

Untersuchungen zur Ursache und Beeinflussung des Kriechverhaltens von Gips

Dissertation
zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades der
Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von

Benedikt Schug
aus Wiesentheid

Würzburg, 2021



Eingereicht bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie am

Gutachter der schriftlichen Arbeit

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

Prüfer des öffentlichen Promotionskolloquiums

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

Datum des öffentlichen Promotionskolloquiums

Doktorurkunde ausgehändigt am

Wissenschaftliche Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

Im Verlauf der Entstehung dieser Arbeit wurden Teile bereits in wissenschaftlichen Zeitschriften veröffentlicht. Diese Veröffentlichungen sind im Folgenden aufgeführt:

1. Schug B., Mandel K., Schottner G., Shmeliov A., Nicolosi V., Baese R., Förthner S., Pietschmann B., Biebl M., Sextl G.; Revealing the working principle of sodium trimetaphosphate as state of the art anti-creep agent in gypsum plaster; *Cement and Concrete Research*, Volume 107, May 2018, Pages 182-187.

2. Schug B., Mandel K., Schottner G., Shmeliov A., Nicolosi V., Baese R., Pietschmann B., Biebl M., Sextl G.; A mechanism to explain the creep behavior of gypsum plaster; *Cement and Concrete Research*, Volume 98, August 2017, Pages 122-129.

3. Schug B., Mandel K., Schottner G.; Polycarboxylate als Antikriechmittel für Gips; WO 2019/114916 A1

Für alle Veröffentlichungen wurde die Erlaubnis des Verlags auf Wiederverwendung und Übersetzung eingeholt. Dieser ist für die Publikationen 1 und 2 Elsevier. Die jeweils verwendeten Textpassagen und Abbildungen sind im Text mit Fußnoten angemessen markiert.

Die Veröffentlichungen entstanden aus einer Zusammenarbeit des AK Mandel mit der Knauf Gips KG. Die Untersuchungen mittels Transmissionselektronenmikroskop wurden vom Trinity College Dublin durchgeführt.

Danksagung

Diese Dissertation zu erstellen wäre nicht möglich gewesen ohne die Unterstützung und Hilfe vieler Freunde und Kollegen. Deshalb möchte ich hier die Gelegenheit nutzen Danke zu sagen.

An erster Stelle bedanke ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Gerhard Sextl für die Möglichkeit, diese Arbeit am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung in Zusammenarbeit mit dem Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese der Universität Würzburg durchführen zu können.

Ganz besonders bedanke ich mich bei Herrn Dr. Karl Mandel und Herrn Dr. Gerhard Schottner für die ausgezeichnete Betreuung dieser Arbeit und die vielen fruchtbaren fachlichen Diskussionen. Insbesondere Karls große Unterstützung und seine unvergleichliche Dynamik waren von unschätzbarem Wert, sowohl bei der Erstellung der wissenschaftlichen Veröffentlichungen, wie auch beim Verfassen der vorliegenden Arbeit. Thomas Ballweg möchte ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit ebenfalls einen großen Dank aussprechen.

Darüber hinaus danke ich den Förderern und Partnern des Projekts Dr. Bernd Pietschmann, Dr. Markus Biebl, Dr. Sebastian Förthner und Dr. Rauno Baese für die gute Zusammenarbeit, aus der ein wesentlicher Teil dieser Arbeit entstand.

Mein weiterer Dank gilt Aleksey Shmeliov und Valeria Nicolosi vom Trinity College Dublin für die TEM-Analysen.

Ich danke den Kollegen des Fraunhofer Instituts ISC, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite gestanden haben. Besonders hervorzuheben ist hier Michael Schneider. Ohne ihn wäre die Zeit der Doktorarbeit undenkbar gewesen. Darüber hinaus bedanke ich mich bei den Mitarbeitenden der Arbeitsgruppen OE 280/290 für das angenehme Arbeitsklima und die stets gute Zusammenarbeit, sowie für die vielen Gespräche fachlicher und nichtfachlicher Natur. Natürlich gilt mein Dank auch den Mitarbeiterinnen in den Sekretariaten, insbesondere Erika Friedel, für die Unterstützung bei allen Anliegen in diesem Bereich.

Ein herzlicher Dank gebührt meinen Eltern und Geschwistern für die persönliche Unterstützung. Ganz besonders bedanken möchte ich mich abschließend bei meiner Frau Eva für die immerwährende Unterstützung, den stetigen Antrieb und das Verständnis in stressigen Phasen und den vielen motivierenden Worten.

Vielen Dank!

Inhalt

1	Einleitung und Zielstellung der Arbeit	- 1 -
1.1	Das Phänomen des Kriechverhaltens von Gips	- 2 -
1.2	Einflussnahme auf das Kriechverhalten in Gipssystemen	- 5 -
1.3	Aufgabenstellung dieser Arbeit	- 7 -
2	Grundlagen	- 8 -
2.1	Einordnung der Arbeit in die Forschungslandschaft	- 8 -
2.2	Gips: Das System Calciumsulfat – Wasser	- 9 -
2.2.1	Kristallstrukturen von Calciumsulfatphasen	- 10 -
2.2.2	Kristallwachstum von Gipskristallen.....	- 13 -
2.2.3	Abbindemechanismus einer Gipsmischung	- 15 -
2.2.4	Gefügeausbildung bei abgebundenem Gips	- 16 -
2.2.5	Mechanische Stabilität von abgebundenem Gips	- 18 -
2.2.6	Löslichkeit von abgebundenem Gips.....	- 19 -
2.3	Lastabhängige Formänderung von abgebundenem Gips	- 20 -
2.3.1	Elastische Formänderungen in abgebundenem Gips.....	- 20 -
2.3.2	Kriechverformung in abgebundenem Gips	- 22 -
2.3.3	Kriechen in natürlichem Gipsstein	- 22 -
2.4	Additive in Gipssystemen	- 24 -
2.4.1	Klassifizierung der Additive	- 25 -
2.4.2	Einfluss von Additiven auf die Kristallmorphologie von Gips.....	- 27 -
3	Stand der Forschung	- 28 -
3.1	Aufklärungsversuche zum Kriechverhalten von abgebundenem Gips.....	- 28 -
3.2	Antikriechmitteleinsatz in abgebundenem Gips	- 29 -

4	Ergebnisse und Diskussion	- 30 -
4.1	Aufklärung der Ursache des Kriechens von Gips	- 30 -
4.1.1	Kriechgeschwindigkeitsbeeinflussende Versuchsparameter	- 30 -
4.1.2	Das Kriechverhalten von REA-Gips	- 34 -
4.1.3	Identifikation der für die Kriechgeschwindigkeit verantwortlichen Faktoren.....	- 40 -
4.1.3.1	Einfluss der Kristalloberfläche.....	- 40 -
4.1.3.2	Einfluss der Löslichkeit von Gips in seiner Porenflüssigkeit.....	- 42 -
4.1.3.3	Einfluss der Wasserkonzentration	- 48 -
4.1.4	Modelle zur Erklärung des Kriechverhaltens	- 49 -
4.2	Verhindern des Kriechens von Gips	- 51 -
4.2.1	Untersuchungen zur Aufklärung der Wirkungsweise von Antikriechmittel	- 51 -
4.2.1.1	Einfluss der mechanischen Stabilisierung.....	- 52 -
4.2.1.2	Einfluss der Komplexbildungskonstante	- 53 -
4.2.1.3	Einfluss der präferierten Belegung bestimmter Kristallflächen mit Antikriechmittel	- 55 -
4.2.1.4	Einfluss der Löslichkeit des Antikriechmittels und dessen Calciumkomplex. -	64 -
4.2.1.5	Zusammenspiel der unterschiedlichen Einfüsse auf das Kriechen von Gips . -	72 -
4.2.2	Einsatz neuartiger Additive und Untersuchung ihrer Wirkungsweise.....	- 76 -
4.2.2.1	Hydraulische Antikriechmittel.....	- 77 -
4.2.2.2	Oberflächenaktive Antikriechmittel.....	- 81 -
4.2.2.3	Hypothesentest mit kommerziellen Materialien.....	- 89 -
5	Zusammenfassung und Ausblick	- 90 -
6	Summary and Outlook	- 92 -

7	Experimentalteil.....	- 94 -
7.1	Verwendete Chemikalien	- 94 -
7.2	Probenherstellung.....	- 95 -
7.2.1	Gipsproben für Kriechversuche.....	- 95 -
7.2.2	Gipsproben für Löslichkeitsuntersuchungen.....	- 96 -
7.3	Kriechversuche	- 97 -
7.3.1	Standardkriechversuch.....	- 97 -
7.4	Analysemethodik.....	- 98 -
7.4.1	Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersive Röntgenspektroskopie	- 98 -
7.4.2	REM-Probenhalter für Kriechversuche von Gipsproben	- 98 -
7.4.3	Probenpräparation/ Oberflächenbehandlung der Gipsproben	- 101 -
7.4.4	Röntgenbeugung (XRD)	- 102 -
7.4.5	Transmissionselektronenmikroskopie TEM	- 102 -
7.4.6	Weitere Gerätschaften.....	- 102 -
8	Literatur	- 103 -
9	Abbildungsverzeichnis	- 109 -

Abkürzungsverzeichnis

AH	Calciumsulfatanhydrit
ATMP	Aminotrismethylenphosphonsäure
DH	Calciumsulfatdihydrat
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FGD	Flue-gas desulfurization
HH	Calciumsulfathemihydrat
Jhd	Jahrhundert
LSM	Laser-Scanning-Mikroskop
PAMA	Poly acrylic acid-co-maleic acid
PEMA	Poly(ethylene-alt-maleic anhydride)
REA	Rauchgasentschwefelungsanlage
RH	Relative humidity
REM	Rasterelektronenmikroskopie
STMP	Natriumtrimetaphosphat
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
VE	Vollentsalzt
v. Chr.	Vor Christus
wt%	Gewichtsprozent
XRD	Röntgenbeugung

Variablenverzeichnis

$c_A(\text{Ca}^{2+})$	Gesamtkonzentration an Calciumionen
ϵ_{el}	Elastische Dehnung
ϵ_{ges}	Gesamtverformung
$\epsilon_k(t)$	Zeitabhängiger Verformungszuwachs/ Kriechverformung
$\epsilon_{k,r}(t)$	Reversible Kriechverformungsanteil
$\epsilon_{k,ir}(t)$	Irreversible Kriechverformungsanteil
E	Elastizitätsmodul
F_g	Gewichtskraft
φ	Kriechzahl
$\log K$	Logarithmus der Komplexbildungskonstante
K_B	Komplexbildungskonstante
RH	Relative Feuchtigkeit
σ	Spannung
s	Löslichkeit
t	Zeit
T	Temperatur
U	Elektrische Spannung
$v(\text{creep})$	Kriechgeschwindigkeit
W	Mechanische Belastung
W_0^1	Heaviside-Stufenfunktion
Z	Komplexbildner

