

Schlussbericht vom 23.07.2025

zum IGF-Vorhaben 01IF22499N

Thema

Beeinflussung der Eigenschaften von CA-Zement-haltigen Feuerbetonen durch Anpassung der spezifischen Oberfläche und der Partikelgrößenverteilung der keramischen Matrix

Berichtszeitraum

01.09.2022 bis 31.12.2024

Forschungsvereinigung

Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V.
Rheinstraße 58
56203 Höhr-Grenzhausen

Forschungseinrichtungen

Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V. (FGF)
Rheinstraße 58
56203 Höhr-Grenzhausen

Hochschule Koblenz (HSK)
Fachbereich bauen-kunst-werkstoffe
Rheinstraße 56
56203 Höhr-Grenzhausen

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	2
1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	5
2 Stand der Technik.....	7
2.1 Aufbau und Zusammensetzung von Feuerbetonen.....	7
2.2 Partikelgrößenverteilungen	7
2.3 Wirkungsweise von Verflüssigern und erstes Ansteifen	8
2.4 Messung und Aussagen des zeta-Potentials.....	9
2.5 Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die rheologischen Eigenschaften	10
2.6 Kristallisation von Zement-Hydratphasen und Abbinden	13
2.7 Einfluss der spezifischen Oberfläche auf das Sinterverhalten	14
3 Ziele und Umfang der Untersuchungen	15
3.1 Hauptziele des FuE-Vorhabens	15
3.2 Vorgehensweise und Umfang der Untersuchungen	15
4 Ausgangsstoffe und untersuchte Modell-Feuerbetone	17
4.1 Rohstoffe	17
4.2 Zusammensetzung der Modell-Feuerbetone.....	18
4.3 RRSB-Verteilung der Feuerbetonmatrix (Al_2O_3 -Rohstoffe).....	21
4.4 Herstellung der Modell-Feuerbetone.....	22
4.5 Herstellung von Matrix-Suspensionen.....	22
4.6 Benennung der Feuerbetone und Matrixversätze mittels d_{50} und spezifischer Oberfläche	24
5 Beschreibung der verwendeten Analyseverfahren und Untersuchungsmethoden.....	27
5.1 Rohstoffanalytik	27
5.1.1 Korngrößenanalysen mittels Lasergranulometer und Digitalmikroskop	27
5.1.2 Laserdiffraktometrie	28
5.1.3 Spezifische Oberfläche (BET).....	29
5.1.4 Untersuchung von Eluatzen (ICP-Analysen).....	29
5.1.5 Mikroskopische Untersuchungen	29
5.2 Analyse der Matrix-Suspensionen	30
5.2.1 Dynamische Viskosität der Matrix-Suspensionen.....	30
5.2.2 Bestimmung des Ansteifverhaltens mittels zeta-Potential.....	30
5.3 Analyse der Feuerbetone.....	31
5.3.1 Mischenergie im Mischprozess und Massetemperatur	31
5.3.2 Rheologie der Feuerbetone	32
5.3.3 3D-Ausbreitmaß der Feuerbetone.....	32

5.3.4	Ansteifverhalten und Abbinden.....	33
5.3.5	Raman-Spektroskopie	33
5.4	Physikalische und mechanische Eigenschaften	34
5.4.1	Dichte/offene Porosität.....	34
5.4.2	Biegefestigkeit	34
5.5	Hochtemperatureigenschaften	34
5.5.1	Dilatometrie/Wärmedehnung (WD)	34
5.5.2	Keilspaltfestigkeit	34
5.5.3	Temperaturwechselbeständigkeit	35
6	Untersuchungsergebnisse und Diskussion	38
6.1	Charakterisierung der Tonerden.....	38
6.1.1	Laserdiffraktometrie und spezifische Oberfläche (BET).....	38
6.1.2	Korngrößenanalysen mittels Lasergranulometer und Digitalmikroskop	39
6.1.3	Lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Al ₂ O ₃ - Rohstoffe	43
6.1.4	ICP-Analysen.....	44
6.2	Untersuchung der Verflüssigung und des ersten Ansteifens mittels Messungen des zeta-Potentials	46
6.2.1	Versuche ohne Verflüssiger	46
6.2.2	Zitronensäure als Verflüssiger.....	47
6.2.3	PCE (Castament FS60)	47
6.2.4	Polymethacrylat (PMA) + Zitronensäure.....	50
6.2.5	Zitronensäure + Natrium-Tripolyphosphat (NaTPP)	54
6.2.6	Korrelation Menge an Verflüssiger pro Oberfläche	57
6.3	Untersuchung der Temperatur der während der Messungen des zeta-Potentials....	58
6.4	Dynamische Viskosität der Matrix-Suspension.....	61
6.4.1	PCE (Castament FS60)	61
6.4.2	PMA (Darvan 7S) und Zitronensäure	63
6.4.3	NaTPP (N25-15) und Zitronensäure.....	65
6.4.4	Variation (PMA) Darvan 7S und Zitronensäure	66
6.5	Mischenergie der Modell-Feuerbetone während des Mischprozesses	69
6.6	Temperaturentwicklung während des Mischprozesses der Modell-Feuerbetone	73
6.7	Massetemperaturen der Modell-Feuerbetone nach dem Mischprozess	74
6.7.1	Variation PCE, Variation PMA mit konstanter Zitronensäure und Variation Zitronensäure mit konstantem NaTPP	74
6.7.2	Variation PMA sowie Zitronensäure und zusätzlicher Zugabe von Lithiumcarbonat	76

6.8	Rheologisches Verhalten der Feuerbetone	77
6.8.1	Variation PCE, Variation PMA mit konstanter Zitronensäure und Variation Zitronensäure mit konstantem NaTPP	77
6.8.2	Variation PMA sowie Zitronensäure und zusätzlicher Zugabe von Lithiumcarbonat	83
6.9	3D-Ausbreitmaß.....	89
6.10	Erstes Ansteifen und Abbinden	96
6.11	Raman-Spektroskopie	123
6.12	Dichte und offene Porosität.....	125
6.13	Kaltbiegefestigkeit.....	127
6.14	Dilatometrie/Wärmedehnung	133
6.15	Keilspaltfestigkeit.....	138
6.16	Temperaturwechselbeständigkeit.....	140
6.17	Mikroskopische Untersuchungen	141
6.17.1	Castament FS60 1,0 m ² /g 1350 °C	141
6.17.2	Castament FS60 2,7 m ² /g 1350 °C	144
6.17.3	Castament FS60 4,7 m ² /g 1350 °C	145
6.17.4	Castament FS60 1,0 m ² /g 1500 °C	148
6.17.5	Castament FS60 2,7 m ² /g 1500 °C	150
6.17.6	Castament FS60 4,7 m ² /g 1500 °C	153
6.17.7	Darvan 7S + Zitronensäure 1,0 m ² /g 1500 °C	155
6.17.8	Darvan 7S + Zitronensäure 2,7 m ² /g 1500 °C	157
6.17.9	Darvan 7S + Zitronensäure 4,7 m ² /g 1500 °C	160
7	Zusammenfassung	163
7.1	Vorgehensweise	163
7.2	Dynamische Viskositäten von Matrix-Suspensionen	163
7.3	Wirkung der Verflüssiger in Matrix-Suspensionen	163
7.4	Erstes Ansteifen der Matrix-Suspensionen.....	164
7.5	Mischenergie und Temperaturentwicklung der Feuerbetone	165
7.6	Rheologie und Fließverhalten (Verarbeitungseigenschaften) der Feuerbetone	166
7.7	Erstes Ansteifen und Abbinden der Feuerbetone	167
7.8	Korrelation Sintereigenschaften mit Mikroskopie.....	171
8	Literaturverzeichnis	173

1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Neben der Abstimmung des Kornaufbaus (über die Korngröße) im Grob- und Mittelkornbereich (ca. 45 µm bis > 6 mm) spielen für die Realisierung eines leistungsfähigen Feuerbetongefüges die eingesetzten Matrixbestandteile eine große Rolle. Mit einer Partikelgröße zwischen < 1 µm und 45 µm (im Weiteren werden anorganische Feststoffe, deren äußere Gestalt < 45 µm ist, als „Partikel“ bezeichnet) vermögen sie Porenräume im Feuerbetongefüge auszufüllen, sofern die Partikelgrößenverteilung genau abgestimmt ist. Es war aus der Praxis bekannt, dass die Partikelgrößenverteilung und die sich daraus ergebende spezifische Oberfläche der Rohstoffe in der Feuerbetonmatrix die **Verarbeitungs-, Abbinde- und Sintereigenschaften** von Feuerbetonen signifikant beeinflussen. *Es fehlte jedoch ausreichendes Wissen darüber, welche Eigenschaften der Feuerbetone in welchem Umfang von welcher Veränderung der Partikelgrößenverteilung bzw. spezifischen Oberfläche der Rohstoffe in der Feuerbetonmatrix beeinflusst werden.* Die Optimierung von Feuerbetonen durch Anpassung der Matrix versprach erhebliches neues Verbesserungspotential.

Die wissenschaftlich-technische Problemstellung war also, dass Wissen über die sich zudem gegenseitig beeinflussenden resultierenden Feuerbetoneigenschaften (**Verarbeitungs-, Abbinde- und Sinterverhalten**) in Abhängigkeit von der Partikelgrößenverteilung, respektive der spezifischen Oberfläche, der Rohstoffe in der Matrix fehlte.

Auswirkung der Partikelgrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche der Rohstoffe in der Matrix auf das **Verarbeitungsverhalten** (Verflüssigung und rheologische Eigenschaften während der Formgebung) von Feuerbetonen

Je größer die spezifische Oberfläche der Rohstoffe in der Feuerbetonmatrix wird, desto energiereicher muss ein Mischprozess (Feuerbeton + Wasser) ausgestaltet werden, um die (zunehmend feineren) Partikel in der Matrix der Feuerbetone zu deagglomerieren und für gute Fließeigenschaften mit einem Wasserfilm zu überziehen. Die in der Regel geladenen Partikel stoßen sich generell zwar ab, jedoch ist der Einsatz von Verflüssigern in der Praxis unerlässlich. Verflüssiger sollen die Oberflächen der Partikel in gezielter Weise belegen und müssen in ihrer Menge an deren spezifische Oberfläche angepasst werden. Systematische Untersuchungen zur Abstimmung der Verflüssigerkonzentration auf die spezifische Oberfläche der Rohstoffe in der Matrix und das entsprechende Wissen darüber fehlten jedoch.

Überdies wird in der Praxis ein wesentlicher Einfluss des Kornaufbaus des Mittel- und Grobkorns auf die rheologischen Eigenschaften beobachtet. Für die Partikelgrößenverteilung in der Feuerbetonmatrix bestätigen Versuche, dass hier große Unterschiede im rheologischen Verhaltens auftreten. Systematische Untersuchungen darüber fehlten jedoch.

Auswirkung der spezifischen Oberfläche der Rohstoffe in der Matrix auf das **Abbindeverhalten** von Feuerbetonen

Das Abbindeverhalten von CA-Zement-haltigen Feuerbetonen wird vorrangig als Lösung der Zementkörner in der wässrigen Suspension (nach dem Mischen) und als anschließende Ausfällung von Zementhydratphasen bei Überschreitung der Sättigungskonzentration verstanden. Es wird erwartet, dass sich auch Rohstoffe aus der Feuerbetonmatrix mit kleinerer Partikelgröße (größerer spezifischer Oberfläche) schneller und zu einem größeren Anteil in der wässrigen Suspension lösen und somit das Reaktionsgleichgewicht der CA-Zement-Hydratation beeinflussen. Zudem können bei einer höheren spezifischen Oberfläche in der Feuerbetonmatrix mehr gelöste Ca^{2+} -Ionen (aus dem Zement) auf den Partikeln in der Feuerbetonmatrix adsorbieren, sodass auch hierdurch das Reaktionsgleichgewicht der CA-Zement-Hydratation

beeinflusst wird. Systematische Untersuchungen über diese Beeinflussung und das entsprechende Wissen darüber fehlten auch deshalb, weil keine Analysenverfahren mit ausreichender Nachweisgrenze vorlagen.

Auswirkung der Partikelgrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche der Rohstoffe in der Matrix auf das **Sinterverhalten** von Feuerbetonen

Das Sinterverhalten von Feuerbetonen wird maßgeblich von der Partikelgröße bzw. spezifischen Oberfläche sowie der Partikelgrößenverteilung der Rohstoffe in der Matrix beeinflusst. Unterschiedliche spezifische Oberflächen resultieren folglich in unterschiedlichen Temperaturen für den Sinterbeginn beim Aufheizen und somit auch in sehr individuellen Festigkeitsentwicklungen mit steigender Temperatur. Das frühere CORNET-Vorhaben „TherEvoMon“ zeigte, dass der Austausch der Mikropartikel einen signifikanten Einfluss auf Versinterung von Feuerbetonen ausübt [BRO2019]. Im Rahmen dieses Vorhabens wurde jedoch der Einfluss der Partikelgrößenverteilung in der Matrix der Feuerbetone nicht systematisch untersucht. Solche Untersuchungen über die Beeinflussung des Sinterverhaltens (und der daraus resultierenden thermischen und thermomechanischen Eigenschaften) durch die Partikelgrößenverteilung und die spezifische Oberfläche der Rohstoffe in der Feuerbetonmatrix und das entsprechende Wissen darüber fehlten.

Es wurde zudem erwartet, dass durch eine Veränderung der Partikelgrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche das Schwindungsverhalten beim Sintern der Feuerbetonmatrix verändert wird. Es wurde erwartet, dass sich hierdurch unterschiedlich ausgeprägte Schwindrisse bilden, die die Anwendungseigenschaften teilweise beeinflussen können. In welchem Maße die Schwindrisse ausgebildet werden und welchen Einfluss dies auf die Thermoschockbeständigkeit hat, war nicht bekannt.

Die wirtschaftliche Problemstellung war der wiss.-techn. Problemstellung gespiegelt:

- Die Ansprüche seitens der Betreiber von Hochtemperaturaggregaten an das **Verarbeitungsverhalten** von Feuerbetonen steigen ununterbrochen an, da Fehler bei Verarbeitung zu Zustellungen zu teuren Neuzustellungen führen. Daher ist es unabdingbar, das Verarbeitungsverhalten zu verstehen und solchen Fehlern schon bei der Feuerbetonentwicklung vorzubeugen.
- Die Ansprüche seitens der Betreiber von Hochtemperaturaggregaten an das **Abbindeverhalten** von Feuerbetonen steigen ununterbrochen an. Es wird erwartet, dass Feuerbetone in einem definierten Zeitintervall abbinden und eine hohe Grünfestigkeit ausbilden. Die Dauer des Abbindens darf dabei nicht variieren – zu schnell abbindende Feuerbetone binden bei der Verarbeitung ab, zu langsam abbindende Feuerbetone blockieren das zugestellte Aggregat unnötig lange.
- Die Ansprüche seitens der Betreiber von Hochtemperaturaggregaten an das **Sinterverhalten** von Feuerbetonen steigen ununterbrochen an, da das Sinterverhalten die Lebensdauer der Feuerbetone beeinflusst und aus betriebswirtschaftlichen Gründen eine möglichst lange Lebensdauer angestrebt wird. Auch werden die Einsatzbedingungen immer komplexer (beispielsweise der Übergang von langlaufenden gleichmäßigen Prozessen zu flexibel und schnell hoch- und runtergefahrenen Prozessen) und es wird erwartet, dass die Feuerfestindustrie angepasste feuerfeste Erzeugnisse bereitstellt.

Diese wirtschaftlichen Probleme betreffen in erster Linie KMU, da Feuerbetone mit geringem Anlagenaufwand und daher bevorzugt von KMU hergestellt werden.

2 Stand der Technik

2.1 Aufbau und Zusammensetzung von Feuerbetonen

Feuerbetone werden aufgrund ihrer ausgezeichneten Temperaturbeständigkeit, mechanischen Festigkeit sowie der im Vergleich zur Ausmauerung schnelleren, kostengünstigeren und energieeffizienteren Verarbeitung vielfach in Hochtemperaturanwendungen eingesetzt. Diese Werkstoffe bestehen typischerweise aus einer Grob- und Mittelkornfraktion (häufig bis zu 6 mm, aber auch gröbere Körnungen bis etwa 15 mm sind möglich) sowie einer fein zusammengesetzten Matrix (Partikel < 45 µm). Die Korn- bzw. Partikelverteilung in Feuerbetonen folgt multimodalen Packungsmodellen, bei denen feinere Partikel die Poren zwischen den größeren Körnern ausfüllen, wodurch die Packungsdichte erhöht und die Porosität minimiert wird [DIN1992a, DIN1992b, FUN1994, FRU2014]. Dies hat zu einer stetigen Reduktion der Partikelgrößen geführt, wobei die feinsten Materialien mittlerweile einen d_{50} -Wert von etwa 0,5 µm erreichen [KOC2011]. Die Verwendung hochgesinterter und (sehr) fein gemahlener Aluminiumoxid-Rohstoffe führt in der keramischen Matrix der Feuerbetone zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche. Diese Verfeinerung reduziert nicht nur die Porosität, sondern beeinflusst auch das Verarbeitungs-, Abbindungs- und Sinterverhalten des Feuerbetons. Der Einfluss auf die Verflüssigungs- und Mischprozesse, das rheologische Verhalten und die Verarbeitungseigenschaften und das erste Ansteifen und Abbinden sollte systematisch untersucht werden.

2.2 Partikelgrößenverteilungen

Zur Beschreibung der Partikelgrößenverteilung (PGV) existieren verschiedene Modelle. Das Andreasen-Modell, eine optimierte Variante von Dinger und Funk [DIN1992, DIN1992, FUN1994], sowie weiterführende Arbeiten von Ortega et al. [ORT1999] haben sich als bewährte Ansätze zur Darstellung kontinuierlicher Kornverteilungen in Mehrkornsystemen etabliert und bieten insbesondere bei Mischungen mit idealisierter Geometrie eine praktikable Grundlage zur Abschätzung der Packungsdichte. Die mathematische Einfachheit macht diese Modelle im Beton- und Baustoffbereich besonders praxisnah. Allerdings stoßen sie bei feinen Partikeln an ihre Grenzen, da reale Abweichungen im Feinanteil sowie die Steilheit der Verteilung nicht differenziert erfasst werden. Zur Beschreibung von PGVs bei Partikeln mit (sehr) kleinen d_{50} -Werten kann die exponentielle RRSB-Methode (Rosin-Rammler-Sperling-Bennett) eingesetzt werden. Diese erlaubt durch die Parameter x' (Maßkorndurchmesser) und m (Formparameter) eine differenzierte Charakterisierung der Feinheit und Steilheit der Partikelgrößenverteilung (Formel 1) und bildet reale Siebkurven, insbesondere im Feinkornbereich, deutlich besser ab [SEF2015, KRU2022].

$$R(x) = \exp \left(- \left(\frac{x}{x'} \right)^m \right) \quad (1)$$

[SEF2015, KRU2022]

$R(x)$ Massenanteil der Partikel größer als Korndurchmesser x

x Korndurchmesser

x' Maßkorndurchmesser

m Formparameter (entspricht dem häufig verwendeten n in der Standardformulierung)

Formel 1 erlaubt eine kontinuierliche Beschreibung der Partikelgrößenverteilung (PGV) und eignet sich insbesondere zur Anpassung experimentell bestimmter Sieblinien feinkörniger Materialien. Der Korndurchmesser wird durch x beschrieben, während der

Maßkorndurchmesser x' die Lage der Verteilung charakterisiert. x' steht in engem Zusammenhang mit der mittleren Partikelgröße des Materials: Exakt $1/e$ (entspricht 38,2 % des kumulierten Volumens) der Partikel sind größer als dieser Wert. Obwohl x' nicht notwendigerweise mit dem Medianwert d_{50} übereinstimmt, liegt er bei typischen Verteilungen nahe daran (etwas größer) und kann daher als Näherungswert für die mittlere Korngröße herangezogen werden. Geringe x' -Werte deuten auf insgesamt kleinere Partikelgrößen hin. Der Formparameter m beschreibt die Steilheit der Siebkurve: Ein hoher m -Wert steht für eine enge, steile Verteilung um x' , während ein niedriger m -Wert auf eine breite Korngrößenverteilung hinweist. Die Steilheit der Verteilung beeinflusst auch die Packungsdichte. Eng verteilte Systeme (hohes m) können aufgrund fehlender Hohlraumfüllungspotenziale zu geringerer Packungsdichte führen, während breitere Verteilungen (geringeres m) durch bessere Ausnutzung des Porenraumes in der Regel eine höhere Packungsdichte ermöglichen [SEF2015, KRU2022]. Für eine umfassende Charakterisierung der Materialverteilung sind ergänzende Kenngrößen wie d_{10} , d_{50} , d_{90} sowie die spezifische Oberfläche (z. B. durch die BET-Methode) hilfreich, da sie belastbare Informationen zur PGV und zur inneren Oberfläche liefern.

2.3 Wirkungsweise von Verflüssigern und erstes Ansteifen

In Feuerbetonen ist der Einsatz von Verflüssigern unerlässlich, um der Agglomeration der Partikel entgegenzuwirken [SCH2012]. Verflüssiger, also oberflächenaktive organische oder anorganische Moleküle, spielen eine entscheidende Rolle bei der gezielten Einstellung der Fließeigenschaften von Feuerbetonen. Gängige Verflüssiger wie Polycarboxylatether (PCE), Acrylate oder Polyphosphate adsorbieren an den Partikeloberflächen. Sie bewirken eine elektrostatische, sterische oder elektrosterische Dispergierung und verhindern dadurch eine Agglomeration der Partikel [HEI2007].

Im durch CA-Zement erzeugten alkalischen Milieu tragen Oberflächen wie die von Al_2O_3 oder SiO_2 insgesamt eine negative Ladung (thermodynamisches Gleichgewicht zwischen negativen und positiven Ladungen infolge protolytischer Reaktionen mit dem Porenwasser und dessen OH^- - sowie H_3O^+ -Ionen, was einem negativen zeta-Potential im charakteristischen alkalischen Milieu entspricht) [JUN2014, MUE1996, MYH2012, KHP2009, KIM2009, LEO2005, PET2000].

Gängige Verflüssigersysteme weisen eine negative Ladung entlang ihres Molekülrückgrats auf. Sie adsorbieren daher an den wenigen positiven Ladungen der Oberfläche (z. B. Ca^{2+}) und führen durch ihre Ladung zu einer erhöhten elektrostatischen Abstoßung und/oder zu sterischer bzw. elektrosterischer Abstoßung aufgrund ihrer molekularen Struktur [PLA2006a, PLA2006b, HOR2019, KAS2021a]. Die Partikel agglomerieren nicht und der Feuerbeton bleibt in einem fließfähigen Zustand. Typische Verflüssigersysteme sind Polycarboxylat-Ether (PCE) und Polyphosphat. Durch negative Ladungen der Hauptkette kommt es zu elektrostatischer Abstoßung, durch die Größe der Moleküle wird sterische Abstoßung begünstigt [PLA2006a, PLA2006b, HOR2019, KAS2021a]. Eine Adsorption der negativ geladenen Hauptketten der Verflüssiger wird durch die wenigen positiven Oberflächenladungen der Partikel ermöglicht. Hierbei spielen die Ca^{2+} -Ionen eine bedeutende Rolle [LES2010, KAS2017].

Ein wichtiger Faktor im Dispergiermechanismus ist die Wechselwirkung zwischen Verflüssigern und Ca^{2+} -Ionen, die während der Auflösung des CA-Zements freigesetzt werden. Diese Ionen adsorbieren an den Partikeloberflächen und beeinflussen dadurch das Adsorptionsverhalten der Verflüssiger und folglich auch die gesamte Rheologie des Feuerbetons. Genauer gesagt wird die Adsorption von negativ geladenen Verflüssigern an negativ geladene

Oberflächengruppen durch Ca^{2+} vermittelt. Dies führt zu einer verstärkten Adsorption der Verflüssiger und verbessert die Dispergierung [LES2010].

Einige Verflüssiger, wie Polyphosphate oder Acrylate, fallen bei einer kritischen Konzentration mit Ca^{2+} aus (Übersättigung von Ca-Verflüssiger-Verbindungen), was zu einer Beeinträchtigung der Fließeigenschaften des Feuerbetons und zu einem ersten Ansteifen führt [KAS2021a, SAC2009]. Andere Verflüssiger, beispielsweise PCE mit langen Seitenketten, fallen hingegen bei zunehmender Ca^{2+} -Konzentration infolge der Zementauflösung im Porenwasser nicht zusammen mit den Ca^{2+} -Ionen aus. Dadurch bleibt das rheologische System stabil, bis Wasser aus dem System durch Hydratation entfernt wird [PLA2006a, PLA2006b, KAS2021a, PLA2005]. Darüber hinaus können sich bildende Hydratphasen durch eine signifikante Menge freier PCE-Moleküle im Porenwasser dispergiert werden, was zu einer längeren Stabilität des rheologischen Systems führt [KAS2021a].

Ebenfalls kann die Löslichkeit von Feinsttonerden die Verflüssigung beeinflussen. Eine große spezifische Oberfläche begünstigt die Lösung von Ionen aus den Tonerdepartikeln. Diese stören die Verflüssigung und das Abbindeverhalten der Feuerbetone [KAS2021b].

In der Praxis werden Polyphosphat- oder Acrylat-Verflüssiger häufig in Kombination mit Zitronensäure eingesetzt. Zitronensäure trägt nicht nur zur Dispergierung bei, sondern erfüllt darüber hinaus eine oberflächenaktive Funktion. Durch Adsorption an Partikeloberflächen kann sie deren Ladung beeinflussen, wodurch die Wirkung der Verflüssiger verstärkt wird. Es ist jedoch empirisch bekannt, dass Zitronensäure zugleich eine verzögernde Wirkung auf die Hydratation haben kann.

Die verstärkte Oberflächenladung durch Zitronensäure wurde bereits von Hidber et. al. [HID1996] nachgewiesen. Bekannt ist auch die Gelbildung durch Zitronensäure [MÖS2009]. An der Partikeloberfläche bremsen die adsorbierten Citrat-Ionen die Hydratation durch Bildung einer Art Schutzschicht [AMA2011, SAL2011]. Da eine solche Verzögerung in industriellen Anwendungen meist unerwünscht ist, wird ihr Effekt häufig durch die Zugabe geringer Mengen an Lithiumcarbonat kompensiert. Lithiumcarbonat kann als Keimbildner (für Zement-Hydratphasen) wirken, die Hydratation beschleunigen und damit der retardierenden Wirkung der Zitronensäure gezielt entgegenwirken.

Das Gleichgewicht zwischen der Konzentration des Verflüssigers und der spezifischen Oberfläche ist von entscheidender Bedeutung. In der Praxis wird dieses Verhältnis jedoch häufig empirisch ermittelt, was zu einer Über- oder Unterdosierung führen kann – oft ohne, dass es erkannt wird. Dies wirkt sich sowohl auf die Kosteneffizienz als auch auf die Wirkung des Verflüssiger-Systems aus.

2.4 Messung und Aussagen des zeta-Potentials

Das zeta-Potential ist ein Maß für die Oberflächenladung der Partikel in der Suspension. Ein hohes (positives) zeta-Potential bedeutet beispielsweise, dass die Partikeloberflächen in der Suspension im Durchschnitt (stark) positiv geladen sind. Wird das zeta-Potential verschiedener Messungen relativ miteinander verglichen, so kann beispielsweise eine Aussage über die Art und Effizienz der Verflüssigung getroffen werden. Die Änderung des zeta-Potentials im Verlauf einer Messung kann auf verschiedenste Vorgänge in der Suspension hindeuten, zum Beispiel Adsorptions- und Desorptionsvorgänge oder Reaktionen, die die Ladung der Partikeloberfläche verändern.

Im Idealfall der sterischen Verflüssigung (lange, ungeladene Seitenketten der Verflüssiger-moleküle) wird die Oberflächenladung der Partikel komplett abgeschirmt, woraus sich ein zeta-

Potential von 0 mV ergibt [PLA2005]. Sobald die Verflüssigung elektrostatisch erfolgt (Verstärkung der Oberflächenladung), ist das zeta-Potential deutlich ungleich 0 mV.

2.5 Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die rheologischen Eigenschaften

Die rheologischen Eigenschaften spielen eine entscheidende Rolle für die Verarbeitbarkeit und Verdichtung von Feuerbetonen. Die Rheologie dieser Systeme wird maßgeblich durch die Zusammensetzung der Matrix bestimmt, allerdings ist der Grobkornanteil (Aggregate) keinesfalls völlig zu vernachlässigen. Mit abnehmender Partikelgröße nehmen die Oberflächenkräfte zu, was zu einem deutlichen Anstieg der Viskosität führt. Bimodale oder multimodale Partikelverteilungen in der keramischen Matrix haben sich als wirksames Mittel zur Viskositätsreduktion erwiesen und verbessern die Fließfähigkeit insbesondere bei niedrigen Scherraten. So können z. B. bimodale, reaktive Tonerden, wie sie typischerweise in Feuerbetonen eingesetzt werden, die Fließeigenschaften während des Formgebungsprozesses optimieren [KOC2011, KOC2009, BUE2004, ORT2002, SCH2012]. Dieser Ansatz verbessert nicht nur die Verarbeitbarkeit, sondern steigert auch die Gesamtpackungsdichte und reduziert gleichzeitig den Energiebedarf für die Verdichtung.

Trotz dieser Fortschritte bestehen weiterhin Herausforderungen bei der Optimierung des Fließverhaltens unter hohen Scherraten, insbesondere bei modernen Installationsverfahren wie dem Pumpen. Dilatanz, bei der die Viskosität mit zunehmender Schergeschwindigkeit ansteigt und das Material steifer wird, stellt in diesen Prozessen nach wie vor ein erhebliches Problem dar. Erfahrungsberichte zu pumpbaren Feuerbetonen weisen auf einen erhöhten Fließwiderstand und dilatantes Verhalten in industriellen Anwendungen hin. Dieses Verhalten hängt in großem Maße von der Matrix-Zusammensetzung der Feuerbetone ab, sofern diese nicht sorgfältig abgestimmt ist [BUE2004]. Grobe Partikel mit unregelmäßiger Oberflächengeometrie können während der Bewegung zu einer mechanischen Verzahnung führen, was den Widerstand gegen Fließen erhöht und dilatantes Verhalten begünstigt.

In der Literatur existieren zahlreiche Modelle zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Viskosität und Feststoffgehalt. Die von Krieger und Dougherty entwickelte Gleichung (Formel 2) zählt zu den häufig verwendeten Ansätzen und beschreibt die Korrelation, dass die Viskosität einer Suspension mit steigendem Feststoffgehalt zunimmt [SCH2012, FER1999, JUS2005]. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei höherer Partikeldichte im System die Bewegungsfreiheit der Partikel zunehmend eingeschränkt wird. Die Wechselwirkungen zwischen den Partikeln (z. B. interpartikuläre Kräfte und die Häufigkeit von Kollisionen) nehmen zu, wodurch der Fließwiderstand (und damit die Viskosität) steigt [ORT2002, SCH2012].

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\varphi}{\varphi_{max}}\right)^{-[\eta] \varphi_{max}} \quad (2)$$

[SCH2012, FER1999, JUS2005]

- η Viskosität der Suspension
- η_0 Viskosität der Flüssigkeit/Medium
- $[\eta]$ Intrinsische Viskosität der Suspension
- φ Volumenanteil der Feststoff-Fraktion
- φ_{max} Maximaler Packungs-Faktor

Auch das Volumenverhältnis der Feststoffe beeinflusst den Zusammenhang zwischen Scherrate und Viskosität maßgeblich. Bei niedrigem Volumenanteil der Feststoff-Fraktion zeigt die Suspension ein nahezu Newton'sches Fließverhalten über einen weiten Bereich der

Schergeschwindigkeit. Mit steigendem Feststoffvolumen (mehr Partikel und größere spezifische Oberfläche pro Volumeneinheit) tritt zunehmend scherverdünnendes Verhalten auf: hohe Viskosität bei (sehr) niedrigen Scherraten, sinkende Viskosität bei erhöhter Schergeschwindigkeit. Eine größere Partikelgröße führt zu Dilatanz, wohingegen Partikel mit einer höheren spezifischen Oberfläche zu Strukturviskosität führen. In der Praxis können beide Effekte überlagern und pseudo-Newton'sches Verhalten bedingen. Bei sehr hohen Feststoffgehalten nehmen die Kollisionen zwischen Partikeln stark zu und die freie Bewegung der Partikel wird signifikant behindert. Die Viskosität steigt in diesem Fall mit der Scherrate – das System kann scherverdickendes (dilatantes) Verhalten zeigen. Bei konstantem Feststoffgehalt in der Suspension führt eine Abnahme der Partikelgröße zu einer Erhöhung der Viskosität. Durch die größere Anzahl kleinerer Partikel (und deren höhere spezifische Oberfläche) treten vermehrt Wechselwirkungen (interpartikuläre Kräfte) auf, was den Fließwiderstand erhöht. Besonders bei hohen Scherraten kann dieser Effekt noch verstärkt werden, da die Wahrscheinlichkeit von Partikelkollisionen aufgrund äußerer Kräfte weiter zunimmt.

Grundsätzlich ist bei der Interpretation und Diskussion von Aussagen und Messergebnissen zur (dynamischen) Viskosität zu beachten, dass die Werte stets im Zusammenhang mit der jeweiligen Scherrate betrachtet werden müssen, da es sich bei partikelbeladenen und hochkonzentrierten Suspensionen um nicht-Newton'sche Systeme handelt.

Als indirekte Charakterisierung des rheologischen Verhaltens von Feuerbetonen sowie zur Vorhersage ihrer Verarbeitbarkeit wird standardmäßig das Ausbreitmaß ermittelt, um das Fließverhalten zu bestimmen. Gemäß der Norm DIN EN ISO 1927-4 erfolgt die Messung der Ausbreitung, indem eine leicht geölte konische Form auf einer ebenen Platte oder einem Vibriertisch platziert wird. Nach dem Einfüllen des Materials (bzw. Rütteln bei Vibrations-Feuerbetonen) wird die Form abgehoben, und der Durchmesser der Ausbreitung manuell gemessen, um Rückschlüsse auf die Konsistenz zu ziehen. Während der primäre Zweck des Ausbreitmaßes die Beurteilung der Verarbeitbarkeit ist, können aus dem Verlauf der Ausbreitung auch weitere rheologische Eigenschaften wie die Fließgeschwindigkeit abgeleitet werden. Die eindimensionale Auswertung dieses Tests begrenzt jedoch die Aussagekraft hinsichtlich des komplexen rheologischen Verhaltens [KRA2023].

Um diese Einschränkungen zu überwinden, wurden ergänzende Prüfmethoden entwickelt. Ein mitunter vielversprechender Ansatz ist die Ermittlung des 3D-Ausbreitmaßes, was eine umfassendere Bewertung der Materialeigenschaften ermöglicht [KAK2024]. Diese fortschrittliche Methode nutzt bildgebende Verfahren oder Sensorik zur Erfassung der Ausbreitung des Fließkuchens in drei Dimensionen und liefert damit detailliertere Informationen über das Fließverhalten des Materials.

Zur direkten Beschreibung des rheologischen Verhaltens von (sehr) grobkörnigen Dispersionen wie z. B. (Feuer-)Betonen können Untersuchungen mit (Baustoff-) Rheometern durchgeführt werden. Hierbei kommen verschiedene mathematische Modelle zum Einsatz. Besonders das Bingham-Modell sowie das Herschel-Bulkley-Modell spielen hierbei eine zentrale Rolle. Beide Modelle basieren auf der Annahme, dass Beton erst ab einer bestimmten Schubspannung (Fließgrenze τ_0) zu fließen beginnt. Das Bingham-Modell beschreibt eine lineare Beziehung zwischen Schubspannung τ und Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ (Formel 3), wobei $\eta_{\text{Bingh.}}$ die plastische Viskosität (nach Bingham) darstellt. Das Herschel-Bulkley-Modell erlaubt hingegen eine nichtlineare Beschreibung des Zusammenhangs (Formel 4) und verwendet hierfür die Parameter k (Konsistenz, oft auch als relative Viskosität bezeichnet) und n (Fließindex). Letzteres Modell ist insbesondere dann geeignet, wenn das Material scherverdünnendes Verhalten ($n < 1$) oder scherverdickendes bzw. dilatantes Verhalten ($n > 1$) zeigt. Bei einem Fließindex

von $n = 1$ liegt ein linearer Zusammenhang wie beim Bingham-Modell vor und das Material verhält sich pseudo-Newton'sch ($\tau_0 = 0$) [JUS2005, MEZ2016, UEB2016, ELF2018, MAG2021]. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 1 dargestellt [MEZ2016, SCH2012].

Bingham
$$\tau = \tau_0 + \eta_{Bingh.} \dot{\gamma} \quad (3)$$

[FER1999, MEZ2016, UEB2016, MAG2021, ELF2018]

Herschel-Bulkley
$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (4)$$

[FER1999, MEZ2016, UEB2016, MAG2021, ELF2018]

$n = 1$ Bingham-Fluid

$n > 1$ scherverdünnend

$n < 1$ scherverdickend

τ = Scherspannung τ_0 = Fließgrenze

$\eta_{Bingh.}$ = Viskosität (nach Bingham) $\dot{\gamma}$ = Scherrate

k = Konsistenz (relative Viskosität)

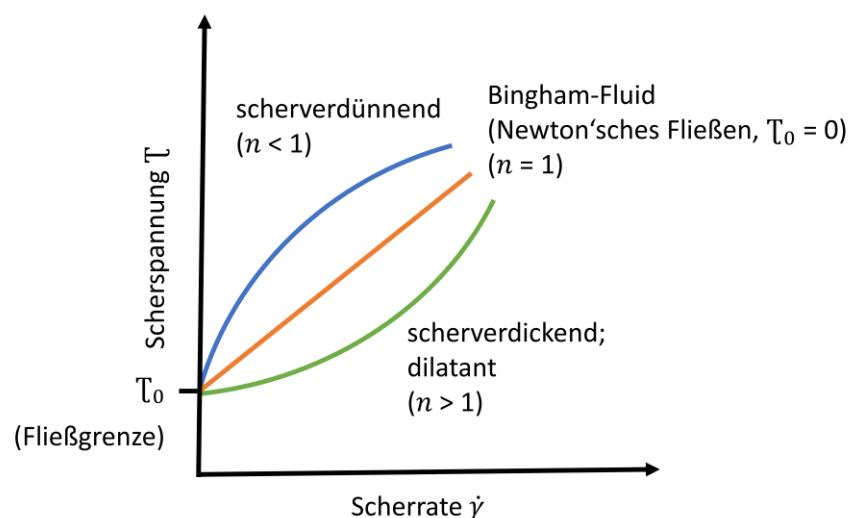


Abbildung 1: Darstellung der Zusammenhänge des Verhältnisses von Scherspannung zu Scherrate und resultierendem rheologischen Verhalten und die Bedeutung der Koeffizienten τ_0 und n aus dem Modell nach Herschel-Bulkley [MEZ2016, SCH2012].

Rheologische Modelle wie das Bingham- und das Herschel-Bulkley-Modell dienen der mathematischen Beschreibung experimenteller Messdaten aus Untersuchungen mit (Baustoff-) Rheometern. Durch Regressionsanalysen lassen sich hierbei charakteristische Materialkennwerte wie Fließgrenze und Viskosität quantifizieren. Bei den in der Baustofftechnik typischerweise eingesetzten Rheometern handelt es sich jedoch häufig um Systeme ohne exakt definierte abgescherte Fläche, oder es ist die Verteilung der Schergeschwindigkeit im Prüfkörper nicht genau bekannt. Infolgedessen kann das Schergefälle nicht präzise ermittelt werden [UEB2016, HAI2020].

Die aus der Modellanpassung resultierenden rheologischen Kennwerte sind daher als relativ zu betrachten und primär für vergleichende Betrachtungen innerhalb einheitlicher Prüfbedingungen (Art und Geometrie des Messsystems, Messprogramm, Temperatur) geeignet. Dennoch können Fließkurven in Mehrpunktmessungen mit mindestens zwei unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten bzw. -raten aufgezeichnet werden, sofern Scherspannung und Schergeschwindigkeit erfasst werden. Auf diese Weise stehen beliebig viele Datenpunkte zur Verfügung, wodurch der Verlauf der Fließkurve detaillierter beschrieben werden kann und sich relative Werte für Fließgrenze und Viskosität ableiten lassen. Es handelt sich hierbei nicht um absolute physikalische Größen. Vergleichende Analysen sind dennoch möglich, sofern die Messungen unter vergleichbaren Randbedingungen erfolgen [UEB2016]. Ein wichtiger Einflussfaktor auf die Viskosität ist die Proben temperatur: In nahezu allen Fällen sinken die Viskositätswerte mit zunehmender Erwärmung des Probenmaterials [MEZ2016].

2.6 Kristallisation von Zement-Hydratphasen und Abbinden

Das Abbindeverhalten von CA-Zement-gebundenen Feuerbetonen wird im Wesentlichen durch die Lösungs- und Kristallisationsreaktion des CA-Zements zu CAH-Phasen bestimmt. CA-Zement besteht hauptsächlich aus CA, CA_2 und Spuren von $C_{12}A_7$ [MÖH2002]. Beim Kontakt mit Wasser lösen sich zunächst Ca^{2+} -Ionen aus der Oberfläche der Zementpartikel, was zu einem Anstieg des pH-Werts in der Porenlösung führt [KAS2017]. In der Literatur wird beschrieben, dass nach der anfänglichen Freisetzung von Ca^{2+} -Ionen, eine Al–O–H-Passivierungsschicht auf den Zementpartikeln entsteht, die die weitere Auflösung des CA-Zements hemmt (dormante Phase) [FUJ1986, GÖT2006].

Es ist wesentlich, dass diese Passivierungsschicht einer Alterungsphase unterliegt, um eine erneute, beschleunigte Auflösung des CA-Zements zu ermöglichen. Als mögliche Mechanismen zur Überwindung der Passivierungsschicht werden Risse (durch Alterung) sowie eine pH-abhängige Auflösung diskutiert [FUJ1986, GÖT2006, KLA2015, KAS2021a]. Nach dem Abbau der Passivierungsschicht fallen, abhängig von den in der Porenlösung des Feuerbetons vorhandenen Ionen und der Temperatur, die Zementphasen CAH_{10} , C_2AH_8 und C_3AH_6 (letztere unter gleichzeitiger Bildung von AH_3) aus [GEO1994, CAP1990]:

CAH_{10}	typisch bei $< 20\text{ °C}$
C_2AH_8	typisch bei $20\text{--}27\text{ °C}$
C_3AH_6	typisch bei $> 27\text{ °C}$

Es gibt jedoch Hinweise darauf, dass gleichzeitig eine Hemmung der Kristallisation auftritt [KAS2021a].

Kombiniert mit der spezifischen Oberfläche der Partikel in der Feuerbetonmatrix kann die Oberfläche der Partikel als Ca^{2+} -Senke interpretiert werden, die Ca^{2+} aus der Porenlösung entfernt und damit die Bildung von CAH-Phasen und den Abbau der Passivierungsschicht hemmt. Gleichzeitig ist Al_2O_3 als Rohstoffkomponente in fast allen Feuerbetonmatrizes vorhanden. Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass Al_2O_3 und AlO–OH aus den Rohstoffen mit steigendem pH-Wert ausgelaugt werden und dass die hydroxylierten Ionen in der Porenlösung vorhanden sind [RAU1963, PAR1972, WEF1987, MAY1979, LEF2002, REO2006, REO2008, VOG2008, KAS2021a]. Infolgedessen ist während der Reaktion von CA-Zement und Wasser eine erhöhte Menge an $Al(OH)_4^-$ in der Porenlösung zusätzlich zu Ca^{2+} vorhanden, was das Reaktionsgleichgewicht der Hydratationsreaktionen beeinflusst.

Eine Zunahme der spezifischen Oberfläche beschleunigt die Hydratation und steigert den Umsatz der Hydratationsreaktion [GES1995].

Zur Analyse der Mineralphasen während der Hydratation eignet sich die Raman-Spektroskopie, die hierzu schon mehrfach erfolgreich angewendet wurde [TOR2013, ZIM2022].

2.7 Einfluss der spezifischen Oberfläche auf das Sinterverhalten

Die Sinteraktivität keramischer Werkstoffe steigt mit der spezifischen Oberfläche infolge sinkender Korngrößen. Das bedeutet, dass der Beginn der Festigkeitszunahme durch Sinterhalbildung bereits bei niedrigeren Temperaturen erfolgt [KIR2005]. Dies führt auch zu einer stärkeren Verdichtung bei gleicher Sintertemperatur. Inwiefern jedoch die Festigkeitssteigerung eine Funktion der Partikelgrößenverteilung ist, ist unklar.

Beim Sintern verhindert das Grob- und Mittelkorn eine Gesamtschwindung des Feuerbetons. Da die Matrix trotzdem schwindet, kommt es zur Bildung von Schwindrissen [KAS2018]. Diese Risse verschlechtern die Korrosionsbeständigkeit des Materials. Auch hier ist unklar, welchen genauen Einfluss die Matrix-Zusammensetzung auf die Bildung von Schwindrissen hat.

3 Ziele und Umfang der Untersuchungen

3.1 Hauptziele des FuE-Vorhabens

Im Rahmen des FuE-Vorhabens sollten nachstehende Teilziele verfolgt werden, wobei wegen der besonders komplexen Zusammenhänge der Aspekt der Beeinflussung der Verarbeitungseigenschaften in zwei Teilziele geteilt wurde:

1. Erarbeitung von Grundlagenwissen zum Einfluss der spezifischen Oberfläche der Rohstoffe in der Matrix auf die Verflüssigungswirkung und das erste Ansteifen von Feuerbetonen (**Verarbeitungseigenschaften**),
2. Erarbeitung von Grundlagenwissen zum Einfluss der Partikelgrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche der Rohstoffe in der Matrix auf die rheologischen Eigenschaften von Feuerbetonen (**Verarbeitungseigenschaften**),
3. Erarbeitung von Grundlagenwissen zur Beeinflussung der Hydratationskinetik von CA-Zement durch die spezifische Oberfläche der Rohstoffe in der Matrix und die korrespondierende Beeinflussung des **Abbindeverhaltens** von Feuerbetonen,
4. Erarbeitung von Grundlagenwissen zum Einfluss der Partikelgrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche der Rohstoffe in der Matrix auf das **Sinterverhalten** bis zur Anwendungstemperatur.

3.2 Vorgehensweise und Umfang der Untersuchungen

Für das FuE-Vorhaben wurde ein CA-Zement-haltiger, Tonerde-basierter Modell-Feuerbeton so in seiner Matrix modifiziert, dass die Partikelgrößenverteilung und somit die spezifische Matrix-Oberfläche systematisch verändert wurden. So wurden sechs Modell-Feuerbetone entwickelt, die sich in ihren spezifischen Oberflächen der keramischen Matrix-Zusammensetzungen unterscheiden. Erforscht wurde, wie sich diese Änderungen der spezifischen Oberfläche auf die Verarbeitungs-, Abbinde- und Sintereigenschaften (Teilziele 1-4) auswirken.

Als Matrix werden alle Partikel bezeichnet (Al_2O_3 -Rohstoffe), die eine Partikelgröße bis maximal 45 μm besitzen. Alle größeren Bestandteile des Feuerbetons sind Zuschlagstoffe. Da der Einfluss der Matrix im Vordergrund steht, wurde die Zusammensetzung des Grobkorns über das gesamte Vorhaben nicht verändert. Zum Einsatz kam Tabulartonerde bis zu einer maximalen Korngröße von 6 mm. Auch die Matrix wurde aus feinen und reaktiven Tonerden zusammengesetzt (T60/64 -45 MY LI, CTC20 und RG4000), deren Anteil aber variiert wurde, bis hin zum kompletten Wegfallen einzelner Komponenten. Als Zement wurde Secar 71 verwendet. Um den Bedarf an Anmachwasser bei gleichen Verarbeitungseigenschaften möglichst gering zu halten, wurden den Modell-Feuerbetonen drei unterschiedliche Verflüssiger (mit sterischen und elektrosterischen Wirkmechanismen) zugegeben. Auch hier wurden die verwendeten Verflüssiger sowie die Menge an Verflüssiger systematisch variiert, um den Einfluss auf die Verarbeitungs-, Abbinde- und Sintereigenschaften der Feuerbetone (Teilziele 1-4) genauer zu beleuchten. Die Rohstoffe und Feuerbetone werden in Kapitel 5 detailliert vorgestellt.

Um zunächst einen Überblick über die für die Matrix eingesetzten Rohstoffe zu bekommen, wurden die Korngrößen der feinen und reaktiven Tonerden (T60/64 -45 MY LI, CTC20 und RG4000) mittels Lasergranulometer analysiert. Ergänzend dazu wurde mithilfe eines Digitalmikroskops im Durchlichtverfahren ein optischer Auswerteprozess der Partikelgrößen der Al_2O_3 -Matrixbestandteile entwickelt und eingesetzt. Um die Al_2O_3 -Rohstoffe weiter zu charakterisieren, wurden Aufnahmen mit einem Digitalmikroskop im Aufricht-Modus und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt.

Teilziel 1: Insbesondere durch die Messung des zeta-Potentials an Matrix-Suspensionen wurden die Verflüssigungswirkung und das erste Ansteifen untersucht. Ergänzend dazu erfolgten Messungen der Schalllaufzeit an den Modell-Feuerbetonen, die sich mit den Ergebnissen der zeta-Potential-Messungen korrelieren ließen. Um dieses Teilziel zu erreichen, wurde sowohl die Zusammensetzung der Matrix als die Zugabemengen der verschiedenen Verflüssiger systematisch variiert.

Teilziel 2: Um die rheologischen Eigenschaften der Modell-Feuerbetone zu untersuchen, wurden drei repräsentative Matrix-Suspensionen der entwickelten Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen betrachtet. Es wurden Messungen an Suspensionen mit unterschiedlichen Verflüssigern und -konzentrationen an einem Rheometer mit coaxial-zylindrischer Messgeometrie zur Bestimmung des Fließverhaltens bei unterschiedlichen Scherraten durchgeführt und Werte für die dynamische Viskosität ermittelt. An den vollständig zusammengesetzten Modell-Feuerbetonen wurde die während des Mischprozesses erforderliche Mischerleistung gemessen und somit die benötigte Mischenergie berechnet. Rheologische Untersuchungen wurden mit einem Baustoff-Rheometer mit Kugel-Messgeometrie durchgeführt. Die experimentellen Messdaten, die mit dem Baustoff-Rheometer ermittelt wurden, wurden nach dem rheologischen Modell nach Herschel-Bulkley regressiert. Weiter wurde das 3D-Ausbreitmaß der Feuerbetone aufgezeichnet, um weitere Informationen zur Verarbeitbarkeit zu erlangen. Zur Interpretation des Fließverhaltens und der Verarbeitungseigenschaften der vollständig zusammengesetzten Feuerbetone wurden die an den Matrix-Suspensionen ermittelten Ergebnisse der dynamischen Viskositäten herangezogen. Die gemessenen dynamischen Viskositätswerte lieferten qualitativ wertvolle Erkenntnisse über das rheologische Verhalten und die Verarbeitung der vollständig zusammengesetzten Feuerbetone, insbesondere bei (sehr) niedrigen Scherraten und über den Einfluss auf den Mischprozess bzw. die benötigte Mischenergie bei hohen Scherraten.

Teilziel 3: Um den Einfluss der spezifischen Oberfläche der gezielt modifizierten Feuerbetonmatrix auf die Hydratationskinetik von CA-Zement und das Ansteif- und Abbindeverhalten zu untersuchen, wurde die Schalllaufzeit und die Temperaturentwicklung während des Abbindens von korrespondierenden Feuerbetonen aufgezeichnet. Es wurden gesamte Kurvenverläufe sowie charakteristische Punkte der Schallkurven betrachtet und ausgewertet, um Informationen zu Zeitpunkten des ersten Ansteifens und der Haupt-Hydratation zu erlangen. Zusätzlich wurde zeitaufgelöste Phasenanalytik der CAH-Phasen mittels Raman-Spektroskopie an Matrixversätzen durchgeführt.

Teilziel 4: Abschließend erfolgten Untersuchungen der Hochtemperatureigenschaften, begleitet von rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen, um den Einfluss von Partikelgrößenverteilung und spezifischer Oberfläche der gezielt modifizierten Feuerbetonmatrix auf die Sinterkinetik und die thermo-mechanischen Eigenschaften von Feuerbetonen zu untersuchen. Dazu zählten Untersuchungen der Dichte, offenen Porosität und Kaltbiegefestigkeit nach Sinterung sowie der Wärmedehnung, Keilspaltfestigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit.

4 Ausgangsstoffe und untersuchte Modell-Feuerbetone

4.1 Rohstoffe

Ziel des Forschungsvorhabens war die Untersuchung von praxisnahen tonerde- und CA-Zement-haltigen Modell-Feuerbetonen mit unterschiedlicher Zusammensetzung der Matrix der Feuerbetone. Die Matrix bilden alle Partikel < 45 µm: Reaktivtonerden sowie Zement. Als Grobkorn wurde Tabulartonerde verwendet.

Tabelle 1: Lieferanten von Rohstoffen für die Modell-Feuerbetone.

Hersteller	Produkt	Dichte laut Hersteller
Almatis GmbH (Ludwigshafen)	T60/T64 (3 - 6 mm, 1 - 3 mm, 0,5 - 1 mm, 0,2 - 0,6 mm, 0 - 0,2 mm, -45 MY LI)	3,9 g/cm ³
Almatis GmbH (Ludwigshafen)	Reaktivtonerde (CTC20 und RG4000)	3,95 g/cm ³
Imerys S.A. (Paris)	CA-Zement (Secar 71)	2,95 g/cm ³

Tabelle 2: Lieferanten von Additiven für die Modell-Feuerbetone.

Hersteller	Produkt
BASF AG	Verflüssiger Polycarboxylat-Ether (Castament FS60)
Vanderbilt Minerals LLC	Verflüssiger Poly-Methacrylat (Darvan 7S)
Chemische Fabrik Budenheim KG	Verflüssiger Natrium-Tripolyphosphat (N25-15)
(Lebensmittelqualität)	Additiv Zitronensäure
Sigma-Aldrich	Beschleuniger Li ₂ CO ₃

Die Auswahl der Rohstoffe für die keramische Matrix erfolgte in Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss. Es wurden insgesamt drei verschiedene Verflüssigersysteme gewählt, um neben dem Einfluss der Oberfläche auch den Einfluss des Verflüssigers betrachten zu können.

Rohstoffe und deren Eigenschaften

Die Partikelgrößen(-verteilungen) der Al₂O₃-Matrixfraktionen wurden mittels Lasergranulometrie (Mastersizer 2000, Malvern Instruments, Malvern, Vereinigtes Königreich) nach dem Mie-Streuung-Messprinzip analysiert, während die spezifischen Oberflächen mittels der Stickstoff-Adsorptionsmethode (BET) bestimmt wurden (SA-9600 Series Surface Area Analyzer, Horiba, Kyoto, Japan). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Korngrößen und spezifische Oberflächenflächen der Al₂O₃-Matrixkomponenten.

	RG4000	CTC20	T60/64 -45 MY LI (LI = low iron)
BET in m ² /g	6,9	1,6	0,6
d ₅₀ Cilas in µm	0,54	1,80	16,00

Partikelgrößenmessungen mittels Digitalmikroskop und Lasergranulometer

Die Korngrößenverteilung und die Medianwerte von zwei verschiedenen Messmethoden (Bildanalyse mittels Digitalmikroskop und Lasergranulometrie) wurden verglichen, um mögliche Korrelationen durch Variation der Probenvorbehandlung und Einstellparameter aufzuzeigen. Dazu wurden verschiedene Verflüssiger eingesetzt, der Feststoffgehalt, die Ultraschallintensität und -dauer sowie die Messmethode variiert und die Ergebnisse miteinander verglichen.

Für die Untersuchung wurden die Al_2O_3 -Rohstoffe (Brechungsindex von Korund zwischen 1,768 und 1,772) unterschiedlicher Körnungsgrößen der Firma Almatris GmbH verwendet. Das Ausgangsmaterial wies eine Feuchte von ca. 0,55 % auf und lag in leicht agglomerierter Form vor. Die d_{50} - und d_{90} -Werte, welche aus den jeweiligen Datenblättern entnommen wurden, sind in Tabelle 4 aufgeführt. Für T 60/64 -45 MY LI sind keine Medianwerte bekannt.

Tabelle 4: Medianwerte der verwendeten Al_2O_3 -Rohstoffe (Hersteller-Datenblatt).

	Medianwerte	Typisch	Min.	Max.
		in μm	in μm	in μm
RG4000	d_{50}	0,6	0,4	0,8
	d_{90}	3,0	-	4,0
CTC20	d_{50}	1,8	1,4	2,3
	d_{90}	4,5	-	6,0
T 60/64 -45 MY LI	d_{50}	-	-	-
	d_{90}	-	-	-

Um die Partikelgrößen(-verteilung) der Al_2O_3 -Rohstoffe zu untersuchen wurden Verflüssiger eingesetzt. Zur Deagglomeration der Partikel wurden die Verflüssiger Dolapix CE 64 (Zschimmer & Schwarz GmbH & Co. KG, Lahnstein, Deutschland), Castament FS60 (BASF Construction Polymers GmbH, Trostberg, Deutschland) und Natriumtripolyphosphat 0,002 mol (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) zu deionisiertem Wasser mit einem Brechungsindex von 1,333 gegeben und im Ultraschallbad behandelt. Des Weiteren wurden bei Untersuchungen mit dem Digitalmikroskop im Durchlicht ein Silikonöl V50 (WS Print GmbH & Co. KG, Schnaittach, Deutschland) und Polyethylenglycol 400 (Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, Deutschland) verwendet, um eine bessere Abgrenzung zwischen dem flüssigen Medium und den Partikeln zu erzielen (wegen eines ähnlicheren Brechungsindex) und somit eine genauere Auswertung der Korngrößen(-verteilung) zu ermöglichen.

4.2 Zusammensetzung der Modell-Feuerbetone

Sechs selbstfließende, hoch-tonerdereiche CA-Zement-gebundene Modell-Feuerbetone mit einer maximalen Korngröße von 6 mm wurden entwickelt. Hierzu wurden die Anteile der einzelnen keramischen Al_2O_3 -Komponenten der Matrix variiert, die sich in Korngröße und damit spezifischer Oberfläche unterscheiden. Einzelne Komponenten wurden gegeneinander ausgetauscht oder weggelassen (Tabelle 5). Für eine angemessene Interpretation der Ergebnisse muss verdeutlicht werden, dass hochgesinterte und (sehr) fein gemahlene Al_2O_3 -Rohstoffe als Bestandteil der keramischen Matrix verwendet wurden. Daher resultiert die spezifische Oberfläche der Partikel nur aus der (sehr) feinen Vermahlung und nicht aus der inneren Oberfläche von niedriger gesinterten, porösen Al_2O_3 -Rohstoffen (wie bei kalzinierten Al_2O_3). Abbildung 2

und Abbildung 3 zeigen die entsprechenden Zusammensetzungen, die sich aus den Variationen der einzelnen Matrix-Komponenten (Al_2O_3 -Rohstoffe) ergeben.

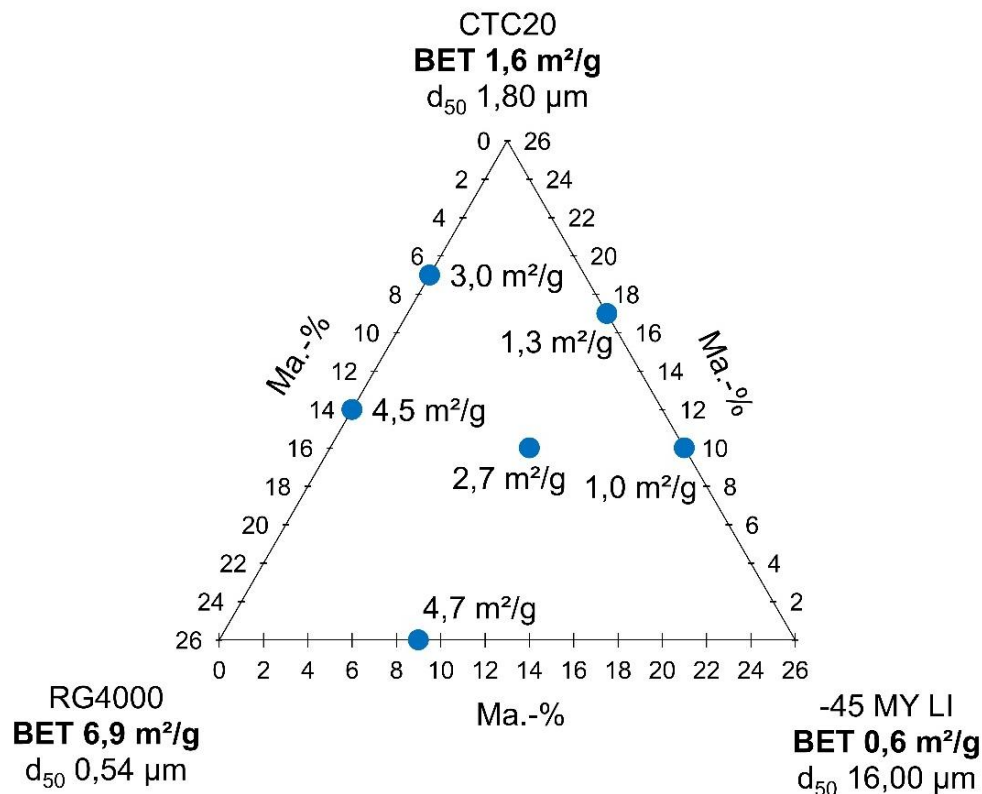


Abbildung 2: Modell-Feuerbetone, dargestellt als Punkte in einem ternären Diagramm mit Achsen in Masseprozenten (Ma.-%) zur Veranschaulichung der Zusammensetzungen der verschiedenen Matrixkomponenten (Al_2O_3 -Rohstoffe), die in den Ecken des Diagramms dargestellt sind.

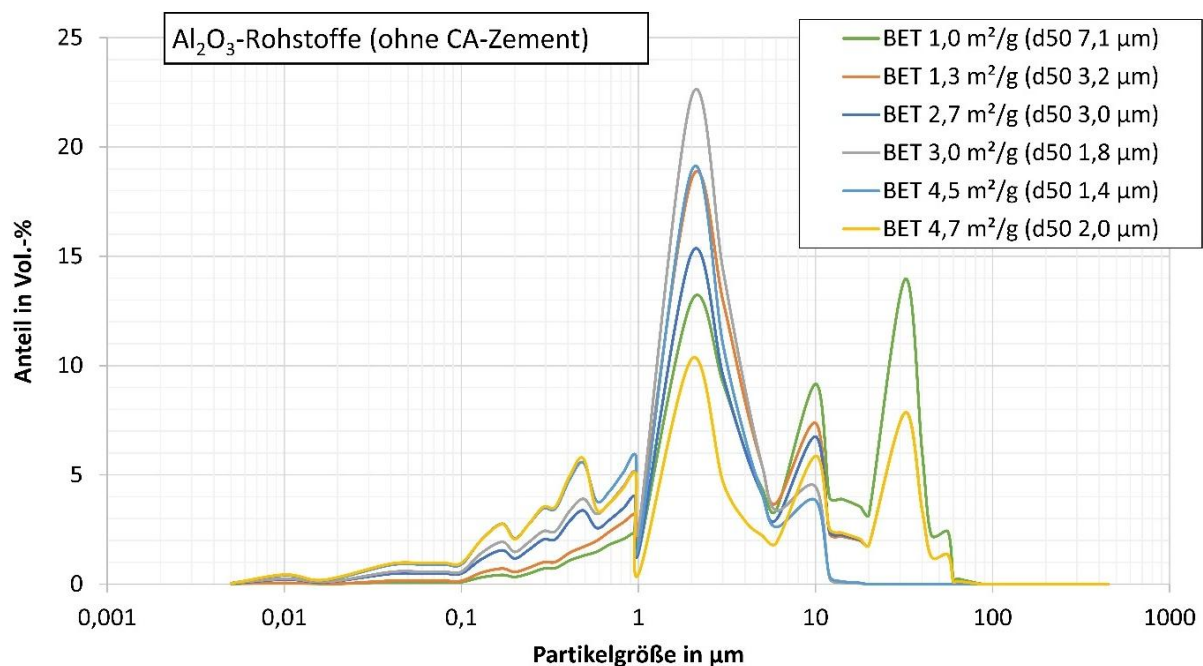


Abbildung 3: Messkurven der Partikelgrößenverteilung der Matrixfraktion (Al_2O_3 -Rohstoffe) der entwickelten Modell-Feuerbetone mit verschiedenen Matrix-Zusammensetzungen aus Tabelle 5.

Drei Verflüssigersysteme wurden ausgewählt, um die Wechselwirkungen zwischen der Matrix-Zusammensetzung (PGV und spezifische Oberfläche), dem Verflüssiger und dessen Konzentration zu untersuchen (Tabelle 6). Die entsprechenden Konzentrationen der verschiedenen Verflüssiger wurden experimentell bestimmt und in Vorversuchen festgelegt. Als Polycarboxylat-Ether (PCE) wurde Castament FS60 (BASF Construction Polymers GmbH, Trostberg, Deutschland) in den Konzentrationen 0,075; 0,10 und 0,15 Ma.-% gewählt. Auch höhere Konzentrationen (0,30 und 0,50 Ma.-%) wurden in Einzelfällen betrachtet (Tabelle 7).

Zudem wurde ein Polymethylacrylat (PMA) Darvan 7S (Vanderbilt Minerals, LLC, Norwalk, CT, USA) in den Konzentrationen 0,07; 0,10 und 0,13 Ma.-% in Kombination mit Zitronensäure (Lebensmittelqualität) verwendet (Tabelle 7). In einem ersten Schritt wurde die Konzentration der Zitronensäure mit 0,01 Ma.-% konstant gehalten. Im weiteren Vorgehen wurden auch höhere Zitronensäuregehalte von 0,015 und 0,020 Ma.-% betrachtet und das Verhältnis von Darvan 7S zu Zitronensäure gleich gehalten (Tabelle 8). Schließlich wurde noch die Wirkungsweise einer sehr hohen Konzentration Zitronensäure von 0,070 Ma.-% untersucht (Tabelle 8). Ein Lithiumcarbonat in einer Reinheit von 99,0 % (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA) wurde verwendet, um den Hydratationsprozess einiger Versatzmischungen mit dem Verflüssiger Darvan 7S zu beschleunigen und der verflüssigenden, aber auch verzögernden Wirkung der Zitronensäure in höheren Konzentrationen (0,070 Ma.-%) entgegenzuwirken (Tabelle 8).

Die Wirkungsweise eines Polyphosphats (Na-TPP) N25-15 (Chemische Fabrik Budenheim, Budenheim, Deutschland) wurde untersucht. Dieses wurde ebenfalls mit Zitronensäure kombiniert. Hierbei wurde die Konzentration des Polyphosphats mit 0,05 Ma.-% konstant gehalten und der Anteil an Zitronensäure mit 0,010; 0,015 und 0,020 Ma.-% variiert (Tabelle 7).

Tabelle 5: Zusammensetzungen von Modell-Feuerbetonen mit variierten Matrixkomponenten für Unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen und spezifische Matrix-Oberflächen (Werte für BET und d_{50} in der Bezeichnung der Feuerbetone repräsentieren die Matrix-Zusammensetzung der Al_2O_3 -Rohstoffe).

BET in m ² /g	1,0	1,3	2,7	3,0	4,5	4,7
d_{50} in μ m	7,1	3,2	3,0	1,8	1,4	2,0
Komponente in Ma.-%						
Al₂O₃						
T60/64 3-6 mm	16	16	16	16	16	16
T60/64 1-3 mm	21	21	21	21	21	21
T60/64 0,5-1 mm	11	11	11	11	11	11
T60/64 0,2-0,6 mm	10	10	10	10	10	10
T60/64 0-0,2 mm	11	11	11	11	11	11
T60/64 -45 MY LI	16	9	9	-	-	9
Reaktivtonerde (CTC20)	10	17	10	19	12	-
Reaktivtonerde (RG4000)	-	-	7	7	14	17
CA-Zement (70 Ma.-% Al₂O₃)	5	5	5	5	5	5
Summe	100	100	100	100	100	100
Wasser	abhängig vom Verflüssiger (Tabelle 6, Tabelle 7, Tabelle 8)					
Verflüssiger	Tabelle 6, Tabelle 7, Tabelle 8					

Der optimale Wassergehalt der Modell-Feuerbetone wurde separat für jeden der drei Verflüssiger in Vorversuchen zur Bestimmung des Fließverhaltens und der Verarbeitungseigenschaften ermittelt. Ein Ausbreitmaß (nach DIN EN ISO 1927-4) der multimodal verteilten Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g als Referenz wurde auf

etwa 270 ± 20 mm eingestellt. Der Wasserbedarf wurde für alle Matrix-Zusammensetzungen innerhalb eines Verflüssigersystems mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen konstant gehalten, um eine Vergleichbarkeit zwischen den unterschiedlichen Matrix-Zusammensetzungen (Tabelle 3 und Tabelle 5) zu gewährleisten. Unter Berücksichtigung aller Experimente dieser Studie wurden Werte für das Ausbreitmaß zwischen 114,8 und 355,5 mm erzielt. Der Effekt einer potenziellen Überdosierung von Verflüssigern war nicht Teil dieser Forschungsarbeit und wurde nicht untersucht.

Tabelle 6: Verflüssiger, Konzentrationen und Wassergehalt der Modell-Feuerbetone.

	Verflüssiger	Anteil in Ma.-%	Wassergehalt in Ma.-%
Polycarboxylatether (PCE)	Castament FS60	0,075; 0,10; 0,15	4,8
Polymethacrylat (PMA)	Darvan 7S + Zitronensäure	0,07; 0,10; 0,13 0,01	6,3
Na-Tripolyphosphat (NaTPP)	N25-15 + Zitronensäure	0,05 0,010; 0,015; 0,020	6,7

Tabelle 7: Verflüssiger, Zugabemengen und Wassergehalt der Modell-Feuerbetone mit erhöhten Gehalten an Castament FS60.

	Verflüssiger	Anteil in Ma.-%	Wassergehalt in Ma.-%
Polycarboxylatether (PCE)	Castament FS60	0,075; 0,10; 0,15; 0,30; 0,50	4,8

Tabelle 8: Verflüssiger, Zugabemengen und Wassergehalt der Modell-Feuerbetone mit erhöhten Zitronensäuregehalten im System Darvan 7S.

	Verflüssiger	Anteil in Ma.-%	Wassergehalt in Ma.-%
Polymethacrylat (PMA)	Darvan 7S	0,07; 0,10; 0,13	6,3
	+ Zitronensäure	0,010; 0,015; 0,020; 0,070	
	+ Lithiumcarbonat	0,005	

4.3 RRSB-Verteilung der Feuerbetonmatrix (Al_2O_3 -Rohstoffe)

Tabelle 9 zeigt die Koeffizienten m (Formparameter als Steilheit der Verteilung), x' (Maßkorn-durchmesser als Charakteristik der Verteilung) und das Bestimmtheitsmaß R^2 nach Berechnung der RRSB-Verteilung nach Formel 1 (der Al_2O_3 Rohstoffe). Für die Berechnungen der Konstanten wurde Formel 1 linearisiert. Dafür muss sie zweimal logarithmiert werden, erst mit dem natürlichen Logarithmus und dann mit dem dekadischen Logarithmus. Für die Berechnung der Koeffizienten der RRSB-Verteilung m und x' (inkl. R^2) wurde Microsoft Excel® und das entsprechende Add-in-Tool „Solver“ verwendet [SEF2015].

Tabelle 9: *RRSB-Koeffizienten m und x' (Formel 1), einschließlich R^2 der Partikelgrößenverteilungskurven der Matrixfraktion (Al_2O_3 -Rohstoffe) aus den entwickelten Modell-Feuerbetonen mit unterschiedlichen Matrix-Zusammensetzungen aus Tabelle 5.*

	m	x' in μm	R^2
BET 1,0 m ² /g (d_{50} 7,1 μm)	1,098	12,23	0,9791
BET 1,3 m ² /g (d_{50} 3,2 μm)	1,059	8,96	0,9759
BET 2,7 m ² /g (d_{50} 3,0 μm)	0,913	7,00	0,9512
BET 3,0 m ² /g (d_{50} 1,8 μm)	1,168	2,54	0,9839
BET 4,5 m ² /g (d_{50} 1,4 μm)	1,107	2,11	0,9665
BET 4,7 m ² /g (d_{50} 2,0 μm)	0,820	5,41	0,9031

Der Maßkorndurchmesser x' ist proportional zum d_{50} -Wert, aber etwas größer. Mit steigender d_{50} -Partikelgröße nimmt der Maßkorndurchmesser zu. Außerdem sind Unterschiede in der Breite der Korngrößenverteilung zu erkennen, bedingt durch die Zusammensetzung der Al_2O_3 -Rohstoffe der Matrix. Die Feuerbetone mit den spezifischen Matrix-Oberflächen 1,0; 1,3; 4,5 m²/g, die aus zwei Komponenten zusammengesetzt sind, weisen mit 1,098; 1,059; 1,107 größere Werte für m auf als die multimodale Zusammensetzung 2,7 m²/g mit 0,913. Den niedrigsten m -Wert und somit die steilste Verteilungsfunktion zeigt Versatz 3,0 m²/g, was durch den hohen Anteil von 19 Ma.-% CTC20 zu erklären ist (Tabelle 5, Abbildung 2, Abbildung 3). Ebenfalls einen niedrigen m -Wert mit 0,820 liefert der Modell-Feuerbeton 4,7 m²/g, was durch die bimodale Mischung von T60/64 -45 MY LI (größte d_{50} -Partikelgröße) und RG4000 (kleinste d_{50} -Partikelgröße) erklärt werden kann (Tabelle 5, Abbildung 3).

4.4 Herstellung der Modell-Feuerbetone

Die Modell-Feuerbetone (6 bzw. 8 kg-Mischungen) wurden in einem Intensivmischer (Typ R02E, Eirich GmbH & Co. KG, Hardheim, Deutschland) gemischt. Für alle Experimente wurde ein Sternwirlbler im Gleichstrom verwendet. Die Feuerbetone wurden zunächst 1 min trocken und anschließend 5 min nass nach Wasserzugabe bei einer Drehzahl von 79 U/min gemischt. Um die geringstmögliche Mischenergie einzubringen wurde die niedrigste einstellbare Geschwindigkeit des Wirlblers im Mischer verwendet.

4.5 Herstellung von Matrix-Suspensionen

Durch die Variation der Anteile der einzelnen Komponenten und/oder das Weglassen einzelner Komponenten der Matrix (Tabulartonerde T60/64 – 45 MY LI, Reaktivtonerde CTC20 und RG4000) können Matrix-Zusammensetzungen mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung und unterschiedlicher spezifischer Oberfläche erreicht werden. Ebenfalls zur Matrix zählt der CA-Zement Secar 71. Daraus ergibt sich die in Tabelle 10 vorgestellte Versuchsreihe, bei der die Anteile der verschiedenen Matrixbestandteile systematisch variiert wurden. Der optimale Wassergehalt wurde für jedes Verflüssigersystem individuell eingestellt und für alle Versätze im jeweiligen Verflüssigersystem konstant gehalten.

Um die Wechselwirkung zwischen Matrix-Zusammensetzung (Partikelgrößenverteilung und spezifische Oberfläche), Verflüssiger und -konzentration zu untersuchen, wurden in Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss drei verschiedene Verflüssigersysteme ausgewählt (Tabelle 6). Aus der Kombination verschiedener Matrix-Zusammensetzungen mit den drei Verflüssigersystemen (ebenfalls auch in unterschiedlichen Zugabemengen) ergab sich eine Vielzahl an systematischen Messungen.

Die Herstellung der Matrix-Suspensionen wurde an das Mischen der vollständigen Modell-Feuerbetone (mit Grobkorn) angelehnt und für alle Messungen gleich durchgeführt. Aufgrund der geringen Menge wurden die Suspensionen mit einem Handmixer verrührt. Nach der Einwaage aller benötigten Komponenten wurde zuerst der Verflüssiger im deionisierten Wasser verrührt. Anschließend wurden die trocken vorgemischten Tonerden nach und nach zugegeben. Dabei wurde die entstehende Suspension immer wieder mit dem Handmixer gemischt. Zuletzt wurde der CA-Zement zugegeben und für 60 s vermischt. Die gesamte Mischzeit soll damit ähnlich der Mischdauer der vollständigen Modell-Feuerbetone zirka 5 min betragen.

Zur Messung des zeta-Potentials wurden die Suspensionen in das bereits vorbereitete Rührgefäß des zeta-Messstandes gefüllt. Die Zeit vom Beginn der Zement-Zugabe bis zum Beginn der zeta-Messung lag dabei stets zwischen 3 und 4 min.

Tabelle 10: Zusammensetzungen der Matrix-Suspensionen mit variierenden Komponenten für verschiedene Korngrößenverteilungen und spezifische Oberflächen (Werte für BET und d_{50} in der Bezeichnung der Feuerbetone repräsentieren die Matrix-Zusammensetzung der Al_2O_3 -Rohstoffe).

BET in m ² /g	1,0	2,7	4,7
d_{50} in μ m	7,1	3,0	2,0
Komponente in Ma.-%			
T60/64 -45 MY LI	51,6	29,0	29,0
Reaktivtonerde (CTC20)	32,3	32,3	-
Reaktivtonerde (RG4000)	-	22,6	54,9
CA-Zement (70 Ma.-% Al_2O_3)	16,1	16,1	16,1
Summe	100	100	100
Wasser	abhängig vom Verflüssiger (Tabelle 11, Tabelle 12)		
Verflüssiger	Tabelle 11, Tabelle 12		

Tabelle 11: Verflüssiger, Konzentrationen und Wassergehalt der Matrix-Suspensionen.

	Verflüssiger	Anteil in Ma.-%	Bezeichnung (äquivalent zur Bezeichnung der Feuerbetone (Tabelle 3))	Wassergehalt in Ma.-%
Polycarboxylatether (PCE)	Castament FS60	0,24; 0,48	0,075; 0,15	15,5
Polymethacrylat (PMA)	Darvan 7S + Zitronensäure	0,23; 0,42 0,03	0,07; 0,13 0,01	20,3
Na-Tripolyphosphat (NaTPP)	N25-15 + Zitronensäure	0,16 0,03; 0,06	0,05 0,010; 0,020	21,6

Tabelle 12: Verflüssiger, Zugabemengen und Wassergehalt der Matrix-Suspensionen mit erhöhten Zitronensäuregehalten im System Darvan 7S.

	Verflüssiger	Anteil in Ma.-%	Bezeichnung (äquivalent zur Zusammensetzung der Feuer- betone (Tabelle 3))	Wasser- gehalt in Ma.-%
Poly- meth- acrylat (PMA)	Darvan 7S	0,23; 0,33; 0,42	0,07; 0,10; 0,13	20,3
	+ Zitronensäure	0,03; 0,05; 0,07; 0,23	0,010; 0,015; 0,020; 0,070	
	+ Lithiumcarbonat	0,02	0,005	

4.6 Benennung der Feuerbetone und Matrixversätze mittels d_{50} und spezifischer Oberfläche

In allen Untersuchungen wurden die Ergebnisse auf den mittleren Partikeldurchmesser (d_{50}) oder die spezifische Oberfläche der verwendeten Feuerbetone bezogen. Deswegen wurden für alle verwendeten Feuerbetone die Kennwerte der Partikelgrößenverteilung und der spezifischen Oberfläche berechnet.

Aus den in Kapitel 6.1 beschriebenen Ergebnissen wurden nur die Werte der spezifischen Oberfläche übernommen, die Partikelgrößenverteilungen erschienen nicht plausibel. Stattdessen wurde die Partikelgrößenverteilung aus Messungen der FE 1, FGF übernommen.

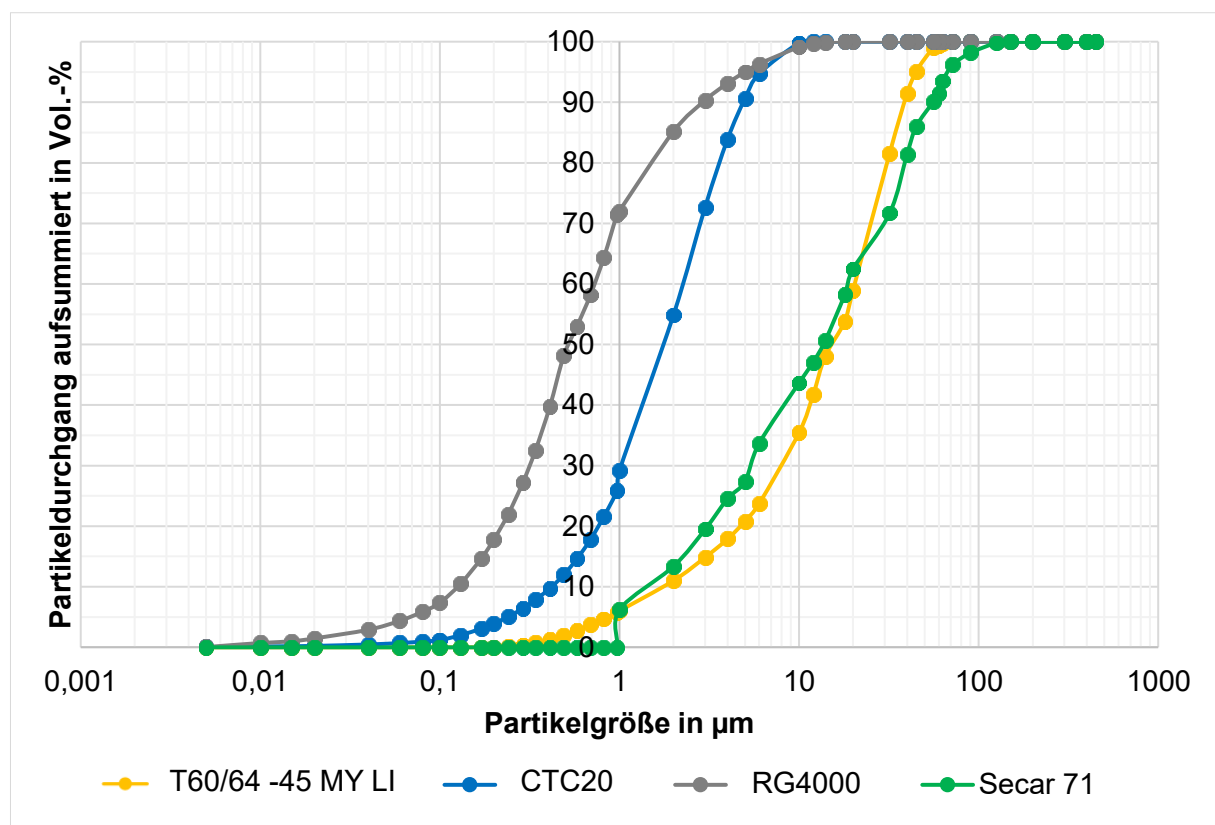


Abbildung 4: Partikeldurchgang der für die Matrix verwendeten Rohstoffe.

Zur Berechnung wurde die Zusammensetzung der Matrix als Grundlage verwendet. Das Grobkorn wurde nicht beachtet, da es in allen Versätzen gleich zusammengesetzt ist und da der Einfluss auf die Partikelgrößenverteilung und die spezifische Oberfläche gering ist.

Zunächst wurde die Einwaage der Matrixkomponenten (inklusive CA-Zement Secar 71) von Masse-% in Volumen-% umgerechnet. Dazu war die Dichte der Rohstoffe erforderlich, diese ist in Tabelle 1 gelistet. Die Umrechnung erfolgte nach

$$\text{Volumenanteil} = \frac{\text{Masseanteil}}{\text{Dichte}} \quad (5)$$

Anschließend wurden die Volumenanteile auf 100 % normiert und mittels der Volumenanteile die Partikelgrößenverteilung der gesamten Feuerbetonmatrix berechnet. Aus der grafischen Darstellung der Partikelgrößenverteilung konnten die Kennwerte d_{50} und d_{85} (für die Messungen zum zeta-Potential) bestimmt werden.

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der verschiedenen Matrix-Zusammensetzungen wurden die Ergebnisse aus Kapitel 6.1 mit dem Massenanteil gewichtet.

Rechenbeispiel zur Matrix-Zusammensetzung:

0,0 Ma.-% T60/64 – 45 MY LI, 19 Ma.-% CTC20, 7 Ma.-% RG4000 und 5 Ma.-% Secar 71

Die Zusammensetzung wurde über die Volumenanteile umgerechnet (Tabelle 13) und die Partikelgrößenverteilung grafisch abgebildet (Abbildung 5). In der Abbildung sind d_{50} und d_{85} durch zwei gestrichelte Linien angedeutet: $d_{50} = 1,8 \mu\text{m}$ und $d_{85} = 7,0 \mu\text{m}$.

Tabelle 13: Umrechnung Massenanteil in Volumenanteil für das Rechenbeispiel.

	Dichte	Zusammensetzung			Dichte
	in g/cm ³	in Ma.-%	in Vol.-%	in Vol.-% normiert	in g/cm ³
T60/64 – 45 MY LI	3,90	0,0	0,00	0,0	
CTC20	3,95	61,3	15,52	58,1	
RG4000	3,95	22,6	5,72	21,4	
Secar 71	2,95	16,1	5,47	20,5	
Summe		100,0	26,70	100,0	3,75

Die spezifische Oberfläche lässt sich wie folgt berechnen:

Tabelle 14: Berechnung spezifische Oberfläche im Rechenbeispiel (nur Al₂O₃-Rohstoffe wurden berücksichtigt).

	Spezifische Oberfläche	Zusammensetzung		Spezifische Oberfläche Versatz
	in m ² /g	in Ma.-%	in Ma.-% normiert	in m ² /g
T60/64 – 45 MY LI	0,62	0,0	0,0	0,0
CTC20	1,64	19,0	73,1	1,2
RG4000	6,90	7,0	26,9	1,8
Summe		26,0	100,0	3,0

Alle Kennwerte für die Partikelgrößenverteilung und die spezifische Oberfläche finden sich in Tabelle 5.

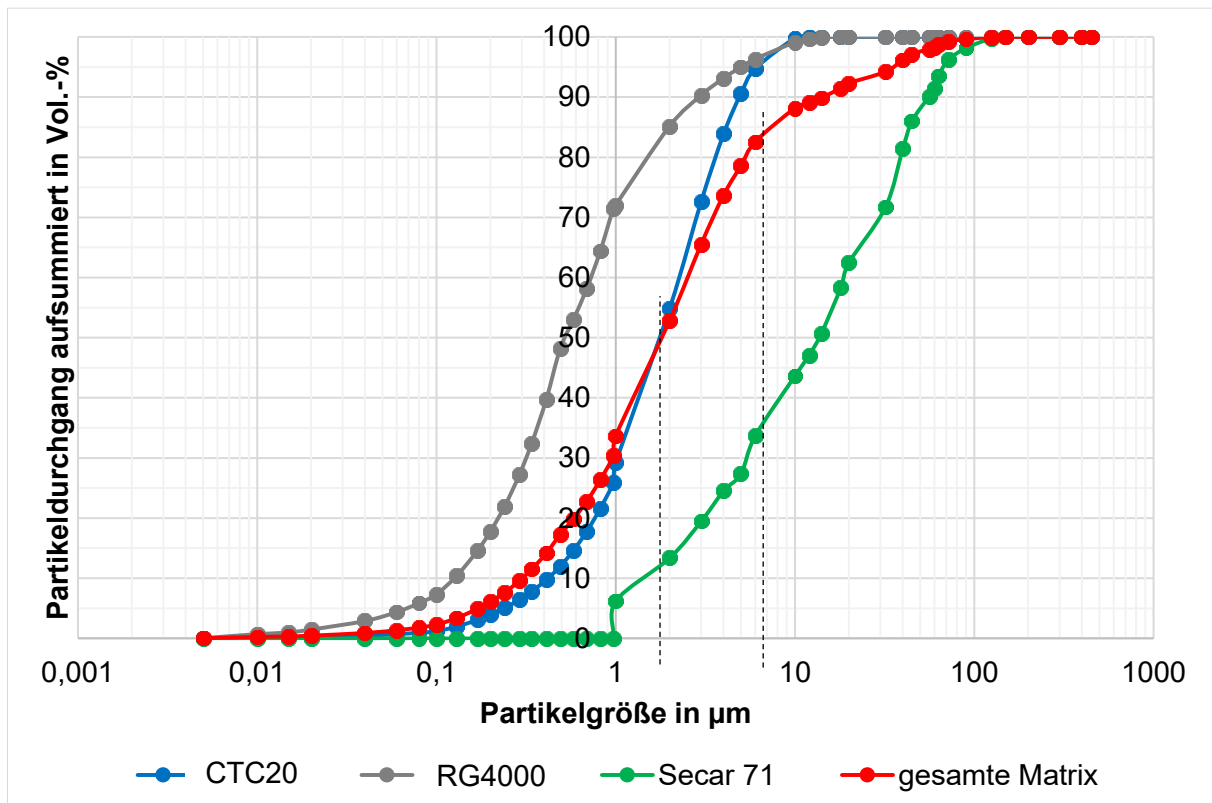


Abbildung 5: Partikeldurchgang für den Beispielversatz mit $d_{50} = 1,8 \mu\text{m}$ (0 Ma.-% T60/64 – 45 MY LI, 19 Ma.-% CTC20, 7 Ma.-% RG4000 und 5 Ma.-% Secar 71). Die vertikalen gestrichelten Linien deuten die Lage von d_{50} und d_{85} an.

5 Beschreibung der verwendeten Analyseverfahren und Untersuchungsmethoden

5.1 Rohstoffanalytik

5.1.1 Korngrößenanalysen mittels Lasergranulometer und Digitalmikroskop

In Abbildung 6 sind die Arbeitsschritte der Aufbereitung und die durchgeführten Korngrößenanalysen mittels Lasergranulometer und Digitalmikroskop in einem Fließschema dargestellt.

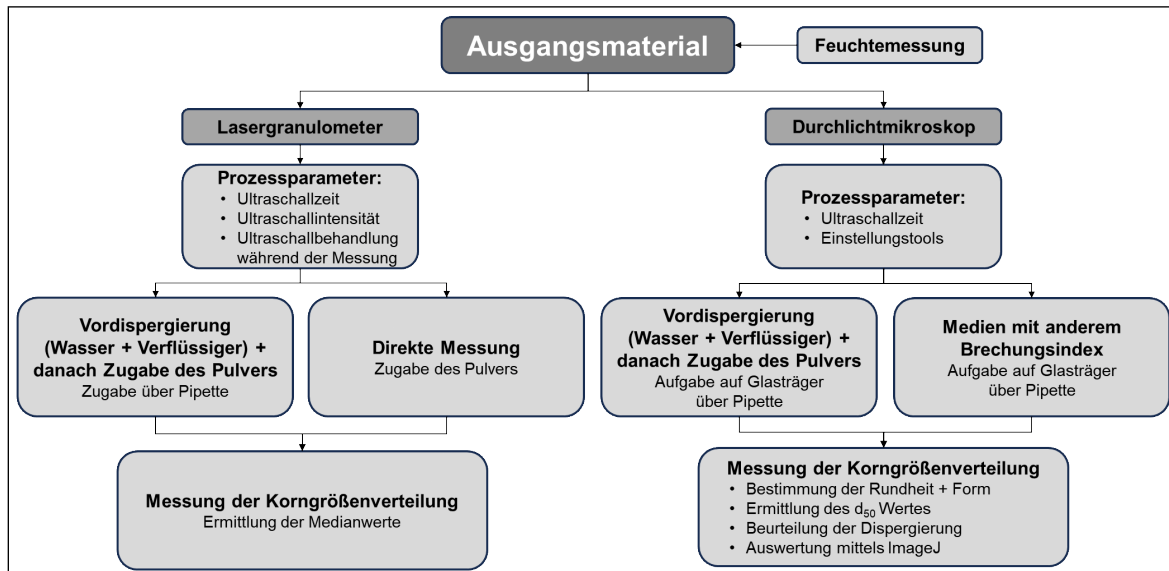


Abbildung 6: Fließschema der Korngrößenanalysen mittels Lasergranulometer und Digitalmikroskop.

Zur Bestimmung der Korngrößenverteilung kam ein Lasergranulometer Analyzer Serial #135 (Micromeritics, Norcross, Georgia, USA) zum Einsatz. Die Messung erfolgte in Anlehnung an ISO 13320. Das Verfahren beruht auf der Eigenschaft von Partikeln, Lichtstrahlung in Abhängigkeit von Partikelgröße und -form unterschiedlich zu beugen bzw. zu streuen und dadurch charakteristische Beugungsbilder zu erzeugen. Diese werden mittels Software nach dem Fraunhofer-Modell ausgewertet. Kleine Partikel führen aufgrund ihrer stärker gekrümmten Oberfläche zu einem größeren Beugungswinkel und größere zu einem kleineren Beugungswinkel. Der Strahl wurde vor der Messung auf einen Winkel von 45° eingestellt und das Konzentrationsverhältnis entsprechend der erwarteten d_{50} -Partikelgröße des Pulvers in Tabelle 4 festgelegt. Die Korngrößenverteilung und Medianwerte können durch Variation der Parameter Intensität (0; 50; 100 %), Dauer der Intensität (0; 60; 120; 240 s), Ultraschallbehandlung während der Messung (an/aus) und Zirkulation vor dem Test (30; 60; 90 s) verändert werden. Nach Einstellung der Parameter wurden die Pulver ohne Vorbehandlung in die Messkammer des Lasergranulometers gegeben, bis das vorgegebene Konzentrationsverhältnis erreicht war und die Messung als Dreifachmessung mit deionisiertem Wasser und anschließender zweifacher Spülung durchgeführt werden konnte.

Aus den gemessenen Rohdaten wurden die Korngrößenverteilung bestimmt und daraus die Medianwerte d_{10} , d_{50} und d_{90} ermittelt, um damit die Partikelverteilung zu charakterisieren und zu vergleichen. Basierend auf diesen Ergebnissen wurden Verflüssigern untersucht. Dazu wurden jeweils 0,3 Ma.-% Verflüssiger, bezogen auf die Trockensubstanz, zu 9 ml Wasser gegeben und 10 min lang im Ultraschallbad behandelt, um eine gute Dispersierung des Verflüssigers im deionisierten Wasser zu erreichen. Anschließend wurden jeweils 3 g Al_2O_3 -

Pulver hinzugefügt und die Ultraschall-Behandlung fortgesetzt. Danach wurde die Suspension in die Messkammer des Lasergranulometers gegeben und gemessen.

Für die Analyse der Korngrößenverteilung wurde ein Digitalmikroskop (VHX 7000, Keyence, Neu-Isenburg, Deutschland) im Durchlicht verwendet. In ein Reagenzglas wurden 3 ml deionisiertes Wasser und 0,3 Ma.-% Verflüssiger, bezogen auf das Trockengewicht des jeweiligen Pulvers, gegeben, die Mischung 2 min mit einem Glasstab gerührt, zur Stabilisierung in ein mit Wasser gefülltes Glas gegeben und 10 min im Ultraschallbad dispergiert. Danach erfolgte die Zugabe des Al_2O_3 -Pulvers und eine Ultraschallbehandlung für 3, 6, 12 und 24 min. In Vorversuchen konnte festgestellt werden, dass eine Menge von 0,001 g des Al_2O_3 -Pulvers erforderlich ist, um die Primärpartikel sichtbar zu machen. Nach der Ultraschall-Behandlung wurde eine Pipette in das Reagenzglas auf halber Höhe des Wasserspiegels eingeführt, eine Probe entnommen und anschließend drei Tropfen auf einen Glaträger gegeben, um die Korngrößenverteilung unter dem Digitalmikroskop zu untersuchen. Für die Auswertung wurden Bilder mit unterschiedlicher Tiefenschärfe zusammengefasst und analysiert. Von jedem Tropfen wurden jeweils 3 Aufnahmen erstellt, um daraus den Mittelwert zu bestimmen. Die Auswertung erfolgte mithilfe der des Herstellers Keyence zu Verfügung gestellten Software. Hierzu wurde nach der Aufnahme des Bildes die Extraktionsmethode „Helligkeit normal“ ausgewählt. Zur weiteren Einstellung konnte der Parameter „Extrahieren“ durch +/- variiert werden, während die Einstellungen „Dunkel, Füllen sowie Entfernen“ kleinerer Partikel gleichblieben. Durch Einstellungsparameter wie „Partikel schrumpfen, Teilen und Entgraten“ konnten die Bilder bearbeitet und der d_{50} -Wert und die Rundheit der Pulver ermittelt werden. Dazu wurde ein Mittelwert aus 3 Messungen pro Tropfen gebildet, der sich aus dem Mittelwert von Maximaldurchmesser, Minimaldurchmesser sowie Ferret-Durchmesser ergab.

