereich zu verändern, ohne die Fließeigenschaften wesentlich zu beeinflussen (Tabelle 8).

Tabelle 7: Feuerbeton-Versätze basierend auf Reaktivtonerde (RTE) für Abbindeversuche bei variiertem WZ-Wert durch Wassergehaltvariation (W).

WZ-Wert Masseanteil in %	RTE_W_WZ0,85	RTE_W_WZ0,95	RTE_W_WZ1,05	RTE_W_WZ1,15	RTE_W_WZ1,25	RTE_W_WZ1,35
Tabulartonerde T60 0-0,045 mm	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
CA-Zement Secar712	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Deionisiertes Wasser	4,25	4,75	5,25	5,75	6,25	6,75

Tabelle 8: Feuerbeton-Versätze basierend auf Reaktivtonerde (RTE) für Abbindeversuche bei variiertem WZ-Wert durch CA-Zementgehaltvariation (Z).

WZ-Wert Masseanteil in %	RTE_Z_WZ5,25	RTE_Z_WZ1,75	RTE_Z_WZ1,05	RTE_Z_WZ0,75	RTE_Z_WZ0,58
Tabulartonerde T60 0-0,045 mm	13,8	11,4	9,0	6,6	4,2
CA-Zement Secar712	1,0	3,0	5,0	7,0	9,0
Deionisiertes Wasser	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25

Die Tabelle 9 stellt die Veränderungen gegenüber dem Basis-Versatz basierend auf Reaktivtonerde (RTE) für die Bestimmung des Hydratwasseranteils in Abhängigkeit vom WZ-Wert und der Zeit dar.

Tabelle 9: Feuerbeton-Versätze basierend auf Reaktivtonerde (RTE) zur Bestimmung des Porenwasser- und Hydratwasseranteils sowie des Hydratationsgrads (HG) in Abhängigkeit der Zeit bei variiertem WZ-Wert durch CA-Zementgehaltvariation (Z).

WZ-Wert Masseanteil in %	RTE_ZHG_WZ0,64	RTE_ZHG_WZ0,75	RTE_ZHG_WZ0,82	RTE_ZHG_WZ0,90	RTE_ZHG_WZ1,13
Tabulartonerde T60 0-0,045 mm	6,6	7,8	8,4	9,0	10,2
CA-Zement Secar712	7,0	6,0	5,5	5,0	4,0
Deionisiertes Wasser	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5

#### 4.1.5 Matrixsuspensionen

Die Suspensionsstabilität der verwendeten Feuerbetone wurden an zementfreien Matrixsuspensionen (Partikelgröße  $d \leq 45 \mu\text{m}$ ) untersucht. Die Grenze von  $d = 45 \mu\text{m}$  wurde auf Basis der im Stand der Technik verbreiteten Angabe zu der Grenze zwischen Matrix und Grobkorn, von etwa  $45 \mu\text{m} \leq d \leq 100 \mu\text{m}$ , definiert [LEE2001, OTR2005]. Die Untersuchung der Stabilität der Matrixsuspensionen ist notwendig, um die Wechselwirkungen zwischen Verflüssiger und anorganischen Rohstoffen mit der CA-Zementlösung in Wasser von der Hydratation zu trennen. Hierzu wurden wässrige Suspensionen aus reinem Mikrosilika und Matrixzusammensetzungen gemäß der Basisversätze der verwendeten Feuerbetone mit und ohne PCE-basiertem Verflüssiger verwendet (Tabelle 10). Der Wassergehalt der Suspensionen ohne Verflüssiger wurde dabei so gewählt, dass, nach der Einstellung pH-Wertes auf  $\text{pH} = 12$ , in etwa die Konsistenz von Dispersionsfarbe (Wandfarbe) erreicht wurde. Die Konsistenz wurde empirisch ermittelt. Der Wassergehalt der Matrixsuspensionen mit Verflüssiger wurde so eingestellt, dass er dem Wassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons entspricht. Zur Untersuchung der Stabilität der Suspensionen, wurden diese schrittweise mit  $\text{Ca}^{2+}$  (in Form von  $\text{CaCl}_2$ ) angereichert. Durch die Einstellung des pH-Wertes der Suspensionen auf  $\text{pH} = 12$  und die folgende Anreicherung mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen wird die sowohl der basische pH-Wert als auch die Zunahme der Ionenkonzentration durch die Lösung von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aus dem CA-Zement nachgestellt. Durch Messung des Fließwiderstands und des  $\zeta$ -Potentials (siehe folgende Abschnitte) kann die Abhängigkeit der Suspensionsstabilität von der Lösung des CA-Zement in Wasser bewertet werden. Die Konzentration von  $\text{CaCl}_2$  wurde auf das Volumen des Feststoffes in den Matrixsuspensionen bezogen (in  $\text{mg}/\text{cm}^3$ ).

Neben den Matrixsuspensionen wurden auch die Feuerbetonzusammensetzungen aus Tabelle 5, mit vollständigem, volumetrischem Ersatz des CA-Zements durch Tabulartonerde 0-0,045 mm, basierend auf Reaktivtonerde und Mikrosilika, auf pH = 12 eingestellt und anschließend mit Ca<sup>2+</sup> (in Form von CaCl<sub>2</sub>) angereichert. Auf diese Weise ist eine Übertragung der Suspensionsstabilität von reinen Matrixsuspensionen auf vollständige Feuerbetone möglich.

Tabelle 10: Suspensionszusammensetzungen und maximale Salzkonzentrationen für die Bestimmung der Suspensionsstabilität

Masseanteil in %	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Matrix	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> - Matrix	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - Matrix- Verflüssiger	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> - Matrix- Verflüssiger
Tabulartonerde T60 0-0,045 mm	-	34,6	34,7	34,6	34,7
reaktive Tonerde CTC20	-	38,4	38,5	38,4	38,5
reaktive Tonerde RG4000	-	27,0	15,3	27,0	15,3
Mikrosilika RW-Füller	100	-	11,5	-	11,5
Verflüssiger (Bezug auf Gesamtbeton)	-	-	-	0,5 FS60 (0,15)	0,5 FS20 (0,15)
Wasser (Bezug auf Feuerbeton)	65,0	36,8	41,0	14,5 (4,50)	14,5 (4,50)
max. CaCl <sub>2</sub> -Konz. /mg cm <sup>-3</sup> (auf Vol. d. Feststoffes)	2	180	180	65	0,8

## 4.2 Probenherstellung - Feuerbeton

### 4.2.1 Einwaage

Einwaagen mit einem Gewicht von  $m > 100$  g wurden auf  $m = 0,1$  g genau abgewogen. Einwaagen  $m \leq 100$  g wurden auf  $m = 0,05$  g genau abgewogen. Unter  $m = 0,5$  g wurden keine Einwaagen getätigt.

### 4.2.2 Mischen

Zum Trocken- und Nassmischen der Abbindeversuche RTE\_V1-V3 und MS\_V1-V4+V9 wurde ein Zwangsmischer (Typ R05, Maschinenfabrik Gustav Eirich GmbH & Co KG, Deutschland) verwendet, da durch dessen Einsatz ein idealer Aufschluss von Agglomeraten ermöglicht wird. Gemischt wurde mit einem Stiftwirbler im Gleichstrom. Es wurde  $t = 1$  min trocken und  $t = 4$  min nass bei einer Geschwindigkeit von  $v = 10$  m/s gemischt.

Die Feuerbetone für Abbindeversuche RTE\_V4-V10 und MS\_V5-V8 wurden in einem Zwangsmischer (Typ N50, Hobart GmbH, Germany) angemischt. Die Feuerbetone wurden bei Geschwindigkeitsstufe 1 für  $t = 30$  s trocken und für  $t = 5$  min nass gemischt.

#### 4.2.3 Formgebung und Probekörperformate

Bei den verwendeten Feuerbetonen handelt es sich um selbstfließende Feuerbetone.

Für genormte Prüfungen wurden Probekörper im Format D ( $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$ , gemäß DIN EN ISO 1927-5) in Styroporformen hergestellt.

Für die Probenherstellung zur Bestimmung des Hydratwasser- und Porenwasseranteils wurden Einwegbecher aus Kunststoff (0,2 l) verwendet. Die Becher wurden mit etwa  $400 \text{ g} \leq m \leq 500 \text{ g}$  der Feuerbetone befüllt.

Die Probekörperformate für die Messgeräte zum Abbindemonitoring sind gerätespezifisch und sind der Beschreibung der Messmethoden in den folgenden Abschnitten zu entnehmen.

#### 4.2.4 Abbinden und Trocknen

Alle Probekörper wurden während des Abbindens (direkt nach dem Mischen) gemäß DIN EN ISO 1927-5 bei  $T = 20$  °C und  $rF = 95$  % für  $t = 48$  h in einem Klimaschrank gelagert.

Abweichend von der Lagerungszeit von  $t = 48$  h wurden zur Bestimmung des Hydratwasser- und Porenwasseranteils sowie der Festigkeit nach Abbinden oder Gefriertrocknung zeitabhängig Proben aus dem Klimaschrank entnommen. Die Trocknung erfolgte nach Abschreckung in flüssigem Stickstoff mittels Gefriertrocknung für  $t = 48$  h bei  $p = 1$  mbar und  $t = 48$  h bei  $p = 0,04$  mbar.

### 4.3 Roh- und Werkstoffcharakterisierung

#### 4.3.1 Abbindekinetik

##### 4.3.1.1 Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Zeit

Die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit wurde alle  $t = 30$  s für die Messdauer von  $48 \text{ h} \leq t \leq 72 \text{ h}$  mittels eines automatisierten Messsystems (Typ IP 8, Ultratest GmbH Dr. Steinkamp und Büssenschütt) durchgeführt. Die Probekörpereinbettung erfolgt in Silikonformen, die auch die Schallköpfe positionieren. Der Sender-Empfänger-Abstand des verwendeten Systems für die Versuche RTE\_V1-V3 und MS\_V1-V4 beträgt 6 cm. Der Sender-Empfänger-Abstand des verwendeten Systems für die Versuche ab RTE\_V4 und ab MS\_V5 beträgt 4 cm, da ab diesen Versuchsreihen eine andere Baureihe des Messsystems verwendet wurde.

##### 4.3.1.2 Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Zeit

Die elektrische Leitfähigkeit wurde mittels eines Eigenbaumesssystems bestehend aus einer Gießform mit Stahlelektroden (Kondensatorgeometrie mit Probekörper als Dielektrikum), einem Funktionsgenerator, einem Spannungsmessgerät mit USB-Schnittstelle und einer individuellen Messsoftware (programmiert mit Profilab Expert 4.0) bestimmt. Eine detaillierte Übersicht über die Konzeption des Messgeräteaufbaus wurde von Kasper et al. veröffentlicht [KAS2012]. Es wurde

eine Messung des ohmschen Widerstandes durchgeführt, da Effekte wie die ionische Leitfähigkeit aufgrund der Lösungs- und Wiederausscheidung-Reaktionen des CA-Zements zu CAH-Phasen im Porenwassers bzw. der Anteil des Porenwassers (Trocknungszustand) im Feuerbeton von Interesse sind. Daher konnte die Messung der elektrischen Leitfähigkeit auf eine niederfrequente Wechselstrom- bzw. Wechselspannungsmessung beschränkt werden, bei der der kapazitive bzw. induktive Anteil (imaginäre Anteil) vernachlässigt werden kann. Die wesentlichen Messparameter für die Messung der elektrischen Leitfähigkeit an Feuerbetonen sind im Folgenden aufgelistet.

- Messspannung zwischen  $1 \text{ V} \leq U \leq 10 \text{ V}$ . Dieser relative große Bereich der Spannung resultiert aus einem veränderlichen Zellwiderstand des zur prüfenden Feuerbetons während des Abbindens, der einen veränderlichen Spannungsabfall über der Feuerbetonprobe während des Abbindens zur Folge hat.
- Frequenz von  $f = 1 \text{ Hz}$ . In Vorversuchen mit  $\text{H}_2\text{O}$  konnte festgestellt werden, dass bei dieser Frequenz und einer Spannung von  $U = 10 \text{ V}$ , die die Zersetzungsspannung von Wasser von  $U = 1,23 \text{ V}$  deutlich übersteigt, keine messbare Zersetzung von Wasser an Stahlelektroden erfolgt.
- Rechteckspannung: Durch eine Rechteckspannung ist eine vereinfachte messtechnische Mittelung von Spannung und Stromstärke möglich.
- Zellkonstante: Zur Berechnung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit wurde unter Berücksichtigung der mit fließfähigem Feuerbeton benetzten Fläche (Breite\*Höhe) und dem Abstand der Elektroden eine Zellkonstante zur Normierung der elektrischen Leitfähigkeit berechnet. Breite, Höhe und Länge der Messzelle wurden mit einer Genauigkeit von 0,1 mm ermittelt.
- Die Messwertermittlung erfolgte alle  $t = 30 \text{ s}$ .

#### **4.3.1.3 Bestimmung der Proben temperatur in Abhängigkeit der Zeit**

Zur Bestimmung der Proben temperatur wurde die im Schallgeschwindigkeitsmessgerät (siehe S. 56) vorgesehene Variante verwendet. Es wurde wie auch bei der Schallgeschwindigkeitsmessung eine Messwertaufnahme alle  $t = 30 \text{ s}$  durchgeführt. Der Temperatursensor wurde seitlich durch die Silikonformen an den Probenrand geführt und die Proben temperatur am Rand der Probe bestimmt. Auf diese Weise war der Zeitpunkt der Kristallisationswärmeentwicklung in hydraulisch abbinden Baustoffen qualitativ und semi-quantitativ (vergleichend) bestimmbar. Die Temperaturwerte wurden auf  $T = 0,1 \text{ }^\circ\text{C}$  genau aufgezeichnet.

#### **4.3.1.4 Bestimmung des pH-Wertes in Abhängigkeit der Zeit**

Die Bestimmung des pH-Wertes wurde alle  $t = 30 \text{ s}$  für die Messdauer von  $48 \text{ h} \leq t \leq 72 \text{ h}$  mittels eines automatisierten Messsystems (EZO pH Circuit und EZO RTD Circuit, Atlas Scientific) durchgeführt. Das Thermoelement war ein PT1000-Thermoelement (PT-1000 Temperature Probe, Atlas Scientific). Als pH-Sensor wurden kostengünstige „Aquariumssonden“ (Abbildung 16) verwendet. Der pH-Sensor wurde zur Messung in einen feuerbetongefüllten PP-Becher (0,2 l), mit einem Abstand zum Boden des Bechers von etwa 2 cm bis 3 cm, getaucht.

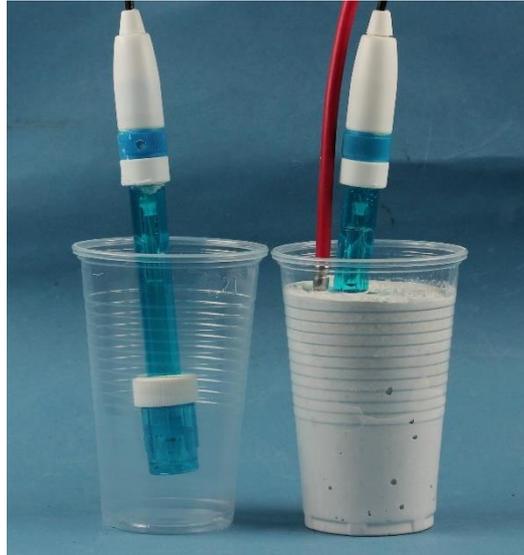


Abbildung 16: Positionierung des pH-Sensors im Probenbecher, rote Zuleitung für PT1000 Thermoelement zur Temperaturkompensierung des pH-Wertes.

#### **4.3.1.5 Bestimmung des Hydrat-, Poren- und Verdunstungswasseranteils in Feuerbetonen in Abhängigkeit der Zeit**

Zur Bestimmung der Menge des Wassers in einem Feuerbeton, welches zeitabhängig veränderliche und unterschiedliche Aggregatzustände und Bindungsformen annimmt, wurde im Rahmen des Forschungsprojekts „OPTI-WCR“ (CORNET/IGF-Projekt), welches eng mit dieser Arbeit verknüpft ist, in der Arbeitsgruppe Feuerfest der Hochschule Koblenz ein Verfahren zur zeitabhängigen Bestimmung des Anteils an Hydrat- und Porenwasser in hydraulisch gebundenen Feuerbetonen entwickelt. Mittels dieses Verfahrens war die Unterscheidung zwischen Hydratwasser, Porenwasser und Verdunstungswasser möglich. Das Verfahren basiert darauf, dass das Wasser während des Abbindens seinen Aggregat- oder Bindungszustand ändert. Durch unterschiedliche Probenbehandlungen mit zwischenzeitlichem Wiegen (nach dem Mischen, nach dem Abbinden für  $t = X$  h, nach dem Gefriertrocknen, nach dem Dehydratisieren), konnte auf den Anteil von in CAH-Phasen gebundenem Wasser (Hydratwasser), Porenwasser und verdunstetem Wasser bestimmt werden. Das korrespondierende Prüfschema zur Durchführung der Bestimmung von Hydrat- und Porenwassergehalt in Abhängigkeit der Zeit ist in Abbildung 17 dargestellt.

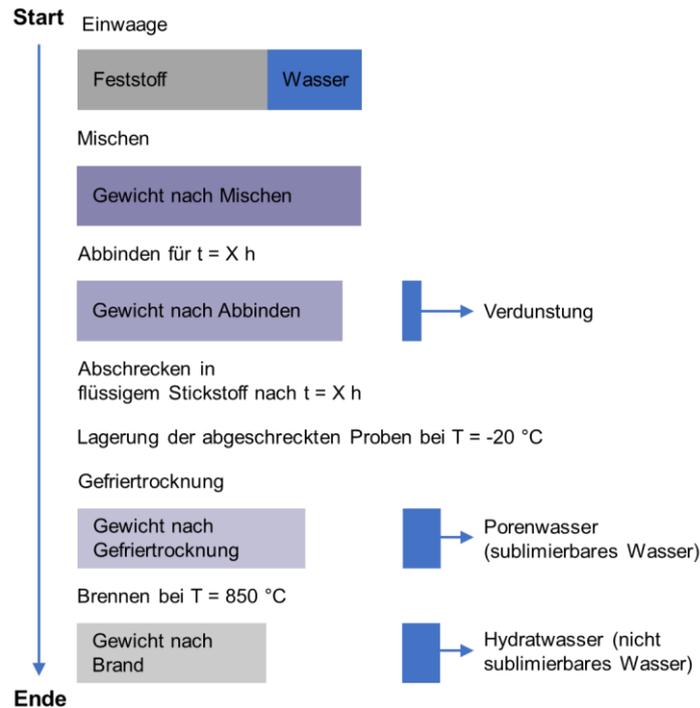


Abbildung 17: Prüfschema zur Bestimmung des Hydrat-, Poren- und Verdunstungswasseranteils in Feuerbetonen in Abhängigkeit der Zeit.

#### 4.3.1.6 Bestimmung der Biegefestigkeit nach Abbinden und nach Gefriertrocknung in Abhängigkeit der Zeit

Die Biegefestigkeit wurde gemäß DIN EN ISO 1927-6 bestimmt. Abweichend von der Norm wurde die Biegefestigkeit an einem Teil der Proben unmittelbar nach Abbinden nach verschiedenen Zeiten direkt nach Entnahme aus dem Klimaschrank geprüft. Der restliche Teil der Proben wurde nach dem Abbinden für  $t = X$  h nach der Entnahme aus dem Klimaschrank in flüssigem Stickstoff abgeschreckt und anschließend gefriergetrocknet (siehe Abschnitt Abbinden und Trocknen). Nach der Gefriertrocknung wurde die Biegefestigkeitsbestimmung durchgeführt.

Durch die Festigkeitsmessung nach verschiedenen Abbindezeiten, im feuchten sowie im gefriergetrockneten Zustand, konnte der Einfluss der CAH-Phasen und des Porenwassers auf die Festigkeit von Feuerbetonen ermittelt werden.

#### 4.3.1.7 Bestimmung der Dichte und offenen Porosität in Abhängigkeit der Zeit

Die Dichte und offene Porosität wurde gemäß DIN EN ISO 1927-4 bestimmt. Da es sich bei den hydraulisch gebundenen Feuerbetonproben um hydratationsempfindliche Proben handelte, wurde die Messung in einem wasserfreien Mineralöl (Puretol 9D, Petro Canada) durchgeführt.

#### 4.3.1.8 Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET) in Abhängigkeit der Zeit

Die spezifische Oberfläche wurde gemäß ISO 9277 (BET-Verfahren, Stickstoffadsorption mittels Trägergasmethode) bestimmt. Abweichend von der Norm wurde auf ein Ausheizen der gefriergetrockneten Probe verzichtet, um die thermisch induzierte Umwandlung der CAH-Phasen zu vermeiden. Die Untersuchung der spezifischen Oberfläche wurde an der Feuerbetonmatrix durchgeführt. Es wurde eine Matrixsuspension gemäß Tabelle 10 (reaktivtonerde-basierte Matrixsuspension mit PCE-basiertem Verflüssiger) in Abhängigkeit der Zeit untersucht.

## 4.3.2 Charakterisierung von Matrixsuspensionen

### 4.3.2.1 Bestimmung des Fließwiderstands

Als Fließwiderstand wurde im Rahmen dieser Arbeit das Drehmoment, welches eine Suspension auf den drehenden Rührer in einem Mörtelviskosimeter ausübt, definiert. Durch die Messung des Fließwiderstands nach Aufbereitung der Matrixsuspensionen und nach Zugabe von verschiedenen  $\text{CaCl}_2$ -Konzentrationen, konnte auf eine Veränderung des Fließverhaltens von Feuerbetonen während der Lösung von CA-Zement im Porenwasser eines Feuerbetons geschlossen werden.

Der Fließwiderstand wurde an Suspensionen gemäß Tabelle 10 untersucht. Hierzu wurden die Suspensionen in dicht schließenden Probenbehältern durch Schütteln und manuelles Rühren aufbereitet. Vor der Verwendung der Suspension wurde diese mittels eines Hochleistungsdispergierers (T25, IKA) mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 8000-10000 upm homogenisiert, so dass anfänglich noch vorhandene Agglomerate aufgeschlossen werden konnten. Der pH-Wert wurde auf  $\text{pH} = 12$  eingestellt. Nach jeder  $\text{CaCl}_2$ -Dosierung wurde diese Homogenisierung erneut durchgeführt. Vor der ersten  $\text{CaCl}_2$ -Dosierung wurde eine rheologische Nullmessung durchgeführt. Nach jeder Dosierung erfolgte erneut eine rheologische Messung, um den Einfluss der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration auf das Fließverhalten zu bestimmen.

Die rheologische Messung wurde mittels eines Mörtelrotationsviskosimeters (Viskomat NT mit Mörtelpaddel, Schleibinger) durchgeführt. Die Messgeometrie ist in Abbildung 18 dargestellt. Hierzu wurden über einen Zeitraum von  $t = 120$  s bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 30 upm jede Sekunde 65 Drehmomentmesswerte am Mörtelpaddel aufgenommen und ein Mittelwert aus diesen Messwerten ermittelt. Die Nullmessung des Drehmoments der Suspensionen ohne Salzzugabe wurde als 100 % definiert und alle weiteren Drehmomente hierauf bezogen. Über die Bewertung der prozentualen Drehmomentveränderung kann auf eine Veränderung der Suspensionsstabilität durch eine  $\text{CaCl}_2$ -Konzentrationserhöhung geschlossen werden.



Abbildung 18: Mörtelpaddel für Viskomat NT, Gesamthöhe 14 cm.

#### 4.3.2.2 Bestimmung des $\zeta$ -Potentials

Damit die Ursachen der Veränderung des Fließverhaltens von Feuerbetonen, getrennt von der CAH-Phasen-Bildung bestimmt werden können, ist die Untersuchung der Oberflächenladung ( $\zeta$ -Potential) der Matrixsuspensionen der Feuerbetone in Abhängigkeit der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration notwendig. Hierdurch konnte eine Veränderung der Oberflächenladung mit der Veränderung des Fließverhaltens von Feuerbetonen in Verbindung gebracht werden.

Die  $\zeta$ -Potentialmessungen an den Suspensionen gemäß Tabelle 10 wurden in einem elektroakustischen  $\zeta$ -Potential-Messstand (DT310, Dispersion Technology Inc.) mit Titrationseinheit und Zementrührstand durchgeführt. Die Suspensionen wurden mittels eines Hochleistungsdispersierers (T25, IKA) mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 8000-10000 rpm homogenisiert, so dass noch vorhandene Agglomerate aufgeschlossen werden konnten. Der pH-Wert der Suspensionen wurde mit  $c_{\text{KOH}} = 1 \text{ mol/l}$  KOH bis zu einem pH-Wert von  $\text{pH} = 12$  titriert. Eine zweite Titration folgte mit einer  $c_{\text{CaCl}_2} = 1,05 \text{ mol/l}$   $\text{CaCl}_2$ -Lösung in logarithmischer Abstufung. Während der  $\text{CaCl}_2$ -Titration wurden elektroakustische  $\zeta$ -Potential-Messungen durchgeführt.

#### 4.3.3 Mikroskopie

Die mikroskopische Untersuchung des Feuerbetongefüges im abgebundenen Zustand ( $t = 48 \text{ h}$ ) wurde mittels eines Rasterelektronenmikroskops (JM6360, Jeol) durchgeführt. Dabei wurden eine Vergrößerung von 250- und 500-fach im Rückstreuелеlektronen-Modus angewendet. Die mikroskopischen Aufnahmen dienten dem Nachweis von nicht umgesetztem CA-Zement.

#### 4.4 Thermochemische Berechnungen

Zur Simulation der Wasserlöslichkeit der aluminiumoxidreichen Al-O-H-Passivierungsschicht, die sich während der dormanten Phase des Abbindens auf der Oberfläche der CA-Zementpartikel bildet, wurden thermochemische Berechnungen (FactSage equilib module, GTT technologies, Germany) durchgeführt. Hierzu wurde eine Suspension aus Korund ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Wasser simuliert, die mit NaOH versetzt wurde, um den pH-Wert einzustellen. Um verschiedene Ionenkonzentrationen im Porenwasser zu simulieren, wurden unterschiedliche NaCl-Gehalte eingestellt. Hierdurch kann der Einfluss der Lösung des CA-Zementes oder von Verunreinigungen aus Rohstoffen im Porenwasser auf die Löslichkeit der Al-O-H-Passivierungsschicht nachgestellt werden. Mittels des equilib-Moduls wurde die thermodynamische Gleichgewichtskonzentration an gelöstem  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  (als  $\text{AlO}_2^-$ ) berechnet. Die Ausgangszusammensetzungen der theoretischen Suspensionen für die thermodynamischen Berechnungen sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Zusammensetzungen für theoretische thermochemische Lösungsexperimente.

Funktion		V1_0_NaCl	V2_1,6_NaCl	V3_16_NaCl	V4_80_NaCl
H <sub>2</sub> O	Porenwasser	1000 g	1000 g	1000 g	1000 g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al-O-H-reiche Passivierungsschicht auf CA-Zementpartikeln	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
NaOH	Simulation des Ca <sup>2+</sup> Lösens aus CA-Zement Einstellen des pH-Wertes	0-25 g	0-25 g	0-25 g	0-25 g
NaCl	Verunreinigungen aus Rohstoffen	-	1,6 g	16 g	80 g

## 5 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Modellfeuerbetonen werden im Folgenden in drei Schritten dargestellt:

- Abbindekinetische Untersuchungen an dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton
- Abbindekinetische Untersuchungen an dem mikrosilika-basierten Feuerbeton
- Ergänzende Untersuchungen an den Modellfeuerbetonen und korrespondierenden Matrixsuspensionen:
  - Einfluss der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration auf das  $\zeta$ -Potential und den Fließwiderstand der Matrixsuspension
  - Einfluss von Mikrosilikagehalt und PCE-Typ auf die Abbindecharakteristik
  - Kurvencharakteristik der elektrischen Leitfähigkeit bei Veränderung des WZ-Wertes
  - Veränderung der spezifischen Oberfläche
  - Einfluss des WZ-Wertes auf den CA-Zementumsatz
  - Einfluss der Luftfeuchte auf die Schallgeschwindigkeitsausprägung während des Abbindens
  - Einfluss der PCE-Konzentration auf den Schallgeschwindigkeitsanstieg des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons
  - Thermochemische Berechnungen

### 5.1 Abbindekinetische Untersuchungen an dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton mit CA-Zement

#### 5.1.1 Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons

Die Veränderung der Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons über die Hydratationszeit von  $t = 48$  h ist in Abbildung 19 anhand von zwei Versuchen mit identischen Versuchsparametern dargestellt. Die Veränderung der Schallgeschwindigkeit der einzelnen Abbindeversuche des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zeigt eine identische Charakteristik. Direkt nach dem Mischen des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons und dem Start der Messung verbleibt die Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons für die ersten ca.  $t = 8$  bzw.  $t = 9$  h auf einem konstanten Niveau von ca.  $v = 100$  m/s. Nach  $8 \text{ h} \leq t \leq 9 \text{ h}$  steigt die Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons innerhalb von ca.  $t = 6$  h auf  $v = 5000$  m/s an. Nach  $14 \text{ h} \leq t \leq 15 \text{ h}$  verlangsamt sich die weitere Schallgeschwindigkeitszunahme des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons deutlich. Bis zu dem Ende des Versuchs steigt diese linear auf einen Wert von etwa  $v = 5500$  m/s. Die zeitliche Differenz zwischen den zwei Messreihen der Schallgeschwindigkeitsentwicklung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ist dabei kleiner als  $t = 1$  h. Die Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bei  $t = 48$  h variiert um ca.  $v = 100$  m/s zwischen den zwei Messreihen. Die Ableitung der Schallgeschwindigkeitskurven des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach der Zeit ist

ebenfalls in Abbildung 19 dargestellt. Da es sich bei den dargestellten Ableitungskurven um einen „gleitenden Mittelwert“ handelt und die Messwerte mit einem hohen Rauschen belegt sind, sind die Werte der Ordinate des Ableitungsdiagramms nur vergleichend zu bewerten. Es ist festzustellen, dass es sich bei dem steilen Anstieg der Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons (Abbildung 19) zwischen  $8 \text{ h} \leq t \leq 9 \text{ h}$  und  $14 \text{ h} \leq t \leq 15 \text{ h}$  nicht um einen einzelnen Anstieg handelt. Der Anstieg der Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ist aus zwei Anstiegsbereichen zusammengesetzt, der sich in zwei getrennten Steigungsmaxima widerspiegelt. Einem ersten Anstieg zwischen  $8 \text{ h} \leq t \leq 9 \text{ h}$  und  $10 \text{ h} \leq t \leq 11 \text{ h}$  und einem zweiten Anstieg zwischen  $10 \text{ h} \leq t \leq 11 \text{ h}$  und  $14 \text{ h} \leq t \leq 15 \text{ h}$ .

Hinsichtlich der Schallgeschwindigkeitsentwicklung kann für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton zusammengefasst werden, dass der Anstieg der Schallgeschwindigkeit während des Abbindens des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons sowohl zeitlich als auch aus Sicht der Messwerthöhe in hohem Maße gleichförmig verläuft und einen zweigeteilten Festigkeitsanstieg innerhalb eines engen Zeitintervalls aufweist.

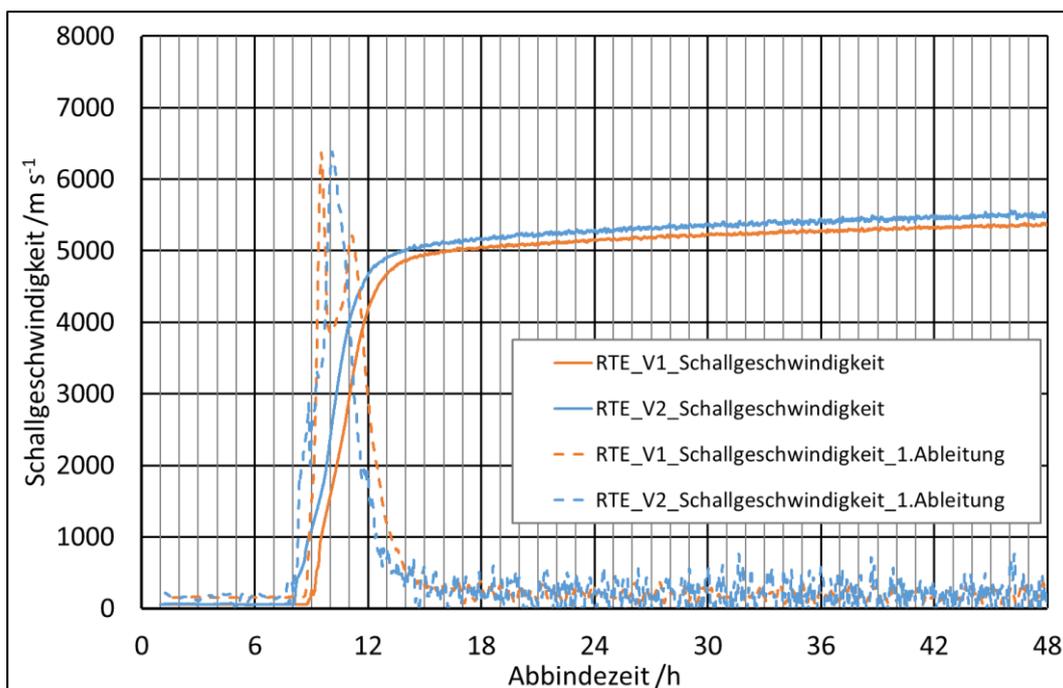


Abbildung 19: Schallgeschwindigkeit und 1. Ableitung der Schallgeschwindigkeit nach der Zeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens.

### 5.1.2 Elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons

Die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens ist in Abbildung 20 dargestellt. Dabei ist festzustellen, dass beide dargestellten Messreihen des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons einen identischen Kurvenverlauf der elektrischen Leitfähigkeit aufzeigen. Zu Beginn der Messung steigt die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons innerhalb der ersten  $t = 7 \text{ h}$  nach Abbinden von etwa  $0,44 \text{ mS/cm} \leq \kappa \leq 0,45 \text{ mS/cm}$  linear auf  $0,47 \text{ mS/cm} \leq \kappa \leq 0,49 \text{ mS/cm}$  und bildet auf diesem Niveau ein Plateau bei Leitfähigkeitsmesswerten von etwa  $0,47 \text{ mS/cm} \leq \kappa \leq 0,49 \text{ mS/cm}$  aus. Ab

$t = 10$  h nach Abbindestart des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons fällt dessen elektrische Leitfähigkeit zuerst leicht ab und geht anschließend in eine starke Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit von  $0,47 \text{ mS/cm} \leq \kappa \leq 0,49 \text{ mS/cm}$  auf  $0,27 \text{ mS/cm} \leq \kappa \leq 0,30 \text{ mS/cm}$  innerhalb dem Zeitintervall von  $10 \text{ h} \leq t \leq 13 \text{ h}$  nach Abbindebeginn über. Bei  $t \geq 13 \text{ h}$  bis zum Ende der Messung bei  $t = 48 \text{ h}$  sinkt die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons linear auf  $0,18 \text{ mS/cm} \leq \kappa \leq 0,20 \text{ mS/cm}$  ab. Die zeitliche Differenz zwischen den zwei Messreihen der Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ist dabei kleiner als  $t = 1 \text{ h}$ . Die elektrische Leitfähigkeit zwischen den zwei Messreihen an dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton variiert um ca.  $0,02 \text{ mS/cm} \leq \kappa \leq 0,03 \text{ mS/cm}$  über den gesamten Messzeitraum von  $t = 48 \text{ h}$ .

Die erste Ableitung der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach der Zeit ist in Abbildung 20 dargestellt. Da es sich bei den dargestellten Ableitungskurven der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach der Zeit um einen „gleitenden Mittelwert“ handelt und die Messwerte mit einem hohen Rauschen belegt sind, sind die Werte der Ordinate des Ableitungsdiagramms nur vergleichend zu bewerten. Der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zwischen  $0 \text{ h} \leq t \leq 7 \text{ h}$  ist durch ein schwach ausgeprägtes Maximum der 1. Ableitung charakterisiert. Ein ausgeprägtes Minimum der ersten Ableitung der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zwischen  $9 \text{ h} \leq t \leq 15 \text{ h}$  mit dem Tiefpunkt bei  $10 \text{ h} \leq t \leq 11 \text{ h}$ .

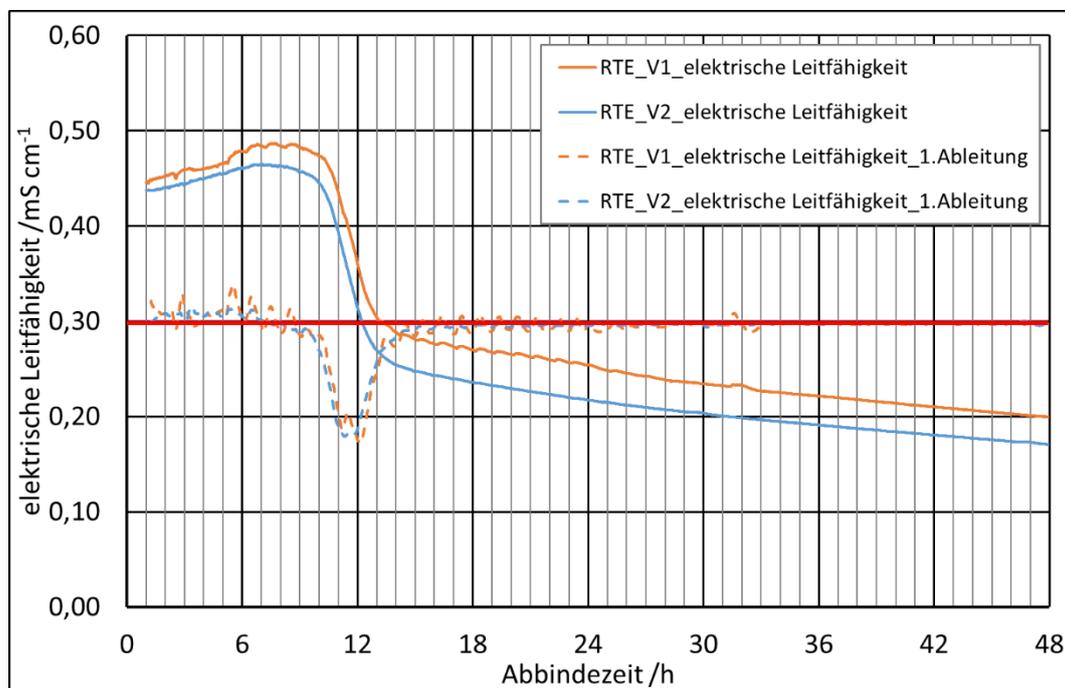


Abbildung 20: Elektrische Leitfähigkeit und 1. Ableitung der elektrischen Leitfähigkeit nach der Zeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens, rote Linie entspricht Nulllinie der 1. Ableitung.

### 5.1.3 Abbinde temperatur

Der Verlauf der Proben temperatur des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens über die Zeit ist in Abbildung 21 dargestellt. Die zwei Vergleichsmessungen zeigen einen identischen Kurvenverlauf der Proben temperatur des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons über die Zeit. Die Proben temperatur des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons startet nach dem Mischen deutlich oberhalb von  $T = 20\text{ °C}$  und fällt innerhalb von  $t = 4\text{ h}$  auf eine konstante Temperatur von  $19,5\text{ °C} \leq T \leq 20,0\text{ °C}$  ab. Im Allgemeinen wird diese Temperatur des Feuerbetons aufgrund der Konstanz der Temperatur im Klimaschrank während des Abbindens über die nächsten  $t = 44\text{ h}$  gehalten. Im Bereich von  $9\text{ h} \leq t \leq 18\text{ h}$  bildet sich ein lokales Temperaturmaximum im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton von ca.  $T = 1,5\text{ °C}$  aus. Das Maximum dieses Temperaturpeaks im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton liegt bei  $t = 12\text{ h}$ . Über den gesamten Messzeitraum liegt zwischen den einzelnen Temperaturmesswerten der zwei Messreihen an dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton zu selbigem Zeitpunkt eine Temperaturdifferenz von ca.  $T = 0,3\text{ °C}$ .

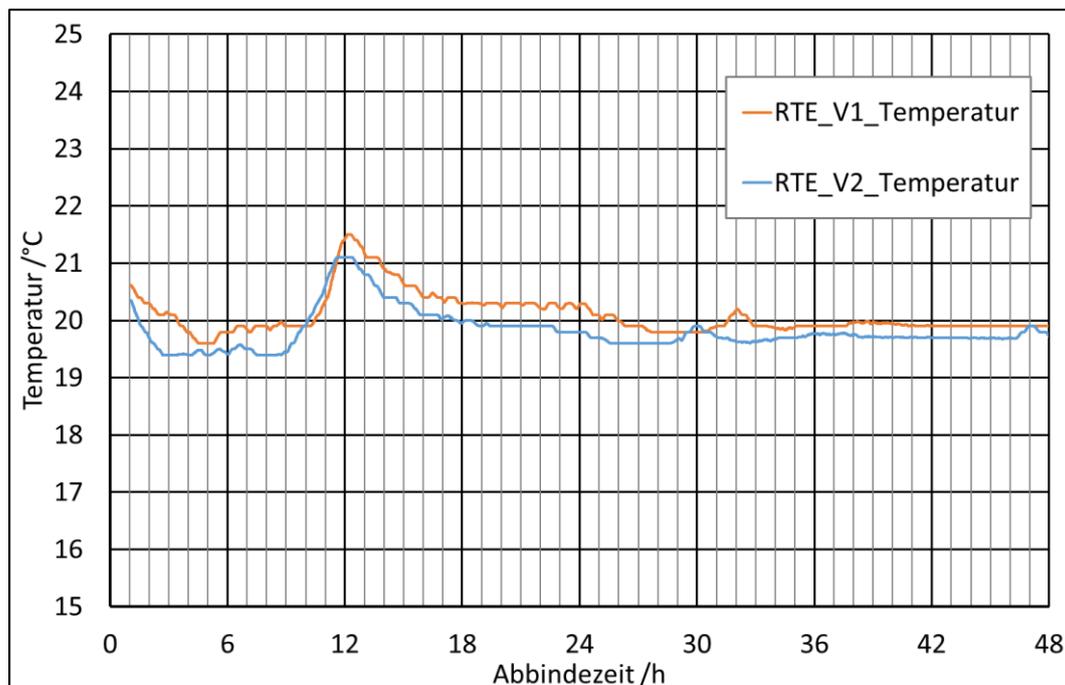


Abbildung 21: Temperatur des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens.

### 5.1.4 Biegefestigkeit nach Abbinden und nach Gefriertrocknung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons

Die Festigkeitsentwicklung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons direkt nach Abbinden (orange) und nach Gefriertrocknen (blau) ist in Abbildung 22 über die Abbindezeit aufgetragen. Direkt nach dem Mischen ist naturgemäß noch keine Festigkeit des Feuerbetons feststellbar. Die Biegefestigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons steigt auf  $\sigma_B = 4,2\text{ MPa}$  nach  $t = 12\text{ h}$  und  $\sigma_B = 7,8\text{ MPa}$  nach  $t = 24\text{ h}$  Abbindezeit. Ab  $t = 24\text{ h}$  steigt die Biegefestigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach Abbinden nur noch mäßig auf einen Wert von  $\sigma_B = 8,3\text{ MPa}$  nach  $t = 48\text{ h}$ . Durch die Gefriertrocknung steigt die Festigkeit direkt nach dem

Mischen auf  $\sigma_B = 6,2$  MPa an, steigt auf  $\sigma_B = 10,4$  MPa nach  $t = 12$  h und auf  $\sigma_B = 13,6$  MPa nach  $t = 24$  h. Nach  $t = 24$  h steigt die Biegefestigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons im gefriergetrockneten Zustand nur noch mäßig auf  $\sigma_B = 14,1$  MPa nach  $t = 48$  h. Bei der Bewertung des Festigkeitsanstiegs des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ist zu beachten, dass die Datendichte, die erfasst wurde, zeitlich betrachtet gering ist. Die Entwicklung der Festigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zwischen den Messdaten mit dem entsprechenden Steigungsverhalten ist folglich nur eine Annahme, die den Trend der Festigkeitsentwicklung annähern soll. Die wahre Festigkeitssteigerung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zwischen einzelnen Messwerten kann folglich lokal deutlich abweichen. Der Abstand der Festigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach Abbinden nach verschiedenen Zeitpunkten des Abbindens im Vergleich mit der Biegefestigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons an korrespondierenden gefriergetrockneten Proben zeigt, dass der Abstand zwischen beiden Festigkeitswerten etwa konstant bei ca.  $\sigma_B = 6$  MPa liegt.

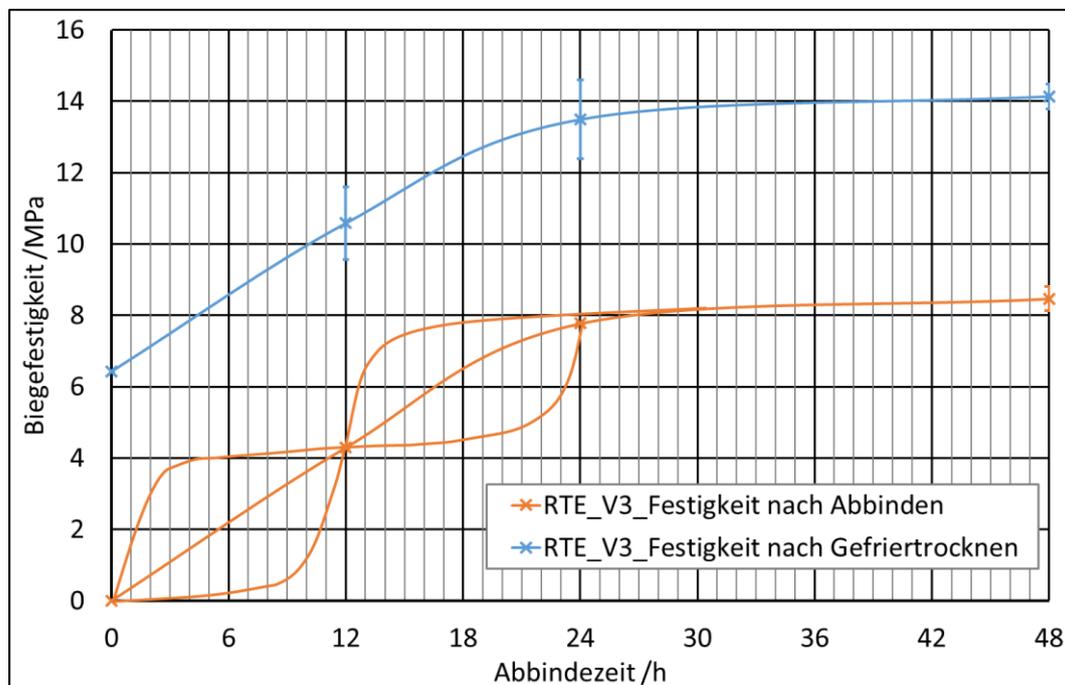


Abbildung 22: Biegefestigkeit nach Abbinden und nach Gefriertrocknung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens, orange Linien stellen möglichen Verlauf des Festigkeitsanstiegs unter der Annahme einer stetigen Festigkeitssteigerung dar.

### 5.1.5 Hydratwasser- und Porenwassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons

Die Entwicklung des Hydratwasseranteils in dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton in Abhängigkeit der Zeit ist in Abbildung 23 dargestellt. Beide dargestellten Messreihen des Hydratwassergehalts des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons liegen exakt übereinander. Bereits bei der ersten Probennahme unmittelbar nach dem Mischen des Feuerbetons ist ein Masseanteil von etwa 0,7 % des zugegebenen Wassers von 4,50 % in CAH-Phasen gebunden. Der Masseanteil an Hydratwasser im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton steigt innerhalb der ersten  $t = 5$  h deutlich auf etwa 1,80 % an. Bis zu  $t = 12$  h nach Abbindebeginn steigt der Masseanteil an

Hydratwasser im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton nur noch langsam auf etwa 2,00 % an. Nach  $t = 2$  h nimmt der Masseanteil an Hydratwasser im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton schlagartig innerhalb von  $t = 3$  h um weitere 0,50 % zu und steigt somit auf 2,50 % nach  $t = 15$  h. Hiernach flacht die Steigerung des Masseanteils an Hydratwasser im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton kontinuierlich ab und steigt zwischen  $15 \text{ h} \leq t \leq 48 \text{ h}$  von 2,50 % auf 2,80 %. Es sind eindeutig zwei Zeitabschnitte der Hydratwasserzunahme im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton zu identifizieren, einem frühen unmittelbar nach dem Mischen des Feuerbetons und einem späten der die finale Hydratation kennzeichnet.

Die Abnahme des Porenwassergehaltes im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton ist ebenfalls in Abbildung 23 dargestellt. Es ist ein homogenes Erscheinungsbild der zwei dargestellten Messreihen des Porenwassergehaltes des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zu erkennen. Der bestimmte Masseanteil an Porenwasser im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton liegt direkt nach dem Mischen des Feuerbetons bei etwa 3,75 %. Dieser sinkt innerhalb der ersten  $t = 5$  h deutlich auf ca. 2,40 % ab. Nach  $t = 5$  h sinkt der Masseanteil an Porenwasser nur noch leicht innerhalb  $5 \text{ h} \leq t \leq 12 \text{ h}$  auf etwa 2,25 % ab. Bei  $t = 12$  h kommt es zu einer weiteren deutlichen Abnahme des Masseanteils an Porenwasser im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton auf 1,8 % bei  $t = 15$  h. In Folge der restlichen  $t = 33$  h bis zum Abbruch des Versuches bei  $t = 48$  h sinkt der Masseanteil an Porenwasser im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton von 1,75 % auf etwa 1,30 % ab.

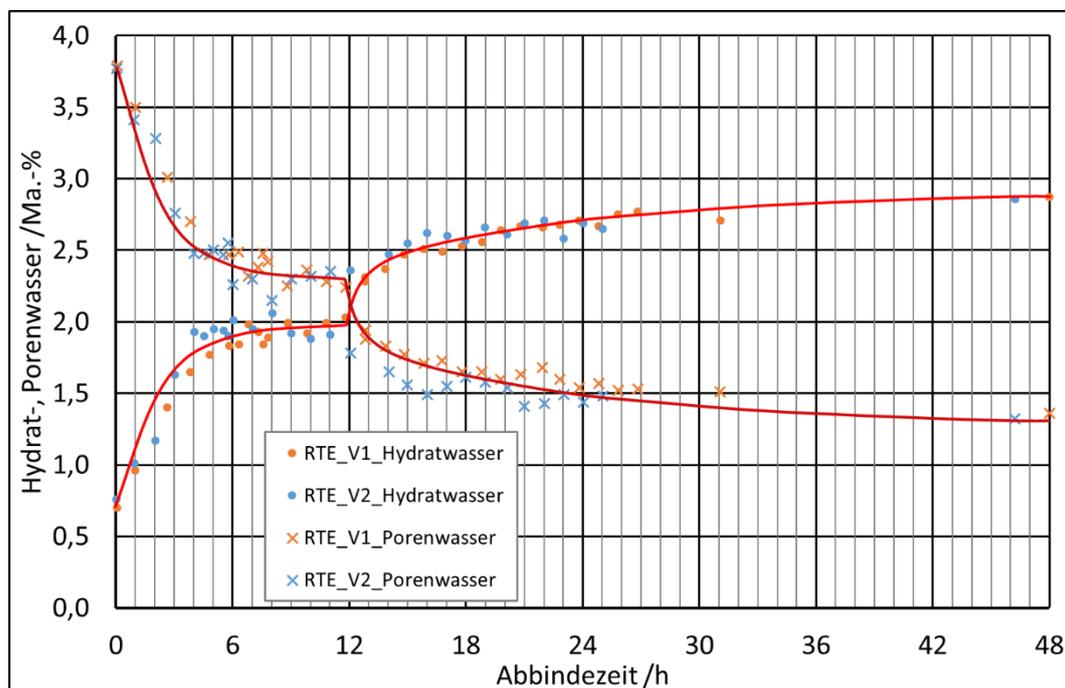


Abbildung 23: Hydrat- und Porenwassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens.

### 5.1.6 Offene Porosität des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons

Die Veränderung der offenen Porosität des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens ist in Abbildung 24 dargestellt. Der Volumenanteil der offenen Porosität des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons sinkt dabei in den ersten  $t = 6$  h nach dem Mischen des

Feuerbetons von 10,0 % auf 7,5 %. Zwischen  $6 \text{ h} \leq t \leq 10 \text{ h}$  verbleibt der Volumenanteil der offenen Porosität des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons auf einem konstanten Niveau von 7,5 %. Nach  $t = 10 \text{ h}$  sinkt diese erneut. Im Zeitraum von  $10 \text{ h} \leq t \leq 15 \text{ h}$  fällt der Volumenanteil der offenen Porosität des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons deutlich von 7,5 % auf etwa 4,0 % ab. Nach  $t = 15 \text{ h}$  verlangsamt sich die Abnahme des Volumenanteils der offenen Porosität deutlich. Sie fällt bis zu  $t = 48 \text{ h}$  nur noch langsam auf etwa 2,7 % ab.

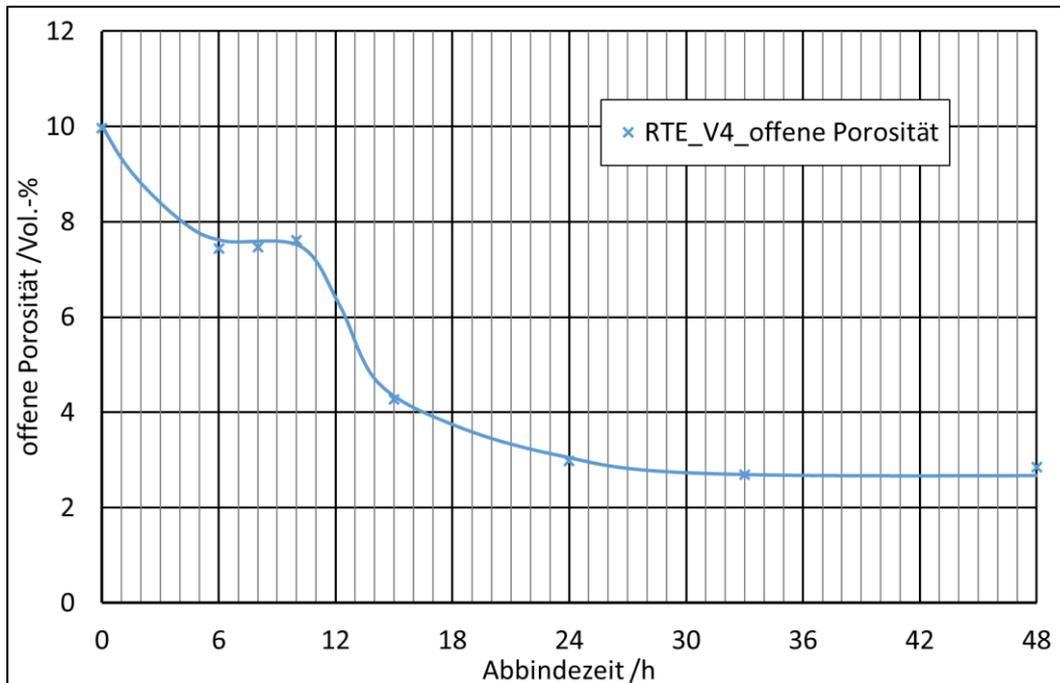


Abbildung 24: Offene Porosität des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens.

### 5.1.7 pH-Wert des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons

Die Veränderung des pH-Wertes des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens ist in Abbildung 25 dargestellt. Es ist festzustellen, dass die pH-Wertentwicklung der einzelnen Messreihen des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons prinzipiell identisch ist. Einziger Unterschied zwischen den pH-Wert Messreihen des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ist eine Messwertabweichung des pH-Wertes von etwa 0,25. Der pH-Wert des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zeigt innerhalb von  $t = 6 \text{ h}$  einen starken Anstieg von  $\text{pH} = 11,7$  auf  $\text{pH} = 12,3$  innerhalb von  $t = 6 \text{ h}$ . Nach  $t = 6 \text{ h}$  zeigt der pH-Wert des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons einen in etwa konstanten Wert von  $12,25 \leq \text{pH} \leq 12,30$  mit der Tendenz minimal abzufallen. Ab  $9 \text{ h} \leq t \leq 10 \text{ h}$  beginnt der pH-Wert des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons deutlich bis zu einem pH-Wert von  $12,8 \leq \text{pH} \leq 13,1$  bei etwa  $t = 16 \text{ h}$  anzusteigen. Das Maximum dieses pH-Wertanstiegs im reaktivtonerde-basierten Feuerbetons liegt bei etwa  $10 \text{ h} \leq t \leq 11 \text{ h}$ . Nach etwa  $t = 16 \text{ h}$  verbleibt der pH-Wert bis zu  $t = 24 \text{ h}$  konstant. Nach  $t = 24 \text{ h}$  ist ein leichter Abfall des pH-Werts zu verzeichnen (nicht dargestellt). Dieser kann jedoch zu keiner Interpretation herangezogen werden, da davon auszugehen ist, dass in diesem Zeitintervall wenig Wasser im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton zur Verfügung steht, sodass eine sinnvolle pH-Wertmessung nicht mehr möglich ist.