1 EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG DER ARBEIT

Calciumsulfatdihydrat oder einfach Gips, ist eines der ältesten Baumaterialien, welches schon in der Steinzeit um 7000 v. Chr. eingesetzt wurde. Das „Kochen“ von Gips und somit auch die Verwendung als Bindemittel, ist immerhin schon seit ca. 3000 v. Chr. bekannt. In Europa verbreitete sich die Nutzung von Gips zum Verfugen und für Stuckarbeiten hingegen erst ab dem elften Jahrhundert. Ab dem siebzehnten Jhd. wurde Gips schließlich auch wissenschaftlich untersucht.^[1] Hierbei wurde vor allem die Umwandlung von Calciumsulfatdihydrat (DH) in Calciumsulfathemihydrat (HH) als entscheidend erkannt, um eine Produktion dieses Bindemittels im industriellen Maßstab zu verwirklichen. Jacobus Henricus van't Hoff, der erste Nobelpreisträger für Chemie, beschrieb schon 1903 eine neuartige Herstellungsmethode von Bassanit über die Dehydratation von DH in konzentrierten Salzlösungen.^[2] Er stellte in Folge einen Zusammenhang zwischen dem Wasserdampfdruck über der Lösung, dem Dampfdruck des Kristallwassers im Gips und der Dehydratationstemperatur her.^[2] Seitdem wurden viele Anstrengungen zur Aufklärung der Umwandlung von DH zu HH unternommen.^[3] Dies bildete das Fundament für eine industrielle Produktion von Gipsmaterialien im Millionen-Tonnen-Maßstab.^[4] Gips erfüllt aufgrund seiner Eigenschaften als kostengünstiger, raumklimaregulierender, wärmedämmender, brandhemmender und gut verarbeitbarer Werkstoff nahezu alle Anforderungen an einen perfekten Baustoff.^[3-5] Dadurch konnte sich Gips als Material der Wahl im Trockenbau durchsetzen. Wie der Name Trockenbau jedoch schon impliziert, unterliegen Gipswerkstoffe im Hinblick auf ihren Einsatzbereich jedoch klaren Einschränkungen, haben sie doch bei Kontakt mit Wasser entscheidende Defizite.^[6] Zum einen nimmt die mechanische Festigkeit mit zunehmender Feuchte drastisch ab,^[7] zum anderen neigen Gipsbauteile unter Einfluss von mechanischer Belastung in Kombination mit Feuchtigkeit zu einer plastischen Verformung, dem so genannten „Kriechen“.^[8] Dieses Kriech-Phänomen des Gipses beschäftigt die Forschung seit Beginn an und hat dennoch an Aktualität noch immer nichts verloren, sondern im Hinblick auf die wirtschaftliche Bedeutung sogar noch hinzugewonnen.^[9,10]

Dies ist der Hintergrund der vorliegenden Doktorarbeit, die am Fraunhofer Institut für Silicatforschung (ISC) in Würzburg auf Initiative der Knauf Gips KG angefertigt wurde. In ihr wird das Kriechen von Gips unter dem Einfluss von Feuchtigkeit untersucht und durch gezieltes Einbringen von definiert ausgewählten Zusätzen versucht, dieses Kriechen systematisch zu minimieren.

1.1 Das Phänomen des Kriechverhaltens von Gips

Die Verwendung von Gipsmaterialien ist aufgrund ihrer nachteiligen Eigenschaften bei Kontakt mit Wasser und bei hoher Luftfeuchtigkeit begrenzt. Die mechanischen Eigenschaften von Gips, d. h. seine Härte, Druckfestigkeit, Biegefestigkeit und sein Elastizitätsmodul, verschlechtern sich in feuchter Umgebung. Zur Erklärung dieses Phänomens wird angenommen, dass durch die Feuchtigkeit in dem polykristallinen DH zusätzliches Wasser eingelagert wird, welches die mechanischen Eigenschaften reduziert und im Fall von statischer Belastung letztendlich für das Kriechen des Gipses verantwortlich ist. ^[6-9]

Das Kriechen von Werkstoffen ist in der Materialwissenschaft auch für einige Materialien als Kalter Fluss bekannt. Als Kalter Fluss, Kaltfluss, Kaltver Streckung oder Koaleszenz werden verschiedene Mechanismen bezeichnet, bei welchen Materialien durch eine äußere Kraft oder einen äußeren Einfluss verformt werden. Hierbei wirkt der äußere Einfluss auf Moleküle, Körner oder Partikel im Werkstoffgefüge ein, ohne diese kleinsten Einheiten zu verändern. So fließen in organisch gebundenen Putzen die im Wasser befindlichen Dispersionsteilchen bei der Verdunstung des Wassers langsam zusammen und verkleben miteinander. Dieser Prozess wird auch als Kalter Fluss oder Filmbildung bezeichnet. ^[11] Ebenfalls wird als Kalter Fluss oder auch Kaltver Streckung das Strecken von Kunststoffen aufgrund einer einwirkenden Kraft genannt. Die einwirkende Kraft kann sogar bereits die Schwerkraft sein. ^[12] Grundsätzlich fangen viele Feststoffe bei genügend großer mechanischer Belastung an zu fließen, ohne dass eine Erwärmung von außen erforderlich ist.

Bei der Fließgrenze (Fließspannung) nimmt der plastische Anteil an der Verformung gegen über dem elastischen Anteil deutlich zu. Das Material beginnt zu fließen. Die Fließgrenze ist die mechanische Spannung, bei der diese deutliche Zunahme der dauerhaften Verformung erstmals beobachtet wird. Im Falle von Zugbelastung wird die Fließgrenze als Streckgrenze oder technische Streckgrenze angegeben. ^[13]

Sowohl das Kriechen von Gips, als auch die gerade beschriebenen Phänomene, zeigen eine plastische Deformation eines Körpers in Abhängigkeit einer äußeren Kraft und eines äußeren Einflusses, wie Wasser.

Von natürlichem Gipsstein ist bekannt, dass durch das Eindringen von Wasser an den Korngrenzen die mechanische Festigkeit reduziert wird. ^[14] In abgebundenem Gips liegen, aufgrund seiner porösen Struktur, Nanometer-dicke Wasserfilme schon bei normalen relativen Luftfeuchtigkeitswerten (relative humidity, RH) vor. Diese Wasserschichten sind laut einigen

Quellen ein Grund und Voraussetzung für die mechanische Stabilität von abgebundenem Gips.^[8,15] Je nach Feuchtebedingungen variiert die Dicke dieser nanoskaligen Wasserschichten zwischen den einzelnen Gipskristallen des porösen polykristallinen Gipskörpers (Abbildung 1 a).^[10,15]

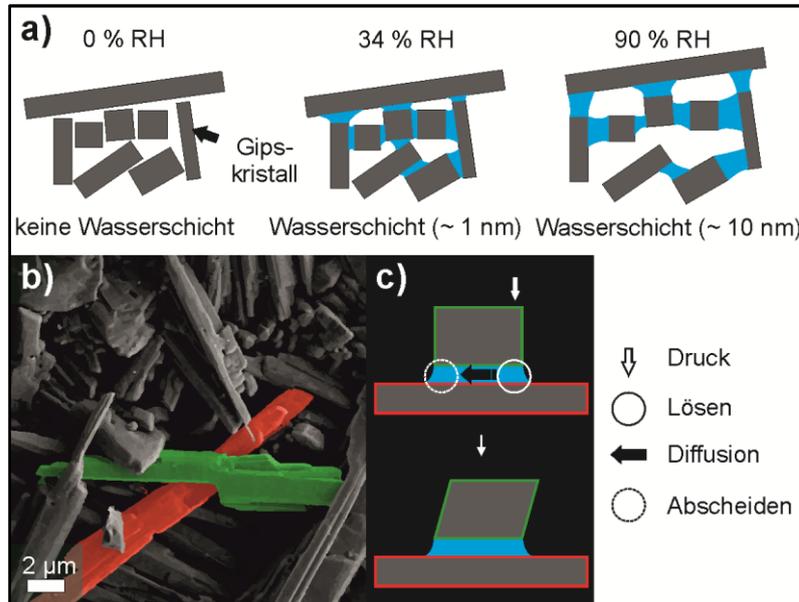


Abbildung 1: a) Schematischer Querschnitt von polykristallinem Gips bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchtigkeitsgraden (RH), wodurch eine Wasserschicht unterschiedlicher Dicke entsteht, b) REM-Aufnahme einer polykristallinen Gipsstruktur mit exemplarischen farbig dargestellten Gipsnadeln. c) Skizze des Drucklösungskriechmechanismus in Bezug auf die Gipsstruktur b). Die Abbildung wurde in B. Schug et al.^[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., *Cement and Concrete Research* 98 (2017) 122–129.

Pritzel *et al.*^[16] beschreiben ebenfalls die Abnahme der mechanischen Festigkeit von Gips mit dem Anstieg der RH. Das Kriechverhalten von Gips ist laut den Autoren auf die Quellung der Wasserschichten zurückzuführen, die zu einer Änderung des Reibungsregimes von fest-fest zu fest-flüssig führt, wodurch die Wahrscheinlichkeit erhöht wird, dass die Gipsnadeln aneinander vorbeigleiten.^[16,17]

Dieser beschriebene Mechanismus könnte als Kalter Fluss von Gips bezeichnet werden. Die aktuelle Forschung^[15,17,18] deutet allerdings auf einen anderen zugrundeliegenden Mechanismus für die Deformation von Gips hin. Die Verformung von Baustoffen aus Gips, wie beispielsweise der Deformation von Gipskartonplatten, soll demnach zusätzlich noch aus einer Veränderung der Oberfläche einzelner Gipskristalle im polykristallinen Gipsgefüge resultieren.

Dieses Modell ist in Abbildung 1 b und c gezeigt.^[15,17,18] Es basiert auf der Hypothese einer lokalen Auflösung und Umkristallisation von Gips in den Wasserschichten an den Kontaktstellen zwischen ineinandergreifenden Kristallen. Eine steigende Luftfeuchtigkeit führt demnach zu einer Erhöhung

der Schichtdicke des Wassers zwischen den Gipskristallen. Wenn nun eine äußere mechanische Belastung zusätzliche Spannungen an den Grenzflächen zweier Kristalle verursacht, erhöht sich lokal die Löslichkeit von Gips. DH löst sich an Stellen mit hoher mechanischer Beanspruchung und fällt an Orten mit geringer Belastung aus (Abbildung 1 c). Dadurch können sich aggregierte Kristalle voneinander trennen und gegeneinander gleiten, was zu einer Verringerung der lokalen Spannung und der makroskopischen Verformung der Probe führt. Dieser Mechanismus wird als „pressure solution creep“^[8,19] bezeichnet und gilt als Hauptursache für das Kriechen von Mineralien wie beispielsweise Quarzit oder Calcite.^[19,20,21] Ob es sich dabei tatsächlich auch um den im Gips vorherrschenden Kriechmechanismus handelt, ist bisher experimentell nicht eindeutig belegt und bleibt daher Gegenstand der Spekulation.^[18,22]

In dieser Arbeit wird daher das Kriechen von Gips mit grundlegend neuen experimentellen Designansätzen und modernen Analysemethoden überprüft. Die Arbeit basiert auf der Konzeption, dass die Reaktionen an der Oberfläche von DH-Kristallen maßgeblich das makroskopische Verhalten von polykristallinem Gips bestimmen. Um diesen Zusammenhang herzustellen, wird das Kriechverhalten von Gips in Abhängigkeit von verschiedenen Porenflüssigkeiten analysiert. Während bisher der Einfluss der Löslichkeit auf die Kriechgeschwindigkeit nur im Hinblick auf die Löslichkeit von Gips in Wasser (oder salzhaltigem Wasser) untersucht wurde, wurden in dieser Arbeit systematische Versuche mit konzentrierten Säuren durchgeführt, um die Löslichkeit um eine Größenordnung zu erhöhen und damit zu belegen, dass zwischen Löslichkeit und Kriechgeschwindigkeit eine direkte Abhängigkeit besteht.

Um nachzuweisen, dass das Kriechen von Gips eine Oberflächenreaktion ist, wurden Kriechversuche mit verschiedenen Kristallgrößen und unterschiedlichen Kristalloberflächen durchgeführt. Wie beschrieben, gibt es zwar Mutmaßungen und Hypothesen, aber keinen direkten Beleg für einen Kriechmechanismus für Gips auf der Grundlage von Auflösung und Niederschlag.^[18,22] Es wurde daher ein neuer Kriechversuch konzipiert und eingeführt, um einen direkten Nachweis für ein Kriechmodell für polykristallinen Gips zu erbringen und die Kriechgeschwindigkeit auf ein Maximum zu erhöhen. Für die Analysen wurde eigens ein spezieller Probenhalter für rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen konzipiert. Er ermöglicht hochpräzise, zerstörungsfreie und wiederholte Messungen von definierten Bereichen einer kompletten Gipsprobe. Somit konnten Studien über sich verändernde Bereiche in abgeordneten Gipsproben vor und nach einer mechanischen Beanspruchung erstellt werden. Diese Versuche dienten dazu, ein Modell basierend auf einem Mechanismus des Auflösens und Abscheidens von Calciumsulfatdihydrat direkt zu belegen.