Um eine bessere optische Abgrenzung zwischen Pulver und Flüssigkeit zu erreichen, wurde zur Dispergierung der Al_2O_3 -Pulver Silikonöl V 50 und Polyethylenglycol 4000 verwendet, da bei Verwendung von deionisiertem Wasser schwarze Ringe an der Grenzfläche zwischen flüssigem Medium und Partikeloberfläche zu erkennen waren. Silikonöl und Polyethylenglycol haben ähnliche Brechungsindizes wie die Al_2O_3 -Pulver, wodurch zwischen Feststoff und flüssigem Medium unter dem Mikroskop besser unterschieden werden kann. Die Versuche wurden analog zu den Versuchen mit Verflüssiger und deionisiertem Wasser durchgeführt.

Wenn Partikel von der Software des Digitalmikroskops nicht ausreichend gut erkannt oder als Agglomerate dargestellt wurden, wurde Image J® verwendet. So konnten diese Partikel eindeutiger dargestellt werden, um damit die Rundheit und die Korngrößenverteilung besser bestimmen zu können.

5.1.2 Laserdiffraktometrie

Mittels Laserdiffraktometrie kann die Partikelgrößenverteilung der Partikel in der keramischen Matrix bestimmt werden. Diese ist die erste wichtige Kenngröße zur Quantifizierung der Rohstoffe und der daraus erstellten Feuerbetone. Die Partikelgrößenverteilung wird nach dem Prinzip der Laserbeugung gemessen. Trifft ein Laserstrahl auf ein Partikel, dann wird dieser gestreut. In Abhängigkeit von der Partikelgröße ändert sich dabei der Winkel und die Intensität des gestreuten Laserstrahls [MAA2009].

Zur Messung wurde ein Mastersizer 2000 von Malvern Instruments (Malvern, UK) verwendet. Als Dispergiermittel kam deionisiertes Wasser zum Einsatz, für die Messung von RG4000 auch Isopropanol. Das Messergebnis wird als Histogramm dargestellt, woraus sich Siebdurchgänge in Volumenprozent ableiten lassen. Relevant sind insbesondere d_{50} und d_{90} : 50 bzw. 90

Volumenprozent aller Partikel sind kleiner als der entsprechend angegebene Wert. d_{50} ist damit der mittlere Partikeldurchmesser.

5.1.3 Spezifische Oberfläche (BET)

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche liefert die zweite wichtige Kenngröße der Partikel in der keramischen Matrix. Gemessen werden kann diese mittels des Prinzips der Gasadsorption. Wird die adsorbierte Gasmenge bei konstanter Temperatur in Abhängigkeit vom relativen Druck [SAL2007] aufgetragen, dann ergeben sich Adsorptionsisothermen. Von Brunauer, Emmett und Teller wurde die BET-Theorie entwickelt [BRU1938], mit der der Zusammenhang zwischen den Adsorptionsisothermen und der spezifischen Oberfläche der untersuchten Partikel beschrieben wird. Praktisch erfolgte die Messung mit einem SA-9600 Series BET Flowing Gas Surface Area Analyzer von Horiba (Kyoto, Japan). Als Adsorptiv wurde Stickstoff verwendet.

5.1.4 Untersuchung von Eluaten (ICP-Analysen)

Das alkalische Milieu eines realen Feuerbetons sollte imitiert werden. Ein pH-Wert von 12,0 wurde gewählt, da dies den Durchschnitt des pH-Wertes der Suspensionen parallel der Messungen des zeta-Potentials (Forschungsgemeinschaft Feuerfest e. V.) der Verflüssiger Catsament FS60, Darvan 7S in Kombination mit Zitronensäure und N25-15 mit Zitronensäure in jeweils unterschiedlichen Konzentrationen widerspiegelt. Zur Einstellung der Eluierlösung auf einen pH-Wert von 12,0 wurde durch Titration eine 0,1 mol-% NaOH-Lösung hergestellt. Jeweils 25 g der Rohstoffe RG4000, CTC20 und T60/64 -45 MY LI wurden in 225 ml der alkalischen Lösung eluiert. Die Mischungen wurden für einen Zeitraum von 16 h mit einer Drehzahl von 120 U/min mit einem digitalen Überkopf-Rührer (DLS Overhead Stirrer) der Firma VELP® Scientifica (Usmate Velate, Italien) gerührt, um eine gleichmäßige Auflösung des Materials in der basischen Lösung zu gewährleisten. Im Anschluss wurden die Mischungen für 32 h ruhen gelassen, um sicherzustellen, dass sich ungelöste Partikel absetzen. Die resultierenden Lösungen (Eluate) wurden 4-fach durch Filterpapier abfiltriert, um die unlöslichen Partikel zu entfernen. In einem ersten Schritt wurde Filterpapier mit einem Rückhaltebereich von 12 bis 15 μm verwendet, gefolgt von einer dreimaligen Filtration mit einem Filterpapier mit einem Rückhaltebereich von 2 bis 3 μm . Mit Hilfe der Eluierlösung wurde eine Kalibrierung des Messsystems durchgeführt und ein innerer Standard erstellt, wodurch Elemente (in diesem Fall Na), die aus der Eluierlösung stammten, von den Messergebnissen abgezogen wurden und herausgerechnet werden konnten.

Die Bestimmung der gelösten Elementkonzentrationen in den Eluaten erfolgte mittels ICP-OES (SPECTRO ARCOS II, SPECTRO Analytical Instruments, Kleve, Deutschland). Die Messungen wurden im radialen Beobachtungsmodus durchgeführt. Die Betriebsparameter des Geräts umfassten eine Plasmaleistung von 1400 W, eine Pumpgeschwindigkeit von 30 U/min sowie Argon als Betriebs- und Trägergas. Der Argonfluss betrug 13 l/min für das Kühlgas, 1,20 l/min für das Hilfsgas und 0,82 l/min für das Zerstäubergas. Alle Proben wurden in dreifacher Ausführung gemessen ($n = 3$), um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sicherzustellen.

5.1.5 Mikroskopische Untersuchungen

5.1.5.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen

Lichtmikroskopische Aufnahmen an Al_2O_3 -Rohstoffen wurden mit einem Digitalmikroskops (VHX 7000, Keyence, Neu-Isenburg, Deutschland) angefertigt.

5.1.5.2 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

In der FE 2, Hochschule Koblenz wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen mit einem JOEL JSM 7200 F (Freising, Deutschland) an Al_2O_3 -Rohstoffen durchgeführt (15,0 kV, Detektor LED).

Die Untersuchungen an Probenschliffen der FE 1, FGF erfolgten an einem Zeiss Sigma 300 Rasterelektronen-Mikroskop (Zeiss, Oberkochen, Deutschland), ausgestattet mit einer Schottky Feldemissionskathode. Gemessen wurde im BSE-Modus unter Verwendung des Rückstreuielektronen-Detektors und einer Beschleunigungsspannung von 20 kV. Eine unterstützende chemische Mikroanalyse erfolgte mit dem angebauten EDX-Detektor Ultim Max40 von Oxford Instruments (Abingdon, UK) und der zugehörigen AztecLive Software.

Für die mikroskopischen Untersuchungen an Probenschliffen wurde eine Auswahl repräsentativer Proben betrachtet. Dazu zählen aus den Verflüssigersystemen PCE und PMA und Zitronensäure jeweils die Proben mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0; 2,7 und 4,7 m^2/g . Auf Proben aus dem Verflüssigersystem Zitronensäure und NaTPP wurde verzichtet, da aufgrund des ähnlichen Wassergehaltes und der ansonsten auch oft ähnlichen Ergebnisse keine signifikant anderen mikroskopischen Aufnahmen erwartet wurden. Alle Anschliffe wurden aus den Proben für die Messung der Kaltbiegefestigkeit entnommen. Dazu wurden Segmente aus den gebrochenen Riegeln gesägt, eingebettet und angeschliffen. Aus der Herkunft der Proben ergeben sich die entsprechenden Sintertemperaturen von 1350 °C und 1500 °C.

5.2 Analyse der Matrix-Suspensionen

5.2.1 Dynamische Viskosität der Matrix-Suspensionen

Die dynamischen Viskositäten der Matrix-Suspensionen (als absolute Werte) der entwickelten Modell-Feuerbetone wurden mit einem Rheometer (Haake Mars 40 Rheometer, Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA) gemessen. Als Messgeometrie wurde ein koaxiales Zylindersystem (CCB25 DIN/Ti) verwendet. Bei der verwendeten Messgeometrie beträgt der Scherspalt 3,5 mm und liegt damit etwa bei dem 80-fachen der maximalen Korngröße des untersuchten Materials (45 μm). Dies erfüllt die gängige Anforderung, wonach der Scherspalt mindestens das Zehnfache der größten Kornfraktion betragen sollte, um Beeinträchtigungen der Messung durch Wandgleiten oder Partikelinteraktion mit den Geometriegrenzen zu vermeiden. Das Messprogramm wurde als Schrittfunktion gestaltet. Ein Scherratenbereich von 10 bis 1000 s^{-1} wurde ausgewählt, was 25 Messschritte umfasste. Jede Scherrate wurde 20 s lang gehalten. Der Messwert wurde im Gleichgewicht aufgezeichnet. Die Messungen wurden unter Verwendung einer Temperaturregelungseinheit bei 20 °C durchgeführt. Eine längere Mess- und Stabilisationszeit der Suspension sollte vermieden werden, um eine Hydratation während der Messung zu verhindern. Zur Interpretation der Ergebnisse sollte auch der umgekehrte Fall berücksichtigt werden, dass die Suspensionen bei der Messung dispergieren.

5.2.2 Bestimmung des Ansteifverhaltens mittels zeta-Potential

Alle Messungen erfolgten in einem elektroakustischen zeta-Potential Messgerät (DT-310, dispersion technology, USA), das mit einem Aufbau zum Messen von Zement (3P Instruments, Odelzhausen) ausgestattet ist. Die Suspension wurde dabei von einem Rührer mit einer Rührgeschwindigkeit von 190 U/min in Bewegung gehalten. Da die Konsistenz der Suspension sich auf den Rührwiderstand auswirkt, wurde die benötigte Stromstärke des Rührers während der Messungen aufgezeichnet. Die Stromstärke ist ein Maß für den Rührwiderstand. Eine Messung endete, wenn der Rührwiderstand so hoch wurde, dass der Überlastungsschutz des Rührers das Gerät ausschaltete. Anschließend wurde die Konsistenz der Suspension optisch

und mit einem Spatel beurteilt. Untersucht wurden Suspensionen der Matrixversätze ($< 45 \mu\text{m}$) aller drei Verflüssigersysteme. Variiert wurde neben der Matrix-Zusammensetzung vor allem auch die zugegebene Menge der einzelnen Verflüssiger, aber auch die Menge des zugegebenen Wassers. Die Wassermenge orientierte sich in der Regel an der für die Feuerbetone festgelegten Menge an Anmachwasser (siehe Kapitel 4.2).



Abbildung 7: Messaufbau zur Messung des zeta-Potentials parallel mit der Messung von pH-Wert, elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur. Die Suspension wird permanent gerührt.

Eine Variation der zugegebenen Mengen an Wasser und Verflüssiger diene letztlich auch dazu, sinnvolle Konzentrationen für die im weiteren Verlauf des FuE-Vorhabens zu untersuchenden Feuerbetone festzulegen. Die ersten Messungen erfolgten dementsprechend parallel zu den ersten rheologischen Untersuchungen. Ziel war es, die Feuerbetone so einzustellen, dass sich innerhalb eines Verflüssigersystems alle Versätze verarbeiten lassen. Die Feuerbetone sollten in Formen gießbar sein und ein akzeptables Verarbeitungsfenster aufweisen. Zu geringe Verarbeitungszeiten (zu zeitiges erstes Ansteifen) würden bedeuten, dass die Feuerbetone im Extremfall bereits im Mischer fest werden und sich nicht gießen lassen. Zu lange Verarbeitungszeiten resultieren in langen Wartezeiten bis zum Ausformen der gegossenen Probekörper. Dies ist aus wirtschaftlichen Gründen der Hersteller und Anwender feuerfester Erzeugnisse nicht gewünscht.

Neben dem zeta-Potential wurde auch die Temperatur der Suspension aufgezeichnet.

5.3 Analyse der Feuerbetone

5.3.1 Mischenergie im Mischprozess und Massetemperatur

Die Leistungsaufnahme des Mixers zur Berechnung der erforderlichen Mischenergie und die Temperaturentwicklung der Masse während des Mischvorgangs wurden kontinuierlich aufgezeichnet. Die maximalen Werte der gemessenen Mischleistung wurden berücksichtigt, um Unterschiede im benötigten Energieaufwand während des Mischens der einzelnen Feuerbetone zu ermitteln. Um alle Mischungen miteinander vergleichen zu können, wurde die Mischenergie über die gesamte Mischzeit durch numerische Integration berechnet.

5.3.2 Rheologie der Feuerbetone

Zur Bestimmung des rheologischen Verhaltens der Feuerbetone (relative Werte) wurden sie mit einem ViskomatNT-Rheometer (Schleibinger Geräte Teubert u. Greim GmbH, Buchbach, Deutschland) unmittelbar nach dem Mischen untersucht. Eine Kugel-Messgeometrie wurde für die Untersuchungen verwendet. Die Kugel wird vollständig in den Feuerbeton eingetaucht und um eine $\frac{3}{4}$ -Umdrehung gedreht, ohne wieder erneut in einen bereits vorgescherten Bereich zu gelangen. Als Messprofil wurde ein Rampenprofil mit unterschiedlichen Scherraten (Drehzahlen) gewählt, um Fließkurven mittels Scherversuch abzubilden. Nach dem Eintauchen der Messkugel in den Feuerbeton und einer Wartezeit von einer Minute, damit das Material um die Kugel herum möglichst homogen wieder zusammenfließen kann, dreht sich die Kugel mit zunehmender Geschwindigkeit bis 5,0 U/min (1 s bis 0,001 U/min, 5 s bis 0,01 U/min, 6 s bis 5,0 U/min, 4 s gleichbleibend bei 5,0 U/min). Danach wird die Drehzahl der Kugel mit gleicher Rate reduziert. Dieser Verlauf mit reduzierender Drehzahl des Messprofils wurde für die Messungen ausgewertet. Durch die langsame Reduzierung der Geschwindigkeit können unterschiedliche Scherraten (Drehzahlen) abgebildet werden, aber ein Anstauen von Material vor der Halterung (Metallstift) der Messkugel wird durch die abbremssende Bewegung vermieden, wodurch sich die Messgenauigkeit erhöht, da sich zwar ebenfalls Material vor der Halterung anstaut, allerdings in konstanter und nicht zunehmender Menge.

Der ViskomatNT ermittelt die Messgrößen Drehzahl und Drehmoment, die mit den rheologischen Größen Scherrate und Scherspannung in Zusammenhang stehen. Mittelwerte der Messwerte im Gleichgewicht wurden gebildet und die Herschel-Bulkley-Regression nach Formel 4 durchgeführt, um den Verlauf der Fließkurve mathematisch zu beschreiben. Die Regression der Messdaten erfolgte in Microsoft Excel und dem zugehörigen Add-in-Werkzeug „Solver“. Somit kann jeweils ein Wert für die relative Viskosität, die relative Fließgrenze und ein n-Wert zur Beschreibung der Kurvenkrümmung für die untersuchten Feuerbetone unter den beschriebenen Messbedingungen bestimmt werden. Das Bestimmtheitsmaß R^2 wurde ebenfalls jeweils ermittelt, um die Anpassung des Modells an die tatsächlich gemessenen Werte zu betrachten. Eine Bestimmung von absoluten rheologischen Kenngrößen ist mit dem verwendeten Messsystem nicht möglich. Die verwendete Kugelgeometrie definiert keine abgescherte Fläche und die Messung findet in einem 3-dimensionalen Störfeld statt, wodurch das Schergefälle nicht genau bestimmt werden kann. Das Ergebnis der Messung ist daher ein relatives Maß für das rheologische Verhalten der Modell-Feuerbetone. Vergleichende Untersuchungen sind dennoch möglich, solange die Randbedingungen (Messgeometrie, Messprofil, Temperatur) dieselben sind. Die Massetemperaturen der Modell-Feuerbetone nach dem Mischprozess wurden gemessen und als Einfluss- bzw. Störfaktoren berücksichtigt.

5.3.3 3D-Ausbreitmaß der Feuerbetone

Um das Fließverhalten und die Verarbeitungseigenschaften der Modell-Feuerbetone zu untersuchen, wurde das 3D-Ausbreitmaß (Geometrie des Messzylinders gemäß DIN EN ISO 1927-4 und selbstfließende Feuerbetone) unmittelbar nach dem Mischprozess mit einer hochauflösenden Bildverarbeitungsplattform, die mit einer Flächenkamera des Modells CV-X/XG-X (Keyence, Neu-Isenburg, Deutschland) ausgestattet ist, aufgezeichnet. Dabei wird eine 3D-Punktwolke mittels Streifenprojektion erzeugt, wobei Daten von einer Hochgeschwindigkeitskamera und strukturiertem Licht, das von acht Projektoren erzeugt wurde, kombiniert wurden. Dieses Setup minimiert Schatteneffekte und Reflexionsartefakte. Die Bilddaten wurden mit der integrierten Bildverarbeitungssoftware verarbeitet und die Parameter wie Durchmesser, Höhe, 3D-Topografie und die prozentuale Flächenzuwachsrechnung basierend auf einer binären Darstellung der Bilddaten berechnet. Dieser Ansatz

ermöglichte eine umfassende Dokumentation des Fließverhaltens der Feuerbetone. Es wurden die jeweiligen Feuerbeton-Temperaturen (nach dem Mischprozess) bei der Auswertung berücksichtigt.

5.3.4 Ansteifverhalten und Abbinden

Die Schallgeschwindigkeit und die Temperaturentwicklung während des Abbindens der Modell-Feuerbetone wurden über einen Zeitraum von 48 h gemessen. Alle Proben wurden in einer Klimakammer bei 20 °C und 95 % relativer Luftfeuchtigkeit gelagert. Die Schallgeschwindigkeit und die Temperatur wurden alle 30 s mit einem Prüfgerät Ultrasonic-Multiplex-Tester, IP 8 (UltraTest GmbH Dr. Steinkamp & Büssenschütt, Bremen, Deutschland), aufgezeichnet. Die Messungen wurden unmittelbar nach dem Mischen der Feuerbetone durchgeführt. Die Temperatur des Feuerbetons direkt nach dem Mischen wurde aufgezeichnet und bei der Interpretation der Schallgeschwindigkeiten berücksichtigt.

Das Hauptaugenmerk lag nicht auf den absoluten Höhen der Schallgeschwindigkeitswerte, sondern auf dem Kurvenverlauf und charakteristische Zeitpunkte für einen relativen Vergleich der Feuerbetone. Die charakteristischen Zeitpunkte des ersten Ansteifens, der Haupt-Hydratation und des Temperaturmaximums während des Abbindens wurden visuell anhand des Kurvenverlaufs der Schallgeschwindigkeit und des Temperaturprofils bestimmt. Die Zeitwerte wurden auf 0,25 h gerundet, um Ungenauigkeiten bei der Bestimmung zu berücksichtigen.

5.3.5 Raman-Spektroskopie

Es wurden Matrix-Suspensionen aus deionisiertem Wasser, Zement Secar 71 und jeweils einer der Al_2O_3 -Matrixkomponenten T60/64 -45 MY LI, CTC20 oder RG4000 hergestellt und über 48 h untersucht. Der Wassergehalt wurde anhand der Mischung mit RG4000 so eingestellt, dass eine annähernd fließfähige Suspension entstand, und für die weiteren Mischungen konstant gehalten. Zur kontinuierlichen Messung der Temperatur wurde ein Thermoelement Typ K (NiCr/Ni) in die Messzelle (Abbildung 8) eingebracht. Die Temperatur wurde mit einem Datenlogger OM-EL-EnviroPad-TC der Firma Omega Engineering (Deckenpfronn, Deutschland) im Intervall von 10 Sekunden aufgezeichnet.

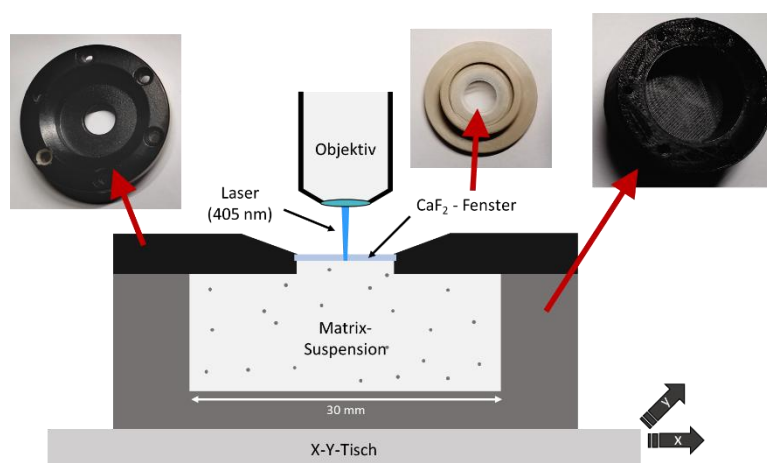


Abbildung 8: Zelle zur in situ Untersuchung der Hydratation der Matrix-Suspensionen mittels Raman-Spektroskopie.

Die Raman-Messungen wurden mit einem Raman-Spektrometer (Apyron, WITec Wissenschaftliche Instrumente und Technologie GmbH) durchgeführt, das mit einem Objektiv mit 20-facher Vergrößerung ausgestattet ist. Um Images der Matrix-Suspensionen zu erfassen, wurde ein 405-nm-Laser und ein Gitter mit 600 Linien/mm verwendet. Die Images haben eine

Größe von $41 \times 41 \mu\text{m}^2$ mit einer Schrittweite von $1 \mu\text{m}$ zwischen jedem Messpunkt bzw. Raman-Spektrum. Die Messdauer pro Spektrum betrug dabei 1 s, die eines gesamten Raman-Images etwa 30 M. Für die Versuche wurden über einen Zeitraum von 48 h kontinuierlich Raman-Images an derselben Stelle der Proben aufgenommen, um die Hydratationsreaktionen in situ zu verfolgen. Aus den Daten der Raman-Messungen wurde anschließend die kosmische Strahlung entfernt, der Untergrund abgezogen, die Spektren innerhalb eines Raman-Images gemittelt und diese auf die Wasserbande normiert.

5.4 Physikalische und mechanische Eigenschaften

5.4.1 Dichte/offene Porosität

Die Messung der Dichte und Porosität erfolgte nach DIN EN ISO 1927-6 mittels Wasserauftriebsprüfung nach Archimedes. Verwendet wurden die Proben der Messung der Kaltbiegefestigkeit (Kapitel 5.4.2) nach der Prüfung der Biegefestigkeit. Somit ergeben sich hier Messwerte für die thermischen Vorbehandlungen 110°C , 1350°C und 1500°C . Die entsprechenden Vorbehandlungen sind im Kapitel der Biegefestigkeit nachzulesen. Pro Messpunkt wurden fünf Proben bei Raumtemperatur untersucht und die Ergebnisse gemittelt.

5.4.2 Biegefestigkeit

Von ausgewählten Proben wurde die Grünfestigkeit (nach Trocknung bei 110°C) sowie die Festigkeit nach dem Brennen (Tempern: 550°C für 5 h, danach: 2 K/min bis 1350°C (2 h Haltezeit) bzw. 2 K/min bis 1500°C (2 h Haltezeit)) bestimmt. Dazu wurden je Messwert drei Riegel der Größe $160 \times 40 \times 40 \text{ mm}$ getestet und Mittelwert sowie Standardabweichung bestimmt. Die Durchführung der Messung erfolgte gemäß DIN EN ISO 1927-6.

5.5 Hochtemperatureigenschaften

5.5.1 Dilatometrie/Wärmedehnung (WD)

Die Wärmedehnung wurde an zylindrischen Proben gemäß DIN EN 993-19 bestimmt. Alle Messungen erfolgten bis zu einer Temperatur von 1700°C . Sofern möglich, wurden die Proben aus einem Riegel herausgebohrt, der dazu nach dem Abbinden und Trocknen bei 110°C gebrannt wurde (550°C mit einer Heizrate von 2 K/min und 5 h Haltezeit). Konnten die Proben aufgrund zu geringer Matrixfestigkeit nicht gebohrt werden, so wurden Zylinder durch Gießen hergestellt. Nach gleicher thermischer Nachbehandlung musste die Höhe der Zylinder korrigiert werden (Sägen, Schleifen). Kamen die Proben in Kontakt mit Wasser, wurden sie erneut bei 110°C getrocknet. Probekörper, die nicht durch Bohren hergestellt werden konnten, sind entsprechend gekennzeichnet. Untersucht wurden sowohl Proben aus den kompletten Feuerbetonen als auch aus den Matrix-Suspensionen. Für letztere wurden die gleichen Zusammensetzungen verwendet wie für die Messungen des zeta-Potentials (Kapitel 4.3). Die Herstellung erfolgte hier durch Gießen in eine zylindrische Form.

5.5.2 Keilspaltfestigkeit

Zur Charakterisierung des thermomechanischen Verhaltens bzw. Bruchverhaltens der Referenzwerkstoffe, und um deren Versagen infolge zyklischer thermischer Belastung besser zu interpretieren, wurden Keilspaltuntersuchungen durchgeführt.

Durch das Keilspaltverfahren nach Tschegg [TSC1986] können bruchmechanische Kennwerte von Grobkeramik gewonnen werden. Dabei wird in eine spezielle Aussparung (Nut) eine Keilbelastungseinrichtung eingesetzt (Abbildung 9). Diese besteht aus einem Keil, zwei Kraftübertragungsrollen und zwei Kraftübertragungselementen. Bei hohen Anwendungstemperaturen sind Keil und Kraftübertragungselemente aus Sinterkorund. Durch die Rollen ist der Einfluss

der Reibung vernachlässigbar. Bei Belastung des Keils durch die Maschinenkraft F_M wird eine die Rissausbreitung bewirkende Horizontalkraft F_H erzeugt, die senkrecht auf die Rissflanken wirkt. Die einwirkende Horizontalkraft F_H lässt sich aus der Maschinenkraft und dem Keilwinkel α errechnen:

$$F_H = \frac{F_M}{2 \cdot \tan(\alpha/2)} \quad (6)$$

Der Probekörper ist mit Einkerbungen versehen, die den Riss beim Bruchvorgang durch den gesamten Probekörper lenken. Während des gesamten Bruchvorganges werden die Maschinenkraft und die horizontale Verschiebung der Rissflanken $\Delta\delta$ erfasst und als Kraft-Weg-Diagramm dargestellt. Die spezifische Bruchenergie G_f ergibt sich gemäß Gleichung (7) aus der Division der Brucharbeit durch die Ligamentfläche A :

$$G_f = \frac{1}{A} \cdot \int_0^{\delta_{max}} F \cdot d\delta \quad (7)$$

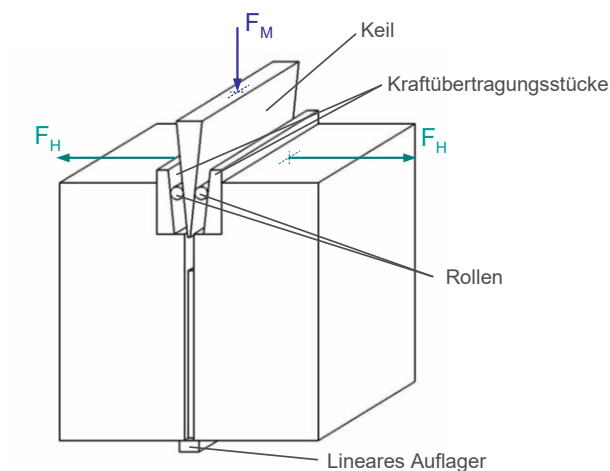


Abbildung 9: Schematische Darstellung des Keilspalttests nach Tschegg.

Neben der spezifischen Bruchenergie G_f können aus der erreichten Maximalkraft die nominelle Kerbzugfestigkeit σ_{KBZ} sowie der Elastizitätsmodul E aus der Steigung der Last-Verschiebungskurve im Ursprung errechnet werden:

$$\sigma_{KBZ} = \frac{F_{H,max}}{A \left(1 + \frac{6 \cdot y}{h}\right)}, \quad \text{und} \quad E = \frac{\lambda(0)}{b} \cdot \left. \frac{dF_H}{d\delta_H} \right|_{F_H=0} \quad (8)$$

h stellt die Ligamenthöhe, b die Ligamentbreite und $A = b \cdot h$ die Ligamentfläche des Probekörpers dar. y ist der vertikale Abstand des Schwerpunktes der Ligamentfläche von der Angriffsebene der Horizontalkräfte. $\lambda(0)$ ist die dimensionslose Nachgiebigkeit $\lambda(a)$ des Probekörpers bei einer Risslänge von $a = 0$ mm.

Für Keilspaltuntersuchungen bei hohen Temperaturen wurde eine Hochtemperatur-Prüfeinrichtung verwendet. Im Wesentlichen besteht die Prüfeinrichtung aus einem Autoklav-Ofen mit Heizeinrichtung (bis 1700 °C), einer Belastungseinrichtung für die kontrollierte Kraftaufbringung und einer optischen Bank, mit der das Verhalten des Probekörpers während des Versuches mit einer hochauflösenden Kamera beobachtet werden kann.

5.5.3 Temperaturwechselbeständigkeit

Zur Untersuchung der Temperaturwechselbeständigkeit wurde ein Messverfahren verwendet, das von der FE 1, FGF entwickelt wurde. Der „Zeit-TWB-Prüfstand“ ermöglicht Temperaturwechselbelastungen mit flexibel wählbaren auf- und absteigenden zyklischen Temperaturschocks. Dadurch kann die thermische Belastung im Einsatz realitätsnah nachgestellt werden.

Zusätzlich kann die resultierende Schädigung direkt in situ bestimmt werden, ohne die Proben zwischen zwei Belastungszyklen abkühlen zu müssen. Damit wird ausgeschlossen, dass das Material durch Abkühlung verändert und somit die Messung verfälscht wird.

Der schematische Aufbau des Zeit-TWB-Prüfstandes ist in Abbildung 10 dargestellt. Grundsätzlich besteht das System auf drei übereinander liegenden Kammern. Die mittlere Kammer (1) ist ein Ofen zum Vorheizen des Probekörpers (2) auf die Ausgangstemperatur. Danach sind zwei Wege möglich. Wird die Probe durch die Hubvorrichtung (3) nach oben verfahren, so gelangt sie in einen induktiv geheizten Kohlenstoffring (4;5). Dieser kann die Probe zügig auf hohe Temperaturen aufheizen. Damit können realitätsnahe aufsteigende Temperaturschocks nachgestellt werden, wie z.B. in Anlehnung an das Befüllen einer vorgewärmten Stahlpfanne mit heißem Prozessgut.

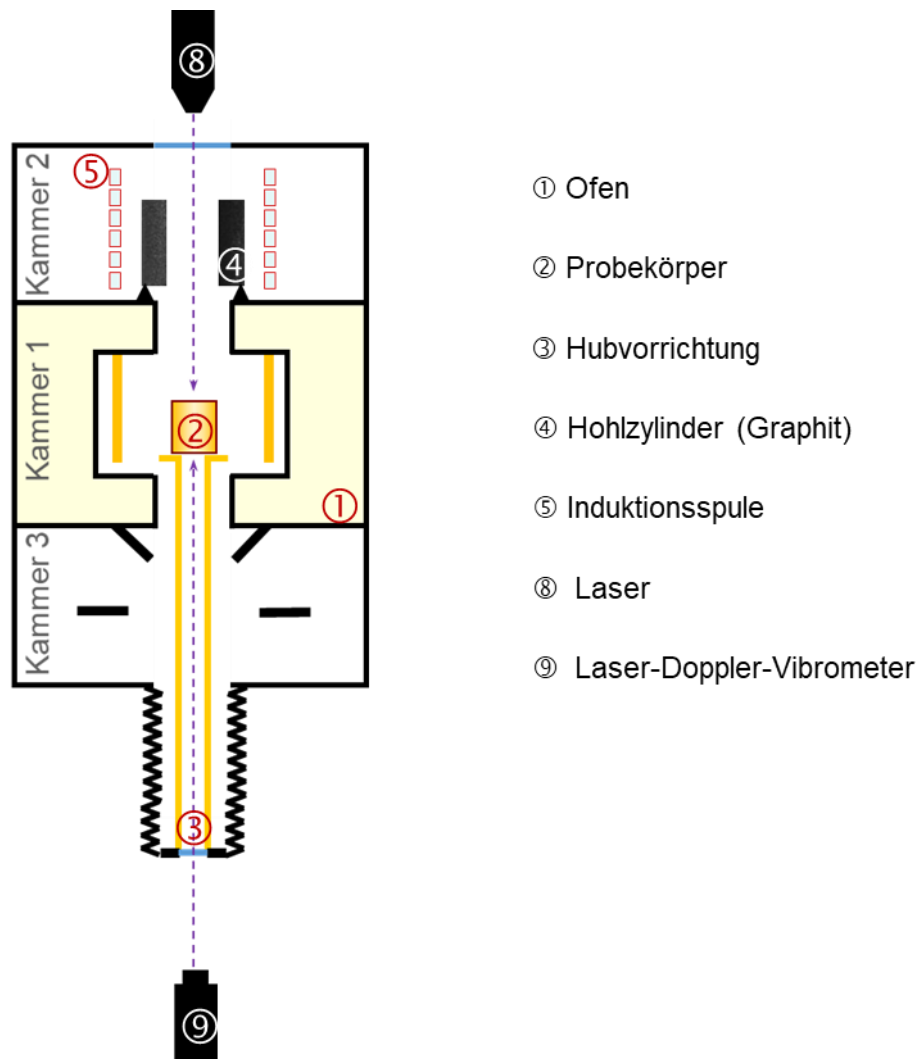


Abbildung 10: Schematischer Aufbau des Zeit-TWB-Prüfstandes.

Das System ist zudem gekoppelt mit einem Laser-Ultraschall-Messverfahren, welches die in situ Bestimmung der Schädigung auch bei hohen Temperaturen ermöglicht. Dazu wird der Strahl eines gepulsten Lasers (8 in Abbildung 10) auf die Probe gelenkt. Beim Auftreffen auf die Probenoberfläche erfolgt eine minimale Ablation von Material, die den Probekörper nicht schädigt. Sie ist jedoch ausreichend, um eine Ultraschallwelle zu erzeugen, die sich im Probekörper ausbreitet. Von der anderen Seite ist ein Laser-Doppler-Vibrometer auf die Probe

gerichtet, das die Ausbreitung der Ultraschallwelle detektiert. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit ist abhängig von der Schädigung im Material, wobei folgender Zusammenhang besteht:

$$D = 1 - \left(\frac{v}{v_0}\right)^2 \quad (9)$$

Hier ist D die Schädigung, v die gemessene Schallausbreitungsgeschwindigkeit nach Belastung und v_0 die Geschwindigkeit vor der Belastung. Nimmt nun die Schädigung zu, so steigt die Schalllaufzeit, respektive verringert sich ihre Geschwindigkeit. Damit nähert sich D immer weiter dem Maximalwert 1 an. Somit sind vergleichende Aussagen möglich, wie stark sich die Ultraschallgeschwindigkeit infolge der thermischen Belastung verändert hat.

Es wurden aufsteigende Temperaturschocks gewählt, die nah an realen Anwendungstemperaturen liegen. Nachgestellt wurde eine Erhöhung der Temperatur von 800 °C auf 1500 °C. Dazu wird die Probe nach dem Vorwärmen auf 800 °C (Kammer 1) für 15 M auf 1500 °C erhitzt (Kammer 2). Danach wird die Probe in der Kammer 1 wieder für 30 M auf 800 °C abgekühlt. Dieser Zyklus wurde für jeden Probekörper 5x wiederholt.

6 Untersuchungsergebnisse und Diskussion

6.1 Charakterisierung der Tonerden

6.1.1 Laserdiffraktometrie und spezifische Oberfläche (BET)

In Abbildung 11 sind die Ergebnisse der Laserdiffraktometrie als aufsummierte Partikeldurchgänge über die Partikelgröße dokumentiert. Beispielsweise lässt sich ablesen, dass bei dem Rohstoff RG4000 55 Vol.-% aller Partikel kleiner oder gleich 2 μm sind. Klar erkennbar sind die Unterschiede zwischen den Rohstoffen: RG4000 besitzt über die gesamte Verteilung die feinsten Partikel, die Fraktion T60/64 – 45 MY LI besitzt die größten Partikel. Auffällig war die Häufung von Partikeln $> 4 \mu\text{m}$ im Rohstoff RG4000, welche nicht plausibel erscheint. Denkbar ist, dass agglomerierte Partikel gemessen wurden. Dies ließ sich durch eine Dispersion in Isopropanol nicht beheben.

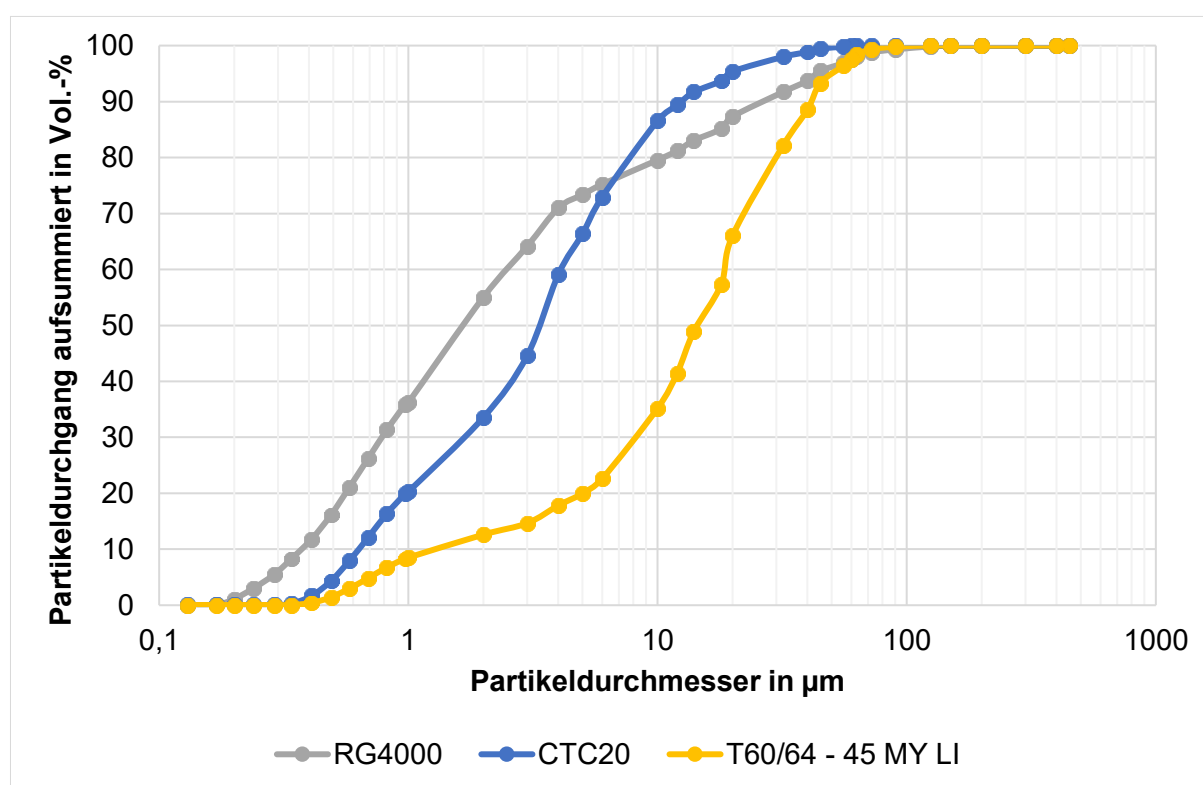


Abbildung 11: Partikeldurchgang der für die Matrix verwendeten Tonerden, bestimmt mittels Laserdiffraktometrie. Die Probe RG4000 wurde in Isopropanol dispergiert, die anderen Proben in deionisiertem Wasser.

Aus den Ergebnissen wurden die wichtigsten Kenngrößen d_{50} und d_{90} entnommen. Diese geben den Partikeldurchmesser jeder Fraktion an, bei dem 50 bzw. 90 Vol.-% kleiner als der angegebene Partikeldurchmesser sind (Tabelle 15). Da sie sich nicht mit den Herstellerangaben deckten und die verwendete Laserdiffraktometrie insbesondere bei Partikelgrößen $< 1 \mu\text{m}$ durch Agglomeration unzuverlässige Ergebnisse liefert, wurden die Ergebnisse nicht verwendet (vergleiche Abbildung 4). Auch die Ergebnisse der Messung der spezifischen Oberfläche sind in der Tabelle notiert.

Tabelle 15: Ergebnisse der Messungen der spezifischen Oberfläche und Kennwerte der Partikelgrößenverteilung.

	T60/64 - 45 MY LI	CTC20	RG4000	RG4000
Spezifische Oberfläche in m²/g	0,62	1,64	6,90	
Dispergiermittel	Wasser*	Wasser*	Wasser*	Isopropanol
d₅₀ in µm	13,3	3,0	1,8	0,9
d₉₀ in µm	33,5	11,3	23,7	28,1

*deionisiert

6.1.2 Korngrößenanalysen mittels Lasergranulometer und Digitalmikroskop

6.1.2.1 Lasergranulometer

Die Ergebnisse der Korngrößenanalysen mittels Lasergranulometrie der verwendeten Al₂O₃-Pulver sind in Abbildung 12 dargestellt. Es wurden fünf Parameter variiert sowie kombiniert und vorrangig Ergebnisse ausgewählt, die den Medianwerten des Hersteller-Datenblatts am nächsten kamen:

- Direkte Messung (keine Einstellung)
- Erhöhung der Ultraschallzeit (60; 120; 240 s) bei gleichbleibender Intensität (50 %)
- Erhöhung der Intensität (10; 50; 100 %) bei gleichbleibender Ultraschallzeit (30 s)
- Minimal-/Maximalwerte (Intensität: 10; 100 %, Ultraschallzeit: 30; 240 s)
- Ultraschallbehandlung während der Messung bei Maximal-/Minimaleinstellungen

Eine Ultraschallbehandlung während der Messung führt beim größten Pulver (T60/64 -45 MY LI) zu einer Agglomeration. Bei einer Erhöhung der Ultraschallzeit und -intensität kommt es, sowohl einzeln als auch in Kombination, zu einer Deagglomeration. Bei feinen Pulvern (RG4000 und CTC20) bewirkt dagegen eine Ultraschallbehandlung während der Messung, eine Erhöhung der Ultraschalldauer sowie eine gleichzeitige Erhöhung von Ultraschalldauer und -intensität eine Agglomeration. Eine Erhöhung der Intensität allein wirkt sich, wie auch bei T60/64 -45 MY LI jedoch positiv auf die Dispergierung des Pulvers aus. Um eine bessere Deagglomeration zu erreichen, wurde jeweils 0,3 Ma.-% Verflüssiger mit deionisiertem Wasser im Ultraschallbad dispergiert, danach das Pulver zugegeben und die Suspension erneut mit Ultraschall behandelt. Die Einstellungen aus Tabelle 16 kommen dabei den Medianwerten des Datenblatts am nächsten.

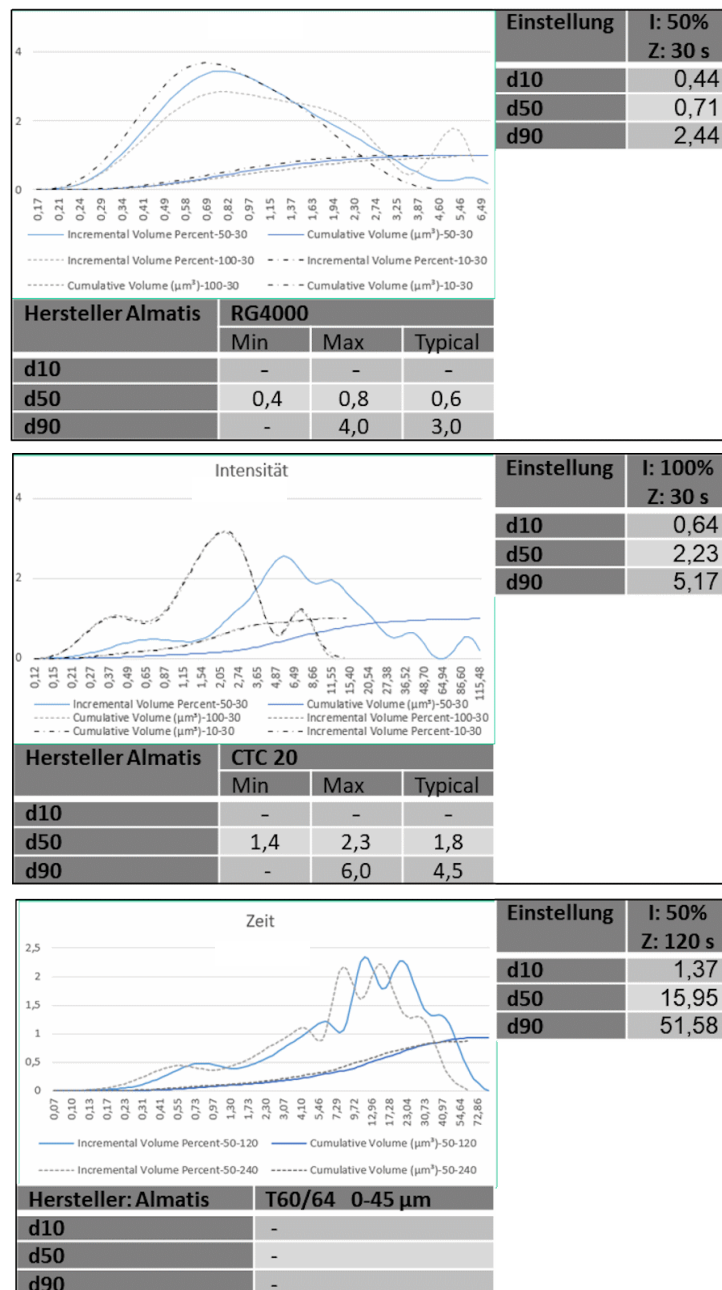


Abbildung 12: Ergebnisse der Messungen der Al_2O_3 -Rohstoffe mit optimalen Mess-Einstellungen mit dem Lasergranulometer.

Tabelle 16: Einstellparameter des Lasergranulometers bei Vordispersierung mit Verflüssiger und Ergebnisse.

Al ₂ O ₃ -Rohstoff	Intensität in %	Ultraschallzeit in s	Verflüssiger (0,3 Ma.-% bezo- gen auf Feststoff)	Medianwerte	
RG4000	50	30	Dolapix CE 64	d ₁₀	0,51
				d ₅₀	0,71
				d ₉₀	2,44
CTC20	100	30	Castament FS60	d ₁₀	0,72
				d ₅₀	1,96
				d ₉₀	4,92
T60/64 -45 MY LI	50	120	Castament FS60	d ₁₀	1,56
				d ₅₀	16,54
				d ₉₀	35,48

Eine Erhöhung der Zirkulation vor der Messung von 60 s auf 90 s führte zu einer schnelleren Sedimentation, so dass nur wenige Partikel erfasst werden konnten. Eine Reduzierung der Zirkulation auf 30 s ergab aufgrund der Agglomerate erhöhte Werte, weshalb die Dauer der Zirkulation von 60 s nicht verändert wurde. Ein weiterer Parameter ist die Dispergierung innerhalb und außerhalb des verwendeten Gerätes. Die interne Dispergierung bewirkte dabei eine stärkere Deagglomeration als die externe. Aus diesem Grund wurde intern dispergiert.

6.1.2.2 *Digitalmikroskop*

Bei Betrachtung der Al_2O_3 -Pulver in wässriger Suspension war zu erkennen, dass feine Partikel schneller agglomerieren als gröbere. Weiterhin führte der Einsatz von Verflüssigern zu einer besseren Deagglomeration. Es wurden dieselben Verflüssiger verwendet, die für die jeweiligen Pulver auch bei den Messungen mittels Lasergranulometer genutzt wurden. Aufgrund einer unklaren Abgrenzung der Primärpartikel in Wasser wurden Versuche mit Silikonöl V 50 und Polyethylenglycol 4000 durchgeführt. Bei den Pulvern kam es zu einer Blasenbildung bei Dispergierung durch Rühren oder Ultraschallbehandlung. Nach einer Standzeit von einigen Minuten konnten die Blasen des Silikonöls entweichen, während die des Polyethylenglycols bestehen blieben. Durch die Verwendung von Silikonöl und Polyethylenglykol konnte eine bessere Abgrenzung der Partikel zum Mess-Medium erzielt werden (aufgrund der ähnlicheren Brechungsindizes zu den Korund-Feinstpartikeln).

Bei T60/64 -45 MY LI ergaben sich größere d_{50} -Werte, während diese bei den feineren Pulvern (RG4000, CTC20) nur gering erhöht gegenüber den Herstellerangaben waren (Tabelle 17). Der verwendeten Software war es nicht möglich, die Partikel richtig zu erkennen, da sie entweder nicht erfasst oder als zu stark agglomerierte Partikel identifiziert wurden. Durch den Einsatz der Bearbeitungswerkzeuge „Schrumpfen und Teilen“ konnten die Fehler reduziert, aber nicht beseitigt werden, weshalb die Software Image J® zum Einsatz kam (Tabelle 17). Bei allen verwendeten Pulvern ermittelte Image J® gegenüber der Keyence-Software größere Minimaldurchmesser, Feret-Durchmesser und Maximaldurchmesser. Die feinen Pulver (RG4000 und CTC20) wiesen einen niedrigeren Medianwert auf, während das gröbere T 60/64 -45 MY LI höhere Werte im Vergleich zur Keyence-Software ergab. Mit beiden Verfahren wurden ähnliche Rundheitswerte bestimmt.

In Tabelle 17 werden die Ergebnisse der Messungen mittels Keyence auch mit den Medianwerten der Datenblätter verglichen. Hierfür wurden der Minimaldurchmesser, der Maximaldurchmesser und der Feret-Durchmesser herangezogen, um daraus einen Mittelwert zu bilden und ihn anschließend mit dem d_{50} -Wert des Datenblatts zu vergleichen. Eine Aussage über die Rundheit kann ebenfalls getroffen werden. Ist der Mittelwert exakt „1“ liegt eine perfekte Kugelform vor. Werte, die davon abweichen, haben keine perfekte Kugelform.

Das verwendete Digitalmikroskop im Durchlicht stellt eine einfache und schnelle Methode zur Bestimmung der Korngrößen(-verteilung) dar. Im Gegensatz zum Lasergranulometer können auch Korngrößen $> 200 \mu\text{m}$ gemessen werden, da bei diesem Verfahren die Sedimentation größerer Partikel eine eher untergeordnete Rolle spielt. Im Rahmen der Untersuchungen wurde ausschließlich die Ultraschallzeit variiert und dabei ähnliche Ergebnisse wie mit dem Lasergranulometer erzielt. Durch die Vorbehandlung mittels Ultraschalls und den Einsatz von Verflüssigern gelang es zudem, die Primärpartikel ausreichend zu dispergieren, ihre Form zu untersuchen und ihre Korngrößen(-verteilung) zu bestimmen. Bei den feinen Pulvern (RG4000 und CTC20) war es möglich, ähnliche Medianwerte wie die des Datenblattes zu erreichen. Bei größeren Pulvern wurden dagegen kleinere Medianwerte gemessen, da der Feinkornanteil des Pulvers größer ist als der Grobkornanteil, was an einer geringeren Zählrate liegt, da im

gleichen Volumen weniger Partikel erfasst werden können. Die zur Verbesserung eingesetzte Software Image J® konnte die Messfehler reduzieren (Tabelle 17).

Tabelle 17: Ergebnisse der Korngrößenanalysen mittels Keyence (-Software); Image J®; Silikonöl.

Datenblatt d50= 0,6 d90= 3,0 Einstellung 6 min CE64		Keyence + Software				Image J	Silikonöl
	RG4000	1	2	3	MW	MW	MW
		in µm	in µm	in µm	in µm	in µm	in µm
	Minimaldurchmesser	0,54	0,67	0,61	0,61	0,70	0,72
	Maximaldurchmesser	0,80	0,72	0,68	0,73	0,72	0,73
	Feret-Durchmesser	0,78	0,86	0,76	0,80	0,74	0,75
	Rundheit	1,61	1,67	1,56	1,61	1,40	1,42

Datenblatt d50= 1,8 d90= 4,5 Einstellung 12 min FS60		Keyence + Software				Image J	Silikonöl
	CTC20	1	2	3	MW	MW	MW
		in µm	in µm	in µm	in µm	in µm	in µm
	Minimaldurchmesser	1,57	1,48	1,63	1,56	1,56	1,59
	Maximaldurchmesser	1,95	1,88	1,84	1,89	1,77	1,79
	Feret-Durchmesser	1,87	1,89	1,99	1,91	1,75	1,79
	Rundheit	1,22	1,37	1,47	1,35	1,38	1,40

Datenblatt - - Einstellung 24 min FS60		Keyence + Software				Image J	Silikonöl
	T60/64 0-45 µm	1	2	3	MW	MW	MW
		in µm	in µm	in µm	in µm	in µm	in µm
	Minimaldurchmesser	5,85	5,98	6,05	5,96	8,33	6,87
	Maximaldurchmesser	7,95	7,64	7,31	7,63	8,52	11,67
	Feret-Durchmesser	7,88	7,71	8,06	7,88	8,48	6,29
	Rundheit	1,33	1,44	1,39	1,38	1,45	1,38

Die Software von Keyence sowie das Programm Image J® können bei der Berechnung der Korngrößen nur die im Bild erfassten Partikel berücksichtigen. Durch Auswertung mehrerer Bilder und Mittelwertbildung lässt sich zwar eine Aussage über die Verteilung treffen. Diese ist jedoch stark von den im Bild befindlichen Partikeln abhängig und kann somit das Ergebnis verfälschen. Außerdem wurden nur 0,001 g des jeweiligen Pulvers zugegeben, was die Analyse der Gesamtverteilung erschwert, um die reale Korngrößenverteilung widerzuspiegeln. Größere Pulvermengen führen zu Agglomeraten, die auch durch eine vorherige Ultraschall-Dispergierung nicht aufgelöst werden können. Die Verwendung von Silikonöl zur besseren Abgrenzung der Partikel vom flüssigen Medium durch den ähnlicheren Brechungsindex ergab bei feinen Partikeln etwas höhere, realistischere Medianwerte. Bei Verwendung von gröberem Pulver kam es wiederum zu größeren Unterschieden zu den erwarteten Partikelgrößen, was auch auf mehrere Schärfeebenen der Partikel im Tropfen zurückzuführen sein kann.

6.1.2.3 Vergleich der verschiedenen Messmethoden

Beide Messverfahren eignen sich dazu, die Korngrößenverteilung der verwendeten Pulver zu bestimmen. Ergebnisse einer vergleichenden Analyse der Messverfahren sind in Tabelle 18 dargestellt. Während mit dem Lasergranulometer vorrangig eine Aussage über die Korngrößen und deren Verteilung getroffen werden kann, erlaubt das Digitalmikroskop (im Durchlicht) zusätzlich, die Form, die Deagglomeration der Partikel sowie die Partikelgrößenverteilung durch Verwendung der Bearbeitungstools und des Programms Image J® zu beurteilen. Die Messung mit dem Digitalmikroskop erfordert weniger Zeit und eine geringere Pulvermenge. Allerdings erweist sich die Fehlerrate im Vergleich zum Lasergranulometer als höher, da mehr Prozessschritte durchgeführt werden müssen und der manuelle Fehler größer sein kann. Mit

beiden Methoden konnten mit den Pulvern RG4000 und CTC20 ähnliche Werte wie vom Hersteller angegeben erzielt werden, während das Pulver T 60/64 -45 MY LI deutlich unterschiedliche Ergebnisse lieferte (durch eine geringere Zählrate der größeren Partikel). Generell können Partikel > 200 µm mit dem Lasergranulometer nicht mehr gemessen werden, da diese zu schnell sedimentieren. Durch die Verwendung von Silikonöl V 50 oder Polyethylenglykol 4000 ergaben sich bei größeren Pulvern mittels Digitalmikroskop-Methode höhere Medianwerte als bei (durch Sedimentation verfälschten) Messungen mit dem Lasergranulometer. Jedoch ist der Unterschied zwischen den Messungen von Digitalmikroskop und Lasergranulometer immer noch sehr groß zu den Datenblatt-Werten, weshalb bei größeren Pulvern die Verwendung des Lasergranulometers empfohlen wird (Tabelle 16). Dies liegt aber auch an der Zählrate, da in den Tropfen, die unter dem Digitalmikroskop untersucht wurden, bei groben Pulvern prozentual viel weniger Partikel gemessen wurden als bei feineren Pulvern.

Tabelle 18: Vergleich der Messmethoden der Korngrößenanalysen mittels Lasergranulometer und Digitalmikroskop (Keyence-Software und Image J®).

Datenblatt d50= 1,8 µm d90= 4,5 µm Einstellungen Keyence: ▪ 12 min CE 64* Lasergranulometer: ▪ 50 % Intensität ▪ 30 s Ultraschallzeit ▪ CE 64*		Keyence			Lasergranulometer	
		Software Keyence	Software Image J	Silikonöl	Medianwerte	
		MW	MW	MW		MW
		in µm	in µm	in µm		in µm
RG4000	Minimaldurchmesser	0,61	0,70	0,72	d10	0,44
	Maximaldurchmesser	0,73	0,72	0,73	d50	0,71
	Feret-Durchmesser	0,80	0,74	0,75	d90	2,44
	Rundheit	1,61	1,40	1,42		
Datenblatt d50= 1,8 µm d90= 4,5 µm Einstellungen Keyence: ▪ 12 min FS 60** Lasergranulometer: ▪ 100 % Intensität ▪ 30 s Ultraschallzeit ▪ FS 60**		Keyence			Lasergranulometer	
		Software Keyence	Software Image J	Silikonöl	Medianwerte	
		MW	MW	MW		MW
		in µm	in µm	in µm		in µm
CTC20	Minimaldurchmesser	1,56	1,56	1,59	d10	0,64
	Maximaldurchmesser	1,89	1,77	1,79	d50	2,23
	Feret-Durchmesser	1,91	1,75	1,79	d90	5,17
	Rundheit	1,35	1,38	1,40		
Datenblatt - Einstellungen Keyence: ▪ 24 min FS 60** Lasergranulometer: ▪ 50 % Intensität ▪ 120 s Ultraschallzeit ▪ FS 60**		Keyence			Lasergranulometer	
		Software Keyence	Software Image J	Silikonöl	Medianwerte	
		MW	MW	MW		MW
		in µm	in µm	in µm		in µm
T60/64 0-45 µm	Minimaldurchmesser	5,96	8,33	6,87	d10	1,37
	Maximaldurchmesser	7,63	8,52	11,67	d50	15,95
	Feret-Durchmesser	7,88	8,48	6,29	d90	51,58
	Rundheit	1,38	1,45	1,38		

* Dolapix CE 64

** Castament FS60

6.1.3 Lichtmikroskopische und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Al₂O₃-Rohstoffe

Auf den digitalmikroskopischen Aufnahmen der Al₂O₃-Rohstoffe aus Tabelle 3 bei einer 100-fachen Vergrößerung (Abbildung 13, links) ist zu erkennen, dass alle Pulver in agglomerierter Form vorliegen. Es sind viele kleine und auch größere Agglomerate erkennbar, die eine unregelmäßige Struktur aufweisen und aneinanderhaften.

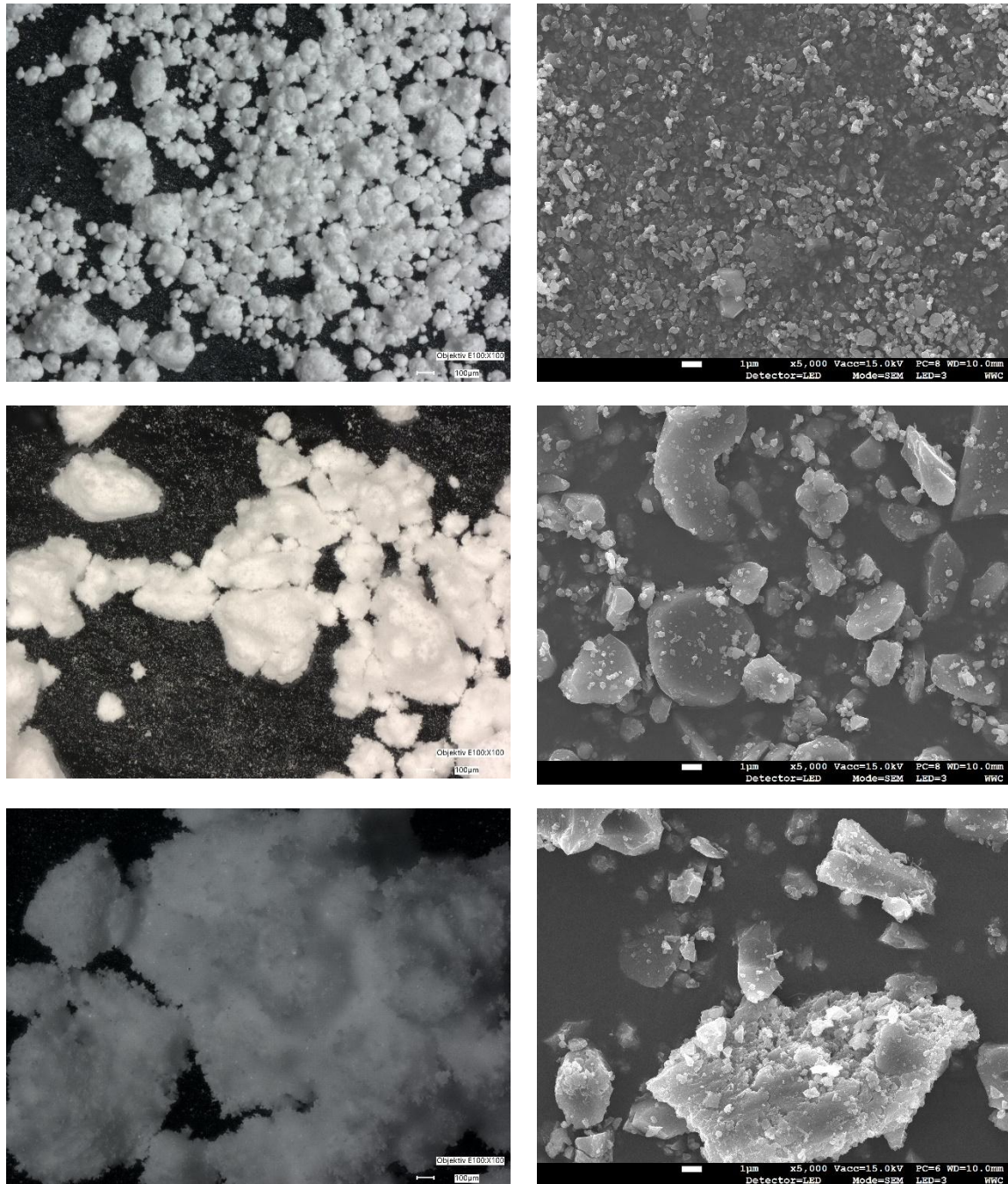


Abbildung 13: Al_2O_3 -Rohstoffe (Tabelle 3), Aufnahmen mit Digitalmikroskop im Auflicht (VHX 7000, Keyence) bei 100-facher Vergrößerung (links) und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (JOEL JSM 7200 F) bei 5000-facher Vergrößerung (rechts), oben: RG4000, Mitte: CTC20, unten T60/64 -45 MY LI.

Die Agglomerate der feinen Pulver scheinen rundlicher als die der größeren Pulver, was durch Oberflächeneffekten bzw. höhere interpartikuläre Kräfte aufgrund von höheren spezifischen Oberflächen erklärt werden kann. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bei 5000-facher Vergrößerung (Abbildung 13, rechts) zeigen ebenfalls Agglomerationen der feinen Partikel. Die Aufnahmen unterstützen die Korngrößenangaben des Herstellers.

6.1.4 ICP-Analysen

Die jeweiligen Elementkonzentrationen, die mittels ICP-Analyse ermittelt wurden, sind in Tabelle 19 und Abbildung 14 dargestellt. Man erkennt, dass unterschiedliche Mengenanteile an Al, Na, K, Ca, Mg und Li aus den Al_2O_3 -Rohstoffen im alkalischen Milieu herausgelöst wurden.

Die Anteile an anderen Elementen wie Fe, Mn und Si sind in den vorliegenden Messungen entweder nicht vorhanden, oder so gering, dass sie vernachlässigt werden können. Die größere Varianz an Elementen, die aus RG4000 herausgelöst wurde, könnte damit erklärt werden, dass es sich hierbei um den Rohstoff mit der niedrigsten d_{50} -Partikelgröße und somit der höchsten spezifischen Oberfläche handelt. Bei den Werten für Al war zu beobachten, dass die Eluate nach der Filtration eine leichte Trübung aufwiesen. Das Al_2O_3 fiel nach der Filtration immer wieder erneut aus (pH 12,0). Deshalb sind die Werte für Al, die in gelöster Form gemessen wurden, kleiner als die wirklichen Konzentrationen, da gefällte Partikel in der ICP-Analyse nicht mitgemessen wurden. Eine Aussage, ob bei allen drei untersuchten Rohstoffen Al_2O_3 in vergleichbaren Mengenanteilen ausfällt, ist nicht möglich.

Tabelle 19: Ergebnisse der Elutionsversuche der Rohstoffe RG4000, CTC20 und T60/64 -45 MY LI durch Elution bei pH 12,0 über 48 h und anschließender ICP-Analyse.

	RG4000	CTC20	T60/64 0-45 MY LI
	in mg/kg	in mg/kg	in mg/kg
Al	66,000	118,000	97,000
Na	12,000	28,000	50,000
K	8,170	-	-
Ca	5,620	6,370	6,000
Mg	0,670	1,070	0,910
Li	0,013	-	-

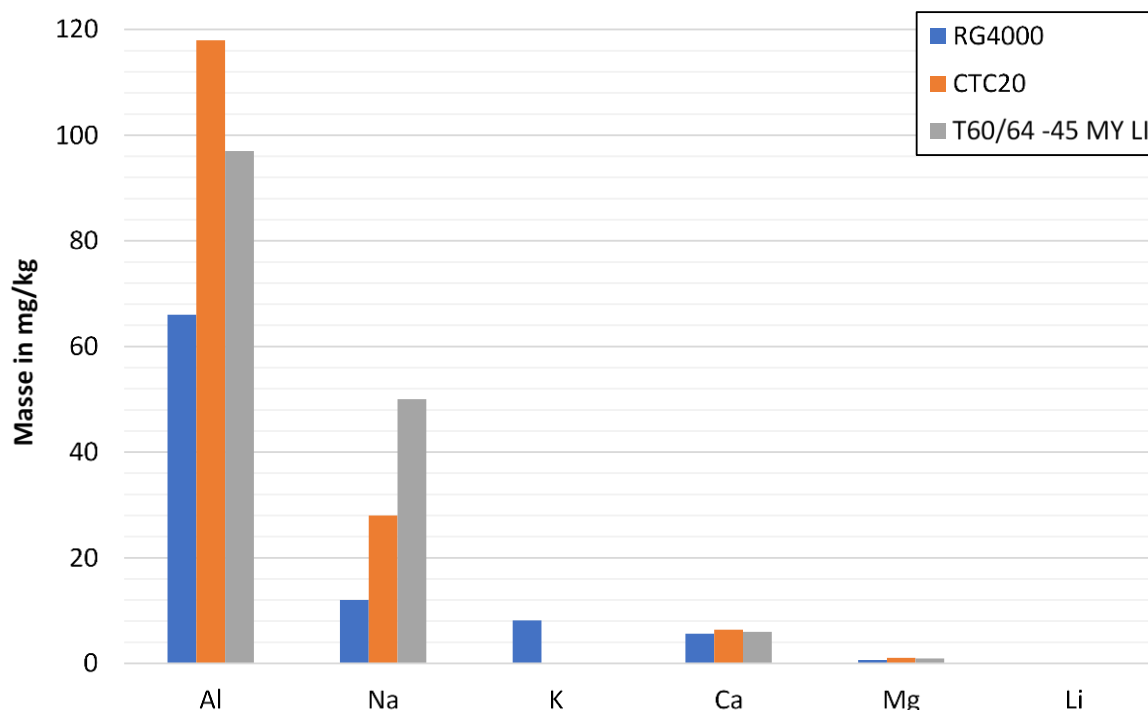


Abbildung 14: Ergebnisse der Elutionsversuche der Rohstoffe RG4000, CTC20 und T60/64 -45 MY LI durch Elution bei pH 12,0 über 48 h und anschließender ICP-Analyse.

6.2 Untersuchung der Verflüssigung und des ersten Ansteifens mittels Messungen des zeta-Potentials

Die Ergebnisse dienen dazu, die zugegebenen Mengen an Wasser und Verflüssiger zu den Feuerbetonen in einem sinnvollen Rahmen zu definieren. Darüber hinaus schlossen daran Versuchsreihen zur Verflüssigung der Matrix-Suspensionen und deren ersten Ansteifen an. Folgende Einflüsse wurden untersucht:

- Weglassen von Verflüssiger
 - Menge an zugegeben Verflüssiger
 - Menge an zugegebenem Wasser
 - Änderung spezifischer Oberfläche
- } auf Verflüssigung und erstes Ansteifen
- Korrelation Menge an Verflüssiger pro Oberfläche

6.2.1 Versuche ohne Verflüssiger

Um die Ergebnisse der Messungen des zeta-Potentials einschätzen zu können, wurden zunächst Versuche ohne Zugabe von Verflüssiger durchgeführt. Dies ermöglicht später eine bessere Einschätzung der Wirkung der Verflüssigersysteme (elektrostatisch – sterisch). Verwendet wurde die Matrix-Zusammensetzung mit einer spezifischen Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ohne und mit Zement Secar 71. Der Wassergehalt orientiert sich an den Versuchen mit NaTPP. Allerdings konnte nur ohne Zement eine flüssige Suspension hergestellt werden. Mit Zement musste der Wassergehalt auf 10,0 Ma.-% erhöht werden.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 15 dargestellt. Die Suspension der feinen Tonerden (6,7 Ma.-% Wasser) weist ein negatives zeta-Potential auf. Dies bestätigt die erwartete negative Ladung der Oberflächen von Aluminiumoxid-Partikeln. Ohne Zement findet keine Reaktion in der Suspension statt, die zu einem Ansteifen der Suspension führen könnte. Der Versuch wurde deswegen nach 10 min ohne Änderung des zeta-Potentials abgebrochen.

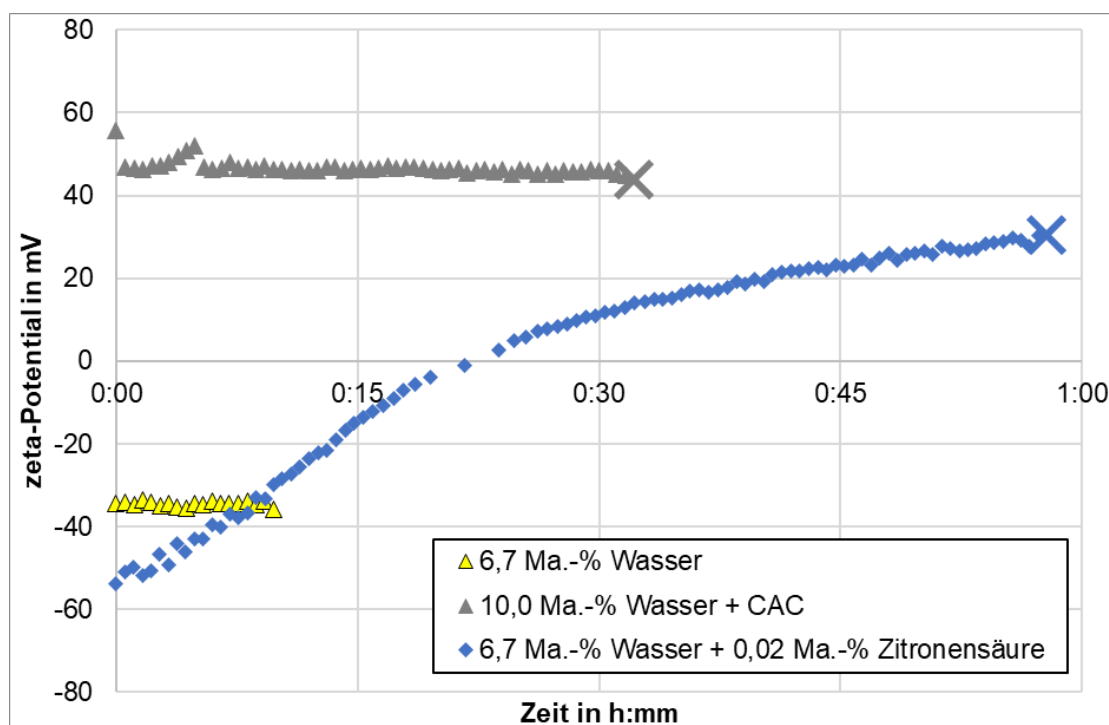


Abbildung 15: Zeta-Potential zweier Versätze ohne Verflüssiger und eines Versatzes mit Zitronensäure. Die Matrix-Zusammensetzung basiert auf dem Versatz mit einer spezifischen Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$.

In Kombination mit Zement verläuft das zeta-Potential konstant im deutlich positiven Bereich. Dies deutet auf eine positive mittlere Ladung der Partikeloberflächen hin, die auf positiv geladene Ca^{2+} -Ionen des Zementes zurückzuführen ist. Diese können sich in der Suspension lösen und an die negativ geladene Oberfläche der Aluminiumoxid-Partikel adsorbieren, wodurch das zeta-Potential der gesamten Suspension aber keine Änderung erfährt. Hier fehlen die Effekte von Verflüssigern, die Ladungen abschirmen und/oder verstärken können. Die zunehmende Vernetzung der Partikel durch Ca^{2+} -Ionen führt schließlich zum Zusammenbruch des rheologischen Systems. Das erste Ansteifen ist durch ein Kreuz im Diagramm markiert und tritt nach circa 32 min ein.

6.2.2 Zitronensäure als Verflüssiger

Ausgangspunkt war die Matrix-Zusammensetzung mit 2,7 m²/g spezifischer Oberfläche, Zement und 6,7 Ma.-% Wasser. Zugegeben wurden 0,01 und 0,02 Ma.-% Zitronensäure.

Bei der geringen Menge an Zitronensäure kam es bereits während des Mischens zum Zusammenbruch des rheologischen Systems. Die Suspensionen konnten nicht untersucht werden. Die Zugabe der doppelten Menge an Zitronensäure reichte aus, um die Suspension für die Dauer von circa einer Stunde zu verflüssigen. In Abbildung 15 ist der Verlauf des zeta-Potentials mit blauen Rauten dargestellt. Auffällig ist die starke Änderung des zeta-Potentials im zeitlichen Verlauf von stark negativ zu stark positiv, ehe es zum Zusammenbruch des rheologischen Systems kommt (markiert durch ein blaues Kreuz). Es ist anzunehmen, dass die Zitronensäure in der Suspension zunächst die negative Oberflächenladung der Aluminiumoxid-Partikel verstärkt. Sich lösendes Ca^{2+} aus dem Zement reagiert mit der Zitronensäure und bildet Ca-Zitrat-Verbindungen. Dadurch wird die Menge an Zitronensäure in der Suspension verringert, das zeta-Potential steigt sukzessive an. Schließlich erreicht das zeta-Potential deutlich positive Werte, was eine Dominanz der Ca^{2+} -Ionen anzeigt. Die Zitronensäure ist dann größtenteils reagiert, wodurch das rheologische System zusammenbricht. Das erste Ansteifen findet gegenüber dem Versuch ohne Zitronensäure deutlich später, nach circa einer Stunde, statt. Das zeta-Potential ist final noch geringer als beim Versuch ohne Zitronensäure. Dies deckt sich mit dem Verbrauch an Zitronensäure bei der Bildung schwer löslicher Verbindungen.

6.2.3 PCE (Castament FS60)

In Abbildung 16 sind die Ergebnisse der Bestimmung des zeta-Potentials für Matrix-Suspensionen (abgeleitet von den Feuerbetonen aus Tabelle 5) mit unterschiedlichem PCE-Gehalt (Castament FS60) dargestellt. Je mehr PCE dem Versatz zugegeben wird, desto näher liegt das zeta-Potential an 0 mV. Im zeitlichen Verlauf steigt es stets leicht an, bis hin zu einem Potential von 5 mV bei 0,15 Ma.-% FS60, bzw. 6 mV bei 0,10 Ma.-% und 0,075 Ma.-% PCE-Zugabe. Die Datenaufzeichnung wurde beendet, sobald es zu einem erkennbaren Ansteifen der Suspension kam. In Abbildung 16 ist dies mit einem Kreuz gekennzeichnet. Einzige Ausnahme bildet der in Gelb dargestellte Versuch, bei dem kein Zement verwendet wurde. Dieser besitzt ein deutlich negatives zeta-Potential, welches sich bei zirka 12,5 mV einstellt. Dieser Versuch wurde beendet als der Verlauf als konstant angesehen wurde, da kein Ansteifen der zementfreien Suspension zu erwarten war.

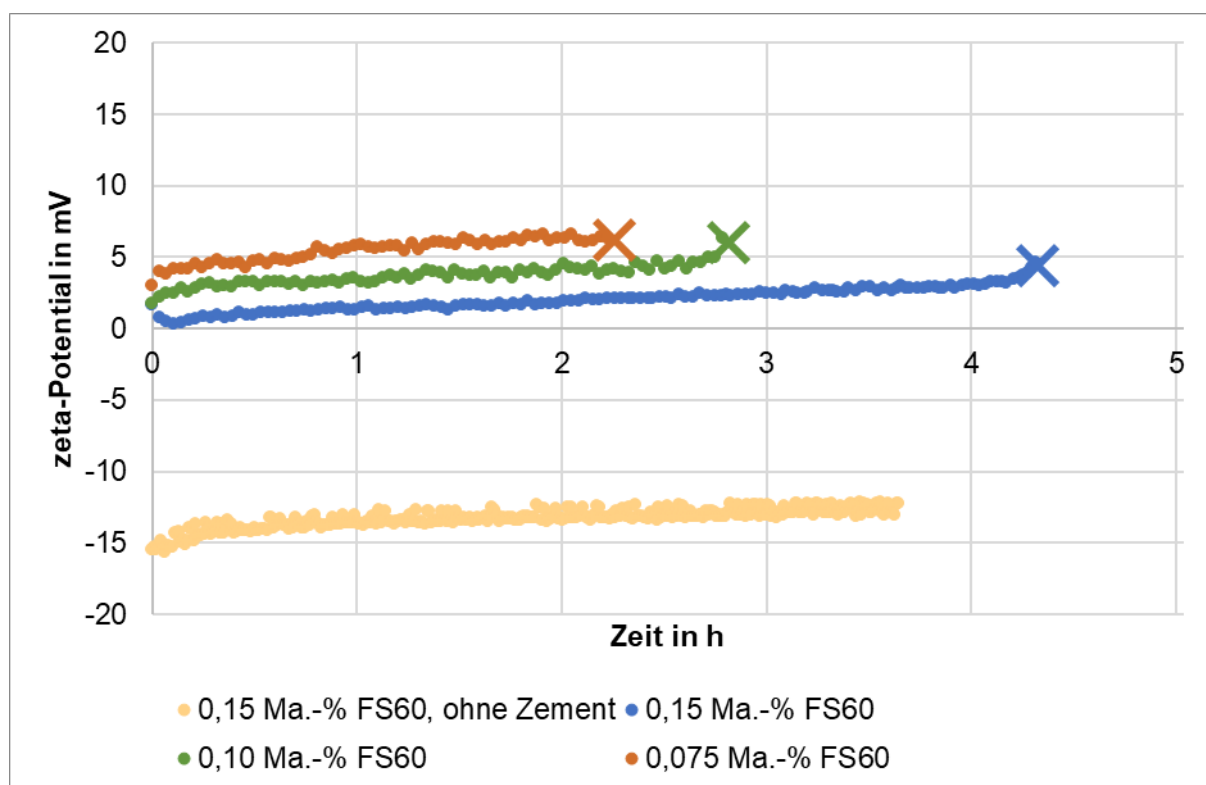


Abbildung 16: Zeta-Potential der Matrix-Suspension mit einer spezifischen Oberfläche von 2,7 m²/g mit verschiedenen Mengen an Verflüssiger PCE im zeitlichen Verlauf.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Menge an Verflüssiger konstant gehalten und die Matrix-Zusammensetzung variiert. Die Ergebnisse wurden in Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche dargestellt. Suspensionen, die mit PCE (Castament FS60) verflüssigt wurden, zeigen ein nur leicht positives zeta-Potential zwischen 0 und 5 mV. Ein zeta-Potential von (ideal) 0 mV ist ein klares Indiz für die hier vorherrschende sterische Verflüssigung.

In Abbildung 17 sind die Ergebnisse für die größte untersuchte Konzentration an Verflüssiger (0,15 Ma.-% PCE) dargestellt. Für alle Versuche fällt auf, dass mit zunehmender Zeit das zeta-Potential ansteigt. Kurz vor Ende der Messungen kommt es zu einem starken Anstieg des zeta-Potentials. Werden die unterschiedlichen Versuche miteinander verglichen, fällt auf, dass eine höhere spezifische Oberfläche tendenziell auch höhere Werte des zeta-Potential bedeutet. Negative Werte, wie sie zu Beginn einzelner Messungen auftreten, scheinen Messfehler zu sein, da es keinen Grund für eine spontane Umladung der Partikeloberfläche gibt.

Der Zeitpunkt des ersten Ansteifens lässt sich durch den Rührwiderstand belegen (Abbildung 18). Dazu wurde die Stromstärke kontinuierlich erfasst, die das Rührwerk aufnimmt. Diese ist ein Maß für den Rührwiderstand. Steigt die Stromstärke an, dann hat sich auch der Rührwiderstand erhöht. In der Abbildung ist für jede Matrix-Zusammensetzung ein zunächst geringer Rührwiderstand erkennbar. Dieser erhöht sich ab einem gewissen Zeitpunkt sehr rasch. Das Maximum tritt immer in etwa bei der gleichen Stromstärke auf, genau dann, wenn das Rührwerk zum Schutz vor Überlastung seine Rührgeschwindigkeit reduziert. Im Versuchsaufbau lässt sich zu diesem Zeitpunkt erkennen, dass das Rührwerk entsprechend langsamer wird und zum Schutz vor Schäden schließlich stehen bleibt. Dies erklärt die sprunghafte Abnahme der Stromstärke. Zu diesem Zeitpunkt wurden stets die Messung und die Aufzeichnung der Daten beendet und die Konsistenz des Versatzes beurteilt. Das Ende einer jeden Messreihe (gekennzeichnet durch ein Kreuz in den Diagrammen) ist der Zeitpunkt, an dem das Rührwerk aufgrund von Überlast stehen blieb.

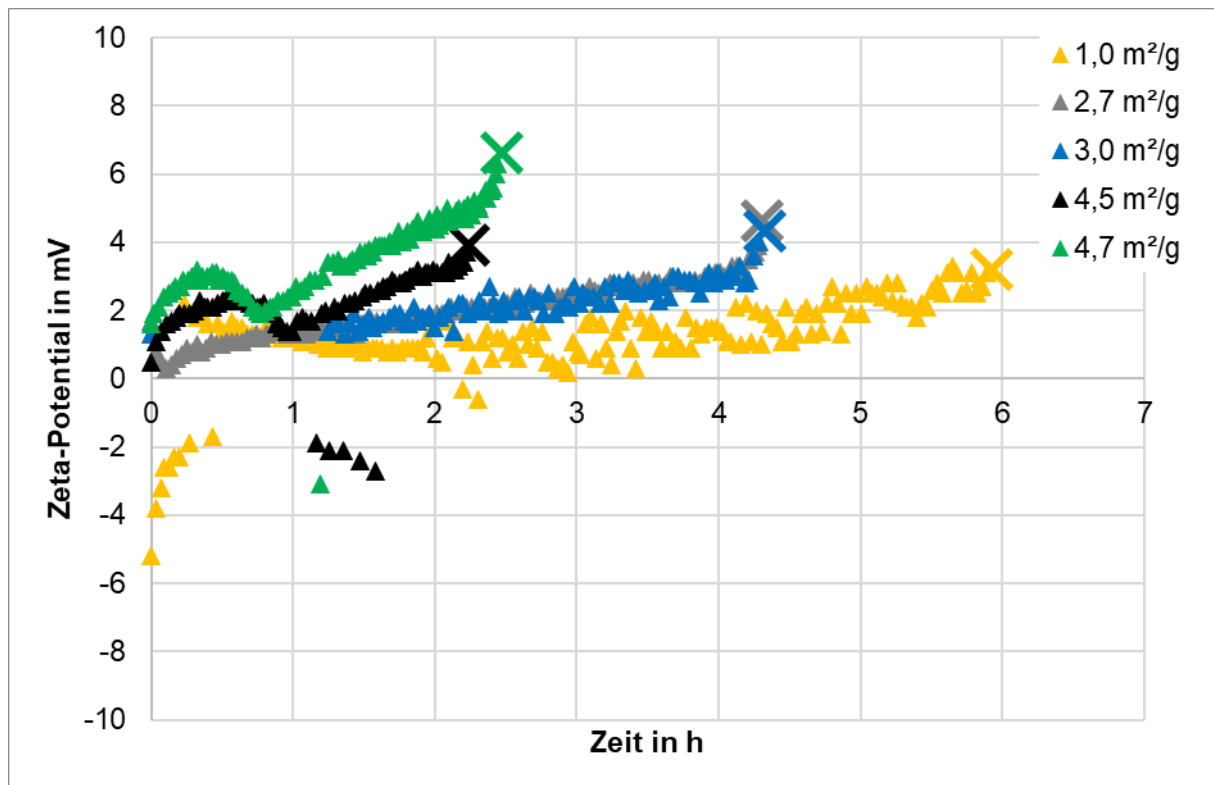


Abbildung 17: Zeta-Potential aller mit 0,15 Ma.-% PCE verflüssigten Suspensionen in Abhängigkeit von der Zeit. Der Zeitpunkt des ersten Ansteifens ist mit einem Kreuz markiert.

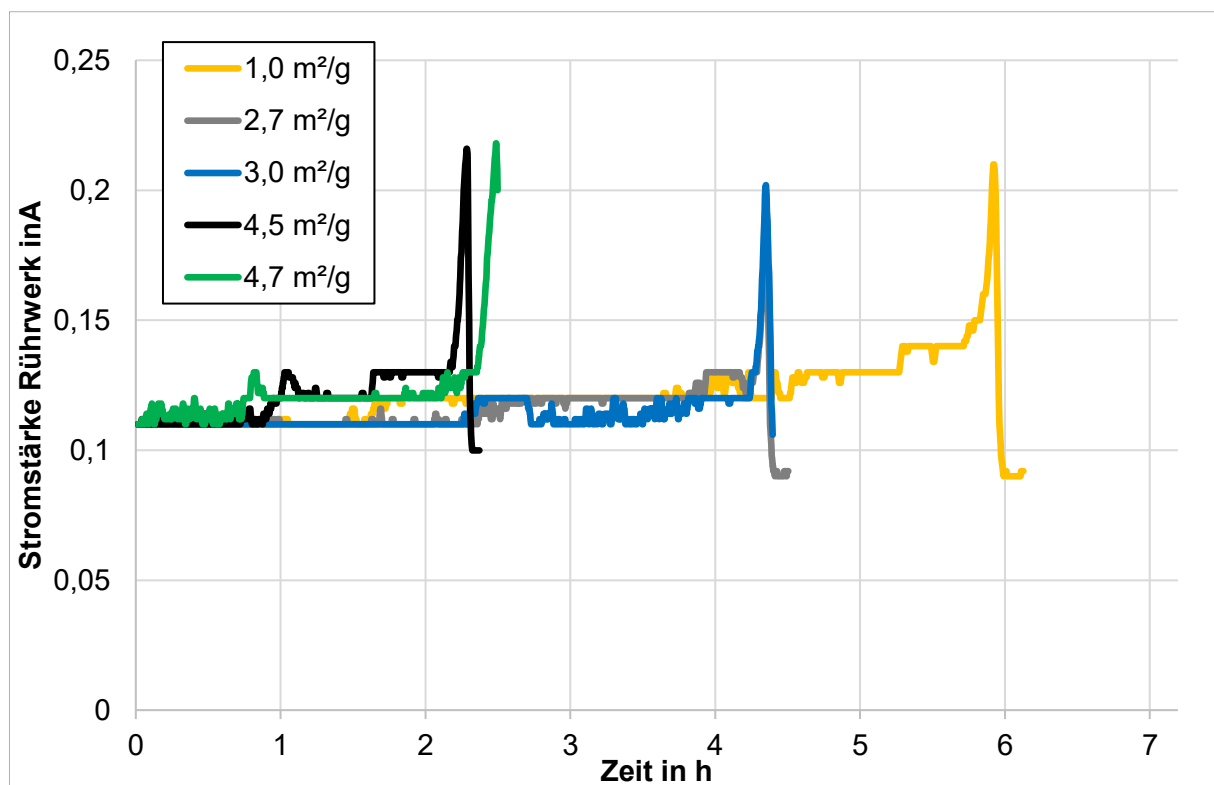


Abbildung 18: Rührwiderstand (dargestellt als induzierte Stromstärke) bis zum Zeitpunkt des ersten Ansteifens. Alle Suspensionen sind mit 0,15 Ma.-% PCE verflüssigt.

Je niedriger die spezifische Oberfläche ist, umso mehr Zeit vergeht bis zum ersten Ansteifen der Suspension, welches hier am Anstieg des Rührwiderstandes erkennbar ist. Einzig bei den Suspensionen mit einer spezifischen Oberfläche von 2,7 und 3,0 m²/g konnte kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Am längsten verflüssigt mit zirka 6 h bleibt demnach die Suspension mit der geringsten spezifischen Oberfläche (größte Partikelgrößenverteilung). Feinere Versätze steifen früher an, am kürzesten verflüssigt mit 2 h 14 min bleibt der Versatz mit einer spezifischen Oberfläche von 4,5 m²/g. Nach jeder Messung wurde die Konsistenz jedes Versatzes evaluiert. Bei der Verwendung von PCE fiel auf, dass alle Proben generell fest waren und auch unmittelbar nach Ende der Messungen nur mit hohem Aufwand aus dem Rührgefäß zu entfernen waren (Abbildung 19).

Dieselben Ergebnisse konnten auch bei den geringeren Mengen an Verflüssiger (0,075 Ma.-% und 0,10 Ma.-% PCE) festgestellt werden. Wie in Abbildung 16 bereits zu erkennen ist, verschiebt sich der Zeitpunkt des ersten Ansteifens nach hinten, je größer die Menge an zugegebenem Verflüssiger ist. Dieser Trend war bei allen Matrix-Zusammensetzungen erkennbar.

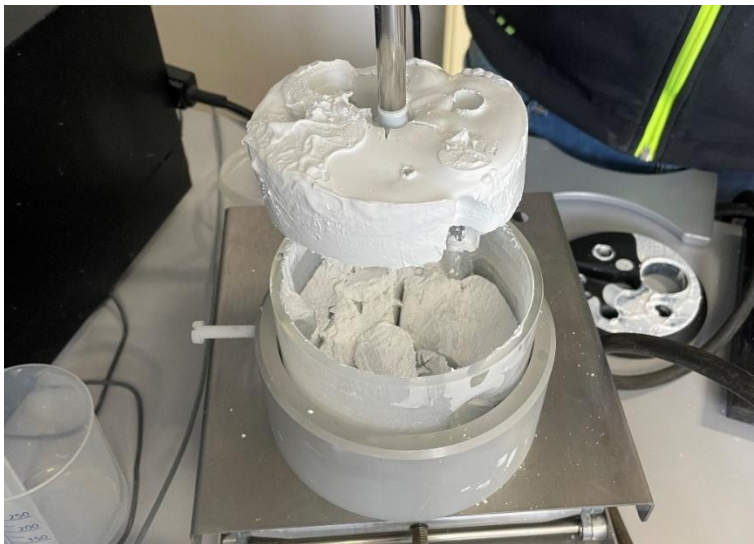


Abbildung 19: Mit PCE verflüssigte Suspension nach der Messung des zeta-Potentials.

6.2.4 Polymethacrylat (PMA) + Zitronensäure

Soweit nicht anders genannt, wurden alle Versuche mit PMA mit 5,5 Ma.-% Wasser durchgeführt. Abbildung 20 zeigt eine Versuchsreihe, bei der die zugegebene Menge an PMA konstant 0,1 Ma.-% beträgt. Variiert wurde die Menge an Zitronensäure, sowie einmalig auch die Menge an Wasser. Es ist klar erkennbar, dass eine erhöhte Zugabe von Zitronensäure den Zeitpunkt des ersten Ansteifens zu einem späteren Zeitpunkt hin verschiebt. Die Zeit bis zum Zusammenbruch des rheologischen Systems beträgt ohne Zitronensäure circa 14 M, mit 0,05 Ma.-% Zitronensäure circa 40 M. Die Änderung des zeta-Potentials ist unabhängig von der Menge an Zitronensäure. Sie ist bei allen Versuchen deutlich negativ, ihr Betrag fällt im Laufe der Zeit etwas ab. Analog zu den Vorversuchen mit Zitronensäure lässt sich dies durch die Komplexbildung begründen. Neben den Ca-Zitrat-Verbindungen können sich nun auch Ca-PMA-Komplexe bilden, die in der Suspension ausgefällt werden.

Mehr Anmachwasser führt zu einer deutlich längeren Verflüssigung. Das erste Ansteifen bei 6 Ma.-% Wasser findet erst nach etwas mehr als einer Stunde statt. Außerdem ist der Betrag des Zeta-Potentials über die gesamte Messung geringer als bei den vorherigen Versätzen mit weniger Wasser.