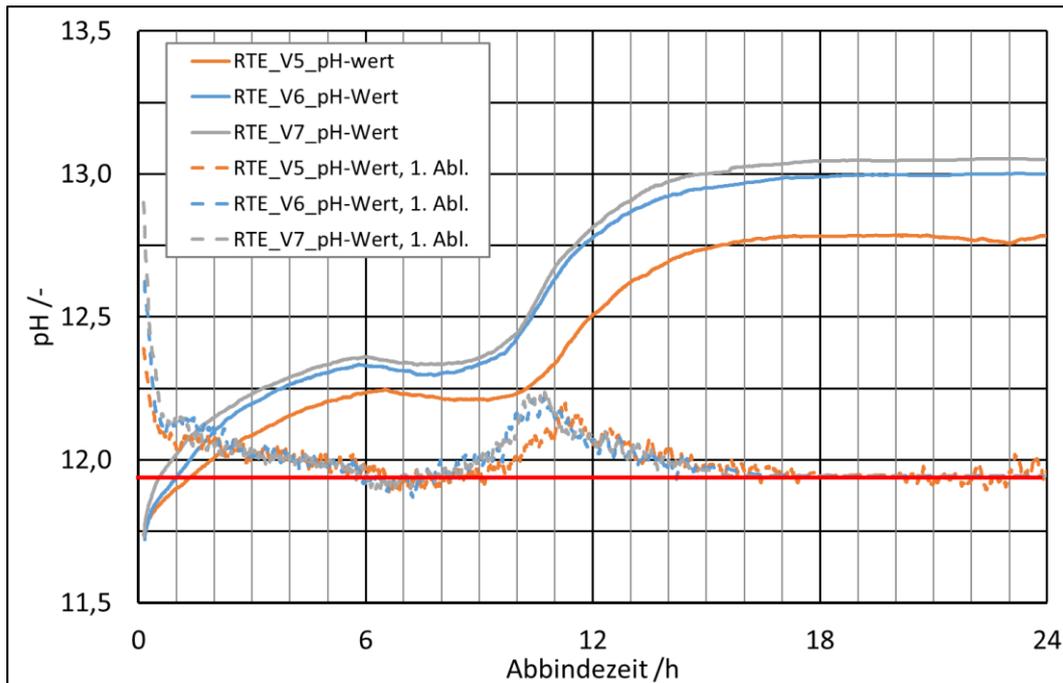


Abbildung 25: pH-Wert der Porenflüssigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens, rote Linie entspricht Nulllinie der 1. Ableitung.

#### 5.1.8 Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit von Hydratwassergehalt und Porenwassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons

Die Abhängigkeit zwischen Schallgeschwindigkeit und Hydratwassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ist in Abbildung 26 dargestellt. Beide dargestellten Messreihen des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zeigen eine vergleichbare Korrelation zwischen Schallgeschwindigkeit und Hydratwassergehalt. Es ist zu erkennen, dass die Schallgeschwindigkeit bis zu einem Masseanteil an Hydratwasser von etwa 1,80 % bis 2,00 % in dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton bei unter  $v = 100$  m/s verbleibt. Zwischen einem Masseanteil von 1,80 % und 2,00 % an Hydratwasser kommt es zu einem signifikanten Anstieg der Schallgeschwindigkeit auf etwa  $v = 4000$  m/s im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton. Durch eine weitere Zunahme des Masseanteils an Hydratwasser im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton bis zu 2,90 % steigt dessen Schallgeschwindigkeit moderat auf ca.  $v = 5500$  m/s.

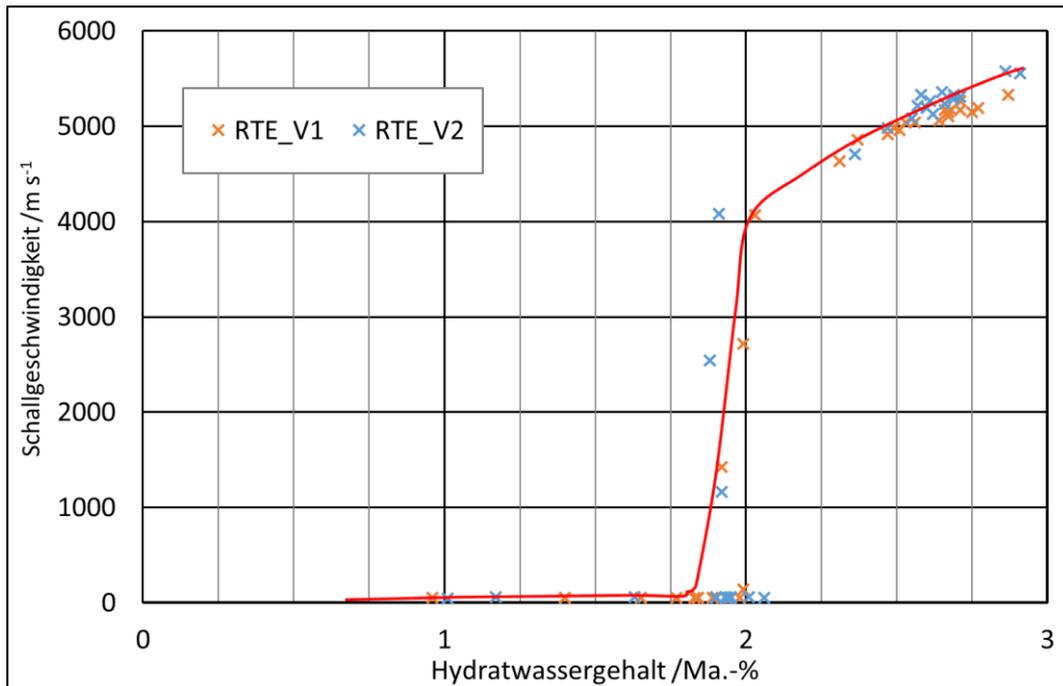


Abbildung 26: Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von dem Hydratwassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons.

Die Abhängigkeit zwischen Schallgeschwindigkeit und Porenwassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ist in Abbildung 27 dargestellt. Die beiden dargestellten Messreihen des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zeigen eine vergleichbare Korrelation zwischen Porenwasserentwicklung im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton und dessen Schallgeschwindigkeit über den gesamten Messzeitraum auf. Es ist zu erkennen, dass die Schallgeschwindigkeit im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton oberhalb eines Masseanteils an Porenwasser von etwa 2,25 % bis 2,50 % unter  $v = 100$  m/s verbleibt. Zwischen einem Masseanteil von 2,25 % und 2,50 % an Porenwasser im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton kommt es bei dessen weiterer Abnahme zu einem signifikanten Anstieg der Schallgeschwindigkeit des Feuerbetons auf etwa  $v = 4000$  m/s. Durch eine weitere Abnahme des Masseanteils an Porenwasser des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bis zu 1,10 % steigt dessen Schallgeschwindigkeit moderat auf ca.  $v = 5500$  m/s.

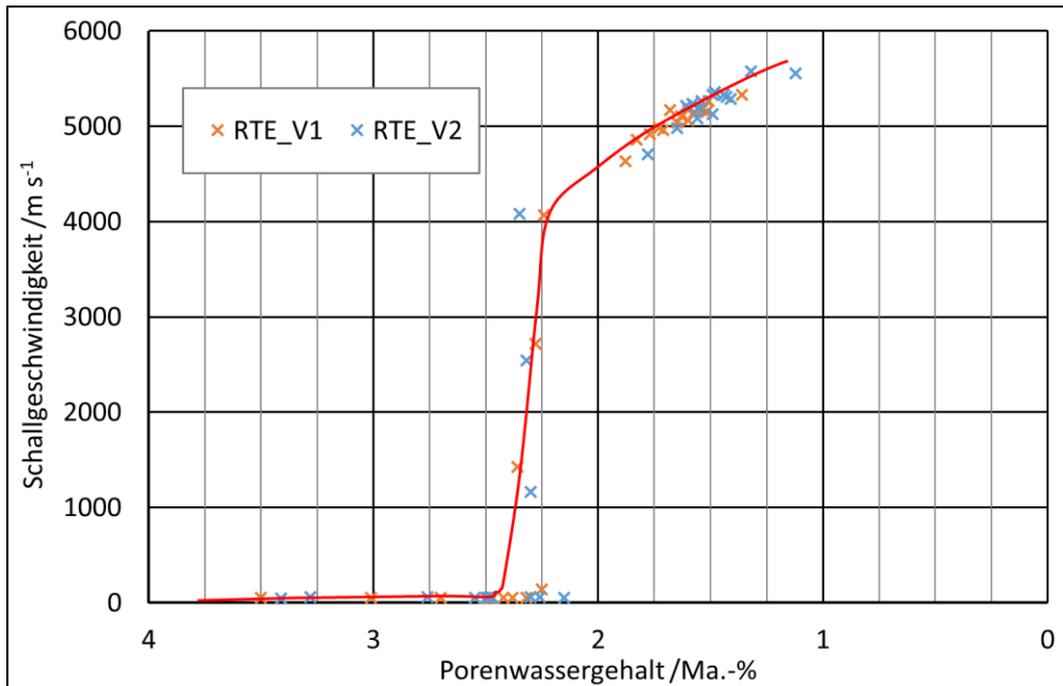


Abbildung 27: Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von dem Porenwassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons.

Abbildung 28 gibt die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons von dem Hydratwassergehalt wieder. Dabei ist festzustellen, dass beide abgebildete Messreihen des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons eine vergleichbare Abhängigkeit zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Hydratwassergehalt aufweisen. Die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons steigt von etwa  $\kappa = 0,44 \text{ mS/cm}$  auf  $\kappa = 0,49 \text{ mS/cm}$  während dessen Masseanteil an Hydratwasser von etwa 1,00 % auf 2,00 % steigt. Bei einem Masseanteil von 2,00 % Hydratwasser des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons sinkt dessen elektrische Leitfähigkeit zunächst schlagartig auf etwa  $\kappa = 0,38 \text{ mS/cm}$ . Zwischen einem Masseanteil von 2,00 % und 2,25 % konnten im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton keine Hydratwassergehalte aufgenommen werden, so dass eine Korrelation zu dessen elektrischer Leitfähigkeit nicht möglich ist. Zwischen einem Masseanteil an Hydratwasser von 2,25 % und 2,90 % sinkt die elektrische Leitfähigkeit im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton linear von  $\kappa = 0,30 \text{ mS/cm}$  auf  $\kappa = 0,18 \text{ mS/cm}$ .

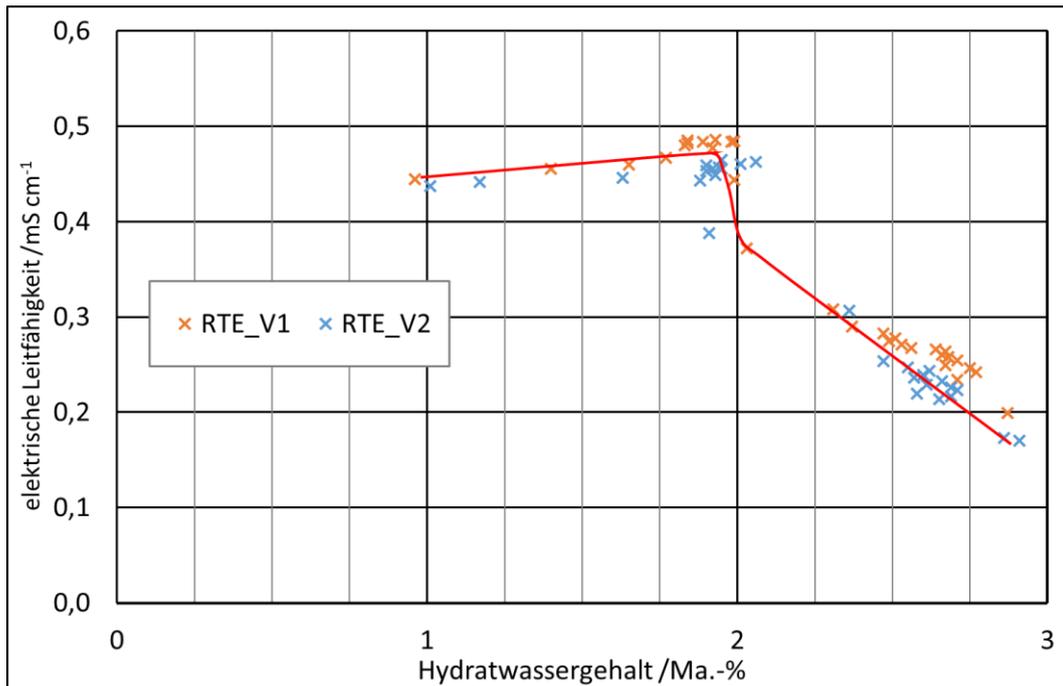


Abbildung 28: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von dem Hydratwassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons.

Die Abhängigkeit zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Porenwassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ist in Abbildung 29 dargestellt. Dabei ist festzustellen, dass beide abgebildete Messreihen eine vergleichbare Abhängigkeit von elektrischer Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons und dessen Porenwassergehalt widerspiegeln. Die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons steigt von etwa  $\kappa = 0,44$  mS/cm auf  $\kappa = 0,49$  mS/cm während dessen Masseanteil an Porenwasser von etwa 3,50 % auf 2,25 % fällt. Bei einem Masseanteil von 2,25 % Porenwasser sinkt die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zunächst schlagartig auf einen Wert von etwa  $\kappa = 0,38$  mS/cm. Zwischen einem Masseanteil von 2,25 % und 1,80 % konnten keine Porenwassergehalte im reaktivtonerde-basierten aufgenommen werden, so dass eine Korrelation zu dessen elektrischer Leitfähigkeit nicht möglich ist. Zwischen einem Masseanteil an Porenwasser von 1,80 % und 1,10 % sinkt die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons linear von  $\kappa = 0,30$  mS/cm auf  $\kappa = 0,18$  mS/cm.

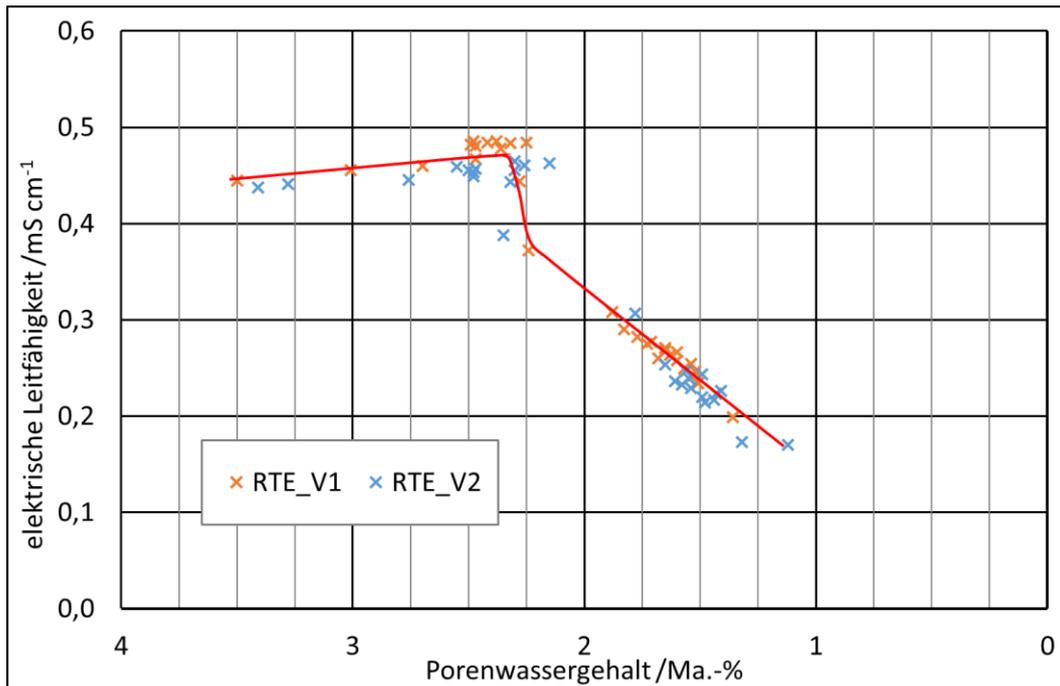


Abbildung 29: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von dem Porenwassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons.

## 5.2 Abbindekinetische Untersuchungen an dem mikrosilika-basierten Feuerbeton mit CA-Zement

### 5.2.1 Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons

Die Entwicklung der Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons in Abhängigkeit der Zeit wird in Abbildung 30 wiedergegeben. Alle drei dargestellten Messreihen der Schallgeschwindigkeitsentwicklung des mikrosilika-basierten Feuerbetons zeigen im Prinzip einen identischen Verlauf, weisen jedoch kinetische Unterschiede auf, die im Folgenden detaillierter erläutert werden. Innerhalb  $t = 1$  h verbleibt die Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons unterhalb  $v = 100$  m/s. Nach  $t = 1$  h beginnt eine starke Steigung der Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons auf etwa  $v = 2200$  m/s nach etwa  $t = 3$  h. Nach  $t = 3$  h verlangsamt sich die Schallgeschwindigkeitssteigerung deutlich und steigt in Folge bis zu  $10 \text{ h} \leq t \leq 12 \text{ h}$  nur noch langsam auf etwa  $v = 3000$  m/s. Zwischen  $10 \text{ h} \leq t \leq 12 \text{ h}$  und  $28 \text{ h} \leq t \leq 33 \text{ h}$  verbleibt die Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons auf dem konstanten Niveau von etwa  $v = 3000$  m/s. Der deutlichste Unterschied zwischen den drei Messreihen macht sich zwischen  $28 \text{ h} \leq t \leq 33 \text{ h}$  bemerkbar. An dieser Stelle beginnt ein erneuter Anstieg der Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons. Zwischen den einzelnen Messreihen an dem mikrosilika-basierten Feuerbeton zeigt sich hierbei eine zeitliche Differenz von  $t = 5$  h zwischen dem Beginn des Anstiegs der Schallgeschwindigkeit der einzelnen Messreihen. Nach  $t = 48$  h weisen die einzelnen Messreihen des mikrosilika-basierten Feuerbetons Schallgeschwindigkeitsmesswerte zwischen  $3900 \text{ m/s} \leq v \leq 4100 \text{ m/s}$  auf. Dabei ist jedoch festzustellen, dass für den mikrosilika-basierten Feuerbeton nach  $t = 48$  h noch keine konstante bzw. keine nahezu konstante Schallgeschwindigkeit erreicht wurde, so dass mit einer weiteren Zunahme der Schallgeschwindigkeit, auch über  $t = 48$  h hinaus, zu rechnen ist.

Bei der Betrachtung der Ableitung der Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons nach der Zeit bestätigt sich das Steigungsbild, welches bereits anhand der Schallgeschwindigkeitskurven des mikrosilika-basierten Feuerbetons (beides Abbildung 30) beschrieben wurde. Es sind zwei wesentliche Steigungsbereiche der Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons zu identifizieren. Der erste steile Anstieg der Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons ist durch ein Maximum der ersten Ableitung der Schallgeschwindigkeit bei  $t = 1,5$  h charakterisiert. Alle drei Messreihen der Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zeigen zu diesem Zeitpunkt identisches Steigungsverhalten. Das Maximum der ersten Ableitung der Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons bei  $36 \text{ h} \leq t \leq 40 \text{ h}$  charakterisiert den zweiten Schallgeschwindigkeitsanstieg. Auch im Zeitpunkt des maximalen Schallgeschwindigkeitsanstiegs des mikrosilika-basierten Feuerbetons in diesem Zeitabschnitt zeigen die drei Messreihen ein inhomogenes Steigungsverhalten. Hier ist eine Abweichung von bis zu  $t = 4$  h im Steigungsmaximum zwischen den einzelnen Messreihen zu beobachten.

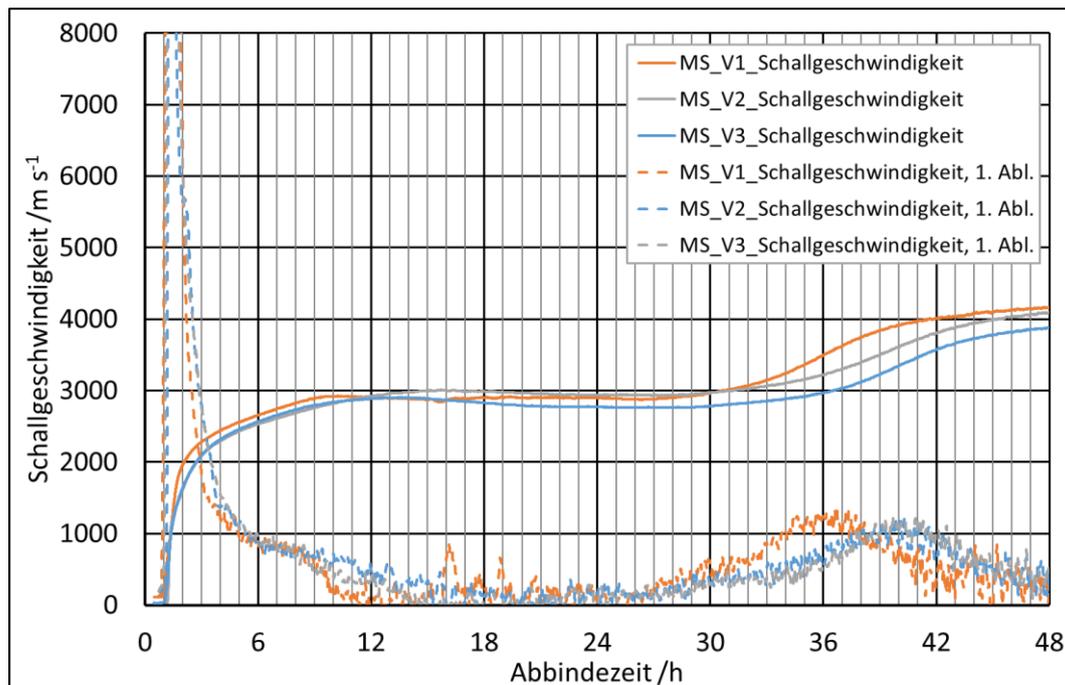


Abbildung 30: Schallgeschwindigkeit und 1. Ableitung der Schallgeschwindigkeit nach der Zeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons während des Abbindens.

### 5.2.2 Elektrische Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons

Die Messreihen der elektrischen Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons sind in Abbildung 31 dargestellt. Es ist festzustellen, dass zwischen den einzelnen Messreihen der elektrischen Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons trotz identischer Versuchsparameter deutliche Unterschiede im Kurvenverlauf der elektrischen Leitfähigkeit vorliegen. Die elektrische Leitfähigkeit aller drei Feuerbetonmischungen des mikrosilika-basierten Feuerbetons starten in etwa bei  $0,68 \text{ mS/cm} \leq \kappa \leq 0,70 \text{ mS/cm}$ . Die elektrische Leitfähigkeit der mikrosilika-basierten Feuerbetonen bildet bei ca.  $1 \text{ h} \leq t \leq 2 \text{ h}$  ein lokales Maximum aus. Ab

t = 1,5 h bis t = 3 h beginnt die elektrische Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons zu sinken. Diese Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons fällt zwischen den einzelnen Feuerbetonmischungen sehr unterschiedlich aus. Die deutlichste Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit findet bis zu t = 15 h auf  $\kappa = 0,46 \text{ mS/cm}$  statt. Die langsamste Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons dauert bis t = 36 h nach dem Mischen an und endet bei etwa  $\kappa = 0,50 \text{ mS/cm}$ . Zwischen 33 h  $\leq t \leq 36$  h beginnt eine erneute Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit. Auch hier ist zwischen den einzelnen Messreihen der elektrischen Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons ein deutlicher Unterschied zu erkennen. Der Rückgang beginnt bei einer elektrischen Leitfähigkeit zwischen  $0,43 \text{ mS/cm} \leq \kappa \leq 0,50 \text{ mS/cm}$  und ist nach t = 48 h noch nicht beendet. Die elektrische Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons bei t = 48 h liegt zwischen  $0,29 \text{ mS/cm} \leq \kappa \leq 0,35 \text{ mS/cm}$ . Die Analyse des Steigungsverhaltens der elektrischen Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons war nicht möglich, da die Messwerte hohe Schwankungen aufweisen.

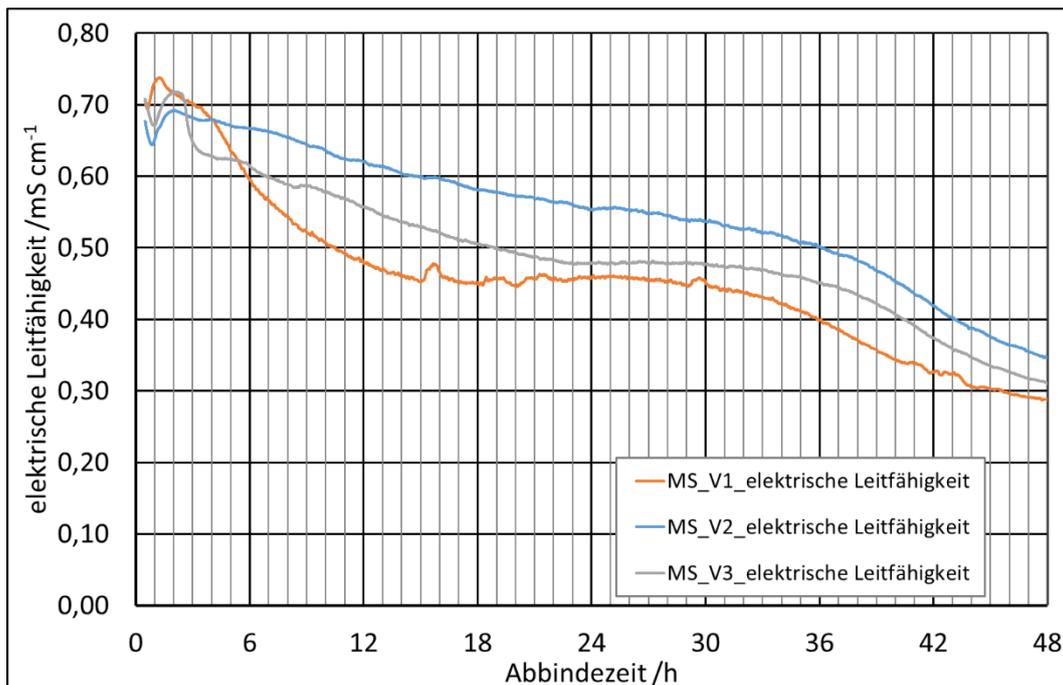


Abbildung 31: Elektrische Leitfähigkeit und 1. Ableitung der elektrischen Leitfähigkeit nach der Zeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons während des Abbindens.

### 5.2.3 Abbinde temperatur des mikrosilika-basierten Feuerbetons

Die Temperatur der Feuerbetonproben während des Abbindens des mikrosilika-basierten Feuerbetons ist in Abbildung 32 dargestellt. Die Temperatur des mikrosilika-basierten Feuerbetons liegt über den gesamten Abbindezeitraum in einem engen Intervall zwischen  $19,2 \text{ °C} \leq T \leq 20,3 \text{ °C}$ . Ein schwacher Anstieg der Probentemperatur von ca.  $0,3 \text{ °C} \leq T \leq 0,5 \text{ °C}$  ist zwischen 33 h  $\leq t \leq 48$  h nach dem Mischen zu identifizieren. Dieser mäßige Anstieg der Temperatur des mikrosilika-basierten Feuerbetons beginnt zu unterschiedlichen Zeitpunkten. Bei zwei Messreihen beginnt der Temperaturanstieg bei etwa t = 36 h. Eine Messreihe zeigt einen deutlich früheren

Temperaturanstieg bei etwa  $t = 33$  h. Lokale kleinere Temperaturmaxima oder -minima ( $t < 1$  h) sind auf Regelschwankungen im Klimaschrank zurückzuführen.

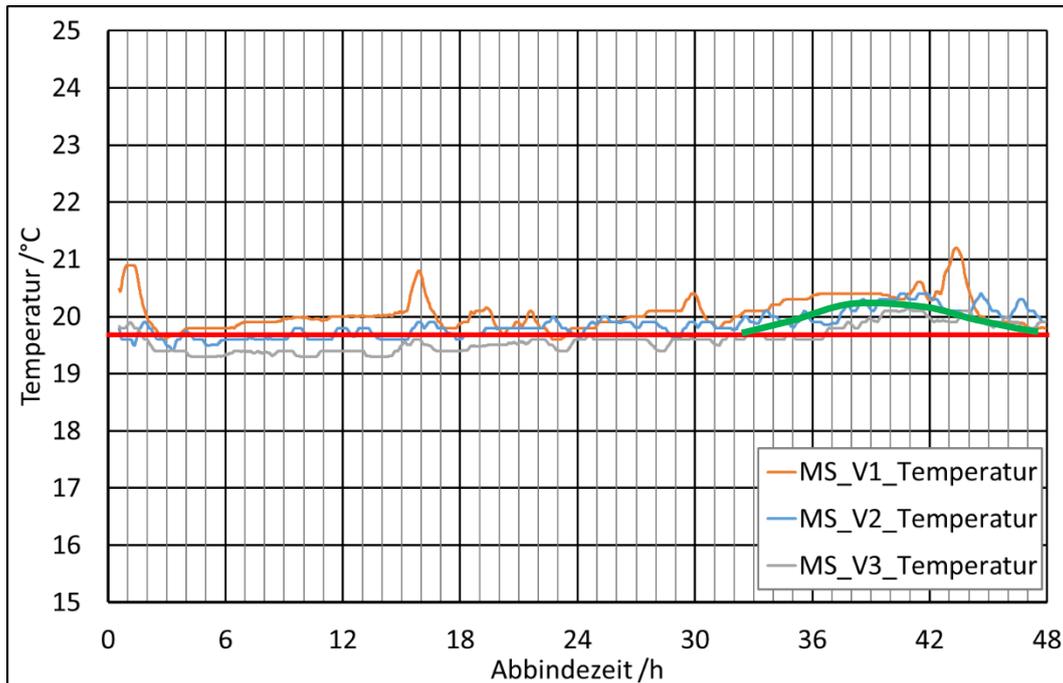


Abbildung 32: Temperatur des mikrosilika-basierten Feuerbetons während des Abbindens, rote Linie entspricht mittlerer Temperatur im Klimaschrank, Wölbung der grünen Linie entspricht der Temperaturerhöhung durch die Kristallisation von CAH-Phasen.

#### 5.2.4 Biegefestigkeit nach Abbinden und nach Gefriertrocknung des mikrosilika-basierten Feuerbetons

Die Festigkeitsentwicklung des mikrosilika-basierten Feuerbetons direkt nach Abbinden und nach Gefriertrocknen ist in Abbildung 33 gegen die Abbindezeit aufgetragen. Direkt nach dem Mischen des mikrosilika-basierten Feuerbetons ist naturgemäß noch keine Festigkeit vorhanden. Die Biegefestigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons steigt auf  $\sigma_B = 1$  MPa bei  $t = 12$  h und  $\sigma_B = 1,5$  MPa bei einer Abbindezeit von  $t = 24$  h. Nach  $t = 24$  h steigt die Biegefestigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons nach Abbinden noch auf einen Wert von  $\sigma_B = 4$  MPa nach  $t = 48$  h. Durch Gefriertrocknung steigt die Biegefestigkeit der Probe direkt nach dem Mischen des mikrosilika-basierten Feuerbetons auf  $\sigma_B = 5,5$  MPa an, verbleibt auf  $\sigma_B = 5,5$  MPa bis  $t = 12$  h und steigt auf  $\sigma_B = 9,5$  MPa nach  $t = 24$  h. Nach  $t = 24$  h nimmt die Biegefestigkeit im gefriergetrockneten Zustand des mikrosilika-basierten Feuerbetons noch mäßig auf  $\sigma_B = 11,5$  MPa nach  $t = 48$  h zu. Bei der Bewertung des Festigkeitsanstiegs des mikrosilika-basierten Feuerbetons ist zu beachten, dass es sich nur um eine zeitlich betrachtet geringe Datendichte handelt, die erfasst wurde. Die interpolierte Kurve zwischen den Daten mit dem entsprechenden Steigungsverhalten ist folglich nur eine Annahme, die den Trend der Festigkeitsentwicklung des mikrosilika-basierten Feuerbetons annähern soll. Das wahre Steigungsverhalten des mikrosilika-basierten Feuerbetons zwischen einzelnen Festigkeitsmesswerten kann folglich lokal deutlich abweichen.

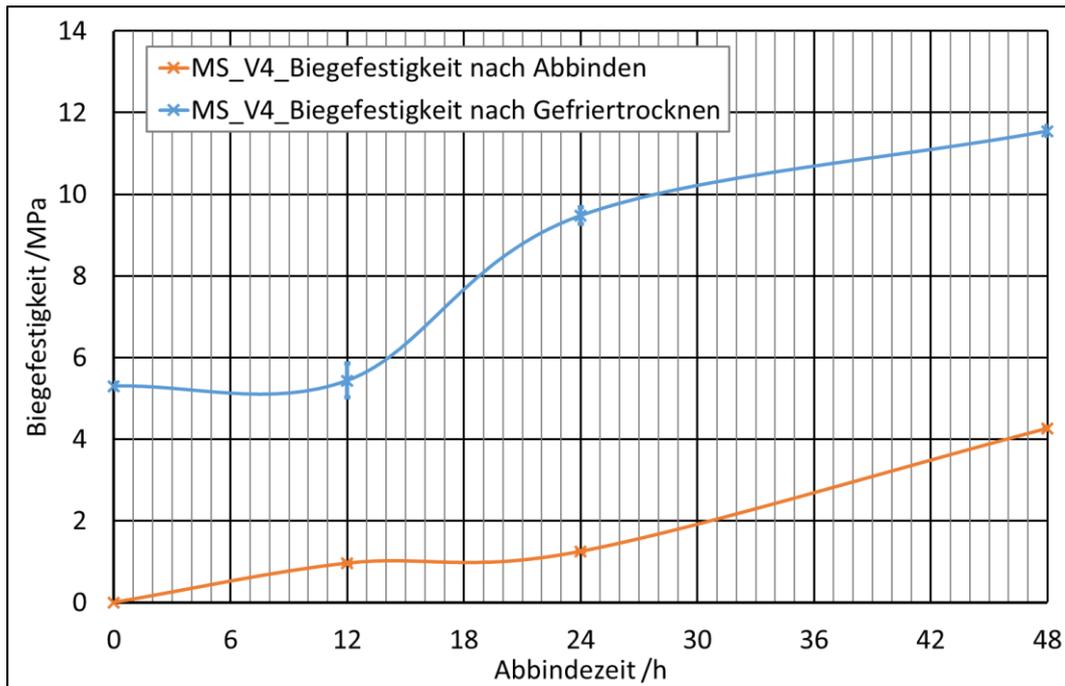


Abbildung 33: Biegefestigkeit nach Abbinden und nach Gefriertrocknung des mikrosilika-basierten Feuerbetons während des Abbindens.

### 5.2.5 Hydratwasser- und Porenwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons

Die Veränderung von Hydratwasser- und Porenwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons während des Abbindens ist in Abbildung 34 dargestellt. Der Masseanteil an Hydratwasser im mikrosilika-basierten Feuerbeton liegt zu Beginn des Abbindens bereits bei 0,50 % und steigt innerhalb von  $t = 48$  h auf 2,00 %. Es ist dabei eine leichte Zunahme des Masseanteils an Hydratwassers des mikrosilika-basierten Feuerbetons zwischen  $12 \text{ h} \leq t \leq 32 \text{ h}$  zu verzeichnen. Der Anteil an Porenwasser des mikrosilika-basierten Feuerbetons nimmt über den gesamten Zeitraum kontinuierlich ab. So sinkt der Masseanteil an Porenwasser im mikrosilika-basierten Feuerbeton innerhalb von  $t = 48$  h von etwa 4,60 % auf 2,50 %. Ebenso wie der Hydratwassergehalt ansteigt, fällt der Porenwassergehalt im mikrosilika-basierten Feuerbeton innerhalb von  $12 \text{ h} \leq t \leq 32 \text{ h}$  deutlich ab.

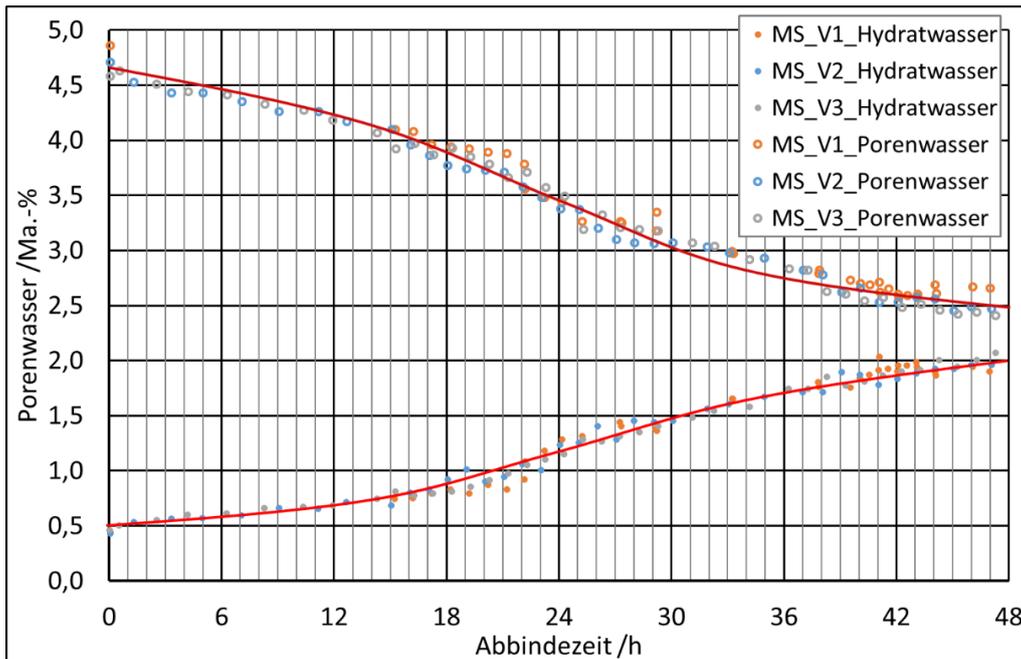


Abbildung 34: Hydrat- und Porenwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons während des Abbindens.

### 5.2.6 Offene Porosität des mikrosilika-basierten Feuerbetons

Der Verlauf der offenen Porosität während des Abbindens des mikrosilika-basierten Feuerbetons ist in Abbildung 35 dargestellt. Der Volumenanteil der offenen Porosität des mikrosilika-basierten Feuerbetons fällt bis zu  $t = 36$  h von 13,0 % auf 7,0 % ab. Dabei sinkt die offene Porosität des mikrosilika-basierten Feuerbetons zunächst sehr schnell und die Abnahme verlangsamt sich bis zu  $t = 36$  h deutlich. Ab  $t = 36$  h fällt der Volumenanteil der offenen Porosität des mikrosilika-basierten Feuerbetons deutlich auf 4,5 % bei  $t = 48$  h ab und fällt im Anschluss bis  $t = 96$  h nur noch leicht auf etwa 3,5 % ab.

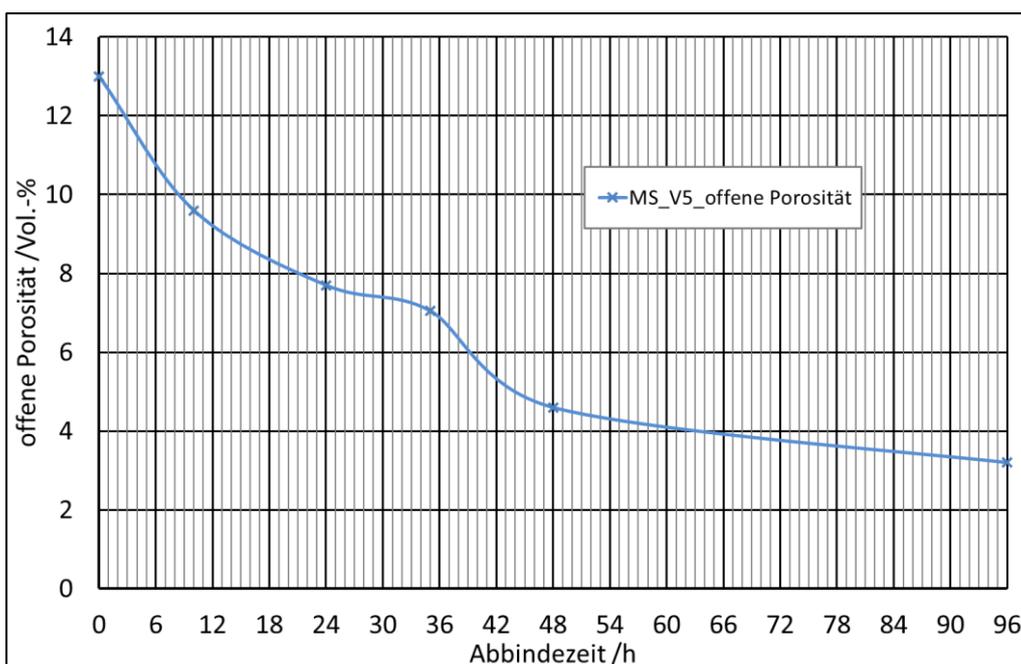


Abbildung 35: Offene Porosität des mikrosilika-basierten Feuerbetons während des Abbindens.

### 5.2.7 pH-Wert des mikrosilika-basierten Feuerbetons

In Abbildung 36 ist der pH-Wert des mikrosilika-basierten Feuerbetons während des Abbindens dargestellt. Dem Prinzip nach ist der pH-Wertverlauf des mikrosilika-basierten Feuerbetons mit dem des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zu vergleichen. Es sind ebenso zwei wesentliche Bereiche des pH-Wertanstiegs im mikrosilika-basierten Feuerbeton zu beobachten. Unmittelbar nach dem Mischen liegt der pH-Wert des mikrosilika-basierten Feuerbetons bei etwa  $\text{pH} = 10,5$  und ist somit um ca. 1 niedriger als der pH-Wert nach dem Mischen des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons. Der erste pH-Wertanstieg des mikrosilika-basierten Feuerbetons findet ebenfalls innerhalb der ersten  $t = 6$  h statt. Das Ende des ersten pH-Wertanstiegs des mikrosilika-basierten Feuerbetons ist im Gegensatz zum reaktivtonerde-basierten Feuerbeton nicht bei  $\text{pH} = 12,3$ , sondern zwischen  $12,0 \leq \text{pH} \leq 12,1$ , erreicht. Die Zeitspanne konstanten pH-Wertes des mikrosilika-basierten Feuerbetons wird gegenüber dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton deutlich verlängert und dauert bis  $t = 24$  h. Nach  $t = 24$  h steigt der pH-Wert des mikrosilika-basierten Feuerbetons erneut. Bis  $t = 54$  h nach dem Mischen erreicht der pH-Wert  $12,6 \leq \text{pH} \leq 12,8$ . Nach  $t = 54$  h ändert sich der pH-Wert des mikrosilika-basierten Feuerbetons nicht mehr.

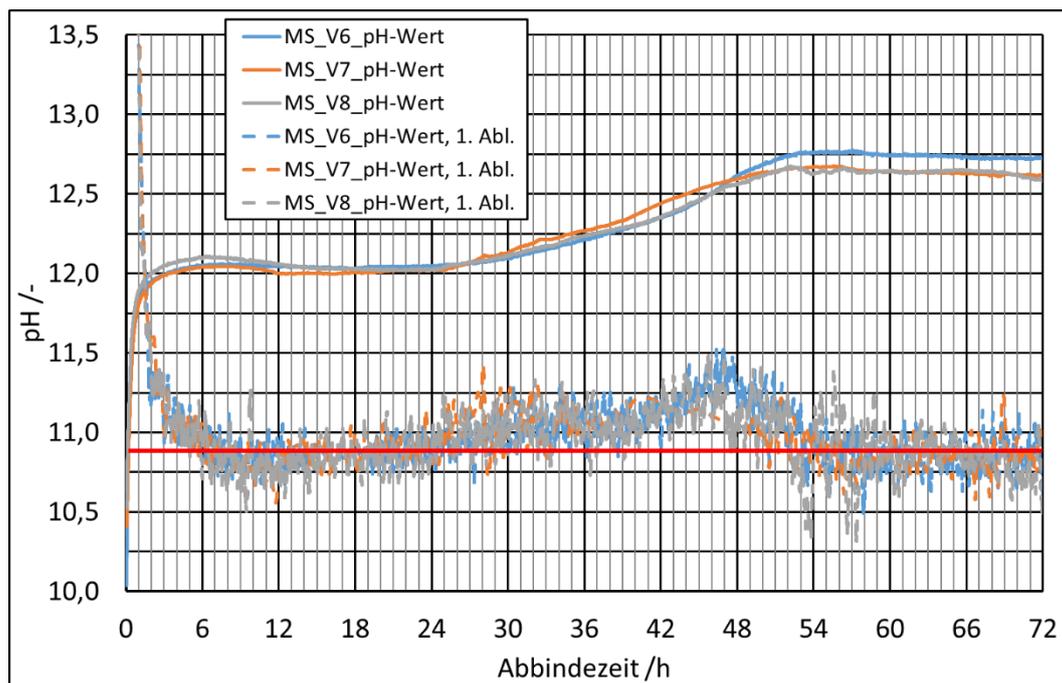


Abbildung 36: pH-Wert der Porenflüssigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons während des Abbindens, rote Linie entspricht Nulllinie der 1. Ableitung.

### 5.2.8 Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit von Hydratwassergehalt und Porenwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons

Die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit vom Hydratwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons ist in Abbildung 37 dargestellt. Die drei Messreihen des mikrosilika-basierten Feuerbetons zeigen einen nahezu identischen Kurvenverlauf. Es ist zu erkennen, dass die Schallgeschwindigkeit bis zu einem Masseanteil an Hydratwasser von etwa 0,50 % in dem

mikrosilika-basierten Feuerbeton unter  $v = 100 \text{ m/s}$  verbleibt. Zwischen einem Masseanteil von 0,50 % und 0,75 % an Hydratwasser im mikrosilika-basierten Feuerbeton kommt es zu einem signifikanten Anstieg der Schallgeschwindigkeit auf etwa  $v = 3000 \text{ m/s}$ . Bis zu einer weiteren Zunahme des Masseanteils an Hydratwasser auf 1,50 % verbleibt die Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons auf  $v = 3000 \text{ m/s}$ . Ab einem Masseanteil an Hydratwasser von 1,50 % steigt die Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons von  $v = 3000 \text{ m/s}$  auf  $v = 4000 \text{ m/s}$  bei etwa 2,00 %.

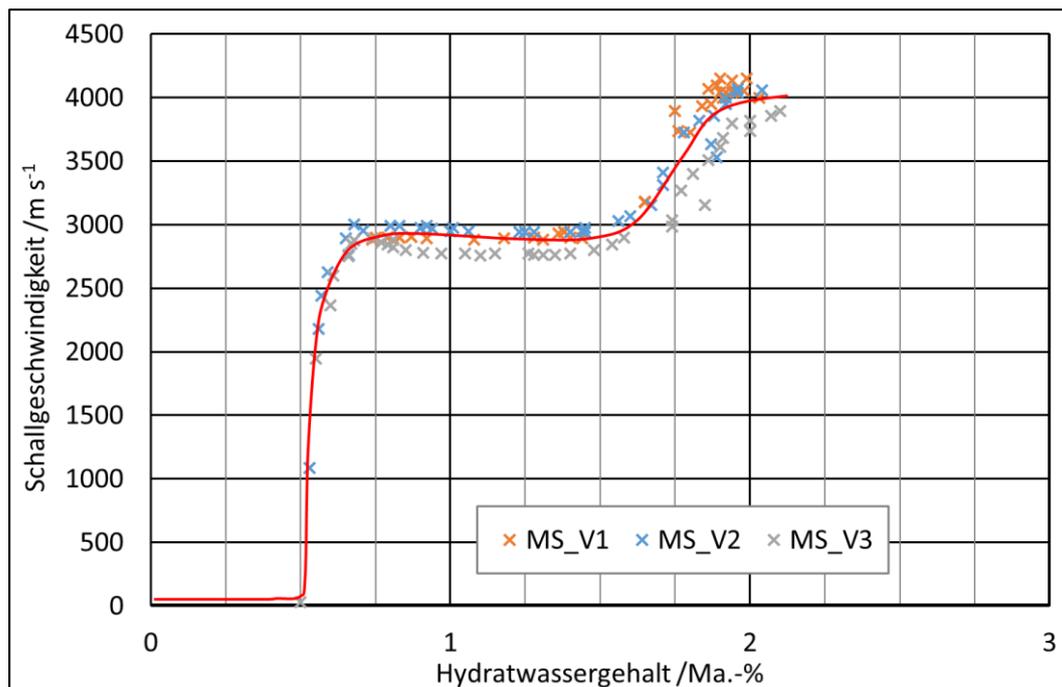


Abbildung 37: Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von dem Hydratwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons.

Die Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit vom Porenwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons ist in Abbildung 38 dargestellt. Die drei Messreihen des mikrosilika-basierten Feuerbetons zeigen einen identischen Verlauf der Porenwasserentwicklung über den gesamten Messzeitraum. Es ist zu erkennen, dass die Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons oberhalb eines Masseanteils an Porenwasser von etwa 4,50 bis 4,75 % in dem mikrosilika-basierten Feuerbeton unter  $v = 100 \text{ m/s}$  verbleibt. Bei der Abnahme des Masseanteils an Porenwasser auf etwa 4,50 % kommt es zu einem Anstieg der Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons auf etwa  $v = 3000 \text{ m/s}$ . Bei einer weiteren Abnahme des Masseanteils an Porenwasser auf etwa 3,00 % verbleibt die Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons auf dem Level von  $v = 3000 \text{ m/s}$ . Erst durch die weitere Abnahme des Masseanteils an Porenwasser im mikrosilika-basierten Feuerbeton von 3,00 auf 2,25 % kommt es zu einer weiteren Steigerung dessen Schallgeschwindigkeit auf  $v = 4000 \text{ m/s}$ .

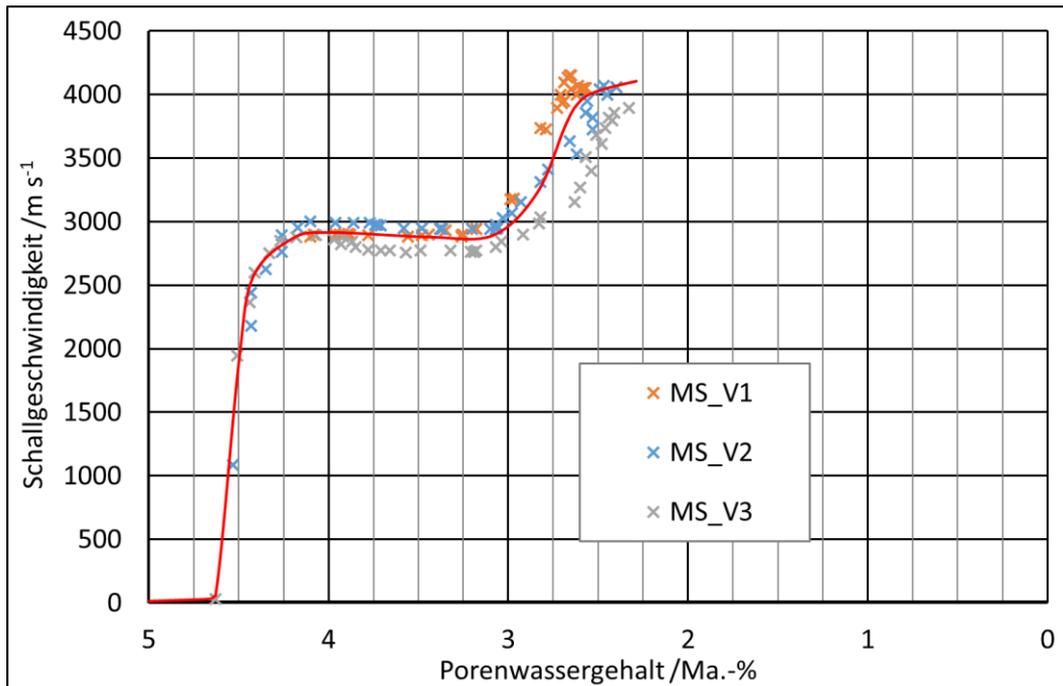


Abbildung 38: Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit von dem Porenwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons.

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons vom Hydratwassergehalt ist in Abbildung 39 dargestellt. Dabei ist festzustellen, dass die drei abgebildeten Messreihen des mikrosilika-basierten Feuerbetons im Prinzip eine vergleichbare Abhängigkeit von elektrischer Leitfähigkeit und Hydratwassergehalt widerspiegeln. Die Abweichung zwischen den einzelnen Messreihen des mikrosilika-basierten Feuerbetons ist jedoch relativ hoch. Die elektrische Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons fällt von etwa  $\kappa = 0,70 \text{ mS/cm}$  auf  $0,45 \text{ mS/cm} \leq \kappa \leq 0,58 \text{ mS/cm}$  während der Masseanteil an Hydratwasser von etwa 0,50 % auf etwa 1,00 % steigt. Die weitere Steigerung des Masseanteils an Hydratwasser des mikrosilika-basierten Feuerbetons auf 1,50 % hat keine Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit zur Folge. Erst oberhalb eines Masseanteils an Hydratwasser von 1,50 % fällt die elektrische Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons erneut auf ca.  $\kappa = 0,30 \text{ mS/cm}$ .

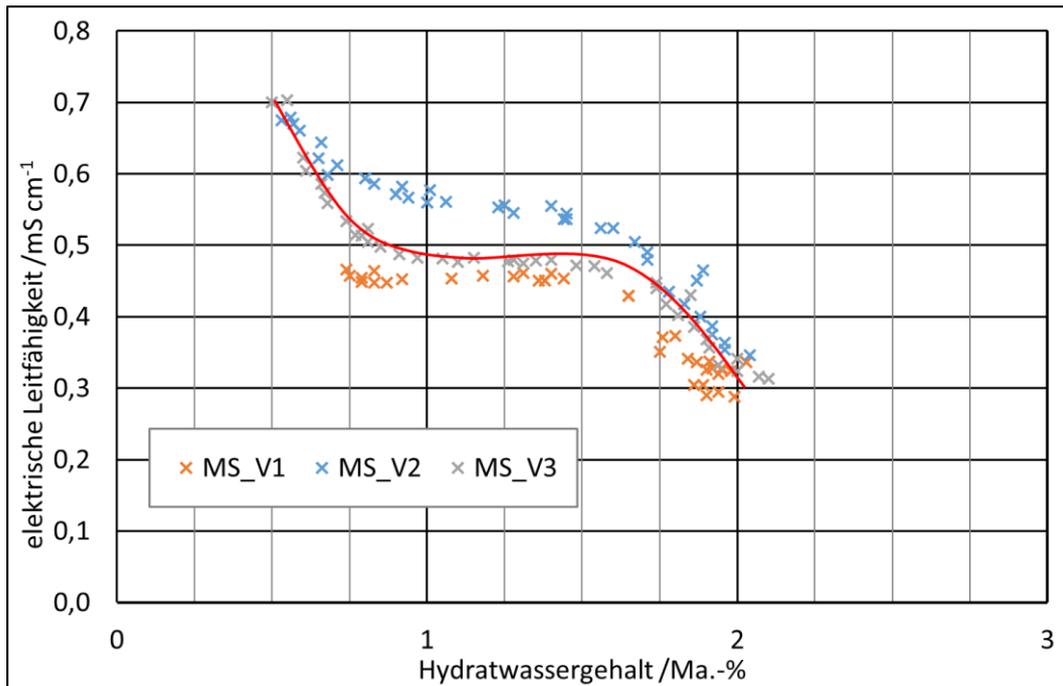


Abbildung 39: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von dem Hydratwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons.

Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons vom Porenwassergehalt ist in Abbildung 40 dargestellt. Die dargestellten Messreihen des mikrosilika-basierten Feuerbetons zeigen eine vergleichbare Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von dem Porenwassergehalt. Die elektrische Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons sinkt von etwa  $\kappa = 0,70 \text{ mS/cm}$  auf  $0,45 \text{ mS/cm} \leq \kappa \leq 0,60 \text{ mS/cm}$  während dessen Masseanteil an Porenwasser von etwa 4,60 % auf 4,00 % fällt. Bei der weiteren Abnahme des Masseanteils an Porenwasser des mikrosilika-basierten Feuerbetons von 4,00 % auf 3,00 % verbleibt die elektrische Leitfähigkeit zunächst bei  $0,45 \text{ mS/cm} \leq \kappa \leq 0,60 \text{ mS/cm}$ . Die weitere Abnahme des Masseanteils an Porenwasser im mikrosilika-basierten Feuerbeton von 3,00 % auf 2,50 % führt zu einer Abnahme dessen elektrischer Leitfähigkeit von  $0,45 \text{ mS/cm} \leq \kappa \leq 0,60$  auf  $\kappa = 0,30 \text{ mS/cm}$ .

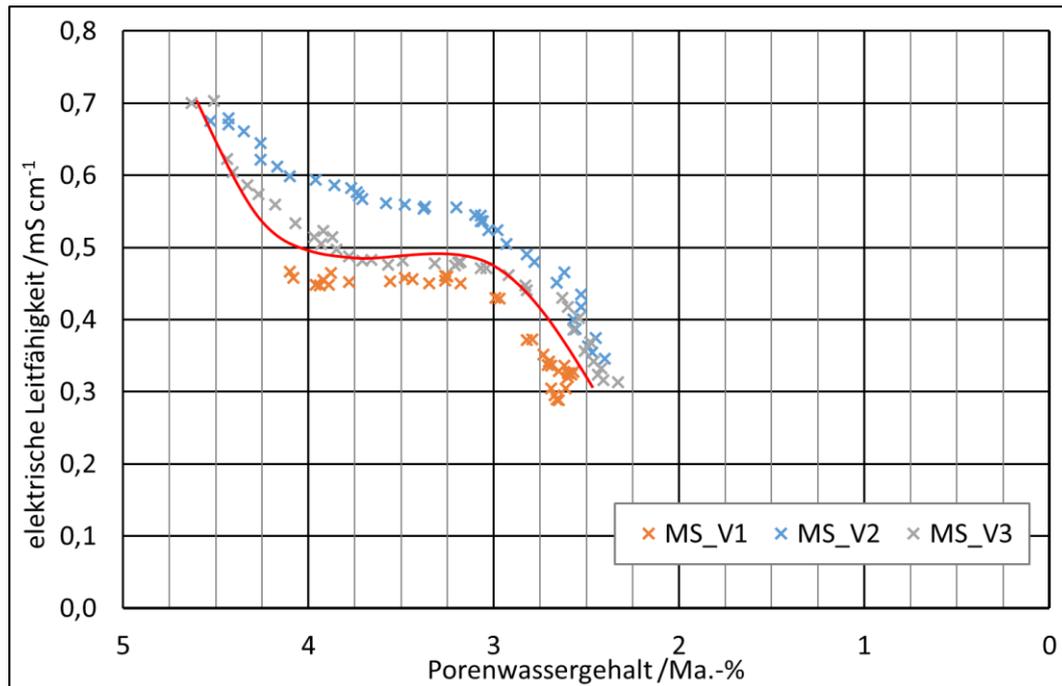


Abbildung 40: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von dem Porenwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons.

