

Einfluss von Alkalisalzen und Fließmitteln auf die Hydratation von Calciumsulfathalbhydrat

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

an der Fakultät Bauingenieurwesen der
Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von
Manuela Marschetzky (geb. Hartmann)

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. H.-M. Ludwig
Prof. Dr. rer. nat. H.-U. Hummel
Prof. Dr. rer. nat. B. Middendorf

Die öffentliche Disputation fand am 11.10.2013 in Weimar statt.

Diese Dissertation kann als Druckversion bezogen werden über:

Bauhaus-Universität Weimar
F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Professur Werkstoffe des Bauens
Direktor: Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig

ISBN 978-3-00-044319-0

Für Lieschen.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum von 2009 bis 2012 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar.

Herzlich bedanken möchte ich mich bei meinem Doktorvater, dem Leiter der Professur Werkstoffe des Bauens, Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig, für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit, für seine sehr gute Betreuung und die hilfreichen fachlichen Anregungen. Ich danke Herrn Dr. Fischer für die stetige und umfassende Unterstützung, die zahlreichen Diskussionen und die sehr gute Zusammenarbeit. Bedanken möchte ich mich weiterhin bei allen wissenschaftlichen und technischen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des F. A. Finger-Instituts für Baustoffkunde für die vielfältige Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Für die Finanzierung dieses interessanten Forschungsvorhabens möchte ich mich bei der Firma BASF SE, Ludwigshafen bedanken. Besonderer Dank gilt Herrn Dr. Bräu sowie Herrn Dr. Loges von der BASF Construction Polymer GmbH in Trostberg für die sehr gute Zusammenarbeit, die konstruktive Kritik und die anregenden Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Dank gilt außerdem der Knauf Gips KG für die freundlicherweise zur Verfügung gestellten Calciumsulfatbaustoffe.

Meinen Dank möchte ich an dieser Stelle auch meiner Familie und meinen Freunden aussprechen, die mir während der Zeit der Promotion viel Verständnis und Unterstützung entgegenbrachten.

Inhaltsverzeichnis

Verwendete Abkürzungen.....	3
Einleitung und Problemstellung.....	4
1 Hydratation von Calciumsulfathalbhydrat – Stand der Forschung.....	5
1.1 Phasen im System Calciumsulfat.....	5
1.1.1 Calciumsulfatdihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).....	5
1.1.2 Calciumsulfathalbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$).....	6
1.1.3 Anhydrit III (CaSO_4).....	7
1.1.4 Anhydrit II (CaSO_4).....	7
1.2 Hydratation im Calciumsulfatsystem.....	7
1.2.1 Theorien zur Hydratation von Halbhydrat.....	7
1.2.2 Hydratationsverlauf und Einflussfaktoren.....	8
2 Der Einfluss von Alkalisalzen auf die Hydratation von Calciumsulfathalbhydrat.....	15
2.1 Stand der Forschung.....	15
2.2 Experimentelles.....	19
2.2.1 Material.....	19
2.2.2 Hydratationsprozess.....	20
2.2.3 Löslichkeit.....	20
2.2.4 Lösungsgeschwindigkeit.....	21
2.2.5 Keimbildung.....	21
2.2.6 Kristallwachstum.....	22
2.2.7 Festigkeitseigenschaften.....	22
2.3 Ergebnisse und Diskussion der experimentellen Untersuchungen.....	23
2.3.1 Hydratationsprozess.....	23
2.3.2 Löslichkeit.....	25
2.3.3 Lösungsgeschwindigkeit.....	28
2.3.4 Zusammenfassung und ergänzende Betrachtungen zur Ionenkonzentration in Abhängigkeit vom verwendeten Alkalisalz.....	33
2.3.5 Keimbildung.....	35
2.3.6 Kristallwachstum.....	43
2.3.7 Beeinflussung der Festigkeit.....	49
2.4 Zusammenfassung.....	51
3 Der Einfluss von Fließmitteln auf die Hydratation von Calciumsulfathalbhydrat.....	53
3.1 Stand der Forschung.....	53
3.2 Experimentelles.....	56
3.2.1 Material.....	56
3.2.2 Fließmaß und Auslaufzeit.....	57
3.2.3 Dispergierfähigkeit.....	57
3.2.4 Festigkeitseigenschaften.....	57
3.2.5 Hydratationsprozess.....	57
3.2.6 Adsorption der Fließmittel an Calciumsulfatdihydrat und Messung der Oberflächenspannung.....	57
3.2.7 Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit.....	58
3.2.8 Keimbildung.....	58
3.2.9 Kristallwachstum.....	58

3.3	Ergebnisse und Diskussion der experimentellen Untersuchungen	59
3.3.1	Fließmaß und Auslaufzeit	59
3.3.2	Dispergierfähigkeit	61
3.3.3	Beeinflussung der Festigkeit	62
3.3.4	Adsorption der Fließmittel an Calciumsulfatdihydrat und Betrachtung der Oberflächenspannung	63
3.3.5	Hydratationsprozess	66
3.3.6	Löslichkeit	68
3.3.7	Lösungsgeschwindigkeit	69
3.3.8	Keimbildung	72
3.3.9	Kristallwachstum	77
3.4	Zusammenfassung	83
4	Gesamtzusammenfassung	85
5	Literatur	88
6	Anhang	98

Verwendete Abkürzungen

Formelzeichen und Einheiten

dQ/dt	[J/gh]	Wärmeentwicklungsrate
F	[N]	Kraft
Q (t)	[J/g]	Gesamtwärmemenge
s	[Bezug]	Standardabweichung
T	[°C]	Temperatur
σ_b	[N/mm ²]	Biegespannung
κ	[mS/cm]	elektrische Leitfähigkeit

Abkürzungen

A II	Anhydrit II, schwerlöslicher und unlöslicher Anhydrit
A III	Anhydrit III, löslicher Anhydrit
CaCl ₂	Calciumchlorid
DCA	differentialkalorimetrische Analyse
DH	Dihydrat
ESEM	spezielle Variante der Rasterelektronenmikroskopie (engl.: environmental scanning electron microscope)
EDX	energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalytik (engl.: energy dispersive X-ray spectroscopy)
FM	Fließmittel
HH	Halbhydrat
KCl	Kaliumchlorid
K ₂ SO ₄	Kaliumsulfat
NaCl	Natriumchlorid
Na ₂ SO ₄	Natriumsulfat
(NH ₄) ₂ SO ₄	Ammoniumsulfat
NH ₄ Cl	Ammoniumchlorid
MgCl ₂	Magnesiumchlorid
MgSO ₄	Magnesiumsulfat
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
REM	Rasterelektronenmikroskop (engl.: scanning electron microscope)
TOC	Gehalt an organischem Kohlenstoff (engl.: total organic carbon)
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: X-ray diffraction)
α -HH	Alpha-Halbhydrat
β -HH	Beta-Halbhydrat (Stuckgips)

Einleitung und Problemstellung

Die Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit von Calciumsulfatbindemitteln war und ist Gegenstand verschiedenster wissenschaftlicher Untersuchungen. Von Beginn des vergangenen Jahrhunderts bis heute entstanden zahlreiche Arbeiten, die sich mit der Wirkung von Sulfaten und Chloriden der Alkalimetalle befassen [CAMERON, SEIDELL (1902), LEWRY, WILLIAMS (1994)]. Die Aussagen beziehen sich jedoch lediglich auf bestimmte Teilprozesse der Hydratation oder das ausgebildete Gefüge und sind zum Teil widersprüchlich. Ein Verständnis für die Wirkungsweise der verschiedenen Zusätze wird jedoch mit steigender Komplexität moderner Bindemittelrezepturen zunehmend wichtiger. In der praktischen Anwendung werden dem Calciumsulfatbindemittel Kombinationen verschiedenster Zusätze beigegeben, um den Anforderungen an Gipskartonplatten, Gipsfaserplatten, Putz u. Ä. gerecht zu werden. Für eine Abschätzung der Wechselwirkungen sind Kenntnisse über den Einfluss der einzelnen Zusätze auf die Hydratation daher unbedingt erforderlich. Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Auswirkung der Alkalisulfate und Alkalichloride auf die verschiedenen Phasen der Hydratation von Calciumsulfathalbhydrat systematisch zu analysieren. Zu diesem Zweck werden Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates sowie Keimbildung und Kristallwachstum des Dihydrates untersucht. Die Auswertung der einzelnen Reaktionsabschnitte erfolgt unter Berücksichtigung des Gesamtprozesses der Hydratation in Pasten. Die daraus resultierenden Methoden und Ergebnisse werden weiterführend für die Untersuchung einer zweiten Zusatzmittelgruppe, die der Fließmittel, herangezogen.

Die Verwendung von Fließmitteln zur Optimierung von Konsistenz und benötigter Wassermenge ist heute für zahlreiche Praxisanwendungen im Bereich der Calciumsulfatbindemittel nicht mehr wegzudenken. Im Vergleich zum Zementssystem ist die Wirkungsweise von Fließmitteln im Calciumsulfatsystem jedoch weitaus weniger erforscht [PENG ET AL. (2005)]. Die Aussagen beziehen sich oftmals ausschließlich auf den Verflüssigungseffekt oder beleuchten nur bestimmte Teilprozesse der Hydratation. Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit ist es daher, die aktuell in der Industrie eingesetzten Fließmitteltypen nicht nur hinsichtlich des Verflüssigungseffektes, sondern auch bezüglich ihrer Wirkung auf die Hydratation zu untersuchen. Dabei erfolgen sowohl die Betrachtungen des Hydratationsverlaufes in Pasten als auch eine gesonderte Betrachtung der Keimbildung und des Kristallwachstums. Bei den verwendeten Fließmitteln handelt es sich um ein Polykondensat, ein Polycarboxylatether sowie ein seit 2011 auf dem Markt befindliches Kammpolymer mit Phosphatgruppen.

Calciumsulfathaltige Materialien bilden die Basis für einen der ältesten Baustoffe der Welt. Funde aus der Stadt Catal Huyuk in Kleinasien belegen die Anwendung von gebranntem Gips bereits in der Zeit um 9000 v. Chr. [SCHNEIDEGGER (1990)]. Dennoch handelt es sich nicht um einen unzeitgemäßen Baustoff. Das Beispiel REA-Gips zeigt, dass Calciumsulfatbindemittel mit einem vergleichsweise niedrigen Energieaufwand aus Nebenprodukten hergestellt werden können [FFE (1999)]. Im Rahmen der aktuellen Bestrebungen CO₂ einzusparen, rückt auch die Verwendung von Calciumsulfat in Bindemittelsystemen für den Innen- und Außenbereich erneut in den Vordergrund [LUDWIG (2011)]. Mit ihrem Beitrag zum besseren Verständnis der Wirkungsweise von Alkalisalzen und Fließmitteln im Calciumsulfatsystem ist die Arbeit somit ein Wegbegleiter für eines der ältesten Baumaterialien der Welt auf seinem Weg in die Zukunft.

1 Hydratation von Calciumsulfathalbhydrat – Stand der Forschung

1.1 Phasen im System Calciumsulfat

Für das Verständnis der Umwandlung von Calciumsulfathalbhydrat (HH) in Calciumsulfatdihydrat (DH) erfolgt zunächst ein kurzer Überblick der Phasen im System Calciumsulfat. Die für die vorliegende Arbeit relevanten Phasen sind das abbindefähige Halbhydrat und das nicht abbindefähige Dihydrat. Zur Stabilisierung der Eigenschaften wurde das verwendete Material, entsprechend NOWAK, FISCHER (2009), gezielt gealtert. Durch die Umwandlung des löslichen Anhydrits (A III) in HH und die anschließende Trocknung verbleibt im Bindemittel weder A III noch freie Feuchte. Der Anteil an schwerlöslichem Anhydrit (A II) ist gering. Dementsprechend erfolgt die Betrachtung der Phasen A II und A III nachstehend nur in Grundzügen. Auf Anhydrit I wird nicht eingegangen, da sich dieser Hochtemperaturanhydrit bei Temperaturen unterhalb von etwa 1180 °C in A II umwandelt.

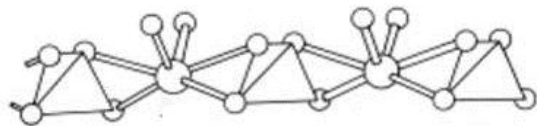


Abbildung 1 Kettenstruktur der Calciumsulfate [ABDUSSALJAMOV (2003)]

Allen benannten Calciumsulfaten liegt die in Abbildung 1 dargestellte Kettenstruktur zu Grunde. Dabei sind die Tetraeder der Sulfationen über die Sauerstoffatome mit je zwei der Ca-Kationen verbunden [HUMMEL (1999), ABDUSSALJAMOV (2003)].

1.1.1 Calciumsulfatdihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)

Calciumsulfatdihydrat ist sowohl das Ausgangsprodukt als auch das verfestigte Endprodukt, wie Formel 1 und Formel 2 verdeutlichen. Unter der Bezeichnung Gips bekannt, stellt es ein weitverbreitetes, natürlich vorkommendes Mineral dar. Zudem fällt Calciumsulfatdihydrat

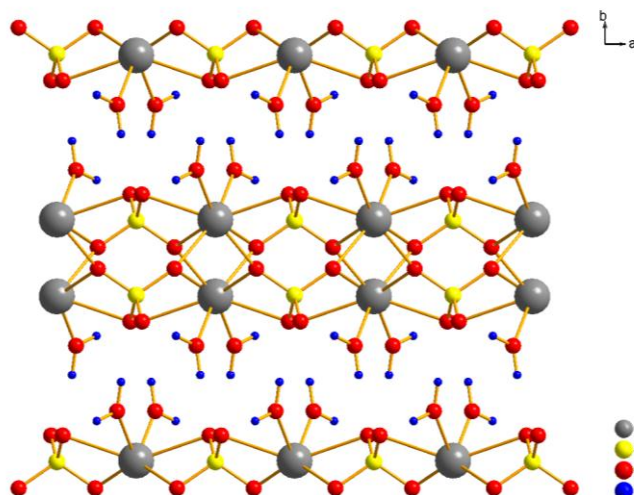
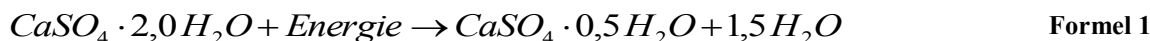


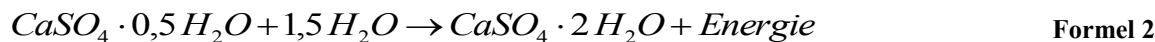
Abbildung 2 Struktur des Dihydrates nach PEDERSEN (1982)

auch als Reaktionsprodukt bzw. Nebenprodukt chemischer und technischer Prozesse an. Dabei bildet es sich durch Umsetzung von Calciumverbindungen, im Allgemeinen CaCO_3 oder Ca(OH)_2 , mit Schwefelsäure. Der bei der Entschwefelung der Rauchgase von Kraftwerken anfallende REA-Gips ist sehr rein und kann als Rohstoff zur Gipserzeugung direkt verwendet werden. Bereits 1999 wurden nahezu 50 % der in Deutschland hergestellten Gipsprodukte aus REA-Gips hergestellt [FFE (1999)].

Die Reaktionsgleichung für die Entwässerung von Dihydrat zu Halbhydrat lautet:



Die Reaktionsgleichung für die Rehydratation von Halbhydrat zu Dihydrat entspricht:



DH hat von allen Calciumsulfatphasen mit $2,31 \text{ g/cm}^3$ die geringste Dichte und mit $2,05 \text{ g/l}$ die geringste Löslichkeit in H_2O ($20 \text{ }^\circ\text{C}$). Es kristallisiert monoklin und ist unterhalb von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil. Der Kristallwasseranteil liegt bei $20,92 \text{ M.-%}$. Strukturell besteht Dihydrat aus Doppelschichten der CaO_8 -Polyeder, deren Ecksauerstoffe gleichzeitig zu unregelmäßigen SO_4 -Tetraedern oder zu Wassermolekülen gehören. Die Wassermoleküle liegen in einer Doppellage zwischen den CaO_8 -Polyederschichten (Abbildung 2).

1.1.2 Calciumsulfahalbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$)

Calciumsulfahalbhydrat hat einen Kristallwasseranteil von $6,21 \text{ M.-%}$ und wird entsprechend der jeweiligen Morphologie unterteilt in Alphahalbhydrat (α -HH) und Betahalbhydrat (β -HH). In Bezug auf die chemische und kristallographische Struktur sind beide Formen identisch, d.h. es handelt sich nicht um divergente Phasen, sondern um Formen mit unterschiedlicher Oberflächenaktivität [SPÄTH (1951), FOERST (1957), SCHWIETE ET AL. (1969), LEHMANN, METHA (1973)]. Alphahalbhydrat kristallisiert kompakt monoklin, hat eine Löslichkeit von $6,7 \text{ g/l}$ in H_2O ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) und besitzt eine Dichte von $2,76 \text{ g/cm}^3$ [SPÄTH (1951), FOERST (1957)]. Die gut ausgebildeten Kristalle entstehen, wenn sich die Ausgangsstoffe

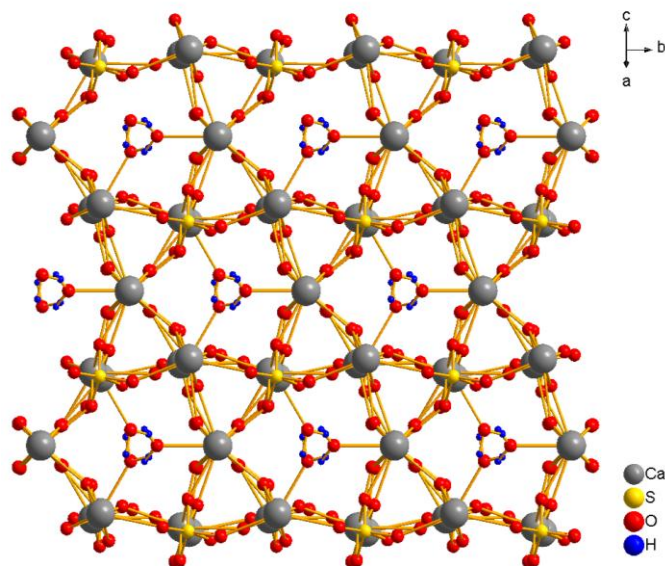


Abbildung 3 Struktur des Halbhydrates nach WEISS, BRÄU (2009)

unter Anwesenheit von Feuchtigkeit langsam und bei gleichmäßiger Temperatur umwandeln können. Betahalbhydrat, mit einer Dichte von $2,62 \text{ g/cm}^3$ und einer Löslichkeit von $8,8 \text{ g/l}$ in H_2O ($20 \text{ }^\circ\text{C}$), kristallisiert ebenfalls monoklin. Die Herstellung erfolgt mittels trockener Entwässerung, d.h. die Feuchtigkeit entweicht bei der Umwandlung der Ausgangsstoffe explosionsartig. Dabei entstehen aufgelockerte, poröse Partikel mit hoher innerer Oberfläche und Defekten im Kristallgitter. Die Kristalle besitzen dementsprechend im Vergleich zu α -HH eine höhere Reaktivität. Die Reaktion vom Dihydrat zum Halbhydrat führt zu einem starken Strukturumbau [TIETZ (1978)]. Durch die Entwässerung bilden sich weiträumige Kanäle und die in Abbildung 2 dargestellte perfekte Spaltbarkeit geht verloren (Abbildung 3).

1.1.3 Anhydrit III (CaSO_4)

Aus der jeweiligen HH-Modifikation entsteht durch weitere Entwässerung der lösliche Anhydrit in der α - oder β - Form. Dabei bleibt die Lage der Atome sowie die Struktur des HH weitgehend erhalten, lediglich die durch die Wasserbindung verursachten geringfügigen Verrückungen und Verdrehungen werden aufgehoben [NENNINGER (1960)]. Bedingt durch diese minimalen Veränderungen des Kristallsystems bei der Entwässerung ist eine schnelle Rekristallisation in HH durch Wasseraufnahme möglich. Die bereits durch normale Raumfeuchte gewährleistete ausgeprägte Reaktionsbereitschaft von A III ist eine Ursache für die lagerungsbedingte Veränderung von AIII-haltigen Calciumsulfatbindemitteln [NOWAK, FISCHER (2009)].

1.1.4 Anhydrit II (CaSO_4)

Durch weiteres Erhitzen erfolgt die Umwandlung von A III in das orthorhombische A II, unter vollkommener Umbildung des Kristallgitters. Mit rund $2,95 \text{ g/cm}^3$ hat A II die größte Dichte aller Phasen. A II ist zwischen $40 \text{ }^\circ\text{C}$ und $1180 \text{ }^\circ\text{C}$ stabil. Unterhalb von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ geht es in Anwesenheit von Wasser über die Lösungsphase in DH über. Die Löslichkeit liegt bei $2,7 \text{ g/l}$ in H_2O ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) [FOERST (1957)].

1.2 Hydratation im Calciumsulfatsystem

1.2.1 Theorien zur Hydratation von Halbhydrat

Die ersten wissenschaftlichen Arbeiten zu chemisch-physikalischen Grundlagen der Hydratation des gebrannten Gipses wurden 1765 von LAVOISIER und 1887 von LE CHATELIER veröffentlicht. Die Kristallisationstheorie, auf Basis des Lösungszustandes und der Bildung von Dihydratkristallen aus übersättigter Lösung, hat in ihren Grundzügen bis heute Bestand. Die von CAVAZZI (1913) und TRAUBE (1919) postulierte Theorie eines kolloidalen Zwischenstadiums („Gipsgel“) wurde von zahlreichen Autoren, darunter OSTWALD, WOLSKI (1919), BUDNIKOFF (1927), BECHERER, FIEDLER (1955) und KRÖNERT, HAUBERT (1972) behandelt. Die Untersuchungen führten jedoch zu dem Ergebnis, dass in keiner Phase des Erhärtungsvorganges ein Gelzustand vorliegt. Die von FIEDLER (1958) veröffentlichte Theorie des Abbindens durch ein sprunghaftes Umschlagen des Gitters konnte FISCHER, K.W. (1963) widerlegen. Durch die Einbeziehung topochemischer Vorgänge bei der Betrachtung der Halbhydrathydratation zeigten PEREDERIJ (1956), EIPELHAUER (1963), FISCHER, K.W. (1963) und STOJADINOVIC (1966) eine weitere Theorie zur Erhärtung auf. Topochemische Prozesse sind als Vorgänge definiert, bei denen Struktur und Morphologie der Ausgangsstoffe auf den Reaktionsablauf und die Eigenschaften des Endproduktes starken Einfluss haben. Die Umwandlungen sind im Wesentlichen dadurch bestimmt, dass die Umsetzung örtlich gebunden ist und am festen Stoff erfolgt. Demnach schreitet bei dieser örtlich gebundenen Hydratation die Reaktionsfront vom Rande des hydratisierten Halbhydratpartikels in Richtung Kern. TROILLIER, GUILHOT (1976) führten Versuche in Wasserdampf und wässriger Lösung durch und bestätigten die Gültigkeit der Kristallisationstheorie nach LE CHATELIER. Sie verwiesen weiterhin auf einen zweiten Hydratationsmechanismus, indem sie ohne Anwesenheit einer flüssigen Phase einige Halbhydratproben mittels Wasserdampf hydratisierten. Da eine Reaktion mit gasförmigem Wasser aus thermodynamischer Sicht ausgeschlossen ist, kann auch hier von einer Reaktion mit der auf der Halbhydratoberfläche kondensierten (flüssigen) Phase ausgegangen werden.

Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit dem Standpunkt von BERTOLDI (1976), der zwar die Kristallisation aus übersättigter Lösung als den vorherrschenden Wachstumsmechanismus ansah, jedoch die topochemische Reaktion als untergeordnete Variante nicht ausschloss. Entsprechend MIDDENDORF (2002) findet die Hydratation von α -HH unter technisch üblichen Wasser/Gips-Werten zu einem signifikanten Anteil rein topochemisch statt. Die ramanspektroskopischen Untersuchungen von NIEMANN (2004) zeigen, dass die Umwandlung von α -HH Pasten über die Lösungsphase stattfindet. Die topochemische Reaktion ist demnach als ein örtlich am Feststoff gebundener Lösungs- und Kristallisationsprozess zu verstehen. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Kristallisation aus übersättigter Lösung den maßgeblichen Reaktionsmechanismus darstellt, die topochemische Reaktion unter bestimmten Versuchsbedingungen jedoch ebenfalls stattfindet. Das Hydratationsgefüge von erhärteten Pasten besteht somit aus Kristallaggregaten, die aus der Lösung ausgeschieden wurden und örtlich gebundenem, topochemisch gebildeten Dihydrat. Der Übergang dieser Bereiche verläuft jedoch ohne scharfe Grenzen. Es ist anzunehmen, dass der Anteil der topochemischen Reaktion mit sinkender Korngröße des Ausgangsmaterials und steigendem Wasser/Feststoff-Verhältnis abnimmt [KRÖNERT, HAUBERT (1975), SATTLER, BRÜCKNER (2001)].

1.2.2 Hydratationsverlauf und Einflussfaktoren

Neben dem chemischen Prozess des Hydratisierens verläuft ein physikalischer Prozess des mechanischen Versteifens [FOERST (1957)]. Da beide Vorgänge nicht linear verlaufen, ist es nicht möglich, vom Hydratationsverlauf direkt auf die Versteifungszeiten zu schließen [PEISLER (1977), FISCHER, H.-B., HENNING (1991)]. Die Versteifung beginnt, wenn ein gewisser Teil des Halbhydrats bereits hydratisiert ist und endet deutlich vor Abschluss der Dihydratbildung [PEISLER (1977)]. Dieser Zusammenhang wird bestätigt durch den von MÜLLER (2007) ermittelten Hydratationsgrad von maximal 0,06 zu Versteifungsende (Stuckgips, 20 Min.).

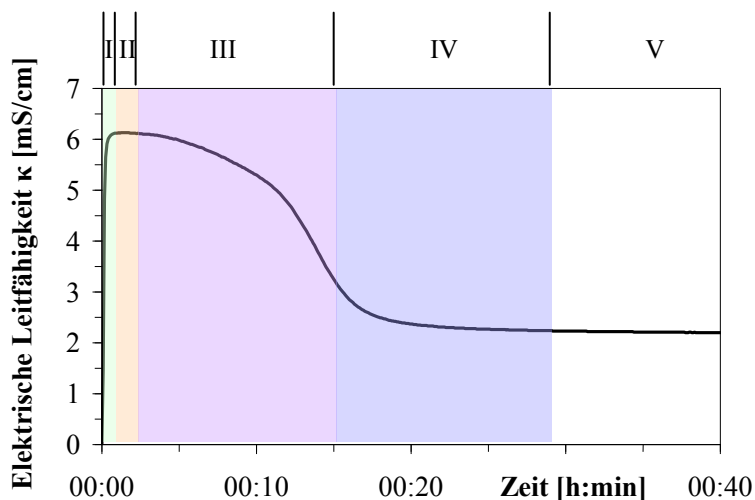


Abbildung 4 Phasen der Hydratation anhand einer Leitfähigkeitskurve ($w/b = 20$, β -HH, 25°C)

dominierenden Prozesse lässt sich jedoch eine Einteilung vornehmen. Abbildung 4 zeigt die Einteilung der Phasen des Hydratationsverlaufs am Beispiel einer konduktometrischen Messung und in Anlehnung an FISCHER, H.-B. (1994).

Zahlreiche Autoren haben den Erhärtungsprozess in Stadien eingeteilt. Die Anzahl der Stadien variiert von 3 in KRÖNERT, HAUBERT (1975) bis 6 in FISCHER, K.W. (1963) und richtet sich sowohl nach dem Betrachtungsstandpunkt als auch danach, ob die reine Hydratation oder der gesamte Erhärtungsprozess untersucht wurden. Eine exakte Trennung der Hydratationsvorgänge ist zwar angesichts lokaler Effekte nicht möglich, auf Grundlage von Kenntnissen über die jeweils

Dabei wird die Kurve der elektr. Leitfähigkeit in die folgenden 5 Stadien unterteilt: I Auflösung, II Keimbildung, III Kristallwachstum, IV verlangsamtes Kristallwachstum und Reaktionsende. Die Einteilung der Kapitel in dieser Arbeit erfolgt abgegrenzt nach den nachstehend aufgeführten physikalisch-chemischen Vorgängen.

Auflösung

Abbildung 5 zeigt die Löslichkeit der verschiedenen Calciumsulfatphasen in Abhängigkeit von der Temperatur. Im Temperaturbereich bis 40 °C veranschaulicht die Darstellung die höhere Löslichkeit der abbindefähigen Phasen im Vergleich zu Dihydrat und damit die Triebkraft der Hydratationsreaktion. Des Weiteren verdeutlicht die Abbildung die höhere Löslichkeit von β -HH gegenüber α -HH.

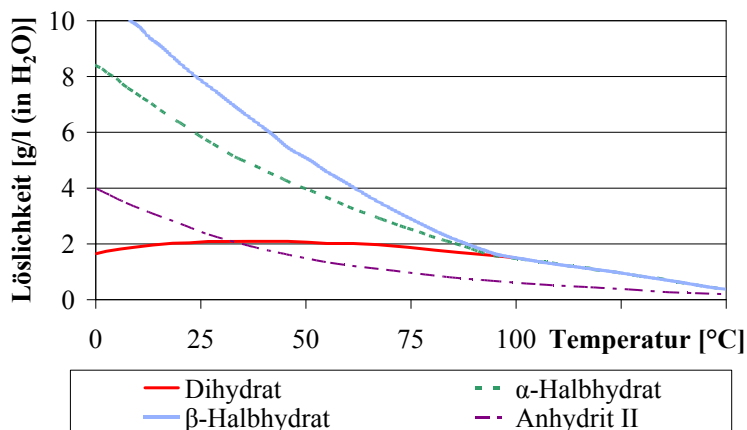


Abbildung 5 Temperatureinfluss auf die Löslichkeit der Phasen im System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [HENNING, KNÖFEL (1997)]

entsprechend der höheren Löslichkeit des Halbhydrats im Vergleich zum Dihydrat entsteht eine in Bezug auf DH übersättigte Lösung. Mit dem Ziel, diese Übersättigung im System abzubauen, wird Dihydrat ausgefällt. Zeitgleich löst sich stetig neues Halbhydrat und erhält somit die Übersättigung aufrecht. Die Auflösungsgeschwindigkeit ist definiert als Zunahme der Ionenkonzentration pro Zeiteinheit. Sie ist abhängig von der Konzentration gelöster Calcium- und Sulfationen und verringert sich exponentiell mit steigender HH-Konzentration [HAUBERT, KRÖNERT (1976)]. Untersuchungen von AMATHIEU, BOISTELLE (1988) und BRAND, BOSBACH (2001) zeigen, dass die Lösungsgeschwindigkeit bei hohem Wasser/ Feststoff-Verhältnis oberflächenkontrolliert und mit abnehmendem Wassergehalt oder steigendem Hydratationsgrad diffusionskontrolliert verläuft. Als primäre Faktoren dieser Reaktionen können die Temperatur, der Untersättigungsgrad der flüssigen Phase, die spezifische Oberfläche und kristallographische Besonderheiten der festen Phase angenommen werden, [BOSBACH, RAMMENSEE (1994), NIEMANN (2004)]. NIEMANN (2004) zeigt mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscope, AFM), dass die Auflösungsrate von der Nanotopographie der Halbhydratoberfläche abhängt. Die Auflösung findet nicht homogen auf der gesamten Oberfläche statt, sondern bevorzugt an Stufen- und Schraubenversetzungen (Störung im Kristallgitter). Die Ergebnisse zeigen eine oberflächenkontrollierte Auflösungsrate, welche mit zunehmender Nähe zum Gleichgewicht absinkt. Weiterhin sind die Löslichkeit und die Auflösungsgeschwindigkeit abhängig vom verwendeten Lösungsmittel, den Druckbedingungen, der Anwesenheit von Fremdstoffen, dem pH-Wert und der Rührintensität [MÜLLER (2007)].

Beim Einstreuen von Calciumsulfathalbhydrat in Wasser setzt sofort das Auflösen der Ausgangskristalle ein. Durch das Dissoziieren in Ca^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen kommt es zu einem Anstieg in der Leitfähigkeitskurve im ersten Stadium der Hydratation (Abbildung 4). Im Verlauf des Auflösungsprozesses wird insbesondere in der Nähe von schnell auflösenden Kristallen die Sättigungskonzentration von Dihydrat rasch erreicht. Das heißt, ent-

Keimbildung

Keimbildung ist eine unerlässliche Voraussetzung für Kristallisation. Grundlage für die Entstehung der Keime ist eine Übersättigung, und zwar über den sogenannten OSTWALD-MIERS-BEREICH hinaus. Entsprechend den Randbedingungen existiert immer eine kritische Keimgröße. Unterkritische Keime, die kleiner als der kritische Keimradius sind, werden wieder aufgelöst. Ihre Auflösung ist mit einem größeren Energiegewinn verbunden als ihr Wachstum. Keime, die mindestens diese kritische Größe aufweisen, wachsen weiter [MATZ (1969)]. Mit steigender Übersättigung verringert sich dieser kritische Keimradius, was zu einer beschleunigten Keimbildung und einer höheren Keimbildungsrate führt [MATZ (1969), CÖLFEN, ANTONIETTI (2008)]. Dieser Zusammenhang wird durch Formel 3 verdeutlicht, wobei σ die Grenzflächenspannung, v das molare Volumen, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und S die Übersättigung berücksichtigt, [Singh, Middendorf (2007)].

$$r_c = \frac{2 \sigma v}{k T \log S} \qquad \text{Formel 3}$$

Entstehen die Keime unbeeinflusst von Fremdkörperoberflächen, handelt es sich um eine homogene Keimbildung. Wird die Keimbildung durch andere Stoffe (Fremdkeime) katalysiert, spricht man von heterogener Keimbildung. Sekundäre Keime entstehen, z.B. beim Mischvorgang, wenn sich durch Kollisionen bereits vorhandener Kristalle Aggregate lösen. Eine dritte Art, die Kristallisation zu initiieren, ist das Einbringen von Impfkristallen, z.B. durch Zugabe fein gemahlener Dihydratpartikel.

In Bezug auf die Frage, welche Art der Keimbildung maßgebend ist, gibt es verschiedene Auffassungen. Unter praktischen Bedingungen stehen von Beginn an Halbhydratoberflächen zur Verfügung. Dem entsprechend schlussfolgern verschiedene Autoren, darunter AMATHIEU, BOISTELLE (1988) und MÜLLER (2007), dass die Bildung der primären Keime im betrachteten System bevorzugt durch heterogene Keimbildung stattfindet. Da bei der heterogenen Keimbildung nur ein Teil der Keimoberfläche an die Lösung angrenzt und somit weniger Oberflächenenergie benötigt wird, ist sie entsprechend WILKE (1988) gegenüber der homogenen Keimbildung energetisch begünstigt. Im Gegensatz dazu postulieren BRAND, BOSBACH (2001), ALIMI ET AL. (2003) und (2004) sowie NIEMANN (2004), dass zu Beginn der Reaktion eine homogene Keimbildung stattfindet (Übersättigung > 3). Erst im weiteren Reaktionsverlauf wird die heterogene Keimbildung mit abnehmender Übersättigung maßgebend. Hierbei könnten zwei Punkte kritisch angemerkt werden: 1. Die Untersuchungen basieren nicht auf der Kristallisation durch Halbhydratauflösung, sondern durch Kristallisation aus CaCl_2 und Na_2SO_4 (Hintergrundelektrolyte). 2. Raue Gefäßoberflächen oder die von NIEMANN (2004) verwendeten Latex-Partikel sollen die heterogene Keimbildung provozieren, verursachen im Gegensatz zu Halbhydratoberflächen jedoch keine lokalen Übersättigungen. Dennoch stehen die Ergebnisse in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von HAUBERT, KRÖNERT (1977) im realen System. Die Autoren veranschaulichen in Suspensionen die heterogene Keimbildung, welche infolge starker lokaler Übersättigung direkt auf der Halbhydratkristalloberfläche stattfindet. Am Beispiel von Pasten verweisen sie auf eine homogene Keimbildung zu Beginn der Reaktion und eine sich anschließende heterogene Keimbildung an Fehlstellen und Verunreinigung. Dies steht in Übereinstimmung mit den Aussagen von NIEMANN (2004): In gering übersättigten Lösungen (mit HH als Feststoffanteil) ist die heterogene Keimbildung der wahrscheinlichste Keimbildungsmechanismus.

In stärker übersättigten Lösungen wird die homogene Keimbildung immer dominierender, da die kritische Keimgröße sinkt und die Wahrscheinlichkeit, stabile Cluster zu bilden, steigt. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass für die Betrachtung der Keimbildung im System Calciumsulfat weder die homogene noch die heterogene Keimbildung ausgeschlossen werden darf.

Entsprechend CÖLFEN, ANTONIETTI (2008) ist der Prozess der Kristallisation in der Keimbildungsphase (Phase II in Abbildung 4) stark gehemmt, dennoch vollzieht sich eine Bildung von nicht kristallinen Vorprodukten. Phase II wird in der Literatur oft als dormante Periode oder Ruhestadium bezeichnet, da z.B. die Leitfähigkeit in diesem Zeitraum praktisch konstant bleibt [Fischer, H.-B. (1994), Müller (2007)]. Dabei kann es sich jedoch nur um eine scheinbare Ruhephase handeln. Die konstante Leitfähigkeit lässt vermuten, dass sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, d.h. die Bildung der Keime verbraucht so viele Ionen wie durch die weitere Auflösung des Halbhydrats nachgeliefert werden. Die homogene Keimbildung aus übersättigter Lösung basiert auf zufälligen statistischen Bewegungen gelöster Ionen. Gesteuert durch die Brown'sche Molekularbewegung und die Coulomb-Wechselwirkung bilden sich Cluster in der Lösung ständig neu und lösen sich wieder auf. Erst ab einer genügend großen Anzahl agglomerierter Teilchen erreichen einzelne Cluster eine kritische Größe (Induktionszeit). Erreicht ein Kristallkeim den Radius eines stabilen Keims, wächst er weiter zu einem makroskopischen Kristall [AMATHIEU, BOISTELLE (1988), NIEMANN (2004)]. Die heterogene Keimbildung wird meist in zwei Schritte unterteilt. Zuerst erfolgt auf dem Substrat (HH-Oberfläche, Verunreinigung) die Bildung einer Adsorptionsschicht aus der übersättigten Phase. Anschließend kommt es in der adsorbierten Schicht zur Bildung eines kritischen Keims und zum Wachstum [WILKE (1988)]. Im weiteren Verlauf der Kristallisation ist der Wachstumsprozess gegenüber einer Neubildung von Keimen thermodynamisch stark begünstigt, es werden daher nur noch vereinzelt neue Keime gebildet. Demnach entscheidet der Keimbildungsprozess maßgeblich darüber, welchen Kristallhabitus die Dihydratkristalle am Ende des Erhärtungsprozesses haben werden [MANN (1965), MATZ, (1969), AMATHIEU, BOISTELLE (1986)]. Überwiegt die Keimbildungsgeschwindigkeit gegenüber der Kristallwachstumsgeschwindigkeit, entsteht eine stark verfilzte Dihydratmatrix aus vielen kleinen Kristallen, an denen das Wachstum stattfinden kann. Sind im Gegensatz dazu nur wenige Keime in der Anfangsphase vorhanden, die auf Grund der hohen Kristallisationsgeschwindigkeit sehr schnell wachsen, entstehen im weiteren Verlauf große, gut ausgebildete Dihydratkristalle. Die Größe der Kristalle wird folglich durch das Verhältnis der Keimbildungsgeschwindigkeit zur Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmt [MATZ (1969), PACKER (1975), HÜNGER, HENNING (1988)]. Die Zahl der pro Zeit- und Volumeneinheit entstandenen Keime wird als Keimbildungsrate bezeichnet.

Im Anschluss an die Prozesse Keimbildung und -wachstum sowie im Verlauf der Kristallisation kann es zur sogenannten OSTWALD-Reifung kommen [BRÄUTIGAM ET AL. (1983)]. Diese findet bei gleichzeitigem Vorliegen sehr kleiner und sehr großer Kristalle statt. Die kleineren Kristalle besitzen eine größere Löslichkeit und können sich daher im Laufe der Zeit wieder auflösen. Die entstehende Übersättigung kommt dem Wachstum der größeren Teilchen zugute. Dazu bedarf es jedoch Partikelgrößen unter 10 nm, da erst bei dieser Größenordnung die höhere Löslichkeit merklich ins Gewicht fällt [MATZ (1969)].

Kristallisation

Grundlegend kann konstatiert werden, dass es eher schwierig ist, die Phasen Keimbildung und Kristallisation scharf voneinander zu trennen. HAUBERT, KRÖNERT (1977) definieren Cluster bereits als Zusammenschluss kleinster Dihydratkristalle mit unterschiedlichen Gehalten an überschüssigem Wasser und geringer plastischer Festigkeit. Sie zeigen mit Hilfe elektronenmikroskopischer Aufnahmen, wie sich mehrere flockige Partikel ausbilden und im weiteren Verlauf zusammenballen. Aus den stark wasserhaltigen Aggregaten entstehen bei fortschreitendem Wasserentzug gerundete Einzelpartikel, die bereits teilweise entwickelte Flächen und Kanten aufweisen. Im nächsten Schritt kann eine Zunahme des Ordnungszustandes mit verbesserter Kristallisationsstruktur beobachtet werden. Ab einer bestimmten Größe der Neubildungen entstehen nicht mehr nur ausschließlich Cluster und die Bildung von Kristallen unter Aufzehrung der Cluster beginnt. Von diesem Zeitpunkt an können die Ionen auch sofort an den Wachstumsflächen der neugebildeten Kristallflächen eingebaut werden. Durch die Umkristallisation von Clustern zu Kristallen wird überstöchiometrisches Wasser frei und es kommt zur Ausbildung von Poren zwischen den Phasentrennflächen. Mit zunehmender Hydratationsdauer vergrößern sich die Dihydratkristalle. In der verbleibenden Lösungsphase kann es zu Sammelkristallisation kommen. Dabei werden die fehlerhaften oder sehr kleinen Dihydratkriställchen durch Wachstum größerer, gut ausgebildeter Kristalle aufgezehrt (OSTWALD-Reifung). Die Löslichkeitsdifferenzen sind hierbei wesentlich geringer als im Falle Halbhydrat-Dihydrat, folglich läuft der Vorgang deutlich langsamer ab [KRÖNERT, HAUBERT (1975), HAUBERT, KRÖNERT (1977)].

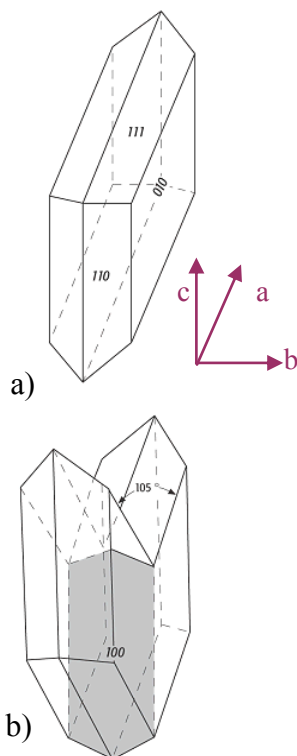


Abbildung 6
a) Einkristall tafelig,
b) echter Schwalbenschwanz-Zwilling mit (100) als Zwillings-ebene [GEODZ.COM]

Während der Phase des Kristallwachstums (III) werden kaum noch neue Keime gebildet, da das Wachstum gegenüber der Keimbildung thermodynamisch stark begünstigt ist. Durch das Kristallwachstum werden stetig mehr Ionen aus der Lösung entzogen, als durch die Auflösung des Halbhydrates nachgeliefert werden können. Die Folge ist ein Absinken der elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung 4). Der Verlauf des Kristallwachstums lässt sich nach KRÖNERT, HAUBERT (1975) wie folgt zusammenfassen: Zu Beginn der Kristallisation ist die Hydratationsgeschwindigkeit noch gering, da die angebotene Oberfläche an Dihydratkristallen noch sehr klein ist. Mit fortschreitendem Verlauf wird die Gesamtoberfläche des Halbhydrates kleiner und die des Dihydrates größer. Ab einem bestimmten Verhältnis der Gesamtoberfläche von sich auflösender Phase und neu gebildeter Phase erreicht die Hydratationsgeschwindigkeit ihren größten Wert und bleibt anschließend eine Zeit lang konstant. Gegen Ende der Hydratation nimmt die Konzentration an Calcium- und Sulfationen fortlaufend ab, die Hydratationsgeschwindigkeit verringert sich und die Reaktion nähert sich dem Stillstand (IV). Die verbleibende Lösung in Phase V steht mit dem Endprodukt Dihydrat im Gleichgewicht.

Das Wachstum der Kristalle erfolgt durch das stetige Anlagern von Elementarbausteinen (Atome, Moleküle, Ionen) an die Kristalloberfläche.

Entsprechend LIU, NANCOLLAS (1970) CHRISTOFFERSEN ET AL. (1982) und AMATHIEU, BOISTELLE (1986) findet das Kristallwachstum bei geringer Übersättigung ($S < 1,5$) durch eine oberflächenkontrollierte Reaktion statt. Oberhalb dieser Übersättigung entspricht das Wachstum einem diffusionskontrollierten Prozess. NIEMANN (2004) bestätigt dieses Ergebnis und ergänzt um den Bereich $S = 1,8$ bis $4,1$ (oberflächenkontrolliertes Wachstum). Bei den Angaben zur Übersättigung ist zu beachten, dass es sich hierbei um die Übersättigung S (nicht um die relative Übersättigung S_r) handelt und diese durch Zugabe von CaCl_2 und Na_2SO_4 eingestellt wurden (Hintergrundelektrolyte Natrium- und Chloridionen).

Nachdem sich eine große Anzahl an Dihydratkristallen gebildet hat, kommt es zu zahlreichen interkristallinen Kontakten zwischen den Neubildungen sowie ggf. zu Rekristallisationserscheinungen. Auch dieser Prozess hat eine weitreichende Wirkung auf die Kristallmorphologie bzw. die Form des sich ausbildenden Gipsgefüges. Die Faserform des Dihydrates entsteht bei geringen Übersättigungsverhältnissen, wenn zwischen Anlagerung und Ablösen von Bausteinen einer Kristallfläche ein Gleichgewicht herrscht und die wachstumsfähigen Keime genügend Zeit haben Bausteine anzulagern. Bei höheren Übersättigungsverhältnissen kommt es zu einer schnelleren Keimbildung, wobei sich die Vielzahl der Keime im Wachsen gegenseitig behindert. Die Folge sind kleine prismatische oder tafelige Kristalle. Die Ursache für die Faserform als Gleichgewichtsform sehen HÜNGER, HENNING (1988) in der von FLÖRKE (1952) beschriebenen Struktur der CaSO_4 -Ketten, die sich parallel der c -Achse durch die Gipsstruktur ziehen. Dabei wird deutlich, dass die b -Richtung eine verringerte Bindungsenergie durch die eingelagerte H_2O -Schicht zwischen den CaSO_4 -Doppelketten aufweist (Abbildung 2). Weiterhin beträgt der Abstand zwischen den CaSO_4 -Einzelketten in a -Richtung $0,520$ nm, während er in Kettenrichtung nur $0,314$ nm aufweist. Unter Beachtung der Coulomb'schen Wechselwirkungen (Abstand a größer als c) ist mit dem größeren Energiegewinn bei Anlagerung der Calcium- und Sulfationen in c -Richtung (Faserachse der Gipskristalle) zu rechnen. Folglich ist das Wachstum in c -Richtung bevorzugt, während in a - und b -Richtung die Wachstumsgeschwindigkeiten der Flächen geringer sind [HÜNGER, HENNING (1988)].

Gipskristalle treten häufig verzwilligt auf, zum einem in der Form von Kontaktzwillingen und zum anderen als Penetrationszwillinge. Die häufigsten Formen sind hierbei Schwalbenschwanzzwillinge mit Verzwilligung nach (100) und einspringendem Winkel sowie Montmartre-Zwillinge nach (010) [GEODZ.COM] (Abbildung 6).

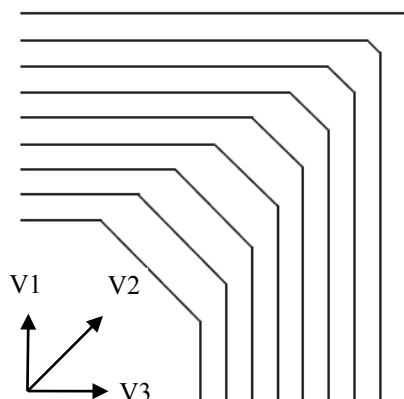


Abbildung 7 Einfluss Wachstumsgeschwindigkeiten MEYER (1977)

Für die Wachstumsform eines Kristalls sind seine relativen Flächenverschiebungsgeschwindigkeiten von entscheidender Bedeutung. Verschiedene Flächen eines Kristalls haben unter gleichen Bedingungen verschiedene Wachstumsgeschwindigkeiten. Schnell wachsende Flächen (V_2) werden im Laufe des Wachstums von den langsam vorrückenden Flächen (V_1 und V_3) überdeckt (Abbildung 7). Die Flächen mit geringen Verschiebungsgeschwindigkeiten werden also im Laufe des Wachstums dominanter.

Die Verschiebungsgeschwindigkeiten sind von verschiedenen physikalisch-chemischen Parametern abhängig und können durch die Variierung der Übersättigung und durch Zugabe von Fremdstoffzusätzen gezielt beeinflusst werden. Zum besseren Verständnis der selektiven Adsorption muss die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit der verschiedenen Begrenzungsflächen betrachtet werden. Während die Fläche (110) sowohl durch Calciumionen als auch durch Sulfationen begrenzt ist, liegen auf der Fläche (111) lediglich die Calciumionen frei. In dieser flächenspezifischen Eigenschaft sieht EDINGER (1973) die Ursache für die von ihm beobachtete bevorzugte Adsorption von negativ geladenen Ionen auf der Fläche (111). Er nimmt an, dass positiv geladene Ionen auf der Fläche (110) stärker adsorbieren als auf Fläche (111) und kombiniert folgerichtig, dass diese spezifische Adsorption den Habitus des Dihydrats beeinflusst. EDINGER (1973) vermutet weiterhin, dass die Ionen zunächst wieder desorbiert werden müssen, bevor das Wachstum weiter stattfinden kann, und begründet somit die verringerte Kristallgröße bei Anwesenheit von Fremdionen. Die Untersuchungen von DUMA (1977) bestätigen, dass die Adsorption in Lösung befindlicher Stoffe die Form des Gipskristalls beeinflusst. Dabei zeigt sich folgender bekannter Zusammenhang: Die Adsorption findet bevorzugt an den Flächen statt, die die höchste energetische Aktivität aufweisen, d.h. an den Flächen, die unter idealen Verhältnissen das Wachstum des Kristalls bestimmen. Die adsorbierten Moleküle bewirken eine Erniedrigung der Grenzflächenenergie und bilden die Fläche somit als Gleichgewichtsfläche aus. Infolge der veränderten Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristallflächen entstehen Tracht- und Habitusänderungen [Matz (1969), MEYER (1977), WILKE (1988), CÖLFEN, ANTONIETTI (2008)]. Weitere Einblicke in Bezug auf die Grenzflächenenergie der verschiedenen Flächen geben die AFM- (atomic force microscopy) und CPM- (colloidal probe microscopy) Messungen von FINOT ET AL. (2000) und BASTIDAS ET AL. (2008). Ihre Untersuchungen der verschiedenen Flächen des Gipskristalls verweisen auf folgende Reihenfolge der spezifischen Oberflächenenergie: $(010) < (120) < (101)$. Die niedrige Energie der Fläche (010) wird durch die Wassermoleküle der Oberfläche verursacht, welche die Sulfatmoleküle abschirmen. Während die Fläche (120) durch Sulfatgruppen abgegrenzt ist, finden sich auf der Fläche (101) sowohl Calcium- als auch Sulfat- und Wassermoleküle. Diese Differenzen in der Grenzflächenenergie verursachen zusammen mit der spezifischen Oberflächenrauigkeit der jeweiligen Flächen die unterschiedlich starke Adhäsion.

Aus den Untersuchungen zur Wirkung von Verzögerern ist seit Langem bekannt, dass diese sowohl an Flächen der Ausgangsphase (z.B. α - Halbhydrat) als auch auf Flächen des bereits gebildeten Kristalls adsorbieren können [AMATHIEU, BOISTELLE (1986), FORG (1989), HALL, CULLEN (1996)]. Als Möglichkeit wird auch eine Adsorption auf Clustern bzw. Keimen und somit eine Behinderung der Entwicklung bis zur kritischen Größe genannt [AMATHIEU, BOISTELLE (1986)]. Die Untersuchungen von SINGH ET AL. (2005) UND VELLMER ET AL. (2006) bestätigen die Adsorption verschiedener Verzögerer auf der Oberfläche der wachsenden Keime und verweisen zudem auf einen Einfluss der Durchlässigkeit der Adsorptionsschicht. Die Adsorption der Verzögerer führt in Abhängigkeit von der Konzentration sowie vom Charakter der Kristallfläche und der Oberflächenmorphologie zu Änderungen der Kristallform [MIDDENDORF (1994), BADENS ET AL. (1999), SINGH ET AL. (2005), VELLMER ET AL. (2006)]. Zur Blockierung oder Hemmung des Wachstums einer Fläche reichen bereits sehr geringe Mengen einer adsorbierten Verunreinigung [Matz (1969)].

2 Der Einfluss von Alkalisalzen auf die Hydratation von Calciumsulfathalbhydrat

2.1 Stand der Forschung

Seit die Menschen Bindemittel verwenden, werden diesen meist bewusst oder unbewusst die verschiedensten Zusätze zugegeben [STARK, WICHT (1998)]. Dabei ist zunächst zwischen Zusätzen zur Beeinflussung der Calcinerung im Herstellungsprozess und Substanzen zur Steuerung der Eigenschaften des Bindemittelbreies sowie des erhärtenden Produktes zu unterscheiden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll lediglich die für den Bausektor relevante zweite Gruppe betrachtet werden.

FISCHER, H.-B., WERNER (1994) teilen Beschleuniger entsprechend ihrer Wirkungsweisen in zwei Gruppen ein. Dabei wird unterschieden zwischen Beschleunigung durch das vorzeitige Einsetzen des Abbindens, wie z.B. unter Zugabe von Dihydratkeimen, und Beschleunigung durch Steigerung der Intensität der Hydratationsreaktion. Legt man diese Unterscheidung zu Grunde, so lassen sich die Alkalisalze in die Gruppe der Beschleuniger einordnen, die ihre Wirkung durch eine Intensitätssteigerung des Hydratationsprozesses hervorrufen. Bestätigt wird diese Aussage von LUDWIG, SINGH (1978), SOLBERG, HANSEN (2001) und MÜLLER (2007). Diese verdeutlichen am Verlauf der hydratationsbedingten Wärmefreisetzung, wie die Zugabe von fein gemahlenem Dihydrat das Maximum zu früheren Zeiten verschiebt, ohne dabei dessen Höhe zu verändern. Im Gegensatz dazu wird gezeigt, wie die Zugabe von K_2SO_4 neben der zeitlichen Verschiebung des Maximums der Wärmerate auch eine Erhöhung des Maximalwertes verursacht, d.h. es kommt zu einer Steigerung der Reaktionsintensität.

Eine weitere Einordnung der Beschleuniger im Calciumsulfatsystem ermöglicht die Einteilung in fremdionige und gleichionige Zusätze. Dabei gelten K_2SO_4 und Na_2SO_4 aufgrund ihrer Sulfatgruppe als gleichionige Zusätze, während KCl und NaCl für Calciumsulfate fremdionige Zusätze darstellen. Bereits 1901 diskutieren CAMERON, SEIDELL den Anstieg der Löslichkeit des Dihydrates in Natriumchloridlösung sowie die verringerte Löslichkeit in Natriumsulfatlösung. Dabei zeigt sich mit steigender Alkalisalzkonzentration in beiden Fällen ein Wendepunkt im Verlauf der Dihydratlöslichkeit. Ein Umschlagen der Wirkung der Zusatzmittel auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Calciumsulfats wird von zahlreichen Autoren beschrieben. Beispielsweise zeigen die Ergebnisse von ROHLAND (1914) eine Beschleunigung oder eine Verzögerung der Hydratationsgeschwindigkeit des Calciumsulfates in Abhängigkeit der Zugabekonzentration von Na_2SO_4 und NaCl. In der vorliegenden Veröffentlichung kommen lediglich solche Konzentrationen zur Anwendung, die zu einer Beschleunigung der Hydratation führen.

Neben der Beschleunigungswirkung der Alkalisalze ist die Beeinflussung der Festigkeitsbildung der Calciumsulfatbindemittel von enormer Bedeutung. Während durch die Beschleunigung der Reaktion zunächst höhere Anfangsfestigkeiten erreicht werden, zeigen verschiedene Autoren, darunter ALBRECHT (1954), KNAUF ET. AL (1972), SHEN ET AL. (1981) und LEWRY, WILLIAMS (1994), dass Kaliumsulfat die Endfestigkeit der erhärteten Proben verringert. Begründet wird dies durch einen Anstieg der Kristallgröße und der damit einhergehenden Vergrößerung der Gefügematrix bzw. der geringen Anzahl an interkristallinen Kontaktzonen.