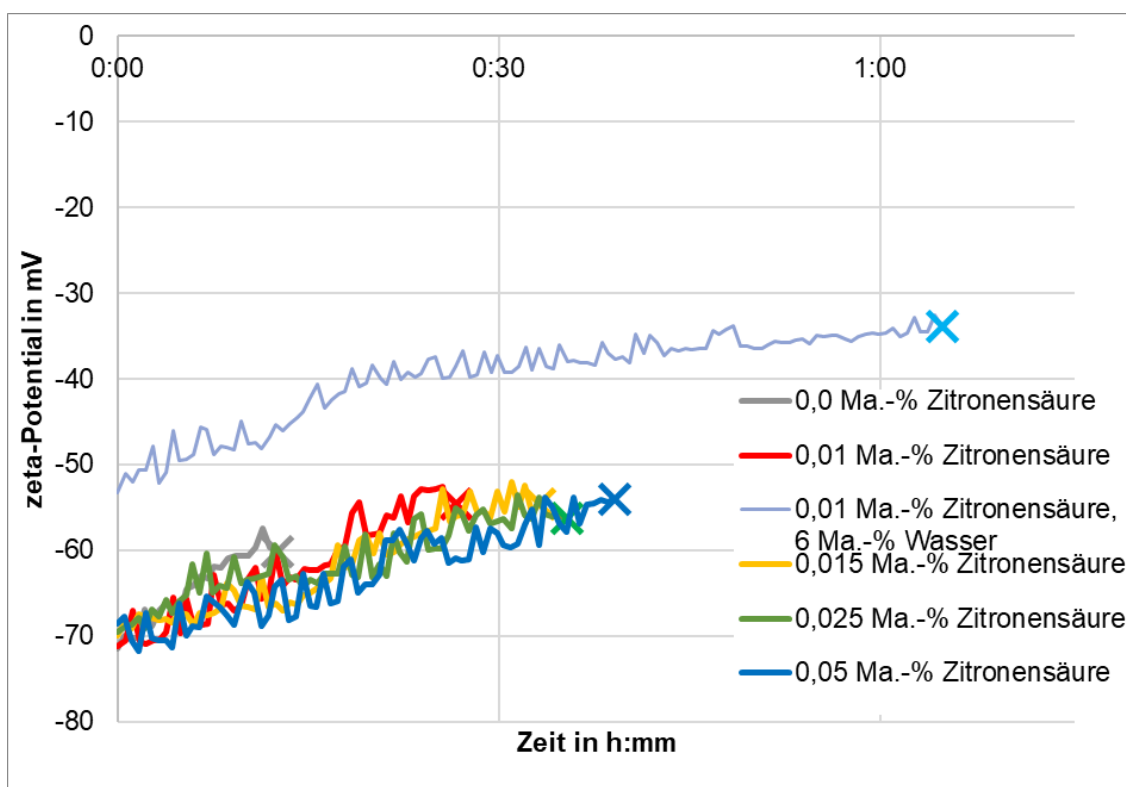


Abbildung 20: Zeta-Potential in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an Zitronensäure. Alle Versätze basieren auf die Matrix-Zusammensetzung mit einer spezifischen Oberfläche von 2,7 g/m² und einer zugegebenen Menge von 0,1 Ma.-% PMA.

Auf dieser Grundlage wurde für alle Versuche, die sich mit dem Einfluss des PMA und der spezifischen Oberfläche auf die Verflüssigung beschäftigen, eine Menge von 0,01 Ma.-% Zitronensäure als sinnvoll eingeschätzt. Abbildung 21 zeigt beispielhaft an der Matrix-Zusammensetzung mit 2,7 m²/g spezifischer Oberfläche den Einfluss der Menge an PMA auf die Zeit bis zum ersten Ansteifen der Suspension. Hier ist ein Trend, ähnlich zur Erhöhung der Menge an Zitronensäure, erkennbar. Mehr PMA verlängert die Zeit bis zum ersten Ansteifen deutlich. Der Betrag des zeta-Potentials und seine Änderung im Laufe der Messungen zeigen zwischen den Versätzen keine Unterschiede.

Diese Ergebnisse lassen sich in den Untersuchungen mit anderen Matrix-Zusammensetzungen wiederfinden: Eine erhöhte Zugabe von PMA verschiebt das erste Ansteifen zu einem späteren Zeitpunkt, wirkt sich aber nicht das zeta-Potential aus.

Abschließend lassen sich die Ergebnisse bei unterschiedlichen Matrix-Zusammensetzungen miteinander vergleichen. Auffällig bei der Verwendung von PMA in Kombination mit Zitronensäure als Verflüssigersystem ist, dass sich ein deutlich negatives zeta-Potential zwischen -80 und -50 mV einstellt (Abbildung 22). Dies ermöglicht wieder einen direkten Rückschluss auf den Wirkungsmechanismus, da das zeta-Potential ein Maß für die Oberflächenladung ist. Eine deutlich geladene Partikeloberfläche (zeta-Potential deutlich ungleich 0 mV) spricht für eine elektrostatische Verflüssigung, bei der sich die Partikel durch ihre Oberflächenladung voneinander abstoßen. Möglich ist, dass durch die räumliche Größe der Verflüssigermoleküle ebenfalls eine sterische Komponente zur Verflüssigung hinzukommt. In Kombination ergibt dies eine elektrosterische Verflüssigung. Der Zusammenbruch des rheologischen Systems ist wieder mit einem Kreuz oder einer Raute markiert.

Alle Suspensionen blieben im Gegensatz zum PCE nur weniger als eine Stunde verflüssigt. Mehr Verflüssiger resultiert in einer längeren Dauer bis zum Ende der Verflüssigung (Abbildung

21). Ein Trend zwischen der spezifischen Oberfläche und der Dauer bis zum Zusammenbruch des rheologischen Systems ist nicht eindeutig erkennbar. Es fällt jedoch auf, dass eine geringere spezifische Oberfläche (gröbere Partikelgrößenverteilung) ein etwas stärker negatives zeta-Potential verursacht.

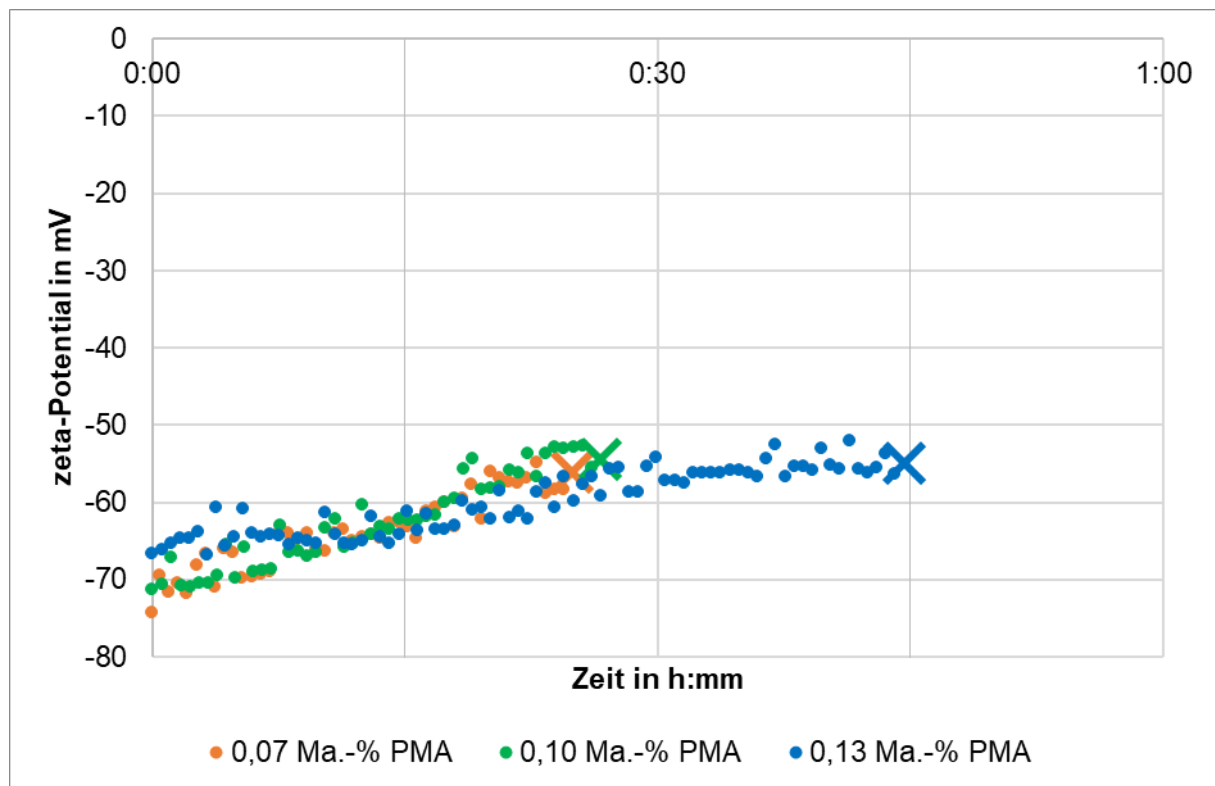


Abbildung 21: Zeta-Potential der Matrix-Suspension mit einer spezifischen Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ mit verschiedenen Mengen an Verflüssiger PMA im zeitlichen Verlauf. Allen Versuchen sind 0,01 Ma.-% Zitronensäure und 5,5 Ma.-% Wasser zugegeben.

Auffällig ist, dass der sehr grobe Versatz (spezifische Oberfläche $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$) sich sehr zeitig nicht mehr rühren lässt. Mit der Erfahrung vom PCE wäre eher damit zu rechnen, dass dieser Versatz mit geringer spezifischer Oberfläche spät fest wird. Eine Analyse der Konsistenz aller PMA-Versätze brachte hier mehr Aufschluss. Während die meisten Suspensionen eine weiche cremige Konsistenz besaßen (Abbildung 24), waren die groben Suspensionen auch nach dem Stoppen des Rührers noch flüssig. Sie ließen sich ausgießen, ein Rühren mit einem Löffel zeigt aber ein deutliches scherverdickendes Verhalten. In Abbildung 22 ist die Suspension mit scherverdickendem Verhalten mit einer gelben Raute gekennzeichnet.

Beim Rührwiderstand (Abbildung 23) lassen sich Ergebnisse ähnlich zu denen beim PCE feststellen. Auch hier kommt es kurz vor dem Ende jeder Messung zu einem starken Anstieg der Stromstärke. Der Peak erscheint breiter, da die Zeit bis zum Zusammenbruch des rheologischen Systems deutlich verkürzt ist (x-Achse).

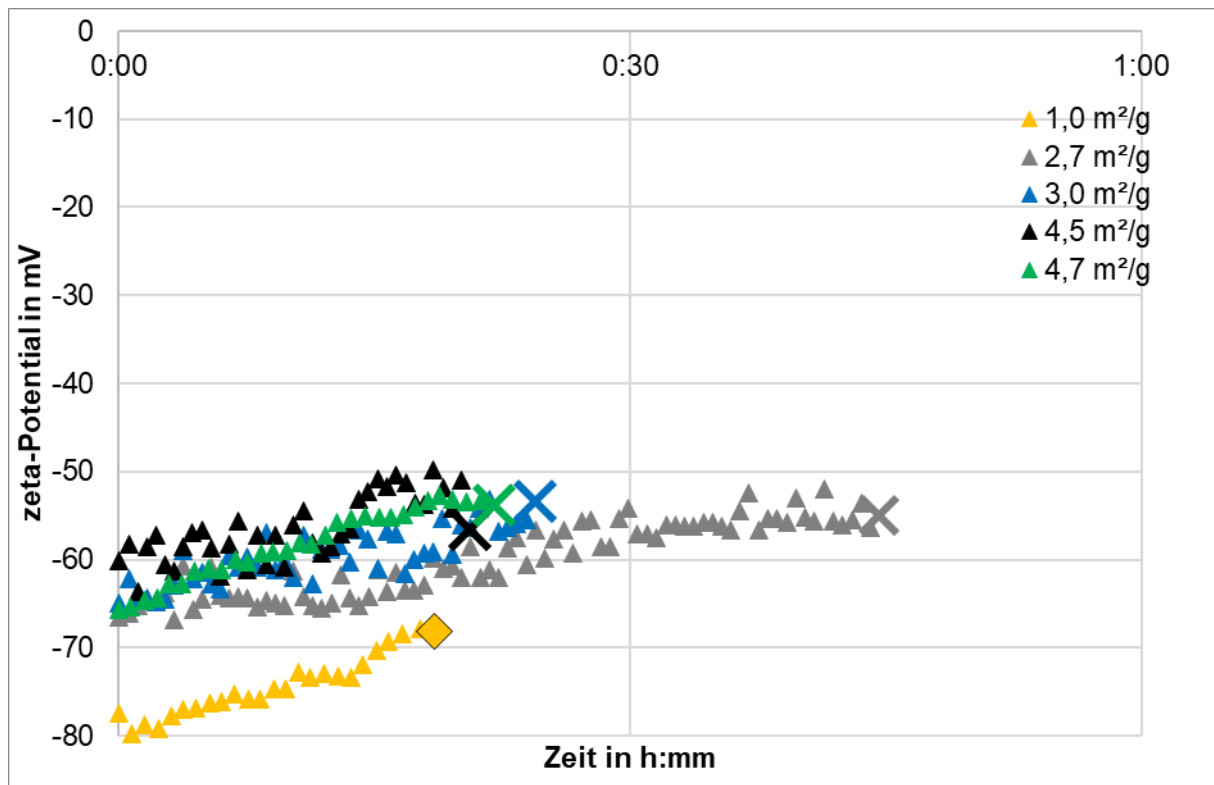


Abbildung 22: Zeta-Potential aller mit 0,13 Ma.-% PMA verflüssigten Matrix-Suspensionen in Abhängigkeit von der Zeit. Allen Versuchen sind 0,01 Ma.-% Zitronensäure zugegeben. Der Zeitpunkt des ersten Ansteifens ist mit einem Kreuz markiert. Die Raute markiert den Abbruch des Versuches vor dem ersten Ansteifen (siehe Text).

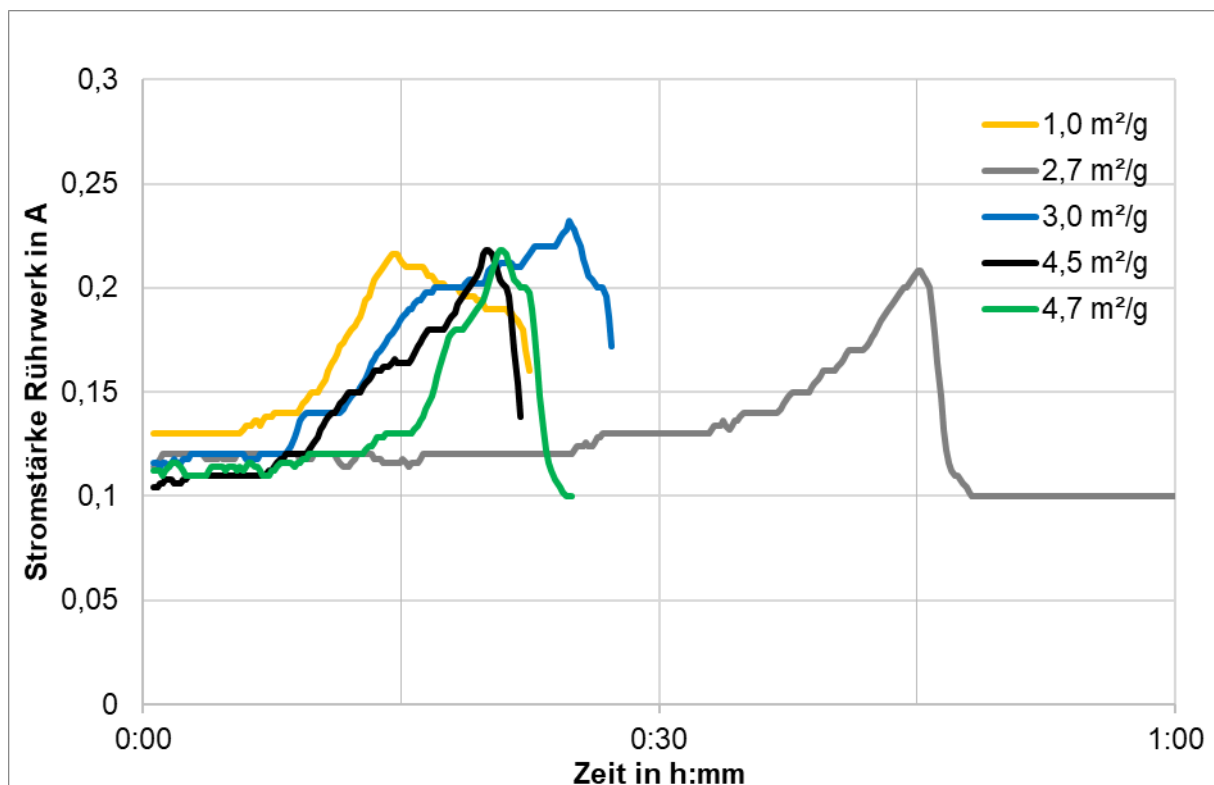


Abbildung 23: Rührwiderstand (dargestellt als induzierte Stromstärke) bis zum Zeitpunkt des ersten Ansteifens. Alle Suspensionen sind mit 0,13 Ma.-% PMA und 0,01 Ma.-% Zitronensäure verflüssigt.



Abbildung 24: Mit PMA + Zitronensäure verflüssigte Suspension nach der Messung des zeta-Potentials.

6.2.5 Zitronensäure + Natrium-Tripolyphosphat (NaTPP)

In diesem Verflüssigersystem wurde zunächst sowohl die Menge an Zitronensäure (0,02 Ma.-%) als auch die Menge an Wasser (6,3 Ma.-%) konstant gehalten. Verändert wurde nur die Menge an NaTPP. Es ist ein geringer Einfluss auf die Zeit bis zum ersten Ansteifen bemerkbar (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Eine Verdopplung der Menge an NaTPP erhöht die Zeit von 23 auf 30 min. Auffällig ist, dass eine Erhöhung der Menge an NaTPP auch die Steigung des zeta-Potentials verringert. Zum Zeitpunkt des ersten Ansteifens war das zeta-Potential beider Versätze identisch.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die zugegebene Menge an Wasser variiert (bei 0,05 Ma.-% NaTPP und 0,02 Ma.-% Zitronensäure). Hier liegen die Zeitpunkte des ersten Ansteifens zwischen 23 und 26 min (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Mehr Wasser scheint den Betrag des Zeta-Potentials leicht zu verringern. Letztlich wurde für die weiteren Messungen und die Versatzherstellung ein Wassergehalt von 6,7 Ma.-% gewählt, da hier die rheologischen Eigenschaften (der Feuerbetone, siehe Kapitel 6.8) am besten waren.

Da die Variation der zugegebenen Menge an NaTPP (N25-15) kaum Auswirkungen auf die Verflüssigung hat, wurde in einem nächsten Schritt die zugegebene Menge an Zitronensäure variiert (NaTPP-Konzentration konstant). Dabei wurde beobachtet, dass der Einfluss der Zitronensäure auf die Verflüssigung deutlich stärker. Deswegen wurde für die finale Versatzentwicklung mit einem konstanten Gehalt an NaTPP (N25-15) gearbeitet und die Menge an Zitronensäure systematisch variiert.

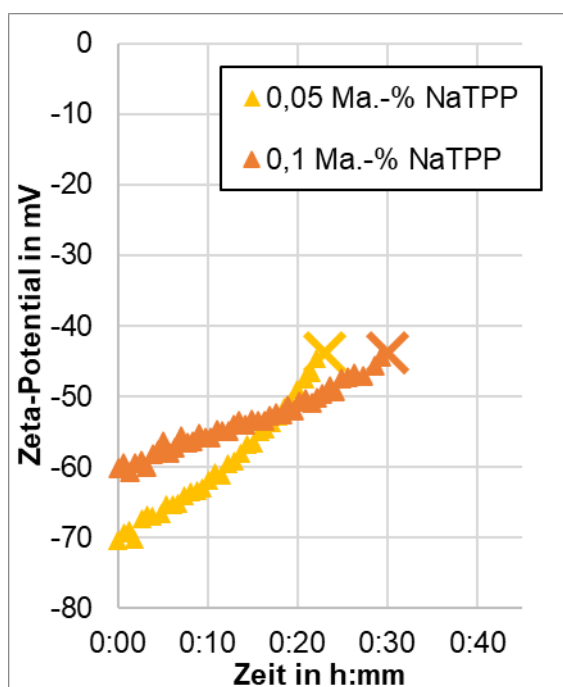


Abbildung 25: Zeta-Potential der Matrix-Suspension mit einer spezifischen Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ mit verschiedenen Mengen an NaTPP im zeitlichen Verlauf. Allen Versätzen wurden mit $0,02 \text{ Ma.-%}$ Zitronensäure und $6,3 \text{ Ma.-%}$ Wasser gemischt.

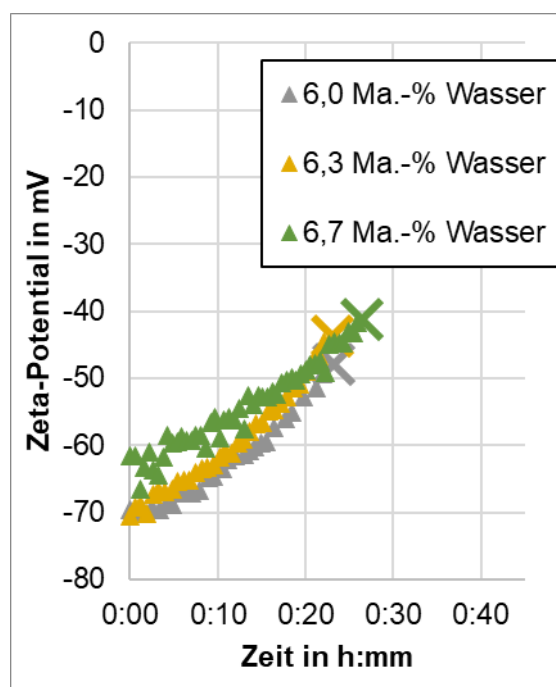


Abbildung 26: Zeta-Potential der Matrix-Suspension mit einer spezifischen Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ mit verschiedenen Mengen an Wasser im zeitlichen Verlauf. Allen Versätzen wurden mit $0,05 \text{ Ma.-%}$ NaTPP und $0,02 \text{ Ma.-%}$ Zitronensäure gemischt.

Abbildung 27 zeigt das zeta-Potential bei unterschiedlichen Mengen von Zitronensäure. Je mehr Zitronensäure zugegeben wird, umso später findet das erste Ansteifen der Versätze statt (jeweils markiert durch ein Kreuz). Der Versatz mit $0,01 \text{ Ma.-%}$ Zitronensäure steift nach circa 15 min an, der Versatz mit $0,025 \text{ Ma.-%}$ Zitronensäure hingegen erst nach circa 28 min. Bei allen Versuchen identisch ist der Verlauf des zeta-Potentials. Bei Beginn der Messungen liegt das zeta-Potential mit -70 mV im deutlich negativen Bereich. Im zeitlichen Verlauf sinkt der Betrag etwas ab, auf einen Wert von -50 mV . Die Verflüssigung scheint damit klar auf elektrostatische Effekte zu beruhen. Möglich ist, dass durch die räumliche Größe der Verflüssigermoleküle ebenfalls eine sterische Komponente zur Verflüssigung hinzukommt. In Kombination ergibt dies eine elektrosterische Verflüssigung. Der elektrostatische Effekt wird vermutlich im Laufe der Zeit etwas verringert, da im Verflüssigersystem Ca-TPP-Salze ausfallen.

Um den Einfluss der spezifischen Oberfläche auf die Verflüssigung beurteilen zu können, wurden Versuche mit verschiedenen Matrix-Zusammensetzungen durchgeführt. Bei allen Versuchen wurden die Mengen an Wasser ($6,7 \text{ Ma.-%}$), Zitronensäure ($0,02 \text{ Ma.-%}$) und NaTPP ($0,05 \text{ Ma.-%}$) konstant gehalten. Wie schon bei den anderen Verflüssigersystemen erkennbar, wird das erste Ansteifen mit abnehmender spezifischer Oberfläche (Vergrößerung der Matrix) zu einem späteren Zeitpunkt verschoben (Abbildung 28). Auffällig war, dass der Versatz mit einer (sehr niedrigen) spezifischen Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ nach der Messung noch immer sehr cremig war. Vermutlich liegt hier eine Überlagerung mit dem dilatanten Verhalten (vergleiche Rührwiderstand in Abbildung 29 und siehe auch Verflüssigersystem PMA und Zitronensäure) vor. Die vorliegende Konsistenz deutet darauf hin, dass das erste Ansteifen zu diesem Zeitpunkt noch nicht erfolgt ist. Am kürzesten verflüssigt war der Versatz mit einer spezifischen

Oberfläche von $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$. Hier fiel auf, dass die Konsistenz nach dem Versuch im Vergleich am festesten war, und nicht so cremig wie bei den übrigen Versuchen (siehe Abbildung 24).

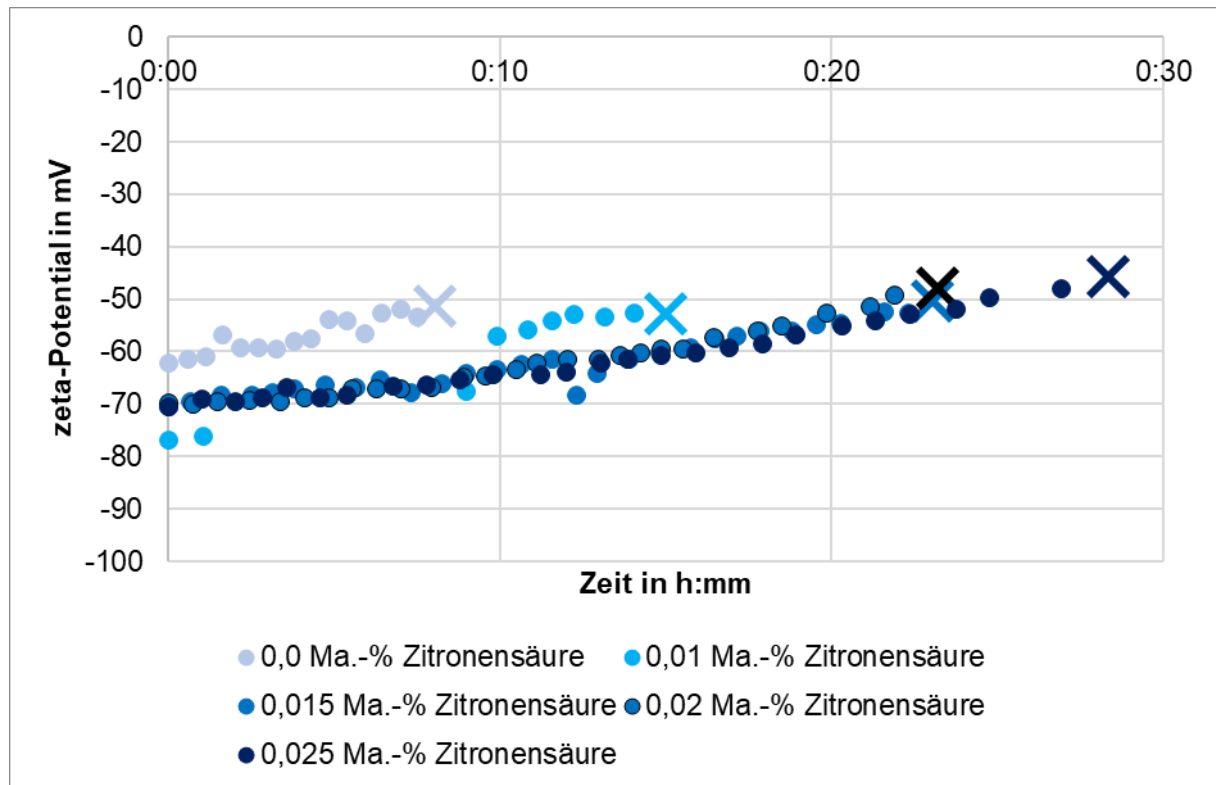


Abbildung 27: Zeta-Potential der Matrix-Suspension mit einer spezifischen Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ mit verschiedenen Mengen an Zitronensäure im zeitlichen Verlauf. Allen Versätzen wurden mit 0,05 Ma.-% NaTPP und 6,0 Ma.-% Wasser gemischt.

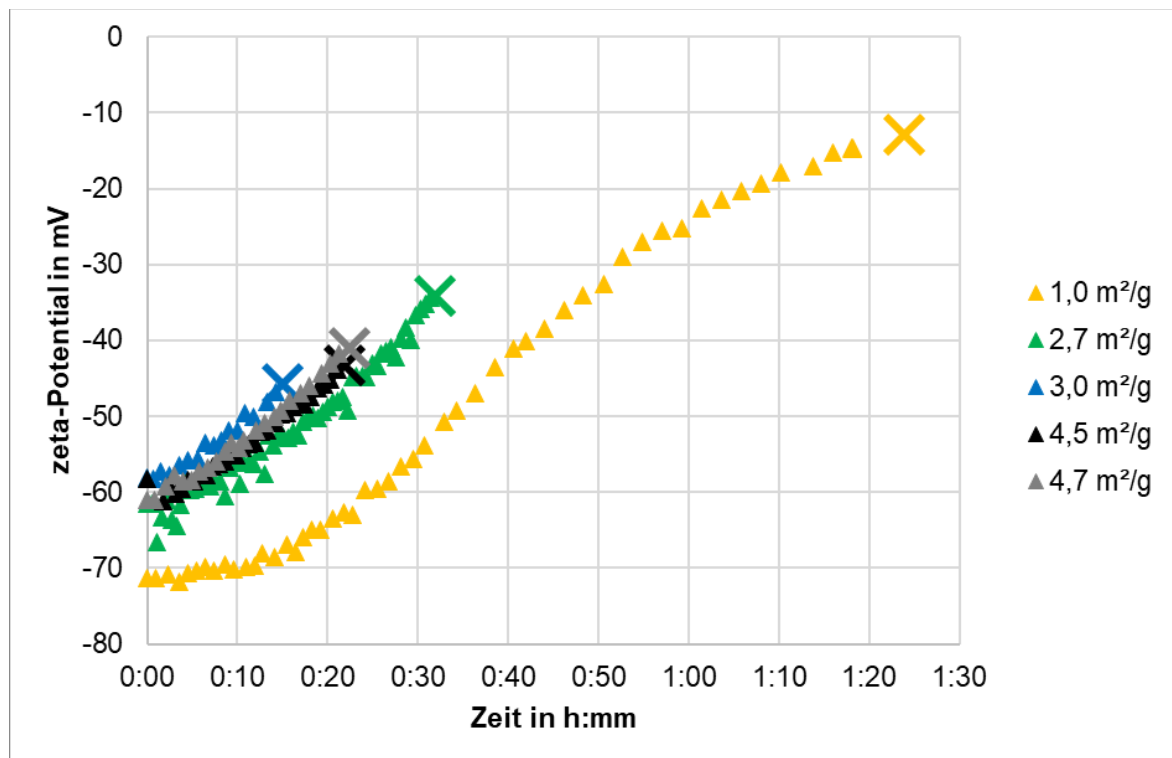


Abbildung 28: Zeta-Potential aller mit 0,02 Ma.-% Zitronensäure und 0,05 Ma.-% NaTPP verflüssigten Matrix-Suspensionen in Abhängigkeit von der Zeit. Der Zeitpunkt des ersten Anstieffens ist mit einem Kreuz markiert.

Abbildung 29 zeigt die Rührwiderstände einiger untersuchter Matrix-Suspensionen mit Zitronensäure und NaTPP. Im Vergleich zu den anderen Verflüssigersystemen unterscheidet sich der Verlauf nur in Hinblick auf die Zeit. Ansonsten ist der Verlauf sehr gut vergleichbar: der Widerstand bleibt über die längste Zeit der Messung niedrig und steigt erst kurz vor Ende der Messung stark an, woraufhin sich das Rührwerk abschaltete. Auffällig war erneut nur die Suspension mit einer spezifischen Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$, die ab zirka 45 min mit stark erhöhter Leistung (durch Dilatanz-Effekte) gerührt wird, die Messung aber nicht abbricht (kein vollständiges Ansteifen). Nach weiteren 45 min wurde die Messung beendet, da die Werte zu stagnieren schienen.

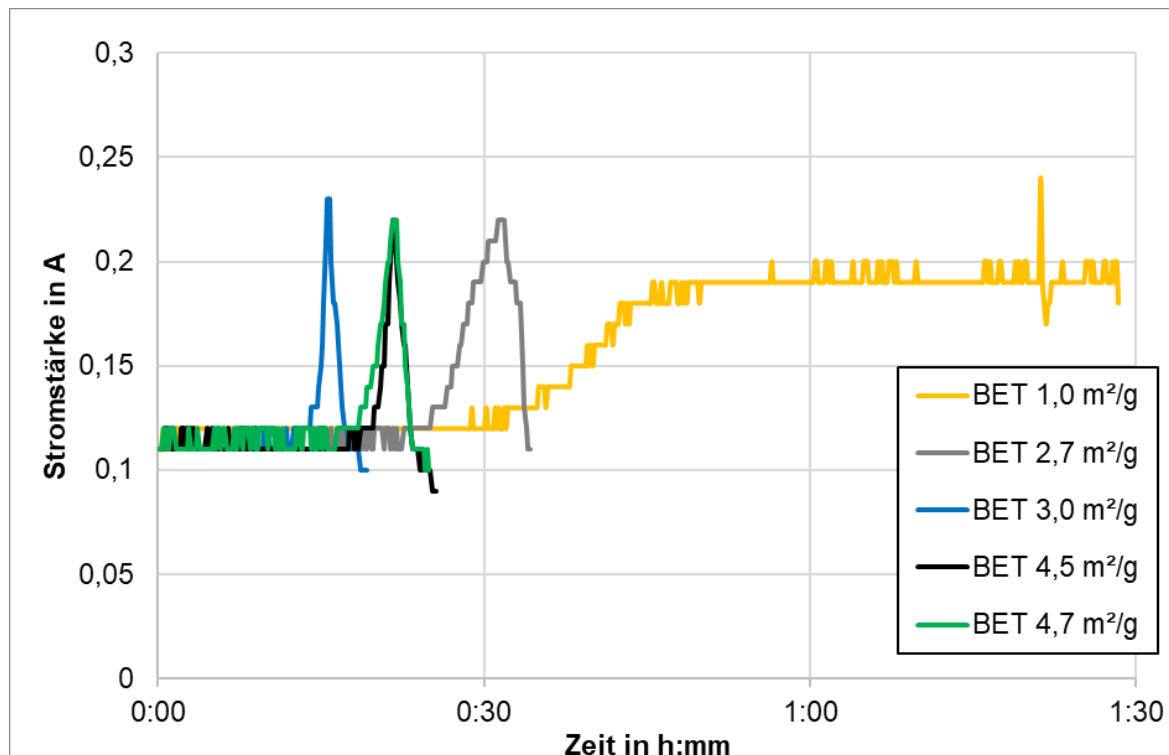


Abbildung 29: Rührwiderstand (dargestellt als induzierte Stromstärke) bis zum Zeitpunkt des ersten Ansteifens. Alle Suspensionen sind mit 0,02 Ma.-% Zitronensäure und 0,05 Ma.-% NaTPP verflüssigt.

6.2.6 Korrelation Menge an Verflüssiger pro Oberfläche

Um alle Versuche vergleichend in einem Diagramm darzustellen, wurde die Menge an Verflüssiger pro spezifische Oberfläche berechnet (Abbildung 30). Verflüssiger bestehen aus oberflächenaktiven Molekülen. Eine sehr hohe Zugabe von Verflüssiger führt dazu, dass die Partikeloberflächen der Partikel in der Suspension vollständig mit Verflüssiger gesättigt sind. Dadurch ist ein negativer Einfluss von zu viel Verflüssiger (Überverflüssigung) auf die Wirkungsweise denkbar. Um den Einfluss der spezifischen Oberfläche und der Menge an Verflüssiger zu kombinieren, wurde der Quotient aus der zugegebenen Menge an Verflüssiger und der Matrix-Oberfläche-Zusammensetzung berechnet. Die so erhaltene Konzentration des Verflüssigers bezüglich der Oberfläche bietet einen einheitlichen Referenzwert.

In Abbildung 30 wurde die zur Verfügung stehende Menge an Verflüssiger pro Flächen-einheit in mg/m^2 berechnet: Der Zeitpunkt des ersten Ansteifens wurde über diesen Wert aufgetragen. Am längsten verflüssigt das System PCE mit 1 bis 7 h. PMA in Kombination mit

Zitronensäure verflüssigt in den gewählten Modell-Versätzen 0,2 bis 1 h, wobei viele Versätze ein dilatantes Verhalten zeigen und der wahre Zeitpunkt des ersten Ansteifens hier an deutlich späteren Zeitpunkten liegen sollte. Am kürzesten verflüssigt das System Zitronensäure und NaTPP mit 0,1 bis 1 h. Für alle Verflüssigersysteme zeichnet sich eine scheinbar linear-proportionale Abhängigkeit ab. Mehr Verflüssiger pro Oberfläche führt zu einem späteren ersten Ansteifen. Dementsprechend bleiben Versätze mit mehr Verflüssiger oder mit einer kleineren spezifischen Oberfläche der Feuerbeton-Matrix länger verflüssigt. Eine Sättigung des Systems, und damit ein deutliches Abweichen vom linearen Trend, ist bei keinem der untersuchten Versätze identifizierbar (Überverflüssigung wurde nicht untersucht). Lediglich die groben Versätze im Verflüssigersystem PMA und Zitronensäure weichen aufgrund ihrer Dilatanz ab und zeigen ein erstes Ansteifen zu einem früheren Zeitpunkt als erwartet. Der reale Zeitpunkt des ersten Ansteifens wird hier entsprechend zu einem späteren Zeitpunkt stattfinden.

Auch im Verflüssigersystem PCE ist mit einer Dilatanz zu rechnen. Diese wurde in den rheologischen Untersuchungen (Kapitel 6.8) nachgewiesen und beschrieben. Ein solches Verhalten konnte während der Messung des zeta-Potentials nicht eindeutig erkannt werden, es muss aber davon ausgegangen werden, dass auch hier ein dilatantes Verhalten auftritt. Die Abweichung des linearen Trends bei den ersten Messpunkten (geringe Menge an Verflüssiger pro Oberfläche) deutet darauf hin, dass der lineare Trend womöglich einen größeren Anstieg haben müsste. Dies ist plausibel, wenn Messpunkte, die auf der x-Achse weit rechts liegen, aufgrund der Dilatanz niedriger liegen als der wahre Punkt des ersten Ansteifens.

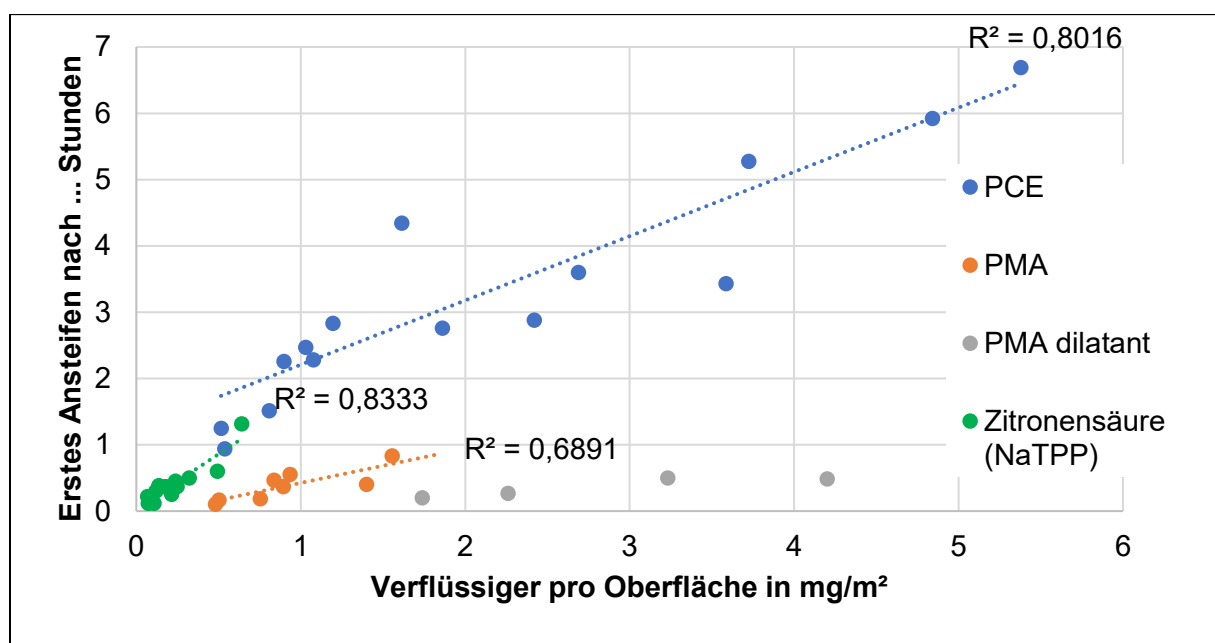


Abbildung 30: Zeit bis zum ersten Ansteifen in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an Verflüssiger pro Matrix-Oberfläche-Zusammensetzung. Die dilatanten Versätze im Verflüssigersystem PMA + Zitronensäure sind in grau dargestellt und nicht mit in die entsprechende Trendlinie eingerechnet.

6.3 Untersuchung der Temperatur der während der Messungen des zeta-Potentials

Während der Messung des zeta-Potentials wurden auch die Temperatur, der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit aufgezeichnet. Diese geben Aufschluss darüber, wie sich die Matrix-Suspension in Hinblick auf sich lösende, in der Suspension frei bewegliche Ionen verhält.

Die Temperatur ist im Wesentlichen beeinflusst von der eingebrachten Mischenergie (siehe Kapitel 6.5), als auch von der Abbindereaktion. Letzteres wird aber im zeitlichen Rahmen der Messung des zeta-Potentials nicht erwartet, da das Abbinden (Hydratation) erst nach circa einem Tag stattfindet. Auffällig ist, dass die Temperatur zu Beginn der Messung bereits deutlich variiert. Hergestellt wurden die Matrix-Suspensionen stets in einem auf 20 °C klimatisierten Labor. Die Messung des zeta-Potentials erfolgte bei identischen Umgebungsbedingungen. Die Temperatur zu Beginn der zeta-Potential-Messung lag bei Castament FS60 zwischen 23 und 27 °C und bei Darvan 7S + Zitronensäure bei 23 bis 26 °C. Lediglich die Suspensionen mit Zitronensäure + N25-15 als Verflüssiger wiesen eine geringe Temperatur von 20 bis 23 °C auf. Dies kann auf die höhere Menge an Anmachwasser zurückgeführt werden, wobei dies nicht erklärt, warum die Versätze mit PMA und Zitronensäure ebenso warm sind wie mit dem PCE.

Aufgezeichnet wurde die Temperaturänderung vom Beginn bis zum Ende der Messung des zeta-Potentials. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 dargestellt, wobei die x-Achse entsprechend des in Kapitel 6.2.6 eingeführten Referenz-Wertes „Verflüssigermenge pro Oberfläche“ gewählt wurde. Damit lassen sich unterschiedliche Konzentrationen des Verflüssigers und unterschiedliche spezifische Matrix-Oberflächen-Suspensionen in einem Graphen darstellen. Es fällt auf, dass es bei Castament FS60 zu nahezu keiner Erwärmung der Suspension kommt, teilweise findet sogar eine Abkühlung bis zum Ende der Messung statt. Dem zugrunde liegt die sehr lange Dauer (von 2 bis 6 h) bis zum ersten Ansteifen, in der die Matrix-Suspensionen verflüssigt sind und sich mit wenig Widerstand rühren lassen. Die eingetragene Energie kann über die Zeit an die Umgebung abgegeben werden. Aufgrund der recht hohen Temperaturen vor Beginn der Messung (bis 27 °C) und der konstanten Raumtemperatur (20 °C) wird teilweise sogar mehr Wärmeenergie an die Umgebung abgegeben als dem System durch Rühren zugeführt wird. Dadurch kommt es zu einer geringen Abkühlung von maximal ca. 1 K. Welche Proben eine Abkühlung zeigen scheint keiner Systematik zu folgen, sondern eher daran zu liegen, dass die Temperaturerhöhung bei allen Proben sehr nah an 0 K liegt.

Die Suspensionen mit PMA + Zitronensäure verhalten sich ähnlich, zu einer Abkühlung der Suspensionen kommt es aber nicht. Ein Temperaturanstieg ist in der gleichen Größenordnung wie bei PCE zu beobachten (0 – 3 K). Mit zunehmender Menge an Verflüssiger pro Oberfläche nimmt der Anstieg der Temperatur tendenziell zu. Dies kann in der zunehmenden Dauer bis zum ersten Ansteifen liegen (mehr Energie wird eingetragen über den längeren Zeitraum des Rührens), wobei die Dauer deutlich geringer ist als im System PCE.

Das System Zitronensäure + NaTPP zeigt den stärksten Anstieg der Temperatur von bis zu 6 K. Ansonsten treten hier dieselben Ergebnisse und den gleichen Erklärungen auf wie beim System PMA + Zitronensäure. Alle weiteren Temperaturänderungen liegen zwischen 0 und 3 K, mit zunehmender Menge an Verflüssiger pro Oberfläche erhöht sich der Wert.

In Abbildung 32 ist die Differenz zwischen dem Maximum und Minimum einer jeder Temperaturmessung dargestellt. Dabei muss ein Maximum oder Minimum nicht Anfang oder Ende der Datenaufzeichnung sein, die Möglichkeit besteht aber. Für alle drei Verflüssigersysteme ist der Trend erkennbar, dass der Temperaturunterschied mit zunehmender Menge an Verflüssiger pro Oberfläche zunimmt. Auffällig ist der Verlauf der Temperatur im Laufe der Messung. Bei den beiden Systemen PMA + Zitronensäure und Zitronensäure + NaTPP steigt die Temperatur nahezu immer im Laufe der Messung an. Dies spiegelt sich in den geringen Unterschieden zwischen Abbildung 31 und Abbildung 32 wider. Bei PCE hingegen verläuft die Temperatur fast immer in Form eines „U“. Zu Beginn der Messung fällt die Temperatur, gegen Ende der Messung steigt sie dann wieder an.

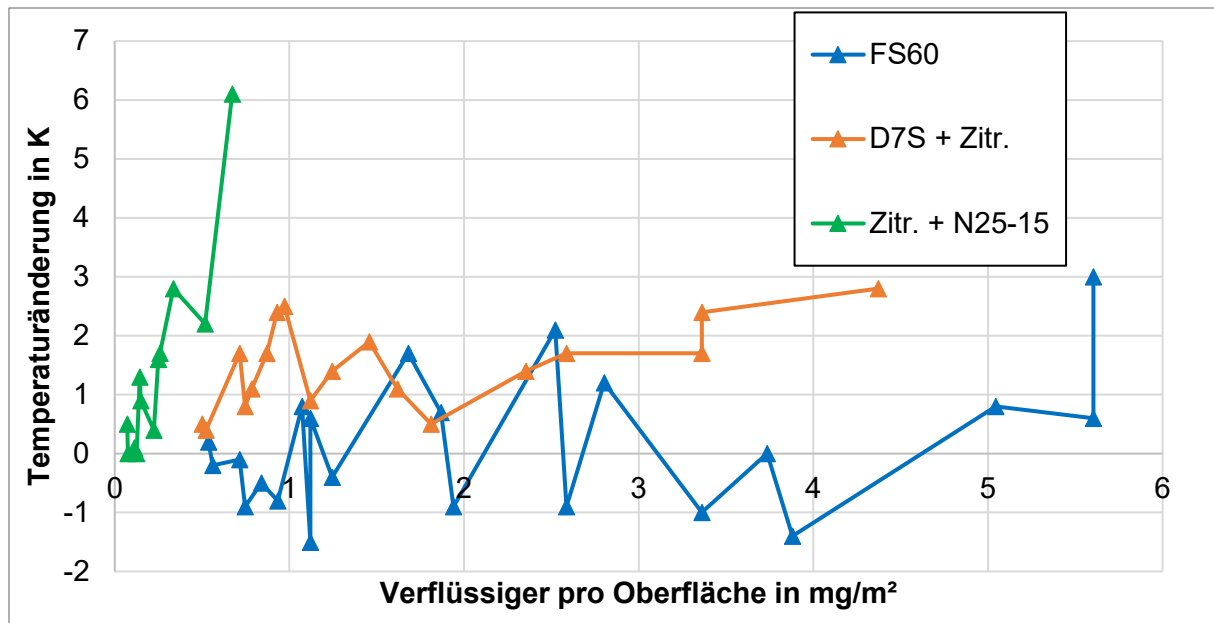


Abbildung 31: Gesamte Temperaturänderung während der Messung des zeta-Potentials.

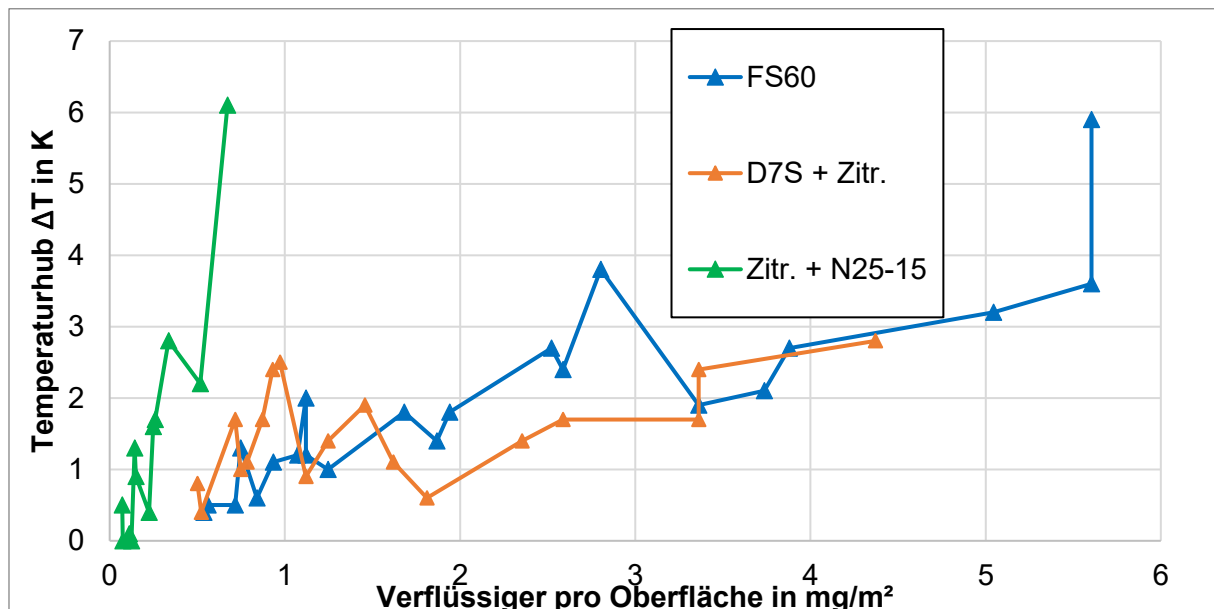


Abbildung 32: Differenz zwischen Temperaturmaximum und -minimum während der Messung des zeta-Potentials.

Dies gibt Aufschluss über die verschiedenen Verflüssigungsmechanismen der verwendeten Verflüssiger. PMA, NaTPP und Zitronensäure fallen nach und nach mit Ca^{2+} als schwer lösliche Verbindungen aus, wodurch das rheologische System im Laufe der Zeit zusammenbricht. Die Suspension wird viskoser, bis es zum ersten Ansteifen kommt. Dabei wird Energie in das System eingetragen und die Temperatur steigt an. Beim PCE werden zunächst durch freie Verflüssigermoleküle neu gebildete Hydratphasen verflüssigt. Das System bleibt über einen längeren Zeitraum flüssig und benötigt nur wenig Mischenergie. Erst wenn die Hydratation den Großteil an Wasser verbraucht hat, bricht das rheologische System zusammen und es kommt zum ersten Ansteifen. Dann nimmt die eingetragene Energie zu und das System erwärmt sich.

In Abbildung 33 ist die Änderung des pH-Wertes über die Menge an Verflüssiger pro Oberfläche dargestellt. Die Änderung des pH-Wertes beschreibt die Differenz des pH-Wertes am Ende des Experimentes und des pH-Wertes am Anfang des Experimentes. Im System PCE

kommt es entweder zu einem leichten Anstieg oder einem leichten Abfall des pH-Wertes (Änderung knapp über und unter Null). In den anderen beiden Systemen PMA + Zitronensäure und Zitronensäure und NaTPP steigt der pH-Wert bei allen Experimenten leicht an. Ein eindeutiger Einfluss der Menge an Verflüssiger pro Oberfläche ist bei keinem Verflüssigersystem erkennbar.

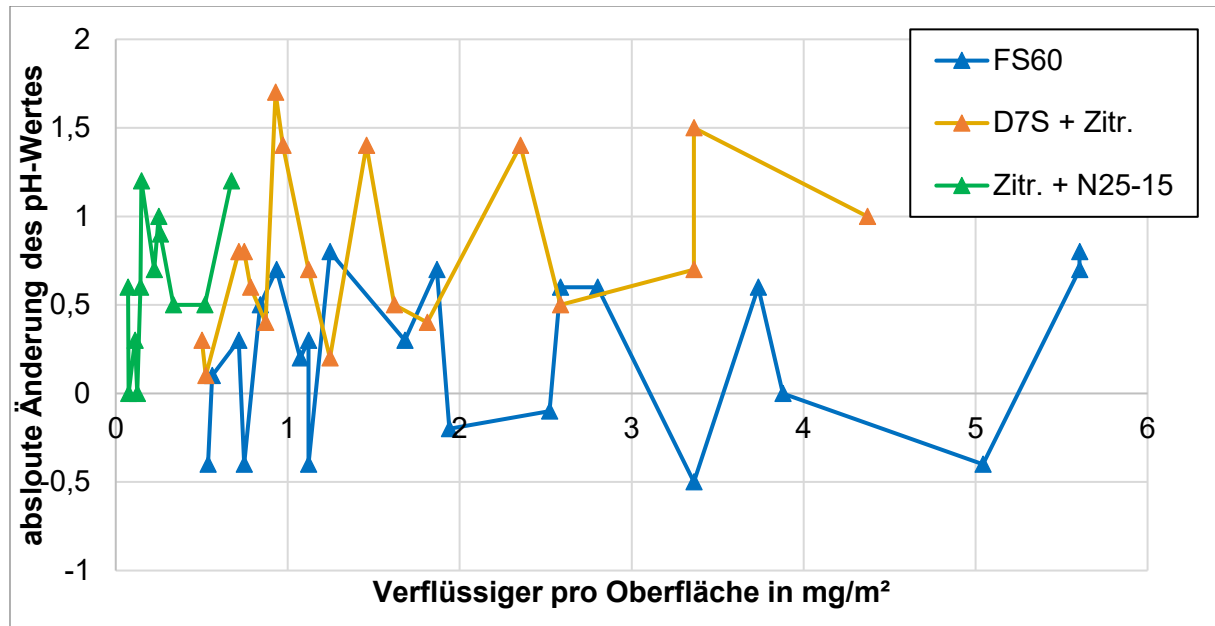


Abbildung 33: Änderung des pH-Wertes während der Messung des zeta-Potentials.

In der Regel bewegt sich der pH-Wert zwischen 11 und 12, befindet sich also im deutlich alkalischen Bereich. Verursacht wird dieser hohe pH-Wert durch den sich lösenden Calcium-Aluminat-Zement und die dabei freiwerdenden Ca^{2+} -Ionen. Deutliche Unterschiede in Abhängigkeit von der Menge an Verflüssiger oder der spezifischen Oberfläche sind nicht erkennbar. Der Zement scheint die dominierende Rolle bezüglich des pH-Wertes zu spielen.

6.4 Dynamische Viskosität der Matrix-Suspension

6.4.1 PCE (Castament FS60)

In

Abbildung 34 sind die Ergebnisse der Messungen der dynamischen Viskosität von Matrix-Suspensionen, die mit PCE (Castament FS60) dispergiert wurden, dargestellt.

- Die Matrix-Suspensionen mit einer spezifischen Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ergaben Werte für die dynamische Viskosität von bis zu $2,44 \text{ Pa s}$ ($0,15 \text{ Ma.-%}$ Castament FS60) und $1,66 \text{ Pa s}$ ($0,075 \text{ Ma.-%}$ Castament FS60) bei erhöhten Scherraten. Dies sind die höchsten aufgezeichneten Werte. Die Grafik zeigt einen Anstieg der dynamischen Viskositäts-werte mit zunehmender Scherrate, gefolgt von einem leichten Abfall. Grobe Partikel können während der Messung absinken und die Scherrate fällt. Die verringerte Partikelkonzentration im Bereich der Hauptmessfläche könnte diesen Viskositätsabfall bei hohen Scherraten verursachen. Auch oder zusätzlich könnte das Auftreten eines strukturellen Abbaus der Grund für den Viskositätsabfall bei hohen Scherraten sein. Auch Wandgleiten könnte auftreten. Bei niedrigen Scherraten werden die niedrigsten Werte von $0,26$ und $0,38 \text{ Pa s}$ erreicht. Mit zunehmender Scherrate zeigen die Suspensionen ein scherverdickendes Verhalten, angezeigt durch einen Anstieg der dynamischen Viskosität. Büchel et al. [BUE2004] gaben an, dass erhöhter Widerstand gegen den Fluss und Dilatanz

auftreten können, wenn Feuerbetone gepumpt werden (was hohen Scherraten entspricht), wenn die Matrix-Zusammensetzung nicht richtig eingestellt wurde. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass das Verhaken von Partikeln unter starker Materialbewegung dilatantes Verhalten verursacht, was eine Folge der niedrigen spezifischen Oberfläche ist.

- Die Suspensionen mit einer höheren spezifischen Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ zeigen vergleichbare Viskositätswerte von $0,25$ und $0,40 \text{ Pa s}$ bei niedrigen Scherraten und deutlich niedrigere Werte (im Vergleich zu Suspensionen mit einer spezifischen Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$) von $0,71$ und $0,78 \text{ Pa s}$ bei höheren Scherraten. Mit zunehmender Scherrate nähert sich die Kurve einem pseudo-Newton'schen Profil an (wahrscheinlich durch die Überlagerung von scherverdickendem und scherverdünnendem Verhalten). Dies ist bei den Suspensionen mit der spez. Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ mit der multimodalen Verteilung zu erklären (Abbildung 3). Dieses Phänomen wurde in der Literatur beschrieben [KOC2011, KOC2009, BUE2004, ORT2002, SCH2012].
- Die Matrix-Suspensionen mit der höchsten spezifischen Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ zeigen bei niedrigen Scherraten einen scherverdünnenden Kurvenverlauf. Dynamische Viskositätswerte von $1,63$ und $2,02 \text{ Pa s}$ wurden bei (sehr) niedrigen Scherraten aufgezeichnet. Die Werte sind deutlich höher als die der anderen untersuchten Suspensionen, was auf den erhöhten Anteil der feineren Fraktion RG4000 (reaktive Tonerde mit einer spezifischen Oberfläche von $6,9 \text{ m}^2/\text{g}$) zurückzuführen ist. Bei höheren Scherraten sinken die Werte für beide Verflüssigerkonzentrationen auf $0,59 \text{ Pa s}$, was einem Newton'schen Bereich (und weiter leicht scherverdünnendem Verhalten) entspricht und die niedrigste Viskosität unter den gemessenen Suspensionen in dieser Versuchsreihe bei hohen Scherraten darstellt. Dieses Verhalten kann durch die hohe spezifische Oberfläche der Partikel erklärt werden. Im Ruhezustand steigen die interpartikulären Kräfte, die zu einer hohen dynamischen Viskosität führen. Mit zunehmender Scherrate sinken die interpartikulären Kräfte, was zu einer Erniedrigung der dynamischen Viskosität führt [SCH2012].

Eine allgemeine Abhängigkeit, dass eine höhere Konzentration von Verflüssiger zu niedrigeren Viskositätswerten führt, kann nicht beobachtet werden. Es scheint eher das Gegenteil der Fall zu sein. Eine Verflechtung von langkettigen Molekülen (bei höheren Konzentrationen), die zu erhöhten Viskositätswerten führt, könnte ebenfalls als Erklärung für eine Erhöhung der Viskosität unter erhöhter Scherung in Betracht gezogen werden.

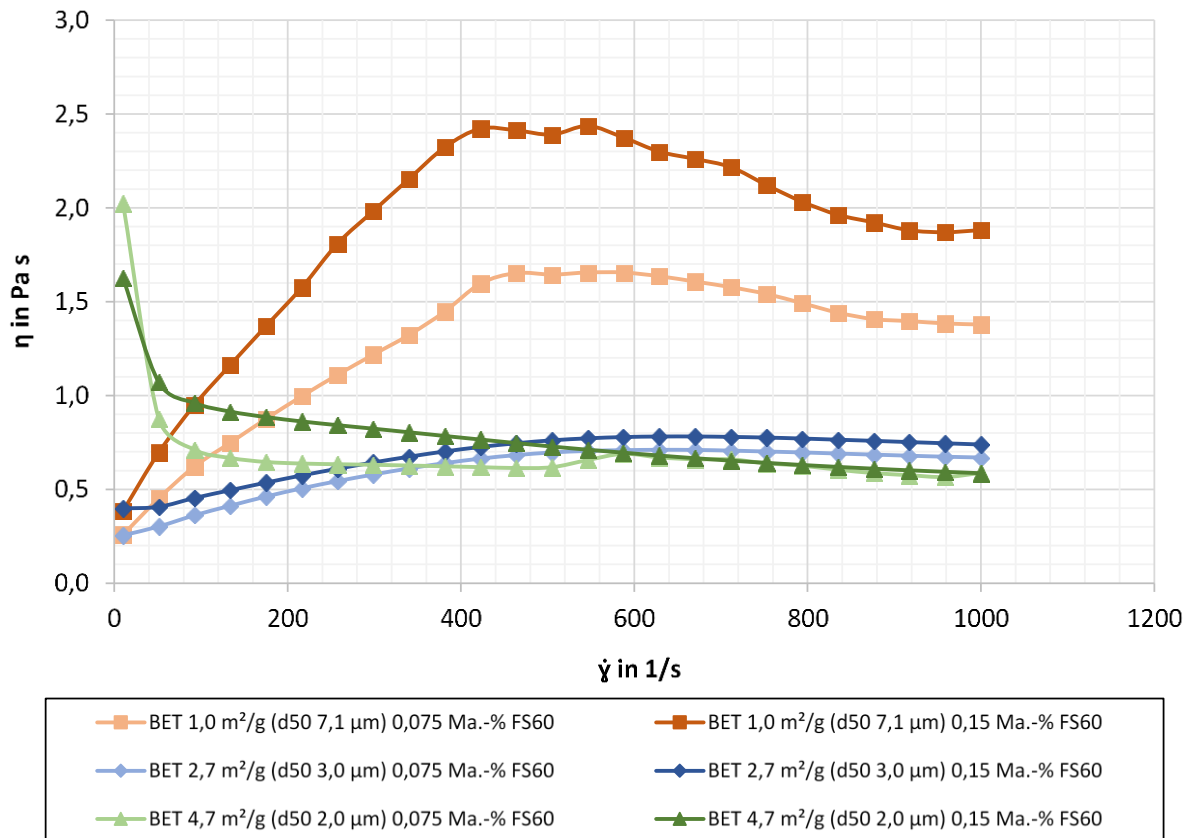


Abbildung 34: Dynamische Viskositäten der in Tabelle 10 und Tabelle 11 dargestellten Matrix-Suspensionen mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen und dem PCE-Verflüssiger Castament FS60 in zwei verschiedenen Konzentrationen.

6.4.2 PMA (Darvan 7S) und Zitronensäure

Die Verwendung von PMA (Darvan 7S in zwei verschiedenen Konzentrationen und mit Zitronensäure) führt insgesamt zu signifikant niedrigeren Werten für die dynamische Viskosität (Abbildung 35) im Vergleich zum PCE-Verflüssiger Castament FS60 (

Abbildung 34). Dies ist auf den höheren Wasserbedarf des Feuerbetons (und somit auch der Matrix-Suspension) zurückzuführen, der 6,3 Ma.-% anstelle von 4,8 Ma.-% beträgt (Tabelle 6). Bei PMA muss aufgrund der geringeren Dispergierstärke im Vergleich zu PCE mehr Wasser verwendet werden. Trotz der niedrigeren Viskosität ist das Fließverhalten schlechter. Der Einsatz von PCE führt zu Suspensionen mit einer sehr niedrigen Fließgrenze im Vergleich zu PMA (bei Matrix-Suspensionen mit 2,7 m²/g). Im relativen Vergleich weisen die Kurven der Matrix-Suspensionen, die mit PMA und PCE dispergiert wurden, ein vergleichbares Verhalten auf:

- Die Suspensionen mit einer spezifischen Oberfläche von 1,0 m²/g zeigen dilatantes Verhalten, wenn die Scherrate erhöht wird. Dies geht mit einer Erhöhung der dynamischen Viskosität von 0,25 und 0,38 Pa s auf 0,77 und 0,83 Pa s einher, bevor es zu einem leichten Abfall kommt (gleiche Erklärung wie bei der Suspension mit einer spezifischen Oberfläche von 1,0 m²/g und PCE).
- Bei einer höheren spezifischen Oberfläche von 2,7 m²/g zeigen die Matrix-Suspensionen ein leicht scherverdünnendes Verhalten bei niedrigen Scherraten mit Viskositäten von 0,27 und 0,58 Pa s. Mit zunehmender Scherrate sinkt die Viskosität zunächst auf 0,18 und 0,32 Pa s, bevor sie sich bei einem niedrigen und pseudo-Newton'schen Bereich bei 0,28

und 0,34 Pa s stabilisiert (gleiche Erklärung wie bei der Suspension mit einer spezifischen Oberfläche von 2,7 m²/g und PCE).

- Wie bei Verwendung des PCE-Verflüssigers kann bei Suspensionen mit einer Oberfläche von 4,7 m²/g auch beim Einsatz von PMA ein scherverdünnendes Verhalten beobachtet werden. Diese Suspensionen zeigen die höchsten dynamischen Viskositäten der Serie, die im Bereich von sehr niedrigen Scherraten bei 1,1 und 1,0 Pa s liegen. Mit zunehmender Scherrate sinken die Werte und stabilisieren sich auf einem niedrigen Niveau bei 0,22 Pa s (gleiche Erklärung wie bei der Suspension mit einer spezifischen Oberfläche von 4,7 m²/g und PCE). Bei der spezifischen Oberfläche von 4,7 m²/g und einer Darvan 7S-Konzentration von 0,07 Ma.-% steift die Suspension vor Ende der Messung an (mit einer gestrichelten Linie in Abbildung 35 markiert). Daher wurden die gemessenen Werte nach dem Moment des Ansteifens nicht berücksichtigt.

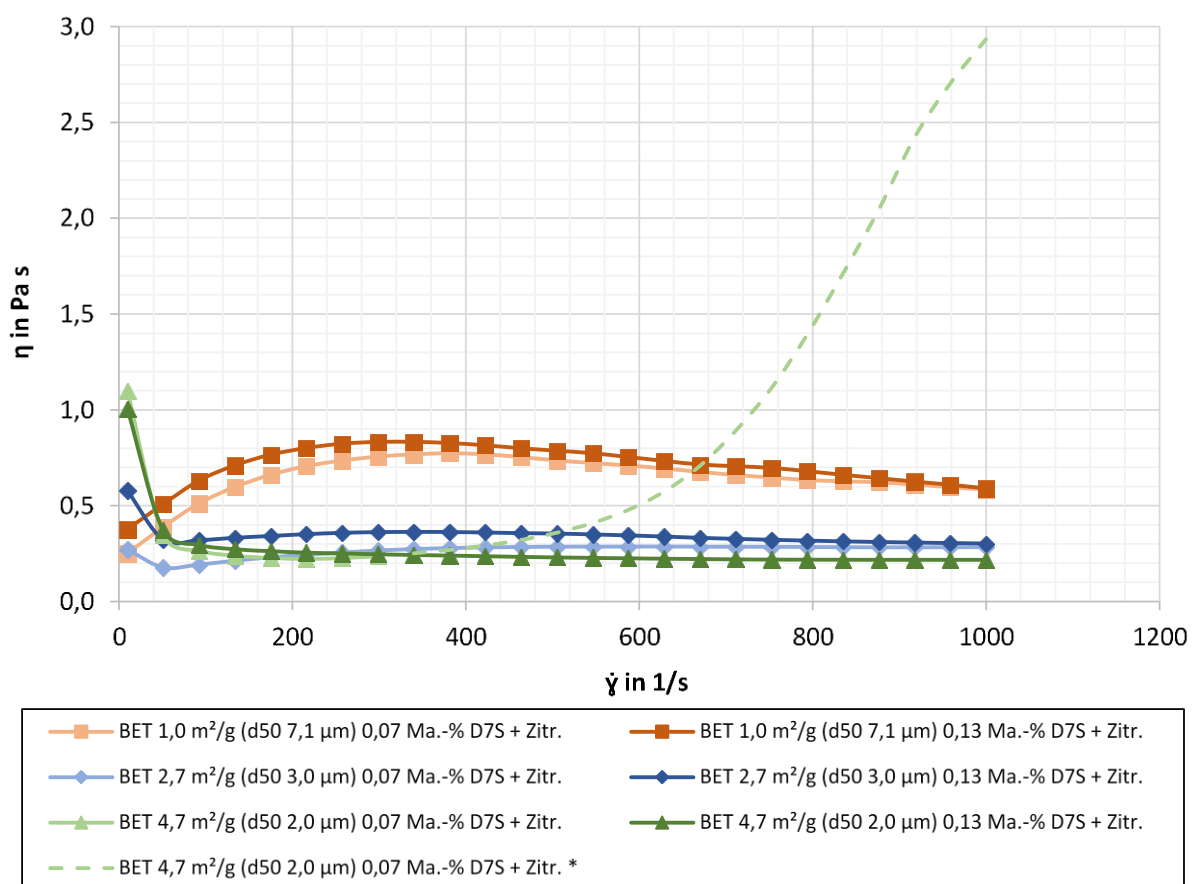


Abbildung 35: Dynamische Viskositäten der Matrix-Suspensionen, der in Tabelle 10 und Tabelle 11 dargestellten Matrix-Suspensionen mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen und dem PMA-Verflüssiger Darvan 7S (in Kombination mit Zitronensäure) in zwei verschiedenen Konzentrationen (*nicht als Teil der Messung berücksichtigt, da ein Ansteifen vor dem Ende der Messung auftrat, markiert mit einer gestrichelten Linie).

Wie auch bei PCE scheint eine höhere Konzentration des Verflüssigers PMA die Viskosität nicht zu verringern. Stattdessen liegen die jeweiligen Viskositäten, auch im Vergleich der Kurvenverläufe untereinander, nah beieinander und auf einem ähnlichen Niveau. Die Viskositäten sind jeweils innerhalb der Verflüssigersysteme von PCE zu PMA vergleichbar (unter Vernachlässigung des Anstiegs des Wassergehalts aufgrund der verringerten Dispergierstärke des Verflüssigers). In diesem Fall könnte dies auf ein weniger günstiges Verhältnis in Bezug auf die Zitronensäure zurückzuführen sein, deren Konzentration konstant gehalten wurde. Der

Einfluss der gleichmäßigen Variation der Gehalte an PMA (Darvan 7S) und Zitronensäure wird in einem folgenden Kapitel beschrieben.

6.4.3 NaTPP (N25-15) und Zitronensäure

Abbildung 36 zeigt, dass die dynamischen Viskositäten bei der Verwendung von NaTPP (N25-15 und zwei verschiedenen Konzentrationen von Zitronensäure) geringer sind als bei der Verwendung von PCE (Castament FS60) und PMA (Darvan 7S). Dies lässt sich auf den höheren Wasserbedarf des Feuerbetons von 6,7 Ma.-% (und ebenso der hier untersuchten, entsprechenden Matrix-Suspension), der aufgrund der geringeren Dispergierstärke von NaTPP und Zitronensäure im Vergleich zu PMA und PCE erforderlich war, zurückführen (Tabelle 6):

- Die Matrix-Suspension mit der niedrigsten spezifischen Oberfläche ($1,0 \text{ m}^2/\text{g}$) zeigt dilatantes Verhalten, wenn die Scherrate erhöht wird. Die Anfangswerte von 0,26 und 0,18 Pa s steigen bei höheren Scherraten auf 0,65 und 0,66 Pa s und sinken anschließend leicht (gleiche Erklärung wie bei den Matrix-Suspensionen mit einer spezifischen Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ mit PCE oder PMA).
- Wie bei den mit PCE und PMA verflüssigten Matrix-Suspensionen zeigen die mit NaTPP und Zitronensäure verflüssigten Matrix-Suspensionen mit einer höheren spezifischen Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ pseudo-Newton'sches Verhalten (da es sich um eine multimodale Matrixverteilung handelt (Abbildung 2 und Abbildung 3)), das unabhängig von der Scherrate konstant bleibt. Die durchschnittlichen dynamische Viskositäten betrugen 0,34 und 0,26 Pa s.
- Die Matrix-Suspensionen mit der höchsten spezifischen Oberfläche ($4,7 \text{ m}^2/\text{g}$) zeigten ein scherverdünnendes Verhalten, wobei die Anfangsviskositäten von 0,42 und 0,43 Pa s auf 0,18 und 0,17 Pa s sanken (gleiche Erklärung wie bei der Matrix-Suspension mit einer spezifischen Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ mit PCE oder PMA). Bei höheren Scherraten wurde eine stabile Newton'sche Kurve beobachtet und die niedrigsten dynamischen Viskositäten aller Versuche gemessen. Mit einer reduzierten Konzentration von 0,010 Ma.-% Zitronensäure steifte die Matrix-Suspension an, vergleichbar mit der Beobachtung beim PMA-System. Da das Ansteifen vor dem Ende der Messung begann, stiegen die Viskositätswerte stark an (mit einer gestrichelten Linie in
- Abbildung 36 markiert). Daher wurden die gemessenen Werte nach dem Zeitpunkt des Ansteifens nicht berücksichtigt.

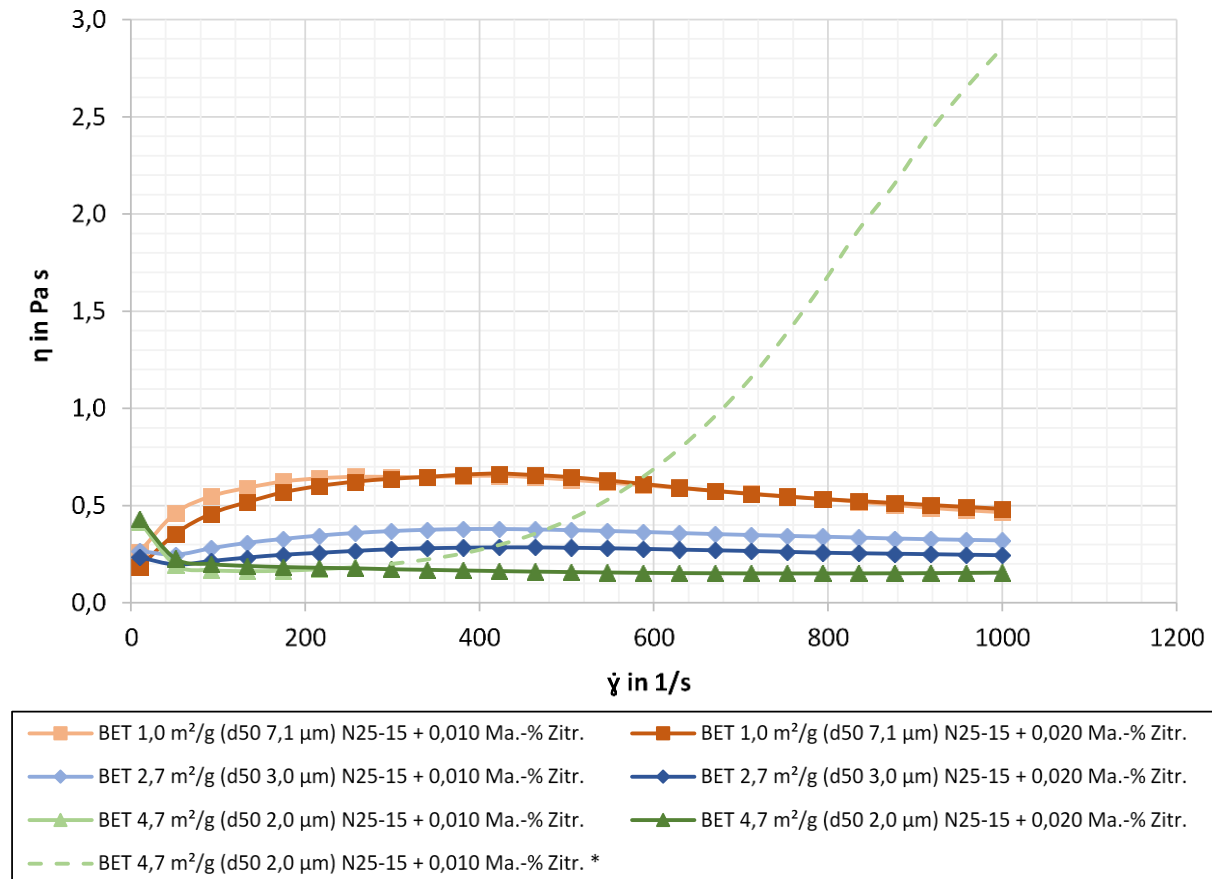


Abbildung 36: Dynamische Viskositäten der Matrix-Suspensionen, der in Tabelle 10 und Tabelle 11 dargestellten Matrix-Suspensionen mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen und dem NaTPP-Verflüssiger N25-15 mit Zitronensäure in zwei Konzentrationen (* = nicht als Teil der Messung berücksichtigt, da ein Ansteifen vor dem Ende der Messung auftrat, markiert mit einer gestrichelten Linie).

In diesem Verflüssigersystem scheint eine höhere Konzentration von Zitronensäure die Viskosität zu erniedrigen, so dass das Fließverhalten gezielt gesteuert werden kann.

Die Ergebnisse der Messungen der dynamischen Viskosität der Matrix-Suspensionen und der verschiedenen Verflüssigersysteme dienen zur weiteren Interpretation der Ergebnisse anderer Messmethoden. Bei der Auswertung der Verarbeitungseigenschaften werden sehr geringe Scherraten bei der Messung des Ausbreitmaßes und des Fließverhaltens bzw. der Rheologie (mit einem Kugelmesssystem) der realen Feuerbetone berücksichtigt. Hohe Scherratenbereiche werden zur Interpretation der erforderlichen Mischenergie und der Temperaturentwicklung während des Mischvorgangs verwendet.

6.4.4 Variation (PMA) Darvan 7S und Zitronensäure

Die Zugabemengen an Verflüssiger im System Darvan 7S wurden variiert, indem nicht nur der Anteil des Polymethylacrylates bei konstanter Zitronensäurekonzentration erhöht wurde, sondern auch die Konzentrationen von Darvan 7S und Zitronensäure gleichermaßen. In

Abbildung 37 erkennt man, dass die dynamischen Viskositäten der unterschiedlichen Matrix-Suspensionen mit spezifischen Oberflächen von 1,0, 2,7 und 4,7 m²/g einen ähnlichen Kurvenverlauf (mit gleichen Erklärungen) zeigen wie in Abbildung 35.

In

Abbildung 38 erkennt man, dass bei den Matrix-Suspensionen mit einer spezifischen Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ und unterschiedlichen Konzentrationen von Darvan 7S sowie Zitronensäure die dynamische Viskosität gering schwanken. Es ist weiter zu erkennen, dass im hohen Scherratenbereich die höchste Konzentration der Zitronensäure mit $0,07 \text{ Ma.-%}$ zu den niedrigsten gemessenen Werten für die dynamische Viskosität führt. Durch eine Zugabe von $0,005 \text{ Ma.-%}$ Lithiumcarbonat zu dieser Mischung kommt es kaum zu einer Änderung der dynamischen Viskosität.

Bei den Matrix-Suspensionen mit spezifischen Oberflächen von $2,7$ und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ (

Abbildung 39 und

Abbildung 40) erkennt man, dass eine Erhöhung der Konzentration der Zitronensäure zu deutlich niedrigeren dynamischen Viskositätswerten in niedrigen Scherratenbereich führt. Bei hohen Scherraten sind die Messwerte vergleichbar bzw. etwas niedriger als bei niedrigen Konzentrationen. Hier liegen die Messkurven für $0,070 \text{ Ma.-%}$ Zitronensäure und $0,070 \text{ Ma.-%}$ Zitronensäure und $0,005 \text{ Ma.-%}$ Lithiumcarbonat sehr nah beieinander bzw. aufeinander. Es kann geschlussfolgert werden, dass bei allen drei Matrix-Suspensionen mit spezifischen Oberflächen von $1,0$, $2,7$ und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ die Zugabe von Lithiumcarbonat innerhalb der Messzeit keinen Einfluss auf die Fließeigenschaften der Matrix-Suspensionen hat und das Fließverhalten durch die hohe Konzentration der Zitronensäure von $0,070 \text{ Ma.-%}$ bestimmt ist.

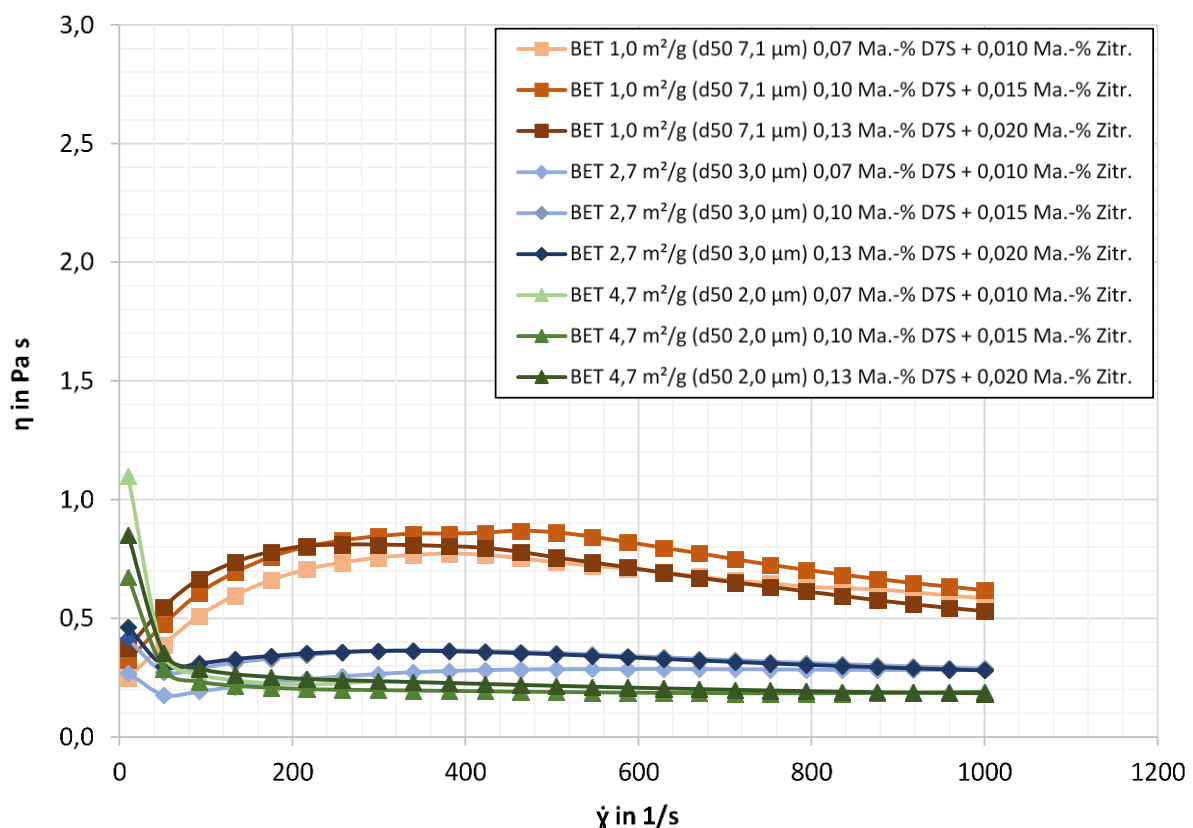


Abbildung 37: Dynamische Viskositäten der in Tabelle 10 und Tabelle 12 dargestellten Matrix-Suspensionen mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen $1,0$; $2,7$ und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ und dem Verflüssiger Darvan 7S in unterschiedlichen Konzentrationen in Kombination mit Zitronensäure in unterschiedlichen Konzentrationen bei unterschiedlichen Scherraten.

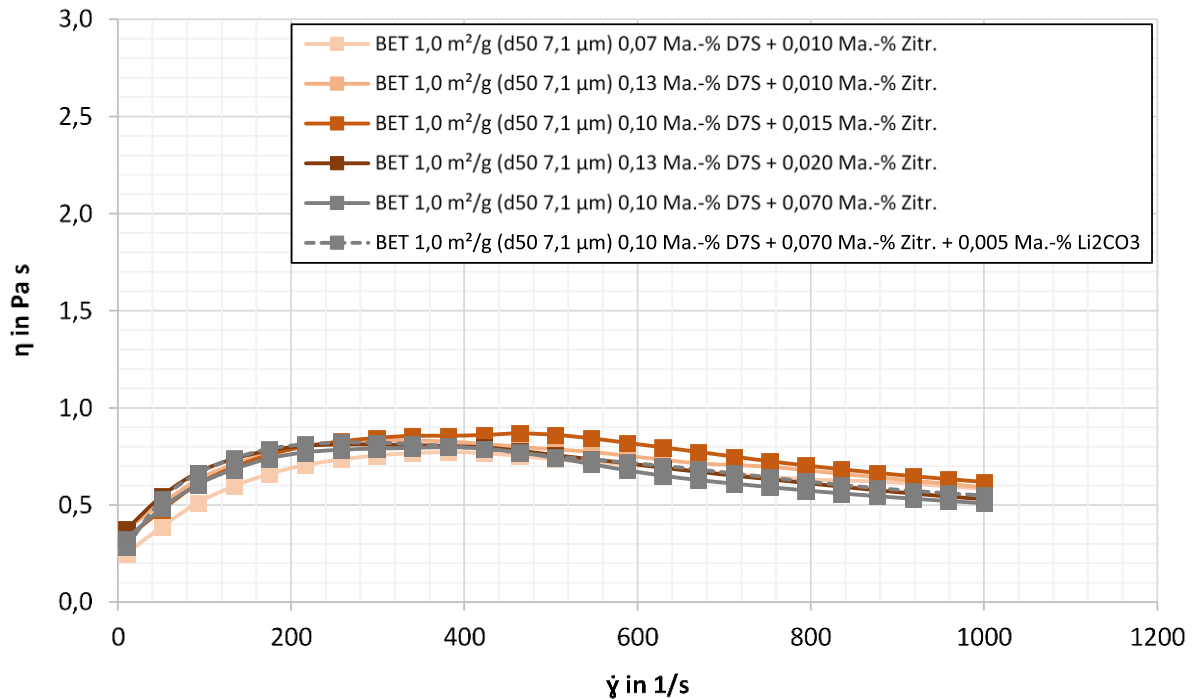


Abbildung 38: Dynamische Viskositäten der in Tabelle 10 und Tabelle 12 dargestellten Matrix-Suspensionen mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ und dem Verflüssiger Darvan 7S in unterschiedlichen Konzentrationen in Kombination mit Zitronensäure in unterschiedlichen Konzentrationen und Lithiumcarbonat bei unterschiedlichen Scherraten.

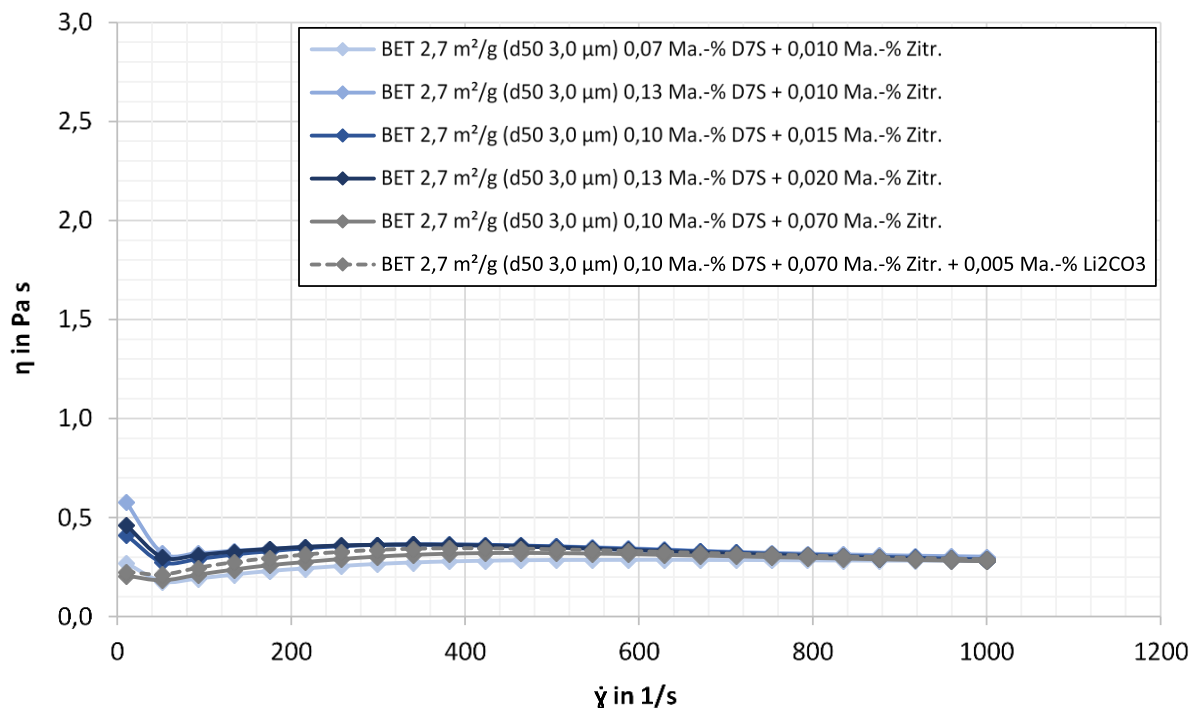


Abbildung 39: Dynamische Viskositäten der in Tabelle 10 und Tabelle 12 dargestellten Matrix-Suspensionen mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ und dem Verflüssiger Darvan 7S in unterschiedlichen Konzentrationen in Kombination mit Zitronensäure in unterschiedlichen Konzentrationen und Lithiumcarbonat bei unterschiedlichen Scherraten.

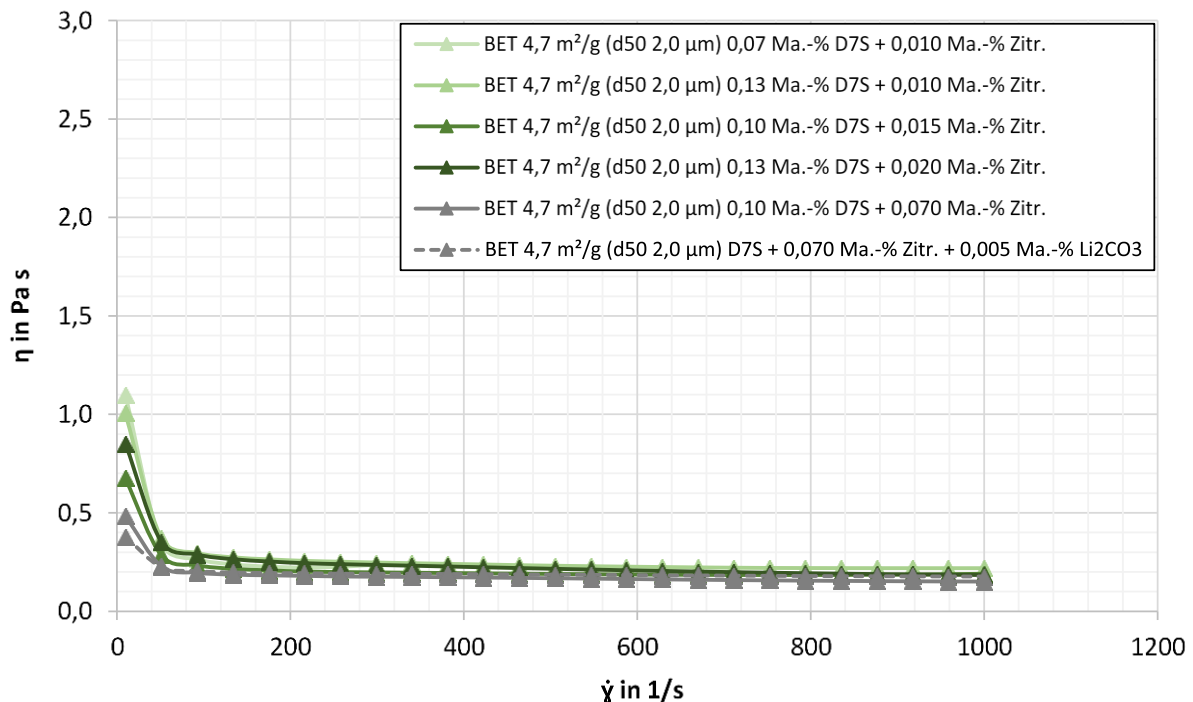


Abbildung 40: Dynamische Viskositäten der in Tabelle 10 und Tabelle 12 dargestellten Matrix-Suspensionen mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen 4,7 m²/g und dem Verflüssiger Darvan 7S in unterschiedlichen Konzentrationen in Kombination mit Zitronensäure in unterschiedlichen Konzentrationen und Lithiumcarbonat bei unterschiedlichen Scherraten.

6.5 Mischenergie der Modell-Feuerbetone während des Mischprozesses

In diesem Kapitel wird der Energieeintrag in die vollständigen Modell-Feuerbetone (inklusive Grobkorn) beim Mischen untersucht. Abbildung 41 zeigt die Leistungsaufnahme während des Mischens am Beispiel des Verflüssigers Castament FS60 bei einer Konzentration von 0,10 Ma.-% Castament FS60 für Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen (Tabelle 5 und Tabelle 6). Der Anstieg der Leistungsaufnahme nach 60 s korreliert mit dem Übergang vom Trocken- zum Nassmischen durch Zugabe von Wasser. Aufgrund anfänglicher Agglomerationseffekte steigt die Leistungsaufnahme zunächst an (bevor der Dispergiermechanismus vorherrscht) und erreicht, wie von Holleyn et al. [HOL2021] beschrieben, typischerweise ein Maximum, das mit dem Moment der Homogenisierung im plastischen Zustand übereinstimmt (bei gut fließenden Feuerbetonen mit multimodal verteilten keramischen Matrix-Zusammensetzungen und optimierten Eigenschaften). Danach kann die Leistungsaufnahme wieder sinken, bedingt durch die Wirkung der abgeschlossenen Dispersion und eine Deagglomeration der Partikel:

- Der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 m²/g, der mit PCE (Castament FS60 bei einer Konzentration von 0,10 Ma.-%) dispergiert wurde, verhält sich dilatant. Die gemessene Leistungsaufnahme zeigt einen kontinuierlichen Anstieg bis zu einem Wert von 1,15 kW am Ende der Messung (Abbildung 41). Diese Beobachtung wird durch die Ergebnisse der Messungen der dynamischen Viskositäten der entsprechenden Matrix-Suspensionen mit einer spezifischen Oberfläche von 1,0 m²/g bestätigt, die ebenfalls Dilatanz bei hohen Scherraten zeigen (

- Abbildung 34). Es kann geschlussfolgert werden, dass dieser Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$ während des Mischprozesses ebenfalls ein dilatantes Verhalten aufweist. Nach einem maximalen Energieverbrauch von $1,29 \text{ kW}$ und einer Mischzeit von 240 s kann hier jedoch ein Rückgang der aufgezeichneten Leistungsaufnahme beobachtet werden.
- Die Modell-Feuerbetone mit spezifischen Matrix-Oberflächen von $2,7$ und $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ erreichen maximale Leistungsaufnahmewerte von $0,80$ bzw. $0,82 \text{ kW}$, bevor die Leistungsaufnahme rasch abfällt. Der Abfall der Leistungsaufnahme kann auf die Partikelgrößenverteilung zurückgeführt werden. Wie bereits beschrieben und auch bei den Messungen der Viskositäten der Matrix-Suspensionen beobachtet, erniedrigt eine bi- und multimodale Partikelgrößenverteilung die Viskosität [KOC2011, KOC2009, BUE2004, ORT2002, SCH2012]. Die leicht niedrigeren maximalen Leistungsaufnahmewerte für den Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ($m = 0,913$ (RRSB), Tabelle 9) im Vergleich zum Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ($m = 1,168$ (RRSB), Tabelle 9) können auf die multimodale Partikelgrößenverteilung (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5) zurückgeführt werden.
- Die niedrigsten maximalen Werte der Leistungsaufnahme von $0,37$ und $0,31 \text{ kW}$ wurden für die Modell-Feuerbetone mit den höchsten spezifischen Matrix-Oberflächen von $4,5$ bzw. $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ beobachtet. Nach einer kurzen Phase der Stabilität sinken die Werte ab. Die Ergebnisse der Messungen der dynamischen Viskositäten der entsprechenden Matrix-Suspensionen im Bereich hoher Scherraten bestätigen diese Ergebnisse (
- Abbildung 34). Das Fließverhalten (bei hohen Scherraten) kann als nahezu Newton'sches Verhalten (und leicht scherverdünnend) beschrieben werden.