### 5.3 Einfluss einzelner Faktoren auf die Abbindekinetik

#### 5.3.1 Einfluss der $\text{CaCl}_2$ -Konzentration auf das $\zeta$ -Potential und den Fließwiderstand der Matrixsuspension der Feuerbetone

Der Einfluss der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration auf das  $\zeta$ -Potential verschiedener Suspensionen/Matrixsuspensionen ist in Abbildung 41 dargestellt. Der anfängliche pH-Wert der Suspensionen ohne  $\text{CaCl}_2$  liegt bei  $\text{pH} = 12,0$ .

Das  $\zeta$ -Potential der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension (orange) liegt zu Beginn bei etwa  $\zeta = -9 \text{ mV}$ . Durch die Titration von  $\text{CaCl}_2$  wird das  $\zeta$ -Potential auf  $\zeta = 0 \text{ mV}$  bei  $c_{\text{CaCl}_2} = 3,2 \text{ mg/cm}^3$  reduziert und steigt in Folge auf  $\zeta = 10 \text{ mV}$  bei  $c_{\text{CaCl}_2} = 10 \text{ mg/cm}^3$ . Oberhalb von  $c_{\text{CaCl}_2} = 10 \text{ mg/cm}^3$  ist keine wesentliche Veränderung des  $\zeta$ -Potentials mehr zu verzeichnen.

Die  $\text{SiO}_2$ -Suspension (Mikrosilika, blau) weist ohne  $\text{CaCl}_2$ -Dosierung ein  $\zeta$ -Potential von  $\zeta = -29 \text{ mV}$  auf. Die Titration von  $\text{CaCl}_2$  hat zur Folge, dass der isoelektrische Punkt des  $\text{SiO}_2$  (Mikrosilika) bei einer  $\text{CaCl}_2$ -Dosierung von  $c_{\text{CaCl}_2} = 40 \text{ mg/cm}^3$  Feststoff erreicht wird und die weitere Erhöhung der  $\text{CaCl}_2$ -Dosierung eine Umladung der Oberfläche auf ein  $\zeta$ -Potential von  $\zeta = 3 \text{ mV}$  bei  $c_{\text{CaCl}_2} = 80 \text{ mg/cm}^3$  hervorruft.

Das  $\zeta$ -Potential der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension (lila) mit einem Masseanteil an  $\text{SiO}_2$  (Mikrosilika) von 11,5 % beträgt  $\zeta = -18 \text{ mV}$  und liegt somit zwischen dem der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension und dem der Mikrosilika-Suspension. Durch die Erhöhung der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration auf etwa  $c_{\text{CaCl}_2} = 7 \text{ mg/cm}^3$  kommt es zu einer Neutralisierung der Oberflächenladung in der Suspension. Eine weitere Erhöhung der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration führt zu einer Umladung der Partikeloberflächen auf etwa  $\zeta = 10 \text{ mV}$  bei  $c_{\text{CaCl}_2} = 12 \text{ mg/cm}^3$ . Eine  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration  $c_{\text{CaCl}_2} > 12 \text{ mg/cm}^3$  hat keine Veränderung der Oberflächenladung der Partikel mehr zur Folge.

Wird der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension der PCE-Verflüssiger (PCE-Moleküle mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten) zugesetzt, dann nimmt hierdurch das  $\zeta$ -Potential (rot) im Vergleich zur reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension zunächst deutlich zu. Das  $\zeta$ -Potential liegt ohne  $\text{CaCl}_2$ -Dosierung bei  $\zeta = -16 \text{ mV}$ . Durch die Titration von  $\text{CaCl}_2$  nimmt das  $\zeta$ -Potential sukzessive ab. Eine Neutralisierung der Oberflächenladung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel ( $\zeta$ -Potential  $\zeta = 0 \text{ mV}$ ) findet bei etwa  $c_{\text{CaCl}_2} = 9 \text{ mg/cm}^3$  statt. Eine Umladung der Partikeloberfläche tritt bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Kombination mit den PCE-Molekülen mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten nicht ein.

Durch die Zugabe des PCE-Verflüssigers (PCE-Moleküle mit langer Hauptkette und kurzer Seitenkette und Zitronensäure) zu der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension (grün) kommt es zu einer sehr starken Erhöhung des  $\zeta$ -Potentials auf  $\zeta = -30 \text{ mV}$ . Durch die Zugabe von bis zu  $c_{\text{CaCl}_2} = 2 \text{ mg/cm}^3$  ist zunächst keine wesentliche Veränderung des  $\zeta$ -Potentials festzustellen. Erst durch die weitere Erhöhung der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration auf bis zu  $c_{\text{CaCl}_2} = 180 \text{ mg/cm}^3$  verändert sich das  $\zeta$ -Potential deutlich. Die Steigerung der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration hat eine leichte Umladung der Oberfläche bis zu einem  $\zeta$ -Potential von  $\zeta = 1,5 \text{ mV}$  zur Folge.

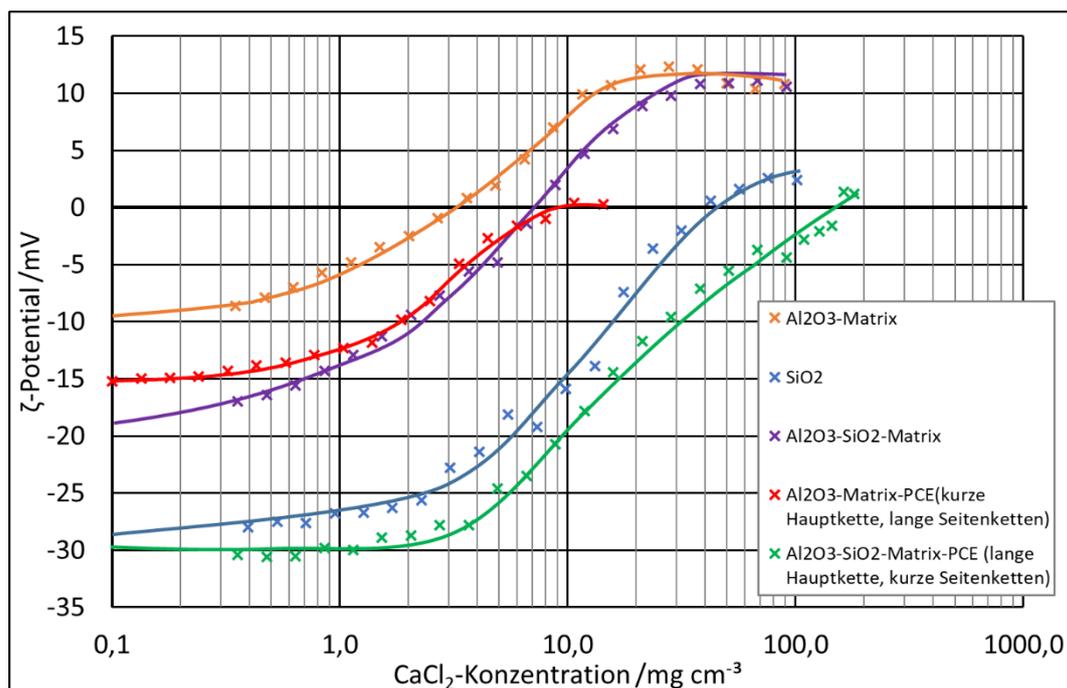


Abbildung 41: Veränderung des  $\zeta$ -Potentials durch Titration von  $\text{CaCl}_2$  in  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspensionen mit und ohne PCE.

Der Einfluss von gelösten  $\text{CaCl}_2$  auf den Fließwiderstand der Suspensionen aus  $\text{SiO}_2$  (Mikrosilika) und/oder  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und PCE-basiertem Verflüssiger ist in Abbildung 42 dargestellt. Normiert wurde auf eine hypothetische Startkonzentration (notwendig auf Grund der Logarithmierung der x-Achse) an  $\text{CaCl}_2$  von  $c_{\text{CaCl}_2} = 0,1 \text{ mg/cm}^3$  Feststoff.

Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension zeigt einen Anstieg des Fließwiderstandes um 100 %, wenn die  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration auf  $1 \text{ mg/cm}^3 \leq c_{\text{CaCl}_2} \leq 2 \text{ mg/cm}^3$  erhöht wird und verflüssigt wieder, wenn die Konzentration von  $\text{CaCl}_2$  auf bis zu  $c_{\text{CaCl}_2} = 180 \text{ mg/cm}^3$  erhöht wird, so dass der Ausgangsfließwiderstand noch unterschritten wird (70 % des Referenzwertes ohne  $\text{CaCl}_2$ ). Bei der

reinen  $\text{SiO}_2$ -Suspension (Mikrosilika) ist bei der Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  ein exponentieller Anstieg des Fließwiderstandes auf über 400 % bei  $c_{\text{CaCl}_2} > 0,6 \text{ mg/cm}^3$  zu verzeichnen. Weitere Zugaben von  $\text{CaCl}_2$  waren nicht möglich, da eine plastische Konsistenz erzielt wurde und die Prüfsuspensionen mit dem Rührer zum großen Teil mitdrehte, so dass eine Homogenisierung nicht möglich war. Bei der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension steigt der Fließwiderstand ebenfalls um etwa 100 %, wenn die Konzentration an  $\text{CaCl}_2$  auf  $1 \text{ mg/cm}^3 \leq c_{\text{CaCl}_2} \leq 20 \text{ mg/cm}^3$  erhöht wird. In diesem Konzentrationsintervall bleibt der Fließwiderstand konstant. Bei einer  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration  $c_{\text{CaCl}_2} > 20 \text{ mg/cm}^3$  sinkt der Fließwiderstand wieder ab und erreicht bei etwa  $c_{\text{CaCl}_2} = 180 \text{ mg/cm}^3$  den Ausgangsfließwiderstand von 100 %.

Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix-Suspension mit PCE-Molekülen mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten verflüssigt kontinuierlich, sobald  $\text{CaCl}_2$  hinzugefügt wird. Zunächst sinkt der Fließwiderstand mäßig auf 80 % ab, wenn die  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration  $c_{\text{CaCl}_2} = 0,6 \text{ mg/cm}^3$  beträgt. Durch die weitere Steigerung der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration fällt der Fließwiderstand deutlich ab. Er beträgt etwa 40 % bei einer  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration von  $c_{\text{CaCl}_2} = 65 \text{ mg/cm}^3$ . Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension mit dem PCE-Verflüssiger (PCE-Moleküle mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten und Zitronensäure) zeigt bei einer  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration  $c_{\text{CaCl}_2} > 2 \text{ mg/cm}^3$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  einen Anstieg auf  $> 400 \%$  des Ausgangsfließwiderstandes. Weitere Zugaben von  $\text{CaCl}_2$  waren, wie auch bei der reinen  $\text{SiO}_2$ -Suspension festgestellt, nicht möglich, da eine plastische Konsistenz erzielt wurde, so dass eine Homogenisierung nicht möglich war.

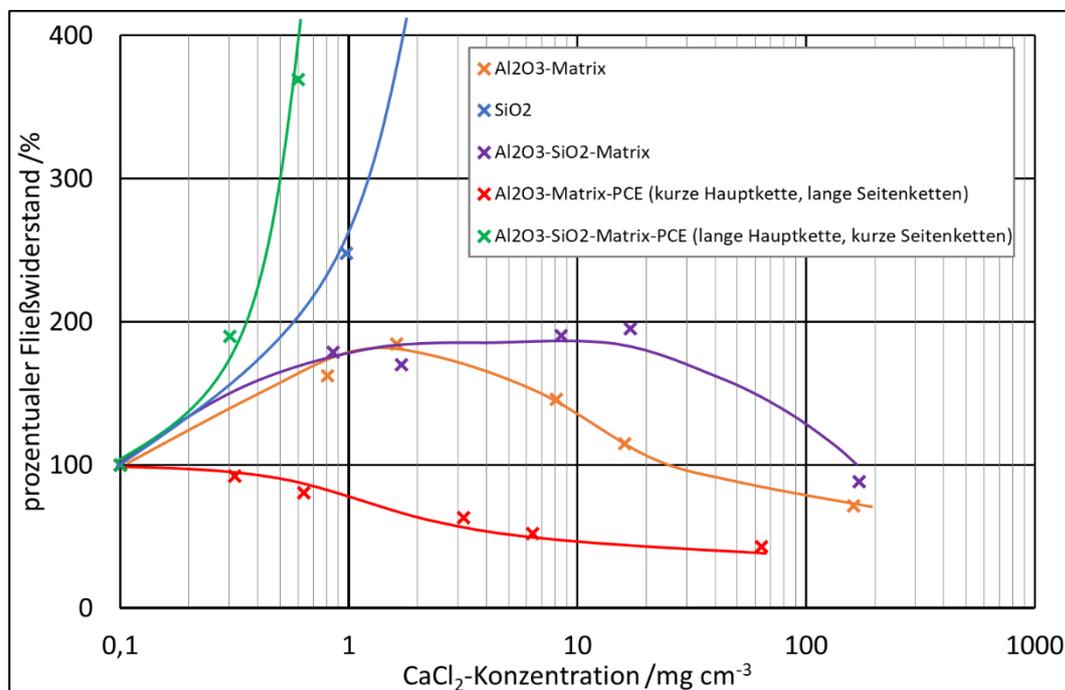


Abbildung 42: Veränderung des Fließwiderstands durch Titration von  $\text{CaCl}_2$  in  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrix- und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspensionen mit und ohne PCE, Normierung auf  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration  $c_{\text{CaCl}_2} = 0 \text{ mg/cm}^3$  (wegen Logarithmierung  $c_{\text{CaCl}_2} = 0,1 \text{ mg/cm}^3$ ).

Die entsprechenden Koagulationsversuche an dem reaktivtonerde- und mikrosilika-basierten Feuerbetonen ohne CA-Zement ( $\text{pH} = 12$  mittels  $\text{KOH}$ -Zugabe) zeigen, dass der mikrosilika-

basierte Feuerbeton (Abbildung 43A) bereits bei sehr niedriger  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration sehr stark koaguliert. Beim Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  bildet sich durch die Koagulationsreaktion ein feucht wirkendes Granulat aus. Im Kontrast dazu ist bei dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton (Abbildung 43B), auch bei einer sehr hohen  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration, keine signifikante rheologische Veränderung festzustellen.



Abbildung 43: Makroskopisches Erscheinungsbild der zement-freien Feuerbetone bei  $\text{pH} = 12$  nach  $\text{CaCl}_2$ -Zugabe, (A) mikrosilika-basiert bei  $C_{\text{CaCl}_2} = 100 \text{ mg/cm}^3$ , (B) reaktivtonerde-basiert bei  $C_{\text{CaCl}_2} = 200 \text{ mg/cm}^3$ .

### 5.3.2 Einfluss von Mikrosilikagehalt und PCE-Typ im Feuerbeton auf die Abbindecharakteristik

In Abbildung 44 ist die Schallgeschwindigkeitsentwicklung des mikrosilika-basierten Feuerbetons mit gezielt verringertem Mikrosilika-Gehalt dargestellt und diese mit der des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons verglichen. Dabei fällt auf, dass alle mikrosilika-basierten Feuerbetone mit dem PCE mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten und der reaktivtonerde-basierte Feuerbeton mit dem PCE mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten den Verlauf der Schallgeschwindigkeit analog zu dem des Grundversatzes des mikrosilika-basierten Feuerbetons mit diesem PCE-Verflüssiger (siehe Abbildung 30) aufweisen. Es ist keine systematische kinetische Veränderung der Schallgeschwindigkeitskurven des mikrosilika-basierten Feuerbetons durch die Reduzierung des Mikrosilika-Gehalts festzustellen. Die Veränderung der Abbindekinetik des mikrosilika-basierten Feuerbetons unter Reduzierung des Mikrosilika-Gehalts scheint nicht systematisch zu sein. Der mikrosilika-basierte Feuerbeton ohne Mikrosilika entspricht chemisch und granulometrisch exakt dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton. Einziger Unterschied zwischen den Feuerbetonen ist der eingesetzte PCE als Verflüssiger. Der Wechsel des PCE-Verflüssigers vom mikrosilika-basierten Feuerbeton (PCE-Moleküle mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten) zum reaktivtonerde-basierten Feuerbeton (PCE-Moleküle mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten) führt zu einem Wechsel der Charakteristik der Schallgeschwindigkeit des Feuerbetons während des Abbindens. Dieser ist der Schallgeschwindigkeitsverlauf des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons, der bereits in Abbildung 19 aufgezeigt wurde.

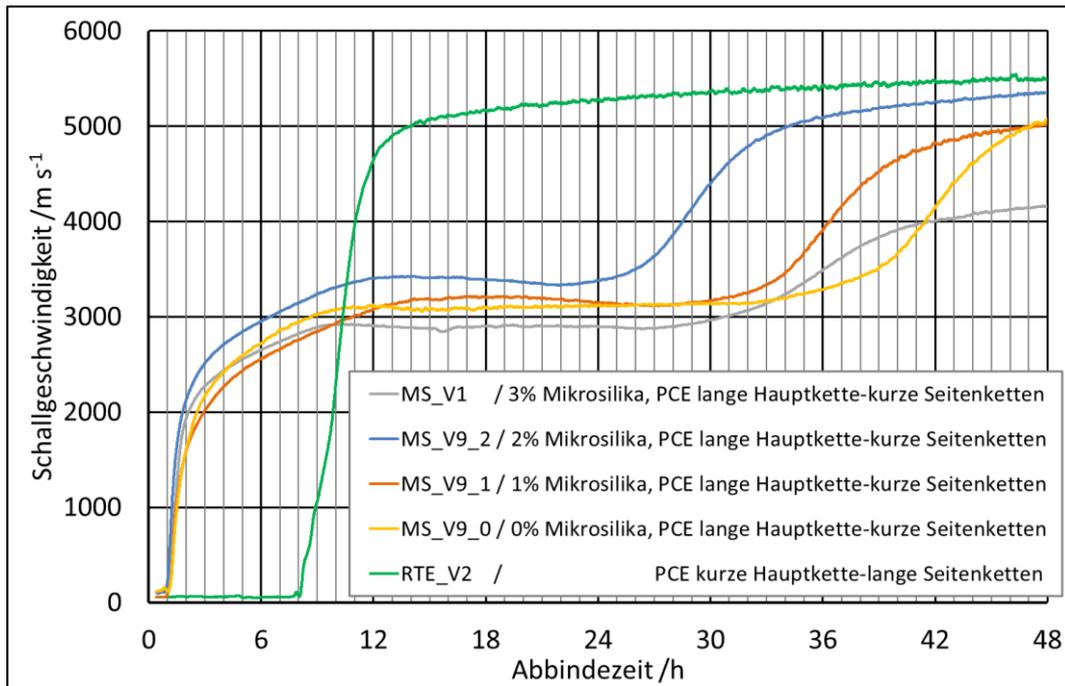


Abbildung 44: Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons während des Abbindens bei Reduzierung des Masseanteils an Mikrosilika von 3 % auf 0 % im Vergleich zum reaktivtonerde-basierten Feuerbeton.

Parallel zu der Messung der Schallgeschwindigkeit wurden Messungen des Hydratwassergehalts an den Feuerbetonen durchgeführt (Abbildung 45). Hier ist die gleiche Systematik zu beobachten wie sie bei der Schallgeschwindigkeitsmessung an den Feuerbetonen bereits beobachtet wurde. Feuerbetone mit oder ohne Mikrosilika, die mit PCE-Molekülen mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten und Zitronensäure verflüssigt wurden, zeigen alle einen moderaten Anstieg des Hydratwassergehalts bis hin zu  $t = 48$  h des Abbindens der Feuerbetone, welcher mit dem Verlauf des mikrosilika-basierten Feuerbetons (Basis-Versatz, Abbildung 34) vergleichbar ist. Im Gegensatz dazu zeigt der Anstieg des Hydratwassergehaltes im Feuerbeton, der mit PCE-Molekülen mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten verflüssigt wurde (reaktivtonerde-basierter Feuerbeton), einen deutlich früheren und stärkeren Anstieg des Hydratwassergehalts (Abbildung 23).

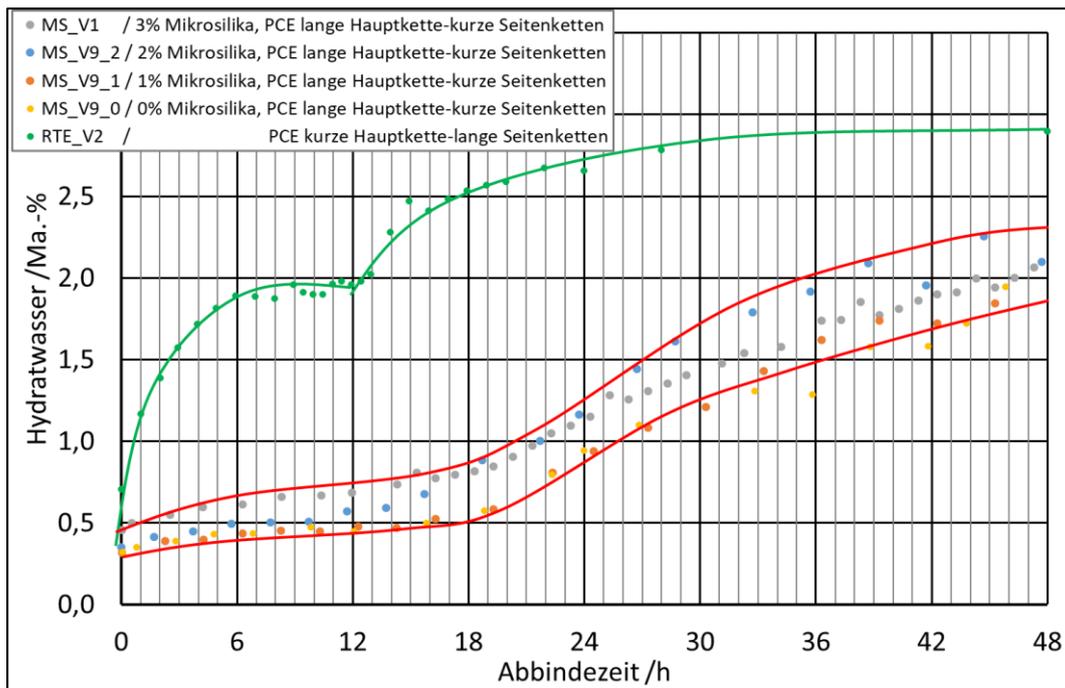


Abbildung 45: Hydratwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons während des Abbindens bei Reduzierung des Masseanteils an Mikrosilika von 3 % auf 0 % im Vergleich zum reaktivtonerde-basierten Feuerbeton.

### 5.3.3 Kurvencharakteristik der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bei Veränderung des WZ-Wertes

Die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bei variiertem Wassergehalt und konstantem CA-Zementgehalt (variiertem WZ-Wert) ist in Abbildung 46 dargestellt. Allgemein ist festzustellen, dass die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons steigt, wenn dessen Wassergehalt angehoben wird. Der leichte Abfall der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der ersten Stunde, der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit bis zu etwa  $t = 7$  h und die konstanten elektrischen Leitfähigkeitswerte ( $0,51 \text{ mS/cm} \leq \kappa \leq 0,72 \text{ mS/cm}$ ) des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zwischen  $7 \text{ h} \leq t \leq 10 \text{ h}$  zeigen, abgesehen von der absoluten Höhe der elektrischen Leitfähigkeit, den identischen Kurvenverlauf wie der reaktivtonerde-basierte Referenz-Feuerbeton (Abbildung 20). Erst nach  $t = 10$  h ändert sich das elektrische Leitfähigkeitsverhalten des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons unter Variation des WZ-Wertes grundlegend. Bis zu einem Wassergehalt von 4,75 % (Masseanteil, WZ0,95) folgt unmittelbar auf den Zeitabschnitt konstanter elektrischer Leitfähigkeit eine deutliche Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons. Zwischen einem Masseanteil von 4,75 % (WZ0,95) und 5,25 % (WZ1,05) ändert sich dieses Verhalten. Zum Ende des Zeitabschnitts konstanter elektrischer Leitfähigkeit steigt die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons um  $\kappa = 0,03 \text{ mS/cm}$  bei einem Masseanteil Wasser von 5,25 % (WZ1,05) und um  $\kappa = 0,12 \text{ mS/cm}$  bei 6,75 % (WZ1,35). Erst nach dem ein Maximum ausgebildet wird, sinkt die elektrische Leitfähigkeit zwischen  $13,5 \text{ h} \leq t \leq 19 \text{ h}$  deutlich ab. Nach dieser deutlichen Reduzierung fällt die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons linear ab, so dass nach  $t = 24$  h eine elektrische Restleitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons

von  $\kappa = 0,30 \text{ mS/cm}$  bei einem Masseanteil von 4,25 % Wasser (WZ0,85) und  $\kappa = 0,69 \text{ mS/cm}$  bei einem Masseanteil Wasser von 6,75 % (WZ1,35) erreicht wird.

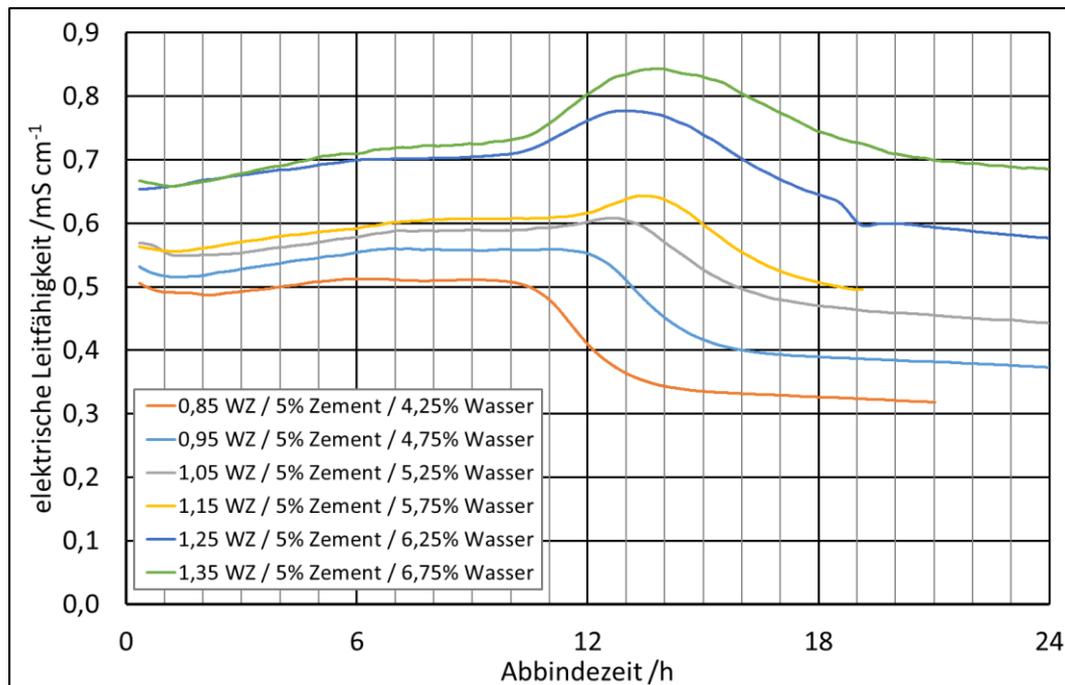


Abbildung 46: Elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens bei Veränderung des WZ-Wertes zwischen 0,85 und 1,35 durch Veränderung des Wassergehalts.

Die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons mit verändertem CA-Zementgehalt und konstantem Wassergehalt ist in Abbildung 47 dargestellt. Es ist zu beobachten, dass die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bis zu einem Zeitpunkt von etwa  $10 \text{ h} \leq t \leq 11 \text{ h}$  einen vergleichbaren Kurvenverlauf aufzeigt, wie dies auch für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton festgestellt werden konnte. Dies bedeutet einen leichten Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit innerhalb der ersten Stunde, der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit bis etwa zu  $t = 7 \text{ h}$  und die konstanten elektrischen Leitfähigkeitswerte des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zwischen  $7 \text{ h} \leq t \leq 11 \text{ h}$ . Die absolute Höhe der elektrischen Leitfähigkeitswerte der einzelnen reaktivtonerde-basierten Feuerbetone weist bis zu diesem Zeitpunkt eine Spannweite von  $\kappa = 0,05 \text{ mS/cm}$  auf. Nach  $t = 11 \text{ h}$  zeigen die reaktivtonerde-basierten Feuerbetone mit variiertem CA-Zementgehalt deutliche Unterschiede in ihrem Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit auf. Bei einem Masseanteil an CA-Zement von 5 % im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton (WZ1,05) ist der aus Abbildung 46 bereits bekannte leichte Anstieg um ca.  $\kappa = 0,02 \text{ mS/cm}$  bis  $t = 12,5 \text{ h}$  zu verzeichnen, bevor die elektrische Leitfähigkeit zunächst deutlich bis zu  $t = 17 \text{ h}$  abfällt und danach in eine lineare Abnahme bis zu  $t = 24 \text{ h}$  übergeht. Wenn der Masseanteil an CA-Zement im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton auf 3 % bzw. 1 % (WZ1,75/5,25) abgesenkt wird, verändert sich der Kurvenverlauf deutlich. Der zuvor bei WZ1,05 festgestellte leichte Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons wird stärker ausgeprägt (um  $0,10 \text{ mS/cm} \leq \kappa \leq 0,15 \text{ mS/cm}$ ). Bei diesen Messungen konnte kein Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons, wie

bei Veränderung des Wassergehalts, beobachtet werden. Die reaktivtonerde-basierten Feuerbetone mit einem Masseanteil an CA-Zement von 5 %, 7 % und 9 % (WZ1,05/0,75/0,58) zeigen die bekannte deutliche Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit im zeitlichen Rahmen von etwa  $12 \text{ h} \leq t \leq 16 \text{ h}$  nach dem Mischen des Feuerbetons. Hierbei ist festzustellen, dass die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zunimmt, wenn der Anteil an CA-Zement steigt und der WZ-Wert sinkt. So wird die Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton von  $\kappa = 0,1 \text{ mS/cm}$  auf etwa  $\kappa = 0,4 \text{ mS/cm}$  gesteigert, wenn der Masseanteil an CA-Zement von 5 % (WZ1,05) auf 9 % (WZ0,58) erhöht wird.

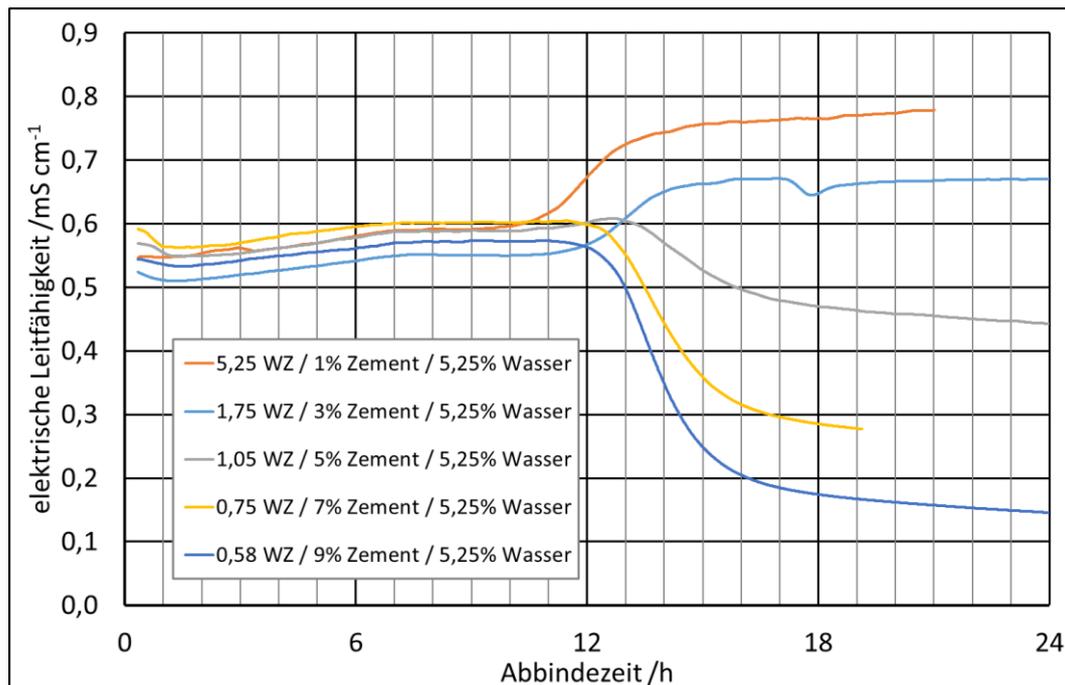


Abbildung 47: Elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens bei Veränderung des WZ-Wertes zwischen 0,58 und 5,25 durch Veränderung des CA-Zementgehalts.

### 5.3.4 Veränderung der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit der Zeit

Die spezifische Oberfläche der Partikel in der Matrixsuspension des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach Gefriertrocknung in Abhängigkeit der Zeit ist in Abbildung 48 dargestellt. Unmittelbar nach dem Mischen beträgt die spezifische Oberfläche der Feuerbetonmatrix des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons  $sOF = 2 \text{ m}^2/\text{g}$ . Nach  $t = 12 \text{ h}$  liegt deren spezifische Oberfläche bei  $sOF = 5,4 \text{ m}^2/\text{g}$  und nach  $t = 24 \text{ h}$  bei  $sOF = 5,0 \text{ m}^2/\text{g}$ . Die spezifische Oberfläche der Matrix des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons scheint demnach nach  $12 \text{ h} \leq t \leq 24 \text{ h}$  im Rahmen der Messgenauigkeit in etwa konstant zu bleiben. Aufgrund der niedrigen Messdichte kann nicht eindeutig festgestellt werden zu welchem Zeitpunkt der Anstieg der spezifischen Oberfläche der Matrix des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons stattfindet. Die Werte sind nur relativ zueinander zu betrachten, da auf ein übliches Ausheizen der Probekörper vor der Messung bei Temperaturen von  $T > 50 \text{ °C}$  verzichtet wurde, um die metastabilen CAH-Phasen ( $\text{CAH}_{10}$  und  $\text{C}_2\text{AH}_8$ ) nicht in die stabile Phase  $\text{C}_3\text{AH}_6$  zu überführen.

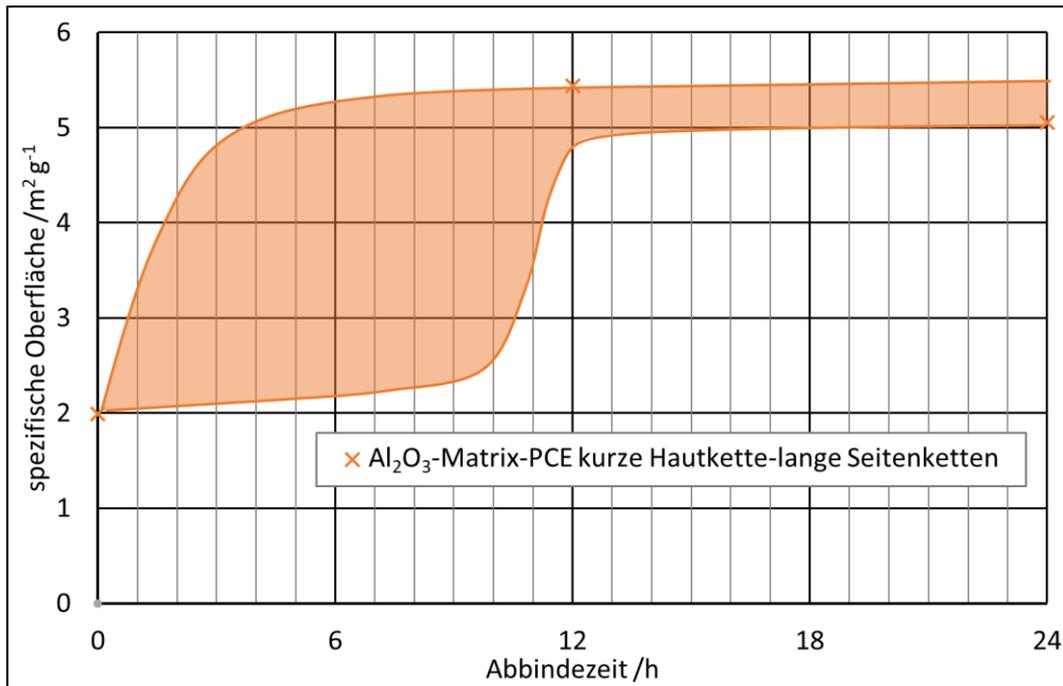


Abbildung 48: Spezifische Oberfläche der Matrixsuspension des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens; orange Linie und schraffierte Fläche deuten den möglichen Verlauf der spezifischen Oberfläche an.

### 5.3.5 Einfluss des WZ-Wertes im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton auf den CA-Zementumsatz

Der Einfluss des WZ-Wertes auf den Hydratwassergehalt im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton ist in Abbildung 49 dargestellt. Der Verlauf der Hydratwasserkurven entspricht dem Verlauf der Hydratwasserkurve in Abbildung 23 (Hydratwassergehalt während des Abbindens des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons). Nach  $t = 48$  h ist festzustellen, dass der Masseanteil an Hydratwasser durch die Erhöhung des Masseanteils an CA-Zement von 4 % auf 7 % (bzw. Reduzierung des WZ-Wertes von 1,13 auf 0,64) im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton von 2,30 % auf 3,50 % erhöht wird. Der Einfluss des WZ-Wertes auf den Porenwassergehalt im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton ist in Abbildung 50 dargestellt. Dabei ist festzustellen, dass der prinzipielle Verlauf der Porenwasserkurve analog zu der 2-stufigen Reduzierung des Porenwassers des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons (vergleiche Abbildung 23) verläuft. Es kann jedoch festgestellt werden, dass der Masseanteil des Restwassers im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton vom CA-Zementgehalt bzw. dem WZ-Wert des Feuerbetons abhängt. Durch die Erhöhung des Masseanteils an CA-Zement von 4 % auf 7 % bzw. die Reduzierung des WZ-Wertes von 1,13 auf 0,64 nimmt der Masseanteil an Porenwasser nach  $t = 48$  h von 1,70 % auf 0,80 % ab.

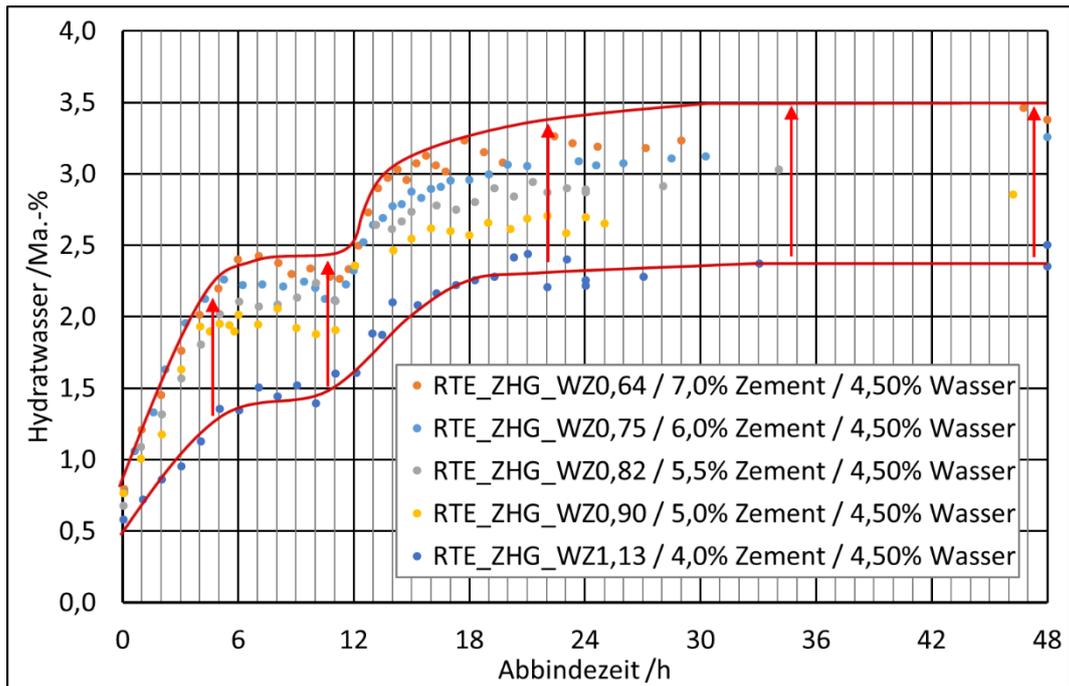


Abbildung 49: Veränderung des Hydratwassergehalts des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens bei Veränderung des WZ-Wertes durch Veränderung des CA-Zementgehalts

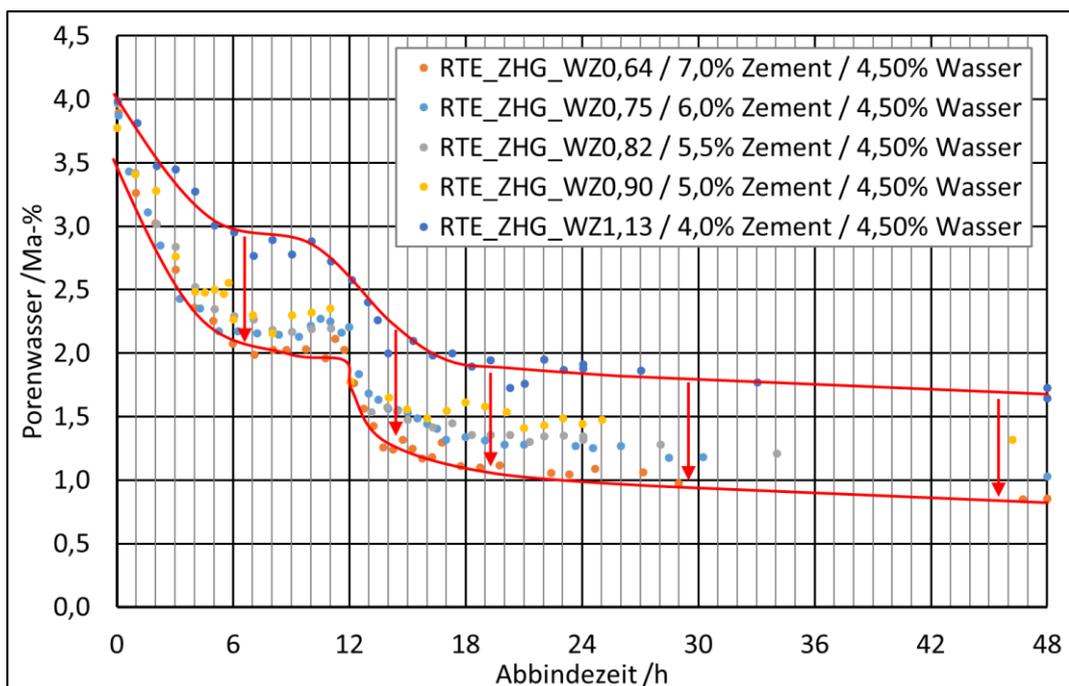


Abbildung 50: Veränderung des Porenwassergehalts des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens bei Veränderung des WZ-Wertes durch Veränderung des CA-Zementgehalts.

In Abbildung 51 ist der Quotient aus Hydratwassergehalt zu eingebrachtem CA-Zementgehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Da die einzelnen Kurven des Hydratwassergehalts des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons stets durch denselben Divisor geteilt werden, muss auch der prinzipielle Kurvenverlauf dem der Hydratwasserkurven folgen. Die Größe des Quotienten variiert dabei, da der CA-Zementgehalt verändert wurde. Es ist festzustellen, dass der Anteil an in CAH-Phasen gebundenem Wasser im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton

pro zugegebenem CA-Zement steigt, wenn der CA-Zementgehalt reduziert wird bzw. der WZ-Wert steigt. So nimmt der Quotient von Hydratwasser-zu CA-Zementgehalt bei  $t = 48$  h von 0,50 auf 0,62 zu, wenn der WZ-Wert im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton von 0,64 auf 1,13 steigt. Nach  $t = 96$  h wurde eine Zunahme des Quotienten von 0,52 für einen WZ-Wert von 0,64 auf 0,69 für einen WZ-Wert von 1,13 festgestellt (nicht in Abbildung 51 dargestellt).

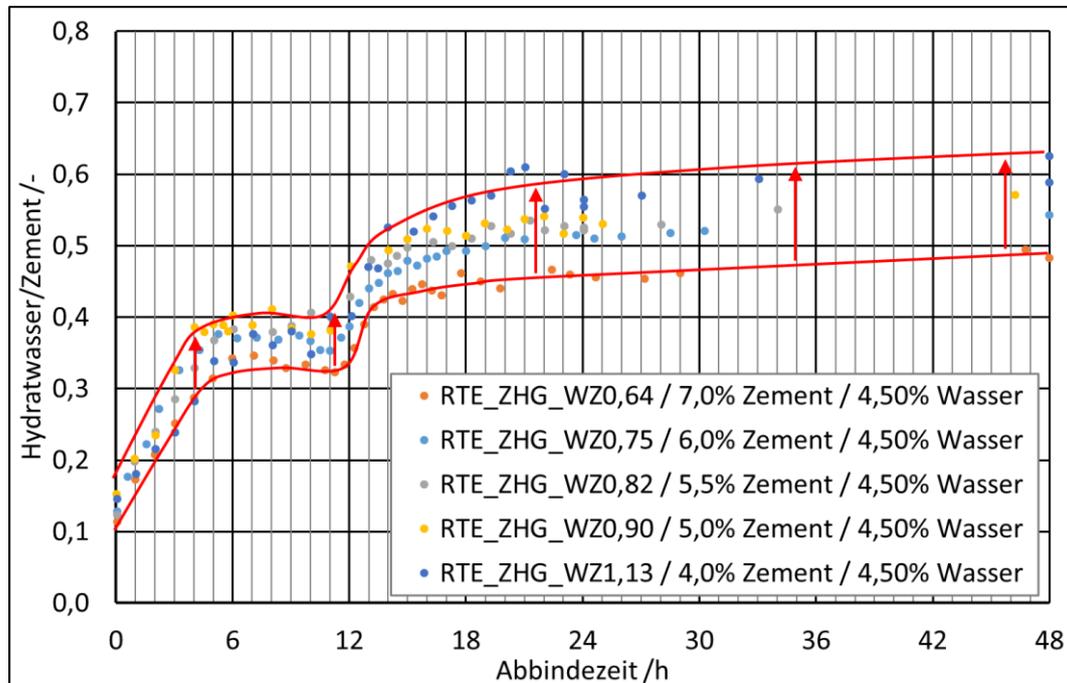


Abbildung 51: Veränderung des Hydratwasser-CA-Zementverhältnisses des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens bei Variation des WZ-Wertes durch Veränderung des CA-Zementgehalts.

In Abbildung 52 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach einer Abbindezeit von  $t = 48$  h zu sehen. Es ist zu erkennen, dass nach  $t = 48$  h zahlreiche CA-Zementpartikel in der Größenordnung von  $5 \mu\text{m} \leq d \leq 70 \mu\text{m}$  im Gefüge vorliegen. Ob nach Abbinden noch kleinere CA-Zementpartikel im Gefüge des Feuerbetons vorlagen, kann nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Es besteht die Möglichkeit, dass feinere CA-Zementpartikel bei der Anschliffpräparation aus der Matrix herauspoliert/herausgeschliffen wurden. Die CA-Zementpartikel sind zweiphasig. Die hellere erscheinende Phase ist CA und die dunkler erscheinende Phase ist  $\text{CA}_2$ .

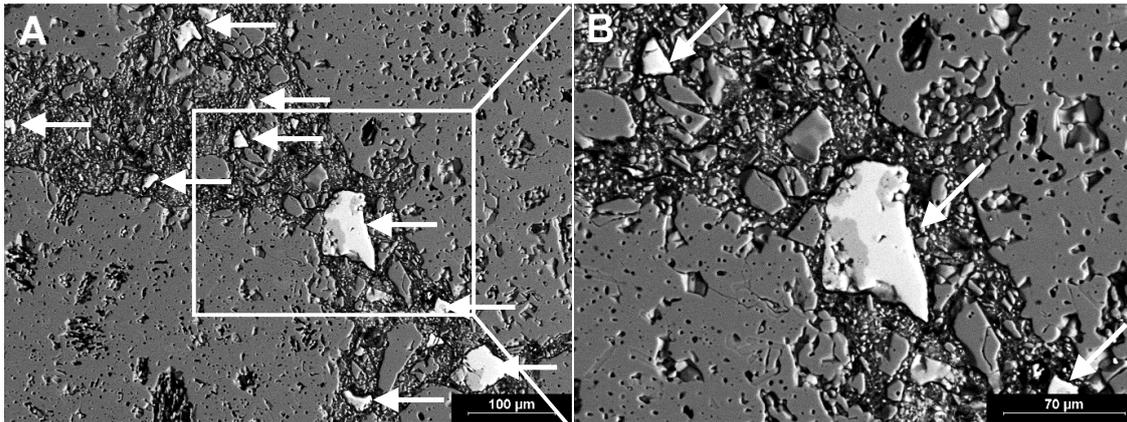


Abbildung 52: Unhydratisierter CA-Zement (hellgraue Partikel im Bild) im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton (WZ-Wert  $0,9/t = 48$  h); (A) 250-fache Vergrößerung; (B) Detailaufnahme aus A, 500-fach.

### 5.3.6 Einfluss der Luftfeuchte auf die Schallgeschwindigkeitsausprägung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens

Die Entwicklung der Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons in Abhängigkeit der relativen Luftfeuchte wird in Abbildung 53 wiedergegeben. Dargestellt ist die Schallgeschwindigkeitsentwicklung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bei  $rF = 95$  %, die bereits in Abbildung 19 beschrieben wurde, und die Schallgeschwindigkeitsentwicklung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bei  $rF = 90$  %. Gegenüber dem Referenzfeuerbeton bei  $rF = 95$  %, der ein sehr enges zweistufiges zeitabhängiges Ansteifintervall von  $t = 6$  h zwischen  $9 \text{ h} \leq t \leq 15 \text{ h}$  aufweist, zeigt der reaktivtonerde-basierte Feuerbeton bei einer relativen Feuchte von  $rF = 90$  % eine deutliche Trennung der zwei Schallgeschwindigkeitsanstiege. Der erste Anstieg der Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons wird deutlich früher zwischen  $4,5 \text{ h} \leq t \leq 9,5 \text{ h}$  ausgeprägt und endet bei einer Schallgeschwindigkeit von etwa  $v = 1800 \text{ m/s}$ . Zwischen  $9,5 \text{ h} \leq t \leq 15 \text{ h}$  findet der zweite deutliche Anstieg der Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons statt. Die Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bei  $rF = 90$  % nach  $t = 48 \text{ h}$  liegt mit  $v = 7200 \text{ m/s}$  deutlich über der Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bei  $rF = 95$  % mit  $v = 5300 \text{ m/s}$ . Es ist jedoch zu erwähnen, dass die Messung der Schallgeschwindigkeit bei  $rF = 90$  % mit einem anderen Gerät (gleicher Hersteller, andere Baureihe) durchgeführt wurde, so dass hier möglicherweise messtechnische Abweichungen vorliegen, die eine Differenz der Absolutwerte der gemessenen Schallgeschwindigkeit zwischen den zwei Geräten zur Folge hat.

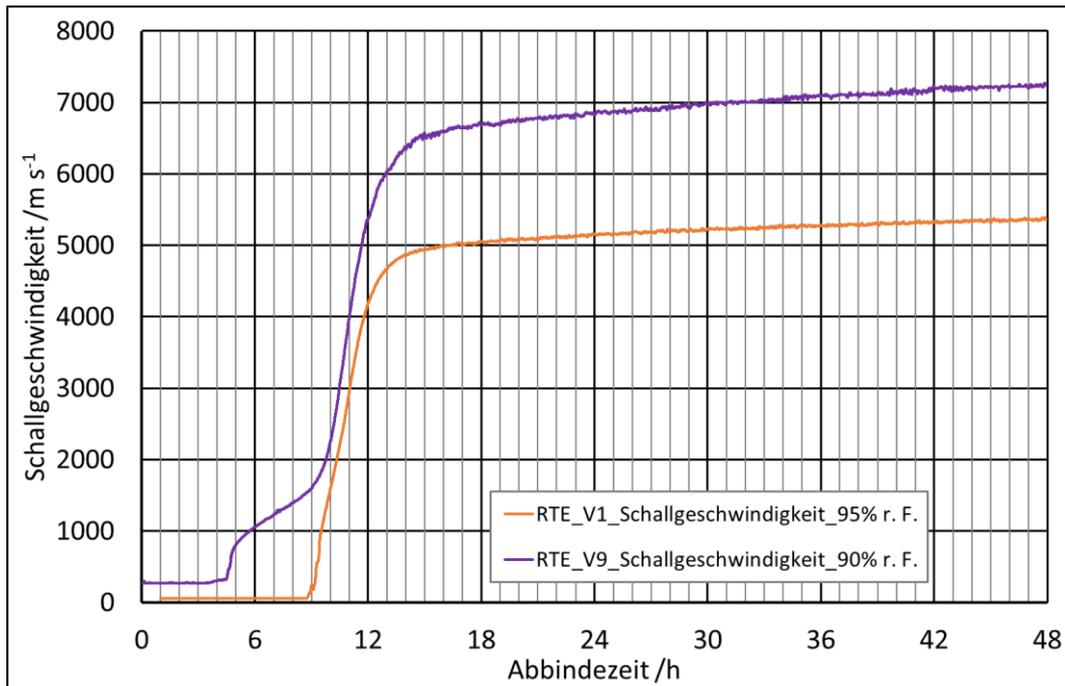


Abbildung 53 Einfluss der relativen Luftfeuchte auf das Abbindeverhalten des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons.

### 5.3.7 Einfluss der PCE-Konzentration auf den Schallgeschwindigkeitsanstieg des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons

In Abbildung 54 ist der Schallgeschwindigkeitsanstieg und die Temperaturentwicklung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons in Abhängigkeit der PCE-Konzentration dargestellt. Wie auch schon im vorhergehenden Abschnitt, „Einfluss der Luftfeuchte auf die Schallgeschwindigkeitsausprägung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons während des Abbindens“, wurden diese Versuche auch bei  $rF = 90\%$  durchgeführt. Dies führt dazu, dass ebenfalls ein verfrühter erster Anstieg der Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons auf  $v = 2000$  m/s zu beobachten ist. Der erste Anstieg der Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons liegt bei  $t = 2,5$  h bei einem Masseanteil des PCE (kurze Hauptkette, lange Seitenketten) von  $0,075\%$ , bei  $t = 4,5$  h bei einem Masseanteil von  $0,15\%$  des PCE und bei  $t = 9$  h bei einem Masseanteil von  $0,3\%$  des PCE. Der zweite Anstieg der Schallgeschwindigkeit liegt zwischen  $7 \text{ h} \leq t \leq 11 \text{ h}$  für einen Masseanteil von  $0,075\%$  des PCE, zwischen  $10 \text{ h} \leq t \leq 14 \text{ h}$  für einen Masseanteil von  $0,15\%$  des PCE und zwischen  $18 \text{ h} \leq t \leq 25 \text{ h}$  für einen Masseanteil von  $0,3\%$  des PCE. Das Schallgeschwindigkeitsniveau des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach Ende des zweiten Anstiegs der Schallgeschwindigkeit bis zu  $t = 48$  h liegt in einer vergleichbaren Spanne von  $6200 \text{ m/s} \leq v \leq 7200 \text{ m/s}$  für alle drei PCE-Konzentrationen des PCE mit der kurzen Hauptkette und den langen Seitenketten.

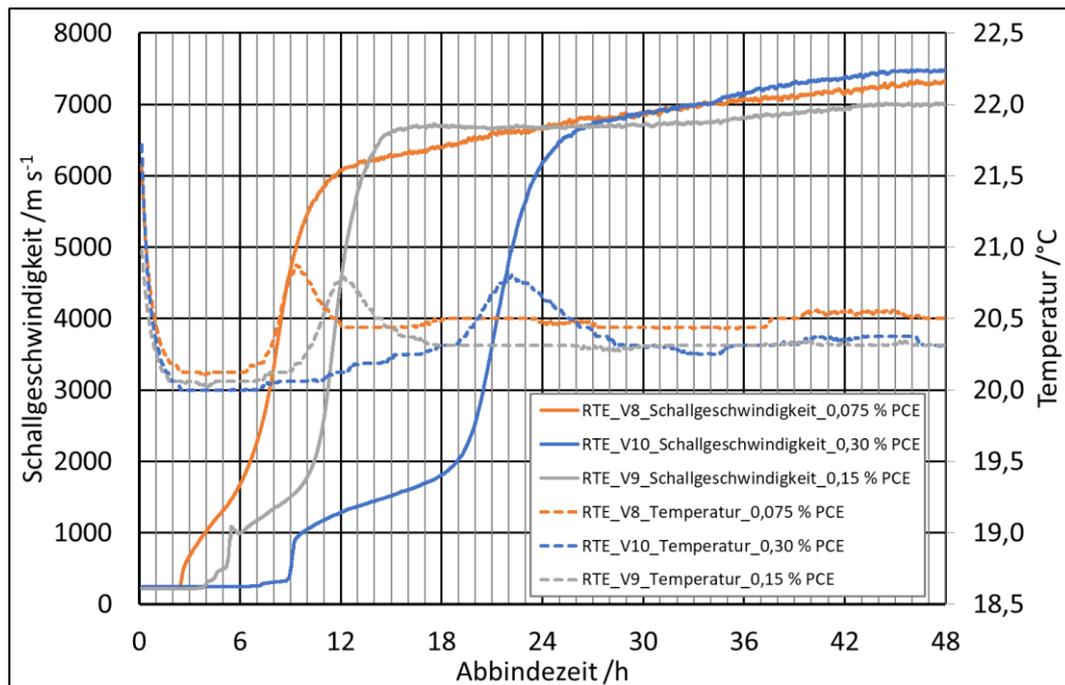


Abbildung 54: Einfluss der PCE-Konzentration auf das Abbindeverhalten des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons.