Dieser Zusammenhang zwischen Größe der Dihydratkristalle, Porosität und Festigkeit der Matrix ist in der Literatur durchaus umstritten. ŠATAVA (1967) und GENSEL (1970) postulieren, dass die Festigkeit vor allem von der Porosität der Gipskörper abhängt. Andere Autoren, darunter ODLER, RÖBLER (1989), sehen in ihren Ergebnissen keine Korrelation zwischen Porengrößenverteilung und Festigkeiten. GENSEL (1970) kommt zu dem Schluss, dass kleinere Dihydratkristalle zu hohen Festigkeiten führen. Dies steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von KNAUF ET AL (1972) und SHEN ET AL. (1981), welche zeigen, dass durch die Zugabe von Kaliumsulfat größere Kristalle entstehen. Dadurch verringert sich die Anzahl der Berührungspunkte und Verwachsungen, die Porengröße erhöht sich und die Festigkeit des Gipsgefüges sinkt. Dagegen zeigen AMATHIEU, BOISTELLE (1987), dass ein additivbedingter Anstieg der Kristallgröße sowohl eine hohe Festigkeit bedingen (z.B. Ammoniumsulfat, Weinsäure) als auch schlechte Festigkeitseigenschaften hervorrufen kann (Polyacrylsäure, Natriumtripolyphosphat). Des Weiteren wird veranschaulicht, dass sich sehr feine Dihydratnadeln nicht zwangsweise positiv auf die Festigkeit auswirken. Untersuchungen von ŠATAVA (1996) lassen erkennen, dass bei mechanischer Belastung der Bruch bevorzugt zwischen den Kristallen (Kontaktflächen) stattfindet und nicht durch das Kristall hindurch verläuft, d.h. viele Kristalle bleiben unzerstört. Die Kontaktfläche scheint somit eine Inhomogenität in der Struktur und damit die schwächste Stelle im System darzustellen. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Art und Stärke der Bindungen zwischen den Kristallen wichtige Parameter für die mechanische Festigkeit der Dihydratmatrix darstellen.

Zur Hauptursache der Beschleunigungswirkung existieren unterschiedliche Auffassungen. Während RIDGE, BERETKA (1969) die verbesserte Auflösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates als maßgebliche Ursache der Beschleunigungswirkung von NaCl sehen, zeigen BRANDSE ET AL. (1977), dass der Anstieg der Wachstumsrate deutlich stärker ist, als allein aufgrund der gestiegenen Löslichkeit zu erwarten wäre. HÜNGER (1988) vertritt die Meinung, dass NaCl zwar zu einer erhöhten kritischen Keimgröße führt, das Wachstum des Dihydrates jedoch beschleunigt wird. Unter gleichbleibenden Randbedingungen führt ein Anstieg der kritischen Keimgröße bekanntlich zu einer Verlängerung der Induktionsperiode. Dieser Einfluss von NaCl steht in Übereinstimmung mit der von PRISCIANDARO (2001) aufgezeigten Verzögerung der Keimbildung. Im Widerspruch dazu stehen die Untersuchungen von HE ET AL. (1994). Die Ergebnisse verweisen zwar ebenfalls auf einen Anstieg der Löslichkeit, jedoch wird weiterhin eine verkürzte Induktionsperiode aufgezeigt.

Im Falle von K_2SO_4 verweisen verschiedene Autoren auf eine Doppelsalzbildung als Ursache der Beschleunigungswirkung von Anhydrit [OTTEMAN (1950), CONLEY, BUNDY (1958), FISCHER, GROSCH (1966)]. Die Bildung eines Doppelsalzes, z.B. Syngenit, entfernt neben Kaliumionen auch Sulfat- und Calciumionen aus der Lösung. Durch den Entzug dieser freien Ionen des gelösten Stoffes verschiebt sich das Gleichgewicht und es kommt zu einer Erhöhung der Anhydritlöslichkeit. ISRAEL (1994) steht dieser Erklärung kritisch gegenüber. Er merkt an, dass nicht nur die Anhydritlöslichkeit, sondern auch die Gipslöslichkeit erhöht wird, d.h. die Differenz zwischen Anhydrit- und Dihydratlöslichkeit unverändert bleibt. Somit erhöht sich die Übersättigung als Triebkraft der Umwandlung ebenfalls nicht. Andere Autoren, darunter LEWRY, WILLIAMS (1994), geben eine erhöhte Halbhydratlöslichkeit als Ursache für die beschleunigte Reaktion an.

Weitere in der Literatur aufgeführte Ursachen der Beschleunigungswirkung von Kaliumsulfat, wie eine höhere Anzahl an Keimen oder die von CHATTERJI, KAPSE (1963) beobachtete Viskositätserhöhung, werden von RIDGE, BERETKA (1969) kritisch diskutiert und mit Gegenargumenten konfrontiert. LEWRY, WILLIAMS (1994) hingegen unterstützen die von CHATTERJI, KAPSE (1963) postulierte Theorie einer Viskositätserhöhung durch Stabilisierung der Wasserstruktur. Sie konstatieren, dass Kaliumsulfat die Adsorptionsschicht aus Wassermolekülen auf den Halbhydratpartikeln stabilisiert und somit die Auflösungsgeschwindigkeit erhöht. Die Beobachtung, dass eine Konzentrationssteigerung über 2 % K_2SO_4 hinaus die Hydratation nur noch geringfügig weiter beschleunigt, wird ebenfalls durch diesen Mechanismus erklärt. Mit zunehmender Zugabemenge werden weitere Wasserschichten angelagert (multilayer), welche jedoch eine zunehmende Entfernung zum Partikel aufweisen und somit an Wirkung verlieren. Eine kritische Betrachtung dieser Theorie der Stabilisierung der Wasserstruktur erfolgt in Abschnitt 2.2.5.

Unzureichend erforscht ist der Einfluss der Ionenart auf die Hydratation von Calciumsulfat. CONLEY, BUNDY (1958) sowie FISCHER, GROSCH (1966) präsentieren in Übereinstimmung mit LUDWIG, SINGH (1978) eine Reihenfolge der Wirksamkeit wie folgt: $K^+ > Na^+ > NH_4^+ > Mg^{++} > Fe^{++} > H^+ > Al^{++} > Ca^{++}$ sowie $SO_4^- > Cl^- > OH^-$. Bereits TRAUBE (1919) bringt diese Reihenfolge der Beschleunigungswirkung mit der Hofmeister-Serie in Verbindung. Des Weiteren beobachten JUENGERA ET AL. (2005) im Zementssystem, dass die Wirkung der beschleunigenden Anionen und Kationen der Hofmeister-Serie folgen. Das heißt, die Wirkung steht annähernd in der Reihenfolge, die sich in Bezug auf die Flockung von Kolloiden in Suspensionen einstellt. In der von Franz Hofmeister erstellten Reihenfolge für Kationen (z.B. $NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > Mg^{++} > Ca^{++}$) und Anionen (z.B. $SO_4^- > Cl^-$) nimmt die chaotrope Wirkung der Ionen von links nach rechts zu. Chaotrope Salze gelten als strukturbrechende Salze, da sie die Wasserstruktur in ihrer Umgebung stören, indem sie die Wasserstoffbrückenbindungen teilweise aufbrechen. Die weiter links stehenden kosmotropen Ionen zeigen eine gegenteilige Wirkung und sind daher besonders gute Fällungsmittel. JUENGERA ET AL. (2005) vermuten, dass die beschleunigende Wirkung von $CaCl_2$ auf dessen Fähigkeit zum Ausflocken der hydrophilen Kolloide zurückzuführen ist. Durch die Zugabe des Salzes bilden sich zunächst C-S-H Phasen, die gegenüber Ionen und Wasser durchlässiger sind als die ohne Zusatz gebildeten Phasen. Durch die verbesserte Diffusion wird die Hydratation beschleunigt. Dabei ist zu beachten, dass sich die im Zementssystem vorliegenden röntgenamorphen C-S-H Phasen hinsichtlich ihrer Fernordnung stark von Calciumsulfatdihydratkristallen unterscheiden. Verdeutlicht wird dies anhand der von RÖBLER (2007) veranschaulichten Bildung von spitznadeligen (Op-) C-S-H Phasen sowie dicht verwachsenen (Ip-) C-S-H Phasen. Die Untersuchungen von TRAUBE (1919) verweisen auf eine primäre Wirkung von einwertigen Metallionen sowie auf einen sekundären Einfluss der Anionen. Auch in diesen Ergebnissen korreliert die Reihenfolge der Wirkungsintensität teilweise mit der Hofmeister-Serie. TRAUBE (1919) erklärt dies mit der bereits genannten „Gipsgelbildung“, die jedoch später von zahlreichen Autoren widerlegt wurde. Definitionsgemäß handelt es sich dennoch bei dem betrachteten System um ein kolloidal dispergiertes System ((DÖRFLER (2002): Kolloide: 1-500 nm). Somit ist es zweckmäßig, die Hydratation von Calciumsulfat unter den Gesichtspunkten der Kolloid- und Grenzflächenchemie zu betrachten. Die geringe Partikelgröße der Kolloidteilchen bestimmt deren spezifische Eigenschaften, welche im Wesentlichen vom Zustand und den Eigenschaften der Grenzfläche abhängig ist [PLANK ET AL. (2005)].

In Suspensionen dispergierte Partikel tragen praktisch immer eine elektrische Ladung. Diese Ladung kann durch Ionendissoziation von der Partikeloberfläche in die Lösung oder durch Ionenadsorption an der Grenzphase entstehen. Beide Prozesse können gleichzeitig ablaufen und führen zur Ausbildung einer elektrischen Doppelschicht [PLANK ET AL. (2005)]. Dabei ist die geladene Partikeloberfläche mit einer Schicht adsorbierter, relativ fest gebundener Ionen umgeben, welche an eine leicht bewegliche Gegenschicht aus Gegenionen angrenzt. Es ist somit ersichtlich, dass die zugegebenen Ionen entsprechend ihrer Größe und Ladung unterschiedlich starke Auswirkungen auf die Hydratation des Halbhydrates aufweisen können. Eine Änderung der Oberflächenspannung des Wassers beeinflusst die Stabilität des kolloidalen Systems. Die Oberflächenspannung zwischen Kristall bzw. Keim und Lösung (Suspensionsmittel) ist somit ein wichtiger Parameter für die Geschwindigkeit der Keimbildung und des Kristallwachstums [ALIMI ET AL. (2003)]. Die Ergebnisse von PRISCIANDARO ET AL. (2001) zeigen, dass die Grenzflächenspannung zwischen Gipskristallen und Lösung durch NaCl keine Änderung erfährt.

2.2 Experimentelles

2.2.1 Material

Für die Untersuchungen kam vorwiegend ein industriell hergestellter Stuckgips (β -HH) aus REA-Gips zur Anwendung (Tabelle A-1). Die hygromechanische Instabilität von β -HH nimmt signifikant ab, wenn das Material bei Normalbedingungen gelagert wird [HUMMEL ET AL. (2001)]. Mit dem Ziel, die Umwandlung des leicht löslichen Anhydrits in Halbhydrat vorwegzunehmen, sowie ein lagerungsstabiles Bindemittel zu erhalten, wurde der Stuckgips entsprechend NOWAK, FISCHER (2009) gezielt gealtert. Dabei wurde das verwendete Material zunächst der Raumluftfeuchte ausgesetzt, anschließend bei 40 °C getrocknet, homogenisiert und luftdicht verpackt. Das verwendete Bindemittel enthält folglich weder A III noch freie Feuchte. Die Bestimmung der Phasenzusammensetzung mittels XRD (Bruker D8 Diffraktometer, Sol X-Detektor, Cu Strahlung) ergab 97,8 % HH, 0,9 % A II sowie 1,3 % Verunreinigungen (hauptsächlich Dolomit, Muskovit, Quarz und Calcit).

Tabelle 1 Wasser/ Feststoff-Verhältnis (l/s) und Material

Untersuchung	Wasser/ Feststoff-Verhältnis (l/s)	Material
Differenzkalorimetrie, Versteifungszeiten	0,7	β - HH (Stuckgips)
Löslichkeit	-	β - HH (Stuckgips)
Lösungsgeschwindigkeit (ICP)	1000	α - HH
Lösungsgeschwindigkeit (Lasergranulometrie)	200	reines Halbhydrat
Lösungsgeschwindigkeit an gesichtetem Material	1000	reines Halbhydrat
Spektralphotometrie, Kalorimetrie	200	reines Halbhydrat
Konduktometrie (ergänzend)	20	β - HH (Stuckgips)
Lichtmikroskopie	90	β - HH (Stuckgips)
Rasterelektronenmikroskopie	200	β - HH (Stuckgips)
Festigkeitsuntersuchung	0,7	β - HH (Stuckgips)

Die Untersuchungen zur Auflösungskinetik erfolgten unter Verwendung eines ungemahlenden REA-Alpha-Halbhydrats (α -HH), da sich dieser im Vergleich zu β -HH langsamer auflöst (99,6 % HH, 0,4 % Verunreinigungen). Für ergänzende Messungen der Auflösungsgeschwindigkeit und für die Spektralphotometrie wurde ein laborreines Halbhydrat verwendet (im Weiteren als „reines HH“ bezeichnet), da dieses keine verunreinigungsbedingten Effekte, wie z.B. Trübungen, verursacht. Die Phasenanalyse mittels XRD ergab einen Halbhydratanteil von 98,5 % sowie einen Anhydrit II-Gehalt von 1,5 %. Die vorliegenden Verunreinigungen liegen unterhalb der Nachweisgrenze. Konduktometrische Messungen und rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zur Einordnung des laborreinen Materials hinsichtlich Reaktionsgeschwindigkeit, Korngröße und Oberflächenbeschaffenheit verweisen auf die Alphaform des Halbhydrats.

Das Wasser/ Feststoff-Verhältnis (l/s) wurde entsprechend den Versuchsbedingungen gewählt (Tabelle 1). Hierbei ist zu beachten, dass bei l/s = 200 eine Übersättigung hinsichtlich DH und eine Untersättigung hinsichtlich Halbhydrat vorliegt. Dagegen wird bei l/s –Verhältnissen von 0,4 bis 90 mit einsetzender Dihydratbildung Halbhydrat nachgelöst. Im Gegensatz dazu findet bei einem Wasser/ Feststoff-Verhältnis von 1000 keine Dihydratbildung statt, da die Lösung sowohl hinsichtlich Dihydrat als auch hinsichtlich Halbhydrat untersättigt ist.

2.2.2 Hydratationsprozess

Eine bewährte und zuverlässige Methode, den Hydratationsverlauf von Calciumsulfatbindemitteln zu bestimmen, ist die Differenzkalorimetrie (Wärmeflusskalorimetrie). Hierfür kam das TAM AIR der Firma TA Instruments zur Anwendung. Das Anmischen erfolgte direkt im Gerät unter Verwendung eines für das Verfahren optimalen Wasser/ Feststoff-Verhältnisses von 0,7. Abbildung A-1 zeigt die Reproduzierbarkeit der Messmethode mit dem verwendeten Material. Dabei zeigt sich eine Standardabweichung von 0,0009 W/g für die Wärmerate (Abweichung 1 %) sowie 45 Sekunden für den zeitlichen Verlauf (Abweichung 2 %). Ergänzend wurden Versteifungszeiten gemäß DIN EN 13279 2 nach der Messerschnitt- und Daumendruckmethode bestimmt. Um ausreichend reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, musste das Wasser/Feststoff-Verhältnis auf 0,6 reduziert werden, was dem nach DIN EN 13279-2 ermittelten Wasseranspruch entspricht.

2.2.3 Löslichkeit

Die Löslichkeit von Calciumsulfat in einer definierten Salzlösung kann sowohl experimentell als auch mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen ermittelt werden. Vorangegangene Untersuchungen zeigen eine gute Übereinstimmung der beiden Methoden, vgl. [HARTMANN ET AL. (2010)] und Abbildung A-2. Zur experimentellen Bestimmung der Dihydratlöslichkeit wurde zunächst aus dem jeweiligen Alkalisalz und deionisiertem Wasser eine Lösung hergestellt. Diese wurde anschließend mit Calciumsulfat im Überschuss versetzt, 30 Minuten in Bewegung gehalten und nach einer Verweilzeit von einem Monat gefiltert (0,45 µm Filter). Die Analyse der chemischen Zusammensetzung der Dihydratlösungen erfolgte mittels ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry, Optima 3000, Perkin Elmer). Zur Bestimmung der Halbhydratlöslichkeit wurde sich zudem der Konduktometrie bedient. Die maximale Leitfähigkeit bestimmte den Zeitpunkt der Probenentnahme. Für die konduktometrischen Untersuchungen kam eine Leitfähigkeitssonde der Firma Ahlborn vom Typ FYA 641-LF zur Anwendung. Die entnommene Lösung wurde sofort gefiltert, um das 10-fache mit deionisiertem Wasser verdünnt und mittels ICP-OES untersucht. Diese Verfahren wurden in Vorversuchen getestet und stehen in sehr guter Übereinstimmung mit den berechneten thermodynamischen Daten. Diese basieren auf Berechnungen des geochemischen Computerprogramms PHREEQC Interactive 2.18.5570 unter Verwendung der thermodynamischen Datenbank pitzer.dat. Da diese Datenbank lediglich die Phasen Calciumsulfatdihydrat und -anhydrit enthält, musste die Phase Calciumsulfathalbhydrat ergänzt werden.

Dies erfolgte unter Verwendung der von BABUŠKIN (1986) veröffentlichten thermodynamischen Daten (β -HH: $\log K_{sp} = -3,90$). Die geochemische Modellierung erfolgt unter Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes sowie unter Annahme eines Gleichgewichts im System. Die Elemente werden dabei hinsichtlich Konzentration und interionischer Wechselwirkung quantifiziert. Als Eingangsparameter dienen die jeweilige Gleichgewichtsphase des Calciumsulfates sowie die Zusammensetzung der Lösung. Die Lösung wird definiert durch die Konzentrationen von K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} und Cl^- , welche aus der Zugabemenge des Alkalisalzes resultieren.

2.2.4 Lösungsgeschwindigkeit

Die Charakterisierung des Lösungsprozesses basiert auf Laborexperimenten, in denen die Calciumkonzentration der Lösung in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt wird. Dabei wird in einem Becherglas, welches sich in einem auf 25 °C temperierten Wasserbad befindet, zunächst eine Lösung aus deionisiertem Wasser und dem jeweiligen Alkalisalz vorgelegt. Während ein Magnetrührer die Lösung stetig homogenisiert, erfolgen das Einstreuen des ungemahlene Alphasalzes sowie die Probenentnahme mittels Spritze und Filter zu festgelegten Zeitpunkten. Die Konzentration an Ca^{2+} und SO_4^{2-} liegt entsprechend dem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 1000 etwa 50 % unterhalb der Gleichgewichtskonzentration für Dihydrat, wodurch eine Ausfällung ausgeschlossen wird. Das sofortige Filtern verhindert, dass gröbere und noch ungelöste Halhydratpartikel in der Probe verbleiben und nachträglich auflösen. Die so gewonnene Lösung kann mittels ICP-OES hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung untersucht werden. Die Untersuchungsmethode weist in Bezug auf die Calciumkonzentration eine Standardabweichung von 0,21 mmol/l (3,9 %) auf. Durch Anfügen einer exponentiellen Wachstumsfunktion an die einzelnen Messwerte konnte die Standardabweichung auf 0,17 mol/l (3,5 %) verringert werden (Abbildung A-3).

Ergänzend erfolgte die Untersuchung des Auflösungsprozesses mittels Lasergranulometrie im Coulter LS 13320 Laser Diffraction Particle Size Analyser der Firma Beckmann mit ULM (Universal Liquid Module). Dabei wurde zunächst im Gerät deionisiertes Wasser bzw. die jeweilige Alkalisallösung vorgelegt. Im Anschluss erfolgten das Einstreuen von laborreinem Halhydrat im Wasser/Feststoff-Verhältnis von 200 sowie die Messung der Partikelgrößenverteilung zu festgelegten Zeitpunkten. Auf eine Dispergierung mittels Ultraschall wurde verzichtet, da eine Beeinflussung des Auflösungsprozesses durch das Einbringen von Ultraschallwellen nicht ausgeschlossen werden kann.

2.2.5 Keimbildung

Für die Bewertung der Zeit, bis erste Keime gebildet werden (Induktionszeit), stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung [VOLMER, FRÖHLICH (1943), HÄHNERT, KLEBER (1959), LANCIA ET AL. (1999), PRISCIANDARO ET AL. (2001), FISCHER ET AL. (2009)]. Dabei sind die resultierenden Ergebnisse stark von der Messmethode abhängig [ALIMI ET AL. (2003)]. Für Suspensionen ohne Einfluss von Zusatzmitteln oder unter Zusatz von Additiven mit geringem Fremdioneneintrag (z.B. Zitronensäure) stellt die Messung der elektrischen Leitfähigkeit ein geeignetes Mittel zur Messung von Konzentrationsänderungen dar [FISCHER ET AL. (2009), SCHNEIDER (2010)]. Die Beschleunigungswirkung von Alkalisalzen lässt sich grundsätzlich ebenfalls mittels Konduktometrie darstellen. Die Ergebnisse enthalten jedoch den im Verlauf der Reaktion nicht punktgenau definierbaren Einfluss der Aktivitätsänderungen. Die eingebrachten Fremdionen haben, sofern sie keine schwerer löslichen Komplexsalze bilden, einen konstanten Einfluss auf die Ionenstärke. Durch das Auflösen von Halhydrat und die Kristallisation von Dihydrat verändern sich allerdings die Übersättigungsverhältnisse im Verlauf der Reaktion. Dadurch variiert die Ionenstärke und in Folge dessen der Aktivitätskoeffizient für die eingebrachten Fremdionen. Es ist somit nicht möglich, den Einfluss der Fremdionen pauschal vom Leitfähigkeitswert zu subtrahieren. Die Genauigkeit der Ergebnisse der konduktometrischen Untersuchungen erlaubt dementsprechend lediglich qualitative Aussagen zur Kristallisation unter Einfluss von Alkalisalzen. Im Folgenden wird daher das Spektralphotometer "Specord 250" (Analytic Jena) verwendet, welches im Spektralbereich von 190 nm bis 1100 nm einsetzbar ist.

Dabei basiert die Untersuchung auf der Trübung der Suspensionsflüssigkeit, die sich durch das Auskristallisieren feinsten Partikel einstellt. Während die Absorption angibt, wie viel des eingestrahlten Lichts absorbiert wird, gibt die Transmission an, wie viel Licht durch die Probe hindurch geht. Die Auswertung der Ergebnisse basiert auf der Transmission bei einer Wellenlänge von 230 nm, da der Verlauf der Transmission bei fortschreitender Hydratation mit dem Verlauf der Leitfähigkeit vergleichbar ist. Die Herstellung der Suspension erfolgt temperiert (25 °C) und unter Vorlage der Alkalisalz-Lösung. Während ein Magnetrührer die Lösung stetig homogenisiert, erfolgen das Einstreuen des laborreinen Halbhydrats sowie die Probenentnahme zu festgelegten Zeitpunkten. Die Standardabweichung der Messmethode liegt für Probenentnahmen bis 50 Minuten nach Wasserkontakt bei weniger als 1,4 %. Im weiteren Verlauf kann es zu Abweichungen von bis zu 3,3 % kommen.

Ergänzend zur Bestimmung der Transmission erfolgten XRD-Untersuchungen (X-Ray Diffraction) mit Hilfe des Siemens/Bruker Diffraktometers D5000. Dabei wurde zum Abstoppen der Reaktion die Suspension zunächst rasch gefiltert (Nennweite Poren 10 - 16 µm) und der Filtrerrückstand anschließend mehrfach mit Isopropanol gespült und bei 40 °C getrocknet. Weiterhin erfolgte eine Betrachtung der hydratisierenden Suspension mittels des Coulter LS 13320. Hierfür wurde die Lösung analog zur Spektralphotometrie hergestellt und zum festgelegten Zeitpunkt hinsichtlich der Korngrößenverteilung untersucht.

2.2.6 Kristallwachstum

Zur Beurteilung des Kristallwachstums kamen Rasterelektronenmikroskopie (REM, HITACHI S 2700 LB) und Lichtmikroskopie (Keyence VHX-600) zur Anwendung. Für die REM-Proben wurde eine Suspension aus der jeweiligen Salzlösung und einem REA-Stuckgips im Wasser/Feststoff-Verhältnis von 200 hergestellt. Nach Ablauf einer Minute wurde ein Tropfen der Suspension auf einen Probeträger mit Kohlenstoffpad aufgegeben und sehr langsam unter definierten Bedingungen im Exsikkator getrocknet. In Vorversuchen zeigte sich, dass eine verkürzte Trocknungszeit (Trockenschrank) zur unvollständigen Hydratation führt. Unter den angegebenen Bedingungen wird das Halbhydrat vollständig aufgelöst. Als Folge der verhältnismäßig niedrigen Übersättigung und Reaktionsgeschwindigkeit bilden sich ideale Kristalle. Die in situ Lichtmikroskopieuntersuchungen an Suspensionen erfolgten mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 90.

2.2.7 Festigkeitseigenschaften

Zur Beurteilung des Einflusses der Alkalisalze auf die mechanischen Eigenschaften des erhärteten Bindemittelgemisches dienten Druck- und Biegezugfestigkeitsprüfungen. Die Werte beziehen sich auf die Festigkeit von jeweils 3 Normprismen (40 x 40 x 160 mm) unter Verwendung von β -Halbhydrat (Wasser/Feststoff-Verhältnis 0,7). Die Proben lagerten nach der Herstellung 24 h in der Form (20 °C) und wurden nach dem Ausschalen bei 40 °C bis zur Massekonstanz getrocknet. Die Prüfung der mechanischen Eigenschaften erfolgte nach DIN EN 13279-2 und unter Verwendung der Prüfmaschine Toni Comp III der Firma TONI TECHNIK. Die Beurteilung der ermittelten Einzelwerte basiert auf dem Ausreißertest nach DEAN, DIXON (1951).

2.3 Ergebnisse und Diskussion der experimentellen Untersuchungen

2.3.1 Hydratationsprozess

In Abbildung 8 ist der Verlauf der Wärmerate eines abbindenden Stuckgipses dargestellt, welcher mit verschiedenen Alkalisalzen beschleunigt wurde. Dabei lässt sich zunächst die bereits beschriebene Intensitätssteigerung der Reaktion erkennen, welche mit zunehmender Beschleunigungswirkung ansteigt. Die stärkste Wirkung erzielt der in der Praxis am häufigsten verwendete Beschleuniger K_2SO_4 . Die Zugabe von Na_2SO_4 beschleunigt die Reaktion deutlich weniger und nur geringfügig stärker als KCl . Die geringste Beschleunigungswirkung zeigt $NaCl$. Diese Beobachtungen konnten sowohl in höheren als auch in niedrigeren Konzentrationsbereichen bestätigt werden. Grundsätzlich untermauern die Kurven die Aussage von CONLEY, BUNDY (1958), dass Sulfatsalze effektiver beschleunigen als fremdionische Salze.

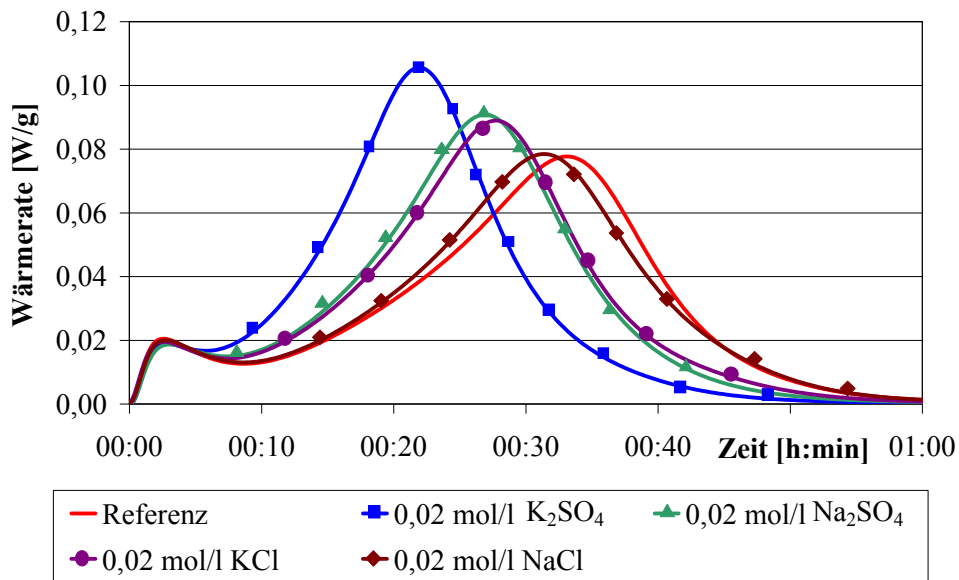


Abbildung 8
Verlauf der
Wärmerate in
Abhängigkeit vom
Zusatzmittel
(25 °C, REA-
Stuckgips,
l/s = 0,7)

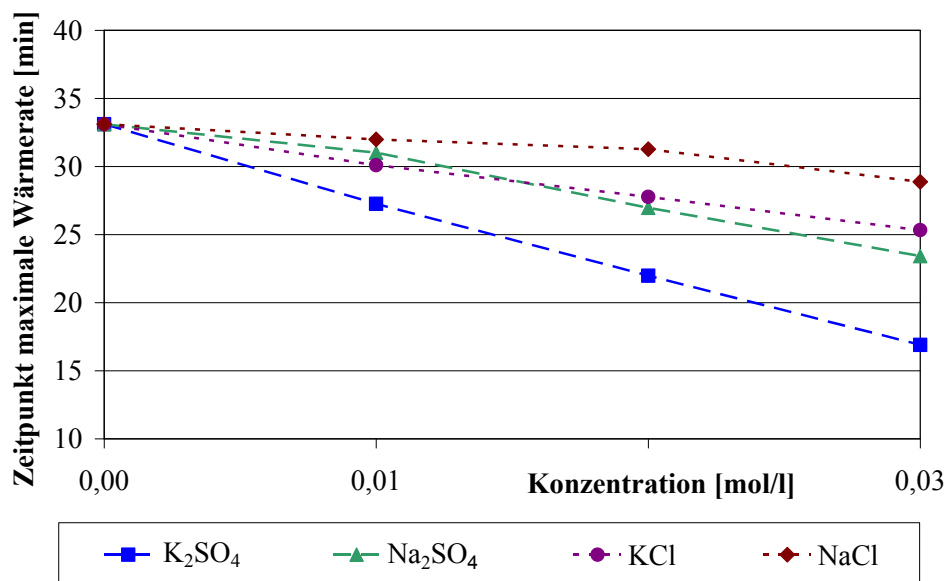


Abbildung 9
Zeitpunkt der
maximalen
Wärmerate in
Abhängigkeit
von der Alkali-
salzkonzentra-
tion (25 °C,
REA-Stuckgips,
l/s = 0,7)

Abbildung 9 verdeutlicht die unterschiedlich starke Beschleunigungswirkung der vier Alkalisalze auf die Hydratation von HH (basierend auf Abbildung A-4 bis A-7). Die Gegenüberstellung der Zeitpunkte, an denen die maximale Wärmerate erreicht wird (in Abbildung 8 als Peak im Kurvenverlauf zu erkennen), gibt Auskunft über die Beschleunigungswirkung bei steigender Konzentration. Dabei zeigt sich, dass die Beschleunigung im betrachteten Konzentrationsbereich weitestgehend linear von der Zugabemenge der Salze abhängt. Der steilere Kurvenverlauf der Alkalisulfate im Vergleich zu den Alkalichloriden veranschaulicht deren höhere Wirkintensität. Inwieweit die erhöhte Umsatzrate einer beschleunigten Kristallwachstumsgeschwindigkeit zugeordnet werden kann, wird in Abschnitt 2.3.6 untersucht.

Abbildung 10 zeigt die Versteifungszeiten in Abhängigkeit von der Alkalisalzkonzentration. Die Werte bestätigen die Reihenfolge der Zusätze entsprechend ihrer Wirkintensität: $K_2SO_4 > Na_2SO_4 > KCl > NaCl$. Weiterhin ist erkennbar, dass alle Alkalisalze das Versteifungsende (VE) stärker beschleunigen als den Versteifungsbeginn (VB). Auf die Ursache dieses Verhaltens soll im weiteren Verlauf der Arbeit eingegangen werden.

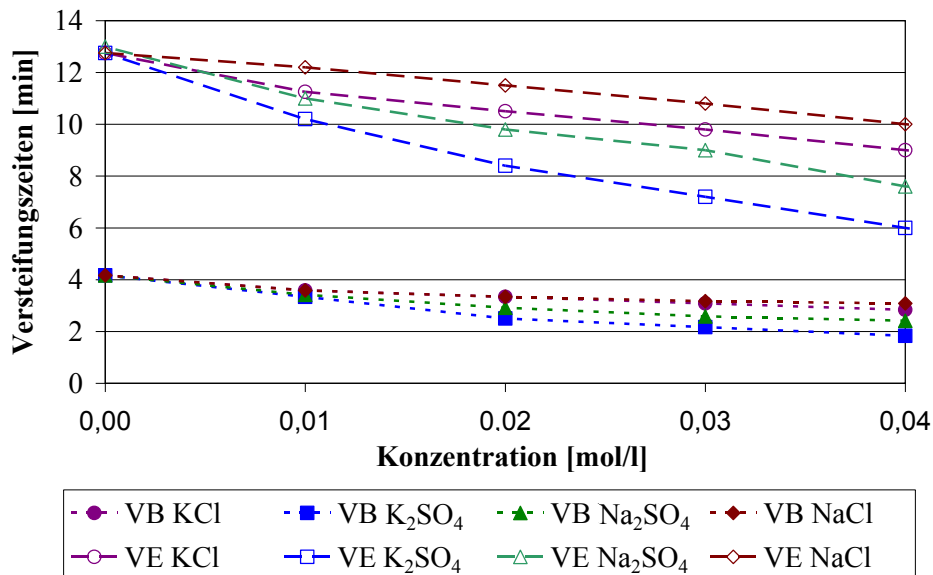


Abbildung 10 Versteifungszeiten (VE Versteifungsbeginn, VE Versteifungsende) in Abhängigkeit von der Alkalisalzkonzentration (25 °C, REA-Stuckgips, l/s = 0,6)

2.3.2 Löslichkeit

Die vorgestellten Daten basieren auf thermodynamischen Berechnungen (Tabelle A-2 und Tabelle A-3). Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Calciumkonzentrationen (Abbildung A-2) sowie den Werten aus der Literatur (Abbildung 5). Dabei muss beachtet werden, dass für das Halbhydrat theoretisch ein Gleichgewichtszustand angenommen wird. Hierbei handelt es sich um eine Modellvorstellung. Ein Gleichgewicht kann aufgrund der nahezu sofort einsetzenden Dihydratbildung praktisch nie erreicht werden.

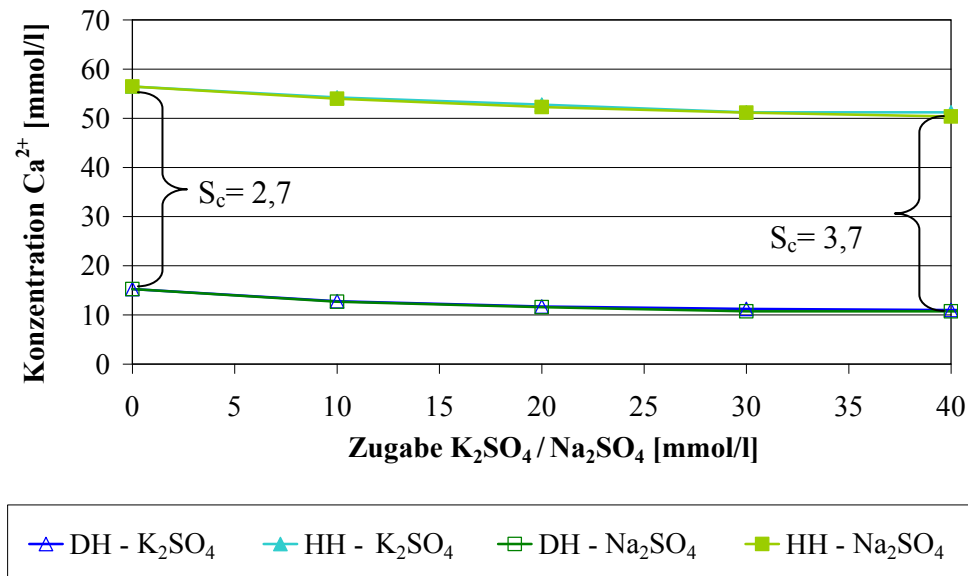


Abbildung 11 Gleichgewichtskonzentration Ca^{2+} entsprechend thermodynamischer Modellierung (entspricht der gelösten Menge an Calciumsulfat in Abhängigkeit von der K_2SO_4 - oder Na_2SO_4 - Konzentration, 25 °C)

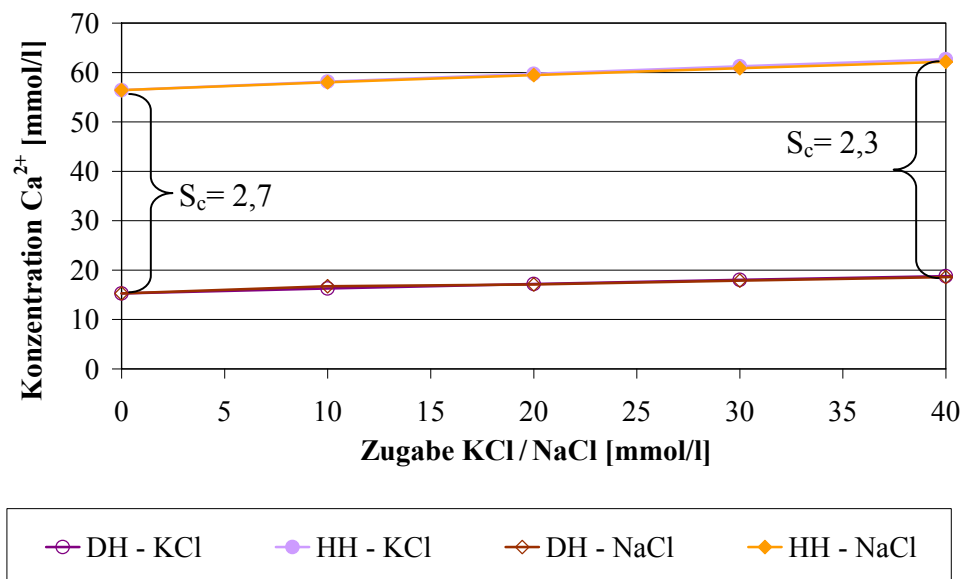


Abbildung 12 Gleichgewichtskonzentration Ca^{2+} entsprechend thermodynamischer Modellierung (entspricht der gelösten Menge an Calciumsulfat in Abhängigkeit von der KCl- oder NaCl- Konzentration, 25 °C)

Abbildung 11 und Abbildung 12 zeigen die Konzentrationen von Ca^{2+} unter Annahme des Gleichgewichtes der Phasen Halbhydrat und Dihydrat. Die molare Konzentration an Calciumionen entspricht hierbei der Menge an gelöstem Calciumsulfat aus der jeweiligen CaSO_4 -Phase, da Calciumsulfat als alleiniger Lieferant für Calciumionen zur Verfügung steht. Diese Menge an gelöstem Calciumsulfat wird in Übereinstimmung mit zahlreichen Literaturquellen als Löslichkeit der jeweiligen Calciumsulfatphase bezeichnet. Dabei liegt der veränderten Löslichkeit der stets konstante Zahlenwert des Löslichkeitsproduktes zu Grunde.

Mit Ausnahme von Na_2SO_4 stehen die Calciumkonzentrationen tendenziell in Übereinstimmung mit den von KRUIS (1957) dargestellten Halbhydratlöslichkeiten. Abbildung 12 bestätigt die von BRANDSE ET AL. (1977), RAJU, ATKINSON (1990) und HE ET AL. (1994) beschriebene Erhöhung der Dihydratlöslichkeit in Anwesenheit von NaCl . Ergänzend zu dem von BOCK (1961) und POWER ET AL (1966) beobachteten Anstieg der Anhydritlöslichkeit in Anwesenheit von NaCl zeigt Abbildung 12 eine gesteigerte Halbhydratlöslichkeit in NaCl - und KCl -Lösungen.

Der Einfluss auf die Triebkraft der Reaktion lässt sich durch die dimensionslose relative Übersättigung $S_c = (c - c^*)/c^*$ ausdrücken, wobei c als die tatsächliche Konzentration der Lösung definiert ist und c^* die Gleichgewichtskonzentration bei gegebener Temperatur darstellt. Unter Einsatz von K_2SO_4 und Na_2SO_4 verringert sich zwar die Halbhydratlöslichkeit, gleiches gilt jedoch in verstärkter Form für die Dihydratlöslichkeit. In einer hinsichtlich Halbhydrat gesättigten Lösung stellt sich somit mit zunehmender Salzkonzentration eine höhere relative Übersättigung in Bezug auf Dihydrat ein. Die Zugabe von 0,04 mol/l Alkalisulfat erhöht die Übersättigung von 2,7 im reinen System auf 3,7 (Tabelle A-4). Die Bildung eines schwerer löslichen Doppelsalzes, z.B. Syngenit, kann eine scheinbare Erhöhung der Löslichkeit verursachen. Weiterführende thermodynamische Berechnungen schließen jedoch eine Doppelsalzbildung für die verwendeten Konzentrationen aus (Tabelle A-4). Unberücksichtigt bleiben kann ebenfalls ein Einfluss des pH-Wertes, da Kaliumsulfat diesen kaum verändert. Zum Vergleich ist in Abbildung A-8 der Einfluss von Calciumchlorid auf die Sulfationenkonzentration dargestellt. Dabei wird sichtbar, dass der gleichionige Zusatz CaCl_2 den Sulfatgehalt der Lösung in gleicher Weise reduziert, wie die Alkalisulfate den Calciumgehalt verringern. Weiterhin wird die relative Übersättigung in gleichem Maße erhöht. Im Fall der Zugabe von KCl oder NaCl erhöht sich die Halbhydratlöslichkeit. Durch die stärker ansteigende Dihydratlöslichkeit sinkt jedoch die relative Übersättigung in Bezug auf Dihydrat leicht ab (von 2,7 auf 2,3). Es kann dementsprechend geschlossen werden, dass die Beschleunigungswirkung von KCl und NaCl nicht auf einer Änderung der relativen Übersättigung beruht, da die Verschiebungen des thermodynamischen Gleichgewichtszustandes diese geringfügig senkt.

Entsprechend den Le Chatelierschen Gesetzmäßigkeiten verursacht die Konzentrationserhöhung eines bereits in der gesättigten Lösung vorhandenen Ions (z.B. SO_4^{2-}) die Verringerung der Konzentration des zweiten systemeigenen Ions (z.B. Ca^{2+}). Das heißt, durch die Zugabe von Sulfationen (K_2SO_4 and Na_2SO_4) wird das Produkt der Ionenkonzentrationen größer als das Löslichkeitsprodukt [BINNEWIES ET AL. (2004), LAUTENSCHLÄGER ET AL. (2005)]. In Folge dessen kommt es zum Niederschlag und zur Verringerung der Löslichkeit des Dihydrats.

Das bedeutet, die Menge des unter diesen Bedingungen in Lösung gehenden Calciumsulfates wird zwangsläufig verringert, wenn sich die Konzentration der Ca- oder SO₄-Ionen in der Lösung erhöht (Abbildung A-9). Im Gegensatz dazu führt die Zugabe von KCl und NaCl zu einem Anstieg der Löslichkeit.

Da die Konzentrationen im Massewirkungsgesetz lediglich eine Näherung darstellen, reichen diese zur Erklärung dieses Verhaltens nicht aus. Es ist notwendig, die Aktivitäten (a_i) zu betrachten, welche sich als Produkt von Aktivitätskoeffizient (γ) und der Ionenkonzentration (x_i) berechnen lassen. Die Berechnung der Aktivitäten erfolgt anhand des geochemischen Computerprogramms PHREEQC und entsprechend den allgemein anerkannten Regeln unter Verwendung des Pitzer-Modells [PARKHURST, APPELO (1999), ENGEL, REID (2006), BELLMANN (2005)]. Durch Zugabe der Fremdionen verringert sich aufgrund der interionischen Wechselwirkungen die Aktivität aller beteiligten Ionen. Damit die dem Löslichkeitsprodukt entsprechenden Aktivitäten erreicht werden, müssen die Konzentrationen der beteiligten Ionen steigen [BINNEWIES ET AL. (2004), LAUTENSCHLÄGER ET AL. (2005)]. Der Anstieg der Löslichkeit in Abbildung 12 resultiert dementsprechend aus dem Einfluss der interionischen Wechselwirkungen. Die Beschleunigungswirkung der Alkalichloride muss folglich im Zusammenhang mit der höheren Halbhydratlöslichkeit oder kinetischen Effekten stehen. Diese Aussage soll in den nächsten Abschnitten näher betrachtet werden.

Ergänzend ist anzumerken, dass in der Literatur unterschiedliche Angaben für die Berechnung der Übersättigung zu finden sind. Neben der relativen Übersättigung S_c wird auch die Übersättigung $S = c / c^*$ verwendet. Hierbei ergibt sich für das reine System eine Übersättigung von 3,7. Die Zugabe von 40 mmol/l Alkalisulfat bzw. Alkalichlorid führt zu einer Übersättigung von 3,4 bzw. 4,7.

2.3.3 Lösungsgeschwindigkeit

Abbildung 13 zeigt die Auflösungsgeschwindigkeit von Calciumsulfathalhydrat in verschiedenen Salzlösungen. Um ein Ausfällen der Lösung zu verhindern, wurde ein sehr großes Wasser/Feststoff-Verhältnis verwendet ($l/s = 1000$). Bei einem hohen Wasser/ Feststoff-Verhältnis verläuft die Lösungsgeschwindigkeit oberflächenkontrolliert [AMATHIEU, BOISTELLE (1988), BRAND, BOSBACH (2001)]. Einflüsse der Alkalisulfate auf diffusionskontrollierte Prozesse können dementsprechend mittels dieser Methode nicht untersucht werden.

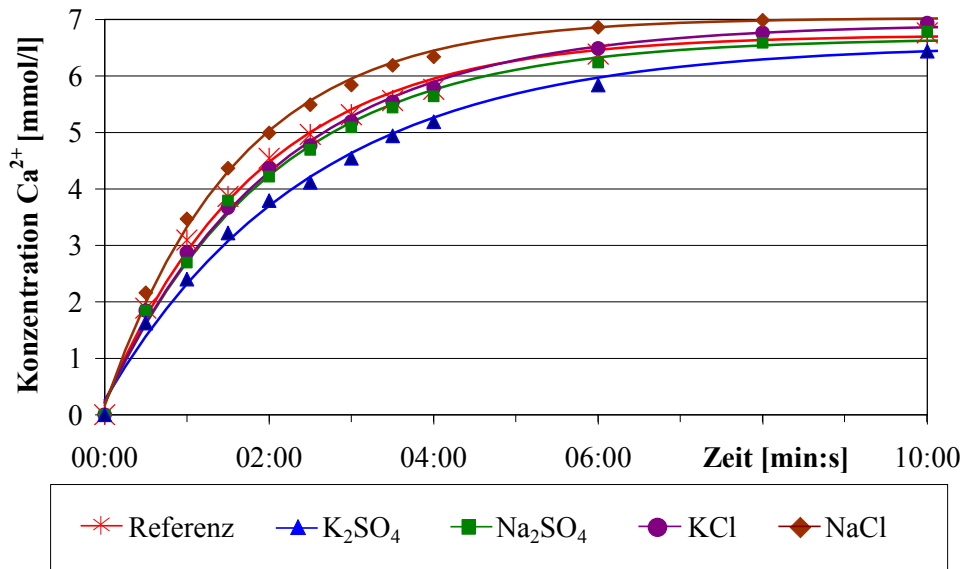


Abbildung 13 Zeitpunktbezogene Ca^{2+} -Konzentration in Abhängigkeit vom verwendeten Alkalisalz (experimentelle Bestimmung, $l/s = 1000$, Alkalisalzkonzentration $0,02 \text{ mol/l}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

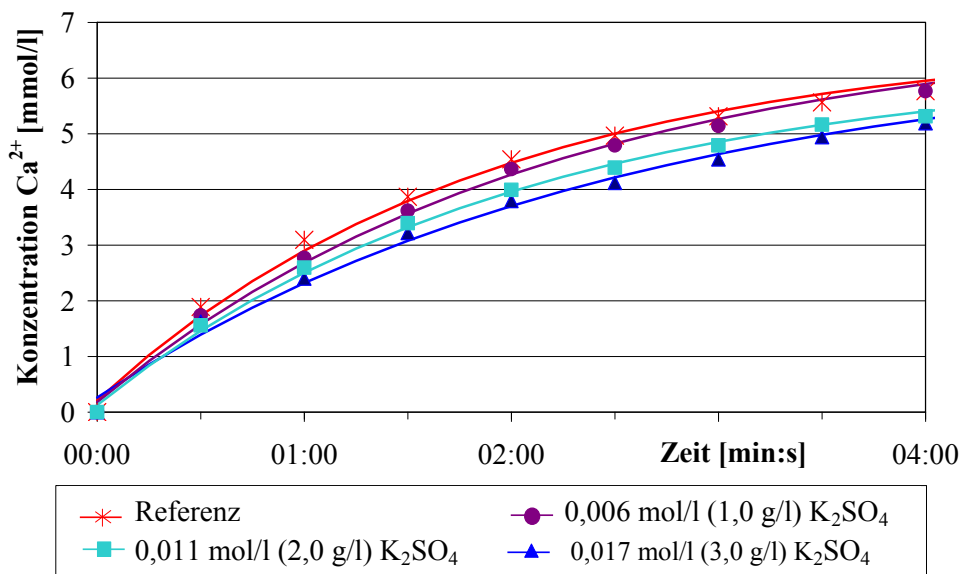


Abbildung 14 Ca^{2+} -Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit und der K_2SO_4 -Konzentration (experimentelle Bestimmung, $l/s = 1000$, ungemahlene α -HH, $25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Die Ergebnisse in Abbildung 13 bestätigen die Aussage von RIDGE, BERETKA (1969): Natriumchlorid erhöht die Lösungsgeschwindigkeit. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit dem bereits beschriebenen Anstieg der Halbhydratlöslichkeit. Die Untersuchung der Lösungsgeschwindigkeit erfolgt zwar in stark untersättigten Verhältnissen, es erscheint jedoch schlüssig, dass eine Erhöhung der Löslichkeit zu einem Anstieg der Lösungsgeschwindigkeit führen kann. Kaliumchlorid zeigt hingegen im untersuchten Konzentrationsbereich bis 0,04 mol/l keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zur Referenzprobe. Die erhöhte Löslichkeit begünstigt folglich nicht zwingend eine höhere Lösungsgeschwindigkeit. Natriumsulfat zeigt eine verringerte Auflösungs geschwindigkeit, die Abweichung zur Referenz ist jedoch gering. Die Anwesenheit von Kaliumsulfat in der Lösung verursacht ein signifikantes Absinken der Auflösungs geschwindigkeit von Calciumsulfathalhydrat. Verdeutlicht wird dieses Ergebnis durch den zeitlichen Verlauf der Calciumionenkonzentration in Abhängigkeit von der Kaliumsulfatkonzentration (Abbildung 14). Es kann geschlussfolgert werden, dass die Anwesenheit von K_2SO_4 in der Lösung nicht nur die Löslichkeit des Halbhydrates, sondern auch seine Auflösungs geschwindigkeit verringert. Die Verminderung der Löslichkeit und der Lösungsgeschwindigkeit verweist eher auf eine Verzögerung des Hydratationsprozesses, dennoch handelt es sich bekanntlich um einen Beschleuniger. Der Einfluss der Lösungsgeschwindigkeit wird daher als gering eingestuft.

Die Ergebnisse in Abbildung 11 deuten auf den Anstieg der relativen Übersättigung als dominierenden Prozess gegenüber der Lösungsgeschwindigkeit hin. Eine kritische Betrachtung der Theorie von LEWRY, WILLIAMS (1994) lässt einen weiteren Effekt vermuten. LEWRY, WILLIAMS (1994) postulieren, dass Kaliumsulfat die Adsorptionsschicht aus Wassermolekülen auf den Halbhydratpartikeln stabilisiert und somit die Auflösungs geschwindigkeit erhöht. Zum besseren Verständnis dieser Zusammenhänge soll der spezifische Effekt der Ionen auf die Struktur des Wassers und damit dessen Viskosität betrachtet werden. Im Sinne der Hofmeister-Serie wird zwischen strukturbildenden (kosmotropen) Substanzen und strukturbrechenden (chaotropen) Substanzen unterschieden [OTTO (2011)]. Dabei führen kleine, stark hydratisierte Ionen (kosmotrop) zu einer stärkeren Strukturierung der Wassermoleküle auf der Partikeloberfläche. Dem gegenüber verursachen große, kaum hydratisierte Ionen (chaotrop) eine ungeordnete Strukturierung der Wassermoleküle [LO NOSTRO, NINHAM (2012)]. In der Auflistung der Kationen der Hofmeister-Serie steht K^+ links neben Na^+ und ist somit als stärker strukturbildend definiert. In der Reihe der Anionen steht Cl^- im Vergleich zu SO_4^{2-} weiter rechts und ist dementsprechend das strukturbrechendste Anion im betrachteten System. Unter Berücksichtigung der kosmotropen und chaotropen Anteile entsprechend ihrer Gewichtung (Position in der Hofmeister-Serie) ergibt sich bezüglich der Strukturbildungsfähigkeit folgende Reihe: $K_2SO_4 > Na_2SO_4 > KCl > NaCl$. Dies entspricht der Reihenfolge der Lösungsgeschwindigkeit in Abbildung 13. Die Ergebnisse verweisen folglich auf eine negative Beeinflussung der Halbhydratlöslichkeit durch die Stabilisierung der Wassermoleküle. Gleichzeitig entspricht die genannte Reihenfolge der beschleunigenden Wirkung der Alkalisalze auf die Halbhydrathydratation (Abbildung 8 bis Abbildung 10). Basierend auf diesen Erkenntnissen lassen sich die Ergebnisse von CHATTERJI, KAPSE (1963) neu interpretieren. Entgegen der Auslegung von LEWRY, WILLIAMS (1994) bewirkt die Stabilisierung der Wassermoleküle keinen Anstieg der Auflösungs geschwindigkeit, sondern behindert diese. Denkbar ist jedoch, dass die Stabilisierung der Wassermoleküle (höherer Ordnungszustand) die Stabilisierung der Keime erleichtert.

Da Cluster und Keime einen hohen Anteil an überschüssigem Wasser aufweisen, sind sie empfindlich gegenüber einer Änderung der Strukturierung der Wassermoleküle. Eine Stabilisierung der Wasserstruktur hätte folglich auch eine Stabilisierung der Keime zur Folge, welche somit leichter die kritische Keimgröße erreichen könnten. Eine derartig begünstigte Keimbildung beschleunigt die Hydratation und steht im Einklang mit dem von CHATTERJI, KAPSE (1963) aufgezeigten Anstieg der Viskosität des Gipsbreies.