1.2 Einflussnahme auf das Kriechverhalten in Gipssystemen

Um das Kriechverhalten in einer feuchten Umgebung zu überwinden, wurden in den letzten hundert Jahren verschiedene Additive als potenzielle Abhilfe für dieses Problem vorgeschlagen.^[23] Zum Beispiel bestand einer der ersten Versuche darin, Gips wasserabweisend zu machen. Dies wurde erreicht, indem Gips wasserbeständige Materialien wie anorganische Salze, Seifen, Pech, Paraffin oder Harz zugesetzt wurden.^[24] In anderen Ansätzen wurden Gipskomponenten mit Bitumen-, Wachs-, Öl- oder Kunststoffemulsionen imprägniert, um das gesamte Material „wasserdicht“ zu machen.^[24,25] Es stellte sich heraus, dass all diese Methoden die kurzfristige Wasserbeständigkeit von Gips erhöhten. Das Langzeit-Kriechverhalten konnte jedoch nicht überwunden werden.^[24,25]

Ein weiterer interessanter Versuch war die Zugabe von hydraulischen Bindemitteln mit langsam aushärtenden Eigenschaften während der Gipsynthese.^[24] Als hydraulische Bindemittel werden Stoffe bezeichnet, welche unter Aufnahme oder dem Einfluss von Wasser aushärten. Nach dem Abbinden des Gipses verbleibt das Bindemittel zunächst als Gel in den Poren der Struktur, härtet letztendlich aus und verfestigt so die Struktur. Additive wie Diatomit, Puzzolane, Schlacke oder Aluminat-Zemente wurden in den Studien eingesetzt und führten in der Tat zu einem kriechfesten Baustoff.^[24] Die großtechnische Anwendung blieb jedoch aus. Es existierte zum einen kein exaktes Rezept, da vor allem Naturstoffe und Abfallprodukte der Industrie ohne definierte Zusammensetzung verwendet wurden. Zum anderen wurde bei Langzeittests der Proben unter Wasser Sulfatreiben beobachtet.

Als Sulfatreiben wird die Bildung von Ettringit bezeichnet, welche als Schadreaktion in Beton bekannt ist. Sulfat-Ionen führen im Zusammenspiel mit Aluminium-Ionen zur Bildung von voluminösen Reaktionsprodukten, sodass es zu einer Sprengwirkung kommt.^[26]

Im Beton-Gefüge kommt es in der Regel zuerst zur Bildung von Monosulfat, welches sich dann zu Ettringit umkristallisiert. Dieser Vorgang ist mit einer dreifachen Volumenvergrößerung verbunden und wird als Ettringittreiben oder Sulfatreiben bezeichnet. Ausgelöst wird dieses häufig auch durch Eindringen von sulfathaltigem Wasser in Betonbauwerken. Ettringit kann auch synthetisch als Calciumaluminatsulfat hergestellt werden.

Werden Gipsoren mit aluminathaltigen Zementen gefüllt, können Aluminium-Ionen mit Calcium, Sulfat-Ionen und Wasser Ettringit bilden, welches, analog zum Schadmechanismus im Beton, durch eine deutliche Volumenzunahme die Gipsstruktur schädigen kann.^[27-29]

Dieser beschriebene Mechanismus des Sulfattreibens führt nach unbestimmter Zeit zu einem Versagen der Festigkeit von mit Aluminatzement verstärkten Gipsbauteilen.^[24] Trotz dieser Einschränkungen ist der Ansatz weiterhin interessant, da sich durch eine geeignete Zugabe eines hydraulischen, langsam härtenden Bindemittels Gipsoren definiert verfüllen lassen und ein aneinander Abgleiten von einzelnen Kristallen reduziert werden kann.

Heutzutage verwenden Gips verarbeitende Industrieunternehmen oberflächenaktive Substanzen, um das Kriechen von Gips zu reduzieren. Diese werden allgemein als Antikriechmittel bezeichnet. Es wird angenommen, dass diese Chemikalien mit den Ca^{2+} -Ionen auf der Oberfläche von Gipskristallen einen Komplex bilden, der die Löslichkeit oder Auflösungsgeschwindigkeit von Gips in Wasser verringern soll.^[30] Anti-Kriech-Additive beeinflussen nicht nur den Oberflächencharakter^[31], sondern auch die Form von Gipskristallen in einer polykristallinen Struktur.^[23,31,32] Als Stand der Technik werden heute vor allem Phosphate und Phosphonate, wie Natriumtrimetaphosphat (STMP) und Aminotris (Methylenphosphonsäure) (ATMP), eingesetzt.^[17,30,33] All dies zeigt, welche Anstrengungen unternommen wurden, um das Kriechverhalten von Gips zu unterdrücken. Jedoch ist keiner der verfügbaren Ansätze die finale Lösung. Darüber hinaus ist die Wirkungsweise dieser Zusatzstoffe entweder nur teilweise bekannt^[34] oder nicht veröffentlicht. Daher erschien es wichtig, einen Schritt zurück zu machen und zunächst ein grundlegendes Verständnis für den Mechanismus zu entwickeln, der das Kriechverhalten von Gips verursacht, um darauf aufbauend Lösungsansätze zum Verhindern des Kriechens von Gips abzuleiten.

1.3 Aufgabenstellung dieser Arbeit

Ziel dieser Arbeit war es, das Kriechverhalten von Gips grundlegend neu mit modernster Analytik zu beleuchten. Zum einen sollte das Kriechen von reinem, abgebundenem Gips mit neuartigen Versuchsaufbauten und Analytik quantifiziert und analysiert werden, um den Kriechmechanismus in polykristallinem abgebundenem Gips direkt beobachtbar zu machen. Dabei lag das Augenmerk besonders darauf, Indizien zu finden, die die bestehende Hypothese stützen, dass das Kriechen von Gips auf einem Mechanismus des Auflösendes und Abscheidens von DH, ausgelöst durch mechanische Spannung im Gipsgefüge, beruht.

Zum anderen sollten reine, polykristalline Gipskörper sowie Gipseinkristalle mit dem „Stand der Technik“-Kriechmittel „STMP“, als einziges Additiv, in Kontakt gebracht werden. Aus den auftretenden, identifizierbaren Wechselwirkungen zwischen den Gipskristallen und STMP sollten Rückschlüsse auf die Wirkungsweise von Antikriechmitteln im Allgemeinen gezogen werden.

In letzter Konsequenz galt es am Ende dieser Arbeit, mit Hilfe der gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich des Kriechmechanismus von Gips und der Wirkungsweise von Antikriechmitteln, eine Systematik zu entwickeln, mit deren Hilfe zukünftig geeignete Additive als Antikriechmittel ausgewählt und experimentell verifiziert werden können.

2 GRUNDLAGEN

2.1 Einordnung der Arbeit in die Forschungslandschaft

Das Kriechen von Gips ist ein Phänomen, welches bisher vor allem unter geologischen Gesichtspunkten untersucht wurde. Gipsstein verformt sich deutlich, wenn es durchfeuchtet ist und unter Druck steht. Dies war in den letzten Jahrzehnten bei der Erschließung neuer Öl- und Gasvorkommen relevant.^[18] Der direkte Übertrag dieser Untersuchungen hin zum industriellen abgebundenem Gips ist jedoch nicht direkt möglich. Gipsstein ist ein kompakter Polykristall mit keiner oder sehr geringer Porosität. Dahingegen hat industrieller Gips eine Porosität von bis zu über 60 %.^[3] In einem hoch porösen System sind die Kontaktpunkte und Flächen zwischen den einzelnen Gipskristallen, welche entscheidend für das Kriechverhalten sind, gegenüber Gipsstein grundlegend verschieden.

Um das Unterbinden des Kriechens von Gips zu untersuchen, wurden systematische Versuche vor allem in der ehemaligen UDSSR durchgeführt. In den letzten Jahrzehnten übernahmen erstrangig große Industriefirmen aus dem Baubereich die aktuelle Forschung. Hierdurch resultiert eine Fachsprache, die durch umgangssprachliche Ausdrücke aus der Bausprache geprägt wurde.

Der Fokus der derzeitigen Forschung richtet sich auf oberflächenaktive Additive (Antikriechmittel), welche dem Gips vor dem Abbinden hinzugegeben werden können. Diese Additive beeinflussen nicht nur die Leistungsfähigkeit des fertig abgebundenen Gipsbauteils, sondern nehmen auch Einfluss auf den Abbindevorgang. Um den genauen Einfluss dieser Additive zu verstehen, muss grundlegend verstanden werden, welche kristallografischen Flächen im abgebundenen Gips vorliegen können. Desweiteren muss der Einfluss der Additive auf das Kristallwachstum und somit die entstehenden Kristallstrukturen näher beleuchtet werden, sowie deren Einfluss auf das Kriechverhalten von abgebundenem Gips. Der Zusammenhang zwischen den mikroskopisch beobachtbaren Kristallstrukturen und dem aus ihnen gebildeten Gefügestrukturen auf die mechanische Stabilität der makroskopischen Gipsprobe ist entscheidend, um aus den neu erdachten Kriechversuchen die richtigen Folgerungen ziehen zu können. Der aus der Literatur bekannte entscheidende Einfluss auf das Kriechverhalten von Gips ist die Löslichkeit des abgebundenen Gipses. Deswegen ist es von besonderer Wichtigkeit diese Größe gesondert zu betrachten.

Im Folgenden werden die im Abschnitt benannten wichtigen Größen theoretisch beleuchtet, um die wissenschaftliche Grundlage für die weiteren Versuche zu bilden. Zunächst werden die unterschiedlichen Phasen im System Calciumsulfat und Wasser näher betrachtet.

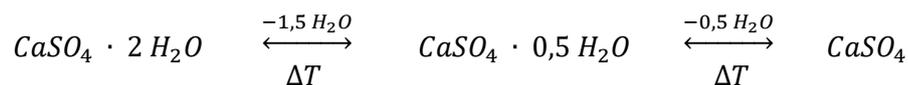
2.2 Gips: Das System Calciumsulfat – Wasser

Im Kristallsystem von Calciumsulfat - Wasser existieren drei prinzipiell unterschiedliche Hydratationsstufen: Calciumsulfatdihydrat (DH), Calciumsulfathemihydrat (HH) und die kristallwasserfreie Form Calciumsulfatanhydrit (AH).^[35,36] In der Literatur und in der gipsverarbeitenden Industrie ist eine Vielzahl unterschiedlicher Bezeichnungen für die einzelnen Gipsphasen gebräuchlich (Tabelle 1).^[28–30]

Tabelle 1: Gebräuchliche Benennungen im System Calciumsulfat - Wasser^[28–30]

<i>chemisch</i>	<i>chem. Formel</i>	<i>Benennungen</i>
Calciumsulfat	I CaSO ₄	Anhydrit I, Anhydritstein, Chemie-Anhydrit, Hochbrandgips, Rohanhydrit
	II CaSO ₄	Unlöslicher Anhydrit, AnhydritII, Anhydritstein, Chemie-Anhydrit, Hochbrandgips, Rohanhydrit
	III CaSO ₄	<p>α Löslicher Anhydrit, Anhydrit III, Chemie-Anhydrit, Rohanhydrit</p> <p>β Löslicher Anhydrit, Anhydrit III, Chemie-Anhydrit, Rohanhydrit</p>
Calciumsulfat-Hemihydrat	CaSO ₄ · 0,5 H ₂ O	<p>α α - Hemihydrat, Bassanit, Alpha-Gips, Autoklavengips, α - Halbhydrat</p> <p>β β - Hemihydrat, Plaster of Paris, Stuckgips, β - Gips, β - Halbhydrat</p>
Calciumsulfat-Dihydrat	CaSO ₄ · 2 H ₂ O	Gips, abgebundener Gips, Chemiegips, Gipsstein, Rohgips, Marienglas, Frauenglas, Selenit, Spiegelstein

Die folgende Reaktionsgleichung beschreibt ihre wechselseitige Beziehung zueinander.^[3,35,38,39]



Wasserfreies CaSO₄ existiert in drei Formen: löslicher Anhydrit III, unlöslicher Anhydrit II und Anhydrit I. Letzterer tritt nur bei Temperaturen über 1189 °C auf und wurde bisher nicht zweifelsfrei nachgewiesen. Weiterhin lässt sich sowohl das Hemihydrat, als auch der Anhydrit III in eine α- und β-Form unterteilen.^[3] In der folgenden Tabelle 2 sind die wichtigsten Eigenschaften der CaSO₄-Phasen zusammengestellt.