### 5.3.8 Thermochemische Berechnungen zur Löslichkeit von $\text{Al}_2\text{O}_3$ in Wasser

In Abbildung 55 ist die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korund) in Wasser in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Ionenkonzentration (am Beispiel NaCl) bei  $T = 25^\circ\text{C}$  dargestellt. Bei  $\text{pH} < 11,5$  ist die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Wasser nahezu unabhängig von der Ionenkonzentration und  $L < 0,01 \text{ g Al}_2\text{O}_3/\text{kg H}_2\text{O}$ . In NaCl freiem Wasser bleibt die Löslichkeit bis zu einem pH-Wert von  $\text{pH} = 12,4$  niedrig. Ab einem pH-Wert von  $\text{pH} = 12,5$  steigt die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in reinem Wasser zunächst sprunghaft auf ca.  $L = 0,05 \text{ g Al}_2\text{O}_3/\text{kg H}_2\text{O}$  an und der Anteil an gelöstem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  steigt bis zu einem pH-Wert von  $\text{pH} = 13,1$  auf  $L = 0,20 \text{ g Al}_2\text{O}_3/\text{kg H}_2\text{O}$  an. Wenn die NaCl Konzentration auf  $c_{\text{NaCl}} = 1,6/16/80 \text{ g/kg H}_2\text{O}$  angehoben wird, beginnt die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Wasser langsam anzusteigen, sobald der pH-Wert  $\text{pH} = 11,5$  übersteigt. Mit Erhöhung des pH-Wertes auf bis zu  $\text{pH} = 13,1$  steigt die Löslichkeit des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Wasser exponentiell an. Bei  $\text{pH} = 13,1$  sind zwischen  $L = 0,20 \text{ g Al}_2\text{O}_3/\text{kg H}_2\text{O}$  bei  $c_{\text{NaCl}} = 0 \text{ g/kg H}_2\text{O}$  und  $L = 0,31 \text{ g Al}_2\text{O}_3/\text{kg H}_2\text{O}$  bei  $c_{\text{NaCl}} = 80 \text{ g/kg H}_2\text{O}$  im Wasser gelöst.

Aufbauend auf der Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $T = 25^\circ\text{C}$  und  $c_{\text{NaCl}} = 16 \text{ g/kg H}_2\text{O}$  sind in Abbildung 56 zusätzlich die Löslichkeiten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Wasser in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur bei  $T = 20$  und  $T = 27^\circ\text{C}$  dargestellt. Die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unterhalb von einem pH-Wert von  $\text{pH} = 11,5$  ändert sich nur unwesentlich, wenn die Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$  auf  $T = 20^\circ\text{C}$  abgesenkt oder auf  $T = 27^\circ\text{C}$  angehoben wird. Oberhalb von einem  $\text{pH} = 11,5$  wird die Abweichung der Löslichkeit zwischen unterschiedlichen Temperaturstufen deutlich größer. Eine Erhöhung der Temperatur von  $T = 25^\circ\text{C}$  auf  $T = 27^\circ\text{C}$  hat eine Zunahme der Löslichkeit von  $L = 0,24 \text{ g Al}_2\text{O}_3/\text{kg H}_2\text{O}$  auf  $L = 0,30 \text{ g Al}_2\text{O}_3/\text{kg H}_2\text{O}$  zur Folge. Eine Absenkung der Temperatur

von  $T = 25\text{ °C}$  auf  $T = 20\text{ °C}$  führt zu einer Abnahme der Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von  $L = 0,24\text{ g Al}_2\text{O}_3/\text{kg H}_2\text{O}$  auf  $L = 0,15\text{ g Al}_2\text{O}_3/\text{kg H}_2\text{O}$ .

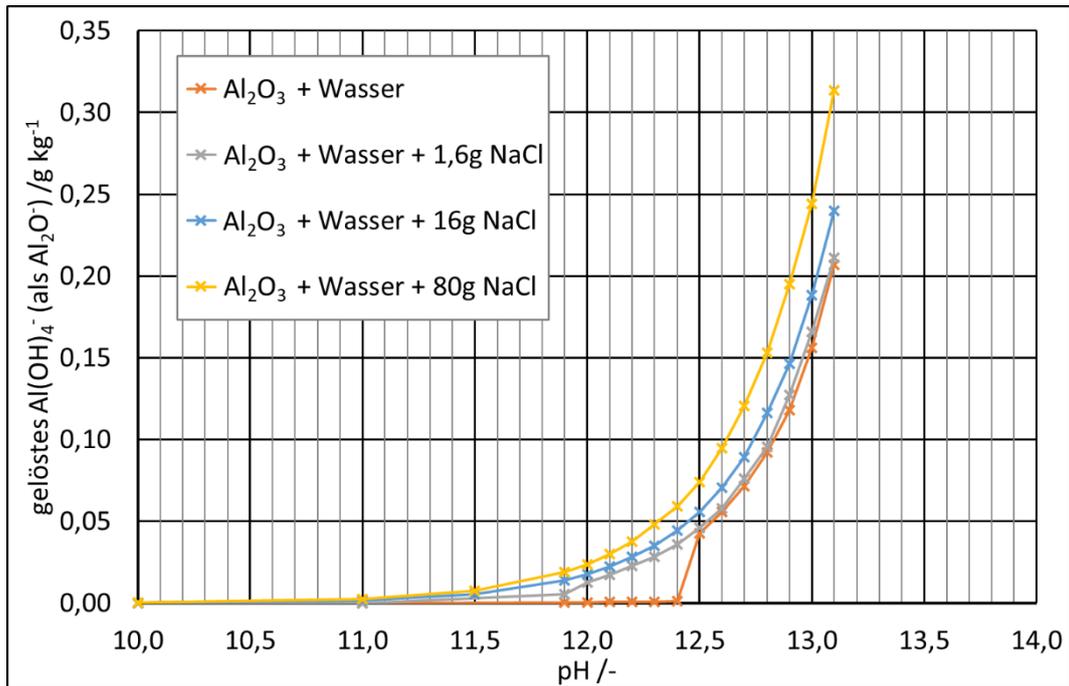


Abbildung 55: Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Form von  $\text{Al}_2\text{O}_3^-$  in Wasser in Abhängigkeit des pH-Wertes und der NaCl-Konzentration im Wasser bei  $T = 25\text{ °C}$ .

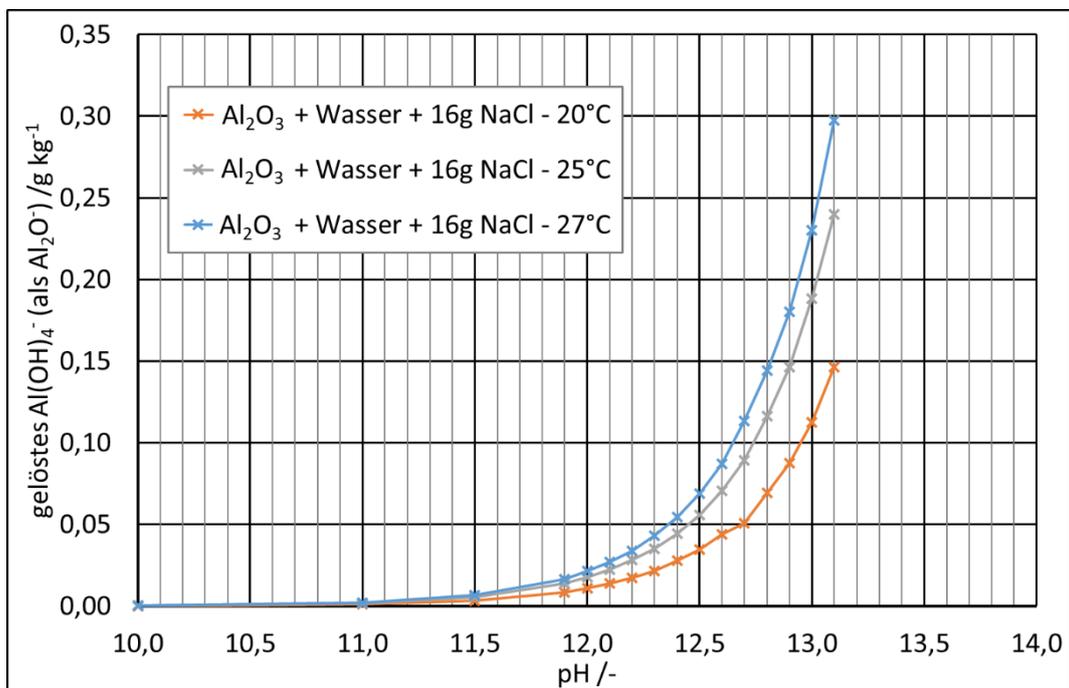


Abbildung 56: Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Form von  $\text{Al}_2\text{O}_3^-$  in Wasser bei einer NaCl-Konzentration von  $16\text{ g/kg H}_2\text{O}$  in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Temperatur.

## 6 Diskussion

Die Diskussion der Ergebnisse gliedert sich gemäß der Ergebnisdarstellung in drei Teile:

- Abbinden des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons
- Abbinden des mikrosilika-basierten Feuerbetons
- weitere Aspekte des Abbindens des reaktivtonerde-basierten und des mikrosilika-basierten Feuerbetons

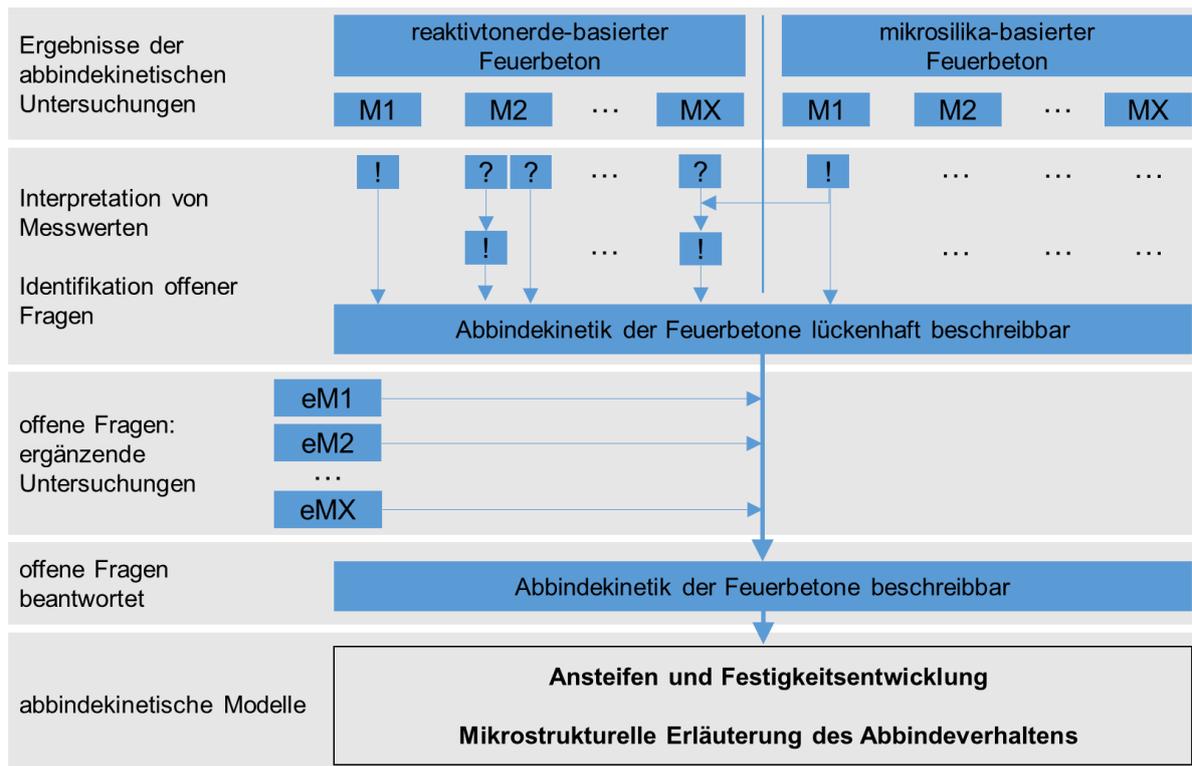
Das methodische Vorgehen innerhalb des Kapitels „Diskussion“ ist in Abbildung 57 schematisch dargestellt und wird in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Die Diskussion der Ergebnisse des Abbindens des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons und des mikrosilika-basierten Feuerbetons, kann zunächst nur partiell erfolgen, da die Ergebnisse der einzelnen abbindekinetischen Messmethoden nur teilweise auf Basis des Stands der Technik zu erklären sind. Es bleiben folglich einige Messergebnisse zunächst nicht erklärt bzw. es ergeben sich spezifische Fragen hinsichtlich des Abbindeverhaltens der Feuerbetone, die beantwortet werden müssen, um ein umfassendes Modell zum Abbindeverhalten der Feuerbetone aufstellen zu können.

Die noch nicht erklärten abbindekinetischen Messergebnisse bzw. die offenen Fragen zur Abbindekinetik der Feuerbetone können in Folge durch zwei Vorgehensweisen bei der Diskussion aufgeklärt werden:

1. Erkenntnisse aus der Diskussion der anderen abbindekinetischen Untersuchungen an den Feuerbeton können zur Erklärung von noch nicht erklärten Messwerten herangezogen werden.
2. Erkenntnisse aus der „Diskussion der weiteren Aspekte“ des Abbindens der Feuerbetone, führen zur Klärung der offenen Fragen, die nicht mit den abbindekinetischen Untersuchungen an den Feuerbetonen aufgeklärt werden konnten.

Durch die Erklärung der messtechnisch erfassten abbindekinetischen Effekte kann in der Folge sowohl für den reaktivtonerde-basierten als auch für den mikrosilika-basierten Feuerbeton jeweils ein Modell zum „Ansteifen und der Festigkeitsentwicklung“ und zur „Mikrostrukturelle Erläuterung des Abbindeverhaltens“ aufgestellt werden.



Legende

<b>MX</b>	abbindekinetische Methode X	<b>!</b>	Messwerte können erklärt werden
<b>eMX</b>	Erklärung durch ergänzende Methode X	<b>?</b>	Messwerte können zu diesem Wissensstand nicht erklärt werden

Abbildung 57: Schematische Darstellung des methodischen Vorgehens innerhalb des Kapitels „Diskussion“.

## 6.1 Abbinden des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons

### 6.1.1 Ausgangssituation des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach dem Mischen

**Deagglomeration und Benetzung während des Mischens:** Bei dem ersten Kontakt der Rohstoffe mit Wasser, beginnt das Wasser die Rohstoffe zu benetzen. Der PCE-Verflüssiger (kurze Hauptkette, lange Seitenketten) wird im Wasser gelöst. Während des Mischens werden Feststoffagglomerate (reaktive Tonerde und CA-Zement) deagglomeriert, so dass die gesamte Feststoffoberfläche mit Wasser benetzt werden kann. Die Konsistenz des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ist zu diesem Zeitpunkt eher als krümelig bis plastisch zu beschreiben. Eine wirkliche Fließfähigkeit bzw. Verdichtungsfähigkeit durch Vibration oder Selbstfließen liegt nicht vor. Um eine ausreichende bis gute Homogenisierung und ein Aufbrechen von Agglomeraten zu erzielen, muss eine verhältnismäßig hohe Mischenergie aufgewendet werden. Diese hat einen hohen Energieeintrag in Form von innerer Reibung in dem Feuerbeton zur Folge und bewirkt eine deutliche Temperaturerhöhung von einigen °C innerhalb der Nassmischzeit von  $t = 4$  min.

**Oberflächenladung der Rohstoffe während des Mischens:** Während dieses Prozesses der Benetzung und Deagglomeration kommt es bereits zu einem ersten sehr schnellen Lösen von  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement im Porenwasser [MAE2011]. Dabei erhöht sich der pH-Wert von  $\text{pH} = 7$  auf bis zu  $\text{pH} = 11,8$ . Hierdurch wird eine deutliche negative Ladung der Oberfläche ( $\zeta$ -Potential) des

$\text{Al}_2\text{O}_3$  hervorgerufen. Die  $\text{Al-OH}_2^+$ -Dichte auf der Oberfläche der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel ist dem entsprechend niedrig (vergleiche Abbildung 3, [MUE1996], S. 8). Für eine elektrostatische Stabilisierung ist diese Zunahme der Oberflächenladung positiv zu bewerten. Die Erfahrung aus der Praxis zeigt jedoch, dass eine rein elektrostatische Stabilisierung mit guter Fließfähigkeit von hydraulisch bindenden Feuerbetonen nicht gelingt, ohne den Masseanteil an Wasser sehr hoch (z. T. > 10 %) anzusetzen.

**Verflüssigung während des Mischens:** Nach Informationen des Herstellers (BASF AG, Anhang 5) handelt es sich bei dem Verflüssiger um PCE-Moleküle mit vergleichsweise kurzer Hauptkette ( $l_{\text{HK}} = 6,6 \text{ nm}$ ) und langen Seitenketten ( $l_{\text{SK}} = 37 \text{ nm}$ ). Über die Seitenkettendichte und Dichte negativ geladener Carboxylat-Gruppen auf der Hauptkette ist, außer dass sich die zwei Dichten gegenläufig zueinander verhalten, nichts bekannt. Nach dem Stand der Technik wird davon ausgegangen, dass die PCE-Moleküle mit den negativen Carboxylat-Gruppen der Hauptkette auf den Partikeloberflächen adsorbieren und die Seitenketten in das Porenwasser ragen müssen, um die interpartikulären Anziehungskräfte effektiver als bei der rein elektrostatischen Abstoßung abzuschirmen und eine geeignete Verflüssigungswirkung zu erzielen. Die Adsorption auf CA-Zementpartikeln, die positiv geladen sind [HOM2005, HOM2006, WUT2017] ist nach dem Stand der Technik als „gut“ zu beschreiben. Zum Adsorptionsverhalten von PCE-Molekülen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln liegen keine Untersuchungen vor. Eine unmittelbare Adsorption der negativen Hauptkette der PCE-Moleküle auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel wurde in der Literatur noch nicht diskutiert. Diese scheint zunächst auch nicht unmittelbar möglich zu sein, da eine elektrostatische Abstoßung zwischen negativ geladenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberfläche und negativ geladener Hauptkette der PCE-Moleküle unterbunden wird. In der Praxis ist die Verflüssigungswirkung von PCE-Verflüssigern auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln jedoch sehr gut. Dies ist mit zwei Effekten zu erklären: Zum einen stehen die  $\text{Al-OH}$ -Gruppen auf der Oberfläche stets in einem thermodynamischen Gleichgewicht mit dem Porenwasser. Dies bedeutet, dass ein negatives  $\zeta$ -Potential nur aus im mittel negativ geladenen  $\text{Al-O}^-$ -Gruppen besteht, aber auch zu einem kleineren Anteil  $\text{Al-OH}$  und  $\text{Al-OH}_2^+$ -Gruppen vorliegen. Ein Anteil an PCE-Molekülen kann über die positiven  $\text{Al-OH}_2^+$ -Gruppen auf der Oberfläche adsorbieren. Zum anderen löst sich, wie bereits beschrieben, aus dem CA-Zement  $\text{Ca}^{2+}$  aus der Oberfläche heraus und ist in der Folge im Porenwasser gelöst. Gemäß Lesti et al. adsorbieren diese auf negativ geladenen Oberflächen und minimieren die Oberflächenladung bzw. die Oberfläche der Partikel wird durch diese umgeladen. Dies wurde am Beispiel des stark negativ geladenen  $\text{SiO}_2$  erarbeitet [LES2010] und konnte experimentell auch für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Abbildung 41, S. 85) nachgewiesen werden. Auf diese Weise wird das negative  $\zeta$ -Potential bzw. die negative Oberflächenladung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel durch die Adsorption von  $\text{Ca}^{2+}$  zunächst kompensiert bzw. die Oberfläche der Partikel umgeladen und somit wird die Adsorption der negativen PCE-Hauptkette auf diesen weiter verbessert und die Fließfähigkeit des Feuerbetons durch eine effektive Trennung der Partikel durch die langen Seitenketten der PCE-Moleküle ermöglicht [LES2010]. Dieser Aspekt wird im Rahmen der Diskussion der  $\zeta$ -Potentialmessungen (S. 116) vertieft.

Diese Situation ist zu Beginn des Abbindevorgangs des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons gegeben. Darauf aufbauend kann der Abbindeprozess des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons mit Hilfe der vorgestellten Untersuchungsergebnisse diskutiert werden.

### **6.1.2 Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons**

Bei der Betrachtung der Schallgeschwindigkeitsentwicklung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons (Abbildung 19, S. 64) ist festzustellen, dass die Erhärtung des Feuerbetons in einem engen Zeitintervall zwischen  $8 \text{ h} \leq t \leq 15 \text{ h}$  stattfindet. Vor der ersten Erhärtung bei  $t = 8 \text{ h}$  verbleibt die Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bei sehr niedrigen Schallgeschwindigkeitswerten, wie zum Beginn der Messung. Dieser Effekt kann mit verschiedenen Mechanismen erklärt werden. Zum einen ist es möglich, dass in dem Zeitintervall bis  $t \leq 8 \text{ h}$  keine Hydratation im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton stattfindet oder zum anderen, dass die Hydratation, die möglicherweise bereits stattgefunden hat, keine Auswirkung auf die Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons hat. Eine unterbundene Hydratation kann mit einer Passivierung der CA-Zementpartikeloberfläche durch Hydratationsprodukte oder auf ein unterbundenes Lösen des CA-Zements in Wasser durch eine dichte, wasserundurchlässige Belegung von CA-Zementpartikeln mit PCE-Molekülen erklärt werden [MAE2011, MAE2012, FUJ1986, GÖT2005, GÖT2006]. Wenn eine Hydratation in diesem Zeitintervall stattfindet, diese aber keine Auswirkung auf die Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons hat, kann dies mit einer Nachverflüssigung neuer Hydratationsprodukte im Feuerbeton durch freie PCE-Moleküle im Porenwasser erklärt werden [WIN2007]. Eine Klärung welcher Effekt für die lange Verzögerung der Erhärtung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons verantwortlich ist, ist an dieser Stelle noch nicht möglich. Hierzu muss auf die Diskussion der Veränderung von Hydratwassergehalt, Porenwassergehalt und offener Porosität (S. 105, S. 106) zurückgegriffen werden. Des Weiteren ist festzustellen, dass die Haupterhärtung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons trotz des engen Zeitintervalls ( $8 \text{ h} \leq t \leq 15 \text{ h}$ ) zwei Maxima in der Schallgeschwindigkeitsveränderung aufweist. Dies deutet darauf hin, dass zwei verschiedene Ursachen für die Erhärtung in diesem engen Zeitintervall verantwortlich sind. Da in einem Feuerbetonsystem mit CA-Zementbindung davon auszugehen ist, dass im Rahmen der Erhärtung eine Hydratationsreaktion abläuft, muss mindestens eines dieser Maxima des Schallgeschwindigkeitsanstiegs auf die Hydratationsreaktion des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zurückzuführen sein. Dies kann an dieser Stelle jedoch noch nicht belegt werden. Hierzu muss zusätzlich die Diskussion des Hydratwassergehalts, des Porenwassergehaltes, der Temperaturentwicklung (S. 104, S. 105) und der Einfluss der Luftfeuchte auf die Abbindekinetik (S. 124) sowie der Verflüssigungsmechanismus des PCE mit kurzer Hautkette und langen Seitenketten (S. 116) betrachtet werden.

Die Ursachen für den mäßigen weiteren Anstieg der Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons sind durch die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydratation und/oder die langsame Austrocknung des Feuerbetongefüges durch Verdunstung zu erklären. Die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydratation ist entweder durch das Aufbrauchen des

Porenwassers, das Aufbrauchen des CA-Zements oder die Verlangsamung der Hydratationsreaktion in Folge des Übergangs in einen diffusionsgesteuerten Prozess zu erklären.

### 6.1.3 Elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons

Abbildung 20 (S. 65) zeigt  $t \leq 7$  h eine Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons. Dies ist mit einer kontinuierlichen Zunahme der gelösten Ionen durch die Auflösung des CA-Zements im Porenwasser zu erklären. Im Stand der Technik wird hinsichtlich der Messung von Leitfähigkeitsmesswerten in CA-zement-basierten Systemen beschrieben, dass die elektrische Leitfähigkeit bereits zu Beginn der Messung sehr schnell (innerhalb weniger Minuten) maximale Werte annimmt [BIE1993, CAP1990, PAR2008b]. Der reaktivtonerde-basierte Feuerbeton weist auch bereits zu Beginn der Messung eine vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit ( $\kappa > 0,43$  mS/cm) auf, bleibt dann jedoch nicht konstant, sondern steigt weiter. Dieses Verhalten ist von  $Al_2O_3$ -reichen Feuerbetonen bekannt [TIS2015]. An verdünnten Suspensionen aus CA-Zement wurde hingegen stets ein ausgeprägtes Leitfähigkeitsplateau ohne einen weiteren Anstieg beschrieben [BAR1974a, BAR1974b, BIE1993, CAP1990, PAR2008b]. Der Unterschied zwischen verdünnten Suspensionen aus CA-Zement und Feuerbetonen mit CA-Zement ist jedoch unklar.

Zwischen  $7 \text{ h} \leq t \leq 9 \text{ h}$  bildet sich ein elektrisches Leitfähigkeitsmaximum/-plateau im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton aus. Dieses Plateau ist aus der Literatur als „dormante Phase“ während der Hydratation von CA-Zement bekannt. Die Ursache für das Plateau der elektrischen Leitfähigkeit (dormante Phase) wird kontrovers diskutiert. Zum einen besteht die Theorie, dass es sich um eine Fällungs-/Keimbildungshemmung handelt [BAR1974a, BAR1974b] und zum anderen besteht die Theorie, dass das Lösen des CA-Zements in Wasser in diesem Zeitintervall gehemmt ist [FUJ1986, GÖT2006]. An dieser Stelle ist keine klare Aussage darüber zu treffen, ob das recht kurze elektrische Leitfähigkeitsplateau während des Abbindens des CA-Zements im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton auf eine Fällungshemmung der CAH-Phasen oder eine Lösungshemmung des CA-Zements zurückzuführen ist. Eine Diskussion über die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der Hydratationsreaktion erfolgt auf S. 128 - S. 132.

Die starke Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton zwischen  $10 \text{ h} \leq t \leq 13 \text{ h}$  (maximaler Abfall bei  $t = 11,5$  h) ist ebenfalls aus dem Stand der Technik bekannt und wird für verdünnte Suspensionen mit der Reduzierung der Ionen und der Fällung von CAH-Phasen erklärt. Für konzentrierte Suspensionen (WZ-Wert  $< 1,0$ ) wird der Abfall mit einem Austrocknen des Materials durch Bindung des Wassers in CAH-Phasen begründet [TIS2015, KAS2017]. Es ist folglich davon auszugehen, dass die starke Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons in diesem Zeitabschnitt auf das Austrocknen des Feuerbetons durch das Binden von Wasser in sich neu bildenden CAH-Phasen hervorgerufen wird. Dieser Aspekt wird im Rahmen des Einflusses des WZ-Wertes auf die Abbindekinetik des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons vertieft (S. 125).

#### 6.1.4 Abbinde-temperatur des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons

Die Temperaturmessung des reaktivtonerde-basierten Feuerbeton (Abbildung 21, S. 66) zeigt zu Beginn einen deutlichen Abfall um  $T = 1\text{ °C}$  auf die Lagerungstemperatur im Klimaschrank von  $T = 20\text{ °C}$ . Die hohe Temperatur des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zu Beginn der Messung ist auf den Energieeintrag des Zwangsmischers während der Probenherstellung zurückzuführen [KAS2013a]. Es ist möglich, dass die Temperaturerhöhung im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton durch die exotherme Lösungswärme von  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement in Wasser unmittelbar nach dem Kontakt des CA-Zements mit Wasser analog zu den Erkenntnissen von Möhmel et al. verstärkt wird [MOE2001].

Nach dem Temperatúrausgleich ist die Proben-temperatur bis zu  $t = 9\text{ h}$  konstant bei  $T = 20\text{ °C}$ . Dies ist mit der dormanten Phase (Lösungshemmung des CA-Zements oder Fällungshemmung der CAH-Phasen) gemäß Fujii et al. und Götz-Neunhoffer zu erklären [FUJ1986, GÖT2006].

Die Temperaturerhöhung im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton von ca.  $T = 1,5\text{ °C}$  zwischen  $9\text{ h} \leq t \leq 18\text{ h}$  ist auf die exotherme Bildung von CAH-Phasen während der Haupthydratation des CA-Zements zurückzuführen [MOE2001]. Die Maximaltemperatur fällt bis zu  $t = 18\text{ h}$  langsam ab, so dass nach  $t = 18\text{ h}$  wieder ein Temperaturniveau des Feuerbetons von  $T = 20\text{ °C}$  (Lagerungstemperatur) erreicht wird. Dies kann zum einen durch das langsame Auslaufen der Hydratationsreaktion durch das Aufbrauchen des Porenwassers oder das Aufbrauchen des CA-Zements erklärt werden. Zum anderen kann der Abfall der Temperatur auf die Verlangsamung der Hydratationsreaktion durch den Übergang zu einem diffusionsgesteuerten Hydratationsfortschritt erklärt werden [TRE1987].

#### 6.1.5 Biegefestigkeit nach Abbinden und nach Gefriertrocknung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons

Die Festigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons (Abbildung 22, S. 67) liegt naturgemäß unmittelbar nach dem Mischen bei  $\sigma_B = 0\text{ MPa}$ . Bis zu  $t = 24\text{ h}$  steigt die Festigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons auf einen konstanten Festigkeitswert von  $\sigma_B = 8\text{ MPa}$  an. Der Zeitpunkt des Anstiegs der Festigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons kann nicht exakt eingegrenzt werden, da die Messdichte der Festigkeitswerte zu gering war. Da ein Schallgeschwindigkeitsanstieg in grober Näherung mit einer Festigkeitszunahme zu korrelieren ist, ist davon auszugehen, dass die Festigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons erst zu dem Zeitpunkt anzusteigen beginnt, an dem auch die Schallgeschwindigkeit des Feuerbetons merklich ansteigt (ca.  $t = 8\text{ h}$ ). Die Ursache des Festigkeitsanstiegs des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons im abgebundenen Zustand wird in der zusammenfassenden Diskussion zu der Festigkeitsentwicklung im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton (S. 136) erörtert.

Die Biegefestigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons liegt nach Mischen und Gefriertrocknen bei  $\sigma_B = 6\text{ MPa}$ . Dies bedeutet, dass bereits ein beträchtlicher Teil der Festigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons dadurch erzielt werden kann, indem das Porenwasser dem Feuerbeton entzogen wird und somit zumindest teilweise von dem Porenwassergehalt

abhängig ist [STA2000, BAR1994]. Der deutliche Festigkeitsanstieg durch die Gefriertrocknung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons deutet darauf hin, dass die Startfestigkeit im gefriergetrockneten Zustand durch die hohe spezifische Oberfläche der reaktiven Tonerde hervorgerufen wird [TRE1987, LIU2003a]. Über den gesamten Abbindeverlauf des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons liegt die Differenz der Festigkeitswerte zwischen abgebundenem und gefriergetrocknetem Zustand etwa bei  $\sigma_B = 6$  MPa. Dieser Unterschied ist damit zu erklären, dass die Feuchtigkeit im Feuerbeton wie ein Gleitfilm zwischen den feinsten Partikeln wirkt, welcher der Erhärtung entgegenwirkt. Wenn dieser Gleitfilm durch Gefriertrocknung verschwindet, erhöhen sich die interpartikulären Kräfte, wie die van der Waals-Kraft und Kapillarkraft, durch geringe Mengen an Restwasser und tragen so auch im teil-feuchten Zustand bereits merklich zu einer Festigkeitsausprägung bei [RUM1974, SCH1979]. Dass die Festigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons im gefriergetrockneten Zustand in Abhängigkeit der Zeit ansteigt, deutet darauf hin, dass ein Fortschreiten der Hydratationsreaktion ebenfalls zur Festigkeitsbildung beiträgt. Als Mechanismen der Festigkeitssteigerung können hier verschiedene Effekte angenommen werden. Zum einen geht mit der Hydratationsreaktion des CA-Zements eine Volumendehnung einher, die die Porosität im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton deutlich reduziert und somit auch die Defektgröße der Mikrostruktur reduziert [FUJ1986, GEO1994, TAY1997]. Zum anderen ist eine Zunahme der spezifischen Oberfläche der Feststoffe im System in Betracht zu ziehen. Wenn die spezifische Oberfläche der Feststoffe im Feuerbeton im Rahmen der Hydratation des CA-Zements zunimmt, dann ist auch hiermit eine Steigerung der Festigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons im gefriergetrockneten Zustand zu erklären [TRE1987]. Der Einfluss der Veränderung der spezifischen Oberfläche durch die Hydratation wird auf S. 134 detaillierter diskutiert.

#### **6.1.6 Hydratwasser- und Porenwassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons**

Die Bestimmung des in CAH-Phasen gebundenen Wassers im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton (Abbildung 23, S. 68) hat gezeigt, dass dessen Masseanteil unmittelbar nach dem Mischen bereits bei 0,7 % liegt und dann in zwei Stufen von  $0 \text{ h} \leq t \leq 6 \text{ h}$  auf 2,0 % und von  $12 \text{ h} \leq t \leq 18 \text{ h}$  auf 2,6 % deutlich ansteigt. Dieses Verhalten ist aus dem Stand der Technik nur bedingt bekannt. Die Untersuchungen über das in CAH-Phasen gebundene Wasser mittels Glühverlust von Parr et al. und entsprechende röntgenographische Untersuchungen von Bentsen et al. und Klaus et al. legen nahe, dass Wasser in CAH-Phasen erst während der Haupthydratation gebunden wird [PAR2005, BIE1993, PAR2003, PAR1999, BEN1990, KLA2015]. Dies entspräche im Fall des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons dem Zeitintervall von  $8 \text{ h} \leq t \leq 15 \text{ h}$ . Die Erklärung für die unterschiedlichen Ergebnisse ist vermutlich darin zu sehen, dass die früh gebildeten Hydrate nur schlecht kristallisiert sind bzw. gel-förmige Strukturen aufweisen [EDM1988, GES1995, LAM2001]. Dies hat zur Folge, dass Sie röntgenographisch nicht nachgewiesen werden können und somit den Ergebnissen von Klaus und Bentsen nicht widersprechen. Gelförmige Strukturen aus dem CA-Zement-Wasser-System neigen dazu bereits knapp  $T \geq 100 \text{ °C}$  zu dehydratisieren, so dass die Glühverlustmessung von Parr et al. hinsichtlich der sehr frühen

Bindung von Wasser möglicherweise durch die Probenvorbereitung (hierzu fehlen Angaben seitens Parr et al.) verfälscht und nur für gut kristallisierte CAH-Phasen korrekt sind [PAR2003, PAR2005, ZET2015]. Somit konnten im Rahmen dieser Diskussion die Annahmen von Gessner et al. und Lamour et al., dass früh gebildete CAH-Phasen amorph sind, bestätigt werden. Es ist zu erwarten, dass Hydratwasser in Form von  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_8$  und  $AH_3$  gebunden wurde [GEO1994, CAP1990].

Der Porenwassergehalt (Abbildung 23, S. 68) des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons verläuft entgegengesetzt zur Ausbildung des in CAH-Phasen gebundenen Wassers. Dies ist damit verbunden, dass das Porenwasser entsprechend in CAH-Phasen gebunden wird. Das bedeutet, dass eine Zunahme des Hydratwassergehalts im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton stets mit einer Abnahme dessen Porenwasseranteils verbunden ist.

Betrachtet man die Summe aus dem Masseanteil an Hydratwasser und dem Masseanteil an Porenwassergehalt im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton zu Beginn der Messungen, unmittelbar nach dem Mischen, so ergibt sich aus der Summe von Porenwassergehalt (3,80 %) und Hydratwassergehalt (0,70 %) der initial zugegebene Masseanteil des Wassers von 4,50 %. Dies deutet darauf hin, dass die Methodik zur Bestimmung von Porenwasser und Hydratwasser in Feuerbetonen zuverlässig funktioniert. Nach  $t = 48$  h liegt die Summe aus dem Masseanteil an Porenwasser und dem Masseanteil an Hydratwasser bei 4,20 %. Die Differenz von 0,30 % ist auf die Verdunstung während des Abbindens bei  $T = 20$  °C und  $rF = 95$  % zurückzuführen.

#### **6.1.7 Offene Porosität des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons**

Der Bestimmung der offenen Porosität im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton über den Abbindezeitraum von  $t = 48$  h (Abbildung 24, S. 69) hat gezeigt, dass ein zweistufiger Rückgang des Volumenanteils der offenen Porosität innerhalb von  $0 \text{ h} \leq t \leq 6 \text{ h}$  von 10 % auf 7,5 % und zwischen  $10 \text{ h} \leq t \leq 15 \text{ h}$  von 7,5 % auf 3,6 % stattfindet. Einschränkend ist festzustellen, dass der Beginn des zweiten Abfalls der offenen Porosität, der hier mit  $t = 10$  h angegeben wurde, aufgrund der niedrigen Messdichte auch erst bei  $t = 12$  h beginnen kann. Die Abnahme der offenen Porosität im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton ist mit der Volumenzunahme durch Bildung der CAH-Phasen während der Hydratation des CA-Zements zu erklären [GEO1994, FUJ1986, GOS2009]. Die Reduzierung der offenen Porosität kann nur allgemein auf die Bildung der CAH-Phasen und die damit verbundene Volumenexpansion der festen Phasen in den Poren, ohne Zuordnung zu den einzelnen Hydratphasen, zurückgeführt werden.

#### **6.1.8 pH-Wert des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons**

Der Anstieg des pH-Wertes des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons (Abbildung 25, S. 70) ist eindeutig in zwei Bereiche getrennt. Den Bereich des pH-Wertanstiegs bis auf  $\text{pH} = 12,3$  bei  $t = 6$  h und den Bereich des pH-Wertanstiegs von  $\text{pH} = 12,3$  auf  $\text{pH} = 13$  zwischen  $9 \text{ h} \leq t \leq 15 \text{ h}$ . Zwischen den zwei Anstiegsbereichen des pH-Wertes des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ist eine Zeitspanne von etwa  $t = 3$  h bei konstantem pH-Wert zu verzeichnen (dormante Phase). Dieses Verhalten wurde dem Prinzip nach auch von Bugajski et al. festgestellt. Die Zeitspanne mit

konstantem pH-Wert zwischen den zwei Anstiegen weist bei Bugajski et al. zum Teil recht starke Unterschiede auf. Die Darstellung der untersuchten Zusammensetzungen von Bugajski et al. sind jedoch lückenhaft, sodass eine Einordnung der Ergebnisse hier nicht möglich ist [BUG2002]. Der Anstieg des pH-Wertes im Feuerbeton ist auf das Lösen von  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement im Porenwasser zu erklären. Der Beitrag des gelösten  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  auf den pH-Wert ist zu vernachlässigen. Eine detailliertere Einordnung des zweistufigen Anstiegs des pH-Wertes erfolgt im Rahmen der Diskussion der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der CA-Zementhydratation (S. 128 - S. 129).

#### **6.1.9 Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit von Hydratwassergehalt und Porenwassergehalt des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons**

Gemäß der Gegenüberstellung von Schallgeschwindigkeit und elektrischer Leitfähigkeit mit dem Poren- und Hydratwassergehalt (Abbildung 26, Abbildung 27, Abbildung 28 und Abbildung 29, S. 71 - S. 74) kann festgestellt werden, dass es sowohl eine kritische Konzentration des Hydratwassergehalts als auch des Porenwassergehalts im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton gibt, welcher mit dem Anstieg der Schallgeschwindigkeit bzw. dem Abfall der elektrischen Leitfähigkeit einhergeht.

Die Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons steigt an, sobald der Masseanteil an Hydratwasser 1,80 % bis 2,00 % übersteigt bzw. der Masseanteil an Porenwasser 2,20 % bis 2,40 % unterschreitet. Dies deutet darauf hin, dass sowohl die Steigerung des Anteils an gebildeten CAH-Phasen als auch die Reduzierung des Anteils an Porenwasser im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton eine Annäherung von Partikeln in der Matrixsuspension und damit eine Zunahme der interpartikulären Kontakte zur Folge hat und damit für den Anstieg der Schallgeschwindigkeit verantwortlich sind. Da Hydrat- und Porenwassergehalt im Feuerbeton naturgemäß als komplementär betrachtet werden müssen, kann an dieser Stelle auch nicht abschließend geklärt werden, ob lediglich einer der genannten Ursachen oder beide für den Anstieg der Schallgeschwindigkeit im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton ursächlich sind.

Die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons beginnt abzufallen, sobald der Masseanteil an Hydratwasser etwa 2,00 % übersteigt bzw. der Masseanteil an Porenwasser etwa 2,20 % unterschreitet. Dies bedeutet, dass die Bindung von Wasser in CAH-Phasen und die damit verbundene Reduzierung des Porenwassergehalts im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton für den Abfall der elektrischen Leitfähigkeit verantwortlich sind. Auch hier ist der Zusammenhang von Hydratwasser- und Porenwassergehalt komplementär zu betrachten. Sicher ist, dass die Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton auf eine Austrocknung des Feuerbetongefüges durch Hydratation und die damit verbundene Reduzierung des Porenwassergehalts zurückzuführen ist [BOE1988].

## 6.2 Abbinden des mikrosilika-basierten Feuerbetons

Damit das Abbindeverhalten des mikrosilika-basierten Feuerbetons nicht gänzlich redundant zum Abbindeverhalten des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons diskutiert wird, soll in den folgenden Abschnitten hauptsächlich auf die Unterschiede des mikrosilika-basierten Feuerbetons zum reaktivtonerde-basierten Feuerbeton eingegangen werden.

### 6.2.1 Ausgangssituation des mikrosilika-basierten Feuerbetons nach dem Mischen

**Deagglomeration und Benetzung während des Mischens:** In dieser Hinsicht sind zwischen dem mikrosilika-basierten und dem reaktiv-tonerde-basierten Feuerbeton keine wesentlichen Unterschiede zu erwarten. Es ist lediglich möglich, dass etwas mehr oder etwas weniger Zeit aufgewendet werden muss, um Agglomerate in der Feuerbetonmischung aufzubrechen, da die interpartikulären Kräfte in Mikrosilika-Agglomeraten höher oder niedriger sind, als in Reaktivtonerde-Agglomeraten.

**Oberflächenladung der Rohstoffe während des Mischens:** Hinsichtlich der Oberflächenchemie liegen für den mikrosilika-basierten Feuerbeton andere Ausgangsvoraussetzungen als für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton vor. Der Unterschied im mikrosilika-basierten Feuerbeton resultiert aus dem Mikrosilika selbst und dem PCE mit der langen Hauptkette und den kurzen Seitenketten sowie der Zitronensäure, die in dem Verflüssiger enthalten ist (Information aus dem Sicherheitsdatenblatt FS20, BASF AG, siehe Anhang 6). Mikrosilika besteht im Wesentlichen aus  $\text{SiO}_2$ .  $\text{SiO}_2$ -basierte Rohstoffe weisen bei einem pH-Wert von ca.  $1 \leq \text{pH} \leq 2$  eine neutrale Oberflächenladung ( $\zeta$ -Potential  $\zeta = 0$  mV) auf und die Oberflächenladung erreicht ihre maximale Ladung bereits ab einem pH-Wert von etwa  $7 \leq \text{pH} \leq 9$  (Abbildung 3, stark negatives  $\zeta$ -Potential). Das bedeutet, dass die Si-OH-Gruppen von Beginn des Mischens größtenteils deprotoniert sind. Weiterhin bedeutet dies, dass in einem hydraulisch gebundenen Feuerbeton mit basischem pH-Wert bereits kurz nach dem ersten Kontakt mit Wasser die Oberfläche des Mikrosilikas nahezu vollständig negativ geladen ist. Die Oberflächenladung des ebenfalls in dem mikrosilika-basierten Feuerbeton vorliegenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verändert sich im Vergleich zum reaktivtonerde-basierten Feuerbeton. Ursächlich hierfür ist die Zitronensäure, die in dem Verflüssiger für den mikrosilika-basierten Feuerbeton enthalten ist. Dieser Sachverhalt wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

**Verflüssigung während des Mischens:** Durch die Adsorption von Citrat-Ionen ( $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$ , aus dem Verflüssiger) wird die Oberflächenladung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im pH-Wertbereich eines eigentlich leicht bis deutlich positiven  $\zeta$ -Potentials unterhalb eines pH-Wertes von  $\text{pH} = 9$  in ein deutlich negatives  $\zeta$ -Potential umgeladen. Der isoelektrische Punkt von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird durch die Zugabe von Zitronensäure auf einen pH-Wert von bis zu  $\text{pH} = 3$  abgesenkt [HID1996]. Diese Adsorption bewirkt eine elektrostatische Abstoßung der Partikel, die beim ersten Kontakt der Rohstoffmischung mit Wasser eine schnelle aber mäßige Verflüssigungswirkung hervorruft. Eine merkliche Adsorption von Citrat-Ionen auf Mikrosilika-Partikeln ist nicht zu erwarten, da  $\text{SiO}_2$  bei  $\text{pH} = 7$  bereits größtenteils negativ geladen ist. Durch das anfängliche Lösen von  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement bei dem ersten Kontakt mit Wasser steigt der pH-Wert auf  $\text{pH} = 11$  bis  $\text{pH} = 12$  und bewirkt eine

Steigerung des  $\zeta$ -Potentials, sodass  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$  von der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeloberfläche desorbiert. Die Steigerung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration im Porenwasser hat zwei Folgen. Zum einen komplexiert  $\text{Ca}^{2+}$  mit Citrat-Ionen und bindet somit einen Anteil des gelösten  $\text{Ca}^{2+}$  in  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-$ -Komplexen, zum anderen adsorbiert  $\text{Ca}^{2+}$  auf den  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ -Oberflächen und vermindert so das  $\zeta$ -Potential [PEA1980]. Das adsorbierte  $\text{Ca}^{2+}$  wirkt als Ankergruppe für die Adsorption von PCE-Molekülen auf den Rohstoffpartikeln. PCE-Moleküle adsorbieren während dem Mischprozess folglich auf originären  $\text{Al-OH}_2^+$  und partiell auch  $\text{SiOH}_2^+$ -Ladungen und auf neu gebildeten  $\text{Ca}^{2+}$ -Ankerionen [LES2010]. Die Adsorption von PCE-Molekülen im mikrosilika-basierten Feuerbeton verläuft demnach vergleichbar mit der im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton.

Die Hauptwirkung der Verflüssigung des mikrosilika-basierten Feuerbetons wird durch die PCE-Moleküle erzielt. Nach Informationen des Herstellers (BASF AG) handelt es sich um PCE-Moleküle mit vergleichsweise langer Hauptkette ( $l_{\text{HK}} = 24 \text{ nm}$ ) und kurzen Seitenketten ( $l_{\text{SK}} = 0,5 \text{ nm}$ ) [OTR2009]. Über die Seitenkettendichte und Dichte negativ geladener Carboxylat-Gruppen auf der Hauptkette ist, außer dass sich die Seitenkettendichte und die Ladungsdichte auf der Hauptkette gegenläufig zueinander verhalten, nichts bekannt. Die beschriebenen Adsorptionsmechanismen auf den verschiedenen Partikeln in der Matrixsuspension führen zu einer guten Verflüssigungswirkung des mikrosilika-basierten Feuerbetons, die ein selbstfließendes Verhalten ermöglicht. Es wird jedoch erwartet, dass sich aus der unterschiedlichen PCE-Struktur im Vergleich zum reaktivtonerde-basierten Feuerbeton deutliche Unterschiede im Adsorptionsverhalten und der Konformation der PCE-Moleküle auf den Rohstoffpartikeln ergeben. Dieser Aspekt wird im Rahmen der Diskussion der  $\zeta$ -Potentialmessungen (S. 116) vertieft.

Diese Situation ist zu Beginn des Abbindevorgangs des mikrosilika-basierten Feuerbetons gegeben. Darauf aufbauend kann der Abbindeprozess mit Hilfe der Untersuchungsergebnisse interpretiert werden.

### **6.2.2 Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons**

Im direkten Vergleich des mikrosilika-haltigen Feuerbetons mit dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton zeigt sich, dass beide Feuerbetone zwei Bereiche der Schallgeschwindigkeitssteigerung aufweisen (Abbildung 30, S. 75). Die Schallgeschwindigkeitsanstiege des mikrosilika-basierten Feuerbetons sind im Gegensatz zum reaktivtonerde-basierten Feuerbeton zeitlich jedoch deutlich voneinander separiert. Der erste Anstieg der Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons tritt bereits sehr früh nach ca.  $t = 1 \text{ h}$  ein. Der zweite Anstieg der Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons findet hingegen deutlich verzögert zwischen  $28 \text{ h} \leq t \leq 48 \text{ h}$  statt. Diese Verhaltensweise ist dem Prinzip nach für diverse Feuerbetone mit Phosphat-, Phosphat-Zitronensäure- oder PCE-Verflüssiger mit und ohne Mikrosilika bekannt [KRA2012, PAR2007]. Es muss, wie auch für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton angenommen werden, dass einer dieser Schallgeschwindigkeitsanstiege auf die Hydratation des CA-Zements zurückzuführen ist und ein anderer Mechanismus für den weiteren Schallgeschwindigkeitsanstieg im mikrosilika-basierten Feuerbeton verantwortlich ist. Eine genaue

Zuordnung der einzelnen Schallgeschwindigkeitssteigerungen des mikrosilika-basierten Feuerbetons zu mikrostrukturellen Effekten erfolgt auf Basis der Diskussion des Hydratwassergehaltes und Porenwassergehaltes des mikrosilika-basierten Feuerbetons (S. 112) und der Diskussion des Verflüssigungsmechanismus des PCE mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten (S. 116).

### **6.2.3 Elektrische Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons**

Die elektrische Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons (Abbildung 31, S. 76) fällt innerhalb  $t = 1$  h des Abbindens. Dies kann mit der Abnahme der Temperatur von Mischende auf Temperatur des Klimaschranks erklärt werden [KAS2013a].

Im Anschluss steigt die elektrische Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons innerhalb von wenigen Minuten um ca.  $\kappa = 0,04$  mS/cm. Dieser Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit im mikrosilika-basierten Feuerbeton ist signifikant schneller, als der des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons und endet in einem Maximum zwischen  $1 \text{ h} \leq t \leq 2 \text{ h}$ . Ob es sich bei diesem Maximum der elektrischen Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons um einen vergleichbaren Effekt handelt, wie dies für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton bei etwa  $t = 8 \text{ h}$  festgestellt wird, ist nicht klar.

Gefolgt von dem Leitfähigkeitsmaximum im mikrosilika-basierten Feuerbeton sinkt dessen elektrische Leitfähigkeit in zwei Schritten deutlich ab. Zum einen von  $3 \text{ h} \leq t \leq 15 / 24 / 30 \text{ h}$  und von  $30 \text{ h} \leq t \leq 48 \text{ h}$ . Die Ursachen für die einzelnen Bereiche des Rückgangs der elektrischen Leitfähigkeit im mikrosilika-basierten Feuerbetons können an dieser Stelle nicht eindeutig zugeordnet werden. Da es sich jedoch, wie auch beim reaktivtonerde-basierten Feuerbeton, um ein CA-Zement-gebundenes System handelt, ist davon auszugehen, dass eine der Reduzierungen der elektrischen Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons auf das Binden von Porenwasser in CAH-Phasen zurückzuführen ist. Da von Oliveira et al. in Gegenwart von Na-Citrat eine starke Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit in einer CA-Zementsuspension innerhalb von ca.  $t = 1 \text{ h}$  festgestellt wurde [OLI2003], wird davon ausgegangen, dass der erste deutliche Abfall der elektrischen Leitfähigkeit zwischen  $3 \text{ h} \leq t \leq 24 \text{ h}$  auf die Reaktion von Citrat-Ionen mit  $\text{Ca}^{2+}$  zurückzuführen ist. Es wird folglich davon ausgegangen, dass der zweite Abfall der elektrischen Leitfähigkeit im mikrosilika-basierten Feuerbeton durch das Binden von Porenwasser in CAH-Phasen oder Gelphasen hervorgerufen wird.

### **6.2.4 Abbinde temperatur des mikrosilika-basierten Feuerbetons**

Die Untersuchung des Temperaturverlaufes während des Abbindens des mikrosilika-basierten Feuerbetons (Abbildung 32, S. 77) zeigt, dass im direkten Vergleich mit dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton, nahezu keine Temperaturentwicklung zu beobachten ist.

Der Temperaturabfall im mikrosilika-basierten Feuerbeton zu Beginn ist lediglich zu erahnen. Hier ist nur ein Temperaturrückgang um  $0,3 \text{ °C} \leq T \leq 0,5 \text{ °C}$  zu verzeichnen. Dies deutet auf zwei mögliche Einflussfaktoren hin. Zum einen könnte die eingebrachte Mischenergie während des Mischens des mikrosilika-basierten Feuerbetons deutlich reduziert sein, was auf eine schnellere

Wirksamkeit des Verflüssigers und/oder einen schnelleren Aufschluss von Mikrosilika gegenüber von Reaktivtonerde zurückzuführen sein könnte. Ebenso ist eine verschlechterte Löslichkeit des CA-Zements im Porenwasser mit einer Reduzierung der damit verbundenen Gesamtlösungswärme als mögliche Erklärung hierfür in Betracht zu ziehen. Wenn eine verminderte Löslichkeit des CA-Zements im mikrosilika-basierten Feuerbeton vorliegt, kann dies mit einer sehr dichten Belegung der CA-Zementpartikel mit PCE-Molekülen erklärt werden [WIN2007, WUT2017]. Eine Beeinflussung der Löslichkeit des CA-Zements durch Mikrosilika in Feuerbetonen ist nicht bekannt.

Während des weiteren Abbindevorgangs ist im mikrosilika-basierten Feuerbeton nur eine minimale Temperaturerhöhung von  $0,2\text{ °C} \leq T \leq 0,3\text{ °C}$  zwischen  $36\text{ h} \leq t \leq 48\text{ h}$  zu identifizieren. Es ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um die Haupthydratation, vergleichbar dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton, handelt. Die Tatsache, dass die Temperaturerhöhung in diesem Zeitintervall im Vergleich mit dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton deutlich geringer ausfällt deutet darauf hin, dass deutlich weniger CA-Zement im mikrosilika-basierten Feuerbeton hydratisiert sein muss. Dies steht im Einklang mit den Schlussfolgerungen von Oliveira et al., die hieraus folgern, dass die Hydratation von CA-Zement in Gegenwart von Citrat-Ionen (Na-Citrat) stark gehemmt ist [OLI2003]. Eine dieser Wärmeentwicklung vorgelagerte Freisetzung von Wärme, wie Sie von Möhmel et al. in Gegenwart von Mikrosilika beschrieben wird [MOE2001], konnte nicht festgestellt werden.

### **6.2.5 Biegefestigkeit nach Abbinden und nach Gefrietrocknung des mikrosilika-basierten Feuerbetons**

Die Festigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons nach Abbinden (Abbildung 33, S. 78) steigt zwischen  $0\text{ h} \leq t \leq 12\text{ h}$  nur mäßig von  $0\text{ MPa} \leq \sigma_B \leq 1\text{ MPa}$  und bleibt im Anschluss bis zu  $t = 24\text{ h}$  konstant. Dies deutet darauf hin, dass in diesem Zeitintervall nur schwach festigkeitsbildende Mechanismen wirksam sind und die Haupthydratation noch nicht stattgefunden hat. Demnach kommt lediglich ein Versagen des Verflüssigungssystems (Bildung eines Ca-PCE-Komplexes/Gels) des mikrosilika-basierten Feuerbetons zusammen mit einer Koagulation der Matrixsuspension für diese Festigkeitssteigerung in Frage. Dieser Aspekt wird im Rahmen der Diskussion des Hydratwassergehaltes des mikrosilika-basierten Feuerbetons (S. 112) und der Diskussion zu den Verflüssigungsmechanismus des PCE mit der langen Hauptkette und den kurzen Seitenketten (S. 116) vertieft. Zwischen  $24\text{ h} \leq t \leq 48\text{ h}$  findet im mikrosilika-basierten Feuerbeton die wesentliche Festigkeitssteigerung nach Abbinden statt. Dies deutet darauf hin, dass in diesem Zeitintervall die wesentlich festigkeitssteigernden Mechanismen wirksam werden. Es ist jedoch unklar, wie die Festigkeit im mikrosilika-basierten Feuerbeton erzielt wird, da nur eine mäßige Festigkeitssteigerung auf  $\sigma_B = 4\text{ MPa}$  festgestellt wurde, die somit nach  $t = 48\text{ h}$  um 50 % unterhalb der  $t = 24\text{ h}$  Festigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons liegt. Dies lässt vermuten, dass die Hydratationsgeschwindigkeit im mikrosilika-basierten Feuerbeton sehr langsam ist oder andere festigkeitssteigernde Mechanismen in diesem wirksam sind. Dies wird in

der messsystemübergreifenden Diskussion der Mechanismen der Festigkeitssteigerung im mikrosilika-basierten Feuerbeton im Detail erörtert (S. 135).

Die Biegefestigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons nach Gefriertrocknung und zu Beginn des Abbindens liegt, wie auch in etwa bei dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton, bei  $\sigma_B = 5,5$  MPa. Dies bedeutet, dass Mikrosilika im Feuerbeton, trotz der deutlich höheren spezifischen Oberfläche im Vergleich zur substituierten Reaktivtonerde (siehe Tabelle 5, S. 51, Beschreibung der verwendeten Feuerbetonzusammensetzungen), hinsichtlich der interpartikulären adhäsiven Kräfte der Feinstpartikel eine vergleichbare Wirkung auf die Festigkeitsausbildung aufweist. Bis zu  $t = 12$  h der Abbindezeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons verändert sich die Biegefestigkeit nach Gefriertrocknen nicht. Dies deutet darauf hin, dass innerhalb dieser Zeitspanne keine wesentliche mikrostrukturelle Veränderung des gefriergetrockneten Feuerbetons auftritt und die mäßige Festigkeitssteigerung nach Abbinden, die mit einem deutlichen Anstieg der Schallgeschwindigkeit einhergeht, durch ein Versagen des PCE-Verflüssigungssystems und einer Koagulationsreaktion der Matrixsuspension des mikrosilika-basierten Feuerbetons zu erklären ist. Zwischen  $12 \text{ h} \leq t \leq 24 \text{ h}$  steigt die Festigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons nach Gefriertrocknung deutlich. Dies weist wiederum darauf hin, dass in diesem Zeitintervall eine wesentlich mikrostrukturelle Veränderung des mikrosilika-basierten Feuerbetons, wie beispielsweise die beginnende CAH-Phasenbildung oder eine Intensivierung Struktur eines gebildeten Gels, zur Festigkeitssteigerung nachzuweisen sein müsste. Auch nach  $t = 24$  h bis hin zu  $t = 48$  h ist noch eine merkliche Festigkeitssteigerung festzustellen. Dies deutet darauf hin, dass der Hauptmechanismus der Festigkeitsbildung im mikrosilika-basierten Feuerbeton nach  $t = 48$  h noch nicht abgeschlossen und auch nach  $t = 48$  h noch mit einer Festigkeitssteigerung zu rechnen ist. Eine exakte Identifikation des Zeitpunktes des Festigkeitsanstiegs ist nicht möglich, da die Messdichte für die Festigkeit hierfür zu gering war.