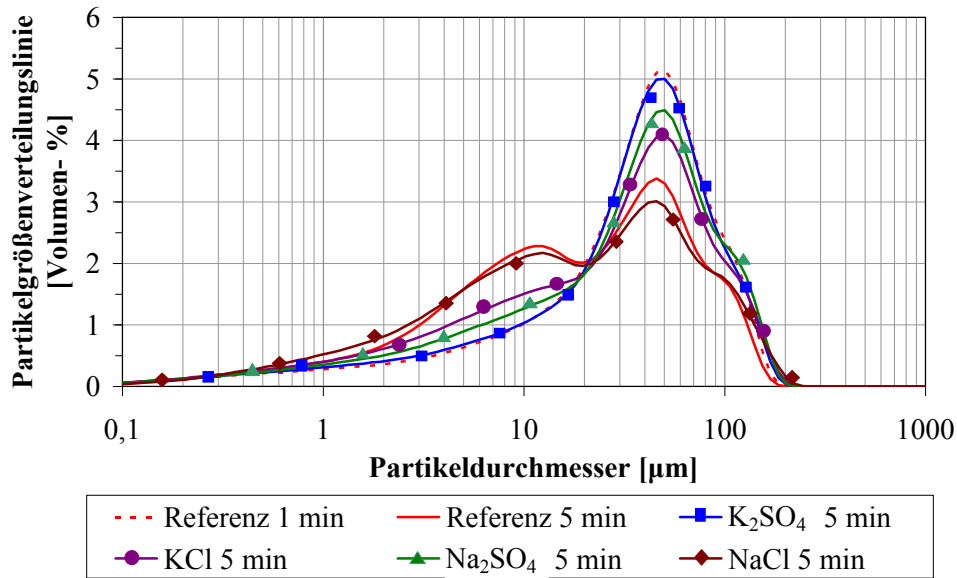


Abbildung 15 Partikelgrößenverteilung im Auflösungsprozess in Abhängigkeit vom verwendeten Alkalisalz (5 Minuten nach Wasserkontakt, $l/s = 200$, reines HH, Alkalisalzkonzentration 0,02 mol/l)

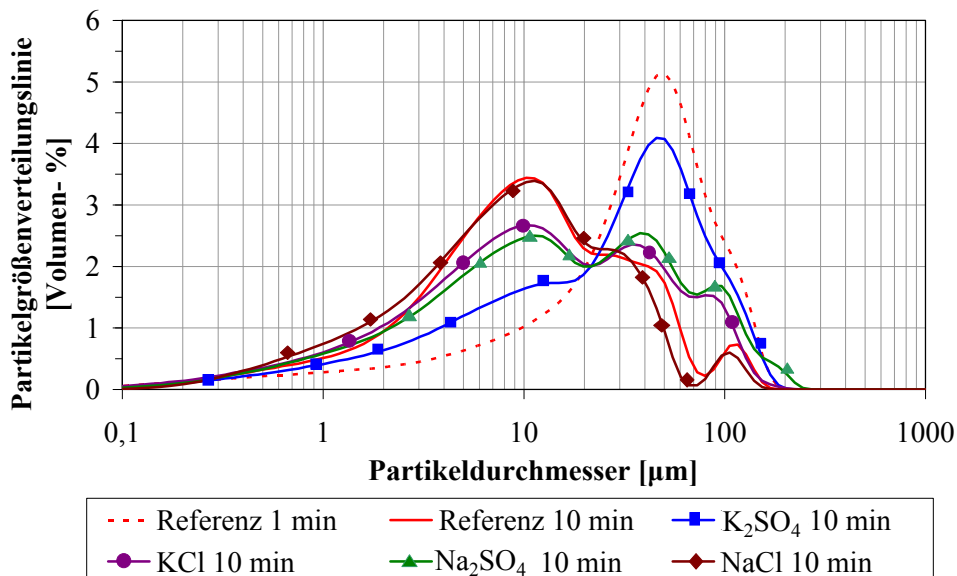


Abbildung 16 Partikelgrößenverteilung im Auflösungsprozess in Abhängigkeit vom verwendeten Alkalisalz (10 Minuten nach Wasserkontakt, $l/s = 200$, reines HH, Alkalisalzkonzentration 0,02 mol/l)

Aufgrund des niedrigen Wasser/Feststoff-Verhältnisses und der damit einhergehenden Untersättigung wird auf die Darstellung der Aktivitäten im Zusammenhang mit der Halbhydratauflösung verzichtet. Durch die Zugabe von K_2SO_4 und Na_2SO_4 wird der Sulfatgehalt erhöht und die Aktivität beeinflusst, ohne dass es zu einem Ausgleich kommt (System ist untersättigt). Ein Vergleich mit den Aktivitäten der Referenzprobe im untersättigten System ist daher nicht sinnvoll. Gleiches gilt für die Alkalichloride. Die Salze KCl und $NaCl$ senken die Aktivität der Ionen. Dies kann jedoch nicht durch weitere Halbhydratauflösung kompensiert werden, da Calciumsulfat nicht im Überschuss vorliegt.

Ergänzend zur Bestimmung der Ionenkonzentration veranschaulichen Abbildung 15 und Abbildung 16 den Auflösungsprozess anhand der Partikelgrößenverteilung (Lasergranulometrie). In den ersten Minuten der Auflösung verringert sich in allen Proben die Höhe des Hauptpeaks (bei etwa $50 \mu m$). Im weiteren Verlauf des Auflösungsprozesses verschiebt sich der Hauptpeak hin zu kleineren Partikelgrößen, d.h. kleinere Partikeldurchmesser nehmen anteilig zu. Dieser Prozess wird durch die Anwesenheit einiger Alkalisalze behindert. Die Ergebnisse zeigen sowohl nach 5 Minuten als auch nach 10 Minuten eine verzögerte Auflösung des Halbhydrates in Kalium- und Natriumsulfatlösung sowie in Kaliumchloridlösung. Natriumchlorid führt dagegen zu einer geringfügig verbesserten Halbhydratauflösung. Die Partikelgrößenverteilungen im Verlauf der Zeit bestätigen somit die Ergebnisse aus den Messungen der Ionenkonzentration. Die Durchgangskennlinien sind in Abbildung A-11 und Abbildung A-12 aufgeführt.

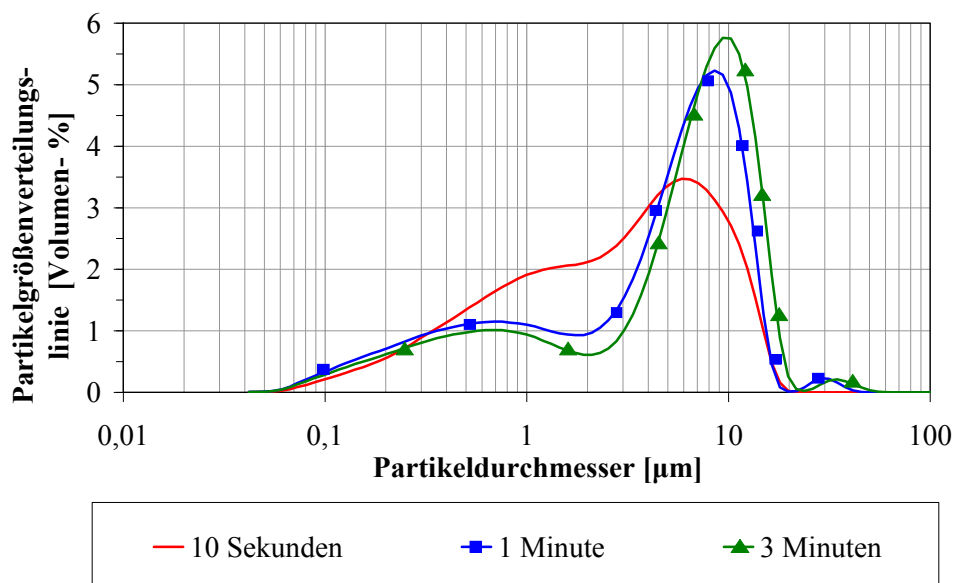


Abbildung 17 Partikelgrößenverteilung während der Auflösung des gesichteten Materials ($l/s = 1000$, reines HH, $< 20 \mu m$)

Die zunehmende Verfeinerung der Partikel verweist auf das Anlösen der größeren Körner, welche somit als kleinere Korngrößen detektiert werden. Zwar ist anzunehmen, dass sich zu Beginn des Auflösungsprozesses zuerst die feinen Partikel auflösen, der Auflösungsprozess der feinen Partikelfraktion ist jedoch in Abbildung 15 und Abbildung 16 nicht erkennbar. Ursächlich hierfür ist die Partikelverfeinerung infolge der anteiligen Zunahme angelöster Partikel sowie eventuell stattfindender Kornzerfall (größere Halbhydratpartikel zerfallen beim Kontakt mit Wasser in kleinere Partikel).

Aus diesem Grund erfolgte zusätzlich die Untersuchung einer zunächst im Siebter aufgetrennten Kornfraktion des laborreinen Calciumsulfathalhydrats. Hierfür wurde die feine Kornfraktion ($< 20 \mu\text{m}$) direkt in das im Gerät befindliche deionisierte Wasser eingestreut. 10 Sekunden nach Wasserkontakt fand die erste Messung statt (Abbildung 17). Der Vergleich mit dem Zustand nach 1 Minute und nach 3 Minuten zeigt, dass der Anteil der feinen Kornfraktion $< 5 \mu\text{m}$ rasch abnimmt und der Korngrößenbereich bei etwa $5 - 20 \mu\text{m}$ anteilig zunimmt. Die Bildung von Dihydrat kann aufgrund der Untersättigung der Suspension ($l/s = 1000$) ausgeschlossen werden. Abbildung 17 bestätigt folglich das bevorzugte Auflösen der feineren Partikel des Materials.

Die mit Hilfe der PIDS Technik (Polarisation Intensity Differential Scattering) ermittelte Feststoffkonzentration untermauert die vorangegangenen Ergebnisse hinsichtlich der Reihenfolge der Wirkung der Alkalisalze. Abbildung 18 zeigt die Feststoffkonzentration der Kornfraktion von $0,04$ bis $0,05 \mu\text{m}$ im Verlauf der Reaktion und in Abhängigkeit vom verwendeten Alkalisalz. Die Kurven bestätigen sowohl die durch Natriumchlorid verbesserte Auflösung des Halhydrats als auch die Behinderung der Auflösung in der Reihenfolge Kaliumchlorid $<$ Natriumsulfat $<$ Kaliumsulfat. Die jeweilige Beschleunigungswirkung der Alkalisalze zeigt jedoch, dass die veränderte Auflösungsgeschwindigkeit in Hinblick auf den Gesamtprozess von untergeordneter Bedeutung ist (Abbildung 8 oder Abbildung 9). Trotz des positiven Effektes der verbesserten Halhydratauflösung verursacht Natriumchlorid die geringste Beschleunigungswirkung. Kaliumsulfat dagegen stellt, scheinbar ungeachtet der Behinderung des Auflösungsprozesses, den effektivsten Beschleuniger dar.

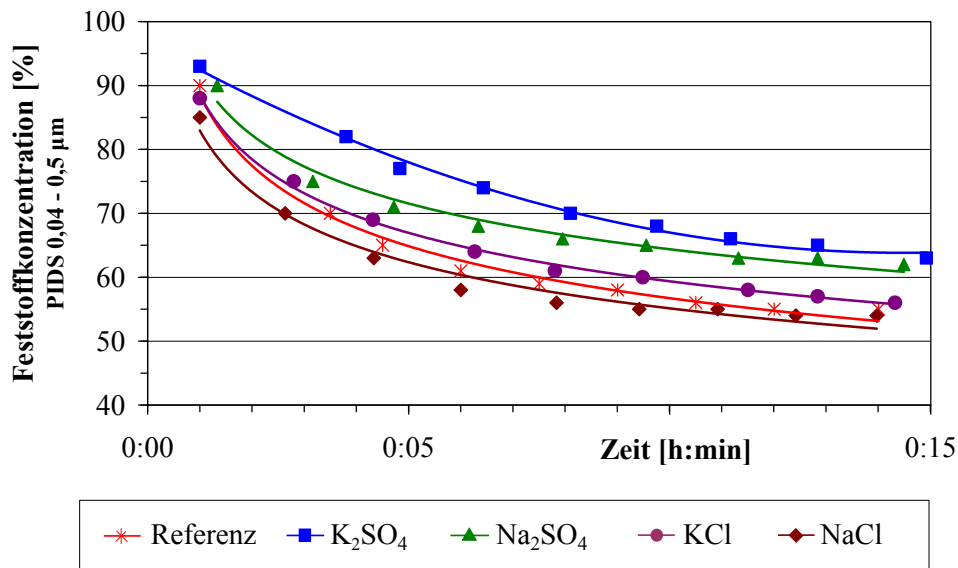


Abbildung 18 Feststoffkonzentration im Auflösungsprozess in Abhängigkeit vom verwendeten Alkalisalz ($l/s = 200$, reines HH, Alkalisalzkonzentration $0,02 \text{ mol/l}$)

2.3.4 Zusammenfassung und ergänzende Betrachtungen zur Ionenkonzentration in Abhängigkeit vom verwendeten Alkalisalz

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Alkalichloride zwar die Löslichkeit der Calciumsulfatphasen erhöhen, die relative Übersättigung wird jedoch leicht verringert. Alkalisulfate verringern die Löslichkeit der Calciumsulfatphasen, die relative Übersättigung dagegen steigt. Die Anwesenheit von NaCl erhöht die Auflösungsgeschwindigkeit von HH, während sie durch K₂SO₄ verringert wird. Tendenziell erfolgt die Beeinflussung der Lösungsgeschwindigkeit gemäß den der Hofmeister-Serie entsprechenden kosmotropen bzw. chaotropen Eigenschaften der Alkalisalze. Die Reihenfolge der Strukturbildungsfähigkeit (K₂SO₄ > Na₂SO₄ > KCl > NaCl) entspricht der Reihenfolge der Lösungsgeschwindigkeit in Abbildung 13 sowie der Wirksamkeit der Beschleuniger. Eine begünstigte Keimbildung infolge Stabilisierung der Wassermoleküle ist demnach denkbar.

Alkalichloride bringen ausschließlich Fremdionen ein und verringern somit die Aktivität aller im System vorhandenen Ionen. Alkalisulfate bringen zusätzlich Sulfationen ein und verändern somit das Ca²⁺/SO₄²⁻-Verhältnis. Aus der Literatur ist bekannt, dass dreidimensionale Keime ein Resultat aus Kollisionen der beteiligten Individuen sind [SANGWAL (2007)]. Aus diesem Grund soll eine kurze Betrachtung der Auswirkung der zusätzlich eingebrachten Ionen erfolgen.

Mit zusätzlichen Ionen wie K⁺, Na⁺ oder Cl⁻ können die Sulfat- und Calciumionen ebenfalls kollidieren, ohne dass dabei ein Keim entsteht. Einen positiven Effekt sehen CONLEY, BUNDY (1958). Sie vermuten, dass die höhere Anzahl an Sulfationen eine erhöhte Anzahl an Kollisionen von Ca²⁺ und SO₄²⁻ verursacht, was zu einer erhöhten Ausfällungsrate an Dihydrat führt. In Anbetracht der größeren Koordinationsphäre von SO₄²⁻, im Vergleich zu Ca²⁺, ist diese Auswirkung des veränderten Ca²⁺/SO₄²⁻-Verhältnisses denkbar. Während SO₄²⁻ einen Ionenradius von 0,232 nm aufweist, verfügt Ca²⁺ lediglich über einen Radius von 0,106 nm [SHACKELFORD, ALEXANDER (2001)]. Aus bereits genannten Zusammenhängen erhöht die Zugabe von Alkalisulfaten zwar die Konzentration und somit den Anteil der Aktivität von Sulfat. In Anbetracht der starken Übersättigung und der stets vorliegenden Brownschen Molekularbewegung liegt jedoch die Vermutung nah, dass es sich hierbei um eine untergeordnete Ursache für die Beschleunigung der Alkalisulfate handelt.

Eine weitere Theorie zum Einfluss des Ca²⁺/SO₄²⁻-Verhältnisses findet sich bei ZHANG, NANCOLLAS (1992) sowie ABDEL-AAL ET AL. (2004) im Zusammenhang mit Gipsausfällungen bei der Phosphorsäureherstellung. Ihre Untersuchungen zeigen, dass Ca²⁺/SO₄²⁻-Verhältnisse deutlich unter 1,0 eine höhere Kristallwachstumsgeschwindigkeit zur Folge haben. Dies wird begründet mit der Abhängigkeit der Einbaugeschwindigkeit der Gitterionen (integration rates), von deren Konzentrationen in der Lösung sowie deren Einbaufrequenz (integration frequencies). Im Vergleich zu Kationen zeichnen sich Anionen im Allgemeinen durch ein kleineres Verhältnis von Ladung zu Radius aus. Die deutlich voluminöseren Sulfationen weisen daher im Vergleich zu Calciumionen eine schlechtere Adsorption und Einbaufrequenz auf [ZHANG, NANCOLLAS (1992)]. Eine höhere Anzahl an Sulfationen in der Lösung bzw. in der Adsorptionsschicht des Dihydratkristalls wirkt sich daher begünstigend auf das Kristallwachstum aus. Diese Aussagen sollen in den folgenden Abschnitten näher beleuchtet werden.

Eigene ergänzende Untersuchungen zeigen keine signifikante Differenz zwischen der Oberflächenspannung von Wasser und der Oberflächenspannung einer Salzlösung im betrachteten Konzentrationsbereich (Tensiometer KRÜSS K 100, Plattenmethode). Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von PRISCIANDARO ET AL. (2001) zur Grenzflächenspannung zwischen Gipskristallen und Lösung. Sie zeigen, dass NaCl keine Änderung der Grenzflächenspannung bewirkt. Weiterhin kann der pH-Wert als Ursache für die Wirkung der Alkalisalze ausgeschlossen werden, da sich dieser durch die Salzzugabe kaum ändert.

2.3.5 Keimbildung

Vor dem Kristallwachstum muss zunächst Keimbildung stattfinden. Im weiteren Prozess verlaufen Keimbildung und Kristallwachstum jedoch nebeneinander, was für die getrennte Betrachtung der beiden Prozesse möglichst stark behindert werden muss. Dies soll im Falle der Keimbildung durch Vermeidung zu hoher Übersättigungen gewährleistet werden. Durch das Wasser/Feststoff-Verhältnis von 200 (5,0 g/l) ist die Lösung stets hinsichtlich Halbhydrat (6,7 g/l Annahme α -HH) untersättigt. Durch den Auflösenvorgang stellt sich jedoch hinsichtlich Dihydrat (2,3 g/l) eine Übersättigung ein. Für die getrennte Betrachtung der Prozesse wirkt sich begünstigend aus, dass das System Calciumsulfat stark zu Übersättigung neigt. Das heißt, unter den vorliegenden Bedingungen löst sich zunächst das zugegebene Halbhydrat weitgehend auf, bevor es zu einer signifikanten Bildung von Dihydrat kommt.

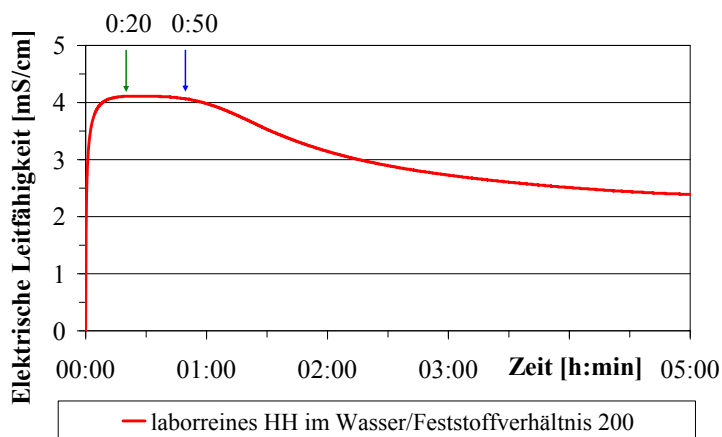


Abbildung 19 Leitfähigkeitskurve Suspension (l/s = 200, reines HH, 25°C)

der Leitfähigkeit beginnt nach 50 Minuten und entspricht gemäß Abbildung 4 dem Beginn der Phase, in der das Kristallwachstum dominiert.

Zur Überprüfung dieser Aussagen wurde die Phasenzusammensetzung der Referenzprobe nach Ablauf von 20 sowie 50 Minuten betrachtet. Zu diesem Zweck erfolgten das Filtern (Nennweite Filter 10 μm) und Abstoppen der Suspension sowie eine Untersuchung des Filterrückstandes mittels Elektronenmikroskopie und XRD. Dabei zeigte sich, dass der kinetische Pfad prinzipiell einer Fällungsreaktion nach Le Chatelier folgt. Das laborreine Halbhydrat wird innerhalb der ersten 20 Minuten nahezu vollständig aufgelöst. Hauptbestandteile des Rückstandes sind Anhydrit sowie schwer- und unlösliche Verunreinigungen (z.B. Quarz und Dolomit). Der Halbhydratgehalt im Rückstand entspricht etwa einem Viertel des Anhydritgehaltes, welcher im Ausgangsmaterial lediglich zu 1,5 % vorliegt. Der Dihydratgehalt des Filtrates beträgt weniger als ein Prozent und kann daher als vernachlässigbar angesehen werden. In der nach Ablauf von 50 Minuten gefilterten Probe konnte mittels XRD bereits kein Halbhydrat mehr nachgewiesen werden. Der Anteil an Dihydrat beträgt etwa die Hälfte des im Rückstand detektierten Anhydritgehaltes. Bezogen auf die zugegebene Menge an Halbhydrat bildet sich dementsprechend innerhalb der ersten 50 Minuten weniger als ein Prozent Dihydrat. Dabei ist zu beachten, dass es sich hierbei um den Größenbereich $\geq 10 \mu\text{m}$ handelt (Nennweite Filter). Dihydratkeime und Dihydratkristalle $< 10 \mu\text{m}$ können den Filter passieren und entziehen sich somit der Detektion.

Aus der Referenzprobe in Abbildung 19 lässt sich entnehmen, dass nach 20 Minuten die maximale Leitfähigkeit erreicht wird. Dies kann, entsprechend Abschnitt 1.2.2, sowohl auf das Ende des Auflösungsprozesses hinweisen als auch dem Einsetzen der Dihydratbildung geschuldet sein. Das sich anschließende Plateau der Kurve wird einem Gleichgewichtszustand zwischen Auflösungsprozessen und Keimbildung zugeordnet. Der Abfall

ESEM-Aufnahmen bestätigen, dass die im Rückstand befindlichen Anhydritkörner nach Ablauf von 20 Minuten praktisch keine aufgewachsenen Dihydratkristalle aufweisen. Auch nach 50 Minuten Hydratation sind nur wenige Oberflächen partiell mit Dihydrat belegt (Abbildung 20). Die Dihydratkristalle, die sich bis zu diesem Zeitpunkt gebildet haben, weisen eine Länge deutlich unter 10 μm auf.

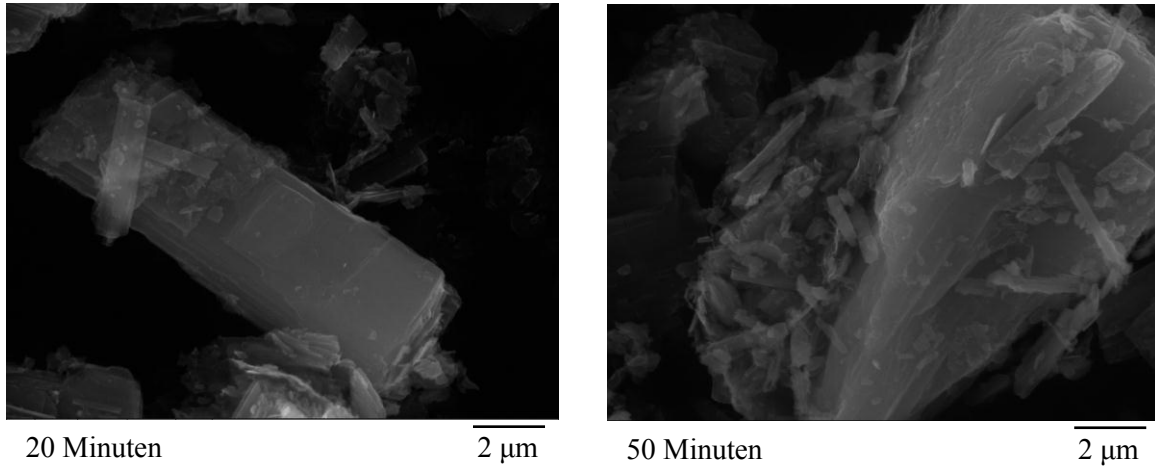


Abbildung 20 ESEM Aufnahme des Filtrates der Suspension, links nach 20 und rechts nach 50 Minuten ($l/s = 200$, reines HH, 25°C)

Mit der oben genannten Methode (Filtration) ist es nicht möglich, Partikel $< 10 \mu\text{m}$ quantitativ zu erfassen. Aus diesem Grunde wurde die in Abbildung 21 dargestellte Probe in situ mittels Lasergranulometer analysiert. Hierfür erfolgten Probenentnahmen nach 20 Minuten (Ende Auflösungsprozess), 33 Minuten (Mitte des Plateaus der Kurve) und 50 Minuten (nach geringfügigem Leitfähigkeitsabfall) (Abbildung 21).

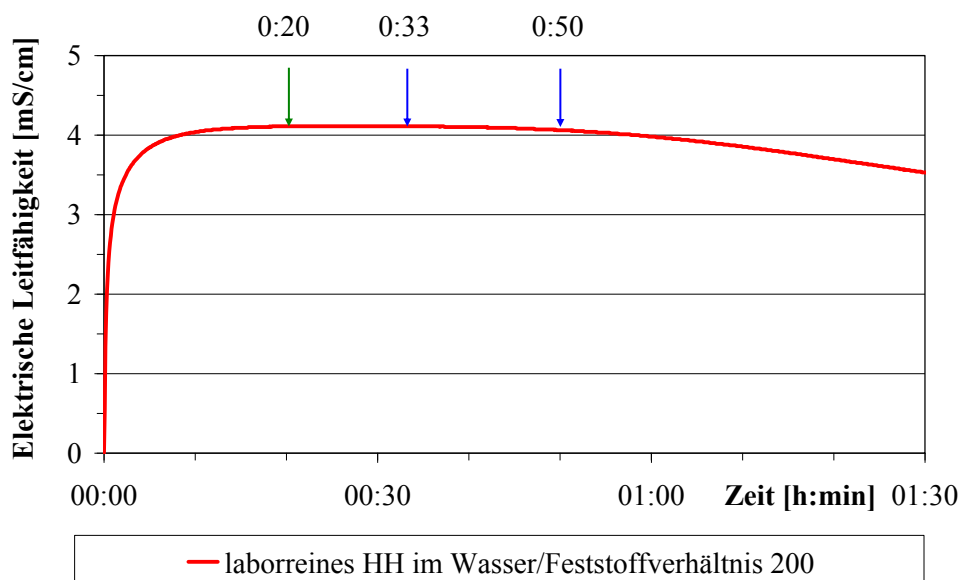


Abbildung 21 Entnahmezeitpunkte Partikelgrößenbestimmung ($l/s = 200$, reines HH, 25°C)

Sofort nach der Entnahme der Suspension erfolgte die Messung der Partikelgrößenverteilung. Abbildung 22 lässt erkennen, dass sich der Hauptpeak der Kurve stets bei 10 bis 13 μm ein-

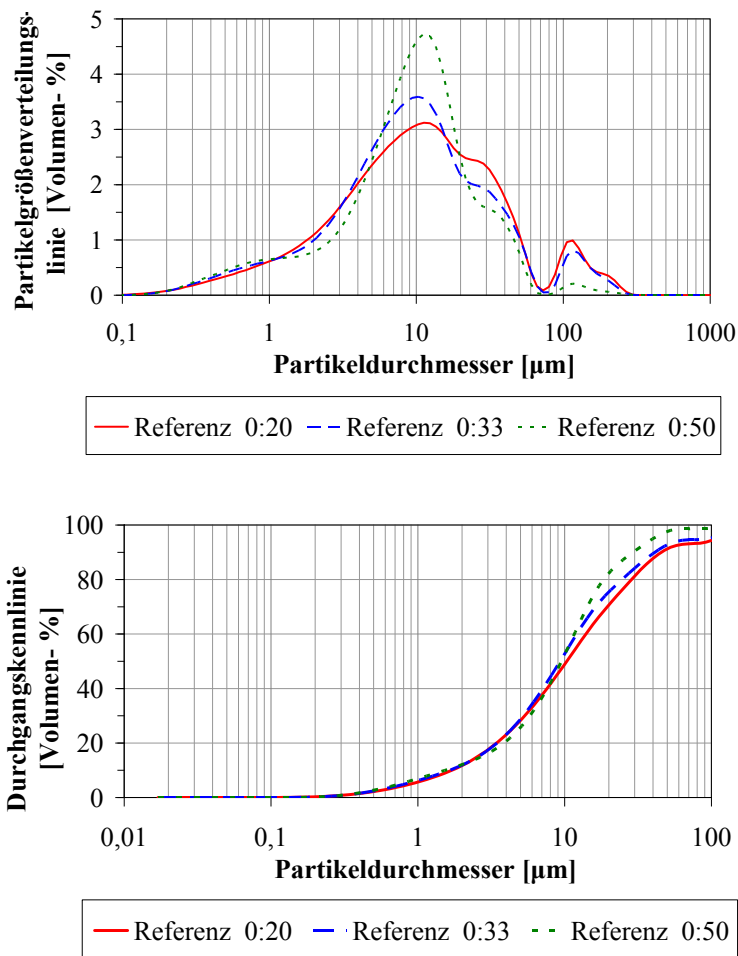


Abbildung 22 Partikelgrößenverteilung (oben), Durchgangskennlinien (unten), ($l/s = 200$, reines HH, 25°C)

stellt. Zwischen dem Ende der Auflösungsphase und der Mitte des Plateaus ändern sich die Partikelgrößenanteile leicht, was in Übereinstimmung steht mit der weiteren Auflösung des Materials (geringfügiger Rest Halbhydrat, Anhydrit) und der bereits einsetzenden Keimbildung. Nach Ablauf von 50 Minuten (leichter Leitfähigkeitsabfall) lässt sich ein deutlicher Anstieg des Hauptpeaks bei rund 12 μm feststellen. Die Darstellung der Durchgangskennlinie veranschaulicht, dass die Änderungen der Partikelgrößenanteile überwiegend im Bereich $\geq 10 \mu\text{m}$ stattfinden. Die mittels Abfiltrieren der Suspension ($10 \mu\text{m}$ Fritte) gewonnen Erkenntnisse können folglich zur Beschreibung der Suspension verwendet werden.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass sich das Halbhydrat zum Zeitpunkt des Erreichens der maximalen Leitfähigkeit der Suspension fast vollständig aufgelöst hat. Zu Beginn des Absinkens der Leitfähigkeit hat sich das zugegebene Halbhydrat komplett aufgelöst. Es liegen zu diesem Zeitpunkt bereits Keime vor, das Kristallwachstum ist jedoch noch nicht weit fortgeschritten. Es kann dementsprechend konstatiert werden, dass bis zum Abfall der Leitfähigkeitskurve Halbhydratauflösung und Keimbildung die maßgebenden Prozesse sind. Das Kristallwachstum übt bis zu diesem Zeitpunkt einen vernachlässigbaren Einfluss aus. Der Abfall der Leitfähigkeit wird durch das Wachstum der Dihydratkristalle bestimmt und verläuft unabhängig von der Halbhydratauflösung, da dieser Prozess bereits abgeschlossen ist.

Die folgende Bewertung von Keimbildung und Kristallwachstum beschreibt nach Kenntnis des Autors erstmals den Einfluss der Alkalisalze auf die Halbydrathydratation in der dargestellten Systematik. Wie bereits in Abschnitt 2.2.5 erläutert, wurde sich aufgrund des hohen Gehalts an Fremdionen der Spektralphotometrie bedient. Die Gegenüberstellung von konduktometrischer und spektralphotometrischer Messung der reinen Bindemittelprobe ($l/s = 200$) zeigt eine gute Übereinstimmung der beiden Methoden (Abbildung A-13, Abbildung A-14). Unter vergleichbaren Untersuchungsbedingungen knickt der Kurvenverlauf der Leitfähigkeit etwa 3 Minuten früher ab als der Verlauf der Transmission.

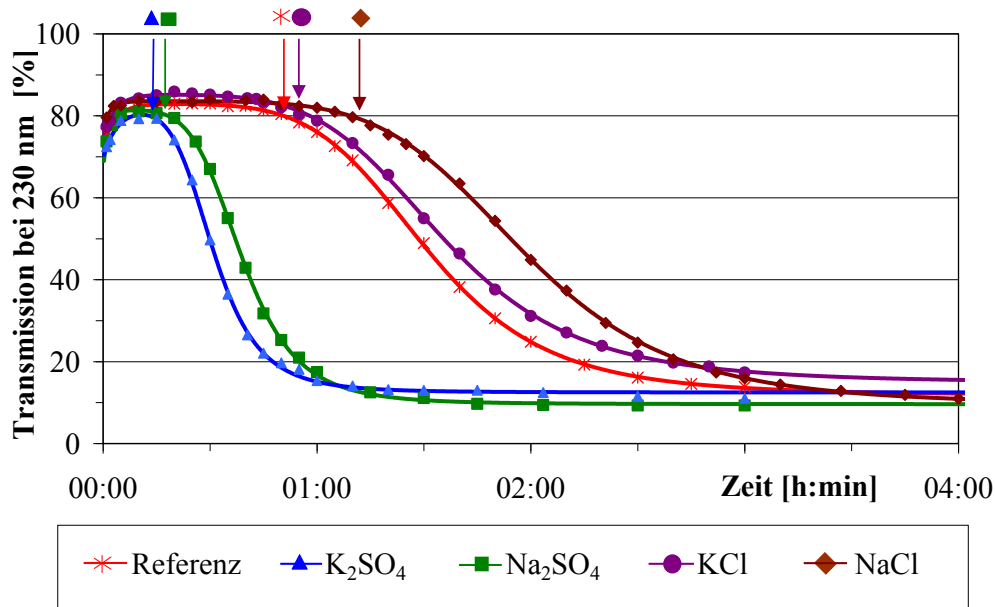


Abbildung 23 Verlauf der Transmission in Abhängigkeit von dem verwendeten Alkalisalz ($l/s = 200$, reines HH, 25°C , $0,02 \text{ mol/l}$ Alkalisalz)

Abbildung 23 zeigt den zeitlichen Verlauf der Trübung beispielhaft an der Referenzkurve sowie den mit $0,02 \text{ mol/l}$ Zusatz versetzten Proben. Dabei kann zunächst an allen Kurven ein Anstieg der Transmission festgestellt werden, welcher maßgeblich durch die Auflösung des Halbydrates bestimmt wird. Die Auflösung und die stetige Verringerung der Partikelgröße erhöhen zunehmend die Lichtdurchlässigkeit der Suspension. Nach Erreichen eines Maximums fällt die Kurve im weiteren Verlauf wieder ab, d.h. die Bildung von Dihydratkeimen und -kriställchen trübt die Suspension stärker als die weitere Auflösung des Halbydrates die Suspension aufklart. Sobald signifikante Mengen an Dihydrat gebildet werden nimmt deren Anteil rasant zu. Dieser Bereich des Kurvenverlaufes, an dem das Kristallwachstum gegenüber der Keimbildung dominiert, wird im Folgenden als Abknickpunkt definiert. Um eine mathematische Grundlage für diesen Abknickpunkt zu hinterlegen, erfolgte die Anpassung der Ergebnisse an Kurvenfits. Hierfür wird zunächst eine Kombination aus exponentialer Wachstumskurve und einfach logistischer Funktion an die einzelnen Messwerte der Spektralphotometrie angefitet. Anhand der ersten Ableitung der gefitteten Kurve lässt sich ablesen, zu welchem Zeitpunkt der Anstieg $f'(x)$ von $0,00$ auf $-0,01$ umschlägt. Per Festlegung definiert nun dieser Zeitpunkt, kurz nach Erreichen der geringsten Trübung, den Abknickpunkt (Pfeile in Abbildung 23).

Die Zugabe von Kaliumsulfat- und Natriumsulfat führt zu einer deutlichen Verschiebung des Abknickpunktes zu früheren Zeiten (Abbildung 23). Es kann geschlussfolgert werden, dass die Zugabe von Alkalisulfaten die Phase der Keimbildung verkürzt, d.h. die Keimbildung beschleunigt. Diese Beobachtung widerspricht der von RIDGE ET AL. (1962) dargelegten Annahme einer unveränderten Keimbildung und steht in Übereinstimmung mit dem Anstieg der relativen Übersättigung in Abbildung 11. Der steile Abfall der Kurven zeigt, dass auch der weitere Verlauf enorm beschleunigt ist. Eine Beschleunigung des Kristallwachstums könnte dieses Verhalten erklären, da im Verlauf der Reaktion das Kristallwachstum immer dominierender wird. Ebenso kann jedoch auch eine erhöhte Anzahl an Keimen und Kristallen den Reaktionsanstieg im weiteren Verlauf verursachen. Steigt die Anzahl an Keimen und Kristallen, steht mehr Fläche zur Verfügung, an der Wachstum stattfinden kann. Die Folge ist ein verstärktes Kristallwachstum bzw. eine beschleunigte Zunahme der gesamten Kristallmasse.

Der Vergleich der Referenzprobe mit den alkalichloridhaltigen Proben zeigt ein verzögert einsetzendes Abknicken des Kurvenverlaufes. Dabei verursacht NaCl im Vergleich zu KCl die stärkere Verzögerung. Die verlängerte Keimbildungsphase bzw. die verzögerte Keimbildung steht nicht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von HE ET AL. (1994), bestätigt jedoch die Beobachtungen von PRISCIANDARO ET AL. (2001). In Bezug auf NaCl zeigt sich weiterhin eine Übereinstimmung mit RIDGE, BERETKA (1969) und deren Vermutung, dass die Wirkung von NaCl nicht auf einer verbesserten Keimbildung, sondern auf der Beschleunigung der Auflösungsrate (HH) und der Wachstumsrate (DH) beruht.

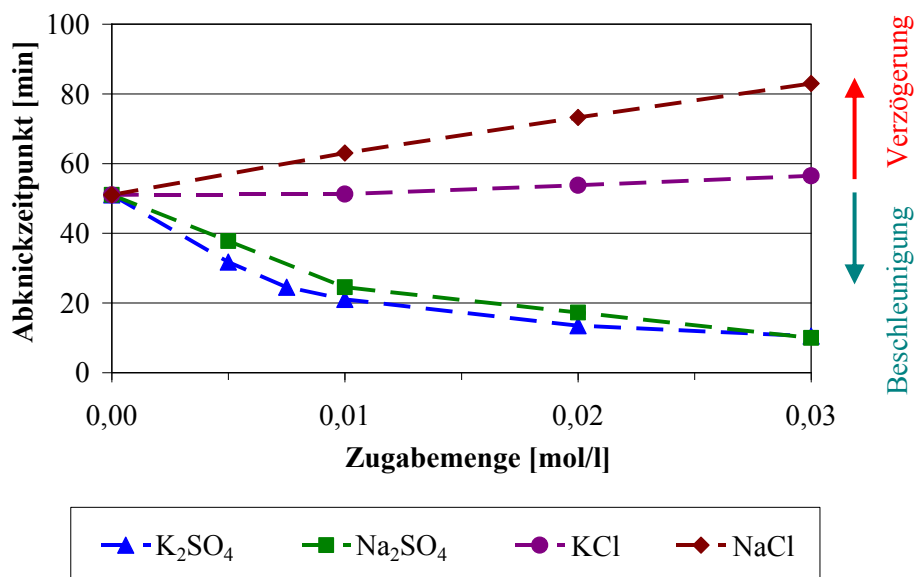


Abbildung 24 Abknickpunkt der Transmission in Abhängigkeit von der Alkalisalzkonzentration (l/s = 200, reines HH, 25°C, Wellenlänge 230 nm)

In Abbildung 24 ist der Zeitpunkt des Abknickens der Transmissionskurve in Abhängigkeit von der Konzentration des Zusatzmittels aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Zugabe geringer Mengen an K₂SO₄ oder Na₂SO₄ (bis 0,01 mol/l) die Zeit bis zur Bildung der ersten Kristalle sehr stark verkürzt. Mit steigender Zugabemenge wird der Abknickpunkt zwar weiter zu früheren Zeiten hin verschoben, jedoch mit geringer werdender Intensität.

Das Abflachen der Kurve widerspricht einem signifikanten Einfluss der Doppelsalzbildung, wie z.B. von OTTEMANN (1950) dargestellt. Die Bildung eines Doppelsalzes (z.B. Syngenit), würde erst ab einer bestimmten Zugabemenge an Alkalisulfat einsetzen und mit steigender Konzentration zunehmen. Folglich würde sich auch die dadurch verursachte Beschleunigung intensivieren. Diese Aussagen stehen im Einklang mit thermodynamischen Berechnungen, welche die Bildung von Doppelsalzen im vorliegenden Konzentrationsbereich ausschließen. Der mittels Spektralphotometrie aufgezeigte Beschleunigungseffekt untermauert die Ergebnisse der Differentialkalorimetrie in Abbildung 8 und Abbildung 9. Die Ergebnisse stehen weiterhin im Einklang mit dem Anstieg der relativen Übersättigung, welche eine maßgebliche Triebkraft der Reaktion darstellt (Abbildung 11). Ein Anstieg der relativen Übersättigung führt zum Absinken der kritischen Keimgröße, d.h. die Keimbildungsarbeit sinkt [MEYER (1968)]. Das veränderte Übersättigungsverhältnis stellt somit eine der Hauptursachen der Keimbildungsbeschleunigung dar. Differentialkalorimetrie und Spektralphotometrie verweisen auf eine stärkere Beschleunigungswirkung des Kaliumsulfats im Vergleich zum Natriumsulfat.

Eine Einordnung weiterer Alkalisulfate hinsichtlich des Abknickzeitpunktes findet sich in den Leitfähigkeitsmessungen in Abbildung A-15. Dabei zeigt sich folgende Reihenfolge der Wirksamkeit der Kationen: $K^+ > Na^+ > NH_4^+ > Li^+ > Mg^{++}$. Das heißt, bei konstanter Sulfatzugabemenge beschleunigen die Salze K_2SO_4 und Na_2SO_4 die Keimbildung am wirkungsvollsten. Dies steht in Übereinstimmung mit dem Hydratationsverlauf der Pasten in Abbildung 8. Weiterhin bestätigt sich die von CONLEY, BUNDY (1958) aufgestellte Reihenfolge der Wirksamkeit der Ionen ($K^+ > Na^+ > NH_4^+ > Mg^{++}$). TRAUBE (1919) zeigte anhand von Pasten eine Beschleunigungswirkung der verschiedenen Ionen in Anlehnung an die Hofmeister-Serie (Abschnitt 2.1). Die Ergebnisse in Abbildung A-15 zeigen, dass dieser Zusammenhang auch für die Beeinflussung der Keimbildung gilt. Eine Ausnahme bildet Ammoniumsulfat, welches gemäß der Hofmeisterserie am stärksten beschleunigen sollte. Ammonium dissoziiert, im Gegensatz zu allen anderen Kationen, zu einem Tetraeder. Diese Sonderstellung des Ammoniums ist eine mögliche Ursache für die Abweichung von der Reihenfolge. Weiterhin ist zu bemerken, dass Magnesiumsulfat aufgrund seiner Zusammensetzung bei konstanter Sulfatzugabe molar 50 % weniger Kationen einbringt als alle weiteren Alkalisulfate. Da die Ladung der Ionen in der Hofmeister-Serie berücksichtigt wird, kann Magnesium folglich in die Betrachtung einbezogen werden. Es ist dementsprechend festzustellen, dass die Salze mit der stärksten eiweißfällenden Wirkung im System Calciumsulfat die effektivsten Fällungsbeschleuniger darstellen. Dies unterstützt die auf Lösungsversuchen basierende Theorie aus Abschnitt 2.3.3. Die Alkalisalze mit den am stärksten kosmotropen Eigenschaften, d.h. mit der stärksten Fähigkeit, Wassermoleküle zu stabilisieren, begünstigen die Keimbildung.

Ein gegensätzliches Verhalten wird durch das Vorlegen einer Kalium- oder Natriumchloridlösung erzielt (Abbildung 23 und Abbildung 24). Durch die Zugabe dieser Salze verlängert sich die Keimbildungsphase, bzw. das Kristallwachstum setzt verspätet ein. Dies steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von HÜNGER (1988) am Beispiel Natriumchlorid. Je mehr KCl oder NaCl in der Lösung vorliegt, desto weiter verschiebt sich der Abknickpunkt zu späteren Zeiten hin (Abbildung 24). Dieses Verhalten wird durch ergänzende Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bestätigt und steht im Einklang mit der relativen Übersättigung in Abbildung 12. Ein Absinken der relativen Übersättigung führt zu einem Anstieg der kritischen Keimgröße, d.h. die Keimbildungsarbeit steigt [MEYER (1968)].

Die geringere relative Übersättigung liefert dementsprechend eine erste Erklärung für die verzögerte Keimbildung. Weiterhin wird vermutet, dass es durch die Zugabe der Alkalichloride zu einer geringeren Anzahl an Kollisionen von Calcium- und Sulfationen kommt. Die Kollisionen von Ca^{2+} und SO_4^{2-} mit Na^+ oder Cl^- tragen bekanntlich nicht zur Keimbildung bei. In Anbetracht der starken Übersättigung im realen System und der stets vorliegenden Brown'schen Molekularbewegung ist jedoch anzunehmen, dass es sich hierbei um einen untergeordneten Störmechanismus handelt. Schlussfolgernd kann festgestellt werden, dass die verringerte relative Übersättigung und der damit einhergehende Anstieg der kritischen Keimgröße die dominierenden Faktoren hinsichtlich der verlängerten Keimbildungsperiode darstellen. Nach dem Abknicken der Kurve zeigt der weitere Verlauf der Transmission (Abbildung 23) kaum eine Veränderung im Vergleich zur Referenz. Dabei muss jedoch beachtet werden, dass die Messung in einer hinsichtlich Halbhydrat untersättigten Lösung erfolgt. Die Zugabe von Fremdionen (K^+ bzw. Na^+ und Cl^-) verringert, aufgrund von interionischen Wechselwirkungen, die Aktivität der Ca^{2+} - und SO_4^{2-} -Ionen (Abschnitt 2.3.3). Durch das Streben nach Gleichgewicht (Ausgleich Aktivität) kommt es bei ausreichendem Überschuss an Halbhydrat zu einer vermehrten Halbhydratauflösung und somit zu einer höheren Konzentration an Ca^{2+} und SO_4^{2-} . Daraus folgt, dass die geringere Aktivität im Laufe der Reaktion durch eine erhöhte Halbhydratauflösung kompensiert wird. Dies ist jedoch bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 200 nicht möglich, da Halbhydrat nicht im Überschuss vorliegt. Zur ergänzenden Betrachtung zeigen Abbildung 25 sowie Abbildung A-18 bis Abbildung A-22 den Verlauf der Leitfähigkeit bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 20. Hierbei zeigt sich auch unter Zugabe der Alkalichloride ein früherer und steilerer Abfall der Leitfähigkeit, der im folgenden Kapitel diskutiert werden soll.

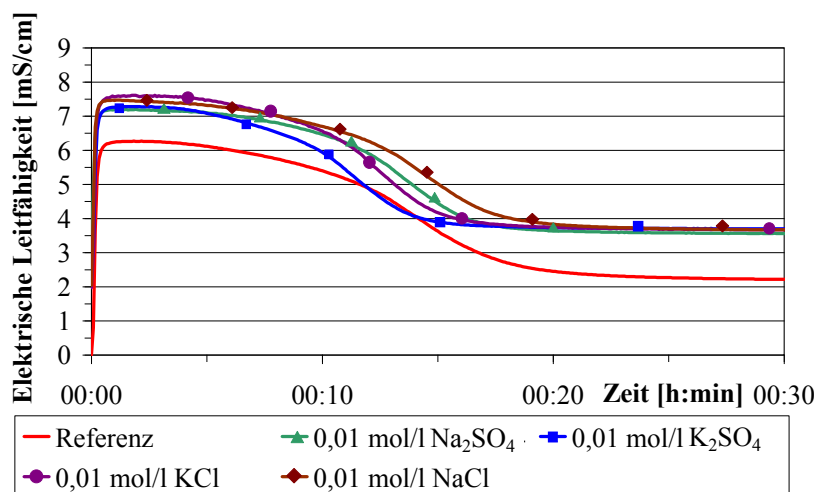
Entsprechend den Erkenntnissen aus der Literatur stellt sich bei einem Calcium/ Sulfat – Verhältnis deutlich unter 1,0 ein beschleunigtes Kristallwachstum ein (Abschnitt 2.3.4). Folglich sollte eine gleichionische Beschleunigung mittels Sulfatzusatz wirkungsvoller sein als die Zugabe von Calcium. Abbildung A-17 zeigt anhand von Leitfähigkeitsuntersuchungen die Wirkung von CaCl_2 auf die Keimbildung im System Calciumsulfat. Während die Alkalichloride KCl und NaCl in ihrer Eigenschaft als fremdionige Zusätze die Keimbildung behindern, verursacht der gleichionige Zusatz Calciumchlorid bei niedrigen Konzentrationen eine Beschleunigung. Der Vergleich mit den Alkalisulfaten in Abbildung A-15 verdeutlicht jedoch, dass der Effekt schwächer ausgeprägt ist als bei Sulfatzugabe. Höhere Konzentrationen an CaCl_2 verursachen eine Verzögerung der Keimbildung. Folglich überwiegt bei Konzentrationen oberhalb von 0,02 mol/l die verzögernde Wirkung des Chlorids gegenüber der beschleunigenden Wirkung der steigenden relativen Übersättigung (Abbildung A-8). Dieses Ergebnis entspricht nicht den Erwartungen. Das Verhalten lässt vermuten, dass Calciumionen die Keimbildung im Vergleich zu Sulfationen geringfügiger beschleunigen können. Da der beschleunigende Effekt durch die starke Störung der Chloridionen überkompensiert wird, ist diese Aussage lediglich eine Annahme. Als bewiesen gilt jedoch, dass die Chloridionen die Keimbildung behindern, was die Bewertung der Kationen der Alkalichloride erleichtert.

Eine Betrachtung der Alkalichloride in Abbildung 23 und Abbildung 24 sowie Abbildung A-16 verweist auf einen Anstieg der Keimbildungsverzögerung in der Reihenfolge ($K^+ < Na^+ < Li^+ = NH_4^+ < Mg^{++}$). Die Verzögerung steht dementsprechend reziprok zur Hofmeister-Serie (mit Ausnahme von Ammonium). Unter der Annahme, dass die Anionen der Verzögerungswirkung bzw. der Strukturbrechung der Chloridionen entgegenwirken, stellt sich dieselbe Reihenfolge ein wie im Fall der Alkalisulfate ($K^+ > Na^+ > Li^+ = NH_4^+ > Mg^{++}$). Wie bereits anhand der Daten zur Lösungsgeschwindigkeit erläutert, steht K^+ in der Auflistung der Kationen der Hofmeister-Serie am weitesten links. Kalium ist somit unter den drei Ionen das am stärksten strukturbildende Kation. In der Reihe der Anionen steht Cl^- im Vergleich zu SO_4^{2-} weiter rechts und ist dementsprechend das strukturbrechendste Anion im betrachteten System. Berücksichtigt man die kosmotropen und chaotropen Anteile entsprechend ihrer Einordnung, ergibt sich folgende Reihenfolge der Strukturbildungsfähigkeit: $K_2SO_4 > Na_2SO_4 > Li_2SO_4 > MgSO_4 > KCl > NaCl > LiCl > MgCl_2$. Entsprechend den Ergebnissen in Abbildung A-15 und Abbildung A-16 kann wie folgt geschlossen werden: Je weiter rechts das Salz in der Reihenfolge steht, umso stärker verschiebt sich der Zeitpunkt, an dem sich die Keimbildungsphase dem Ende nähert, zu späteren Zeiten hin. Die Hofmeister-Serie gilt folglich sowohl für Alkalisulfate als auch für Alkalichloride. Am Beispiel $K_2SO_4 > Na_2SO_4 > KCl > NaCl$ zeigt sich, dass die Reihenfolge sowohl für die Hydratations- und Lösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates als auch für die Keimbildung gilt. Nach Ansicht des Autors ist die verschieden ausgeprägte Fähigkeit der Kationen, die Struktur der Wassermoleküle auf der Partikeloberfläche zu verändern, bzw. die Eigenschaften, die zu diesem Verhalten führen (Landungs- zu-Radien- Verhältnis), eine Ursache für die unterschiedliche Wirkintensität der Kationen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass Alkalisulfate die Phase der Keimbildung verkürzen, d.h. die Keimbildung beschleunigen. Die Hauptursache hierfür ist der Anstieg der relativen Übersättigung. Dieser Effekt überkompensiert negative Einflüsse auf die Keimbildung, wie interionische Wechselwirkungen und verlangsamte Halbhydratauflösung. Alkalichloride verursachen eine Verlängerung der Keimbildungsperiode, d.h. das einsetzende Wachstum der Dihydratkristalle wird zu einem späteren Zeitpunkt verschoben. Dieses Verhalten wird durch die verringerte relative Übersättigung verursacht. Weitere negative Einflussfaktoren sind interionische Wechselwirkungen sowie eine größere Anzahl von Kollisionen mit Fremdionen und eine verminderte Aktivität. Die verbesserte HH- Auflösungsgeschwindigkeit im Fall von NaCl kann diese hindernden Faktoren nicht ausgleichen. Die Beschleunigungswirkung von KCl und NaCl muss ihre Ursache folglich in einem beschleunigten Kristallwachstum haben. Diese Aussage soll im nächsten Abschnitt näher untersucht werden. In Bezug auf die unterschiedlichen Wirkintensitäten der verschiedenen Kationen wird angenommen, dass diese zumindest teilweise durch dieselben Faktoren bestimmt werden, welche den Ionen kosmotrope oder chaotrope Eigenschaften verleihen. Der Einfluss der Ionen auf die Struktur der Wassermoleküle (entsprechend der Hofmeisterserie) korreliert, mit Ausnahme des Ammoniums, mit der Hydratations- und Lösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates sowie mit der Keimbildung.

2.3.6 Kristallwachstum

Wie bereits an Abbildung 4 erläutert, kann im Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit ein Abschnitt abgegrenzt werden, in dem die Phase des Kristallwachstums dominiert (Phase III). Obwohl die gemessene Leitfähigkeit, wie in Abbildung 25 zu erkennen ist, durch die Zugabe von Alkalisalzen beeinflusst wird, erlaubt die Genauigkeit der Ergebnisse der konduktometrischen Untersuchungen dennoch einige qualitative Aussagen zum Kristallwachstum unter Einfluss von Alkalisalzen (vgl. Abschnitt 2.2.5). Die folgende Abbildung veranschaulicht exemplarisch den Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von dem jeweiligen Alkalisalz am Beispiel von 0,01 mol/l. Ergänzend hierzu können in Abbildung A-18 bis Abbildung A-21 die Kurvenverläufe in Abhängigkeit von der Konzentration betrachtet werden. Abbildung 25 zeigt, dass alle vier Salze die Dihydratbildung beschleunigen ($l/s = 20$). Dies ist erkennbar am steileren Absinken der Leitfähigkeitskurve sowie dem früheren Erreichen des Reaktionsendes. Weiterhin lässt sich feststellen, dass Kaliumsulfat die stärkste und Natriumchlorid die geringste Beschleunigungswirkung zeigt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Untersuchungen zur Keimbildung im vorangegangenen Abschnitt. Hierbei zeigen Alkalichloride einen negativen Einfluss auf die Keimbildung. Die Beschleunigung in Abbildung 25 kann folglich einem Anstieg der Kristallwachstumsgeschwindigkeit zugeordnet werden. Alkalisulfate hingegen begünstigen die Keimbildung nachweislich. In diesem Fall kann anhand der



Leitfähigkeitsuntersuchungen in Abbildung 25 nicht geklärt werden, ob die Kristallwachstumsgeschwindigkeit tatsächlich erhöht ist oder ob eine größere Anzahl an Kristallen zu einem verstärkten Wachstum der gesamten Kristallmasse führt. Aus diesem Grund erfolgt die Untersuchung des Kristallwachstums zusätzlich mittels optischer Methoden.

Abbildung 25 Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom verwendeten Alkalisalz ($l/s = 20$, β -HH, 25 °C)

Abbildung 26 zeigt die Referenzprobe der im Exsikkator getrockneten Suspensionstropfen. In Folge der verhältnismäßig niedrigen Übersättigung und Reaktionsgeschwindigkeit bilden sich nahezu ideale Kristalle. Die tafelförmigen Kristalle zeigen die für Calciumsulfatdihydrat typische Schwalbenschwanzform. Der Vergleich mit den alkalisulfathaltigen Proben in Abbildung 26 zeigt tendenziell ein leicht verstärktes Dickenwachstum der Dihydratkristalle. Im Verhältnis zur Länge entstehen schmale tafelförmige Kristalle. Es bilden sich durch die Zugabe von K_2SO_4 oder Na_2SO_4 eher kleinere Kristalle aus, was aufgrund der verstärkten Keimbildung auf eine erhöhte Keimanzahl hinweist. Hinsichtlich der Wachstumsform zeigt sich eine deutlich verminderte Tendenz zur Zwillingsbildung. Des Weiteren liegen die in Alkalisulfat ausgefällten Kristalle stets bevorzugt parallel zur Bildebene.

Die rastelektronischen Aufnahmen der unter Verwendung von Alkalisalzlösung verfestigten Pasten zeigen keinerlei Unterschiede im Vergleich zur Referenz (Abbildung A-23). Die von ALBRECHT (1954), SHEN ET AL. (1981) und LEWRY, WILLIAMS (1994) beschriebene Vergrößerung der Dihydratmatrix konnte folglich nicht nachgewiesen werden.