Im PCE-System (Castament FS60) lässt sich als Trend erkennen, dass die Modell-Feuerbetone mit einer hohen spezifischen Matrix-Oberfläche geringere Werte der Leistungsaufnahme aufweisen als Modell-Feuerbetone mit einer niedrigen spezifischen Matrix-Oberfläche. Eine bewertende Schlussfolgerung aus diesen Ergebnissen wäre, dass scherverdünnendes Verhalten während des Mischens erstrebenswerter ist, während Dilatanz-Effekte energetisch schlechter sind und zu erhöhtem Verschleiß des Mischwerkzeugs sowie zu einer Temperaturerhöhung führen. Vergleichbare Ergebnisse werden bei der Leistungsaufnahme der anderen Modell-Feuerbetone mit den Verflüssiger-Systemen PMA (Darvan 7S) und NaTPP (N25-15) und deren unterschiedlichen Konzentrationen beobachtet. Dennoch sind die Effekte und Unterschiede in den aufgezeichneten Werten der Leistungsaufnahme bei den Modell-Feuerbetonen mit PMA oder NaTPP weniger ausgeprägt als bei den Modell-Feuerbetonen mit PCE. Wie bei den entsprechenden Matrix-Suspensionen beobachtet, kann dies durch den höheren Wassergehalt und die damit niedrigere Viskosität bei hohen Scherraten erklärt werden.

Bei Variationen der Verflüssiger-Konzentration ist zu beobachten, dass eine Erhöhung zu einem geringeren aufgezeichneten Maximalwert der Leistungsaufnahme führt (

Abbildung 42). Dies wurde für nahezu alle Matrix-Zusammensetzungen und Verflüssiger-Systeme sowie Konzentrationen beobachtet. Es war jedoch nicht möglich, die Unterschiede mit der Präzision wie bei Modell-Feuerbetonen mit PCE (Castament FS60) herauszuarbeiten, da die höheren Wassergehalte (und damit niedrigeren Werte der Leistungsaufnahme) die Selektivität der Messergebnisse verringerten. Niedrigere Maximalwerte der Leistungsaufnahme können darauf zurückgeführt werden, dass eine größere Anzahl von Verflüssiger-Molekülen pro spezifische Oberfläche zur Verfügung steht, wodurch diese an die Matrix-Oberflächen-Partikel adsorbieren können. Dadurch wird die Effizienz des Verflüssigers erhöht, was das

Mischen des Feuerbetons erleichtert. Eine mögliche Überdosierung aller Arten von Polymer-Verflüssigern kann jedoch nachteilige Auswirkungen auf das Fließverhalten von Feuerbetonen haben.

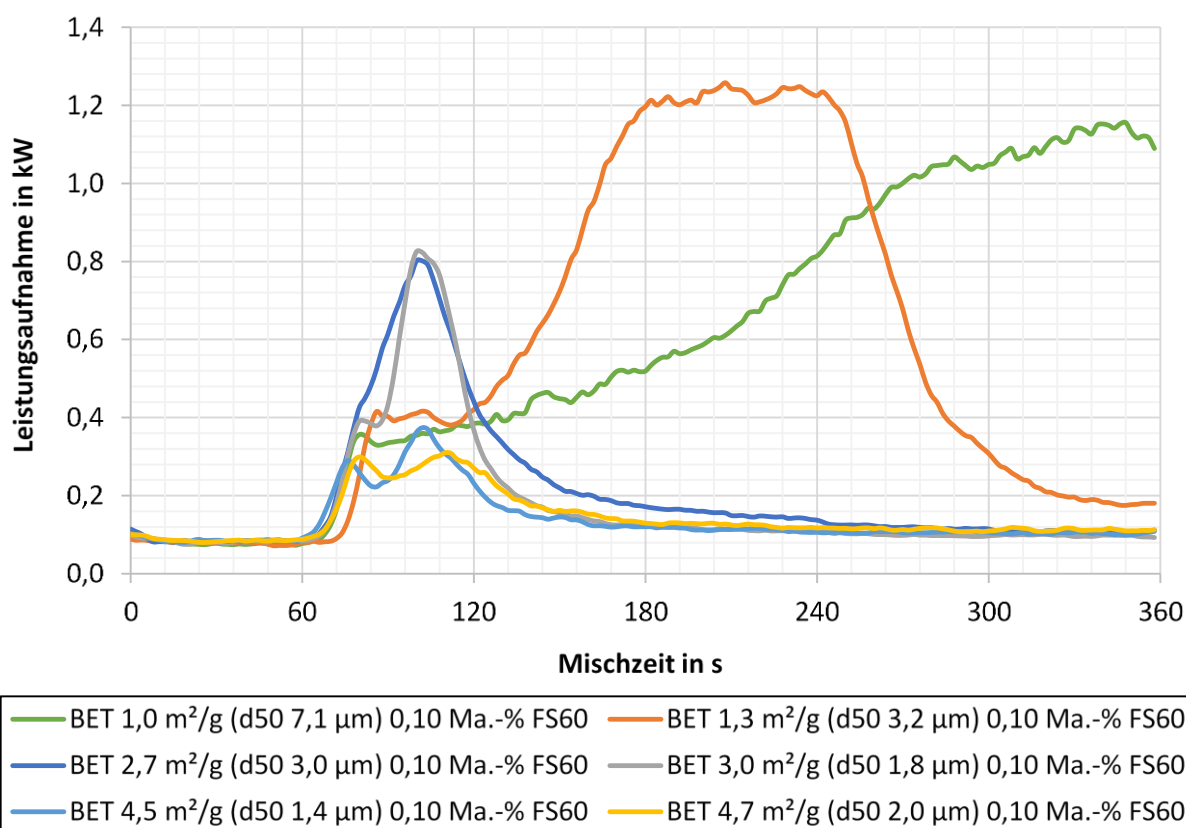


Abbildung 41 Leistungsaufnahme über die Mischzeit während des Mischprozesses für die Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen und bei Verwendung des PCE-Verflüssigers (Castament FS60) in einer Konzentration von 0,10 Ma.-% (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 6).

Für einen umfassenderen Vergleich der verschiedenen Feuerbetone wurde die benötigte Mischenergie über die jeweilige gesamte Mischzeit durch numerische Integration der gemessenen Leistungsaufnahme berechnet. Die gesamte benötigte Mischenergie für die Modell-Feuerbetone (Tabelle 5 und Tabelle 6) ist in Abbildung 43 dargestellt. Die Mischenergie für die Modell-Feuerbetone mit PMA (Darvan 7S) und NaTPP (N25-15) zeigt geringere Schwankungen in Bezug auf die Konzentration des Verflüssigers und ist deutlich niedriger als bei den mit PCE (Castament FS60) verflüssigten Modell-Feuerbetone. Dies kann auf die höheren Wassergehalte von 6,3 und 6,7 Ma.-% (für PMA und NaTPP) gegenüber 4,8 Ma.-% (für PCE) zurückgeführt werden, wie es auch bei den Untersuchungen der Matrix-Suspensionen beobachtet wurde. Höhere Wassergehalte verringern die interpartikulären Kräfte bei hohen Scherraten während des Mischens. Ein klarer Trend zeigt sich bei der Betrachtung der verschiedenen Verflüssiger-Systeme: Modell-Feuerbetone mit niedrigeren spezifischen Matrix-Matrix-Oberflächen erfordern mehr Mischenergie als solche mit höheren spezifischen Matrix-Oberflächen. Eine niedrigere spezifische Matrix-Oberfläche führt zu Dilatanz-Effekten aufgrund höherer innerer Reibung, weshalb mehr Energie benötigt wird. Eine höhere Konzentration von Verflüssiger reduziert die benötigte Mischenergie. Der Effekt einer Überdosierung von Verflüssigern wurde nicht untersucht.

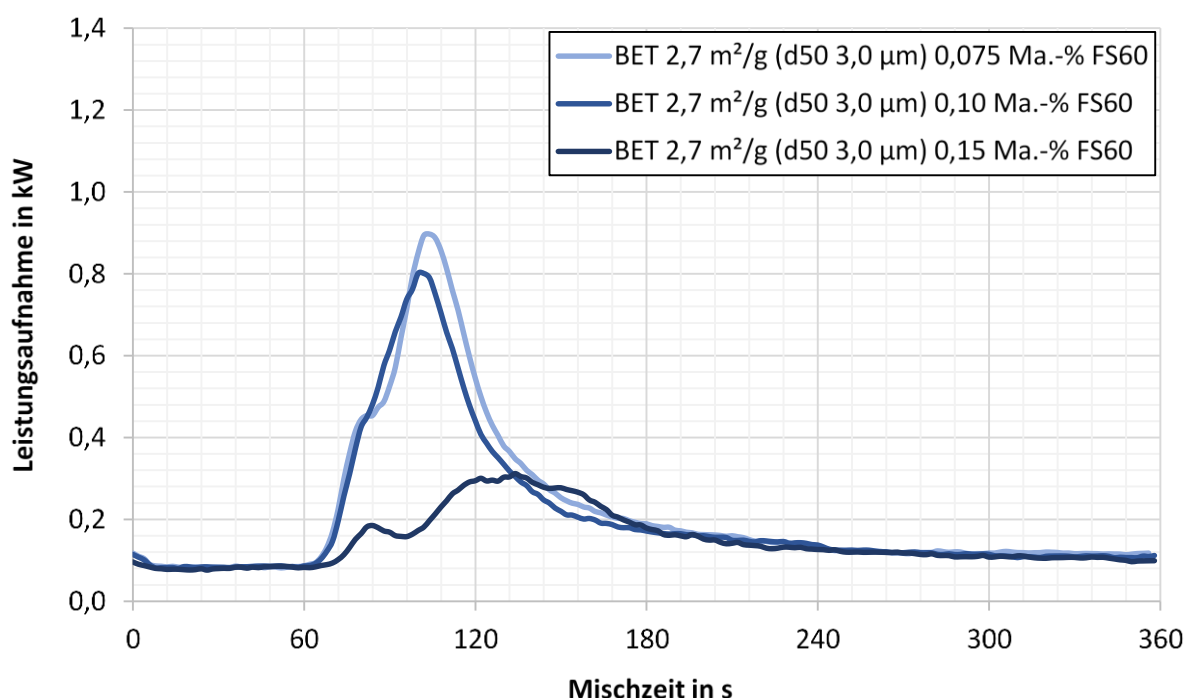


Abbildung 42: Leistungsaufnahme über die Mischzeit während des Mischprozesses für die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ und bei Konzentrationen des PCE-Verflüssigers (Castament FS60) von 0,075, 0,10 und 0,15 Ma.-% (Tabelle 5 und Tabelle 6).

Der gemessene Wert für die Mischenergie des Modell-Feuerbetons mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer Konzentration von Castament FS60 von 0,075 Ma.-% weicht von dem herausgearbeiteten Muster ab. Die niedrigste Konzentration von Castament FS60 und das stark dilatante Verhalten dieses Modell-Feuerbetons könnten zu einer sehr hohen Mischenergie geführt haben, was möglicherweise den riemengetriebenen Mischer überlastete. Dadurch könnten die gemessenen Werte zu niedrig sein, da der Rührer nicht mehr, wie angesteuert, rotieren kann.

Die leicht erhöhte Mischenergie der Mischung mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ im Vergleich zu der Mischung mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ entspricht nicht dem zuvor genannten Trend, dass die Modell-Feuerbetone mit höherer spezifischer Matrix-Oberfläche weniger Mischenergie erfordern als solche mit niedrigerer spezifischer Matrix-Oberfläche. Es ist notwendig, zur Interpretation die Partikelgrößenverteilung der Matrix zu diskutieren. Messungen der dynamischen Viskosität von Matrix-Suspensionen mit einer spezifischen Oberfläche von $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ zeigten Dilatanz-Effekte bei hohen Scherraten. Eine Erklärung für die auftretenden Dilatanz-Effekte (wenn auch schwach ausgeprägt) könnte der hohe Anteil einer einzelnen Partikelfraktion (19 Ma. % CTC20, $m = 1,168$ (RRSB), Tabelle 9) in dieser Matrix-Zusammensetzung trotz höherer spezifischer Matrix-Oberfläche (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5) sein. Aufgrund des hohen Anteils einer feinen Partikelfraktion können bei Scherung des Materials die Partikel verstärkt kollidieren, was die Viskosität erhöht und Dilatanz-Effekten bewirkt (auch bei kleinen Partikeln) [SCH2012]. Im Gegensatz dazu hat die Mischung mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ eine multimodale Verteilung feiner Partikel ($m = 0,913$ (RRSB), Tabelle 9), was einen positiven Einfluss auf die Mischenergie haben könnte [KOC2011, KOC2009, BUE2004, ORT2002, SCH2012].

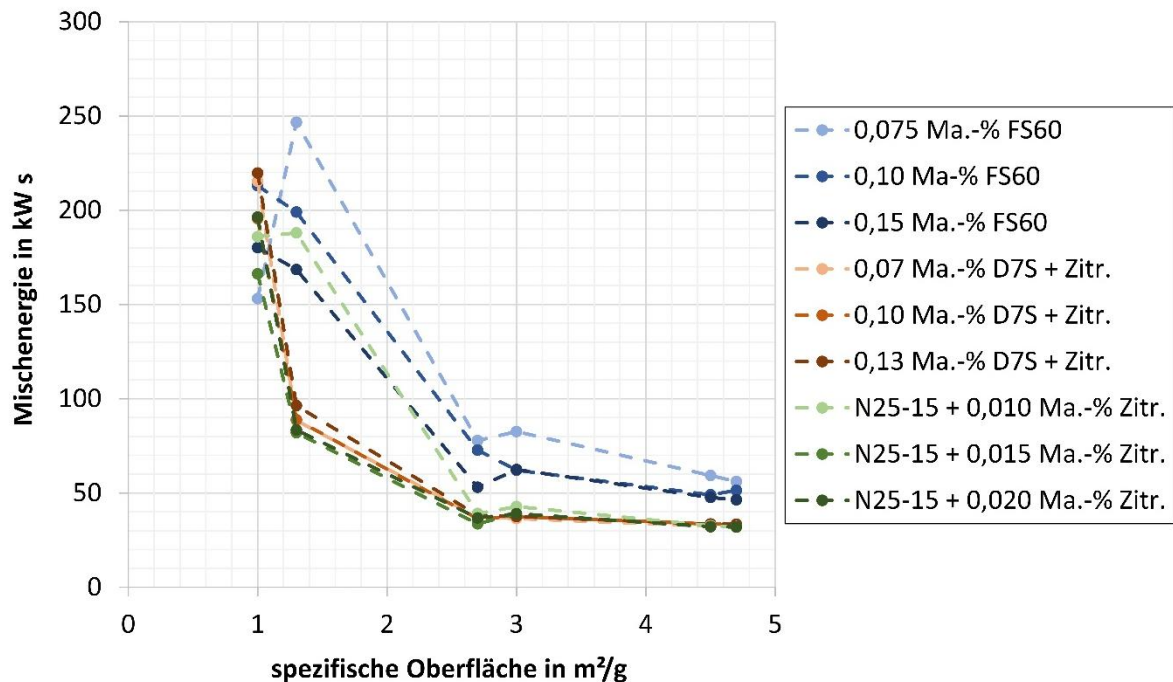


Abbildung 43: Mischenergie aller untersuchten Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen und Verflüssigern sowie deren Konzentrationen (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 6).

6.6 Temperaturentwicklung während des Mischprozesses der Modell-Feuerbetone

Messungen der Temperatur während des Mischprozesses zeigten, dass die Temperaturentwicklung der Modell-Feuerbetone während des Prozesses direkt mit der Mischenergie und folglich mit der spezifischen Matrix-Oberfläche korreliert (Abbildung 43 und Abbildung 44). Es wird deutlich, dass Modell-Feuerbetone mit einer Matrix, die größere Mengen hochgesinterter und (sehr) fein gemahlener Al_2O_3 -Rohstoffe (mit hoher spezifischer Oberfläche) enthält, während des Mischprozesses weniger erwärmen als Modell-Feuerbetone mit niedrigeren spezifischen Matrix-Oberflächen. Eine gestrichelte Linie in Abbildung 44 beschreibt die Abhängigkeit der Mischenergie und der Temperaturentwicklung (mit einem degressiven Verlauf). Der Einsatz von PCE führte zu Temperaturerhöhungen der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen, die im Bereich von 3,1 bis 13,3 K während des Mischprozesses lagen. Die mit PMA und NaTPP dispergierten Feuerbetone zeigen reduzierte Mischenergien (Abbildung 43). Dies erklärt, warum diese Systeme typischerweise beim Mischen weniger erwärmen, insbesondere bei Modell-Feuerbetonen mit hohen spezifischen Matrix-Oberflächen, im Bereich von 1,0 bis 13,0 K bzw. 0,8 bis 13,3 K. Der höhere Wasserbedarf von mit PMA oder NaTPP verflüssigten Modell-Feuerbetonen im Vergleich zu mit PCE verflüssigten Modell-Feuerbetonen (was zu niedrigeren erforderlichen Mischenergien führt) spielt dabei eine Rolle. Bei mit PMA oder NaTPP verflüssigten Modell-Feuerbetonen muss aufgrund einer verringerten Dispergierstärke im Vergleich zu mit PCE verflüssigten Modell-Feuerbetonen der Wassergehalt erhöht werden.

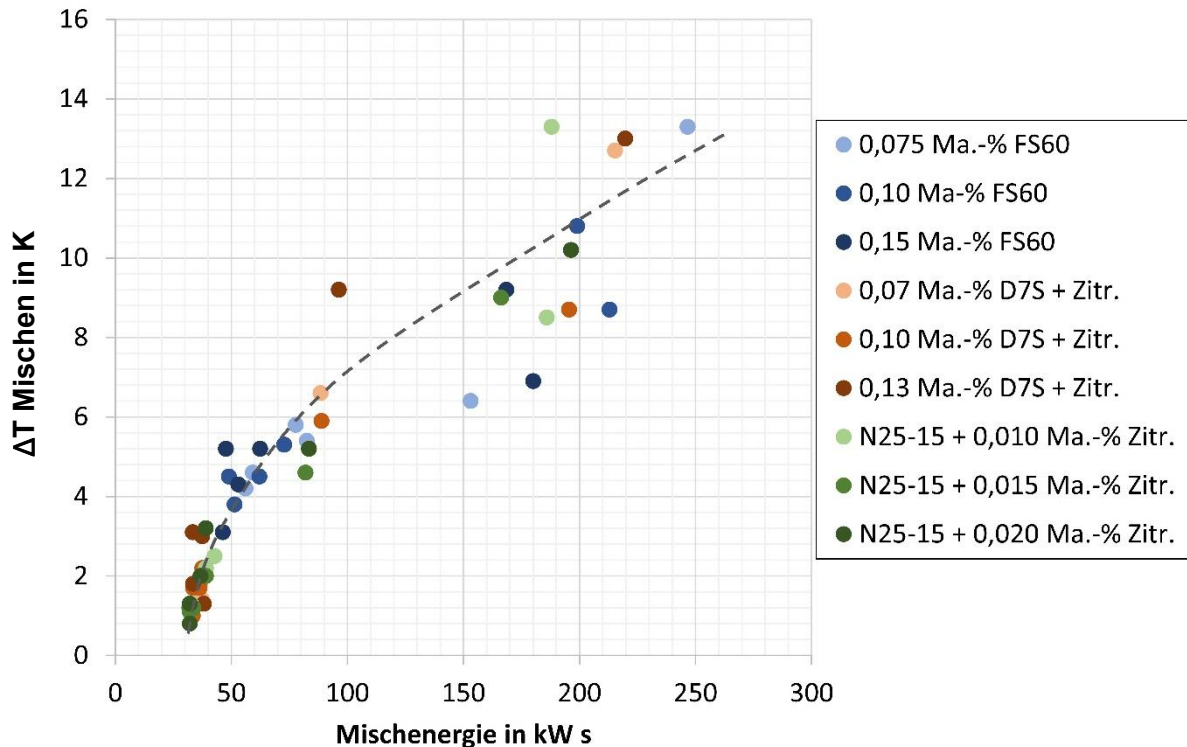


Abbildung 44: Temperaturerhöhung während des Mischprozesses aller untersuchten Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen und Verflüssigern sowie Konzentrationen (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 6).

6.7 Massetemperaturen der Modell-Feuerbetone nach dem Mischprozess

6.7.1 Variation PCE, Variation PMA mit konstanter Zitronensäure und Variation Zitronensäure mit konstantem NaTPP

Das rheologische Verhalten und das Fließverhalten von Feuerbetonen werden durch die Massetemperatur beeinflusst. Eine erhöhte Massetemperatur kann die Fließgrenze und die Viskosität erniedrigen [JOH2014, UEB2016, GOL2024]. Eine Erklärung dafür ist, dass thermisch angeregte Bewegungen die interpartikuläre Reibung sowie strukturstabilisierende Kräfte innerhalb der Suspension reduzieren [UEB2016]. Außerdem kann die Massetemperatur den Prozess des ersten Ansteifens und des Abbindens der Feuerbetone beeinflussen.

Die Massetemperaturen der untersuchten Modell-Feuerbetone nach dem Mischen unterscheiden sich deutlich, was auf die unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen (und auch auf den verwendeten Verflüssiger, der den Wassergehalt beeinflusst) zurückzuführen ist. Die Modell-Feuerbetone werden hauptsächlich durch den Mischprozess (und auch durch die Raum-, Rohstoff- und Wassertemperatur) erwärmt. Die gemessenen Temperaturen nach dem Mischen der Modell-Feuerbetone sind in Abbildung 45 dargestellt.

- Bei einer höheren spezifischen Matrix-Oberfläche erwärmen sich die Modell-Feuerbetone während des Mischens weniger. Dies lässt sich durch das dilatante Verhalten der Modell-Feuerbetone mit niedriger spezifischer Matrix-Oberfläche erklären. Modell-Feuerbetone mit höheren spezifischen Matrix-Oberflächen zeigen tendenziell ein rheologisches Verhalten, das eher Newton'sch oder scherverdünnend ist, und benötigen daher weniger Mischenergie. Dadurch heizen sie sich im Mischprozess weniger auf.

- Der Einfluss des verwendeten Verflüssigersystems spiegelt sich indirekt in der Temperatur der Modell-Feuerbetone wider. Modell-Feuerbetone, die mit PCE (Castament FS60) dispergiert wurden, zeigen nach dem Mischen eine höhere Temperatur als solche, die mit PMA (Darvan 7S in Kombination mit Zitronensäure) dispergiert wurden. Die niedrigsten Massetemperaturen werden bei Modell-Feuerbetonen beobachtet, die mit NaTPP (N25-15) und Zitronensäure dispergiert wurden. Der größte Einfluss liegt hier im Wasserbedarf, der in dieser Reihenfolge ansteigt: 4,8 Ma.-%, 6,3 Ma.-% und 6,7 Ma.-% (Tabelle 5 und Tabelle 6). Der Wassergehalt musste aufgrund der reduzierten Dispergierstärke von PMA und NaTPP im Vergleich zu PCE angepasst werden. Ein höherer Wassergehalt reduziert die interpartikulären Kräfte bei den hohen Scherraten des Mischens, so dass sich die Modell-Feuerbetone mit höherem Wassergehalt weniger erwärmen.
- Höhere Konzentrationen der jeweiligen Verflüssiger führen in den meisten Fällen zu niedrigeren Temperaturen der Modell-Feuerbetone. Dies lässt sich durch die geringere Mischenergie erklären, die erforderlich ist, wenn mehr Verflüssiger verwendet wird. Die erhöhte Wirksamkeit der Verflüssiger bei höheren Konzentrationen und damit schwächere interpartikuläre Kräfte im Mischprozess führen zu niedrigeren Temperaturen der Modell-Feuerbetone.
- Mehr monomodal verteilte Matrix-Zusammensetzungen (wie bei Modell-Feuerbetonen mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ($m = 1,168$ (RRSB), Tabelle 9) mit einem hohen Anteil an einer einzelnen Partikelfraktion (19 Ma.-% von CTC20, Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5) neigen dazu, sich dilatant zu verhalten [SCH2012] (wenn auch schwach ausgeprägt), was eine höhere Mischenergie erfordert und die Massetemperaturen (leicht) erhöht. Multimodale Partikelgrößenverteilungen der Matrix (wie bei Modell-Feuerbetonen mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ($m = 0,913$ (RRSB))) können die Mischenergie verringern [KOC2011, KOC2009, BUE2004, ORT2002, SCH2012]. Dies führt zu niedrigeren Temperaturen der Modell-Feuerbetone.

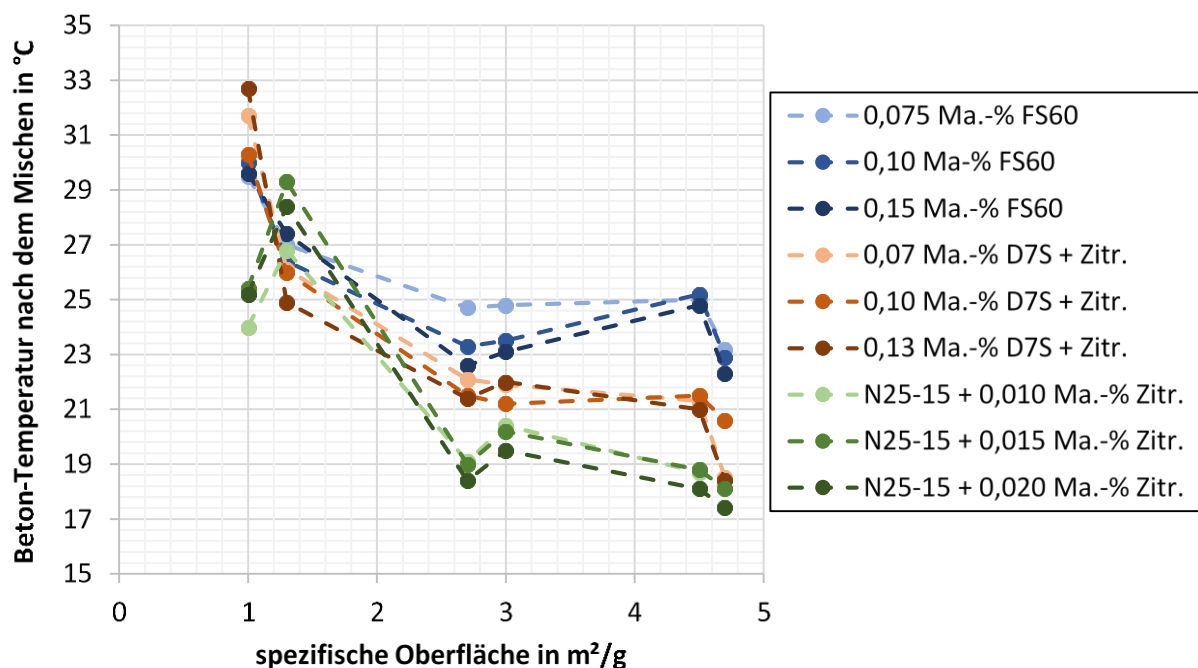


Abbildung 45: Massetemperaturen aller untersuchten Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen und Verflüssigern in verschiedenen Konzentrationen, direkt nach dem Mischen (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 6).

6.7.2 Variation PMA sowie Zitronensäure und zusätzlicher Zugabe von Lithiumcarbonat

Bei gleichmäßiger Erhöhung der Konzentration von Darvan 7S und Zitronensäure (und Lithiumcarbonat) der Modell-Feuerbetone mit den spezifischen Matrix-Oberflächen von 1,0; 2,7 und 4,7 m²/g erkennt man in Abbildung 46 ähnliche Trends wie bei der Betrachtung der übrigen Versatzmischungen (Abbildung 45, mit gleichen Erklärungen):

- Bei einer höheren spezifischen Matrix-Oberfläche heizen sich die Feuerbetone während des Mischens weniger auf.
- Höhere Konzentrationen von Darvan 7S und Zitronensäure führen (wahrscheinlich wegen einer besseren Mischbarkeit durch eine verbesserte Wirkweise der verflüssigenden Wirkung der Zitronensäure) zu niedrigeren Massetemperaturen. Deutlich niedrigere Feuerbetontemperaturen von 18,5 bis 24,8 °C werden bei Zugabe von 0,015; 0,020 und 0,070 Ma.-% Zitronensäure gemessen. Durch die zusätzliche Zugabe von 0,005 Ma.-% Lithiumcarbonat wird diese Tendenz nicht beeinflusst.

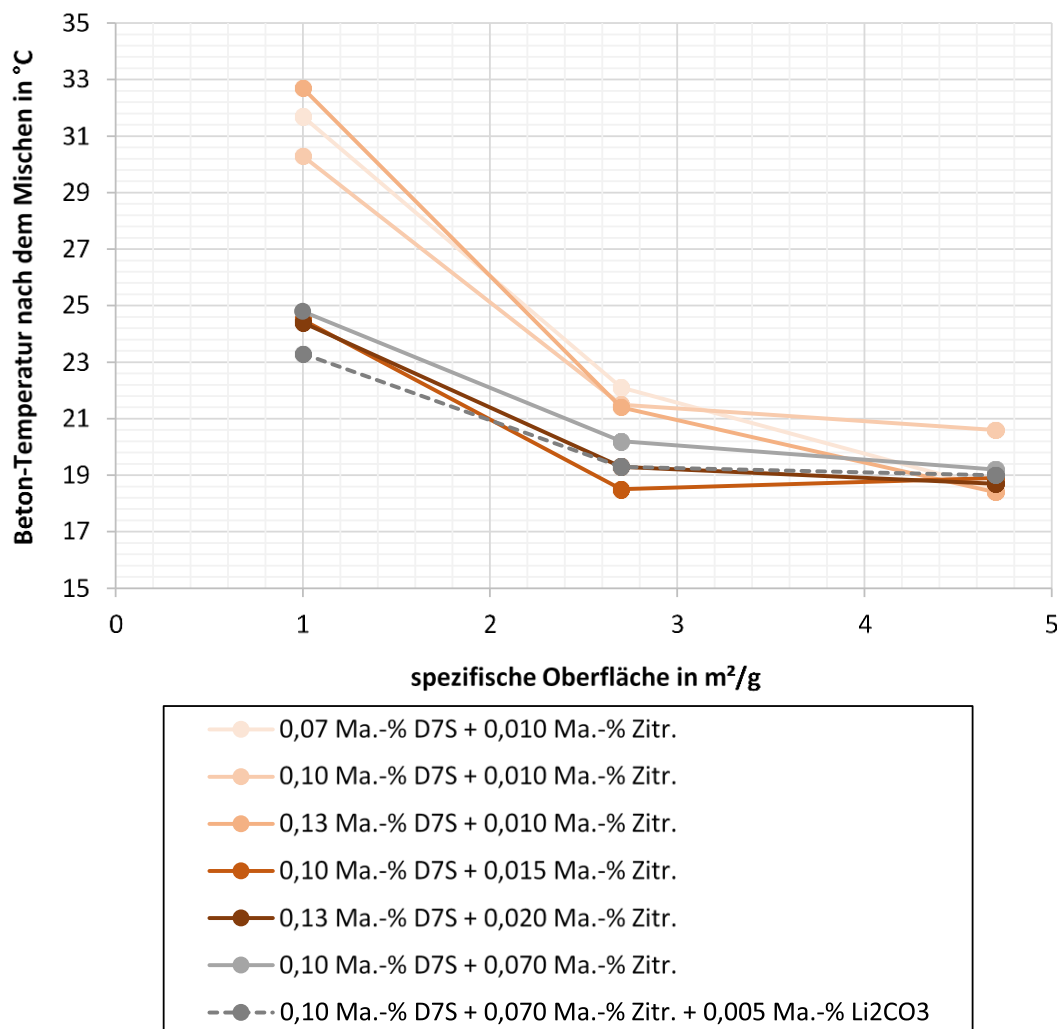


Abbildung 46: Massetemperaturen aller untersuchten Modell-Feuerbetone mit den spezifischen matrix-Oberflächen 1,0; 2,7 und 4,7 m²/g mit unterschiedlichen Konzentrationen des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und unterschiedlichen Konzentrationen von Zitronensäure und Lithiumcarbonat, direkt nach dem Mischen (Tabelle 5 und Tabelle 8).

6.8 Rheologisches Verhalten der Feuerbetone

6.8.1 Variation PCE, Variation PMA mit konstanter Zitronensäure und Variation Zitronensäure mit konstantem NaTPP

Das rheologische Verhalten der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen, die mit dem PCE-Verflüssiger Castament FS60 in einer Konzentration von 0,15 Ma.-% dispergiert wurden (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 6), ist in Abbildung 47 dargestellt. Mithilfe des Viskomat NT wurden die Messgrößen Drehzahl und Drehmoment ermittelt. Obwohl sich aufgrund der Geometrie des Messtopfes und der Messkugel keine ideale rotationssymmetrische Scherfläche einstellt (kein definierter Scherspalt) und der Schervorgang somit in einem dreidimensionalen Störfeld abläuft, korrelieren diese Messgrößen mit den rheologischen Größen Scherrate und Scherspannung. Regressionskurven von Mittelwerten realer Messpunkte wurden nach dem Modell von Herschel-Bulkley (Formel 4) berechnet [FER1999, MEZ2016, UEB2016, ELF2018, MAG2021]. Das Bestimmtheitsmaß R^2 ist mit 0,946 bis 0,999 sehr gut. Die entsprechenden Gleichungen, die den jeweiligen Kurvenverlauf beschreiben, sind in Abbildung 47 dargestellt. Eine systematische Korrelation des rheologischen Verhaltens und der spezifischen Matrix-Oberfläche lässt sich beobachten, jedoch nicht als absolute Werte, sondern nur im relativen Vergleich:

- Die Feuerbetone mit den spezifischen Matrix-Oberflächen 1,0 und 1,3 m²/g verhalten sich bei Erhöhung der Scherung klar dilatant (erkennbar am progressiven Kurvenverlauf). Die n-Werte zeigen dies deutlich mit 1,4 und 1,3 an. Bei einer niedrigen Scherrate zeigen die Modell-Feuerbetone kleine Werte für die Scherspannung. Bei erhöhter Scherung steigen die Werte überproportional an. Dilatanz bei steigender Scherrate wurde ebenfalls bei der entsprechenden Matrix-Suspension mit spezifischer Oberfläche von 1,0 m²/g beobachtet (
- Abbildung 34). Wie bereits erklärt, führt das Verkeilen von größeren Partikeln, was eine Folge der grobkörnigen Zusammensetzung der Matrix (mit einer niedrigen spezifischen Oberfläche) ist, während der Materialbewegung zu Dilatanz [BUE2004]. Die relative Fließgrenze des Modell-Feuerbetons mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 m²/g ist mit 0,5 N mm und des Modell-Feuerbetons mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,3 m²/g mit 1,6 N mm (sehr) niedrig. Diese niedrigen Werte (die niedrigsten Werte dieser Messreihe) zeigen, dass bei (sehr) niedrigen Scherraten wenig Kraft aufgewendet werden muss, damit die Modell-Feuerbetone fließen. Dies korreliert mit den Ergebnissen der Untersuchung der Matrix-Suspension mit einer spezifischen Oberfläche von 1,0 m²/g, da im niedrigen Scherratenbereich sehr niedrige dynamische Viskositäten gemessen werden (
- Abbildung 34). Auch die erhöhten Massetemperaturen der Modell-Feuerbetone mit niedrigen spezifischen Matrix-Oberflächen (Abbildung 45, Erklärung zu den Temperaturunterschieden unter Kapitel 6.7) können zu einer niedrigen Fließgrenze beitragen [JOH2014, UEB2016, GOL2024]. Die relative Viskosität dieser Versätze beträgt 15,2 N mm minⁿ (spezifische Matrix-Oberfläche 1,0 m²/g) und 6,1 N mm minⁿ (spezifische Matrix-Oberfläche 1,3 m²/g).
- Die Modell-Feuerbetone mit höheren spezifischen Matrix-Oberflächen von 2,7 und 3,0 m²/g (der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g hat außerdem die breiteste Partikelgrößenverteilung) weisen pseudo-Newton'sches (Bingham mit niedriger Fließgrenze) Verhalten auf, was durch n = 1 bestätigt wird [FER1999, MEZ2016, UEB2016, MAG2021, ELF2018]. Über den gesamten

Scherratenbereich hinweg nimmt die Scherspannung proportional zu. Hier kommt es sehr wahrscheinlich zu einer Überlagerung von scherverdickendem und scherverdünnendem Verhalten. Die bi- und multimodale Verteilung der Feuerbeton-Matrix beeinflusst das Fließverhalten positiv [KOC2011, KOC2009, BUE2004, ORT2002, SCH2012]. Matrix-Suspensionen mit einer spezifischen Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ zeigen aus den gleichen Gründen ebenfalls pseudo-Newton'sches Fließen über den gesamten Scherratenbereich hinweg (

- Abbildung 34). Die Fließgrenze der Modell-Feuerbetone beträgt $4,6 \text{ N mm}$ (spezifische Matrix-Oberfläche $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$) und $3,4 \text{ N mm}$ (spezifische Matrix-Oberfläche $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$). Die relative Viskosität beider Modell-Feuerbetone ist recht vergleichbar und beträgt $7,7 \text{ mm min}^n$ (spezifische Matrix-Oberfläche $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$) und $6,2 \text{ mm min}^n$ (spezifische Matrix-Oberfläche $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$). Diese Werte für die relative Viskosität liegen im unteren Bereich dieser betrachteten Messreihe.
- Die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ und besonders $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ zeigen strukturviskoses Verhalten (erkennbar am degressiven Kurvenverlauf), was durch die n -Werte von $0,8$ und $0,6$ eindeutig beschrieben wird. Bei niedrigen Scherraten weisen die Modell-Feuerbetone hohe Werte für die Scherspannung auf. Bei zunehmender Scherung kommt es zu einem Abklingen der Kurve und unterproportionalen Werten für die Scherspannung. Die Modell-Feuerbetone zeigen eine relative Fließgrenze von $20,2 \text{ N mm}$ (spezifische Matrix-Oberfläche $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$) und $40,9 \text{ N mm}$ (spezifische Matrix-Oberfläche $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$) sowie eine relative Viskosität von $10,7 \text{ N mm min}^n$ (spezifische Matrix-Oberfläche $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$) und $47,7 \text{ N mm min}^n$ (spezifische Matrix-Oberfläche $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$). Die entsprechenden Matrix-Suspensionen mit einer spezifischen Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ verhalten sich ebenfalls strukturviskos und zeigen scherverdünnendes Verhalten bei Erhöhung der Scherrate (
- Abbildung 34). Im niedrigen Scherratenbereich weisen die Suspensionen hohe dynamische Viskositäten auf, die bei höheren Scherraten stark abfallen. Sowohl für die Modell-Feuerbetone als auch für die Matrix-Suspensionen lässt sich dies auf den erhöhten Anteil der feinsten Komponente (Reaktivtonerde RG4000 mit einer spezifischen Oberfläche von $6,9 \text{ m}^2/\text{g}$) zurückführen. Eine Erklärung hierfür ist die hohe spezifische Oberfläche der Partikel sein. Im Ruhezustand werden zahlreiche interpartikuläre Kräfte aufgebaut, die zu einer hohen Viskosität führen. Die zunehmende Scherung reduziert die interpartikulären Kräfte und führt zu einer Abnahme der Viskosität [SCH2012].

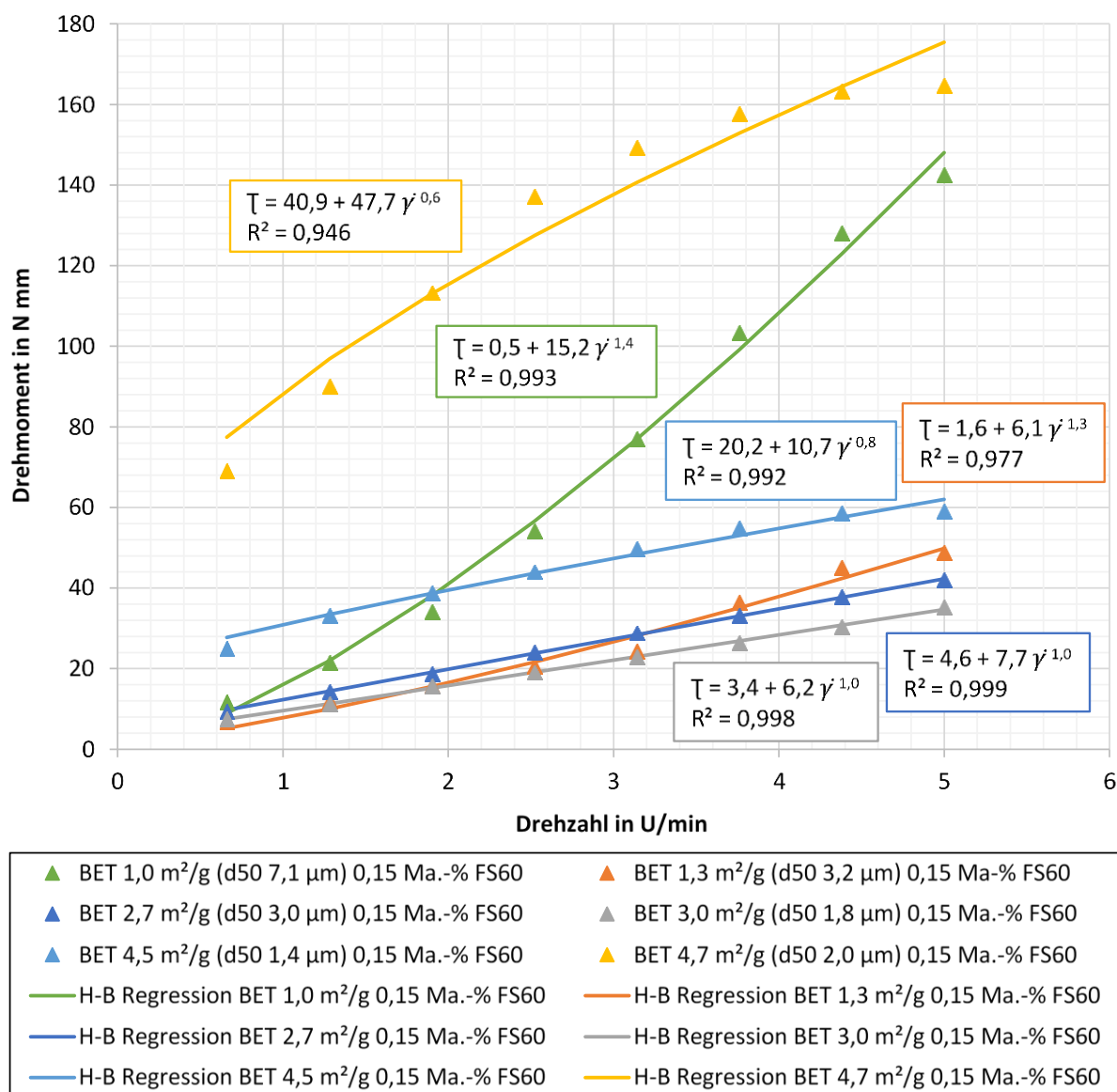


Abbildung 47: Rheologisches Verhalten aller untersuchten Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen am Beispiel des PCE-Verflüssigers Castament FS60 in der Konzentration 0,15 Ma.-% (Regressionskurve nach Herschel-Bulkley (Formel 4): relative Fließgrenze in N mm, relative Viskosität in N mm minⁿ, n-Wert, Bestimmtheitsmaß R² (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 6).

Die Trends bzw. Korrelationen, die bei dieser Messreihe aufgezeigt wurden, können auch bei den übrigen Modell-Feuerbetonen mit den unterschiedlichen Verflüssigern und deren Konzentrationen beobachtet werden. Für einen übergreifenden Vergleich sind in Abbildung 48, Abbildung 49 und Abbildung 50 die Konstanten aus den Gleichungen der Herschel-Bulkley Regression (n, τ_0 und k aus Formel 4), die die Kurvenverläufe und somit das rheologische Verhalten der Feuerbetone beschreiben, jeweils gegen die Matrix-Oberfläche aufgetragen.

Werte für den n-Wert, die relative Fließgrenze (τ_0) und die relative Viskosität (k) der Modell-Feuerbetone mit einer niedrigen spezifischen Oberfläche von 1,0 m²/g können nicht für die Modell-Feuerbetone mit 0,075 Ma.-% Castament FS60 und 0,07; 0,10 Ma.-% Darvan 7S (in Kombination mit Zitronensäure) sowie 0,05 Ma.-% N25-15 mit 0,010; 0,015; 0,020 Ma.-% Zitronensäure ermittelt werden. Die Modell-Feuerbetone mit dieser Matrix-Zusammensetzung wiesen wahrscheinlich eine zu hohe Fließgrenze auf, so dass die Messungen abbrachen. Für den Versatz mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,3 m²/g mit 0,05 Ma.-% N25-15 und

0,010 Ma.-% Zitronensäure konnten ebenfalls keine Werte ermittelt werden. Dies bildet indirekt die niedrigere Dispergierstärke von PMA und NaTPP gegenüber PCE und auch die Abhängigkeit von der Verflüssigerkonzentration bei Modell-Feuerbetonen mit (sehr) niedriger spezifischer Matrix-Oberfläche ab. Für den Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,7 m²/g mit 0,05 Ma.-% N25-15 und 0,010 Ma.-% Zitronensäure konnten ebenfalls keine Werte für die Herschel-Bulkley-Parameter ermittelt werden. Der Modell-Feuerbeton steifte sehr zeitnah nach dem Mischprozess an.

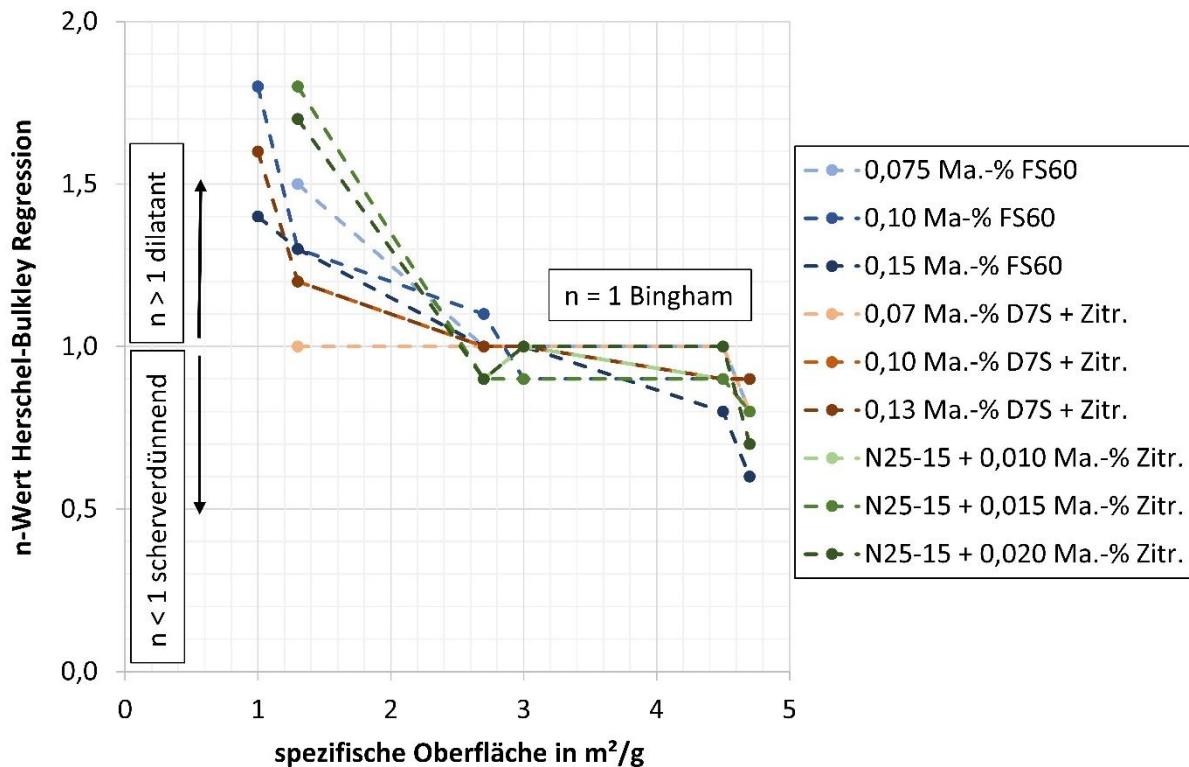


Abbildung 48: n-Wert (Regression nach Herschel-Bulkley) aller betrachteten Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen, Verflüssigern und Konzentrationen (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 6).

Wie in Abbildung 48 dargestellt, zeigen die n-Werte der Modell-Feuerbetone mit niedrigen spezifischen Matrix-Oberflächen (1,0 und 1,3 m²/g) mit $n > 1$ von 1,0 bis 1,8 dilatantes Verhalten an [BUE2004]. Die höhere spezifische Matrix-Oberfläche der Modell-Feuerbetone mit spezifischen Matrix-Oberflächen von 2,7 und 3,0 m²/g (der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g hat außerdem die breiteste Partikelgrößenverteilung durch die multimodale Matrix-Zusammensetzung) führt zu Werten von $n \approx 1$ (0,9; 1,0; 1,1), die pseudo-Newton'sches (Bingham mit niedriger Fließgrenze) Fließen (wahrscheinlich durch eine Überlagerung von scherverdickendem und scherverdünnendem Verhalten) über den gesamten Scherratenbereich hinweg beschreiben [KOC2011, KOC2009, BUE2004, ORT2002, SCH2012]. Für die Modell-Feuerbetone mit spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,5 und 4,7 m²/g beschreiben Werte $n < 1$ von 0,6 bis 1,0 strukturviskoses Verhalten, was durch hohe interpartikuläre Kräfte bei niedrigen Scherraten [SCH2012] und Abnahme dieser Kräfte und somit verbessertes Fließen durch eine Erniedrigung der relativen Viskosität bei erhöhter Scherung erklärt werden kann.

Für alle Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen Verflüssigern und deren Konzentrationen kann man den Trend erkennen, dass die relative Fließgrenze mit höherer spezifischer Matrix-

Oberfläche (stark) ansteigt (Abbildung 49). Die relative Viskosität fällt mit zunehmender spezifischer Matrix-Oberfläche zunächst ab und steigt dann wieder (stark) an (Abbildung 50):

- Modell-Feuerbetone mit einer niedrigen spezifischen Matrix-Oberfläche ($1,0$ und $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$) zeigen dilatantes Verhalten [BUE2004] mit Werten von Null (keine Fließgrenze) oder (sehr) niedrigen relativen Fließgrenzen von $0,0$ bis $9,0 \text{ N mm}$ und Werten von $4,6$ bis $31,0 \text{ mm min}^n$ für die relative Viskosität. Die Matrix-Suspensionen mit spezifischer Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ in Abbildung 34, Abbildung 35 und Abbildung 36 zeigen bei sehr niedrigen Scherraten (sehr) niedrige dynamische Viskositäten. Hier ist eine klare Korrelation zu den sehr niedrigen relativen Fließgrenzen abbildbar. Bei Modell-Feuerbetonen mit einer niedrigen spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$ werden bei Verwendung von PCE (Castament FS60) trotz niedrigerem benötigtem Wassergehalt (aufgrund der höheren Dispergierstärke) geringere relative Viskositäten von $6,4$ bis $8,9 \text{ mm min}^n$ gemessen als bei PMA (Darvan 7S in Kombination mit Zitronensäure) mit $8,4$ bis $10,5 \text{ mm min}^n$ und NaTPP (N25-15) mit Zitronensäure mit $7,3$ bis $13,7 \text{ mm min}^n$. Vorsichtig interpretiert, scheint die Performance von diesem PCE bei sehr niedrigen spezifischen Matrix-Oberfläche besser zu sein als bei Verwendung von PMA und NaTPP.
- Die höhere spezifische Matrix-Oberfläche der Modell-Feuerbetone von $2,7$ und $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ (der Modell-Feuerbeton mit der spezifischen Matrix-Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ hat außerdem die breiteste Partikelgrößenverteilung durch die multimodale Zusammensetzung) führt bei allen betrachteten Verflüssigersystemen zu niedrigen bis mittleren relativen Fließgrenzen von $0,6$ bis $15,4 \text{ N mm}$ und zu niedrigen Werten für die relative Viskosität [KOC2011, KOC2009, BUE2004, ORT2002, SCH2012] von $2,0$ bis $13,2 \text{ mm min}^n$. Bei allen Modell-Feuerbetonen des Versatzes mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ist die relative Viskosität und auch die relative Fließgrenze etwas geringer als bei den Modell-Feuerbetonen mit der spezifischen Matrix-Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$. Betrachtet man die Temperaturen der Modell-Feuerbetone in Abbildung 45, erkennt man, dass sich die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ während des Mischprozesses etwas stärker erwärmen, was zu etwas höheren Massetemperaturen führt (Erklärung zu den Temperaturunterschieden unter Kapitel 6.7). Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese erhöhten Temperaturen der Grund für reduzierte Werten der relativen Viskosität und der relativen Fließgrenze sind [JOH2014, MEZ2016, UEB2016, GOL2024].
- Die Feuerbetone mit spezifischen Matrix-Oberfläche von $4,5$ und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ zeigen aufgrund ihrer hohen spezifischen Matrix-Oberfläche Strukturviskosität durch hohe interpartikuläre Kräfte [SCH2012], was zu hohen relativen Fließgrenzen von $2,1$ bis $49,0 \text{ N mm}$ und hohen Werten für die relative Viskosität von $3,0$ bis $47,7 \text{ mm min}^n$ führt. Eine klare Korrelation mit strukturviskosem Verhalten mit hohen Werten für die dynamische Viskosität bei sehr niedrigen Scherraten ist bei allen Matrix-Suspensionen mit der spezifischen Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ gegeben. Besonders bei den Modell-Feuerbetonen mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ erkennt man sowohl bei den Werten für die relative Viskosität als bei der relativen Fließgrenze sehr anschaulich die Staffelung von niedrigeren Werten von NaTPP mit Zitronensäure, höheren Werten für PMA (in Kombination mit Zitronensäure) und sehr hohen Werten für PCE (gleiche Staffelung wie bei den dynamischen Viskositäten der Matrix-Suspensionen mit einer spezifischen Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ mit PCE, PMA und NaTPP (Abbildung 34, Abbildung 35 und Abbildung 36). Wie bereits bei den Matrix-Suspensionen ist dies durch die

höheren erforderlichen Wassergehalte von 6,7 Ma.-% (NaTPP), zu 6,3 Ma.-% (PMA) und 4,8 Ma.-% (PCE) aufgrund der unterschiedlich starken Dispergierstärke zu erklären.

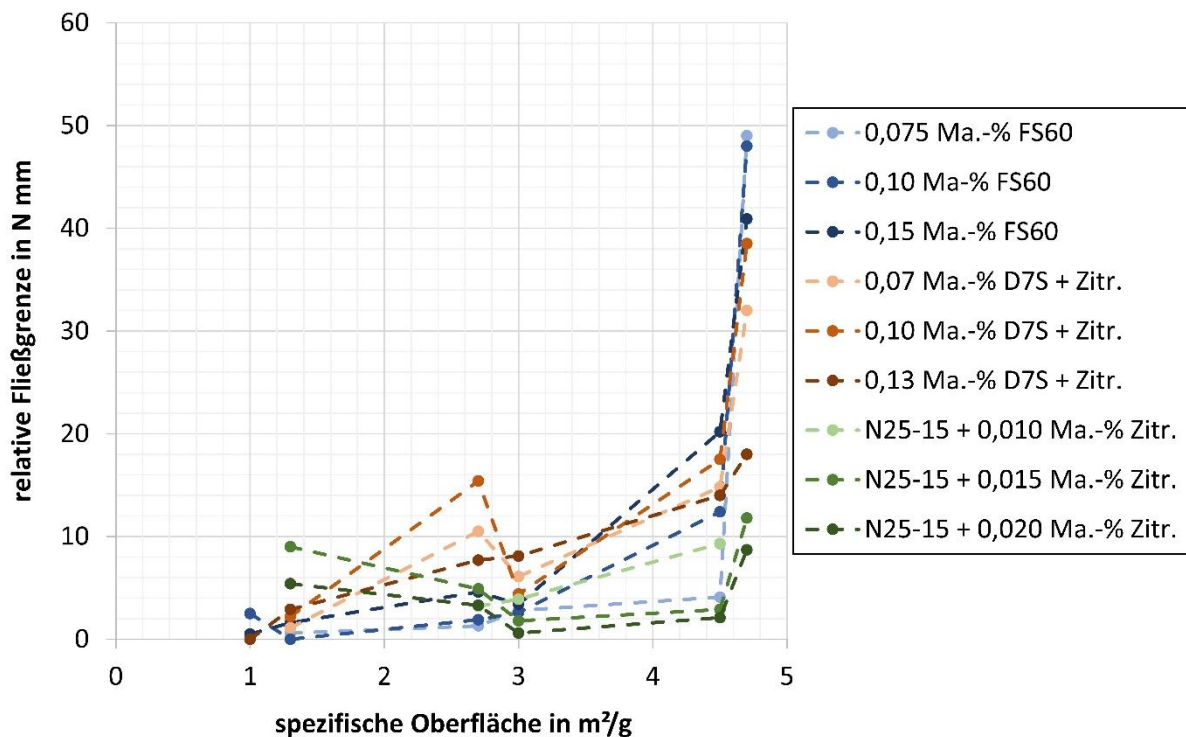


Abbildung 49: Relative Fließgrenze (Regression nach Herschel-Bulkley) aller betrachteten Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen, Verflüssigern und deren Konzentrationen (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 6).

Ein Einfluss der Verflüssigerkonzentration auf die rheologischen Parameter ist schwierig zu interpretieren. Für PCE (Castament FS60) zeigt sich nahezu keine Abhängigkeit von der Konzentration. Bei PMA (Darvan 7S in Kombination mit Zitronensäure) stellt sich die Auswirkung der Konzentration auf das rheologische Verhalten indifferent dar. Im Fall von NaTPP (N25-15 mit Zitronensäure) führt ein höherer Zitronensäuregehalt zu einer geringeren relativen Fließgrenze sowie zu einer geringeren relativen Viskosität. Dennoch wird deutlich, dass alle untersuchten Verflüssigersysteme – insbesondere PCE aufgrund seiner hohen Dispergierstärke – auch bei sehr niedrigen Konzentrationen effektiv sind. Unabhängig vom eingesetzten System können Temperaturunterschiede als Störvariablen wirken, da die Massetemperaturen der Modell-Feuerbetone (bedingt durch den Mischprozess) sowohl die Fließgrenze als auch die Viskosität beeinflussen können [JOH2014, UEB2016, GOL2024].

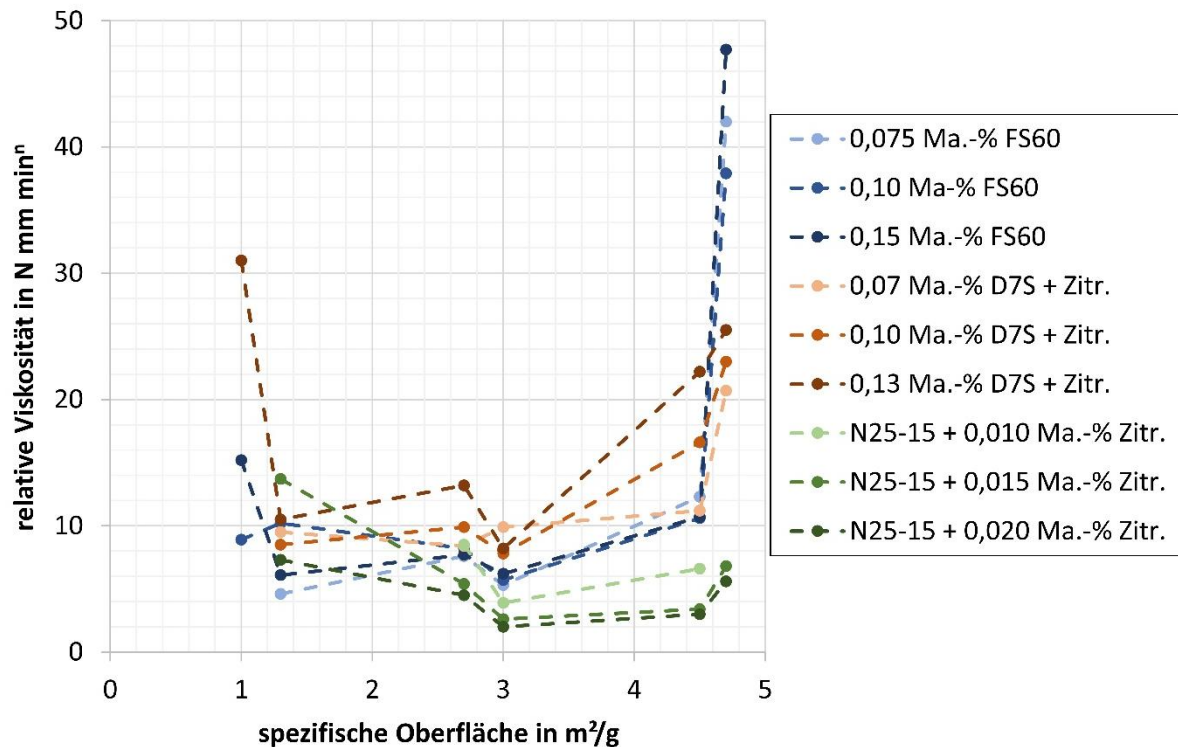


Abbildung 50: Relative Viskosität (Regression nach Herschel-Bulkley) aller betrachteten Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen, Verflüssigern und deren Konzentrationen (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 6).

6.8.2 Variation PMA sowie Zitronensäure und zusätzlicher Zugabe von Lithiumcarbonat

Das rheologische Verhalten (Regression nach Herschel-Bulkley (Formel 4) der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen Zugabemengen von Darvan 7S und gleichmäßiger Erhöhung der Konzentration der Zitronensäure und Lithiumcarbonat (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 8) wurde ermittelt. Die entsprechenden Gleichungen, die den jeweiligen Kurvenverlauf der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g beschreiben, sind in Abbildung 51 dargestellt. Das Bestimmtheitsmaß R^2 liegt mit 0,950 bis 0,993 in einem sehr guten Bereich. Alle Modell-Feuerbetone zeigen ein pseudo-Newton'sches (Bingham mit niedriger Fließgrenze) Fließen, was die n-Werte von 0,9; 1,0 eindeutig anzeigen. Dies konnte auch bei den entsprechenden Matrix-Suspensionen beobachtet werden (Abbildung 39).

Es ist erkennbar, dass erhöhte Konzentrationen der Zitronensäure zu niedrigeren Werten für die relative Viskosität (vor allem, aber auch für die relative Fließgrenze) führen:

- Der Modell-Feuerbeton mit einer Zugabemenge von 0,07 Ma.-% Darvan 7S und konstanter Menge von Zitronensäure (0,010 Ma.-%) zeigt eine relative Viskosität von 8,4 mm minⁿ. Der Modell-Feuerbeton mit 0,10 Ma.-% Darvan 7S und konstanter Menge von Zitronensäure (0,010 Ma.-%) weist eine relative Viskosität von 9,9 mm minⁿ und der Modell-Feuerbeton mit 0,13 Ma.-% Darvan 7S und konstanter Menge von Zitronensäure (0,010 Ma.-%) eine relative Viskosität von 13,2 mm minⁿ auf. Die Werte erscheinen uneindeutig, aber ein höheres Verhältnis von Darvan 7S zu Zitronensäure scheint niedrigere Werte für die relative Viskosität zu bedingen. Die relativen Fließgrenzen liegen bei diesen Modell-Feuerbetonen bei 7,7 bis 15,4 N mm.

- Bei gleichmäßiger Erhöhung der Menge von Zitronensäure zu den Anteilen an Darvan 7S (0,10 Ma.-% Darvan 7S und 0,015 Ma.-% Zitronensäure; 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,020 Ma.-% Zitronensäure), wurden etwas niedrigere relative Viskositätswerte von 8,8 und 9,1 mm minⁿ gemessen. Die relativen Fließgrenzen dieser Modell-Feuerbetone liegen mit 5,1 und 12,3 N mm ebenfalls in einem niedrigen Bereich.

Bei deutlich erhöhter Zugabe der Zitronensäure von 0,070 Ma.-% wurden Werte für die relative Fließgrenze von 11,5 N mm und die relative Viskosität von 7,3 mm minⁿ ermittelt. Die Zugabe von 0,005 Ma.-% Lithiumcarbonat zu diesem Versatz bedingte eine etwas erniedrigte relative Fließgrenze von 4,6 N mm und einen Wert für die relative Viskosität von 8,8 mm minⁿ. Hier führt die (deutliche) Erhöhung der Konzentration der Zitronensäure zu Modell-Feuerbetonen mit einer niedrigeren relativen Fließgrenze und relativen Viskosität. Das rheologische Verhalten (Kurvenkrümmung) wird durch die zusätzliche Zugabe von Lithiumcarbonat nicht verändert. Kleine Schwankungen in den Werten, die den beschriebenen Trend teilweise etwas schwierig erkennen lassen, sind auf unterschiedliche Massetemperaturen zurückzuführen. In Abbildung 46 erkennt man, dass höhere Konzentrationen von Darvan 7S und Zitronensäure (und Lithiumcarbonat) zu niedrigeren Massetemperaturen führen, wodurch das rheologische Verhalten beeinflusst werden kann. Niedrigere Massetemperaturen der Modell-Feuerbetone können zu höheren Werten für die relative Fließgrenze und die relative Viskosität führen [JOH2014, UEB2016, GOL2024]. Diese beschriebenen Effekte korrelieren alle mit den Erkenntnissen aus den entsprechenden Matrix-Suspensionen in Abbildung 39.

In Abbildung 52, Abbildung 53 und Abbildung 54 sind die Koeffizienten n-Wert, relative Fließgrenze und relative Viskosität aus den Formeln, die das rheologische Verhalten der Modell-Feuerbetone beschreiben (Regression nach dem Modell nach Herschel-Bulkley), jeweils gegen die spezifische Matrix-Oberfläche aufgetragen. Die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 m²/g mit Konzentrationen von 0,07 Ma.-% Darvan 7S und 0,010 Ma.-% Zitronensäure, 0,10 Ma.-% Darvan 7S und 0,010 Ma.-% Zitronensäure, 0,10 Ma.-% Darvan 7S und 0,015 Ma.-% Zitronensäure und 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,020 Ma.-% Zitronensäure konnten nicht gemessen und somit keine Koeffizienten ermittelt werden. Die Modell-Feuerbetone mit dieser Matrix-Zusammensetzung wiesen vermutlich eine so hohe Fließgrenze auf, dass die Messungen abgebrochen wurden durch einen gesetzten Wert für die zuvor selbst definierte Überlast des Kugelrheometers.

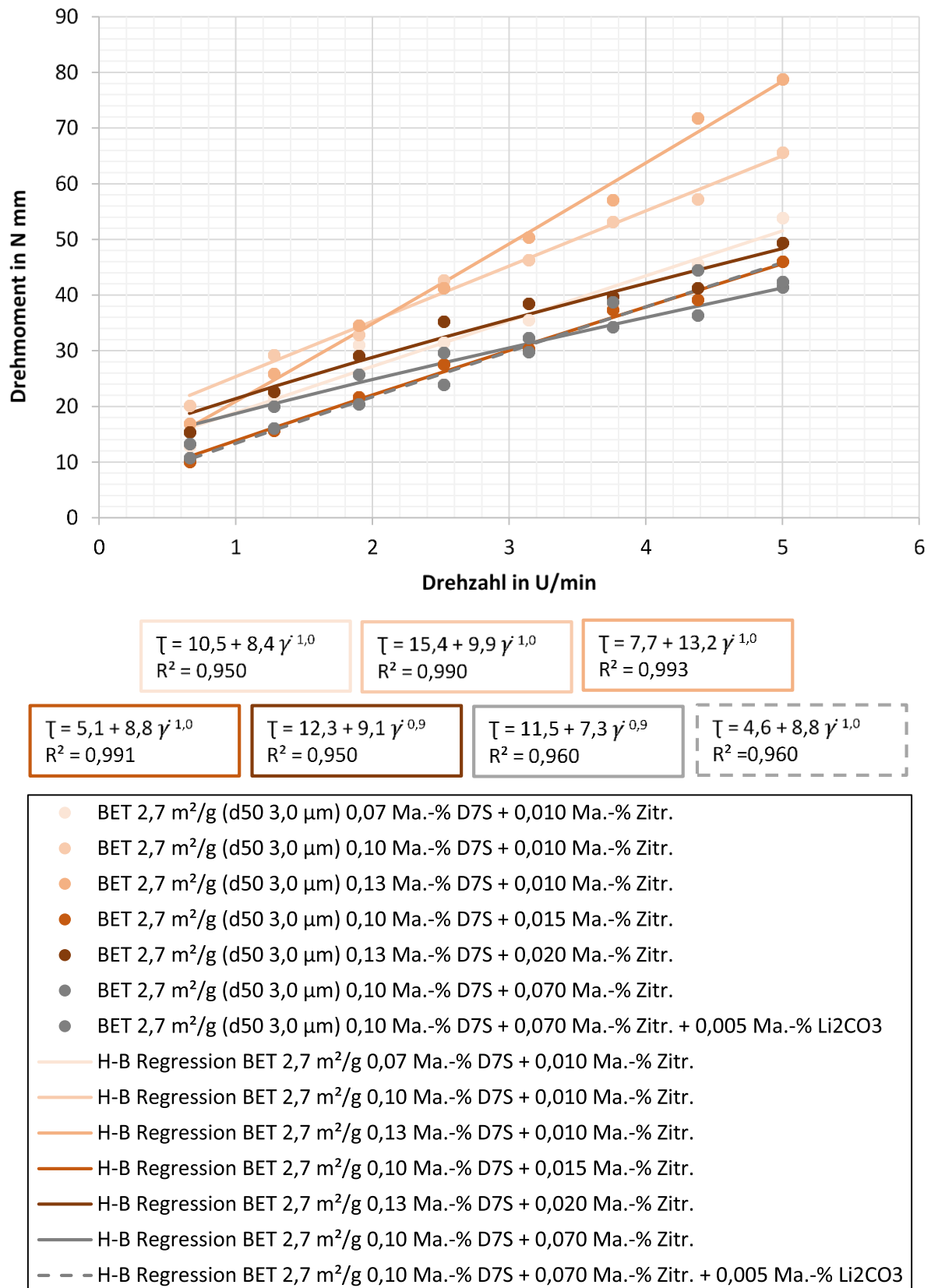


Abbildung 51: Rheologisches Verhalten (Regressionskurve nach Herschel-Bulkley (Formel 4): relative Fließgrenze in N mm, relative Viskosität in N mm minⁿ n-Wert, Bestimmtheitsmaß R²) der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g mit dem PMA-Verflüssiger Darvan 7S in unterschiedlichen Konzentrationen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Zitronensäure und Lithiumcarbonat (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 8).

Bei gleichmäßiger Erhöhung der Zugabemenge an Zitronensäure im System Darvan 7S (und mit Lithiumcarbonat) kann man in Abbildung 52 erkennen, dass sich das generelle rheologische Verhalten gleichermaßen gestaltet, wie bei den übrigen Modell-Feuerbetonen mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen und anderen Verflüssigersystemen und deren Konzentrationen beobachtet (Abbildung 48). Modell-Feuerbetone mit einer niedrigen spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ verhalten sich mit $n > 1$ von 1,6 bis 2,0 deutlich dilatant [BUE2004]. Dies zeigten auch die Matrix-Suspensionen mit einer spezifischen Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ in Abbildung 38. Der Modell-Feuerbeton mit einer multimodale verteilten Matrix-Zusammensetzung (spezifische Matrix-Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$) zeigt mit Werten von $n \approx 1$ (0,9; 1,0) pseudo-Newton'sches (Bingham mit niedriger Fließgrenze) Fließen (wahrscheinlich durch eine Überlagerung von scherverdickendem und scherverdünnendem Verhalten) (wie auch die Matrix-Suspension mit einer spezifischen Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ in Abbildung 38 und Abbildung 39 [KOC2011, KOC2009, BUE2004, ORT2002, SCH2012]. Für die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,5 und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ wird mit Werten von $n < 1$ von 0,8 bis 1,0 strukturviskoses Verhalten beschrieben, was durch hohe interpartikuläre Kräfte bei niedrigen Scherraten [SCH2012] und Abnahme dieser Kräfte und somit verbessertes Fließen durch eine Erniedrigung der relativen Viskosität bei erhöhter Scherung erklärt werden kann. Auch diese Ergebnisse korrelieren mit den dynamischen Viskositäten der Matrix-Suspensionen mit einer spezifischen Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ (Abbildung 40).

Für die Modell-Feuerbetone mit gleichmäßiger Erhöhung der Zugabe von Zitronensäure im System Darvan 7S (und mit Lithiumcarbonat) stellt man fest, dass die relative Fließgrenze mit höherer spezifischer Matrix-Oberfläche (stark) ansteigt (Abbildung 53). Die relative Viskosität fällt mit zunehmender spezifischer Matrix-Oberfläche dem Modell-Feuerbeton mit $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ mit 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,010 Ma.-% Zitronensäure zunächst ab und steigt dann wieder an (Abbildung 54). Ein ähnliches Verhalten konnte bei den übrigen Modell-Feuerbetonen mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen und anderen Verflüssigersystemen und deren Konzentrationen beobachtet werden (Abbildung 49 und Abbildung 50). Die Modell-Feuerbetone mit 0,10 Ma.-% Darvan 7S und 0,070 Ma.-% Zitronensäure und mit 0,10 Ma.-% Darvan 7S und 0,070 Ma.-% und 0,005 Ma.-% Lithiumcarbonat zeigen recht gleichbleibende relative Viskositätswerte bei allen betrachteten spezifischen Matrix-Oberflächen.

Abbildung 53 zeigt, dass eine Erhöhung der Konzentration der Zitronensäure zu einer niedrigeren (bei sehr niedrigen spezifischen Matrix-Oberfläche sogar messbaren) relativen Fließgrenze der Feuerbetone mit spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0, 2,7 und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ führt. Die Zugabe von Lithiumcarbonat bedingt keine oder nur eine geringe Änderung des Wertes für die relative Fließgrenze. Gleiches kann auch bei der Interpretation der Werte für die relative Viskosität erkannt werden (Abbildung 54). Viel mehr Zitronensäure führt bei den Modell-Feuerbetonen mit spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0, 2,7 und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ zu einer niedrigeren relativen Viskosität. Auch hier scheint die Zugabe von Lithiumcarbonat keinen Einfluss zu nehmen. Diese Ergebnisse korrelieren allesamt mit den Messungen der dynamischen Viskositäten der entsprechenden Matrix-Suspensionen in Abbildung 38, Abbildung 39 und Abbildung 40. Auch dabei wurde festgestellt, dass eine Erhöhung der Konzentration der Zitronensäure zu niedrigeren Werten für die dynamische Viskosität bei sehr kleinen Scherraten führt und die Zugabe von Lithiumcarbonat keinen nennenswerten Einfluss auf das rheologische Verhalten nimmt.

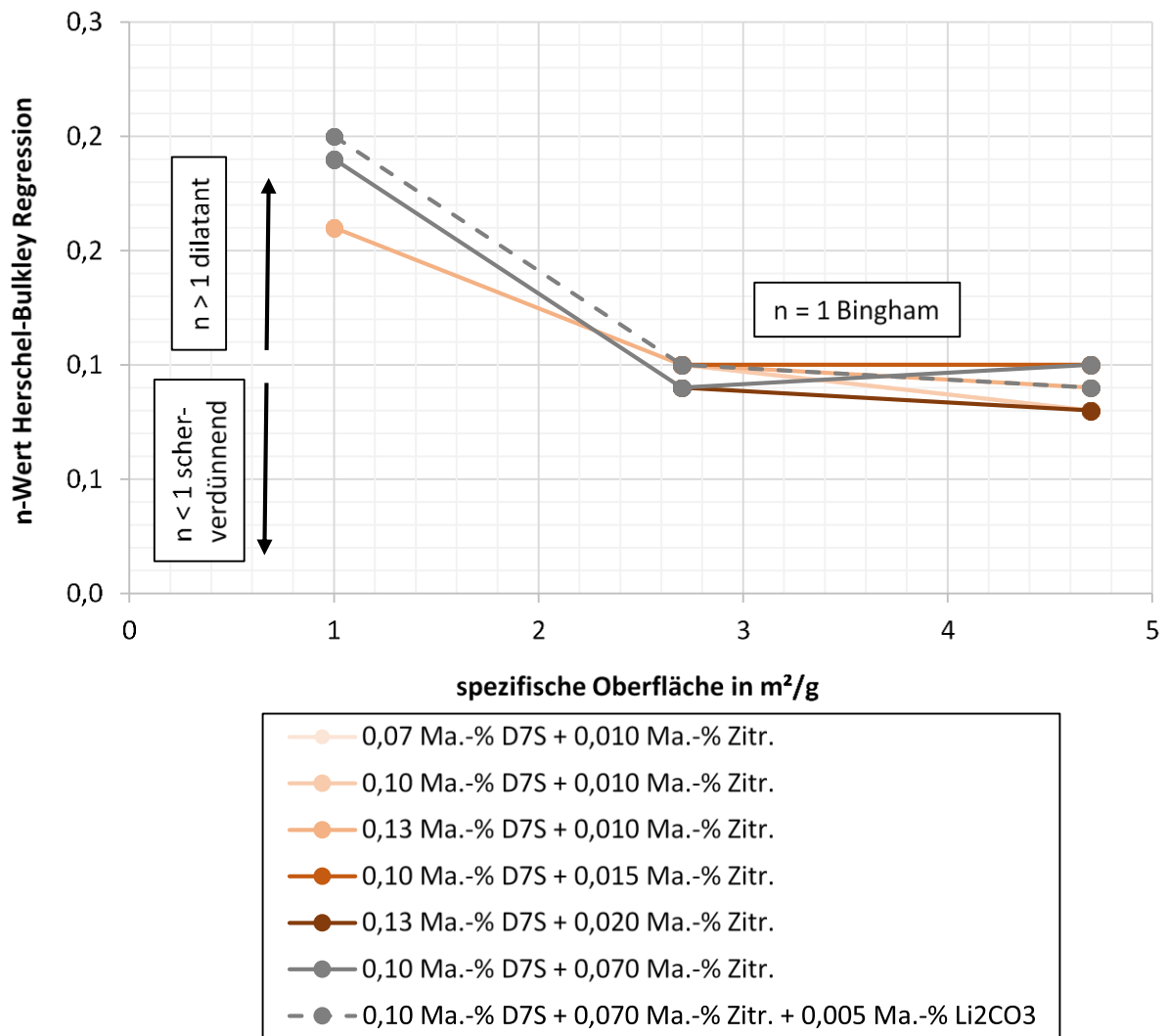


Abbildung 52: *n*-Wert (Regression nach Herschel-Bulkley) der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen und dem PMA-Verflüssiger Darvan 7S in unterschiedlichen Konzentrationen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Zitronensäure und Lithiumcarbonat (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 8).

Kleine Schwankungen in den Werten und der beschriebenen Trends, können auf unterschiedliche Massetemperaturen zurückgeführt werden. In Abbildung 46 erkennt man, dass höhere Konzentrationen von Darvan 7S und Zitronensäure (und Lithiumcarbonat) zu niedrigeren Massetemperaturen führen, wodurch das rheologische Verhalten beeinflusst werden kann. Niedrigere Temperaturen der Modell-Feuerbetone können zu höheren Werten für die relative Fließgrenze und die relative Viskosität führen (und andersherum) [JOH2014, MEZ2016, UEB2016, GOL2024].

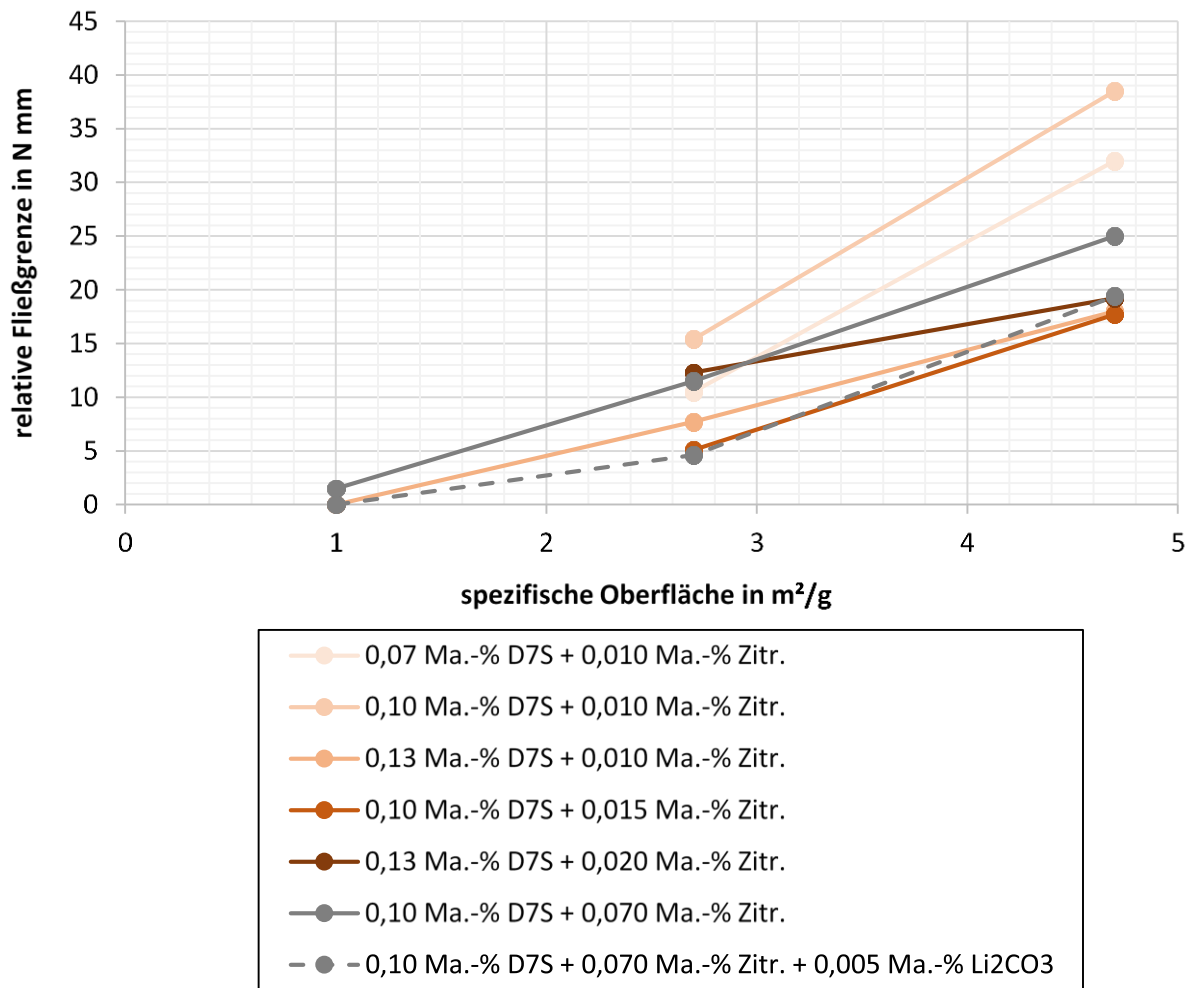


Abbildung 53: Relative Fließgrenze (Regression nach Herschel-Bulkley) der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen und dem PMA-Verflüssiger Darvan 7S in unterschiedlichen Konzentrationen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Zitronensäure und Lithiumcarbonat (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 8).

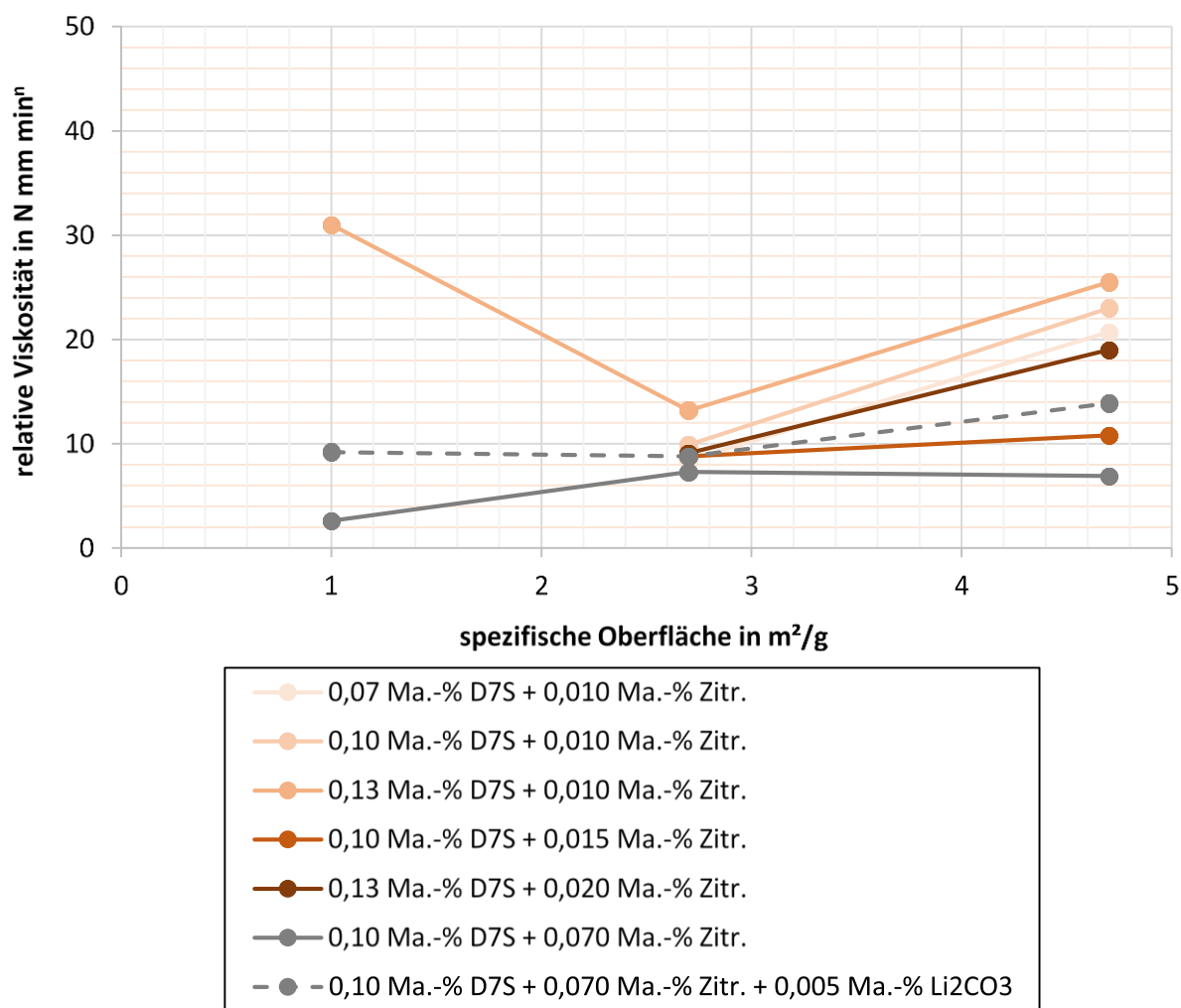


Abbildung 54: Relative Viskosität (Regression nach Herschel-Bulkley) der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen und dem PMA-Verflüssiger Darvan 7S in unterschiedlichen Konzentrationen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Zitronensäure und Lithiumcarbonat (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 8).

6.9 3D-Ausbreitmaß

Abbildung 55 zeigt das 3D-Ausbreitmaß der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberfläche (Tabelle 5 und Tabelle 6) am Beispiel des PMA-Verflüssigers Darvan 7S (in Kombination mit Zitronensäure) in einer Konzentration von 0,13 Ma.-%. Es sind deutliche Unterschiede im Fließverhalten in Abhängigkeit der spezifischen Matrix-Oberfläche zu erkennen. Die jeweilige Steigung der Kurve in den ersten Sekunden der Messung (keine Messwerte, sondern Interpolation, Erklärung unter Kapitel 3.2) liefert eine Aussage über Fließgeschwindigkeit. Die jeweiligen Endwerte der Kurven zeigen den Maximalwert für das vollständige Ausfließen (maximales 3D-Ausbreitmaß):

- Das größte maximale 3D-Ausbreitmaß weist der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 m²/g mit 276 mm auf. Der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,3 m²/g zeigt ein maximales 3D-Ausbreitmaß von 272 mm. Beim Ausbreiten von selbstfließenden Modell-Feuerbetonen liegen (sehr) kleine Scherraten vor. Eine niedrige relative Fließgrenze dieser Modell-Feuerbetone (keine Fließgrenze bei dem Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-

Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ und $2,9$ bei dem Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$, Abbildung 49, wahrscheinlich zusätzlich begünstigt durch hohe Massetemperaturen [JOH2014, UEB2016, GOL2024] (Abbildung 45, Erklärung zu den Temperaturunterschieden unter Kapitel 6.7)) und auch niedrige dynamische Viskositäten der zugehörigen Matrix-Suspensionen (spezifische Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$) im niedrigen Scherratenbereich (Abbildung 35) korrelieren mit einem hohen Ausbreitmaß. Die hohe Steigung der Geraden in den ersten Sekunden des Ausfließens des Modell-Feuerbetons mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$ deutet auf eine hohe Fließgeschwindigkeit hin. Es liegen durch die niedrigen spezifischen Oberflächen von $1,0$ und $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$ verhältnismäßig geringe interpartikuläre Kräfte vor, die ein breites und schnelles Ausfließen begünstigen.

- Der Modell-Feuerbeton mit der spezifischen Matrix-Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ liefert ein maximales 3D-Ausbreitmaß von 231 mm. Der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ fließt auf einen etwas größeren Wert von 245 mm aus. Die relative Fließgrenze dieser Modell-Feuerbetone liegen mit 7,7 und 8,1 höher als die der Modell-Feuerbetone mit spezifischen Matrix-Oberflächen von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ und $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$, wodurch das kleinere maximale 3D-Ausbreitmaß erklärt werden kann. Der höhere Wert für den Feuerbeton mit der spezifischen Matrix-Oberfläche von $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ gegenüber dem Feuerbeton mit der spezifischen Matrix-Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ kann durch die geringere relative Viskosität von 8,2 ($3,0 \text{ m}^2/\text{g}$) zu 13,3 ($2,7 \text{ m}^2/\text{g}$) erklärt werden. Die höhere Temperatur des Feuerbetons mit der spezifischen Matrix-Oberfläche von Modell-Feuerbetons von $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ von $22,0 \text{ }^\circ\text{C}$ gegenüber $21,4 \text{ }^\circ\text{C}$ bei dem Feuerbeton mit der spezifischen Matrix-Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ (Abbildung 45, Erklärung zu den Temperaturunterschieden unter Kapitel 6.7) könnte hier zu höheren Werten für die relative Viskosität führen [JOH2014, MEZ2016, UEB2016, GOL2024], wodurch es zu einem größeren maximalen 3D-Ausbreitmaß kommt.
- Die niedrigsten Werte für das maximale 3D-Ausbreitmaß innerhalb dieser Messreihe zeigen die Feuerbetone mit den höchsten spezifischen Matrix-Oberflächen von $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ mit 225 mm und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ mit 183 mm. Diese Modell-Feuerbetone weisen durch die hohe spezifische Matrix-Oberfläche und somit hohe interpartikuläre Kräfte [SCH2012], hohe relative Fließgrenzen von 14,0 (spezifische Matrix-Oberfläche von $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$) und 18,0 (spezifische Matrix-Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$) und hohe relative Viskositäten von 22,2 (spezifische Matrix-Oberfläche von $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$) und 25,5 (spezifische Matrix-Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$) auf. Dies resultiert in einem verhältnismäßig niedrigem maximales 3D-Ausbreitmaß. Die Fließgeschwindigkeit des Modell-Feuerbetons mit der spezifischen Matrix-Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ (Steigung der Kurve in den ersten Sekunden der Messung) ist sehr gering, bedingt durch die hohe relative Viskosität und auch die hohe relative Fließgrenze (und sehr wahrscheinlich auch die niedrige Massetemperatur (Abbildung 45, Erklärung zu den Temperaturunterschieden in Kapitel 6.7)). Die dynamischen Viskositäten der zugehörigen Matrix-Suspensionen bilden dieses Verhalten ebenfalls ab. Wie in Abbildung 35 zu sehen, zeigen die Matrix-Suspensionen mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ Strukturviskosität mit hohen Werten für die dynamische Viskosität bei sehr niedrigen Scherraten. Hier kann eine klare Korrelation mit den geringsten Werten für das maximale 3D-Ausbreitmaß des Modell-Feuerbetons mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ innerhalb dieser Messreihe herausgearbeitet werden.

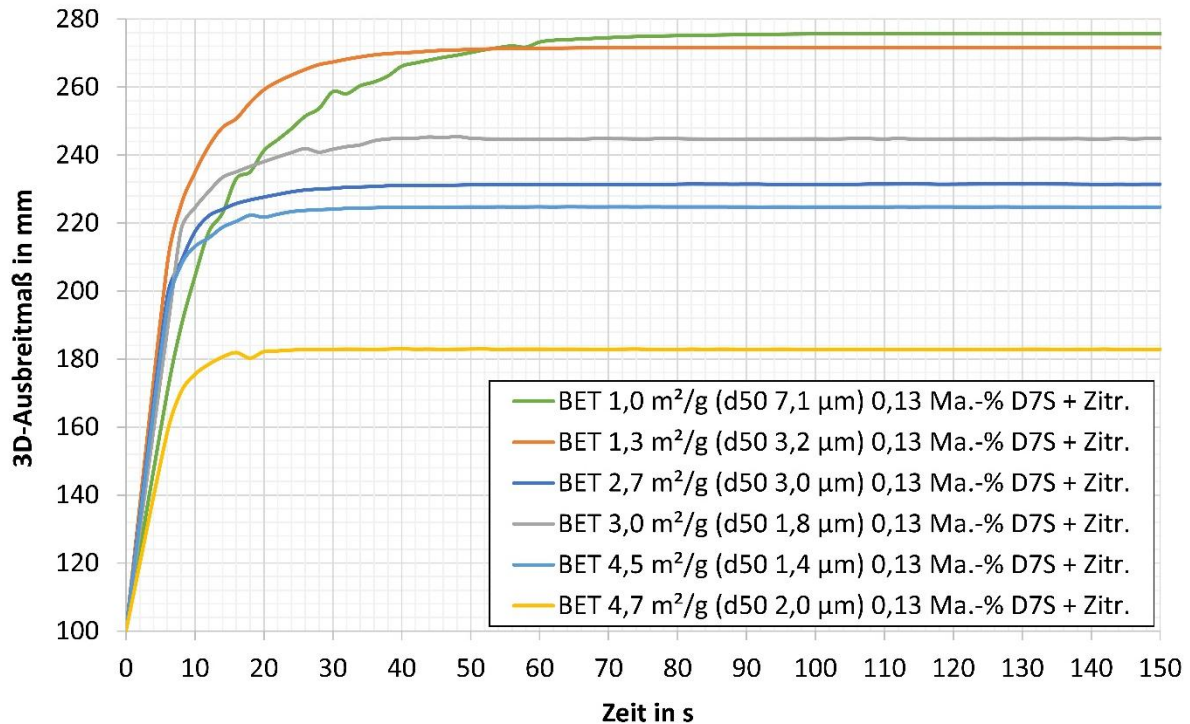


Abbildung 55: 3D-Ausbreitmaß der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen am Beispiel des PMA-Verflüssigers Darvan 7S (in Kombination mit Zitronensäure) in einer Konzentration von 0,13 Ma.-% (siehe auch Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 6).