Tabelle 2: Eigenschaften der Phasen im Phasensystem CaSO₄ – H₂O.^[3]

<i>chemisch</i>	<i>Kristallwasser- anteil (wt%)</i>	<i>Wasserlöslich- keit bei 20 °C (g/l)</i>	<i>Technische Bildungstemperatur (°C)</i>	<i>Stabilität (°C)</i>
	I	/	ab ca. 1180 °C	1180 -
Calciumsulfat	II	2,4	300 - 900 °C	40 - 1180 °C
	III	α: 6,7 β: 8,8	α: ca. 290 °C nass β: ca. 110 °C trocken	metastabil
Calciumsulfat- Hemihydrat	6,21	α: 6,7 β: 8,8	α: ca. 80 - 180 °C nass β: ca. 120 - 180 °C trocken	metastabil
Calciumsulfat- Dihydrat	20,92	2,6	/	< 40 °C

2.2.1 Kristallstrukturen von Calciumsulfatphasen

Gips ist in der Literatur strukturell als monoklin-prismatisch charakterisiert. Das DH kann als Schichtstruktur aufgefasst werden. Schichten aus Ca²⁺ - SO₄²⁻-Ketten ^[40,41] und Kristallwasser-schichten sind abwechselnd übereinander parallel zur c-Achse angeordnet.^[42] Unterschiedlich schwach ausgebildete Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wasser-Molekülen der Wasserschichten und dem Sauerstoff der Calciumsulfatmatrix erklären die gute Spaltbarkeit der Schichten entlang der 010-Ebene.^[33–35]

Trotz der benannten eindeutigen Aufklärung der kristallinen Struktur des DH konnten verschiedene Gitterparameter und Raumgruppen auf Basis unterschiedlicher Herkunft und Synthese der DH-Kristalle nachgewiesen werden (Tabelle 3) ^[41,43]

Tabelle 3: Gitterparameter und Raumgruppen von Calciumsulfatdihydrat.

<i>Raumgruppe</i>	<i>a [Å]</i>	<i>b [Å]</i>	<i>c [Å]</i>	<i>β [°]</i>	<i>Autoren</i>
C2/c	10,47	15,15	6,51	151,6	Wooster 1936 ^[44]
I2/a	5,67	15,2	6,53	118,6	Cole 1974 ^[45]
I2/a	5,68	15,2	6,52	118,4	Pedersen 1982 ^[42] Schofield 1996 ^[46]
A2/a	6,52	15,18	6,29	127,2	Klockmann 1978 ^[47]
A2/n	5,63	15,15	6,23	113,5	De Jong 1939 ^[48]

Für die Visualisierung und Diskussion wurde die Raumgruppe $I2/a$ nach Schofield^[46] genommen und die Blickrichtung so gewählt, dass die Schichtstruktur deutlich erkennbar ist.

Gips bildet, wie in Abbildung 2 zu sehen, eine Schichtstruktur, welche parallel zu (010) verläuft. Die Schichten werden durch Wasserstoffbrücken (grün) zwischen dem Sauerstoff (rot) des Sulfattetraeders (gelb) und dem Wasserstoff (grau) des Kristallwassers stabilisiert.^[40,46] Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm PowderCell 2.0 visualisiert.

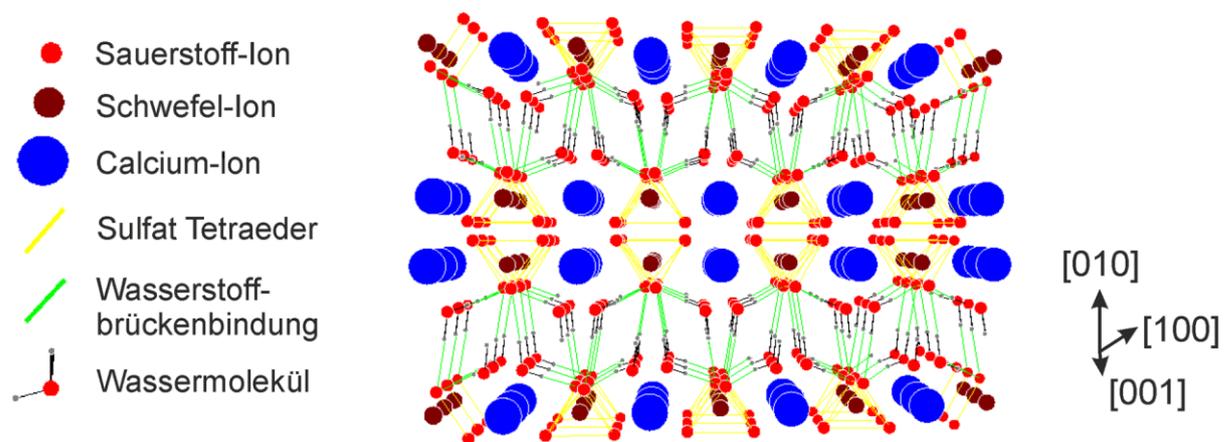


Abbildung 2: Kristallstruktur von Gips (visualisiert mit dem Programm PowderCell 2.0 nach Bachtijor^[40]): Die Schichtstruktur wird mittels Wasserstoffbrückenbindungen (grün) zwischen dem Sauerstoff des Sulfattetraeders und dem Wasserstoff des Kristallwassers stabilisiert. Es wurden nur die Kanten anstelle der kompletten Sulfattetraeder gelb dargestellt, um die räumliche Anordnung der Wasserstoffbrücken deutlicher zeigen zu können. Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[49] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug *et al.*, Cement and Concrete Research 107 (2018) 182–187.

Entgegen der Schichtstruktur des DH bilden sich in der monoklin-prismatischen Kristallstruktur des Bassanits Kanalstrukturen parallel zu $[001]$, in denen das Kristallwasser eingelagert ist (Abbildung 3).^[50,51]

Das lösliche Anhydrit III (Abbildung 3) entsteht durch Dehydratation der Wasserkanäle von HH und besitzt somit gegenüber diesem eine leicht verzerrte Kristallstruktur mit leeren Kanälen.^[51,52]

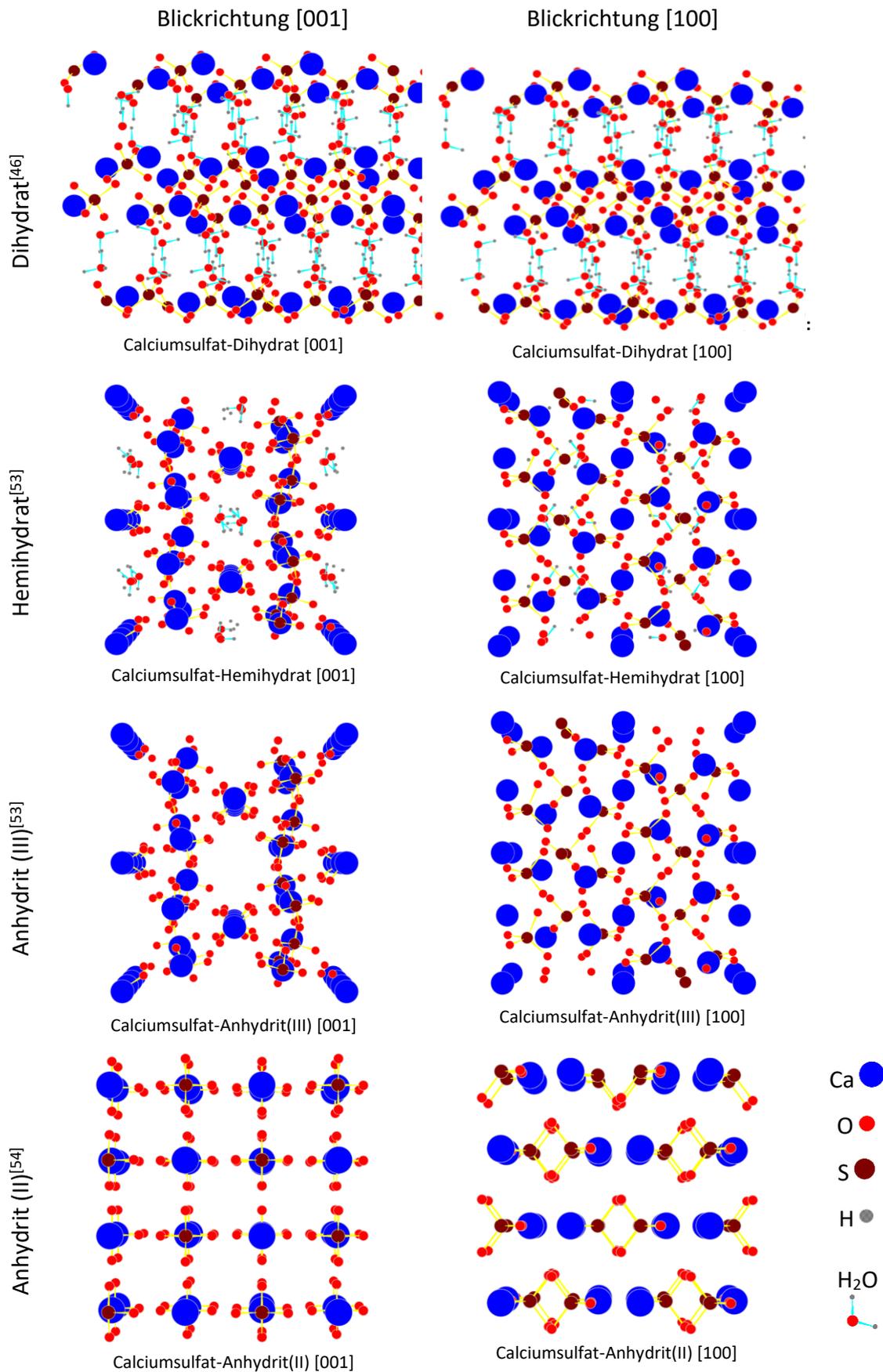


Abbildung 3: Kristallstrukturen der wichtigsten Calciumsulfat-Wasser-Phasen Blickrichtung [001] und [100]. Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm PowderCell 2.0 visualisiert.^[46,53,54]

2.2.2 Kristallwachstum von Gipskristallen

In der Herstellung von Produkten aus Gips werden bereits beim Anmischen von Hemihydrat und Wasser Additive zugesetzt. Diese haben nicht nur durch ihren Einbau in die dreidimensionale Struktur des Gipskörpers Einfluss auf dessen spätere Eigenschaften, sondern nehmen während des Abbinden Einfluss auf die spätere Morphologie der entstehenden Gipskristalle. Die resultierende Morphologie eines Kristalles wird bestimmt über die relative Flächenverschiebungsgeschwindigkeit. Wenn ein Kristall mit ebenen Flächen wächst, verschieben sich seine Flächen parallel nach außen. Die Flächenverschiebungsgeschwindigkeit gibt die Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zu den Kristallebenen wieder. In einem idealen Kristall wären die Wachstumsgeschwindigkeiten für alle Flächen gleich schnell und der Kristall würde entsprechend mit der Zeit in alle Richtung gleichmäßig wachsen, ohne seine Tracht und seinen Habitus zu verändern.