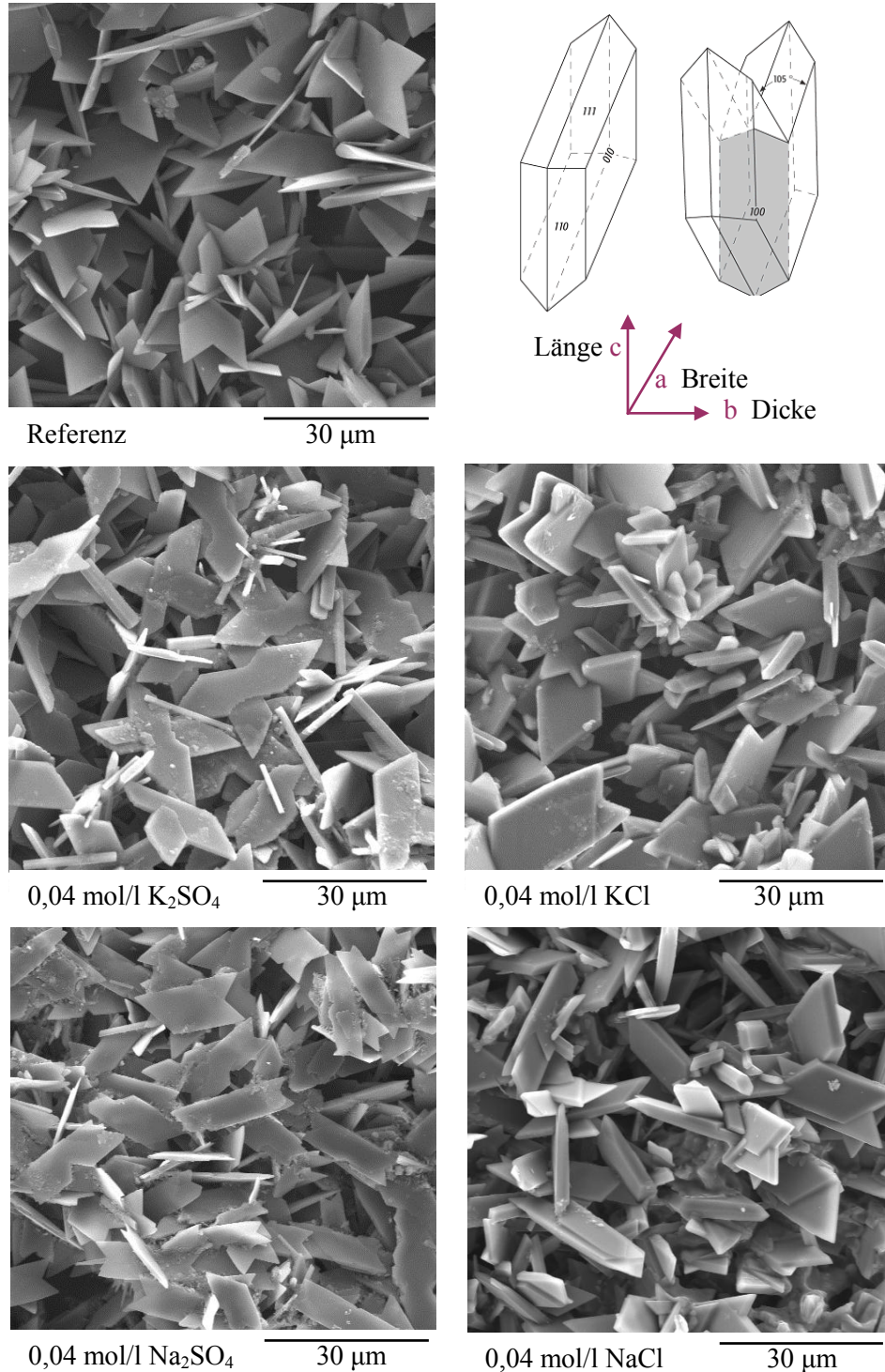


Abbildung 26 REM-Aufnahme getrockneter Suspensionstropfen (β -HH, $l/s = 200, 20^\circ C$) oben rechts schematische Darstellung Morphologie [GEODZ.COM]

Die unter Verwendung von KCl und NaCl hergestellten Proben lassen ebenfalls überwiegend ein verstärktes Dickenwachstum der tafeligen Dihydratkristalle erkennen. Der Effekt ist dabei tendenziell stärker ausgeprägt als bei den Alkalisulfaten. Das verminderte Längen/Dicken-Verhältnis verweist auf ein verstärktes Kristallwachstum und steht somit in Übereinstimmung mit dem von HÜNGER (1988) und BOSBACH ET AL. (1996) beobachteten Anstieg der Wachstumsrate unter Einfluss von NaCl. Die Breite der Tafeln steigt im Vergleich zur Länge deutlich an. Die Größe der Kristalle bleibt dagegen weitgehend unverändert. Der positive Effekt der Alkalisulfate auf die Keimbildung wirkt sich folglich stärker auf die Kristallgröße aus als die behinderte Keimbildung durch Alkalichloride. Die Häufigkeit von Schwalbenschwanzzwillingen ist unter Zugabe der Alkalichloride ebenfalls vermindert. Im Gegensatz zu den alkalisulfathaltigen Proben zeigt sich keine Vorzugsorientierung der Kristalle.

Die veränderte Kristallmorphologie verweist auf eine selektive Beeinflussung der verschiedenen Kristallflächen durch die Fremdionen. Während die Alkalisulfate lediglich kationische Fremdionen einbringen, liegen im alkalichloridhaltigen System sowohl Kationen als auch Anionen vor. Wie bereits im Literaturteil erläutert, liegen für die einzelnen Flächen unterschiedliche elektrostatische Größenordnungen vor, die unterschiedliche Affinitäten verursachen. Diese Heterogenität der Kristallflächen spiegelt sich in der Höhe der Oberflächenenergie wider, welche in der Reihenfolge $(010) < (110) < (111)$ zunimmt [FINOT ET AL. (2000)]. Die Fläche (110) wird sowohl durch Calciumionen als auch durch Sulfationen begrenzt. Auf der Fläche (111) liegen dagegen bevorzugt Calciumionen [EDINGER (1973)]. Die Fläche (010) wird begrenzt durch Wassermoleküle, welche das Sulfat abschirmen [FINOT ET AL. (2000), BASTIDAS ET AL. (2008)]. Anhand der spezifischen Veränderung des Kristallhabitus (Abbildung 26) wird offensichtlich, dass das Wachstum der Fläche (110) sowohl in Anwesenheit der Natrium- oder Kaliumionen als auch von Chlorid beeinflusst wird. Die Folge ist ein vermindertes Breitenwachstum, das in allen Fällen zu beobachten ist. Die Ausbildung der Fläche (111) scheint dagegen verstärkt durch Chloridionen beeinträchtigt zu werden. Hierdurch kommt es zu einer Verringerung des Längenwachstums der Kristalle.

Diese Annahmen sollen anhand von Abbildung 26 überprüft werden. Dabei bestätigt sich zunächst am Beispiel der alkalisulfathaltigen Proben das gehemmte Wachstum der Fläche (110) . In Folge dessen entstehen tafelförmige Dihydratkristalle mit einem vergrößertem Längen/Breiten-Verhältnis. Die Dicke der Kristalle erscheint leicht erhöht, was als Folge der verschobenen Verhältnisse zu sehen ist, da durch die Behinderung der Fläche (110) nicht nur die Fläche (111) , sondern auch die Fläche (010) begünstigt ist. In Anwesenheit der Alkalichloride sind sowohl die Fläche (110) als auch die Fläche (111) behindert. Abbildung 26 bestätigt demnach das gehemmte Längenwachstum infolge der Chloridioneneinwirkung. Die Dihydratkristalle zeigen ein deutlich vermindertes Längen/Dicken-Verhältnis. Weiterhin ist jedoch ein verringertes Längen/Breiten-Verhältnisses zu beobachten. Es kann geschlossen werden, dass sich die Behinderung der Fläche (111) stärker auswirkt als die Behinderung der Fläche (110) , was in Übereinstimmung steht mit der Reihenfolge der Oberflächenenergie ($(010) < (110) < (111)$). Die Dicke der Kristalle ist deutlich erhöht, da durch die Behinderung der Flächen (110) und (111) die Fläche (010) begünstigt ist. Es erscheint folglich schlüssig, dass die selektive Behinderung durch die Fremdionen ursächlich ist für die veränderte Morphologie, was in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von EDINGER (1973) und DUMA (1977) steht.

Entsprechend den Kenntnissen aus der Literatur stellt der erhöhte Anteil an Sulfationen durch die Zugabe von Alkalisulfat ebenfalls einen möglichen Einflussfaktor auf das Kristallwachstum dar [ZHANG, NANCOLLAS (1992), ABDEL-AAL ET AL. (2004)]. Ein positiver Einfluss des verringerten Ca/SO_4 -Verhältnisses der alkalisulfathaltigen Proben kann jedoch mittels Abbildung 26 nicht bewiesen werden.

Auf der Suche nach Hinweisen auf eine Adsorption der Fremdionen auf den Calciumsulfatoberflächen oder einem Einbau in das neu gebildete Kristallgitter wurden Porenwasseranalysen durchgeführt. Die Laborexperimente zeigen jedoch, dass bis zu 98 % der zugeetzten Fremdionen in den gefilterten Halbhydrat- und Dihydratlösungen bzw. dem Porenwasser von Pasten detektiert werden kann. Diese Abweichung zwischen eingebrachten und frei vorliegenden Ionen liegt im Bereich der Standardabweichung der Methodik. Die Adsorption und der Einbau eines „wesentlichen“ Anteils der Fremdionen erscheinen folglich ausgeschlossen. In Übereinstimmung mit Matz (1969) wird jedoch angenommen, dass bereits kleinste Mengen adsorbierter Fremdionen für eine Änderung der Morphologie ausreichen. Weiterhin ist nicht auszuschließen, dass es sich um ein dynamisches Adsorptionsverhalten handelt, d.h. Fremdionen adsorbiert und desorbiert werden.

Die Aufnahmen in Abbildung 26 können nicht als alleiniger Beweis für die jeweiligen Änderungen des Kristallwachstums herangezogen werden. Das Dihydrat kristallisiert unter den vorliegenden Bedingungen sehr langsam und ungestört. Dementsprechend kann die endgültige Kristallform neben den primären Prozessen gegebenenfalls auch von einer Sammelkristallisation (Ostwaldreifung) beeinflusst sein. Um den Einfluss der Zusätze auf das primär stattfindende Kristallwachstum zu untersuchen, kamen in situ Lichtmikroskopieuntersuchungen an Suspensionen zur Anwendung. Diese erfolgten in Doppelbestimmung und für die Konzentrationen 0,02 mol/l, 0,03 mol/l, 0,04 mol/l und 0,05 mol/l.

Abbildung 27 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen, exemplarisch als Gegenüberstellung der Referenz mit einer 0,05 mol/l K_2SO_4 versetzten Probe. Im Vergleich zur Referenz lassen sich in den alkalisulfathaltigen Suspensionen zeitiger Dihydratkristalle erkennen. Die Kristalle weisen zudem im weiteren Verlauf der Reaktion ein beschleunigtes Kristallwachstum auf. Dies wird deutlich durch die Gegenüberstellung der Kristalle bei vergleichbarer Größe (Bild oben) und nach Ablauf von weiteren 3 Minuten (Bild unten). Die Dihydratkristalle der alkalisulfatversetzten Proben wachsen im Verlauf dieser 3 Minuten deutlich stärker als die Dihydratkristalle in der Referenzprobe. Dieses Verhalten ist erkennbar ab einer Konzentration von 0,03 mol/l sowohl für K_2SO_4 als auch für Na_2SO_4 . Die Aufnahmen ergänzen die Erkenntnisse aus den konduktometrischen Messungen (Abbildung 25). Es zeigt sich deutlich eine erhöhte Wachstumsgeschwindigkeit des Dihydrats durch Zugabe von Alkalisulfaten. Die zeitiger einsetzende Bildung von Dihydratkristallen sollte jedoch nicht als Beweis für die in Abbildung 23 aufgezeigte Beschleunigung der Keimbildung herangezogen werden. Aufgrund der begrenzten Vergrößerung des Lichtmikroskops (1000 x) muss ein Kristall zunächst auf eine Mindestgröße von etwa 10 μm heranwachsen, um sichtbar zu werden. Diese Induktionszeit, bis der Kristall sichtbar wird, kann bereits maßgeblich durch die Kristallwachstumsgeschwindigkeit beeinflusst sein.

In Analogie zu vorangegangenen Untersuchungen zeigt sich auch im Lichtmikroskop eine stärkere Beschleunigungswirkung von K_2SO_4 im Vergleich zu Na_2SO_4 (Abbildung A-24). Der Anstieg der Kristallwachstumsgeschwindigkeit wird zurückgeführt auf die erhöhte relative Übersättigung und der damit einhergehenden Beeinflussung der Triebkraft der Reaktion (Abbildung 11).

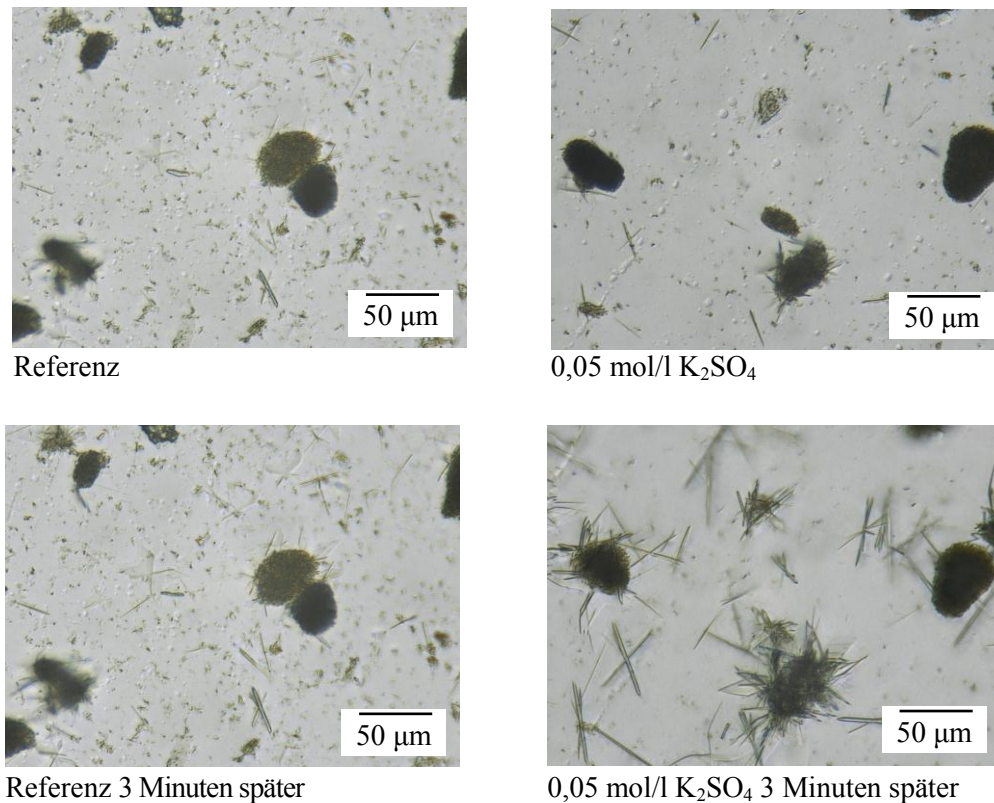


Abbildung 27 in situ Lichtmikroskopaufnahmen (Stuckgips, $l/s = 90$)

Abbildung 28 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen exemplarisch für die Alkalichloride als Gegenüberstellung der Referenz mit einer 0,05 mol/l KCl versetzten Probe. Die Größe der vorliegenden Kristalle ist in den oberen Bildern in etwa vergleichbar. Die unteren Bilder zeigen die Proben 3 Minuten später. Es lässt sich erkennen, dass die Dihydratkristalle der KCl-haltigen Probe deutlich stärker gewachsen sind als die der Referenzprobe. Dieses Verhalten lässt sich ab einer Konzentration von 0,03 mol/l sowohl für Kalium- als auch für Natriumchlorid nachweisen (Abbildung A-25). Die Beobachtung steht in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von BRANDSE ET AL. (1977), der einen Anstieg der Kristallisationsgeschwindigkeit in Natriumchloridlösung aufzeigt. Im Gegensatz zu den Untersuchungen zur Keimbildung verkürzen bei der optischen Methode auch KCl und NaCl die Zeit, bis die ersten kleinen Kristalle sichtbar werden. Auf eine beschleunigte Keimbildung lässt sich daraus jedoch nicht schließen. Wie bereits erläutert, ist der Zeitpunkt, an dem die ersten Dihydratkristalle optisch sichtbar werden, bereits maßgeblich durch den Einfluss der Kristallwachstumsrate bestimmt. Die erhöhte Kristallwachstumsgeschwindigkeit steht in Übereinstimmung mit dem Anstieg der Hydratationsintensität (Abschnitt 2.3.1).

Als Ursache für das erhöhte Kristallwachstum wird der Anstieg der Halbhydratlöslichkeit gesehen. Durch die verringerte Aktivität von Ca^{2+} und SO_4^{2-} steigt dessen Konzentration im Bestreben nach Ausgleich in der Lösung an. Der positive Effekt der erhöhten Konzentration dominiert gegenüber dem negativen Einfluss der verringerten Aktivität.

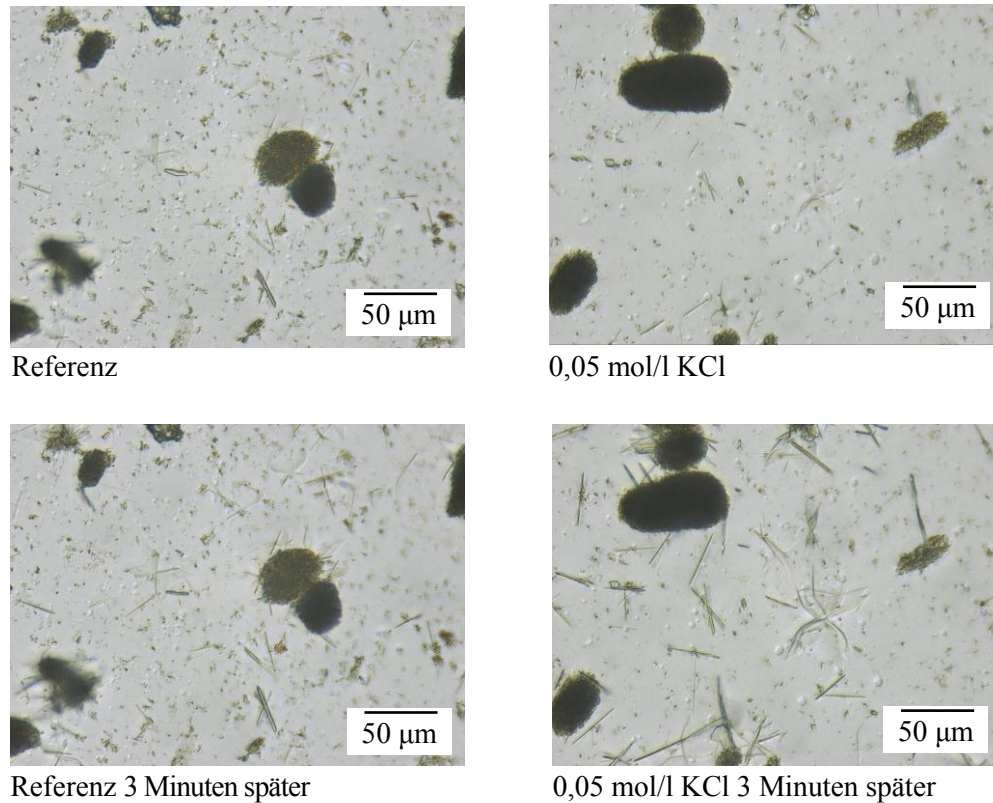


Abbildung 28 in situ Lichtmikroskopaufnahmen (Stuckgips, $l/s = 90$)

Durch den positiven Einfluss auf das Kristallwachstum beschleunigen Alkalichloride den Gesamtprozess der Hydratation, obwohl sie die Keimbildung behindern. Diese Erkenntnisse zur Beeinflussung von Keimbildung und Kristallwachstum erklären die stärkere Beschleunigung des Versteifungsendes im Vergleich zum Versteifungsbeginn (Abbildung 10). Es ist bekannt, dass der Versteifungsbeginn bereits bei sehr geringem Hydratationsgrad einsetzt. So gibt MÜLLER (2007) an, dass das Versteifungsende bereits bei einem Hydratationsgrad unterhalb von 0,2 erreicht wird. Während zu früheren Zeitpunkten der Hydratation die Keimbildung die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich bestimmt, gewinnt im Verlaufe der Reaktion das Kristallwachstum an Bedeutung. Eine begünstigte Keimbildung schlägt sich sowohl im Versteifungsbeginn nieder (früheres Einsetzen der Hydratation) als auch im Versteifungsende (weiterer Verlauf der Hydratation, Hydratationsintensität). Letzteres erklärt sich durch die erhöhte Anzahl an Reaktionszentren, welche dem Kristallwachstum als Fläche zur Verfügung stehen. Ein begünstigtes Kristallwachstum lässt sich erst nach Ablauf einer bestimmten Zeit erkennen, da zunächst Keime entstehen müssen, an denen Wachstum stattfinden kann. Folglich werden späte Reaktionsabschnitte (Versteifungsende) stärker durch ein verbessertes Kristallwachstum beeinflusst als frühe Reaktionsabschnitte (Versteifungsbeginn).

2.3.7 Beeinflussung der Festigkeit

Abbildung 29 zeigt die Druck – und Biegezugfestigkeit der Normprismen in Anhängigkeit von der Alkalisalzkonzentration. Dabei bestätigt sich die von ALBRECHT (1954), KNAUF ET. AL (1972), SHEN ET AL. (1981) und LEWRY, WILLIAMS (1994) beschriebene Reduzierung der Festigkeit infolge Kaliumsulfatzugabe. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass sowohl die Druckfestigkeit als auch die Biegezugfestigkeit betroffen sind und die Aussagen ebenfalls für Natriumsulfat zutreffen. Der beobachtete Festigkeitsverlust ist jedoch in beiden Fällen sehr gering.

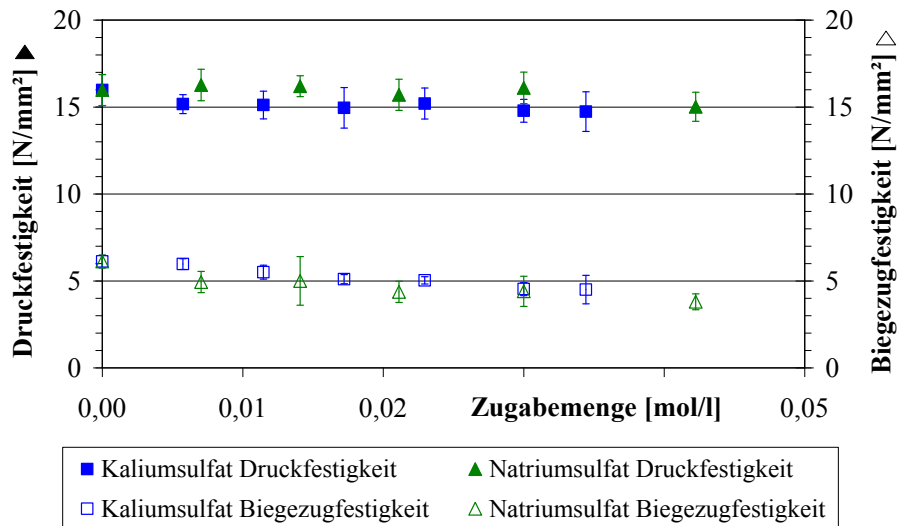


Abbildung 29 Festigkeit der Normprismen in Abhängigkeit von der Kalium- und Natriumsulfatkonzentration
(β -HH, $l/s = 0,7$, 24 h Hydratation)

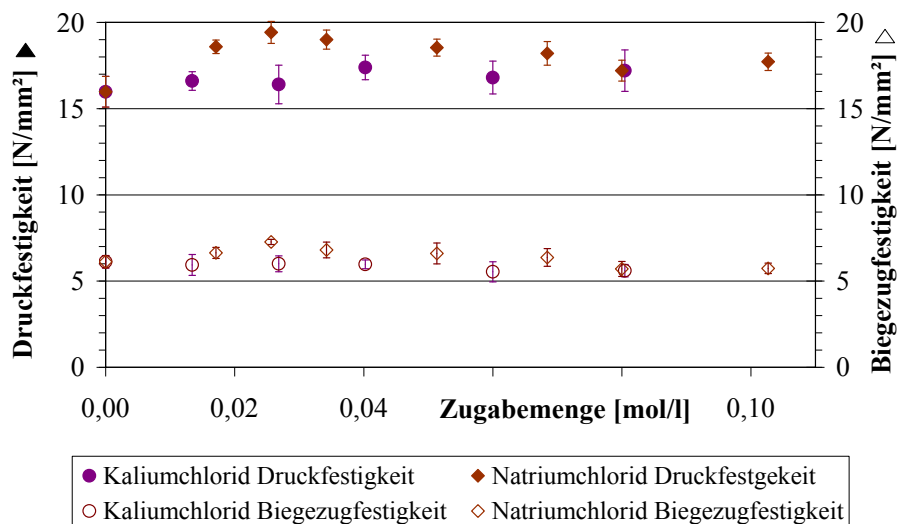


Abbildung 30 Festigkeit der Normprismen in Abhängigkeit von der Kalium- und Natriumchloridkonzentration
(β -HH, $l/s = 0,7$, 24 h Hydratation)

Die Zugabe von Alkalichloriden führt im Konzentrationsbereich bis etwa 0,03 mol/l zu einem leichten Anstieg der Druck- und Biegezugfestigkeit (Abbildung 30). Anschließend nimmt die Festigkeit jedoch mit zunehmender Konzentration ab. Dessen ungeachtet fallen die Werte nicht unterhalb der Referenzwerte für die Druck- und Biegezugfestigkeit.

Es kann daher geschlussfolgert werden, dass Alkalichloride die Festigkeitsentwicklung des Calciumsulfathalhydrates im Gegensatz zu Alkalisulfaten nicht negativ beeinflussen. Mögliche Ursachen hierfür sind verbesserte interkristalline Verbindungen oder eine modifizierte Morphologie der Kristalle (vgl. Abbildung 26). Mit veränderter Kristallmorphologie wechseln auch die an den interkristallinen Verbindungen beteiligten Kristallflächen [BOSBACH, HOCELLA (1996)]. Da jedoch Art und Stärke der Bindungen zwischen den Kristallen in der vorliegenden Arbeit nicht explizit untersucht wurden, wird auf eine Diskussion der Zusammenhänge zwischen Festigkeit der Prüfprismen und Form sowie Größe der Dihydratkristalle verzichtet (vgl. Abschnitt 2.1).

2.4 Zusammenfassung

Die Wirkung der Alkalisalze auf die Hydratation von Calciumsulfathalbydrat hat je nach Salz verschiedene Ursachen. Die Beschleunigungswirkung der gleichionigen Zusätze K_2SO_4 und Na_2SO_4 wird sowohl durch eine begünstigte Keimbildung als auch durch einen Anstieg der Kristallwachstumsgeschwindigkeit verursacht. Dabei begünstigt die Zunahme der relativen Übersättigung beide Prozesse. Die Beschleunigungswirkung der Alkalisulfate ist unabhängig von einer Doppelsalzbildung. Im Gegensatz zu den Alkalisulfaten wird die Dihydratkeimbildung bei Zugabe von KCl und $NaCl$ verzögert. Der Beschleunigungseffekt setzt später in der Phase des Kristallwachstums ein. Erst zu diesem Zeitpunkt wirkt sich die höhere Calcium- und Sulfatkonzentration aus, welche infolge der stärkeren Halbydratlöslichkeit entsteht. Es konnte aufgezeigt werden, dass sich die Wirkung der zugegebenen Ionen hinsichtlich Auflösung des Halbydrates und Dihydratkeimbildung entsprechend der Hofmeister-Serie einordnen lässt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die veränderte Auflösungsgeschwindigkeit des Halbydrates in Hinblick auf den Gesamtprozess der Beschleunigung von untergeordneter Bedeutung ist.

Die vorliegenden Ergebnisse geben Aufschluss über die Ursachen der stärkeren Effektivität von Sulfatsalzen als Beschleuniger im Calciumsulfatsystem. Es zeigt sich, dass Zusätze, welche sowohl die Keimbildung als auch das Kristallwachstum begünstigen, den Gesamtprozess der Hydratation intensiver beschleunigen als Zusätze, die lediglich das Kristallwachstum verbessern. Dennoch kann eine Behinderung der Keimbildung durch ein erhöhtes Kristallwachstum mehr als kompensiert werden, sodass es zu einer Beschleunigung des Gesamtprozesses kommt. Diese Erkenntnisse sind von bedeutender Relevanz für die praktische Anwendung von Calciumsulfaten. Sie erlauben eine gezielte Auswahl des Beschleunigers entsprechend des gewünschten Teilprozesses der Hydratation, welcher beschleunigt werden soll. Die Ergebnisse tragen zum besseren Verständnis der Wirksamkeit von Beschleunigern bei und erleichtern somit die sinnvolle Kombination von Verzögerer und Beschleuniger ohne ein gegenseitiges Aufheben der Wirkung. So erscheint es z. B. empfehlenswert, Verzögerer, welche die Keimbildung inhibieren, um die Verarbeitbarkeit zu verlängern, mit Beschleunigern zu kombinieren, welche das Kristallwachstum begünstigen, sobald sich erste Kristalle gebildet haben.

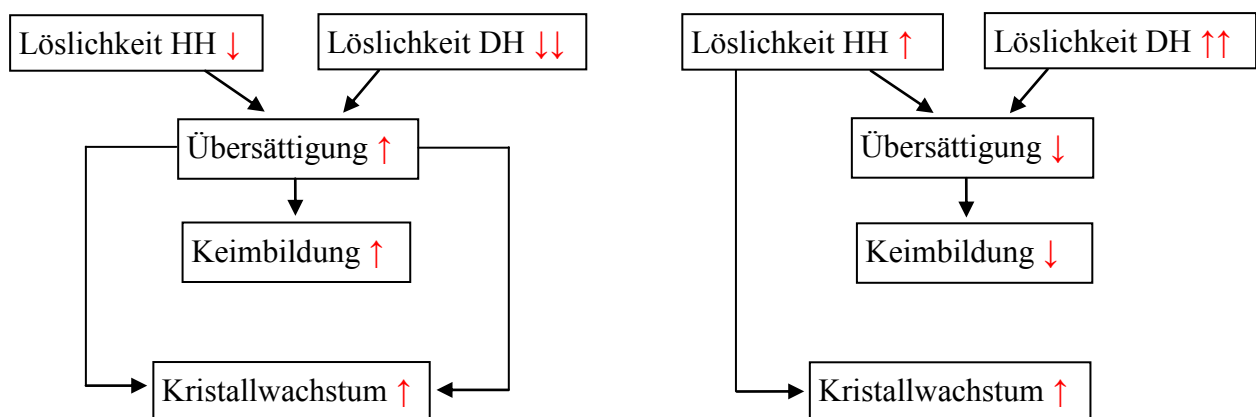


Abbildung 31 Wirkmechanismus Alkalisulfat (links) und Alkalichlorid (rechts)

Entsprechend dem Eintrag an Anionen und Kationen bewirkt die Zugabe von Alkalisalzen eine selektive Behinderung verschiedener Kristallflächen des Dihydrats. Sowohl Alkalisulfate als auch Alkalichloride behindern die Fläche (110) und somit das Breitenwachstum der Kristalle. Die Fläche (111) dagegen wird bevorzugt durch Alkalichlorid beeinflusst, wodurch es zu einem verringerten Längenwachstum der Kristalle kommt.

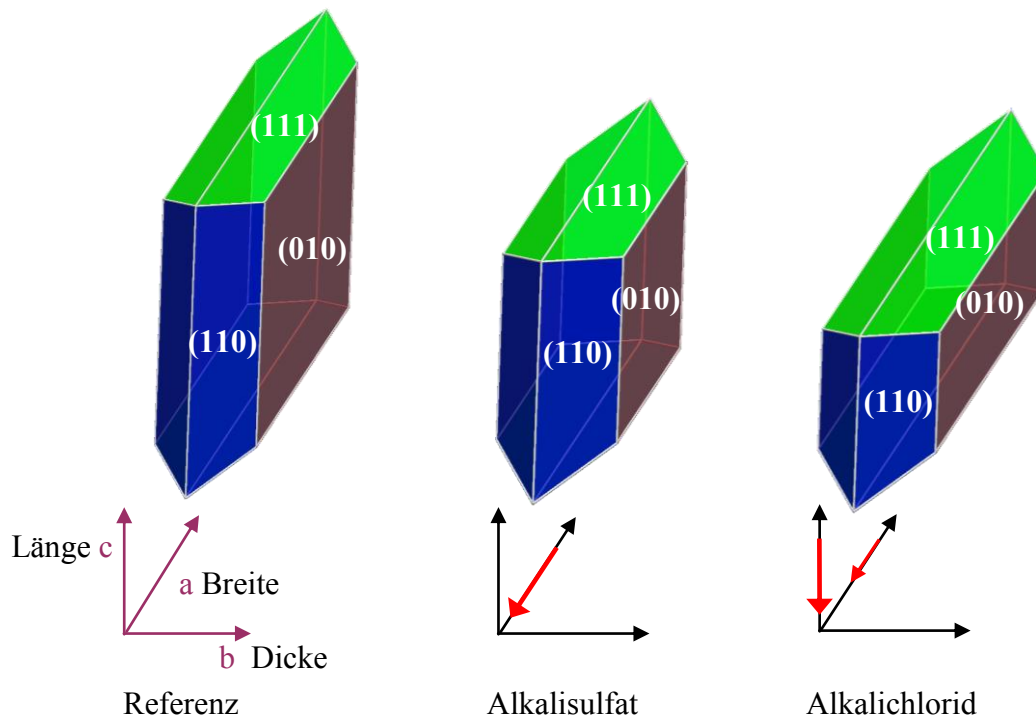


Abbildung 32 Beeinflussung der Kristallform in Abhängigkeit vom verwendeten Alkalisalz

Hinsichtlich des Einflusses der Alkalisalze auf die Festigkeit der erhärteten Prüfprismen zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen Alkalisulfat und Alkalichlorid. Während sowohl Kalium- als auch Natriumsulfat die Druck- und Biegezugfestigkeit der Proben leicht verringert, verursachen Kalium- und Natriumchlorid keinerlei Festigkeitsverlust.

Tabelle 2 Einfluss der Alkalisalze im System Calciumsulfathalbhydrat

Wirkung	Alkalisulfate (K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄)	Alkalichloride (KCl, NaCl)
Beschleunigung der Hydratation	++	+
Beschleunigung des Versteifens	++	+
Löslichkeit Halbhydrat	-	+
Löslichkeit Dihydrat	-	+
relative Übersättigung	++	-
Keimbildung	++	-
Kristallwachstum	++	+
Festigkeitsbeeinflussung	-	±

3 Der Einfluss von Fließmitteln auf die Hydratation von Calciumsulfathalbhydrat

3.1 Stand der Forschung

In zahlreichen Anwendungsbereichen der anorganischen Bindemittel ist die Verwendung von Fließmitteln zur Optimierung von Konsistenz und benötigter Wassermenge Stand der Technik. Den Beginn dieser Entwicklung kennzeichnen sulfonierte Polykondensationsprodukte auf Basis von Lignin, Melamin und Naphthalin. Nachdem sich Polykondensate in zahlreichen Bindemittelsystemen bewährt hatten, folgte eine neue Fließmittel-Generation, die der Polycarboxylatether (PCE). Diese zeichnen sich durch eine deutlich erhöhte Wirksamkeit sowie lang anhaltende Fließfähigkeit aus. Zudem ermöglichen PCEs aufgrund ihrer vielfältigen Synthesemöglichkeiten eine spezifische Anpassung an die jeweiligen Einsatzgebiete [PLANK, VLAD (2006), PENG ET AL. (2005)]. Der Vergleich mit Polykondensaten zeigt jedoch auch eine stärkere Verzögerung der Hydratation des Calciumsulfatbindemittels sowie eine deutlichere Änderung der Kristallmorphologie. Ein weiterer Nachteil der PCEs ist die höhere Empfindlichkeit gegenüber tonigen Bestandteilen aus dem Bindemittel. Seit 2011 befindet sich ein Kammpolymer mit Phosphatgruppen auf dem Markt, welches die Vorteile der vorangegangenen Fließmittelgenerationen vereinen soll [BRÄU (2011)].

Im Vergleich zum Calciumsulfatsystem ist die Wirkungsweise von Fließmitteln im Zement-system weitaus umfangreicher untersucht worden [PENG ET AL. (2005)]. Es empfiehlt sich daher, entsprechende Literaturquellen bei der Betrachtung des vorliegenden Bindemittelsystems einzubeziehen. Aus den zahlreichen Untersuchungen, die sich mit der Wirkung von Fließmitteln in zementgebundenen Baustoffen beschäftigen, können vielfach relevante Informationen zur Dispergierung von Calciumsulfatpartikeln entnommen werden. Dies gilt jedoch nicht uneingeschränkt, wie das folgende Beispiel erkennen lässt. Die Untersuchungen von PLANK ET AL. (2003) und PLANK ET AL. (2007) zeigen, dass Gipsoberflächen durch Fließmittel praktisch nicht belegt werden. Begründet wird dies mit dem niedrigen Zetapotential des Gipses. Nach dem Stand der Forschung müssen Fließmittel jedoch zumindest teilweise adsorbieren, um überhaupt eine Verflüssigungswirkung zu erzielen [FLATT, HOUST (2001), PLANK, VLAD (2006)]. Folglich wäre es schwierig, wenn nicht sogar unmöglich, Gipsmischungen mit PCE-Fließmitteln zu verflüssigen. Eigene Untersuchungen an ausgewählten Proben bestätigen zwar das niedrige Zetapotential, zeigen jedoch, dass PCE-Fließmittel nachweislich auf Calciumsulfatdihydratoberflächen adsorbieren und Mischungen aus Dihydrat und Wasser sehr gut mit PCE verflüssigt werden können. Mit anderen Worten, die Wirkungsweise von Fließmitteln im Zementssystem weist viele Gemeinsamkeiten mit der Funktionsweise im Calciumsulfatsystem auf. Die Erkenntnisse gelten jedoch nicht ohne Einschränkung für das jeweils andere System, da vor allem die PCE-Fließmittel hinsichtlich anionischer Ladungsdichte, Kettenlänge, etc. an ihren jeweiligen Verwendungszweck angepasst sind. Weiterhin wird das Fließverhalten im Zementssystem maßgebend durch die Phasenzusammensetzung und die Adsorptionsfähigkeit der einzelnen Phasen bestimmt, was eine Übertragung der Ergebnisse auf das Calciumsulfatsystem oftmals unmöglich macht.

In der Literatur herrscht weitestgehend Einigkeit über die Grundvoraussetzung der Fließmittelwirkung, die Adsorption der negativ geladenen Gruppen des Fließmittels an der positiv geladenen Oberfläche der Partikel [UCHIKAWA ET AL. (1992), ROSENBAUER (1992), PENG ET AL. (2005)]. Eine weitere Wechselwirkung zwischen Fließmittelmolekülen und Calciumionen stellt die Komplexbildung dar [UCHIKAWA ET AL. (1992), PLANK ET AL. (2003), PENG ET AL. (2005)]. Eine anschauliche Beschreibung der Wirkungsweise von Polykondensaten und Polycarboxylaten im Calciumsulfatsystem findet sich bei PENG ET AL. (2005). Die Autoren zeigen, analog zu älteren Literaturquellen zum Zementsystem, wie die Adsorption von Fließmitteln auf den Calciumsulfatoberflächen die Ladungsverteilung der elektrostatischen Doppelschicht verändert. Durch die Umwandlung der schwach positiven Ladung in eine stärkere negative Ladung kommt es zum Anstieg der Abstoßungskraft zwischen den Partikeln und folglich zur Dispersion. Dabei liegen Polykondensate flach auf der Partikeloberfläche auf und verhindern infolge ihrer negativen Ladung die Agglomeration der Partikel durch elektrostatische Abstoßung. Es bildet sich zwar ebenfalls eine schwache sterische Hinderung aus, der Dispersionseffekt basiert jedoch hauptsächlich auf elektrostatischer Abstoßung. Polycarboxylate weisen eine kammförmige Struktur auf und adsorbieren mit Hilfe der negativ geladenen Carboxylatgruppen der Hauptkette. Die neutralen Seitenketten (Polyetherketten) des adsorbierten Fließmittels bewirken eine starke sterische Hinderung. Die Dispergierwirkung der PCE-Fließmittel resultiert dementsprechend auf einer Kombination aus sterischer Hinderung und elektrostatischer Abstoßung. Diese Kombination ist eine Erklärung für die stärkere Wirksamkeit der PCEs, trotz der im Vergleich zu Polykondensaten geringeren anionischen Ladungsdichte und der niedrigeren Adsorptionsrate. Eine mittels PCE-Fließmittel erzeugte Dispersion wird durch die fortschreitende Hydratation vergleichsweise geringfügig behindert, d.h. der Verlust der Fließfähigkeit über die Zeit (slump loss) ist verringert. Eine mögliche Ursache hierfür ist die niedrigere Adsorptionsrate der PCE-Fließmittel gegenüber den Polykondensaten. Durch die höhere Konzentration der Lösung an nicht adsorbiertem Fließmittel stehen im weiteren Hydratationsverlauf mehr Fließmittelmoleküle für eine Belegung neuer Calciumsulfatoberflächen zur Verfügung. Ein Überwachsen der Seitenketten der PCE-Fließmittel ist hypothetisch möglich. Dieser Vorgang würde jedoch mehr Zeit in Anspruch nehmen, als dies bei den flach aufliegenden Polykondensaten der Fall ist. Die Folge wäre ebenfalls eine verlängerte Aufrechterhaltung der Fließfähigkeit der Mischung. [KLINGELHÖFER ET AL. (1997), UCHIKAWA ET AL. (1997), PENG ET AL. (2005)]

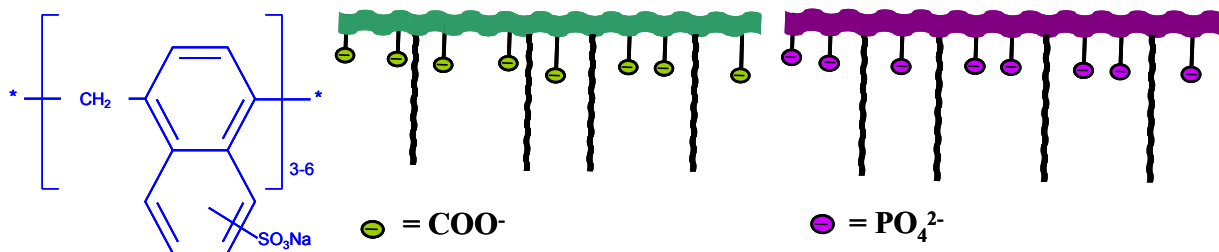


Abbildung 33 Strukturaufbau der Fließmittel (links: Polykondensat, mittig: Polycarboxylatether, rechts: Polymer mit Phosphatgruppen) gemäß BRÄU (2011)

Neben den gewünschten Effekten weisen die Fließmittel jedoch auch unerwünschte Nebenwirkungen auf, wie die Verzögerung der Hydratation des Bindemittels. Aus den Untersuchungen im Zementssystem ist bekannt, dass adsorbiertes Fließmittel die Diffusion von Wasser und Ionen behindert und somit die Keimbildung und die Ausfällung der Reaktionsprodukte beeinträchtigt [MOLLAH ET AL. (2000)]. Betrachtungen dieser Art wurden im Calciumsulfatsystem bisher nur wenig publiziert. Zu nennen ist die Arbeit zur Wechselwirkung von Alphahalbhydrat und Fließmitteln von GUAN ET AL. (2010), welche sich mit der Ursache der Verzögerungswirkung befasst. Dem entsprechend verursacht die Adsorption von PCE keine signifikante Änderung der Keimbildung. Es wird jedoch eine Blockierung einiger Kristallflächen beobachtet, welche das Wachstum verlangsamt.

Die jüngste Dispersionstechnologie der BASF, ein Kammpolymer mit Phosphatgruppen, ähnelt im Strukturaufbau den Polycarboxylatethern. Abbildung 33 zeigt, dass die anionische Ladungsgruppe hierbei jedoch nicht aus Carboxylaten aufgebaut ist, sondern aus Phosphatgruppen. Die Ergebnisse von BRÄU (2011) verweisen auf eine erhöhte Wirksamkeit bei einer im Vergleich zu Polycarboxylaten deutlich verringerten Verzögerungswirkung.

3.2 Experimentelles

3.2.1 Material

Übereinstimmend mit Abschnitt 2.2.1 kam für die Untersuchungen vorwiegend ein gezielt gealterter Stuckgips aus REA-Gips zur Anwendung. Die Untersuchungen zur Auflösungskinetik erfolgten, analog zur Betrachtung der Wirkungsweise der Alkalisalze, unter Verwendung eines ungemahlten REA-Alphahalbhydrats (α -HH). Um die Vergleichbarkeit mit den bereits vorgestellten Ergebnissen der Spektralphotometrie zu gewährleisten, wurde für die Betrachtung der Keimbildungsphase ein laborreines Halbhydrat verwendet. Für die Bestimmung der Adsorptionsgrade der Fließmittel kam ein getrockneter REA-Gips zur Anwendung. Dieser entsprach dem Ausgangsmaterial des bereits benannten Stuckgipses.

Das Wasser/ Feststoff-Verhältnis (l/s) wurde entsprechend den Versuchsbedingungen gewählt (Tabelle 3). Hierbei ist zu beachten, dass bei den Wasser/ Feststoff-Verhältnissen von 0,4 bis 90 eine Übersättigung hinsichtlich Dihydrat und eine Sättigung hinsichtlich Halbhydrat vorliegt, während bei l/s = 200 eine Übersättigung hinsichtlich Dihydrat und eine Untersättigung hinsichtlich Halbhydrat vorliegt. Im Gegensatz dazu findet bei einem Wasser/ Feststoff-Verhältnis von 1000 keine Dihydratbildung statt, da die Lösung sowohl hinsichtlich Dihydrat als auch hinsichtlich Halbhydrat untersättigt ist.

Tabelle 3 Material und Wasser/ Feststoff-Verhältnis (l/s)

Untersuchung	Wasser/ Feststoff-Verhältnis (l/s)	Material
Fließmaßbestimmung, Auslaufzeit	0,7	β - HH (Stuckgips)
Dispergierfähigkeit	2,0	REA-Dihydrat
Festigkeitsuntersuchung	0,7	β - HH (Stuckgips)
Charakterisierung der Adsorptionsfähigkeit	0,4	REA-Dihydrat
Differenzkalorimetrie	0,7	β - HH (Stuckgips)
Versteifungsbeginn	0,7	β - HH (Stuckgips)
Löslichkeit	-	β - HH (Stuckgips)
Lösungsgeschwindigkeit (ICP)	1000	α - HH
Lösungsgeschwindigkeit (Lasergranulometrie)	200	reines Halbhydrat
Konduktometrie	200	reines Halbhydrat
Konduktometrie (ergänzend)	20	β - HH (Stuckgips)
Lichtmikroskopie	90	β - HH (Stuckgips)
Rasterelektronenmikroskopie	200	β - HH (Stuckgips)

Bei den verwendeten Fließmitteln handelte es sich um Produkte der Firma BASF. Zur Anwendung kamen Melcret 600 L (als Vertreter der Polykondensate), Melflux 2390 L (als Beispiel für Polycarboxylatether) und Melflux plus 1086 L (die neueste Dispersions-technologie der BASF, ein Kammpolymer mit Phosphatgruppen). Die Konzentration der Fließmittel in Prozent beschreibt stets den Feststoffgehalt des Fließmittels bezogen auf den Bindemittelanteil. Angaben zur Fließmittelstruktur wie Molekulargewicht, Ladungsdichte oder Kettenlänge können aus Gründen von Patentschutz und Geheimhaltungsvereinbarung nicht angegeben werden.

3.2.2 Fließmaß und Auslaufzeit

Die Charakterisierung der Verflüssigungswirkung erfolgte auf Grundlage von Fließmaß und Auslaufzeit. Der Einfluss der Fließmittel auf die Fließgrenze lässt sich mittels Fließmaß bewerten. Hierfür wurde eine Bindemittelmischung unter konstantem Mischregime im Wasser/Feststoff-Verhältnis 0,7 hergestellt. Im Anschluss folgte das Einfüllen in einen Ring, der 90 Sekunden nach Einstreubeginn mit einer definierten Kraft und Geschwindigkeit pneumatisch angehoben wurde. Aus der Messung des Abstandes der Verlaufsrisse in zwei senkrecht zueinander stehenden Richtungen resultierte das Fließmaß.

Zur Beurteilung der Viskosität der Bindemittelmischung diente die Bestimmung der Auslaufzeit. Hierfür kam ein Auslauftrichter der Firma TQC vom Typ DA 10 mit 6 mm Düse zur Anwendung (Volumen ca. 100 ml). Das Abreißen des kontinuierlich ausfließenden „Fadens“ definierte das Ende der Auslaufzeit.

3.2.3 Dispergierfähigkeit

Die dispergierende Wirkung der Fließmittel wurde in Anlehnung an die Zementliteratur mit dem von POWERS (1968), AITCIN (1998) und RÖBLER (2007) beschriebenen Sedimentations-test bestimmt. Die Durchführung dieses Tests mit Calciumsulfatdihydrat war aufgrund der für diesen Fall benötigten extremen Verzögerung nicht möglich. Dementsprechend kam das für die Herstellung des Halbdihydrats verwendete REA-Dihydrat zur Anwendung. Es handelte sich folglich um ein Modellsystem, welches zur Abschätzung der Dispergierwirkung der Halbdihydratpartikeln herangezogen wurde. Für den Sedimentationstest wurde eine mit 5 % Fließmittel versetzte Lösung ($l/s = 2,0$) mit Dihydrat gemischt und in einen genormten Standzylinder (250 ml) eingefüllt. Das sich einstellende Volumen des Sedimentationskörpers sollte entsprechend [RÖBLER (2007)] Auskunft über die Dispergierfähigkeit der Fließmittel geben.

3.2.4 Festigkeitseigenschaften

Zur Beurteilung des Einflusses der Fließmittel auf die mechanischen Eigenschaften des erhärteten Bindemittelgemisches erfolgten Druck- und Biegezugfestigkeitsprüfungen, vgl. Abschnitt 2.2.7.

3.2.5 Hydratationsprozess

Die Charakterisierung des Hydratationsverlaufes erfolgte in Analogie zu Abschnitt 2.2.2 mittels Differenzkalorimetrie (Wärmeflusskalorimetrie) sowie Messerschnitt- und Daumen-druckmethode.

3.2.6 Adsorption der Fließmittel an Calciumsulfatdihydrat und Messung der Oberflächenspannung

Für die Untersuchung der Adsorptionsfähigkeit kam ein REA-Dihydrat zur Anwendung, da somit Einflüsse aus Hydratationsvorgängen ausgeschlossen werden konnten. Es handelte sich folglich um ein Modellsystem, welches zur Abschätzung der Fließmitteladsorption auf Halbdihydratpartikeln herangezogen wurde. Zur Beurteilung der Adsorptionsfähigkeit der Fließmittel diente die Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffgehalts (TOC- Wert) der mittels Zentrifuge gewonnenen Dihydratlösung. Hierfür erfolgte zunächst das Anmischen des Dihydrats mit der fließmittelhaltigen Lösung im Wasser/ Feststoff-Verhältnis von 0,4. Dabei entspricht der Wassergehalt der Mischung der Wassermenge, welche benötigt wurde, um das Referenzfließmaß in Abschnitt 3.2.2 zu erreichen (β - HH, $l/s = 0,7$, Tabelle A-5).

Nach 5 Minuten stetiger Homogenisierung (Rührer) wurde die Dihydratmischung für 10 Minuten bei 4000 U/min im ROTOFIX 32 A der Firma Hettich zentrifugiert. Im Anschluss erfolgte die Bestimmung des TOC- Gehaltes mittels des highTOC II+N der Firma Elementar Analysensysteme GmbH.

Zur Vervollständigung der Betrachtung dient die Messung der Oberflächenspannung von Wasser sowie Fließmittellösung. Zur Anwendung kam das Tensiometer KRÜSS K 100 (Plattenmethode).

3.2.7 Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit

Die experimentelle Bestimmung der Dihydrat- und Halbhydratlöslichkeit sowie der Lösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates erfolgte in Anlehnung an die Untersuchungen zum Einfluss der Alkalisalze (Abschnitt 2.2.3 und 2.2.4). Im Fall der Dihydratlöslichkeit kam REA-Dihydrat anstatt von REA-Stuckgips zur Anwendung. Der Grund hierfür ergab sich aus der Tatsache, dass hohe Fließmittelkonzentrationen (bis zu 5 %) unter dem verwendeten Wasser/Feststoff-Verhältnis zu einer lang anhaltenden Behinderung der Dihydratbildung führen. Wie bereits in Abschnitt 2.2.4 erläutert, wurde im Rahmen der lasergranulometrischen Untersuchungen auf eine Dispergierung mittels Ultraschall verzichtet, da eine Beeinflussung des Auflösungs Vorganges durch das Einbringen von Ultraschallwellen nicht ausgeschlossen werden kann. Im Falle der Fließmittel berücksichtigt dies die Gefahr der Zerstörung ggf. vorhandener adsorptiver Bindungen zwischen der Calciumsulfathalbhydratoberfläche und den Fließmittelmolekülen.

3.2.8 Keimbildung

Zur Bewertung des Keimbildungsprozesses dienten Konduktometrie, quantitative Röntgenanalyse und Lasergranulometrie analog den Untersuchungen zur Wirkungsweise der Alkalisalze in Abschnitt 2.2.5.

3.2.9 Kristallwachstum

Das Kristallwachstum wurde analog zu den bereits angeführten Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskop und Lichtmikroskop charakterisiert (Abschnitt 2.2.6).

3.3 Ergebnisse und Diskussion der experimentellen Untersuchungen

3.3.1 Fließmaß und Auslaufzeit

Im Rahmen der Bestimmung des Fließmaßes galt es, in Anlehnung an die Forderung der DIN EN 13454-1 ein Fließmaß > 220 mm einzustellen. Durch Variation der Fließmitteldosierung konnte für jede Probe eine Verlaufskurve des Fließmaßes konstruiert werden.

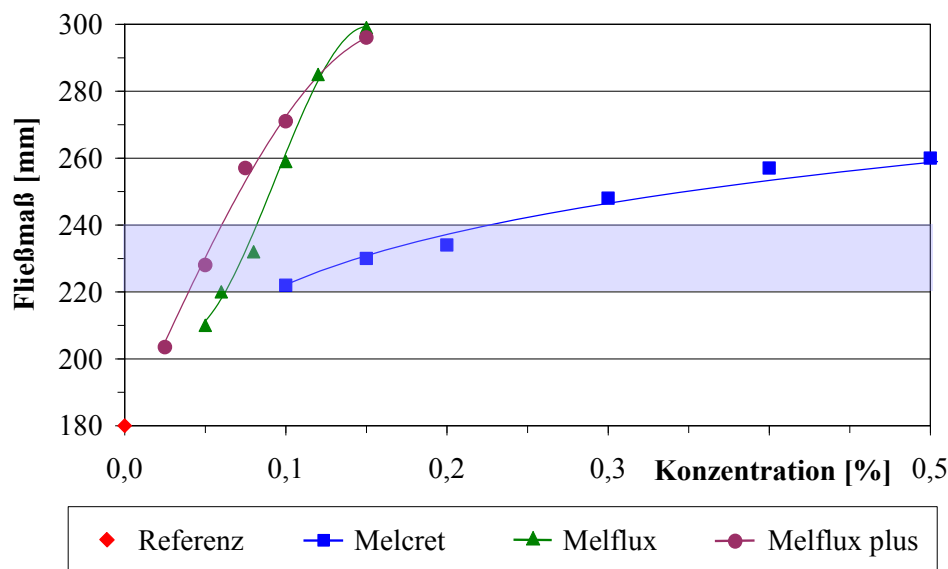


Abbildung 34 Fließmaße in Abhängigkeit von der Fließmittelkonzentration, optimaler Bereich durch Schraffur gekennzeichnet (β -HH, $l/s = 0,7$)

Abbildung 34 zeigt zunächst deutlich, dass Melflux und Melflux plus im Vergleich zu Melcret zum Erreichen des optimalen Fließmaßes eine niedrigere Dosierung benötigen. Dabei nimmt mit der zunehmenden Wirksamkeit auch die Dosierempfindlichkeit zu. Der Vergleich von Melflux und Melflux plus verweist auf eine stärkere Verflüssigungswirkung des Kammers mit Phosphatgruppen im optimalen Fließmaßbereich. Dabei erhöht sich die Dosierempfindlichkeit jedoch nicht. Bei einer Konzentration von 0,15 % wird mit beiden Fließmitteln ein vergleichbares Fließmaß erzeugt. REA – Dihydrat dient im Folgenden an einigen Stellen als Modellsystem für Halbhydrat. Eine Auswahl an Fließmaßen unter Verwendung von Dihydrat findet sich in Tabelle A – 1.

Die in Abbildung 35 aufgetragene Auslaufzeit steht in Übereinstimmung mit den Schlussfolgerungen aus den Fließmaßuntersuchungen in Abbildung 34. Die dynamische Viskosität verringert sich in der Reihenfolge Melcret $>$ Melflux $>$ Melflux plus. Die verflüssigende Wirkung des Kammers mit Phosphatgruppen übersteigt folglich sowohl in Hinblick auf die Fließgrenze als auch in Hinblick auf die Viskosität die Wirkung des Polycarboxylates. Den geringsten Verflüssigungseffekt zeigt das Polykondensatfließmittel. Ergänzende Versuche an Alphahalbhydrat bestätigen dieses Ergebnis (Abbildung A – 26).

In der praktischen Anwendung werden mitunter Fließmittelkonzentrationen oberhalb des Sättigungsbereiches der Fließmittel eingesetzt. In diesem Bereich verursacht eine weitere Erhöhung der Fließmittelmenge keine weitere Verflüssigung.