Für die Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen Verflüssigern und deren Konzentrationen kann man für das maximale 3D-Ausbreitmaß in Abhängigkeit der spezifischen Matrix-Oberfläche unterschiedliche Trends erkennen (Abbildung 56). Es wurden Werte von 114,8 und 355,5 mm gemessen.

- Bei Verwendung von PCE (Castament FS60) werden die höchsten maximale 3D-Ausbreitmaße von 204,7 bis 335,5 mm aller betrachteten Verflüssigersysteme gemessen. Bei mit PCE verflüssigten Modell-Feuerbetonen sinkt das maximale 3D-Ausbreitmaß mit steigender spezifischer Matrix-Oberfläche. Mit höherer spezifischer Oberfläche nehmen interpartikuläre Kräfte zu [SCH2012]. Dies führt zu (viel) höheren relativen Fließgrenzen (Abbildung 49), höheren relativen Viskositäten (Abbildung 50) und resultiert in niedrigeren Werten für das maximale 3D-Ausbreitmaß. Hier ist eine Korrelation mit den hohen dynamischen Viskositäten der entsprechenden Matrix-Suspensionen bei sehr niedrigen Scherraten erkennbar. Die Matrix-Suspensionen mit einer spezifischen Oberfläche von 1,0 m²/g zeigen bei sehr niedrigen Scherraten eine sehr niedrige dynamische Viskosität von 0,26 und 0,38 Pa s und die Matrix-Suspensionen mit einer spezifischen Oberfläche von 4,7 m²/g eine deutliche höhere dynamische Viskosität von 1,63 und 2,02 Pa s (Abbildung 34). Auch eine höhere Massetemperatur der Modell-Feuerbetone mit niedrigeren spezifischen Oberflächen (Abbildung 45, Erklärung zu den Temperaturunterschieden in Kapitel 6.7) können diesen Trend begünstigen (da höhere Temperaturen niedrigere Viskositäten und Fließgrenzen bedingen können [JOH2014, MEZ2016, UEB2016, GOL2024]), spielen aber hier eine eher untergeordnete Rolle und die Zunahme der spezifischen Oberfläche scheint hier zu dominieren.
- Gleiche Trends (mit gleichen Erklärungen) können bei Modell-Feuerbetonen mit dem PMA-Verflüssiger (Darvan 7S in Kombination mit Zitronensäure) festgestellt werden. Niedrigere Werte für das maximale 3D-Ausbreitmaß von 163,6 bis 323,1 mm als bei

PCE wurden gemessen. Die höhere Dispergierstärke von PCE und deswegen niedrigerem erforderlichen Wassergehalt von 4,8 Ma.-% gegenüber PMA mit 6,3 Ma.-% führt dennoch (und genau wegen dieser höheren Dispergierstärke) zu Modell-Feuerbetonen mit niedrigeren relativen Fließgrenzen und niedrigeren relativen Viskositäten und somit zu höheren Werten für das maximale 3D-Ausbreitmaß bei PCE.

- Modell-Feuerbetone, die mit NaTPP (N25-15) und Zitronensäure verflüssigt wurden, zeigen mit 114,8 bis 269,0 mm generell, aber besonders bei niedrigen spezifischen Matrix-Oberflächen von 1,0 und 1,3 m²/g niedrige Werte für das maximale 3D-Ausbreitmaß als mit PCE und PMA (in Kombination mit Zitronensäure).
- Wie in Abbildung 49 dargestellt (die meisten dieser Modell-Feuerbetone konnten mit dem Baustoffrheometer mit Kugel-Messgeometrie nicht gemessen werden), zeigen diese Modell-Feuerbetone eine höhere relative Fließgrenze im Vergleich zu solchen, die mit PCE oder PMA dispergiert wurden. Dies könnte die deutlich niedrigeren Werte für das Ausbreitmaß erklären. Mit zunehmender spezifischer Matrix-Oberfläche (2,7 bis 4,5 m²/g) bleibt das maximale 3D-Ausbreitmaß zunächst relativ konstant, fällt jedoch für Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,7 m²/g ab. Die Erklärung ist dieselbe wie bei PCE und PMA: Mit steigender spezifischer Matrix-Oberfläche nehmen die interpartikulären Kräfte zu [SCH2012], was die relative Fließgrenze (Abbildung 49) und die relative Viskosität (Abbildung 50) erhöht und damit das Ausbreitmaß reduziert. Für den Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,7 m²/g und einer Zitronensäurekonzentration von 0,010 Ma.-% konnte kein Wert für das maximale 3D-Ausbreitmaß ermittelt werden. Der Grund hierfür war ein frühzeitiges erstes Ansteifen dieses Modell-Feuerbetons direkt nach dem Mischprozess. Die Konzentration der Zitronensäure war hier scheinbar zu gering für diese hohe spezifische Matrix-Oberfläche. Auch die rheologische Messung der dynamischen Viskosität der zugehörigen Matrix-Suspension wurde durch erstes Ansteifen gestoppt (Abbildung 36).
- Im Fall von PCE (Castament FS60) lässt sich bei unterschiedlicher Konzentration kein klarer Trend im maximalen 3D-Ausbreitmaß erkennen. Für PMA (Darvan 7S) erscheinen die Ergebnisse uneindeutig, wobei niedrigere PMA-Gehalte zu höheren maximalen 3D-Ausbreitmaßen führen. Bei NaTPP (N25-15) führen höhere Zitronensäuregehalte hingegen zu einem Anstieg des maximalen 3D-Ausbreitmaßes. Dieses Verhalten stimmt mit den bei höheren Zitronensäuregehalten beobachteten niedrigeren Werten für die relative Fließgrenze (Abbildung 49) und die relative Viskosität (Abbildung 50) überein.
- Bei (fast) allen Modell-Feuerbetonen mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 3,0 m²/g (mit PCE, PMA und NaTPP) ist das Ausbreitmaß etwas größer als bei den Modell-Feuerbetonen mit der spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g. Die höheren Massetemperaturen des Modell-Feuerbetons mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 3,0 m²/g gegenüber dem Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g (Abbildung 45, Erklärung zu den Temperaturunterschieden in Kapitel 6.7) setzen die Viskosität und Fließgrenze (leicht) herab [JOH2014, MEZ2016, UEB2016, GOL2024]. Dies resultiert in einem (etwas) erhöhten maximalen 3D-Ausbreitmaß.
- Unabhängig vom Verflüssigersystem können Unterschiede in der Massetemperatur als Störgrößen betrachtet werden, die eine mögliche Systematik verzerren, da die

Temperaturen der Modell-Feuerbetone (nach und durch den Mischprozess) das rheologische Verhalten beeinflussen [JOH2014, UEB2016, GOL2024].

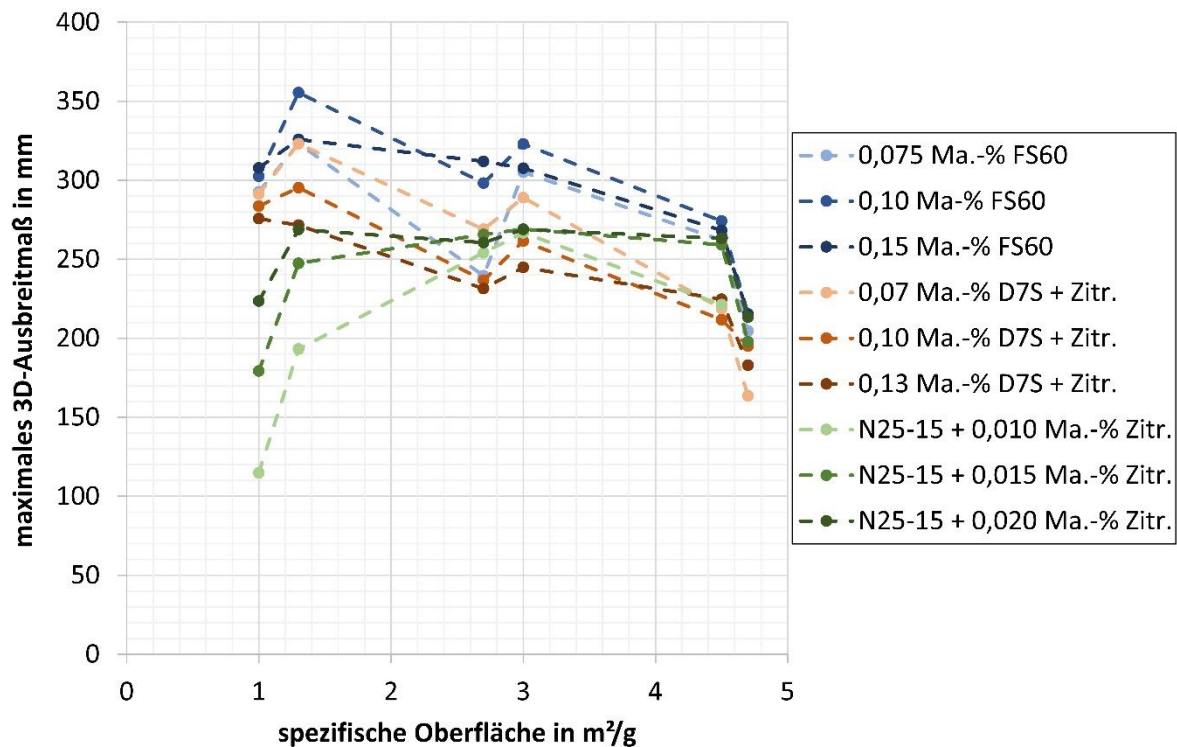


Abbildung 56: Maximales 3D-Ausbreitmaß aller betrachteten Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen sowie Verflüssigern und deren Konzentrationen (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 6).

Variation PMA (Darvan 7S) und Zitronensäure

In Abbildung 57 ist das 3D-Ausbreitmaß der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g mit unterschiedlichen Zugabemengen von Darvan 7S und gleichmäßiger Erhöhung der Konzentration der Zitronensäure und Lithiumcarbonat (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 8) dargestellt. Es können keine maßgeblichen Unterschiede in den Fließgeschwindigkeiten (jeweilige Steigung der Kurve in den ersten Sekunden der Messung (keine Messwerte, sondern Interpolation, Erklärung in Kapitel 3.2)) festgestellt werden. Werte für das maximale 3D-Ausbreitmaß von 231,4 bis 268,9 mm werden erreicht. Ein klarer Trend bezüglich der Höhe des maximalen 3D-Ausbreitmaßes und der Konzentration der Zitronensäure zeichnet sich insofern ab, dass höhere Gehalte an Zitronensäure, eher zu einem niedrigeren maximalen 3D-Ausbreitmaß führen. Betrachtungen des rheologischen Verhaltens dieser Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g in Abbildung 51 und Abbildung 54 zeigten jedoch, dass mehr Zitronensäure tendenziell eher zu einer niedrigeren relativen Viskosität führt. Folglich liegt der Grund für das niedrigere Ausbreitmaß mittelbar an der höheren Konzentration der Zitronensäure (aber nicht an einer höheren Viskosität). Wie in Abbildung 46 zu erkennen ist, führt mehr Zitronensäure zu einer niedrigeren Temperatur des Modell-Feuerbetons direkt nach dem Mischprozess (wahrscheinlich wegen einer besseren Mischbarkeit durch eine verbesserte Wirkweise der verflüssigenden Zitronensäure). Da die Massetemperatur jedoch das Fließverhalten beeinflusst, kann hierdurch erklärt werden, warum ein höherer Gehalt der Zitronensäure (durch die niedrigere Temperatur des Modell-Feuerbetons) zu niedrigeren Werten für das maximale 3D-Ausbreitmaß führt. Die

Zugabe von Lithiumcarbot hat keinen maßgeblichen Einfluss auf das Ausfließen. Der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ mit 0,10 Ma.-% Darvan 7S und 0,070 Ma.-% Zitronensäure liefert einen Wert für das maximale 3D-Ausbreitmaß von 240,0 mm und die zusätzliche Zugabe von 0,005 Ma.-% Lithiumcarbonat führt zu einem sehr ähnlichen Wert von 236,7 mm. Die Zugabe von Lithiumcarbonat scheint hier kaum Einfluss auf das Fließverhalten bzw. die Verarbeitungseigenschaften zu nehmen (wie bereits bei rheologischen Verhalten dieser Modell-Feuerbetone in Abbildung 51 festgestellt).

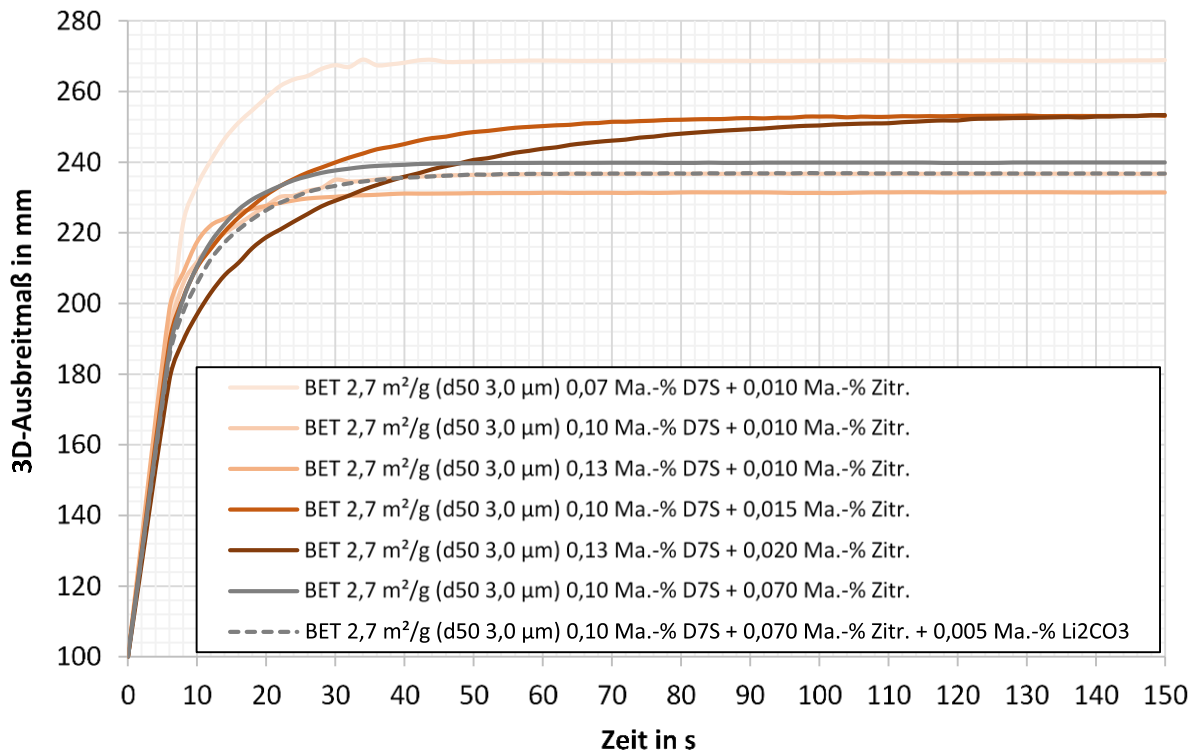


Abbildung 57: 3D-Ausbreitmaß der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ mit dem PMA-Verflüssiger Darvan 7S in unterschiedlichen Konzentrationen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Zitronensäure und Lithiumcarbonat (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 8).

Betrachtet man vergleichend das maximale 3D-Ausbreitmaß der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0; $2,7$ und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ist ein genereller Trend klar erkennbar, dass Versatzmischungen mit höheren spezifischen Matrix-Oberflächen zu niedrigeren Werten führen (wegen einer Zunahme der interpartikulären Kräfte durch höhere spezifische Oberflächen [SCH2012]). Es wurden Werte von 163,6 bis 291,4 mm gemessen. Besonders bei den Modell-Feuerbetonen mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ und auch von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ist eine Tendenz zu erkennen, dass eine Erhöhung des Gehaltes an Zitronensäure zu einem etwas niedrigeren maximalen 3D-Ausbreitmaß führt (gleiche Erklärung über die Massetemperaturen wie bei dem Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ in Abbildung 57). Eine Ausnahme zu diesem Trend stellt der Modell-Feuerbeton mit einer hohen spezifischen Matrix-Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ mit 0,070 Ma.-% Darvan 7S und 0,010 Ma.-% Zitronensäure dar. Hier wird der niedrigste Wert für das Ausbreitmaß von 163,6 mm erreicht. Dies könnte aber durch die hohe spezifische matrix-Oberfläche und die niedrige Konzentration des Verflüssigers erklärt werden, da die Matrix-Oberflächen geringer durch Verflüssiger belegt werden (und dadurch eine verminderte Wirkweise). Eine

Erhöhung der Konzentration der Zitronensäure von 0,020 und 0,070 Ma.-% führt bei dem Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,7 m²/g wiederum zu erhöhten Werten für das Ausbreitmaß. Hier scheint das Fließverhalten des Modell-Feuerbetons mit der höchsten spezifischen Matrix-Oberfläche positiv durch eine höhere Zitronensäure-Konzentration beeinflusst zu werden. Eine Zugabe von 0,005 Ma.-% Lithiumcarbonat zu den Versätzen mit 0,070 Ma.-% Zitronensäure ändert das Ausbreitmaß der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 und 2,7 m²/g kaum. Bei dem Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,7 m²/g liegt der Wert mit 177,2 mm leicht niedriger als bei dem entsprechenden Modell-Feuerbeton ohne Lithiumcarbonat mit 200,2 mm. Die Zugabe von Lithiumcarbot hat keinen maßgeblichen Einfluss auf das Ausfließen. Auch die gemessenen dynamischen Viskositäten der entsprechenden Matrix-Suspensionen zeigen, dass eine Zugabe von 0,005 Ma.-% Lithiumcarbonat kaum Einfluss auf die Änderung des rheologischen Verhaltens nimmt (

Abbildung 38,

Abbildung 39 und

Abbildung 40). Auch wurde dies bei der Untersuchung der Rheologie bzw. der relativen Viskosität der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g in Abbildung 51 und Abbildung 54 festgestellt.

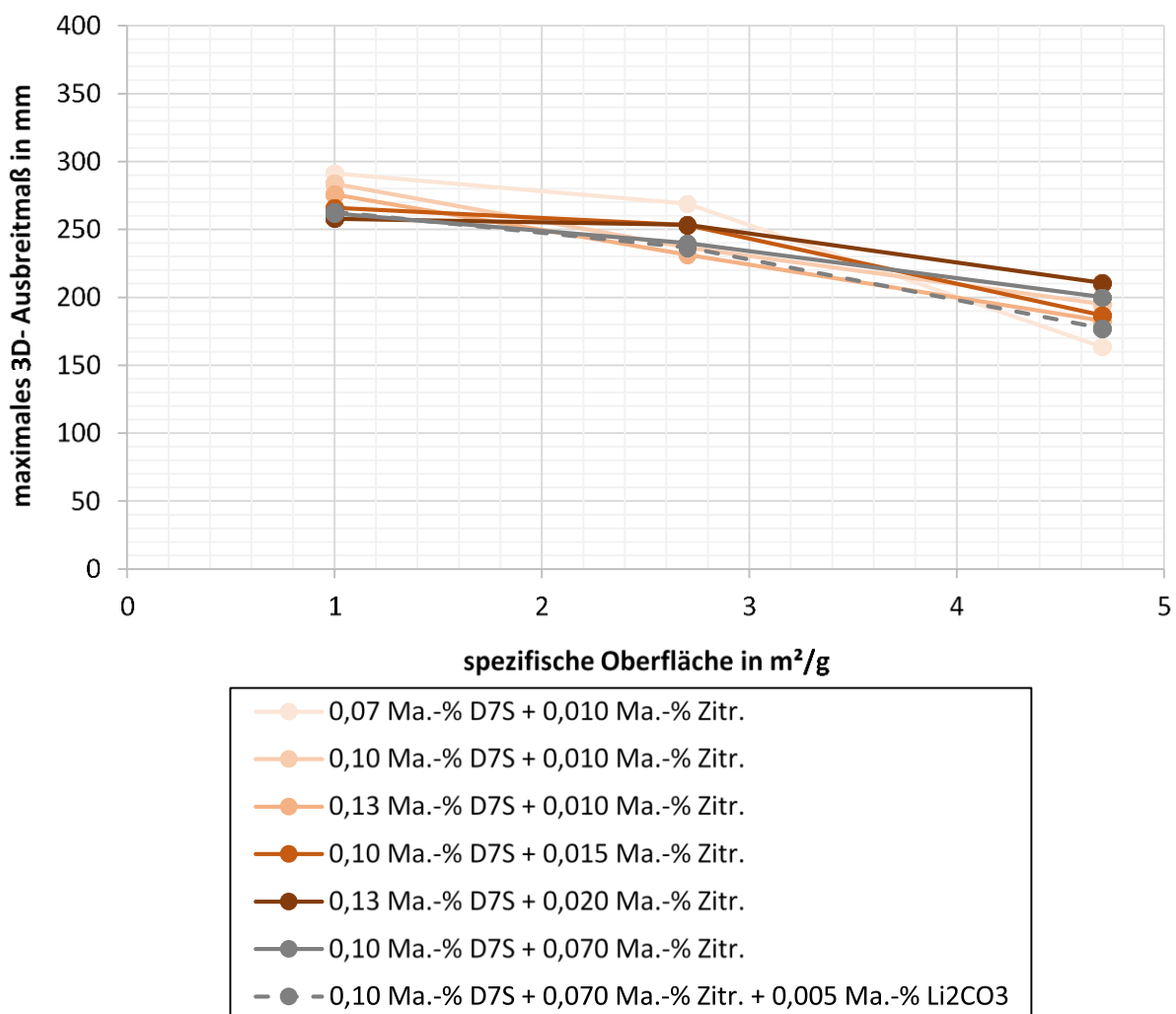


Abbildung 58: Maximales 3D-Ausbreitmaß der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen und dem PMA-Verflüssiger Darvan 7S in unterschiedlichen Konzentrationen mit

unterschiedlichen Konzentrationen an Zitronensäure und Lithiumcarbonat (Abbildung 2, Abbildung 3, Tabelle 5 und Tabelle 8).

6.10 Erstes Ansteifen und Abbinden

PCE (Castament FS60)

Die in Abbildung 59 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass der erste signifikante Anstieg der Ultraschallgeschwindigkeit (starker Anstieg der Änderungsrate des Ultraschallsignals) bei den mit PCE verflüssigten Modell-Feuerbetonen (0,10 Ma.-% Castament FS60), der dem ersten Ansteifen zugeordnet wird, von der spezifischen Oberfläche der Matrix-Zusammensetzung abhängt. Alle Modell-Feuerbetone dieser Versuchsreihe zeigen eine lange Verarbeitungszeit nach dem Mischprozess, während der sich die Schallgeschwindigkeit nicht verändert. Dieses Phänomen kann auf die Wirkungsweise dieses PCE zurückgeführt werden, der die Dispergierung neu gebildeter Hydratphasen ermöglicht [KAS2021a].

Bei Modell-Feuerbetonen mit hoher spezifischer Matrix-Oberfläche ist ein erster (signifikanter) Anstieg der Schallgeschwindigkeit bereits zu Beginn des Versuchs zu beobachten. Der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,7 m²/g zeigt das erste Ansteifen nach 3,00 h, gefolgt von der Mischung 4,5 m²/g nach 3,25 h. Der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 3,0 m²/g steift nach 6,00 h an und der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g nach 8,50 h. In diesen Fällen scheint das erste Ansteifen der Feuerbetone sehr systematisch von der spezifischen Matrix-Oberfläche abzuhängen. Modell-Feuerbetone mit höheren spezifischen Matrix-Oberflächen steifen früher an. Dies kann auf einen schnelleren Verbrauch des Verflüssigers an den hohen spezifischen Oberflächen der Matrixpartikel zurückgeführt werden als bei Modell-Feuerbetonen mit niedrigerer spezifischer Matrix-Oberfläche. Bei niedrigeren spezifischen Matrix-Oberflächen steht mehr freier Verflüssiger (PCE) im Porenwasser zur Verfügung, sodass sich neu gebildete Hydrate über einen längeren Zeitraum dispergieren lassen. Daher steifen Modell-Feuerbetone mit niedrigeren spezifischen Matrix-Oberflächen später an. Hier scheint der Einfluss der unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen (4,7; 4,5; 3,0 und 2,7 m²/g) der dominierende Effekt zu sein, der zu unterschiedlichen Zeitpunkten für das erste Ansteifen führt (frühere Zeitpunkte bei höheren spezifischen Matrix-Oberflächen). Messungen des zeta-Potentials an Matrix-Suspensionen bestätigten diesen Zusammenhang. Matrix-Suspensionen mit höheren spezifischen Matrix-Oberflächen, verflüssigt mit demselben PCE, steiften früher an als solche mit niedrigeren Matrix-Oberflächen (vgl. Kapitel 6.2.3).

Die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 und 1,3 m²/g zeigten ein Ansteifen nach 6,25 h bzw. 6,50 h. Dies entspricht nicht dem erwarteten Trend, nach dem diese Modell-Feuerbetone aufgrund ihrer niedrigeren spezifischen Matrix-Oberfläche zu späteren Zeitpunkten ansteifen müssten. Eine mögliche Erklärung könnte darin liegen, dass das erste Ansteifen temperaturabhängig ist. Bei den Modell-Feuerbetonen mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 und 1,3 m²/g wurden höhere Massetemperaturen gemessen (30,0 bzw. 26,4 °C) im Vergleich zu den Modell-Feuerbetonen mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7, 3,0, 4,5 und 4,7 m²/g (23,3; 23,5; 25,2 bzw. 22,9 °C) (Abbildung 45, Erklärung zu den Temperaturunterschieden unter Kapitel 6.7). Der Einfluss der Feuerbeton-Temperatur bei Feuerbetonen mit niedriger spezifischer Matrix-Oberfläche (1,0 und 1,3 m²/g) scheint stärker zu sein, was ein früheres Ansteifen erklären könnte (im Gegensatz zum erwarteten Trend eines späteren Ansteifens).

Mathematisch lassen sich in den Kurven der Schallgeschwindigkeit unterschiedliche Wendepunkte identifizieren. Die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,5 und 4,7 m²/g zeigen zwei Wendepunkte (einen früheren, nahe dem ersten Ansteifen und einen späteren). Die anderen Modell-Feuerbetone weisen jeweils nur einen Wendepunkt auf. Für die folgenden Auswertungen wird jeweils nur der zweite Wendepunkt der Schallgeschwindigkeitskurven der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,5 und 4,7 m²/g sowie der einzige Wendepunkt der anderen Modell-Feuerbetone betrachtet. Dieses zweistufige Verhalten (zwei Wendepunkte) im frühen zeitlichen Bereich der Messungen der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,5 und 4,7 m²/g könnte möglicherweise vorsichtig wie folgt interpretiert werden: Einige Untersuchungen deuten auf eine frühe Bildung amorpher CA-Hydratphasen unmittelbar nach dem Mischen hin. Auch wenn diese früh gebildeten Hydratphasen möglicherweise nicht die Hauptursache für das erste, rheologisch messbare Ansteifen sind, könnte ihre Bildung an den hohen spezifischen Oberflächen der Matrixpartikel zu einer Veränderung der Suspensionsstabilität führen und damit die Wirksamkeit des PCE beeinflussen, was sich indirekt auf das Ansteifverhalten auswirkt. Das Fehlen eines messbaren Temperaturanstiegs während ihrer Bildung unterstützt die Annahme einer amorphen Struktur (Abbildung 60). In der Diskussion Tabular-Tonerde basierter Feuerbetone von Kasper [KAS2021a] zeigte sich, dass bereits unmittelbar nach dem Mischen Hydratwasser nachweisbar war, das in den ersten Stunden deutlich zunahm. Diese frühe Wasserbindung könnte auf die Bildung unzureichend kristallisierter oder gel-artiger Hydrate zurückzuführen sein (die möglicherweise nicht durch Röntgendiffraktometrie detektiert werden können) [KAS2021a]. Die genaue Natur dieser frühen wasserbindenden Phasen (z. B. amorphe Hydrate oder Gele) bedarf einer sorgfältigen Betrachtung und ergänzender Analysemethoden, um vollständig verstanden zu werden.

Eine Analyse der (zweiten) Wendepunkte der Kurven der Schallgeschwindigkeit zeigt, dass diese im Gegensatz zum ersten Ansteifen in einem engen Zeitfenster bei allen untersuchten Modell-Feuerbetonen auftreten. Bei der verwendeten Konzentration des PCE (Castament FS60, 0,10 Ma.-%) wurden die Wendepunkte innerhalb eines Zeitraums von 9,00 bis 10,50 h beobachtet. Bei gleicher Verflüssigerkonzentration scheint hier keine Abhängigkeit von der spezifischen Matrix-Oberfläche zu bestehen. Die zuvor beschriebenen Charakteristika der Schallgeschwindigkeitsverläufe konnten auch bei den beiden anderen PCE-Konzentrationen (Castament FS60, 0,075 und 0,15 Ma.-%) beobachtet werden.

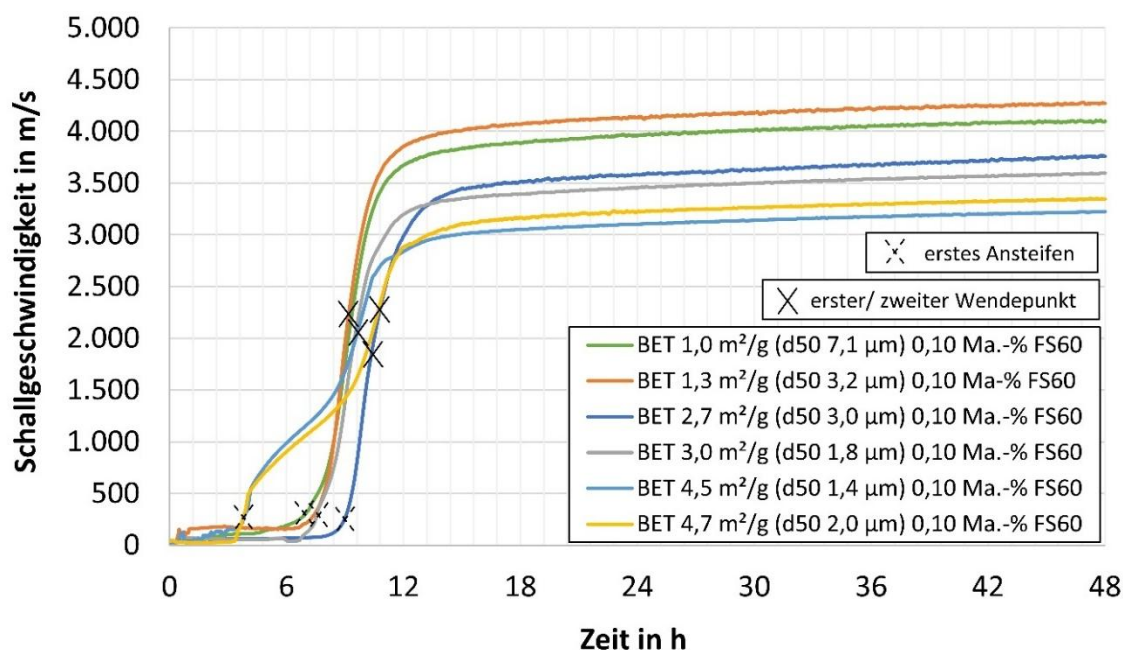


Abbildung 59: Schallgeschwindigkeit der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen und dem PCE-Verflüssiger Castament FS60 in einer Konzentration von 0,10 Ma.-% (Tabelle 5 und Tabelle 6).

Abbildung 60 zeigt, dass mit zunehmendem Verflüssigergehalt sowohl der erste (signifikante) Anstieg der Schallgeschwindigkeit, der dem ersten Ansteifen zugeordnet wird, als auch der (zweite) Wendepunkt der Ultraschallgeschwindigkeitskurven zu einem späteren Zeitpunkt auftreten. Bei der niedrigsten Konzentration von 0,075 Ma.-% PCE trat das Ansteifen des Modell-Feuerbetons bereits nach 2,00 h auf. Der Modell-Feuerbeton mit 0,10 Ma.-% PCE begann nach 3,25 h anzusteifen, während der Modell-Feuerbeton mit 0,15 Ma.-% PCE nach 6,50 h ansteifte. Dies lässt sich damit erklären, dass das Verhältnis von Verflüssiger zu spezifischer Matrix-Oberfläche mit steigender Verflüssigerkonzentration zunimmt. Infolgedessen steht anteilig mehr freier Verflüssiger (PCE) im Porenwasser zur Verfügung. Dadurch können mehr sich bildende Hydratphasen dispergiert werden, bevor das rheologische System zusammenbricht. Dies führt zu einem späteren ersten Ansteifen. Bei zeta-Potential-Messungen an Matrix-Suspensionen mit identischer spezifischer Oberfläche, jedoch höheren Gehalten desselben PCE (Castament FS60), trat das Ansteifen deutlich später auf als bei niedrigeren Konzentrationen (vgl. Kapitel 6.2.3). Die (zweiten) Wendepunkte der Kurven liegen bei 10,00 h für 0,075 Ma.-% PCE, 10,50 h für 0,10 Ma.-% PCE und 12,50 h für 0,15 Ma.-% PCE. Bei höheren Gehalten an Verflüssiger verschieben sich die (zweiten) Wendepunkte näherungsweise linear-proportional zur Konzentrationserhöhung des Verflüssigers zu späteren Zeitpunkten (analog zum ersten Ansteifen).

Ein weiterer in Abbildung 60 dargestellter Messwert ist das Temperaturprofil. Kleine Temperaturschwankungen im relativen Vergleich können durch unterschiedliche Platzierungen der Proben im Klimaschrank auftreten (sind aber für die Interpretation der Maximal-Werte irrelevant). Die jeweilige Maximal-Temperatur jedes Modell-Feuerbetons entspricht einer exothermen Reaktion, die der Haupt-Bildungsreaktion von Hydratphasen zugeordnet werden kann. Diese exothermen Peaks (Temperatur-Maximum) wurden bei 11,25 h für eine Konzentration von 0,075 Ma.-% PCE, bei 12,25 h für 0,10 Ma.-% PCE und bei 14,00 h für 0,15 Ma.-% PCE beobachtet. Alle Temperatur-Maxima stimmen mit den jeweiligen (zweiten) Wendepunkten der

Schallgeschwindigkeit überein, was eine Korrelation mit dem Zeitpunkt der Haupt-Hydratation erlaubt. Diese Korrelation wurde bereits in der Literatur beschrieben [KAS2021a, KRA2017].

Das Phänomen des verzögerten ersten Ansteifens bei höherem PCE-Gehalt und der nachfolgende (linear-proportionale) zeitliche Versatz des (zweiten) Wendepunkts der Schallgeschwindigkeitskurve wurde auch bei allen weiteren Modell-Feuerbetonen mit unterschiedlichen Matrix-Zusammensetzungen und Dispergierung mit PCE beobachtet.

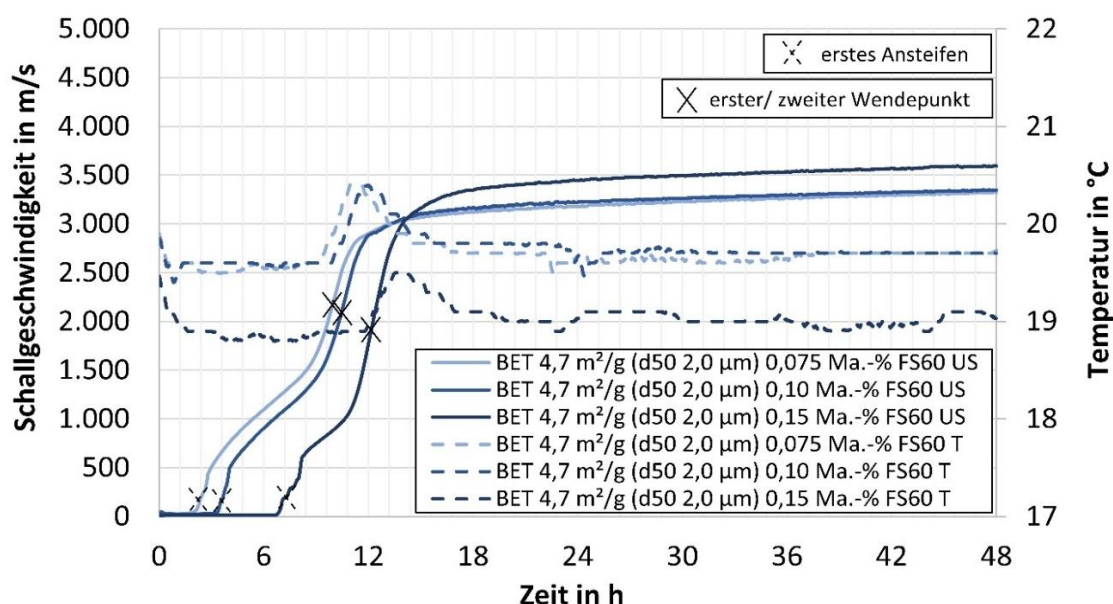


Abbildung 60: Schallgeschwindigkeit und Temperaturverlauf der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ bei Konzentrationen des PCE-Verflüssigers Castament FS60 von 0,075, 0,10 und 0,15 Ma.-% (Tabelle 5 und Tabelle 6).

Die beschriebenen Zusammenhänge hinsichtlich des ersten Ansteifens und der Hydratation verlaufen für alle Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen, die mit dem PCE-Verflüssiger Castament FS60 dispergiert wurden, systematisch, wie in Abbildung 61 und Abbildung 62 ersichtlich wird. Der Zeitpunkt des ersten Ansteifens zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der spezifischen Matrix-Oberfläche (Abbildung 61). Betrachtet man den Verflüssigergehalt pro spezifische Matrix-Oberfläche (eine gestrichelte Linie zeigt einen ungefähren Trend), so lässt sich eine linear-proportionale Abhängigkeit erkennen: Der Zeitpunkt des ersten Ansteifens verschiebt sich bei abnehmender spezifischer Oberfläche und steigendem Verflüssigergehalt zu späteren Zeitpunkten (für Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7, 3,0, 4,5 und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$). Zeiten für das erste Ansteifen von 120 bis 400 min ($4,5; 4,7 \text{ m}^2/\text{g}$) und 250 bis 600 min ($2,7; 3,0 \text{ m}^2/\text{g}$) wurden ermittelt. Für die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 und $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$ (erstes Ansteifen nach 275 bis 600 min) zeigt sich dieser Trend nicht. Eine Erklärung für das frühere erste Ansteifen dieser Modell-Feuerbetone (entgegen dem erwarteten Trend) könnte in der deutlich höheren Massetemperatur des Modell-Feuerbetons nach dem Mischprozess liegen (Abbildung 45, Erklärung zu den Temperaturunterschieden unter Kapitel 6.7).

Die Wendepunkte (zweiter Wendepunkt der Schallgeschwindigkeitskurven der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,7 und $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ sowie der einzige Wendepunkt in der Schallgeschwindigkeitskurve der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0, 1,3, 2,7 und $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$) scheinen mit Zeiten von 8,50 bis

10,00 h (0,075 Ma.-%) und 11,25 bis 12,50 h (0,15 Ma.-%) unabhängig von der Matrix-Zusammensetzung zu sein (Abbildung 62). Eine deutliche Abhängigkeit von der Konzentration des PCE ist erkennbar. Eine höhere Konzentration führt zu einem späteren Zeitraum der Hydratation (unabhängig von der spezifischen Matrix-Oberfläche). Das Temperatur-Maximum während des Abbindens ist ebenfalls verzögert und stimmt jeweils mit dem (zweiten) Wendepunkt der Schallgeschwindigkeit überein, sodass dieser eindeutig dem Zeitpunkt der Haupt-Hydratation zugeordnet werden kann.

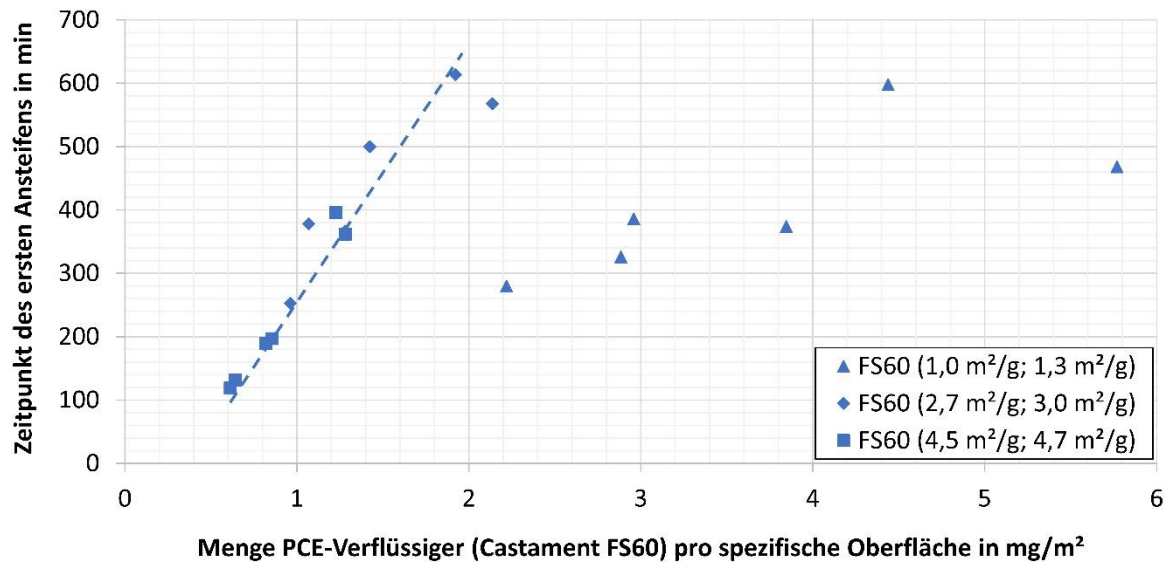


Abbildung 61: Zeitpunkte des ersten Ansteifens der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen bei allen betrachteten Konzentrationen des PCE-Verflüssigers Castament FS60 von 0,075, 0,10 und 0,15 Ma.-% in Abhängigkeit vom Verflüssigergehalt pro spezifische Matrix-Oberfläche (Tabelle 5 und Tabelle 6).

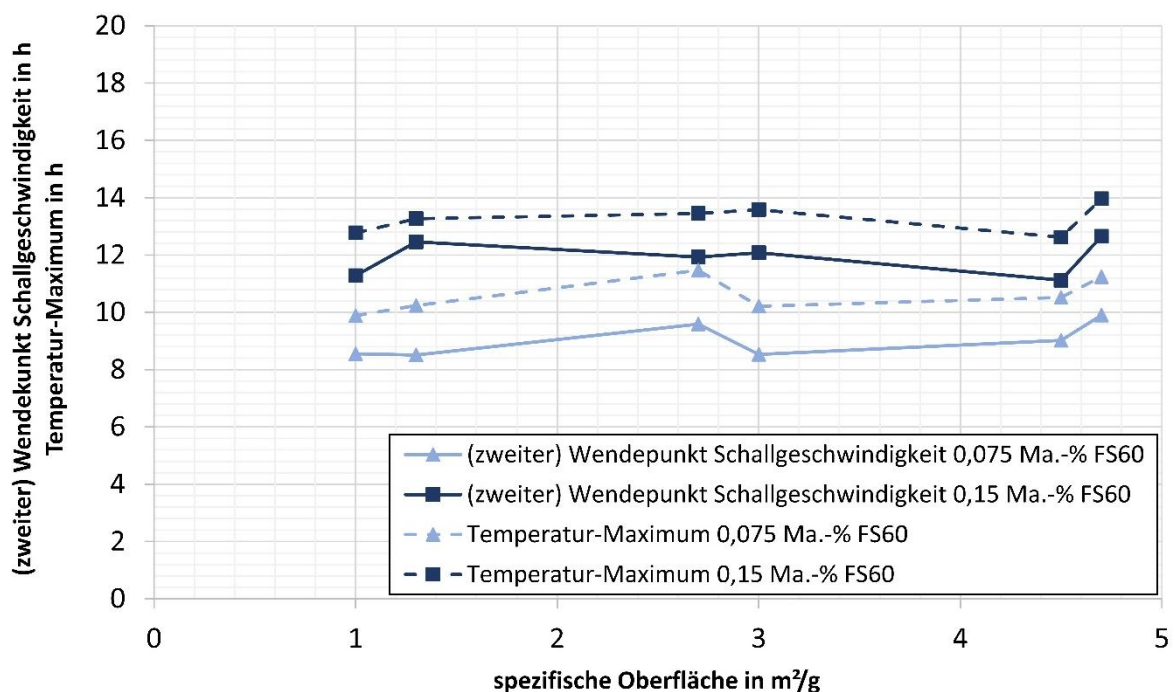


Abbildung 62: Zweiter Wendepunkt der Ultraschallgeschwindigkeitskurven der Mischungen 4,5 und 4,7 m²/g sowie der einzige Wendepunkt der 1,0; 1,3; 2,7; 3,0 m²/g) der Ultraschallgeschwindigkeitskurve und das Temperatur-Maximum (zweiter) Wendepunkt der Ultraschallgeschwindigkeitskurve und das Temperatur-Maximum.

Temperatur-Maximum der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen bei Konzentrationen des PCE-Verflüssigers Castament FS60 von 0,075 und 0,15 Ma.-% (Tabelle 5 und Tabelle 6).

PMA (Darvan 7S) und Zitronensäure

Die Verwendung von PMA (Darvan 7S) in Kombination mit Zitronensäure anstelle von PCE (Castament FS60) führt zu erheblichen Unterschieden im Kurvenverlauf der Schallgeschwindigkeit, obwohl auch hier eine klare Abhängigkeit von der spezifischen Matrix-Oberfläche zu beobachten ist (Abbildung 63). Ein erster signifikanter Anstieg der Schallgeschwindigkeit (Anstieg der Änderungsrate des Schallsignals) lässt sich innerhalb weniger Minuten feststellen, was dem ersten Ansteifen der Modell-Feuerbetone zugeschrieben wird. Dieses vergleichsweise schnelle erste Ansteifen (im Gegensatz zu PCE) lässt sich durch die Wirkungsweise des PMA erklären, da es bei einer kritischen Konzentration mit Ca^{2+} ausfällt (Übersättigung von Ca-Verflüssiger-Verbindungen) [KAS2021a, SAC2009, RIC1989]. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt deutlich, dass Modell-Feuerbetone mit einer höheren spezifischen Matrix-Oberfläche einen früheren Beginn des ersten Ansteifens aufweisen. Die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,7 und 4,5 m^2/g steifen nach ca. 5 min an, die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 3,0 m^2/g nach ca. 10 min und die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m^2/g nach ca. 20 min. Dies liegt daran, dass mehr Verflüssiger an höheren spezifischen Oberflächen adsorbiert wird. Das bedeutet, dass weniger freier Verflüssiger im Porenwasser vorhanden ist. Wenn Ca^{2+} aus dem Zement gelöst wird, wird freies PMA (aber auch Zitronensäure) zuerst verbraucht. Anschließend werden adsorbiertes PMA (und Zitronensäure) von den Oberflächen entfernt, was allmählich zur Koagulation durch Ausfällung von schwerlöslichen Ca-PMA-Verbindungen und Ca-Zitrat-Verbindungen führt. Daher tritt bei hohen spezifischen Matrix-Oberflächen das erste Ansteifen früher auf, da adsorbiertes PMA (und Zitronensäure) schneller von den Oberflächen entfernt wird (was zuvor die Dispergierung aufrechterhielt). Wie auch bei PCE scheint die unterschiedliche spezifische Matrix-Oberfläche (4,7, 4,5, 3,0 und 2,7 m^2/g) der dominierende Effekt zu sein, der zu unterschiedlichen Zeiten des Ansteifens führt (frühere Zeitpunkte bei höheren spezifischen Matrix-Oberflächen). Dies geschieht jedoch aufgrund des völlig anderen Dispergiermechanismus zu einem viel früheren Zeitpunkt als bei PCE. Zeta-Potential-Messungen an Matrix-Suspensionen stimmten mit diesem Trend überein. Matrix-Suspensionen mit höheren spezifischen Oberflächen, die mit dem gleichen PMA (in Kombination mit der gleichen Zitronensäure) dispergiert wurden, steifen zu früheren Zeitpunkten an als solche mit niedrigeren spezifischen Oberflächen (vgl. Kapitel 6.2.4).

Die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 und 1,3 m^2/g zeigten das erste Ansteifen nach ca. 10 bzw. ca. 15 min und folgen nicht dem erwarteten Trend, dass diese Feuerbetone später ansteifen sollten (aufgrund ihrer niedrigen spezifischen Matrix-Oberfläche). Da das erste Ansteifen temperaturempfindlich ist, scheint hier die höhere Massetemperatur der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 und 1,3 m^2/g mit 31,7 bzw. 26,1 °C im Vergleich zu den Modell-Feuerbetonen mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7; 3,0; 4,5 und 4,7 m^2/g mit 22,1; 21,9; 20,7 bzw. 18,5 °C (wie auch bei PCE) einen erhöhten Einfluss zu haben, weshalb die Modell-Feuerbetone mit einer niedrigen spezifischen Matrix-Oberfläche zu einem früheren Zeitpunkt ansteifen (als erwartet, siehe Abbildung 45, Erklärung zu den Temperaturunterschieden in Kapitel 6.7).

Ähnlich wie beim ersten Ansteifen zeigen die zweiten Wendepunkte der Schallgeschwindigkeitskurven eine Abhängigkeit von den spezifischen Matrix-Oberflächen. Bei den Modell-Feuerbetonen mit einer niedrigeren spezifischen Matrix-Oberfläche wird der zweite Wendepunkt, der ebenfalls den Hydratationsbereich anzeigt, zu einem späteren Zeitpunkt verschoben. Bei

einer Konzentration des PMA-Verflüssigers (Darvan 7S) von 0,07 Ma.-% können die zweiten Wendepunkte nach 12,00 und 13,25 h für Modell-Feuerbetone mit spezifischen Matrix-Oberflächen von 4,7 bzw. 4,5 m²/g festgestellt werden. Der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 3,0 m²/g zeigt einen zweiten Wendepunkt bei 15,00 h und der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g bei 19,00 h. Wie bereits beim ersten Ansteifen beobachtet, entsprechen die zweiten Wendepunkte der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 m²/g nach 18,25 h und 1,3 m²/g nach 15,25 h nicht dem Trend einer späteren Hydratation von Versätzen mit niedrigeren spezifischen Matrix-Oberflächen. Dies könnte erneut durch die höhere Temperatur der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 und 1,3 m²/g im Vergleich zu den Modell-Feuerbetonen mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7, 3,0, 4,5 und 4,7 m²/g (Abbildung 45, Erklärung zu den Temperaturunterschieden in Kapitel 6.7) erklärt werden. Der zeitliche Versatz des zweiten Wendepunkts der Schallgeschwindigkeitskurve erfolgt über einen viel längeren Zeitraum (von mehreren Stunden) als der relativ kurze zeitliche Versatz (wenige Minuten), der mit dem ersten Ansteifen verbunden ist. Die beschriebenen Trends im Zusammenhang mit der Reihenfolge der zweiten Wendepunkte konnten auch bei allen anderen Modell-Feuerbetonen beobachtet werden, die mit PMA (Darvan 7S) in unterschiedlichen Konzentrationen (in Kombination mit Zitronensäure) dispergiert wurden.

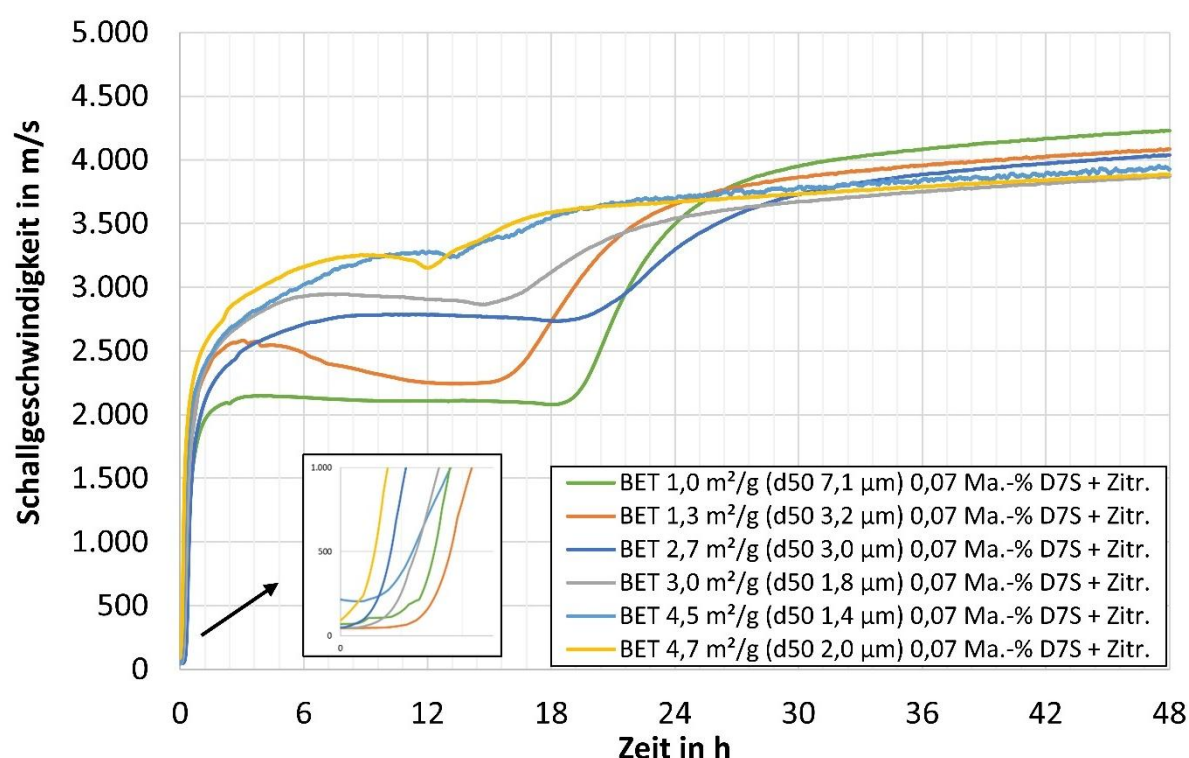


Abbildung 63: Schallgeschwindigkeit der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen matrix-Oberflächen unter Verwendung des PMA-Verflüssigers Darvan 7S in einer Konzentration von 0,07 Ma.-% in Kombination mit Zitronensäure (Tabelle 5 und Tabelle 6).

Ein systematisches Muster bei Betrachtung der der Schallgeschwindigkeitskurven kann beobachtet werden, wenn der Gehalt des Verflüssigers PMA erhöht wird (Abbildung 64). Es lässt sich ein klarer Trend feststellen, dass ein erster signifikanter Anstieg der Schallgeschwindigkeit (Anstieg der Änderungsrate des Schallsignals), der das erste Ansteifen anzeigt, sowie der zweite Wendepunkt der Schallgeschwindigkeitskurve zu späteren Zeitpunkten verschoben

werden. Wie im vergrößerten Ausschnitt dargestellt, zeigt der Modell-Feuerbeton mit einer Konzentration von 0,07 Ma.-% Darvan 7S ein früheres Ansteifen (nach ca. 5 min) als mit 0,10 Ma.-% (nach ca. 10 min) und 0,13 Ma.-% (nach ca. 15 min), wobei eine annähernd linear-proportionale Abhängigkeit erkennbar ist. Aufgrund der höheren Konzentration befindet sich mehr freier Verflüssiger im Porenwasser. Wenn Ca^{2+} aus dem Zement gelöst wird, wird freies PMA (aber auch Zitronensäure) zuerst verbraucht. Danach werden adsorbiertes PMA und Zitronensäure von den Oberflächen entfernt, was allmählich zu einer Koagulation führt (Ausfällung von schwer löslichen Ca-PMA-Verbindungen und Ca-Zitrat-Verbindungen). Daher tritt das erste Ansteifen bei höheren Konzentrationen später auf, da mehr PMA im Porenwasser verfügbar ist und gleichzeitig adsorbiertes PMA und Zitronensäure langsamer von den Oberflächen entfernt werden (wodurch der Dispergiermechanismus über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten werden kann). Während der Messungen des zeta-Potentials zeigten Matrix-Suspensionen mit derselben spezifischen Oberfläche, aber höherem Gehalt des gleichen PMA (Darvan 7S) und der gleichen Zitronensäure ein späteres erstes Ansteifen als solche mit niedrigeren Konzentrationen (vgl. Kapitel 6.2.4).

Die zweiten Wendepunkte der Schallgeschwindigkeitskurven liegen bei 13,25 h bei einer Konzentration von 0,07 Ma.-% Darvan 7S, bei 14,50 h bei einer Konzentration von 0,10 Ma.-% und bei 18,25 h bei einer Konzentration von 0,15 Ma.-%, was eine linear-proportionale Korrelation anzeigt. Die zeitliche Verschiebung ist im Hydrationsbereich deutlich stärker ausgeprägt als die relativ kurze zeitliche Verschiebung, die während der Phase des ersten Ansteifens beobachtet wurde. Ein ähnlich systematisches Muster lässt sich auch bei der Betrachtung der Temperaturentwicklung feststellen. Kleine Temperaturschwankungen im relativen Vergleich können durch unterschiedliche Platzierungen der Proben im Klimaschrank auftreten (sind aber für die Interpretation der Maximal-Werte irrelevant). Die Temperatur-Maxima für diese Testreihe liegen bei 15,50 h bei einer Konzentration von 0,07 Ma.-% Darvan 7S, bei 17,25 h bei 0,10 Ma.-% und bei 21,25 h bei 0,13 Ma.-%. Wie auch bei PCE wurde beobachtet, dass der Zeitpunkt des Temperatur-Maximums in jedem Fall mit dem Zeitpunkt der Haupt-Hydratation korreliert.

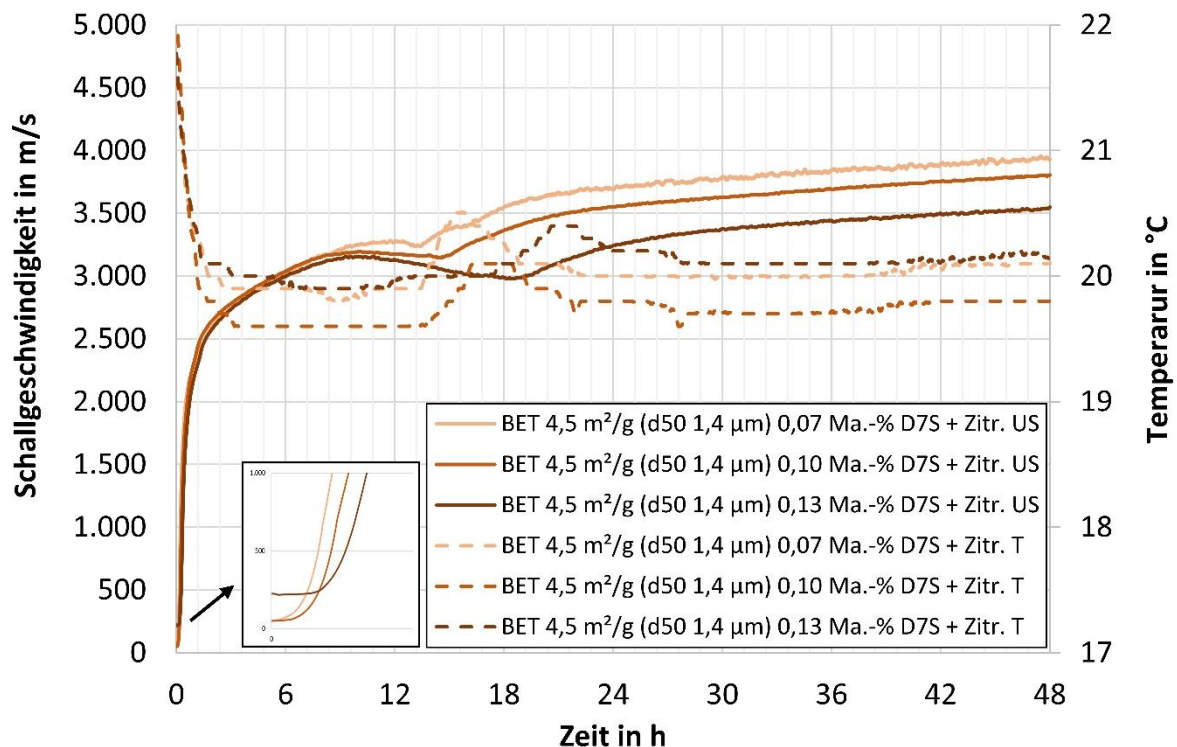


Abbildung 64: Schallgeschwindigkeit und Temperaturentwicklung der Feuerbetone mit einer spezifischen Oberfläche von $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ bei Konzentrationen des PMA-Verflüssigers Darvan 7S von 0,07, 0,10 und 0,13 Ma.-% in Kombination mit Zitronensäure (Tabelle 5 und Tabelle 6).

Die beschriebenen Korrelationen bezüglich des ersten Ansteifens und der Hydratation sind für alle Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen, die mit PMA (Darvan 7S) in Kombination mit Zitronensäure dispergiert wurden, systematisch, wie in Abbildung 65 und Abbildung 66 dargestellt. Das erste Ansteifen zeigt eine klare Abhängigkeit von der spezifischen Matrix-Oberfläche (Abbildung 65). Wie auch bei PCE wurde bei Berücksichtigung des Gehalts an Verflüssiger pro spezifische Oberfläche (eine gestrichelte Linie zeigt einen ungefähren Trend) eine linear-proportionale Abhängigkeit festgestellt, dass die Zeit des ersten Ansteifens mit einer niedrigeren spezifischen Matrix-Oberfläche und einem zunehmenden Gehalt an PMA-Verflüssiger (für Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7; 3,0; 4,5 und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$) zu einem späteren Zeitpunkt verschoben wird. Zeiten des ersten Ansteifens von 5 bis 15 min (Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,5; $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$) und 10 bis 25 min (Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7; $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$) wurden gemessen. Dieser Trend ist bei den Modell-Feuerbetonen mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 und $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$ nicht erkennbar (erstes Ansteifen nach 10 bis 20 min). Eine Erklärung für das frühere Ansteifen dieser Modell-Feuerbetone (im Vergleich zum erwarteten Trend) könnte die deutlich höhere Temperatur des Modell-Feuerbetons nach dem Mischvorgang sein (Abbildung 45, Erklärung zu den Temperaturunterschieden in Kapitel 6.7). Dieses Verhalten wurde auch bei PCE beobachtet und beschrieben.

Wie in Abbildung 66 visualisiert, scheinen die zweiten Wendepunkte der Schallgeschwindigkeitskurven, die die Hydratation markieren, klar von den Matrix-Zusammensetzungen abhängig zu sein (im Gegensatz zu PCE, bei dem eine Unabhängigkeit festgestellt wurde). Modell-

Feuerbetone, die mit PMA (Darvan 7S) dispergiert wurden und eine höhere spezifische Matrix-Oberfläche aufweisen, zeigen einen früheren Zeitpunkt der Hydratation im Vergleich zu solchen mit niedrigeren spezifischen Matrix-Oberflächen. Der Einsatz einer höheren Konzentration von PMA führt zu einem verzögerten Hydrationsbereich. Zeiten der Hydratation von 12,00 bis 19,00 h (0,07 Ma.-%) und 13,50 bis 21,00 h (0,15 Ma.-%) wurden beobachtet. Das Temperatur-Maximum während des Abbindens zeigt in jedem Fall eine hochgradig systematische Korrelation mit der Zeit der Haupt-Hydratation (zweiter Wendepunkt der Schallgeschwindigkeit). Die Temperatur-Maxima traten ebenfalls zu späteren Zeitpunkten bei niedrigeren spezifischen Matrix-Oberflächen und höheren PMA-Gehalten auf.

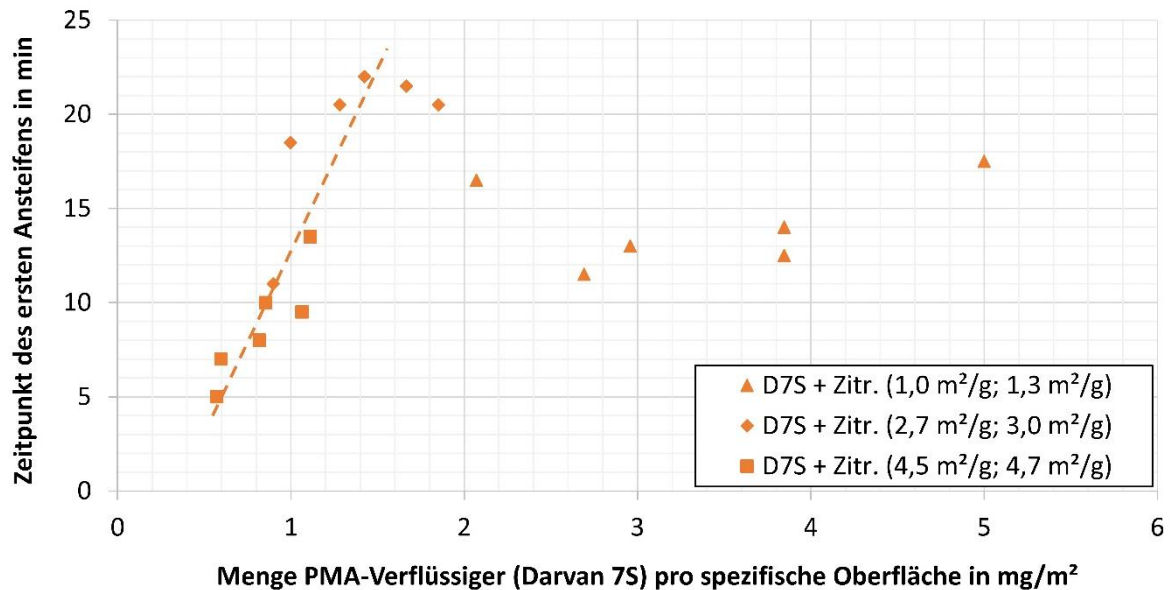


Abbildung 65: Zeitpunkte des ersten Ansteifens der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen bei allen betrachteten Konzentrationen des PMA-Verflüssigers Darvan 7S von 0,07, 0,10 und 0,13 Ma.-% in Kombination mit Zitronensäure im Hinblick auf den Gehalt an Verflüssiger pro spezifische Oberfläche (Tabelle 5 und Tabelle 6).

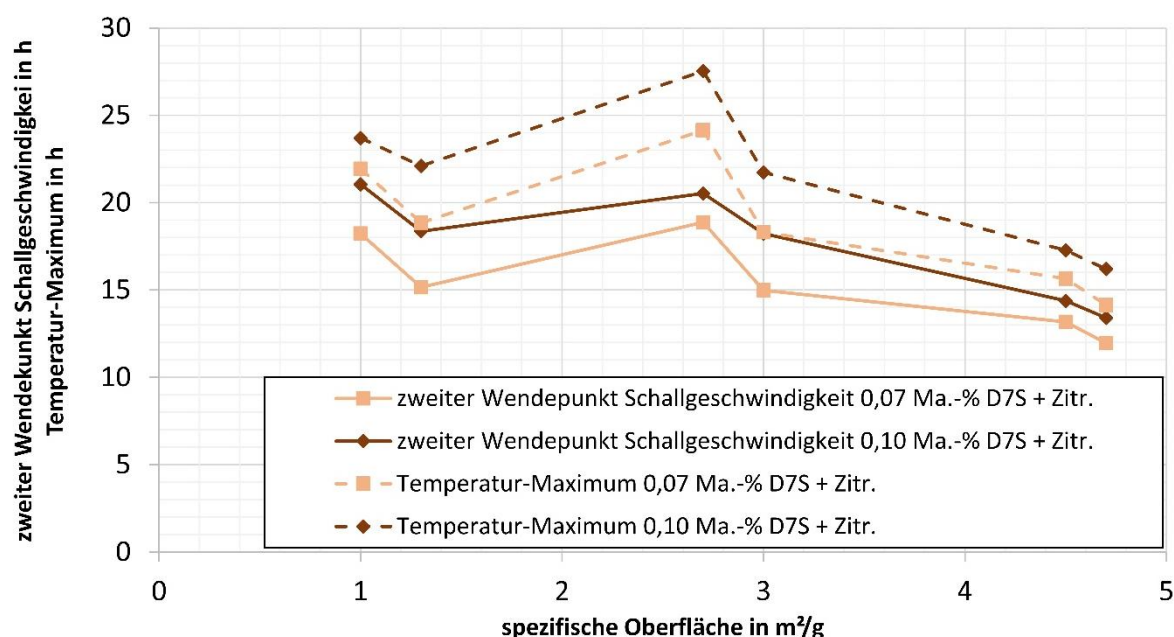


Abbildung 66: Zweiter Wendepunkt der Schallgeschwindigkeitskurve und Temperaturmaximum der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen bei Konzentrationen des PMA-Verflüssigers Darvan 7S von 0,07 und 0,10 Ma.-% in Kombination mit Zitronensäure (Tabelle 5 und Tabelle 6).

NaTPP (N25-15) und Zitronensäure

Abbildung 67 verdeutlicht, dass die Schallgeschwindigkeit der Modell-Feuerbetone mit dem NaTPP-Verflüssiger N25-15 und Zitronensäure eine hohe Systematik aufweist und eine klare Korrelation mit der spezifischen Matrix-Oberfläche zeigt. Der Verlauf der Schallgeschwindigkeit weist ein vergleichbares Profil auf wie der bei der Verwendung von PMA (Darvan 7S) in Kombination mit Zitronensäure als Verflüssiger. Innerhalb der ersten Minuten ist ein signifikanter Anstieg der Schallgeschwindigkeit (Zunahme der Änderungsrate des Schallsignals) zu beobachten, was auf das erste Ansteifen des Modell-Feuerbetons zurückzuführen ist. Wie bei PMA kann dieses vergleichsweise schnelle erste Ansteifen (innerhalb weniger Minuten) durch die Wirkungsweise des NaTPP erklärt werden, das bei einer kritischen Konzentration mit Ca^{2+} ausfällt (Übersättigung von Ca-Verflüssiger-Verbindungen) [KAS2021a, MAE2009]. Die vergrößerte Ansicht verdeutlicht, dass Modell-Feuerbetone mit einer höheren spezifischen Matrix-Oberfläche ein früheres Ansteifen zeigen. Der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Oberfläche von 4,7 m²/g steifte nach ca. 5 min an, der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,5 m²/g nach ca. 15 min, der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 3,0 m²/g nach ca. 20 min und der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g nach ca. 25 min. Für das erste Ansteifen tritt der gleiche Effekt auf wie bei PMA: Mehr Verflüssiger adsorbiert auf größeren Oberflächen. Somit ist weniger freier Verflüssiger im Porenwasser verfügbar. Wenn Ca^{2+} aus dem Zement gelöst wird, werden freies NaTPP, aber auch Zitronensäure zuerst verbraucht. Anschließend werden adsorbiertes NaTPP und Zitronensäure von den Oberflächen entfernt, was allmählich zur Koagulation durch Ausfällung von schwer löslichen CaTPP-Verbindungen und Ca-Zitrat-Verbindungen führt. Daher tritt bei höheren spezifischen Matrix-Oberflächen das erste Ansteifen früher auf, da adsorbiertes NaTPP und Zitronensäure schneller von den Oberflächen entfernt werden (was zuvor die Dispergierung aufrechterhielt). Wie bei PCE und PMA

scheinen die unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen (4,7; 4,5; 3,0 und 2,7 m²/g) der dominante Effekt zu sein, der zu unterschiedlichen Zeiten des ersten Ansteifens führt (frühere Zeitpunkte bei höheren spezifischen Matrix-Oberflächen). Zeta-Potential-Messungen an Matrix-Suspensionen stimmen mit diesem Trend überein. Matrix-Suspensionen mit höheren spezifischen Oberflächen, die mit dem gleichen NaTPP und der gleichen Zitronensäure dispergiert wurden, steifen zu früheren Zeitpunkten an als solche mit niedrigeren spezifischen Oberflächen (vgl. Kapitel 6.2.5).

Die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,3 und 1,0 m²/g steiften nach ca. 5 bzw. ca. 20 min an und folgen nicht dem erwarteten Trend, dass Modell-Feuerbetone mit niedrigerer spezifischer Oberfläche später ansteifen. Da das erste Ansteifen temperaturabhängig ist, scheint die Temperatur des Modell-Feuerbetons mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 und 1,3 m²/g mit 25,4 bzw. 29,3 °C im Vergleich zu den Modell-Feuerbetonen mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7; 3,0; 4,5 und 4,7 m²/g mit 18,4; 20,2; 18,8 und 18,1 °C hier einen erhöhten Einfluss zu haben (wie bei PCE und PMA bei Modell-Feuerbetonen mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 und 1,3 m²/g). Dies könnte erklären, warum die Modell-Feuerbetone mit einer niedrigen spezifischen Matrix-Oberfläche früher ansteifen (als erwartet, siehe Abbildung 45, Erklärung zu den Temperaturunterschieden unter Kapitel 6.7).

Die zweiten Wendepunkte der Schallgeschwindigkeit zeigen ebenfalls eine Korrelation mit der spezifischen Oberfläche der Feuerbetonmatrix (wie bei PMA beobachtet). In den Mischungen mit einer niedrigeren spezifischen Matrix-Oberfläche ist der zweite Wendepunkt, der die Hydratation des CA-Zements markiert, auf sehr systematische Weise zu einem späteren Zeitpunkt verschoben. Die beobachteten Zeiten der Hydratation, in absteigender Reihenfolge der spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,7 bis 1,0 m²/g, betragen 15,25; 17,25; 21,00; 22,25; 23,00 und 25,50 h. Der zeitliche Versatz bei der Hydratation erfolgt über einen deutlich längeren Zeitraum (mehrere Stunden) als der relativ kurze zeitliche Versatz (wenige Minuten), der mit dem ersten Ansteifen verbunden ist. Die genannten Trends (erstes Ansteifen und Hydratation) wurden auch in allen anderen Modell-Feuerbetonen mit dem NaTPP-Verflüssiger N25-15 und Zitronensäure in anderen Konzentrationen beobachtet.

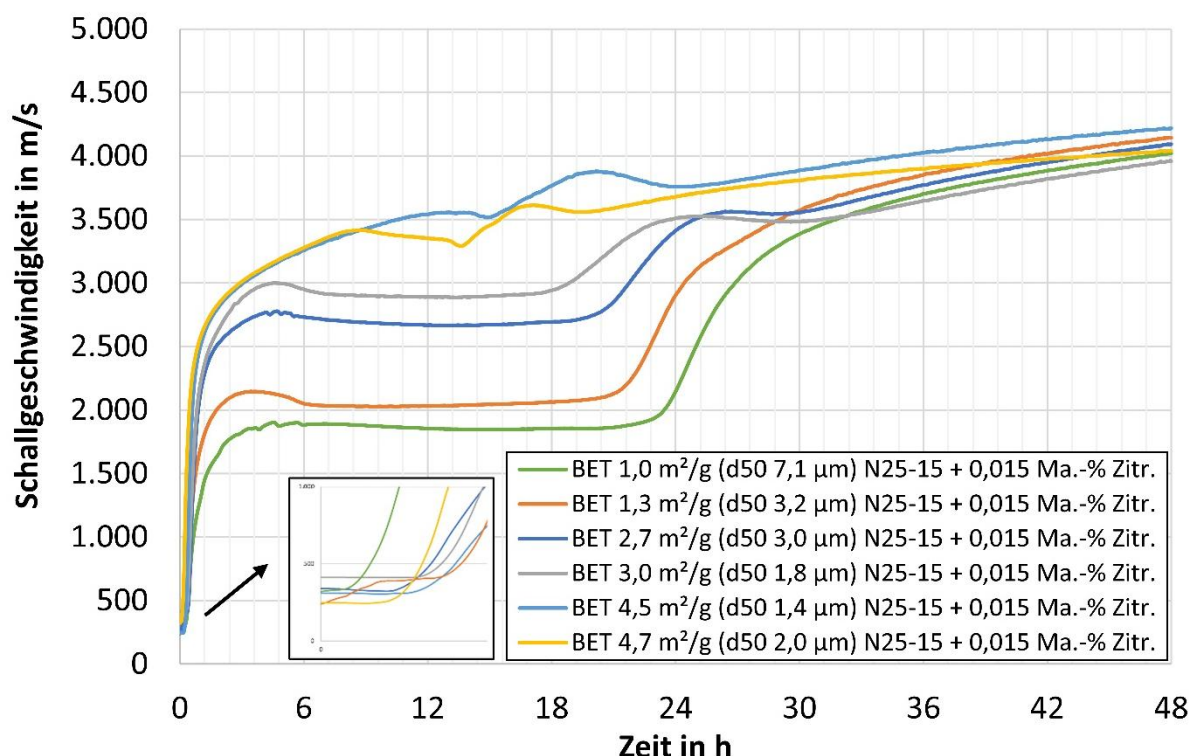


Abbildung 67: Schallgeschwindigkeit der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen unter Verwendung des NaTPP-Verflüssigers N25-15 in einer Konzentration von 0,05 Ma.-% in Kombination mit Zitronensäure in einer Konzentration von 0,015 Ma.-% (Tabelle 5 und Tabelle 6).

Abbildung 68 zeigt, dass die Schallgeschwindigkeit und die Temperaturentwicklung der Modell-Feuerbetone mit dem NaTPP-Verflüssiger N25-15 (0,05 Ma.-%) in Kombination mit Zitronensäure in den Konzentrationen 0,010; 0,015 und 0,020 Ma.-% eine hohe Systematik aufweisen. Der erste signifikante Anstieg der Schallgeschwindigkeit (Anstieg der Änderungsrate des Schallsignals), der das erste Ansteifen anzeigt, sowie der zweite Wendepunkt der Schallgeschwindigkeitskurven verschieben sich mit zunehmendem Verflüssigergehalt (in diesem Fall Zitronensäure) zu einem späteren Zeitpunkt. Im vergrößerten Abschnitt kann beobachtet werden, dass der Modell-Feuerbeton mit einer Konzentration von 0,010 Ma.-% Zitronensäure früher ansteift (nach ca. 10 min) als mit 0,015 Ma.-% (nach ca. 20 min) und 0,020 Ma.-% (nach ca. 30 min) Zitronensäure, wobei eine annähernd linear-proportionale Abhängigkeit erkennbar ist. Dasselbe Argument wie bei PMA kann verwendet werden, um dies zu erklären: Aufgrund einer höheren Konzentration ist mehr freier Verflüssiger im Porenwasser vorhanden. Wenn Ca^{2+} aus dem Zement gelöst wird, werden zunächst freies NaTPP und Zitronensäure verbraucht. Anschließend werden adsorbiertes NaTPP und Zitronensäure von den Oberflächen entfernt, was schrittweise zu einer Koagulation führt (Ausfällung schwerlöslicher CaTPP-Verbindungen und Ca-Zitrat-Verbindungen). Bei höheren Konzentrationen (von Zitronensäure) tritt das erste Ansteifen später auf, da mehr NaTPP und Zitronensäure im Porenwasser vorhanden sind und gleichzeitig adsorbiertes NaTPP und Zitronensäure langsamer von den Oberflächen entfernt werden. Dadurch kann der Dispergiermechanismus über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten werden. Messungen des zeta-Potentials zeigten, dass die Matrix-Suspensionen mit derselben spezifischen Oberfläche, aber höherem Gehalt der gleichen Zitronensäure (und dem gleichen Gehalt an NaTPP), ein späteres erstes Ansteifen erfolgt als bei solchen mit niedrigeren Konzentrationen (vgl. Kapitel 6.2.5).

Der Bereich der Haupt-Hydratation der Modell-Feuerbetone liegt jeweils bei 16,75 h (0,010 Ma.-% Zitronensäure), 21,00 h (0,015 Ma.-%) und 26,50 h (0,020 Ma.-%). Mit zunehmender Zitronensäurekonzentration bei konstanten spezifischen Matrix-Oberflächen verschieben sich die Zeiten der Hydratation deutlich zu späteren Zeitpunkten. Ein ähnlicher Trend kann bei der Betrachtung der Temperatur-Maxima festgestellt werden. Die Werte der Temperatur-Maxima, die den vorherrschenden Zeitpunkt der Bildung von Hydratphasen anzeigen, werden an nahezu identischen Zeitpunkten ermittelt. Auffällig ist, dass die Höhe der Temperaturpeaks mit zunehmendem Zitronensäuregehalt abnimmt. Dies könnte darauf hinweisen, dass die exotherme Reaktion weniger intensiv ist und somit weniger Hydratphasen gebildet werden. Die zeitliche Verschiebung des Hydratationsbereichs ist deutlich stärker ausgeprägt als die relativ kurze Verschiebung des ersten Ansteifens.

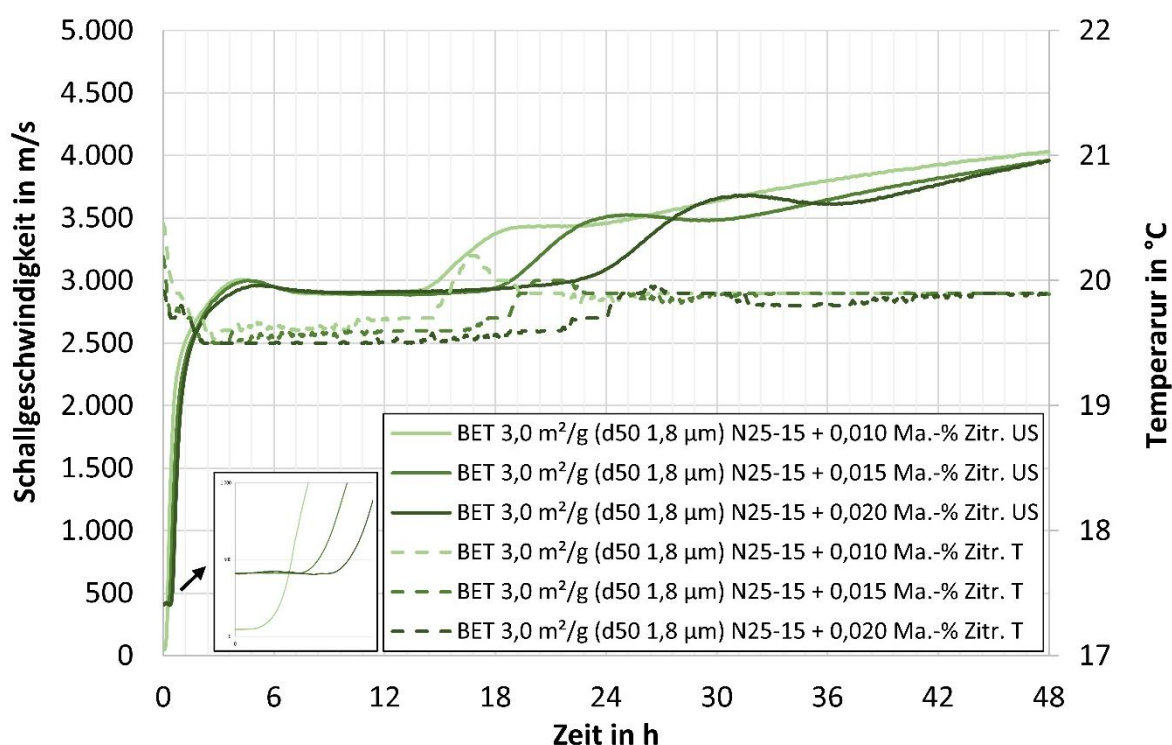


Abbildung 68: Schallgeschwindigkeit und Temperaturentwicklung der Feuerbetone mit einer spezifischen Oberfläche von 3,0 m²/g und Konzentrationen des NaTPP-Verflüssigers N25-15 in einer Konzentration von 0,05 Ma.-% in Kombination mit Zitronensäure in den Konzentrationen 0,010; 0,015 und 0,020 Ma.-% (Tabelle 5 und Tabelle 6).

Abbildung 69 und Abbildung 70 unterstreichen die beschriebenen systematischen Korrelationen hinsichtlich des ersten Ansteifens und der Hydratation für alle Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen, die mit NaTPP (N25-15) und Zitronensäure dispergiert wurden. Das erste Ansteifen ist eindeutig abhängig von der spezifischen Matrix-Oberfläche (Abbildung 69). Wie bei PCE und PMA festgestellt, lässt sich beim Betrachten des Gehalts an Verflüssiger pro spezifische Oberfläche (eine gestrichelte Linie zeigt einen ungefähren Trend) eine linear-proportionale Abhängigkeit erkennen, dass die Zeit des ersten Ansteifens bei einer niedrigeren spezifischen Matrix-Oberfläche und einem höheren Gehalt an (NaTPP und) Zitronensäure (für Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7; 3,0; 4,5 und 4,7 m²/g) zu einem späteren Zeitpunkt verschoben wird. Die Zeiten des ersten Ansteifens von < 5 bis 25 min (Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,5; 4,7 m²/g) und 10 bis 30 min (2,7; 3,0 m²/g) wurden gemessen. Dieser Trend ist

nicht für die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 und 1,3 m²/g ersichtlich (erstes Ansteifen nach 15 bis 20 min). Das frühere erste Ansteifen dieser Modell-Feuerbetone (als dem erwarteten Trend entsprechend) kann durch die signifikant höheren Temperaturen der Modell-Feuerbetone nach dem Mischprozess erklärt werden (Abbildung 45, Erklärung zu den Temperaturunterschieden in Kapitel 6.7). Dieses Verhalten wurde ebenfalls bei PCE und PMA beobachtet und beschrieben.

Abbildung 70 zeigt, dass die zweiten Wendepunkte der Schallgeschwindigkeitskurve (die die Haupt-Hydratation markieren) deutlich von der Zusammensetzung der Matrix abhängig sind (wie bei Verflüssigung mit PMA, aber im Gegensatz zu Verflüssigung mit PCE). Modell-Feuerbetone, die mit NaTPP (N25-15) und Zitronensäure dispergiert wurden und eine höhere spezifische Matrix-Oberfläche aufweisen, zeigen einen früheren Zeitpunkt der Hydratation im Vergleich zu solchen mit niedrigeren spezifischen Matrix-Oberflächen. Eine höhere Konzentration von Zitronensäure führt zu einem verzögerten Zeitpunkt der Hydratation. Zeiten der Hydratation von 13,00 bis 19,00 h (0,010 Ma.-%), 15,25 bis 25,50 h (0,015 Ma.-%) und 18,00 bis 30,00 h (0,020 Ma.-%) wurden gemessen. Eine systematische Korrelation des Temperatur-Maximums während des Abbindens und dem Zeitpunkt der Haupt-Hydratation (zweiter Wendepunkt der Schallgeschwindigkeit) kann in jedem Fall beobachtet werden. Die Temperatur-Maxima traten mit einer niedrigeren spezifischen Matrix-Oberfläche und mit höheren (NaTPP und) Zitronensäure-Gehalten ebenfalls zu späteren Zeitpunkten auf. Die Variation der Zitronensäure im System N25-15 zeigt sich als ein effektives Mittel, um sowohl die Zeitpunkte des ersten Ansteifens als auch der Hydratation systematisch zu steuern. Als weitere Korrelation kann festgestellt werden, dass bei einer niedrigen Konzentration von Zitronensäure nur eine geringe Abhängigkeit von der spezifischen Matrix-Oberfläche besteht, bei höheren Konzentrationen jedoch eine erhöhte Abhängigkeit von der spezifischen Matrix-Oberfläche zu beobachten ist. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, dass bei niedrigen Konzentrationen der Zitronensäure die spezifischen Matrix-Oberfläche weniger Einfluss hat, da NaTPP (das konstant gehalten wird) hauptsächlich den Hydratationsprozess beeinflusst. In diesem Fall spielt NaTPP die Hauptrolle bei der Verzögerung der Hydratation. Bei höheren Konzentrationen von Zitronensäure wird deren oberflächenvermittelte Wirkung stärker wirksam (insbesondere bei hohen spezifischen Matrix-Oberflächen), wodurch Unterschiede in der spezifischen Matrix-Oberfläche des Modell-Feuerbetons bedeutender werden.

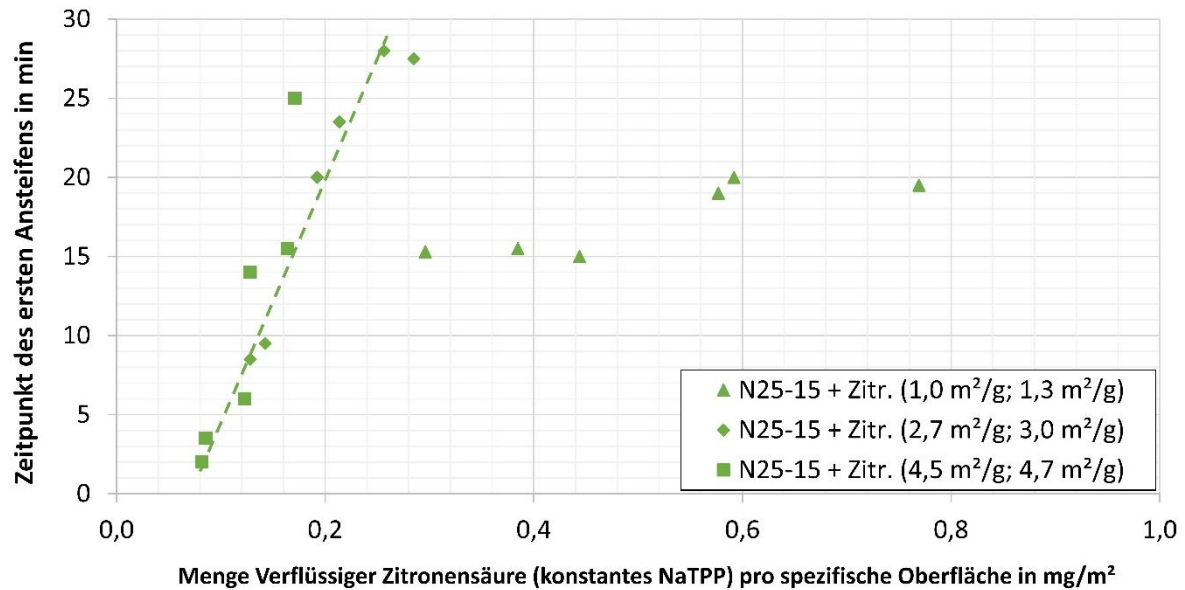


Abbildung 69: Zeitpunkte des ersten Ansteifens der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen bei allen betrachteten Konzentrationen des NaTPP-Verflüssigers N25-15 mit einer (konstanten) Konzentration von 0,05 Ma.-% in Kombination mit Zitronensäure in einer Konzentration von 0,010; 0,015 und 0,020 Ma.-% im Hinblick auf den Gehalt des Verflüssigers pro spezifischer Matrix-Oberfläche (Tabelle 5 und Tabelle 6).

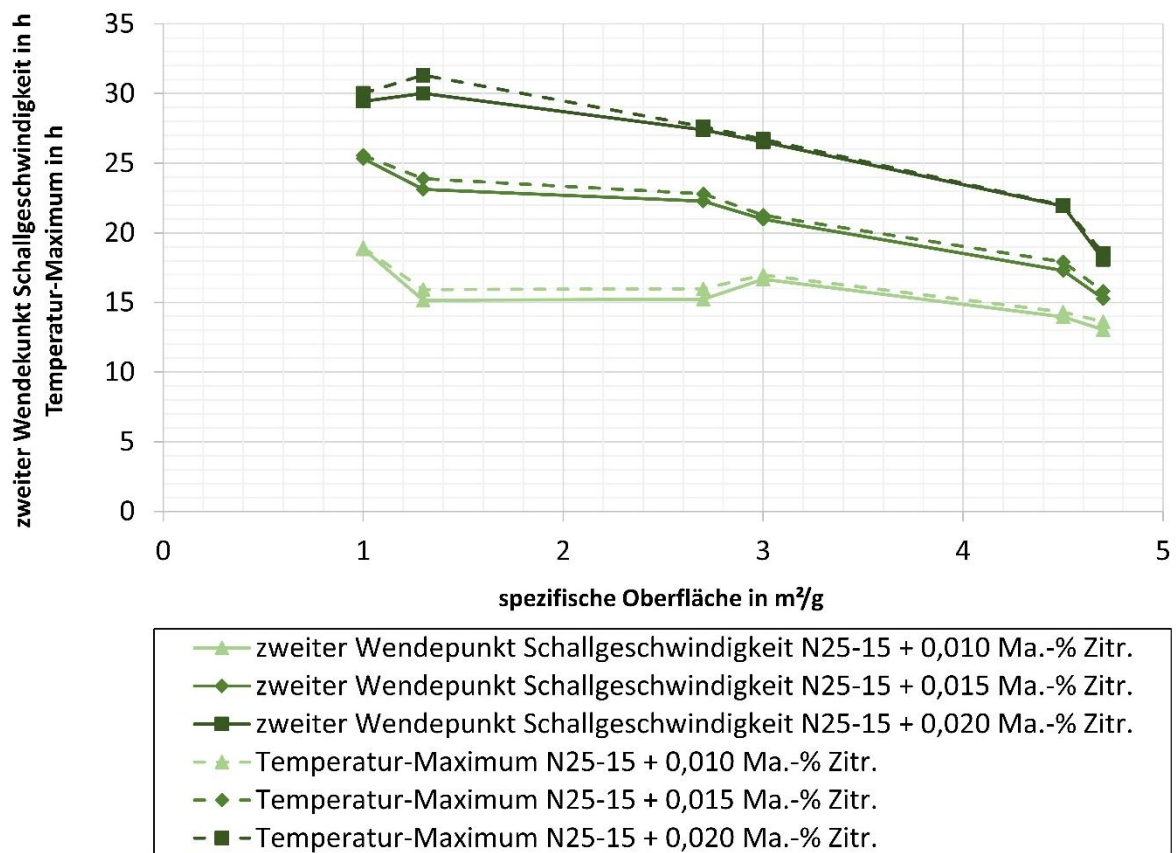


Abbildung 70: Zweiter Wendepunkt der Schallgeschwindigkeitskurve und das Temperatur-Maximum der Modell-Feuerbetone mit unterschiedlichen spezifischen Matrix-Oberflächen bei Konzentrationen des NaTPP-Verflüssigers N25-15 von 0,05 Ma.-% in Kombination mit Zitronensäure in einer Konzentration von 0,010; 0,015 und 0,020 Ma.-% (Tabelle 5 und Tabelle 6).

Variation PCE (Castament FS60)

Um das Auftreten von zwei Wendepunkten bei Modell-Feuerbetonen mit (sehr) hohen spezifischen Matrix-Oberflächen von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ bei Verwendung des PCE-Verflüssigers (Castament FS60) in Abbildung 59 und Abbildung 60 genauer zu beleuchten, wurden die Konzentration des Verflüssigers gegenüber den ursprünglichen Versuchen mit 0,075; 0,10 und 0,15 Ma.-% (Tabelle 6) durch deutlich erhöhte Konzentrationen von 0,30 und 0,05 Ma.-% (Tabelle 7) ergänzt (Abbildung 71). Man erkennt, dass eine höhere Konzentration von PCE den Zeitpunkt des ersten Ansteifens weiter zu späteren Zeitpunkten verschiebt (gleicher Mechanismus mit gleichen Erklärungen, wie bereits beim ersten Ansteifen der Modell-Feuerbetone mit niedrigeren PCE-Gehalten und deren Erhöhung). Die Modell-Feuerbetone steifen nacheinander mit steigender Konzentration des PCE nach 2,00 h; 3,25 h; 6,50 h; 8,00 h und 14,25 h an.