Im Allgemeinen besitzen jedoch verschiedene kristallographische Flächen unterschiedliche Verschiebungsgeschwindigkeiten. Flächen mit geringen Verschiebungsgeschwindigkeiten dehnen sich, relativ gesehen, im Laufe des Wachstums aus. Flächen mit hoher Verschiebegeschwindigkeit verkleinern sich oder verschwinden sogar. Somit bestimmen die kristallographischen Flächen mit der geringsten Wachstumsgeschwindigkeit Habitus und Tracht des entstehenden Kristalls.^[56–58] Der Habitus steht für das relative Größenverhältnis der Flächen eines Kristalls zueinander und beschreibt somit, ob ein Kristall eher isometrisch, planar oder prismatisch ist. Unter Tracht versteht man die Gesamtheit der an einem Kristall ausgebildeten Flächen. Zwei Kristalle können bei gleicher Tracht verschiedenen Habitus aufweisen und umgekehrt den gleichen Habitus bei verschiedener Tracht zeigen.^[58]

Der Grad der Übersättigung der Lösung, aus welcher der Kristall kristallisiert,^[57] wirkt sich direkt proportional auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.^[56] Das Kristallwachstum von DH findet bei geringer Übersättigung an Calciumsulfat oberflächenkontrolliert statt.^[59] Meist resultiert eine nadelförmige oder plättchenförmige Morphologie von Gipskristallen. Dies erklärt sich aus dem Wachstum Schicht für Schicht. Kristalloberflächen senkrecht zu [001]- und [100]-wachsen, im Vergleich zu anderen Richtungen im Gipskristall, relativ schnell^[57], wohingegen die Wachstumsfronten senkrecht zu den Ebenen (010), (011) und (120) vergleichsweise langsam sind. Dies führt zu der typisch nadeligen Kristallmorphologie der Gipskristalle (Abbildung 4).

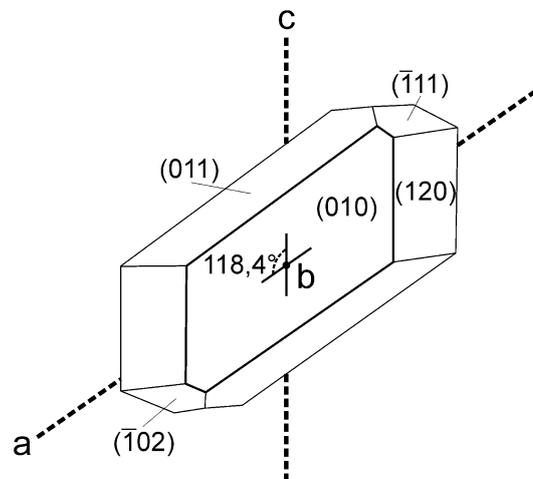


Abbildung 4: Gipseinkristall mit den häufigsten auftretenden Kristalloberflächen (angelehnt an ^[60]).

Die resultierende Morphologie der Gipskristalle in einem polykristallinen Gipsgefüge kann einen entscheidenden Einfluss auf das Kriechverhalten des Gipskörpers haben. Welche Morphologie letztendlich Gipskristalle in synthetisch hergestellten Gipsbauteilen besitzen, hängt von den vorherrschenden Bedingungen während der Kristallisation ab. Dieser Schritt wird bei Gips allgemein als Abbindevorgang bezeichnet.

2.2.3 Abbindemechanismus einer Gipsmischung

Calciumsulfathemihydrat ist in Gegenwart von Wasser im Bereich der üblichen Verarbeitungstemperaturen nur metastabil (Tabelle 2) und wandelt sich in einer exothermen Reaktion in DH um. Die Löslichkeit von HH beträgt bei 20 °C 8,8 g pro einem Liter Wasser.^[3] Die durch Einrühren von HH in Anmachwasser entstandene wässrige Suspension ist in Bezug auf DH (Löslichkeit 2,04 g CaSO₄ pro Liter Wasser bei 20 °C) übersättigt. DH-Keime bilden sich sowohl in der übersättigten Lösung als auch auf den Oberflächen des HH.^[56,61] Die Keimbildung auf den Oberflächen der Ausgangsphasen wird durch eine starke lokale Übersättigung begünstigt.^[62] Aus den überkritischen DH-Keimen bilden sich in Bereichen hoher Lösungskonzentration Anhäufungen (Cluster) mikrokristalliner DH-Partikel, die physikalisch gebundenes, überschüssiges Wasser enthalten.^[53–55] Dieses überschüssige Wasser wird umso fester gebunden, je kleiner die Größe und je höher die Packungsdichte der im Cluster vorliegenden DH-Teilchen ist.

Den DH-Aggregaten wird fortwährend Wasser entzogen und es bilden sich gerundete Einzelteilchen, die teilweise bereits ausgebildete Flächen und Kanten erkennen lassen. Mit zunehmender Hydratationsdauer nimmt der Ordnungsgrad der Agglomerate zu. Durch weiteres Wachstum entstehen aus den gerundeten Einzelpartikeln gut ausgebildete DH-Kristalle, die sich häufig zu Kristallbüscheln vereinigen, wenn sie von einem Zentrum aus weiterwachsen.

Die Löslichkeitsunterschiede zwischen sehr kleinen und größeren Dihydratkristallen verursachen ein Wachsen der größeren Kristalle auf Kosten der kleineren Kristalle. Dieser Prozess des Zusammenschließens von Kristalliten hin zu größeren Körnern, nennt man auch Sammelkristallisation oder Ostwald-Reifung.^[65] Diese Vorgänge finden ihren Abschluss, sobald die Dihydratkristalle eine bestimmte mittlere Größe erreicht haben. Der Hydratationsvorgang wird maßgeblich durch die Auflösungs geschwindigkeit des HH bestimmt.^[63] Am Hydratationsende verringert sich die Ca²⁺- und SO₄²⁻-Konzentration im Verhältnis zur DH-Oberfläche ständig und es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Lösung und DH ein. Durch Verwachsen und mechanisches Verfilzen der entstehenden Gipskristalle bildet sich letztendlich ein polykristallines Gefüge.^[63,66,67]

2.2.4 Gefügebildung bei abgebundenem Gips

Die Ausbildung des Gefüges im abgebundenen Gips kann in drei Phasen unterteilt werden, die Induktionsperiode, das Kristallwachstum und die Rekristallation.^[67] Zuerst bilden sich Dihydratkeime, welche untereinander noch nicht in Verbindung stehen. Bei Überschreiten einer kritischen Keimgröße von ca. 10^{-7} bis 10^{-9} m, wächst der Keim spontan zu einem Kristall weiter.^[69] Sobald eine ausreichend hohe Anzahl an DH-Kristallen erreicht wurde, setzt die Phase des Kristallwachstums ein. Mit fortschreitendem Wachstum bilden sich zwischen den einzelnen Kristallen interkristalline Kontakte. Hierdurch bilden Gipskristalle ein poröses, dreidimensionales Gerüst aus DH-Kristallen. Wie unter 2.2.3. beschrieben werden durch Löslichkeitsunterschiede Rekristallisationsvorgänge, wie die Sammelkristallisation, ausgelöst. Diese Vorgänge beschleunigen sich mit steigender Temperatur. Durch den Abbau interkristalliner Kontakte, vor allem bei den zunächst vorherrschenden Kristallbüscheln aus feinen Kristallnadeln, resultiert eine Erniedrigung des Verwachsungsgrades, die zu einer Lockerung des Gefüges und damit zu einer irreversiblen Festigkeitsminderung um ca. 20 -30 % führt.^[51] Im abgebundenen Gips liegt das verbleibende polykristalline Gefüge aus vergrößerten Gipskristallen vor, welche weiterhin verfilzt sind.

Der Aufbau dieses Gefüges hängt von den Eigenschaften der Ausgangsstoffe, den Herstellungsfaktoren und den Kristallisationsbedingungen während des Hydratationsvorgangs ab. Ausgangsstoff für die Herstellung von abgebundenem Gips ist Calciumsulfathemihydrat. Dies kann durch verschiedene Verfahren, z.B. in der Gasflamme oder im Autoklav aus DH hergestellt werden. Die Herstellungsverfahren bedingen zum einen die Eigenschaften des HH, sowie den daraus hergestellten Gipskörper. So resultieren aus einem Brennen von Gips in der Gasflamme kleine unregelmäßige HH-Kristalle, welche während des Abbindens von Gips schnell in Lösung gehen und eine Keimbildung begünstigen. Das resultierende Gipsgefüge besteht dadurch aus kleineren aber auch zahlreicheren DH-Kristallen. HH-Kristalle aus dem Autoklaven sind größer und zeigen eine ausgeprägtere Kristallinität. Aus diesen Kristallen entsteht nach Zugabe von Wasser ein Gipsgefüge mit weniger größeren Kristallen.^[3,40,51]

Ein ähnlicher Zusammenhang lässt sich zu den Herstellungsfaktoren und den Kristallisationsbedingungen herstellen. Entscheidend hierbei sind die Additive und die Löslichkeit, welche unter 2.4 und 2.2.6 näher erläutert werden.

Die Gesamtheit dieser Faktoren bestimmt die Form, die Größe und den Verwachsungsgrad der DH-Kristalle, sowie den Porenraumanteil, die Porengröße, die Porengrößenverteilung und somit die mechanischen Eigenschaften des Gefüges. Das resultierende Gefüge des abgebundenen Gipses ist relativ gleichmäßig. Die DH-Kristalle sind zufällig orientiert und bauen ein dreidimensionales Gerüst auf. Sie werden durch eine im Allgemeinen gute Kristallausbildung gekennzeichnet und zeigen deutliche Begrenzungsflächen.^[51]

Die Dihydratkristalle im Gipsgefüge sind, trotz der beschriebenen Lockerung durch Rekristallisationsprozesse, untereinander verfilzt und verwachsen.^[16,51] Die Verfilzungen und Verwachsungen sowie die kohäsive Wirkung zwischen kristallinen Kontaktbereichen verleihen dem abgebundenem Gips seine mechanische Festigkeit. Chemische Zusatzmittel führen meistens zu einer veränderten Kristallmorphologie, welche oft auch die Gefügebildung beeinflusst, wobei diese Gefügeänderungen im Allgemeinen auch die mechanischen Eigenschaften bedingen.^[16]

Der Porenraum setzt sich aus dem Wasser- und dem Luftporenvolumen zusammen. Die Poren sind zum überwiegenden Teil dem Makroporenbereich zuzuordnen. Sie sind offen und untereinander verbunden. Ihr Durchmesser ist $> 0,05$ mm. Für den Hauptteil des Porenraumes (bis zu 95 %) lässt sich eine kapillare Größenordnung nachweisen. Als Poren kapillarer Größenordnung werden in der Bauchemie solche Poren bezeichnet, welche unter Normalbedingungen und dem Zugang von Wasser durch den Kapillareffekt gefüllt sind. Die Poren können adsorptiv gebundenes und freies Wasser enthalten, wobei der Adsorptionswasseranteil weniger als ein Masse-%, bezogen auf den Feststoffanteil, beträgt. Die Menge des von abgebundenem Gips aufnehmbaren freien Wassers hängt von der Größe des Porenraumes ab. Aufgrund der guten kapillaren Eigenschaften von Gips wird freies Wasser schnell aufgenommen, aber auch relativ schnell wieder abgegeben.^[64,68]

2.2.5 Mechanische Stabilität von abgebundenem Gips

Über die Beziehungen zwischen dem Gefüge und den mechanischen Eigenschaften des Gipssteins ist wenig bekannt.^[70] Der Einfluss von Größe, Form, Kontaktflächen, Verfilzung und Ausrichtung der Dihydratkristalle sowie der Gestalt und der Größe der Poren auf das mechanische Verhalten des Gipspolykristalls wird auch in der heutigen Forschungslandschaft angeregt diskutiert. Die Darstellung der Beziehungen zwischen dem Gefüge und den mechanischen Eigenschaften des abgebundenen Gipses beschränkt sich daher meist auf wenige, meist nur qualitative Aussagen. Die mechanischen Eigenschaften des polykristallinen Gipsgefüges werden durch die Aufnahme kleinster Feuchtigkeitsmengen von weniger als 1 % stark verändert. Beim Vorhandensein von Wasseranteilen der genannten Größenordnung verringert sich beispielsweise die Druckfestigkeit um etwa 40 % und die Kriechgeschwindigkeit steigt.^[40,51] Diese Eigenschaftsänderungen sind auf die Wirkung von adsorptiv gebundenem Wasser zurückzuführen.