Dieses Vorgehen bewirkt, dass die Mischungen weniger empfindlich auf Schwankungen der Dosiermenge reagieren, es bringt aber auch Probleme mit sich. Mit steigender Fließmittelkonzentration, d.h. mit verminderter Viskosität und Fließgrenze, nimmt auch die Anfälligkeit gegenüber Entmischung zu. Die Sedimentation der Mischung ist gekennzeichnet durch das Absinken größerer Partikel und die Bildung von Wasserabsonderungen, auch bekannt als „Bluten“. Zur Beurteilung der Sedimentationsstabilität der Bindemittelmischungen kann die Beschaffenheit der Verlaufsfränder herangezogen werden. Hierfür wurden die Mischungen auf ein einheitliches Fließmaß eingestellt. Mit dem Ziel, Instabilität darzustellen, wurde das Fließmaß bewusst sehr hoch gewählt (300 mm). Abbildung 36 zeigt die Verlaufsfränder der Proben 5 Minuten nach dem Anmischen.

Unter Verwendung des Fließmittels Melcret muss zum Erreichen eines Fließmaßes von etwa 300 mm eine Fließmittelkonzentration von 2,0 % zugegeben werden. Trotz dieser hohen Konzentration sind die entstehenden Verlaufsfränder glatt und ohne Anzeichen von Wasserabsonderungen (Abbildung 36). Die Zugabe von 0,15 % Melflux oder Melflux plus führt ebenfalls zu einem Fließmaß von rund 300 mm. Die Verlaufsfränder sind jedoch „ausgefranst“ und weisen Wasserabsonderungen auf (Abbildung 36). Obwohl sich unter Verwendung des Kamm polymers mit Phosphatgruppen die niedrigste Viskosität und Fließgrenze einstellt, zeigten die Mischungen eine höhere Sedimentationsstabilität im Vergleich zum PCE-Fließmittel.

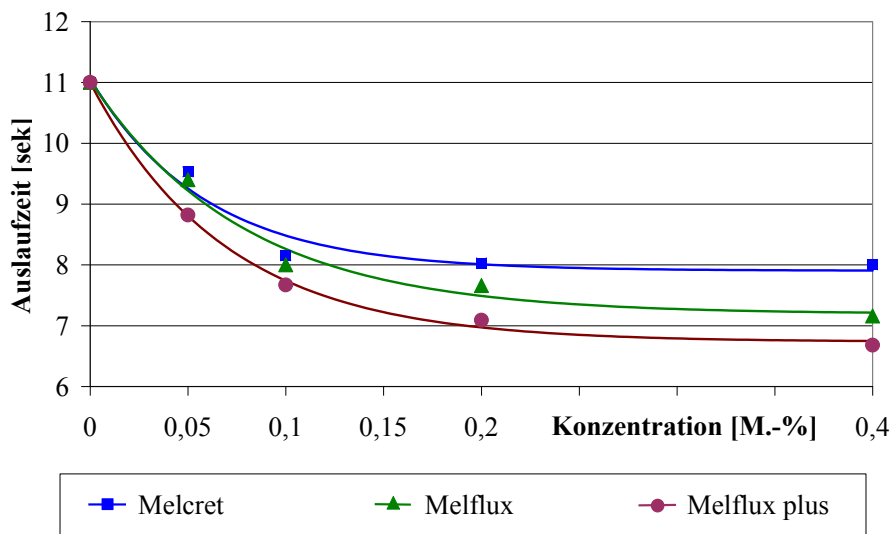


Abbildung 35 Auslaufzeiten in Abhängigkeit von der Fließmittelkonzentration (β -HH, $l/s = 0,7$)



Abbildung 36 Verlaufsfränder bei Fließmittelüberdosierung, links: 2,0 % Melcret, mittig: 0,15 % Melflux, rechts: 0,15 % Melflux plus (Fließmaß ca. 300 mm, β -HH, $l/s = 0,7$)

3.3.2 Dispergierfähigkeit

Aus den Untersuchungen im Zementsystem ist bekannt, dass die dispergierende Wirkung der Fließmittel die Ausbildung der Flockenstruktur in der Zementsuspension behindert und somit eine höhere Packungsdichte der Partikel ermöglicht. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass die Fließmittel mit der am stärksten verflüssigenden und dispergierenden Wirkung in Zementsteinprismen die höchsten Festigkeiten hervorrufen [RÖBLER (2007)].

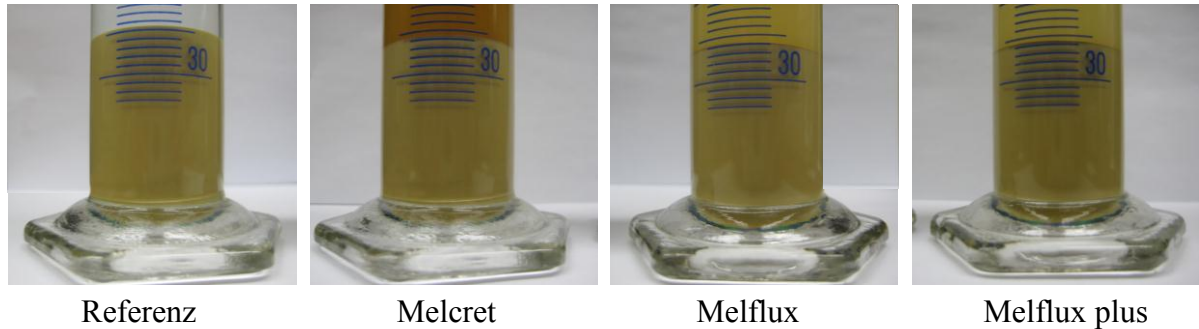


Abbildung 37 Höhe Sedimentationskörper im Standzylinder nach 24 h (REA-DH, $l/s = 2,0$, Konzentration Fließmittel 5,0 %)

Aufgrund der Notwendigkeit, eine Hydratation im Standzylinder zu verhindern, ist es nicht zweckmäßig, den Test mit Halbhydrat durchzuführen. Eine Inhibierung der Hydratation über den benötigten Messzeitraum erfordert eine sehr hohe Konzentration des Verzögerers, sodass Wechselwirkungen mit dem Fließmittel nicht ausgeschlossen werden können. Es wurde dementsprechend Dihydrat als Modellsystem für Halbhydrat verwendet. Abbildung 37 zeigt die Resultate des Sedimentationstests nach 24 h bei Verwendung von 5 % Fließmittel. Die Höhe des Sedimentationskörpers im Standzylinder wird durch die Zugabe der Fließmittel lediglich leicht reduziert. Die niedrige Höhendifferenz ermöglicht keine vergleichenden Aussagen zur Wirksamkeit der einzelnen Fließmittel.

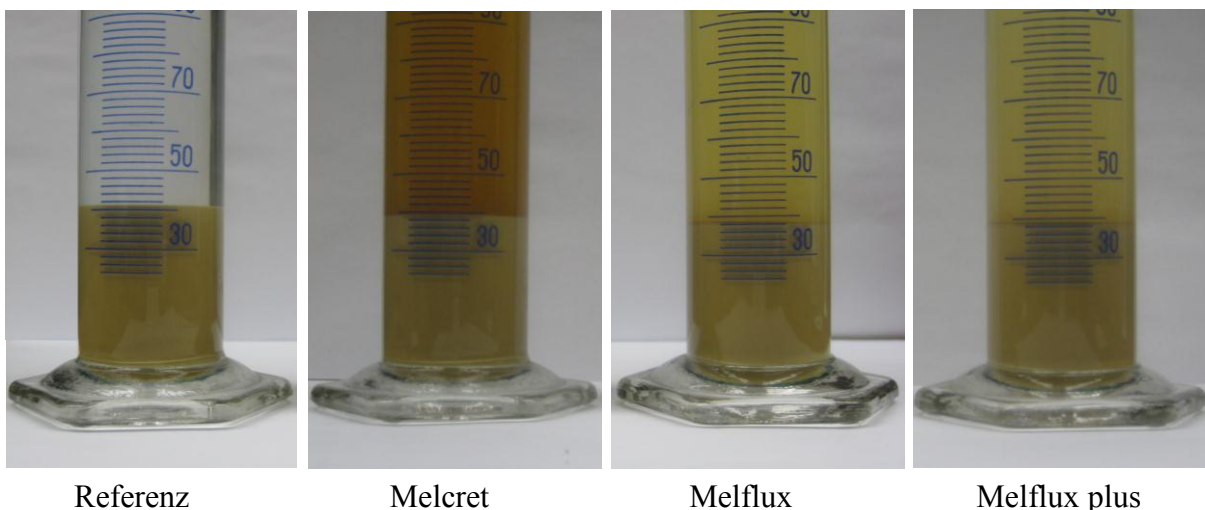


Abbildung 38 Überstand über Sedimentationskörper im Standzylinder nach 12 h (REA-DH, $l/s = 2,0$, Konzentration Fließmittel 5,0 %)

Die Betrachtung der oberhalb des Sedimentationskörpers anstehenden Suspension verdeutlicht die dispergierende Wirkung der Fließmittel (Abbildung 38). Der Überstand der Referenzprobe ist bereits nach einer Standzeit von 20 Minuten aufgeklärt. Der Überstand über den mit Melflux und Melflux plus versetzten Proben klar auch im Verlauf von 24 Stunden nicht auf, da die Fließmittel den Feinanteil der Dihydratpartikel am Sedimentieren hindern. Unterschiede in der Dispergierwirkung der Fließmittel lassen sich anhand dieser Ergebnisse jedoch nicht treffen. Zudem ist eine Beurteilung des Überstandes der melcrethaltigen Proben nicht möglich, da das Fließmittel bereits durch seine braune Färbung eine Trübung der Lösung verursacht.

Die Ergebnisse erlauben keine Aussage darüber, ob die Fließmittel die Packungsdichte der Dihydratpartikel im Sedimentationskörper erhöhen, da die geringfügige Höhendifferenz vermutlich dem Anteil der in Schwebelage gehaltenen Feinstpartikel geschuldet ist.

3.3.3 Beeinflussung der Festigkeit

Im Folgenden soll geklärt werden, ob die Dispergierung der Partikel die Druckfestigkeit von erhärteten Prüfprismen erhöht oder ob sich die mechanischen Eigenschaften in Anwesenheit der Fließmittel vermindern. Dabei zeigt sich, dass die Zugabe der Fließmittel die Druckfestigkeit minimal verringert und die Biegezugfestigkeit geringfügig erhöht (Abbildung 39). Der Einfluss der Fließmittel ist jedoch als gering einzustufen. Die Reduzierung des Anmachwassers dagegen verbessert die mechanischen Eigenschaften signifikant [BRÄU (2011)]. Es lässt sich daher schlussfolgern, dass die Zugabe der Fließmittel die Festigkeit steigern kann, indem bei gleicher Konsistenz die Menge des Zugabewassers verringert wird. Das Fließmittel mit der stärksten Verflüssigungswirkung ermöglicht dementsprechend den höchsten Anstieg der Festigkeit. Das Fließmittel selbst verursacht bei konstantem Wasser/ Feststoff – Verhältnis kaum eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften.

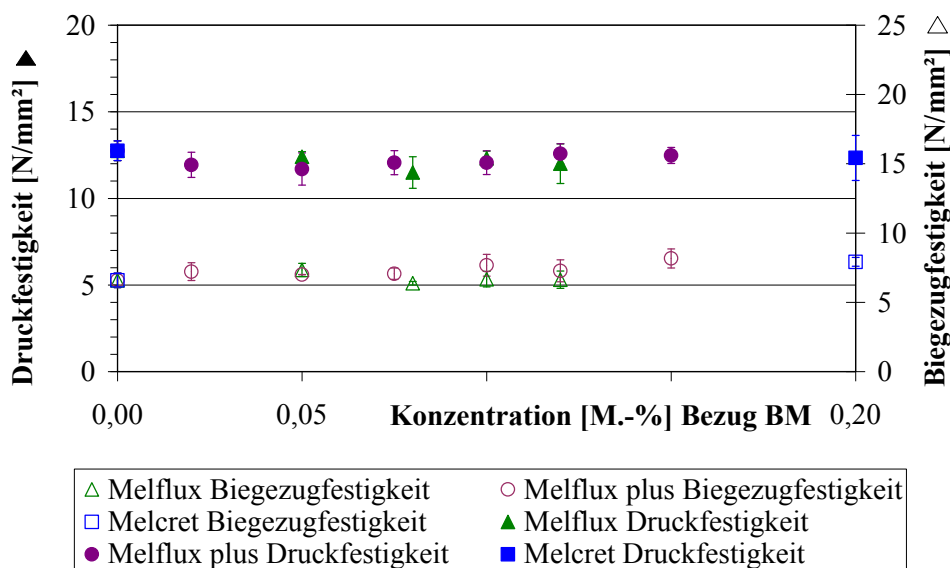


Abbildung 39 Festigkeit der Normprismen in Abhängigkeit von der Fließmittelkonzentration (β -HH, $l/s = 0,7$, 24 h Hydratation)

3.3.4 Adsorption der Fließmittel an Calciumsulfatdihydrat und Betrachtung der Oberflächenspannung

Entsprechend dem Stand der Forschung müssen Fließmittel auf der Bindemitteloberfläche adsorbieren, um ihre Verflüssigungswirkung entfalten zu können. Dabei ist bekannt, dass Polycarboxylate niedrige Adsorptionsgrade aufweisen (20 - 70 % im Anhydritsystem) im Vergleich zu Polykondensaten (größer 75 % im Anhydritsystem) [PLANK, VLAD (2006)]. Der höhere Adsorptionsgrad der Polykondensate erscheint notwendig, da diese ausschließlich über die elektrostatische Abstoßung der Bindemittelpartikel wirken. Polycarboxylate verflüssigen dagegen zusätzlich mit Hilfe eines sterischen Effektes. Im Folgenden soll erstmals die Adsorptionsfähigkeit des Kamm polymers mit Phosphatgruppen untersucht und mit den herkömmlichen Fließmitteln verglichen werden.

Für die Untersuchung der Adsorptionsfähigkeit kam ein REA-Dihydrat zur Anwendung, d.h. Einflüsse aus Hydratationsvorgängen können ausgeschlossen werden. Für die Darstellung der Adsorptionsfähigkeit stehen verschiedene Varianten zur Verfügung. Nachstehend soll die Menge des adsorbierten Fließmittels sowohl in Bezug auf die Menge an Calciumsulfat als auch in Bezug auf die Ausgangskonzentration des Fließmittels angegeben werden. Dabei erfolgt die Betrachtung stets in Abhängigkeit von der Zugabemenge des Fließmittels. Die Messungen finden unterhalb des Sättigungspunktes der Fließmittel statt, da dies den für die Praxis relevanten Bereich darstellt.

Abbildung 40 zeigt zunächst eine Übereinstimmung der Erkenntnisse aus dem Anhydritsystem mit den Ergebnissen im Dihydratsystem. Polykondensat weist im Vergleich zu Polycarboxylat eine höhere Adsorptionsfähigkeit auf. Die Unterschiede sind jedoch gering im Vergleich zum Kamm polymer mit Phosphatgruppen. Melflux plus zeigt eine erheblich stärkere Adsorptionsfähigkeit als Melflux und Melcret. Dabei nimmt die Differenz zwischen Melflux plus und den herkömmlichen Fließmitteln mit steigender Konzentration zu. Es ist anzunehmen, dass dieses Verhalten maßgeblich verantwortlich ist für die gute Verflüssigungswirkung und die von BRÄU (2011) beschriebene Stabilität gegenüber Tonmineral-Verunreinigungen im Bindemittel.

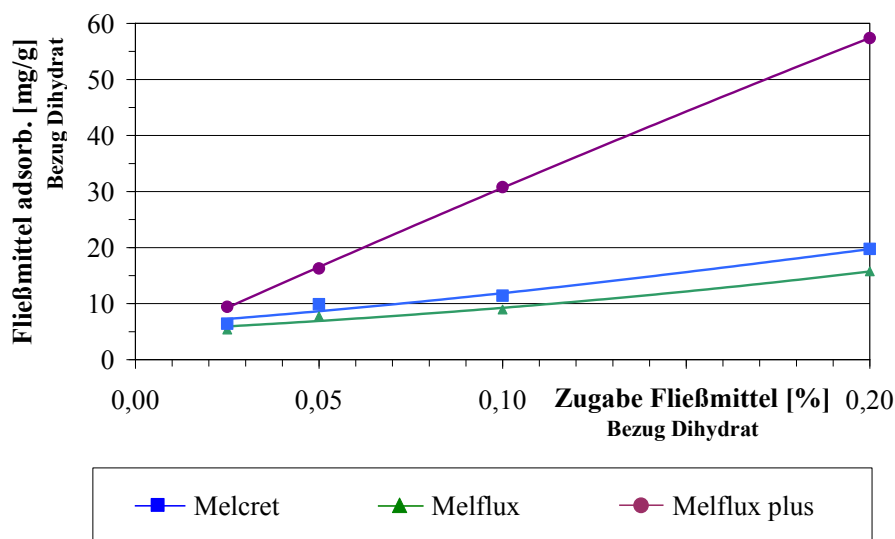


Abbildung 40 Adsorption der Fließmittel in Dihydratmischung (REA-DH, $l/s = 0,4$)

Weitere Erkenntnisse liefert die prozentuale Auftragung der adsorbierten Fließmittelmenge in Bezug auf den zugegebenen Fließmittelgehalt in Abbildung 41. Hierbei zeigt sich, dass im unteren Konzentrationsbereich die Erhöhung der Zugabemenge den Anteil des tatsächlich adsorbierten Fließmittels deutlich reduziert. Eine weitere Zunahme der Konzentration verringert das Verhältnis von adsorbierter und zugegebener Fließmittelmenge nur noch geringfügig. Dabei verläuft die Kurve der Adsorption bei Verwendung von Melflux plus flacher als für die beiden anderen Fließmittel. Das Kammpolymer mit Phosphatgruppen zeigt folglich selbst im hohen Konzentrationsbereich noch eine sehr gute Adsorptionsfähigkeit.

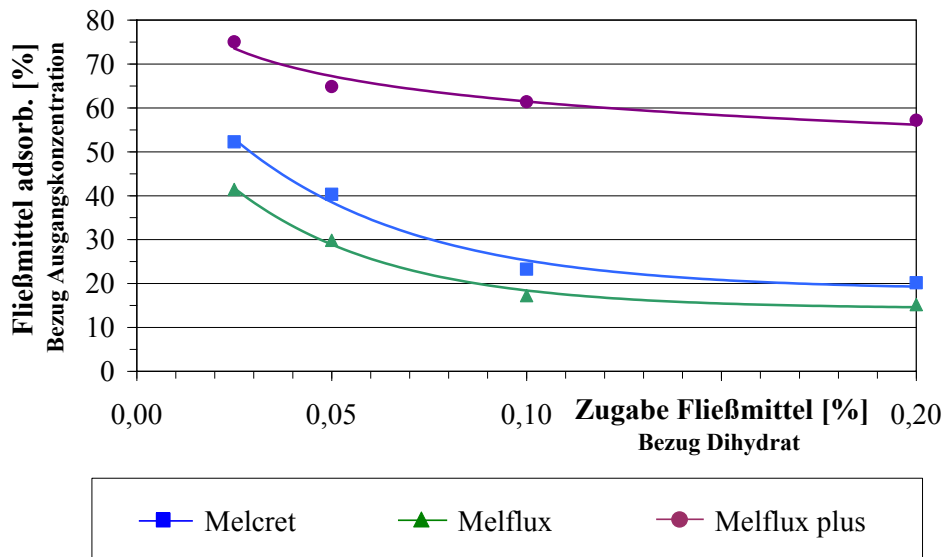


Abbildung 41 Adsorption der Fließmittel in Dihydratmischung (REA-DH, l/s = 0,4)

Zur Vervollständigung der Betrachtungen dient ein Ausblick in die mechanische Verfahrenstechnik. In hochkonzentrierten Fest-Flüssig-Systemen treten Flüssigkeitsbindungsarten auf, welche mit dem Zustand in Bindemittelpasten durchaus vergleichbar sind. Hierbei sind die grenznahen Schichten der Adhäsionsflüssigkeit relativ fest an der Feststoffoberfläche gebunden (Adsorption), während die darüber liegenden Schichten über Wasserstoffbrückenbindung an benachbarten Wassermolekülen haften [SCHUBERT (2003)]. Die Bindung der Adhäsionsflüssigkeit verstärkt sich mit zunehmender Oberflächenspannung der Flüssigkeit [SCHUBERT (2003)]. Die durch die frei bewegliche Flüssigkeit verursachten Bindungen lassen sich nach RUMPF mittels einer Zugfestigkeit quantifizieren [HEINZE (2000)]. Eine Abschätzung liefert folgende Gleichung, wobei a einen empirischer Faktor, ε den Hohlraumgehalt des Agglomerates, x die Größe der agglomeratbildenden Teilchen und α die Oberflächenspannung darstellt.

$$\sigma_{ZB} \approx a \cdot \alpha \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{x} \quad \text{Formel 4}$$

Demzufolge verursacht ein Herabsetzen der Oberflächenspannung eine Reduzierung der an den Partikelkontaktflächen wirkenden Wechselwirkungskräfte. Auf diese Weise verringert sich der Reibungswiderstand gegen die Umordnung der Partikel, d.h. die Festigkeit der Agglomerate sinkt [HEINZE (2000)]. Überträgt man diesen in der Verfahrenstechnik bekannten Zusammenhang auf das hier betrachtete System, ergibt sich eine Aussage zur Dispersion der Bindemittelpartikel in fließmittelhaltiger Lösung.

Tabelle 4 zeigt den Einfluss der Fließmittel auf die Oberflächenspannung. Die Verwendung von Melcret führt zu keiner signifikanten Änderung im Vergleich zum reinen Wasser. Bei Zugabe von Melflux und Melflux plus lässt sich jedoch mit steigender Fließmittelkonzentration ein Absinken der Oberflächenspannung beobachten. Da eine Reduzierung der Oberflächenspannung mit einer verringerten Flokkulationsneigung einhergeht, muss folglich auch der nicht adsorbierte Anteil des Fließmittels in realen Bindemittelpasten zu einer Dispergierung der Bindemittelpartikel führen. Neben der elektrostatischen Abstoßung und der sterischen Hinderung, welche einer Adsorption der Fließmittel bedürfen, handelt es sich hierbei um einen zusätzlichen Dispergiereffekt des nicht adsorbierten Fließmittelanteils.

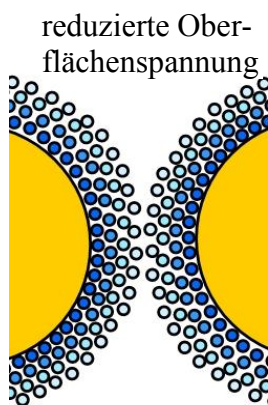
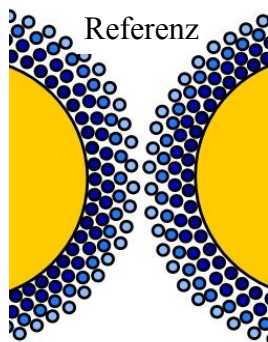
Tabelle 4 Oberflächenspannung

Fließmittellösung

	Wert [mN/m]
Wasser	71,6
0,5 g/l Melcret	71,5
0,5 g/l Melflux	63,3
0,5 g/l Melflux plus	62,1
1 g/l Melcret	71,5
1 g/l Melflux	62,3
1 g/l Melflux plus	61,5

Bei der beschriebenen Dispergierwirkung handelt es sich vermutlich um einen untergeordneten Prozess. Dennoch stellt sie ein Argument gegen die Auffassung dar, dass lediglich der adsorbierte Anteil des Fließmittels zu einer Dispergierung der Partikel führt. Des Weiteren lassen die Ergebnisse einen weiteren Unterschied in der Wirkungsweise von Polykondensat- und Polycarboxylatfließmitteln erkennen.

Dabei ermöglicht die reduzierte Oberflächenspannung des Suspensionsmittels (Wasser bzw. Fließmittellösung) ein reibungsloseres Gleiten der Partikel. Abbildung 42 verdeutlicht schematisch die verringerten Wechselwirkungskräfte. Die Reduzierung der Oberflächenspannung des Suspensionsmittels führt zu einer Abschwächung der Bindung der Flüssigkeit an die Partikeloberfläche über einige Moleküllagen hinweg (Abbildung 42: Farbintensität nimmt ab). Die adsorbierte Flüssigkeitsschicht ist somit beweglicher und die Partikel gleiten leichter aneinander vorbei.



- schwache Wechselwirkung
- starke Wechselwirkung

Abbildung 42
Partikelwechselwirkung

3.3.5 Hydratationsprozess

In Abbildung 43 ist der Verlauf der Wärmerate des abbindenden Stuckgipses (β -HH) in Abhängigkeit der verschiedenen Fließmittel dargestellt. Dabei lässt sich zunächst die bereits beschriebene Verzögerung der Hydratationsreaktion erkennen, welche in der Reihenfolge Melcret \rightarrow Melflux plus \rightarrow Melflux zunimmt. Die Fließmittelkonzentrationen wurden zur Verdeutlichung der Effekte bewusst sehr hoch gewählt. In Abbildung 34 ist ersichtlich, dass bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 0,7 zum Erreichen des Sollfließmaßes folgende Konzentrationen benötigt werden: Melcret 0,1 %, Melflux 0,07 %, Melflux plus 0,04 %. Kalorimetrische Messungen zeigen für diese „realistischen“ Konzentrationen nur für das Fließmittel Melflux eine Verzögerung (Abbildung A – 27 bis Abbildung A – 29). Die Zugabe von 0,1 % Melcret und 0,04 % Melflux plus verzögert die Reaktion lediglich minimal und bestätigt damit die Aussagen von BRÄU (2011).

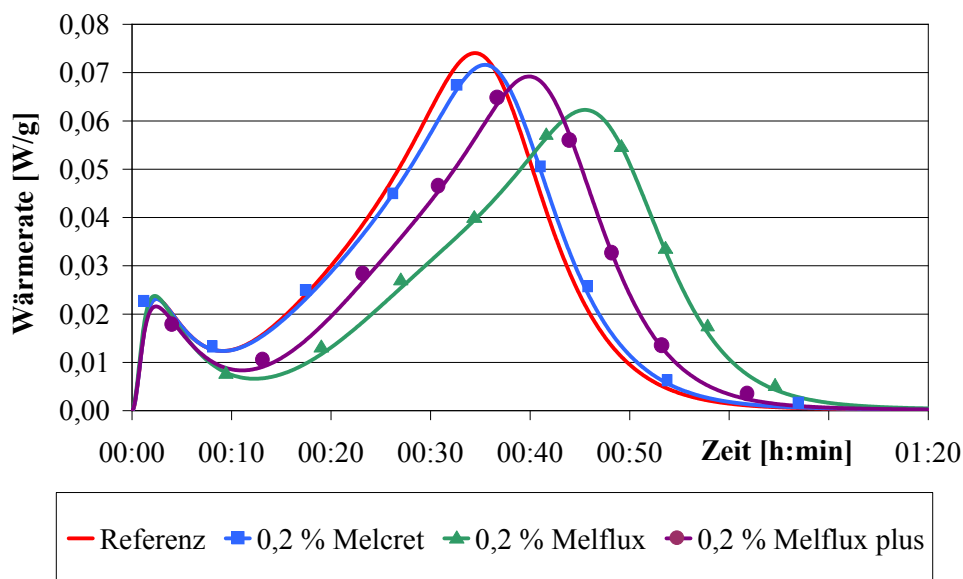


Abbildung 43 Verlauf der Wärmerate in Abhängigkeit vom verwendeten Fließmittel (25 °C, β -HH, $l/s = 0,7$)

Abbildung 44 verdeutlicht die unterschiedlich starke Verzögerungswirkung der drei Fließmittel auf die Hydratation von HH. Die Gegenüberstellung der Zeitpunkte, an denen die maximale Wärmerate erreicht wird, gibt Auskunft über die zunehmende Verzögerungswirkung mit steigender Konzentration. Dabei zeigt sich, dass die Verzögerung im betrachteten Konzentrationsbereich weitestgehend linear von der Zugabemenge des Fließmittels abhängt. Der Anstieg des Kurvenverlaufs erhöht sich in der Reihenfolge Melcret < Melflux plus < Melflux und veranschaulicht die Verzögerungsintensität. Der Vergleich mit Abbildung 34 zeigt zudem, dass Melflux plus bei gleichem Fließmaß eine geringere Konzentration benötigt, wodurch sich die Verzögerung der Hydratation weiter reduziert.

Die in Anwesenheit der Fließmittel verringerte Peakhöhe verweist auf eine niedrigere Hydratationsintensität (Abbildung 43). Inwieweit diese verminderte Umsatzrate einer reduzierten Kristallwachstumsgeschwindigkeit geschuldet ist, wird in Abschnitt 3.3.9 untersucht.

Abbildung 45 zeigt den Versteifungsbeginn in Abhängigkeit von der Fließmittelkonzentration. Die Werte bestätigen die in Abbildung 44 dargestellte Reihenfolge der Zusätze entsprechend ihrer Verzögerungswirkung auf die Hydratation: Melcret < Melflux plus < Melflux. Es kann dementsprechend geschlussfolgert werden, dass Fließmittel nachweislich sowohl die Hydratation im Sinne der Phasenumwandlung verzögern als auch den Versteifungsbeginn als Kenngröße für den physikalischen Prozess des Erhärtens. Der Versteifungsbeginn als Maß für den Verfilzungsgrad der Kristalle ist sowohl vom Hydratationsgrad als auch von der Kristallform abhängig. Die Kristallform als Einflussfaktor des Fließmittels auf den physikalischen Prozess des Erhärtens wird in Abschnitt 3.3.9 anhand von rasterelektronischen Aufnahmen diskutiert.

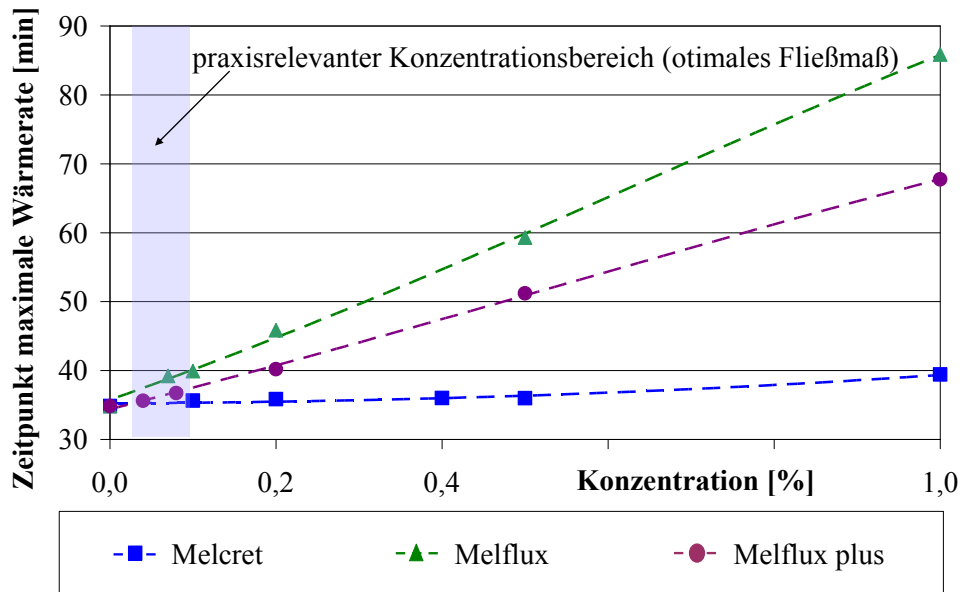


Abbildung 44 Zeitpunkt der maximalen Wärmerate in Abhängigkeit von der Fließmittelkonzentration (25 °C, REA-Stuckgips, l/s = 0,7)

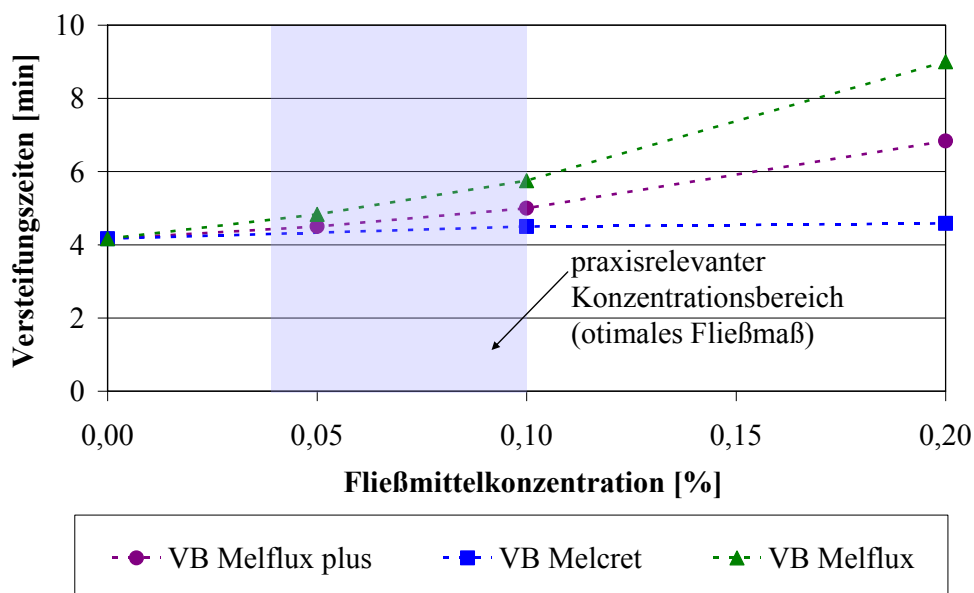


Abbildung 45 Versteifungsbeginn in Abhängigkeit von der Fließmittelkonzentration (25 °C, REA-Stuckgips, l/s = 0,6)

3.3.6 Löslichkeit

Die Untersuchungen zum Einfluss der Fließmittel auf die Löslichkeit des Calciumsulfates zeigen keine signifikanten Differenzen zwischen fließmittelhaltigen Proben und der Referenzprobe. Die Ergebnisse in Abbildung 46 werden bestätigt durch konduktometrische Messungen der Proben. Im Konzentrationsbereich bis 5 % (sehr hohe Konzentration) verursachen die Fließmittel keine Änderung der Löslichkeitsverhältnisse (Abbildung A-30). Bei Verwendung von Calciumsulfathalbhydrat (statt Dihydrat) und gleicher Fließmittelkonzentration zeigt sich eine Behinderung der Dihydratbildung über mehrere Monate hinweg. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Verzögerungswirkung der Fließmittel nicht auf einer Reduzierung der relativen Übersättigung basiert. Wie bereits in Abschnitt 2.3.2 erläutert, beschreibt die dimensionslose relative Übersättigung $S_c = (c - c^*)/c^*$ den Einfluss von Konzentrationsveränderungen auf die Triebkraft der Reaktion. Dabei ist c als die tatsächliche Konzentration der Lösung definiert und c^* die Gleichgewichtskonzentration bei gegebener Temperatur.

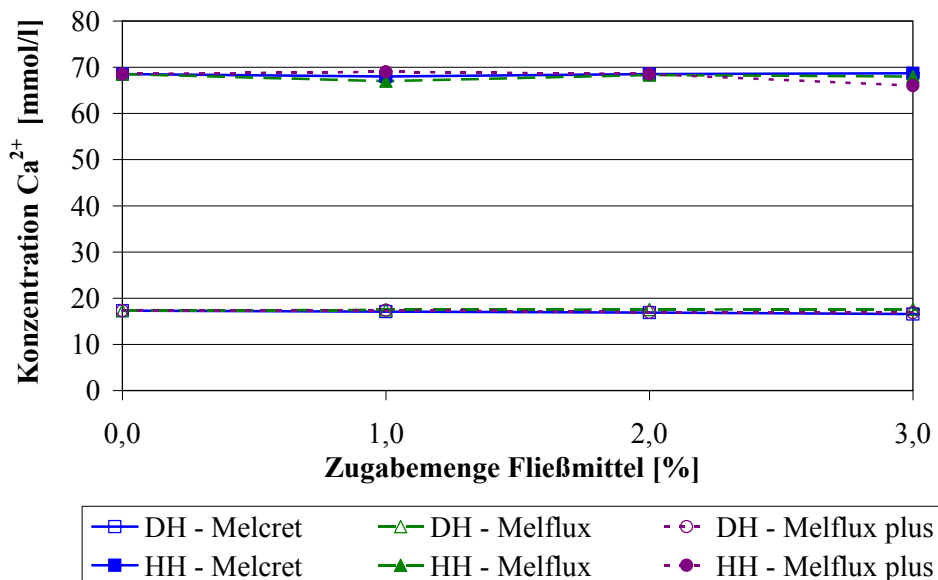


Abbildung 46 Gleichgewichtskonzentration Ca^{2+} experimentell bestimmt (entspricht der gelösten Menge an Calciumsulfat in Abhängigkeit von der Fließmittelkonzentration)

3.3.7 Lösungsgeschwindigkeit

Die Lösungsversuche zum Einfluss der Fließmittel auf die Lösungsgeschwindigkeit zeigen eine Verzögerung der Auflösungs geschwindigkeit des Alphahalbhydrates (Abbildung 47). Um diese Auflösungsbehinderung sichtbar zu machen, bedarf es im gewählten Versuchsaufbau ($l/s = 1000$) einer sehr hohen Fließmittelkonzentration. Unter Verwendung von 5 % Fließmittel zeigt sich zwar eine Behinderung des Auflösungsprozesses durch die Fließmittel, eine Einteilung der Fließmittel hinsichtlich dieser Wirkung ist jedoch nicht möglich.

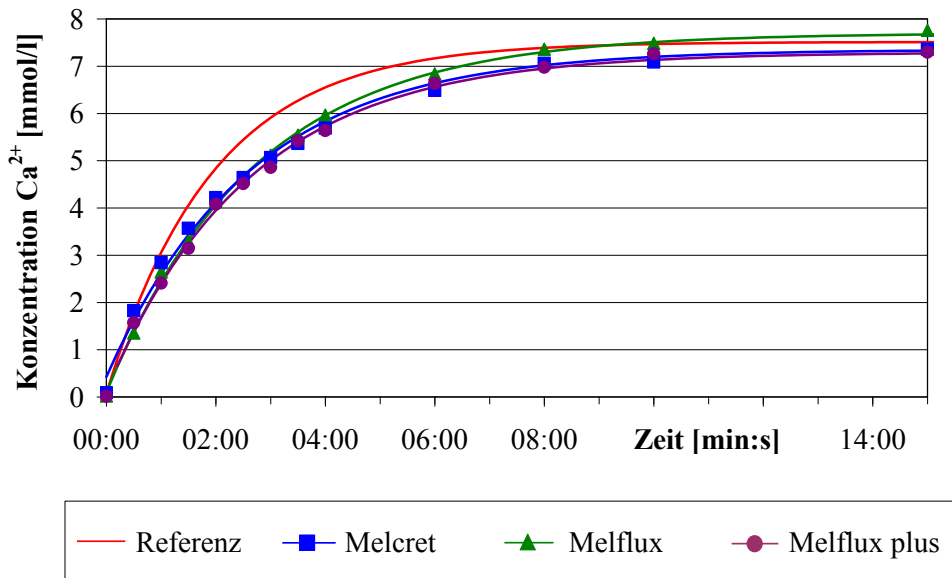


Abbildung 47 Zeitpunktbezogene Ca^{2+} -Konzentration in Abhängigkeit von dem verwendeten Fließmittel (experimentelle Bestimmung, $l/s = 1000$, α -HH, Fließmittelkonzentration 5 %, 25 °C)

Aus den Untersuchungen der Alkalisalze ist bekannt, dass sich die Auflösung des Halbhydrates mit Hilfe der lasergranulometrischen Korngrößenanalyse im Bereich $l/s = 200$ in situ beobachten lässt. In Analogie zu Abschnitt 2.3.3 erfolgte die Betrachtung der Auflösung des Halbhydrates in fließmittelhaltiger Lösung. Dabei lässt sich erkennen, wie der Hauptpeak der Kurve bei etwa $50 \mu m$ im Verlauf der Auflösung an Intensität verliert und somit kleinere Partikelgrößen anteilig zunehmen (Abbildung 48 und Abbildung 49). Die Ergebnisse in Abbildung 48 zeigen sowohl nach 5 Minuten als auch nach 10 Minuten eine verlangsamte Auflösung des Halbhydrates in allen drei Fließmittellösungen. Im Konzentrationsbereich 0,1 % verursacht Melflux im Vergleich zu Melflux plus eine stärker verminderte Auflösungsgeschwindigkeit. Die Wirkung des Polykondensates Melcret ist bei 10-fach höherer Konzentration (1,0 %) mit der Wirkung der beiden anderen Fließmittel vergleichbar.

Die Durchgangskennlinien der Proben sind in Abbildung A-31 und Abbildung A-32 aufgeführt.

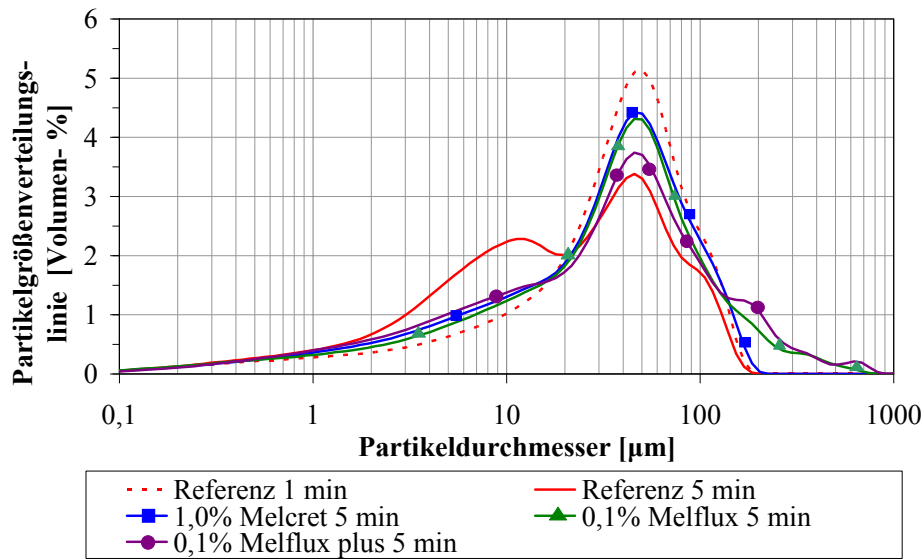


Abbildung 48 Partikelgrößenverteilung im Auflösungsprozess in Abhängigkeit des Fließmittels (5 Minuten nach Wasserkontakt, l/s = 200, reines HH)

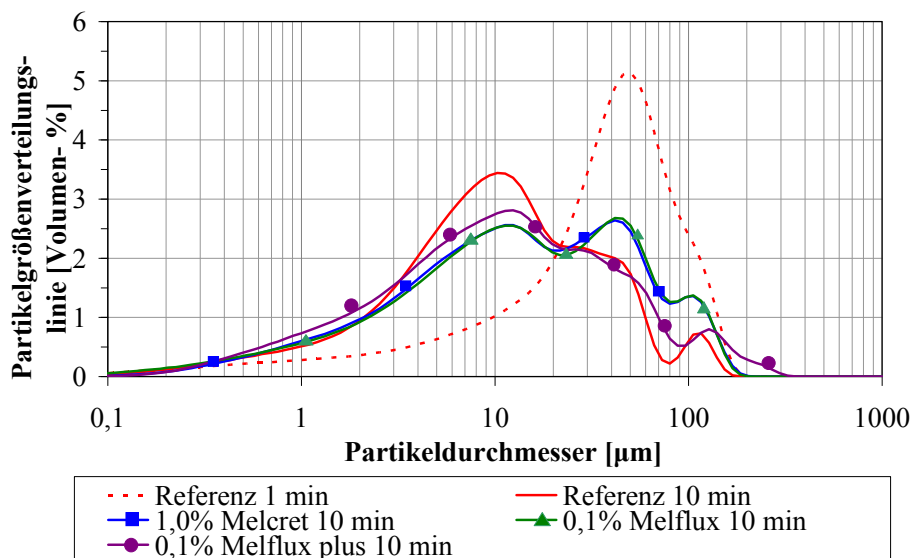


Abbildung 49 Partikelgrößenverteilung im Auflösungsprozess in Abhängigkeit vom verwendeten Fließmittel (10 Minuten nach Wasserkontakt, l/s = 200, reines HH)

Wie bereits in Abschnitt 2.3.3 erläutert, enthalten diese Ergebnisse den eventuell vorhandenen Einfluss des Kornzerfalls. Die mit Hilfe der PIDS Technik (Polarisation Intensity Differential Scattering) ermittelte Feststoffkonzentration untermauert jedoch die vorangegangenen Ergebnisse hinsichtlich der Wirkung der Fließmittel. Abbildung 50 zeigt die Feststoffkonzentration der Kornfraktion von 0,04 bis 0,05 µm im Verlauf der Reaktion und in Abhängigkeit vom jeweiligen Fließmittel. Unter Berücksichtigung der höheren Fließmittelkonzentration der Melcretprobe ergibt sich mit zunehmender Auflösungsbehinderung die Reihenfolge Melcret < Melflux plus < Melflux.

Die Ergebnisse der zeitpunktbezogenen Calciumkonzentrationen sowie der Partikelgrößenverteilung lassen eine partielle Belegung der Halbhydratoberflächen mit Fließmittelmolekülen vermuten. Sowohl die Auflösung der Halbhydratpartikel als auch die Adsorption der Fließmittelmoleküle findet bevorzugt auf Bereichen mit hoher Oberflächenenergie statt (Stufen, Fehlstellen, etc.). Es ist daher denkbar, dass die Fließmittelmoleküle Wechselwirkungen mit der Halbhydratoberfläche eingehen, d.h. energiereiche Oberflächenbereiche belegen und das Herauslösen von Calcium- und Sulfatbausteinen behindern. Unter Verwendung sehr niedriger Wasser/Feststoff-Verhältnisse, d.h. wenn die Partikel nicht optimal mit Wasser benetzt werden, könnte sich die durch die Fließmittelzugabe verminderte Oberflächenspannung jedoch positiv auswirken. Die Benetzung der Halbhydratpartikel wird mit abnehmender Oberflächenspannung erleichtert, was zu einer verbesserten Auflösungsgeschwindigkeit führen sollte. Die Belegung der Halbhydratoberflächen und die verbesserte Benetzung würden in diesem Fall gegenläufige Prozesse darstellen.

Die Reihenfolge der Fließmittel in Bezug auf ihre Auflösungsverzögerung stellt in Anbetracht der jeweiligen Adsorptionsfähigkeit ein unerwartetes Ergebnis dar, vgl. Abschnitt 3.3.4. Das am schwächsten adsorbierende Fließmittel Melcret vermindert die Auflösungsgeschwindigkeit am deutlichsten. Das am stärksten adsorbierende Fließmittel Melcret plus nimmt hinsichtlich der Auflösungsverzögerung eine Mittelstellung ein. Die verminderte Auflösungsgeschwindigkeit steht folglich in Übereinstimmung mit der Hydratationsverzögerung in Abschnitt 3.3.5, eine Korrelation mit der Adsorptionsfähigkeit der Fließmittel besteht jedoch nicht. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten ist eine entsprechend der Fließmittelart charakteristische Form der Behinderung, resultierend aus dem individuellen Aufbau und der Struktur des Fließmittels.

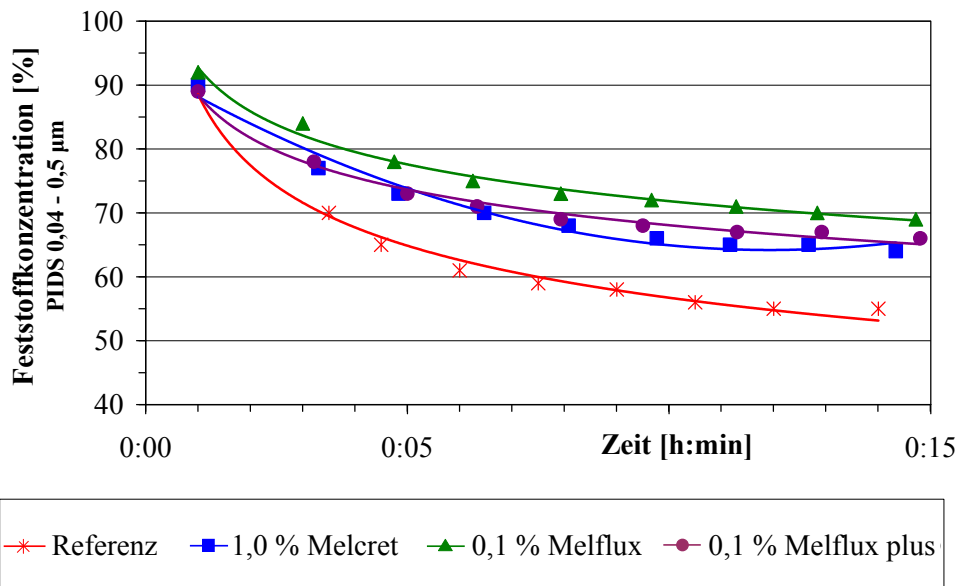


Abbildung 50 Feststoffkonzentration im Auflösungsprozess in Abhängigkeit vom verwendeten Fließmittel (l/s = 200, reines HH)

3.3.8 Keimbildung

Abschnitt 2.2.5 zeigt anhand von Phasenbestand und Partikelgrößenverteilung der hydratisierenden Referenzsuspension, dass im Bereich zwischen dem Erreichen der maximalen Leitfähigkeit und dem Absinken der Leitfähigkeit zwar Keime gebildet werden, das Kristallwachstum jedoch noch nicht weit fortgeschritten ist. Gleiches gilt für die fließmittelhaltigen Proben zum Zeitpunkt des einsetzenden Leitfähigkeitsabfalls. Der Dihydratgehalt der Proben beträgt weniger als 1 %, bezogen auf die Zugabemenge an Halhydrat. Dabei ist zu beachten, dass es sich hierbei um den Größenbereich größer-gleich $10\ \mu\text{m}$ (Nennweite Filter) handelt. Dihydratkeime und Dihydratkristalle kleiner $10\ \mu\text{m}$ können den Filter passieren und entziehen sich somit der Detektion. Analog zu den Untersuchungen in Alkalisalzlösungen erfolgte daher eine Betrachtung der Partikelgrößenverteilung der hydratisierenden Suspension. Die Ergebnisse bestätigen die Gültigkeit der Phasenanalyse des Filtrerrückstandes. Folglich gilt für die nachstehend dargestellten Proben, dass bis zum Abfall der Leitfähigkeitskurve Halhydratauflösung und Keimbildung die maßgebenden Prozesse sind. Das Kristallwachstum übt bis zu diesem Zeitpunkt einen untergeordneten Einfluss aus. Der Abfall der Leitfähigkeit wird durch das Wachstum von Dihydratkristallen bestimmt und verläuft unabhängig von der Halhydratauflösung, da dieser Prozess, aufgrund des niedrigen Wasser/Feststoff-Verhältnisses (200), zu diesem Zeitpunkt bereits abgeschlossen ist.

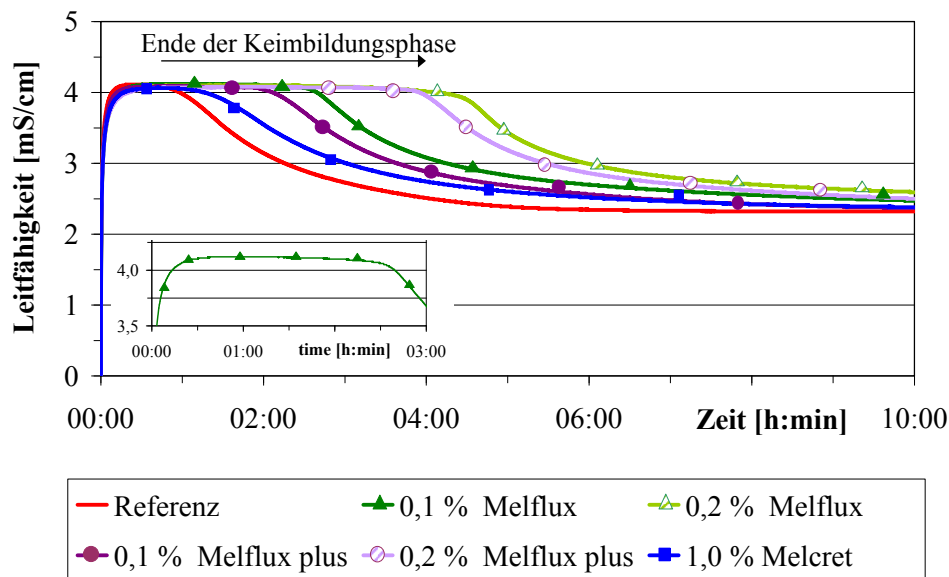


Abbildung 51 Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Fließmittelkonzentration ($l/s = 200$, $25\ ^\circ\text{C}$, laborreines HH)

Abbildung 51 zeigt den zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeit beispielhaft an der Referenzkurve sowie an ausgewählten, fließmittelhaltigen Proben. Dabei kann zunächst nach Einstreuen des Bindemittels an allen Kurven ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit festgestellt werden, welcher, wie bereits erläutert, maßgeblich durch die Auflösung des Halhydrates bestimmt ist. Nach Durchlaufen eines Maximums sinkt die Leitfähigkeit der Suspension zunächst nur minimal (siehe Plateau im Detail in Abbildung 51). Im weiteren Verlauf wird ein Knickpunkt erreicht, ab dem der Leitfähigkeitswert rasch abnimmt. Das Plateau im Kurvenverlauf, in dem die Leitfähigkeit nahezu konstant bleibt, kann entsprechend den vorangehend beschriebenen Erkenntnissen der Keimbildungsphase zugeordnet werden.

Der häufig in diesem Zusammenhang verwendete Begriff „Ruhestadium“ beschreibt folglich einen Gleichgewichtszustand. Im Bereich des Plateaus setzt die Auflösung der letzten Halhydratpartikel Ionen frei, während die Bildung von Dihydratkeimen Ionen verbraucht. Gleichzeitig lösen sich unterkritische Keime auf und Keime mit einem Radius größer dem kritischen Keimradius wachsen und bilden sich zu Dihydratkristallen aus. Dabei werden im selben Maße Ionen freigesetzt wie eingebaut. Im weiteren Verlauf der Reaktion verbraucht die Bildung von Dihydratkristallen zunehmend mehr Ionen. Die Folge ist ein Abknicken der Leitfähigkeitskurve, welcher den Beginn des Abschnittes darstellt, in dem das Kristallwachstum gegenüber der Keimbildungsphase dominiert. Der Bereich wird daher im Folgenden als Ende der Keimbildungsphase und Beginn der Kristallwachstumsphase definiert.

Abbildung 51 zeigt sehr deutlich, wie die Verwendung von Fließmitteln den Abfall des Kurvenverlaufs zu späteren Zeitpunkten verschiebt. Folglich verlängert sich die Keimbildungsphase und die Kristallwachstumsphase setzt verzögert ein. Die geringste Verzögerungswirkung zeigt das Polykondensat. Selbst eine Erhöhung der Konzentration um das 10-fache führt lediglich zu einer geringfügig verlängerten Keimbildungsphase. Die stärkste Verzögerung wird durch das Polycarboxylatether Melflux verursacht. Das neuartige Fließmittel mit Phosphatgruppen nimmt eine Mittelstellung ein. Das Absinken der Leitfähigkeitskurve setzt im Vergleich zu den mit Melcret versetzten Proben langsamer und im Vergleich zur Verwendung von Melflux früher ein. Diese Erkenntnisse stehen in Übereinstimmung mit dem verzögertem Verlauf der Hydratation in Abbildung 43 (Differenzkalorimetrie) sowie des Versteifungsbeginns in Abbildung 45 (Messerschnittmethode). Bemerkenswert ist jedoch, dass der weitere Verlauf der Reaktion kaum beeinträchtigt wird. Bei näherer Betrachtung zeigt sich sogar ein geringfügig steilerer Abfall des Kurvenverlaufes im Vergleich zur Referenz. Konduktometrische Messungen mit 10-fach erhöhtem Feststoffgehalt der Suspension ($l/s = 20$) verdeutlichen dieses Verhalten (Abbildung A-33 bis Abbildung A-35 sowie Abbildung 52).