Auch bei Betrachtung der Verläufe der Schallkurven von Modell-Feuerbetonen mit hohen Konzentrationen (0,30 und 0,05 Ma.-%) an PCE lassen sich mathematisch zwei unterschiedliche Wendepunkte identifizieren. Dies widerlegt die Vermutung, dass der erste Wendepunkt, der dem Bereich des ersten Ansteifens zugeordnet werden kann, dadurch auftritt, dass die Konzentration des Verflüssigers zu gering ist und zu schnell auf den großen Oberflächen verbraucht wird. Vielmehr führt es zur Bekräftigung der Vermutung von Kasper [KAS2021a], dass es zur Bildung von amorphen Strukturen, wahrscheinlich amorphe CA-Hydratphasen (vermutlich unzureichend kristallisiert oder gel-artig), unmittelbar nach dem Mischprozess kommt. Auch wenn diese nicht hauptsächlich für das erste, rheologisch messbare Ansteifen verantwortlich sind, könnte ihre Bildung an den großen Oberflächen der Matrixpartikel zu einer Veränderung der Stabilität der Suspension führen und damit die Wirksamkeit des PCE beeinflussen, was sich indirekt auf das Ansteifverhalten auswirkt. Trotz dieser weiteren Erkenntnisse muss dieser Effekt weiter sorgfältig betrachtet werden, um vollständig verstanden zu werden und erfordert möglicherweise den Einsatz ergänzender Analysemethoden.

Ebenfalls wie das erste Ansteifen, ist auch der zweite Wendepunkt der Schallkurven mit steigender Konzentration des PCE zu einem deutlich späteren Zeitpunkt verschoben. Die Reihenfolge der Zeitpunkte der Haupt-Hydratation der Modell-Feuerbetone mit einer erhöhten Zugabe an PCE betragen 10,00 h; 10,50 h; 12,50 h; 14,50 h und 27,50 h.

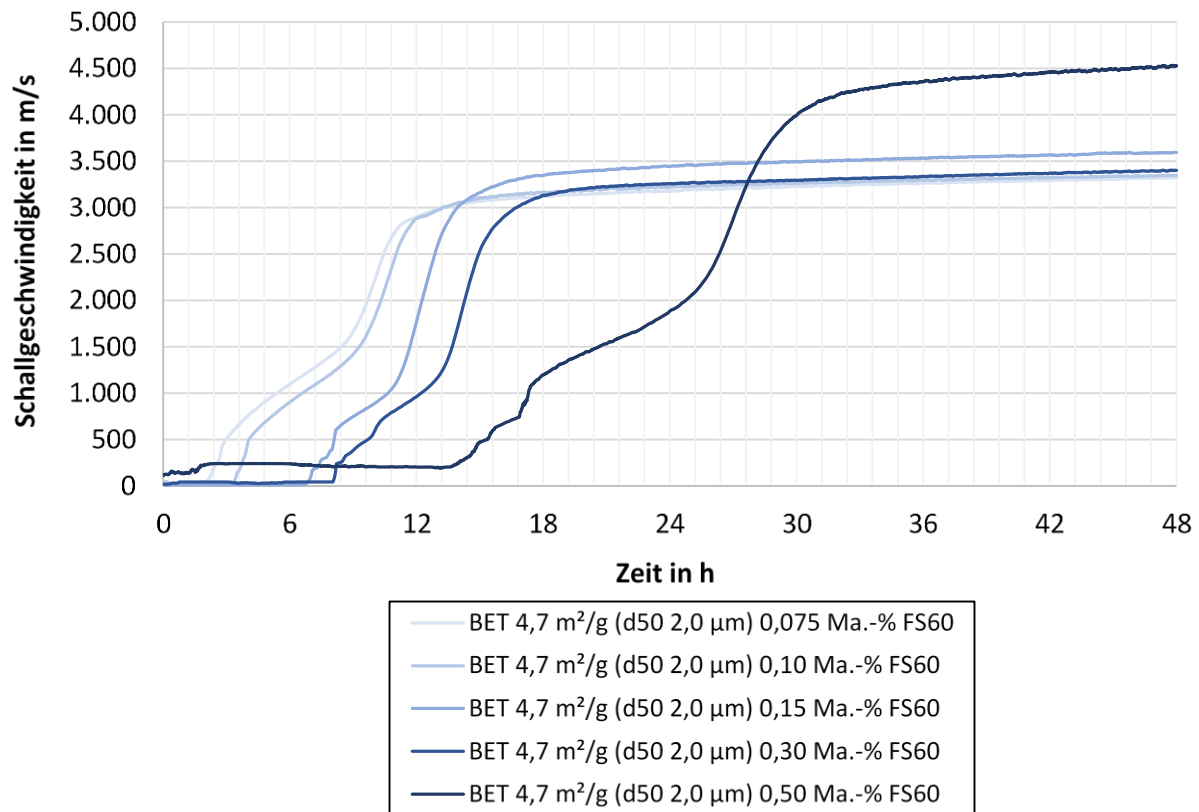


Abbildung 71: Schallgeschwindigkeit der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ bei Konzentrationen des PCE-Verflüssigers Castament FS60 von 0,075; 0,10; 0,15; 0,30 und 0,05 Ma.-% (Tabelle 5 und Tabelle 7).

Variation PMA (Darvan 7S) und Zitronensäure

Nachdem bei den bisher beschriebenen Untersuchungen jeweils die Zugabemenge von Darvan 7S verändert und die Konzentration der Zitronensäure konstant gehalten wurde (Tabelle 6), wurden in einem weiteren Schritt beide Konzentrationen erhöht (Tabelle 8). Diese Versuchsreihe wurde exemplarisch an den Modell-Feuerbetonen mit den spezifischen Matrix-Oberflächen von $1,0$; $2,7$ und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ durchgeführt (Abbildung 72). In der vergrößerten Ansicht erkennt man im zeitlich frühen Bereich des ersten Ansteifens (Zunahme der Änderungsrate des Schallsignals) die klare Abhängigkeit, dass eine Erhöhung der Konzentrationen an Darvan 7S sowie Zitronensäure zu einem späteren ersten Ansteifen führen (mit dem gleichen Mechanismus und der gleichen Erklärung wie bei Verwendung des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und konstanter Konzentration von Zitronensäure). Hier steht insgesamt eine größere Menge an Verflüssiger (PMA und Zitronensäure) zur Verfügung.

Die Zeitpunkte des ersten Ansteifens für den Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ liegen bei ca. 5 min (0,07 Ma.-% Darvan 7S; 0,010 Ma.-% Zitronensäure), ca. 15 min (0,10 Ma.-% Darvan 7S; 0,015 Ma.-% Zitronensäure) und ca. 20 min (0,13 Ma.-% Darvan 7S; 0,020 Ma.-% Zitronensäure).

Der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ steift nach ca. 20 min (0,07 Ma.-% Darvan 7S; 0,010 Ma.-% Zitronensäure), ca. 25 min (0,10 Ma.-% Darvan 7S; 0,015 Ma.-% Zitronensäure) und ca. 35 min (0,13 Ma.-% Darvan 7S; 0,020 Ma.-% Zitronensäure) an.

Die Zeiten des Ansteifens von des Modell-Feuerbetons mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ betragen ca. 10 min (0,07 Ma.-% Darvan 7S; 0,010 Ma.-% Zitronensäure), ca. 20 min (0,10 Ma.-% Darvan 7S; 0,015 Ma.-% Zitronensäure) und ca. 25 min (0,13 Ma.-% Darvan 7S; 0,020 Ma.-% Zitronensäure).

Prinzipiell bedingen niedrigere spezifische Matrix-Oberflächen ein späteres erstes Ansteifen (gleiche Erklärung wie bei Verwendung des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und konstanter Konzentration von Zitronensäure). Eine Verschiebung des ersten Ansteifens der Modell-Feuerbetone mit einer niedrigen spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ zu früheren Zeitpunkten (als dem erwarteten Trend entsprechend) ist wie zuvor beschrieben, sehr wahrscheinlich auf die höheren Massetemperaturen dieser Versätze nach dem Mischprozess zurückzuführen (Abbildung 46, Erklärung zu den Temperaturunterschieden in Kapitel 6.7).

Bei Betrachtung der Bereiche der Haupt-Hydratation führt eine gleichmäßige Erhöhung von Darvan 7S und Zitronensäure zu größeren Zeitintervallen als es in Abbildung 64 durch die reine Erhöhung von Darvan 7S bei konstanter Konzentration der Zitronensäure der Fall war. Die Zeitpunkte des zweiten Wendepunkts der Schalllaufzeit (Bereich der Haupt-Hydratation) liegen bei dem Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ bei 18,00 h (0,07 Ma.-% Darvan 7S; 0,010 Ma.-% Zitronensäure) und 41,00 h (0,10 Ma.-% Darvan 7S; 0,015 Ma.-% Zitronensäure). Der Zeitpunkt der Hydratation für die Zugabe von 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,020 Ma.-% Zitronensäure liegt bei einer Dauer der Messung von 48 h. Der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ zeigt eine Hydratation nach 19,00 h (0,07 Ma.-% Darvan 7S; 0,010 Ma.-% Zitronensäure), 32,75 h (0,10 Ma.-% Darvan 7S; 0,015 Ma.-% Zitronensäure) und 44,75 h (0,13 Ma.-% Darvan 7S; 0,020 Ma.-% Zitronensäure). Der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ hydratisiert nach 12,00 h (0,07 Ma.-% Darvan 7S; 0,010 Ma.-% Zitronensäure), 16,75 h (0,10 Ma.-% Darvan 7S; 0,015 Ma.-% Zitronensäure) und 23,75 h (0,13 Ma.-% Darvan 7S; 0,020 Ma.-% Zitronensäure). Auch hier ist eine klare Abhängigkeit erkennbar, dass eine Erhöhung der Konzentrationen an Darvan 7S sowie Zitronensäure gleichermaßen zu einem späteren Zeitpunkt des Bereichs der Haupt-Hydratation führen. Feuerbetone mit höheren spezifischen Matrix-Oberflächen zeigen eine frühzeitigere Hydratation als solche mit niedrigeren spezifischen Oberflächen. Die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ weisen eine frühzeitigere Hydratation auf (als erwartet). Dies ist ebenfalls, wie beim ersten Ansteifen, wahrscheinlich auf die höheren Temperaturen der Modell-Feuerbetone nach dem Mischprozess zurückzuführen (Abbildung 46, Erklärung zu den Temperaturunterschieden in Kapitel 6.7).

Abbildung 73 zeigt eine systematische Korrelation hinsichtlich des ersten Ansteifens für die Modell-Feuerbetone mit spezifischen Matrix-Oberflächen von 1,0; 2,7 und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$, die mit unterschiedlichen Konzentrationen des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und zusätzlich unterschiedlichen Konzentrationen von Zitronensäure dispergiert wurden. Wie bereits bei PCE, PMA in Kombination mit konstanter Zugabe von Zitronensäure und NaTPP mit unterschiedlichen Konzentrationen von Zitronensäure festgestellt, lässt sich beim Betrachten des Gehalts an Verflüssiger pro spezifischer Matrix-Oberfläche (eine gestrichelte Linie zeigt einen ungefähren Trend) eine linear-proportionale Abhängigkeit erkennen, dass das erste Ansteifen bei einer niedrigeren spezifischen Matrix-Oberfläche und einem höheren Gehalt an PMA und Zitronensäure (für Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$) zu einem späteren Zeitpunkt verschoben ist. Zeiten des ersten Ansteifens von 5 bis 35 min (2,7; $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$) wurden gemessen. Dies entspricht einem längeren Zeitraum, als es mit 5 bis 25 min für PMA mit konstanter Zugabe der Zitronensäure gemessen wurde (Abbildung 65), da insgesamt eine größere Menge an Verflüssiger (PMA und Zitronensäure) zur

Verfügung steht. Ähnliches wurde auch bei den Zeiten der Hydratation (deutlich größere Zeitintervalle) beobachtet. Dieser Trend ist nicht für die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ zu erkennen (erstes Ansteifen nach 10 bis 25 min). Das frühere erste Ansteifen dieser Modell-Feuerbetone (als dem erwarteten Trend entsprechend) kann durch die höheren Temperaturen der Modell-Feuerbetone nach dem Mischprozess erklärt werden (Abbildung 46, Erklärung zu den Temperaturunterschieden in Kapitel 6.7). Dieses Verhalten wurde ebenfalls bei PCE, PMA in Kombination mit konstanter Zugabe von Zitronensäure und NaTPP mit unterschiedlichen Konzentrationen von Zitronensäure beobachtet und beschrieben.

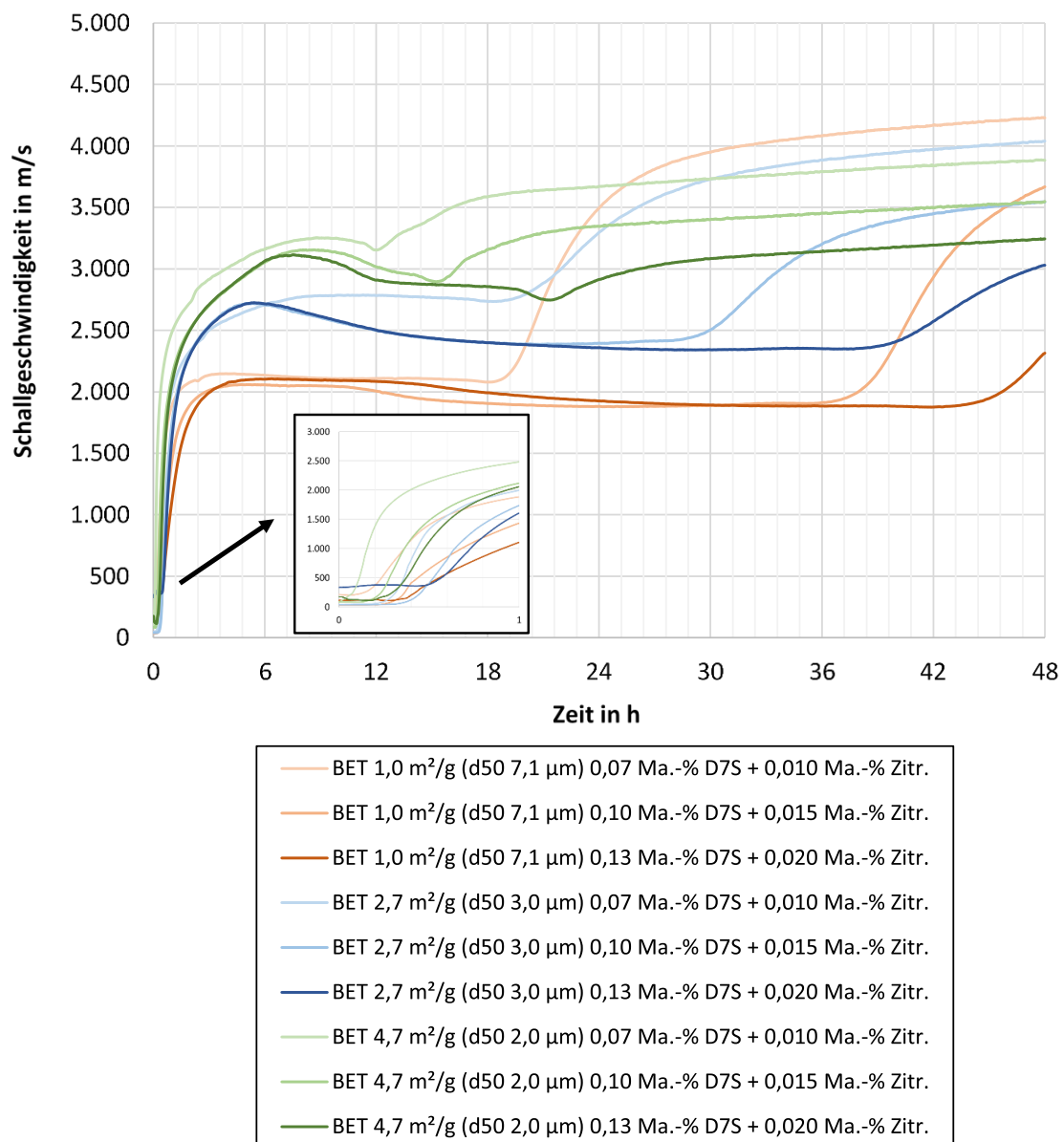


Abbildung 72: Schalllaufzeit der Modell-Feuerbetone mit spezifischen Matrix-Oberflächen von $1,0$; $2,7$ und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ mit unterschiedlichen Konzentrationen des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und zusätzlich unterschiedlichen Konzentrationen an Zitronensäure (Tabelle 5 und Tabelle 8).

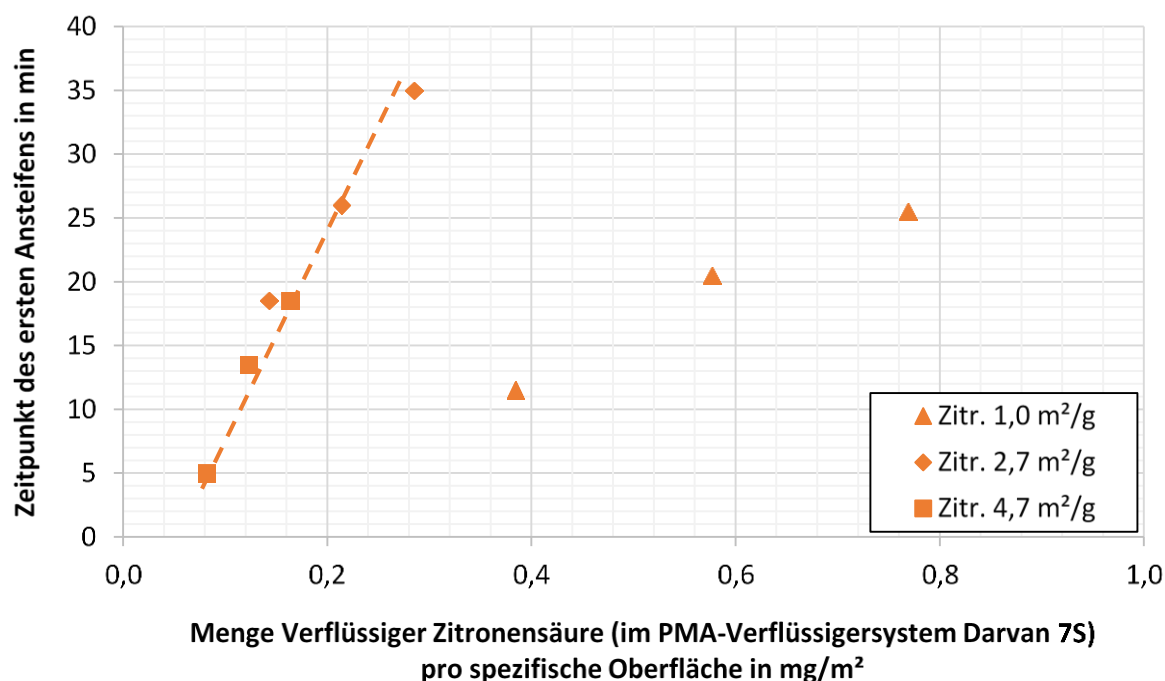


Abbildung 73: Zeitpunkte des ersten Ansteifens der Modell-Feuerbetone mit spezifischen Matrix-Oberflächen von 1,0; 2,7 und 4,7 m²/g mit unterschiedlichen Konzentrationen des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und zusätzlich unterschiedlichen Konzentrationen an Zitronensäure im Hinblick auf den Gehalt an Verflüssiger pro spezifische Matrix-Oberfläche (Tabelle 5 und Tabelle 8).

Abbildung 74 bis Abbildung 81 zeigen die Schalllaufzeiten der Modell-Feuerbetone mit spezifischen Matrix-Oberflächen von 1,0; 2,7 und 4,7 m²/g und unterschiedlichen Konzentrationen des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und gleichzeitig verschiedenen Konzentrationen von Zitronensäure und Lithiumcarbonat (Tabelle 8).

Die Vergrößerung des Ausschnitts der ersten Stunden der Schalllaufzeit des Modell-Feuerbetons mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 m²/g in Abbildung 74 verbildlicht, dass das erste Ansteifen mit steigendem Gehalt von PMA und Zitronensäure zu einem späteren Zeitpunkt verschoben ist (mit dem gleichen Mechanismus und der gleichen Erklärung wie bei Verwendung des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und konstanter Zitronensäure). Zeitpunkte des ersten Ansteifens von ca. 10 min; ca. 15 min; ca. 20 min; ca. 20 min und ca. 25 min wurden gemessen. Eine deutlich erhöhte Zugabe von Zitronensäure von 0,070 Ma.-% führt zu einem deutlich verspäteten ersten Ansteifen nach ca. 40 min. Durch die zusätzliche Zugabe von 0,005 Ma.-% Lithiumcarbonat zu 0,070 Ma.-% Zitronensäure, steift der Feuerbeton nach ca. 35 min an. Die Verwendung von Lithiumcarbonat scheint keinen maßgeblichen Einfluss auf den Zeitpunkt des ersten Ansteifens zu nehmen.

In Abbildung 75 ist der vollständige Verlauf der gleichen Schallkurve zu sehen. Auch der Bereich der Haupt-Hydratation ist mit steigendem Gehalt an PMA und Zitronensäure zu einem späteren Zeitpunkt verschoben. Diese Zeitpunkte sind 18,25 h; 21,00 h; 24,50 h; 39,00 h und 46,75 h. Eine Zugabe von Zitronensäure von 0,070 Ma.-% bedingt, dass kein zweiter Anstieg der Schallkurve (mehr) festgestellt werden kann. Die Verwendung von 0,005 Ma.-% Lithiumcarbonat, zusätzlich zu 0,070 Ma.-% Zitronensäure, führt zu einer deutlich frühzeitigeren Hydratation nach 15,50 h. Die entsprechenden Werte der Temperatur-Maxima korrelieren (wie bereits bei den übrigen beschriebenen Untersuchungen dieser Forschungsarbeit) mit 22,00 h; 23,75 h; 27,25 h; 42,00 h und 47,75 h mit den zweiten Wendepunkten der Schallkurven (und markieren jeweils den Bereich der Haupt-Hydratation). Der Modell-Feuerbeton mit

0,070 Ma.-% Zitronensäure zeigt keinen Anstieg der Temperatur (wie auch keinen zweiten Wendepunkt). Durch die Zugabe von 0,005 Ma.-% Lithiumcarbonat liegt das Temperatur-Maximum (wie auch die Hydratation) bei einem deutlich früheren Zeitpunkt von 17,75 h.

Es ist empirisch bekannt, dass die Zugabe von Zitronensäure, zusätzlich zur oberflächenvermittelnden und dispergierenden Wirkung, zu einer Verzögerung der Hydratation führen kann. Dieser Effekt wird durch die Zugabe geringer Mengen an Lithiumcarbonat kompensiert. Lithiumcarbonat kann als Keimbildner (für Zement-Hydratphasen) wirken, die Hydratation beschleunigen und damit der retardierenden Wirkung der Zitronensäure gezielt entgegenwirken.

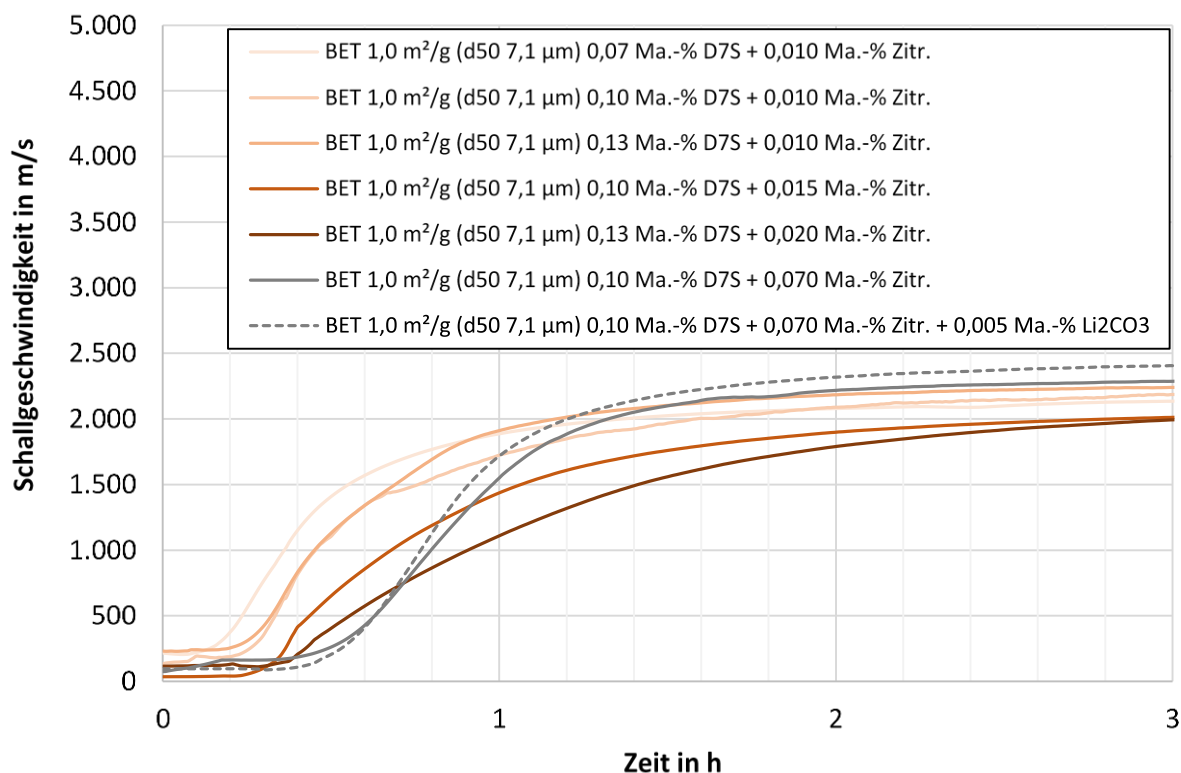
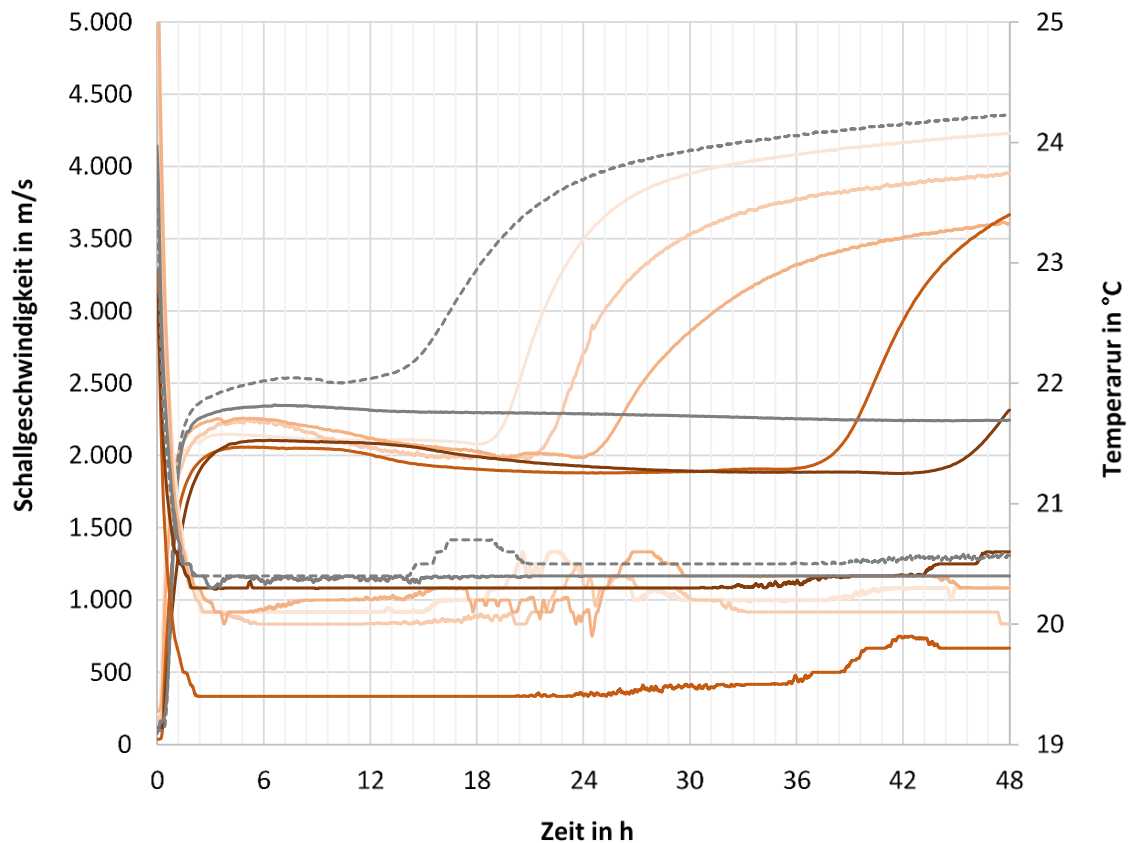


Abbildung 74: Vergrößerung des Ausschnitts der ersten Stunden der Schalllaufzeit und Temperaturentwicklung der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 m²/g mit unterschiedlichen Konzentrationen des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und zusätzlich unterschiedlichen Konzentrationen an Zitronensäure und Lithiumcarbonat (Tabelle 5 und Tabelle 8).

Ein sehr ähnliches Verhalten kann bei dem Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g beobachtet werden (Abbildung 76 und Abbildung 77). Auch hier liegt auch eine strenge Systemantik bezüglich des ersten Ansteifens und der Hydratation mit steigendem Gehalt von PMA und Zitronensäure vor. Modell-Feuerbetone, die mit einer höheren Konzentration an Darvan 7S und Zitronensäure verflüssigt wurden, steifen später an (mit dem gleichen Mechanismus und der gleichen Erklärung wie bei Verwendung des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und konstanter Konzentration von Zitronensäure). Die Zeitpunkte für das erste Ansteifen betragen ca. 20 min; ca. 20 min; ca. 20 min; ca. 25 min und ca. 35 min. Der Modell-Feuerbeton mit 0,10 Ma.-% Darvan 7S und 0,070 Ma.-% Zitronensäure steift nach ca. 80 min an und durch Zugabe von zusätzlichen 0,005 Ma.-% Lithiumcarbonat nach ca. 70 min (Abbildung 76). Auch hier scheint die Verwendung von Lithiumcarbonat keinen maßgeblichen Einfluss auf das erste Ansteifen zu nehmen.

Die Zeiten der Hydratation liegen bei 19,00 h; 20,50 h; 24,00 h; 32,50 h und 44,50 h (Abbildung 77). Eine Konzentration von 0,070 Ma.-% Zitronensäure führt dazu, dass kein Anstieg

der Schallkurve (mehr) verzeichnet werden kann und die zusätzliche Zugabe von 0,005 Ma.-% Lithiumcarbonat verschiebt den Zeitpunkt der Hydratation (wie auch bei dem Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 m²/g beobachtet) mit 13,50 h in einen deutlich früheren zeitlichen Bereich (gleicher Mechanismus mit der gleichen Erklärung wie bei dem Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 m²/g). Die zugehörigen Temperatur-Maxima stimmen mit dem Bereich der Haupt-Hydratation überein.



—	BET 1,0 m ² /g (d50 7,1 µm) 0,07 Ma.-% D7S + 0,010 Ma.-% Zitr. US
—	BET 1,0 m ² /g (d50 7,1 µm) 0,10 Ma.-% D7S + 0,010 Ma.-% Zitr. US
—	BET 1,0 m ² /g (d50 7,1 µm) 0,13 Ma.-% D7S + 0,010 Ma.-% Zitr. US
—	BET 1,0 m ² /g (d50 7,1 µm) 0,10 Ma.-% D7S + 0,015 Ma.-% Zitr. US
—	BET 1,0 m ² /g (d50 7,1 µm) 0,13 Ma.-% D7S + 0,020 Ma.-% Zitr. US
—	BET 1,0 m ² /g (d50 7,1 µm) 0,10 Ma.-% D7S + 0,070 Ma.-% Zitr. US
- - -	BET 1,0 m ² /g (d50 7,1 µm) 0,10 Ma.-% D7S + 0,070 Ma.-% Zitr. + 0,005 Ma.-% Li ₂ CO ₃ US
—	BET 1,0 m ² /g (d50 7,1 µm) 0,07 Ma.-% D7S + 0,010 Ma.-% Zitr. T
—	BET 1,0 m ² /g (d50 7,1 µm) 0,10 Ma.-% D7S + 0,010 Ma.-% Zitr. T
—	BET 1,0 m ² /g (d50 7,1 µm) 0,13 Ma.-% D7S + 0,010 Ma.-% Zitr. T
—	BET 1,0 m ² /g (d50 7,1 µm) 0,10 Ma.-% D7S + 0,015 Ma.-% Zitr. T
—	BET 1,0 m ² /g (d50 7,1 µm) 0,13 Ma.-% D7S + 0,020 Ma.-% Zitr. T
—	BET 1,0 m ² /g (d50 7,1 µm) 0,10 Ma.-% D7S + 0,070 Ma.-% Zitr. T
- - -	BET 1,0 m ² /g (d50 7,1 µm) 0,10 Ma.-% D7S + 0,070 Ma.-% Zitr. + 0,005 Ma.-% Li ₂ CO ₃ T

Abbildung 75: Schalllaufzeit und Temperaturentwicklung der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 m²/g mit unterschiedlichen Konzentrationen des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und zusätzlich unterschiedlichen Konzentrationen an Zitronensäure und Lithiumcarbonat (Tabelle 5 und Tabelle 8).

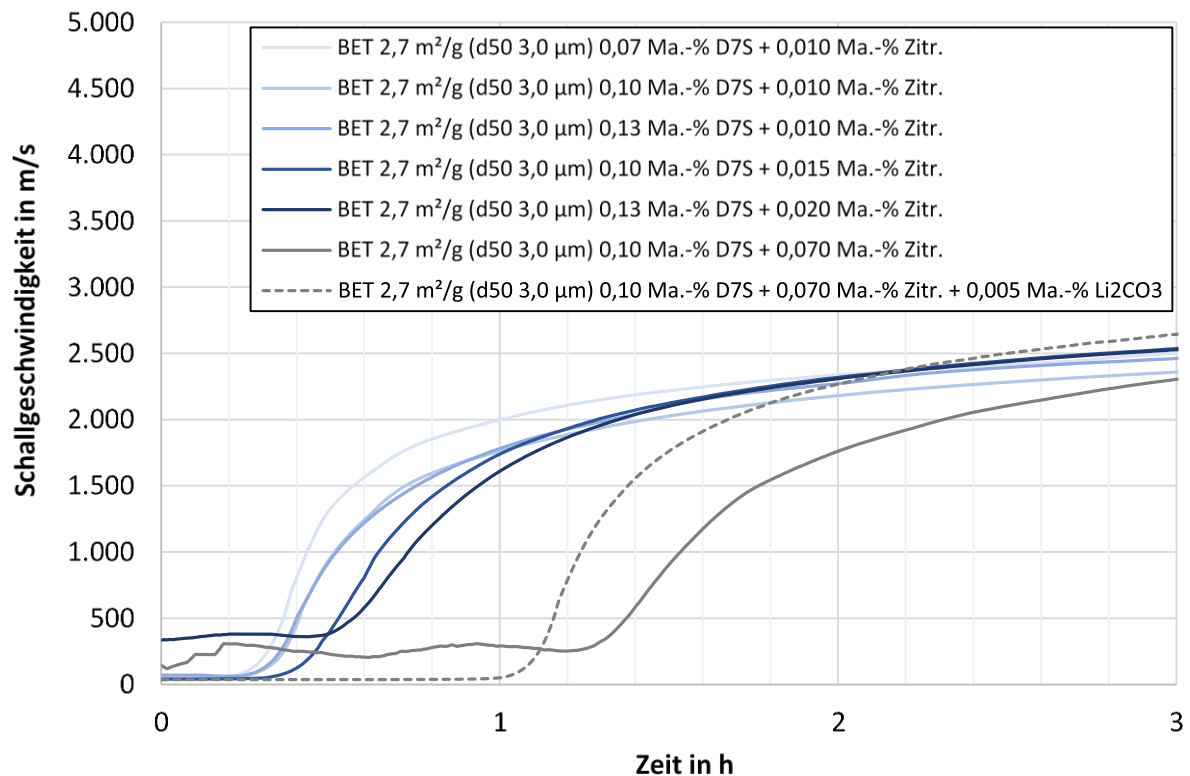


Abbildung 76: Vergrößerung des Ausschnitts der ersten Stunden der Schalllaufzeit der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g mit unterschiedlichen Konzentrationen des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und zusätzlich unterschiedlichen Konzentrationen an Zitronensäure und Lithiumcarbonat (Tabelle 5 und Tabelle 8).

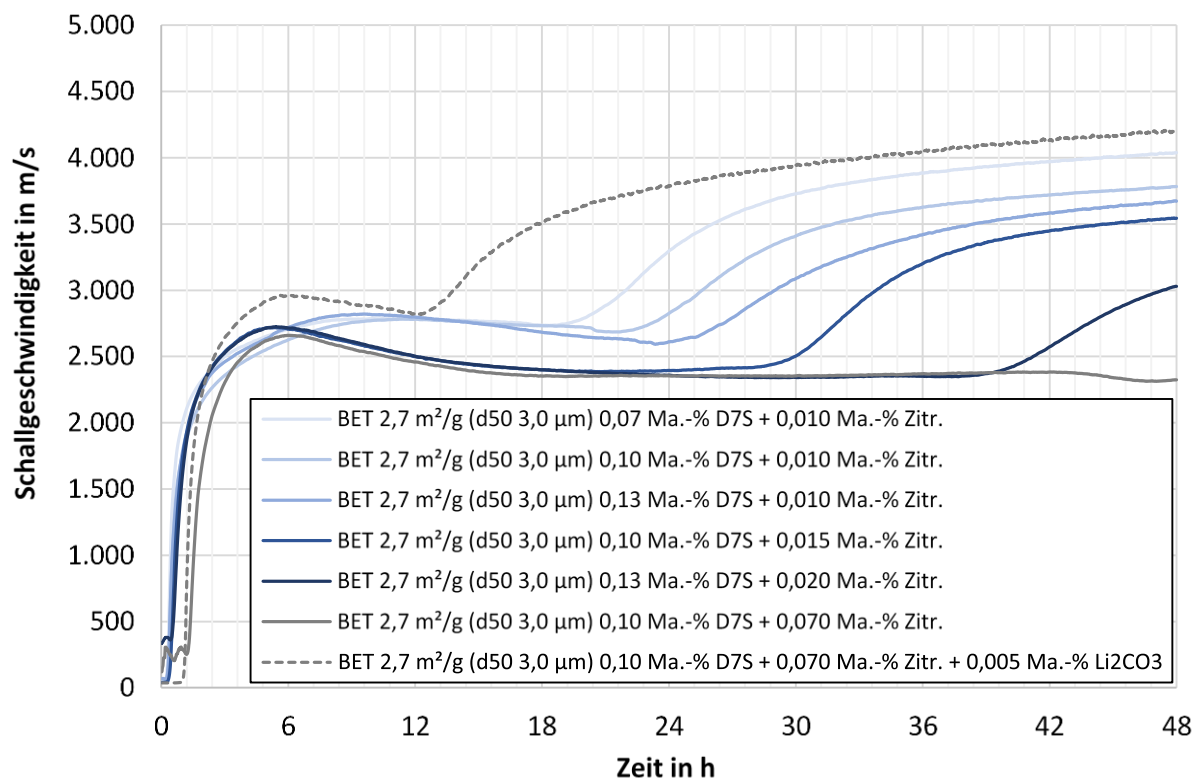


Abbildung 77: Schalllaufzeit der Modell-Feuerbetone einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g mit unterschiedlichen Konzentrationen des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und zusätzlich unterschiedlichen Konzentrationen an Zitronensäure und Lithiumcarbonat (Tabelle 5 und Tabelle 8).

Wie in Abbildung 78 und Abbildung 79 zu sehen, betragen die Zeiten des ersten Ansteifens des Modell-Feuerbetons mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ mit Steigerung der Konzentration von PMA und Zitronensäure ca. 5 min; ca. 10 min; ca. 10 min; ca. 15 min und ca. 20 min. Das erste Ansteifen tritt systematisch zu späteren Zeitpunkten auf (mit dem gleichen Mechanismus und der gleichen Erklärung wie bei Verwendung des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und konstanter Zitronensäure). Bei Erhöhung der Konzentration der Konzentration der Zitronensäure auf 0,070 Ma.-% steift der Modell-Feuerbeton nach ca. 85 min an und bei zusätzlicher Zugabe von 0,005 Ma.-% Lithiumcarbonat nach ca. 80 min. Die Verwendung von Lithiumcarbonat scheint auch hier den Zeitpunkt des ersten Ansteifens nicht zu verändern.

Die Zeiten der Hydratation liegen bei 12,00 h; 13,50 h; 18,00 h; 16,75 h und 23,75 h (Abbildung 79). Durch die hohe spezifische Matrix-Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ (die zu einer frühzeitigen Hydratation führt, was in den vorherigen Untersuchungen bestätigt wurde), kann auch bei Zugabe von 0,070 Ma.-% Zitronensäure ein zweiter Wendepunkt nach 31,50 h beobachtet werden. Durch die zusätzliche Zugabe von 0,005 Ma.-% Lithiumcarbonat, hydratisiert der Modell-Feuerbeton (wie auch bei den Modell-Feuerbetonen mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,0$ und $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ festgestellt (gleicher Mechanismus mit der gleichen Erklärung)) viel frühzeitiger nach 8,50 h. Die Temperatur-Maxima korrelieren auch hier jeweils mit dem Bereich der Haupt-Hydratation.

Abbildung 80 zeigt zusammenfassend, dass eine Zugabe von 0,070 Ma.-% Zitronensäure zu den Modell-Feuerbetonen mit den spezifischen Matrix-Oberflächen von $1,0$; $2,7$ und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ in einem deutlich verspäteten ersten Ansteifen resultiert. Bei zusätzlicher Zugabe von 0,005 Ma. % Lithiumcarbonat zu diesen Versätzen steifen sie nach ungefähr den gleichen Zeitpunkten wie ohne Zugabe an. Die Zugabe von Lithiumcarbonat scheint demnach keinen nennenswerten Einfluss auf das Verhalten des ersten Ansteifens (und des somit längeren Verarbeitungszeitfensters) der Modell-Feuerbetone zu nehmen. Generell steifen die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ früher an als dem erwarteten Trend entsprechend, dass Modell-Feuerbetone mit niedrigeren spezifischen Matrix-Oberflächen zu einem späteren Zeitpunkt ansteifen. Dies kann (wie bereits zuvor bei Modell-Feuerbetonen mit PCE, PMA und NaTPP beschrieben) durch die höheren Massetemperaturen dieser Modell-Feuerbetone nach dem Mischprozess erklärt werden (Abbildung 46, Erklärung zu den Temperaturunterschieden in Kapitel 6.7).

Ein großer Einfluss kann jedoch festgestellt werden, wenn man in Abbildung 81 den weiteren Verlauf der Schallkurven betrachtet. Durch Zugabe von 0,070 Ma.-% Zitronensäure ist bei den Modell-Feuerbetonen mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,0$ und $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ kein (zweiter) Anstieg der Schallkurve (Bereich der Haupt-Hydratation und auch keine Erhöhung der Temperatur) zu erkennen. Lediglich der Versatz mit der höchsten spezifischen Matrix-Oberfläche von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ zeigt einen zweiten Anstieg des Schallsignals (Hydratation). Die Zugabe von 0,005 Ma.-% Lithiumcarbonat führt dazu, dass man bei allen betrachteten Modell-Feuerbetonen eine Hydratation bei deutlich früheren Zeitpunkten feststellen kann (Keimbildner (für Zement-Hydratphasen) und dadurch Entgegenwirken der retardierenden Wirkung der Zitronensäure). Die Reihenfolge, in der die Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,0$; $2,7$ und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ hydratisieren, stimmt mit den bisher beobachteten Trends (vor allem NaTPP mit variierten Konzentrationen von Zitronensäure) überein, dass Modell-Feuerbetone mit höheren spezifischen Matrix-Oberflächen, einen früheren Zeitpunkt der Hydratation zeigen als solche mit niedrigeren spezifischen Matrix-Oberflächen. Auch ein Temperatur-Maximum konnte jeweils bei diesen Zeitpunkten beobachtet werden (Markierung der Haupt-Hydratation).

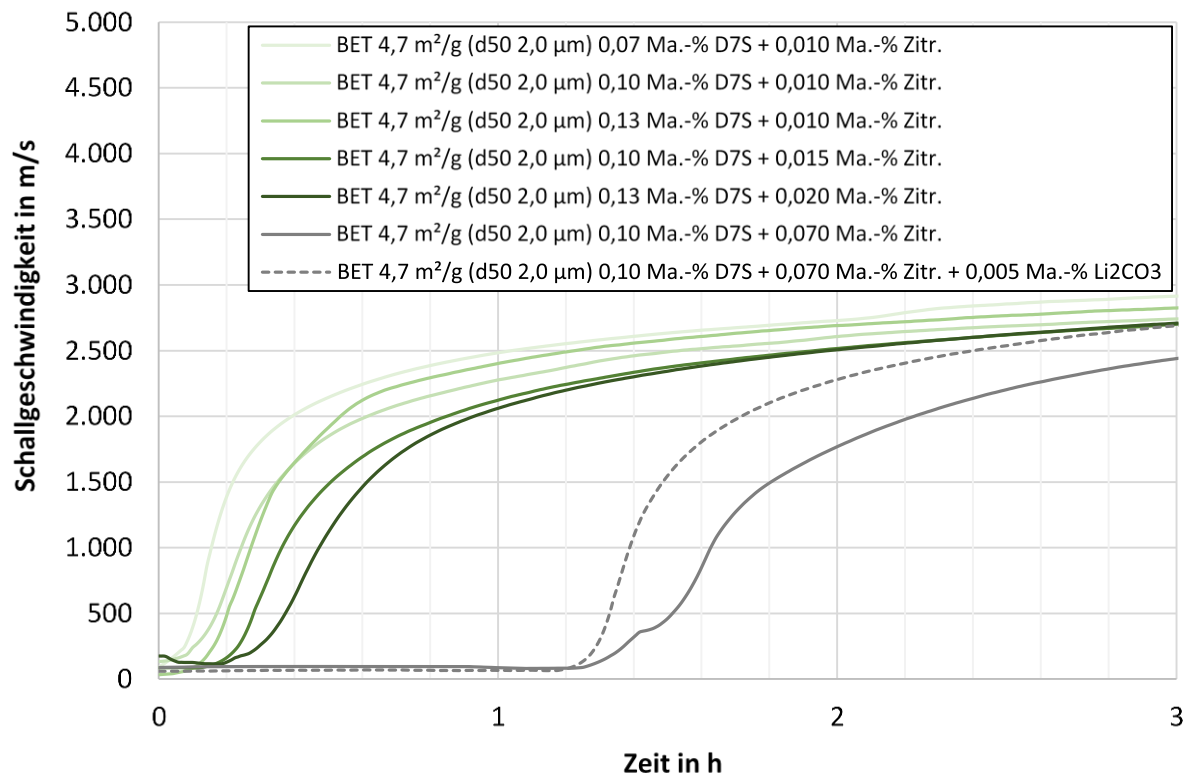


Abbildung 78: Vergrößerung des Ausschnitts der ersten Stunden der Schalllaufzeit der Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,7 m²/g mit unterschiedlichen Konzentrationen des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und zusätzlich unterschiedlichen Konzentrationen an Zitronensäure und Lithiumcarbonat (Tabelle 5 und Tabelle 8).

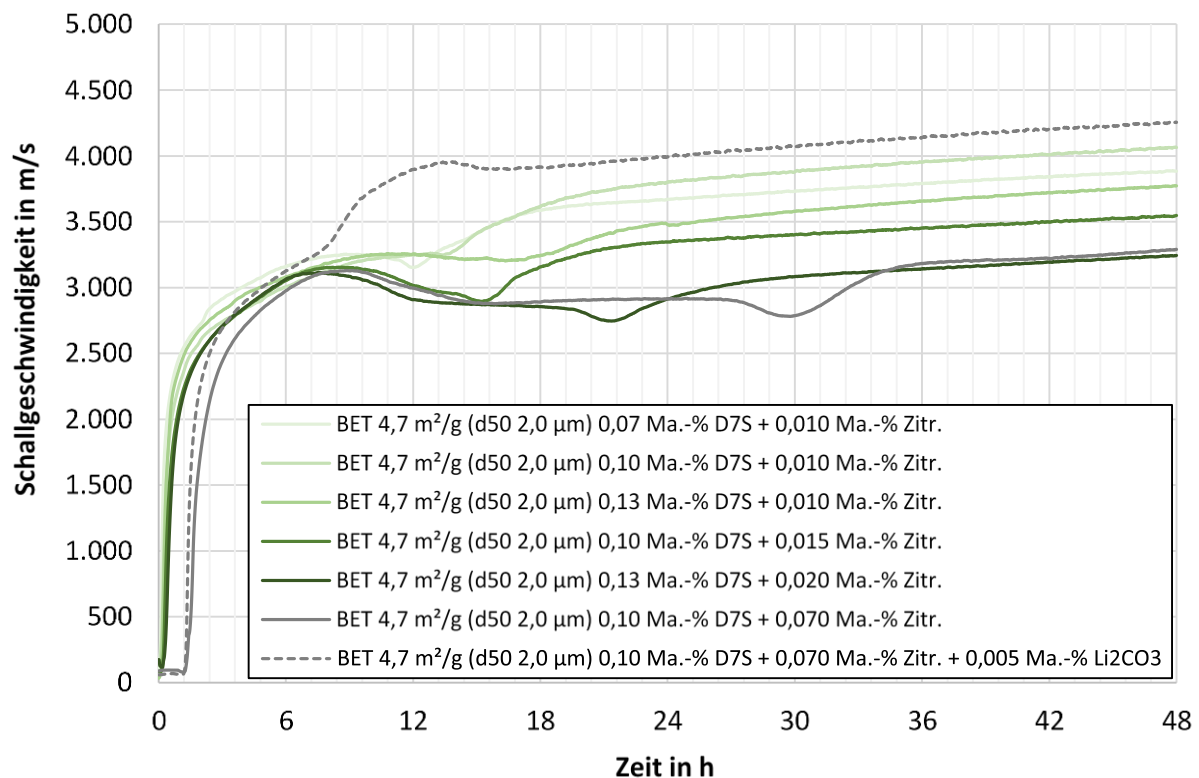


Abbildung 79: Schalllaufzeit der Modell-Feuerbetone einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,7 m²/g mit unterschiedlichen Konzentrationen des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und zusätzlich unterschiedlichen Konzentrationen an Zitronensäure und Lithiumcarbonat (Tabelle 5 und Tabelle 8).

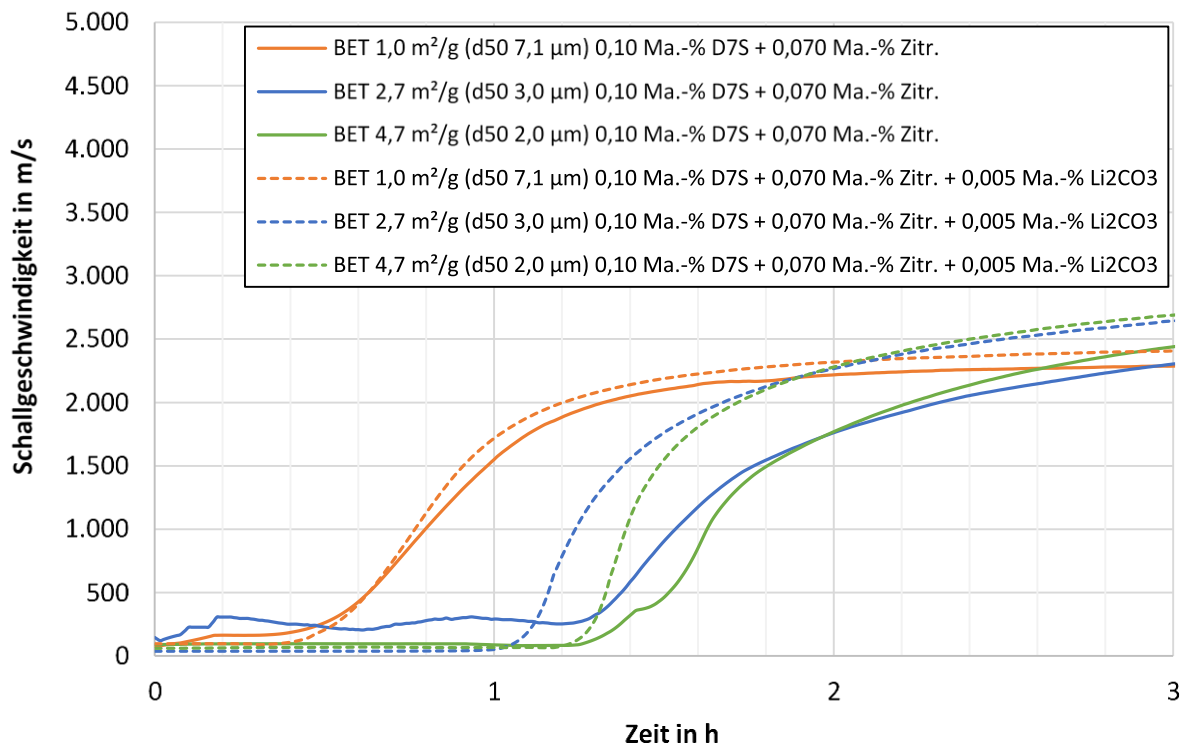


Abbildung 80: Vergrößerung des Ausschnitts der ersten Stunden der Schalllaufzeit der Modell-Feuerbetone mit spezifischen Matrix-Oberflächen von 1,0; 2,7 und 4,7 m²/g mit einer Konzentrationen des PMA-Verflüssigers Darvan 7S von 0,10 Ma.-%, Konzentration der Zitronensäure von 0,070 Ma.-% und Konzentration des Lithiumcarbonats von 0,005 Ma.-% (Tabelle 5 und Tabelle 8).

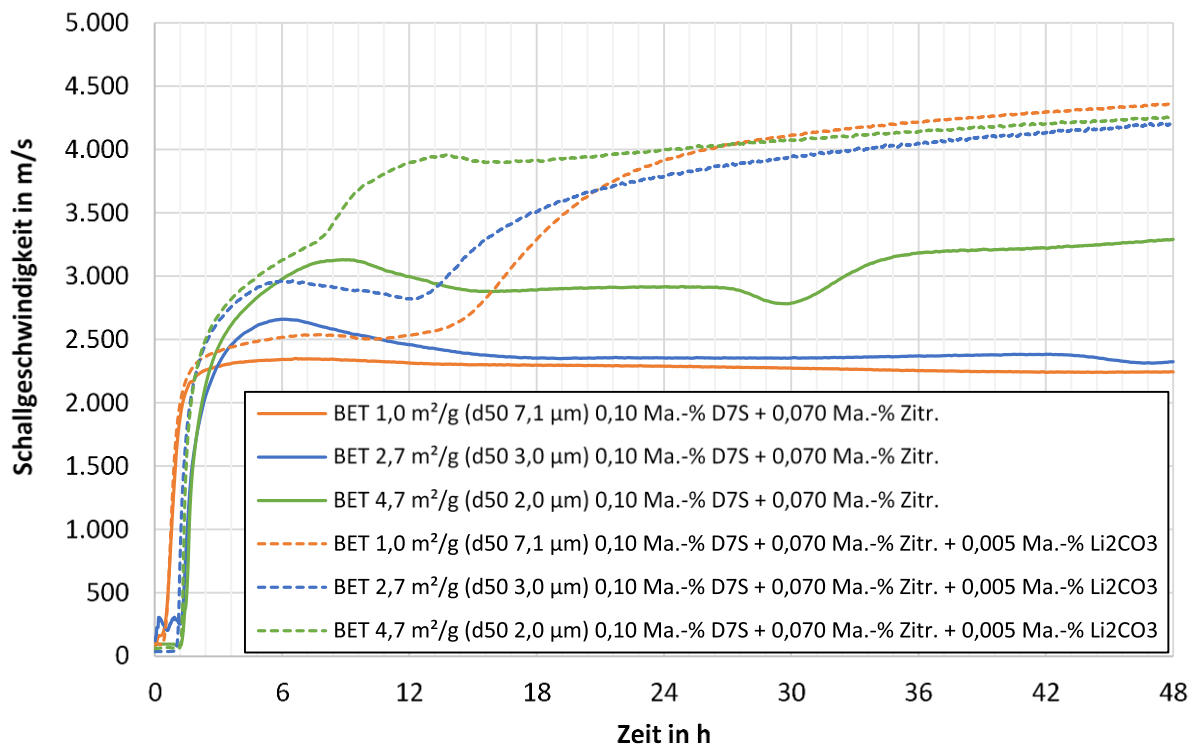


Abbildung 81: Schalllaufzeit der Modell-Feuerbetone mit spezifischen Matrix-Oberflächen von 1,0; 2,7 und 4,7 m²/g und mit einer Konzentration des PMA-Verflüssigers Darvan 7S von 0,10 Ma.-%, Konzentration der Zitronensäure von 0,070 Ma.-% und Konzentration des Lithiumcarbonats von 0,005 Ma.-% (Tabelle 5 und Tabelle 8).

6.11 Raman-Spektroskopie

In den Temperaturkurven während den Raman-Messungen ist ein starker Anstieg nach 2 h für die Matrix-Suspension mit RG4000, nach 6 h für die Matrix-Suspension mit CTC20 und nach 8 h für die Matrix-Suspension mit T60/64 -45 MY LI zu beobachten.

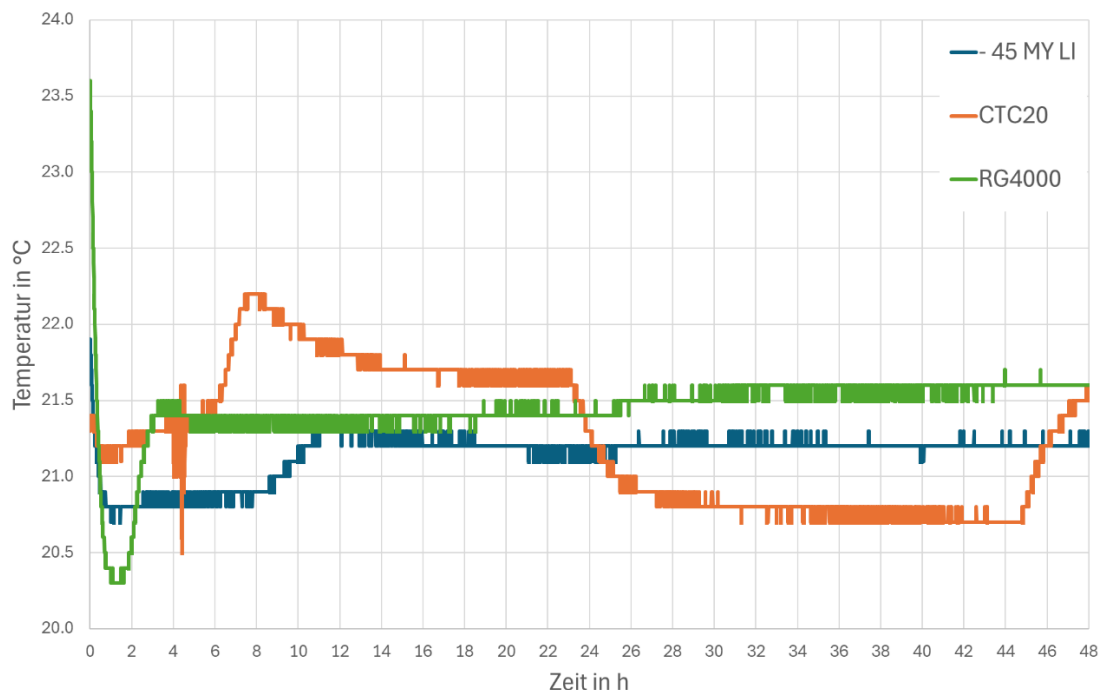


Abbildung 82: Temperaturmessungen der drei Matrix-Suspensionen mit T60/64 -45 MY LI, CTC20 und RG4000 während der Raman-Messungen innerhalb der Zelle. Der Temperaturabfall in der Matrix-Suspension mit CTC20 zwischen 24 und 45 h ist auf einen Ausfall der Raman-Messung zurückzuführen.

In allen Raman-Messungen (Abbildung 83) ist bei etwa 320 cm^{-1} eine intensive Bande zu beobachten, die vom CaF_2 -Fenster der Zelle stammt. Darüber hinaus können in allen Experimenten die breiten Banden von Wasser im Bereich von 3.000 bis 3.700 cm^{-1} sowie die Hauptbande und teilweise auch einige weniger starke Banden des Al_2O_3 beobachtet werden. In einigen Spektren schwankt zudem die Intensität des Untergrundrauschens innerhalb der Messreihe einer Suspension, beispielsweise in der mit $45\text{ }\mu\text{m}$. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich das Material teilweise absetzt bzw. innerhalb der Zelle bewegt. In diesem Fall muss manuell nachfokussiert werden, damit ausreichend Signal der Probe gemessen werden kann.

In den Raman-Messungen der Matrix-Suspension mit $45\text{ }\mu\text{m}$ (Abbildung 83 (a.)) ist erst nach 18 h eine Änderung der Spektren zu beobachten. Da sich alle vorherigen Spektren nicht unterscheiden, wurde vor der Messung für die 18. h neu fokussiert. Ab diesem Zeitpunkt ist im Bereich $> 3500\text{ cm}^{-1}$ eine neue Schulter erkennbar, die Hydratphasen wie CAHs oder AH_3 zuzuordnen ist. Da aber keine klaren Banden erkennbar sind, ist keine genaue Zuordnung möglich. Vermutlich hat sich in den ersten 12 h ein dünner Film mit Wasser unterhalb des Fensters gebildet, sodass kein Signal des Festkörpers zu sehen ist. Die Hydratation hat daher wahrscheinlich schon vor den 18 h, also im Zeitraum von 0 bis 18 h, begonnen.

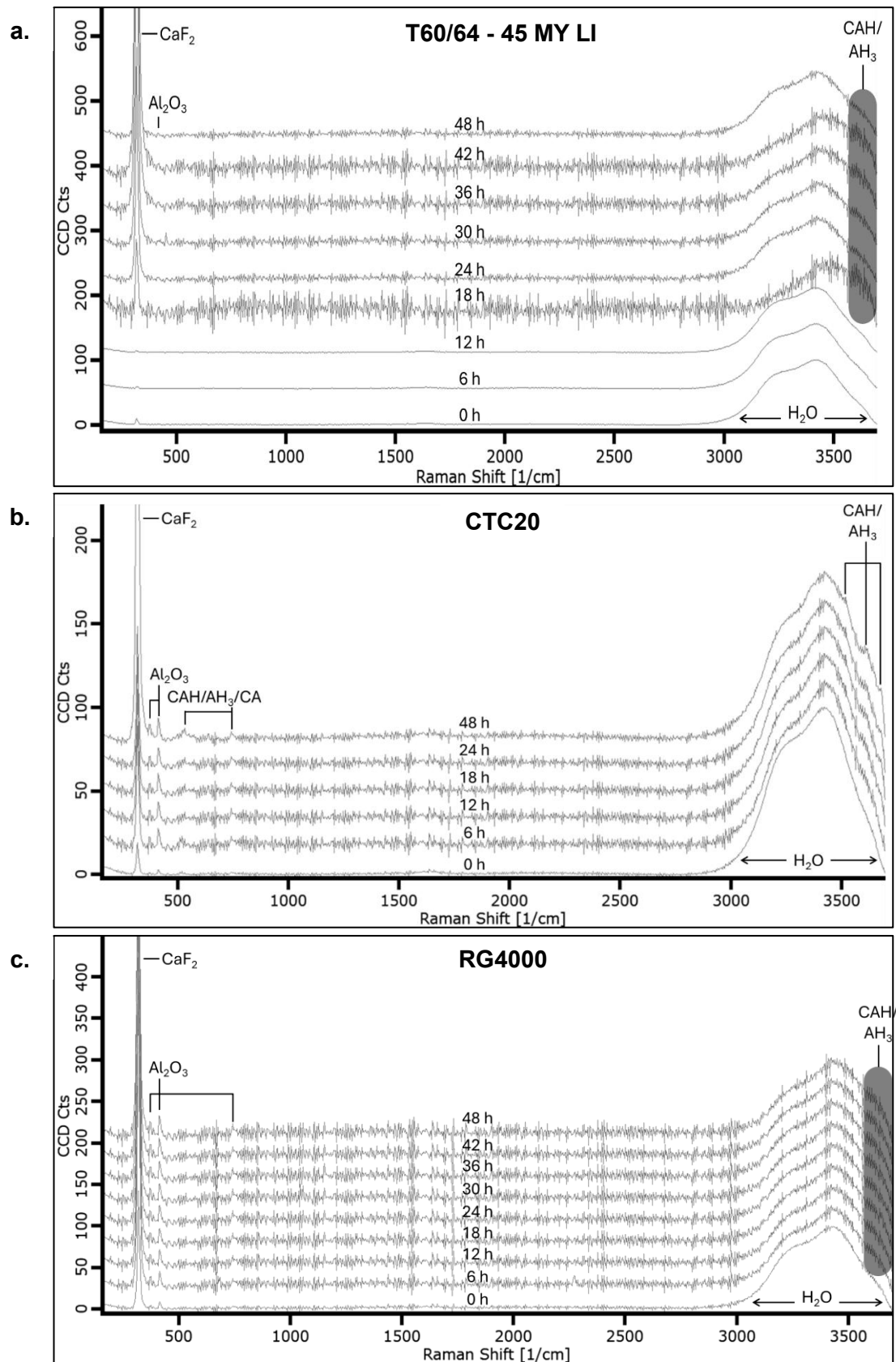


Abbildung 83: Gemittelte Raman-Spektren aus den Messungen der Matrix-Suspension mit T60/64 -45 MY LI (a.), CTC20 (b.) und RG4000 (c.) in den ersten 48 h nach Anmischen der Suspension. Dargestellt sind die im Abstand von jeweils 6 h aufgezeichneten Spektren. Die intensive Bande bei etwa 320 cm^{-1} stammt vom CaF_2 -Fenster der Zelle. Da die Raman-Messung bei der Suspension mit CTC20 zwischen 24 und 45 h ausgefallen ist, fehlen die Spektren der Zeitpunkte 30, 36 und 42 h.

Bei der Matrix-Suspension mit CTC20 (Abbildung 83 (b.)) ist bereits nach 6 h eine erste Änderung bzw. Bildung einer weiteren Schulter im Bereich $> 3500 \text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. Ab 12 h sind erste deutliche Anzeichen von Raman-Banden von Hydratphasen sowohl in diesem Bereich als auch bei niedrigerem Raman-Shift ($\sim 520 \text{ cm}^{-1}$) zu sehen (bei genauer Betrachtung aller gemittelten Spektren in den ersten 6 h ist die Schulter bereits nach 2 h zu erkennen).

In der Suspension mit RG4000 (Abbildung 83 (c.)) können im Bereich $> 3500 \text{ cm}^{-1}$ schwach ausgeprägte Peaks für Hydratphasen festgestellt werden. Lediglich eine geringe Zunahme der Schulter bei $> 3500 \text{ cm}^{-1}$ kann im direkten Vergleich der Spektren beobachtet werden. Diese Veränderung ist bereits nach 3 h schwach zu erkennen. Die CAH-/AH₃-Banden erscheinen wahrscheinlich zu einem früheren Zeitpunkt als bei CTC20 und T60/64 -45 MY LI (aufgrund der deutlich höheren spezifischen Oberfläche und somit gesteigerten Reaktivität).

6.12 Dichte und offene Porosität

Die nach Prüfung der Kaltbiegefestigkeit erhaltenen Bruchstücke wurden zur Bestimmung der Dichte und der offenen Porosität verwendet. Jeder Messpunkt ist der Mittelwert aus 5 Messungen (3 Riegel zu je 2 Bruchstücken, inkl. einer Rückstellprobe für Mikroskopie).

Bei der Bestimmung der Dichte zeigten sich nahezu keine Unterschiede innerhalb eines Verflüssigersystems bei Variation der spezifischen Matrix-Oberfläche (Tabelle 20). Die Ergebnisse schwanken hier lediglich um $0,1 \text{ g/cm}^3$. Der spezifischen Matrix-Oberfläche wird deswegen kein signifikanter Einfluss auf die Dichte der Modell-Feuerbetone zugeordnet. Erkennbare Trends sind jedoch, dass der Modell-Feuerbeton mit dem Verflüssigersystem PCE mit $3,2 \text{ g/cm}^3$ die größte Dichte zeigt, wohingegen die mit NaTPP verflüssigten Modell-Feuerbetone die geringste Dichte mit $3,0 \text{ g/cm}^3$ nach dem Trocknen aufweisen. Dieser Unterschied lässt sich mit den verschiedenen erforderlichen Mengen an Anmachwasser begründen (Tabelle 5 und Tabelle 6). Mehr Anmachwasser (bei Phosphat N25-15) resultiert in einer geringeren Dichte. Außerdem verringert sich die Dichte in allen drei Verflüssigersystemen leicht mit steigender Temperatur der thermischen Vorbehandlung. Dies lässt sich durch die Zunahme der Sinteraktivität und die entsprechend stärkere Versinterung bei höheren Temperaturen erklären.

Tabelle 20: Rohdichten der Modell-Feuerbetone aller drei Verflüssigersysteme in Abhängigkeit von der Temperatur der thermischen Vorbehandlung.

Verflüssiger	Rohdichte in g/cm^3		
	Nach 110°C	Nach 1350°C	Nach 1500°C
PCE	3,2	3,1	3,1
PMA + Zit.	3,1	3,0	3,0
NaTPP + Zit.	3,0	3,0	2,9

Analog dazu lassen sich auch Trends in der offenen Porosität erkennen (vergleiche Abbildung 84 bis Abbildung 86). Je geringer die Dichte der Modell-Feuerbetone, desto höher ist die offene Porosität. Folglich weist der Modell-Feuerbeton mit dem Verflüssigersystem NaTPP mit bis zu 25 Vol.-% die höchste offene Porosität auf. Der Modell-Feuerbeton mit PCE hingegen zeigt die geringste offene Porosität, das Maximum liegt hier bei 19 Vol.-%.

Bei allen drei Verflüssigersystemen lassen sich gleiche Trends erkennen: Die offene Porosität ist nach dem Trocknen am geringsten und steigt mit zunehmender Temperaturvorbehandlung aufgrund der zunehmenden Versinterung. Den größten Unterschied verzeichnet hierbei der Modell-Feuerbeton mit dem Verflüssigersystem PCE. Eine Zunahme der spezifischen Matrix-Oberfläche führt tendenziell zu einer Verringerung der offenen Porosität (siehe linearer Trend in den Abbildung 84 bis Abbildung 86, dargestellt als gestrichelte Linie). Auch dies begründet die gesteigerte Sinteraktivität bei einer höheren spezifischen Matrix-Oberfläche. Im Umkehrschluss würde man hier auch eine Erhöhung der Dichte erwarten, allerdings scheinen die Änderungen der offenen Porosität so gering zu sein, dass keine signifikante Änderung der Rohdichte bestimmt werden konnte.

Ein Unterschied in Abhängigkeit von der verwendeten Menge an Verflüssiger lässt sich in allen Fällen nicht eindeutig herausstellen.

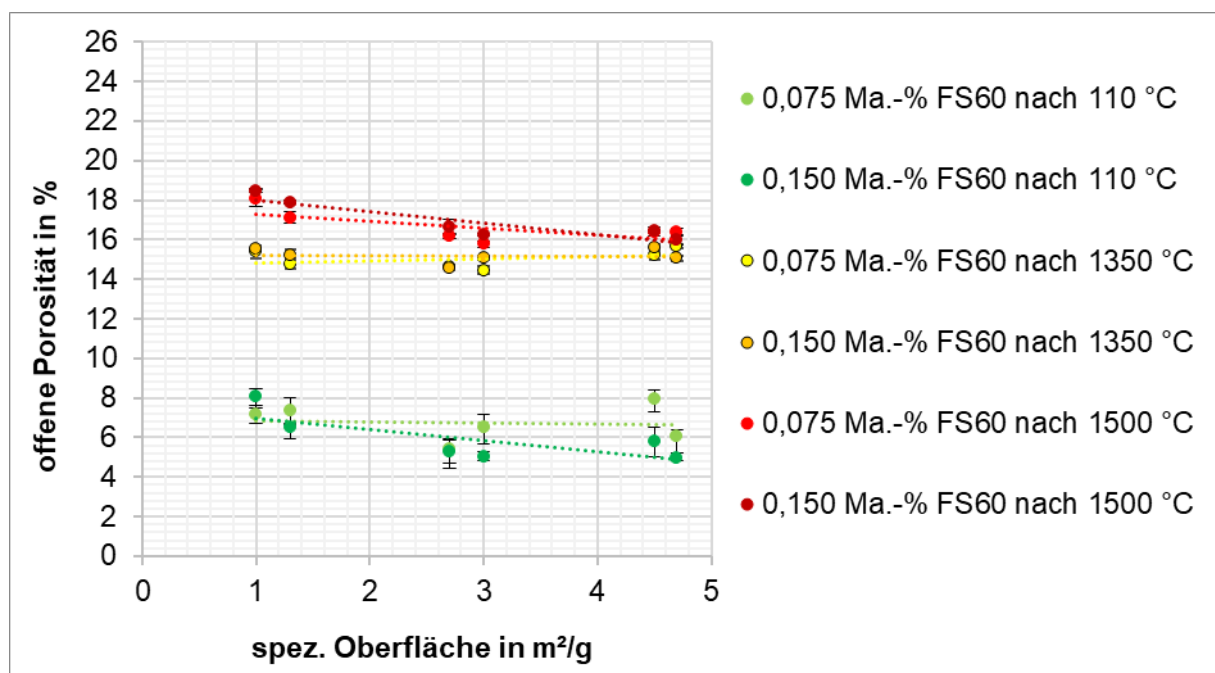


Abbildung 84: Die offene Porosität aller mit PCE verflüssigten Modell-Feuerbetone in Abhängigkeit von der spezifischen Matrix-Oberfläche. Der lineare Trend ist als gestrichelte Linie skizziert.

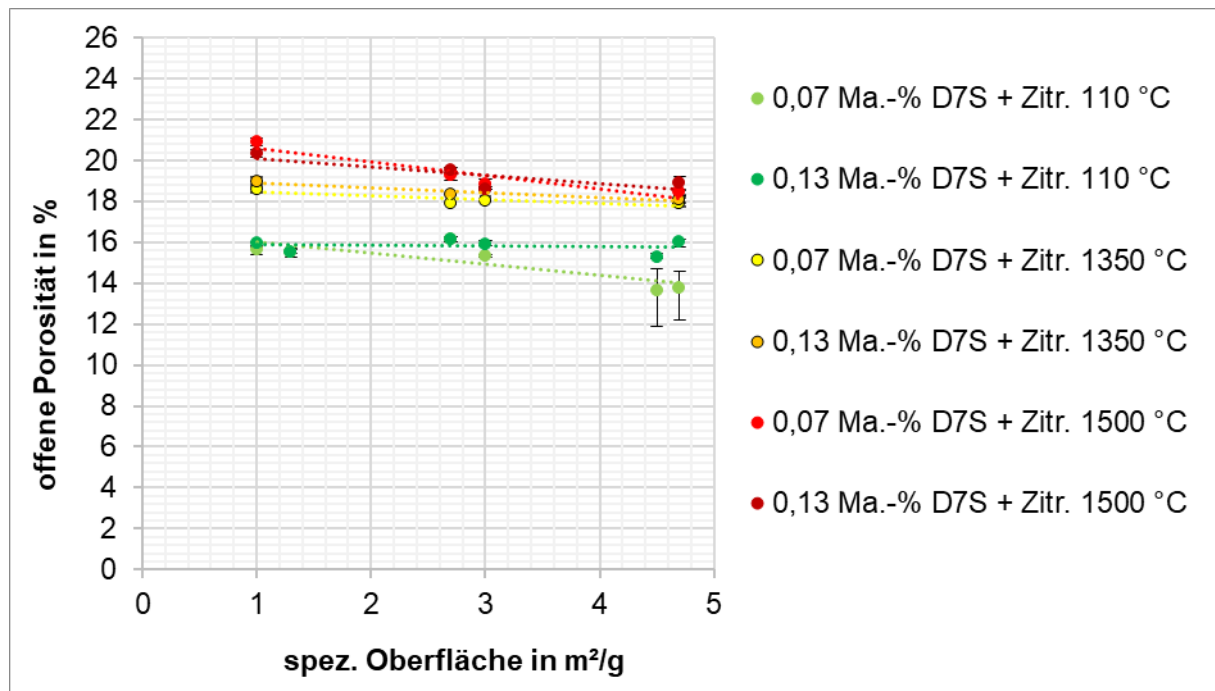


Abbildung 85: Die offene Porosität aller mit PMA und Zitronensäure verflüssigten Modell-Feuerbetone in Abhängigkeit von der spezifischen Matrix-Oberfläche. Der lineare Trend ist als gestrichelte Linie skizziert.

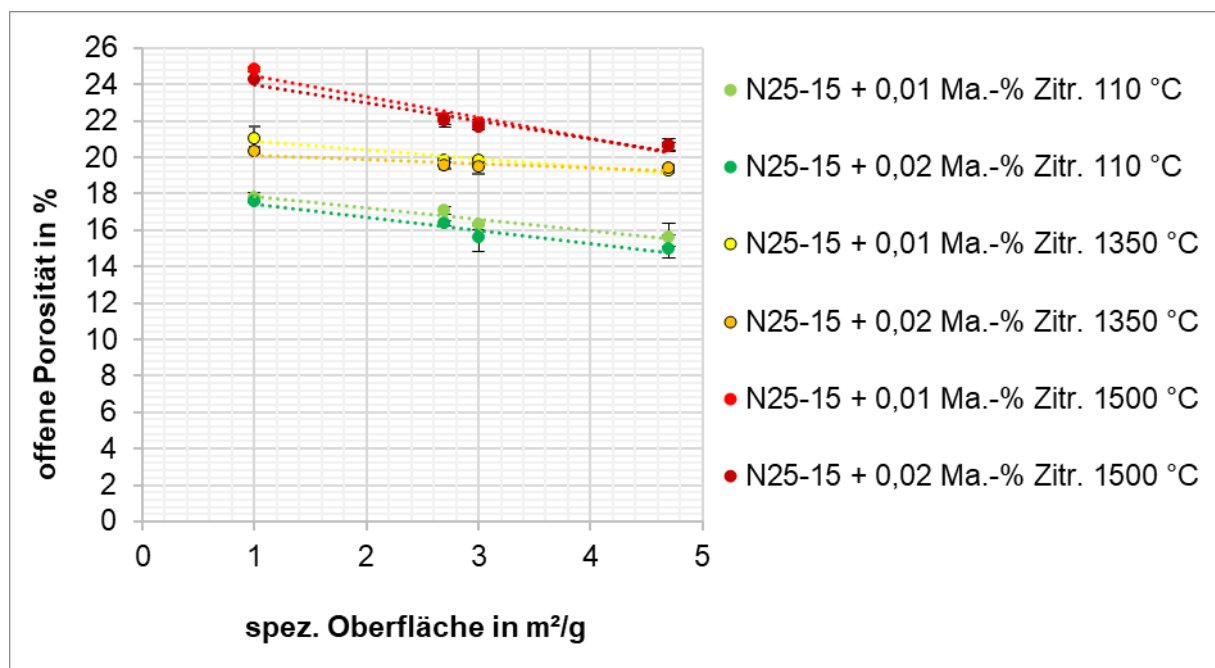


Abbildung 86: Die offene Porosität aller mit NaTPP und Zitronensäure verflüssigten Modell-Feuerbetone in Abhängigkeit von der spezifischen Matrix-Oberfläche. Der lineare Trend ist als gestrichelte Linie skizziert.

6.13 Kaltbiegefestigkeit

Die Kaltbiegefestigkeit wurde für jedes Verflüssigersystem nach dem Trocknen (110 °C) und nach Sinterung bei 1350 °C sowie 1500 °C bestimmt. Für jeden Versatz wurden drei Proben getestet und ein Mittelwert gebildet. Daraus ergibt sich auch die in den Diagrammen eingezeichnete Standard-Fehlerabweichung.

Verflüssigersystem PCE

Die Ergebnisse der Kaltbiegefestigkeit sind in Abbildung 87 dargestellt. Am niedrigsten ist die Festigkeit nach dem Trocknen, dargestellt in grün. Bei den Modell-Feuerbetonen mit spezifischen Matrix-Oberflächen von 2,7 und 3,0 m²/g kann beobachtet werden, dass die Festigkeiten etwas geringer sind als bei den Versätzen mit hoher oder niedriger spezifischer Matrix-Oberfläche. Dieser Effekt ist aber in Relation zu den anderen Ergebnissen nach Sinterung verschwindend gering. Näherungsweise kann davon ausgegangen werden, dass die Biegefestigkeit nach dem Trocknen konstant ist, und damit unabhängig von der spezifischen Matrix-Oberfläche des Versatzes. Die verwendete Menge an Verflüssiger scheint hier keinen Einfluss zu haben, die einzelnen Messwerte und die Trendgerade liegen nahezu deckungsgleich aufeinander.

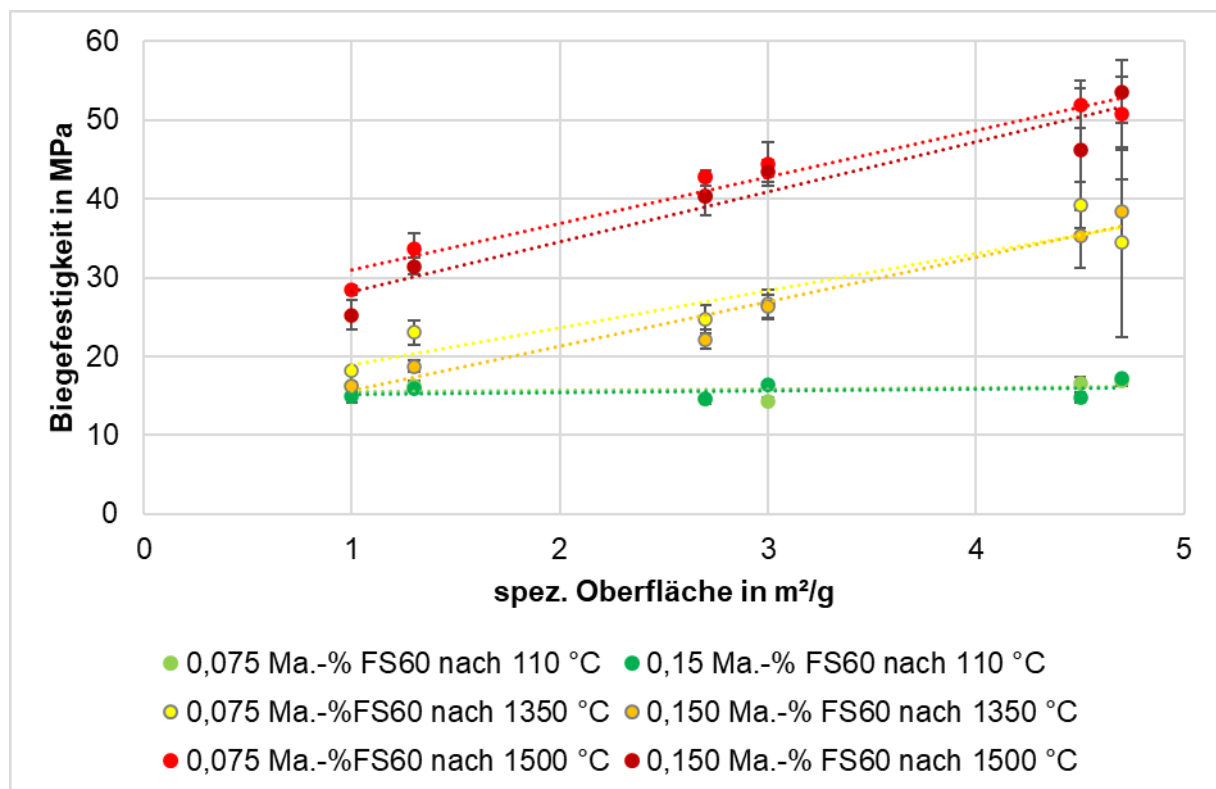


Abbildung 87: Kaltbiegefestigkeit der Modell-Feuerbetone im Verflüssigersystem PCE als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Messungen. Die gestrichelten Linien geben den linearen Trend an.

Nach der Sinterung lassen sich schließlich eindeutige Trends erkennen. Die gemessene Biegefestigkeit steigt mit:

- höherer Sintertemperatur (deutlich)
- feinerer Matrix-Zusammensetzung (deutlich)
- geringerer Menge an Verflüssiger (schwacher Einfluss)

Eine höhere Sintertemperatur verursacht höhere Kaltbiegefestigkeiten, da die Versinterung zwischen den Partikeln bei höheren Temperaturen stärker wird. Das Gefüge wird somit dichter.

Wird die spezifische Matrix-Oberfläche vergrößert, indem die Zusammensetzung feiner wird, so steigt die Biegefestigkeit ebenfalls deutlich an. Die Versinterung der Matrix nimmt hier bei gleicher Temperatur mit steigender spezifischer Oberfläche zu, da feinere Partikel mit größerer Oberfläche insgesamt reaktiver sind als gröbere Partikel.

Im Gegensatz zu den Einflussgrößen Temperatur und spezifische Matrix-Oberfläche ist der Einfluss der Menge an Verflüssiger sehr gering. Die Unterschiede liegen hier teilweise im Bereich der Standardabweichung. Deswegen wird diese Einflussgröße nicht genauer betrachtet.

Einige Proben zeigten kleine Risse an der Oberseite (Gießhaut), die vermutlich durch die thermische Behandlung entstanden sind. Diese Vorschädigung wirkte sich aber nicht systematisch negativ auf die gemessenen Kaltbiegefestigkeiten aus. Ein Beispiel ist in Abbildung 88 dargestellt.



Abbildung 88: Risse an der Oberseite eines Probekörpers aus mit 0,075 Ma.-% PCE verflüssigtem Modell-Feuerbeton (Spezifische Matrix-Oberfläche $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ und thermischer Vorbehandlung bei $1350 \text{ }^\circ\text{C}$).

Verflüssigersystem PMA plus Zitronensäure

Die bestimmten Kaltbiegefestigkeiten der mit PMA und Zitronensäure verflüssigten Modell-Feuerbetone sind in Abbildung 89 dargestellt. Die Ergebnisse decken sich in großen Teilen mit denen der mit PCE verflüssigten Modell-Feuerbetone.

Nach dem Trocknen sind die Festigkeiten ebenfalls nicht von der Menge an zugegebenen PMA-Verflüssiger abhängig. Die gemessenen Werte liegen nahezu deckungsgleich aufeinander und die Trendgerade ist ebenfalls quasi identisch. Auch eine Abhängigkeit von der spezifischen Matrix-Oberfläche ist nicht zu erkennen.

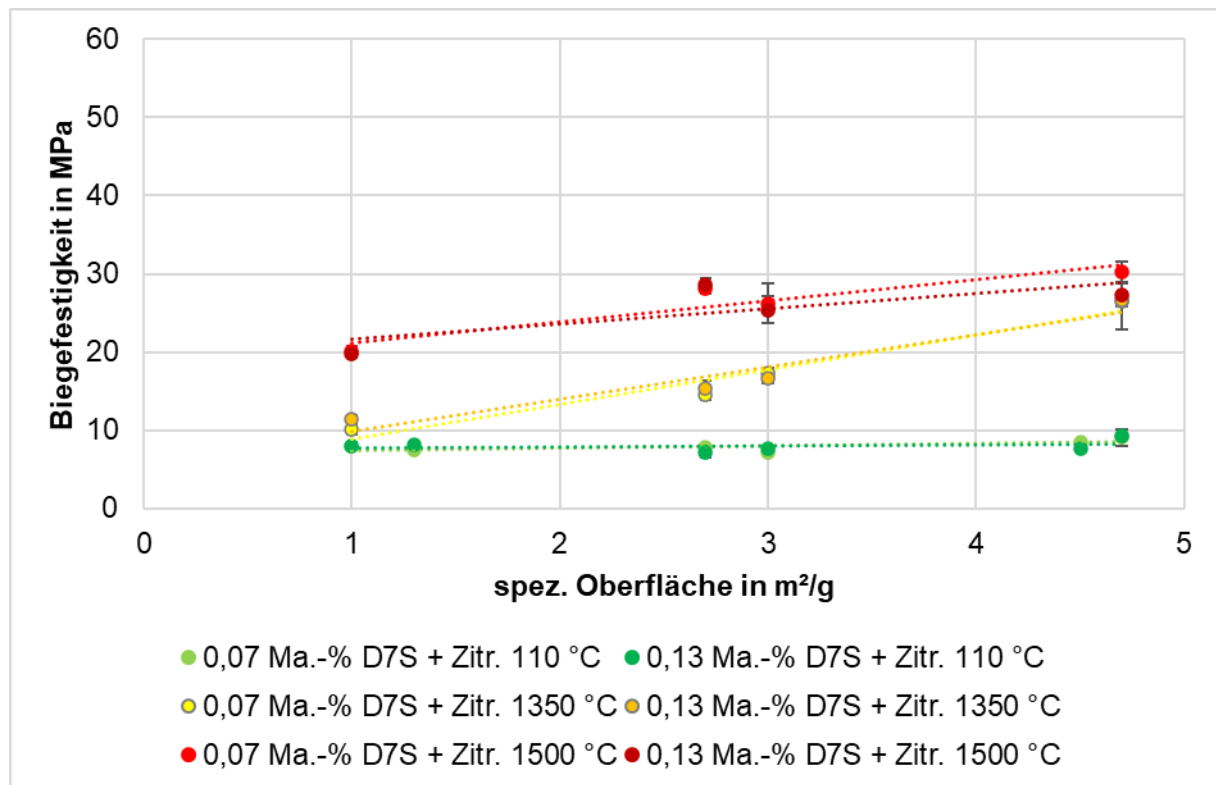


Abbildung 89: Kaltbiegefestigkeit der Modell-Feuerbetone im Verflüssigersystem PMA plus Zitronensäure als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Messungen. Die gestrichelten Linien geben den linearen Trend an.

Bei den Ergebnissen nach Sinterung lassen sich eindeutige Trends erkennen. Die Kaltbiegefestigkeit steigt mit:

- höherer Sintertemperatur (deutlich. Das Gefüge versintert dichter, woraus sich höhere Festigkeiten ergeben.)
- höherer spezifischer Matrix-Oberfläche (deutlich. Feinere Partikel mit größerer spezifischer Oberfläche zeigen bei gleicher Temperatur eine höhere Sinteraktivität. Folglich versintert auch hier das Gefüge in einem höheren Maße, wodurch die Festigkeit erhöht wird.)
- geringeren Mengen an Verflüssiger (geringer Einfluss, teilweise im Bereich der Standardabweichung).

Im Vergleich zum PCE liegen die Festigkeiten der Modell-Feuerbetone mit PMA und Zitronensäure generell niedriger. Die Festigkeit erreicht Werte von maximal 30 MPa (Sinterung bei 1500 °C und einer spezifischen Oberfläche von 4,7 m²/g), wohingegen die maximale Festigkeit der Modell-Feuerbetone mit PCE bei 52 MPa liegt (gleiche Temperatur und spezifische Matrix-Oberfläche).

Optisch auffällig war, dass bis auf wenige Ausnahmen, alle Proben nur angebrochen sind und nicht wie bei den Modell-Feuerbetonen mit PCE direkt komplett durchbrochen. Allerdings war in beiden Fällen nach dem Versuch keine Restfestigkeit mehr gegeben, die Proben ließen sich per Hand einfach separieren.

Die Gießhaut der Probekörper mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 m²/g zeigte in allen Fällen große Lufteinschlüsse, wobei auch kein Unterschied zwischen den beiden zugegebenen Mengen an Verflüssiger oder der Sintertemperatur erkennbar war (Beispiel siehe

Abbildung 90). Dies lässt sich auf die höhere Menge an zugegebenem Wasser zurückführen. Die Festigkeiten dieser Versätze waren wie erwartet generell die niedrigsten der Messreihen.



Abbildung 90: Beispiel für einen Probekörper mit sehr poriger Oberfläche in den Versätzen mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ (Probekörper mit 0,13 Ma.-% PMA und Sinterung bei 1500°C).

Verflüssigersystem NaTPP (N25-15) mit Zitronensäure

Auch dieses Verflüssigersystem zeigt die bereits vorgestellten Trends. Nach dem Trocknen ist noch keine eindeutige Abhängigkeit der Festigkeit von der spezifischen Matrix-Oberfläche erkennbar. Die gemessenen Werte sind alle nahezu identisch. Eine Änderung der spezifischen Oberfläche oder der Menge an zugegebener Zitronensäure führt zu keiner signifikanten Änderung der Festigkeit. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 91 dargestellt.

Nach der Sinterung ist die Festigkeit entsprechend höher, die Ergebnisse bestätigen die bereits vorgestellten Trends. Auch hier steigt die Kaltbiegefestigkeit mit:

- höherer Sintertemperatur (deutlich. Das Gefüge versintert dichter, woraus sich höhere Festigkeiten ergeben.)
- höherer spezifischer Matrix-Oberfläche (deutlich. Feinere Partikel mit größerer spezifischer Oberfläche zeigen bei gleicher Temperatur die höhere Sinteraktivität. Folglich versintert auch hier das Gefüge mehr, wodurch die Festigkeit erhöht wird.)
- geringere Menge an Zitronensäure (geringer Einfluss, teilweise im Bereich der Standardabweichung).

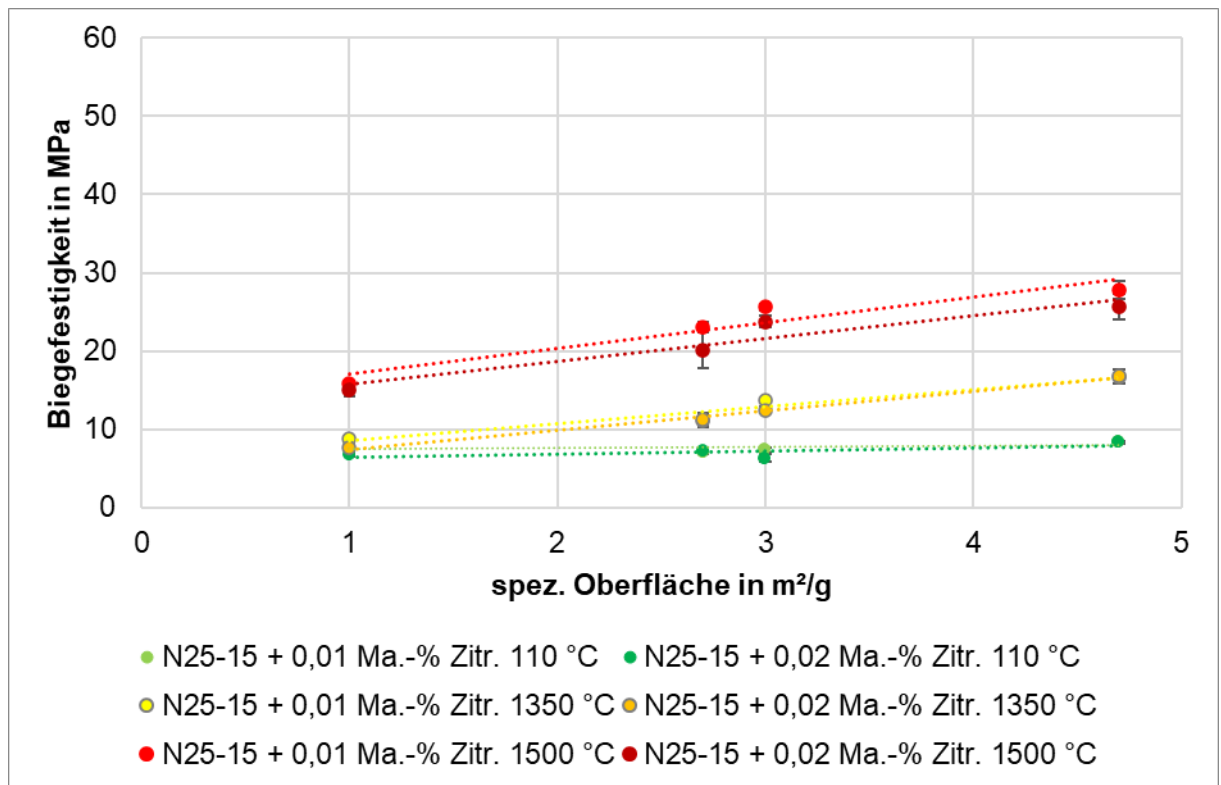


Abbildung 91: Kaltbiegefestigkeit der Modell-Feuerbetone im Verflüssigersystem NaTPP und Zitronensäure als Mittelwert und Standardabweichung aus je drei Messungen. Die gestrichelten Linien geben den linearen Trend an.