### 6.2.6 Hydratwasser- und Porenwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons

Der Masseanteil an Hydratwasser im mikrosilika-basierten Feuerbeton (Abbildung 34, S. 79) nach dem Mischen liegt bei 0,50 % und ist damit nur geringfügig geringer als der des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons. Im Gegensatz zum reaktivtonerde-basierten Feuerbeton steigt der Masseanteil an Hydratwasser im mikrosilika-basierten Feuerbetons während den ersten Stunden des Abbindens nur minimal auf 0,60 % bzw. 0,70 % nach  $t = 12$  h an. Dies bedeutet, dass es im Vergleich zum reaktivtonerde-basierten Feuerbeton einen stark hemmenden Faktor geben muss, der die Bildung von CAH-Phasen oder von amorphen hydrat-ähnlichen Phasen, die Wasser beinhalten, unterdrückt. Diesen Faktor stellt der Verflüssiger des mikrosilika-basierten Feuerbetons dar. Nach Winnefeld et al. und Wutz et al., können einige PCE-Moleküle die Oberfläche von Zementen derart dicht belegen, dass das Lösen von Zement in Porenwasser unterbunden bzw. gehemmt wird [WIN2007, WUT2017]. Ebenso wird die Zitronensäure aus dem Verflüssiger eine Rolle spielen. Dadurch, dass die Citrat-Ionen mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-$ -Komplexe bilden [PEA1980], wird die CA-Zementreaktion eingeschränkt/unterbunden. Ebenso wird eine Gelbildung aus  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$  und/oder PCE-Molekülen von Oliveira et al. beschrieben. Diese soll

eine Hydratationsreaktion weitestgehend hemmen/unterbinden [OLI2003]. Dieses Gel scheint Wasser jedoch nur schwach zu binden, sodass es durch Gefriertrocknung partiell sublimiert wird und somit nur bedingt in Form von Hydratwasser innerhalb des mikrosilika-basierten Feuerbetons detektiert werden kann. Welcher dieser Mechanismen im mikrosilika-basierten Feuerbeton wirksam die feste Bindung von Wasser in CAH-Phasen hemmt, kann mit den verwendeten Methoden nicht weiter eingegrenzt werden.

Erst nach etwa  $t = 18$  h beginnt der Masseanteil an in CAH-Phasen gebundenem Wasser im mikrosilika-basierten Feuerbeton merklich zu steigen. Innerhalb von  $18 \text{ h} \leq t \leq 30 \text{ h}$  steigt der Masseanteil an Hydratwasser im mikrosilika-basierten Feuerbeton auf 1,50 % an. Nach  $30 \text{ h} \leq t \leq 48 \text{ h}$  steigt dessen Hydratwassergehalt noch auf 2,00 % an. Der Anstieg des Masseanteils an Hydratwasser im mikrosilika-basierten Feuerbeton lässt vermuten, dass nach  $t = 48 \text{ h}$  noch eine weitere Zunahme des Hydratwasseranteils stattfinden wird. Der Anstieg des Hydratwassergehalts im mikrosilika-basierten Feuerbeton entspricht dem von Parr et al. und Bier et al. dargestellten Verlauf [PAR2005, BIE1993, PAR2003, PAR1999], ist jedoch deutlich kinetisch gehemmt. Aufgrund der Temperatur während des Abbindens des mikrosilika-basierten Feuerbetons muss davon ausgegangen werden, dass die CAH-Phasen aus  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  und  $\text{AH}_3$  bestehen [GEO1994, CAP1990]. Die Bildung von  $\text{C}_2\text{ASH}_8$  ist zu diesem frühen Abbindezeitpunkt ( $t < 48 \text{ h}$ ) nicht zu erwarten [BEN1990, SHI2017].

Der Porenwassergehalt im mikrosilika-basierten Feuerbeton verhält sich komplementär zum Hydratwassergehalt, wie dies auch schon für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton festgestellt wurde. Der Masseanteil an verdunstetem Wasser liegt im mikrosilika-basierten Feuerbeton direkt nach dem Mischen bei 0,0 % und steigt bis zu  $t = 48 \text{ h}$  auf 0,60 % an. Der Anteil an verdunstetem Wasser liegt dabei doppelt so hoch wie dies für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton festgestellt wurde. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass im mikrosilika-basierten Feuerbeton das Auftreten der Phase, in der Wasser gebunden wird, deutlich verzögert ist und der Anteil an in CAH-Phasen gebundenem Wasser über den gesamten Abbindezeitraum des mikrosilika-basierten Feuerbetons deutlich geringer ist. Somit steht für einen längeren Zeitraum freies Wasser aus den Poren des Feuerbetons zur Verdunstung zur Verfügung.

### **6.2.7 Offene Porosität des mikrosilika-basierten Feuerbetons**

Der Volumenanteil der offenen Porosität des mikrosilika-basierten Feuerbetons (Abbildung 35, S. 79) sinkt während der ersten  $t = 24 \text{ h}$  deutlich von 13,0 % auf 7,8 % und fällt auf einen konstanten Porositätswert von 7,5 % bei  $t = 36 \text{ h}$  ab. Nach  $t = 36 \text{ h}$  sinkt die offene Porosität des mikrosilika-basierten Feuerbetons erneut deutlich ab und erreicht bei  $t = 48 \text{ h}$  einen Volumenanteil der offenen Porosität von 4,5 %. Zwischen  $48 \text{ h} \leq t \leq 96 \text{ h}$  sinkt die offene Porosität nur noch langsam auf 3,5 % ab. Für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton wurde ein vergleichbares, jedoch deutlich beschleunigtes Verhalten ( $t < 24 \text{ h}$ ) festgestellt. Wie schon für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton diskutiert, kann eine Reduzierung der offenen Porosität mit der Volumenexpansion der festen Phasen, die an der Hydratation des CA-Zements beteiligt sind,

erklärt werden [FUJ1986, GOS2009]. Für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton schien dies auch zuzutreffen, da für diesen entsprechend zwei Bereiche der Wasserbindung in CAH-Phasen festgestellt wurden, die mit einer entsprechenden Abnahme der Porosität des Feuerbetons einhergehen. Im Falle des mikrosilika-basierten Feuerbetons kann jedoch nur ein deutlicher Bereich der Bindung von Wasser in CAH-Phasen beobachtet werden. Daher kann lediglich der zweite Bereich  $t > 36$  h auf die Bildung von hydrat-ähnlichen Strukturen im mikrosilika-basierten Feuerbeton und die damit verbundene Volumenexpansion der festen Phase zurückgeführt werden. Der Bereich der ersten Reduzierung der offenen Porosität des mikrosilika-basierten Feuerbetons innerhalb von  $t = 15$  h nach dem Mischen muss daher anders zu erklären sein. Eine mögliche Erklärung für die Reduzierung der offenen Porosität kann eine Gelbildung im Porenraum zwischen Mikrosilika-, reaktivtonerde- und CA-Zementpartikeln sein, die ebenso wie die Kristallisation der CAH-Phasen Poren im mikrosilika-basierten Feuerbeton füllt oder aber verschließt und die Poren daher messtechnisch nicht mehr erfassbar sind.

### 6.2.8 pH-Wert des mikrosilika-basierten Feuerbetons

Prinzipiell ist die Veränderung des pH-Wertes des mikrosilika-basierten Feuerbetons während des Abbindens (Abbildung 36, S. 80) mit der Veränderung des pH-Wertes des reaktivtonerde-basierten Feuerbeton während des Abbindens zu vergleichen. Es sind zwei wesentliche Anstiege des pH-Wertes des mikrosilika-basierten Feuerbetons, die durch eine Zeitspanne mit konstantem pH-Wert voneinander getrennt sind, zu beobachten.

Allerdings ist der pH-Wertanstieg im mikrosilika-basierten Feuerbeton zu Beginn der Messung deutlich gehemmt. So stellt sich nach dem Mischen ein pH-Wert von  $10,5 \leq \text{pH} \leq 10,8$  im Vergleich zu  $\text{pH} = 11,75$  im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton ein. Dies ist mit zwei verschiedenen Effekten zu erklären: 1)  $\text{Ca}^{2+}$ , das aus dem CA-Zement gelöst wird, wird durch die Citrat-Ionen aus dem Verflüssiger in  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-$ -Komplexen gebunden, 2)  $\text{Ca}^{2+}$  adsorbiert auf der großen Oberfläche der Mikrosilika-Partikel [LES2010, OLI2003].

Der konstante pH-Wert im mikrosilika-basierten Feuerbeton (dormante Phase) liegt bei etwa  $\text{pH} = 12,0$  gegenüber dem pH-Wert von  $\text{pH} = 12,3$  des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons in diesem Zeitintervall. Die Dauer dieser Zeitspanne konstanten pH-Wertes ist von etwa  $t = 3$  h beim reaktivtonerde-basierten Feuerbeton auf ca.  $t = 18$  h bei dem mikrosilika-basierten Feuerbeton verlängert. Dies kann mit zwei Effekten erklärt werden. Zum einen kann ein niedrigerer pH-Wert dazu führen, dass der Alterungsprozess der Passivierungsschicht auf den CA-Zementpartikeln verzögert wird und zum anderen ist es möglich, dass PCE-Moleküle sehr dicht nebeneinander auf der CA-Zementoberfläche (bzw. auf der Passivierungsschicht) adsorbieren und so die Löslichkeit des CA-Zements gemäß Winnefeld et al. und Wutz neben der Passivierungshemmung zusätzlich gehemmt wird [WIN2007, WUT2017].

Der zweite Anstieg des pH-Wertes im mikrosilika-basierten Feuerbeton auf  $12,6 \leq \text{pH} \leq 12,75$  verläuft gegenüber dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton deutlich langsamer. Der Anstieg beginnt ab  $t = 22$  h und dauert etwa bis zu  $t = 51$  h an. Ein Grund für den späteren und gehemmten

pH-Wertanstieg mit niedrigerem End-pH-Wert des mikrosilika-basierten Feuerbetons gegenüber dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton muss in den unterschiedlichen Versatzkomponenten des mikrosilika-basierten Feuerbetons im Vergleich zum reaktivtonerde-basierten Feuerbeton, dem Verflüssiger (PCE-Moleküle mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten und Zitronensäure) und dem Mikrosilika begründet sein. Es wird an dieser Stelle vermutet, dass die Zitronensäure, die eine Pufferung von  $\text{Ca}^{2+}$  im Wasser hervorruft, einen niedrigeren pH-Wert während der dormanten Phase hervorruft. Des Weiteren wird angenommen, dass der pH-Wert in der dormanten Phase einen wesentlichen Einfluss auf den Alterungsprozess der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Passivierungsschicht auf den CA-Zementpartikeln hat. Der Aspekt der Alterung der Passivierungsschicht wird auf S. 129 vertieft.

### **6.2.9 Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit von Hydratwassergehalt und Porenwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons**

Gemäß der Gegenüberstellung von Schallgeschwindigkeit und elektrischer Leitfähigkeit mit dem Hydrat- und Porenwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons (Abbildung 37, Abbildung 38, Abbildung 39 und Abbildung 40, S. 81 - S. 84) kann festgestellt werden, dass es zwei Bereiche des Hydratwassergehalts und des Porenwassergehalts gibt, welche mit dem Anstieg der Schallgeschwindigkeit bzw. dem Abfall der elektrischen Leitfähigkeit einhergehen. Für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton wurde lediglich ein Bereich identifiziert, für den sowohl Schallgeschwindigkeit, elektrische Leitfähigkeit, Hydratwasser- und Porenwassergehalt charakteristische Veränderungen aufweisen, die miteinander korrelieren. Die zwei klar voneinander getrennten Bereiche, die einen Anstieg der Schallgeschwindigkeit bzw. einen Abfall der elektrischen Leitfähigkeit im mikrosilika-basierten Feuerbeton hervorrufen, lassen vermuten, dass auch zwei verschiedene Mechanismen für die Messsignalveränderung verantwortlich sein müssten.

Zunächst muss festgehalten werden, dass es einer kontinuierlichen Steigerung des Hydratwasseranteils bzw. Reduzierung des Porenwasseranteils bedarf, um eine starke Veränderung in Schallgeschwindigkeit oder elektrischer Leitfähigkeit im mikrosilika-basierten Feuerbeton hervorrufen zu können. Die Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons steigt an sobald der Masseanteil an Hydratwasser 0,50 % und 1,50 % bis 2,00 % übersteigt bzw. der Masseanteil an Porenwasser 4,50 bzw. 2,50 bis 3,00 % unterschreitet. Die elektrische Leitfähigkeit beginnt abzufallen sobald der Masseanteil an Hydratwasser im mikrosilika-basierten Feuerbeton etwa 0,50 % bis 1,00 % und 2,00 % bis 2,25 % übersteigt bzw. der Masseanteil an Porenwasser etwa 4,00 % bis 4,50 % und 2,50 % bis 3,00 % unterschreitet.

Der sehr starke Anstieg der Schallgeschwindigkeit im mikrosilika-basierten Feuerbeton bei einem Masseanteil von exakt 0,50 % Hydratwasser und 4,50 % Porenwasser ist nicht auf eine Hydratation des CA-Zements zurückzuführen, da dieser ohne Veränderung des Hydratwassergehalts stattfindet (keine Bindung von Wasser in CAH-Phasen). Es wird vermutet, dass hier ein anderer Effekt wie z. B. eine Koagulationsreaktion überlagert (siehe  $\zeta$ -Potentialmessungen, S. 116). Der

korrespondierende Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons kann dem folgend auch nicht mit der Hydratationsreaktion begründet werden und ist auf die Komplexierung und/oder Gel-Bildung von  $\text{Ca}^{2+}$  mit der Zitronensäure des PCE-basierten Verflüssigers und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  gemäß den Erkenntnissen von Oliveira et al. und Pearce zu erklären [PEA1980, OLI2003].

### 6.3 Diskussion weiterer Aspekte

#### 6.3.1 Einfluss der $\text{CaCl}_2$ -Konzentration auf das $\zeta$ -Potential und den Fließwiderstand der Matrixsuspensionen des reaktivtonerde-basierten und des mikrosilika-basierten Feuerbetons

Das  $\zeta$ -Potential (Abbildung 41, S. 85) der reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension liegt bei  $\text{pH} = 12$  ohne  $\text{CaCl}_2$ -Zugabe bei  $\zeta = -10$  mV und das der  $\text{SiO}_2$ -Suspension (Mikrosilika) bei etwa  $\zeta = -30$  mV. Dies entspricht dem Verhalten, welches nach dem Stand der Technik bei  $\text{pH} = 12$  zu erwarten ist [MYH2010]. Das  $\zeta$ -Potential der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension liegt bei  $\text{pH} = 12$  mit  $\zeta = -17$  mV in etwa in der Mitte zwischen reinem  $\text{SiO}_2$  und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension. Obwohl der Volumenanteil an  $\text{SiO}_2$  nur bei etwa 15 % des Feststoffes liegt, dominiert der Austausch von Reaktivtonerde gegen Mikrosilika die Veränderung des  $\zeta$ -Potentials. Dies ist mit der, um den Faktor 3, höheren spezifischen Oberfläche des Mikrosilikas gegenüber der Reaktivtonerde zu erklären. Durch die Erhöhung der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration in den Suspensionen werden die Partikeloberflächen nach und nach mit  $\text{Ca}^{2+}$  belegt und das  $\zeta$ -Potential wird hierdurch verringert [CES1988, MUE1996] bis die Oberflächenladung kompensiert wird und durch eine weitere Adsorption auch umgeladen wird. Somit konnten für  $\text{SiO}_2$  bzw. Mikrosilika die Ergebnisse von Lesti et al. bestätigt werden [LES2010]. Darüber hinaus konnte der Effekt der Umladung auch für  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel und Mischungen aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ -Partikeln nachgewiesen werden. Im Stand der Technik ist die Umladung der Oberfläche von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln durch die Adsorption von Kationen bislang nicht dokumentiert. Für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  welches bei  $\text{pH} = 12$  nur eine mäßige Oberflächenladung aufweist wird eine  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration von etwa  $c_{\text{CaCl}_2} = 3$  mg/cm<sup>3</sup> Feststoff benötigt, um eine Kompensation der Oberflächenladung zu erzielen. Für  $\text{SiO}_2$  welches eine deutlich höhere spezifische Oberfläche gegenüber der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension aufweist und auch eine wesentlich höhere Oberflächenladung zeigt, wird eine um den Faktor 13 erhöhte Menge an  $\text{CaCl}_2$  ( $c_{\text{CaCl}_2} = 40$  mg/cm<sup>3</sup> Feststoff) benötigt, um die Oberflächenladung auf  $\zeta = 0$  mV zu reduzieren. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension liegt mit einem  $\zeta$ -Potential von  $\zeta = 0$  mV bei  $c_{\text{CaCl}_2} = 7$  mg/cm<sup>3</sup> Feststoff zwischen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension und der reinen Mikrosilika-Suspension. Die Bestimmung der korrespondierenden relativen Fließwiderstandsveränderung (Abbildung 42, S. 86) hat gezeigt, dass die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Matrixsuspension bei  $0,8$  mg/cm<sup>3</sup>  $\leq c_{\text{CaCl}_2} \leq 3$  mg/cm<sup>3</sup> Feststoff und die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension bei  $1$  mg/cm<sup>3</sup>  $\leq c_{\text{CaCl}_2} \leq 11$  mg/cm<sup>3</sup> Feststoff den maximalen Fließwiderstand aufweist. Dies bedeutet, dass der Konzentrationsbereich des  $\text{CaCl}_2$  mit maximalem Fließwiderstand sowohl für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension als auch für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension in etwa mit dem Bereich des neutralen  $\zeta$ -Potentials ( $\zeta = 0 \pm 5$  mV für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension und  $\zeta = 0 \pm 10$  mV für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension) liegt. An diesem Punkt

ist die interpartikuläre elektrostatische Abstoßung minimal, so dass der resultierende Fließwiderstand der Suspensionen maximal wird. Dies bedeutet, dass es sich bei dem Ansteifen der reinen Matrixsuspensionen um eine  $\text{Ca}^{2+}$  bedingte Koagulationsreaktion handelt [MUE1996]. Durch die Umladung der Partikeloberflächen kommt es bei stark erhöhter  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration zu einer Wiederverflüssigung der Matrixsuspensionen. Dies steht im Widerspruch zum Stand der Technik. Nach Tervoort et al. wird hier eine stetige Zunahme der Viskosität mit steigender Ionenstärke (Salzkonzentration) festgestellt [TER2004]. Die reine  $\text{SiO}_2$ -Suspension steift schon bei geringer  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration von  $c_{\text{CaCl}_2} = 2 \text{ mg/cm}^3$  Feststoff derart stark an, dass ein mit den Matrixsuspensionen vergleichbares Verhalten nicht festgestellt werden kann. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Koagulation des Mikrosilikas die große Oberfläche eine starke interpartikuläre Van-der-Waals-Kraft hervorruft. Durch das starke Ansteifen der  $\text{SiO}_2$ -Suspension war eine weitere Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  nicht möglich.

Die Zugabe von PCE-Molekülen zu der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension (PCE-Moleküle mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten) und der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension (PCE-Moleküle mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten inklusive Zitronensäure) verändert das Verhalten der effektiven Oberflächenladung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{SiO}_2$ -Partikel grundlegend.

Durch die Zugabe des PCE mit der kurzen Hauptkette und den langen Seitenketten zu der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension erhöht sich deren  $\zeta$ -Potential von  $\zeta = -10 \text{ mV}$  auf  $\zeta = -15 \text{ mV}$ . Durch die Adsorption der PCE-Moleküle werden im Mittel zusätzliche Ladungsträger auf die Partikeloberfläche aufgebracht. Dies bedeutet, dass in diesem Fall nicht von einer flächigen Konformation wie von Plank et al. [PLA2005] diskutiert ausgegangen werden kann, da keine Abschirmung der Ladungen der Partikeloberfläche und der Hauptkette der PCE-Moleküle stattfindet. Es muss sich folglich um eine Konformation der PCE-Moleküle auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeloberfläche handeln, bei der die PCE-Hauptkette in Richtung der Suspension ragt („tail-like“-Konformation), so dass die Carboxylat-Gruppen der Hauptkette die Ladung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel in die Suspension hinein verstärken. Diese Konformation ist auch dahingehend nachvollziehbar, da die Ladung auf den Partikeloberflächen negativ dominiert ist und die positiven Teilladungen auf der Partikeloberfläche nur mäßig ausgeprägt sind. Aus dieser Situation heraus ist eine flächige Konformation der Hauptkette („train-like“-Konformation) von den PCE-Molekülen auf der Partikeloberfläche nur schwer vorstellbar. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 58 links dargestellt. Durch die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  in die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension mit dem PCE mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten kommt es zu einer Neutralisierung der Oberflächenladung. Eine Umladung der Partikeloberfläche durch die Adsorption von  $\text{Ca}^{2+}$ , wie für reines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beobachtet, konnte nicht festgestellt werden. Somit wurde auch keine zweite Adsorptionsschicht von  $\text{Ca}^{2+}$  ausgebildet, wie Sie von Plank et al. [PLA2006b] durch eine sekundäre Adsorptionsschicht aus  $\text{Ca}^{2+}$  auf PCE-Molekülen beschrieben wurde. Da die Partikelladung zu  $\zeta = 0 \text{ mV}$  kompensiert wird, muss vermutet werden, dass durch die partielle Umladung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeloberfläche durch  $\text{Ca}^{2+}$  eine Veränderung der Konformation der PCE-Moleküle auf der Partikeloberfläche erreicht wird.  $\text{Ca}^{2+}$  auf der Partikeloberfläche dient als zusätzliche Ankergruppe auf der Partikeloberfläche und

ermöglichen somit eine flächigere Konformation der PCE-Moleküle auf der Partikeloberfläche, die zwischen der „train-like“-Konformation und der „loop-like“-Konformation liegen [MOL2000, TAD2012, PLA2006b] (Abbildung 58 rechts). Diese Interpretation wird durch die korrespondierenden rheologischen Messungen bestätigt. Durch die Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  verringert sich der Fließwiderstand der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension mit PCE-Verflüssiger stetig, obwohl das  $\zeta$ -Potential neutral ist. Somit ist eindeutig, dass bei der Neutralisation der Oberflächenladung durch  $\text{CaCl}_2$ -Zugabe in die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension eine effektive sterische Abschirmung der Partikel- und PCE-Hauptkettenladung durch die Seitenketten der PCE-Moleküle eintritt. Eine reine Ladungskompensation durch  $\text{Ca}^{2+}$  scheidet aus, da dies mit einer Koagulation/einem Ansteifen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension einhergehen würde.

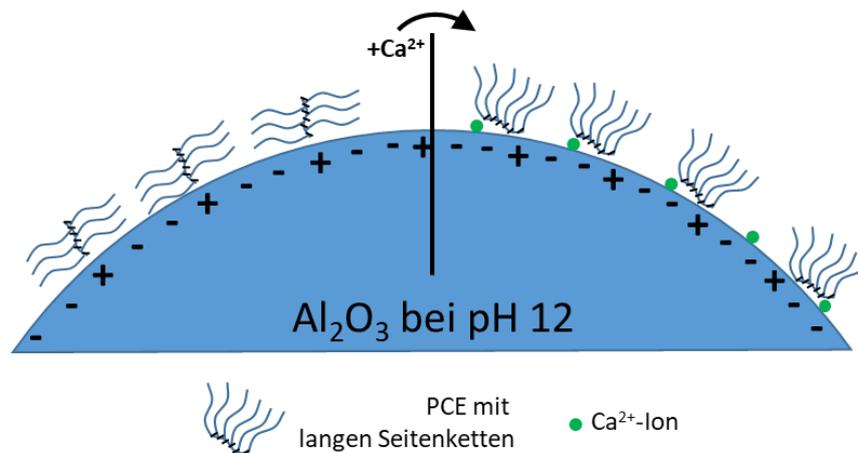


Abbildung 58: Adsorptionskonformation der PCE-Moleküle (kurze Hauptkette, lange Seitenketten) auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln; links) Verflüssigung nach dem Mischen mit mäßiger  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration; rechts) Verflüssigung mit erhöhter  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration.

Die Verwendung des PCE mit der langen Hauptkette und den kurzen Seitenketten und Zitronensäure für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension zeigt, dass das  $\zeta$ -Potential durch die Zugabe der PCE-Moleküle auch gegenüber dem  $\zeta$ -Potential der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension mit PCE deutlich zunimmt. Dies bedeutet, dass durch die Zugabe der PCE-Moleküle mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten und der Zitronensäure die Dichte negativer Teilladungen gegenüber positiven Teilladungen deutlich erhöht wird. Die  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche ist stark negativ geladen [MYH2010], so dass PCE-Moleküle und  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$ -Ionen nur sehr begrenzt auf den statistisch spärlich zur Verfügung stehenden positiven Teilladungen auf der Oberfläche von  $\text{SiO}_2$  adsorbieren können. Eine flächige Konformation („train-like“-Konformation) von PCE-Molekülen mit sehr kurzen Seitenketten, wie sie von Plank et al. [PLA2005, PLA2006b] beschrieben wurde erscheint nur begrenzt möglich, da  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Partikeloberflächen im Gegensatz zu CS-Zementpartikeloberflächen bei  $\text{pH} = 12$  deutlich negativ geladen sind. PCE-Moleküle können folglich nur an den vereinzelt vorhandenen positiven Ankergruppen der  $\text{SiO}_2$ -Oberfläche adsorbieren. Die Adsorption der PCE-Moleküle und  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$ -Ionen auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln ist gegenüber der Adsorption auf  $\text{SiO}_2$  deutlich höher, da die mittlere negative Oberflächenladung signifikant geringer ist und somit statistisch deutlich mehr positive Teilladungen auf der Partikeloberfläche vorhanden sind. Somit ist eine erhöhte Adsorptionsdichte von PCE-Molekülen

und  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$  auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeloberflächen zu begründen. Ebenso ist es möglich, dass die lange Hauptkette der PCE-Moleküle an mehreren Stellen der Hauptkette an Ankerpunkten auf der Partikeloberfläche adsorbiert und dadurch eine eher flächige („train-like“ oder „loop-like“) Konformation der PCE-Moleküle auf der Oberfläche realisiert wird. Dieser Zustand der Oberflächen in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension mit PCE mit langer Hauptkette, kurzen Seitenketten und Zitronensäure ist in Abbildung 59 links dargestellt. Wenn nun  $\text{CaCl}_2$  zugegeben wird, dann bindet das  $\text{Ca}^{2+}$  zunächst das  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$  aus dem Porenwasser und von den Partikeloberflächen in  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{-}$ -Komplexen, wie dies von Pearce und Oliveira et al. [PEA1980, OLI2003] beschrieben wurde. Das  $\zeta$ -Potential der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension ändert sich hierdurch bis zu einer  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration von  $1 \text{ mg/cm}^3 \leq c_{\text{CaCl}_2} \leq 2 \text{ mg/cm}^3$  Feststoff nicht. Erst wenn alle Citrat-Ionen komplett mit  $\text{Ca}^{2+}$  komplexiert sind, führt dies zu weiteren Auswirkungen auf die Oberflächenladung. Das zusätzlich hinzugegebene  $\text{CaCl}_2$  führt ab etwa einer  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration von  $1 \text{ mg/cm}^3 \leq c_{\text{CaCl}_2} \leq 2 \text{ mg/cm}^3$  Feststoff zu einer Komplexierung/Fällung eines Ca-Citrat-PCE-Gels. Diese Komplexierung/Fällung von  $\text{Ca}^{2+}$  und PCE-Molekülen ist aus dem Stand der Technik für PCE-Moleküle mit kurzen Seitenketten und auch für Zitronensäure bekannt [RIC1989, HIR2008, HIR2009, SAC2009, PEA1980, OLI2003]. Gleichzeitig zur Bindung der PCE-Moleküle mit kurzen Seitenketten mit  $\text{Ca}^{2+}$ , adsorbiert  $\text{Ca}^{2+}$  auf der Partikeloberfläche von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$ . Dieser Zustand der Oberflächen in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension mit PCE nach  $\text{CaCl}_2$ -Zugabe ist in Abbildung 59 rechts dargestellt. Sowohl die Desorption des PCE mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten mit anschließender Fällung als auch die Adsorption des  $\text{Ca}^{2+}$  auf den Feststoffoberflächen führt zu einer deutlichen Reduzierung des  $\zeta$ -Potentials. Bei einer  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration von etwa  $c_{\text{CaCl}_2} = 150 \text{ mg/cm}^3$  Feststoff wechselt das  $\zeta$ -Potential, analog zur  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension ohne PCE, geringfügig in den positiven  $\zeta$ -Potentialbereich. Hierfür ist jedoch etwa der 15-fache Anteil an  $\text{CaCl}_2$  nötig. Durch die Bildung des Ca-Citrat-Komplexes und der unmittelbar folgenden Fällung eines Ca-PCE-Gels in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension tritt bereits durch eine sehr geringe Erhöhung der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration auf nur  $c_{\text{CaCl}_2} = 0,3 \text{ mg/cm}^3$  Feststoff eine Verdopplung des Fließwiderstandes ein. Durch eine Erhöhung der  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration auf bis zu  $c_{\text{CaCl}_2} = 1 \text{ mg/cm}^3$  Feststoff kommt es zu einer vollständigen Flockung des rheologischen Systems der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension mit PCE. Diese Flockung beginnt schon bei sehr geringer  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration, deutlich früher, wie dies aus den  $\zeta$ -Potentialmessungen zu erwarten gewesen wäre. Dies bedeutet, dass der Fließwiderstand neben der Veränderung der Oberflächenladungen zunächst durch das Ca-Citrat-Gel deutlich verändert werden. Die endgültige Koagulation/Flockung des rheologischen Systems der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension wird jedoch durch die Fällung von Ca-PCE hervorgerufen. Die Tatsache, dass der Fließwiderstand der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension mit PCE sehr schnell ansteigt, wenn  $\text{CaCl}_2$  zugegeben wird, ist damit zu erklären, dass der Wassergehalt der verflüssigten Matrixsuspensionen sehr niedrig ist. Eine Störung des Verflüssigungssystems hat somit ein sehr starkes Ansteifen der Suspension zur Folge.

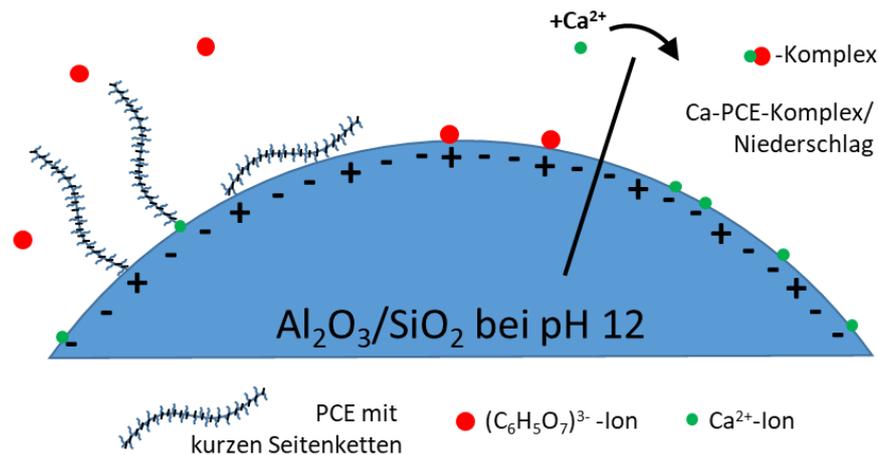


Abbildung 59: Adsorptionskonformation der PCE-Moleküle (lange Hauptkette, kurze Seitenketten und Zitronensäure) auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{SiO}_2$ -Partikeln; links) Verflüssigung nach dem Mischen mit mäßiger  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration; rechts) Versagen der Verflüssigung mit erhöhter  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration.

Neben der Erklärung der Umlagerung von PCE-Molekülen auf den Partikeloberflächen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension bei Erhöhung der Dichte positiver Ankergruppen auf der Oberfläche durch die  $\text{Ca}^{2+}$ -Adsorption (siehe vorherige Abschnitte), kann die Kompensation der Oberflächenladung auch durch einen weiteren Effekt erklärt werden. Wenn die Ladungsdichte auf der PCE-Hauptkette vergleichsweise niedrig ist, ist auch die Adsorptionsdichte von PCE-Molekülen niedrig [WIN2007], reicht aber aus, um eine gute Fließfähigkeit zu erzielen. Wenn die Dichte an  $\text{Ca}^{2+}$ -Ankergruppen durch die  $\text{Ca}^{2+}$ -Adsorption auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln erhöht wird, dann kann auch der Anteil an adsorbierten PCE-Molekülen deutlich erhöht werden (Abbildung 60). Auch durch diesen Effekt kann es sukzessive zu einer verbesserten Abschirmung der Oberflächenladung kommen, die in einer ungeladenen Oberfläche bei maximaler Adsorption von PCE-Molekülen endet. Beide Mechanismen können gleichzeitig ablaufen.

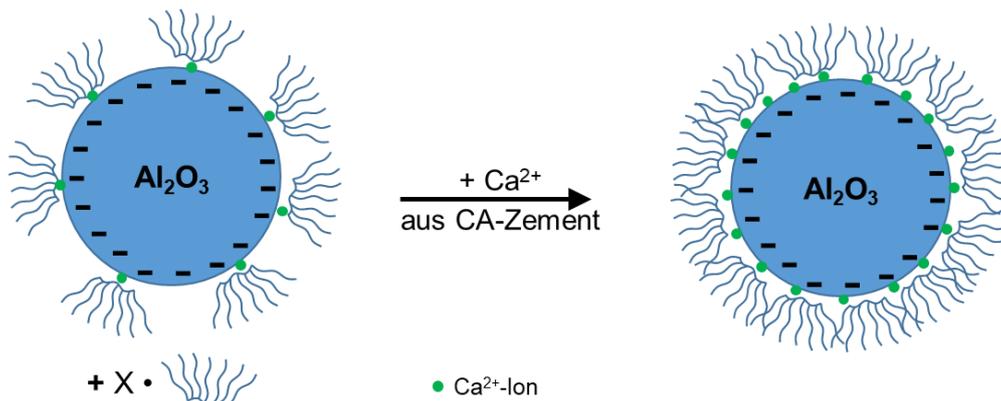


Abbildung 60: Schematische Darstellung der Wechselwirkung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit PCE-Molekülen mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten bei Lösung von  $\text{Ca}^{2+}$  aus CA-Zement.

Werden der reaktivtonerde-basierte und der mikrosilika-basierte Feuerbeton ohne CA-Zement (bei  $\text{pH} = 12$ ) mit  $\text{CaCl}_2$  versetzt (Abbildung 43, S. 87), so bestätigt dies das rheologische Verhalten (Fließwiderstand), welches bereits für die entsprechende Matrixsuspensionen diskutiert wurde. Der reaktivtonerde-basierte Feuerbeton ändert sein rheologisches Verhalten nicht, wenn die  $\text{CaCl}_2$ -Konzentration deutlich erhöht wird. In Analogie zu den Suspensionsversuchen, müsste der

Fließwiderstand des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons sinken. Der sinkende Fließwiderstand in der Matrixsuspension wird jedoch durch den Einfluss des Grobkorns auf die Fließfähigkeit des gesamten Feuerbetons überdeckt. Dieses Verhalten deckt sich mit dem langen Zeitraum von  $8 \text{ h} \leq t \leq 9 \text{ h}$  in dem sich die Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons unmittelbar nach dem Mischen nicht ändert. Der mikrosilika-basierte Feuerbeton koaguliert hingegen unmittelbar, wenn eine  $\text{CaCl}_2$ -Dosierung von  $c_{\text{CaCl}_2} > 1 \text{ mg/cm}^3$  des Feststoffes der Matrixsuspension erfolgt. Durch das Mischen während der  $\text{CaCl}_2$ -Dosierung beim mikrosilika-basierten Feuerbeton kommt es unmittelbar zu einer Granulation. Wenn der Strukturaufbruch durch das Mischen des mikrosilika-basierten Feuerbetons ausbleibt, bildet sich fester Block des Feuerbetons. Dieses Verhalten deckt sich mit dem sehr frühen Ansteifen des mikrosilika-basierten Feuerbetons nach etwa  $t = 1 \text{ h}$ .

Die Neigung der PCE-verflüssigten Feuerbetone schnell Anzusteiern (PCE-Moleküle mit kurzen Seitenketten) oder eben lange offen zu bleiben (PCE-Moleküle mit langen Seitenketten) ist folglich weniger auf die mineralogische Zusammensetzung der Rohstoffkomponenten oder die Zementqualität zurückzuführen. Diese Verhaltensweisen sind mit dem Adsorptions-, Desorptions- und Fällungsverhalten von PCE-Molekülen mit  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement in den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (- $\text{SiO}_2$ )-Matrixsuspensionen zu erklären. Somit konnte der Stand der Technik um messtechnisch fundierte Modelle zu dem Adsorptions- und Verflüssigungsverhalten von PCE-Molekülen mit langen und kurzen Seitenketten auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{SiO}_2$ -Partikeln sowie dem Verhalten der PCE-Moleküle während der frühen Lösung von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen aus dem CA-Zement erweitert werden.

### **6.3.2 Einfluss von Mikrosilika-Gehalt und PCE-Typ auf die Abbindecharakteristik**

Die Abbindeversuche mit dem mikrosilika-basierten Feuerbeton bei einer schrittweisen Reduzierung des Masseanteils an Mikrosilika von 3 % auf 0 % (Abbildung 44 und Abbildung 45, S. 88 - S. 89) zeigen, dass durch die Reduzierung des Mikrosilika-Gehalts die Charakteristik der Schallgeschwindigkeitsentwicklung nicht verändert wird. Es ist ebenfalls keine Veränderung der Hydratationsdynamik des mikrosilika-basierten Feuerbetons durch die Mikrosilikareduzierung festzustellen. Erst durch den Wechsel des PCE-Verflüssigers vom mikrosilika-kompatiblen PCE-Verflüssiger mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten zum reaktivtonerde-kompatiblen PCE-Verflüssiger mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten (entspricht reaktivtonerde-basiertem Feuerbeton) kommt es zu dem beschriebenen Wechsel der Abbindecharakteristik des mikrosilika-basierten Feuerbetonsystems zu der Abbindecharakteristik des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons. Dies bedeutet, dass die Abbindecharakteristik der verwendeten Feuerbetone durch das Verhalten der verwendeten PCE-basierten Verflüssiger im Feuerbeton bestimmt wird. Mikrosilika beeinflusst die Abbindecharakteristik erst dadurch, dass die nötige Kompatibilität des Verflüssigers hinsichtlich der Verflüssigungswirkung mit dem Mikrosilika, die Wahl eines anderen Verflüssigers für den mikrosilika-basierten Feuerbeton im Vergleich zum reaktivtonerde-basierten Feuerbeton nötig gemacht hat. Der PCE-Verflüssiger mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten ist nach Herstellerangaben und eigenen praktischen Erfahrungen nicht für die Verflüssigung mikrosilika-basierter Feuerbetone geeignet. Der Sachverhalt, dass die

Abbindecharakteristik im Wesentlichen durch das Verflüssigungssystem bzw. Additive, die eine Abbindebeschleunigung bzw. -verzögerung hervorrufen sollen, bestimmt wird ist im Stand der Technik nicht eindeutig geklärt. Somit konnten im Rahmen der Diskussion in diesem Abschnitt die Darstellungen von Krause et al. eindeutig bestätigt werden [KRA2012].

### **6.3.3 Einfluss der PCE-Konzentration auf die Abbindekinetik des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons**

Im Rahmen der Diskussion der Abbindekinetik des reaktivtonerde-basierten-Feuerbeton wurden bereits die Ursachen für die lange Zeit ( $8 \text{ h} \leq t \leq 9 \text{ h}$ ) ohne Schallgeschwindigkeitsanstieg diskutiert. Als mögliche Ursachen wurde eine dichte Belegung der CA-Zementpartikel mit den PCE-Molekülen, die eine Lösungshemmung des CA-Zements hervorrufen kann und eine Nachverflüssigung neu gebildeter Feststoffoberflächen (CAH-Phasen) durch freie PCE-Moleküle im Porenwasser, die auf neuen Feststoffoberflächen (CAH-Phasen) adsorbieren, diskutiert. Die Versuche mit steigendem Masseanteil des PCE von 0,075 % auf 0,3 % im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton mit dem PCE-Verflüssiger mit der kurzen Hauptkette und den langen Seitenketten der PCE-Moleküle bei  $rF = 90 \%$  hat sowohl eine signifikante Verzögerung des ersten (um  $t = 6,5 \text{ h}$ ) als auch des zweiten Schallgeschwindigkeitsanstiegs (um  $t = 13 \text{ h}$ ) zur Folge (Abbildung 54, S. 97).

Der niedrigere PCE-Gehalt (Masseanteil 0,075 %) reicht aus, um den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton gut zu Verflüssigen. Darüber hinaus sind auch noch freie PCE-Moleküle in dem Porenwasser gelöst [WIN2007]. Wenn neue Oberflächen durch CAH-Phasen gebildet werden, adsorbieren die freien PCE-Moleküle auf den neu gebildeten Feststoffoberflächen und halten so die Verflüssigung des rheologischen Systems des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons aufrecht. Bei dem niedrigen PCE-Gehalt (Masseanteil 0,075 %) ist die Konzentration des selbigen im Porenwasser jedoch vergleichsweise gering (der größte Anteil an PCE-Molekülen ist auf den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeloberflächen adsorbiert), so dass die Verflüssigungswirkung nachlässt, sobald ein gewisser Anteil an CAH-Phasen gebildet wurde und die verbleibenden freien PCE-Moleküle darauf adsorbiert sind ( $t = 2,5 \text{ h}$ ). Darüber hinaus gebildete neue CAH-Phasen können nicht mehr verflüssigt werden und bewirken eine Koagulation der Matrixsuspension des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons. Dieser Mechanismus ist in Abbildung 61A dargestellt. Wenn die PCE-Konzentration nun auf einen Masseanteil von 0,3 % gesteigert wird, ist die Verflüssigungswirkung des PCE mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten nach wie vor gut. Die Konzentration an freien PCE-Molekülen im Porenwasser ist hierdurch deutlich erhöht. Wenn nun neue CAH-Phasen durch die Hydratation gebildet werden, ist das rheologische System deutlich länger stabil, da die hohe Konzentration an freien PCE-Molekülen im Porenwasser diese verflüssigen kann. Somit dauert es deutlich länger, bis die PCE-Moleküle verbraucht sind und die Bildung neuer Feststoffoberflächen zu einer Koagulation des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons führt ( $t = 9 \text{ h}$ ). Diese Situation ist in Abbildung 61B schematisch dargestellt. Aus diesen Beobachtungen und Erörterungen kann geschlossen werden, dass die Ladungsdichte auf der Hauptkette der PCE-Moleküle mit der kurzen Hauptkette und den langen Seitenketten vergleichsweise gering sein muss. Nur so ist es möglich, dass genügend freie PCE-Moleküle im Porenwasser verfügbar sind,

um eine Nachverflüssigung neuer Feststoffoberflächen (CAH-Phasen) über einen gewissen Zeitraum zu ermöglichen. Diese entspräche der Theorie der Wirkungsmechanismen von PCE-Molekülen gemäß Winnefeld et al. [WIN2007]. Die Erkenntnis der Nachverflüssigung von CAH-Phasen durch den PCE mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten hat somit gezeigt, dass sich die Mechanismen der Nachverflüssigung von CSH-Phasen durch PCE-Moleküle bei der Hydratation von CS-Zementen auf die Nachverflüssigung von CAH-Phasen durch PCE-Moleküle bei der Hydratation von CA-Zement übertragen lassen.

Die Verzögerung des zweiten Anstiegs der Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bei Erhöhung der PCE-Konzentration geht mit einer identischen Verzögerung der Kristallisationswärmeentwicklung im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton einher. Dies bedeutet, dass auch die Bildung von CAH-Phasen entsprechend verzögert wird. Es ist ein Indiz dafür, dass die Hydratation, neben der Passivierung durch die thermodynamische Lösungshemmung bei mäßigem pH-Wert ( $\text{pH} < 12,3$ , S. 129), zusätzlich gehemmt wird, indem die PCE-Moleküle sehr dicht auf der CA-Zementpartikeloberfläche adsorbieren, so den Zugang von Wasser zu der Oberfläche der CA-Zementpartikel behindern und dies eine zusätzliche sterische Lösungshemmung zur Folge hat. Gemäß der Theorie von von Seyerl und Wutz et al. sollen PCE-Moleküle mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten jedoch sehr durchlässig für Wasser sein und ein schnelles Lösen des CA-Zements in Wasser ermöglichen (vergleiche Abbildung 12, S. 28) [WUT2017]. Dies steht im Widerspruch zu den an dieser Stelle erörterten Gegebenheiten bei Veränderungen der PCE-Konzentration im Feuerbeton. Es kann lediglich bestätigt werden, dass das Prinzip des leichten Zugangs von Wasser zu der CA-Zementoberfläche gültig ist, wenn die PCE-Konzentration vergleichsweise gering ist. Durch eine gesteigerte PCE-Konzentration wird die Oberfläche von CA-Zementpartikeln dichter belegt und das Lösen des CA-Zements im Wasser wird, über die Bildung der Al-O-H-Passivierungsschicht hinaus, zusätzlich gehemmt. Der unterschiedliche Anteil an gebildeten CAH-Phasen im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton ist schematisch ebenfalls in Abbildung 61A+B dargestellt.

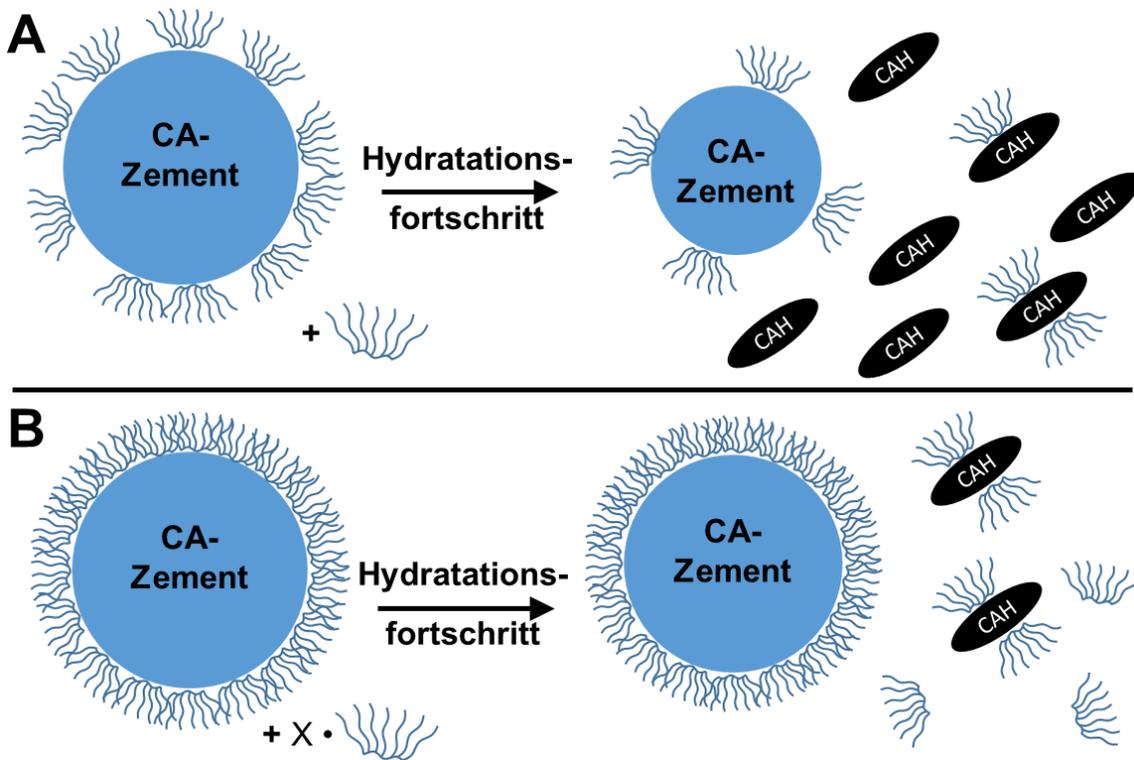


Abbildung 61: Schematische Darstellung des Einflusses der PCE-Konzentration (PCE-Moleküle mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten) im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton auf die Nachverflüssigung und das Ansteifen des Feuerbetons bei Hydratationsfortschritt; A) niedrige PCE-Konzentration; B) hohe PCE-Konzentration.

#### 6.3.4 Einfluss der Luftfeuchte auf die Schallgeschwindigkeit während des Abbindens

Der Vergleich zweier Schallgeschwindigkeitsmessungen des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bei  $rF = 90\%$  und  $rF = 95\%$  (Abbildung 53, S. 96) zeigt, dass die Kinetik der Haupterhärtung (zweiter Anstieg der Schallgeschwindigkeit bei ca.  $11\text{ h} \leq t \leq 15\text{ h}$ ) des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons durch den Unterschied in der relativen Luftfeuchte nicht verändert wird. Der erste Anstieg der Schallgeschwindigkeit im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton, der im Rahmen der Diskussion der Schallgeschwindigkeitsveränderung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bereits mit einer Koagulation in Verbindung gebracht wurde, wird durch die Reduzierung der relativen Luftfeuchte deutlich verändert. Bei  $rF = 95\%$  liegt der erste Schallgeschwindigkeitsanstieg des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons sehr nah bei der Haupterhärtung bei  $8\text{ h} \leq t \leq 11\text{ h}$ . Durch die Absenkung der relativen Feuchte auf  $rF = 90\%$  findet der Effekt des ersten Schallgeschwindigkeitsanstiegs des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bereits deutlich früher (ab  $t = 5\text{ h}$ ) statt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass durch die reduzierte relative Feuchte ein erhöhter Anteil an Wasser während des Abbindens des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons verdunsten kann. Durch das Verdunsten des Wassers kommt es früher zu einer Partikelannäherung in der Matrixsuspension und der reaktivtonerde-basierte Feuerbeton beginnt früher anzusteifen. Somit kann gefolgert werden, dass es sich bei dem ersten Anstieg der Schallgeschwindigkeit im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton nicht um eine ionenkonzentrationsbasierte Koagulation der Matrixsuspension handelt. Die Erkenntnis, dass eine ionen-basierte Koagulation im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton nicht stattfindet, deckt sich auch mit der

konsequenter Abnahme des Fließwiderstandes der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Matrixsuspension mit PCE-Verflüssiger (PCE-Moleküle mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten) bei Zugabe von  $\text{CaCl}_2$  (Abbildung 42, S. 86). Der erste Anstieg der Schallgeschwindigkeit im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton wird ganz allgemein durch einen Entzug des Wassers aus der Matrixsuspension hervorgerufen. Der Entzug des Wassers aus der Matrixsuspension wird, neben dem Verdunsten des Porenwassers während des Abbindens, zusätzlich durch die Bindung von Wasser in CAH-Phasen in Folge der stattfindenden Hydratationsreaktion hervorgerufen. Eine Beeinflussung des Abbindeverhaltens des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bedingt durch die relative Luftfeuchte findet folglich hauptsächlich dahingehend statt, dass ein verfrühtes Ansteifen des Feuerbetons auftreten kann, sobald in dem Feuerbeton ein kritischer Gehalt an Porenwasser unterschritten wird. Dies ist im Einklang mit den Erörterungen zum Zusammenhang zwischen einer Reduzierung des Porenwassergehalts und einem Anstieg der Schallgeschwindigkeit für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton (ab S. 107). Somit konnte für beide untersuchten Feuerbetone, den reaktivtonerde-basierten und den mikrosilika-basierten, festgestellt, dass deren Erhärtung zunächst durch eine Koagulation der Matrixsuspension der Feuerbetone eingeleitet wird. Gleiches wurde von Maeda et al. für das erste Ansteifen eines Feuerbetons vermutet [MAE2009].

### **6.3.5 Anstieg/Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit während der Haupthydratation bei Veränderung des WZ-Werts**

Die Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bei variierendem Wassergehalt haben gezeigt, dass zwei unterschiedliche Erscheinungsformen des Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit und entsprechende Mischformen auftreten. Die Erscheinungsformen des Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton sind dabei abhängig von dessen WZ-Wert. Zum einen wird ein deutlicher Rückgang der elektrischen Leitfähigkeit bei ca.  $10 \text{ h} \leq t \leq 16 \text{ h}$  des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons erfasst, wenn der WZ-Wert im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton  $< 1,0$  ist und zum anderen wird ein deutlicher Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt, wenn der WZ-Wert im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton  $> 1,75$  ist. Zwischen einem WZ-Wert von 1 und 1,75 im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton ist eine Mischform der zwei Erscheinungsformen der elektrischen Leitfähigkeit festzustellen, wobei bereits ab einem WZ-Wert  $> 1,25$  der Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit zur Haupthydratation gegenüber dem Abfall dominiert. In dem WZ-Wertbereich zwischen 1 und 1,75 bzw. 1,25 findet zunächst ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit statt, an den sich ein deutlicher Rückgang anschließt. Diese Verhaltensweise wurde bereits von Parr et al. beschrieben [PARR2007]. Eine Erklärung für dieses Verhalten gibt es bislang jedoch nicht. Diese Verhaltensweise des Verlaufs der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons wurde sowohl für den Fall der Variation des CA-Zementgehalts bei konstantem Wassergehalt, als auch bei der Variation des Wassergehalts bei konstantem CA-Zementgehalt festgestellt. Da es sich in den verwendeten Feuerbetonsystemen um Feuerbetone handelt, die einen weitestgehend realitätsnahen Wassergehalt aufweisen, kann hier nicht von verdünnten Suspensionen nach Barret et al. ausgegangen werden [BAR1974a, BAR1974b]. Wie

schon im Rahmen der Diskussion der elektrischen Leitfähigkeitsveränderung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons diskutiert wurde, muss davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem Abfall der elektrischen Leitfähigkeit um ein Austrocknen des Feuerbetons durch das Binden von Wasser in CAH-Phasen handelt. Die elektrische Leitung wird dadurch erschwert, dass der zur Leitung des Stroms zur Verfügung stehende Querschnitt (Wasser) in diesem Zeitintervall drastisch gesenkt wird und der Weg zur Stromleitung verlängert wird (Abbildung 46 und Abbildung 47, WZ-Wert  $< 1,0$ ). Der gegensätzliche Fall bei einem WZ-Wert oberhalb von 1,25 bzw. 1,75 zeigt einen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons, wenn die Haupthydratation stattfindet. Dies ist damit zu erklären, dass in exakt diesem Bereich die Haupthydratationsreaktion des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons stattfindet. Wenn die Haupthydratation stattfindet bedeutet dies, dass wesentlich mehr Ionen umgesetzt werden müssen. Das heißt, die CA-Phasen müssen sich zum einen schneller auflösen und zum anderen müssen mehr CAH-Phasen ausfallen. Die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons in diesem Bereich steigt deutlich. Das deutet darauf hin, dass die Lösungskinetik des CA-Zements während der Haupthydratation (Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit in diesem Zeitintervall) deutlich beschleunigt wird. Dies deckt sich auch mit dem Anstieg des pH-Wertes in diesem Zeitintervall (Abbildung 25, S. 70). Das Schema in Abbildung 62 verdeutlicht, dass es sich bei den Messwerten der elektrischen Leitfähigkeit an Feuerbetonen um einen zusammengesetzten Messwert, bedingt durch die Ionenkonzentration im Porenwasser und den Trocknungszustand des Feuerbetons, handelt. Die Effekte überlagern sich drastisch, so dass zu Beginn des Abbindens (vor der Haupthydratation) die elektrische Leitung durch gelöste Ionen im Porenwasser eines Feuerbetons dominiert wird. Durch die Haupthydratation wird den Poren das Wasser entzogen und die elektrische Leitung des Feuerbetons wird durch den Trocknungszustand des Feuerbetons dominiert. Die elektrische Leitfähigkeit des reinen Porenwassers wird durch den WZ-Wert nur unwesentlich beeinflusst [KAS2017]. Dies ist in Abbildung 62 durch die unterschiedliche Farbgebung des Wassers in den Poren hervorgehoben. Somit konnten die Kurvencharakteristika der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bei unterschiedlichem WZ-Wert und auch die entsprechenden Kurvencharakteristika für Feuerbetone und konzentrierte Suspensionen mit CA-Zement aus dem Stand der Technik in sich schlüssig erklärt werden. Somit konnte der Stand der Technik diesbezüglich um eine schlüssige Modellvorstellung für den Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit von Feuerbetonen während der Hydratation von CA-Zement ergänzt werden. Die Diskussion der Lösungskinetik des CA-Zementes und die Fällungskinetik der CAH-Phasen erfolgt im Rahmen der Diskussion der pH-Wertentwicklung während des Abbindens und dem Alterungsprozess der Passivierungsschicht auf den CA-Zementpartikeln (S. 128, S. 129).