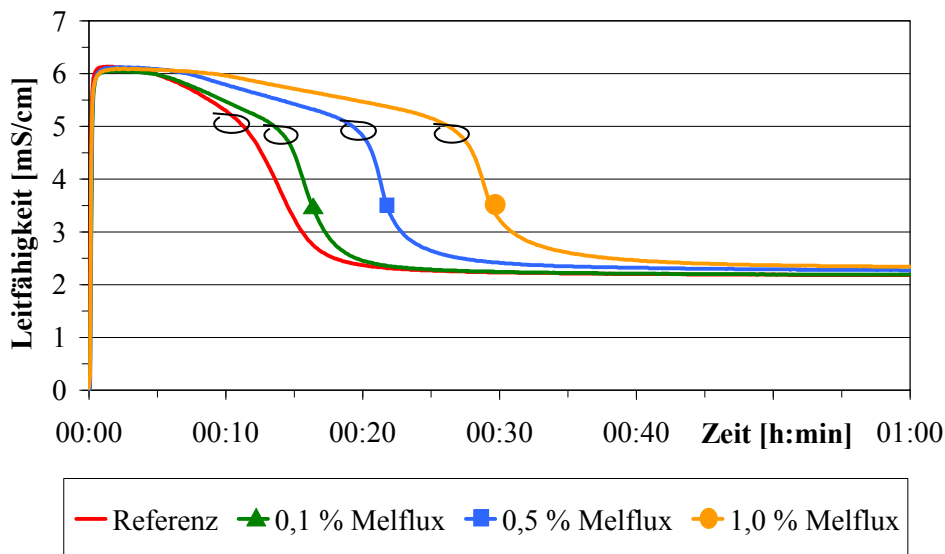


Abbildung 52 Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Fließmittelkonzentration ($l/s = 20$, 25 °C , β -HH)

Abbildung 52 zeigt beispielhaft am Polycarboxylatfließmittel den Verlauf der Leitfähigkeitskurve im stark übersättigten System. Zu beachten ist, dass Halbhydrat bei diesem l/s -Verhältnis im Überschuss vorliegt, d.h. bei einsetzender Dihydratbildung wird Halbhydrat nachgelöst. Die Ergebnisse bestätigen die verlangsamte Kristallisation. Dies wird untermauert durch ausgewählte Proben, welche abgestoppt und mittels XRD hinsichtlich des Phasenbestandes untersucht wurden. Dabei zeigt sich, dass die Fließmittelzugabe den Zeitraum verlängert bis signifikante Dihydratmengen detektiert werden können. Weiterhin lässt Abbildung 52 erkennen, dass die Fließmittelzugabe im übersättigten System nicht nur den Zeitpunkt des Leitfähigkeitsabfalls verschiebt, sondern auch dessen Stärke in den ersten Minuten mindert. Mit steigender Fließmittelkonzentration verlangsamt sich die Hydratationsgeschwindigkeit in den ersten Minuten zunehmend. Als Ursache für die gedämpfte Anfangsreaktion kommen sowohl eine Behinderung der Keimbildung als auch ein vermindertes Wachstum von Keimen oder Kristallen in Frage. Dies steht in Übereinstimmung mit den bereits im Literaturteil benannten Auswirkungen einer Fließmitteladsorption. Es kann geschlossen werden, dass unter Verwendung sehr hoher l/s -Verhältnisse (untersättigt hinsichtlich Halbhydrat) Fließmittel lediglich die Zusammenballung erster Dihydratcluster zu stabilen Keimen erschweren. Im stark übersättigten System zeigt sich, teilweise verursacht durch die niedrigere Auflösungsgeschwindigkeit des Halbhydrats, neben der behinderten Keimbildung auch ein vermindertes Wachstum von Keimen und Kristallen.

Eine Adsorption der Fließmittel ist sowohl auf den Halbhydratpartikeln als auch auf Dihydratkeimen und -kristallen möglich. Eine Belegung der Halbhydratoberfläche ist zwar entsprechend Abschnitt 3.3.7 wahrscheinlich, dies scheint jedoch in den ersten Sekunden der Reaktion keinen dominierenden Einfluss auszuüben. In Abbildung 51 und Abbildung 52 wird die maximale Leitfähigkeit nahezu unverzögert erreicht. Es ist jedoch weiterhin zu erkennen, dass die Hydratationsgeschwindigkeit in den ersten Minuten vermindert ist. Dieses Verhalten steht in Übereinstimmung mit dem Einfluss der Fließmittel auf den Auflösungsprozess (Abschnitt 3.3.7). Eine nachhaltige Beeinflussung der Auflösungsgeschwindigkeit des Halbhydrats würde zu einer verzögerten Nachlieferung der für die Kristallisation benötigten Ionen führen. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates ist bekanntlich abhängig von der Größe und der Topographie der Partikel [KRÖNERT, HAUBERT (1977), BOSBACH, RAMMENSEE (1994), NIEMANN (2004)]. Der Anstieg der Ionenkonzentration wird zu Beginn der Reaktion durch die Auflösung der feineren Halbhydratpartikel gewährleistet (Abbildung 17). Infolge des Ionenverbrauches werden zunehmend größere Halbhydratpartikel nachgelöst, wobei die Auflösung bevorzugt an Fehlstellen und bestimmten Flächen stattfindet. Diese Oberflächenbereiche stellen jedoch gleichzeitig eine bevorzugte Adsorptionsfläche für Fließmittelmoleküle dar. Es ist daher vorstellbar, dass die Belegung solcher „reaktiver Zentren“ durch Fließmittelmoleküle zu einem behinderten Nachlösen des Halbhydrats führt. Infolge dessen würden weniger Ionen freigesetzt und der Reaktionsverlauf verzögert. Dabei ist jedoch zu beachten, dass in dieser Phase der Hydratation bereits Keime vorliegen. Elektrostatische Wechselwirkungen der Fließmittelmoleküle mit den unterkritischen Keimen können ebenfalls eine Verzögerung bzw. Behinderung des Keimwachstums zu stabilen Keimen hervorrufen. Dadurch würden sich immer mehr Keime bilden, welche bei ausreichender Fließmittelkonzentration ebenfalls ein gestörtes Wachstum aufweisen. Eine solche Behinderung des Keimwachstums würde eine Verlängerung der Keimbildungsreaktion und somit eine verzögerte Hydratation in den ersten Minuten der Hydratation verursachen.

Gleiches gilt für bereits ausgebildete Kristalle, die durch Adsorption von Fließmittelmolekülen auf den Kristallflächen mit den höchsten Oberflächenenergien ebenfalls im Wachstum behindert werden. Die verlängerte Keimbildungsphase und das behinderte Wachstum der ersten Dihydratkristalle könnte somit die verminderte Hydratationsintensität erklären. Dies steht in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen aus Untersuchungen zur Verzögerungswirkung organischer Säuren [SINGH ET AL. (2005), VELLMER ET AL. (2006)].

Die Messungen des Zetapotentials in [SCHNEIDER (2011)] und [FÖRTHNER (2011)] lassen eine bevorzugte Adsorption auf Dihydrat vermuten. Die Untersuchungen zeigen sowohl in Isopropanol als auch in Wasser ein höheres Zetapotential für Dihydrat im Vergleich zu Halbhhydrat. Neueste Untersuchungen zur Oberflächenenergie der Calciumsulfate mittels inverser Gaschromatographie untermauern diese Vermutung [NOWAK (2012)]. Während die Oberflächenenergie verschiedener Halbhhydrate 43 bis 47 mJ/m² beträgt, weist REA-Dihydrat einen Wert von 64 mJ/m² auf. Neben der höheren Oberflächenenergie des Dihydrats, welche auf eine bevorzugte Adsorption durch die Fließmittel verweist, ist weiterhin ein gegenläufiger Aspekt zu beachten. Dihydrat besitzt im Vergleich zu Halbhhydrat eine deutlich geringere spezifische Oberfläche. Folglich stellen Dihydratpartikel zwar Flächen mit hoher Oberflächenenergie zur Verfügung, diese aber in geringer Menge als Halbhhydrat.

Die Markierungen in Abbildung 52 kennzeichnen den Übergang zu einem Reaktionsabschnitt, in dem das Kristallwachstum dominiert (Abknickpunkt). Dabei zeigt sich, dass dieser Übergangsbereich in fließmittelhaltigen Proben zwar zeitverzögert erreicht wird, die anschließende Reaktion jedoch leicht beschleunigt stattfindet. Dies steht nicht im Widerspruch zur Verzögerungswirkung der Fließmittel. Die Bedingungen, die sich einstellen, wenn das Fließmittel weitestgehend adsorbiert sowie ggf. teilweise überwachsen ist, können zu einer beschleunigten Reaktion führen. Liegt eine höhere Anzahl an Keimen und kleinen Kristallen vor, steht dem weiteren Kristallwachstum dementsprechend mehr Wachstumsfläche zur Verfügung. Es werden verstärkt Ionen aus der Lösung verbraucht. Die Folge ist ein rapider Abfall der Leitfähigkeit, wie Abbildung 51 und Abbildung 52 darstellt. Der steilere Abfall der Ionenkonzentration muss seine Ursache folglich nicht zwangsläufig in einem verstärkten Wachstum der einzelnen Kristalle haben, sondern kann auch aus einer erhöhten Anzahl an im Wachstum befindlichen Kristallen stammen.

Denkbar ist weiterhin ein positiver Einfluss der Partikeldispersierung. Dabei wird unterstellt, dass die ausgefallten Dihydratkriställchen im Referenzsystem zur Agglomeration neigen, d.h. kleine Kristallanhäufungen bilden. Eine Dispersierung der frisch gebildeten Dihydratkristalle durch das Fließmittel würde folglich den Anteil an frei zugänglicher Oberfläche erhöhen. Somit stünde mehr Fläche zur Anlagerung von Ionen zur Verfügung, was bei oberflächenkontrolliertem Wachstum zu einer Beschleunigung führen kann. Voraussetzung hierfür ist die Dominanz des positiven Effektes der größeren Oberfläche gegenüber der verringerten Reaktivität der Oberfläche infolge Fließmittelbelegung. Ob dieser positive Einfluss der Partikeldispersierung tatsächlich existiert, soll anhand der rasterelektronischen Aufnahmen in Abschnitt 3.3.9 geklärt werden.

Abbildung 53 zeigt eine schematische Darstellung der Übergangsbereiche (Abknickpunkte) in Abhängigkeit von der Konzentration des jeweiligen Fließmittels. Der Vergleich der drei Fließmittel veranschaulicht die bereits genannte Reihenfolge der Verzögerungswirkung. Melcret hat den geringsten Einfluss auf den Hydratationsverlauf. Melflux plus bedingt eine signifikante Verzögerung, welche jedoch deutlich geringer ausfällt als bei Verwendung von Melflux.

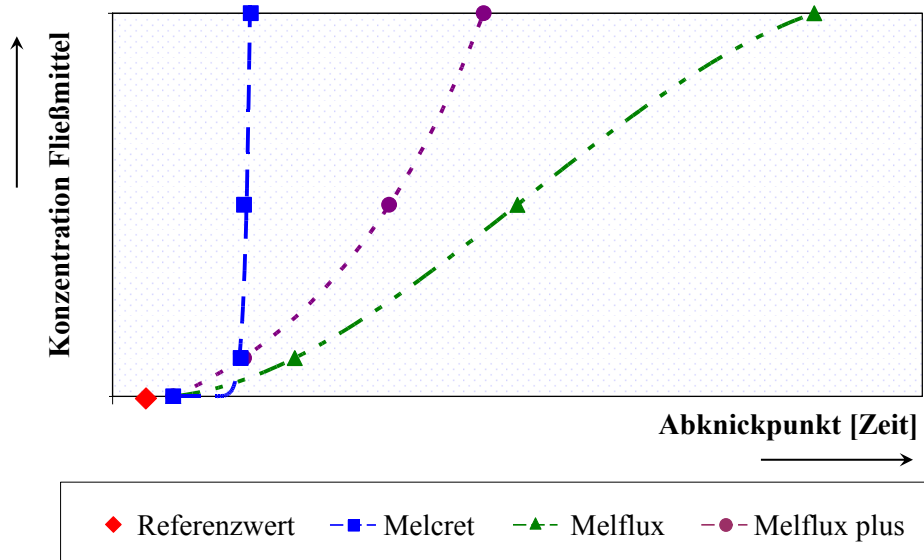


Abbildung 53 schematische Darstellung des Abknickpunktes (basierend auf dem Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Fließmittelkonzentration, $l/s = 20, 25 \text{ } ^\circ\text{C}$, $\beta\text{-HH}$)

Ein weiterer, für die Keimbildung entscheidender Aspekt ist die Anlagerung von Calciumionen am Fließmittelmolekül. Diese Anlagerung lässt sich mittels der verwendeten Messmethoden (Konduktometrie, ICP-OES) nicht bestimmen und fließt daher nur in theoretische Überlegungen ein. Für das vorliegende Calciumsulfatsystem wird angenommen, dass die Bindung der Kationen am Fließmittel zwar die Keimbildungswahrscheinlichkeit verringern kann, nicht aber das Keimwachstum und das Kristallwachstum. Vorangegangene Untersuchungen an Alkalisulfaten sowie Untersuchungen von [ZHANG, NANCOLLAS (1992)] und [ABDEL-AAL ET AL. (2004)] im Zusammenhang mit Gipsausfällungen bei der Phosphorsäureherstellung fanden bei $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ Verhältnissen deutlich unter 1,0 eine höhere Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Dies wird begründet mit der Abhängigkeit der Einbaugeschwindigkeit der Gitterionen (integration rates) von deren Konzentrationen in der Lösung sowie deren Einbaufrequenz (integration frequencies). Da Sulfationen bekanntlich deutlich voluminöser sind als Calciumionen, weisen Sulfationen eine schlechtere Adsorption und Einbaufrequenz auf. Eine höhere Anzahl an Sulfationen in der Lösung bzw. in der Adsorptionsschicht des Dihydratkristalls wirkt sich daher begünstigend auf das Kristallwachstum aus. Die Bindung der Calciumionen am Fließmittel bzw. die damit einhergehende Senkung des $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ Verhältnisses könnte sich dementsprechend sogar positiv auf das Wachstum der Dihydratkristalle auswirken.

3.3.9 Kristallwachstum

Entsprechend den in Abschnitt 3.3.8 genannten Ursachen lassen konduktometrische Untersuchungen keine Rückschlüsse zu, ob eine geringe Anzahl an Kristallen sehr schnell wächst oder ob eine Vielzahl an Kristallen zu einem verstärkten Wachstum der gesamten Kristallmasse führt. Aus diesem Grund erfolgt nachstehend die Betrachtung des Kristallwachstums basierend auf optischen Methoden.

Abbildung 54 zeigt die Referenzprobe der im Exsikkator getrockneten Suspensionstropfen sowie die Veränderungen, die sich in Anwesenheit der Fließmittel einstellen. In Folge der verhältnismäßig niedrigen Übersättigung und Reaktionsgeschwindigkeit bilden sich nahezu ideale Kristalle. Dabei entstehen sowohl nadelige Kristalle als auch tafelförmige Kristalle mit der für Calciumsulfatdihydrat typischen Schwalbenschwanzform. Der Vergleich mit den unter Anwesenheit von Melcret ausgebildeten Dihydratkristallen zeigt trotz hoher Fließmittelkonzentration keine signifikant veränderte Kristallform. Die Zugabe von 1,0 % Polycarboxylatfließmittel verursacht ein verstärktes Dickenwachstum der Dihydratkristalle. Abbildung 54 verdeutlicht zudem, dass die nadelförmigen Kristalle ein behindertes Längenwachstum aufweisen. Eine Erhöhung der Fließmittelkonzentration auf 2,0 % Melflux führt zu Dihydratkristallen mit stark verringertem Längen/Dickenverhältnis. Unter Verwendung von sehr hohen Konzentrationen des Polycarboxylatfließmittels (4,0 %) wird das Wachstum von typischen Dihydratkristallen verhindert. Es bilden sich stattdessen gedrungene Kristalle mit gut sichtbarer Spaltebene. Unter Anwesenheit von Melflux plus zeigen sich ebenfalls ein verstärktes Dickenwachstum der Schwalbenschwanzwillinge sowie ein vermindertes Längenwachstum der nadeligen Kristalle. Der Einfluss des Kammpolymers mit Phosphatgruppen ist jedoch um ein vielfaches geringer als im Fall des Polycarboxylates. Die Zugabe von 1,0 % Melflux plus führt zu größeren, gedrungeneren Kristallen. Eine Erhöhung der Konzentration auf 2 % bzw. 4 % verursacht jedoch kaum noch eine weitere Veränderung der Morphologie der Dihydratkristalle. Dennoch bewirkt solch eine Erhöhung der Fließmittelkonzentration eine weitere Verzögerung der Hydratation und der Versteifung. Der Versteifungsbeginn als Maß für den Verfilzungsgrad der Kristalle ist sowohl vom Hydratationsgrad als auch von der Kristallform abhängig. Die weitere Verzögerung der Versteifung, welche sich infolge der steigenden Fließmittelkonzentration und trotz gleichbleibender Kristallform einstellt, verweist auf eine untergeordnete Rolle der veränderten Kristallform. Der Versteifungsbeginn, d.h. der physikalische Prozess des Erhärtens, ist im Bereich hoher Fließmittelkonzentrationen stärker durch die verlangsamte Hydratation beeinflusst als durch die stärker gedrungene Kristallform.

Die veränderte Kristallmorphologie, am deutlichsten sichtbar unter Verwendung des Polycarboxylatfließmittels, verweist auf eine selektive Adsorption der Fließmittelmoleküle. Diese Behauptung kann anhand der verschiedenen Kristallebenen, welche die Grenzflächen ausbilden, untermauert werden. Die Fläche (110) wird sowohl durch Calciumionen als auch durch Sulfationen begrenzt. Auf der Fläche (111) liegen dagegen überwiegend die Calciumionen frei, [EDINGER (1973)]. Die Fläche (010) wird bevorzugt begrenzt durch Wassermoleküle, welche das Sulfat abschirmen, [FINOT ET AL. (2000), BASTIDAS ET AL. (2008)]. Folglich können die anionischen Gruppen der Fließmittel sowohl auf der Fläche (110) als auch auf der Fläche (111) adsorbieren, wobei die Fläche (111) vermutlich bevorzugt belegt wird. Die Affinität des Fließmittels, auf der Fläche (010) zu adsorbieren, ist voraussichtlich am geringsten.

Ein Blick auf die schematische Darstellung in Abbildung 54 verdeutlicht, dass die Adsorption von Fließmittelmolekülen auf der Fläche (111) das Längenwachstum der Kristalle behindern würde. Eine Belegung der Fläche (110) würde dagegen das Wachstum der Breite hemmen. Abbildung 54 verweist sowohl auf ein verstärktes Dickenwachstum der Schwalbenschwanzzwillinge als auch auf ein vermindertes Längenwachstum der nadeligen Kristalle und steht somit im Einklang mit einer bevorzugten Adsorption der Fließmittelmoleküle auf der Kristallebene (111).

Zur Erklärung, wie eine solche Adsorption das Wachstum der Kristallfläche hemmt, gibt es verschiedene Ansätze. Denkbar ist sowohl eine dauerhafte Belegung der Fläche als auch eine temporäre Belegung mit anschließender Resorption. Im Falle einer permanenten Belegung sind zudem zwei Aspekte der Behinderung zu beachten. Zum Einen erniedrigen die adsorbierten Fließmittelmoleküle die Grenzflächenenergie und können bereits dadurch eine Ausbildung der Fläche als Gleichgewichtsfläche (dominierende Fläche) bewirken. Zum Anderen ist ein Überwachsen der Fließmittelmoleküle durch Hydratationsprodukte zwar hypothetisch möglich, bedarf jedoch eines gewissen Aufwandes bzw. eines bestimmten Zeitraumes und stellt somit eine Behinderung dar.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Beeinflussung der Kristallmorphologie in der Reihenfolge Melcret < Melflux plus < Melflux zunimmt. Melflux plus stellt das am stärksten adsorbierende Fließmittel dar, nimmt jedoch hinsichtlich der Veränderung des Habitus der Dihydratkristalle nur eine Mittelstellung ein.

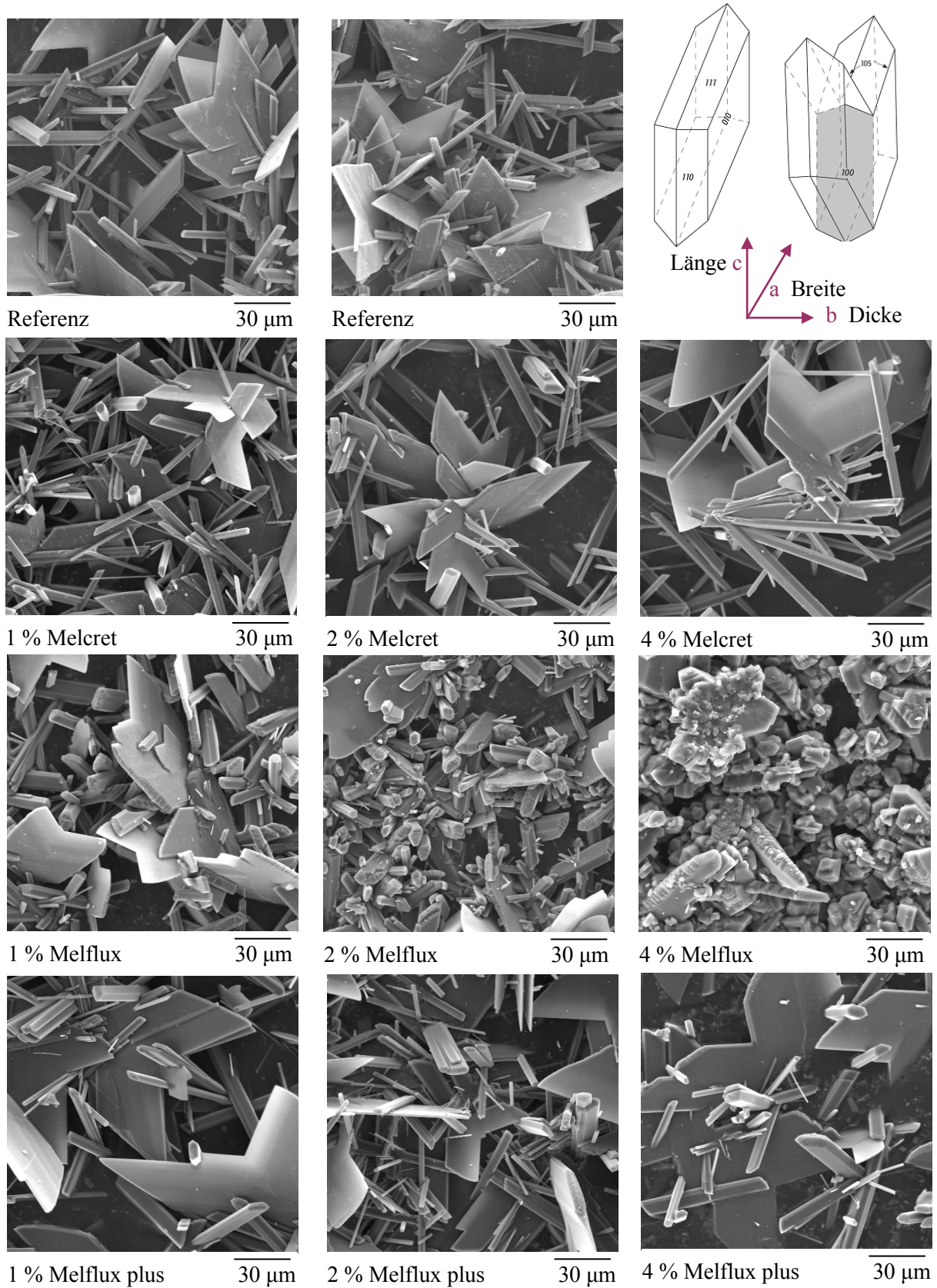


Abbildung 54 REM-Aufnahme getrockneter Suspensionstropfen (β -HH, neue Charge, $l/s = 200$, $20\text{ }^\circ\text{C}$) oben rechts schematische Darstellung Morphologie [GEODZ.COM]

In erhärteten Pasten führt die Verwendung von Fließmitteln im praxisrelevanten Konzentrationsbereich zu keiner Veränderung von Kristallmorphologie oder Gefüge, welche mittels Rasterelektronenmikroskopie erkennbar ist. Es bedarf daher einer starken Überdosierung der Fließmittel. Die Zugabe von 1,0 % bzw. 2,0 % Melcret oder Melflux plus verursacht keine signifikanten Veränderungen. Im Fall von Melflux lassen sich jedoch ein Anstieg der Kristallgröße und die damit einhergehende Vergrößerung des Gefüges erkennen (Abbildung 55). Aus den in Abschnitt 1.2.2 vorgestellten Literaturquellen ist bekannt, dass die Größe der Kristalle durch das Verhältnis der Keimbildungsgeschwindigkeit zur Kristallisationsgeschwindigkeit bestimmt wird. Die großen, gut ausgebildeten Dihydratkristalle lassen demgemäß auf eine geringe Anzahl an Keimen in der Anfangsphase schließen. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit der in Abschnitt 3.3.8 aufgezeigten Behinderung der Keimbildung, welche in Anwesenheit des Polycarboxylatfließmittels am stärksten ausgeprägt ist. Die vergrößerte Kristallmatrix und die gedrungeneren Form der unter Anwesenheit von Melflux ausgebildeten Dihydratkristalle bedingt einen sichtlich verringerten Verfilzungsgrad. Die Änderung der Kristallform trägt folglich zur Verzögerung des physikalischen Prozesses der Erhärtung bei und untermauert die Ergebnisse der Versteifungszeiten in Abschnitt 3.3.5. Wie bereits erläutert, ist dieser Prozess jedoch nicht dominierend gegenüber der Verzögerung des Hydratationsfortschritts. Die Bilder widerlegen weiterhin die in Abschnitt 3.3.8 formulierte Theorie des positiven Einflusses der Partikeldispersierung durch einen erhöhten Anteil an frei zugänglicher Dihydratoberfläche.

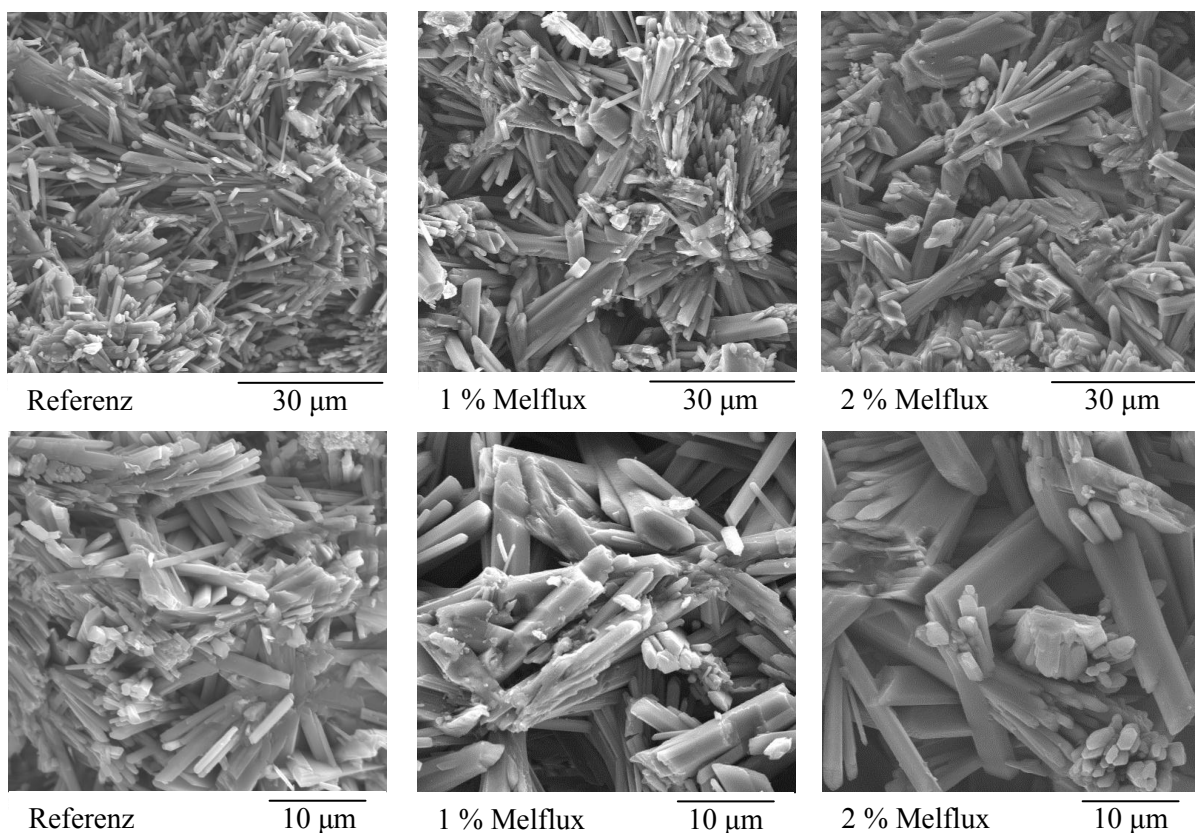


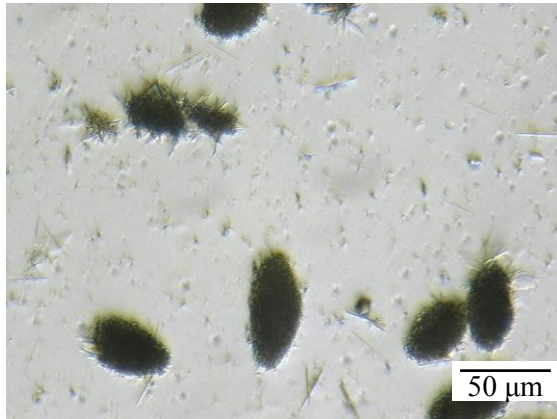
Abbildung 55 REM-Aufnahmen (Stuckgips, $w/s = 0,7$, 24 h Hydratation)

Die rasterelektronischen Aufnahmen zeigen Kristalle in ihrer endgültigen Form, d.h. als Produkt aus Keimbildung, primär stattfindendem Kristallwachstum und Umkristallisation (Ostwald-Reifung). Um den Einfluss der Zusätze auf das primär stattfindende Kristallwachstum darzustellen, folgt nachstehend die Betrachtung von in situ Lichtmikroskopieuntersuchungen an Suspensionen.

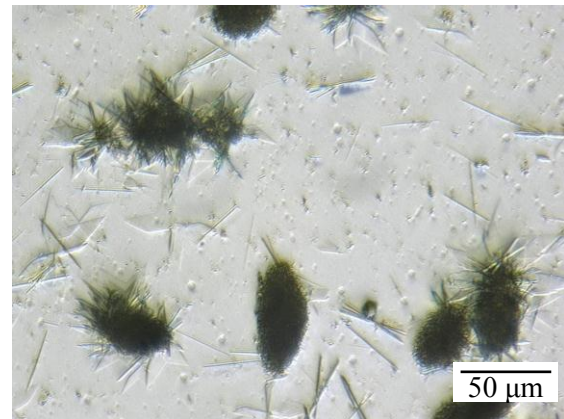
Bei den Untersuchungen wurde zunächst festgestellt, dass bis zu einer Konzentration von 0,1 % keines der Fließmittel das beobachtete Kristallwachstum signifikant verzögert. Wird die Zugabemenge auf 0,2 % erhöht, zeigen sich bei Verwendung von Melflux und Melflux plus Unterschiede im Bereich der feinsten Partikel. Zu Beginn der Reaktion liegen sehr viele feine Partikel vor, die sich erst im Laufe der Reaktion auflösen. Hierbei könnte es sich um erste kleine Dihydratkristalle handeln, welche durch die Adsorption von Fließmitteln am Wachstum gehindert werden und sich später infolge der Ostwald-Reifung wieder auflösen. Lasergranulometrische Untersuchungen lassen jedoch keinen signifikanten Anstieg der feinen Partikel erkennen. Eine zweite mögliche Erklärung für die feinen Partikel ist die Dispergierwirkung der Fließmittel. Während in der Referenzprobe kleinste Partikel ungehindert agglomerieren können, d.h. größere Partikelansammlungen bilden, verhindert die Zugabe von Fließmittel die Entstehung solcher Partikelanhäufungen im Tropfen. Es ist daher denkbar, dass die Dispergierung der feinsten Partikel zu einer scheinbar feineren Partikelgrößenverteilung führt.

Weiterhin veranschaulicht Abbildung 56 das Wachstum der nadel- und tafelförmigen Dihydratkristalle. Bei den großen, gerundeten Partikeln handelt es sich um Halbhydratpartikel. Die Verwendung von 0,2 % Melcret oder Melflux plus verursacht keine signifikanten Änderungen des Zeitraums, bis erste Dihydratkristalle sichtbar werden. Lediglich bei Zugabe von Melflux verlängert sich dieser Zeitraum geringfügig. Die ausgebildeten Kristalle wachsen jedoch nur minimal verlangsamt im Vergleich zur Referenz. Erst ab einer Konzentration von 0,5 % Melcret werden die Kristalle leicht verzögert sichtbar, das Kristallwachstum (Zunahme Kristallgröße) erscheint jedoch immer noch unbeeinflusst. Melflux und Melflux plus führen bei einer Konzentration von 0,5 % sowohl zu einer Verlängerung der Zeit, bis erste Kristalle sichtbar werden, als auch zu einer Verzögerung des weiteren Kristallwachstums. Dabei verzögert Melflux die Reaktion etwas stärker als Melflux plus. Abbildung 56 zeigt dieses Verhalten an lichtmikroskopischen Aufnahmen exemplarisch als Gegenüberstellung der Referenz mit 0,5 % Melflux sowie 0,5 % Melflux plus. Die Größe der vorliegenden Kristalle ist in den Bildern auf der linken Seite in etwa vergleichbar. Die Bilder auf der rechten Seite zeigen die Proben 5 Minuten später. Es lässt sich erkennen, dass die Dihydratkristalle der Referenzprobe deutlich stärker gewachsen sind als die der PCE-haltigen Probe. Eine deutlich geringere Verzögerung verursacht das Fließmittel Melflux plus. Die Versuche bestätigten zweifelsfrei, dass die Kristallwachstumsgeschwindigkeit des Dihydrats durch die Anwesenheit von Fließmitteln vermindert wird. Dabei untermauern die Lichtmikroskopaufnahmen die bereits erläuterte Reihenfolge der Verzögerungswirkung: Melcret < Melflux plus < Melflux. Die Ergebnisse stehen in Übereinstimmung mit der verminderten Hydratationsintensität der fließmittelhaltigen Proben (Abschnitt 3.3.5).

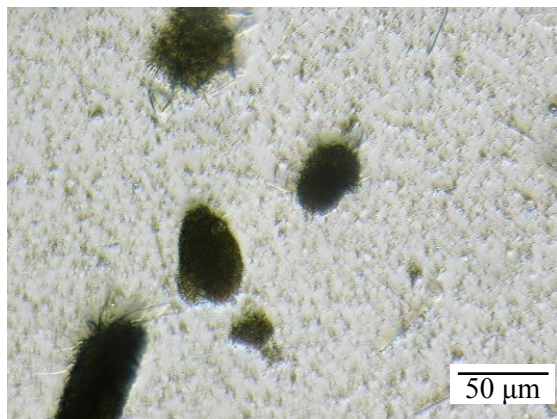
Zusammenfassend lässt sich folglich feststellen, dass die Fließmittel sowohl die Keimbildung als auch das Kristallwachstum behindern. Dabei ändert sich das Verhältnis der Keimbildungsgeschwindigkeit zur Kristallisationsgeschwindigkeit zugunsten der Kristallisation. In Folge dessen entstehen große, gut ausgebildete Dihydratkristalle.



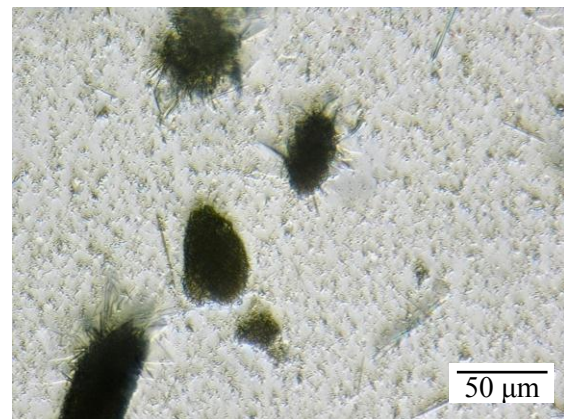
Referenz – 9:15 [min:s]



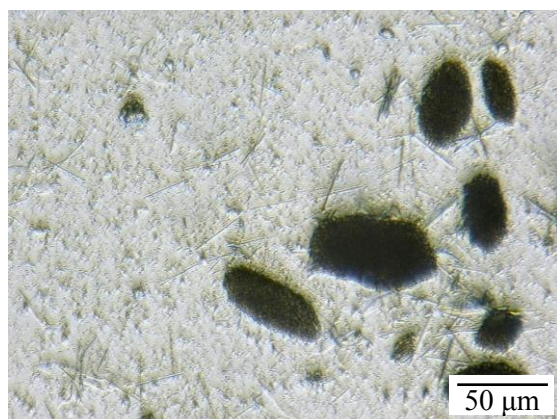
Referenz – 14:15 [min:s]



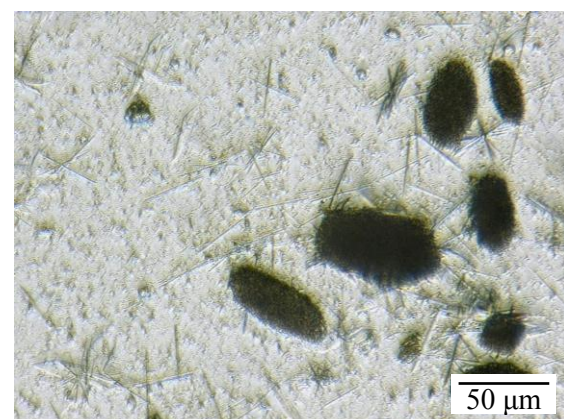
0,5 % Melflux – 15:15 [min:s]



0,5 % Melflux – 20:15 [min:s]



0,5 % Melflux plus – 15:15 [min:s]



0,5 % Melflux plus – 20:15 [min:s]

Abbildung 56 Lichtmikroskopaufnahmen zur Kristallisation des Dihydrats in Abhängigkeit von der Fließmittelkonzentration (β -HH, $l/s = 20, 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

3.4 Zusammenfassung

Die vorgestellten Ergebnisse veranschaulichen die Unterschiede in der Wirkung von Polykondensat- und Polycarboxylatfließmittel sowie der jüngsten Dispersionstechnologie der BASF, einem Kammpolymer mit Phosphatgruppen. Untersuchungen zur Verflüssigungswirkung der Fließmittel zeigen, dass diese in der Reihenfolge Melcret < Melflux < Melflux plus zunimmt. Dabei weist das Kammpolymer mit Phosphatgruppen, das am stärksten verflüssigende Additiv, die stärkste Adsorptionsneigung auf. Die Gegenüberstellung von Polykondensat- und Polycarboxylatfließmittel lässt einen solchen Zusammenhang jedoch nicht erkennen. Eine direkte Korrelation zwischen Verflüssigungswirkung und Adsorptionsneigung besteht folglich nicht. Messungen zum Einfluss der Fließmittel auf die Oberflächenspannung zeigen, dass mit steigender Verflüssigungswirkung der Fließmittel die Oberflächenspannung des Wassers zunehmend verringert wird. Die Ergebnisse verweisen auf einen zusätzlichen Dispergiereffekt und stellen ein Argument gegen die Auffassung dar, dass lediglich der adsorbierte Anteil des Fließmittels zu einer Dispergierung der Partikel führt.

Neben den gewünschten Effekten weisen die Fließmittel häufig auch eine Verzögerung der Hydratation des Bindemittels als unerwünschte Nebenwirkung auf. Ursächlich für diese fließmittelinduzierte Verzögerung ist eine Behinderung der Keimbildung und des Kristallwachstums. Leitfähigkeitsuntersuchungen an fließmittelhaltigen Calciumsulfatsuspensionen zeigen, wie die Zugabe von Fließmittel die Dihydratkeimbildung behindert und somit maßgeblich zur Verzögerung des Hydratationsprozesses beiträgt. Lichtmikroskopische Aufnahmen lassen zudem erkennen, dass das Wachstum der einzelnen Kristalle bei hohen Fließmittelkonzentrationen beeinträchtigt wird. Sowohl der Hydratationsverlauf von β -HH-Pasten als auch die Teilprozesse Keimbildung und Kristallwachstum zeigen eine zunehmende Verzögerung der Reaktion in der Reihenfolge Polykondensat < Kammpolymer mit Phosphatgruppen < Polycarboxylatether. Die neue Fließmittelgeneration zeigt folglich nicht nur eine stärkere Verflüssigungswirkung als die herkömmlichen Fließmittel, auch die unerwünschte Nebenwirkung der Verzögerung der Hydratation ist im Vergleich zum Polycarboxylat maßgeblich reduziert.

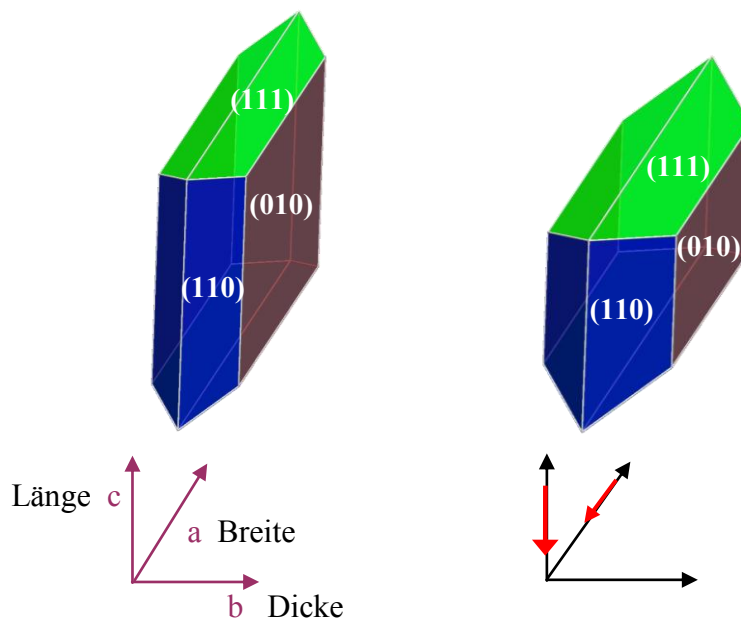


Abbildung 57 Beeinflussung Kristallform - Referenz (links) und unter Fließmittelzugabe (rechts)

Untersuchungen zur Auflösung von Calciumsulfathalhydrat zeigen sowohl anhand der Ionenkonzentration als auch anhand der Partikelgrößenverteilung eine Behinderung des Auflösungsprozesses in Anwesenheit der Fließmittel. Die Ergebnisse lassen eine partielle Belegung der Halhydratoberflächen mit Fließmittelmolekülen vermuten.

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen eine veränderte Morphologie der Dihydratkristalle auf und verweisen somit auf eine selektive Belegung der Dihydratoberflächen mit Fließmittelmolekülen. Tendenziell verursachen Fließmittel sowohl ein verstärktes Dickenwachstum als auch ein vermindertes Längenwachstum der Kristalle (Abbildung 57).

Die Verwendung von Fließmitteln kann bekanntlich die Festigkeit des erhärteten Calciumsulfates steigern, indem bei gleicher Konsistenz die Menge des Zugabewassers verringert wird. Untersuchungen bei konstantem Wasser/ Feststoff -Verhältnis zeigen, dass die drei verwendeten Fließmittel selbst kaum eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften verursachen.

Tabelle 5 Einfluss der Fließmittel im System Calciumsulfathalhydrat

Wirkung	Melcret (Polykondensat)	Melflux (Polycarboxylat)	Melflux plus (Kammpolymer mit Phosphatgruppen)
Verflüssigung	+	++	+++
Stabilität der Mischung	+++	+	++
Verzögerung Hydratation und Verfestigung	+	+++	++
Verzögerung Halhydratauflösung	+	+++	++
Verzögerung Keimbildung und Kristallwachstum	+	+++	++
Festigkeitsbeeinflussung	-	-	-
Adsorptionsfähigkeit	++	+	+++
Einfluss auf Oberflächenspannung	+	++	+++

Die wichtigsten Ergebnisse zum Einfluss der Fließmittel im System Calciumsulfathalhydrat lassen sich qualitativ wie oben stehend zusammenfassen.

4 Gesamtzusammenfassung

In der praktischen Anwendung werden den Calciumsulfatbindemitteln Kombinationen verschiedenster Zusätze beigegeben, um den Anforderungen an den jeweiligen Anwendungsbereich gerecht zu werden. Ein Verständnis für die **Wirkungsweise der verschiedenen Zusätze** wird folglich mit steigender Komplexität moderner Bindemittelrezepturen zunehmend wichtiger. In der vorliegenden Arbeit werden die Auswirkungen von Alkalisalzen und Fließmitteln auf die verschiedenen Phasen der Hydratation von Calciumsulfathalbhydrat systematisch analysiert und anschließend diskutiert.

Die Charakterisierung des Einflusses der verschiedenen Zusatzmittel auf den Hydratationsverlauf und die Versteifung des Calciumsulfathalhydrates erfolgt mittels Differenzkalorimetrie und der Ermittlung des Versteifungsbeginns. Die Beurteilung der mechanischen Eigenschaften des erhärteten Bindemittelgemisches basiert auf Druck- und Biegezugfestigkeitsprüfungen. Zur Untersuchung der Auflösung des Calciumsulfathalhydrates werden folgende **Methoden** eingesetzt: thermodynamische Berechnungen, induktive gekoppelte Plasma-Emissionsspektometrie, quantitative Röntgenphasenanalyse und Lasergranulometrie. Für die Betrachtung der Keimbildung kommen Konduktometrie, Spektralphotometrie, quantitative Röntgenphasenanalyse und Lasergranulometrie zur Anwendung. Um den Einfluss der Zusätze auf das Kristallwachstum zu bestimmen, werden Rasterelektronenmikroskopie und Lichtmikroskopie angewandt. Die Charakterisierung der Verflüssigungswirkung der Fließmittel erfolgt auf Grundlage von Fließmaß sowie Auslaufzeit und wird ergänzt durch Untersuchungen zur Adsorptions- und Dispergierfähigkeit.

Im **ersten Teil** der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, dass **Alkalisulfate und Alkalichloride** die Hydratation von Calciumsulfathalbhydrat in unterschiedlicher Weise beeinflussen. Die Beschleunigungswirkung der gleichionigen Zusätzen K_2SO_4 und Na_2SO_4 wird sowohl durch eine verbesserte Keimbildung als auch durch einen Anstieg der Kristallwachstumsgeschwindigkeit verursacht. Dabei begünstigt die Zunahme der relativen Übersättigung beide Prozesse. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass es zur Beschleunigung durch Alkalisulfate keiner Doppelsalzbildung bedarf. Während Alkalisulfate die Dihydratkeimbildung begünstigen, wird diese bei Zugabe von KCl und $NaCl$ verzögert. Ein Beschleunigungseffekt setzt erst später in der Phase des Kristallwachstums ein. Als Ursache kann die höhere Calcium- und Sulfatkonzentration genannt werden, welche infolge der stärkeren Halbhydratlöslichkeit entsteht. Es kann aufgezeigt werden, dass sich die Wirkung der zugegebenen Ionen auf den Gesamtverlauf der Hydratation, die Auflösung des Halbhydrates und die Dihydratkeimbildung entsprechend der Hofmeister-Serie (Einstufung der Salze hinsichtlich ihrer proteinfällenden Wirkung) einordnen lässt. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die veränderte Auflösungsgeschwindigkeit des Halbhydrates in Hinblick auf den Gesamtprozess der Beschleunigung von untergeordneter Bedeutung ist.

Eine schematische Abbildung zum **Wirkmechanismus der Alkalisalze** im Calciumsulfatsystem findet sich in Abschnitt 1.1. Die Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit geben Aufschluss über die Ursachen der stärkeren Beschleunigungswirkung von Alkalisulfat im Vergleich zu Alkalichlorid. Im Rahmen der gewählten Zusätze zeigt sich, dass Alkalisalze, welche sowohl die Keimbildung als auch das Kristallwachstum begünstigen, den Gesamtprozess der Hydratation erwartungsgemäß intensiver beschleunigen als Zusätze, die lediglich das Kristallwachstum verbessern.

Anhand der Alkalichloride kann aufgezeigt werden, dass eine Behinderung der Keimbildung durch ein erhöhtes Kristallwachstum zwar mehr als kompensiert werden kann, die resultierende Beschleunigung des Gesamtprozesses jedoch geringer ist als die der Alkalisulfate.

Entsprechend dem Eintrag an Anionen und Kationen bewirkt die Zugabe von Alkalisulfaten und Alkalichloriden eine Veränderung der Kristallform, was auf eine selektive Behinderung der verschiedenen Kristallflächen des Dihydrats hinweist. Dabei zeigt sich, dass sowohl Alkalisulfate als auch Alkalichloride die Fläche (110) und somit das Breitenwachstum der Kristalle behindern. Die Fläche (111) dagegen wird bevorzugt durch Alkalichlorid beeinflusst, wodurch es zu einem verringerten Längenwachstum der Kristalle kommt. Eine schematische Darstellung zum Einfluss der Alkalisalze auf die Kristallform zeigt Abbildung 32.

Weitere Unterschiede hinsichtlich der Wirkung von Alkalisulfaten und Alkalichloriden zeigen sich in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften der erhärteten Prüfprismen. Während sowohl Kalium- als auch Natriumsulfat die Druck- und Biegezugfestigkeit der Proben leicht verringert, verursachen Kalium- und Natriumchlorid keinerlei Festigkeitsverlust.

Diese oben genannten Erkenntnisse tragen zum **besseren Verständnis der Wirksamkeit von Alkalisalzen** bei und sind daher von bedeutender Relevanz für die praktische Anwendung von Calciumsulfaten. Sie erlauben eine gezielte Auswahl des Beschleunigers entsprechend des gewünschten Teilprozesses der Hydratation, welcher beschleunigt werden soll. Dies ermöglicht eine sinnvolle Kombination von Verzögerer und Beschleuniger ohne ein gegenseitiges Aufheben der Wirkung. Weiterhin enthalten die Ergebnisse nützliche Hinweise zum Einfluss der Alkalisalze auf Kristallform und Festigkeitseigenschaften.

Der **zweite Teil** der vorliegenden Arbeit präsentiert eine systematische Betrachtung der Wirkungsweise dreier Fließmittelgruppen im Calciumsulfatsystem. Bei den verwendeten Fließmitteln handelte es sich um Produkte der Firma BASF. Zur Anwendung kamen Melcret 600 L (als Vertreter der Polykondensate), Melflux 2390 L (als Beispiel für Polycarboxylatether) und Melflux plus 1086 L (die neueste Dispersionstechnologie der BASF, ein Kammpolymer mit Phosphatgruppen).

Die Untersuchungen zur **Verflüssigungswirkung** der Fließmittel haben gezeigt, dass diese in der Reihenfolge Polykondensat < Polycarboxylatether < Kammpolymer mit Phosphatgruppen zunimmt. Dabei weist Melflux plus, d.h. das am stärksten verflüssigende Additiv, die stärkste Adsorptionsneigung auf. Die Gegenüberstellung von Melcret und Melflux lässt einen solchen Zusammenhang jedoch nicht erkennen. Eine direkte Korrelation zwischen Verflüssigungswirkung und Adsorptionsneigung besteht folglich nicht. Ergänzend wurden daher Messungen zum Einfluss der Fließmittel auf die Oberflächenspannung durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, dass mit steigender Verflüssigungswirkung der Fließmittel die Oberflächenspannung von Wasser zunehmend verringert wird. Die Ergebnisse stellen somit ein Argument gegen die Auffassung dar, dass lediglich der adsorbierte Anteil des Fließmittels zu einer Dispergierung der Partikel führt.

Eine in der Praxis häufig beobachtete, unerwünschte Nebenwirkung der Fließmittel ist die **Verzögerung der Hydratation des Bindemittels**. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Ursache für diese fließmittelinduzierte Verzögerung in der Behinderung von Keimbildung und Kristallwachstum zu finden ist.

Leitfähigkeitsuntersuchungen an fließmittelhaltigen Calciumsulfatsuspensionen zeigen, wie die Zugabe von Fließmitteln die Dihydratkeimbildung behindert und somit maßgeblich zur Verzögerung des Hydratationsprozesses beiträgt. Lichtmikroskopische Aufnahmen lassen erkennen, dass das Wachstum der einzelnen Kristalle bei hohen Fließmittelkonzentrationen beeinträchtigt wird. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Hydratationsverlaufes zeigen die Teilprozesse Keimbildung und Kristallwachstum eine zunehmende Verzögerung der Reaktion in der Reihenfolge Polykondensat < Kammpolymer mit Phosphatgruppen < Polycarboxylatether. Die neue Fließmittelgeneration zeigt folglich nicht nur eine stärkere Verflüssigungswirkung als die herkömmlichen Fließmittel, auch die unerwünschte Nebenwirkung der Verzögerung der Hydratation ist im Vergleich zum Polycarboxylat maßgeblich reduziert.

Untersuchungen zur Auflösung von Calciumsulfathalhydrat zeigen sowohl anhand der Ionenkonzentration als auch anhand der Partikelgrößenverteilung eine **Behinderung des Auflösungsprozesses** in Anwesenheit der Fließmittel. Die Ergebnisse lassen eine **partielle Belegung der Halhydratoberflächen** mit Fließmittelmolekülen vermuten. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen untermauern zudem die Theorie der **selektiven Belegung der Dihydratoberflächen** mit Fließmittelmolekülen. Tendenziell verursachen Fließmittel sowohl ein verstärktes Dickenwachstum als auch ein vermindertes Längenwachstum der Kristalle (Abbildung 58).

Die mechanischen Eigenschaften der erhärteten Prüfprismen können bekanntlich durch die Zugabe von Fließmitteln verbessert werden, indem bei gleicher Konsistenz die Menge des Zugabewassers verringert wird. Unter Verwendung eines konstanten Wasser/Feststoff-Verhältnisses konnte in der vorliegenden Arbeit aufgezeigt werden, dass die drei verwendeten Fließmittel selbst kaum eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften verursachen.

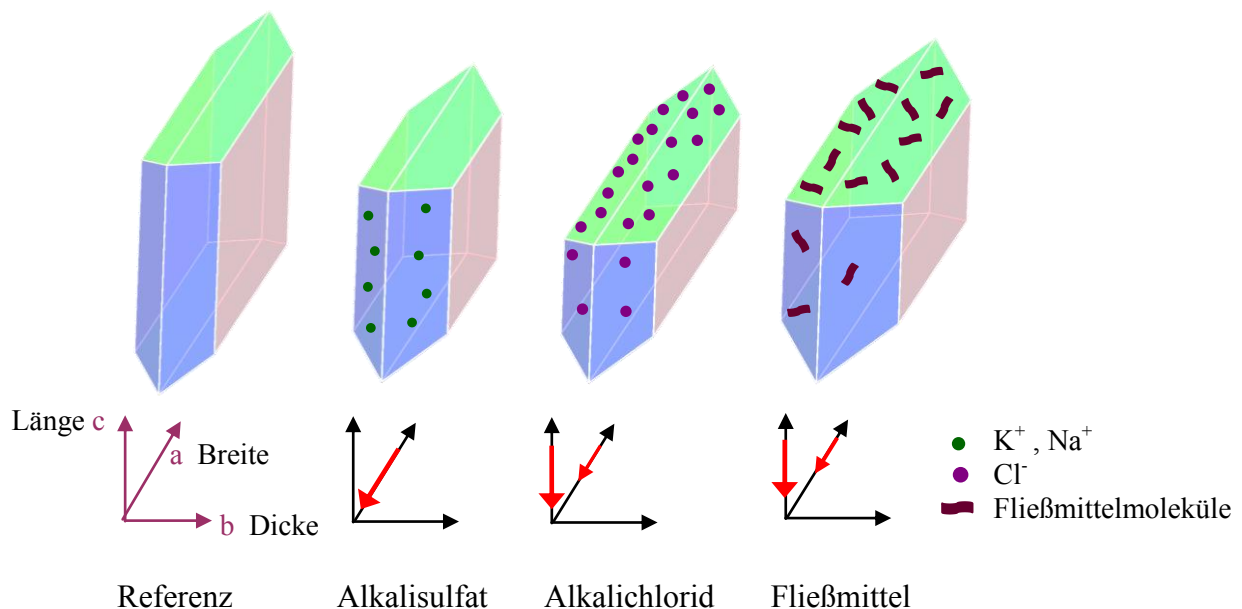


Abbildung 58 selektive Beeinflussung der Kristallform durch Fremdionen und Fließmittel

Aus den Ergebnissen zum Einfluss der Alkalisalze und Fließmittel auf die Kristallform von Calciumsulfatdihydrat lässt sich obenstehendes **Modell für die partielle Belegung der Dihydratoberflächen** entwickeln.