Bei der optischen Beurteilung der Probekörper zeigten sich zahlreiche Proben mit Rissen in der Gießhaut, sowohl bei 1350 °C als auch bei 1500 °C Sintertemperatur. Ein negativer Einfluss auf die gemessenen Biegefestigkeiten konnte nicht erkannt werden.



Abbildung 92: Beispiel für eine Bruchstelle eines Probekörpers mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 m²/g (Probekörper mit 0,01 Ma.-% Zitronensäure und thermischer Vorbehandlung bei 1500 °C).

6.14 Dilatometrie/Wärmedehnung

Bei allen dilatometrischen Messungen sind die Versuche an Matrix-Suspensionen von denen an vollständigen Modell-Feuerbetonen zu unterscheiden. Alle Versuche an Matrix-Suspensionen sind in den folgenden Diagrammen durch gestrichelte Linien dargestellt und in der Legende durch den Zusatz „S“ gekennzeichnet. Bei allen Messungen fällt auf, dass Dehnungs- und Schrumpfungseffekte bei den Suspensionen stärker sind. Dies kann damit erklärt werden, dass solche Effekte insbesondere durch die Matrix verursacht werden. Bei vollständigen Modell-Feuerbetonen hingegen dämpft das Grobkorn die Dehnung und die Sinterschwindung der Matrix.

Abbildung 93 und Abbildung 94 zeigen die Ergebnisse der Messung der Wärmedehnung bis 1700 °C für verschiedene mit Castament FS60 hergestellte Probekörper. Durchgezogene Linien repräsentieren jeweils die vollständigen Modell-Feuerbetone aus Matrix und Grobkorn. Bei niedrigen Temperaturen bis ca. 800 °C verläuft die Wärmedehnung für alle Modell-Feuerbetone annähernd linear. Im weiteren Temperaturverlauf zeigt sich, dass die Matrix-Suspensionen jeweils stärker dehnen und schwinden als die korrespondierenden vollständigen Modell-Feuerbetone. Das Grobkorn hemmt die Dehnung und Schwindung der Matrix.

Ab ca. 1150 °C zeigt sich die erste vom linearen Trend abweichende Dehnung der Matrix der Modell-Feuerbetone. Je geringer die spezifische Matrix-Oberfläche ist, desto ausgeprägter ist dieser Peak und bei umso höheren Temperaturen erreicht er sein Maximum. Dies ist jedoch eher auf die gesteigerte Sinterschwindung im Hintergrund zurückzuführen, die bei Matrix-Zusammensetzungen mit einer höheren spezifischen Oberfläche zu beobachten ist. Eine Dehnung resultiert aus einer mineralogischen Phasenumwandlung unter Abnahme der Dichte. Zweifelsfrei ist hier keine Zuordnung möglich, plausibel ist eine Umwandlung der Calcium-Aluminate.

Der zweite erkennbare Peak tritt nach einer Temperatur von 1450 °C auf und erreicht sein Maximum bei ca. 1550 °C. Dieser Peak repräsentiert die Umwandlung von Calcium-Aluminaten unter Volumenzunahme. Je höher die spezifische Matrix-Oberfläche ist, desto weniger deutlich ausgeprägt ist der Peak. Grund hierfür ist die zunehmende Sinterschwindung der Matrix bei feineren Matrix-Zusammensetzungen. Bei einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,7 m²/g ist im Graph der Matrix-Suspension nur eine Stagnation der Dehnung/Schwindung zu erkennen, die aus der gegenseitigen Kompensation von Dehnung und Schwindung resultiert.

Die Dehnungspeaks und die Sinterschwindung der Matrix sind bei den untersuchten Matrix-Suspensionen wesentlich deutlicher ausgeprägt. Trotzdem treten die Dehnungspeaks bei annähernd gleichen Temperaturen auf. Zwischen den Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen des Verflüssigers PCE lassen sich keine signifikanten Unterschiede in den Ergebnissen erkennen. Es liegt nahe, dass die Wärmedehnung durch die spezifische Matrix-Oberfläche und nicht oder nur gering durch die Wahl der Verflüssigermenge beeinflusst wird.

Abbildung 95 und Abbildung 96 zeigen die Ergebnisse der Messung der Wärmedehnung der Versätze mit PMA plus Zitronensäure und NaTPP plus Zitronensäure. Die Ergebnisse decken sich mit den zu PCE-verflüssigten Proben vorgestellten Erkenntnissen. Als einziger deutlicher Unterschied ist erkennbar, dass - insbesondere bei PMA in Kombination mit Zitronensäure - die Unterschiede zwischen Dehnung und Schwindung abhängig von der spezifischen Oberfläche geringer ausfallen.

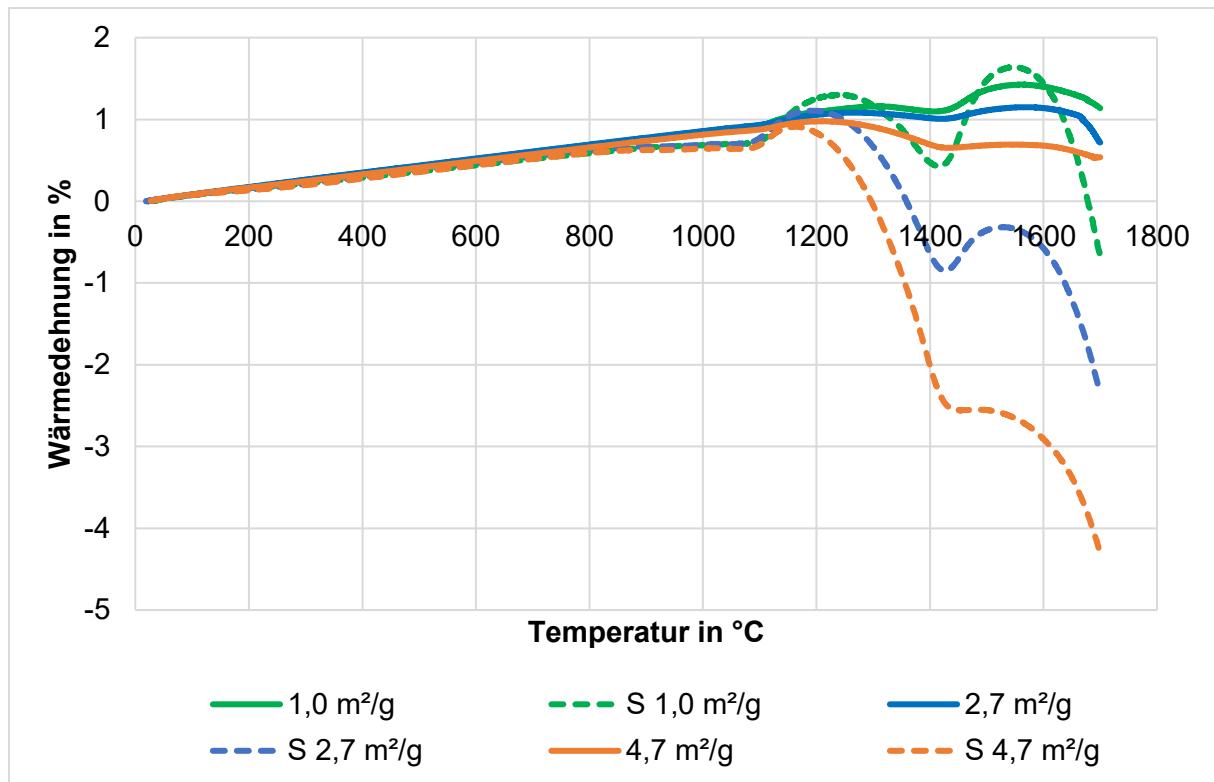


Abbildung 93: Wärmedehnung bis 1700 °C der mit 0,15 Ma.-% FS60 verflüssigten Modell-Feuerbetone. Durchgezogene Graphen sind Proben aus vollständigen Modell-Feuerbetone, gestrichelte Graphen sind Proben aus Matrix-Suspensionen (S).

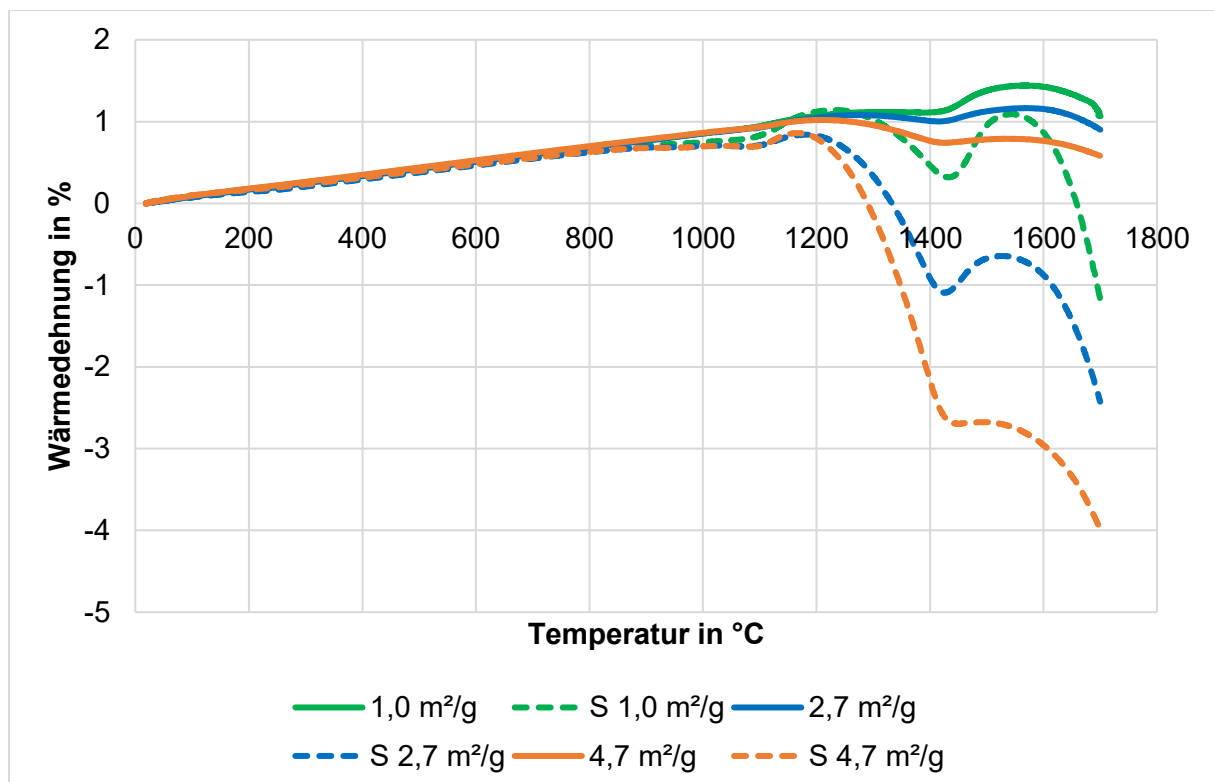


Abbildung 94: Wärmedehnung bis 1700 °C der mit 0,075 Ma.-% FS60 verflüssigten Modell-Feuerbetone. Durchgezogene Graphen sind Proben aus vollständigen Modell-Feuerbetonen, gestrichelte Graphen sind Proben aus Matrix-Suspensionen (S).

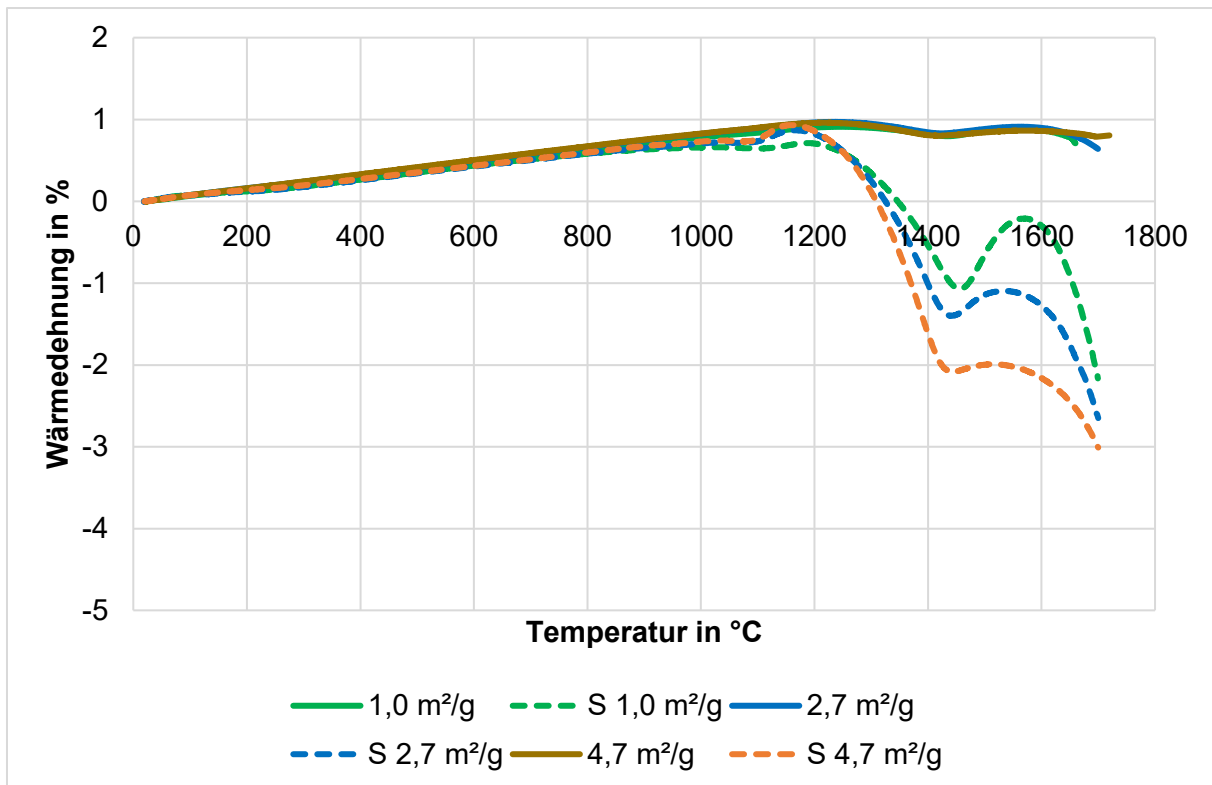


Abbildung 95: Wärmedehnung bis 1700 °C der mit 0,07 Ma.-% D7S und 0,01 Ma.-% Zitronensäure verflüssigten Modell-Feuerbetone. Durchgezogene Graphen sind Proben aus vollständigen Modell-Feuerbetonen, gestrichelte Graphen sind Proben aus Matrix-Suspensionen (S).

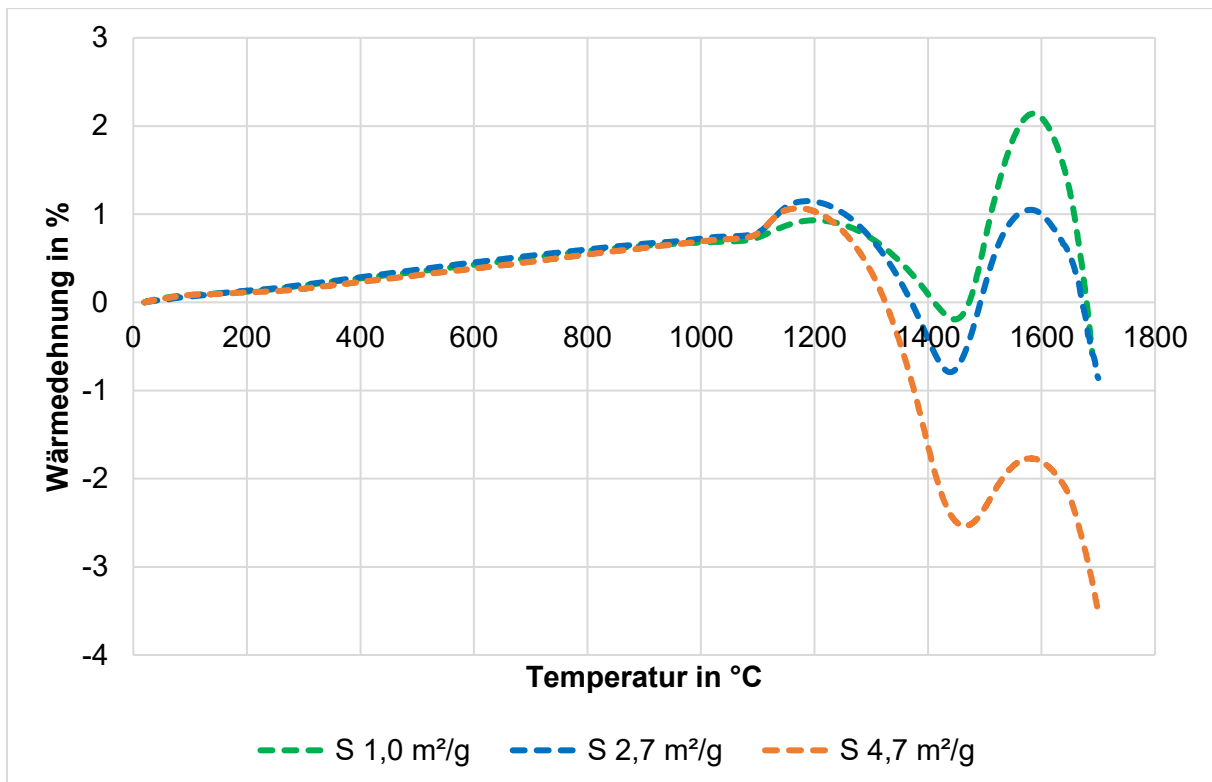


Abbildung 96: Wärmedehnung bis 1700 °C der mit 0,05 Ma.-% N25-15 und 0,01 Ma.-% Zitronensäure verflüssigten Matrix-Suspensionen (S) als gestrichelte Linien.

In Abbildung 97 werden die Ergebnisse aller drei Verflüssigersysteme miteinander verglichen. Dazu wurde die maximale positive Längenänderung über die spezifische Matrix-Oberfläche aufgetragen. Insbesondere die mit PCE verflüssigten Modell-Feuerbetone zeigten die maximale Dehnung erst beim zweiten Dehnungsmaximum, die meisten anderen Proben zeigten die maximale Dehnung hingegen schon beim ersten Dehnungsmaximum.

Die Temperaturen, bei denen die maximale Dehnung auftritt, sind entsprechend markant und stimmen mit der Position der Peaks der Phasenumwandlungen überein (Abbildung 98). Ein systematischer Einfluss der spezifischen Matrix-Oberfläche ist nicht erkennbar. Bezüglich der Werte der maximalen Dehnung liegen die Ergebnisse ebenfalls dicht beieinander. Auffällig ist insbesondere, dass die Streuung der Ergebnisse der Modell-Feuerbetone mit der größten Matrix-Zusammensetzung ($1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ spezifische Oberfläche) am größten ist.

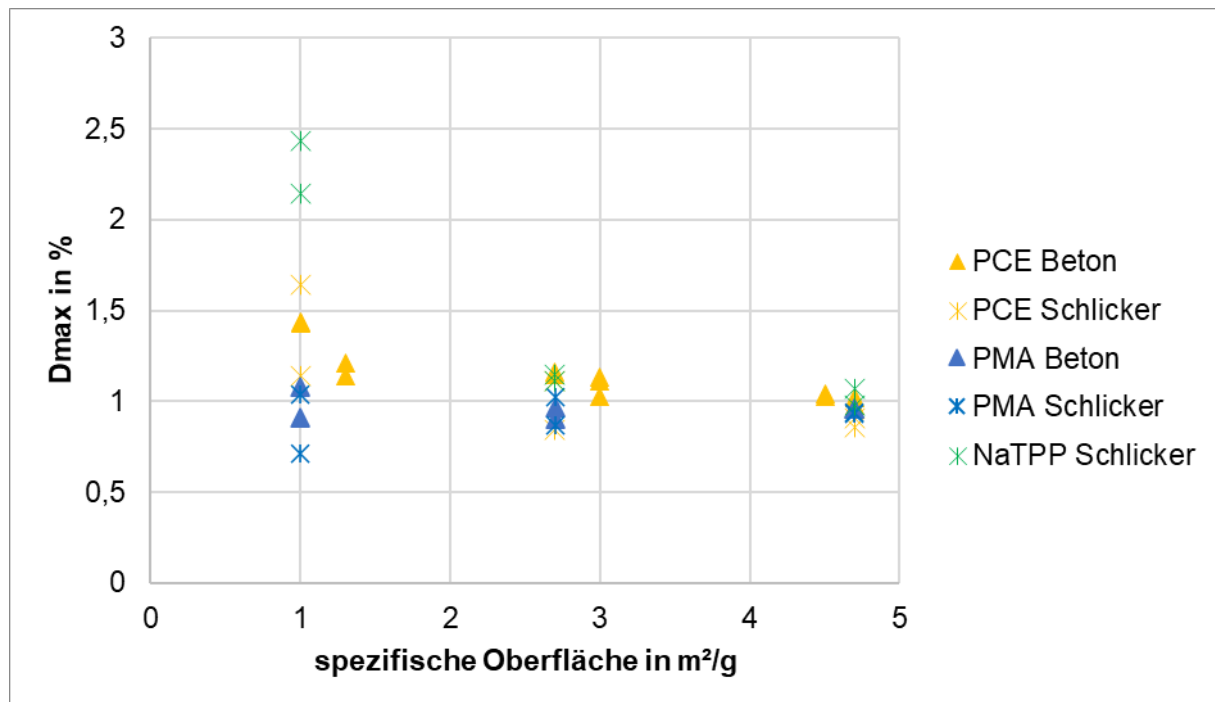


Abbildung 97: Vergleich der maximalen Dehnung aller untersuchten Proben.

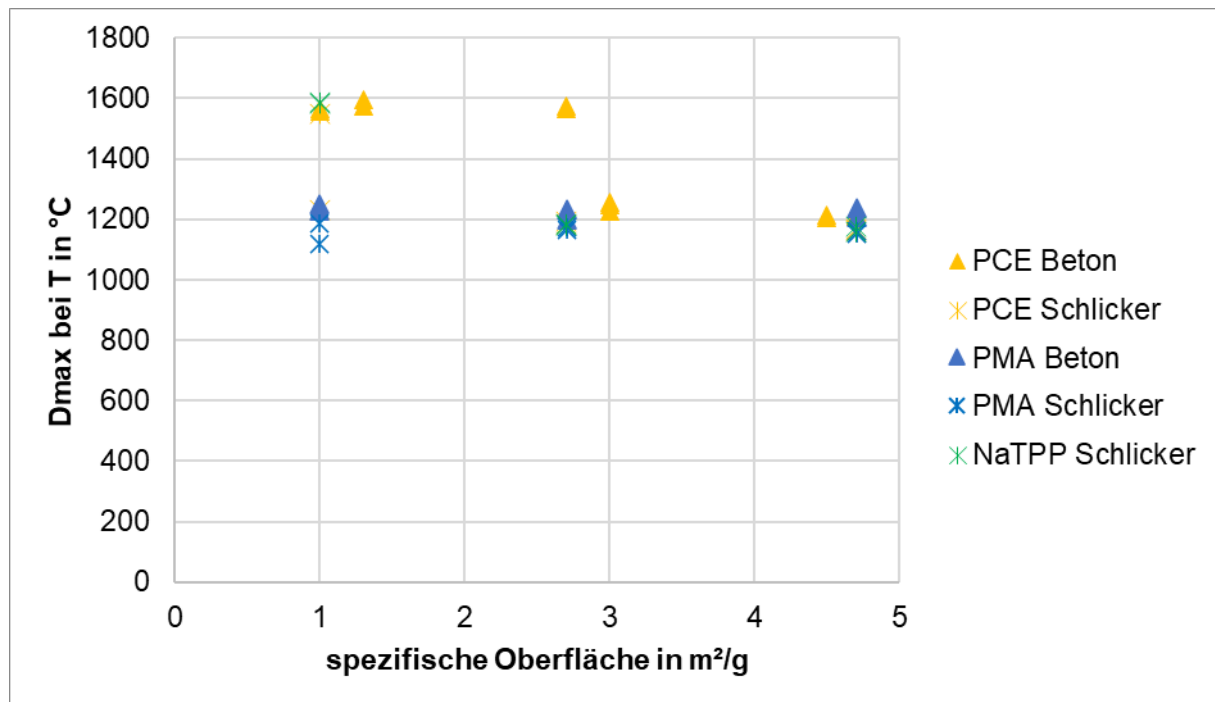


Abbildung 98: Vergleich der Temperaturen, bei der die in Abbildung 97 dargestellte maximale Dehnung auftritt.

Sowohl die maximale Dehnung $D_{\max}$ als auch die zugehörige Temperatur T bei $D_{\max}$ sind bei den vollständigen Modell-Feuerbetonen höher als bei den Matrix-Suspensionen. Dies spiegelt die größere Bedeutung der Sinterschwindung bei den Matrix-Suspensionen wider. Thermische Ausdehnung tritt bei allen Komponenten der Modell-Feuerbetone und Matrix-Suspensionen als Materialkonstante auf. Sintereffekte hingegen werden eher durch kleine Partikel begünstigt, die aufgrund ihrer höheren spezifischen Matrix-Oberfläche reaktiver sind. Beim Sintern werden die Lücken zwischen den Partikeln nach und nach geschlossen, die Partikel wachsen zusammen und die Gesamtporosität sinkt. Dies geht einher mit einer messbaren Schwindung, die der thermischen Ausdehnung des Materials entgegenwirkt.

Untersuchte Matrix-Suspensionen, die mit PCE verflüssigt wurden, zeigten im Mittel 15 % geringere Werte für $D_{\max}$ und T bei $D_{\max}$ als ihre korrespondierenden Modell-Feuerbetone. Bei Matrix-Suspensionen, die mit PMA und Zitronensäure verflüssigt wurden, lag der Unterschied nur bei durchschnittlich 6 %.

Die Temperatur bei $D_{\max}$ lässt sich den Temperaturen der Phasenumwandlungen zuordnen. So kann festgestellt werden, dass insbesondere die groben Versätze mit PCE mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0; 1,3 und 2,7 m²/g erst bei der zweiten Phasenumwandlung ihre maximale Ausdehnung aufzeigen. Dies legt nahe, dass hier die Schwindung durch die Versinterung am geringsten ist und die Dehnung entsprechend am wenigsten überlagert. Im Vergleich zu den anderen Verflüssigersystemen scheint die Sinterschwindung geringer zu sein, weil der Anteil an Anmachwasser geringer ist. Dadurch ist die Dichte der Versätze mit PCE bereits nach dem Trocknen höher (vgl. Abschnitt 5.4.1).

Viele Proben ließen sich nicht durch Bohren herstellen und mussten gegossen werden. Dies betraf die Modell-Feuerbetone der Verflüssigersysteme PMA + Zitronensäure und NaTPP + Zitronensäure (aufgrund der höheren Wassergehalte und somit höheren offenen Porosität). In Abbildung 99 ist ein entsprechendes Beispiel nach versuchter Bohrung dargestellt. Grund für die schlechte Bearbeitbarkeit ist die geringe Matrixfestigkeit der Modell-Feuerbetone nach der thermischen Behandlung bei 550 °C. Eine höhere Festigkeit wird erst durch die Versinterung

bei höheren Temperaturen erreicht, jedoch waren höhere Sintertemperaturen vor der Untersuchung der Wärmedehnung nicht möglich, da dies die Ergebnisse der Wärmedehnung beeinflussen würde.



Abbildung 99: Beispiel eines Modell-Feuerbetone, der sich nicht durch Bohren und Sägen bearbeiten ließ.

6.15 Keilspaltfestigkeit

Die Keilspaltfestigkeit und die spezifische Bruchenergie wurden bei den Prüftemperaturen 1350 °C und 1500 °C gemessen. Alle Ergebnisse (Abbildung 100 und Tabelle 21) bestätigen die Ergebnisse der Messung der Kaltbiegefestigkeit nach den zugehörigen Sintertemperaturen (1350 °C und 1500 °C).

Die eindeutig erkennbaren Trends sind, dass sowohl eine höhere Prüftemperatur als auch eine höhere spezifische Oberfläche zu einer besseren Versinterung führt, die an der erhöhten Festigkeit und Bruchenergie erkennbar ist. Außerdem zeigen Proben mit dem Verflüssigersystem PCE meist höhere Festigkeiten (einzige Ausnahme ist die Messung bei einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g und 1500 °C). Dies lässt sich auf die geringere Menge an zugegebenem Anmachwasser und die entsprechend geringere offene Porosität zurückführen.

Wenn das Verhältnis von Bruchenergie zu Festigkeit höher ist, deutet dies auf ein tendenziell duktileres Material hin (Aufnahme von mehr Energie bis zum Materialversagen). Da hier jedoch diese Quotienten für alle untersuchten Versätze in einem ähnlichen Bereich liegen, ist kein eindeutiger Trend zu erkennen (Tabelle 22).

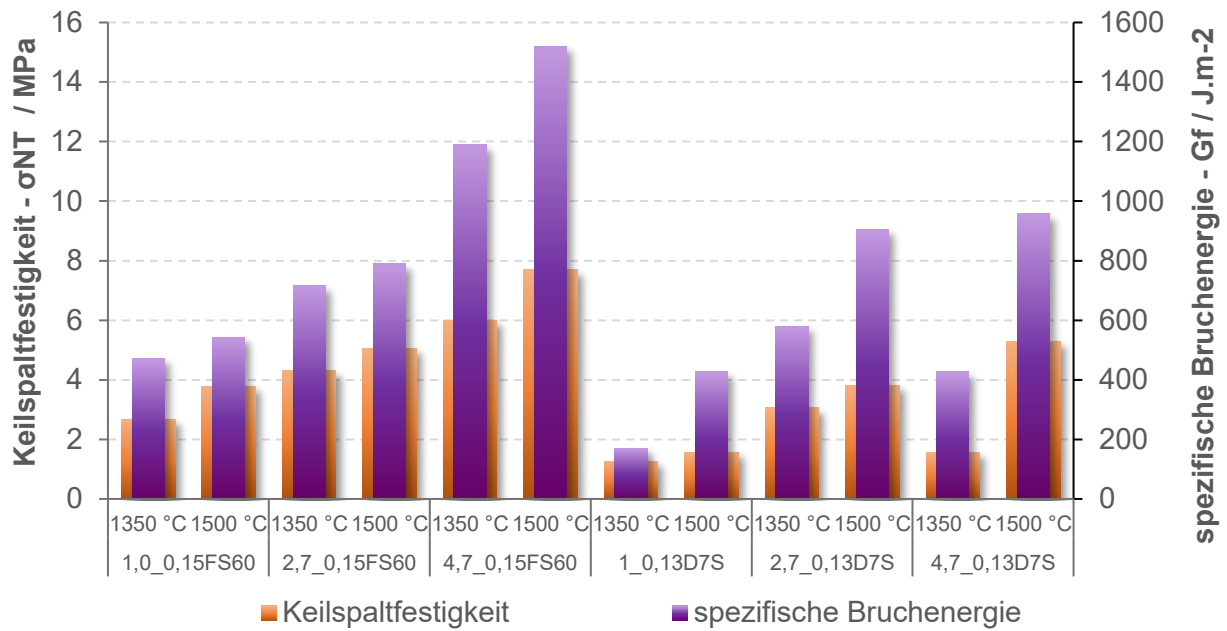


Abbildung 100: Ergebnisse der Keilspaltuntersuchungen für ausgewählte Proben.

Tabelle 21: Gemessene thermomechanische Eigenschaften nach 1 h bei Messtemperatur.

System	Spez. Ober- fläche	Temperatur	$G_f^{1)}$	σ_{NT}	$E^{2)}$
	in m²/g	in °C	in N/m	in MPa	in GPa
0,15 Ma.-% PCE	1,0	1350	472	2,7	6,0
	1,0	1500	543	3,8	4,5
	2,7	1350	716	4,3	8,0
	2,7	1500	912	5,8	10,0
	4,7	1350	1190	6,0	13,0
	4,7	1500	1520	7,7	12,0
0,13 Ma.-% PMA plus Zit- ronensäure	1,0	1350	171	1,3	3,0
	1,0	1500	426	1,6	2,5
	2,7	1350	580	3,1	7,0
	2,7	1500	905	3,8	4,5
	4,7	1350	727	3,5	7,0
	4,7	1500	958	5,3	9,0

¹⁾ = spezifische Bruchenergie bestimmt bei einem Abfall von 90 % der Maximallast

²⁾ = E-Modul abgeleitet aus Spannungs-Dehnungs-Diagramm

Tabelle 22: Verhältnis der Bruchenergie in J/m² zur Keilspaltfestigkeit in MPa der in Tabelle 21 ausgewerteten Messungen.

	1350 °C	1500 °C
PCE 1,0 m ² /g	176,2	143,3
PCE 2,7 m ² /g	166,6	156,0
PCE 4,7 m ² /g	198,4	197,3
PMA 1,0 m ² /g	134,0	273,2
PMA 2,7 m ² /g	188,8	237,2
PMA 4,7 m ² /g	273,2	180,6

6.16 Temperaturwechselbeständigkeit

Für die Untersuchung der Temperaturwechselbeständigkeit wurden Proben aus dem Verflüssigersystem PCE ausgewählt. Um einen möglichst deutlichen Einfluss der Matrix-Zusammensetzung abzudecken, wurden Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0, 2,7 und 4,7 m²/g verwendet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 101 dargestellt. Zu erkennen sind die Schalllaufzeiten bei Raumtemperatur vor und nach 5 Temperaturwechsel-Zyklen (rote und hellblaue Punkte). Vor den Temperaturwechseln war die Schalllaufzeit der Probe mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 m²/g am geringsten, hier lag also die geringste Vorschädigung vor. Der Modell-Feuerbeton mit der größten spezifischen Matrix-Oberfläche (4,7 m²/g) wies die höchste Schalllaufzeit auf, entsprechend war hier die Vorschädigung am größten. Nach den 5 Zyklen lag die Laufzeit des Modell-Feuerbetone mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g noch etwas über der Laufzeit des Modell-Feuerbetons mit der spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,7 m²/g, und damit am höchsten.

Weiter wurde die Schalllaufzeit bei 800 °C (statt bei Raumtemperatur) vor und nach den 5 thermischen Zyklen bestimmt (verbundene Messpunkte mit roter und blauer Linie). Die Schalllaufzeit ist hier insbesondere vor der Belastung deutlich verschieden zu den Messungen bei Raumtemperatur. Vor der thermischen Belastung ist dies darauf zurückzuführen, dass die Modell-Feuerbetone im Versuch erstmalig auf 800 °C aufgeheizt wurden und somit entsprechend noch Phasenumwandlungen im Material stattfinden, die sich auf die Schalllaufzeit auswirken. Nach der Belastung ist der Effekt nicht mehr vorhanden, hier ist nur davon auszugehen, dass die thermische Dehnung bei 800 °C andere Ergebnisse bewirkt als bei Raumtemperatur. Beispielsweise können sich Risse beim Abkühlen öffnen, die entsprechend die Schalllaufzeit verändern (in diesem Fall verlängern).

Ebenfalls dargestellt sind die Schalllaufzeiten zwischen den einzelnen Temperaturwechsel-Zyklen, gemessen bei 800 °C (die Modell-Feuerbetone wurden also nicht auf Raumtemperatur abgekühlt zwischen den Zyklen). Erkennbar ist, dass die Schalllaufzeit mit jedem Zyklus etwas zunimmt. Dies spricht für eine fortschreitende Schädigung. Insbesondere sind hier große Sprünge im vierten Zyklus zu beobachten. Davor liegen alle Ergebnisse nur knapp über den Werten bei 800 °C vor der Belastung, danach liegen alle Werte ebenfalls dicht beieinander.

Die als Balken dargestellte Schädigung gibt an, wie stark sich die Schalllaufzeit bei 800 °C nach den 5 Zyklen im Vergleich zu vor der Belastung geändert hat. Die Vorschädigung ist in diesen Wert nicht mit inbegriffen. Für alle Modell-Feuerbetone steigt die Schalllaufzeit auf fast das Doppelte (1,7-fache beim Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,7 m²/g und bis auf das 1,9-fache bei den anderen beiden Modell-Feuerbetonen). Trotz, dass die Probe mit 4,7 m²/g spezifischer Matrix-Oberfläche hier den geringsten Wert liefert, zeigte sie nicht die geringste Schalllaufzeit. Sie weist also im Vergleich nicht die geringste

Schädigung auf, aber die geringste Zunahme der Schädigung. Da der Schädigungswert sich nur aus den Schalllaufzeiten errechnet, sind alle Ergebnisse nur relativ miteinander vergleichbar. Letztlich liegt die bestimmte Schädigung bei allen drei Versätzen nahe der 0,7, wobei der Modell-Feuerbetone mit der multimodalen Matrix-Zusammensetzung (spezifische Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g) den höchsten Schädigungswert aufweist. Ein eindeutiger Trend ist hier nicht zu erkennen.

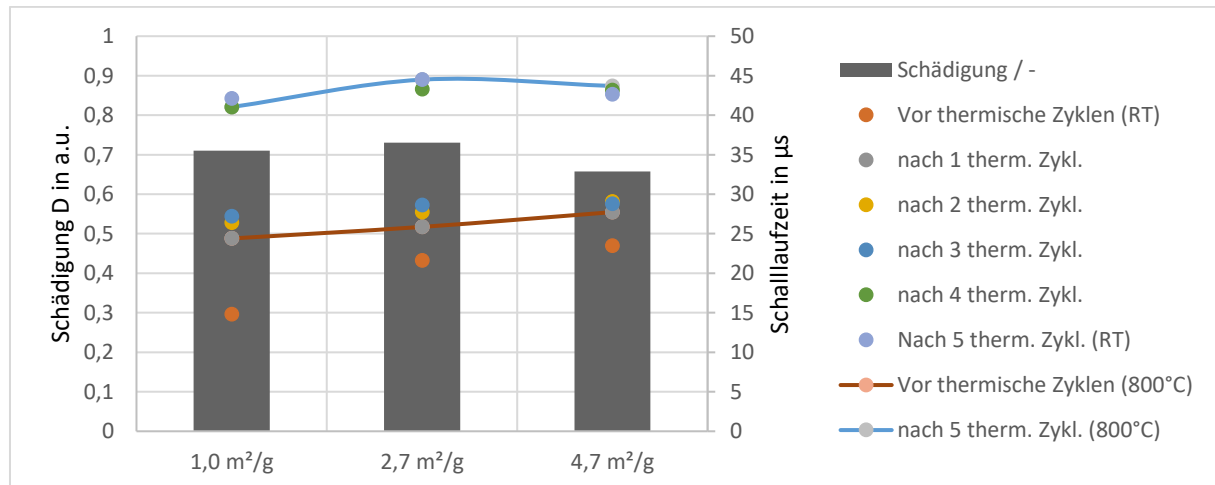


Abbildung 101: Schädigungsparameter der mit 0,15 Ma.-% Castament FS60 verflüssigten Modell-Feuerbetone. Die Probekörper wurden bei wechselnden Temperaturen von 800 und 1500 °C (ein Zyklus) ausgelagert. Die genaue Versuchsbeschreibung findet sich in Kapitel 5.5.3.

6.17 Mikroskopische Untersuchungen

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurden von Anschliffen der mit PCE (0,15 Ma.-% Castament FS60) verflüssigten Modell-Feuerbetone erstellt. Bei den Modell-Feuerbetonen aus dem Verflüssigersystem PMA plus Zitronensäure (0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,01 Ma.-% Zitronensäure) wurden die bei 1500 °C gesinterten Proben untersucht, da hier die aussagekräftigsten Ergebnisse erwartet wurden. Im Folgenden werden ausgewählte Bilder und EDX-Analysen dargestellt. Dabei werden von jeder Probe zunächst eine Übersichtsaufnahme und anschließend eine oder mehrere Detailaufnahmen gezeigt.

6.17.1 Castament FS60 1,0 m²/g 1350 °C

Aufgrund des Kontrastes im REM im BSE-Modus erscheint der Zement (aufgrund der höheren Ordnungszahl des enthaltenen Calciums) heller als der Korund (Al₂O₃) (siehe Abbildung 102). Die Einbettmasse und Poren erscheinen schwarz. Helle Punkte, in Abbildung 102 mittig in der linken Bildhälfte zu erkennen, sind Eisenpartikel aus der Anschliffpräparation.

Die Übersichtsaufnahme (50-fache Vergrößerung) zeigt eine klar gegliederte, nur gering versinterte Matrix aus Korund und Relikten von Zementpartikeln. Letztere nicht aufgelöste Zementpartikel sind in hellem grau in der Matrix zu erkennen. Kleine Poren sind in der gesamten Matrix aufzufinden, an einigen Stellen, hier überwiegend am oberen Bildrand, sind größere Poren zu erkennen, welche aus dem Gießprozess stammen können. Solche Gießlunker entweichen beim Gießen nicht immer vollständig, da sie sich zum Beispiel am Grobkorn verfangen. Risse, die auf eine Sinterschwindung hindeuten, sind nur vage zu erkennen. Im Vergleich zu anderen Proben sind hier keine deutlichen Risse ausgeprägt.

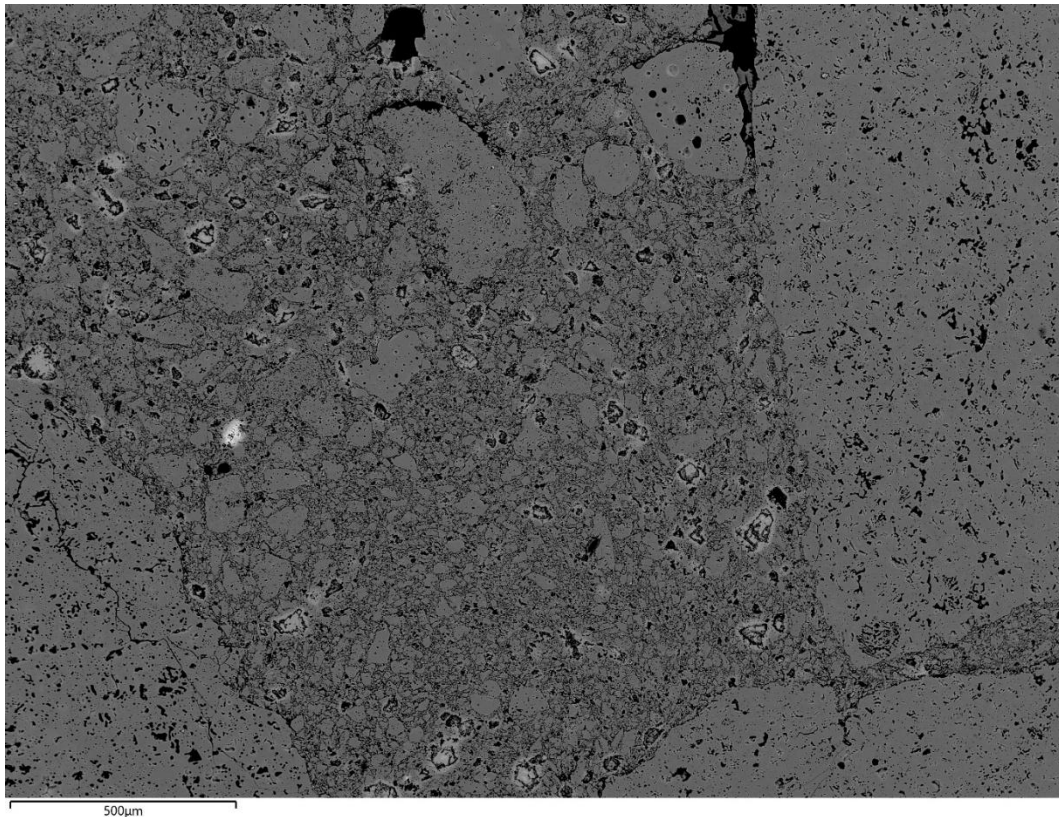


Abbildung 102: Übersichtsaufnahme (50-fache Vergrößerung) des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60 und einer spezifischen Matrix-Oberfläche 1,0 m²/g und Sinter Temperatur 1350 °C.

Die Detailaufnahme (Abbildung 103) zeigt ein Zementkorn und daran durchgeführte ausgewählte EDX-Spektren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 aufgelistet. Gut zu erkennen ist, dass nur Spektrum 1 CA indiziert. Dies befindet sich im Zentrum eines Zementkornes und deutet auf dessen ursprüngliche Zusammensetzung hin. Zum Rand des Zementkornes hin findet sich CA₂ (Spektrum 2), ebenso in unmittelbarer Umgebung des Zementkornes. CA₂ hat sich bei der (teilweisen) Auflösung des Zementkornes in Reaktion mit dem Korund aus der Matrix des Modell-Feuerbetons gebildet. Spektrum 4 zeigt beispielhaft Korund, aus dem der Großteil der Matrix zusammengesetzt ist. Spektrum 7 zeigt eine etwas erhöhte Konzentration von Korund und liegt damit zwischen CA₂ und CA₆. Eine Anwesenheit von CA₆ ist hier möglich, wird aber eher bei höheren Sinter Temperaturen und mit nadelförmigem Habitus (im Schnittbild des Probenschliffs) erwartet. Es ist nicht auszuschließen, dass beim Messen dieses Punktes Korund unter oder neben dem CA₂ miterfasst wurde (Mischanalyse im Anregungsvolumen). Alle weiteren Spektren indizieren CA₂.

Tabelle 23: Zusammensetzung ausgewählter Punkte in einer Probe aus dem Modell-Feuerbeton mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifische Matrix-Oberfläche 1,0 m²/g und Sinter Temperatur 1350 °C nach EDX-Analyse. Nomenklatur: S = Spektrum.

Elemente	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
	Oxid-%	Oxid-%	Oxid-%	Oxid-%	Oxid-%	Oxid-%	Oxid-%
Al	64	78	78	100	78	79	86
Ca	36	22	22		22	21	14

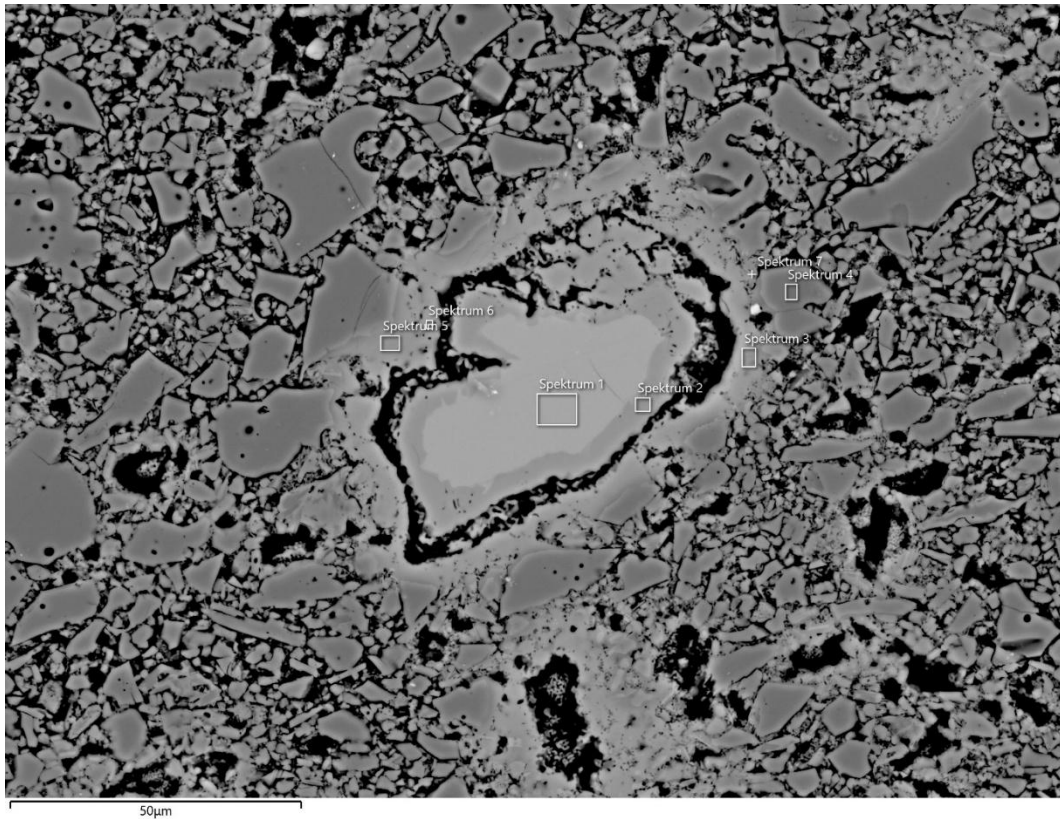


Abbildung 103: Detailaufnahme (500-fache Vergrößerung) des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 1,0 m²/g und Sinter Temperatur 1350 °C mit EDX-Messpunkten.

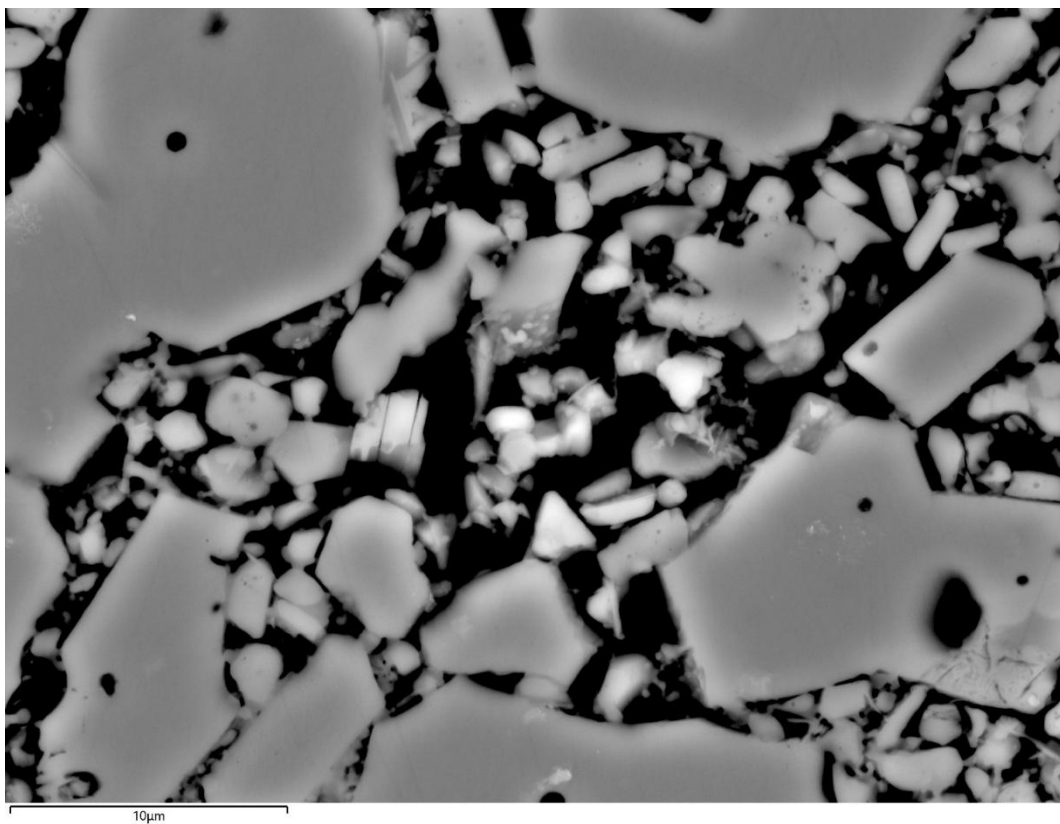


Abbildung 104: Detailaufnahme (3000-fache Vergrößerung) des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 1,0 m²/g und Sinter Temperatur 1350 °C.

In Abbildung 103 und auch in Abbildung 104 kann erkannt werden, dass in der gesamten Matrix noch keine weitreichende Versinterung zu erkennen ist. Alle Matrixpartikel sind noch klar voneinander getrennt.

6.17.2 Castament FS60 2,7 m²/g 1350 °C

Der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g zeigt im Vergleich zum Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 m²/g kaum Unterschiede. Auch hier finden sich in der Matrix Relikte von Zementkörnern, feine Poren und Gießlunker (siehe Übersichtsaufnahme in Abbildung 105). In der Detailaufnahme in Abbildung 106 lässt sich im Vergleich die feinere Zusammensetzung der Matrix erkennen. Dies spiegelt sich in der Zusammensetzung der Modell-Feuerbetone wider (Abbildung 2 und Abbildung 3): Im hier vorgestellten Versatz ist zusätzlich RG4000 als feinste Komponente vorhanden. Im Vergleich dazu enthält der Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 m²/g als feinste Komponente das gröbere CTC20.

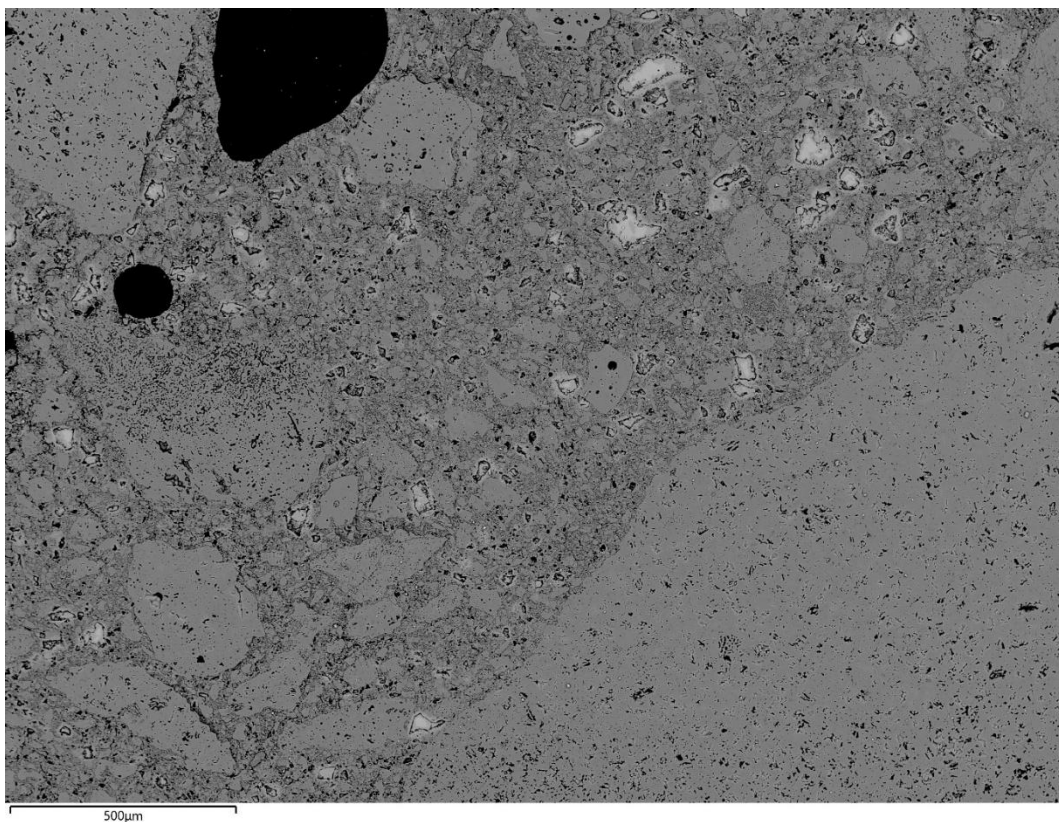


Abbildung 105: Übersichtsaufnahme (50-fache Vergrößerung) des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 2,7 m²/g und Sintertemperatur 1350 °C.

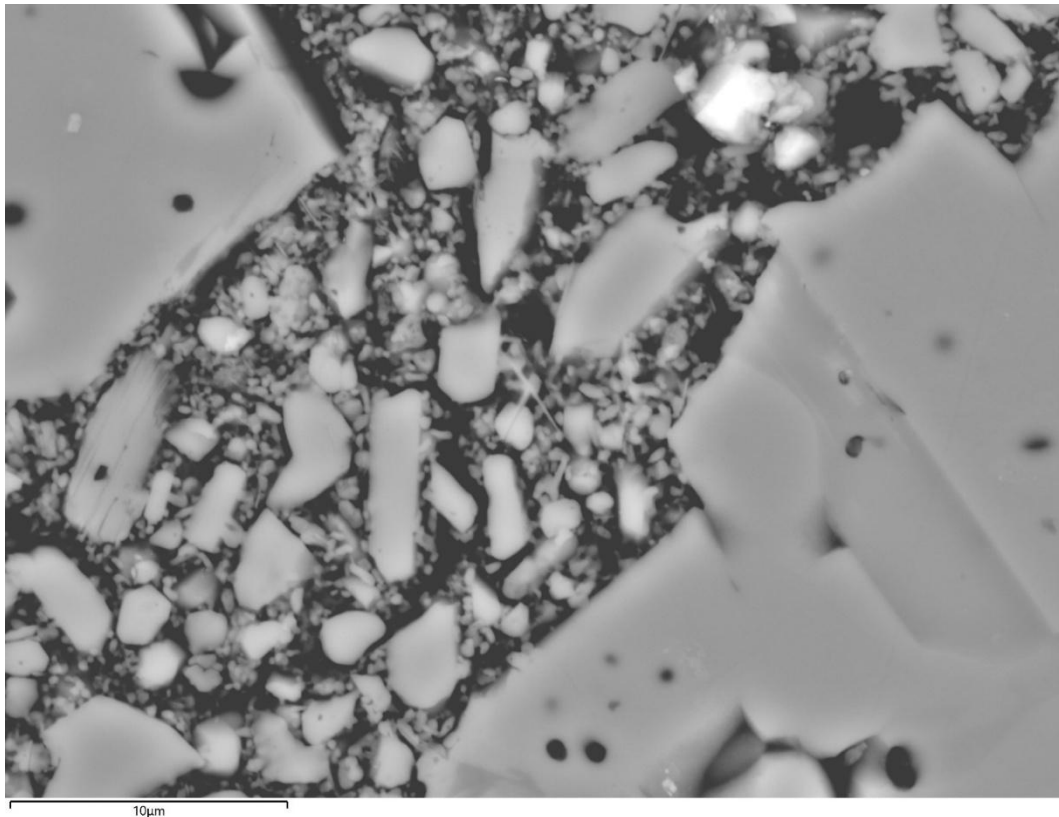


Abbildung 106: Detailaufnahme (3000-fache Vergrößerung) des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 2,7 m²/g und Sintertemperatur 1350 °C.

6.17.3 Castament FS60 4,7 m²/g 1350 °C

Bei dem Modell-Feuerbeton mit der höchsten spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,7 m²/g ist entsprechend eine feine Matrix in der Detailaufnahme (Abbildung 109) zu erkennen. Dieses Bild spiegelt sich auch in der Übersichtsaufnahme (Abbildung 107) wider. Ansonsten ist das Bild vergleichbar mit den anderen Proben im Verflüssigersystem PCE nach 1350 °C. Von einem großen Gießlunker geht ein Riss aus, der sich in seinem Verlauf verzweigt (mittig im Bild). Dieser ist allerdings nicht repräsentativ für den untersuchten Modell-Feuerbeton und resultiert sehr wahrscheinlich aus der Größe des Lunkers und nicht aus Schwindungsspannungen, die sich beim Sintern in der Matrix bilden.

An Abbildung 108 wurde eine Elementanalyse an und um ein Zementkorn durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 24 aufgelistet sind. Auch hier findet sich in der Matrix Korund (Spektrum 18). Die Mitte des Zementkorn besteht aus CA (Spektrum 19) und am Rand findet sich CA₂ (Spektrum 20). Auch um das Zementkorn herum hat sich CA₂ gebildet (Spektrum 23). Hier scheint es in Abhängigkeit von der spezifischen Matrix-Oberfläche keine signifikanten Unterschiede zu geben.

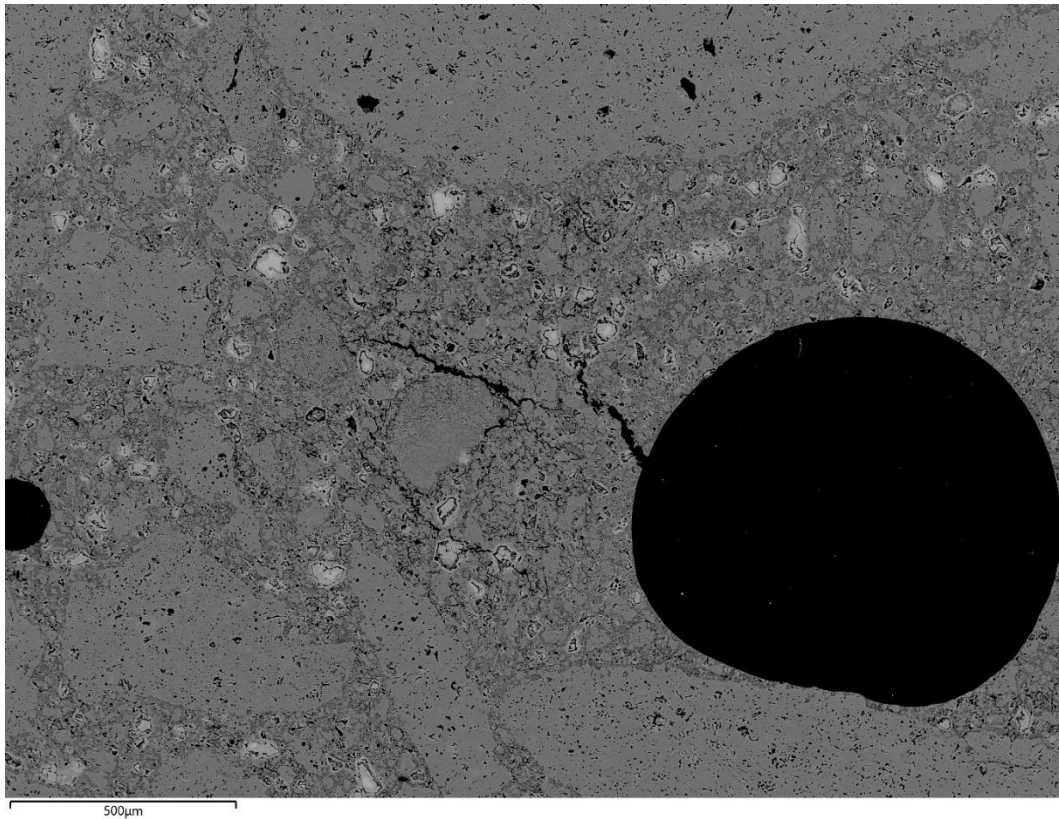


Abbildung 107: Übersichtsaufnahme (50-fache Vergrößerung) des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 4,7 m²/g und Sintertemperatur 1350 °C.

Tabelle 24: Zusammensetzung ausgewählter Punkte des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 4,7 m²/g und Sintertemperatur 1350 °C nach EDX-Analyse. Nomenklatur: S = Spektrum.

Elemente	S18	S19	S20	S23
	Oxid-%	Oxid-%	Oxid-%	Oxid-%
Al	100	64	78	79
Ca		36	22	21

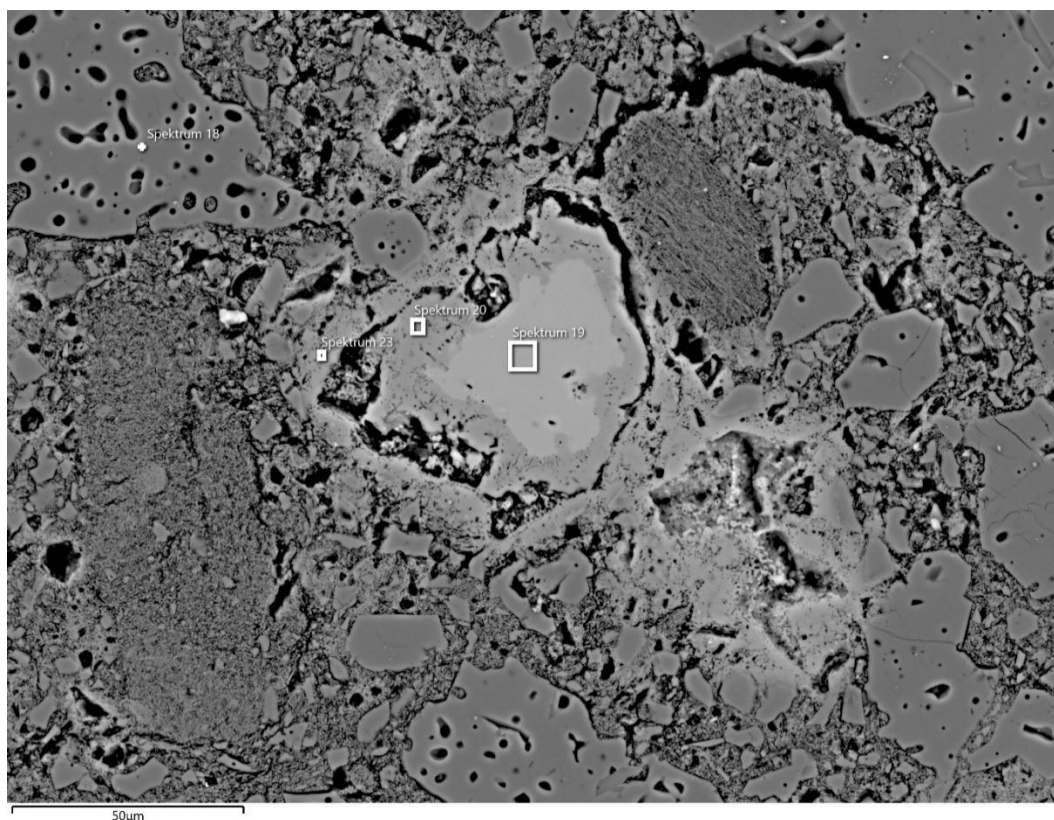


Abbildung 108: Detailaufnahme (500-fache Vergrößerung) des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 4,7 m²/g und Sintertemperatur 1350 °C mit EDX-Messpunkten.

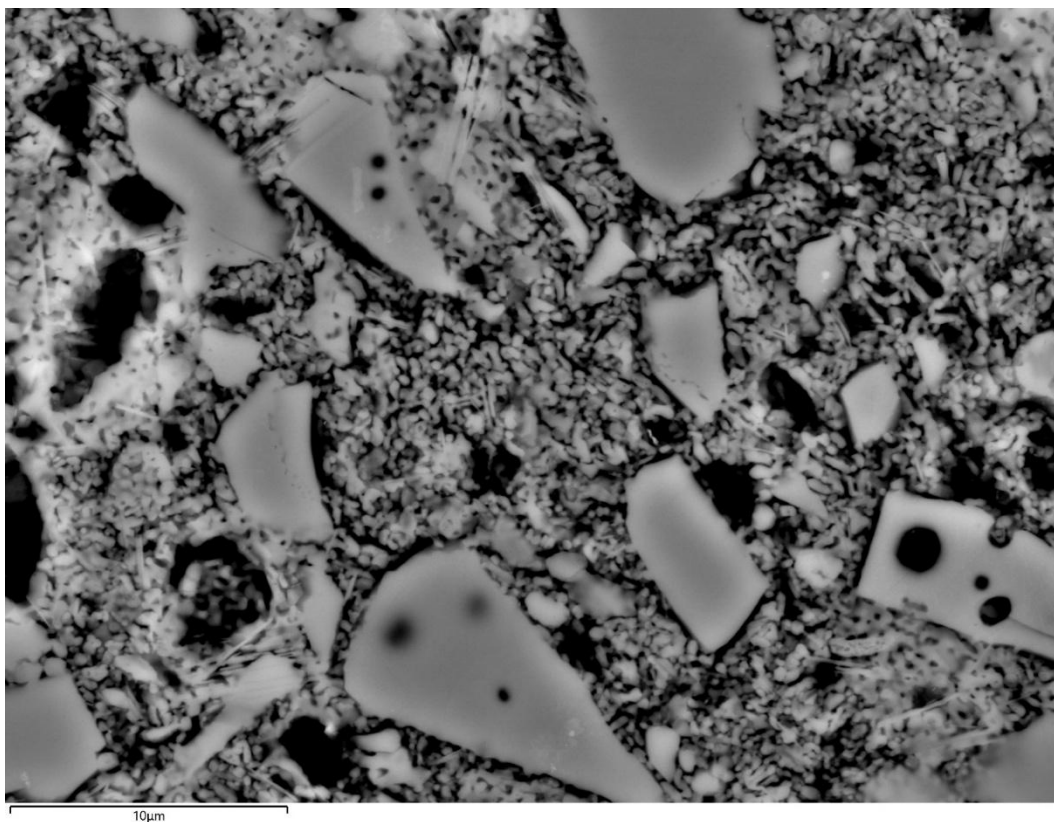


Abbildung 109: Detailaufnahme (3000-fache Vergrößerung) des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 4,7 m²/g und Sintertemperatur 1350 °C.

6.17.4 Castament FS60 1,0 m²/g 1500 °C

Mit erhöhter Sintertemperatur zeigen sich bereits bei dem Modell-Feuerbeton mit der groben Matrix-Zusammensetzung deutliche Unterschiede. Auf der Übersichtsaufnahme Abbildung 110 sind weniger Zementkörner zu erkennen als bei der niedrigeren Sintertemperatur von 1350 °C. Diese haben sich mehr aufgelöst als bei 1350 °C und an deren Stelle befinden sich nun kleine Poren. Entlang von großen Körnern der Grobfraction sind stellenweise leichte Delaminationen infolge der Sinterschwindung erkennbar.

Auch bei der Vergrößerung eines Reliktes eines Zementkornes wird dessen Auflösung deutlich (Abbildung 111). Der Porenraum um das Zementkorn ist deutlicher ausgeprägt und die Oberfläche des Zementkornes erscheint stark zerklüftet. An diesem Bild wurde eine EDX-Analyse an ausgewählten Punkten durchgeführt (siehe Tabelle 25). Die Reste des Zementkornes haben sich vollständig in CA₂ umgewandelt (Spektrum 24). Die umgebende Matrix besteht aus Korund (Spektrum 25). An vielen Stellen in der Matrix lässt sich außerdem CA₆ nachweisen, dass sich bei der Sintertemperatur 1500 °C vielerorts bilden konnte. Die nadelige Struktur des Hibonit im Schnittbild des Probenschliffs wird vor allem in der Detailaufnahme Abbildung 112 sehr gut deutlich, auch im Vergleich zu den bereits gezeigten Detailaufnahmen nach dem Sintern bei 1350 °C.

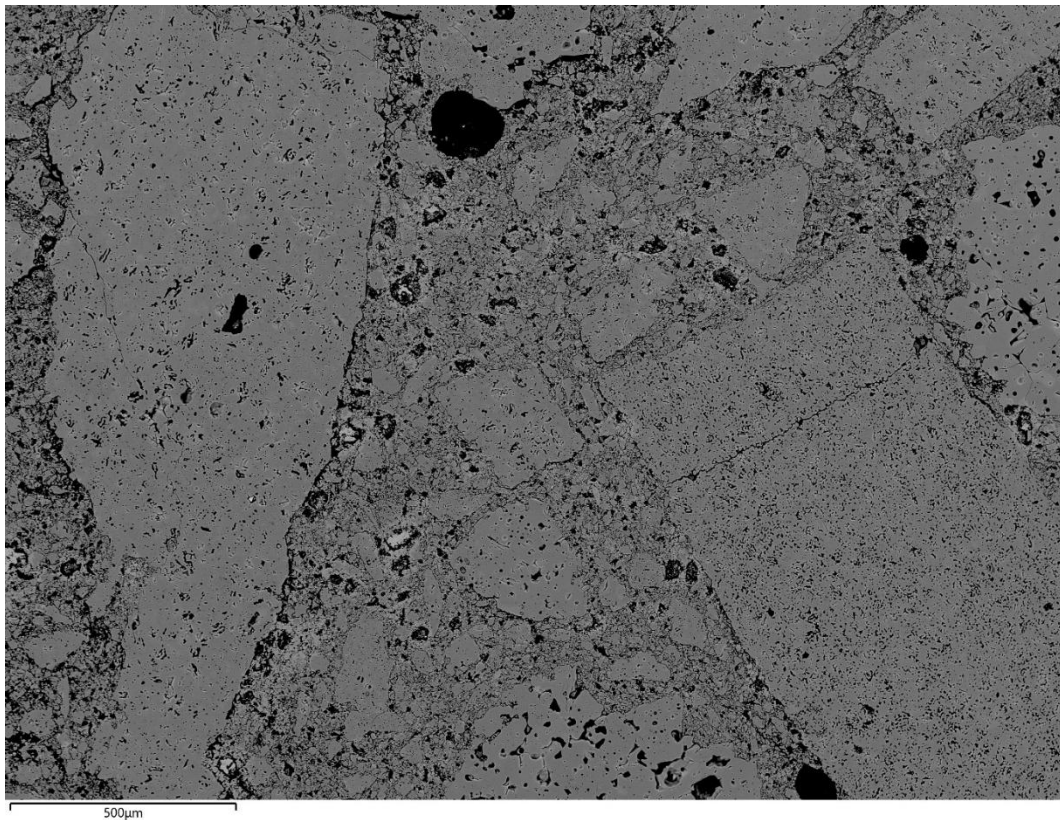


Abbildung 110: Übersichtsaufnahme (50-fache Vergrößerung) des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 1,0 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C.

Tabelle 25: Zusammensetzung ausgewählter Punkte des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 1,0 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C nach EDX-Analyse. Nomenklatur: S = Spektrum.

Elemente	S24	S25	S28	S30
	Oxid-%	Oxid-%	Oxid-%	Oxid-%
Al	79	100	92	99
Ca	21		8	1

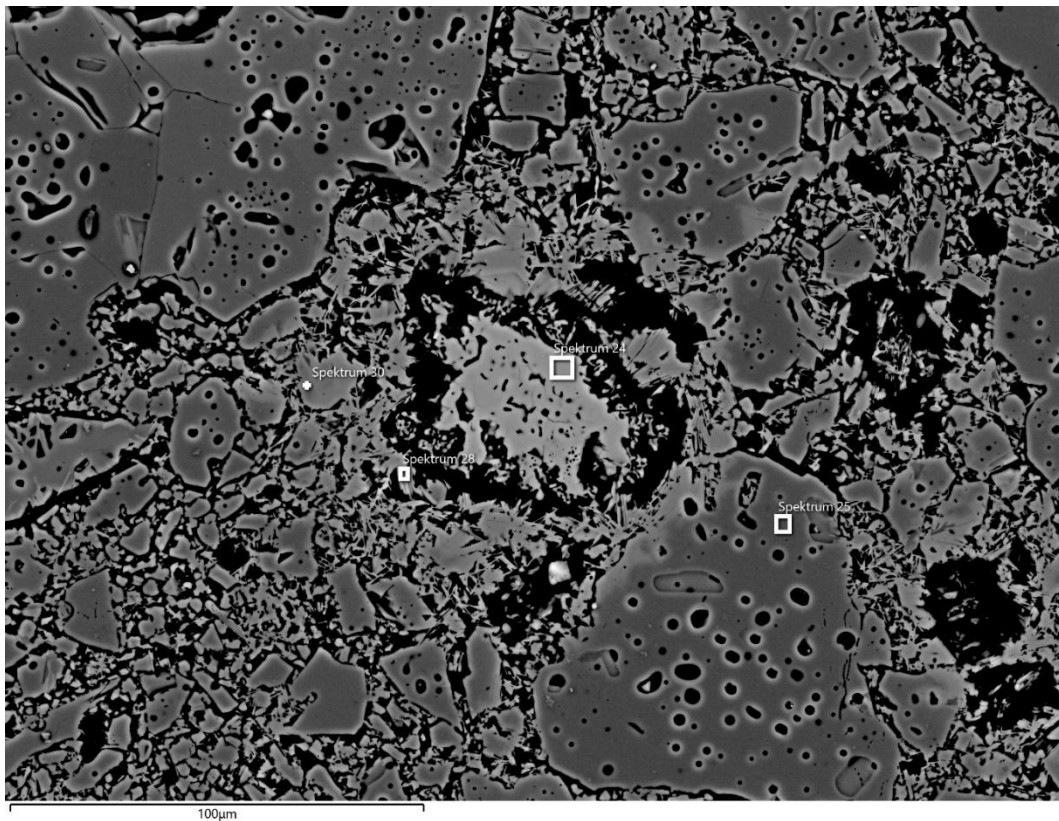


Abbildung 111: Detailaufnahme (300-fache Vergrößerung) des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 1,0 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C mit EDX-Messpunkten.

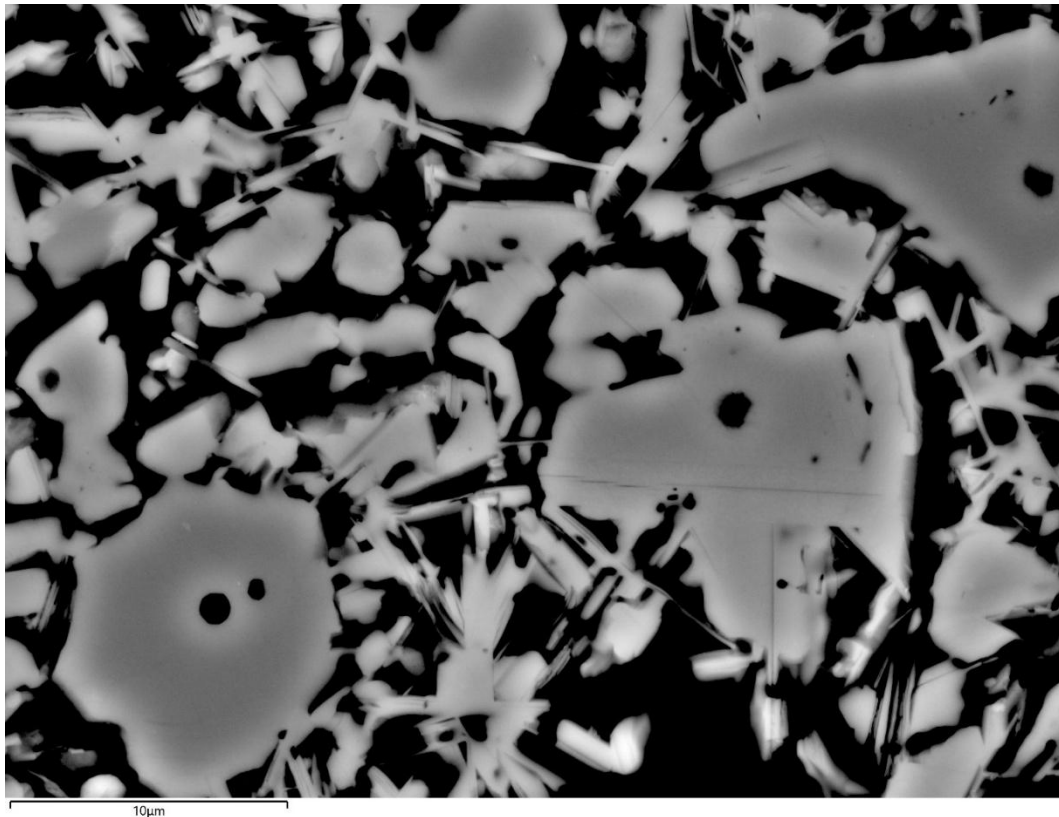


Abbildung 112: Detailaufnahme (3000-fache Vergrößerung) des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 1,0 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C.

6.17.5 Castament FS60 2,7 m²/g 1500 °C

Auch bei dem Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 2,7 m²/g sind keine deutlichen Risse erkennbar (Abbildung 113). Im Vergleich zur niedrigeren Sintertemperatur von 1350 °C haben sich Zementkörner bereits deutlich aufgelöst. Dies wird vor allem auch in der Detailaufnahme (Abbildung 114) deutlich. Das ausgewählte Zementkorn zeigt sich brüchig und mit einer zerklüfteten Oberfläche, was auf dessen Zersetzung hindeutet. Die umgebende Matrix ist deutlich stärker versintert und im Vergleich zur niedrigeren Sintertemperatur sind insbesondere in der Detailaufnahme in Abbildung 115 Sinterhalse zwischen Partikeln zu erkennen. Nadelige Strukturen in der Matrix deuten auf gebildeten Hibonit (CA₆) hin.

Diese Erkenntnisse lassen sich mit den ausgewählten EDX-Spektren unterstützen, die in Tabelle 26 aufgelistet sind. Der Kern des Zementkornes hat sich zu CA₂ umgewandelt (Spektrum 37). Die umgebende Matrix wird dominiert von Korund in den größeren Körnern (Spektrum 39) und neu gebildetem Hibonit. Letzterer befindet sich insbesondere in der Nähe (ehemaliger) Zementpartikel (Spektrum 43).

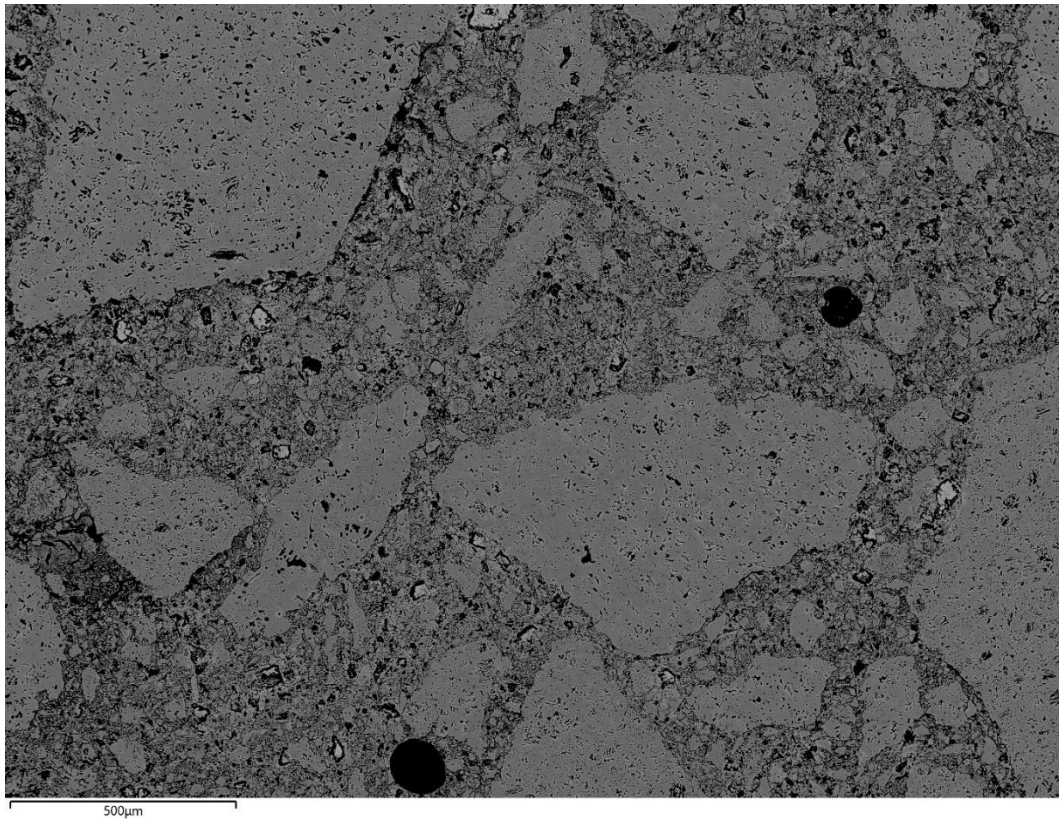


Abbildung 113: Übersichtsaufnahme (50-fache Vergrößerung) des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 2,7 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C.

Tabelle 26: Zusammensetzung ausgewählter Punkte des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 2,7 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C nach EDX-Analyse. Nomenklatur: S = Spektrum.

Elemente	S37	S39	S43
	Oxid-%	Oxid-%	Oxid-%
Al	78	100	92
Ca	22		8

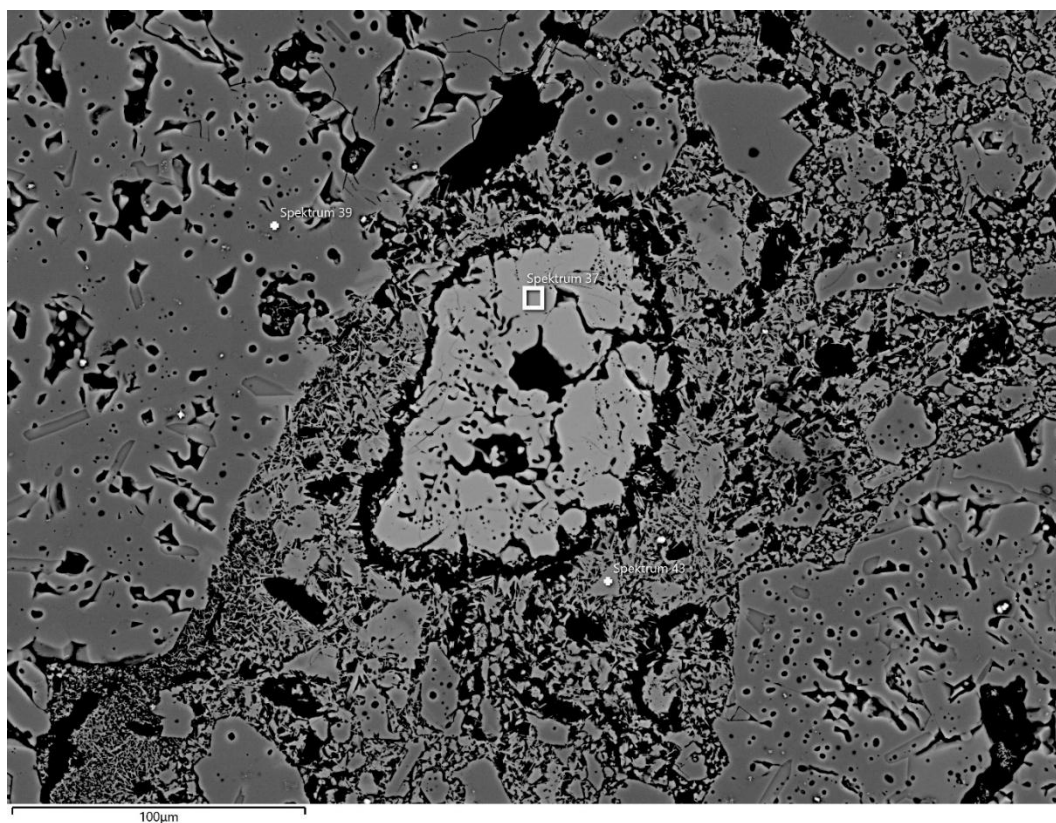


Abbildung 114: Detailaufnahme (300-fache Vergrößerung) des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 2,7 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C mit EDX-Messpunkten.

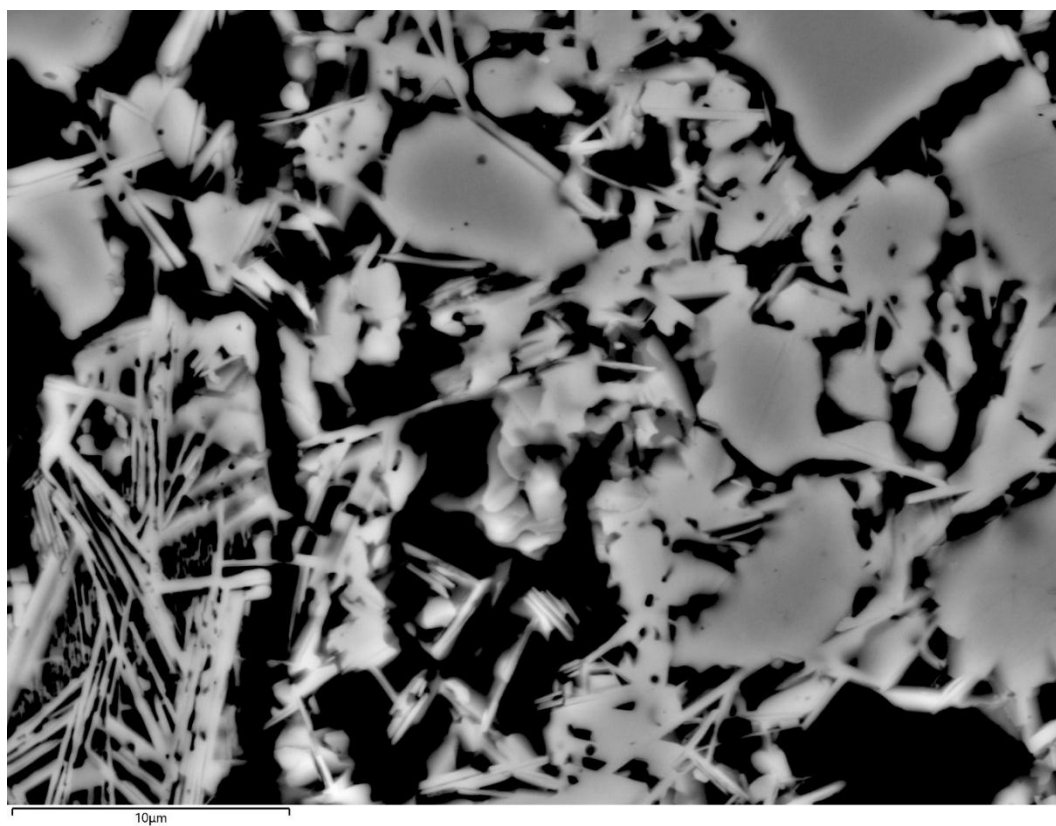


Abbildung 115: Detailaufnahme (3000-fache Vergrößerung) des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 2,7 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C.

6.17.6 Castament FS60 4,7 m²/g 1500 °C

Der Modell-Feuerbeton mit der höchsten spezifischen Matrix-Oberfläche (4,7 m²/g) nach einer Sintertemperatur von 1500 °C weist auch die Matrix mit den meisten feinen Partikeln auf (Abbildung 116). Auch hier sind noch einzelne große Poren aus dem Gießprozess und feinere Poren, zum Beispiel an den Stellen aufgelöster Zementkörner, zu erkennen.

In der Detailaufnahme in Abbildung 117 ist ein größtenteils aufgelöstes Zementkorn zu erkennen. Auffällig ist hier, dass sich im Zementkorn bereits Hibonit gebildet hat, der gut an seiner nadeligen Struktur zu erkennen ist. Dies lässt sich auch mit der EDX-Analyse belegen (Tabelle 27): Das Spektrum im Zementkorn (Spektrum 49) lässt sich CA₆ zuordnen. Daneben findet sich im Zementkorn CA₂, welches noch nicht weiter in CA₆ umgewandelt wurde (Spektrum 45).

Die umgebende Matrix ist geprägt durch Korundpartikel (Spektrum 44), bei denen bereits ein hellerer Saum um die Partikel herum erkennbar ist. Dieser deutet auf eine Reaktion mit Calcium hin. Möglich ist auch hier die Bildung von CA₆ wie in Spektrum 47 nachweisbar. Die deutlich vorangeschrittene Umwandlung zu Hibonit wird in Abbildung 118 gut dargestellt.

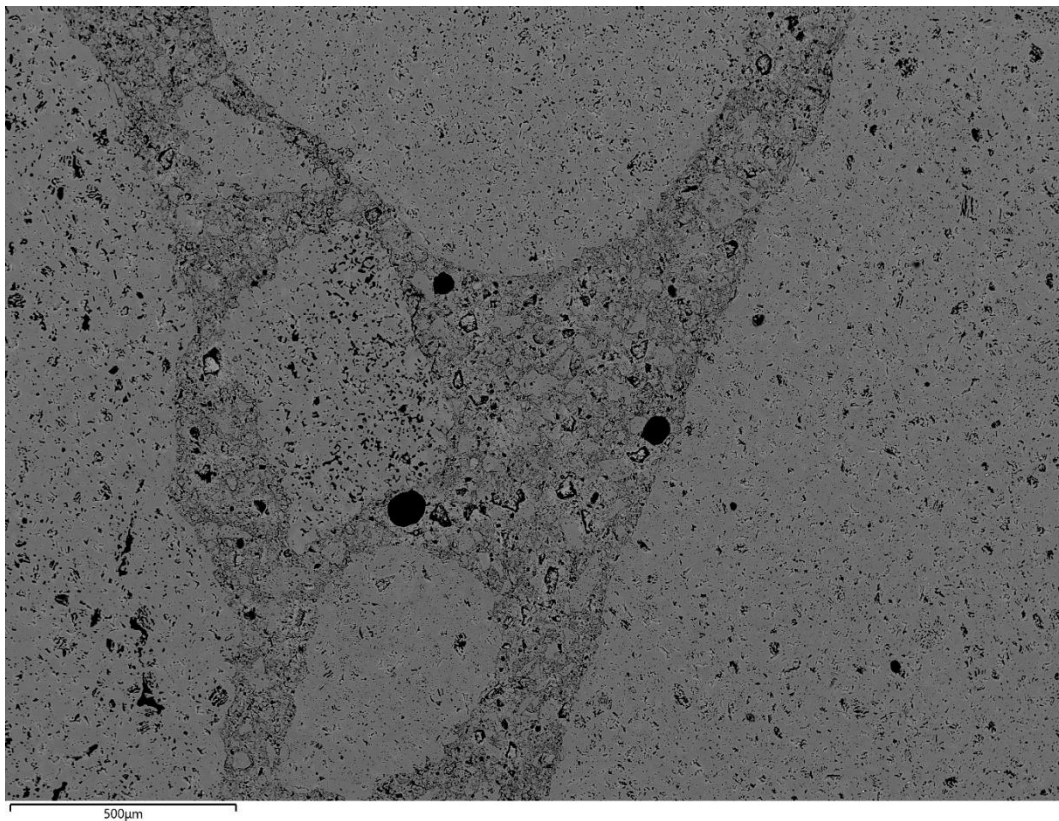


Abbildung 116: Übersichtsaufnahme (50-fache Vergrößerung) des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 4,7 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C.

Tabelle 27: Zusammensetzung ausgewählter Punkte des Modell-Feuerbetons mit 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifischer Matrix-Oberfläche 4,7 m²/g, Sintertemperatur 1500 °C nach EDX-Analyse. Nomenklatur: S = Spektrum.