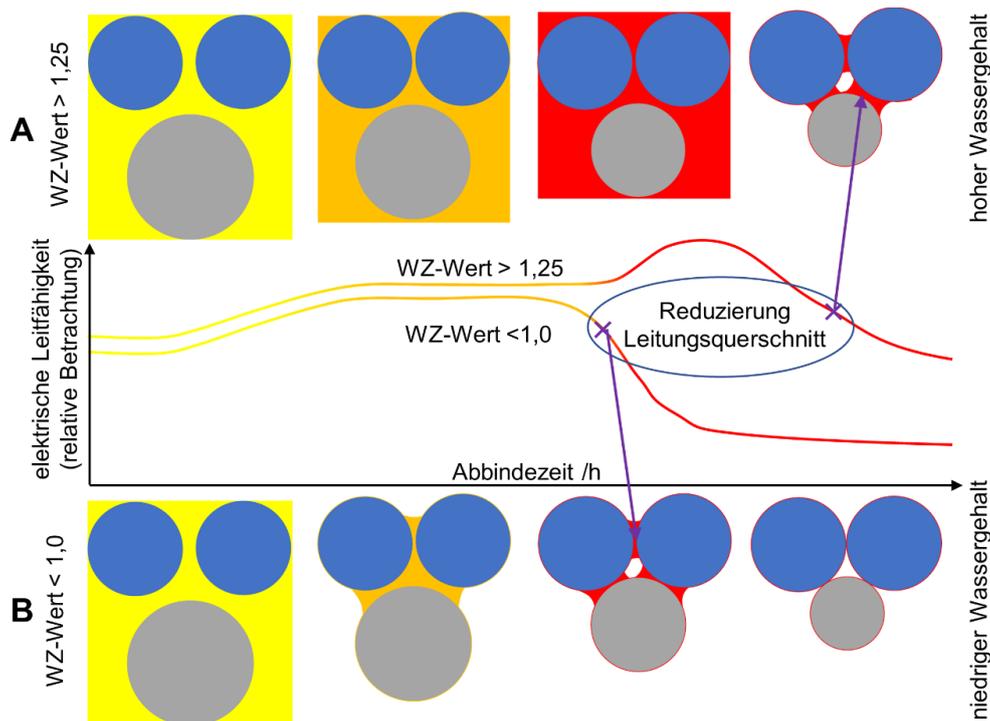


Abbildung 62: Schematische Veränderung der elektrischen Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bei WZ-Wert  $< 1,0$  und  $> 1,25$ ; gelb = Porenwasser mit niedriger Ionenkonzentration; orange = Porenwasser mit gesteigerter Ionenkonzentration; rot = Porenwasser mit hoher Ionenkonzentration; blau = feine Aluminiumoxidpartikel; grau = CA-Zementpartikel.

### 6.3.6 Verhältnis von C/A während der CA-Zementhydratation

Mit Hilfe des pH-Wertes (Abbildung 25, S. 70) kann die  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration gemäß Formel 3 (S. 39) zu unterschiedlichen Abbindezeitpunkten bestimmt werden. So liegt die  $\text{Ca}^{2+}/\text{CaO}$ -Konzentration zu Beginn der Messung bei  $c_{\text{Ca}^{2+}} = 2,8 \text{ mmol/l}$ , während der dormanten Phase bei  $c_{\text{Ca}^{2+}} = 10 \text{ mmol/l}$  und während der Haupthydratation bei  $c_{\text{Ca}^{2+}} = 50 \text{ mmol/l}$ . Diese Werte liegen im Rahmen der nach dem Stand der Technik zu erwartenden Konzentration. Die Schwankungen der festgestellten Konzentrationen im Stand der Technik sind zum Teil sehr groß, so dass nur der Konzentrationsbereich von  $5 \text{ mmol/l} \leq c_{\text{C,A}} \leq 40 \text{ mmol}$  sowohl für gelöstes CaO als auch für gelöstes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Referenz angenommen werden kann [BAR1974a, TRE1987, WÖH2008]. Unter Berücksichtigung der Feststellungen von Barret et al., Capmas et al. und Alt et al., dass das C/A-Verhältnis für C/A während der dormanten Phase bei 1,1 und während der Haupthydratation bei 1,7 liegt [BAR1974a, ALT2001, CAP1990], kann auch auf die Konzentration von gelöstem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Porenwasser geschlossen werden. Demnach muss von einer Konzentration an gelöstem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  von  $c_{\text{A}} = 9 \text{ mmol/l}$  während der dormanten Phase und von  $c_{\text{A}} = 30 \text{ mmol/l}$  während der Haupthydratation ausgegangen werden. Diese Steigerung der Konzentration von gelöstem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist qualitativ auch mit der gesteigerten Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei Zunahme des pH-Wertes (Abbildung 55, S. 98) zu erklären. Gemäß den Vermutungen von Barret et al. [BAR1974a], kann hieraus geschlossen werden, dass vor dem Ende der dormanten Phase hauptsächlich  $\text{CAH}_{10}$  und während der Haupthydratation tendenziell  $\text{C}_2\text{AH}_8$  und  $\text{AH}_3$  gebildet wird.

### 6.3.7 Geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktionen der CA-Zementhydratation

Anhand des pH-Wertes des reaktivtonerde- und des mikrosilika-basierten Feuerbetons und des Differenzenquotienten aus pH-Wert und Zeit kann eine Bewertung der Geschwindigkeit von Lösen des CA-Zements in Wasser und der Fällungsgeschwindigkeit von CAH-Phasen vorgenommen werden. Grundlegende Annahme dabei ist, dass die Veränderung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration, anhand des pH-Wertes bestimmt (Formel 3, S. 39), ein Maß für zunehmendes Lösen des CA-Zements bzw. ausfallende CAH-Phasen ist:

a)  $\frac{dpH}{dt} < 0$  Fällungsgeschwindigkeit (CAH) überwiegt gegenüber Lösungsgeschwindigkeit (CA)

b)  $\frac{dpH}{dt} = 0$  Fällungsgeschwindigkeit (CAH) entspricht Lösungsgeschwindigkeit (CA)

c)  $\frac{dpH}{dt} > 0$  Fällungsgeschwindigkeit (CAH) unterliegt gegenüber Lösungsgeschwindigkeit (CA)

Bei der Interpretation der pH-Wertveränderung des reaktivtonerde-basierten und des mikrosilika-basierten Feuerbetons stellt man fest, dass drei charakteristische Bereiche sowohl für den mikrosilika-basierten (Anstieg  $0 \text{ h} \leq t \leq 6 \text{ h}$  (c), Konstanz  $6 \text{ h} \leq t \leq 24 \text{ h}$  (b), Anstieg  $24 \text{ h} \leq t \leq 50 \text{ h}$  (c)) als auch für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton (Anstieg  $0 \text{ h} \leq t \leq 6 \text{ h}$  (c), Konstanz  $6 \text{ h} \leq t \leq 9 \text{ h}$  (b), Anstieg  $9 \text{ h} \leq t \leq 15 \text{ h}$  (c)) vorliegen. Im Folgenden wird auf den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton Bezug genommen (Abbildung 25, S. 70). Die anfängliche Steigerung des pH-Wertes auf  $\text{pH} = 12,3$  deutet auf ein schnelles Lösen des  $\text{Ca}^{2+}$  aus der CA-Zementpartikeloberfläche hin. Gleichzeitig findet zwar eine Fällung von CAH-Phasen statt (Abbildung 23, S. 68), diese muss jedoch deutlich langsamer sein, als die Auflösung des CA-Zement in Wasser ( $0 \text{ h} \leq t \leq 6 \text{ h}$ ), da der pH-Wert im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton weiter steigt (c). Die anschließende Zeitspanne konstanten pH-Wertes von  $\text{pH} = 12,3$  ( $6 \text{ h} \leq t \leq 9 \text{ h}$ ) ist so zu interpretieren, dass ein Gleichgewicht zwischen dem Lösen des CA-Zements in Wasser und der Fällung von CAH-Phasen während der dormanten Phase des Abbindens des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons besteht (b). Bei der Betrachtung der Bindung von Hydratwasser des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons über die Zeit ist festzustellen, dass sich der Anteil an in CAH-Phasen gebundenem Wasser in dieser Zeitspanne ( $6 \text{ h} \leq t \leq 9 \text{ h}$ ) ebenso nicht verändert (Abbildung 23, S. 68). Daraus kann geschlossen werden, dass Lösungsgeschwindigkeit von CA-Zement und Fällungsgeschwindigkeit CAH-Phasen nicht nur im Gleichgewicht sind, sondern dass weder CA-Zement gelöst noch CAH-Phasen gebildet werden. Da weder ein Lösen des CA-Zements noch eine Fällung von CAH-Phasen während der dormanten Phase des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons stattfindet, unterstreicht, dass es einen geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt des Hydratationsmechanismus geben muss, der diese „dormante Phase“ hervorruft. Nach  $t = 9 \text{ h}$  bis hin zu  $t = 15 \text{ h}$  steigt der pH-Wert im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton erneut an (c). Parallel kommt es zu einem Anstieg des in CAH-Phasen gebundenen Wassers. Da sowohl vor als auch nach der dormanten Phase ein Anstieg des in CAH-Phasen gebundenen Wassers festzustellen ist, wird gefolgert, dass die dormante Phase nicht auf eine Fällungshemmung der CAH-Phasen, sondern auf einer vorübergehenden Lösungshemmung des CA-Zements in dem

Porenwasser des Feuerbetons zurückgeführt werden muss. Nach dem Stand der Technik wird diese Lösungshemmung des CA-Zements als geschwindigkeitsbestimmender Schritt während der dormanten Phase ebenfalls von einigen Autoren angenommen und mit der Ausbildung einer Al-O-H-Passivierungsschicht auf der CA-Zementpartikeloberfläche erklärt, die das Lösen des CA-Zements in dem Porenwasser hemmt bzw. unterbindet [FUJ1986, GÖT2006].

Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der CA-Zementhydratation wechseln folglich während des Abbindezeitraums. Sowohl während des ersten Zeitraumes unmittelbar nach dem Kontakt des CA-Zement mit Wasser, als auch während der Haupthydratation, ist die Fällung der CAH-Phasen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (c), da das Lösen des CA-Zement in Wasser in diesen Zeitintervallen vergleichsweise schnell ist. Während der dormanten Phase ist das Lösen des CA-Zements im Porenwasser stark gehemmt (geschwindigkeitsbestimmender Schritt) und die Fällung weiterer CAH-Phasen wird nur durch das gehemmte Lösen des CA-Zement im Porenwasser unterbunden (b). Von Fujii et al. und Lamour et al. wird ein vergleichbares Verhalten beschrieben. Mit einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit zu Beginn und zum Ende der Hydratation mit einer sehr langsamen Hydratation zwischen diesen Zeitabschnitten [FUJ1986, LAM2001]. Das Vorgehen die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der CA-Zementhydratation nach dem Steigungsverhalten des pH-Wertes über die Zeit zu bewerten ist bislang nicht üblich. Teile der hier diskutierten Ergebnisse wurden bereits von Kasper et al. veröffentlicht [KAS2017]. Die Diskussion des Steigungsverhaltens des pH-Wertes des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons hat gezeigt, dass die durch eine Kombination der Erkenntnisse aus dem Steigungsverhalten des pH-Wertes und der Bestimmung des in Hydraten gebundenen Wassers, Rückschlüsse auf Fällungshemmung von CAH-Phasen oder Lösungshemmung von CA-Zement ermöglicht werden. Im Stand der Technik herrscht hierzu Unklarheit. Die neueren Untersuchungen wie Beispielsweise deuten jedoch stark auf eine Lösungshemmung durch Passivierung der CA-Zementoberfläche hin [GÖT2006]. Dahingehend konnte der Stand der Technik präzisiert werden: Zu Beginn der Reaktion des CA-Zements mit Wasser und während der Haupthydratation liegt demnach eine Fällungshemmung vor. Zwischen diesen zwei fällungsgehemmten Zeitintervallen kann eine Lösungshemmung bestätigt werden.

### **6.3.8 Lösungshemmung des CA-Zements durch Passivierung und Alterung der Passivierungsschicht von CA-Zement (dormanten Phase der Hydratation)**

Götz-Neunhoeffler hat im Zusammenhang mit der dormanten Phase die Ausbildung einer teilkristallinen Al-O-H-Schicht auf CA-Zement-Partikeln nachweisen können, die zu einer Hemmung bzw. Passivierung des Lösens des CA-Zements in Wasser führt. Götz-Neunhoeffler hat den Begriff des Alterns dieser Passivierungsschicht geprägt. Die Art der zeitlichen Degradation der Passivierungsschicht wurde jedoch nicht näher beschrieben [GÖT2006]. Fujii et al. und Klaus et al. gehen bei der zeitlichen Degradation der Passivierungsschicht von einer Rissbildung in der Passivierungsschicht aus [FUJ1986, KLA2015]. Die im Rahmen dieser Arbeit getätigten pH-Wertmessungen haben gezeigt, dass der pH-Wert während der dormanten Phase ( $6 \text{ h} \leq t \leq 9 \text{ h}$  bei dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton) konstant bei etwa  $\text{pH} = 12,3$  liegt und davor und danach

steigt. Dieser Effekt lässt vermuten, dass der pH-Wert des Porenwassers ein wichtiger Parameter ist, der elementar mit dem Beginn und dem Ende der dormanten Phase der CA-Zementhydratation verknüpft ist. Den folgenden Ausführungen liegt die Annahme zugrunde, dass sich die nach Götz-Neunhoeffler teilkristalline Passivierungsschicht [GÖT2006] hinsichtlich der Löslichkeit in Wasser auf Grund der chemischen Ähnlichkeit vergleichbar wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw.  $\text{AlO-OH}$  (Diaspor) verhält. Da Diaspor im System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$  die thermodynamisch stabile feste Phase ist ( $\Delta G < 0$ ), sind die entsprechenden berechneten Löslichkeiten von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{AlO-OH}$  (Diaspor) in Wasser im thermodynamischen Gleichgewicht identisch. In Folge wird daher nur die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  diskutiert. Die thermodynamischen Berechnungen der Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Wasser (Abbildung 55, S. 98) zeigen, dass  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Wasser bis zu einem pH-Wert von  $\text{pH} = 12,4$  nur sehr schlecht löslich ist und ab diesem pH-Wert exponentiell ansteigt. Da der pH-Wert im reinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Feuerbeton während der dormanten Phase (Alterungsprozess der Passivierungsschicht) mit  $\text{pH} = 12,3$  unterhalb von  $\text{pH} = 12,4$  bleibt, kann sich auch die Al-O-H-Passivierungsschicht auf dem CA-Zement (dormante Phase) nur nach und nach im Porenwasser lösen. Die Passivierung wird nur langsam aufgehoben und kollabiert, wenn der pH-Wert im Porenwasser des Feuerbetons  $\text{pH} = 12,4$  übersteigt.

Bei Erhöhung der Ionenkonzentration im Porenwasser steigt die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $\text{pH} = 13$  rechnerisch um 50 %. Der pH-Wert, ab dem die Löslichkeit deutlich ansteigt, sinkt auf bis zu  $\text{pH} = 11,5$  ab. Dies bedeutet, dass der Alterungsprozess der Passivierungsschicht auf dem CA-Zement beschleunigt wird, wenn Ionen aus weiteren Rohstoffen der Feuerbetons herausgelöst werden.

Der pH-Wert des mikrosilika-basierten Feuerbetons liegt während der dormanten Phase bei etwa  $\text{pH} = 12,0$  (Abbildung 36, S. 80). Somit ist die Löslichkeit einer sich bildenden Passivierungsschicht signifikant geringer und deren Alterungsprozess wird gegenüber dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton deutlich verlängert, da die Auflösung der Passivierungsschicht gehemmt ist. Dies spiegelt sich in einer deutlichen Verlängerung der dormanten Phase von  $t = 3$  h auf ca.  $t = 24$  h gegenüber dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton wieder, der während der dormanten Phase einen pH-Wert von  $\text{pH} = 12,3$  aufweist. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten ist die Pufferung von  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement durch die Zitronensäure, die im PCE-Verflüssiger (PCE-Moleküle mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten) enthalten ist. Dieser Effekt bewirkt den verringerten pH-Wert während der dormanten Phase im mikrosilika-basierten Feuerbeton.

Das Verhalten der Passivierungsschicht vor, während und nach dem Alterungsprozess ist schematisch in Abbildung 63 dargestellt. Demnach löst sich zunächst  $\text{Ca}^{2+}$  aus der Oberfläche der CA-Zementpartikel heraus und hinterlässt eine Aluminiumoxid- bzw. Diaspor-ähnliche Schicht (Al-O-H-Schicht) auf den CA-Zementpartikeln. Die Lösungsgeschwindigkeit von  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement lässt nach, da  $\text{Ca}^{2+}$  durch die Al-O-H-Passivierungsschicht diffundieren muss und die Dicke der Passivierungsschicht durch das Fortschreiten des Lösens von  $\text{Ca}^{2+}$  zunimmt. Da es sich bei der Bildung der Passivierungsschicht auf dem CA-Zement um eine Oberflächenverarmung und

nicht um eine Ablagerung neuen Materials handelt, verändert sich der Gesamtdurchmesser der CA-Zementpartikel nicht. Durch dieses Lösen von  $\text{Ca}^{2+}$  kommt es zu einem pH-Wertanstieg im Porenwasser auf etwa  $\text{pH} = 12,3$ . Der weitere Anstieg des pH-Wertes wird gehemmt bzw. gestoppt, da ein weiteres Lösen von  $\text{Ca}^{2+}$  durch die maximale Passivierung der Oberfläche der CA-Zementpartikel nicht möglich ist. In dem nun vorliegenden pH-Wertbereich, löst sich die Passivierungsschicht (Al-O-H) nur sehr langsam auf, da deren Löslichkeit in Wasser bei dem pH-Wert von maximal  $\text{pH} = 12,3$  begrenzt ist (Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Wasser, Abbildung 55, S. 98). Dieser Zeitabschnitt des sehr langsamen Lösens der Passivierungsschicht in einem pH-Wertbereich unterhalb von  $\text{pH} = 12,4$  stellt den Alterungsprozess der Passivierungsschicht gemäß Götz-Neunhoeffler dar [GÖT2006]. In dieser Zeitspanne ändert sich der pH-Wert nicht bzw. nur minimal, da kaum  $\text{Ca}^{2+}$  nachgelöst wird und der  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Anteil, der durch den Abbau der Passivierungsschicht zunimmt, keinen wesentlichen Einfluss auf den pH-Wert hat. Durch die langsame Auflösung der Passivierungsschicht nimmt der Durchmesser der CA-Zementpartikel nach und nach ab. Nach einigen Stunden ist die Passivierungsschicht soweit abgebaut, sodass ein weiteres Lösen von  $\text{Ca}^{2+}$  ermöglicht wird (Ende der dormanten Phase). Durch dieses erneute Lösen von  $\text{Ca}^{2+}$  wird der pH-Wert weiter erhöht. Die pH-Werterhöhung hat nun eine signifikant erhöhte Löslichkeit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Passivierungsschicht zur Folge, sodass zu diesem Zeitpunkt durch das Lösen von  $\text{Ca}^{2+}$  keine Passivierungsschicht mehr aufgebaut wird bzw. eine sich bildende Passivierungsschicht unmittelbar wieder abgebaut wird. In diesem Zeitabschnitt können folglich  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  parallel gelöst werden, so dass die Auflösung der CA-Zementpartikel ohne die Bildung der Passivierungsschicht auf den CA-Zementpartikeln möglich ist. Der pH-Wert im Porenwasser steigt nochmal deutlich auf einen Wert von  $\text{pH} = 13$  an. Zu diesem Zeitpunkt wird der CA-Zement ungehemmt im Wasser gelöst, sodass der CA-Zementpartikeldurchmesser signifikant bis hin zur vollständigen Auflösung des CA-Zements, des Verbrauchs von Wasser oder dem Übergang in den diffusionsgesteuerten Bereich der Hydratationsreaktion reduziert wird. Mit der hier vorgestellten Modellvorstellung konnte eine in sich schlüssige, messtechnisch fundierte, alternative Erklärung zum Alterungsverhalten der Passivierungsschicht auf CA-Zementpartikeln während der dormanten Phase der Hydratation von CA-Zement zu CAH-Phasen gegeben werden. Dieser steht den Vorstellungen von Fujii et al. und Klaus et al. entgegen [FUJ1986, KLA2015].

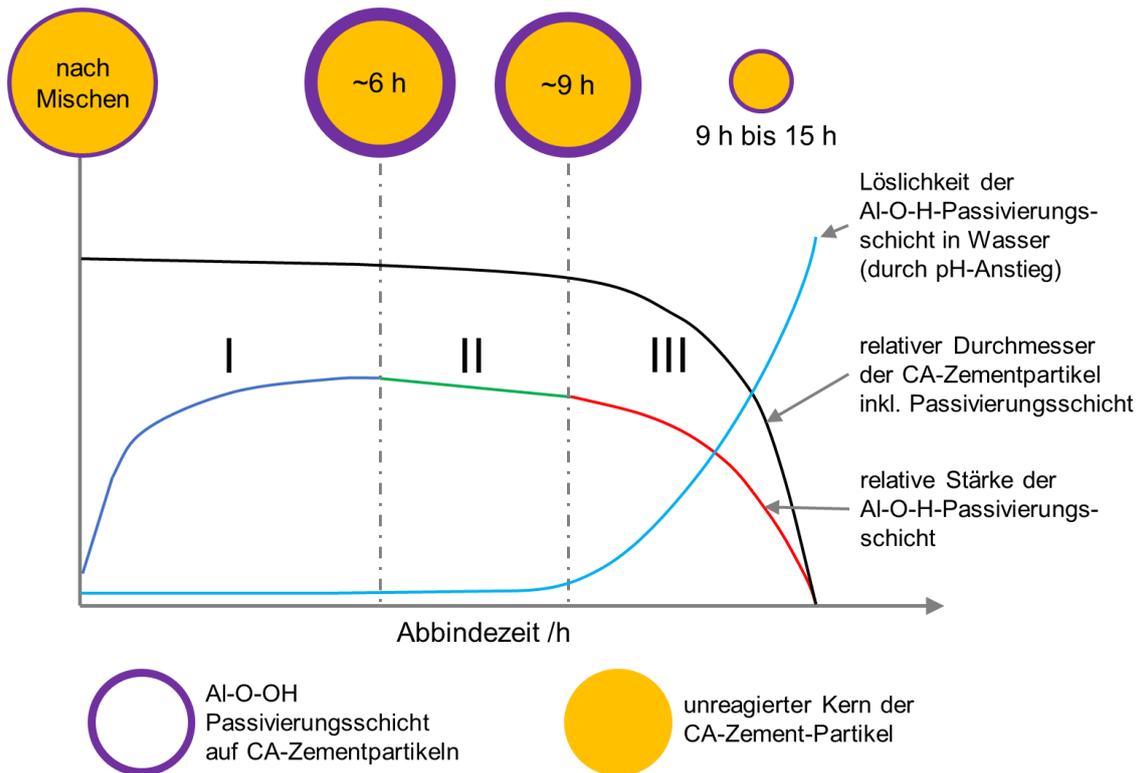


Abbildung 63: Schematische Darstellung der Veränderung von Löslichkeit der Passivierungsschicht, Dicke der Passivierungsschicht und CA-Zementpartikeldurchmesser in Abhängigkeit der Abbindezeit (Hydratationsfortschritt).

Der pH-Wert einer gesättigten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung liegt im Temperaturbereich von  $20\text{ °C} \leq T \leq 25\text{ °C}$  bei maximal  $\text{pH} = 12,6$  (Anhang 4). Somit erscheint es zunächst unrealistisch, dass der pH-Wert während des Abbindens auf einen pH-Wert von bis zu  $\text{pH} = 13$  steigt. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass die Löslichkeit von einzelnen Ionen in Anwesenheit entsprechender Gegenionen, wie beispielsweise  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , zum Teil deutlich ansteigen kann. Des Weiteren muss in Betracht gezogen werden, dass Verunreinigungen, die sich im Laufe der Auflösung des CA-Zements aus diesem oder aus anderen Rohstoffen lösen, den pH-Wert zusätzlich erhöhen können und somit einen  $\text{pH} > 12,6$  im Feuerbeton bewirken.

### 6.3.9 Einfluss der Temperatur auf die Abbindekinetik

Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine abbindekinetischen Untersuchungen in Abhängigkeit der Temperatur durchgeführt. Die Analyse der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte (S. 128) hat jedoch gezeigt, dass sowohl eine Lösungshemmung (dormante Phase) als auch eine Fällungshemmung (zu Beginn des Abbindens und zur Haupthydratation) während der CA-Zementhydratation vorliegt. In dieser Hinsicht sind zwei Zusammenhänge zu betrachten: Zum einen ist aus der Literatur eine Abnahme der Hydratationsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung von  $T = 20\text{ °C}$  auf  $T = 27\text{ °C}$  bekannt [BUS1986, BUS1990, EDM1988]. Zum anderen wurde im Rahmen der thermochemischen Berechnungen (Abbildung 56, S. 98) gezeigt, dass die Löslichkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei eben dieser Temperatursteigerung sukzessive zunimmt. Gemäß der erhöhten Löslichkeit bei Erhöhung der Temperatur müsste angenommen werden, dass die Hydratationsgeschwindigkeit in dem Temperaturintervall von  $20\text{ °C} \leq T \leq 27\text{ °C}$  ebenfalls zunimmt.

Da dies nach dem Stand der Technik nicht der Fall ist und in eben diesem Temperaturintervall eine Verzögerung der Hydratation stattfindet unterstreicht dies die Ergebnisse von George und Capmas et al.. Diese gehen bei der Verzögerung der Hydratation durch die Temperaturerhöhung von einer verstärkten Fällungshemmung aus, da die Fällung von  $CAH_{10}$  durch die Temperaturerhöhung thermodynamisch unwahrscheinlicher und die Bildung von  $C_2AH_8$  aus thermodynamischer Sicht noch nicht günstig ist [CAP1990, GEO1994]. Daraus kann geschlossen werden, dass die Hydratationsgeschwindigkeit von CA-Zement nicht nur durch die Auflösung der Passivierungsschicht, die gemäß den Ergebnissen der Löslichkeitsberechnungen der Passivierungsschicht (Abbildung 56, S. 98) mit steigender Temperatur beschleunigt werden müsste, sondern auch durch die Fällungshemmung der verschiedenen CAH-Phasen bestimmt wird. Hierdurch können die Annahmen des großen Einflusses der Fällungshemmung der von Capmas et al. und George et al. zumindest für die Haupthydratation bestätigt werden (siehe auch Diskussion der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte der CA-Zementhydratation, S. 128).

#### **6.3.10 Abklingen der Hydratationsreaktion, Verbrauch von Wasser und CA-Zement sowie Hydratationsgrad**

Alle Monitoringmethoden weisen darauf hin, dass die Hydratationsreaktion des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach etwa  $t = 15$  h deutlich langsamer wird. Die Probertemperatur des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons läuft nach der Haupthydratation langsam gegen  $T = 20$  °C (Lagerungstemperatur der Proben), die Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons strebt einem Maximum zu und die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons fällt gegen Ende des Abbindens nur noch langsam ab. Ebenso nimmt der Anteil an in CAH-Phasen gebundenem Wasser im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton zu diesem Zeitpunkt nur noch sehr langsam zu. Es ist jedoch nicht ganz klar, warum die Hydratationsreaktion im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton endet. Zum einen ist es möglich, dass der CA-Zement oder das Wasser aufgebraucht werden und zum anderen besteht die Möglichkeit, dass das Gefüge des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons durch die fortschreitende Hydratation dichter und der Wassergehalt verringert wird und somit nur noch ein diffusionsgesteuerter Fortschritt der Hydratation des CA-Zements möglich ist. Im Feuerbetongefüge kann für alle WZ-Werte des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ein Rest an grobem CA-Zement ( $d > 5$   $\mu\text{m}$ , zum Teil  $d > 70$   $\mu\text{m}$ ) festgestellt werden (Abbildung 52, S. 95) und der Anteil an Restporenwasser bei WZ-Wert von 0,64 liegt nach  $t = 96$  h noch bei einem Masseanteil von 0,50 % (Abbildung 50, S. 93). Daher kommt für das langsame Ende der Hydratation im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton lediglich ein diffusionsgehemmter Prozess in Frage. Dies deckt sich auch mit dem langsamen Ausklingen hin zu einem konstanten Endwert der einzelnen Monitoringmethoden. Da die Porosität des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons aufgrund der Volumendehnung der Hydratationsreaktion des CA-Zements immer weiter abnimmt und somit das Gefüge immer dichter wird, wird die Hypothese der diffusions-basierten Verlangsamung der Hydratationsreaktion hierdurch gestützt.

In der Annahme, dass die mineralogische Zusammensetzung der CAH-Phasen bei  $T = 20\text{ °C}$  aus  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  und  $\text{AH}_3$  besteht (Abbildung 11, S. 19) [GEO1994, CAP1990], ergibt sich hieraus für die Reaktion des CA-Zements (Masseanteil  $\text{Al}_2\text{O}_3$  70 %) für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton und einem WZ-Wert von 0,90 eine Hydratationsgrad zwischen 55 % und 95 % (Tabelle 12). Eine Erhöhung des WZ-Wertes auf 1,13 hat eine Steigerung des Hydratationsgrades auf 59,5 % bis 100 % (gerechnet 102,5 %) zur Folge. Da in den reaktivtonerde-basierten Feuerbetonen mikroskopisch stets deutliche Mengen an unreaktiertem CA-Zement nachgewiesen werden (Abbildung 52, S. 95) [ZIM2008], liegt der reale Hydratationsgrad zwischen den berechneten Minimal- bzw. Maximalwerten, lässt sich aber nicht weiter eingrenzen. Daraus folgt, dass der reale Phasenbestand der CAH-Phasen im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton eine Mischung aus  $\text{CAH}_{10}$ ,  $\text{C}_2\text{AH}_8$  und  $\text{AH}_3$  darstellt.

Tabelle 12: Berechnung des Hydratationsgrades des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach  $t = 48\text{ h}$  bei WZ-Wert 0,90 und 1,13 (Datenbasis: Abbildung 49, Abbildung 50).

Angenommene CAH-Phasenbildung:	$\text{CAH}_{10}$	$\text{C}_2\text{AH}_8$ und $\text{AH}_3$
<b>RTE-Basisversatz (WZ0,90)</b>		
idealer Hydratwassergehalt /Masseanteil in %	5,25	3,05
realer Hydratwassergehalt $t = 48\text{ h}$ /Masseanteil in %	2,90	2,90
berechneter reagierter CA-Zementgehalt /Masseanteil in %	2,76 von 5	4,75 von 5
Hydratationsgrad /%	55,2	95,1
<b>RTE-Versatz (WZ1,13)</b>		
idealer Hydratwassergehalt /Masseanteil in %	4,20	2,44
realer Hydratwassergehalt $t = 48\text{ h}$ /Masseanteil in %	2,50	2,50
berechneter reagierter CA-Zementgehalt /Masseanteil in %	2,38 von 4	4,10 von 4
Hydratationsgrad /%	59,5	100 (gerechnet 102,5)

### 6.3.11 Spezifische Oberfläche des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons

Für die Zunahme der Festigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach Gefriertrocknung mit zunehmender Abbindezeit wurde bereits der teilweise Verschluss von Poren (Reduzierung von Defektgröße und Defektdichte) durch die Volumenausdehnung der Hydratationsreaktion diskutiert. Ein zusätzlicher Faktor der Festigkeitsausprägung im Feuerbeton ist die Zunahme der spezifischen Oberfläche der Partikel in der Matrix des Feuerbetons. Es konnte eine Zunahme der spezifischen Oberfläche der Feuerbetonmatrix des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons von  $\text{sOF} = 2\text{ m}^2/\text{g}$  auf  $\text{sOF} = 5\text{ m}^2/\text{g}$  nachgewiesen werden (Abbildung 48, S. 92). Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Tretin et al. [TRE1987] Da im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton nur der CA-Zement zeitabhängig eine Reaktion durchläuft, ist daraus zu folgern, dass die Größe der gebildeten CAH-Phasenkristalle signifikant kleiner ist, als die Partikelgröße des CA-Zements. Durch die

gesteigerte spezifische Oberfläche im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton ist eine Zunahme der interpartikulären Haftkräfte zu verzeichnen, die eine Erhöhung der Festigkeit des Feuerbetons zur Folge hat. Dieser Effekt ist mit den Zusammenhängen zwischen der Partikelgröße und der Festigkeit, die aus dem Stand der Technik bekannt sind, im Einklang [LIU2003a]. Somit ist zu erwarten, dass die Erhöhung der spezifischen Oberfläche im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton zu dessen Festigkeitsausbildung beiträgt. Dieser Zusammenhang wurde im Stand der Technik bislang nicht diskutiert.

Unter zu Hilfenahme der spezifischen Oberflächen der einzelnen Rohstoffe gemäß technischen Datenblättern (Anhang 1, 8), kann eine spezifische Oberfläche von etwa  $sOF = 2,4 \text{ m}^2/\text{g}$  der Matrix des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons berechnet werden. Die Höhe der berechneten und gemessenen ( $t = 0 \text{ h}$ ) spezifischen Oberfläche der Matrix des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ist in etwa vergleichbar. Daher kann der Einfluss des Ausheizens der Proben vor der Messung weitestgehend vernachlässigt und die Messergebnisse als realistisch eingestuft werden.

#### **6.4 Modelle zum Abbindeverhalten von PCE-verflüssigten und CA-Zementgebundenen Feuerbetonen**

##### **6.4.1 Ansteifen und Festigkeitsentwicklung durch CAH-Phasenbildung und Porenwasserentzug**

Die Festigkeitsentwicklung im reaktivtonerde-basierten und dem mikrosilika-basierten Feuerbeton weist nach dem Abbinden und nach der Gefriertrocknung charakteristische Unterschiede auf. Diese werden in den folgenden Abschnitten sowie in Abbildung 64 (reaktivtonerde-basierter Feuerbeton) und Abbildung 65 (mikrosilika-basierter Feuerbeton) erläutert und schematisch dargestellt. In den folgenden Abschnitten wird, auf Basis dieser Abbildungen und den Erkenntnissen aus der Diskussion, die Erhärtung der zwei untersuchten Feuerbetone zusammenfassend beschrieben. Somit wird der Stand der Technik zum Abbinden von Feuerbetonen um eine mikrostrukturelle Beschreibung des zeitabhängigen Erhärtungsverhaltens (Festigkeitsausprägung) der zwei verwendeten Feuerbetone ergänzt.

###### **6.4.1.1 Biegefestigkeit nach dem Mischen**

Trivialerweise ist die Biegefestigkeit nach dem Mischen für den reaktivtonerde-basierten und den mikrosilika-basierten Feuerbeton bei  $\sigma_B = 0 \text{ MPa}$  (stabiles rheologisches System, Abbildung 64A 0 h, Abbildung 65A 0 h). Zu diesem Zeitpunkt liegt die Festigkeit nach Gefriertrocknung, sowohl für den reaktivtonerde-basierten als auch den mikrosilika-basierten Feuerbeton, bei etwa  $\sigma_B = 6 \text{ MPa}$  (Abbildung 64B 0 h, Abbildung 65B 0 h). Dies bedeutet, dass es bei Abwesenheit von Wasser (kein interpartikulärer Gleitfilm) ein hohes Grundvermögen zur Festigkeitsausbildung in hydraulisch gebundenen Feuerbetonen gibt, welches auf den interpartikulären Haftkräften der Partikel in der Feuerbetonmatrix (große spezifische Oberfläche) basiert und auch nach dem Stand der Technik zu erwarten ist [LIU2003a, TEL2007].

### **6.4.1.2 Gefriergetrocknetes Gefüge nach verschiedenen Abbindezeitpunkten**

Durch das Gefrierrocknen ist sowohl für den reaktivtonerde-basierten als auch für den mikrosilika-basierten Feuerbeton stets eine Zunahme der Festigkeit von  $\sigma_B > 6$  MPa durch den Entzug des verbliebenden Porenwassers zu beobachten. Daraus folgt, dass interpartikuläres Wasser im abgebundenen Zustand nach verschiedenen Zeitpunkten  $t \leq 48$  h stets einen Gleitfilm zwischen den Feststoffpartikeln hervorruft, der die Festigkeit absenkt (Unterschied zwischen Abbildung 64 bzw. Abbildung 65 jeweils A und B) [STA2000, BAR1994]. Im direkten Vergleich der Festigkeitswerte der Feuerbetone ist festzustellen, dass dieser Effekt über weite Teile des Abbindens dominant ist und einer frühen Festigkeitsentwicklung entgegensteht. Erst wenn die Hydratationsreaktion in den Feuerbetonen zu einem beträchtlichen Teil abgelaufen ist und das Porenwasser aus dem Feuerbeton herausgezogen hat, tritt der festigkeitsbildende Effekt der gebildeten CAH-Phasen in den Vordergrund. Sowohl eine Zunahme der spezifischen Oberfläche als auch die Reduzierung der Porosität, die eine Minimierung der Fehlstellen im Feuerbeton hervorruft, bewirken dann einen festigkeitssteigernden Effekt in der Mikrostruktur.

### **6.4.1.3 Festigkeitsentwicklung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons**

#### **Erstes Ansteifen – Koagulation**

Der reaktivtonerde-basierte Feuerbeton zeigt lange Zeit (für ca.  $t = 8$  h, Abbildung 64A 8 h) kein Ansteifen, welches sich in einer konstanten Schallgeschwindigkeit bzw. Festigkeit widerspiegelt (Schallgeschwindigkeit bleibt konstant niedrig, Biegefestigkeit  $\sigma_B = 0$  MPa). Nichtsdestotrotz ist zu diesem Zeitpunkt ein deutlicher Anteil des Wassers in CAH-Phasen gebunden (ca. 45% des Anmachwassergehalts). Dieses Verhalten wurde bereits im Rahmen von Abbildung 59, Abbildung 60 und Abbildung 61 (S. 120 - S. 124) erläutert und ist auf die Nachverflüssigung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons und neu gebildeter CAH-Phasen durch einen deutlichen Anteil an freien PCE-Molekülen im Porenwasser zurückzuführen. Somit konnte das von Winnefeld et al. beschriebene Nachverflüssigungsverhalten von CSH-Phasen durch freie PCE-Moleküle [WIN2007] auch für die Nachverflüssigung von CAH-Phasen durch PEC-Moleküle bestätigt werden. Erst wenn freie PCE-Moleküle im Porenwasser des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons verbraucht wurden und der Porenwassergehalt durch das weitere Binden von Wasser in CAH-Phasen während der Haupthydratation und/oder die Verdunstung von Wasser deutlich reduziert wird, kommt es zur Koagulation der Matrixsuspension. Es bilden sich deutliche interpartikuläre Kräfte zwischen den Partikeln der Matrixsuspension aus, ein unmittelbarer Feststoffkontakt bleibt jedoch noch aus, da eine Feuchtigkeitsschicht diese voneinander trennt. Die Schallgeschwindigkeit steigt auf über  $v = 3000$  m/s und die Biegefestigkeit auf ca.  $\sigma_B = 4$  MPa an. Dieser Gefügestand des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ist in Abbildung 64A 12 h dargestellt.

#### **Wasserreduzierung und Hydratphasenbildung während der Haupthydratation**

Während der Haupthydratation des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons wird der Wassergehalt in der Feuerbetonmatrix, durch Bindung des Wassers in den CAH-Phasen, erneut deutlich reduziert. Hierdurch werden auf der einen Seite zum ersten Mal nach dem Mischen Poren mit Luft

gefüllt, da das Wasser den Poren durch die Hydratation entzogen wird und zum anderen wird der Anteil an Wasser, der sich zwischen den Partikeln der Feuerbetonmatrix (feines  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und CAH-Phasen) befindet, deutlich reduziert. Die interpartikulären Kräfte nehmen dadurch deutlich zu und eine Festigkeit nach Abbinden (24 h) von  $\sigma_B = 8 \text{ MPa}$  wird erreicht (Abbildung 64A 24 h). Der reaktivtonerde-basierte Feuerbeton ist vollständig abgebunden. Der CA-Zement und das Porenwasser im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton haben soweit wie möglich miteinander reagiert und die Festigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach Abbinden hat unter ökonomischen Gesichtspunkten ein Maximum erreicht.

#### **Gefriergetrocknetes Gefüge nach verschiedenen Abbindezeitpunkten**

Für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton ist eine stetige Zunahme der Festigkeit vom Beginn des Abbindens bis zum Ende der Haupthydratation festzustellen und somit liegt eine stetige Zunahme der Biegefestigkeit durch Steigerung des Anteils an Hydratwasser im getrockneten Zustand vor.

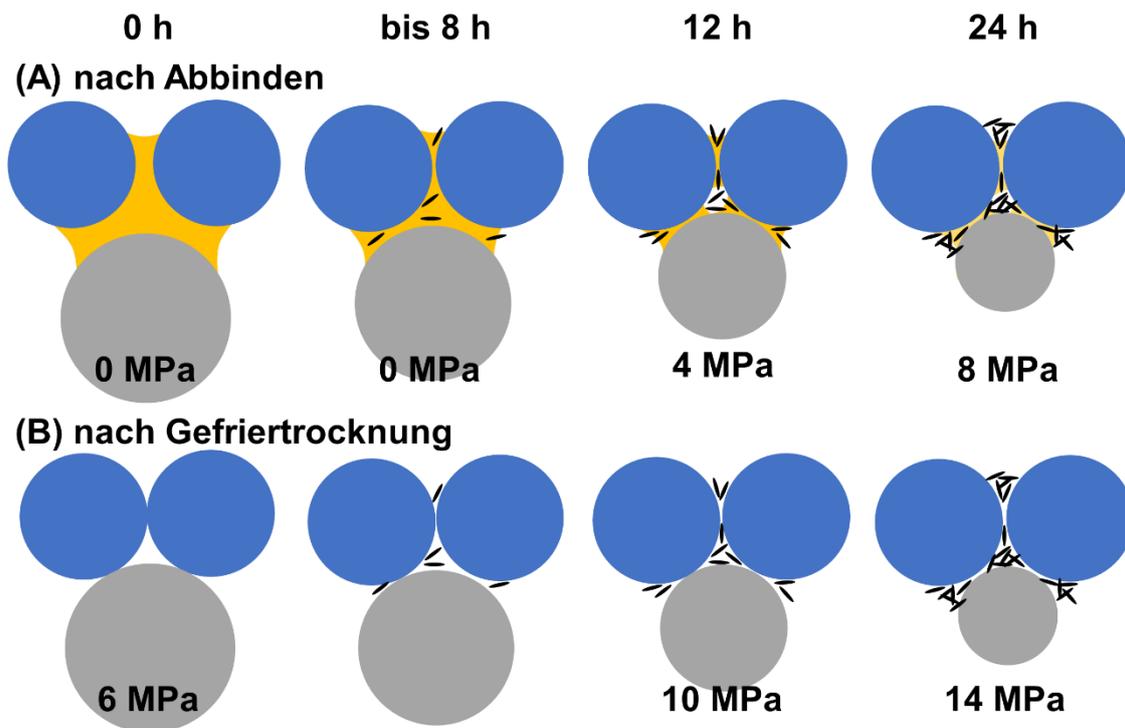


Abbildung 64: Schematische Darstellung der Festigkeitsentwicklung des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach Abbinden und nach Gefrier Trocknung; blau = Reaktivtonerde; grau = CA-Zement; gelb = Porenwasser; schwarz = CAH-Phasen.

#### **6.4.1.4 Festigkeitsentwicklung des mikrosilika-basierten Feuerbetons**

##### **Erstes Ansteifen – Koagulation**

Im mikrosilika-basierten Feuerbeton bilden der PCE, die Zitronensäure und das gelöste  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement nach kurzer Zeit nach dem Mischen (1h) ein Gel aus  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  und PCE-Molekülen [OLI2003]. Hierdurch wird die Wirkung des Verflüssigers aufgehoben und es kommt zu einer Koagulation der Matrixsuspension des mikrosilika-basierten Feuerbetons. Die Schallgeschwindigkeit des Feuerbetons steigt hierdurch auf etwa  $v = 3000 \text{ m/s}$  und ist im Prinzip

mit der Schallgeschwindigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach der Koagulation zu vergleichen. Die Biegefestigkeit liegt in diesem Bereich ab  $t = 1$  h bis zu  $t = 24/(30)$  h bei etwa  $\sigma_B = 1$  MPa. Dieser Gefügestand ist in Abbildung 65A 24 h dargestellt. Diese Festigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons liegt deutlich unterhalb der Festigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons im koagulierten Stadium, da sich zum Zeitpunkt der Koagulation weniger CAH-Phasen gebildet haben und somit der Feuchtigkeitsanteil zwischen den Partikeln größer ist. Die interpartikulären Kräfte in der Matrix des mikrosilika-basierten Feuerbetons sind folglich geringer und haben eine geringere Biegefestigkeit des mikrosilika-basierten gegenüber dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton zur Folge [STA2000, BAR1994]. In diesem Zustand (Biegefestigkeit  $\sigma_B < 1$  MPa) ist eine Formstabilität von Formkörpern aus dem mikrosilika-haltigen Feuerbeton gegeben, es ist jedoch mit einer Schädigung der Formkörper zu rechnen, wenn zu diesem Zeitpunkt mechanische Belastungen in Probekörper bzw. Feuerbetonstrukturen aus dem mikrosilika-basierten Feuerbeton eingetragen werden [MYH2017].

### ***Wasserreduzierung und CAH-Phasenbildung während der Haupthydratation***

Die Haupthydratation des mikrosilika-basierten Feuerbetons läuft nicht in einem derart engen Zeitintervall ab, wie dies für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton festgestellt werden konnte. Die Bindung von Wasser im mikrosilika-basierten Feuerbeton erfolgt kontinuierlich ab dem Mischen und ist nach  $t = 48$  h noch nicht beendet. Es ist jedoch eine leicht verstärkte Zunahme des Masseanteils an Hydratwasser von 1,00 % auf 1,50 % zwischen  $18 \text{ h} \leq t \leq 30 \text{ h}$  festzustellen. Der Masseanteil an Hydratwasser des mikrosilika-basierten Feuerbetons von etwa 1,25 % bei  $t = 24$  h hat jedoch gegenüber dem koagulierten Zustand bei  $t = 12$  h noch keine Steigerung der Biegefestigkeit zur Folge. Dies ist darauf zurückzuführen, dass trotz der deutlichen Steigerung des Anteils an in CAH-Phasen gebundenem Wasser zu diesem Zeitpunkt ( $t = 24$  h) noch ein sehr großer Masseanteil an Restwasser (3,50 %) in den Poren bzw. zwischen den Partikeln der Feuerbetonmatrix vorliegt, welches die interpartikulären Kräfte auf einem niedrigen Niveau hält (Wirkung als Gleitfilm). Nach  $t = 48$  h liegen der Masseanteil an Hydratwasser im mikrosilika-basierten Feuerbetons bei 2,00 % und die Biegefestigkeit nach Abbinden bei  $\sigma_B = 4$  MPa. Dieser Zustand ist in etwa mit dem Zustand des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach erfolgter Koagulation der Matrix zu vergleichen. Nach  $t = 48$  h weist der mikrosilika-basierte Feuerbeton folglich einen Zustand auf, der eher als koaguliert und weniger als hydratisiert beschrieben werden kann (Abbildung 65A 24 h und Abbildung 65A 48 h).

### ***Gefriergetrocknetes Gefüge nach verschiedenen Abbindezeitpunkten***

Für den mikrosilika-basierten Feuerbeton ist zunächst keine Festigkeitssteigerung nach Gefrier Trocknung innerhalb der ersten  $t = 12$  h festzustellen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Zeitintervall auch keine wesentliche Zunahme des Hydratwasseranteils stattfindet. Erst nach  $t = 12$  h wird eine deutliche Steigerung der Biegefestigkeit bis hin zu  $t = 48$  h festgestellt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bis zu diesem Zeitpunkt auch vermehrt Wasser gebunden wird, was eine Abnahme der offenen Porosität des mikrosilika-basierten Feuerbetons zur Folge hat. Aus

der ausbleibenden Festigkeitssteigerung des mikrosilika-basierten Feuerbetons nach Gefriertrocknung zwischen  $0 \text{ h} \leq t \leq 12 \text{ h}$  muss geschlossen werden, dass das Ca-Citrat- $\text{Al}(\text{OH})_4$ -PCE-Gel gemäß Oliveira et al. [OLI2003] im getrockneten Zustand keine Auswirkung auf die Festigkeit des Feuerbetons hat. Entweder liegt dies daran, dass der Gelanteil gering ist, sodass er keine Wirkung erzielen kann, das Gel nur einen schwachen inneren Zusammenhalt aufweist oder der Gelanteil bei der Trocknung stark schwindet, so dass er im getrockneten Zustand Risse aufweist.

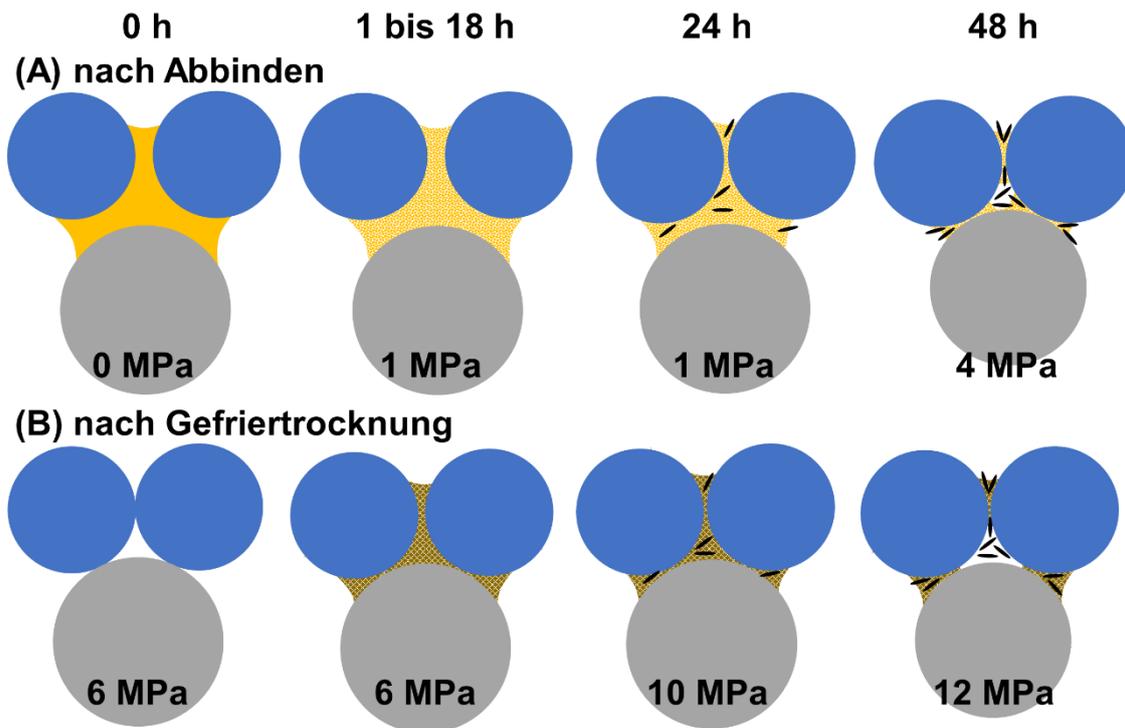


Abbildung 65: Schematische Darstellung der Festigkeitsentwicklung des mikrosilika-basierten Feuerbetons nach Abbinden und nach Gefriertrocknung; blau = Reaktivtonerde/Mikrosilika; grau = CA-Zement; gelb = Porenwasser; gelb-strukturiert = Ca-Citrat- $\text{Al}(\text{OH})_4$ -PCE-Gel (Intensität der Strukturierung ist ein Maß für die Geldichte); schwarz = CAH-Phasen.

## 6.4.2 Mikrostrukturelle Erläuterung des Abbindeverhaltens

Auf Basis der Erkenntnisse aus der Diskussion der Ergebnisse wurden schematische Darstellung zu den mikrostrukturellen Veränderungen des reaktivtonerde-basierten und des mikrosilika-basierten Feuerbetons während des Abbindens (Abbildung 66, S. 143 und Abbildung 67, S. 147) entwickelt. Die mikrostrukturellen Veränderungen werden in den folgenden Abschnitten auf Basis der Erkenntnisse aus der Diskussion der Ergebnisse erläutert. Modelle zur vollständigen Beschreibung der Mikrostrukturentwicklung von CA-Zement gebundenen Feuerbetonen liegen im Stand der Technik bislang nicht vor. Somit wird der Stand der Technik zum Abbinden von Feuerbetonen um eine modellhafte, mikrostrukturelle Beschreibung des Abbindens der zwei verwendeten CA-Zement-gebundenen und PCE-verflüssigten Feuerbetone ergänzt.

Die Einteilung in Abbindeabschnitte für den reaktivtonerde-basierten und den mikrosilika-basierten Feuerbeton erfolgt nach dem Steigungsverhalten des pH-Wertes. Für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton ist dies sehr gut gelungen. Die charakteristischen Signalveränderungen in einzelnen Abschnitte des Abbindevorgangs des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons finden weitestgehend gleichzeitig statt. Einige Signalveränderungen sind zeitlich um etwa  $1 \text{ h} \leq t \leq 1,5 \text{ h}$  verschoben. Dies ist auf unterschiedliche Versuchsansätze zurückzuführen. Für den mikrosilika-basierten Feuerbeton ist die Einteilung nach dem pH-Wert zwar gelungen, aber die zeitlichen Abweichungen zwischen Messergebnissen identischer Versuche betragen innerhalb einer Messmethode zum Teil bis zu  $t = 6 \text{ h}$ . Eine exakte Einteilung der einzelnen Abschnitte war für den mikrosilika-basierten Feuerbeton daher nur bedingt möglich.

### 6.4.2.1 reaktivtonerde-basierter Feuerbeton

#### **Abbindeabschnitt 1 des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons: $0 \text{ h} \leq t \leq 6 \text{ h}$**

Schon beim ersten Kontakt des Wassers mit dem CA-Zement während dem Mischprozess des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons löst sich  $\text{Ca}^{2+}$  aus der Oberfläche des CA-Zements heraus. Mit fortschreitendem Abbinden des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons löst sich weiter  $\text{Ca}^{2+}$  aus der Oberfläche der CA-Zementpartikel heraus und es bleibt eine Al-O-H-reiche Passivierungsschicht auf den CA-Zementpartikeln zurück [GÖT2006], die gegen  $t = 6 \text{ h}$  zur nahezu vollständigen Passivierung der CA-Zementpartikel führt. Das Lösen von  $\text{Ca}^{2+}$  kann mittels des deutlichen Anstiegs des pH-Wertes im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton auf bis zu  $\text{pH} = 12,3$  innerhalb dieses Zeitabschnittes belegt werden. Das Lösen von  $\text{Ca}^{2+}$  und der damit einhergehende Anstieg des pH-Wertes hat zur Folge, dass auch  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ionen im Porenwasser gelöst werden können. Als  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Quelle für die Bildung von CAH-Phasen kommen der CA-Zement und die feinen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel aus der Feuerbetonmatrix in Frage. Das Lösen des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scheint über die Hydratationsreaktion von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Bildung von amorphen  $\text{AH}_3$ -Vorstufen) kinetisch beschleunigt zu sein [LEF2002]. Die elektrische Leitfähigkeit steigt in diesem Zeitintervall aufgrund des Lösens von  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  im Porenwasser merklich an. Die gelösten Ionen ( $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ) führen bereits in diesem frühen Stadium zu einer Übersättigung an  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , die ein Ausfallen von amorphen CAH-Phasen (gemäß Lamour et al. sind diese  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reich [LAM2001]) zur Folge haben. Dies hat zur Folge, dass der Anteil von Porenwasser merklich abnimmt und der Anteil an

Hydratwasser deutlich zunimmt. Die offene Porosität des Feuerbetons wird durch die gebildeten amorphen Hydrate in diesem Zeitabschnitt reduziert. Dies impliziert wiederum, dass es sich bei der Bindung von Wasser auch tatsächlich um eine Hydratation handelt, da bei der Hydratation von CA-Zementen eine Zunahme des Volumens zu beobachten ist. Ein Indiz für die amorphe Struktur der frühen Hydratphasen ist, dass bei deren Bildung keine Wärme freigesetzt wird, die in Form einer Temperaturerhöhung messbar wäre. Die Schallgeschwindigkeit im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton wird hierdurch nicht beeinflusst. Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein hoher Anteil an freien, nicht adsorbierten PCE-Molekülen im Porenwasser verfügbar ist. Die neuen Oberflächen im Feuerbeton (CAH-Phasen), können also verflüssigt werden und werden so in das fließfähige System der Feuerbetonmatrix integriert [WIN2007]. Dies konnte im Rahmen von Versuchen mit variierendem PCE-Gehalt bestätigt werden. Die mikrostrukturellen Veränderungen im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton zwischen  $0 \text{ h} \leq t \leq 6 \text{ h}$  sind in Abbildung 66A und B dargestellt.

### **Abbindeabschnitt 2 des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons: $6 \text{ h} \leq t \leq 9 \text{ h}$**

Ab  $t = 6 \text{ h}$  nach dem Mischen ändert sich das Gefüge des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons für  $t = 3 \text{ h}$  nicht wesentlich. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Al-O-H-Passivierungsschicht auf den CA-Zementpartikeln eine weitere Auflösung des CA-Zements behindert und resultiert in einem pH-Wert von etwa  $\text{pH} = 12,3$  im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton über die gesamte Dauer dieses Abschnittes, bei der die Passivierungsschicht langsam abgebaut wird (Abbildung 66B und C). Der Abbau der Passivierungsschicht auf den CA-Zement-Partikeln erfolgt über eine geringe Löslichkeit und dadurch langsame Lösungsgeschwindigkeit der Al-O-H-Passivierungsschicht auf den CA-Zementpartikeln. Die konstant bleibende Mikrostruktur in diesem Zeitintervall spiegelt sich in konstanten Messwerten der verschiedenen Messmethoden zum Abbinde monitoring des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons wieder. Innerhalb dieser Zeitspanne bildet die elektrische Leitfähigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ein Maximum aus, welches mit einem Plateau vergleichbar ist. Die Schallgeschwindigkeit, die Temperatur der Feuerbetonprobe und die Porosität des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons bleiben zwischen  $6 \text{ h} \leq t \leq 9 \text{ h}$  konstant. Die Festigkeit nach Abbinden beträgt nach wie vor  $\sigma_B = 0 \text{ MPa}$ . Der Anteil an Hydratwassers steigt geringfügig und der Anteil an Porenwasser im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton sinkt entsprechend geringfügig. Dies spiegelt sich in einer unveränderten Festigkeit des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nach Gefrietrocknung bei  $t = 9 \text{ h}$  gegenüber  $t = 6 \text{ h}$  wieder. Im Rahmen dieser „dormanten Phase“ der CA-Zementhydratation verändert sich das Gefüge des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons abgesehen von der langsamen pH-abhängigen Auflösung der Passivierungsschicht bei  $\text{pH} = 12,3$  nicht (Abbildung 66B und C).