Das Adsorptionswasser lagert sich vermutlich in molekularer Schichtdicke auf der Oberfläche der Dihydratkristalle an und löst festigkeitsmindernde Vorgänge aus:^[40] Durch die Wirkung adsorptiv gebundenen Wassers wird die, bei der Deformation polykristalliner Körper auftretende gegenseitige Behinderung benachbarter Kristalle entlang von Korngrenzen, stark herabgesetzt. Die Herabsetzung des Gleitwiderstandes bedingt die Verbesserung des aneinander Vorbeigleitens der Dihydratkristalle und führt zu einer Verminderung der Festigkeit. Mit der Anlagerung von Adsorptionswasser ist in der Regel eine Volumenzunahme des Gipses verbunden. Durch diese Expansion wird vermutlich die Stärke der zwischenkristallinen Bindungen verringert.

2.2.6 Löslichkeit von abgebundenem Gips

Die Löslichkeit von DH in Wasser steigt, anders als die der meisten Salze, nicht stetig mit der Temperatur, sondern fällt nach Erreichen der maximalen Löslichkeit bei ca. 40 °C mit weiter steigender Temperatur wieder ab.^[71,72] Die Löslichkeit der HH- und AH-Phasen des Calciumsulfats nehmen mit steigender Temperatur stetig ab (Abbildung 5).^[71,76-78]

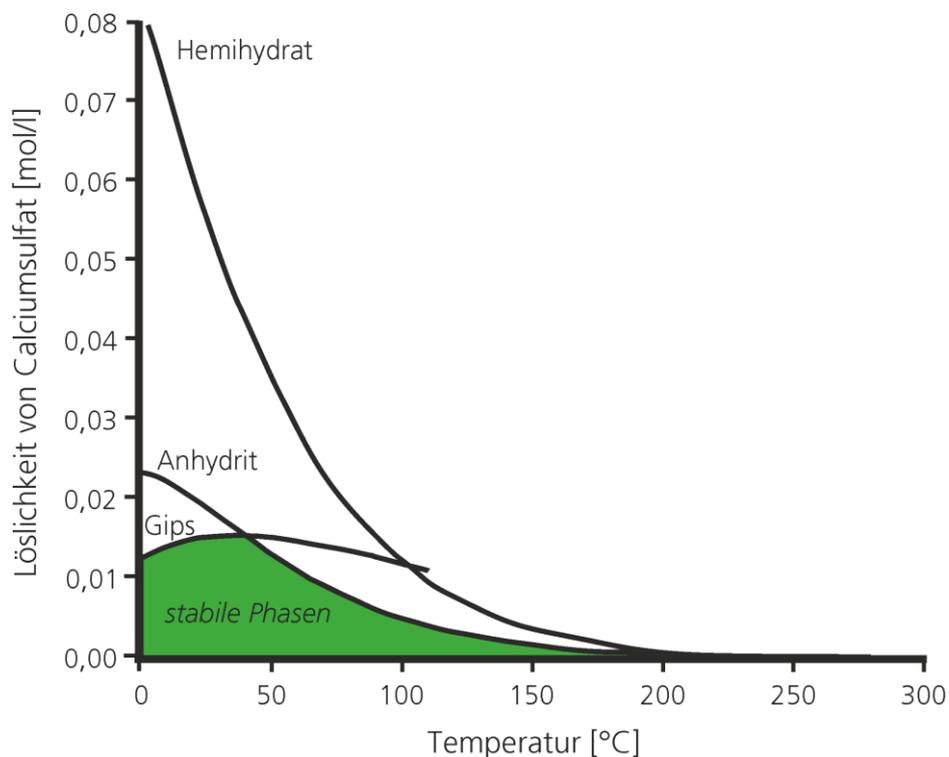


Abbildung 5: Löslichkeit von CaSO₄ in Wasser (angelehnt an ^[73,76-78]).

Löslichkeitsänderungen von Gips können durch Variationen von Temperatur, Druck oder die Wahl des Lösemittels beeinflusst werden. Eine Variation der Temperatur im Bereich von 0 °C bis 100 °C resultiert in eine Änderung der Löslichkeit im Bereich von 0,015 mol/l (Maximalwert bei ca. 40 °C) bis ca. 0,003 mol/l.^[9,77,78] Durch eine Erhöhung des Druckes kann die Löslichkeit um ein Vielfaches gesteigert werden, jedoch ist hierfür Druck jenseits von 500 bar nötig. Bis 500 bar steigt die Löslichkeit von Gips in Wasser um ca. 0,01 mol/l an.^[34,79] In konzentrierten Salzlösungen^[80] und Säuren^[81] kann die Löslichkeit von Gips um ein Vielfaches gesteigert werden.^[75,81,82]

2.3 Lastabhängige Formänderung von abgebundenem Gips

Werden Materialien einer mechanischen Belastung ausgesetzt, so treten ab einem gewissen Krafteintrag Formänderungen auf. Belastet man einen Prüfkörper mit einer Spannung σ , so wird er um einen elastischen Anteil ϵ_{el} gestaucht. Lässt man dann σ über längere Zeit wirken, so tritt mit der Zeit eine zunehmende Verformung $\epsilon_k(t)$ auf. Diese Erscheinung nennt man Kalter Fluss oder Kriechen. Unter Kriechen versteht man den zeitabhängigen Verformungszuwachs $\epsilon_k(t)$ unter konstanter Spannung σ .^[83] Hierbei ist die Geschwindigkeit der Verformung eine Funktion der Materialeigenschaften, der Expositionsdauer und -temperatur gegenüber z.B. Feuchtigkeit und der aufgetragenen Belastung. Eine Verformung kann so groß werden, dass ein Bauteil seine Funktion nicht mehr erfüllen kann.

Das Kriechen von Werkstoffen ist meist unerwünscht und tritt oft, wie bei Metall, nur unter hohen Beanspruchungen oder hohen Temperaturen auf. Kriechen als Verformungsmechanismus kann allerdings auch begrüßt werden. So führt mäßiges Kriechen in Beton zum Abbau von Zugspannungen, die andernfalls zu Rissen führen könnten. Im Unterschied zum Sprödbruch tritt keine Kriechverformung plötzlich auf. Kriechen ist daher eine zeitabhängige Verformung.^[84,85,86]

2.3.1 Elastische Formänderungen in abgebundenem Gips

Elastische Formänderungen ϵ_{el} sind zeitunabhängig und reversibel. Dies bedeutet, dass rein elastisch verformte Körper direkt nach einer Entlastung vollständig in ihre Ursprungsform zurückkehren. Ein Teil der Kriechverformung $\epsilon_k(t)$ reduziert sich ebenfalls über einen gewissen Zeitraum. Diese Verformung wird als der reversible Kriechverformungsanteil $\epsilon_{k,r}(t)$ bezeichnet. Der irreversible Kriechverformungsanteil $\epsilon_{k,ir}(t)$ ist der verbleibende Anteil der Verformung (Abbildung 6).

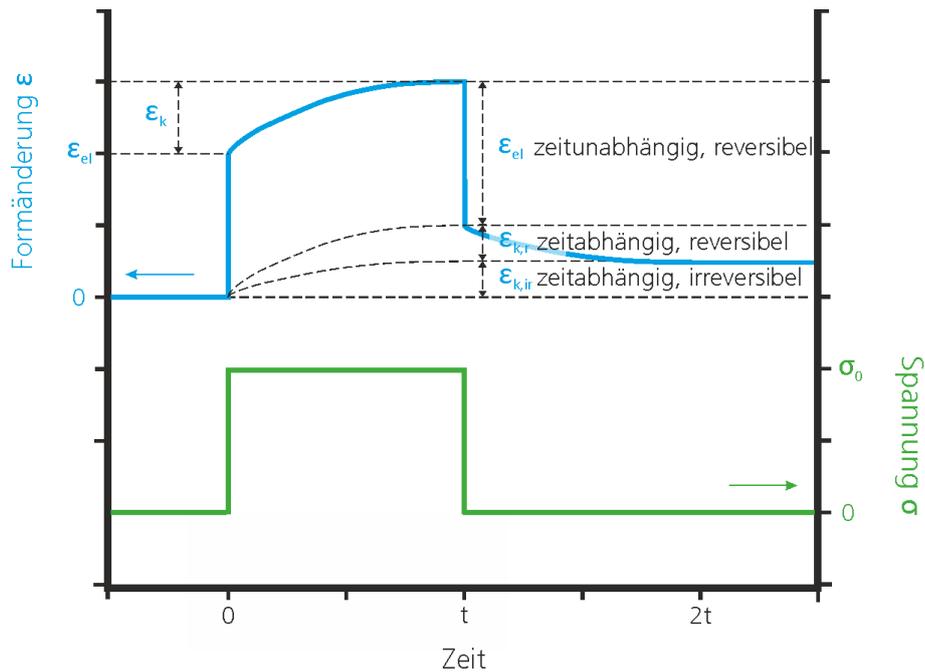


Abbildung 6: Elastische Verformung, reversible und irreversible Kriechverformung nach Be- und Entlastung (angelehnt an ^[83]).