Elemente	S44	S45	S47	S49
	Oxid-%	Oxid-%	Oxid-%	Oxid-%
Al	100	79	91	90
Ca		21	9	10

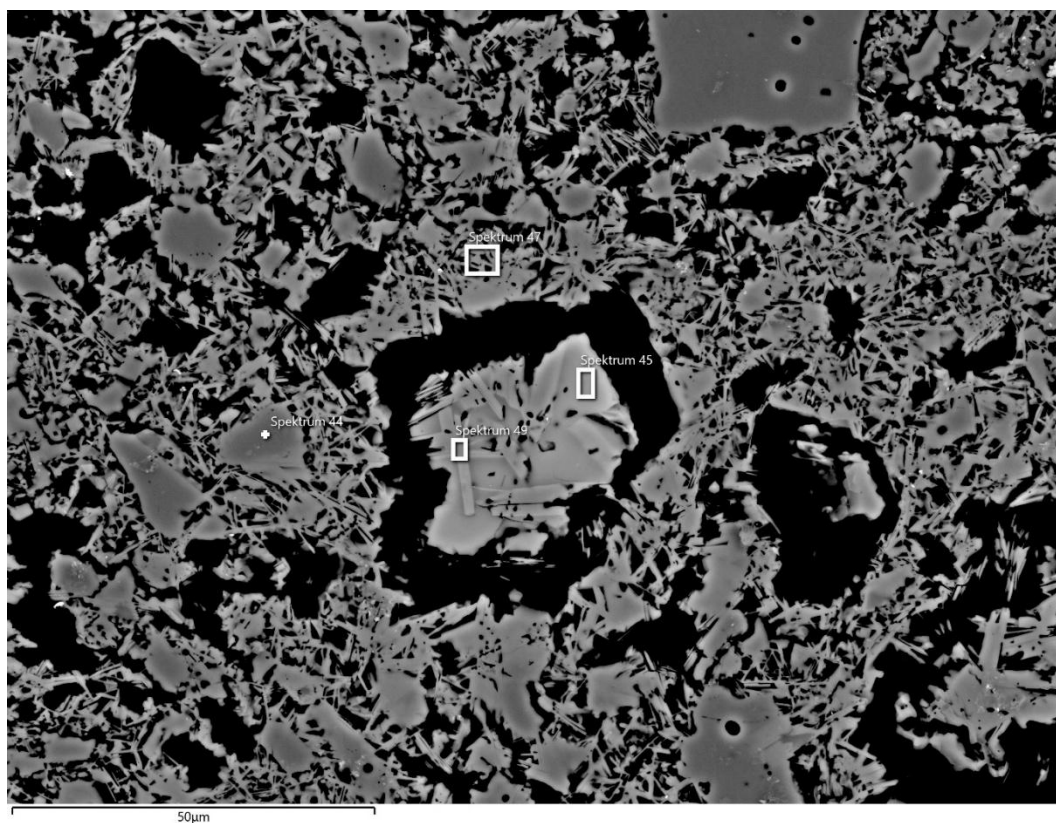


Abbildung 117: Detailaufnahme (500-fache Vergrößerung) der Probe 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifische Oberfläche 4,7 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C mit EDX-Messpunkten.

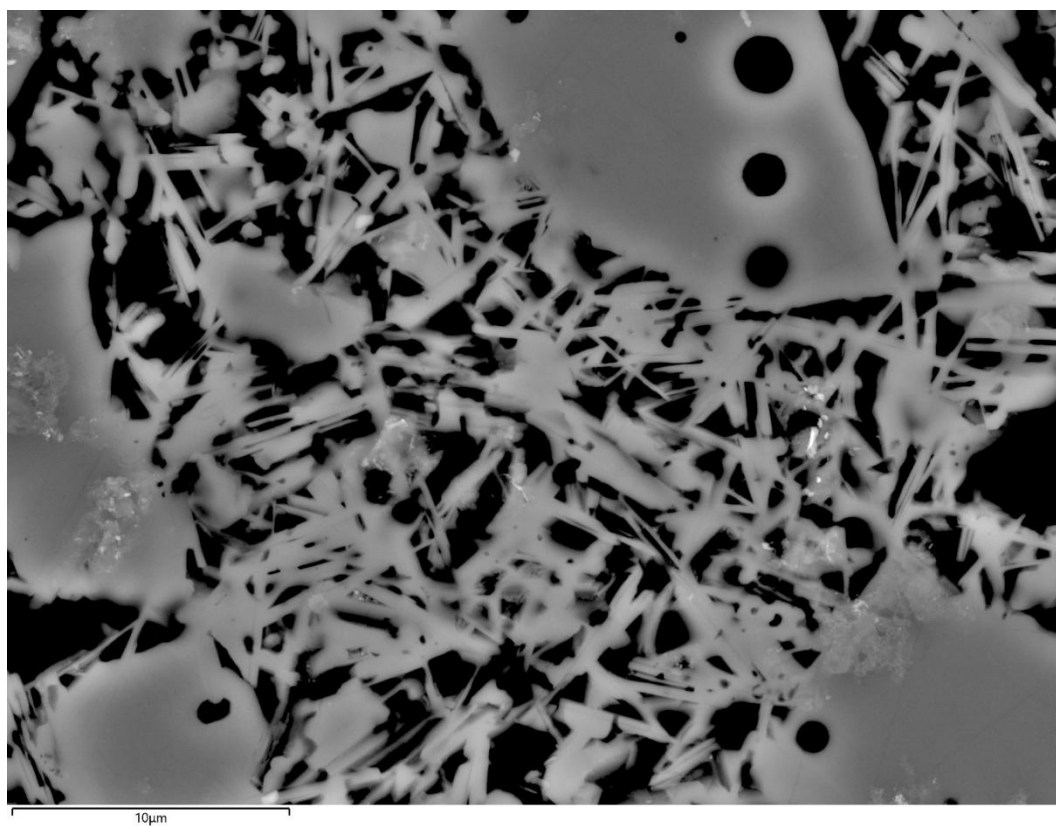


Abbildung 118: Detailaufnahme (3000-fache Vergrößerung) der Probe 0,15 Ma.-% Castament FS60, spezifische Oberfläche 4,7 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C.

6.17.7 Darvan 7S + Zitronensäure 1,0 m²/g 1500 °C

Im zweiten betrachteten Verflüssigersystem (Darvan 7S + Zitronensäure) wurde zur Herstellung der Feuerbetone eine größere Menge an Anmachwasser zugegeben (Tabelle 5 und Tabelle 6). Dies spiegelt sich in mikroskopischen Aufnahmen wider, zum Beispiel in der Übersichtsaufnahme (Abbildung 119). Erkennbar ist deutlich mehr feine Porosität im Vergleich zu den mit Castament FS60 verflüssigten Feuerbetonen. Außerdem sind einige Risse in der Matrix zu erkennen, die vermutlich auf eine stärkere Sinterschwindung zurückzuführen sind.

Wie in den bisher vorgestellten Aufnahmen nach einer Sintertemperatur von 1500 °C haben sich die Zementkörner bereits deutlich aufgelöst. In Abbildung 120 ist ein solches dargestellt. Im Vergleich zu den Proben mit Castament FS60 ist das Zementkorn nun aber nicht so deutlich von der umgebenden Matrix abgegrenzt, sondern scheint mit dieser stellenweise zu verwachsen. Die Analyse der EDX-Messpunkte (Tabelle 28) zeigt im Zementkorn die Anwesenheit von CA₂ (Spektrum 54). In der Umgebung fand bereits eine Umwandlung zu CA₆ statt (Spektrum 57). In Abbildung 121 ist der tafelige Habitus des Hibonits gut erkennbar (im Anschliff nadelig), der große Teile der Matrix prägt. Neben Hibonit befinden sich in der Matrix natürlich auch Korundpartikel, die in der EDX-Analyse aber nicht nochmals explizit hervorgehoben wurden.

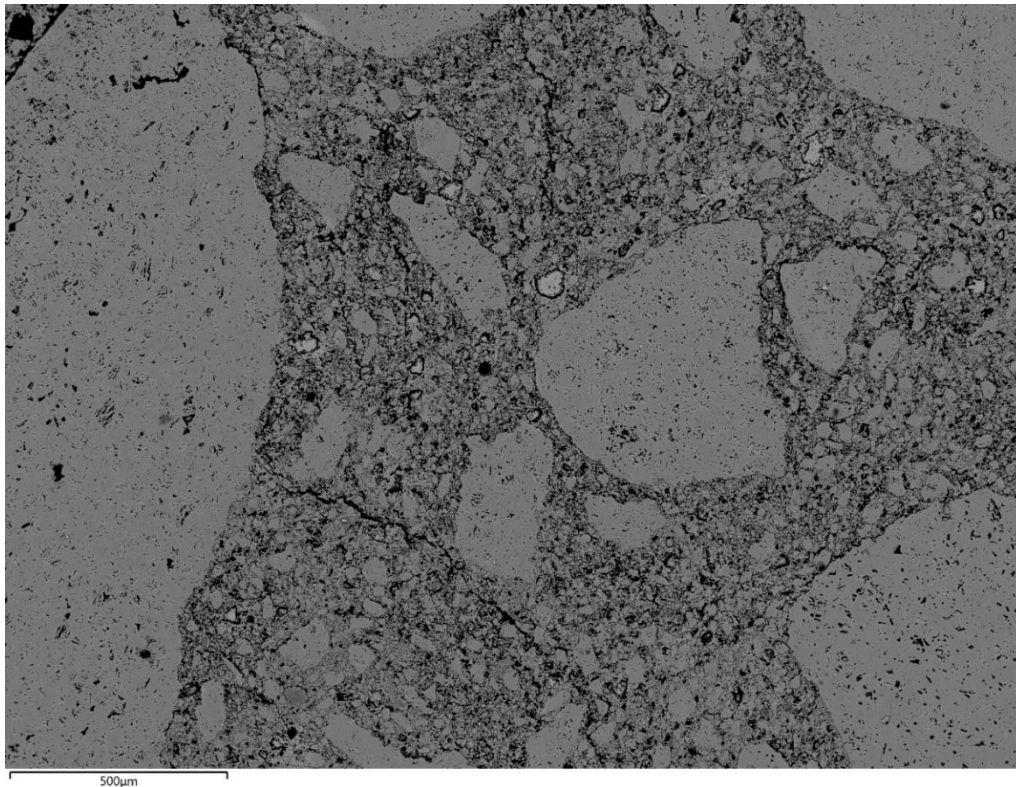


Abbildung 119: Übersichtsaufnahme (50-fache Vergrößerung) der Probe 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,01 Ma.-% Zitronensäure, spezifische Oberfläche 1,0 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C.

Tabelle 28: Zusammensetzung ausgewählter Punkte in der Probe 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,01 Ma.-% Zitronensäure, spezifische Oberfläche 1,0 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C nach EDX-Analyse. S = Spektrum.

Elemente	S54	S57
	Oxid-%	Oxid-%
Al	78	91
Ca	22	9

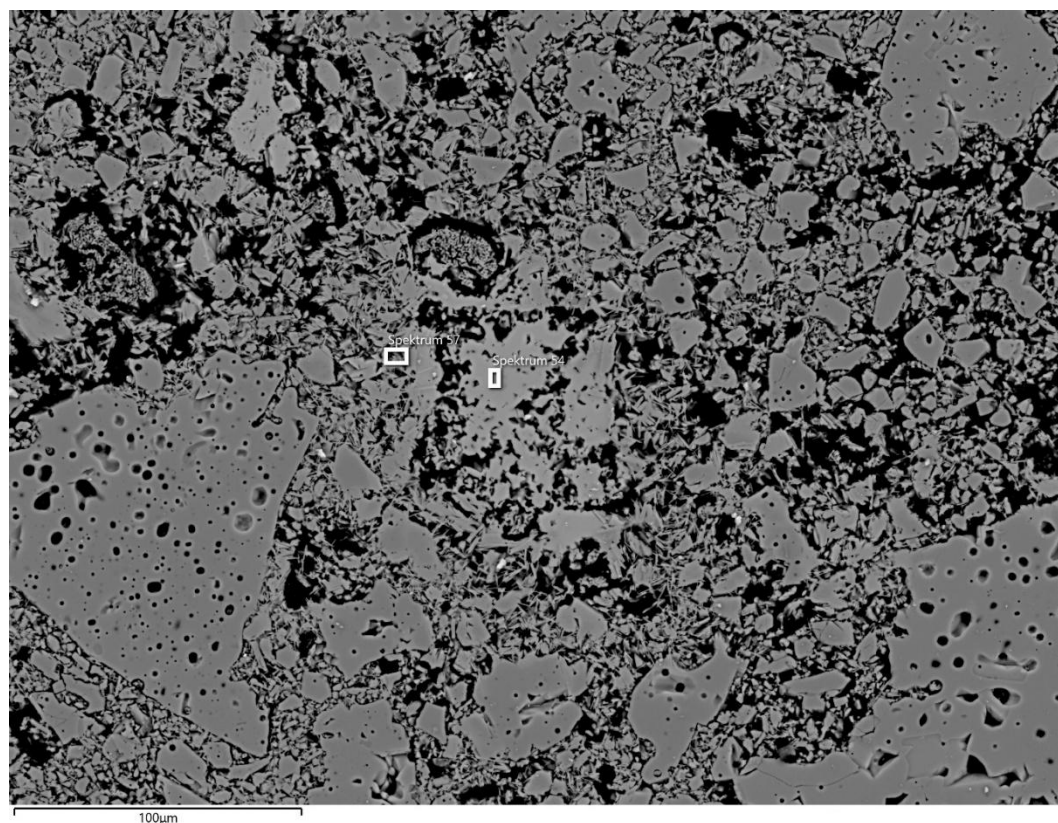


Abbildung 120: Detailaufnahme (300-fache Vergrößerung) der Probe 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,01 Ma.-% Zitronensäure, spezifische Oberfläche 1,0 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C mit EDX-Messpunkten.

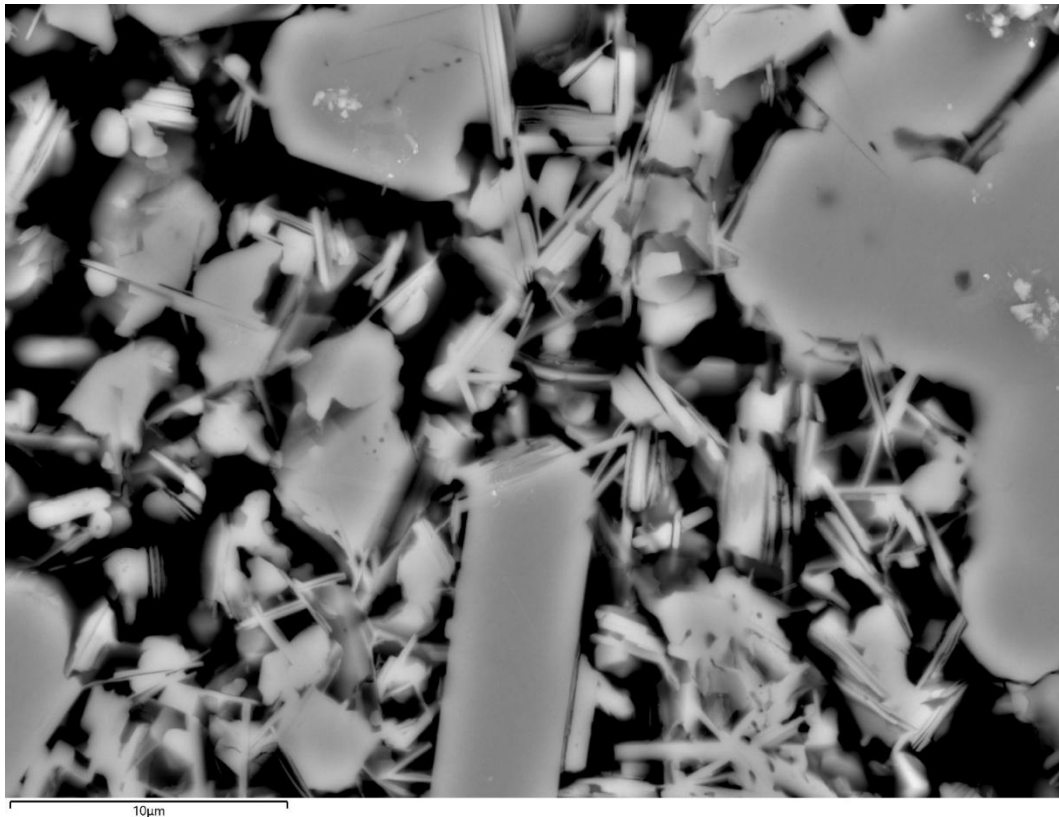


Abbildung 121: Detailaufnahme (3000-fache Vergrößerung) der Probe 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,01 Ma.-% Zitronensäure, spezifische Oberfläche 1,0 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C.

6.17.8 Darvan 7S + Zitronensäure 2,7 m²/g 1500 °C

Bei dieser Probe sind wieder deutliche Risse in der Übersichtsaufnahme (Abbildung 122) zu erkennen. Diese können sich sowohl in der Matrix als auch als Delaminierung entlang von Grobkorn auftreten und resultieren aus der Sinterschwindung. Ein deutliches Beispiel ist in Abbildung 123 dargestellt. Dieses ist nicht repräsentativ für das gesamte Gefüge dieser Probe und scheint beeinflusst durch die große Pore im rechten Bildteil.

Der Blick auf ein teilweise aufgelöstes Zementkorn in Abbildung 124 zeigt ein ähnliches Bild wie bei dem Modell-Feuerbeton mit einer spezifischen Matrix-Oberfläche von 1,0 m²/g mit Darvan 7S + Zitronensäure. Das Zementkorn ist wieder leicht mit der umgebenden Matrix verwachsen. Die EDX-Analyse weist im Inneren des Zementkorns erneut CA₂ nach (Spektrum 70 in

Tabelle 29). In der Matrix finden sich erneut Korundkörner (Spektrum 71) und insbesondere in der Umgebung des Zementkorns lässt sich CA₆ finden (Spektrum 72). Abbildung 125 zeigt im Detail den tafeligen Habitus des Hibonits (nadelige Struktur im Schnittbild des Probenschliffs). Es ist gut erkennbar, dass die Matrixbestandteile bereits an vielen Stellen deutlich miteinander versintert sind.

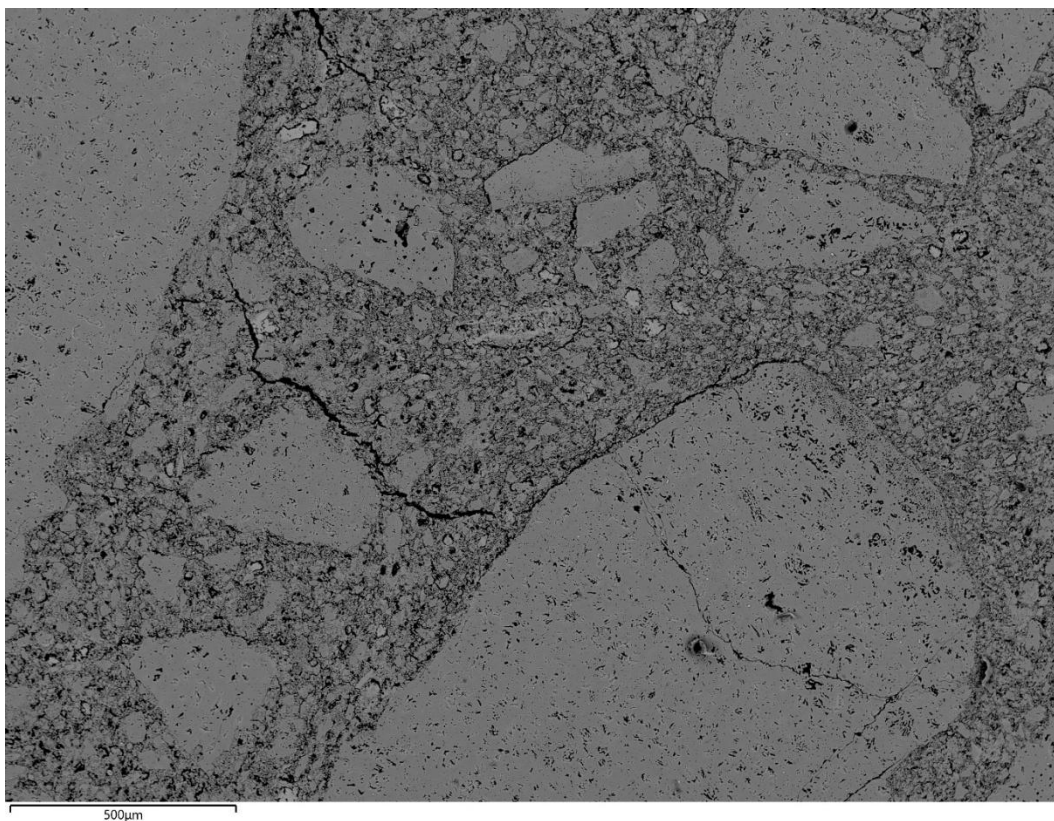


Abbildung 122: Übersichtsaufnahme (50-fache Vergrößerung) der Probe 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,01 Ma.-% Zitronensäure, spezifische Oberfläche 2,7 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C.

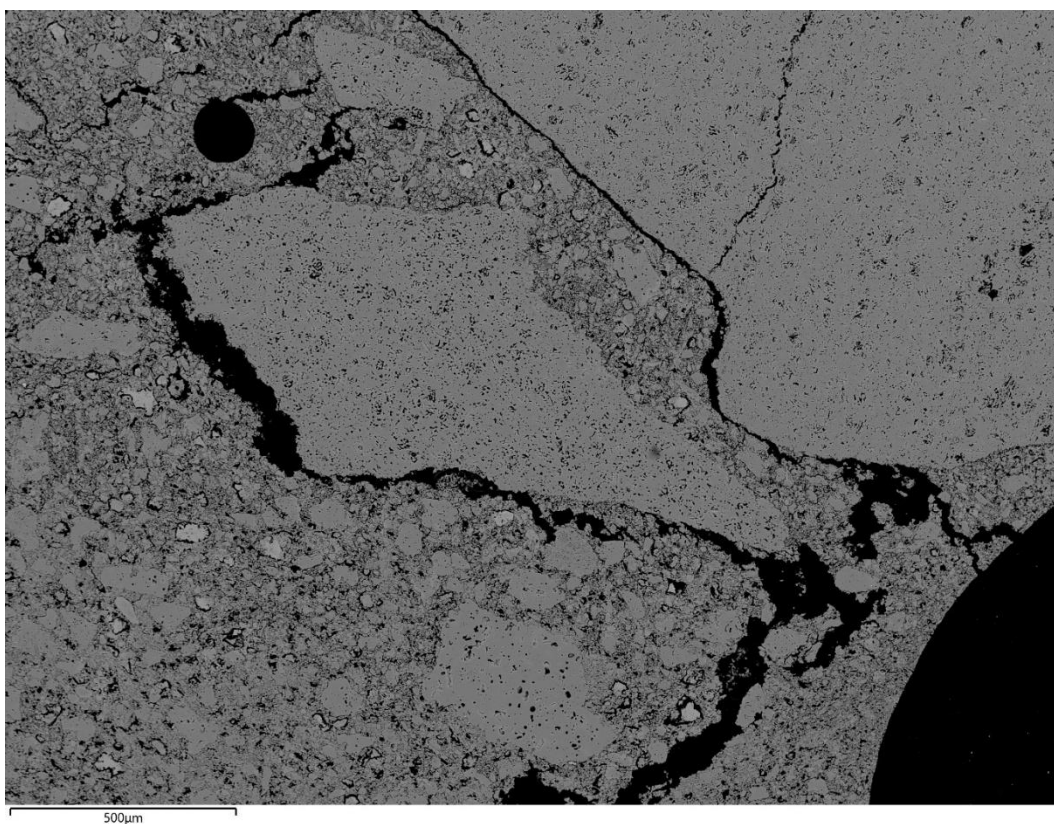


Abbildung 123: alternative Übersichtsaufnahme (50-fache Vergrößerung) der Probe 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,01 Ma.-% Zitronensäure, spezifische Oberfläche 2,7 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C.

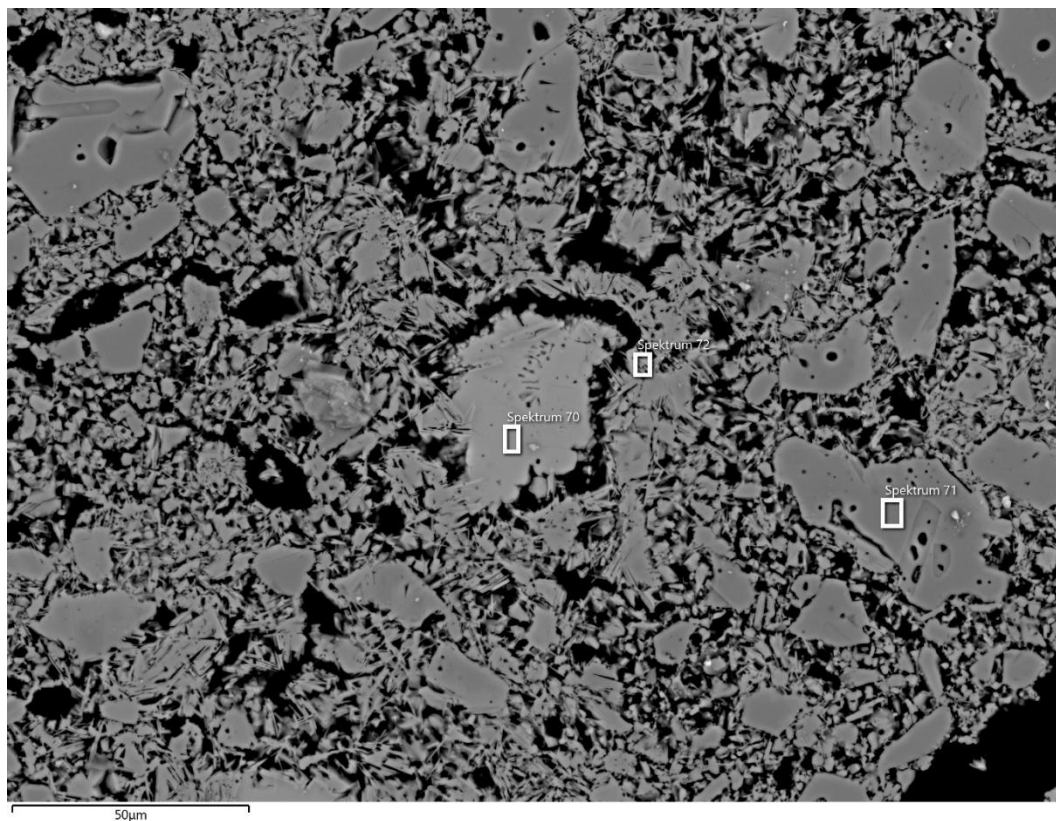


Abbildung 124: Detailaufnahme (500-fache Vergrößerung) der Probe 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,01 Ma.-% Zitronensäure, spezifische Oberfläche 2,7 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C mit EDX-Messpunkten.

Tabelle 29: Zusammensetzung ausgewählter Punkte in der Probe 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,01 Ma.-% Zitronensäure, spezifische Oberfläche 2,7 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C nach EDX-Analyse. Nomenklatur: S ... Spektrum.

Elemente	S70	S71	S72
	Oxid-%	Oxid-%	Oxid-%
Al	78	100	91
Ca	22		9

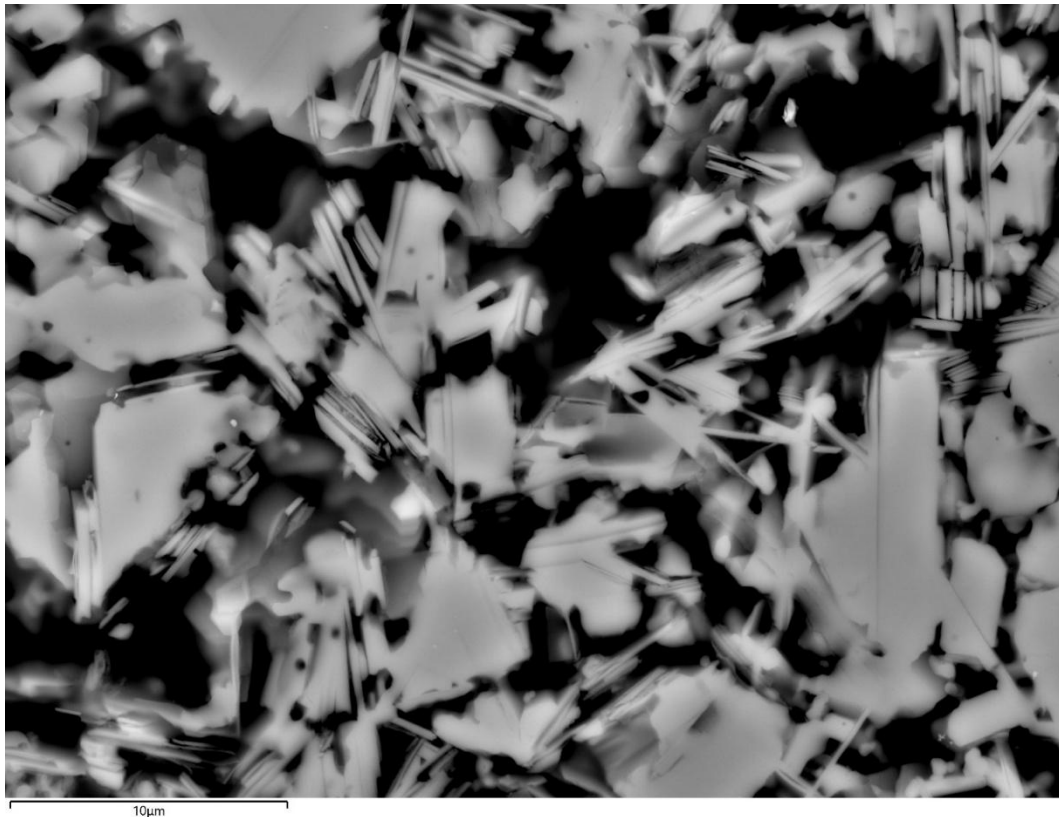


Abbildung 125: Detailaufnahme (3000-fache Vergrößerung) der Probe 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,01 Ma.-% Zitronensäure, spezifische Oberfläche $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ und Sintertemperatur 1500°C .

6.17.9 Darvan 7S + Zitronensäure $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ 1500°C

Die Probe mit der größten spezifischen Oberfläche in der Matrix von $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ stellt im Verflüssigersystem Darvan 7S + Zitronensäure den Feuerbeton mit der feinsten Matrix-Zusammensetzung dar. In Kombination mit einem verhältnismäßig hohen Gehalt an Anmachwasser und einer hohen Sintertemperatur von 1500°C zeigt diese Probe die meisten Risse und eine ausgeprägte feinteilige Porosität.

In Abbildung 126 sind Risse durch Sinterschwindung in der gesamten Matrix erkennbar. Diese verzweigen sich teilweise, wenn sie auf Grobkorn oder Poren treffen. Sowohl Risse durch die Matrix als auch Delamination entlang von Grobkorn treten auf. Mittig im Bild sticht ein heller Punkt hervor, der in der EDX-Analyse als Eisenpartikel mit Korrosion identifiziert werden konnte. Solche Verunreinigungen wurden auch bei anderen Proben gelegentlich gefunden und resultieren entweder aus dem Mischprozess oder aus der Herstellung der Proben für die Mikroskopie (Sägen, Schleifen). Insgesamt erscheint die Matrix deutlich versintert, was in Anbetracht der Sintertemperatur und der feinen Matrixkomponenten zu erwarten war.

In der Detailaufnahme Abbildung 127 ist ein teilweise aufgelöstes Zementkorn zu erkennen. Darunter verläuft horizontal durch das Bild ein Riss. Die EDX-Analyse (

Tabelle 30) zeigt, wie auch bereits bei anderen Proben beobachtet und beschrieben, dass im Inneren des Zementkornes (Spektrum 78) CA_2 zu finden ist. Die Matrix wird dominiert von Korundpartikeln (Spektrum 77) und Hibonit (Spektren 79 und 80). In Abbildung 128 wird die Gestalt des Hibonits erneut gut deutlich. Außerdem ist zu erkennen, dass insbesondere der Rand feiner Korundpartikel bereits begonnen hat, mit Calcium zu reagieren.

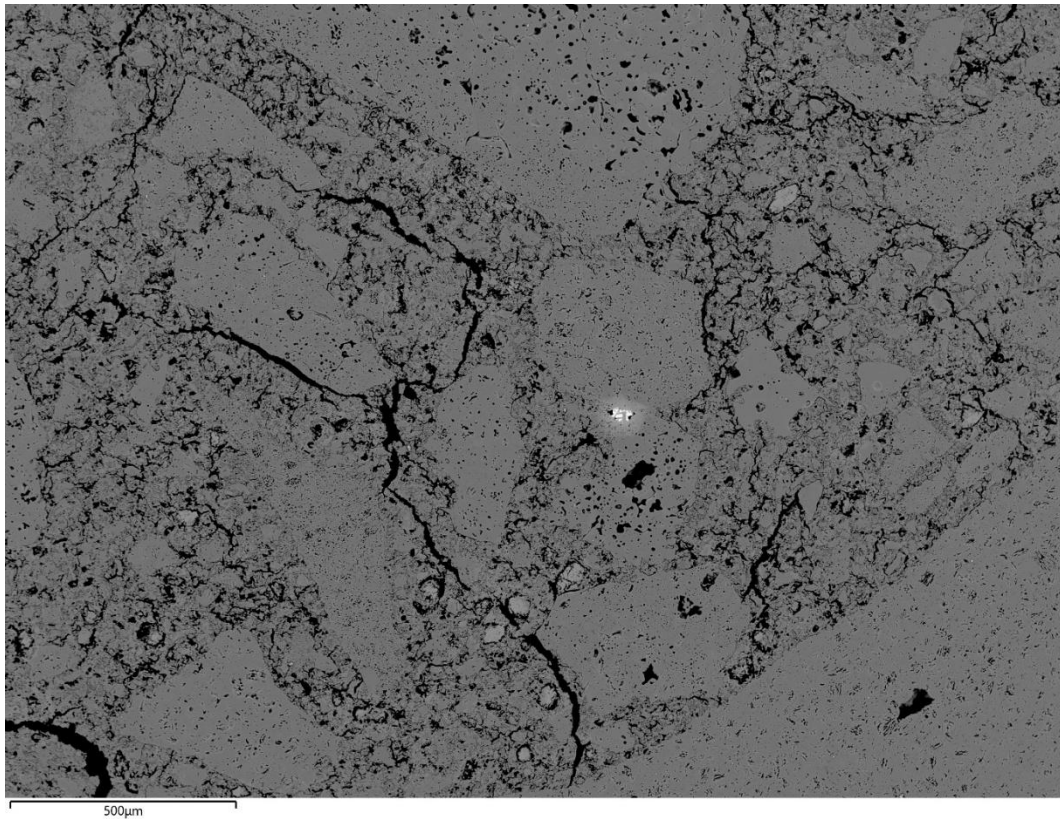


Abbildung 126: Übersichtsaufnahme (50-fache Vergrößerung) der Probe 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,01 Ma.-% Zitronensäure, spezifische Oberfläche 4,7 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C.

Tabelle 30: Zusammensetzung ausgewählter Punkte in der Probe 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,01 Ma.-% Zitronensäure, spezifische Oberfläche 4,7 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C nach EDX-Analyse. Nomenklatur: S ... Spektrum.

Elemente	S77	S78	S79	S80
	Oxid-%	Oxid-%	Oxid-%	Oxid-%
Al	100	79	91	91
Ca		21	9	9

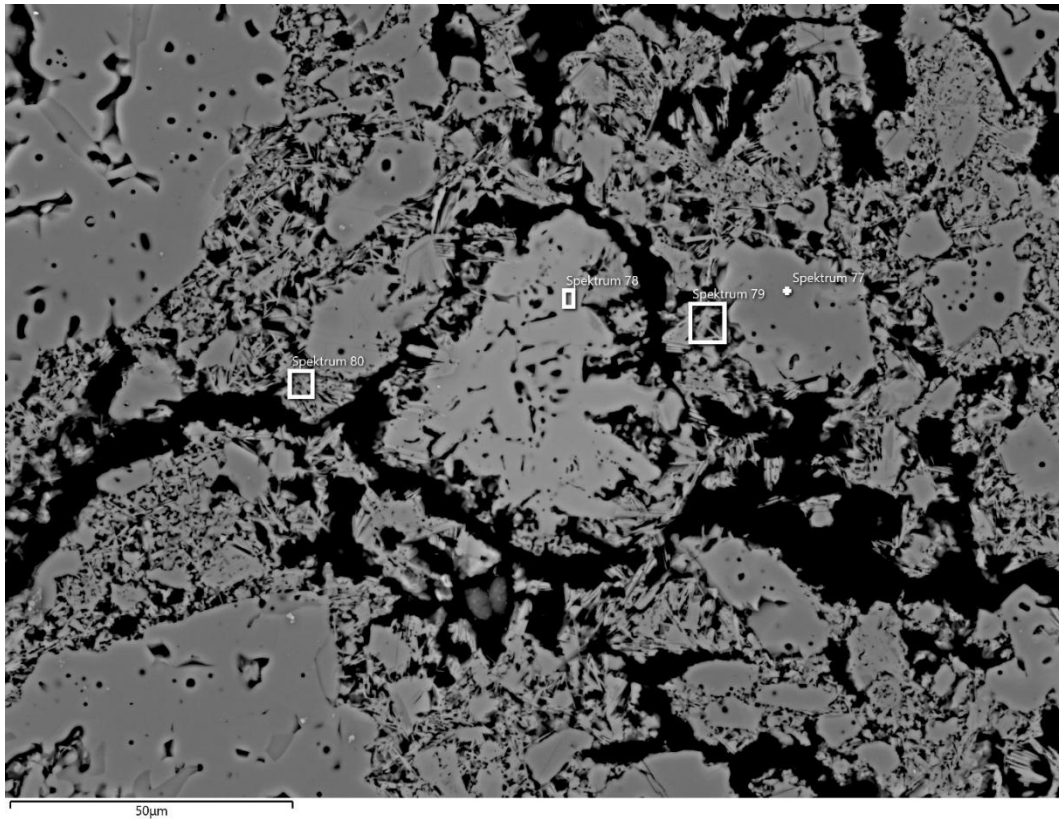


Abbildung 127: Detailaufnahme (500-fache Vergrößerung) der Probe 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,01 Ma.-% Zitronensäure, spezifische Oberfläche 4,7 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C mit EDX-Messpunkten.

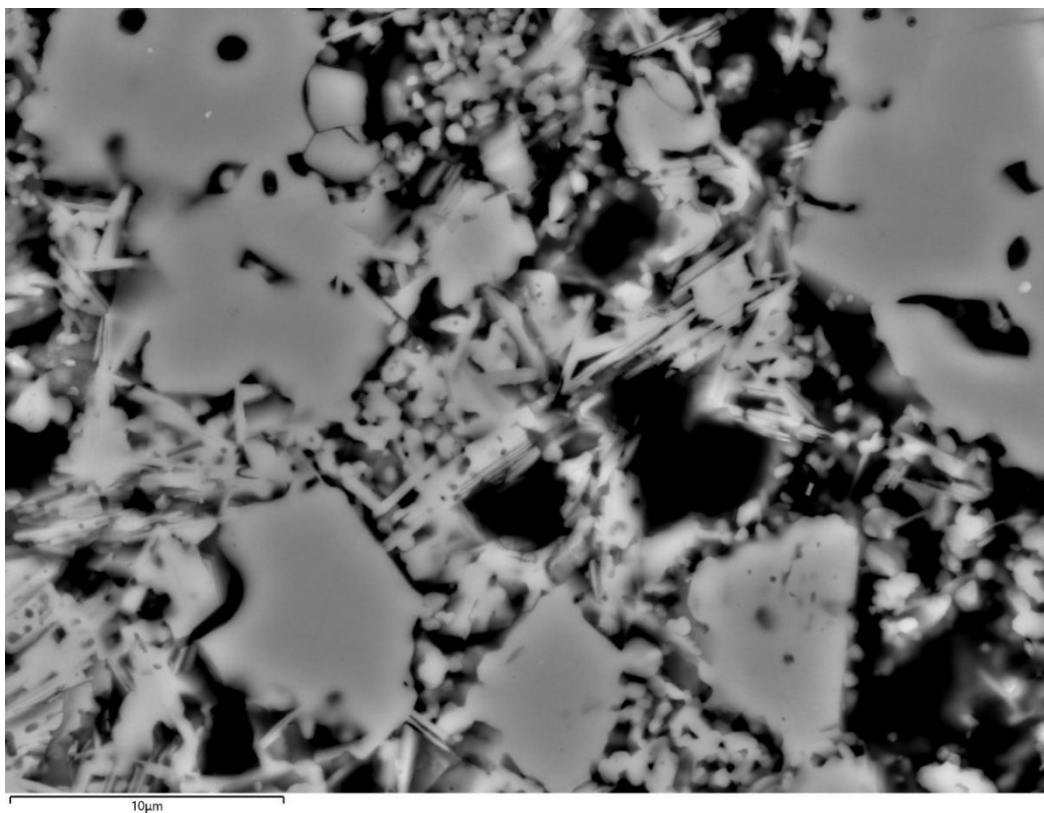


Abbildung 128: Detailaufnahme (3000-fache Vergrößerung) der Probe 0,13 Ma.-% Darvan 7S und 0,01 Ma.-% Zitronensäure, spezifische Oberfläche 4,7 m²/g und Sintertemperatur 1500 °C.

7 Zusammenfassung

Das Forschungsvorhaben untersuchte systematisch den Einfluss der spezifischen Matrix-Oberfläche-Zusammensetzung von Feuerbetonen auf deren Eigenschaften. Ebenfalls wurden Unterschiede zwischen verschiedenen Verflüssigersystemen und Mengen an Verflüssiger betrachtet. Der Einfluss dieser Parameter auf die gesamte Prozesskette wurde untersucht: Angefangen bei der Verflüssigung und den rheologischen Eigenschaften der Feuerbetone, über deren Ansteif- und Abbindekinetik, bis hin zu den Eigenschaften bei hohen Temperaturen und Eigenschaften nach dem Brennen/Sintern.

7.1 Vorgehensweise

Es wurden sechs selbstfließende, hochtonerde-reiche, CA-Zement-haltige Modell-Feuerbetonen mit einer maximalen Korngröße von 6 mm untersucht. Die keramische Matrix (Partikel $\leq 45 \mu\text{m}$) wurde durch gezielte Veränderung der Partikelgrößenverteilung (PGV) und damit der spezifischen Oberfläche (durch die Verwendung von hochgesinterten und (sehr) fein gemahlenen Al_2O_3 -Rohstoffen mit hohen spezifischen Oberflächen) modifiziert, um den Einfluss auf die Dispergierung, Rheologie, Verarbeitbarkeit und das Ansteif-, bzw. Abbindeverhalten zu untersuchen. Zudem wurden drei Verflüssiger und deren Konzentrationen variiert.

7.2 Dynamische Viskositäten von Matrix-Suspensionen

Bei Betrachtung der dynamischen Viskositäten der Matrix-Suspensionen für die Verflüssiger Castament FS60 (PCE), Darvan 7S (PMA) in Kombination mit Zitronensäure und N25-15 (NaTPP) mit Zitronensäure kann eine klare Abhängigkeit von der spezifischen Oberfläche, dem verwendeten Verflüssiger, der Konzentration und der Scherrate festgestellt werden. Suspensionen mit niedrigen spezifischen Matrix-Oberflächen ($1,0 \text{ m}^2/\text{g}$) zeigen dilatantes Verhalten und höhere dynamische Viskositäten, wenn die Scherraten erhöht werden. Im Gegensatz dazu neigen Suspensionen mit einer spezifischen Oberfläche von $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ dazu, über den gesamten Scherratenbereich pseudo-Newton'sches Verhalten zu zeigen, was auf ihre multimodale Matrix-Zusammensetzung zurückzuführen ist. Wahrscheinlich kommt es hier zu einer Überlagerung von strukturviskosem und dilatantem Verhalten. Suspensionen mit einer hohen spezifischen Oberfläche ($4,7 \text{ m}^2/\text{g}$) zeigen hohe dynamische Viskositäten (bei niedrigen Scherraten) und ein scherverdünnendes Verhalten. Bei Erhöhung der Scherrate ist jedoch ein deutlicher Rückgang der dynamischen Viskosität zu beobachten, begleitet von der Beobachtung von Newton'schem Fließen. Vergleiche zwischen den Verflüssigern zeigen, dass Suspensionen mit PMA und NaTPP niedrigere dynamische Viskositäten als Suspensionen mit PCE aufweisen, wobei der höhere Wasserbedarf eine zentrale Rolle spielt. Bei Suspensionen mit PMA und NaTPP muss aufgrund der verringerten Dispergierstärke im Vergleich zu PCE ein höherer Wassergehalt verwendet werden. Trotz einer geringeren dynamischen Viskosität ist das Fließverhalten von Feuerbetonen (gesteuert durch Messungen des Ausbreitmaßes, das sehr niedrigen Scherraten entspricht) schlechter. Suspensionen mit höheren spezifischen Matrix-Oberflächen neigen dazu, bei erhöhten Scherraten unabhängig vom verwendeten Verflüssiger, niedrigere Werte für die dynamische Viskosität zu zeigen.

7.3 Wirkung der Verflüssiger in Matrix-Suspensionen

Mit den unterschiedlichen absoluten Werten des zeta-Potentials lässt sich der Stand der Technik hinsichtlich der Wirkungsmechanismen der untersuchten Verflüssigersysteme bestätigen.

PCE (Castament FS60) lagert sich an der (negativ geladenen) Oberfläche der Al_2O_3 -Partikel an, wobei die Adsorption durch Ca^{2+} -Ionen wesentlich verbessert wird. Die langkettigen Moleküle des Verflüssigers schirmen nun die Ladung der Partikeloberfläche ab und wahren Abstand

zwischen den Partikeln [KAS2022]. Dadurch wird die Koagulation der Partikel verhindert. In den Messungen des zeta-Potentials war der Absolutwert des zeta-Potentials nahe Null, womit sich die sterische Verflüssigung [PLA2006a, PLA2006b, KAS2021a, PLA2005] nachweisen lässt. Dies steht im Gegensatz zu den anderen beiden untersuchten Verflüssigersystemen, bei denen deutlich negative zeta-Potentiale gemessen wurden (elektrostatische Verflüssigung).

So verflüssigt PMA (Darvan 7S) in Kombination mit Zitronensäure elektrosterisch [KAS2019, PLA2005]. Auch hier adsorbiert der Verflüssiger an der Partikeloberfläche, insbesondere durch die Anwesenheit von Ca^{2+} -Ionen. Geladene Endgruppen der Verflüssiger-Moleküle verstärken nun aber die Oberflächenladung der Partikel. Dadurch wird die Abstoßung zwischen den Partikeln vergrößert und somit eine Koagulation verhindert. In gleicher Weise funktioniert das Verflüssigersystem NaTPP (N25-15) in Kombination mit Zitronensäure.

Die Anwesenheit der Zitronensäure wirkt zwar zum einen verflüssigend, verzögert aber auch den Zeitpunkt des Abbindens deutlich. In Versuchen konnte gezeigt werden, dass die aus der Zitronensäure gelösten Citrat-Ionen die Partikeloberfläche stark negativ aufladen, wodurch eine elektrostatische Verflüssigungswirkung erzielt wird. Um die verzögernde Wirkung auszugleichen, wurde einigen Feuerbetonen ebenfalls Li_2CO_3 als Beschleuniger zugegeben [ANG2022].

7.4 Erstes Ansteifen der Matrix-Suspensionen

Die Darstellung der Abhängigkeit des Zeitpunkts des Ansteifens und der Menge an Verflüssiger pro Oberfläche zeigt sich als geeignetes Mittel, um die Einflüsse unterschiedlicher Mengen an Verflüssiger und unterschiedlicher spezifischer Matrix-Oberflächen-Zusammensetzung zu betrachten. Für alle untersuchten Verflüssigersysteme verschiebt mehr Verflüssiger pro Oberflächeninhalt den Zeitpunkt des ersten Ansteifens nach hinten. Das war zu erwarten, da mehr Verflüssiger das System effektiver verflüssigt. Je länger das System verflüssigt bleibt, desto später findet das erste Ansteifen der Suspension statt. Dieses geht einher mit dem Zusammenbruch des rheologischen Systems. Die zugrundeliegenden Mechanismen werden im Folgenden diskutiert:

PCE Castament FS60

Bei Castament FS60 fällt auf, dass im Vergleich zu den anderen untersuchten Verflüssigern der Zeitpunkt des ersten Ansteifens eher von der zugegebenen Menge an Castament FS60 abhängig ist. Aufgrund des Verflüssigungsmechanismus (Kapitel 7.3) kommt es zur Verflüssigung neu gebildeter Hydratphasen durch freie Verflüssigermoleküle, die sich in der Suspension befinden. Dies führt zu einer sehr langen zeitlichen Stabilität des rheologischen Systems (1 bis 7 h) und ein entsprechend spätes erstes Ansteifen der Matrix-Suspension. Der Zusammenbruch des rheologischen Systems erfolgt erst durch den Verbrauch des Verflüssigers und durch die Verdunstung von Wasser im Laufe der Zeit (ein Einfluss der Temperatur wird hier auch erwartet). Durch Verdunstung nähern sich die Partikel allmählich an, sodass es schließlich zu einer Koagulation kommt.

Die Dilatanz grober Matrix-Zusammensetzungen konnte während der Messung nicht wahrgenommen werden, da die Konsistenz der Matrix-Suspension nach Messung des zeta-Potentials immer sehr fest war. Allerdings wurde bei der Analyse der Ergebnisse deutlich, dass einige Messpunkte nicht auf dem linear-proportionalen Trend (Abhängigkeit Zeitpunkt erstes Ansteifen von Verflüssiger pro Oberfläche) liegen. Dementsprechend wird bei diesen Versätzen trotzdem eine Dilatanz vermutet. Die zugehörigen rheologischen Untersuchungen stützen diese Vermutung, da hier dilatantes Verhalten gezeigt werden konnte.

PMA (Darvan 7S) und Zitronensäure

In diesem Verflüssigersystem ist der Zeitpunkt des ersten Ansteifens (0,2 bis 1 h) eher von der spezifischen Matrix-Oberfläche abhängig. Das rheologische System bricht hier deutlich früher zusammen als bei den anderen untersuchten Verflüssigern. Im Laufe der Zeit reagieren PMA und die Zitronensäure mit freien Ca^{2+} -Ionen. Es entstehen schwer lösliche Ca-PMA-Komplexe, die in der Lösung ausfallen. Die Reaktion von Ca^{2+} -Ionen mit Zitronensäure führt zu Ca-Citrat, welches eine Gelbildung hervorruft. Dies erklärt die cremige Konsistenz aller mit Zitronensäure versetzten Matrix-Suspensionen am Ende der Messung des zeta-Potentials. Eine Komplexierung des Citrats, das mit der Komplexierung des PMA vergleichbar ist, wurde in der Literatur bereits ausgeschlossen [MÖS2009].

Der Anstieg des zeta-Potentials im Laufe der Messung erklärt sich mit dem allmählichen Ausfallen des Verflüssigers. Je weniger Verflüssiger dem System zur Verfügung steht, desto schwächer ist die elektrostatische Komponente Verflüssigung. Folglich nähert sich das gemessene zeta-Potential in Richtung Null (sterische Verflüssigung) an. Zum Zeitpunkt des ersten Ansteifens sind nicht mehr genug freie Verflüssigermoleküle in der Suspension vorhanden, um die Partikel effektiv zu verflüssigen. Infolgedessen bricht das rheologische System zusammen. Das Verflüssigersystem PMA und Zitronensäure kann als elektrosterische Verflüssigung beschrieben werden [KAS2021a, SAC2009, RIC1989, MAE2009].

Bei diesen Matrix-Suspensionen wird die Dilatanz bei niedriger spezifischer Oberfläche (grobe Matrix-Zusammensetzung) besonders deutlich.

Zitronensäure und NaTPP (N25-15)

Dieses Verflüssigersystem ähnelt dem System PMA und Zitronensäure stark. Auch in diesem System handelt es sich um eine elektrosterische Verflüssigung [KAS2021a, SAC2009, RIC1989, MAE2009]. Der Zeitpunkt des ersten Ansteifens scheint von der Konzentration der Zitronensäure abhängig zu sein. Ausschlaggebend hierfür ist die verzögernde Wirkung der Zitronensäure.

Der rasche Zusammenbruch des rheologischen Systems resultiert wie bei PMA (in Kombination mit Zitronensäure) aus der Bildung schwer löslicher Verbindungen aus Ca^{2+} -Ionen und Zitronensäure bzw. N25-15. In Kombination mit Zitronensäure bilden sich Ca-Citrate, die eine Gelbildung in der Matrix-Suspension hervorrufen. In Kombination mit NaTPP bilden sich Ca-TPP-Salze, die aus der Lösung ausfallen. Je weiter beide Reaktionen voranschreiten, desto weniger Verflüssiger steht dem System in der Suspension zur Verfügung. Schließlich reicht die Menge nicht mehr aus und es kommt zum Ansteifen der Matrix-Suspension. Dies geschieht bei Matrix-Suspensionen mit Zitronensäure und NaTPP innerhalb der ersten Stunde.

Die bisher beobachteten Dilatanz-Effekte grober Matrix-Zusammensetzungen ließen sich hier nicht nachweisen. Für die Herstellung der Matrix-Suspensionen wurde mehr Anmachwasser als in den anderen beiden Verflüssigersystemen verwendet (aufgrund der niedrigeren Dispersionsstärke von NaTPP gegenüber PMA und PCE), was die Sichtbarkeit der Dilatanz abschwächt. Alle Messwerte liegen zeitlich sehr dicht beieinander, sodass auch hier dilatante Effekte nicht eindeutig erkannt werden konnten.

7.5 Mischenergie und Temperaturentwicklung der Feuerbetone

Feuerbetone mit einer hohen spezifischen Matrix-Oberfläche (unabhängig von den betrachteten Verflüssigersystemen) benötigen weniger Mischenergie erfordern als solche mit einer niedrigeren spezifischen Oberfläche. Feuerbetone mit einer niedrigen spezifischen Oberfläche (1,0 und 1,3 m^2/g) benötigen die höchste Mischenergie, was auf ein stark dilatantes Verhalten bei den hohen Scherraten während des Mischprozesses hindeutet. Im Gegensatz dazu benötigen

Mischungen mit höheren spezifischen Oberflächen (2,7, 3,0, 4,5 und 4,7 m²/g) deutlich weniger Energie. Die Verwendung höherer Konzentrationen von Verflüssiger reduziert die benötigte Mischenergie, was auf die erhöhte Verfügbarkeit von Verflüssigermolekülen zur Adsorption auf den Partikeloberflächen zurückzuführen ist. Dadurch wird die Effizienz des Dispergierprozesses verbessert. Die Unterschiede sind weniger ausgeprägt, wenn PMA (in Kombination mit Zitronensäure) und NaTPP (mit Zitronensäure) verwendet werden (statt PCE), da der erhöhte Wassergehalt den Mischprozess erleichtert. Diese Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen überein, die bei der Messung der dynamischen Viskosität von entsprechenden Matrix-Suspensionen im Bereich hoher Scherraten festgestellt wurden. Der Anstieg der Massetemperatur während des Mischprozesses aller Mischungen korreliert mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen und Verflüssigern und Konzentrationen und der erforderlichen Mischenergie. Es kann beobachtet werden, dass Mischungen mit Matrix-Zusammensetzungen, die eine höhere spezifische Oberfläche aufweisen, sowie solche mit einer höheren Verflüssigerkonzentration während des Mischprozesses, eine geringere Erwärmung erfahren als Feuerbetone mit niedrigeren spezifischen Oberflächen.

7.6 Rheologie und Fließverhalten (Verarbeitungseigenschaften) der Feuerbetone

Rheologische Untersuchungen der Modell-Feuerbetone (Regression realer Messwerte mit dem Modell nach Herschel-Bulkley) zeigen eine klare Abhängigkeit der (relativen) Fließeigenschaften von der spezifischen Matrix-Oberfläche. Bei niedrigen spezifischen Oberflächen (1,0 und 1,3 m²/g) tritt (durch eine Verzahnung von grobkörnigen Partikeln unter Scherbeanspruchung) dilatantes Verhalten ($n > 1$) auf, begleitet von mittleren relativen Viskositäten und sehr niedrigen bis nicht messbaren Fließgrenzen. Die Kombination aus geringer relativer Fließgrenze und niedriger relativer Viskosität im Bereich (sehr) kleiner Scherraten ist wahrscheinlich durch die höhere Massetemperatur dieser Feuerbetone beeinflusst. Mischungen mit bi- bzw. multimodaler Kornverteilung (spezifische Oberflächen 2,7 und 3,0 m²/g) zeigen weitgehend pseudo-Newton'sches (Bingham mit niedriger Fließgrenze) Fließverhalten mit $n \approx 1$ (wahrscheinlich durch eine Überlagerung von scherverdickendem und scherverdünnendem Verhalten), mittlere relative Fließgrenzen und niedrige relative Viskositäten (aufgrund der PGV). Feuerbetone mit einer hohen spezifischen Matrix-Oberfläche von 4,5 und 4,7 m²/g zeigen strukturviskoses Verhalten ($n < 1$) mit hohen relativen Fließgrenzen und hohen relativen Viskositäten, was durch hohe interpartikuläre Kräfte bei niedrigen Scherraten erklärt werden kann.

PCE zeigt (sogar in sehr niedrigen Konzentrationen) im Vergleich zu PMA mit Zitronensäure und NaTPP mit Zitronensäure eine höhere verflüssigende Wirkung. Es wurden geringere relative Fließgrenzen und geringere relativen Viskositäten bei geringerem Wassergehalt (aufgrund der höheren Dispergierstärke) beobachtet.

Ein eindeutiger Einfluss der Verflüssigerkonzentration auf die rheologischen Eigenschaften (im sehr niedrigen Scherratenbereich) konnte nicht festgestellt werden. Die weiteren Ergebnisse zeigen jedoch, dass die Verflüssigerkonzentration einen deutlichen Einfluss auf andere Eigenschaften von Feuerbetonen hat, wie etwa den Mischprozess (bei sehr hohen Scherraten) sowie das erste Ansteifen und das Abbinden.

Höhere Feuerbeton-Temperaturen wirken sich als Störfaktor erniedrigend auf die relative Fließgrenze und die relative Viskosität aus, wodurch klare Trends teilweise nicht genau abgebildet werden können. Jedoch scheint der dominierende Einflussfaktor die spezifische Matrix-Oberfläche zu sein.

Die herausgearbeiteten Tendenzen korrelieren jeweils mit den Messwerten der dynamischen Viskositäten der entsprechenden Matrix-Suspensionen im (sehr) niedrigen Scherratenbereich.

Die gemessenen Absolutwerte der dynamischen Viskositäten der Matrix-Suspensionen erscheinen als ein geeignetes Mittel, um das rheologische Verhalten der realen Feuerbetone qualitativ vorauszusagen.

Die Ergebnisse des 3D-Ausbreitmaßes spiegeln die Trends wider, die bei den rheologischen Untersuchungen herausgearbeitet wurden. Für alle betrachteten Verflüssigersysteme lässt sich eine generelle Tendenz ableiten, dass mit zunehmender spezifischer Matrix-Oberfläche das maximale 3D-Ausbreitmaß sinkt (aufgrund der Zunahme von interpartikulären Kräften), was mit einer steigenden relativen Fließgrenze und relativen Viskosität korreliert. Hohe maximale Ausbreitmaße bei Versätzen mit niedriger spezifischer Matrix-Oberfläche ($1,0$ und $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$) korrelieren mit (sehr) niedrigen relativen Fließgrenzen der Feuerbetone und niedrigen dynamischen Viskositäten der entsprechenden Matrix-Suspensionen $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ bei sehr kleinen Scherraten. Die bi- und multimodal verteilten Versätze mit spezifischen Oberflächen von $2,7$ und $3,0 \text{ m}^2/\text{g}$ weisen mittlere maximale 3D-Ausbreitmaße auf, wobei Unterschiede in der Massetemperatur als Störgröße (Beeinflussung der relativen Fließgrenze und der relativen Viskosität) berücksichtigt werden müssen. Die Modell-Feuerbetone mit den höchsten spezifischen Oberflächen $4,5$ und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ zeigen das geringste maximale 3D-Ausbreitmaß, was mit der Strukturviskosität, die bei den Matrix-Suspensionen $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ und hohen relativen Fließgrenzen und relativen Viskositäten der Feuerbetone korreliert.

Wie bereits beim rheologischen Verhalten der Feuerbetone gezeigt, führt auch hier die Verwendung von PCE im Vergleich zu PMA mit Zitronensäure und NaTPP mit Zitronensäure zu einem größeren maximalen 3D-Ausbreitmaß, trotz geringerem Wassergehalt (aufgrund der höheren Dispergierstärke). Der Einfluss der Konzentrationen der Verflüssiger bildet sich wie bei Betrachtung der relativen Fließgrenzen und der relativen Viskositäten ab. Eine höhere Konzentration (von PCE und (PMA/NaTPP und) Zitronensäure) führt tendenziell zu einem größeren Wert für das maximale 3D-Ausbreitmaß. Die Trends korrelieren mit den Messungen der dynamischen Viskositäten der entsprechenden Matrix-Suspensionen bei sehr niedrigen Scherraten. Auch hier spiegelt das jeweilige rheologische Verhalten der Matrix-Suspensionen das mittels 3D-Ausbreitmaß gemessene Fließverhalten (Verarbeitungseigenschaften) qualitativ wider.

In der Baustoff-Technologie ist es ein etabliertes Vorgehen, das rheologische Verhalten realer Betone über die Eigenschaften der jeweiligen Matrix-Suspensionen zu modellieren. Besonders in der Zementchemie werden Messungen an pastösen Suspensionen herangezogen, um Rückschlüsse auf das Fließverhalten von Mörteln oder Betonen zu ziehen. Im Bereich der Feuerfesttechnologie wird auch so vorgegangen, bislang jedoch deutlich weniger verbreitet. Hier dominieren Prüfmethode wie das (klassische) Ausbreitmaß oder Versuche mit Baustoff-Rheometern. Der Abgleich zwischen den Trends der aus Messungen an modellhaften, entsprechenden Matrix-Suspensionen abgeleiteten dynamischen Viskositäten und den mittels Herschel-Bulkley-Regression bestimmten rheologischen Parametern realer Feuerbetone zeigt eine hohe und systematische qualitative Übereinstimmung. Diese Übertragbarkeit deutet darauf hin, dass auch im Feuerfestbereich die Charakterisierung der Matrix-Suspensionen einen wertvollen Beitrag zur Beschreibung des rheologischen Verhaltens und der Verarbeitungseigenschaften leisten kann. Damit wird ein methodischer Ansatz aus der klassischen Betontechnologie erfolgreich auf ein bislang weniger erschlossenes Anwendungsfeld übertragen und erweitert den Stand der Technik im Bereich der rheologischen Analyse von Feuerbetonen.

7.7 Erstes Ansteifen und Abbinden der Feuerbetone

Die beobachteten Unterschiede des ersten Ansteifens in Bezug auf die unterschiedlichen spezifischen Oberflächen können durch verschiedene Effekte (mit unterschiedlicher Gewichtung)

erklärt werden. Insgesamt wurde festgestellt, dass das erste Ansteifen der Modell-Feuerbetone, unabhängig vom verwendeten Verflüssiger, linear-proportional zum Anstieg der spezifischen Matrix-Oberfläche erfolgt. Eine höhere spezifische Oberfläche führt zu einem früheren Zeitpunkt des ersten Ansteifens. In Bezug auf den Zeitpunkt der Hydratation wurden deutliche Unterschiede je nach verwendetem Verflüssiger festgestellt. Ein systematischer Einfluss der Konzentration wurde für alle drei verwendeten Verflüssiger herausgearbeitet. Eine höhere Konzentration führt zu einem linear-proportional verzögerten ersten Ansteifen und einer verzögerten Hydratation, jedoch durch unterschiedliche Mechanismen.

Feuerbetone, die mit PCE (Castament FS60) dispergiert wurden, zeigen ein langes Verarbeitungszeitfenster. Ein erster signifikanter Anstieg der Schallgeschwindigkeit (Anstieg der Änderungsrate des Schallsignals) zeigt das erste Ansteifen an und tritt nach etwa 2 bis 10 h auf. Dies ist auf die Wirkungsweise von PCE zurückzuführen: Sich bildende Zement-Hydratphasen können dispergiert werden und eine rheologisch stabile Matrix-Suspension kann über einen relativ langen Zeitraum aufrechterhalten werden. Versätze mit höheren spezifischen Oberflächen, die mit PCE dispergiert wurden, steifen früher an als solche mit niedrigeren spezifischen Oberflächen. Dies lässt sich auf den schnelleren Verbrauch des Verflüssigers auf den höheren spezifischen Matrix-Oberflächenpartikel zurückführen. Bei niedrigeren spezifischen Matrix-Oberflächen ist mehr freier PCE im Porenwasser verfügbar, sodass gebildete Hydratphasen noch über einen längeren Zeitraum dispergiert werden können, was zu einem späteren Ansteifen führt. Bei höherer Konzentration von PCE ist mehr freier Verflüssiger im Porenwasser vorhanden, was zu einem späteren ersten Ansteifen führt, da der Dispergiermechanismus der Hydratphasen über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten werden kann.

Bei Verwendung von PMA (Darvan 7S) in Kombination mit Zitronensäure und NaTPP (N25-15) mit Zitronensäure tritt das erste Ansteifen der Modell-Feuerbetone innerhalb von < 5 bis 30 min auf (im Gegensatz zu PCE, bei dem dieser Zeitraum mehrere Stunden beträgt). Dies lässt sich durch den anderen Dispergiermechanismus von PMA und NaTPP im Vergleich zu PCE erklären. Wiederum steifen Feuerbetone mit höheren spezifischen Oberflächen schneller an als Mischungen mit niedrigeren spezifischen Oberflächen. Dies lässt sich auf den schnelleren Verbrauch des Verflüssigers auf den höheren spezifischen Oberflächen zurückführen, wodurch weniger freier Verflüssiger im Porenwasser vorhanden ist. Wenn Ca^{2+} aus dem Zement gelöst wird, wird zuerst freies PMA/NaTPP (aber auch Zitronensäure) verbraucht. Anschließend werden adsorbiertes PMA/NaTPP und Zitronensäure von den Oberflächen entfernt, was allmählich zu einer Koagulation der Matrix-Suspension führt. Daher tritt bei hohen spezifischen Oberflächen das erste Ansteifen früher auf, da adsorbiertes PMA oder NaTPP und Zitronensäure schneller von den Oberflächen entfernt werden (die zuvor den Dispergiermechanismus aufrechterhielten). Bei höheren Konzentrationen ist mehr freies PMA/NaTPP und Zitronensäure im Porenwasser verfügbar, und gleichzeitig werden adsorbiertes PMA/NaTPP und Zitronensäure langsamer von den Oberflächen entfernt. Der Dispergiermechanismus kann über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten werden, was zu einem späteren ersten Ansteifen führt.

Dem Zeitpunkt des ersten Ansteifens folgt im weiteren Verlauf der steigenden Schallgeschwindigkeit ein Wendepunkt. Bei PCE gibt es in den meisten Fällen nur einen Wendepunkt in der Kurve der Schallgeschwindigkeit. Jedoch kann bei Feuerbetonen mit hoher spezifischer Oberfläche ein zweiter Wendepunkt auftreten. Diese Wendepunkte korrelieren mit den Temperatur-Maxima (exotherme Reaktion) und markieren jeweils den Bereich der Haupt-Hydratation. Bei PCE liegen diese Wendepunkte sehr nahe an den Zeitpunkten des ersten Ansteifens (das nach mehreren Stunden erfolgt). Bei gleicher PCE-Konzentration findet die Hydratation in einem engen Zeitintervall statt und scheint unabhängig von der spezifischen Matrix-Oberfläche

zu sein. Wenn die PCE-Konzentration erhöht wird, kommt es zu einer systematischen Verzögerung (linear-proportional) der Hydratation mit mehr PCE.

Bei Versätzen mit PMA/NaTPP (und Zitronensäure) markiert der zweite Wendepunkt den Bereich der Haupt Hydratation und korreliert mit den Temperatur-Maxima (wie bei PCE). Bei Versätzen mit PMA/NaTPP (und Zitronensäure) erfolgt die Hydratation nach mehr als 10 h nach dem ersten Ansteifen. Bei gleichen Konzentrationen von PMA/NaTPP (und Zitronensäure) ist die Hydratation von der spezifischen Matrix-Oberfläche abhängig (im Gegensatz zu PCE) und tritt bei niedrigeren spezifischen Oberflächen später auf. Eine Erhöhung der Konzentration von PMA und (NaTPP mit) Zitronensäure führt zu einer linear-proportional verzögerten Hydratation (wie bei PCE).

Bei höheren Feuerbeton-Temperaturen (aufgrund niedriger spezifischer Oberflächen, die zu Dilatanz und entsprechend hoher benötigter Mischenergie während des Mischprozesses führen können) kann der Prozess des ersten Ansteifens und der Bereich der Hydratation (nur bei PMA und Zitronensäure) zu einem früheren Zeitpunkt erfolgen, da dieser Mechanismus von der Feuerbeton-Temperatur beeinflusst wird.

Es ist in der Literatur dokumentiert, dass PCE durch sterische Abstoßung wirkt und das erste Ansteifen verzögert [PLA2006a, PLA2006b, KAS2021a, PLA2005], während PMA und NaTPP (in Kombination mit Zitronensäure) elektrosterisch wirken und zusammen mit Ca^{2+} ausfallen, was zu einer frühzeitigeren Koagulation führt [KAS2021a, SAC2009, RIC1989, MAE2009]. An Matrix-Suspensionen wurde beobachtet, dass höhere spezifische Oberflächen mehr Verflüssiger adsorbieren (vgl. Kapitel 6.2). Insbesondere bei Versätzen mit PCE, aber auch bei Versätzen mit PMA, besteht ein Zusammenhang zwischen Konzentration und Verarbeitungszeitfenster (erstes Ansteifen) [KAS2021a, WIN2007]. Zudem wird berichtet, dass Messungen der Schallgeschwindigkeit (aller betrachteten Verflüssigersysteme) zeigen, dass der Wendepunkt des Kurvenverlaufs mit der Hydratation korreliert. Ein Temperatur-Maximum markiert die exotherme Reaktion (der Bildung von Zement-Hydratphasen) [KAS2021a, KRA2017].

Ein neuer Beitrag zum Stand der Technik ist der systematische Nachweis der linear-proportionalen Abhängigkeit zwischen der spezifischen Oberfläche und dem ersten Ansteifen, unabhängig vom verwendeten Verflüssigersystem. Die Zeitpunkte des Ansteifens unterscheiden sich jedoch signifikant zwischen Versätzen mit PCE/PMA/NaTPP aufgrund der unterschiedlichen Wirkmechanismen. Die Ergebnisse zeigten auch eine Erweiterung des Standes der Technik hinsichtlich der Zeit der Haupt-Hydratation. Bei konstantem PCE-Gehalt wurde eine Unabhängigkeit von der spezifischen Matrix-Oberfläche beobachtet. Bei konstantem PMA/NaTPP/Zitronensäure-Gehalt konnte eine sehr systematische Abhängigkeit der Zeit des Bereichs der Haupt-Hydratation von der spezifischen Oberfläche nachgewiesen werden (was in der Literatur bisher nicht gezeigt wurde). Ein weiterer Effekt, der bisher nur empirisch bestimmt und nicht systematisch quantifiziert wurde, ist der beschleunigende Effekt der durch Mischenergie induzierten Temperaturerhöhung auf das erste Ansteifen. In den vorliegenden Untersuchungen kann die höhere Massestemperatur der Feuerbetone als störender Einfluss identifiziert werden, der zu Abweichungen in den Ergebnissen führt, die nicht mit dem erwarteten (und herausgearbeiteten) Trend übereinstimmen. Methodologisch innovativ ist die Korrelation der benötigten Verflüssigermenge pro spezifischer Oberfläche mit der Zeit des ersten Ansteifens, die ein gezieltes und vorhersehbares Feuerbeton-Design ermöglicht, das zuvor nur empirisch möglich war.

Diese Ergebnisse können wertvolle Informationen für die Entwicklung oder Anpassung von Feuerbetonen liefern. Sowohl das erste Ansteifen als auch die Haupt-Hydratation können durch

Auswahl geeigneter Verflüssigersysteme und Dosierungen präzise gesteuert oder zeitlich angepasst werden. Der Einfluss der Zusammensetzung der Feuerbetonmatrix kann in diesem Zusammenhang ebenfalls klar dargestellt werden. Dies ermöglicht gezielte Maßnahmen zur Anpassung individueller Prozessparameter.

Variation D7S und Zitronensäure

Bei den Modell-Feuerbetonen und auch den entsprechenden Matrix-Suspensionen wurden die Gehalte des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und Zitronensäure gleichermaßen erhöht (im Gegensatz zur vorherigen Massekonstanz der Zitronensäure). Zusätzlich wurde eine sehr hohe Konzentration von Zitronensäure zugegeben und Lithiumcarbonat. Die Messung der dynamischen Viskositäten der Matrix-Suspensionen (mit spezifischen Oberflächen von $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$; $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$) zeigten, dass sich das generelle rheologische Verhalten ($1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ (niedrige dynamische Viskosität bei (sehr) niedrigen Scherraten und Dilatanz-Effekte bei erhöhter Scherung); $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ (pseudo-Newton'sches Fließen über den gesamten Scherratenbereich hinweg) und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ (Strukturviskosität: hohe dynamische Viskosität bei (sehr) niedrigen Scherraten und deutliche Erniedrigung der dynamischen Viskosität bei hohen Scherraten)) nicht ändert. Höhere Verflüssiger-Konzentrationen (gleichmäßige Erhöhung der Konzentrationen von PMA und Zitronensäure und vor allem sehr hohe Konzentrationen der Zitronensäure) führten bei allen betrachteten Suspensionen zu niedrigeren Werten für die dynamische Viskosität. Die zusätzliche Zugabe von Lithiumcarbonat in diese Suspensionen in einer sehr geringen Konzentration nahm keinen Einfluss auf die niedrigeren Werte der dynamischen Viskositäten und somit das Fließverhalten.

Die Betrachtung der Rheologie und der Verarbeitungseigenschaften von Modell-Feuerbetonen mit unterschiedlichen spezifischen Oberflächen ($1,0 \text{ m}^2/\text{g}$; $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$) und gleichmäßiger Erhöhung von Darvan 7S und Zitronensäure zeigt gleiche Trends wie bei Verwendung von PMA und konstanter Konzentration von Zitronensäure. Das generelle rheologische Verhalten der Modell-Feuerbetone $1,0 \text{ m}^2/\text{g}$ ($n > 1$); $2,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ($n \approx 1$) und $4,7 \text{ m}^2/\text{g}$ ($n < 1$) ändert sich nicht mit insgesamt deutlich mehr Verflüssiger oder der Zugabe von Lithiumcarbonat. Mit mehr PMA und mehr Zitronensäure können niedrigere relative Fließgrenzen und relative Viskositäten festgestellt werden. Diese Ergebnisse können auch mit sehr stark erhöhten Konzentrationen von Zitronensäure und ebenfalls bei zusätzlicher Zugabe von Lithiumcarbonat in einer sehr niedrigen Konzentration beobachtet werden. Die Verwendung von Lithiumcarbonat scheint keinen Einfluss auf die Rheologie und Verarbeitungseigenschaften zu nehmen. Stark erhöhte Konzentrationen von PMA und Zitronensäure (unabhängig von der Zugabe von Lithiumcarbonat) bedingen niedrigere Feuerbeton-Temperaturen, wodurch auftretende Trends teilweise nicht genau abgebildet werden können (da die Massetemperaturen als Störgröße das Fließverhalten beeinflussen).

Die gleichmäßige Erhöhung der Konzentrationen von Darvan 7S und Zitronensäure führt zu einer systematischen Verschiebung der Zeitpunkte für das erste Ansteifen und den Bereich der Haupt-Hydratation. Eine höhere spezifische Oberfläche bedingt (wie auch bei den übrigen Untersuchungen beobachtet und beschrieben) generell ein früheres Ansteifen und eine frühzeitigere Hydratation. Mit zunehmender Konzentration von Darvan 7S und Zitronensäure werden das erste Ansteifen und die Hydratation zu viel späteren Zeitpunkten verschoben (da insgesamt mehr Verflüssiger zur Verfügung steht (mit dem gleichen Mechanismus und der gleichen Erklärung wie bei Verwendung des PMA-Verflüssigers Darvan 7S und konstanter Zitronensäure)).

Die Zugabe einer viel höheren Konzentration von Zitronensäure verzögert das erste Ansteifen erheblich, unterbindet aber die Hydratation (kein erneuter Anstieg der Schallkurve und kein

Auftreten eines Temperatur-Maximums) bei den Modell-Feuerbetonen mit den spezifischen Oberflächen von 1,0 und 2,7 m²/g. Der Versatz mit einer spezifischen Oberfläche von 4,7 m²/g zeigt aufgrund der höchsten spezifischen Oberfläche eine (wenn auch späte) Hydratation. Die zusätzliche Zugabe von Lithiumcarbonat in einer sehr geringen Konzentration zu diesen Feuerbetonen kann als Keimbildner (für Zement-Hydratphasen) der retardierenden Wirkung der Zitronensäure entgegenwirken und ermöglicht in jedem untersuchten Fall eine Verschiebung der Hydratation zu deutlich früheren Zeitpunkten. Die Temperatur-Maxima stimmen auch hier jeweils mit den Zeitpunkten der Haupt-Hydratation überein. Die verspäteten Zeitpunkte des ersten Ansteifens (und das somit längere Verarbeitungszeitfenster) werden durch die Zugabe von Lithiumcarbonat allerdings nicht beeinflusst. Diese Erkenntnisse sind bisher empirisch bekannt und finden in der industriellen Praxis Anwendung. Die Ergebnisse erweitern den Stand der Technik hier um wertvolle systematische Untersuchungen und Zusammenhänge.

7.8 Korrelation Sinter Eigenschaften mit Mikroskopie

Bei den mikroskopischen Untersuchungen werden Unterschiede in der Versinterung deutlich. Proben, die bei 1500 °C gesintert wurden, sind deutlich dichter versintert als Proben, die nur bei 1350 °C gesintert wurden. Ebenso fördert eine höhere spezifische Oberfläche die Sinteraktivität. Entsprechende Proben sind in deutlich höherem Maße versintert als Proben mit einer niedrigeren spezifischen Oberfläche. Dies korreliert mit den Ergebnissen der offenen Porosität und der Kaltbiegefestigkeit. Eine stärkere Versinterung äußerte sich hier durch eine geringere offene Porosität und höhere Dichte bei höherer spezifischer Oberfläche und höherer Sinter Temperatur. Die Kaltbiegefestigkeit nahm entsprechend zu, je stärker das Gefüge der Proben versintert ist. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Festigkeit steigt, je weniger Anmachwasser verwendet wurde und je höher die Sinter Temperatur lag. Die Reduzierung des Bedarfs an Anmachwasser bildet indirekt den Nutzen der Verflüssiger ab, da diese gezielt dafür eingesetzt werden. Ohne Verflüssiger wäre der Wasserbedarf deutlich höher, wodurch die Kaltbiegefestigkeiten entsprechend geringer ausfallen würden.

Während rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen erkennbare Risse treten vermehrt bei Proben aus dem Verflüssigersystem Darvan 7S und Zitronensäure auf, da diese einen höheren Gehalt an Anmachwasser als PCE besaßen und entsprechend eine höhere offene Porosität ausbildeten. Je höher die spezifische Oberfläche ist, desto mehr Risse zeigen die Proben. Auch dies lässt sich auf die erhöhte Sinteraktivität zurückführen, die folglich auch mehr Sinterschwindung verursacht. Eine höhere Schwindung resultiert in mehr Spannung, die zur Bildung von Rissen führen kann. Damit einher gehen auch die Kaltbiegefestigkeit und die spezifische Bruchenergie bei der Prüfung der Keilspaltfestigkeit. Eine höhere spezifische Oberfläche, höhere Sinter Temperatur (bzw. Prüftemperatur Keilspaltfestigkeit, 1500 °C vs. 1350 °C) und geringere Menge an Anmachwasser (geringere Porosität) führen zu steigender Kaltbiegefestigkeit und steigender spezifischer Bruchenergie. Dies scheint ebenfalls mit der gesteigerten Sinteraktivität zu korrelieren. Mehr Schwindrisse bei höherer Sinteraktivität führen zu keiner erkennbaren Verschlechterung dieser mechanischen Eigenschaften. Es wird davon ausgegangen, dass aber die Wahl einer noch höheren Sinter Temperatur (>> 1500 °C) schließlich zum Erweichen des Materials und somit zu veränderten mechanischen Eigenschaften führt. Dies war aber nicht Gegenstand der Untersuchungen dieses Forschungsvorhabens.

Eindeutig beobachtet werden konnte die Auflösung des Zementes durch chemische Reaktion und Bildung neuer Mineralphasen. Bei 1350 °C beinhalten die Zementkörner sowohl CA als auch CA₂. Steigt die Temperatur weiter auf 1500 °C, so wandelt sich schließlich CA zusammen mit Al₂O₃ um. Dies spiegeln die Ergebnisse der EDX wider und es lässt sich im Zementkorn nur noch CA₂ finden. Außerdem ist die Struktur des Zementkornes deutlich zerklüftet. Teilweise

gibt es auch bereits aufgelöste Bereiche im Zementkorn. Um die Zementkörner und in der Matrix kann an vielen Stellen Hibonit (CA_6) nachgewiesen werden. Dieses Mineral ist besonders gut durch seinen tafeligen Habitus (nadelförmige Struktur im Schnittbild des Probenschliffs) erkennbar.

8 Literaturverzeichnis

- AMA2011 Amaral, L. F.; Oliveira, Ivone Regina de; Bonadia, P.; Salomão, Rafael; Pandolfelli, Victor C. (2011): Chelants to inhibit magnesia (MgO) hydration. In: *Ceramics International* 37, S. 1537–1542.
- ANG2022 Angelkort, J.; Cichocki, M.; Higgins S.; Fröse, N. (2022): The Impact of Li₂CO₃ and some other Accelerators on the CaC Hydration. In: 65th International Colloquium on Refractories, S. 53–56.
- BRO2019 Holleyn, F.; Krause, O.; Brochen, E.; Dannert, C.: IGF Schlussbericht TherEvoMon, IGF-Vorhaben Nr. 175 EN, 2019
- BRU1938 Brunauer, St.; Emmett, P.H.; Teller, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319
- BUE2004 Büchel, G.; Buhr, A.; Aroni, J.; McConnell, R.: E-SY Pump - The new solution for pumpability of silica free high performance tabular alumina and spinel castables. Proceedings of 47nd ICR, 87-90, 2004.
- 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.
- 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.
- ELF2018 Elfering, M.: Experimentelle Strömungsanalyse im gerührten Fermenter. Forschungsreihe der FH Münster. Springer Fachmedien Wiesbaden. ISBN 978-3-658-22485-1, 2018.
- FER1999 Ferraris, C. F.: Measurement of the rheological properties of high performance concrete, state of the art report. *J. of Res. of the National Inst. of Standards and Technol.* 104 (1999) 461-478.
- FRU2014 Fruhstorfer, J.; Aneziris, C.: The influence of the coarse fraction on the porosity of refractory castables. *JCST* 5 (2), 155-166, 2014.
- FUJ1986 Fujii, K.; Kondo, W.; Ueno, H.: Kinetics of Hydration of Monocalcium Aluminate. *Journal of the American Ceramic Society* 69 (4), 361-364, 1986.
- FUN1994 Funk, J. E.; Dinger, D. R.: Particle Packing VI -Applications of Particle Size Distribution Concepts. *Interceram* 43 (5), 350–353, 1994.
- 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 Na₂O content of aluminas on the hydration processes in CaO*Al₂O₃/Al₂O₃ mixes, Proceedings of UNITECR 1995, 313-320, 1995.
- GEO1994 George, C. M.: Aspects of calcium aluminate cement (CAC) hydration. Proceedings of Refractories Symposium, ACerS, 1-21, 1994.

- GEO2006 Götz-Neunhoffer, F.: Modelle zur Kinetik der Hydratation von Calciumaluminat-zement mit Calciumsulfat aus kristallchemischer und mineralogischer Sicht. Habilitation, FAU Erlangen-Nürnberg, 2006.
- GOL2024 Gołaszewski, J.; Cygan, G.: Influence of temperature on rheological properties of self-compacting mortars and concretes in rest state. Archives of Civil Engineering, Vol. LXX, No. 4, pp. 255–269. ISSN 1230-2945, 2024.
- GÖT2006 Götz-Neunhoffer, F.: Modelle zur Kinetik der Hydratation von Calciumaluminat-zement mit Calciumsulfat aus kristallchemischer und mineralogischer Sicht. Habilitation, FAU Erlangen-Nürnberg, 2006.
- HAI2020 Haist, M., Link, J., Nicia, D. et al.: Interlaboratory study on rheological properties of cement pastes and reference substances: comparability of measurements performed with different rheometers and measurement geometries. Mater Struct 53, 92 (2020).
- HEI2007 Heinrich, J. (2007): Formgebung in der Keramik. In: Hermann Salmang, Horst Scholze und Rainer Telle (Hg.): Keramik (German Edition). Dordrecht: Springer.
- HID1996 Hidber, P. C.; Graule, T. J.; Gauckler, L. J. (1996): Citric acid - A dispersant for aqueous alumina suspensions. In: *Journal of the American Ceramic Society* 79 (7), S. 1857–1867.
- HOL2021 Holleyn, F.; Klein, L.; Krause, O.: Proper mixing is a still undervalued key issue for targeted development and fabrication of refractory monolithics for reproducible material properties, Proceedings of 64nd ICR, 68-71, 2021.
- HOR2019 Horn, S.; Edinger, M.; Barlag, S.; Setze, C.; Phosphatverflüssiger, die Hidden Champions - Studie über Phosphat-Aluminiumoxid Wechselwirkungen in LCC. Keramische Zeitschrift 71 (4), 28-35, 2019.
- JOH2014 John, E.; Gettu, R.: Effect of Temperature on Flow Properties of Superplasticized Cement Paste. ACI Mater. J., Title No. 111-M07, 67-76, 2014.
- JUN2014 Júnior, J. A. A.; Baldo, J. B. (2014): The Behavior of Zeta Potential of Silica Suspensions. In: NJGC 04 (02), S. 29–37. DOI: 10.4236/njgc.2014.42004.
- JUS2005 Justnes, H.; Vikan, H.: Viscosity of cement slurries as a function of solids content. Ann. Transactions of the Nordic Rheology Soc. 13 (2005) 75–82.
- KAK2024 Kakavand, M., Ibarra Plata, L. T., Zoch, J., Krause, O.: Enhanced rheological characterisation of vibratable castables: A comparative study between conventional slump tests and 3d spread flow measurements. Proceedings of 67nd ICR 2024, 158-161.
- 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 60th ICR 2017, 44–47, 2017.
- KAS2018 Kasper, J.; Grabenhorst, J.; Aneziris, C.; Dannert, C.: IGF Schlussbericht TSB-Keramik, IGF-Vorhaben Nr. 18732 BG, 2018.
- KAS2019 Kasper, J.; Dannert, C.; Koch, A.; Krause, O.: Impact of Ca²⁺ dissolution from CAC on the stability of matrix suspensions of deflocculated refractory castables: From mixing to the first setting, Proceedings of 62nd ICR, 34-39, 2019.

- KAS2021a Kasper, J.: Modellbildung zum Abbindeverhalten von PCE-verflüssigten und CA-Zement-gebundenen Feuerbetonen, Dissertation Universität Koblenz-Landau, 2021.
- KAS2021b Kasper, J.; Koch, A.; Krause, O.; Dannert, C.: IGF Schlussbericht RECY-BET, IGF-Vorhaben Nr. 20208 N, 2021.
- KAS2022 Kasper, J.; Krause, O.; Quirnbach, P.: Developing Setting Models for PCE-Dispersed and CA-Cement-Bonded Refractory Castables. *Refractories Worldforum* 14 (1), 2022, 38-44
- KHO2009 Khoo, K.; Teh, E.; Leong, Y.; Ong, B. C. (2009): Hydrogen bonding and interparticle forces in platelet α - Al_2O_3 dispersions: yield stress and zeta potential. In: *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* 25 (6), S. 3418–3424. DOI: 10.1021/la8036204.
- KIM2005 Kim, J.; Lawler, D. F. (2005): Characteristics of Zeta Potential Distribution in Silica Particles. In: *Bulletin of the Korean Chemical Society* 26 (7), S. 1083–1089. DOI: 10.5012/bkcs.2005.26.7.1083.
- 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.
- KOC2009 Kockegey-Lorenz, R.; Schmidtmeier, D.; Buhr, A.; Dutton, J. (2009): E-SY alumina for easy to use high-performance Castables. In: *Proceedings of 52nd ICR*, 86–88.
- KOC2011 Kockegey-Lorenz, R.; Buhr, A.; Zacherl, D.; Long, B.; Hayashi, S.; Dutton, J. (2011): Review of Matrix Aluminas for Refractory Formulations. *Proceedings UNITECR 2011*.
- KRA2017 Krause, O.; Holleyn, F.; Kasper, J.; Dannert, C.; Tischer, D.: CAC bond refractory castables – when does the hydraulic reaction take place in LC-castables? *Ceramic Materials*, 69, 3, (2017), ISSN 1505-1269, 192-197
- KRA2023 O. Krause, A. Pokhrel, L. T. Ibarra Plata, M. Kakavand, M. Bastian, C. Linden, C. Dannert, rheology of refractory castables - part 1: a novel 3d spread flow measuring device allows to determine more precisely the workability of refractory castables, *Proceedings of UNITECR 2023*, 232-235.
- KRI2005 Kriegesmann, J.: Sintern von keramischen Werkstoffen, in: *Technische keramische Werkstoffe* (J. Kriegesmann), 2005.
- KRU2022 Kruszelnicka, W.; Opielak, M.; Ambrose, K.; Pukalskas, S.; Tomporowski, A.; Walichnowska, P.: Energy-Dependent Particle Size Distribution Models for Multi-Disc Mill. *Materials*, 15, 6067, 2022.
- LEF2002 Lefevre, G.; Duc, M.; Lepeut, P.; Caplain, R.; Fédoroff, M.: Hydration of γ -alumina in water and its effects on surface reactivity. *Langmuir* 18 (20), 7530-7537, 2002.
- LEO2003 Leong, Y. K.; Ong, B. C. (2003): Critical zeta potential and the Hamaker constant of oxides in water. In: *Powder Technology* 134 (3), S. 249–254. DOI: 10.1016/j.powtec.2003.08.054.

- LES2010 Lesti, M.; Ng, S.; Plank, J.: Ca²⁺-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.
- MAA2009 Maas, S. G.: Optimierung trägerbasierter Pulverinhalate durch Modifikation der Trägeroberfläche mittels Sprühtrocknung. Cuvillier Verlag, 2009.
- 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.
- MAG2021 Magnon, E.; Cayeux, E.: Precise Method to Estimate the Herschel-Bulkley Parameters from Pipe Rheometer Measurements. *Fluids*, 6, 157, 2021.
- 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.
- MEZ2016 Mezger, T. G.: Das Rheologie Handbuch: Für Anwender von Rotations- und Oszillations-Rheometern. 5., vollständig überarb. Aufl. Hannover: Vincentz Network. ISBN 978-3-74860-012-1, 2016.
- 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.
- MOE2002 Möhmel, S.: Die Reaktionen von Calciumaluminaten bei Hydratation und thermischer Belastung, Habilitationsschrift TU Bergakademie Freiberg, 2002.
- MÖS2009 Möschner, G.; Lothenbach, B.; Figi, R.; Kretzschmar, R. (2009): Influence of citric acid on the hydration of Portland cement. In: *Cement and Concrete Research* 39 (4), S. 275–282. DOI: 10.1016/j.cemconres.2009.01.005.
- MYH2010 Myhre, B. (2010): Microsilica in refractory castables – surface properties and set. In: IREFCON. Kolkata, India.
- ORT1999 F. Ortega, R. Pileggi, P. Sepulveda and V. Pandolfelli, Optimizing Particle Packing in Powder Consolidation, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 8, (1999) 106-111.
- ORT2002 Ortega, F.; Pileggi, R.; Studart, A. et al.: IPS A Viscosity - PREDICTIVE PARAMETER. In: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 81 (1), S. 44–52, 2002.
- 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.
- PET2000 Pettersson, A.; Marino, G.; Pursiheimo, A.; Rosenholm, J. B. (2000): Electrosteric Stabilization of Al₂O₃, ZrO₂, and 3Y-ZrO₂ Suspensions: Effect of Dissociation and Type of Polyelectrolyte. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 228 (1), S. 73–81. DOI: 10.1006/jcis.2000.6939.
- 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.; Bassioni, G.; Dai, Z.; Keller, H.; Sachsenhauser, B.; Zouaoui, N. (2006): Neues zur Wechselwirkung zwischen Zementen und Polycarboxylat-Fließmitteln. In: IBAUSIL 16, S. 579–598.

- PLA2006b Plank, J.; Sachsenhauser, B. (2006): Impact of Molecular Structure on Zeta Potential and Adsorbed Conformation of α -Allyl- ω -Methoxypolyethylene Glycol-Maleic Anhydride Superplasticizers. In: ACT 4 (2), S. 233–239. DOI: 10.3151/jact.4.233
- RAU1963 Raupach, M.: Solubility of simple Aluminium Compounds expected in soils, I. Hydroxides and Oxyhydroxides. AJSR 1 (1), 28-35, 1963.
- REO2006 Roelofs, F.; Vogelsberger, W.: Dissolution kinetics of nanodispersed γ -alumina in aqueous solution at different pH: Unusual kinetic size effect and formation of a new phase. JCIS 303 (2), 450-459, 2006.
- ROE2008 Roelofs, F.; Vogelsberger, W.; Buntkowsky, G.: Kinetic Size Effect During Dissolution of a Synthetic γ -Alumina. Zeitschrift für Physikalische Chemie 222 (8-9), 1131-1153, 2008.
- RIC1989 Richter, F. H.; Winkler, E. W.; Baur, R. H.: The Calcium Binding Capacity of Polycarboxylates. JAOCS 66(11), 1666-1672, 1989.
- SAC2009 Sachsenhauser, B.: Kolloidchemische und thermodynamische Untersuchungen zur Wechselwirkung von α -Allyl- ω -methoxypolyethylenglykol-Maleinsäure-anhydrid-Co-polymeren mit CaCO_3 und Portlandzement. Promotion, TU München, 2009.
- SAL2007 Salmang, H.; Scholze, H.; Telle, R.: Keramik (German Edition). Springer, Dordrecht, 2007.
- SAL2011 Salomão, Rafael; Pandolfelli, Victor C. (2011): Citric acid as anti-hydration additive for magnesia containing refractory castables. In: *Ceramics International* 37, S. 1839–1842. DOI: 10.1016/j.ceramint.2011.03.050.
- SCH2012 Schnabel, M.; Buhr, A.; Dutton, J: Rheology of High Performance Alumina and Spinel Castables, refractories worldforum 4 [2], 95-100, 2012.
- SEF2015 Seffern, P., Klein, L., Tischler, D., Liersch, A.: Development of a silicon-infiltrated silicon carbide (SiSiC) friction layer by the doctor-blade technique using a computer-optimized calculation for the packing density. Materials Science Forum Vols 825-826 (2015) pp 264-270.
- SEN2010 Senapati, P.; Mishra, B.; Parida, A.: Modelling of viscosity for power plant ash slurry at higher concentrations: Effect of solids volume fraction, particle size and hydrodynamic interactions. Powder Technology 197 (1-2), 1–8, 2010.
- TOR2013 Torrén-Martín, D.; Fernández-Carrasco, L.; Martínez-Ramírez, S.; Ibáñez, J.; Artús, L.; Matschei, T. (2013): Raman Spectroscopy of Anhydrous and Hydrated Calcium Aluminates and Sulfoaluminates. In J. Am. Ceram. Soc. 96 (11), pp. 3589-3595
- TSC1986 Tschegg E. K., „Prüfeinrichtung zur Ermittlung von bruchmechanischen Kennwerten“. Austrian Patent AT 390328B, 1986.
- UEB2016 Uebachs, S.: Charakterisierung und Modellierung des Fließverhaltens von selbstverdichtendem Beton, Dissertation Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, 2016.

- 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.
- WEF1987 Wefers, K.; Misra, C.: *Oxides and Hydroxides of Aluminium*. Alcoa Laboratories, 1987.
- 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, p. 251-262, 2007.
- ZIM2022 Zimmer, S., Kehren, J., Klein, L. *et al.* Raman-Spektroskopie ermöglicht neue Einblicke in die keramische Welt. *Keram. Z.* **74**, 48–55 (2022). <https://doi.org/10.1007/s42410-022-0557-9>