### **Abbindeabschnitt 3 des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons: $9 \text{ h} \leq t \leq 15 \text{ h}$**

Nach dem die Passivierungsschicht bis zu  $t = 9 \text{ h}$  zum Großteil aufgelöst wurde, beginnt der CA-Zement sich beschleunigt im Porenwasser des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zu lösen. Dies geschieht weitestgehend ungehemmt, da mit dem weiteren Lösen von CA-Zement eine Erhöhung des pH-Wertes einhergeht und die sich aufbauende Passivierungsschicht unmittelbar im

Porenwasser gelöst wird. Die Lösung des CA-Zements in Wasser verläuft schneller als die Bindung von  $\text{Ca}^{2+}$  in CAH-Phasen. Dies bedeutet, dass in diesem Abschnitt des Abbindens des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons die Fällung von CAH-Phasen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Hydratationsreaktion des CA-Zements ist. Der Anteil an in CAH-Phasen gebundenem Wasser steigt in diesem Abschnitt deutlich. Die sich bildenden CAH-Phasen sind kristallin, da die Kristallisationswärme der CAH-Phasen über die Temperaturmessung im Feuerbeton detektiert wird. Durch das Fortschreiten der Hydratationsreaktion werden die Poren mit den voluminöseren CAH-Phasen gefüllt ( $+\Delta V$  der festen Phasen). Durch Bindung von Wasser in kristallinen CAH-Phasen wird den Poren des Feuerbetons das Wasser entzogen und der Feuerbeton beginnt auszutrocknen. Hierdurch sinkt die elektrische Leitfähigkeit des gesamten reaktivtonerde-basierten Feuerbetons, obwohl die elektrische Leitfähigkeit des Porenwassers an sich ansteigt. Zu Beginn der Kristallisation der CAH-Phasen im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton können diese noch durch freie PCE-Moleküle verflüssigt werden. Mit Fortschreiten der Haupthydratation stehen jedoch keine freien PCE-Moleküle mehr zur Verfügung und der Wassergehalt in den Poren hat durch die Hydratation deutlich abgenommen. Dadurch kommt es zu einer Koagulation der Matrixsuspension des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons, die ein deutliches Ansteifen des Feuerbetons zur Folge hat (erster Anstieg der Schallgeschwindigkeit, nur mäßige Festigkeitssteigerung, Übergang Abbildung 66D zu Abbildung 66E). Die fortschreitende Hydratationsreaktion im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton hat zur Folge, dass der Wassergehalt in dessen Poren weiter abnimmt und der Anteil an unmittelbaren Festkörperkontakten nach und nach zunimmt. Durch die Steigerung des Anteils an Festkörperkontakten im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton kommt es zum zweiten Schallgeschwindigkeitsanstieg, der auch mit einer deutlichen Festigkeitssteigerung einhergeht. Zum Ende dieses Abbindeabschnitts des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ist ein deutlicher Teil des CA-Zements mit dem größten Teil des Porenwassers reagiert und die Reaktionsprodukte (CAH-Phasen) haben die Poren des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zum Großteil ausgefüllt. Unter ökonomischen Gesichtspunkten hat der reaktivtonerde-basierte Feuerbeton zu diesem Zeitpunkt die maximale Festigkeit erreicht (Abbildung 66E).

#### ***Abbindeabschnitt 4 des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons: $15 \text{ h} \leq t \leq 24 \text{ h}$***

Durch den Verbrauch des größten Teils des CA-Zements und des Wassers in der Haupthydratationsphase des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons und der damit einhergehenden Reduzierung der Porosität ist die Hydratationsgeschwindigkeit des CA-Zements signifikant abgefallen und wird diffusionsgesteuert deutlich langsamer. Der Anteil Hydratwasser steigt nur noch leicht und der Anteil an Porenwasser sinkt entsprechend langsam im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton. Auch die Festigkeitszunahme des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ist in diesem Zeitintervall nur noch mäßig ausgeprägt. Der Endzustand des Gefüges des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons ist in Abbildung 66F dargestellt.

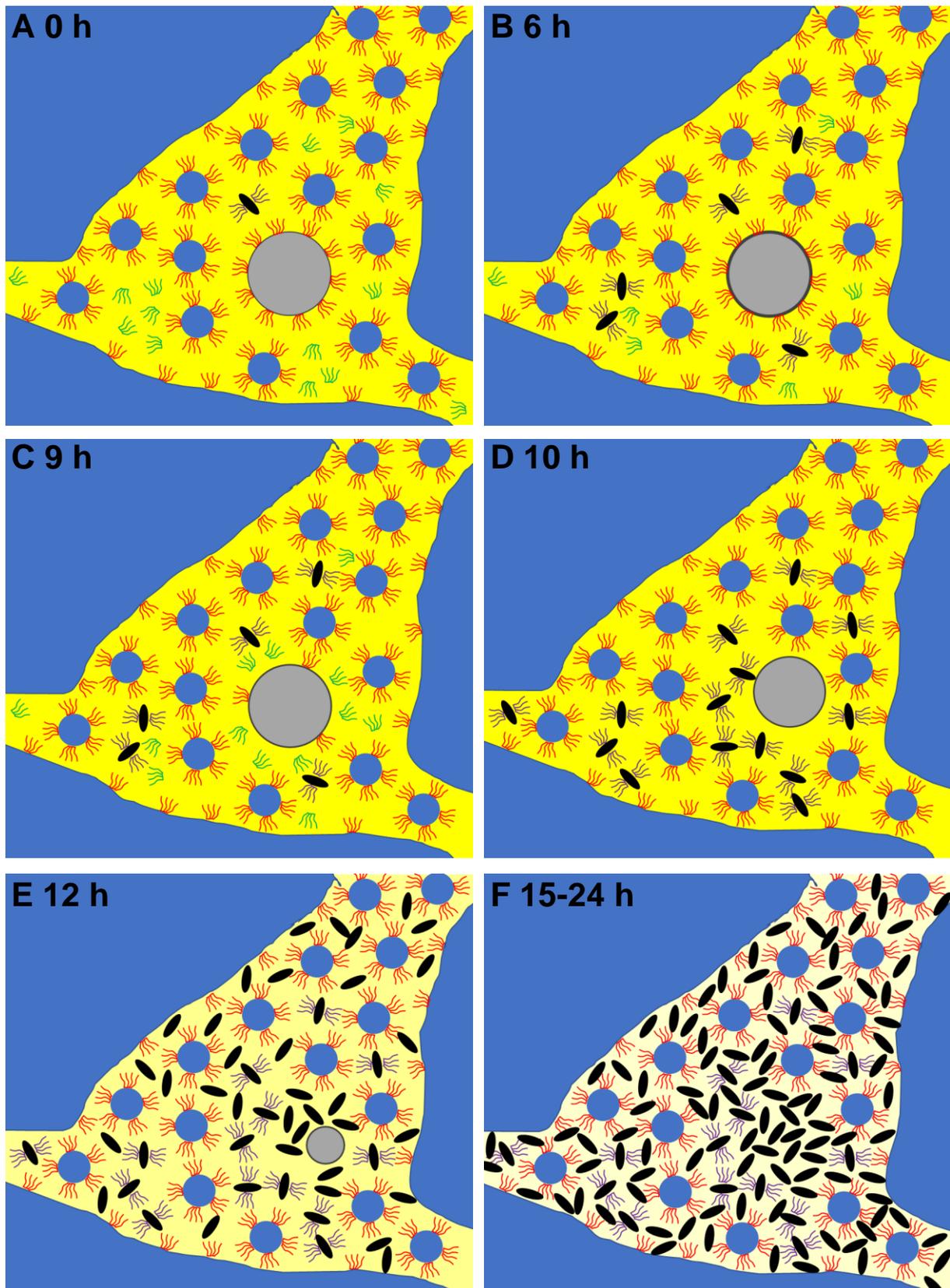


Abbildung 66: Mikrostruktur der Matrix(-suspension) des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons zwischen  $0 \text{ h} \leq t \leq 24 \text{ h}$  (A-F); blau = Tabular- und Reaktivtonerde; hellgrau = originärer CA-Zement; dunkelgrau = Passivierungsschicht auf CA-Zement; rot = zu Beginn d. Abbindens adsorb. PCE-Moleküle; grün = freie PCE-Moleküle in Porenwasser; schwarz = CAH-Phasen; lila = adsorb. PCE-Moleküle auf neuen Oberflächen; gelber Hintergrund = Intensität der Gelbfärbung entspr. der Wasserdichte in den Poren.

### 6.4.2.2 mikrosilika-basierter Feuerbeton

#### **Abbindeabschnitt 1 des mikrosilika-basierten Feuerbetons: $0 \text{ h} \leq t \leq 6/12 \text{ h}$**

Der CA-Zement im mikrosilika-basierten Feuerbeton verhält sich zunächst vergleichbar wie im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton. Es löst sich  $\text{Ca}^{2+}$  aus der CA-Zementoberfläche heraus und dies führt zu einem Anstieg des pH-Wertes auf  $12 \leq \text{pH} \leq 12,1$  und der Ausbildung der Passivierungsschicht auf dem CA-Zement bis zu  $t = 6 \text{ h}$ . Mit steigender  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration kommt es zu einer Komplexbildung aus  $\text{Ca}^{2+}$  und Citrat-Ionen aus dem PCE-Verflüssiger (PCE mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten). Durch diese Komplexbildung ( $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^-$ ) wird die Konzentration an freiem  $\text{Ca}^{2+}$  im Porenwasser und somit der Anstieg des pH-Wertes des mikrosilika-basierten Feuerbetons leicht gepuffert. Solange  $\text{Ca}^{2+}$  mit Zitronensäure gepuffert wird, bleibt die Fließfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons weitestgehend bestehen (Übergang Abbildung 67A zu Abbildung 67B). Nachdem  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$  vollständig mit dem  $\text{Ca}^{2+}$  reagiert hat, reagiert sich neu lösendes  $\text{Ca}^{2+}$  nach und nach mit den PCE-Molekülen. Es bildet sich ein Ca-Citrat-PCE- $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Gel [OLI2003, RIC1989, HIR2008, HIR2009, SAC2009]. Durch die Gelbildung mit  $\text{Ca}^{2+}$  und den PCE-Molekülen kollabiert das rheologische System der Matrixsuspension des mikrosilika-basierten Feuerbetons und die Matrixsuspension koaguliert (Übergang Abbildung 67B zu Abbildung 67C). Durch diese Koagulation der Matrixsuspension des mikrosilika-basierten Feuerbetons kommt es nach etwa  $t = 1 \text{ h}$  nach dem Mischen zu einem deutlichen Ansteifen des mikrosilika-basierten Feuerbetons. Die Schallgeschwindigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons steigt durch die Koagulation bis zu  $t = 12 \text{ h}$  signifikant an. Im selben Zeitraum sinkt dessen elektrische Leitfähigkeit deutlich ab, da die Beweglichkeit der Ionen durch die Gelbildung aus  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)^{3-}$  und PCE (lange Hauptkette, kurze Seitenketten) herabgesetzt wird. Eine signifikante Steigerung des Hydratwasseranteils im mikrosilika-basierten Feuerbeton ist in diesem Zeitintervall nicht festzustellen. Durch die Koagulation der Matrixsuspension des mikrosilika-basierten Feuerbetons kommt es zu einer geringen Festigkeitssteigerung im abgebundenen Zustand, die eine Formstabilität des Feuerbetons hervorruft. Eine mechanisch belastbare Festigkeitssteigerung findet jedoch nicht statt. Die Festigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons im gefriergetrockneten Zustand ändert sich in diesem Zeitintervall nicht. Dies deutet darauf hin, dass in diesem Zeitintervall auch keine nachhaltig wirksamen festigkeitssteigernden Reaktionen im Gefüge des mikrosilika-basierten Feuerbetons stattfinden. Die offene Porosität des mikrosilika-basierten Feuerbetons sinkt in diesem Zeitintervall hingegen deutlich. Es muss angenommen werden, dass Poren durch das sich bildende Gel verschlossen werden und messtechnisch nicht mehr erfasst werden können.

#### **Abbindeabschnitt 2 des mikrosilika-basierten Feuerbetons: $6/12 \text{ h} \leq t \leq 30/36 \text{ h}$**

Die dormante Phase des Abbindens des mikrosilika-basierten Feuerbetons wird durch die Verarmung der CA-Zementpartikeloberfläche mit  $\text{Ca}^{2+}$  (wie auch beim reaktivtonerde-basierten Feuerbeton beobachtet) eingeleitet. Durch den mit  $12 \leq \text{pH} \leq 12,1$  niedrigeren pH-Wert des mikrosilika-basierten Feuerbetons während der dormanten Phase (Bindung von  $\text{Ca}^{2+}$  durch Citrat-Ionen und PCE-Moleküle) gegenüber dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton ist die

Lösungsgeschwindigkeit der gebildeten Passivierungsschicht auf den CA-Zementpartikeln deutlich reduziert. Zudem ist der Abtransport gelöster  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ionen durch eine langsame Diffusion gelöster Ionen durch das gebildete Gel in den Poren des mikrosilika-basierten Feuerbetons deutlich gehemmt. Dieser Effekt hat gegenüber dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton eine signifikante Verlängerung der dormanten Phase der CA-Zementhydratation im mikrosilika-basierten Feuerbeton zur Folge (Übergang Abbildung 67C zu Abbildung 67D). Gegen Ende der dormanten Phase beginnt der pH-Wert im mikrosilika-basierten Feuerbeton bereits langsam anzusteigen. Dies wurde auch für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton festgestellt, bei dem mikrosilika-basierten Feuerbeton ist dieser Anstieg jedoch deutlich verzögert und findet über insgesamt  $t = 24$  h verteilt statt. Der Übergang zu Abbindeabschnitt 3 (siehe nächster Abschnitt) ist fließend. Innerhalb der dormanten Phase ist eine merkliche Zunahme des Hydratwassergehalts festzustellen. Es scheint sich hierbei jedoch nicht um eine Hydratationsreaktion des CA-Zements im mikrosilika-basierten Feuerbeton zu handeln, da keine Kristallisationswärme während des Anstiegs an Hydratwasser detektiert wurde, keine Zunahme der Schallgeschwindigkeit zu verzeichnen ist und auch keine wesentliche Steigerung der Festigkeit stattfindet. Es wird vermutet, dass das in Abschnitt 1 gebildete Gel weiterhin Wasser einlagert, welches durch Gefrieretrocknung nicht mehr entfernt werden kann. Hier ist die Integration von sich lösendem  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  in die Struktur des Gels im mikrosilika-basierten Feuerbeton denkbar. Die Konsistenz des Gels bleibt jedoch im plastisch verformbaren Bereich. Dies ist auch weitestgehend im Einklang mit den Ergebnissen von Oliveira et al., die feststellen, dass CA-Zement in Anwesenheit von Zitronensäure ein amorphes Gel bildet und nicht im Sinne einer CAH-Kristallisation hydratisiert [OLI2003]. Die offene Porosität des mikrosilika-basierten Feuerbetons sinkt in diesem Zeitintervall noch geringfügig. Dies ist damit zu erklären, dass die Struktur des Ca-Citrat-PCE- $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Gels dichter wird. Durch weitere Einlagerung von Wasser in das Gel wird die elektrische Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons weiter geringfügig verringert.

### **Abbindeabschnitt 3 des mikrosilika-basierten Feuerbetons: $30/36 \text{ h} \leq t \leq 48/52 \text{ h}$**

Ab etwa  $t = 36$  h übersteigt der pH-Wert im mikrosilika-basierten Feuerbeton  $\text{pH} = 12,3$ , wie dies für den Übergang von dormanter Phase zur Haupthydratation für den reaktivtonerde-basierten Feuerbeton festgestellt wurde, und steigt ab diesem Zeitpunkt merklich, aber langsam, an. In dem Zeitintervall bis etwa  $t = 52$  h wird auch ein Anstieg der Schallgeschwindigkeit und ein schwach ausgeprägtes Maximum der Proben temperatur im mikrosilika-basierten Feuerbeton festgestellt. Dies deutet darauf hin, dass in diesem Intervall, im Prinzip vergleichbar mit Abschnitt 3 des Abbindens des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons, eine Bildung von CAH-Phasen stattfindet. Der Anteil an in CAH-Phasen gebundenem Wasser steigt oberhalb von  $t = 30$  h jedoch nur sehr langsam. Dies deutet darauf hin, dass ursprünglich relativ fest gebundenes Wasser aus der Ca-Citrat-PCE- $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Gelphase des mikrosilika-basierten Feuerbetons in CAH-Phasen gebunden wird und somit der Übergang der flüssigen/plastischen Gelstruktur des Ca-Citrat-PCE- $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Gel zu festen CAH-Phasen stattfindet und somit zu einer weiteren Verfestigung des mikrosilika-basierten Feuerbetons führt (Übergang Abbildung 67D zu Abbildung 67E). Der weitere Abfall der

elektrischen Leitfähigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons  $t > 30$  h weist darauf hin, dass das Wasser im Feuerbeton fester gebunden wird. Dies bedeutet, dass das Wasser in Form von CAH-Phasen dem Leitfähigkeitssystem des mikrosilika-basierten Feuerbetons und der feuchten bis dahin eher plastischen Feuerbetonmatrixsuspension entzogen wird. Durch diese Bildung von CAH-Phasen kommt es zu einer Volumenexpansion der festen CAH-Phasen gegenüber Wasser, CA-Zement und CAH-Gelphasen im mikrosilika-basierten Feuerbeton, so dass eine Reduzierung dessen offener Porosität zu verzeichnen ist. Die teilweise Auflösung des Gels zugunsten der CAH-Phasen geht mit einem mäßigen Anstieg der Festigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons einher.

#### ***Abbindeabschnitt 4 des mikrosilika-basierten Feuerbetons: $t > 48/52$ h***

Nach etwa  $t = 48$  bzw.  $t = 52$  h ist ein langsames Abklingen der Abbindeprozesse im mikrosilika-basierten Feuerbeton zu beobachten. Die Eigenschaften des mikrosilika-basierten Feuerbetons ändern sich nach diesem Zeitpunkt nur unwesentlich oder nicht mehr (Abbildung 67E). Die Schallgeschwindigkeit steigt noch leicht, die Reduzierung der elektrischen Leitfähigkeit der Hydratation in Abschnitt 3 ist zum größten Teil abgeschlossen und sinkt in diesem Abschnitt nur noch sehr langsam durch Austrocknung (Verdunstung). Die Zunahme von Hydratwasser und die Abnahme der offenen Porosität im mikrosilika-basierten Feuerbeton ist deutlich verlangsamt. Der pH-Wert des mikrosilika-basierten Feuerbetons verbleibt konstant bei  $12,7 \leq \text{pH} \leq 12,75$  und erreicht somit nicht den pH-Wert des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons. Die Festigkeit des mikrosilika-basierten Feuerbetons steigt nach  $t = 48$  h noch deutlich. Dies ist anhand der um den Faktor 3 erhöhten Biegefestigkeit nach Gefriertrocknung abzuleiten. Durch Verdunstung wird noch eine deutliche Festigkeitszunahme des Feuerbetons auch nach  $t = 48$  h erwartet. Der vergleichsweise niedrige Hydratwassergehalt bzw. hohe Porenwassergehalt des mikrosilika-basierten Feuerbetons nach  $t = 48$  h im direkten Vergleich zum reaktivtonerde-basierten Feuerbeton impliziert, dass die Hydratationsreaktion des CA-Zement nur in geringem Umfang abgelaufen ist.

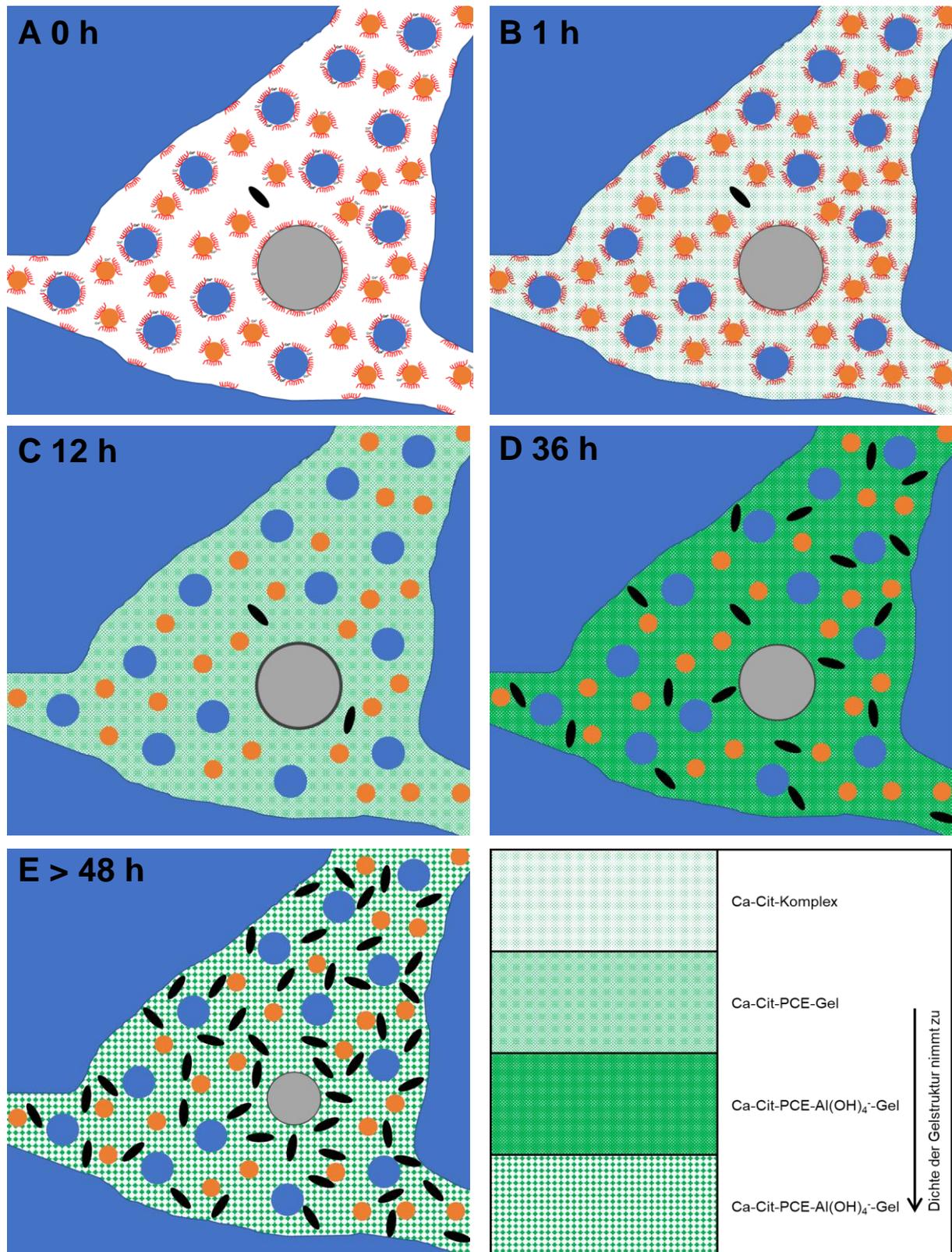


Abbildung 67: Mikrostruktur der Matrix(-suspension) des mikrosilika-basierten Feuerbetons zwischen  $0 \text{ h} \leq t < 48 \text{ h}$  (A-E); blau = Tabular- und Reaktivtonerde; orange = Mikrosilika; hellgrau = originärer CA-Zement; dunkelgrau = Passivierungsschicht auf CA-Zement; rot = zu Beginn d. Abbindens adsorb. PCE-Moleküle; schwarz = Hydratphasen; grüner Hintergrund = Ca-Citrat-PCE-Al(OH)<sub>4</sub>-Gel; Intensität der Grünfärbung entspricht der Geldichte; grün-karo-strukturierter Hintergrund entspricht geschwächtem Gel durch Austrocknung.

## 7 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die zeitaufgelösten Messungen vieler Eigenschaften (wie Schallgeschwindigkeit, elektrische Leitfähigkeit, pH-Wert, Hydratwassergehalt, u.a.) während des Abbindens der Modellfeuerbetone haben zum einen dazu geführt, dass die Messsignalveränderungen der etablierten Monitoringmethoden (Schallgeschwindigkeit und elektrische Leitfähigkeit) besser verstanden und mikrostrukturelle Veränderungen im Gefüge der PCE-verflüssigten und CA-Zement-gebundenen Modellfeuerbetone nun nachvollzogen werden können. Es wurden für die zwei Modellfeuerbetone Abbindemodelle erstellt, welche die Aspekte Verflüssigung und frühes Ansteifen, Hydratation des CA-Zements und Festigkeitsausprägung dieser Modellfeuerbetone genau beschreiben. Durch das hier vertiefte Verständnis der komplexen Abbindevorgänge kann während der ersten  $t = 48$  h des Abbindens stets eine Aussage zu den mikrostrukturellen Veränderungen in den Feuerbetonen getätigt werden. Die Hauptideen werden auf den nächsten Seiten zusammengefasst und mit dem Stand der Technik abgeglichen.

Die Versuche mit dem reaktivtonerde-basierten Feuerbeton, der jeweils mit einem der beiden PCE (kurze Hautkette und lange Seitenkette sowie lange Hautkette und kurze Seitenketten) verflüssigt wurde, haben gezeigt, dass die Abbindecharakteristik (Charakteristik der Schallgeschwindigkeitsveränderung und Charakteristik des Hydratationsfortschrittes) ausschließlich von den zugegebenen PCE-Molekülen bzw. der Zitronensäure in dem PCE mit kurzen Seitenketten abhängig ist. Dieses Ergebnis stimmt mit den von Krause et al. veröffentlichten überein [KRA2012].

Im Einzelnen lassen sich die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse in drei wichtige Aspekte des Abbindens von Feuerbetonen untergliedern und werden in den folgenden Abschnitten zusammengefasst:

- Verflüssigung und frühes Ansteifen der CA-Zement-gebundenen Feuerbetone
- Hydratation des CA-Zements in den Feuerbetonen
- Festigkeitsausprägung der CA-Zement-gebundenen Feuerbetone

### 7.1 Verflüssigung und frühes Ansteifen der CA-Zement-gebundenen Feuerbetone

Der Stand der Technik zur Wirkungsweise von PCE-basierten Verflüssigern umfasste bislang hauptsächlich bauchemisch geprägte Betrachtungen zur Wechselwirkung zwischen PCE-Molekülen und CS-Zementpartikeln [PLA2006a, PLA2006b, PLA2005]. Diese Wechselwirkungen sind gut untersucht und die zugrundeliegenden Mechanismen auch verstanden. In einzelnen Fällen werden auch die im Rahmen dieser Arbeit interessanteren Rohstoffsysteme, PCE-Moleküle mit CA-Zement oder Mikrosilika betrachtet [HOM2005, HOM2006, WUT2017, LES2010, HOM2009]. Die abgeleiteten Schlüsse der genannten Autoren basieren allerdings in wesentlichen Zügen auf Vermutungen. Zur Wechselwirkung von PCE-Molekülen mit  $Al_2O_3$ -Partikeln liegen praktisch keine fundierten Erkenntnisse vor.

**Reaktivtonerde-basierter Feuerbeton (PCE mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten)**

Messungen der Oberflächenladungen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -basierten Matrixsuspensionen zeigen im deutlich basischen pH-Wertbereich, wie es nach dem Stand der Technik zu erwarten ist, leicht negative geladene  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen [KHO2009, PET2000]. Die durch Carboxylat-Gruppen negativ geladene Hauptkette der PCE-Moleküle kann zunächst mit der Carboxylat-Gruppe an den wenigen nativ vorhandenen  $\text{AlOH}_2^+$ -Gruppen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeloberflächen adsorbieren („tail-like“-conformation). Hierdurch kommt es zu einer deutlichen sterischen und leichten elektrostatischen Verflüssigungswirkung durch die PCE-Moleküle. Durch die Lösung des CA-Zements im Porenwasser des Feuerbetons kommt es zu einer Erhöhung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration im Porenwasser und zu einer Adsorption von  $\text{Ca}^{2+}$  auf den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln. Das adsorbierte  $\text{Ca}^{2+}$  wirkt nun als Ankergruppen für eine flächige Konformation („train-like“-conformation) PCE-Moleküle mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten auf den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln. Hierdurch wechselt der Verflüssigung von einem elektrosterischen in einen sterischen Mechanismus. Die Adsorption von  $\text{Ca}^{2+}$  und die verstärkte Adsorption der PCE-Hauptkette bewirken eine Kompensation der Oberflächenladung hin zu einer neutralen Partikeloberfläche. Die langen Seitenketten der PCE-Moleküle verhindern eine Koagulation in dem sie die Partikel sterisch trennen. Die Fließfähigkeit des Feuerbetons ist sowohl bei initialer Teiladsorption, als auch nach der flächigen Konformation der PCE-Moleküle sehr gut. Beide Konformationen der PCE-Moleküle mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten („tail-like“- und „train-like“-conformation) wurden von Plank et al. für die Verflüssigung von CS-Zementen mit verschiedenen PCE-Varianten beschrieben [PLA2006a, PLA2006b, PLA2005]. Ebenso wurde von Lesti et al. die Vermittlung zwischen negativ geladenen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln und der negativ geladenen PCE-Hauptkette durch  $\text{Ca}^{2+}$  beschrieben [LES2010]. Wie die Adsorption von PCE-Molekülen mit langen Seitenketten auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln im Detail abläuft und wie deren Konformation im Detail realisiert wird war bislang unklar. Die Interpretation der zunächst nur teilweise ablaufenden Adsorption von PCE-Molekülen, die infolge der  $\text{Ca}^{2+}$ -Adsorption flächig erfolgt ist im Einklang mit den Modellvorstellungen von Plank et al. und Lesti et al. [PLA2006a, PLA2006b, PLA2005, LES2010], erweitert diese aber dahingehend, dass zum einen PCE-Moleküle auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln vergleichbar adsorbieren wie auf CS-Zementpartikeln und  $\text{SiO}_2$ -Partikeln und zum anderen während der CA-Zement-Lösung eine Umlagerung der PCE-Moleküle („tail-like“-conformation zu „train-like“-conformation) auf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeloberfläche stattfindet. Es wird erwartet, dass ein vergleichbares Adsorptionsverhalten von PCE-Molekülen mit langen Seitenketten auch für andere Rohstoffsysteme beobachtet werden kann. Die Modellvorstellung von Hommer et al., dass bei negativ geladenen Partikeln oder neutralen Partikeln eine Adsorption von PCE-Molekülen über die ungeladenen Seitenketten der PCE-Moleküle erfolgt [HOM2009], konnte nicht bestätigt werden.

Darüber hinaus wurde festgestellt, dass trotz der sehr frühen Bildung von CAH-Phasen im Feuerbeton mit dem PCE mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten, keine Erhärtung (keine Schallgeschwindigkeitsanstieg und kein Festigkeitsanstieg nach Abbinden) stattfindet. Dies konnte damit erklärt werden, dass CAH-Phasen die gebildet werden, durch freie, nicht adsorbierte, PCE-

Moleküle nachverflüssigt werden. Auf diese Weise wird das Ansteifen des Feuerbetons einige Stunden hinausgezögert, bis zu dem Zeitpunkt an dem die freien PCE-Moleküle verbraucht sind oder das Porenwasser im Feuerbeton einen kritischen Wert, der die Koagulation der verflüssigten Matrixsuspension hervorruft, unterschreitet. Ein vergleichbares Verhalten wird auch für PCE-CS-Zementssysteme beschrieben [WIN2007]. Für die Kombination von CA-Zement und PCE-Molekülen wurde eine solche Nachverflüssigung von CAH-Phasen bislang nicht beschrieben. Dahingehend konnte der Stand der Technik zur Verflüssigung von CSH-Phasen für das System PCE-CS-Zement auch für das System PCE(lange Seitenketten)-CA-Zement und die Bildung CAH-Phasen in Feuerbetonen bestätigt werden.

### ***Mikrosilika-basierter Feuerbeton (PCE mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten)***

Messungen der Oberflächenladung haben eine deutlich erhöhte Oberflächenladung der Partikel in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Matrixsuspension mit dem PCE mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten gezeigt. Dies bedeutet, dass PCE-Moleküle mit kurzen Seitenketten elektrosterisch, mit einem hohen elektrostatischen Anteil, verflüssigen. Auch dieses Verhalten wurde von Plank et al. bereits beschrieben [PLA2005]. Mit Lösung von  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement im Porenwasser kommt es zu einer Kompensation der Oberflächenladung. Diese Kompensation der Oberflächenladung geht mit einer starken Koagulation der Matrixsuspension einher und hat ein deutliches Ansteifen (signifikanter Anstieg der Schallgeschwindigkeit ohne Festigkeitsanstieg) zur Folge. Zum Zeitpunkt der starken Koagulation der Matrixsuspension konnte noch kein Anstieg des Anteils an CAH-Phasen detektiert werden. Diese Koagulation ist daher auf eine Desorption von PCE-Molekülen (lange Hauptkette, kurze Seitenketten) in Verbindung mit einer Ca-PCE-Gelbildung, wie dies von Sachsenhausen und Hirata et al. für das Verhalten von PCE-Molekülen mit kurzen Seitenketten beschrieben wurde [HIR2008, HIR2009, SAC2009], zurückzuführen. Die Zitronensäure des Verflüssigungssystems und das sich lösende  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  unterstützt diese Gelbildung [OLI2003].

Es konnte aufgezeigt werden, dass es sich bei dem frühen Ansteifen des CA-Zement-gebundenen Feuerbetons mit dem PCE mit kurzen Seitenketten um eine Deaktivierung des Verflüssigungsmechanismus des PCE-basierten Verflüssigers durch eine Ca-Citrat-PCE-Gelbildung handelt, die die Koagulation der Matrixsuspension hervorruft. Somit handelt es sich bei dem sehr frühen Ansteifen eines CA-Zement-gebundenen Feuerbetons bei Verwendung eines PCE mit kurzen Seitenketten um eine Koagulation der Matrixsuspension, die keine wesentliche Festigkeitssteigerung zur Folge hat (siehe Abschnitt Festigkeitsausprägung). Ein frühes Ansteifen, das der PCE-Verflüssiger mit kurzen Seitenketten zeigt, wird auch bei Verwendung von anderen Verflüssiger mit lineare Struktur, wie z. B. Phosphat-basierten Verflüssigern, beobachtet. Es wird vermutet, dass auch hier eine Bindung des Verflüssigers durch  $\text{Ca}^{2+}$  stattfindet und so sehr früh eine Koagulation der Matrix erfolgt. Der Mechanismus eines frühen Ansteifens von Feuerbetonen durch Deaktivierung des Verflüssigungssystems (Bildung von Ca-Verflüssiger-Strukturen) scheint daher auch auf weitere Feuerbetone übertragbar zu sein.

### **Fazit zur Wirkung von PCE-Molekülen in CA-Zement-gebundenen Feuerbetonen**

Das Verhalten der CA-Zement-gebundenen Feuerbetone im frühen Abbindestadium ist wesentlich abhängig von der Länge der Seitenketten der PCE-Moleküle

- Lange Seitenketten:
  - Die Verflüssigung der Feuerbetonmatrix erfolgt durch sterische Abstoßung
  - Die Adsorption der negativen PCE-Hauptketten erfolgt zunächst über die wenigen positiven Ankergruppen auf den Rohstoffoberflächen
  - Die Adsorption der PCE-Moleküle wird durch die Vermittlung von auf den Rohstoffen adsorbiertem  $\text{Ca}^{2+}$  verstärkt
  - Ein Anteil der PCE-Moleküle liegt unadsorbiert vor, so dass neu gebildete CAH-Phasen nachverflüssigt werden können. Hierdurch wird das Ansteifen des Feuerbetons deutlich verzögert.
- Kurze Seitenketten:
  - Die Verflüssigung der Feuerbetonmatrix erfolgt durch elektrosterische Abstoßung
  - Die Adsorption der negativen PCE-Hauptketten erfolgt zunächst über die wenigen positiven Ankergruppen auf den Rohstoffoberflächen
  - Durch die Erhöhung der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration kommt es zu einer Bildung von Ca-PCE-Gel. Die PCE-Moleküle wirken folglich nicht mehr verflüssigend und die Matrixsuspension koaguliert.
  - Der Feuerbeton steift stark an, eine Festigkeit wird jedoch nicht ausgebildet

### **7.2 Hydratation des CA-Zements in Feuerbetonen**

Der Stand der Technik zum Hydratationsfortschritt von CA-Zement umfasste bislang hauptsächlich Phasenanalysen an CA-Zementsuspensionen, CA-Zement-haltigen Matrixsuspensionen oder indirekt durch Monitoringmethoden an Feuerbetonen. Zur Hydratationskinetik von CA-Zement-haltigen Feuerbetonen in Kombination mit PCE-Molekülen und direkt in Feuerbetonen liegen keine unmittelbaren Erkenntnisse vor. Schematische Beschreibungen legen jedoch einen Einfluss der PCE-Struktur auf die Hydratationskinetik nahe [WIN2007, HOM2005].

#### ***Reaktivtonerde-basierter Feuerbeton (PCE mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten)***

Feuerbetone, die mit PCE-Molekülen verflüssigt werden, die nicht mit  $\text{Ca}^{2+}$  reagieren (lange Seitenketten des PCE), zeigen von Beginn an eine Bildung von CAH-Phasen. Die frühe Bildung von CAH-Phasen wird durch eine dormante Phase gehemmt/unterbrochen. Erst wenn die dormante Phase abgeschlossen ist beginnt die Haupthydratation. Wenn der Hauptteil von Wasser und/oder CA-Zement verbraucht ist, geht die Hydratationsreaktion in einen Bereich über in dem die Diffusion der Ionen und des Wassers den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Hydratationsreaktion darstellen. Im Stand der Technik herrscht Unklarheit über die frühe Hydratation von CA-Zement. Klaus et al. vertreten beispielsweise die Theorie, dass die dormante

Phase der CA-Zementhydratation von Beginn an wirkt und erst am Ende der dormanten Phase die Hydratation stattfindet [KLA2015]. Lamour et al. hingegen weisen bei der Hydratation von CA-Zement von Beginn an eine Bildung von CAH-Phasen nach, die allerdings amorph sein sollen [LAM2001]. Dahingehend konnten die Erkenntnisse zur frühen CAH-Phasen-Bildung vor der dormanten Phase und einer späten Hydratation nach der dormanten Phase von Lamour et al. bestätigt werden. Dieses Hydratationsverhalten von CA-Zement wird für alle CA-Zement-Verflüssiger-Kombinationen angenommen, in denen eine weitgehend unbeeinflusste Hydratation hinsichtlich Lösung, Diffusion und Fällung stattfinden kann.

Für den PCE mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten konnte bei hoher Konzentration der PCE-Moleküle eine deutliche Verzögerung der Hydratationskinetik auf Grund einer dichten Belegung der CA-Zementoberfläche mit PCE-Molekülen festgestellt werden. Die dichte Belegung der CA-Zementoberfläche führt zu einer gehemmten Lösung des CA-Zements und verlängert die dormante Phase der CA-Zementhydratation. Die Verzögerung der Hydratation von CA-Zement durch PCE-Moleküle wurde auch von Winnefeld et al. und Hommer et al. vor allem für kurzkettige PCE-Moleküle dokumentiert. Langkettige PCE-Moleküle scheinen aufgrund einer weniger dichten Oberflächenbelegung mit PCE-Molekülen deutlich zugänglicher für Wasser und einer entsprechenden Lösung von Zement (CS-Zement und CA-Zement) zu sein [WIN2007, HOM2005]. Es konnte gezeigt werden, dass auch bei langen Seitenketten der PCE-Moleküle die Belegungsdichte von PCE-Molekülen auf der Oberfläche einen Einfluss auf die Lösungskinetik des CA-Zements im Porenwasser hat. Diese Erkenntnisse stehen nicht im Widerspruch zu den Erkenntnissen von Winnefeld et al. und Hommer et al.. Sie ergänzen die Erkenntnisse jedoch dahingehend, dass auch PCE-Moleküle mit langen Seitenketten bei entsprechend guter Abschirmung gegen das Porenwasser (hohe Belegungsdichte der Oberfläche) eine deutliche Verzögerung der Hydratationsreaktion bewirken.

Der Hydratationsgrad im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton liegt bei WZ-Wert 0,90, je nachdem welche CAH-Phase als dominant angenommen wird, zwischen 55% (bei Bildung von  $CAH_{10}$ ) und 95% (bei Bildung von  $C_2AH_8$  und  $AH_3$ ). Der Zementumsatz im Feuerbeton steigt geringfügig auf 60 % bis 100%, wenn dessen WZ-Wert auf 1,13 steigt. In der Praxis muss eine Mischung aus  $CAH_{10}$  und  $C_2AH_8$  angenommen werden, da die verwendete Abbinde temperatur von  $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$  zwischen den Hauptbildungstemperaturbereichen der zwei CAH-Phasen lag [GEO1994, CAP1990]. Zudem werden nach  $t = 48\text{ h}$  sowohl restliches Porenwasser als auch unreaktierter CA-Zement ( $5\text{ }\mu\text{m} \leq d \leq 70\text{ }\mu\text{m}$ ) nachgewiesen. Es muss angenommen werden, dass die stark verlangsamte Hydratationsreaktion diffusionsgehemmt wurde. WZ-Werte von  $< 0,4$  aus dem Stand der Technik entstammen zumeist aus dem Baubereich, in dem Betone oder vergleichbare Materialien mit CA-Zementbindung ausreichend Zeit zum Abbinden bekommen, sodass auch nach  $t = 48\text{ h}$  eine deutliche diffusionsgesteuerte Hydratation stattfinden kann [BEN1993]. Die WZ-Werte von  $< 0,4$  aus dem Stand der Technik sind somit nicht auf Feuerbetone übertragbar. Der WZ-Wert sollte folglich nicht auf einen maximalen Umsatz des CA-Zements, sondern auf eine effiziente Reduzierung (Bindung) des Porenwassers ausgelegt werden, da ein erhöhter Anteil an freiem

Wasser im Feuerbetongefüge zum Ende des Abbindens die Festigkeitsausbildung behindert (siehe Abschnitt Festigkeitsausprägung).

### ***Mikrosilika-basierter Feuerbeton (PCE mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten)***

Bei der Verwendung eines PCE mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten (der mit  $\text{Ca}^{2+}$  gebunden wird [HIR2008, HIR2009, SAC2009]) und Zitronensäure (die mit  $\text{Ca}^{2+}$  komplexiert [PEA1980, OLI2003]) wird die Hydratationsgeschwindigkeit des CA-Zements durch Bindung von  $\text{Ca}^{2+}$  mit der Zitronensäure und der gehemmten Ionenmobilität in der koagulierten Feuerbetonmatrix signifikant verzögert, so dass innerhalb von  $t = 48$  h nur ein geringer Anteil an Wasser in CAH-Phasen gebunden wird. Dies ist in Übereinstimmung der Ergebnisse von Oliveira et al. [OLI2003]. Der Einfluss der Bindung von  $\text{Ca}^{2+}$  in einem Gel auf die dormante Phase und die damit einhergehende gehemmte Lösung des CA-Zements wird im nächsten Abschnitt diskutiert. Es wird erwartet, dass auch andere Verflüssiger, die mit  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement reagieren ein ähnliches die Hydratationsreaktion verzögerndes Verhalten zeigen.

### ***Dormante Phase der Hydratation von CA-Zement***

Hinsichtlich der dormanten Phase der CA-Zementhydratation herrscht im Stand der Technik Unklarheit über deren Ursachen. Es bestehen Widersprüche zwischen einer Lösungshemmung [CHA1887, FUJ1986, CAP1990, KLA2015, GÖT2006] und einer (z. T. keimbildungsbedingten) Fällungshemmung [CAP1990, GEO1994, BUS1990, BAR1974a] als Ursache für die dormante Phase. Die neueren Untersuchungen gehen alle von einer Lösungshemmung durch eine Passivierungsschicht auf CA-Zementpartikeln aus [FUJ1986, KLA2015, GÖT2006]. Diese wurde sowohl mikroskopisch als auch mittels Phasenanalyse nachgewiesen [LAM2001, GÖT2006]. Allgemein wird von einer Passivierung durch Al-O-H-reiche, amorphe Phasen ausgegangen [FUJ1986, KLA2015, GÖT2006], die sich entweder dort ablagern [FUJ1986] oder durch eine  $\text{Ca}^{2+}$ -Verarmung der CA-Zementoberfläche durch Lösungsvorgänge zurückbleiben [GÖT2006]. Zur detaillierten Ursache des Endes der dormanten Phase wird vermutet, dass diese rissig wird/ist [FUJ1986, KLA2015] oder ganz allgemein, dass die Passivierungsschicht altert und somit eine weitere Lösung des CA-Zements möglich wird [GÖT2006]. Die Untersuchung der Lösungskinetik und der Entwicklung des CAH-Phasen-Anteils hat gezeigt, dass der Anteil gelöster Ionen im Porenwasser des Feuerbetons nach der dormanten Phase weiter deutlich ansteigt und gleichzeitig auch der Anteil an CAH-Phasen zunimmt. Dies deutet auf eine Lösungshemmung als Ursache der dormanten Phase hin und bestätigt somit die neueren Untersuchungen hinsichtlich der Lösungshemmung als Ursache für die dormante Phase. Messungen während des Abbindens haben den pH-Wert während der dormanten Phase bei etwa  $\text{pH} = 12,3$  verortet. Thermochemische Berechnungen haben gezeigt, dass die Löslichkeit von Al-O-H-reichen Phasen (als Hauptbestandteil der Passivierungsschicht) ab einem pH-Wert von ca.  $\text{pH} = 12,4$  exponentiell ansteigt. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass die dormante Phase durch eine geringe Löslichkeit Al-O-H-reicher Phasen auf CA-Zement bei  $\text{pH} < 12,4$  hervorgerufen wird und durch eine pH-Wert-abhängige gesteigerte Löslichkeit oberhalb von  $\text{pH} = 12,4$  beendet wird. Somit konnte eine geringe

Löslichkeit der Passivierungsschicht bei niedrigem pH-Wert ( $\text{pH} < 12,3$ ) für die Entstehung der dormanten Phase und eine erhöhte Löslichkeit der Passivierungsschicht bei hohem pH-Wert ( $\text{pH} > 12,4$ ) für das Ende der dormanten Phase als ein in sich schlüssiger alternativer Erklärungsansatz für die dormante Phase sowie deren Entstehung und Ende identifiziert werden. Diese Interpretation erklärt zum einen das Verhalten des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons mit dem PCE mit langen Seitenketten, der die dormante Phase der CA-Zementhydratation recht genau bei  $\text{pH} = 12,3$  aufweist. Zum anderen erklärt dies auch das Verhalten des mikrosilika-basierten Feuerbetons mit dem PCE mit den kurzen Seitenketten inklusive Zitronensäure, der wenig CAH-Phasen ausbildet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der pH-Wert im mikrosilika-basierten Feuerbeton innerhalb von  $t = 48$  h deutlich  $\text{pH} < 12,3$  verbleibt und die dormante Phase der CA-Zementhydratation nicht überwunden wird.

### ***Fazit zur Hydratation von CA-Zement-gebundenen Feuerbetonen in Anwesenheit von PCE-Molekülen***

Die Hydratation von CA-Zement-gebundenen Feuerbetonen ist wesentlich abhängig von der Länge der Seitenketten der PCE-Moleküle bzw. der Anwesenheit von Zitronensäure

- Lange Seitenketten der PCE-Moleküle:
  - Der CA-Zement kann weitestgehend frei hydratisieren. Der CAH-Phasen-Anteil steigt in zwei Abschnitten getrennt von einer dormanten Phase.
  - Es wird angenommen dass die früh gebildeten Hydrate amorph sind
  - Die Hydratationsgeschwindigkeit wird innerhalb von  $t = 48$  h drastisch verlangsamt, da sie in einen diffusionsdominierten Bereich übergeht.
  - PCE-Moleküle mit langen Seitenketten können bei hoher Belegungsdichte auf den CA-Zementoberflächen eine Lösungshemmung des CA-Zementes in Wasser bewirken
- Kurze Seitenketten der PCE-Moleküle und Zitronensäure:
  - Die Hydratationsreaktion wird durch die Ca-Citrat-PCE- $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Gelbildung stark gehemmt
  - Erst nach  $t = 24$  h beginnt eine langsame Bildung von CAH-Phasen
  - Es besteht die Vermutung, dass die Bindung von  $\text{Ca}^{2+}$  im dem Gel zum einen eine sehr ausgeprägte dormante Phase ( $\text{pH} \ll 12,3$ ) bewirkt und zum anderen auch die Fällung von CAH-Phasen unterdrückt.

Nach dem Stand der durchgeführten Untersuchungen scheint die dormante Phase durch eine pH-Wert-abhängige schlechte Löslichkeit der Al-O-H-reichen Passivierungsschicht unterhalb von  $\text{pH} = 12,3$  ausgelöst und durch eine deutlich gesteigerte Löslichkeit der Passivierungsschicht oberhalb von  $\text{pH} = 12,3$  wieder beendet zu werden. Es erscheint schlüssig, dass der Anstieg des pH-Wertes im Feuerbeton über die Hydratationsgeschwindigkeit entscheidet.

### 7.3 Festigkeitsausprägung der CA-Zement-gebundenen Feuerbetone

Im Stand der Technik sind die Mechanismen der Festigkeitsausprägung von Feuerbetonen während des Abbindens nur unzureichend dokumentiert. Eine detaillierte Interpretation der Festigkeitsausprägung von Feuerbetonen während und nach dem Abbinden liegt nicht vor.

Folgende Mechanismen tragen zur Erhärtung/Festigkeitssteigerung von Feuerbetonen bei:

- Feuerbetone die mit dem PCE mit kurzer Hauptkette und langen Seitenketten verflüssigt werden bleiben durch die Nachverflüssigung von CAH-Phasen mit freien PCE-Molekülen lange fließfähig und es wird zunächst keine Festigkeit ausgebildet, obwohl ein deutlicher Anteil an CAH-Phasen gebildet wird. Dies wurde anhand des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons nachgewiesen und deckt sich mit den bekannten Wirkmechanismen von PCE-Molekülen zur Verflüssigung von CS-Zementen [WIN2007]. Wenn die freien PCE-Moleküle verbraucht sind und weitere CAH-Phasen gebildet werden koagulierte die Matrixsuspension der Feuerbetone und es kommt zu einem ersten Ansteifen des Feuerbetons.

Feuerbetone die mit einem PCE mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten verflüssigt werden, steifen an sobald ausreichend  $\text{Ca}^{2+}$  aus dem CA-Zement herausgelöst wird und dieses mit den PCE-Molekülen und der Zitronensäure geliert und zur Koagulation der Matrixsuspension des Feuerbetons führt. Dies macht sich in einem starken Ansteifen des Feuerbetons bemerkbar. Dieses Verhalten wurde für den mikrosilika-basierten Feuerbeton festgestellt. Sachsenhauser und Hirata et al. berichten bereits über dieses Verhalten von PCE-Molekülen mit kurzen Seitenketten [HIR2008, HIR2009, SAC2009]. Oliveira et al. stellt eine intensive Gelbildung aus  $\text{Ca}^{2+}$  und Zitronensäure fest. Folglich ist das Ergebnis der frühen Koagulation von PCE-Molekülen mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten im Einklang mit dem Stand der Technik.

Die Koagulation der Matrixsuspension des mikrosilika-basierten Feuerbetons ist nur mit einer mäßigen Festigkeitssteigerung, vergleichbar dem ersten Ansteifen des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons mit dem PCE mit langen Seitenketten, verbunden. Dies ist im Einklang mit den Ergebnissen von Oliveira et al., der einen solchen Effekt in Feuerbetonen mit Zitronensäure nachweist [OLI2003]. Die Biegefestigkeit liegt in diesem koagulierten Bereich des Abbindens bei etwa  $\sigma_B = 1 \text{ MPa}$  und somit unterhalb dem von Myhre et al. angegebenen kritischen Wert von  $\sigma_B = 1,5 \text{ MPa}$ , die notwendig sind um ein sicheres entformen und Bewegen einer Feuerbetonstruktur zu ermöglichen [MYH2017]. Es ist folglich davon auszugehen, dass in diesem Zustand ein deutlich erhöhtes Risiko der Bauteilschädigung besteht. Dass koagulierte keramische Suspensionen, koagulierte Baubetone oder koagulierte Feuerbetone nur sehr geringe Festigkeiten aufweisen ist im Einklang mit dem Stand der Technik [JIA1995, JIA1996, BAA1995, TER2004, STU2004, STU2004].

- Die erste signifikante Festigkeitssteigerung ( $\sigma_B > 1,5 \text{ MPa}$ ) tritt ein, wenn durch das Fortschreiten der Hydratation dem Gefüge der Feuerbetone das Wasser entzogen wird und der wässrige Gleitfilm zwischen den Partikeln der Feuerbetonmatrix nach und nach verschwindet. Dadurch bilden sich interpartikuläre Festkörperkontakte aus, deren Haftkräfte eine Festigkeitssteigerung bewirken. Dieser Effekt konnte im reaktivtonerde-basierten Feuerbeton mit dem PCE mit langen Seitenketten, in dem die Hydratation innerhalb der  $t = 48 \text{ h}$  sehr weit fortschreitet, beobachtet werden. Bartlett et al. stellen einen ähnlichen Effekt für die Festigkeit von nassen Bohrkerne von Baubetonen im Vergleich zu trockenen Bohrkerne fest [BAR1994], sodass der große Einfluss des Porenwassers auf die Festigkeit, der auch von Stark und Wicht angenommen wird [STA2000], hierdurch bestätigt werden kann.

Die Hydratation schreitet in der koagulierten/gelierten Matrixsuspension des mikrosilika-basierten Feuerbetons mit dem PCE mit langer Hauptkette und kurzen Seitenketten nur sehr langsam fort, so dass der wässrige Gleitfilm zwischen den Partikeln der Feuerbetonmatrix nur sehr langsam abgebaut wird und die Festigkeit im mikrosilika-basierten Feuerbeton mit dem PCE mit kurzen Seitenketten nur sehr langsam ansteigt [OLI2003]. Dass das Entfernen des wässrigen Gleitfilms zwischen den Partikeln den Hauptgrund für die Festigkeitssteigerung ist konnte durch einen Vergleich zwischen der Festigkeit nach Abbinden und der Festigkeit nach (Gefrier-)Trocknen gezeigt werden.

- Auf Grund des Austrocknens der Feuerbetone durch Verdunstung wird der interpartikuläre Gleitfilm aus Wasser, über den zuvor benannten Effekt des hydratationsbedingten Wasserentzugs hinaus, weiter reduziert und unterstützt die Festigkeitssteigerung während des Abbindens.
- Der Verschluss von Poren durch die expansive CAH-Phasen-Bildung reduziert die Defektdichte und trägt daher zur Festigkeitsausprägung des Feuerbetons bei. Dies ist im Einklang mit dem Stand der Technik [TAY1997, STA2000, GEO1994].
- Der Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Festigkeit von Werkstoffen ist allgemein bekannt. Auch eine Festigkeitssteigerung von Feuerbetonen durch feinere Partikel in der Feuerbetonmatrix ist bekannt [LIU2003a]. Somit ist die hohe Grundfestigkeit der Feuerbetone, die direkt nach dem Mischen getrockneter Proben gemessen wurden (nur geringe CAH-Phasenbildung), durch die hohe spezifische Oberfläche der feinsten Partikel in der Feuerbetonmatrix zu erklären. Zusätzlich konnte eine Zunahme der spezifischen Oberfläche der Feuerbetonmatrix durch die Hydratation des CA-Zements, von der auch Tretin et al. [TRE1987] berichten, festgestellt werden. Dies bedeutet, dass die Größe der gebildeten Kristallite der CAH-Phasen deutlich kleiner ist, als die Partikelgröße des CA-Zements. Somit ist ein Teil der Festigkeitssteigerung getrockneter CA-Zement-gebundener Feuerbetone auf die Zunahme der spezifischen Oberfläche während des Abbindens zurückzuführen. Dies konnte am Beispiel des reaktivtonerde-basierten Feuerbetons mit

dem PCE mit langen Seitenketten nachvollzogen werden. Es wird erwartet, dass für andere CA-Zement-gebundene Feuerbetone ein vergleichbarer Effekt beobachtet werden kann.

### ***Fazit zur Festigkeitsausprägung von CA-Zement-gebundenen Feuerbetonen***

Die folgenden Mechanismen tragen zur Festigkeitsausprägung von CA-Zement-gebundenen Feuerbetonen bei:

- Koagulation bewirkt die erste Festigkeitssteigerung auf  $\sigma_B < 1$  MPa
- Die Austrocknung durch Hydratation und Verdunstung bewirkt die Hauptfestigkeitssteigerung
- Der weitere Teil der Festigkeitssteigerung wird durch
  - die Reduzierung der Porosität durch expansive CA-Zementhydratation und
  - die hohe spezifische Oberfläche sowie deren weitere Erhöhung durch die CA-Zementhydratation

bewirkt.

Es wird angenommen, dass die hier beschriebenen Mechanismen der Festigkeitsausprägung der CA-Zement-gebundenen Feuerbetone für alle hydraulisch gebundenen Feuerbetone gültig sind und zum Teil auch auf andere Feuerbetone wie chemisch gebundene oder Sol-Gel-gebundene Feuerbetone übertragen werden können.

Der angewandte Lösungsweg führte zu umfassenden Abbinde- und Modelle zur Festigkeitsausprägung der PCE-verflüssigten und CA-Zement-gebundenen Feuerbetone. Die aufgestellten Abbinde- und zugrundeliegenden Mechanismen sind zunächst nur für die untersuchten Modellfeuerbetone gültig. Wesentliche Erkenntnisse über das Abbinden der zwei verwendeten Modellfeuerbetone lassen sich jedoch abstrahieren, so dass angenommen werden muss, dass sie auch für das Abbinden anderer Feuerbetonsysteme gültig sind.

Der Lösungsansatz viele Messmethoden parallel zur Abbindecharakterisierung zu verwenden, ist zielführend, um das Abbinden eines Feuerbetons mikrostrukturell besser verstehen zu können. Es können ausreichend viele Informationen über den Abbindeverlauf eines Feuerbetons erhalten werden, um in Folge ein entsprechendes Abbinde-Modell aufstellen zu können. Hieraus kann geschlossen werden, dass auch andere Feuerbetonzusammensetzungen mittels der angewandten Methodik untersucht werden können, um deren Verhalten während des Abbindens zu erfassen und entsprechende Abbinde-Modelle zu erarbeiten. Auf diese Weise kann der Stand der Technik zum Abbindeverhalten von Feuerbetonen nach und nach systematisch ergänzt werden.