5 Literatur

ABDEL-AAL ET AL. (2004)

Abdel-Aal, E. A., Rashad, M. M., El-Shall, H.: Crystallization of calcium sulfate dihydrate at different supersaturation ratios and different free sulfate concentrations, *Cryst. Res. Technol.* 2004 (39), S. 313 - 321

ABDUSSALJAMOV (2003)

Abdussaljamov, B.: Untersuchungen zur hygro-mechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat. Dissertation, 2003, Bauhaus-Universität Weimar

AİTCIN (1998)

Aİtcin, P-C.: High-performance concrete, E & FN Spon, 1998

ALBRECHT (1954)

Albrecht, W.: Über die Raumänderungen von Gips, *Zement-Kalk-Gips*, 1954 (4), Heft 10, S. 385 - 389

ALIMI ET AL. (2003)

Alimi, F., Elfil, H., Gadri, A.: Kinetics of the precipitation of calcium sulphate dihydrate in a desalination unit, *Desalination*, 157, 2003, S. 9 - 16

ALIMI ET AL. (2004)

Alimi, F., Gadri, A.: Kinetics and morphology of formed gypsum, *Desalination*, 2004 (166), S. 427 - 434

AMATHIEU, BOISTELLE (1986)

Amathieu, L., Boistelle, R.: Improvement of the mechanical properties of set plasters by means of four organic additives including {101} faces, *Journal of Crystal Growth*, 1986, S.169 - 177

AMATHIEU, BOISTELLE (1987)

Amathieu, L., Boistelle, R.: Zur Fremdstoffbeeinflussung des Wachstums von Gips: Auswirkungen auf die Kinetik der Hydratation, auf die Kristalltextur und die mechanischen Eigenschaften, *Chemie Ingenieur Technik*, 1987 (59), Nr.11, S. 858 - 860

BADENS ET AL. (1999)

Badens, E., Veessler, S., Boistelle, R.: Crystallization of gypsum from hemihydrate in presence of additives, *Journal of Crystal Growth*, 1999 (198-199), S. 704-709

BABUŠKIN (1986)

Babuškin, V. I.; Matveev, G.M., Mčedlov-Petrosjan, O. P.: *Thermodynamik der Silikate*, 2- Auflage, Moskau, 1986 (in Russisch)

BASTIDAS ET AL. (2008)

Bastidas, J.C., Pawlak, J.J., Venditti, R.A., Heitmann, J.A., Hubbe, M.A., Kadla, J.F.: A colloidal probe microscopy study of cellulose/gypsum interactions, *Materials Characterization*, 2008 (59), Nr. 2, S. 144 - 150

BECHERER, FIEDLER (1955)

Becherer, G., Fiedler, H.: Über röntgenografische Untersuchungen des Abbindevorgangs bei Gips. *Silikattechnik*, 1955 (6), Heft 7, S.292 - 295

BELLMANN (2005)

Bellmann, F.: Zur Bildung des Minerals Thaumasit beim Sulfatangriff auf Beton, Diss., F. A.-Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar, 2005

BERTOLDI (1976)

Bertoldi G.A.: Untersuchungen zur Beeinflussung des Versteifungsanfangs und des Versteifungsendes an Stuckgips. Zement-Kalk-Gips, 1976, Heft 5, S.223 -226

BINNEWIES ET AL. (2004)

Binnewies, M., Jäckel, M., Willner, H.: Allgemeine und Anorganische Chemie, Spektrum Akademischer Verlag, 2004

BOCK (1961)

Bock, E.: On the solubility of anhydrous calcium sulphate and of gypsum in concentrated solutions of sodium chloride at 25° C, 30°C, 40°C, and 50° C, Can. J. Chem., 1961 (39), S. 1746 - 1751

BOSBACH, RAMMENSEE (1994)

Bosbach, D., Rammensee, W.: In situ investigation of growth and dissolution on the (010) surface of gypsum by Scanning Force Microscopy, Geochimica et Cosmochimica Acta., 1994 (58), Nr. 2, S. 843 – 849

BOSBACH, HOHELLA (1996)

Bosbach, D., Hochella Jr., M.F.: Gypsum growth in the presence of growth inhibitors: A scanning force microscopy study, Chemical Geology, 1996 (132), Nr.1-4 SPEC. ISS., S. 227-236

BRAND, BOSBACH ET AL. (2001)

Brand, F., Bosbach D.: Bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) dissolution and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) precipitation in the presence of cellulose ethers. Journal of Crystal Growth, 2001, Nr. 233, S. 837 - 845

BRANDSE ET AL. (1977)

Brandse, W.P., Rosmalen, G.M., Brouwer, G.: The influence of sodium chloride on the crystallization rate of gypsum, 1977 Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry , 1977 (11), S. 2007 - 2010

BRÄU (2011)

Bräu, M: New Dispersants for Gypsum Wallboards, 1. Weimarer Gipstagung, 2011, S. 123 - 128

BRÄUTIGAM ET AL. (1983)

Bräutigam G., Emons, H.-H., Hellmold, P., Holldorf, H., Kümmel, R., Martens, H.- J.: Technische anorganische Chemie. 3. Auflage (1983), Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie

BUDNIKOFF (1927)

Budnikoff, P.P.: Zur Theorie der Erhärtung des Stuckgipses und zur Frage der Existenz von löslichem Anhydrit, Kolloid-Zeitschrift 1927, Nr. 42, S. 149 - 154

CAMERON, SEIDELL (1902)

Cameron, F. K., Seidell, A.: Solubility of gypsum in aqueous solutions of certain electrolytes, Journal of physical chemistry, 1901, S. 643 - 655

CAVAZZI (1913)

Cavazzi, A.: Das gelatinöse Kalziumsulfat und das „Abbinden“ des Gipses. Kolloid-Zeitschrift, 1913 (12), S.196 - 201

CHATTERJI, KAPSE (1963)

A. K. Chatterji, G.W. Kapse, „ Rheology of dilute aqueous suspensions of some reactive solids“, Nature, 1963, Nr. 200, S. 868 - 870

CHRISTOFFERSEN ET AL. (1982)

Christoffersen, M. R., Christoffersen, J., Weijnen, M. P. C., Van Rosmalen, G. M.: Crystal growth of calcium sulphate dihydrate at low supersaturation, Journal of Crystal Growth 1982 (58), S. 585 - 595

CONLEY, BUNDY (1958)

Conley R. F., Bundy, W. M.: Mechanism of gypsification, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1958 (15), S. 57 - 72

CÖLFEN, ANTONIETTI (2008)

Cölfen, H., Antonietti, M.: *Mesocrystals and nonclassical crystallization*, Wiley, 2008

DEAN, DIXON (1951)

Dean, R. B., Dixon, W. J.: Simplified Statistics for Small Numbers of Observations, *Analytical Chemistry*, 1951 (23), Nr. 4, S. 636 - 638

DUMA (1977)

Duma, G.: Gips von tonähnlicher Bildsamkeit, *ZKG*, 1977, Nr.5, S. 231 - 234

DÖRFLER (2002)

Dörfler, H.: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer, 2002

EDINGER (1973)

Edinger, S.E.: The growth of gypsum - an investigation of the factors which affect the size and growth rates of the habit faces of gypsum", *Journal of Crystal Growth*, 1973 (18), S. 217 - 224

EIPELHAUER (1963)

Eipelhauer, E.: Topochemische Hydratationsvorgänge beim Abbinden von Gips, *Zement-Kalk-Gips*, 1963, Heft 1, S. 9 - 12

ENGEL, REID (2006)

Engel, T., Reid, P.: *Physikalische Chemie*, Pearson Studium, 2006

FIEDLER (1958)

Fiedler, H.: Über röntgenografische Untersuchungen des Abbindevorganges bei Gips mit Kleinwinkelstreuung und Debye-Scherrer- Verfahren, *Silikatechnik*, 1958 (9), Nr. 12, S. 546 - 551

FINOT ET AL. (2000)

Finot, E., Lesniewska, E., Mutin, J.-C., Goudonnet, J.-P.: Investigations of surface forces between gypsum microcrystals in air using atomic force microscopy, *Langmuir*, 2000 (16), Nr.9, S. 4237 - 4244

FISCHER, H.-B. (1994)

Fischer, H.-B.: Ursachen des Leitfähigkeitsabfalls während der Hydratation von Gipsmischungen, *Zement-Kalk-Gips*, 1994 (47), Nr. 5, Seite 288 - 292

FISCHER, GROSCH (1966)

Fischer, K.W., Grosch, P.: Hydratationsthermuntersuchungen über die Wirksamkeit von Kaliumsulfat und saurer Anreger bei Porenanhydrit, *Silikatechnik*, 1966, S.17 - 19

FISCHER, H.-B., HENNING (1991)

Fischer, H.-B., Henning O.: Zur Messung der Verzögerung der Hydratation von Branntgips. *Silikatechnik*, 1991 (42), Nr. 10, S. 333 - 337

FISCHER, H.-B., WERNER (1994)

Fischer, H.-B., Werner, M.: Hydratationsverhalten von Gipsmischungen, *Stuck/Putz/Trockenbau*, 1994, Heft 9, S. 16 - 22

FISCHER ET AL. (2009)

Fischer, H.-B., Nowak, S., Müller, M., Hartmann, M., Pflug, C.: Calciumsulfatbindemittel und ihr Reaktionsvermögen, *17.ibausil*, 2009, Band 1, S. 0393 - 0406

FISCHER, K.W. (1963)

Fischer, K.W.: Zum Hydratationsmechanismus von Halbhydratplaster., Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar, 1963 (10), Nr. 3, S.351 - 371

FORG (1989)

Forg, G.: Einfluss von verschiedenen Verzögerern auf die Kristallisation und die Festigkeiten von Stuckgips, Zement-Kalk-Gips, 1989 (42), Nr.5, S. 229-232

FLATT, HOUST (2001)

Flatt, R.J., Houst, Y.F.: A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers, Cement and Concrete Research, 2001 (31), S. 1169 - 1176

FLÖRKE (1952)

Flörke O.W.: Kristallographische und röntgenometrische Untersuchungen im System $\text{CaSO}_4 - \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Neues Jb. Mineral. Abh., 1952, Nr.4., S. 189 - 240

FOERST (1957)

Foerst, W.: Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie, 3. Auflage, Band 8, 1957. Urban & Schwarzenberg. München

FÖRTHNER (2011)

Förthner, S.: Untersuchungen zur Kristallisation und zur Kristallmorphologiebeeinflussung von Gipsen zur Steuerung der makro-physikalischen Kenngrößen, Diss., Naturwissenschaftliche Fakultät, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 2011

GENSEL (1970)

Gensel, J.: Ultraschalluntersuchungen an erstarrenden Bindemitteln, Baustoffindustrie 1970, Heft 1, S. 19-22

GEODZ.COM

<http://www.geodz.com/deu/d/Zwillinge>

GUAN ET AL. (2010)

Guan, B., Ye, Q., Zhang, J., Lou, W., Wu, Z.: Interaction between α -calcium sulfate hemihydrate and superplasticizer from the point of adsorption characteristics, hydration and hardening process, Cement and Concrete Research, 2010 (40), Nr. 2, S. 253 - 259

HALL, CULLEN (1996)

Hall, C., Cullen, D.C.: Scanning force microscopy of gypsum dissolution and crystal growth, AIChE Journal, 1996 (42), Nr.1, S.232-238

HARTMANN ET AL. (2010)

Hartmann, M., Fischer, H.-B., Bräu, M.: On the suitability of K_2CO_3 and Na_2CO_3 for the acceleration of gypsum plaster hydration, 5th Russian Gypsum Conference, 2010, Band 5, S. 266 - 271

HAUBERT, KRÖNERT (1977)

Haubert, P., Krönert, W.: Untersuchungen zu den ersten Stadien des Abbindens von Gips, Tonindustriezeitung, 1977, Nr. 2, S.28-32

HE ET AL. (1994)

He, S., Oddo, J.E., Tomson, M.B.: The Nucleation Kinetics of Calcium Sulfate Dihydrate in NaCl Solutions up to 6 m and 90, Journal of Colloid And Interface Science, 1994 (162), S. 297 - 303

HEINZE (2000)

Heinze, G.: Handbuch der Agglomerationstechnik, Wiley-VCH, 2000

HENNING, KNÖFEL (1997)

Henning, O., Knöfel, D.: Baustoffchemie – Eine Einführung für Bauingenieure und Architekten, 5. Auflage, Verlag für Bauwesen, Berlin, 1997

HUMMEL (1999)

Hummel H.-U.: „Im Labyrinth der Gipsphasen“, Irrwege für Kristallographen – Zielpfade für Stukkateure, Vortragsmaterial 1999, 1-9

HUMMEL ET AL. (2001)

Hummel H.-U., Abdussalamow, B., Fischer, H.-B., Stark, J.: Untersuchungen zur hygro-mechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat, Teil 2, Zement-Kalk-Gips, 2001 (54), Nr. 5, Seite 458-465

HÜNGER (1988)

Hünger, K.-J.: Bildung und Eigenschaften von Gipsfasern, Diss., Hochsch. f. Architektur u. Bauwesen, Weimar, 1988

HÜNGER, HENNING (1988)

Hünger, K.J., Henning, O.: Zur Bildung von Gipsfaserkristallen aus wässrigen Lösungen Silikat-technik, 1988 (39), Nr. 1, S.21 - 24

JUENGERA ET AL. (2005)

Juengera, M.C.G., Monteiro, P.J.M., Gartner, E.M., Denbeaux, G.P.: A soft X-ray microscope investigation into the effects of calcium chloride on tricalcium silicate hydration, Cement and Concrete Research, 2005 (35), S. 19 - 25

KLINGELHÖFER ET AL. (1997)

Klingelhöfer, P., Kistenmacher, A. Buechner, K.-H.: Polycarboxylate als neue Verflüßigergeneration, ConChem-Journal, 1997 (5), S. 146 - 148

KNAUF ET AL. (1972)

Knauf, A.N., Krönert, W., Haubert, P.: Die Rasterelektronenmikroskopie, eine ergänzende Methode zur Untersuchung von Gipsen, Zement – Kalk – Gips, 1972, Heft 11

KRÖNERT, HAUBERT (1972)

Krönert, W., Haubert, P.: Rasterelektronenmikroskopische Beobachtungen bei der Hydratation von α - und β - Calciumsulfat-Halbhydrat. Zement-Kalk-Gips, 1972 (11), S. 553 - 558

KRÖNERT, HAUBERT (1975)

Krönert, W., Haubert, P.: Untersuchungen des Abbindens von α - und β - Halbhydrat in den Anfangsstadien, Tonindustriezeitung, 1975 (99), S. 238 - 245

KRÖNERT, HAUBERT (1977)

Haubert, P., Krönert, W.: Untersuchungen zu den ersten Stadien des Abbindens von Gips, Tonindustriezeitung, 1977 (101), Nr. 2, S. 28 - 32

KRUIS (1957)

Kruis, A: Ullmans Encyclopädie der technischen Chemie, Foerst, W., 3. Auflage, Band 8. Urban & Schwarzenberg, 1957

LAUTENSCHLÄGER ET AL. (2005)

Lautenschläger, K.-H., Schröter, W., Teschner, J., Wanninger, A.: Taschenbuch der Chemie, 2005

LEHMANN, METHA (1973)

Lehmann, H., Metha S.K.: Einfluß der Kristallitgrößen auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften verschiedener Halbhydrate. Tonindustriezeitung 97 (1973), S. 217-222

LEWRY, WILLIAMS (1994)

Lewry, A. J.; Williams, A. (1994): The setting of gypsum plaster. Part III The effect of additives and impurities. *Journal of Material Science*, 1994, Nr. 29, S.6085 - 6090

LO NOSTRO, NINHAM (2012)

Lo Nostro, P., Ninham, B.W.: Hofmeister Phenomena: An Update on Ion Specificity in Biology, *Chemical Reviews*, 2012

LUDWIG (2011)

Ludwig H.-M.: Bindemittelentwicklungen unter technischen und ökologischen Aspekten, Vortrag 1. Weimarer Gipstagung, 2011

LUDWIG, SINGH (1978)

Ludwig, U., Singh, N.B.: Hydration of hemihydrate of gypsum and its supersaturation. *Cement and Concrete Research*, 1978 (8), Nr. 3, S. 291 - 299

LIU, NANCOLLAS (1970)

Liu, S.-T., Nancollas, G.H.: The kinetics of crystal growth of calcium sulfate dihydrate, *Journal of Crystal Growth*, 1970 (6), S. 281 - 289

MANN (1965)

Mann, D.-R.: *Werkstoffkunde für Ingenieure*, 1965, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie

MATZ (1969)

Matz, G.: *Kristallisation- Grundlagen und Technik*. Zweite Auflage 1969, Springer-Verlag Berlin-Heidelberg

MEYER (1977)

Meyer, K.: *Physikalisch-chemische Kristallographie*. Zweite Auflage 1977, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie

MIDDENDORF (1994)

Middendorf, B.: Charakterisierung historischer Mörtel aus Ziegelmauerwerk und Entwicklung von wasserresistenten Fugenmörteln auf Gipsbasis, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Siegen, 1994

MIDDENDORF (2002)

Middendorf, B.: Halbhydrat-Dihydrat Transformation im System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ bei technisch relevanten Wasser/Gips-Werten. Die Marburger Gipstagung 2002

MOLLAH ET AL. (2000)

Mollah, M.Y.A., Adams, W.J., Schennach, R., Cocke, D.L., Review of cement-superplasticizer interactions and their models, *Advances in Cement Research*, 2000 (12), Nr. 4, S. 153-161

MÜLLER (2007)

Müller, M.: Die Abbindebeschleunigung von Stuckgips durch Calciumsulfatdihydrat. Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2007

NENNINGER (1960)

Nenninger, C.: Gipsbrennen, Technologie der Bindemittel. Zement – Kalk – Gips, Ingenieurschule für Baustofftechnologie Apolda, 1960, Nr. 5

NIEMANN (2004)

Niemann, L.: Die Reaktionskinetik des Gipsabbindens: Makroskopische Reaktionsraten und Mechanismen in molekularem Maßstab, Dissertation, Universität Karlsruhe, 2004

NOWAK, FISCHER (2009)

Nowak, S., Fischer, H.-B.: Nachweis des adsorbierten Wassers von Calciumsulfaten, 17. Ibausil, 2009, Band 1, S. 0407 - 0412

ODLER, RÖBLER (1989)

Odler, I., Rößler, M.: Zusammenhänge zwischen Porengefüge und Festigkeit abgebundener Gipspasten, Teil II: Einfluß chemischer Zusätze, Zement – Kalk – Gips, 1989 (42), Nr. 8, S. 419 - 444

OSTWALD, WOLSKI (1919)

Ostwald, W., Wolski, P.: Beiträge zur Dispersoid- und Kolloidchemie des Gipses. Kolloid-Zeitschrift, 1919 (27) S.78 - 92

OTTEMANN (1950)

Ottmann, J.: Abhandlungen der Geologischen Landesanstalt Berlin, Neue Folge, 1950, Heft 219

OTTO (2011)

Otto, M.: Analytische Chemie, 4. Auflage, Wiley-VCH, 2011

PACKER (1975)

PACKER A.: Die Ausfällung von Calciumsulfat-Dihydrat aus wässrigen Lösungen. Kinetik des Kristallwachstums und der endgültigen Kristallgrößen. Zement- Kalk-Gips, 1975, Nr. 2, S. 88 – 92

PARKHURST, APPELO (1999)

Parkhurst, D. L., Appelo, C.A.J.: User's guide to PHREEQC (version 2), a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations

PEISLER (1977)

Peisler, E.: Methode zur Untersuchung des Abbindens von Calciumsulfat-Halbhydrat durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit, Zement-Kalk-Gips, 1977, Nr.5, S. 219 - 223

PENG ET AL. (2005)

Peng, J., Qu, J., Zhang, J., Chen, M., Wan, T.: Adsorption characteristics of water-reducing agents on gypsum surface and its effect on the rheology of gypsum plaster, Cement and Concrete Research, 2005 (35), Nr. 3, S. 527 - 531

PEREDERIJ (1956)

Perederij, J.A.: Theorie der Bildung, Erhärtung und Festigkeit von normalem Gips und hochfestem Gips GP. Chemische Technik, 1956 (8), Nr. 11, S.659 - 663

PEDERSEN (1982)

Pedersen, B. F. Neutron Diffraction Refinement of the Structure of Gypsum, CaSO₄·2H₂O. Acta Crystallographica, 1982, Nr. 38, S. 1074 - 1077.

PLANK ET AL. (2003)

Plank, J. Hirsch, Ch., Winter Ch., Chatziagorastou, P.: Neues zur Wirkungsweise von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln, 15. Ibausil, 2003, Band 1, S. 1393 - 1408

PLANK, VLAD (2006)

Plank, J., Vlad, D.: Untersuchungen zur Wirkung von Polycarboxylat-Fließmitteln im sulfatisch angeregten Anhydrit-Fließstrich, ZKG, 2006 (59), S. 28 - 39

PLANK ET AL. (2007)

Plank, J., Hirsch C.: Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption, Cement and Concrete Research, 2007 (37), S. 537 - 542

POWER ET AL. (1966)

Power, W.H., Fabuss, B.M., Satterfield, C.N.: Transient Solute Concentrations and Phase Changes of Calcium Sulfate in Aqueous Sodium Chloride, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1966 (11), S. 149 - 154

POWERS (1968)

Powers, T.C.: *The Properties of fresh concrete*, Wiley, 1968

PRISCIANDARO (2001)

Prisciandaro, M., Lancia, A., Musmarra, D.: Gypsum Nucleation into Sodium Chloride Solutions, *AIChE Journal*, 2001 (47), S. 929 - 934

RAJU, ATKINSON (1990)

Raju, K.U.G., Atkinson, G.: The thermodynamics of "scale" mineral solubilities. 3. Calcium sulfate in aqueous NaCl, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1990 (35), S. 361 - 367

RIDGE, BERETKA (1969)

Ridge, M. J., Beretka J.: Calcium sulphate hemihydrate and its hydration. *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 1969 (19), S. 17 - 44

ROHLAND (1914)

Rohland, P.: Die Hydratation des Hemihydrats des Calciumsulfats, *Zeitschrift für anorganische Chemie*, 1914 (89), S. 352 - 354

ROSENBAUER (1969)

Rosenbauer, H.G.: Hochleistungsverflüßiger im Fließanhydrit, *Bauzeitung*, 1992 (46), S. 458- 462

RÖBLER (2007)

Röbler, Ch.: Hydratation, Fließfähigkeit und Festigkeitsentwicklung von Portlandzement : Einfluss von Fließmitteln, Alkalisulfaten und des Abbindereglers, Dissertation, Bauhaus-Universität Weimar, 2006

SANGWAL (2007)

Sangwal, K.: *Additives and crystallization processes*, John Wiley & Sons, 2007

ŠATAVA (1967)

Šatava, V.: Die Beziehungen zwischen Struktur und Festigkeit der erhärtenden Gips suspension, *Tonindustrie Zeitung*, 1967 (91), Nr. 1, S. 2 - 3

ŠATAVA (1996)

Šatava, V.: Strength and microstructure of cast gypsum, *Ceramics-Silikáty*, 1996 (40), Nr. 2, S. 72 - 76

SCHNEIDEGGER (1990)

Schneidegger, F.: *Aus der Geschichte der Bautechnik. Band 1: Grundlagen*, Birkhäuser Verlag Basel, 1990

SCHNEIDER (2010)

Schneider, J.: Beitrag zur Wirkungsweise von Verzögerern beim Abbinden von Stuckgipsen, Diss., Fakultät für Chemie und Physik, Technischen Universität Bergakademie Freiberg, 2010

SCHNEIDER (2011)

Schneider, S.: Rheologische Untersuchungen im System der Calciumsulfate, Diss., Fakultät Bauingenieurwesen, Bauhaus-Universität Weimar, 2011

SCHUBERT (2003)

Schubert, H.: *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik, Band 1*, Wiley-VCH, 2003

SCHWIETE ET AL. (1969)

Schwiete, H. E.; Knauf, A. N.: Gips. Alte und neue Erkenntnisse in der Herstellung und Anwendung der Gipse. Merziger Druckerei und Verlag, 1969

SHEN ET AL. (1981)

Shen, C., Mohammed, H., Kamar, A.: Effect of K₂SO₄ and CaSO₄ dihydrate solutions on crystallization and strength of gypsum, Journal of Dental Research, 1981(60), Nr. 8, S. 1410 - 1417

SINGH, MIDDENDORF (2007)

Singh, N. B., Middendorf, B.: Calcium sulphate hemihydrate hydration leading to gypsum crystallization, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2007 (53), S. 57 - 77

SPÄTH (1951)

Späth, H.: Die neuesten Erkenntnisse der Gipsforschung. Zement-Kalk-Gips, 1951, Nr. 4, S. 246 - 248

SOLBERG, HANSEN (2001)

Solberg, C., Hansen, S.: Dissolution of CaSO₄ * ½ H₂O and precipitation of CaSO₄ * 2 H₂O – A kinetic study by synchrotron X –ray power diffraction, Cement and Concrete Research, 2001 (31), S. 641 - 646

STARK, WICHT (1998)

Stark, J.; Wicht B.: Zur Geschichte der Zusatzmittel. Weimar. Thesis. Wissenschaftliche Zeitschrift der Bauhaus - Universität Weimar, 1998, Nr. 1/2, S. 211 - 221

STOJADINOVIC (1966)

Stojadinovic', St.: Die Hydratation von β-CaSO₄ * ½ H₂O während der ersten 7 Tage. Zement-Kalk-Gips, 1966, Nr. 1, S. 9 - 13

TIETZ (1978)

Tietz, H.: Der Baustoff Gips. Stoffliche Grundlagen, Herstellung und Anwendung von Gipsbauelementen-Autorenkollektiv. 1. Aufl. Berlin: Verl. für Bauwesen, 1978

TRAUBE (1919)

Traube, J.: Kolloide Vorgänge beim Binden des Gipses. Strukturen in Gips. Kolloid-Zeitschrift 25 1919, S. 62-66

TROILLIER, GUILHOT (1976)

Troillier, M., Guilhot, B.: The hydration of calcium sulfate hemihydrate, Cement and Concrete Research, 1976 (6), S. 507 - 514

UCHIKAWA ET AL. (1992)

Uchikawa, H. Hanehara, S., Shirasaka, T., Sawaki, D.: Effect of admixtures on Hydration of cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of fresh cement paste", Cement and concrete research, 1992 (22), S. 1115-1129

UCHIKAWA ET AL. (1997)

Uchikawa, H. Hanehara, S., Sawaki, D.; The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, Cement and Concrete Research, 1997 (27), Nr. 1, S. 37 - 50

VELLMER ET AL. (2006)

Vellmer, C., Middendorf, B., Singh, N. B.: Hydratation of α- Hemihydrate in the presence of Carboxylic acids. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006 (86), Nr. 3, S. 721–726

WEISS, BRÄU (2009)

Weiss, H.; Bräu, M. F. Wie viel Wasser enthält gebrannter Gips. Angewandte Chemie, 2009, 121, S. 3572–3576

WILKE (1988)

Wilke, K.-Th.: Kristallzüchtung. 1988, Verlag Harri Deutsch

ZHANG, NANCOLLAS (1992)

Zhang J., Nancollas, G.H.: Influence of calcium/sulfate molar ratio on the growth rate of calcium sulfate dihydrate at constant supersaturation, Journal of Crystal Growth, 1992 (118), S. 287 - 294

FFE (1999)

Forschungsstelle für Energiewirtschaft: Ganzheitliche Bilanzierung von Grundstoffen und Halbzeugen. Herausgegeben von Forschungsstelle für Energiewirtschaft, verfügbar unter http://www.ffe.de/download/langberichte/FfE_GaBiE_Bilanzierung_Halbzeugen_Grundstoffen.pdf, Stand Januar 2012

6 Anhang

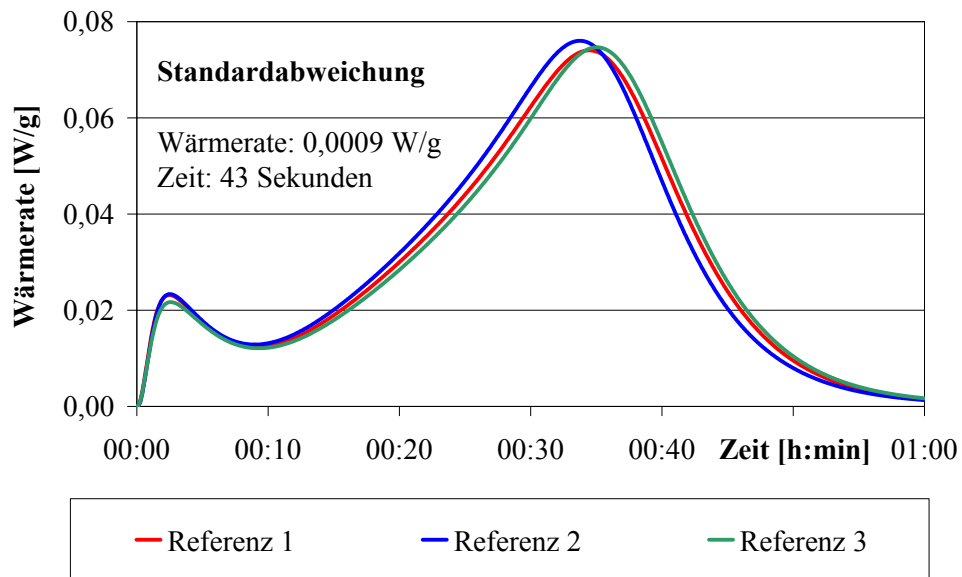


Abbildung A - 1 Reproduzierbarkeit des Verlaufes der Wärmerate (25 °C, REA-Stuckgips, l/s = 0,7)

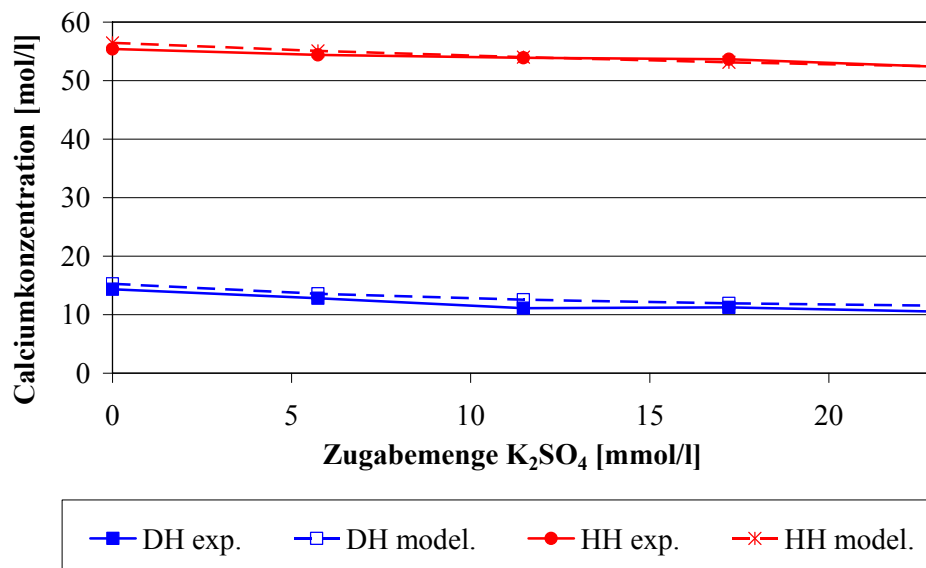


Abbildung A - 2 Vergleich experimentell und durch Modellierung ermittelte Calciumionenkonzentration in Abhängigkeit von der Kaliumsulfatzugabe (25 °C, REA-Stuckgips bzw. PHREEQC Interactive 2.17.4137)

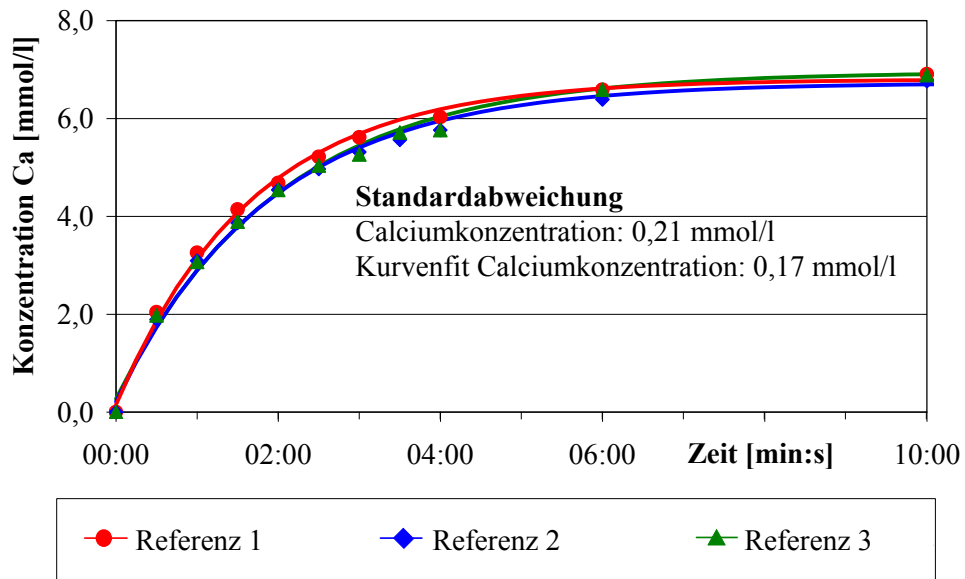


Abbildung A - 3 Reproduzierbarkeit Ca^{2+} -Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit (experimentelle Bestimmung, $l/s = 1000$, ungemahlenes α -HH, $25\text{ }^\circ\text{C}$)

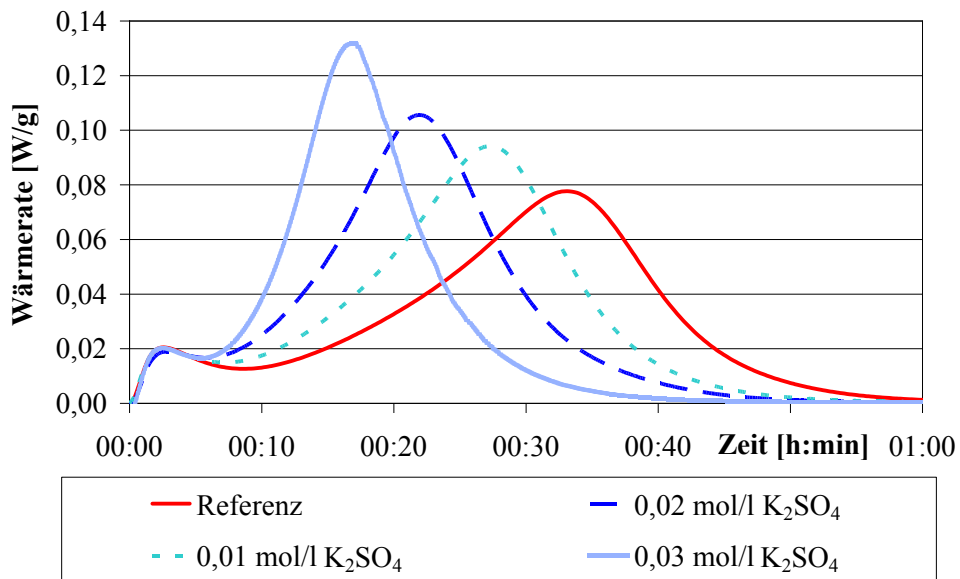


Abbildung A - 4 Verlauf der Wärmerate in Abhängigkeit von der Kaliumsulfatzugabe ($25\text{ }^\circ\text{C}$, REA-Stuckgips, $l/s = 0,7$)

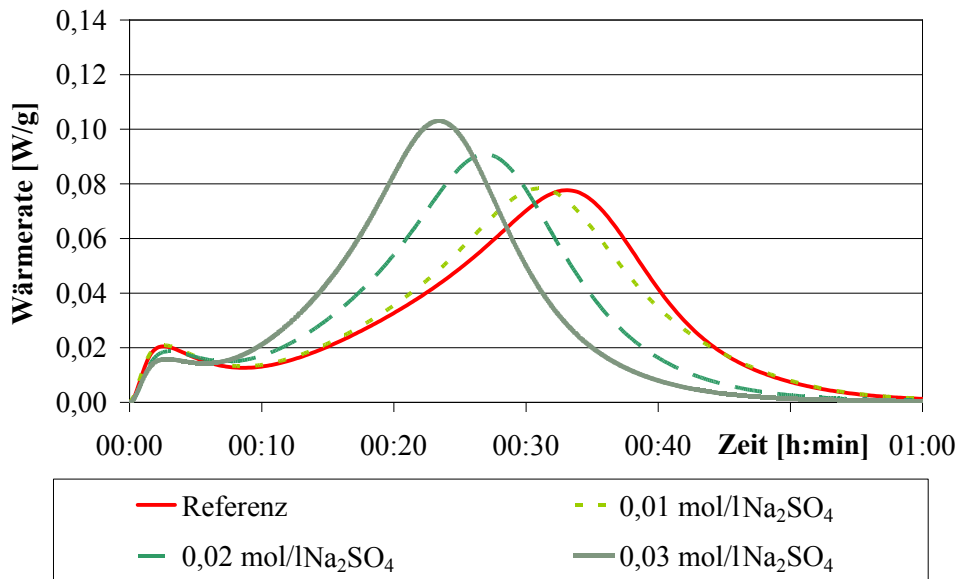


Abbildung A - 5 Verlauf der Wärmerate in Abhängigkeit von der Natriumsulfatzugabe (25 °C, REA-Stuckgips, l/s = 0,7)

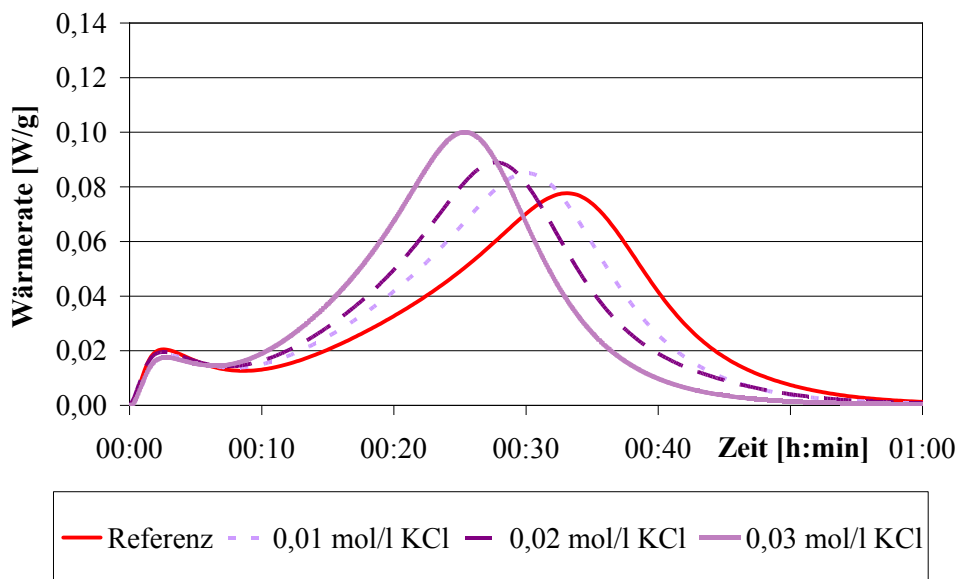


Abbildung A - 6 Verlauf der Wärmerate in Abhängigkeit von der Kaliumchloridzugabe (25 °C, REA-Stuckgips, l/s = 0,7)

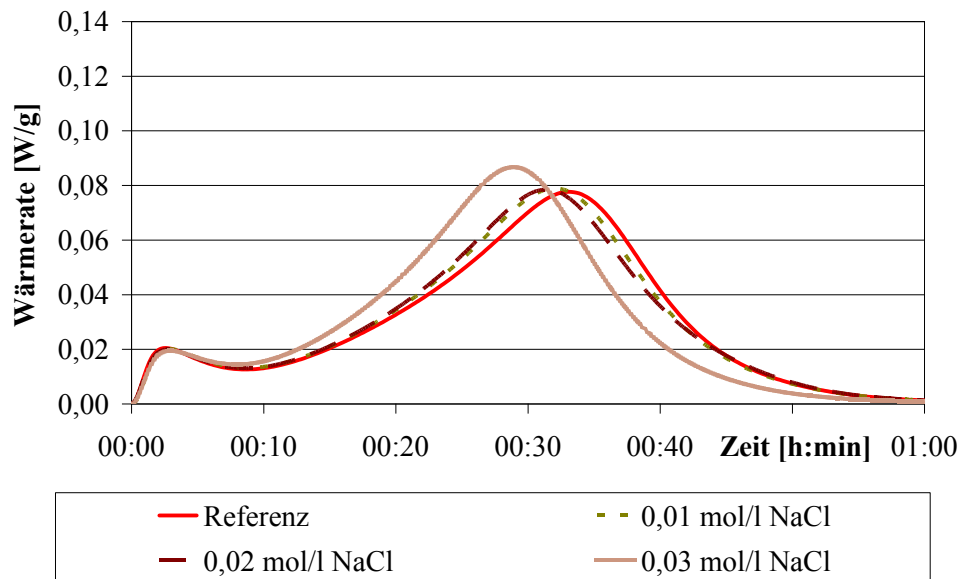


Abbildung A - 7 Verlauf der Wärmerate in Abhängigkeit von der Natriumchloridzugabe (25 °C, REA-Stuckgips, l/s = 0,7)

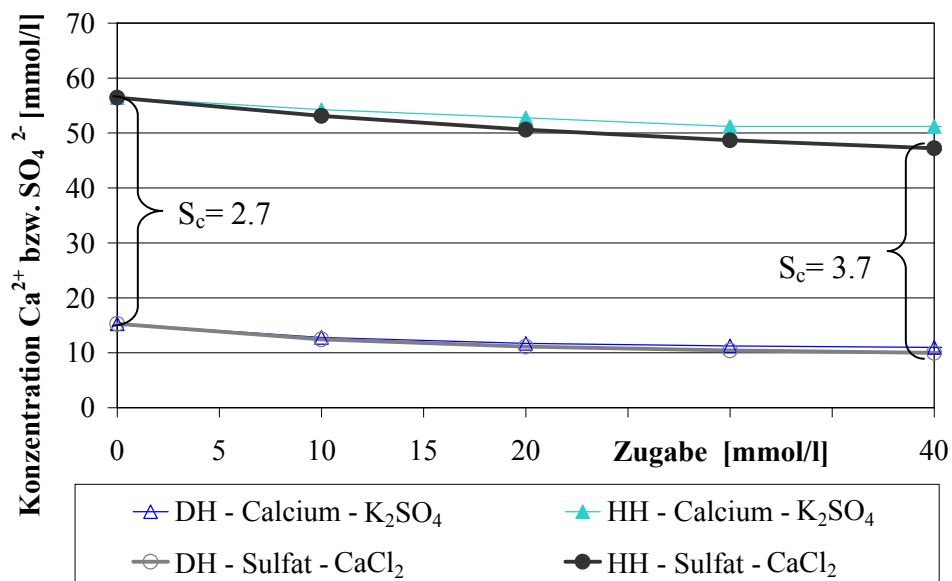


Abbildung A - 8 Vergleich experimentell und durch Modellierung ermittelte Calciumionenkonzentration in Abhängigkeit von der Kaliumsulfatzugabe (25 °C, REA-Stuckgips bzw. PHREEQC Interactive 2.18.5570)

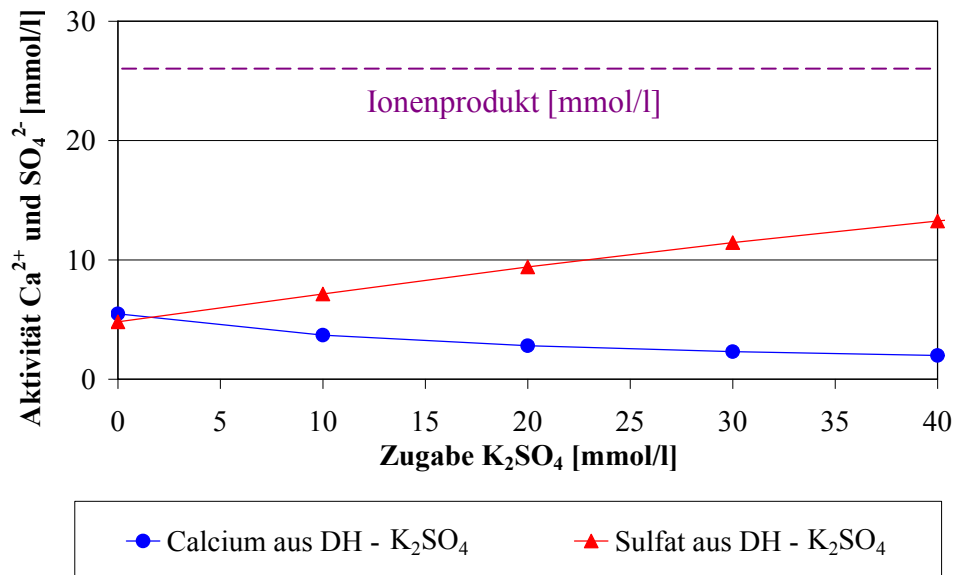


Abbildung A - 9 Gleichgewichtskonzentration Ca^{2+} und SO_4^{2-} entsprechend thermodynamischer Modellierung (entspricht der gelösten Menge an Calciumsulfat in Abhängigkeit von der KCl- oder NaCl-Konzentration, 25 °C)

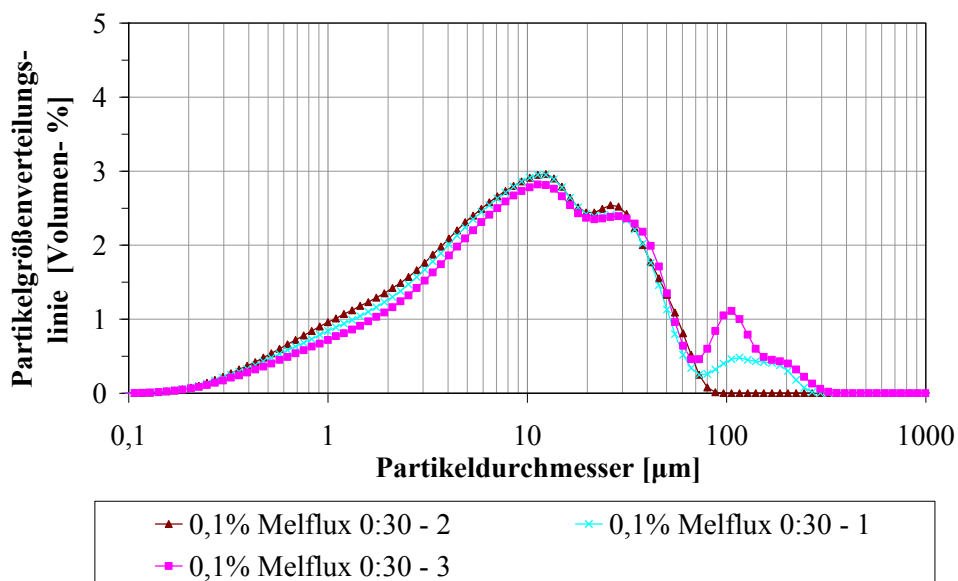


Abbildung A - 10 Reproduzierbarkeit Lasergranulometrie am Beispiel 0,1 % Melflux (laborreines HH, $l/s = 200$)

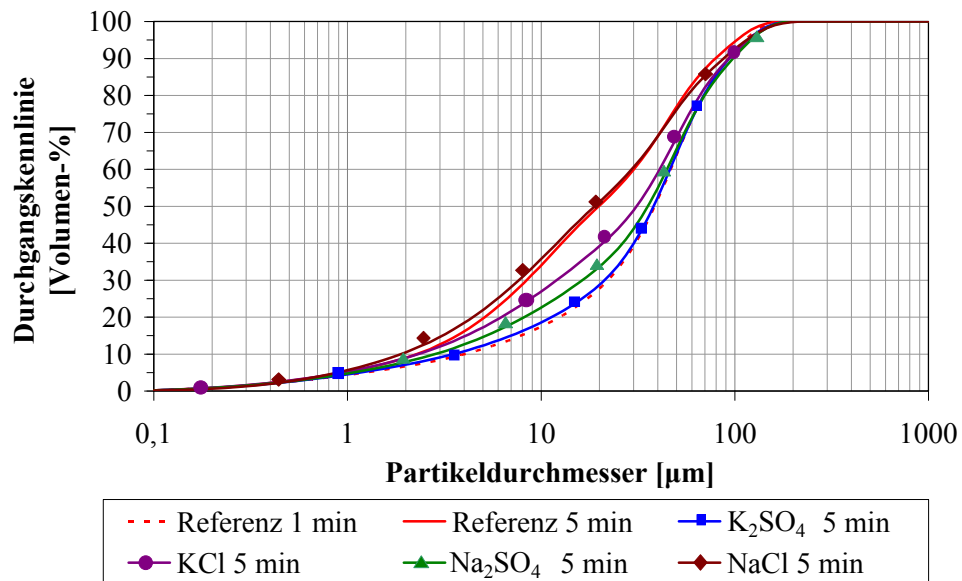


Abbildung A - 11 Durchgangskennlinie im Auflösungsprozess in Abhängigkeit vom verwendeten Alkalisalz (5 Minuten nach Wasserkontakt, Wasser/Feststoff-Verhältnis 200, REA-Stuckgips, Alkalisalzkonzentration 0,02 mol/l)

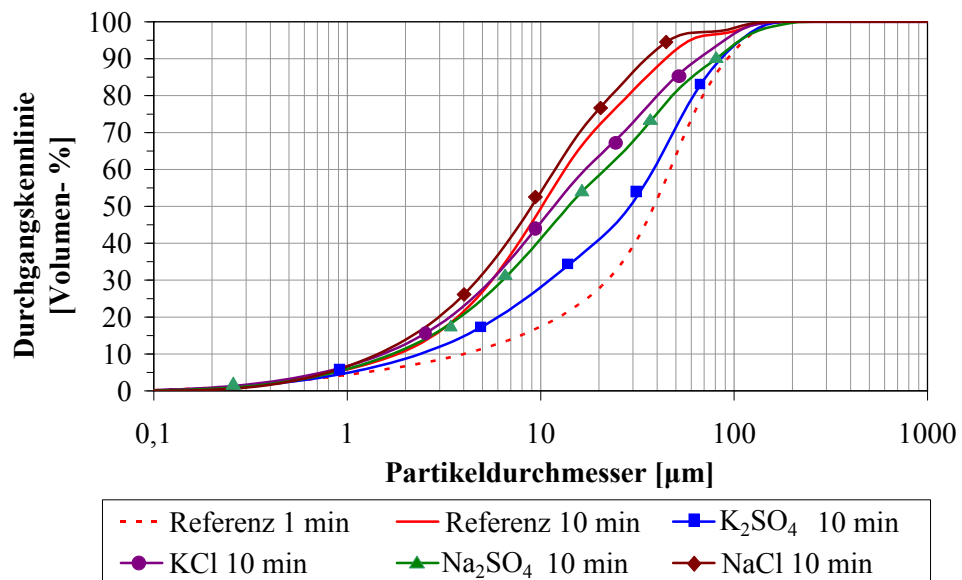


Abbildung A - 12 Durchgangskennlinie im Auflösungsprozess in Abhängigkeit vom verwendeten Alkalisalz (10 Minuten nach Wasserkontakt, Wasser/Feststoff-Verhältnis 200, REA-Stuckgips, Alkalisalzkonzentration 0,02 mol/l)

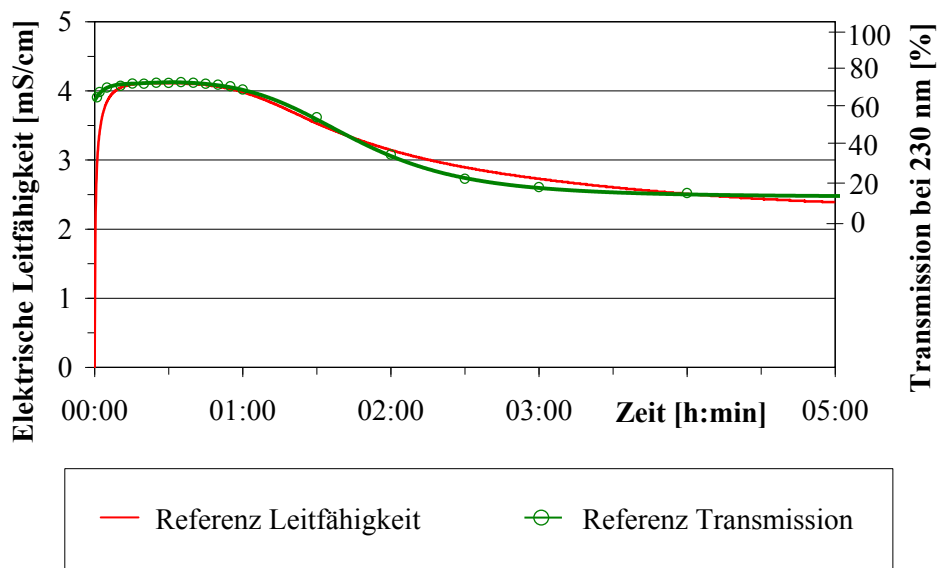


Abbildung A - 13 Gegenüberstellung von konduktometrischer und spektralphotometrischer Messung (l/s = 200, laborreines HH, 25 °C)

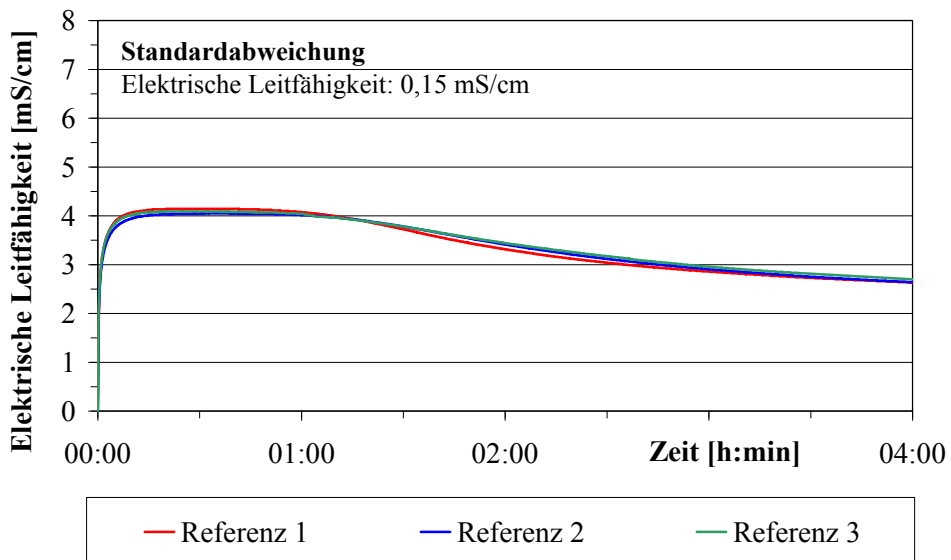


Abbildung A - 14 Reproduzierbarkeit des Verlaufes der elektrischen Leitfähigkeit (25 °C, laborreines HH, l/s = 200)

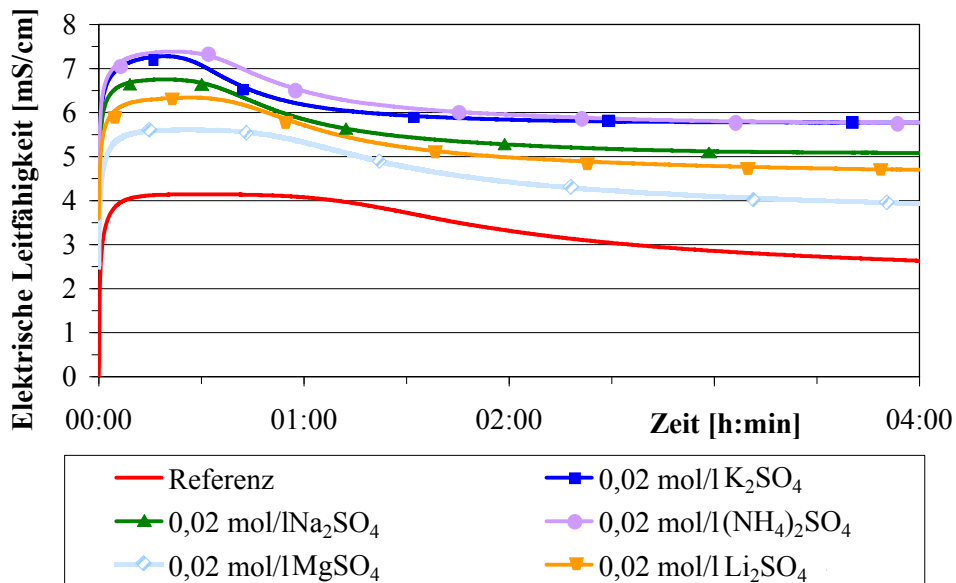


Abbildung A - 15 Verlauf der Leitfähigkeit im Abhängigkeit von der Alkalisulfatkonzentration, bei konstantem SO_4 -Anteil ($l/s = 200$, laborreines HH, $25\text{ }^\circ\text{C}$)

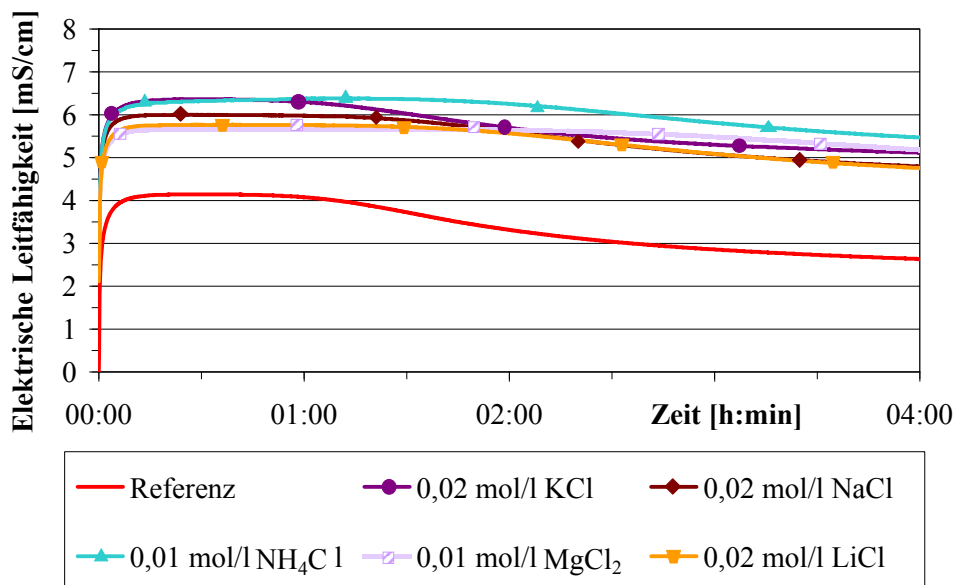


Abbildung A - 16 Verlauf der Leitfähigkeit im Abhängigkeit von der Alkalichloridkonzentration, mit Ausnahme Magnesiumchlorid konstanter Cl-Anteil ($l/s = 200$, laborreines HH, $25\text{ }^\circ\text{C}$)