Die Spannungsabhängigkeit von elastischen Festkörpern wird durch das hookesche Gesetz beschrieben:

$$\sigma = E \cdot \epsilon_{el}, \quad (1)$$

mit dem E-Modul E . Für feuchte Gipsbaustoffe ohne hydraulische Zusätze hat das statische E-Modul nur eine geringe Bedeutung, da die auftretende Gesamtverformung unter statischen Belastungsbedingungen im Wesentlichen durch den verzögert reversiblen und plastischen Anteil der Verformung, dem Kriechen, bestimmt wird.^[83]

2.3.2 Kriechverformung in abgebundenem Gips

Die Kriechverformung setzt sich aus den plastischen, irreversiblen und verzögert reversiblen Verformungsanteilen zusammen.^[87] Die Eigenschaft des Kriechens ist vor allem bei den feuchten Gipsbaustoffen ausgeprägt, so dass sie als wesentliches Anwendungskriterium determiniert werden muss.^[8,15] Das Kriechmaß eines Baustoffes wird durch die Kriechzahl

$$\varphi = \varepsilon_k / \varepsilon_{el} \quad (2)$$

bestimmt.^[83] Die Kriechzahl φ ist nur existent, wenn die Kriechkurven für $t \rightarrow \infty$ konvergieren. Bei reinen Gipskörpern ist das der Fall, wenn der Baustoff im trockenen Zustand belastet wird oder in der Anfangsphase der Lastaufnahme austrocknen kann und die aufgebrachte Druckspannung nicht über die mechanische Belastungsgrenze hinausgeht. Bei höheren Spannungen und einer dauerhaften Durchfeuchtung der Gipsbauteile sind, in Abhängigkeit von den Belastungsbedingungen, divergente Kriechkurven festzustellen. Für konvergierende Kriechkurven kann die Gesamtverformung ε_{ges} aus Spannung, E-Modul und Kriechzahl ermittelt werden.^[83]

$$\varepsilon_{ges} = \varepsilon_k + \varepsilon_{el} = \sigma / E \cdot (1 + \varphi) \quad (3)$$

Obwohl das Kriechverhalten durch mehrere Faktoren beeinflusst wird, kommen diese Abhängigkeiten in der Kriechzahl nicht eindeutig zum Ausdruck. Das liegt offenbar daran, dass mit den Bedingungen, die zur Veränderung des Kriechmaßes führen, auch eine entsprechende Veränderung der elastischen Verformung hervorgerufen wird. Trocknen die Gipsproben während der Belastung, kommt der Kriechvorgang mit der Abgabe des absorptiv gebundenen Wassers sehr schnell zum Stillstand.^[83]

2.3.3 Kriechen in natürlichem Gipsstein

Das mikrophysikalische Verständnis des duktilen Fließverhaltens von polykristallinem natürlichem Gipsgestein ist schon lange von großem Interesse.^[87,88] Daten zur Verformung und Verdichtung sind für das Verhalten von Gips und auch für die Modellierung verschiedener Problemstellungen relevant. Hierzu zählen die Aufklärung der geringen Permeabilität und hohen Siegfähigkeit von Gipsformationen, die mechanische Reaktion von Gipsschichten in der Nähe von Verdampfer-Abfalldepots und Kavernen zur Lagerung, sowie das Schließverhalten und die Stabilität von Bohrlöchern oder Brunnen durch Gipsschichten. Trotz des großen Interesses an diesen

Anwendungsfeldern ist über das mechanische Verhalten und die Verformungsmechanismen in Gips relativ wenig bekannt. Studien haben gezeigt, dass kristalline Kriechmechanismen von großer Bedeutung sind.^[88,89,90,91,92] Das Kriechen durch den Mechanismus des sogenannten pressure solution creep kann auftreten, wenn Wasser vorhanden ist.^[20,76–78] Die erhaltenen Ergebnisse können als Indizien für eine Art Drucklösungsprozess interpretiert werden.^[94,95] Dieser Prozess ist im Gips sehr langsam und durch Grenzflächenreaktionskinetik gesteuert.^[18,95,96]

Die Deformationsmechanismen von natürlichem Gipsstein wurde bereits in Kurz- und Langzeittests im Labor untersucht.^[97] Der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf das mechanische Verhalten dieses Gesteins scheint für das Langzeitverhalten wichtiger zu sein als für das Kurzzeitverhalten. Neben den klassischen plastischen Verformungsmechanismen konnten verschiedene beschädigungsähnliche Mechanismen identifiziert werden. Diese Mechanismen scheinen zur Erhöhung der Kriechdehnungsrate beizutragen. Es wird angenommen, dass diese Mechanismen auf die Wanderung von Wassermolekülen von ihren Positionen in der kristallinen Struktur von Gips unter Belastung zurückzuführen sind. Durch den Eintritt in den Kapillarraum tragen diese Moleküle zur Bildung von adsorbierten Wasserschichten und zur Dickenerhöhung dieser Schichten bei. Dadurch wird die Wechselwirkung zwischen benachbarten Flächen von Gipskristallen verringert und ein Kriechen begünstigt.

Es wird ein komplexer Mechanismus angenommen, der das Langzeitkriechverhalten von natürlichem Gipsstein steuert. Ein solcher Mechanismus würde ebenfalls die Auflösungsspuren erklären, die in Säulen unterirdischer Gipssteinbrüche beobachtet wurden, bei denen aufgrund des fehlenden Wasserspiegels ein Auflösen von Gips in Wasser als unwahrscheinlich erscheint.^[97]

Trockenes und ölgesättigtes Gipsstein zeigt unter den gewählten experimentellen Bedingungen wenig oder keine Kriechneigung. Proben, die mit gesättigter Gipslösung geflutet sind, zeigen hingegen eine signifikante Kriechneigung. Dieses sogenannte Nasskriechen zeigt eine weitgehende Übereinstimmung mit theoretischen Modellen, die Grenzflächenreaktionen als geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus annehmen. In Verdichtungsexperimenten an gemahlenem Gipsstein zeigte sich, dass die Verdichtung der feuchten Proben für den Großteil der untersuchten Bedingungen am besten durch einen durch Abscheidung und Lösung kontrollierten Mechanismus an den Korngrenzen beschrieben werden kann.^[22,97] Dieses Kriechverhalten wird aufgrund des gleichförmig eingebrachten Druck in eine mit Gipspulver gefüllte Kammer als uniaxiales Verdichtungskriechen bezeichnet.

Das uniaxiale Verdichtungs-Kriechverhalten von nassem, körnigem Gips wurde bereits mit NaCl-Lösungen mit Konzentrationen von 0,01 bis 6 M durchgeführt. Daten über den Einfluss des

Porenflüssigkeits-Salzgehalts auf die Drucklösung in Gips sind daher direkt für das Verhalten von Gips in geologischen Situationen relevant. Die erzielten Ergebnisse hinsichtlich des mechanischen Verhaltens und der entwickelten Mikrostrukturen stimmen gut mit theoretischen Modellen für pressure solution creep überein. Kristallwachstumsdaten zeigen, dass Diffusion wahrscheinlich der geschwindigkeitsregulierende Mechanismus der Drucklösung ist.

Die hier benannte Diffusion ist ein physikalischer Prozess, welcher zum Ausgleich von Konzentrationunterschieden führt. Im Wasser zwischen den Kristallen können entlang des Konzentrationsgradienten Ionen wandern und den Unterschied ausgleichen. Bei dieser spontanen Bewegung gelöster Substanzen handelt sich um einen zufälligen und ungerichteten physikalischen Vorgang, der einen Gleichgewichtszustand zum Ziel hat. Der passive Transportvorgang wird aufgrund der Eigenbewegung der Teilchen ausgelöst und benötigt somit keine externe Energie.^[98]

Das hier beschriebene diffusionsbestimmte Kriechen von natürlichem Gips unterscheidet sich grundlegend gegenüber dem Diffusionskriechen. Als Diffusionskriechen wird die Verformung von kristallinen Feststoffen durch die Diffusion von Leerstellen im Kristallgitter bezeichnet. Es tritt normalerweise bei hohen Temperaturen auf.^[99,100,101]

Im hier auftretenden Kriechen haben Leerstellen oder Defekte im Gipskristall keinen direkten Einfluss. Die Zusammensetzung der wässrigen Phase hingegen kann einen entscheidenden Einfluss auf das Kriechverhalten nehmen. Da die Wachstumsrate von Gips mit dem Salzgehalt der Porenflüssigkeit steigt, stimmt die Wirkung von NaCl auf die Drucklösung mit der Möglichkeit einer Geschwindigkeitssteuerung durch die Ausfällungsreaktion überein. Die beobachteten absoluten Kriechraten sind jedoch um ein bis zwei Größenordnungen langsamer als die Kriechraten, die von einem Niederschlagsraten-begrenzten Modell vorhergesagt werden, so dass der detaillierte Mechanismus unklar bleibt.^[93,96]

2.4 Additive in Gipssystemen

Abhängig von der beabsichtigten Verwendung des Gipses können seine endgültigen Eigenschaften während der Auswahl des Gesteins selbst, durch seine Brenntemperatur, die gemahlene Partikelgröße oder durch die Verwendung von Füllstoffen, Verzögerern und Beschleunigern beeinflusst werden. Gipsstein weist je nach geologischer Vorgeschichte selbst innerhalb eines Vorkommens Unterschiede im Reinheitsgrad, der Farbe sowie des Gefüges auf. Beimischungen von beispielsweise Ton, Mergel oder Eisenoxiden beeinflussen nicht nur die Farbe, sondern auch

die späteren Eigenschaften.^[3] Das Gipsprodukt kann außerdem in der Anwendung weiter modifiziert werden. Beispiele hierfür wären die Zugabe von Fasern zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit, Gipssteinfüllstoffe zur Erhöhung der Festigkeit oder Proteine, um die Zeit zu erhöhen, die das Gipsprodukt zum Abbinden benötigt.

Die aktuelle akademische Forschung beschäftigt sich nur in Randbereichen oder als direkte Auftragsforschung mit Additiven zur Modifizierung von abgebundenem Gips. Aus diesem Grund ist die publizierte Fachsprache eher technischer Natur. Im folgenden Abschnitt werden die technischen Fachbegriffe teils verwendet, jedoch versucht in einen wissenschaftlichen Kontext zu setzen.

2.4.1 Klassifizierung der Additive

Eines der wichtigsten Qualitätskriterien für Gipswerkstoffe ist ein konstantes Einstellungsprofil. Als Einstellungsprofil werden in der gipsverarbeitenden Industrie die Eigenschaften der Masse aus HH, Wasser und Additiven bezeichnet, welche zur Herstellung von Gips nötig sind. Für eine Massenproduktion von Gipswerkstoffen, wie beispielsweise Gipsplatten, muss zum Beispiel die Viskosität, das Fließverhalten oder die Abbindegeschwindigkeit in einem engen Rahmen liegen. Vor allem die Abbindegeschwindigkeit ist während der Produktion von Gipsplatten entscheidend. Einflüsse wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Lagerzeit und Schwankungen des Gipsrohstoffes können diese Geschwindigkeit entscheidend verändern.

Um diesen Einflüssen entgegenzuwirken, werden Additive eingesetzt, welche das Abbindeverhalten verzögern oder beschleunigen können. Somit kann einfache, zuverlässige und effiziente Verarbeitung von Gips entkoppelt von Qualitätsschwankungen erfolgen.

Neben der Abbindegeschwindigkeit müssen zahlreiche weitere Parameter wie mechanische Stabilität, Kriechfestigkeit, Fließverhalten und Porenverhältnis während der Herstellung von Produkten aus Gips gleichbleiben. Diese Parameter werden durch Additive innerhalb enger Grenzen korrigiert. Die Gesamtheit dieser Parameter wird auch als Gipseinstellprofil bezeichnet. Als Verzögerer werden aktuell Additive wie Weinsäure, Äpfelsäure und Polyphosphat eingesetzt.^[63] Diese Additive können Calciumionen in der Mischung komplexieren und senken so temporär die Konzentration der, für die Keimbildung und Kristallisation, verfügbaren Ionen. Um das Abbinden von Gips zu beschleunigen, werden häufig feingemahlene DH-Kristalle verwendet. Diese dienen als zusätzliche Kristallisationskeime und erhöhen somit die Abbindegeschwindigkeit.^[3,51,83]

Neben den Beschleunigern und Verzögerern existieren noch eine große Anzahl an weiteren Additiven. Die Viskosität des Gipses kann beispielsweise mit Stärkeether, Weichmachern oder Fasern angepasst werden.