## 8 Anhang

### 1. Auszug technisches Datenblatt Secar71/Secar712, Imerys Aluminates (ehem. Kerneos).

	<b>SECAR<sup>®</sup> 71</b>	<b>SECAR<sup>®</sup> 712</b>
<b>REFRACTORINESS</b>		
Pyrometric cone equivalent on neat cement paste (°C)	1,590 - 1,620	1,590 - 1,620
<b>CHEMICAL COMPOSITION (%) - EN 196-2</b>		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68.7 - 70.5	68.7 - 70.5
CaO	28.5 - 30.5	28.5 - 30.5
SiO <sub>2</sub>	0.2 - 0.6	0.2 - 0.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1 - 0.3	0.1 - 0.3
TiO <sub>2</sub>	< 0.4	< 0.4
MgO	< 0.5	< 0.5
Na <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O	< 0.5	< 0.5
SO <sub>3</sub>	< 0.3	< 0.3
<b>MINERALOGICAL COMPOSITION</b>		
Principal phases	CA, CA <sub>2</sub>	CA, CA <sub>2</sub>
Secondary phases	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> , Aα	C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> , Aα
<b>SPECIFIC GRAVITY (g/cm<sup>3</sup>)</b>		
	2.90 - 3.05	2.90 - 3.05
<b>FINENESS</b>		
Blaine specific surface area (cm <sup>2</sup> /g) - EN 196-6	3,800 - 4,400	2,000 - 4,000
Laser PSD - d50 (µm)	12	10 - 20
Laser PSD - d90 (µm)	50	40 - 60
<b>MORTAR PROPERTIES</b>		
Sand mortar formulation	Cement 450g, sand 1,350g water 225g (W/C = 0.4)	Cement 450g, sand 1,350g water 225g (W/C = 0.5)
Flow after 30 minutes (%) - ASTM C230	> 60	90 - 130
Setting time by Vicat needle (minutes)		
Initial set	190 - 240	200 - 400
Final set	200 - 250	250 - 500
Compressive strength (MPa) - EN 196-1		
After 6 hours	15 - 30	-
After 24 hours	40 - 55	40 - 55
<b>CASTABLE PROPERTIES</b>		
Formulation type: - CC: Conventional Castable - LCC: Low Cement Castable - ULCC: Ultra Low Cement Castable	CC based on chamotte, 15% cement	LCC based on tabular alumina, 5% cement
Water addition (%)	9	5
Flow (%) - ASTM C230		
Initial flow	110	120
At 30 minutes	90	120
At 60 minutes	80	100
Working time (minutes) - after 20 second vibration	120	90
Compressive strength (MPa)		
After drying at 110°C for 24 hours	70	130
After firing at 800°C for 6 hours	43	160
After firing at 1,100°C for 6 hours	37	160

## 2. Auszug technisches Datenblatt CA-270, Almatis.

**70 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Cements**

<b>Product</b>	<b>CA-270*</b>		
<b>Setting</b>	<b>long</b>		
	<b>Typical</b>	<b>min.</b>	<b>max.</b>

<b>Chemical Composition</b>				
<b>CaO</b>	<b>[%]</b>	<b>27</b>	<b>25</b>	<b>29</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>[%]</b>	<b>72</b>	<b>70</b>	
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>[%]</b>			<b>0.3</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>[%]</b>			<b>0.3</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>[%]</b>			<b>0.2</b>
<b>MgO</b>	<b>[%]</b>			<b>0.4</b>
<b>Fineness (Clas)</b>				
<b>-45 µm</b>	<b>[%]</b>	<b>95</b>	<b>85</b>	
<b>D50</b>	<b>µm</b>	<b>6</b>		

<b>Water addition</b>	<b>[%]</b>	<b>9 %</b>		
<b>Vicat Setting Time</b>				
<b>Initial Setting</b>	<b>[min]</b>		<b>310</b>	
<b>Final Setting</b>	<b>[min]</b>	<b>370</b>		<b>480</b>
<b>Exothermic Reaction Time</b>				
<b>EXO+5</b>	<b>[min]</b>	<b>370</b>		
<b>EXO MAX</b>	<b>[min]</b>	<b>450</b>		
<b>Vibration Flow</b>				
<b>F10</b>	<b>[cm]</b>	<b>18</b>	<b>15</b>	
<b>F30</b>	<b>[cm]</b>	<b>17</b>	<b>15</b>	
<b>F60</b>	<b>[cm]</b>	<b>17</b>	<b>14</b>	
<b>Cold Modulus of Rupture (CM)</b>				
<b>24 h Cured 20 °C</b>	<b>[MPa]**</b>	<b>9</b>	<b>5</b>	
<b>24 h Dried 105 °C</b>	<b>[MPa]</b>	<b>12</b>	<b>9</b>	
<b>5 h Fired 1000 °C</b>	<b>[MPa]</b>	<b>7</b>	<b>5</b>	
<b>Cold Crushing Strength (CCS)</b>				
<b>24 h Cured 20 °C</b>	<b>[MPa]</b>	<b>52</b>	<b>35</b>	
<b>24 h Dried 105 °C</b>	<b>[MPa]</b>	<b>74</b>	<b>55</b>	
<b>5 h Fired 1000 °C</b>	<b>[MPa]</b>	<b>44</b>	<b>35</b>	

## 3. Auszug technisches Datenblatt Gorkal 70, Gorka cement.



PRODUKTBESCHREIBUNG  
TONERDEZEMENT

# GÓRKAL 70

### ALLGEMEINE INFORMATIONEN

GÓRKAL 70 ist ein hydraulisches Bindemittel mit einem großen Anteil von  $Al_2O_3$ . Er wurde erschaffen, um den Kunden aus der Branche Feuerfesten Erzeugnisse ein Produkt mit hoher Feuerbeständigkeit und kurzer Bindezeit anzubieten. Man soll betonen, dass dieses Material ein chemisch sauberes Zement ist.

### SONDEREIGENSCHAFTEN

GÓRKAL 70 wird durch einige spezielle Eigenschaften charakterisiert:

Echte Oberfläche nach Blaine	4200 - 4500 $cm^2/g$
Einfache Feuerbeständigkeit	$\geq 158$ sP
Dichte	3,0 $g/cm^3$
Schüttdichte	1,1 $g/cm^3$

### ANWENDUNG

Dank stabiler Phasenzusammensetzung, hoher Sauberkeit und sehr guter Feuerbeständigkeit kann GÓRKAL 70 in verschiedenen Feuerfesten Erzeugnissen verwendet sein.

### HYDRAULISCHE EIGENSCHAFTEN

Hydraulische Eigenschaften von GÓRKAL 70:

	Typische Werte [Minuten]
Anfang der Bindezeit	>160
Ende der Bindezeit	<240

Mischungszusammensetzung: 1350 g französischer Sand  
450 g Zement  
225 g Wasser

### CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG

GÓRKAL 70 Hauptbestandteilen:

Bestandteil	Typischer Wert [%]
$Al_2O_3$	69 - 71
CaO	28 - 30
$SiO_2$	<0,5
$Fe_2O_3$	<0,3
$Na_2O + K_2O$	<0,5

Bezeichnet nach der klassischen Methode.

### MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

GÓRKAL 70 besitzt folgende mechanische Eigenschaften:

Biegefestigkeit nach 24 Std.	> 5 MPa
Druckfestigkeit nach 24 Std.	>30 MPa

Mischungszusammensetzung: 1350 g französischer Sand  
450 g Zement  
225 g Wasser

### PHASENZUSAMMENSETZUNG

Hauptbestandteil: CA,  $CA_2$ ,  
Nebenphase:  $C_{12}A_7$ ,  $\alpha A$   
Diese Informationen wurden nur annähernd gereicht.

### AUFBEWAHRUNG

GÓRKAL 70 ist bei trockener Lagerung ca. 6 Monate lagerfähig. Nach den mehr Einzelheiten nehmen Sie bitte den Kontakt mit Qualitäts- und Technologieabteilung von Gorka Cement.

[www.gorka.com.pl](http://www.gorka.com.pl)

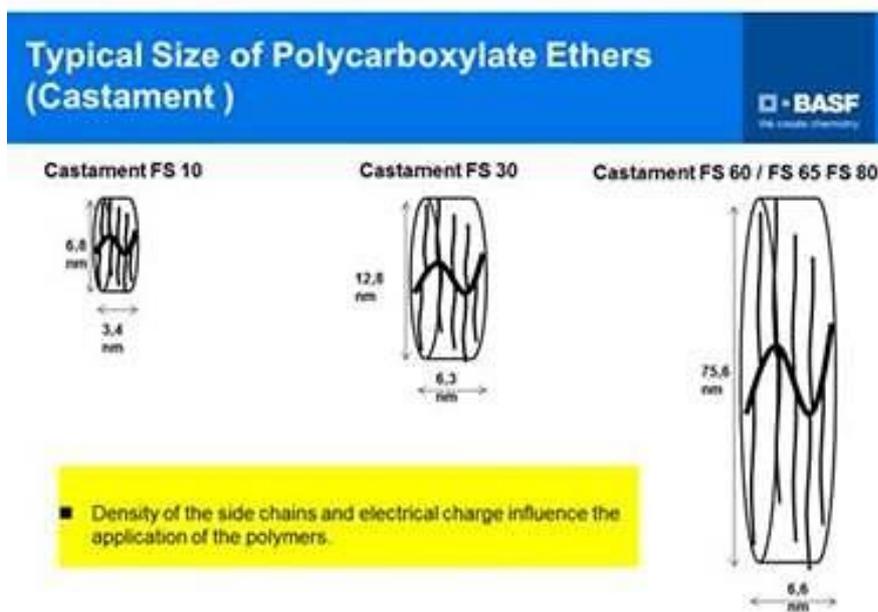
#### 4. Auszug Sicherheitsdatenblatt Ca(OH)<sub>2</sub>, MERCK KGaA, (Abschnitt 9 Physikalische und chemische Eigenschaften)

##### ABSCHNITT 9. Physikalische und chemische Eigenschaften

##### 9.1 Angaben zu den grundlegenden physikalischen und chemischen Eigenschaften

Form	fest
Farbe	weiß
Geruch	geruchlos
Geruchsschwelle	Nicht anwendbar
pH-Wert	12,6 bei 20 °C (gesättigte Lösung)

#### 5. Firmeninterne Informationen BASF SE, Construction Solutions, Struktur von spezifischen PCE-Verflüssigern, zur Verfügung gestellt von Dr. Konrad Wutz.



#### 6. Auszug Sicherheitsdatenblatt FS20, BASF SE, Construction Solutions (Abschnitt 3 Zusammensetzung/Angaben zu Bestandteilen)

Gefährliche Inhaltsstoffe (GHS)  
gemäß Verordnung (EG) Nr. 1272/2008

Zitronensäuremonohydrat Pulver

Gehalt (W/W): >= 25 % - < 50 %

CAS-Nummer: 5949-29-1

EG-Nummer: 201-069-1

Eye Dam./Irrit. 2  
H319

## 7. Auszug technisches Datenblatt Tabulartonerden, Almatiss.

## Tabular Alumina T60/T64\*

Chemical Composition [%]	All Sizes <sup>1)</sup>	- 45 micron LI	- 45 micron STD	- 20 micron
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> by difference (typical)	99.5	99.5	99.1	99.3
Na <sub>2</sub> O	≤ 0.40	≤ 0.40	≤ 0.60	≤ 0.40
SiO <sub>2</sub>	≤ 0.09	≤ 0.09	≤ 0.12	≤ 0.15
Fe Magnetic	≤ 0.02	≤ 0.02	≤ 0.30	≤ 0.02

Physical Properties	
Bulk Specific Gravity [g/cm <sup>3</sup> ]	≥ 3.50
Apparent Porosity [%]	≤ 5
Water Absorption [%]	≤ 1.5

All data are based upon Almatiss standard test methods.

1) All sizes excluding - 45 micron LI, - 45 micron STD and - 20 micron.

## 8. Auszug technisches Datenblatt reaktive Tonerden, Almatiss.

## Reactive Aluminas for High Performance Refractories

		RG 4000			CTC 20			CTC 22			CL 370		
Properties / method	Unit	typical	Min.	Max.	typical	Min.	Max.	typical	Min.	Max.	typical	Min.	Max.
Specific Surface Area / BET	[m <sup>2</sup> /g]	7.2	6.0	9.5	2.1	1.5	3.0	2.7	2.0	3.5	3.0	2.6	3.4
Particle Size / D50 Cilas	[µm]	0.6	0.4	0.8	1.8	1.4	2.3	1.9	1.4	2.4	2.5	1.8	3.0
Particle Size / D90 Cilas	[µm]	3.0		4.0	4.5		6.0	5.8	3.9	6.3	7.0	5.0	10.0
Grain Size Distribution		monomodal			monomodal			bimodal			bimodal		
Chemical Analysis													
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	99.8			99.7			99.7			99.7		
Na <sub>2</sub> O	[%]	0.08		0.10	0.12		0.20	0.12		0.20	0.10		0.14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[%]	0.02		0.04	0.03		0.05	0.03		0.05	0.03		0.04
SiO <sub>2</sub>	[%]	0.03		0.08	0.03		0.08	0.03		0.08	0.03		0.07
CaO	[%]	0.03			0.03			0.03			0.03		

The typical product properties are based upon the actual averages from production data.

The min-max data show our standard product specification data for these products.

## 9. Auszug technisches Datenblatt RW Füller, RW silicium.

<b>Chemische Durchschnittsanalyse</b> (wasserfreie Substanz) <i>Average analysis</i> (dry material) <i>Analyse chimique typique</i> (sans eau)			
	<u>typisch / typical / typique</u>		
SiO <sub>2</sub> (diff.)	<b>96,0</b> % ± 1,50 %		
SiC	<b>0,60</b> % max. 0,90 %		
MgO	<b>0,25</b> % max. 0,40 %		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0,20</b> % max. 0,30 %		
CaO	<b>0,30</b> % max. 0,45 %		
Na <sub>2</sub> O	<b>0,08</b> % max. 0,12 %		
K <sub>2</sub> O	<b>0,50</b> % max. 0,90 %		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0,05</b> % max. 0,15 %		
Glühverlust <i>loss on ignition</i> (1023 K) <i>perte au feu</i>	<b>1,20</b> % max. 2,00 %		
Trockenverlust <i>moisture</i> (383 K) <i>humidité</i>	<b>0,05</b> % max. 0,90 %		
C <sub>frei</sub> C <sub>free</sub> C <sub>libre</sub>	<b>0,70</b> % max. 1,60 %		
<b>Helligkeitsfaktor L*</b> <i>Brightness-Factor L*</i> <i>Clarté métrique L*</i>		<b>57 – 68</b>	
<b>pH</b>		<b>7,9 ± 0,5</b>	
<b>Schüttdichte</b> (lose im Silo-LKW) <i>Bulk density</i> (bulk by lorry) <i>Densité en vrac</i> (en vrac en camion citerne)		ca. <b>200</b> kg/m <sup>3</sup>	
<b>Stampfdichte</b> (Papiersäcke) <i>Rammed density</i> (paper bags) <i>Densité après damage</i> (sac de papier)		<b>300 – 360</b> kg/m <sup>3</sup>	
<b>Röntgenbeugungsanalyse</b> <i>X-ray diffraction</i> <i>Analyse à rayons X</i>		amorph <i>amorphous</i> <i>amorphe</i>	
<b>Spezifische Oberfläche (BET)</b> <i>Specific surface (BET)</i> <i>Surface spécifique (BET)</i>		<b>18 – 22</b> m <sup>2</sup> /g	
<b>Körnung</b> <i>Screen analysis</i> <i>Granulométrie</i>	<u>Primärpartikel</u> <i>primary particles</i> <i>grain primaire</i>	ca. <b>0,1 – 0,3</b> µm	
	<u>Sekundärpartikel</u> (Agglomerate) <i>Secondary particles (agglomerates)</i> <i>Grain secondaire (agglomerate)</i>	> 1 µm	<b>30</b> %
		> 10 µm	<b>5</b> %
<b>Grobkornanteile</b> <i>Coarse fraction</i> <i>Fraction de particules</i>	u.a. Holzsplitter, Größe variabel <i>i.a. splinter of wood, variable size</i> <i>entre autre l'écharde, variable grandeur</i>	> 45 µm	ca. <b>1,5</b> %

## 9 Literaturverzeichnis

- AGG2004 Aggelis, D. G.; Philippidis, T. P.: Ultrasonic wave dispersion and attenuation in fresh mortar. *NDT & E international* 37(8), 617-631, 2004.
- AGG2005 Aggelis, D. G.; Polyzos, D.; Philippidis, T. P.: Wave dispersion and attenuation in fresh mortar: theoretical predictions vs. experimental results. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 53(4), 857-883, 2005.
- ALT2001 Alt, C.; Wong, L.; Parr, C.: Measuring castable rheology by exothermic profile. *Proceedings of UNITECR'01*, 1517-1524, 2001.
- AND1930 Andreasen, A. H. M.; Anderson, J.: Über die Beziehung zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern (mit einigen Experimenten). *Kolloid-Zeitschrift* 50(3), 217-228, 1930.
- AND1931 Anderegg, F. O.: Grading Aggregates II - The Application of Mathematical Formulas to Mortars. *Industrial & Engineering Chemistry* 23(9), 1058-1064, 1931.
- ANT2012 Antonovič, V.; Aleknevičius, M.; Kerienė, J.; Pundienė, I.; Stonys, R.: Investigating the hydration of deflocculated calcium aluminate cement-based binder with catalyst waste. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 109(2), 537-544, 2012.
- ANT2013 Antonovič, V.; Kerienė, J.; Boris, R.; Aleknevičius, M.: The effect of temperature on the formation of the hydrated calcium aluminate cement structure. *Procedia Engineering* 57, 99-106, 2013.
- BAA1995 Baader, F. A.: Enzymkatalysiertes formgebungsverfahren für Aluminiumoxid-Keramiken. Promotion, ETH Zürich, 1995.
- BAC1998 Backe, K. R.; Lile, O. B.; Lyomov, S. K.: Characterising Curing Cement Slurries by Electrical Conductivity. *Proceedings of SPE Western Regional Meeting*, 201-207, 1998.
- BAR1974a Barret, P.; Ménétrier, D.; Bertrandie, D.: Contribution to the study of the kinetic mechanism of aluminous cement setting I - latent periods in heterogeneous and homogeneous milieus and the absence of heterogeneous nucleation. *Cement and Concrete Research* 4(4), 545-556, 1974.
- BAR1974b Barret, P.; Ménétrier, D.: Contribution to the study of the kinetic mechanism of aluminous cement setting II - Release of the factor responsible for breaking the latent period by the dissolution of a fraction of the initial cement. *Cement and Concrete Research* 4(5), 723-733, 1974.
- BEN1990 Bentsen, S.; Seltveit, A.; Sandberg, B.: Effect of microsilica on conversion of high alumina cement. *Proceedings of Calcium Aluminate Cements 1990*, 294-319, 1990.

- BEN1993 Bensted, J.: High alumina cement – Present state of knowledge. *Zement-Kalk-Gips* 46(9), 560-566, 1993.
- BIE1993 Bier, T. A.; Mathieu, A.; Espinosa, B.; Bayoux, J.-P.: The use of conductimetry to characterize the reactivity of high alumina cements. *Proceedings of UNITECR'93*, 705-716, 1993.
- BIE1995 Bier, T. A.; Mathieu, A.; Espinosa, B.; Marcelon, C.: Admixtures and their interactions with high range calcium aluminate cement. *Proceedings of UNITECR'95*, 357-364, 1995.
- BIE1996 Bier, T. A.; Parr, C.: Admixtures with calcium aluminate cements and CAC based castables. 28<sup>th</sup> Annual SA Ceramic Society Symposium, 1996.
- BOE1988 Boeß, H.: *Zementarme Feuerbetone – Ihre Eigenschaften und ihr Trocknungsverhalten*. Promotion, RWTH Aachen, 1988.
- BUG2002 Bugajski, J.; Preis, W.; Gamsjäger, H.; Sitte, W.: A new method for testing the setting behaviour and reactivity of cements, concretes, and unshaped refractory products. *Proceedings of 45<sup>th</sup> ICR*, 158-161, 2002.
- BUH2007 Buhr, A.; Gierisch, D.; Groß, H.-L.; Kraaijenbos, F.; Wams, G.; Dutton, J.: A new temperature independent cement for low and ultra low cement castables. *Proceedings of UNITECR'07*, 396-400, 2007.
- BUH2009 Buhr, A.; Schmidtmeier, D.; Wams, G.; Zacherl, D.; Dutton, J.: New results for CA-470 TI temperature independent cement – robustness against low temperature and impurities. *Proceedings of UNITECR'09*, 265-270, 2009.
- BUS1986 Bushnell-Watson, S. M.; Sharp, J. H.: The effect of temperature upon the setting behaviour of refractory calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research* 16(6), 875-884, 1986.
- BUS1990 Bushnell-Watson, S. M.; Sharp, J. H.: On the cause of the anomalous setting behaviour with respect to temperature of calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research* 20(5), 677-686, 1990.
- CAP1990 Capmas, A.; Menetrier-Sorrentino, D.; Damidot, D.: Effect of temperature on setting time of calcium aluminate cements. *Proceedings of Calcium Aluminate Cements 1990*, 65-80, 1990.
- CAR2004 Cardoso, F. A.; Innocentini, M. D. M.; Akiyoshi, M. M.; Pandolfelli, V. C.: Effect of curing conditions on the properties of ultra-low cement refractory castables. *Refractory Applications and News* 9(2), 12-16, 2004.

- CES1988 Cesarano, J.; Aksay, I. A.; Bleier, A.: Stability of aqueous  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suspensions with poly (methacrylic acid) polyelectrolyte. *Journal of the American Ceramic Society* 71(4), 250-255, 1988.
- CHA1887 Le Chatelier, H.: Experimental researches on the constitution of hydraulic mortars. Übersetzung ins Englische aus 1905, McGraw publishing, 1887.
- CHA1966 Chatterji, S.; Majumdar, A. J.: Studies of the early stages of paste hydration of high alumina cements - I: hydration of individual aluminates. *Indian Concrete Journal* 40, 51-55, 1966.
- CHO2001 Chotard, T.; Gimet-Breart, N.; Smith, A.; Fargeot, D.; Bonnet, J. P.; Gault, C.: Application of ultrasonic testing to describe the hydration of calcium aluminate cement at the early age. *Cement and Concrete Research* 31(3), 405-412, 2001.
- CHU1982 Chudak, H. R.; Bauer, F.; Oliew, G.; Geßner, W.: Zum Einsatz der differentialkalorimetrischen Analyse (DCA) bei der Überwachung der Tonerdezementproduktion. *Silikattechnik* 33(7), 197-199, 1982.
- CON1993 Cong, X.; Kirkpatrick, R. J.: Hydration of Calcium Aluminate Cements: A Solid-State <sup>27</sup>Al NMR Study. *Journal of the American Ceramic Society* 76(2), 409-416, 1993.
- DEG2016 Degawa, R.; Koyama, A.; Yoshida, A.; Hirotsuru, H.: Influence of the Production Method of Alumina Cement and the Thermal History due to Hydration Reactions, on the Strength of Castables. *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan* 36(1), 32-37, 2016.
- DIN1992a Dinger, D. R.; Funk, J. E.: Particle Packing, Part II - Review of Packing of Polydisperse Particle Systems. *Interceram* 41(3), 176-179, 1992.
- DIN1992b Dinger, D. R.; Funk, J. E.: Particle Packing III - Discrete versus Continuous Particle Sizes. *Interceram* 41(5), 332-334, 1992.
- DIN1996 Ding, J.; Fu, Y.; Beaudoin, J. J.: Study of hydration mechanisms in the high alumina cement-silica/sodium silicate system. *Cement and Concrete Research* 26(5), 799-804, 1996.
- DUR2016 Duran, A.; Sirera, R.; Pérez-Nicolás, M.; Navarro-Blasco, I.; Fernández, J. M.; Alvarez, J. I.: Study of the early hydration of calcium aluminates in the presence of different metallic salts. *Cement and Concrete Research* 81, 1-15, 2016.
- EDM1988 Edmonds, R. N.; Majumdar, A. J.: The hydration of monocalcium aluminate at different temperatures. *Cement and Concrete Research* 18(2), 311-320, 1988.
- EDM1989 Edmonds, R. N.; Majumdar, A. J.: The hydration of Secar 71 aluminous cement at different temperatures. *Cement and Concrete Research* 19(2), 289-294, 1989.

- ELE1995 El-Enein, S. A.; Kotkata, M. F.; Hanna, G. B.; Saad, M.; El Razek, M. A.: Electrical conductivity of concrete containing silica fume. *Cement and Concrete Research* 25(8), 1615-1620, 1995.
- FEN1990 Fentiman, C. H.; Rashid, S.; Bayoux, J. P.; Bonin, A.; Testud, M.: The effect of curing conditions on the hydration and strength development in fondu: slag. *Proceedings of Calcium Aluminate Cements 1990*, 272-281, 1990.
- FER2011 Ferrari, L.: Interaction of PCE polyelectrolytes with cement mineral surfaces: a study from the macro to the nano scale. Dissertation, TU München, 2011.
- FRE1993 Freitas, C. M. M.; Brandao, P. R. G.; Rettore R. P.: Hydration conditions and microstructure development in Calcium Aluminate cements paste. *Proceedings of UNITECR'93*, 684-696, 1993
- FRU2014 Fruhstorfer, J.; Aneziris, C.: The influence of the coarse fraction on the porosity of refractory castables. *Journal of Ceramic Science and Technology* 5(2), 155-166, 2014.
- FRY2008 Fryda, H.; Auvray, J. M.; Wöhrmeyer, C.; Frier, E.; Parr, C.: A new calcium aluminate binder system more adapted to variation of raw materials. 51<sup>st</sup> ICR, 53-57, 2008.
- FRY2009 Fryda, H.; Mathieu, J.; Larnaudie, E.; Charpentier, E.; Lievin, M.; Parr, C.: A new insight into the characterization of aging and the mechanisms that determine the shelf life of low cement castables. *Proceedings of UNITECR'09*, 225-228, 2009.
- FUJ1986 Fujii, K.; Kondo, W.; Ueno, H.: Kinetics of Hydration of Monocalcium Aluminate. *Journal of the American Ceramic Society* 69(4), 361-364, 1986.
- FUL1907 Fuller, W. B.; Thompson, S. E.: The Laws of Proportioning Concrete. *Transactions of the American Society of Civil Engineers* 59(2), 67-143, 1907.
- FUM1995 Fumo, D. A.; Segadaes, A. M.; Morelli, M. R.: Calcium Aluminates for refractory castables: synthesis and hydration behaviour. *Proceedings of UNITECR'95*, 329-336, 1995.
- FUN1994 Funk, J. E.; Dinger, D. R.: Particle Packing VI - Applications of Particle Size Distribution Concepts. *Interceram* 43(5), 350-353, 1994.
- FUR1928 Furnas, C. C.: The relations between specific volume, voids, and size composition in systems of broken solids of mixed sizes. Report, Department of Commerce – Bureau of mines, 1928.
- FUR1931 Furnas, C. C.: Grading aggregates - I. - Mathematical relations for beds of broken solids of maximum density. *Industrial & Engineering Chemistry* 23(9), 1052-1058, 1931.
- GAW1984 Gawlicki, M.; Nocuń-Wczelik, W.; Pyzalski, M.: Studies on the hydration of calcium aluminates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 29(5), 1005-1008, 1984.

- GEO1994 George, C. M.: Aspects of calcium aluminate cement (CAC) hydration. Proceedings of Refractories Symposium, American Ceramic Society, 1-21, 1994.
- GES1990a Gessner, W.; Trettin, R.; Rettel, A.; Müller, D.: On the change of microstructure during the hydration of monocalcium aluminate at 20 °C and 50 °C. Proceeding of Calcium Aluminate Cements 1990, 96-109, 1990.
- GES1990b Gessner, W.; Möhmel, S.; Kieser, J.; Häwecker, M.: Investigations of the composition of phases formed in low cement castables during hydration and after thermal treatment. Proceedings of Calcium Aluminate Cements 1990, 52-64, 1990.
- GES1995 Gessner, W.; Möhmel, S.; Schmalstieg, A.; Rettel, A.; Bayoux, J.-P.; Capmas, A.; Mathieu, A.: On the influence of the specific surface area and Na<sub>2</sub>O content of aluminas on the hydration processes in CaO\*Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixes, Proceedings of UNITECR'95, 313-320.
- GOS2009 Gosselin, C.: Microstructural Development of Calcium Aluminate Cement Based Systems with and without Supplementary Cementitious Materials. Dissertation, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2009.
- GÖT2005 Götz-Neunhoeffler, F.: Kinetics of the hydration of calcium aluminate cement with additives, ZKG International 58(4), 2-9, 2005.
- GÖT2006 Götz-Neunhoeffler, F.: Modelle zur Kinetik der Hydratation von Calciumaluminat-zement mit Calciumsulfat aus kristallchemischer und mineralogischer Sicht. Habilitation, FAU Erlangen-Nürnberg, 2006.
- GUI1998 Guirado, F.; Gali, S.; Chinchon, J. S.: Thermal decomposition of hydrated alumina cement (CAH<sub>10</sub>). Cement and Concrete Research 28(3), 381-390, 1998.
- HEI2005 Heikal, M.; Morsy, M. S.; Radwan, M. M.: Electrical conductivity and phase composition of calcium aluminate cement containing air-cooled and water-cooled slag at 20, 40 and 60 °C. Cement and Concrete Research 35(7), 1438-1446, 2005.
- HEI2007 Heinrich, J.: 7.3 Formgebung in Keramik (Salmang-Scholze-Telle). ISBN: 3-540-63273-5, 568-623, 2007.
- HID1996 Hidber, P. C.; Graule, T. J.; Gauckler, L. J.: Citric acid - a dispersant for aqueous alumina suspensions. Journal of the American Ceramic Society 79(7), 1857-1867, 1996.
- HIR2009 Hirata, T.; Nawa, T.: The effect of Polycarboxylate-type superplasticizers controlled its adsorption rate onto the cement particles by changing the polymer structure. Journal of Structural and Construction Engineering 74(639), 765-773, 2009.
- HOM2005 Hommer, H.; Wutz, K.: Recent developments in deflocculants for castables. Proceedings of UNITECR'05, 186-190, 2005.

- HOM2006 Hommer, H.; Wutz, K.; von Seyerl, J.: The effect of polycarboxylate ethers as deflocculants in castables. Proceedings of 49<sup>th</sup> ICR, 93-96, 2006.
- HOM2008 Hommer, H.; von Seyerl, J.: Impact of dispersant structure on workability and green strength development of LCC at different temperature. Proceedings of 51<sup>st</sup> ICR, 92-94, 2008.
- HOM2009 Hommer, H.: Interaction of polycarboxylate ether with silica fume. Journal of the European Ceramic Society 29(10), 1847-1853, 2009.
- JIA1995 Jiang, S. P.; Mutin, J. C.; Nonat, A.: Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting I. The fundamental processes involved during the cement setting. Cement and Concrete Research 25(4), 779-789, 1995.
- JIA1996 Jiang, S. P.; Mutin, J. C.; Nonat, A. Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting II. Physico-chemical parameters determining the coagulation process. Cement and concrete research 26(3), 491-500, 1996.
- JOH1999 Johannsen, K.; Rademacher, S.: Modelling the kinetics of calcium hydroxide dissolution in water. Acta hydrochimica et hydrobiologica 27(2), 72-78, 1999.
- JUN2014 Júnior, J. A. A.; Baldo, J. B.: The behavior of zeta potential of silica suspensions. New Journal of Glass and Ceramics 4(2), 29-37, 2014.
- KAS2012 Kasper, J.; Schwarz, K.; Krause, O.: The electrical conductivity of refractory castables during setting: a simple and cost-effective measurement technique with considerations of reproducibility and applications. Proceeding of 55<sup>th</sup> ICR, 78-81, 2012.
- KAS2013a Kasper, J.; Krause, O.: Mixing Optimization of an Alumina based LC-Castable by Applying Variable Power Inputs. Proceedings of UNITECR'13, 941-945, 2013.
- KAS2013b Kasper, J.; Schwarz, K.; Krause, O.: Abbindekinetik feuerfester Betone – Untersuchung mittels elektrischer Leitfähigkeit während des Abbindens in DKG Technische Keramische Werkstoffe, Loseblattsammlung, ISBN: 978-3-938595-00-8, 2013.
- KAS2015 Kasper, J.; Simmat, R.; Dannert, C.: Sintering behaviour of refractory castables detected by changes of their thermal diffusivity. Proceedings of Unitecr'15, 2015.
- KAS2017 Kasper, J.; Bastian, M.; Dannert, C.; Thiel, M.; Krause, O.: How does the pH-value influence the setting kinetics of hydraulically bonded refractory castables? Proceedings of 60<sup>th</sup> ICR, 44-47, 2017.
- KHO2009 Khoo, K. S.; Teh, E. J.; Leong, Y. K.; Ong, B. C.: Hydrogen bonding and interparticle forces in platelet  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersions: yield stress and zeta potential. Langmuir 25(6), 3418-3424, 2009.

- KIM2005 Kim, J. K.; Lawler, D. F.: Characteristics of zeta potential distribution in silica particles. *Bulletin of the Korean Chemical Society* 26(7), 1083-1089, 2005.
- KLA2013 Klaus, S. R.; Neubauer, J.; Götz-Neunhoeffler, F.: Hydration kinetics of CA<sub>2</sub> and CA—investigations performed on a synthetic calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Research* 43, 62-69, 2013.
- KLA2015 Klaus, S. R.; Neubauer, J.; Götz-Neunhoeffler, F.: How to increase the hydration degree of CA—the influence of CA particle fineness. *Cement and Concrete Research* 67, 11-20, 2015.
- KLA2016 Klaus, S.; Buhr, A.; Schmitdmeier, D.; Kuiper, S.: Calcium aluminate cement in refractory applications - hydration kinetics of CA and CA<sub>2</sub>. *The Refractories Engineer*, January 2016, 18-21, 2016.
- KOC2011 Kockegey-Lorenz, R.; Buhr, A.; Zacherl, D.; Long, B.; Hayashi, S.; Dutton, J.: Review of Matrix Aluminas for Refractory Formulations. *Proceedings of Unitecr'11*, 789-794, 2011.
- KOS2006 Kosmulski, M.: pH-dependent surface charging and points of zero charge III. Update. *Journal of Colloid and Interface Science* 298, 730–741, 2006.
- KRA2012 Krause, O.; Cölle, D.; Schaffhauser, H.; Jahn, D.: Setting Kinetics of High-dispersed Refractory Castables. *refractories worldforum* 4(4), 81-88, 2012.
- LAM2001 Lamour, V. H. R.; Monteiro, P. J. M.; Scrivener, K. L.; Fryda, H.: Microscopic Studies of the Early Hydration of Calcium Aluminate Cements. *Proceedings of Calcium Aluminate Cements 2001*, 169-180, 2001.
- LEE2001 Lee, W. E.; Vieira, W.; Zhang, S.; Ghanbari Ahari, K.; Sarpoolaky, H.; Parr C.: Castable refractory concretes. *International Materials Reviews* 46(3), 145-167, 2001.
- LEF2002 Lefevre, G.; Duc, M.; Lepeut, P.; Caplain, R.; Fédoroff, M.: Hydration of  $\gamma$ -alumina in water and its effects on surface reactivity. *Langmuir* 18(20), 7530-7537, 2002.
- LEO2003 Leong, Y. K.; Ong, B. C.: Critical zeta potential and the Hamaker constant of oxides in water. *Powder Technology* 134(3), 249-254, 2003.
- LES2010 Lesti, M.; Ng, S.; Plank, J.: Ca<sup>2+</sup>-Mediated Interaction Between Microsilica and Polycarboxylate Comb Polymers in a Model Cement Pore Solution. *Journal of the American Ceramic Society* 93(10), 3493-3498, 2010.
- LIT1930 Litzow, K.: Über den Einfluß der Korngrößenverteilung der Schamotte auf die Dichte feuerfester Materialien. *Glastechnische Berichte* 8(3), 149-153, 1930.
- LIU2003a Liu, X.; Büchel, G; Buhr, A.: Upgrading Castable Performance through Matrix Optimization. *Proceedings of Austceram 2002*, 2002.

- LIU2003b Liu, X, Kockegey-Lorenz, R.; Racher, R.: High purity calcium aluminate cements, production and properties. Proceedings of 4<sup>th</sup> International Symposium on Refractories, Dalian, 126-131, 2003.
- LUZ2015 da Luz, A. P.; Braulio, M. A. L.; Pandolfelli, V. C.: 3.2. Steric mechanism + 3.3. Electrosteric mechanism in Refractory Castables Engineering. ISBN: 978-3-87264-004-8, 31-39, 2015.
- MAE2009 Maeda, E.; Jono, K.; Kanatani, S.; Haraoka, T.: Analysis of Setting Mechanism of Low-Cement Castables. Journal of the Technical Association of Refractories, Japan 29(1), 26-34, 2009.
- MAE2011 Maeda, E.: Analysis of the Setting Mechanism of Low-Cement Castables (II): Changes of Ca<sup>2+</sup> Ion Concentration in the Capillary Water during Setting. Journal of the Technical Association of Refractories, Japan 31(4), 221-228, 2011.
- MAE2012 Maeda, E.: Analysis of Setting Mechanism of Low-Cement Castable (III): The Acceleration of the Setting Time by Addition of Ca<sup>2+</sup> Ions. Journal of the Technical Association of Refractories, Japan 32(2), 80-88, 2012.
- MAY1979 May, H. M.; Helmke, P. A.; Jackson, M. L.: Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydroxy-aluminum ions in aqueous solution at 25 °C. Geochimica et Cosmochimica Acta 43(6), 861-868, 1979.
- MIY2016 Miyajima, S.; Oba, J.; Ishikawa, M.: Analysis on Retardation Mechanism for Low Cement Castable Setting by Boric Acid Addition. Journal of the Technical Association of Refractories, Japan 36(4), 221-231, 2016.
- MOE2001 Möhmel, S.; Gessner, W.; Bier, T. A.; Parr, C.: The Influence of Microsilica on the Course of Hydration of Monocalcium Aluminate. Proceedings of Unitecr'01, 319-330, 2001.
- MON1985 Monsen, B.; Selveit, A.; Sandberg, B.; Bentsen, S.: Effect of microsilica on physical properties and mineralogical composition of refractory concretes in New Developments in monolithic Refractories, Advances in Ceramics 13, ISBN: 0-916094-66-9, 201-210, 1985.
- MUE1996 Müller, R. H.; Nitzsche, R.; Paulke, B.-R.: Zetapotential und Partikelladung in der Laborpraxis: Einführung in die Theorie, praktische Messdurchführung, Dateninterpretation. ISBN: 978-3-8047-1465-6, 1996.
- MUR1990 Murat, M.; Sadok, E. H.: Role of foreign cations in solution in the hydration kinetics of high alumina cement. Proceedings of Calcium Aluminate Cements 1990, 155-166, 1990.
- MYH2010 Myhre, B.: Microsilica in refractory castables – surface properties and set. Proceedings of IREFCON 2010, 2010.

- MYH2017 Myhre, B.; Peng, H.: Microsilica-gel bonded castables – a bond with potential. IRMA Journal 50(3), 70-80, 2017.
- NEG1985 Negro, A.; Montanaro, L.; Bachiorrini, A.: On the reactivity of the cement clinkers components by means of laser granulometer. Cement and Concrete Research 15, 315-319, 1985.
- NIL2007a Nilforoushan, M. R.; Talebian, N.: The hydration products of a refractory calcium aluminate cement at low temperatures. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering 26(2), 71-76, 2007.
- NIL2007b Nilforoushan, M. R.; Talebian, N.: The hydration products of a refractory calcium aluminate cement at intermediate temperatures. Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering 26(3), 19-24, 2007.
- NIZ2015 Niziurskaa, M.; Małolepszyb, J.; Malatab, G.: The influence of lithium carbonate on phase composition of calcium aluminate cement paste. Procedia Engineering 108, 363-370, 2015.
- OHI1997 OHI, Y.; ONO, Y.: Influence of Ion Dissolution in Calcium Aluminate Cements on the Hardening of Castables. Taikabutsu Overseas 17(4), 89, 1997.
- OLI2003 Oliveira, I. R.; Studart, A. R.; Valenzuela, F. A. O.; Pandolfelli, V. C.: Setting behavior of ultra-low cement refractory castables in the presence of citrate and polymethacrylate salts. Journal of the European Ceramic Society 23, 2225–2235, 2003.
- OLI2007 Oliveira, I. R.; Garcia, J. R.; Pandolfelli, V. C.: Kinetics of hydration of binders based on hydratable alumina or calcium aluminate cement. Cerâmica 53, 20-28, 2007.
- OLI2008 Oliveira, I. R.; Ortega, F. S.; Bittencourt, L. R. M.; Pandolfelli, V. C.: Hydration Kinetics of Hydratable Alumina and Calcium Aluminate Cement. Journal of the Technical Association of Refractories, Japan 28(3), 172-179, 2008.
- OLI2009a Oliveira, I. R.; Ortega, F.S.; Pandolfelli, V. C.: Hydration of CAC cement in a castable refractory matrix containing processing additives. Ceramics International 35, 1545-1552, 2009.
- OLI2009b Oliveira, I.R.; Pandolfelli, V.C.: Castable matrix, additives and their role on hydraulic binder hydration. Ceramics International 35, 1453-1460, 2009.
- OTR2005 Otraj, S.; Bahrevar, M. A.; Mostarzadeh, F.; Nilforoushan, M. R.: The effect of deflocculants on the self-flow characteristics of ultra low-cement castables in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiC–C system. Ceramics International 31(5), 647–653, 2005.
- OTR2009 Otraj, S.; Nilforoushan, M. R.; Marzban, R.: The Effect of additives on the properties of high alumina low-cement self-flowing castables. Ceramics – Silikáty 53(1), 42-47, 2009.

- PAL2016 Palou, M.; Kuzielová, E.; Žemlička, A.; Živica, V.: The influence of sodium hexametaphosphate ( $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ) on hydration of calcium aluminate cement under hydrothermal condition. *Procedia Engineering* 151, 119-126, 2016.
- PAR1972 Parks, G. A.: Free energies of formation and aqueous solubilities of aluminum hydroxides and oxide hydroxides at 25 °C. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* 57(7-8), 1163-1189, 1972.
- PAR1982 Parker, K. M.; Sharp, J. H.: Refractory Calcium Aluminate Cements. *Transactions and Journal of the British Ceramic Society* 81(2), 35-42, 1982.
- PAR1997 Parr, C.; Spreafico, E.; Bier, T. A.; Mathieu, A.: Calcium Aluminate Cements (CAC) for monolithic refractories. *Proceedings of 1<sup>st</sup> monolithics conference, Teheran (Iran), 1997.*
- PAR1999 Parr, C.; Revais, C.; Fryda, H.: The nature of chemical reactions that occur during castable installation and analytical techniques used to follow these reactions. *American Ceramic Society, Cincinnati, 1994.*
- PAR2003 Parr, C.; Wöhrmeyer, C.; Valdelievre, B.; Namba, A.: Effect of formulation parameters upon the strength development of calcium aluminate cement containing castables. *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan* 23(4), 231-238, 2003.
- PAR2005 Parr, C.; Simonin, F.; Touzo, B.; Wöhrmeyer, C.; Valdelievre, B.; Namba, A.: The impact of calcium aluminate cement hydration upon the properties of refractory castables. *Journal of the Technical Association of Refractories, Japan* 25(2), 78-88, 2005.
- PAR2006 Parr, C.; Bin, L.; Alt, C.; Wöhrmeyer, C.: Interactions between silica fume and cac and methods to optimise castable placing properties. *TAIKABUTSU* 58, 622-623, 2006.
- PAR2007 Parr, C.; Lievin, M.; Wöhrmeyer, C.; Alt, C.: The optimization of the hardening properties of refractory castables using non destructive techniques to measure early age properties. *International Journal of Applied Ceramic Technology* 4(6), 524-534, 2007.
- PAR2008a Parr, C.: Calcium Aluminate Cement – What happens wehn things go wrong? *IRE Conference, 2008.*
- PAR2008b Parr, C.; Fryda, H.; Liyama, M.; Borovsky, A.; Letouneux, J.-P.: Interactions of calcium aluminate cements and other matrix components which control the initial hardening of deflocculated castbales, *TARJ raw material meeting, 2008.*
- PAR2010 Parr, C. Assis, G.; Fryda, H; Liyama, M.; Borovsky, A.: An investigation into the mechanisms and interactions which control the placing and hardening properties of deflocculated castbales. *ANFRE Materias Primas, Montaje y Maquinaria de Refractarios, 2010.*

- PEA1980 Pearce, K. N.: Formation Constants for Magnesium and Calcium Citrate Complexes. Australian Journal of Chemistry 33(7), 1511 – 1517, 1980.
- PER1983 Pérez, M.; Vásquez, T.; Trivinõ, F.: Study of stabilized phases in high alumina cement mortars – part I – hydration at elevated temperatures followed by carbonation. Cement and Concrete Research 13, 759-770, 1983.
- PER1989 Perez-Pena, M.; Roy, D. M.; Tamás, F. D.: Influence of chemical composition and inorganic admixtures on the electrical conductivity of hydrating cement pastes. Journal of Materials Research 4(1), 215-223, 1989.
- PET2000 Pettersson, A.; Marino, G.; Pursiheimo, A.; Rosenholm, J. B.: Electrosteric Stabilization of  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ , and  $3Y-ZrO_2$  Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte. Journal of Colloid and Interface Science 228, 73–81, 2000.
- PLA2004 Plank, J.; Schwerd, R.; Vlad, D.; Brandl, A.; Chatziagorastou, P.: Kolloidchemische Aspekte zur Verflüssigung von Zementleimen mit Polycarboxylaten. GDCh-Monographie 31, 58-69, 2004.
- PLA2005 Plank, J.; Schwerd, R.; Vlad, D.; Brandl, A.; Chatziagorastou, P.: Colloidal Chemistry examination of steric effect of polycarboxylate superplasticizers. Cement International 3(2), 100-110, 2005.
- PLA2006a Plank, J.; Sachsenhauser, B.: Impact of Molecular Structure on Zeta-Potential and Adsorbed Confirmation of  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -Methoxypolyethylene Glycol - Maleic Anhydride Superplasticizer. Journal of Advanced Concrete Technology 4(2), 233-239, 2006.
- PLA2006b Plank, J.; Bassioni, G; Dai, Z.; Keller, H.; Sachsenhasuer, B.; Zouaoui, N.: Neues zur Wechselwirkung zwischen Zementen und Polycarboxylat-Fließmitteln. Tagungsbericht 16, F.-A.-Finger-Institut tor Baustoffkunde, 579-598, 2006.
- PLA2010 Plank, J; Sachsenhauser, B.; de Reese, J.: Experimental determination of the thermodynamic parameters affecting the adsorption behaviour and dispersion effectiveness of PCE superplasticizers. Journal of Cement and Concrete Research 40, 699-709, 2010.
- POU2007 Pourchet, S.; Comparet, C.; Nicoleau, L.; Nonat, A.: Influence of PC superplasticizers on tricalcium silicate hydration. 12<sup>th</sup> ICCI, 2007.
- RAU1963 Raupach, M.: Solubility of simple Aluminium Compounds expected in soils, I. Hydroxides and Oxyhydroxides. Australian Journal of Soil Research 1(1), 28-35, 1963.
- REI2004 Reinhardt, H. W.; Grosse, C. U.: Continuous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete. Construction and Building Materials 18, 145-154, 2004.

- RET1985 Rettel, A.; Gessner, W.; Müller, D.; Scheler, G.: On the hydration of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  at various temperatures. Transactions of the British Ceramic Society 84(1), 25-28, 1985.
- RIC1989 Richter, F. H.; Winkler, E. W.; Baur, R. H.: The Calcium Binding Capacity of Polycarboxylates. JAOCS 66(11), 1666-1672, 1989.
- RIN1990 Rinaldi, R.; Sacerdoti, M.; Passaglia, E.: Strätlingite: crystal structure, chemistry, and a reexamination of its polytype vertumnite. European Journal of Mineralogy 2(6), 841-850, 1990.
- ROE1982 Roesel, R. E.; Maczura, G.; Rothenbuhler, P. T.: Calcium aluminate cements for high strength refractory monoliths. Interceram 31(5), 519-523, 1982.
- ROE2006 Roelofs, F.; Vogelsberger, W.: Dissolution kinetics of nanodispersed  $\gamma$ -alumina in aqueous solution at different pH: Unusual kinetic size effect and formation of a new phase. Journal of Colloid and Interface Science 303(2), 450-459, 2006.
- ROE2008 Roelofs, F.; Vogelsberger, W.; Buntkowsky, G.: Kinetic Size Effect During Dissolution of a Synthetic  $\gamma$ -Alumina. Zeitschrift für Physikalische Chemie 222(8-9), 1131-1153, 2008.
- ROU2012 Routschka, G.; Wuthnow, H.: Refractory Materials, Design - Properties - Testing. ISBN: 978-3-8027-3164-8, 2012.
- RUM1974 Rumpf, H.: Die Wissenschaft des Agglomerierens. Chemie Ingenieur Technik 46(1), 1-11, 1974.
- SAC2009 Sachsenhauser, B.: Kolloidchemische und thermodynamische Untersuchungen zur Wechselwirkung von  $\alpha$ -Allyl- $\omega$ -methoxypolyethylenglykol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren mit  $\text{CaCO}_3$  und Portlandzement. Promotion, TU München, 2009.
- SAK2006 Saka, E. E.; Güler, C.: The effects of electrolyte concentration, ion species and pH on the zeta potential and electrokinetic charge density of montmorillonite. Clay Minerals 41, 853-861, 2006.
- SCH1979 Schubert, H.: Grundlagen des Agglomerierens. Chemie Ingenieur Technik 51(4), 266-277, 1979.
- SCH2013 Schmidtmeier, D.; Buhr, A.; Wams, G.; Kuiper, S.; Klaus, S.; Gotz-Neunhofer, F.; Zacherl, D.; Dutton, J.: Cement hydration and strength development - how can reproducible results be achieved? – part 1. Proceedings of UNITECR 2013, 1057-1060, 2013.
- SCH2015 Schnabel, M.; Buhr, A.; Klaus, S.; Schmidtmeier, D.; Zacherl, D.; Tian, Z.; Dutton, J.: The value of additive systems in silica fume castables. Proceedings of UNITECR2015, 2015.

- SCR1998 Scrivener, K. L.; Capmas, A.: Calcium Aluminate Cements in Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition). ISBN: 978-0-7506-6256-7, 713-782, 1998.
- SER2001 Serry, M. A.; Khalil, N. M.; Zawrah, M. F.: Phase evolution and hydraulic properties of low cement castables matrixes. British Ceramic Transactions 100(4), 171-176, 2001.
- SHA1990 Sharp, J. H.; Bushnell-Watson, S.M.; Payne, D. R.; Ward, P.A.: The effect of admixtures on the hydration of refractory calcium aluminate cements. Proceedings of Calcium Aluminate Cements 1990, 127-141, 1990.
- SHA2016 Shang, X.; Ye G.; Zhai, P.; Wang, Q.; Zhang, C.: Hydration Behavior of Calcium Alumina Cements with Different Amounts of Impurities. Interceram 65(6-7), 250–254, 2016.
- SHI2017 Shinmei, T.; Ohkawa, M.; Wöhrmeyer, C. Iiyama, M.; Parr, C.: The Dependence of Curing Temperature on the Crystallization of Stratlingite in the High Alumina Cement Hydrates: In the Case of Curing Temperature at 50°C and 30°C. Journal of the Technical Association of Refractories, Japan 37(1), 19-26, 2017.
- SMI2002 Smith, A.; Chotard, T.; Gimet-Breart, N.; Fargeot, D.: Correlation between hydration mechanism and ultrasonic measurements in an aluminous cement: effect of setting time and temperature on the early hydration. Journal of the European Ceramic Society 22(12), 1947-1958, 2002.
- SON1990 Song, T. W.; Choi, S. H.; Han K. S.: Activation of hydraulic properties of the compound  $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ . Proceedings of Calcium Aluminate Cements 1990, 372-377, 1990.
- SOR1995 Sorrentino. D.; Sorrentino, F.; George, M.: Mechanism of hydration of calcium aluminate cements. Materials science of concrete IV, 41-90, 1995.
- STA2000 Stark, J.; Wicht, B.: Zement und Kalk Der Baustoff als Werkstoff. ISBN: 3-7643-6216-2, 2000.
- STU2004 Studart, A. R.; Pandolfelli, V. C.; Tervoort, E.; Gauckler, L. J.: Direct Coagulation Casting of Alumina Suspensions Using Jack Bean as a Urease Source. Journal of the American Ceramic Society 85(7), 1695-1698, 2002.
- SOW2015 Sowoidnich, T.; Rachowski, T.; Rößler, C.; Völkel, A.; Ludwig, H.-M.: Calcium complexation and cluster formation as principal modes of action of polymers used as superplasticizer in cement systems. Cement and Concrete Research 73, 42-50, 2015.
- TAD2007 Tadros T.: General Principles of Colloid Stability and the Role of Surface Forces. Colloids and Interface Science Series 1, ISBN: 978-3-527-31462-1, 2007.
- TAD2010 Tadros T.: Rheology of dispersions. ISBN: 978-3-527-32003-5, 2010.
- TAD2012 Tadros, T.: Dispersion of Powders in Liquids and Stabilization of Suspensions. ISBN: 978-3-527-32941-0, 2012.

- TAY1997 Taylor, H. F. W.: Cement Chemistry. ISBN: 0-7277-2592-0, 1997.
- TEL2007 Telle, R.: 5.2 Festigkeit in Keramik (Salmang-Scholze-Telle). ISBN: 978-3-540-63273-3, 393-403, 2007.
- TER2004 Tervoort, E.; Tervoort, T. A.; Gauckler, L. J.: Chemical Aspects of Direct Coagulation Casting of Alumina Suspensions. *Journal of the American Ceramic Society* 87(8), 1530-1535, 2004.
- TIS2015 Tischer, D.; Krause, O.; Kasper, J.; Dannert, C.: The formation velocity of CA hydrate phases in refractory castables after water addition. *Proceedings of UNITECR2015*, 2015.
- TOU2005 Touzo, B.; Simonin, F.; Wöhrmeyer, C.; Parr, C.: Microstructural Changes in Calcium Aluminates Cement Bonded Castable Systems. *Proceedings of UNITECR'05*, 35-39, 2005.
- TRE1987 Trettin, R.; Rettel, A.; Gessner, W.: Zum Verlauf der Hydratation des  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  in den Primärstadien. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 547, 133-141, 1987.
- VOG2008 Vogelsberger, W.; Schmidt, J.; Roelofs, F.: Dissolution kinetics of oxidic nanoparticles: the observation of an unusual behaviour. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 324(1-3), 51-57, 2008.
- WAN1998 Wang, J.; Keener, T. C.; Li, G.; Khang, S.-J.: The dissolution rate of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in aqueous solutions. *Chemical Engineering Communications* 169, 167-184, 1998.
- WAN2016 Wang, Y.; Zhun, B.; Lin, X.; Chen, P.: Effect of dispersants on the hydrate morphologies of spinel-containing calcium aluminate cement and on the properties of refractory castables. *Ceramics International* 42, 711-720, 2016.
- WEF1987 Wefers, K.; Misra, C.: *Oxides and Hydroxides of Aluminium*. Alcoa Laboratories, 1987.
- WHI1937 White, H. E.; Walton, S. F.: Particle packing and particle shape. *Journal of the American Ceramic Society* 20(1-12), 155-166, 1937.
- WIN2007 Winnefeld, F.; Becker, S.; Pakusch, J.; Götz, T.: Effects of the molecular architecture of comb-shaped superplasticizers on their performance in cementitious systems. *Cement & Concrete Composites* 29, 251-262, 2007.
- WÖH2005 Wöhrmeyer, C.; Simonin, F.; Parr, C.: The control and optimisation of low cement castables. *Proceedings of UNITECR'05*, 408-412, 2005.
- WÖH2008 Wöhrmeyer, C.; Parr, C.; Auvray, J.-M.: A new binder system for the lime reduced castables with enhanced robustness level. *Proceedings of 16th Conference on Refractories, Prague, 2008*.

- WÖH2009 Wöhrmeyer, C.; Fryda, H.; Parr, C.; Auvray, J.-M.; Guillaumin, V.: Mineralogy and microstructure evolution along the curing, drying and firing process of calcium aluminate bonded refractory castables. Proceedings of 52<sup>nd</sup> ICR, 30-34, 2009.
- WUT2017 Wutz, K.: Value enhancement for refractory castables by deflocculants based on comb polymer technology. Proceedings of 60<sup>th</sup> ICR, 34-37, 2017.
- XIA2010 Xiao, G.; Lian, J.; Shi, J.; Lv, L.: Effect of Additives on the Setting Time of the Spinel Containing Calcium Aluminate Cement. Interceram 59(refractories manual), 42-45, 2010.
- YOS1997 Yoshioka, K.; Sakai, E.; Daimon, M.; Kitahara, A.: Role of Steric Hindrance in the Performance of Superplasticizers for Concrete. Journal of the American Ceramic Society 80(10), 2667-2671, 1997.
- ZET2015 Zetterström, C.; Auvray, J.-M.; Wöhrmeyer, C.; Parr, C.: Enhanced permeability for a rapid dry-out of refractory castables. Proceedings of UNITECR'15, 2015.
- ZHA2016 Zhang, C.; Wang, Y.; Guo, B.; Shang, X.; Wang, Q.; Ye, G.: Effect of particle size change on the hydration behaviour of calcium aluminate cements. refractories worldforum 8(1), 75-78, 2016.
- ZIM2008 Zimmermann, J.; Krause, O.: Phase evolution of calcium of calcium aluminate cement in refractory castables at temperatures exceeding exceeding 1000 °C. Proceedings of 51<sup>st</sup> ICR, 20-23, 2008.
- ZIN2008 Zingg, A.: Cement – Superplasticizer interaction: link between macroscopic phenomena and microstructural data of the early cement hydration. Dissertation, ETH Zürich, 2008.