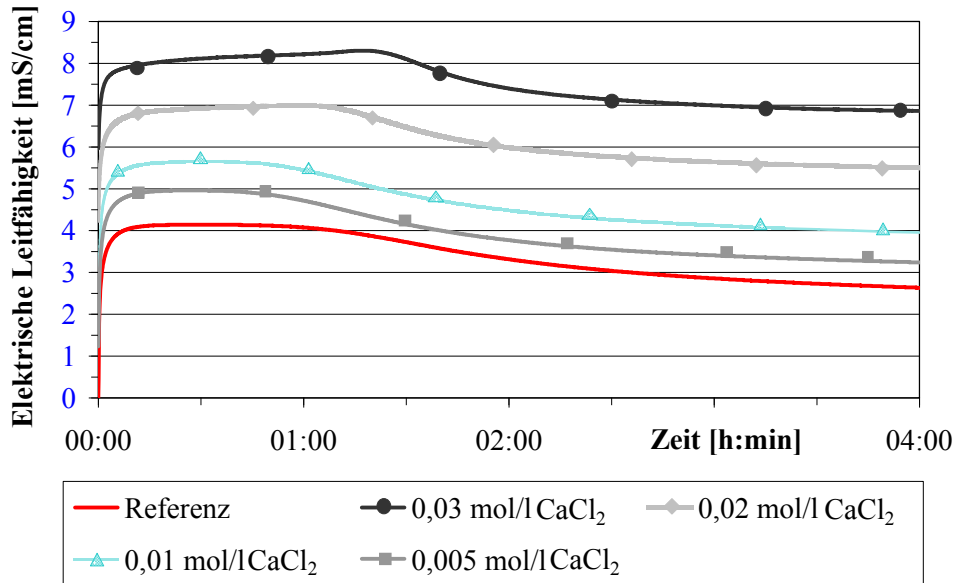


Abbildung A - 17 Verlauf der Leitfähigkeit im Abhängigkeit von der CaCl₂- Konzentration (l/s = 200, laborreines HH, 25 °C)

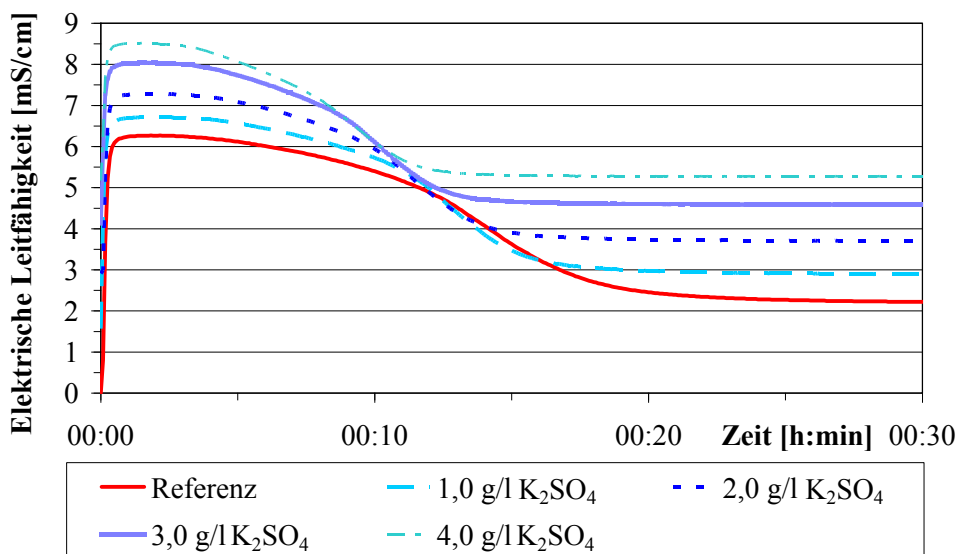


Abbildung A - 18 Verlauf der Leitfähigkeit im Abhängigkeit von der K₂SO₄- Konzentration (l/s = 20, REA-Stuckgips , 25 °C)

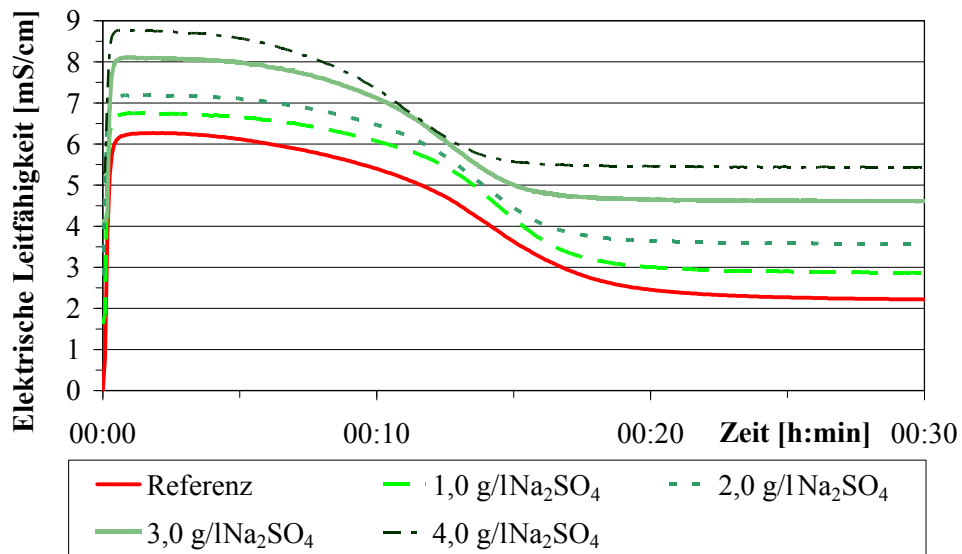


Abbildung A - 19 Verlauf der Leitfähigkeit im Abhängigkeit von der Na₂SO₄- Konzentration (l/s = 20, REA-Stuckgips , 25 °C)

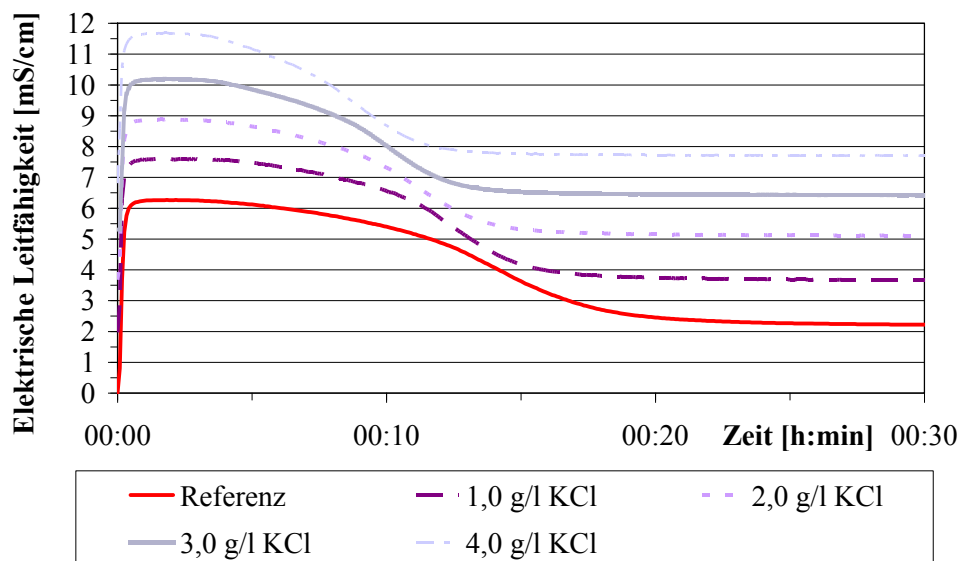


Abbildung A - 20 Verlauf der Leitfähigkeit im Abhängigkeit von der KCl- Konzentration (l/s = 20, REA-Stuckgips , 25 °C)

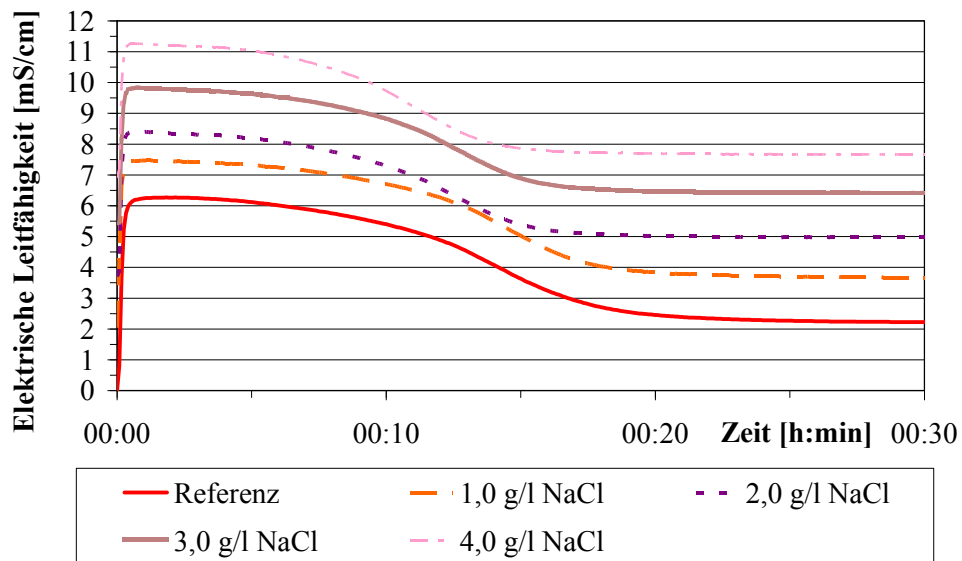


Abbildung A - 21 Verlauf der Leitfähigkeit im Abhängigkeit von der NaCl- Konzentration (l/s = 20, REA-Stuckgips , 25 °C)

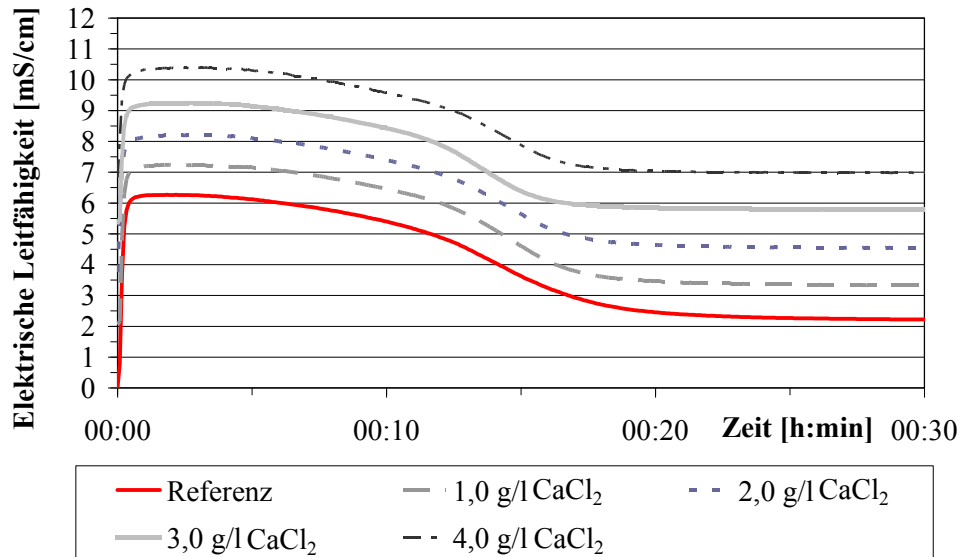


Abbildung A - 22 Verlauf der Leitfähigkeit im Abhängigkeit von der CaCl₂- Konzentration (l/s = 20, REA-Stuckgips , 25 °C)

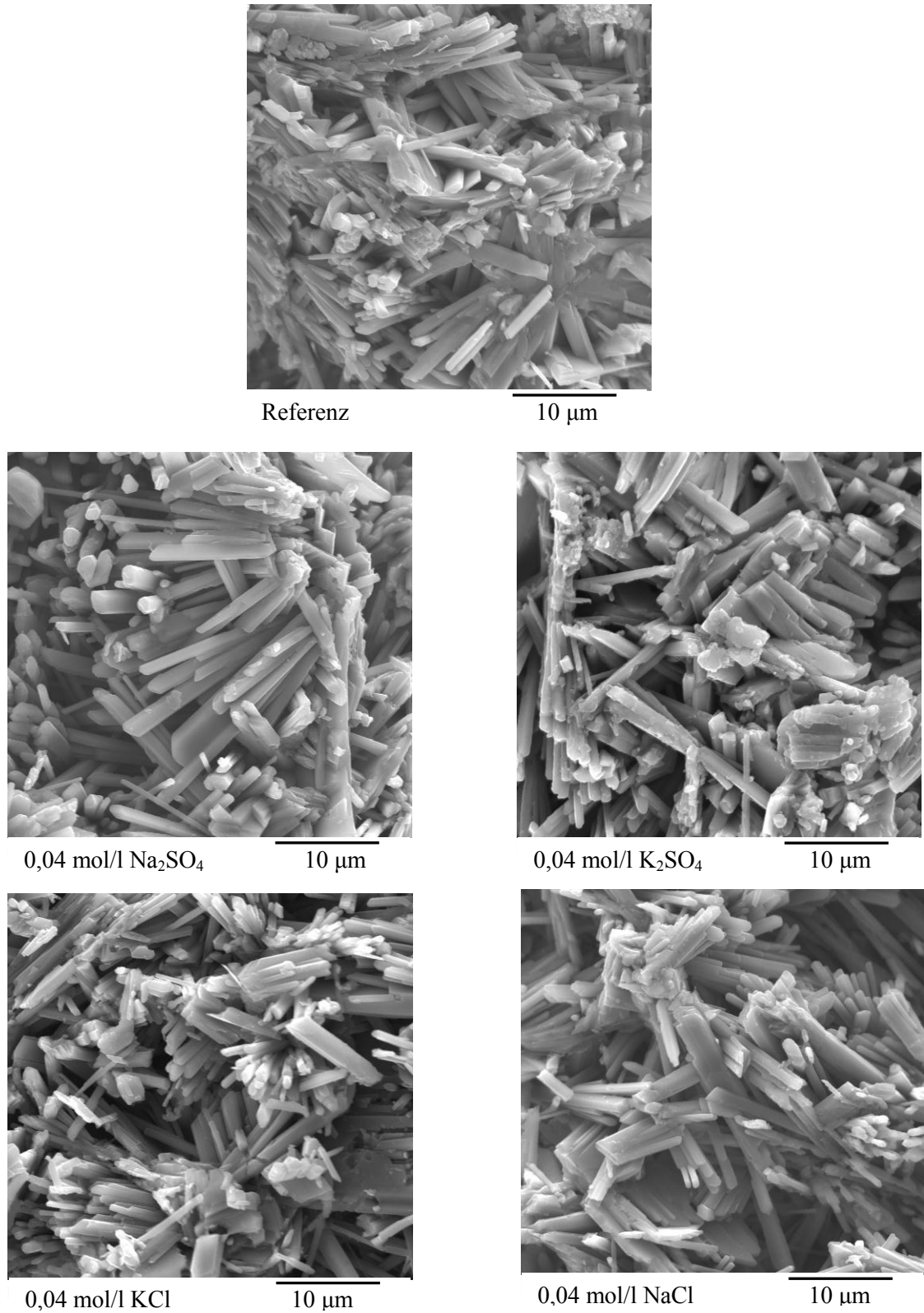


Abbildung A - 23 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (Stuckgips, $l/s = 0,7$, 24 h Hydratation)

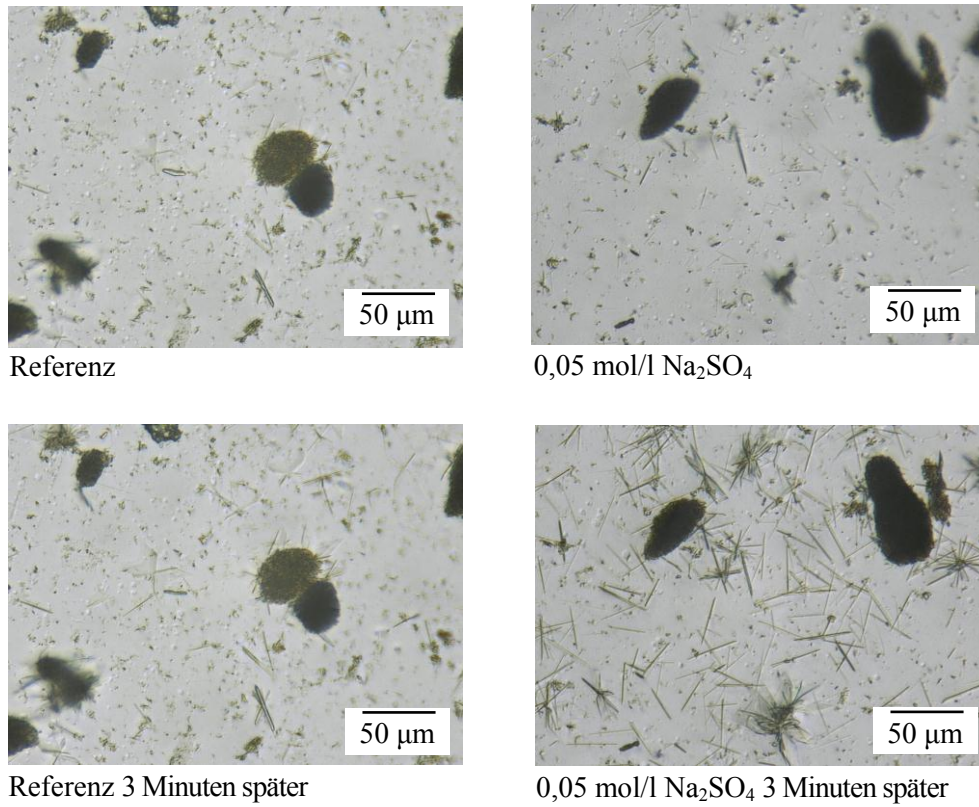


Abbildung A - 24 in situ Lichtmikroskopaufnahmen (Stuckgips, $l/s = 90$)

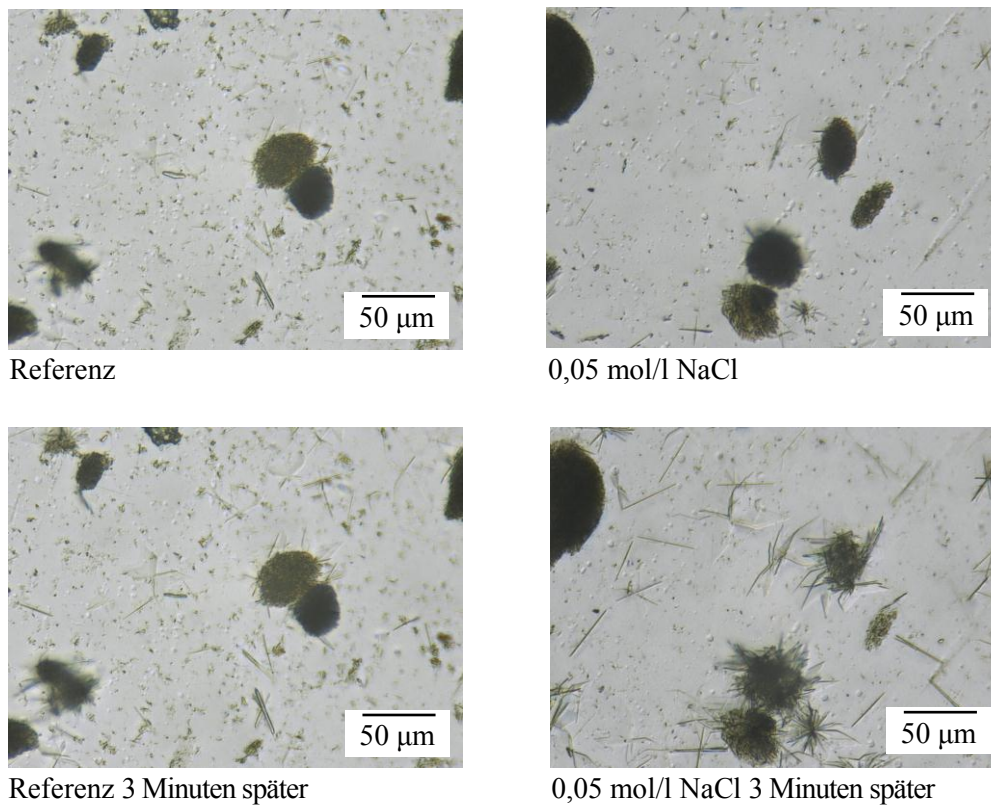


Abbildung A - 25 in situ Lichtmikroskopaufnahmen (Stuckgips, $l/s = 90$)

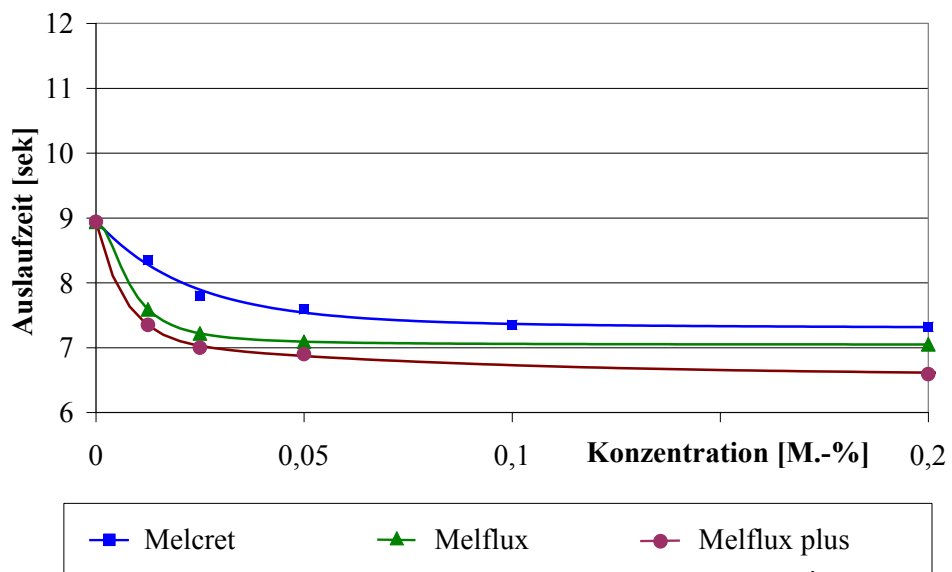


Abbildung A - 26 Auslaufzeiten unter Verwendung verschiedener Fließmittelkonzentrationen (α -HH, $l/s = 0,4$)

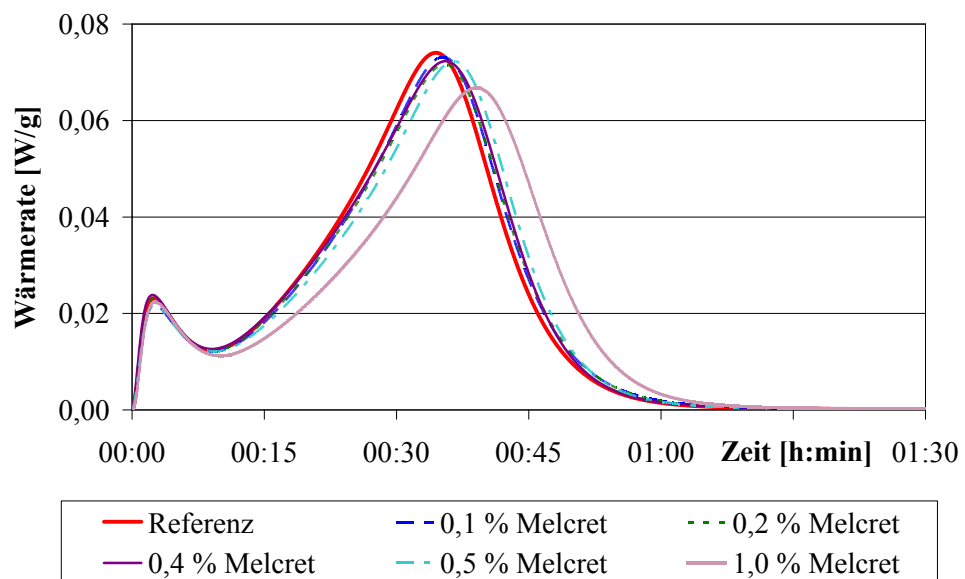


Abbildung A - 27 Verlauf der Wärmerate in Abhängigkeit von der Konzentration an Melcret (25 °C, REA-Stuckgips, $l/s = 0,7$)

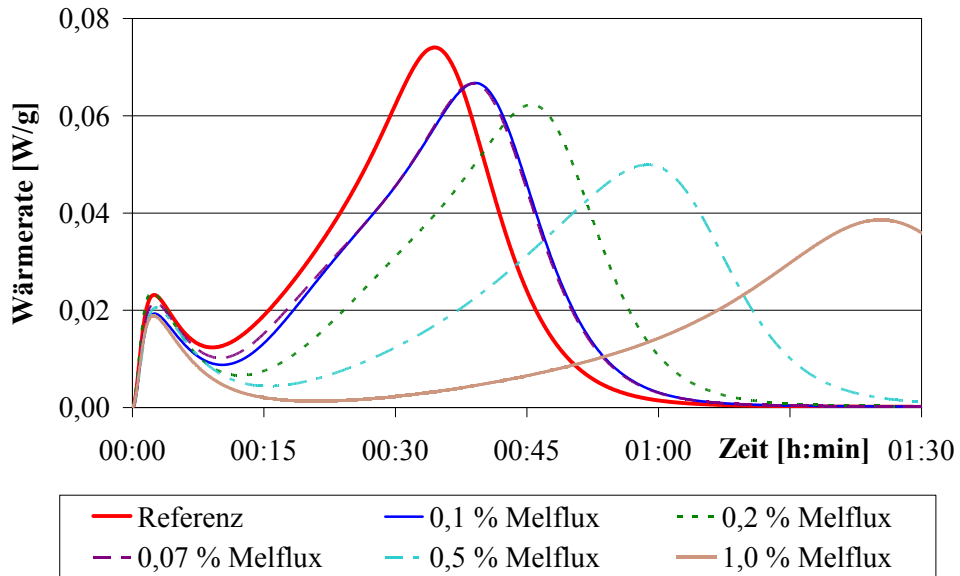


Abbildung A - 28 Verlauf der Wärmerate in Abhängigkeit von der Konzentration an Melflux (25 °C, REA-Stuckgips, l/s = 0,7)

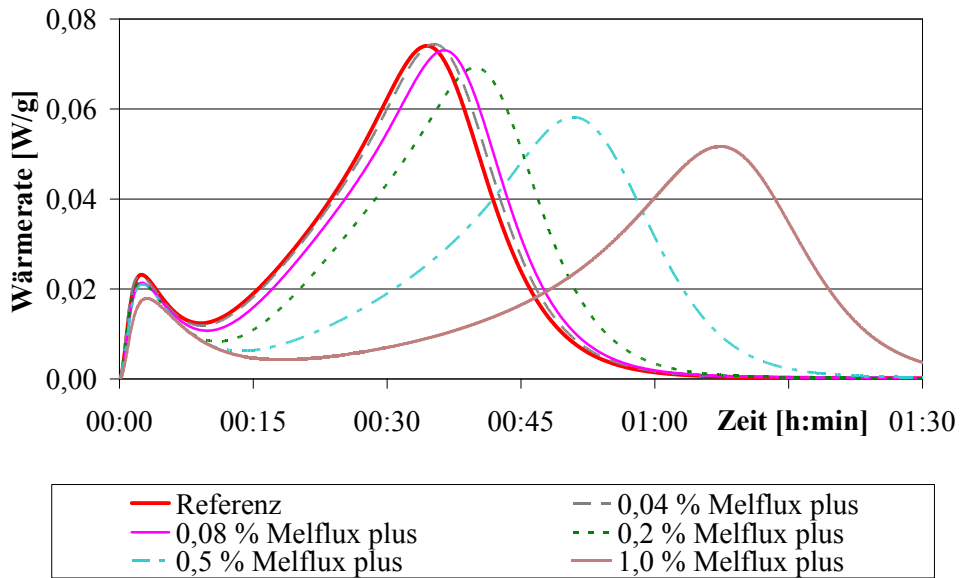


Abbildung A - 29 Verlauf der Wärmerate in Abhängigkeit von der Konzentration an Melflux plus (25 °C, REA-Stuckgips, l/s = 0,7)

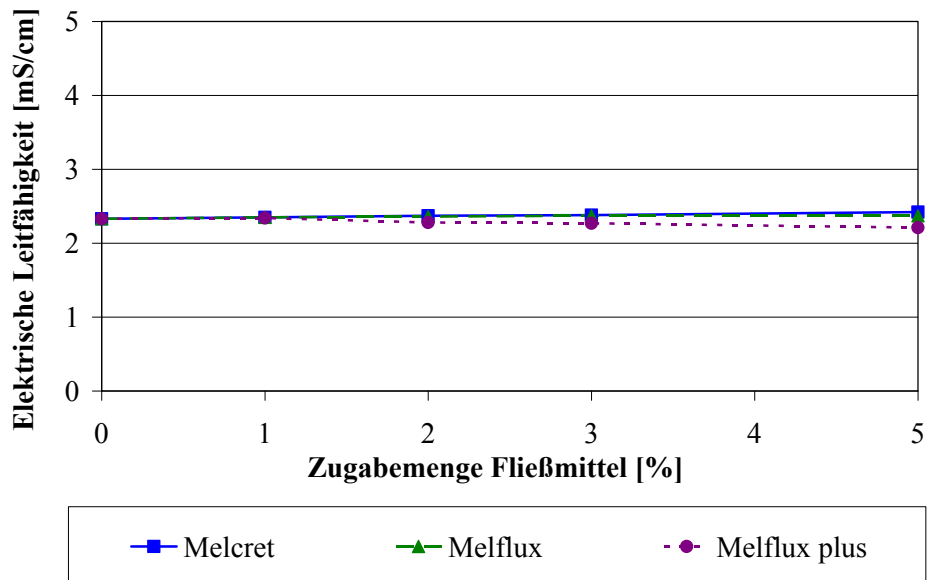


Abbildung A - 30 Elektrische Leitfähigkeit der Dihydratlösungen im Gleichgewichtszustand in Abhängigkeit von der Fließmittelkonzentration (β -HH, experimentelle Bestimmung, 25°C)

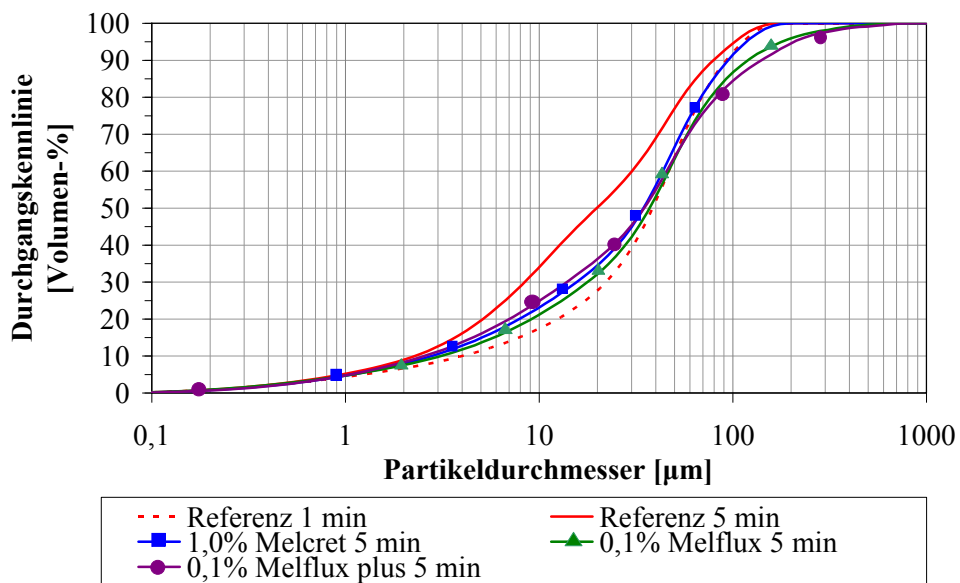


Abbildung A - 31 Durchgangskennlinie im Auflösungsprozess in Abhängigkeit vom verwendeten Fließmittel (5 Minuten nach Wasserkontakt, $l/s = 200$, reines HH)

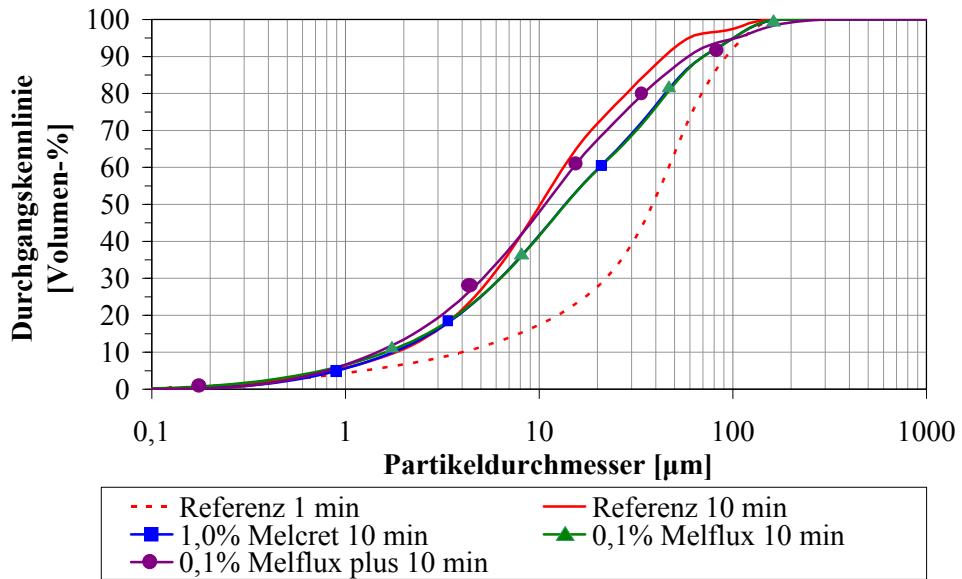


Abbildung A - 32 Durchgangskennlinie im Auflösungsprozess in Abhängigkeit vom verwendeten Fließmittel (10 Minuten nach Wasserkontakt, $l/s = 200$, reines HH)

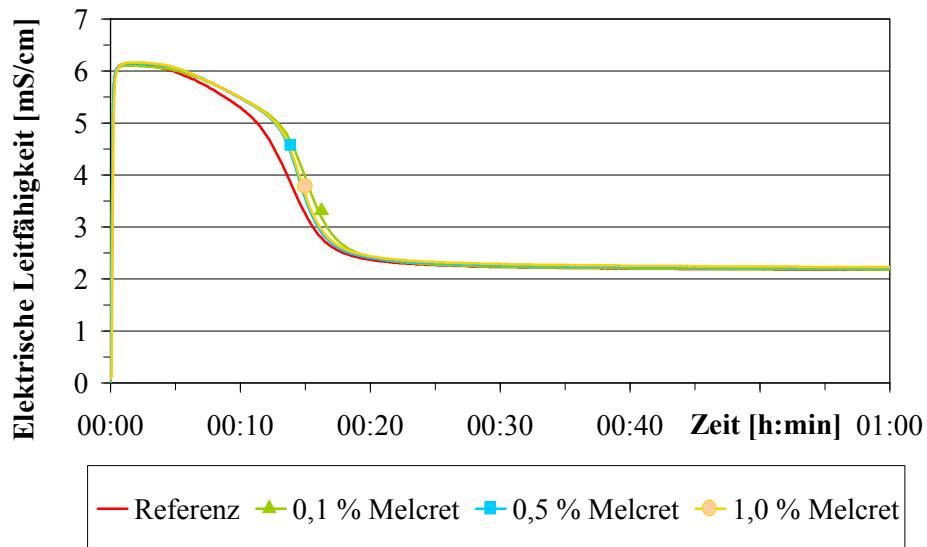


Abbildung A - 33 Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Fließmittelkonzentration ($l/s = 20$, 25°C , β -HH, Melcret)

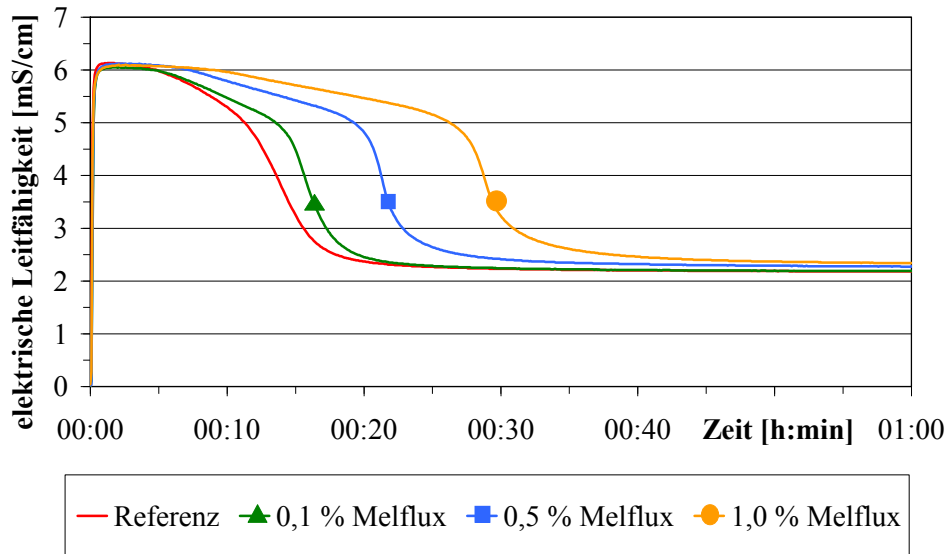


Abbildung A - 34 Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Fließmittelkonzentration ($l/s = 20$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\beta\text{-HH}$, Melflux)

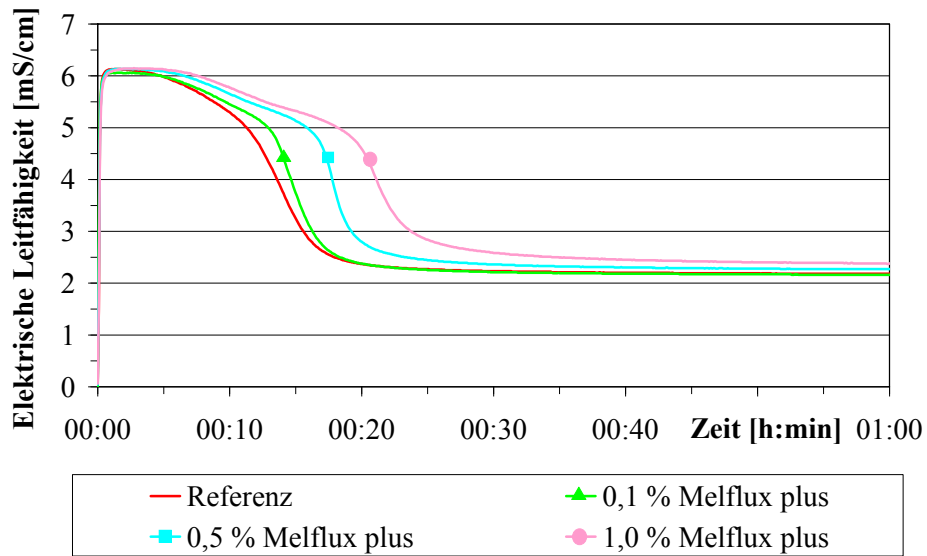


Abbildung A - 35 Verlauf der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Fließmittelkonzentration ($l/s = 20$, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\beta\text{-HH}$, Melflux)

Tabelle A - 1 Standardmaterial: Stuckgips aus REA Gips

	Phasenzusammensetzung
Dihydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$)	-
Halbhydrat ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$)	97,8
Anhydrit (CaSO_4)	0,9
Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$)	0,9
Quartz (SiO_2)	0,2
Calcit (CaCO_3)	0,2
Muskovit (Glimmer)	0,4
Coelestin (SrSO_4)	<0,1
Calcit (CaCO_3)	0,2
Nakrit (Ton)	<0,1
Methylenblauwert: 0,05 mg(MB)/g(Gips)	
pH-Wert (10%ig in H_2O): 6,7	
BET: 6 m^2/g	

d(0.1): 28.935 um d(0.5): 57.957 um D(0.63) : 68.08 μm d(0.9): 101.761 um

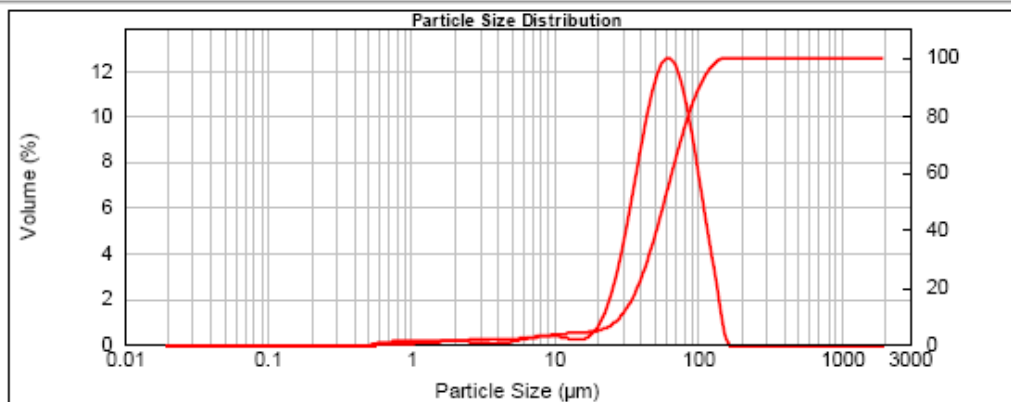


Tabelle A - 2 Dihydrat -Löslichkeit aus Thermodynamischen Daten

DH -Löslichkeit aus Thermodynamischen Daten	Konzentration		Aktivität		SI	SI
	S [mmol/l]	Ca [mmol/l]	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Syngenit	Glauberit
	Referenz	15,25	15,25	4,802	5,475	
0,01 mol/l K ₂ SO ₄	22,76	12,77	7,134	3,689	-2,9	
0,02 mol/l K ₂ SO ₄	31,71	11,71	9,405	2,800	-2,2	
0,03 mol/l K ₂ SO ₄	41,21	11,22	11,440	2,304	-1,8	
0,04 mol/l K ₂ SO ₄	50,96	10,98	13,250	1,990	-1,5	
0,05 mol/l K ₂ SO ₄	60,83	10,85	14,870	1,775	-1,3	
0,01 mol/l Na ₂ SO ₄	22,67	12,68	7,138	3,686		-5,1
0,02 mol/l Na ₂ SO ₄	31,55	11,56	9,427	2,794		-4,4
0,03 mol/l Na ₂ SO ₄	41,01	11,02	11,480	2,295		-4,0
0,04 mol/l Na ₂ SO ₄	50,72	10,73	13,310	1,982		-3,7
0,05 mol/l Na ₂ SO ₄	60,55	10,57	14,940	1,767		-3,4
0,01 mol/l KCl	16,28	16,28	4,785	5,499	-3,6	
0,02 mol/l KCl	17,19	17,19	4,763	5,528	-3,1	
0,03 mol/l KCl	18,01	18,01	4,738	5,561	-2,7	
0,04 mol/l KCl	18,77	18,77	4,712	5,595	-2,5	
0,05 mol/l KCl	19,49	19,49	4,685	5,632	-2,3	
0,01 mol/l NaCl	16,23	16,23	4,782	5,502	-5,8	
0,02 mol/l NaCl	17,09	17,09	4,757	5,536	-5,2	
0,03 mol/l NaCl	17,86	17,86	4,728	5,573	-4,9	
0,04 mol/l NaCl	18,58	18,58	4,698	5,612	-4,7	
0,05 mol/l NaCl	19,24	19,24	4,667	5,653	-4,5	
0,01 mol/l CaCl ₂	12,43	22,43	3,189	8,250		
0,02 mol/l CaCl ₂	11,12	31,11	2,366	11,130		
0,03 mol/l CaCl ₂	10,42	40,41	1,897	13,900		
0,04 mol/l CaCl ₂	9,99	49,98	1,596	16,530		
0,05 mol/l CaCl ₂	9,69	59,68	1,385	19,060		

Tabelle A - 3 Halbhydrat-Löslichkeit aus Thermodynamischen Daten

HH-Löslichkeit aus Thermodynamischen Daten	Konzentration		Aktivität		SI	SI
	S [mmol/l]	Ca [mmol/l]	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Syngenit	Glauberit
	Referenz	56,43	56,43	9,650	13,050	
0,01 mol/l K ₂ SO ₄	64,23	54,23	11,000	11,450	-2,1	
0,02 mol/l K ₂ SO ₄	72,75	52,76	12,340	10,210	-1,4	
0,03 mol/l K ₂ SO ₄	81,78	51,80	13,640	9,240	-1,1	
0,04 mol/l K ₂ SO ₄	91,17	51,19	14,880	8,469	-0,8	
0,05 mol/l K ₂ SO ₄	100,80	50,84	16,060	7,847	-0,6	
0,01 mol/l Na ₂ SO ₄	63,97	53,98	10,990	11,460		-4,3
0,02 mol/l Na ₂ SO ₄	72,26	52,27	12,320	10,220		-3,6
0,03 mol/l Na ₂ SO ₄	81,10	51,12	13,620	9,253		-3,2
0,04 mol/l Na ₂ SO ₄	90,33	50,35	14,860	8,481		-3,0
0,05 mol/l Na ₂ SO ₄	99,82	49,85	16,040	7,860		-2,8
0,01 mol/l KCl	58,14	58,14	9,616	13,100	-2,7	
0,02 mol/l KCl	59,74	59,74	9,578	13,150	-2,1	
0,03 mol/l KCl	61,25	61,25	9,538	13,210	-1,8	
0,04 mol/l KCl	62,68	62,68	9,496	13,270	-1,6	
0,05 mol/l KCl	64,04	64,04	9,453	13,330	-1,4	
0,01 mol/l NaCl	58,01	58,01	9,608	13,110		-4,9
0,02 mol/l NaCl	59,48	59,48	9,563	13,170		-4,3
0,03 mol/l NaCl	60,87	60,87	9,515	13,240		-4,0
0,04 mol/l NaCl	62,17	62,17	9,465	13,310		-3,7
0,05 mol/l NaCl	63,42	63,42	9,608	13,110		-3,5
0,01 mol/l CaCl ₂	53,11	63,10	8,388	15,010		
0,02 mol/l CaCl ₂	50,59	70,58	7,374	17,080		
0,03 mol/l CaCl ₂	48,68	78,67	6,559	19,210		
0,04 mol/l CaCl ₂	47,22	87,20	5,899	21,360		
0,05 mol/l CaCl ₂	46,07	96,04	5,357	23,530		

Tabelle A - 4 Dimensionslose relative Übersättigung $S_c = (c - c^*)/c^*$ (c = tatsächliche Konzentration der Lösung und c^* = Gleichgewichtskonzentration)

	DH -Löslichkeit aus Thermodynamischen Daten		HH-Löslichkeit aus Thermodynamischen Daten		S_c
	Konzentration		Konzentration		
	S [mmol/l]	Ca [mmol/l]	S [mmol/l]	Ca [mmol/l]	
Referenz	15,25	15,25	56,43	56,43	2,7
0,01 mol/l/l K_2SO_4	22,76	12,77	64,23	54,23	3,2
0,02 mol/l/l K_2SO_4	31,71	11,71	72,75	52,76	3,5
0,03 mol/l/l K_2SO_4	41,21	11,22	81,78	51,80	3,6
0,04 mol/l/l K_2SO_4	50,96	10,98	91,17	51,19	3,7
0,05 mol/l/l K_2SO_4	60,83	10,85	100,80	50,84	3,7
0,01 mol/l/l Na_2SO_4	22,67	12,68	63,97	53,98	3,3
0,02 mol/l/l Na_2SO_4	31,55	11,56	72,26	52,27	3,5
0,03 mol/l/l Na_2SO_4	41,01	11,02	81,10	51,12	3,6
0,04 mol/l/l Na_2SO_4	50,72	10,73	90,33	50,35	3,7
0,05 mol/l/l Na_2SO_4	60,55	10,57	99,82	49,85	3,7
0,01 mol/l/l KCl	16,28	16,28	58,14	58,14	2,6
0,02 mol/l/l KCl	17,19	17,19	59,74	59,74	2,5
0,03 mol/l/l KCl	18,01	18,01	61,25	61,25	2,4
0,04 mol/l/l KCl	18,77	18,77	62,68	62,68	2,3
0,05 mol/l/l KCl	19,49	19,49	64,04	64,04	2,3
0,01 mol/l/l NaCl	16,23	16,23	58,01	58,01	2,6
0,02 mol/l/l NaCl	17,09	17,09	59,48	59,48	2,5
0,03 mol/l/l NaCl	17,86	17,86	60,87	60,87	2,4
0,04 mol/l/l NaCl	18,58	18,58	62,17	62,17	2,3
0,05 mol/l/l NaCl	19,24	19,24	63,42	63,42	2,3
0,01 mol/l/l $CaCl_2$	12,43	22,43	53,11	63,10	1,8
0,02 mol/l/l $CaCl_2$	11,12	31,11	50,59	70,58	1,3
0,03 mol/l/l $CaCl_2$	10,42	40,41	48,68	78,67	0,9
0,04 mol/l/l $CaCl_2$	9,99	49,98	47,22	87,20	0,7
0,05 mol/l/l $CaCl_2$	9,69	59,68	46,07	96,04	0,6

Tabelle A - 5 Fließmaße unter Verwendung von REA- Dihydrat

Probenbezeichnung	l/s	Dosierung [%] (Bezug DH)	Fließmaß [cm]
Nullprobe Dihydrat	0,4	-	19,8 ± 0,5
Dihydrat + 0,01 % Melflux	0,4	0,01	27,2 ± 0,5
Dihydrat + 0,02 % Melflux	0,4	0,02	31,0 ± 0,5
Dihydrat + 0,03 % Melflux	0,4	0,03	32,0 ± 0,5
Dihydrat + 0,05 % Melflux	0,4	0,05	32,5 ± 0,5
Dihydrat + 0,01 % Melflux	0,4	0,01	27,2 ± 0,5
Dihydrat + 0,02 % Melcret	0,4	0,02	22,5 ± 0,5
Dihydrat + 0,01 % Melflux plus	0,4	0,01	24,5 ± 0,5

Beispiel thermodynamische Modellierung

Die Werte basieren auf Berechnungen des geochemischen Computerprogramms PHREEQC Interactive 2.18.5570 unter Verwendung der thermodynamischen Datenbank pitzer.dat. Da diese Datenbank lediglich die Phasen Calciumsulfatdihydrat und -anhydrit enthält, musste die Phase Calciumsulfathalbhydrat ergänzt werden. Dies erfolgte unter Verwendung der von BABUŠKIN (1986) veröffentlichten thermodynamischen Daten (β -HH: $\log K_{sp} = -3,90$). Die geochemische Modellierung erfolgt unter Berücksichtigung des Massenwirkungsgesetzes sowie unter Annahme eines Gleichgewichts im System. Die Elemente werden dabei hinsichtlich Konzentration und interionischer Wechselwirkung quantifiziert. Als Eingangsparameter dienen die jeweilige Gleichgewichtsphase des Calciumsulfates sowie die Zusammensetzung der Lösung. Die Lösung wird definiert durch die Konzentrationen von K^+ , Na^+ , SO_4^{2-} und Cl^- , welche aus der Zugabemenge des Alkalisalzes resultieren.

Im Folgenden ist die Outputdatei für das Beispiel Dihydratlösung mit 0,01 mol/l K_2SO_4 dargestellt.

```
-----
Reading data base.
-----

SOLUTION_MASTER_SPECIES
SOLUTION_SPECIES
PHASES
PITZER
EXCHANGE_MASTER_SPECIES
EXCHANGE_SPECIES
SURFACE_MASTER_SPECIES
SURFACE_SPECIES
END

-----
Reading input data for simulation 1.
-----

DATABASE C:\Programme\USGS\Phreeqc Interactive
2.18.5570\database\pitzer plus bassanite.dat
EQUILIBRIUM_PHASES 1
  Gypsum      0 10
SOLUTION 1
  temp        25
  pH          7 charge
  pe          4
  redox       pe
  units       mol/kgw
  density     1
  K           0.02
  S(6)        0.01
  water       1 # kg

-----
Beginning of initial solution calculations.
-----
```

Initial solution 1.

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
K	2.000e-002	2.000e-002
S(6)	1.000e-002	1.000e-002

-----Description of solution-----

pH	=	7.092	Charge balance
pe	=	4.000	
Specific Conductance (uS/cm, 25 oC)	=	2534	
Density (g/cm3)	=	0.99846	
Activity of water	=	1.000	
Ionic strength	=	3.000e-002	
Mass of water (kg)	=	1.000e+000	
Total alkalinity (eq/kg)	=	7.933e-017	
Total carbon (mol/kg)	=	0.000e+000	
Total CO2 (mol/kg)	=	0.000e+000	
Temperature (deg C)	=	25.000	
Electrical balance (eq)	=	3.947e-011	
Percent error, 100*(Cat- An)/(Cat+ An)	=	0.00	
Iterations	=	6	
Gamma iterations	=	3	
Osmotic coefficient	=	0.89559	
Density of water	=	0.99706	
Total H	=	1.110124e+002	
Total O	=	5.554622e+001	

-----Distribution of species-----

Species	Molality	MacInnes Activity	Log Molality	Log Activity	Log
OH-	1.458e-007	1.241e-007	-6.836	-6.906	-
H+	9.849e-008	8.090e-008	-7.007	-7.092	-
H2O	5.551e+001	9.995e-001	1.744	-0.000	
K	2.000e-002				
K+	2.000e-002	1.664e-002	-1.699	-1.779	-
S(6)	1.000e-002				
SO4-2	1.000e-002	5.177e-003	-2.000	-2.286	-
HSO4-	4.733e-008	3.990e-008	-7.325	-7.399	-

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Arcanite	-4.07	-5.84	-1.78	K2SO4
H2O(g)	-1.51	-0.00	1.51	H2O
Misenite	-61.98	-72.79	-10.81	K8H6(SO4)7

Beginning of batch-reaction calculations.

Reaction step 1.

Using solution 1.

Using pure phase assemblage 1.

-----Phase assemblage-----

Phase	SI	log IAP	log KT	Moles in assemblage		
				Initial	Final	
Delta						
Gypsum	0.00	-4.58	-4.58	1.000e+001	9.987e+000	-1.278e-002

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Ca	1.277e-002	1.278e-002
K	1.999e-002	2.000e-002
S	2.276e-002	2.278e-002

-----Description of solution-----

pH = 7.097 Charge balance
 pe = 4.000 Adjusted to redox
 equilibrium

Specific Conductance (uS/cm, 25 oC) = 4422
 Density (g/cm3) = 1.00020
 Activity of water = 0.999
 Ionic strength = 8.106e-002
 Mass of water (kg) = 1.000e+000
 Total alkalinity (eq/kg) = 6.937e-017
 Total carbon (mol/kg) = 0.000e+000
 Total CO2 (mol/kg) = 0.000e+000
 Temperature (deg C) = 25.000
 Electrical balance (eq) = 3.719e-011
 Percent error, 100*(Cat-|An|)/(Cat+|An|) = 0.00
 Iterations = 17
 Gamma iterations = 5
 Osmotic coefficient = 0.76898
 Density of water = 0.99706
 Total H = 1.110635e+002
 Total O = 5.562287e+001

-----Distribution of species-----

MacInnes		MacInnes			
Species	Molality	MacInnes Activity	Log Molality	Log Activity	Log
Gamma					
OH-	1.709e-007	1.257e-007	-6.767	-6.901	-
0.134					
H+	1.021e-007	7.989e-008	-6.991	-7.097	-
0.107					
H2O	5.551e+001	9.992e-001	1.744	-0.000	
0.000					
Ca	1.277e-002				
Ca+2	1.277e-002	3.689e-003	-1.894	-2.433	-
0.539					
K	1.999e-002				
K+	1.999e-002	1.601e-002	-1.699	-1.796	-
0.096					
S(6)	2.276e-002				
SO4-2	2.276e-002	7.134e-003	-1.643	-2.147	-
0.504					
HSO4-	6.876e-008	5.429e-008	-7.163	-7.265	-
0.103					

-----Saturation indices-----

Phase	SI	log IAP	log KT	
Anhydrite	-0.22	-4.58	-4.36	CaSO4
Arcanite	-3.96	-5.74	-1.78	K2SO4
Bassanite	-0.22	-4.58	-4.36	CaSO4:0.5H2O
Gypsum	0.00	-4.58	-4.58	CaSO4:2H2O
H2O(g)	-1.51	-0.00	1.51	H2O
Misenite	-61.17	-71.98	-10.81	K8H6(SO4)7
Portlandite	-11.04	-16.23	-5.19	Ca(OH)2
Syngenite	-2.87	-10.32	-7.45	K2Ca(SO4)2:H2O

End of simulation.