Zur Einstellung des Wasserrückhaltevermögens kommt häufig Celluloseether zum Einsatz. Latex- oder Polymerpulver beeinflussen die Haftung zu weiteren Materialien, wie dem Karton einer Gipsplatte. Die Dichte und die Porengröße lassen sich durch den Einsatz von Luftporenbildnern oder Entschäumeradditiven modifizieren. Hier wird eine Vielzahl an Tensiden verwendet. Diese Tenside können teilweise ebenfalls als Fließmittel eingesetzt werden und so die Wassermenge beim Anmachen von Gips stark reduzieren. Darüber hinaus gibt es einige Zusatzstoffe mit unterschiedlichen Funktionen und Eigenschaften, wie Anti-Pilz-Zusätze, Korrosionsschutzzusätze, Farbpigmente und hydrophobierende Zusätze. ^[3,51,83]

Die Vielzahl an möglichen Additiven haben, neben den erwünschten eingebrachten zusätzlichen Eigenschaften, häufig auch einen unerwünschten Einfluss auf die resultierende Kristallmorphologie, da diese Additive während des Abbindens mit den entstehenden Kristalloberflächen oder den Ionen in der Lösung wechselwirken. ^[51,63]

2.4.2 Einfluss von Additiven auf die Kristallmorphologie von Gips

Additive können die Umkristallisation von HH zum DH während des Lösens von HH sowie der Keimbildung und dem Wachstum von DH stark beeinflussen. Additive adsorbieren entweder selektiv oder unspezifisch auf HH- oder DH-Oberflächen oder beeinflussen über Komplexbildung oder Fällung das Löslichkeitsgleichgewicht des Calciumsulfats.^[23,102]

Additive wirken oft nicht nur selektiv auf eine Zieleigenschaft. Die überwiegende Anzahl an eingesetzten Additiven besitzen einen Einfluss auf das Kristallwachstum von Gips. Ein langsames Kristallwachstum ist meist mit einer geringen Keimbildung gekoppelt und resultiert in einem Gipsgefüge in großen Kristallen. Ein beschleunigtes Kristallwachstum mit erhöhter Keimbildung führt hingegen zu vielen kleinen Gipskristallen, die Tracht der Kristalle ändert sich meistens nicht.^[103]

Selektive Oberflächenbelegungen von Additiven blockieren oder hemmen das Wachstum der belegten kristallographischen Flächen.^[103,104] Somit verändert ein Additiv die Verschiebungsgeschwindigkeit der verschiedenen Flächen in der Regel unterschiedlich. Hierzu ist meist nur eine geringe selektive Belegung der Flächen, Kanten oder Ecken nötig. Seiten mit hohen Verschiebungsgeschwindigkeiten verschwinden mit zunehmenden Kristallwachstum, während Flächen mit niedrigen Verschiebungsgeschwindigkeiten die Oberfläche des Kristalls bestimmen^[105] Dies führt dazu, dass Additive nicht nur die Morphologie des sich bildenden DH-Kristalls maßgeblich beeinflussen, sondern sie fördern explizit die Ausbildung der für ihre Anlagerung bevorzugten kristallographischen Flächen.^[102,103,105,106]

3 STAND DER FORSCHUNG

3.1 Aufklärungsversuche zum Kriechverhalten von abgebundenem Gips

In der Literatur wurden verschiedene Mechanismen für das Kriechen von polykristallinem Gips postuliert.^[8,30,75]

Die Ergebnisse der aktuellen Forschung lassen sich in folgender Darstellung zusammenfassen:

Das Kriechverhalten von Gips resultiert demnach aus der Bildung einer Wasserschicht (Abbildung 7) zwischen einzelnen Gipskörnern. Je nach Umgebungsbedingungen vergrößert oder verkleinert sich diese, wenige Nanometer starke, Wasserschicht zwischen den einzelnen Gipskristallen eines porösen, polykristallinen Gipskörpers.

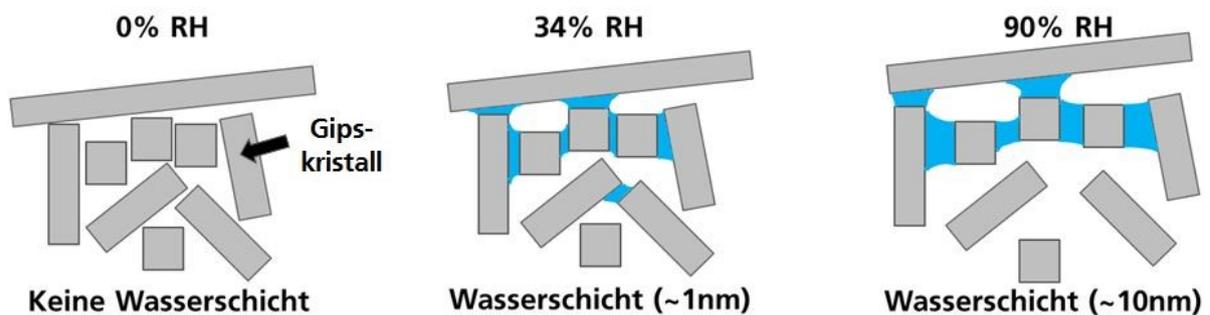


Abbildung 7: Gipskristalle im Querschnitt bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit RH (angelehnt an ^[6,8,10,15,107]).

Verursacht nun eine von außen wirkende mechanische Belastung die Spannung an den Grenzflächen zweier Kristalle, so erhöht sich dort punktuell die Löslichkeit des Calciumsulfats.^[6,8] Das, an Stellen hoher mechanischer Spannung gelöste, Calciumsulfat scheidet sich an Orten mit geringerer Beanspruchung ab. Hierdurch können sich einzelne aggregierte beanspruchte Kristalle voneinander lösen und aneinander abgleiten. Daraus resultieren ein lokaler Spannungsabbau sowie die makroskopische Deformation der Probe. In Abbildung 8 ist dieser postulierte Mechanismus des Kriechverhaltens von Gips dargestellt. Dieser „pressure solution creep“ wird bei Mineralien wie Quarzit, Calcite oder Gips^[19,20,21] als Hauptursache für das Kriechen benannt.^[8,18,20,93]

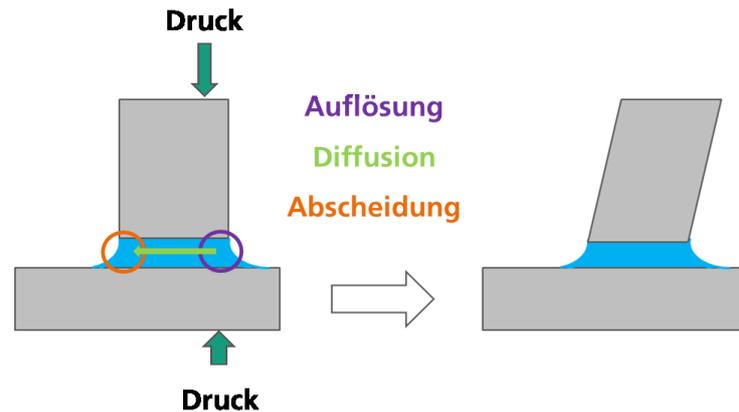


Abbildung 8: Pressure solution creep: Postulierter Mechanismus des Kriechverhaltens von Gips über die Steigerung der Löslichkeit bei erhöhter mechanischer Belastung (angelehnt an ^[10,15,22]). Durch das Lösen und Abscheiden von DH an der Oberfläche der Kristalle resultiert ein verändertes Erscheinungsbild des oberen Kristalls.

Für Gips konnte jedoch bisher noch kein direkter analytischer Beleg für diese Hypothese erbracht werden.^[22]

3.2 Antikriechmitteleinsatz in abgebundenem Gips

STMP ist das patentierte Antikriechmittel der Wahl, das in der gipsverarbeitenden Industrie vornehmlich zum Einsatz kommt.^[33] Es wirkt der Verformung von Gips in feuchter Umgebung unter Last entgegen und zeigt mit den zahlreichen weiteren eingesetzten Additiven kaum (unerwünschte) Wechselwirkung. Der Wirkmechanismus von STMP konnte jedoch bisher nicht umfassend aufgeklärt werden.^[17,33] Um Gipswerkstoffe vollkommen unempfindlich gegen den Einfluss von Wasser zu machen, reicht STMP als Additiv zudem nicht aus.

Für die Einordnung neuartiger und weiterentwickelter Antikriechmittel wird aktuell als Versuchsaufbau die Digitale Holographische Interferometrie^[34,30] gewählt, mit deren Hilfe an DH-Einkristallen die Löslichkeitsgeschwindigkeit, in Medien mit Antikriechmittel, ermittelt wird. Konkret funktioniert die Methode derart, dass die Geschwindigkeit der Löslichkeitsfront über Gipseinkristallen aufgenommen und bewertet wird. Die Auswahl der möglichen Antikriechmittel erfolgt jedoch letztendlich im Wesentlichen auf Basis langjähriger Erfahrung oder auf Basis des simplen Kriteriums der Ähnlichkeit der Stoffe zu bisherigen Antikriechmitteln. Aufgrund des fehlenden grundlegenden Verständnisses des Kriechmechanismus und der Funktionsweise der Antikriechmittel, wurde bisher keine Systematik zur Auswahl neuer besserer Antikriechmittel entwickelt.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Aufklärung der Ursache des Kriechens von Gips

4.1.1 Kriechgeschwindigkeitsbeeinflussende Versuchsparameter

Untersuchungen zum Kriechverhalten von Calciumsulfatdihydrat sind unter Standardbedingungen, wie im Stand der Forschung beschrieben, nur durch sehr langwierige Tests und Studien möglich. Die zugrundeliegenden Reaktionen sind langsam und liefern bei geringer Luftfeuchtigkeit und Raumtemperatur erst nach Monaten bzw. Jahren greifbare Ergebnisse. Dies konnte anhand von Referenzproben, welche bei RT und 25 % bzw. 70 % relativer Luftfeuchtigkeit über drei Jahre verschiedener mechanischer Belastung in einem statischen Dreipunkt-biegeversuchaufbau ausgesetzt waren, bestätigt werden.

Es zeigte sich, dass selbst bei Bedingungen, welche laut Literatur^[8,20,93] dem Kriechen förderlich sein sollten (hohe Belastung und erhöhte Luftfeuchtigkeit), Proben mit den Maßen $16 \times 4 \times 0,3 \text{ cm}^3$ nach dieser Zeit eine maximale Auslenkung von lediglich wenigen Millimetern bei einer geringen resultierenden Krümmung aufwiesen.

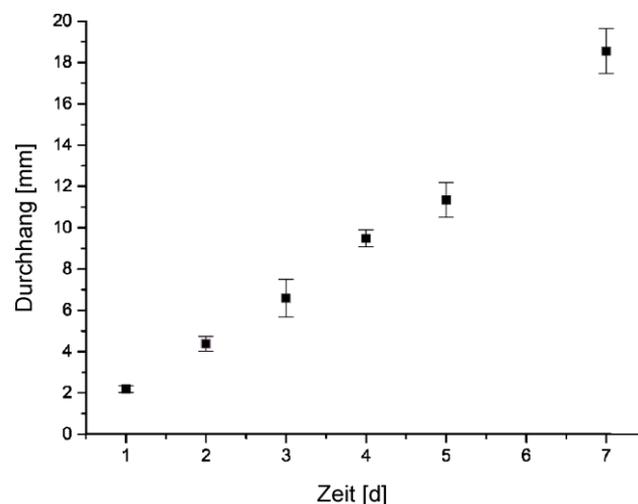


Abbildung 9: Auslenkung von deformierten Gipsproben als Funktion der Zeit. Das Kriechen erfolgte auf den Versuchsaufbauten im Klimaschrank. Das Messen der Verformung wurde im Nachhinein mittels einer Messuhr mit entsprechender Auflage für Gipsproben vorgenommen. Der Fehler ergibt sich aus der Mittelung der Messwerte von je 10 Proben.

Zur Beschleunigung des Kriechverhaltens wurden die Umgebungsbedingungen im Hinblick auf die relative Luftfeuchtigkeit und die Temperatur daher drastischer gewählt (40 °C, 99 % RH). Die

resultierenden Kriechversuche auf Basis von Proben, hergestellt aus reinem REA Gips (Gips aus Rauchgasentschwefelungsanlagen) zeigten bei einer effektiven Belastung von 5 N ein ausgeprägtes, relativ lineares Kriechverhalten (Abbildung 9).

In der folgenden Abbildung 10 ist beispielhaft eine gebogene Probe nach entsprechender Belastung über sieben Tage mit einer resultierenden Auslenkung von ca. 19 mm abgebildet. Der dazu passende Versuchsaufbau sowie die Lage der Auflagepunkte ist im Experimentalteil Abbildung 46 dargestellt.

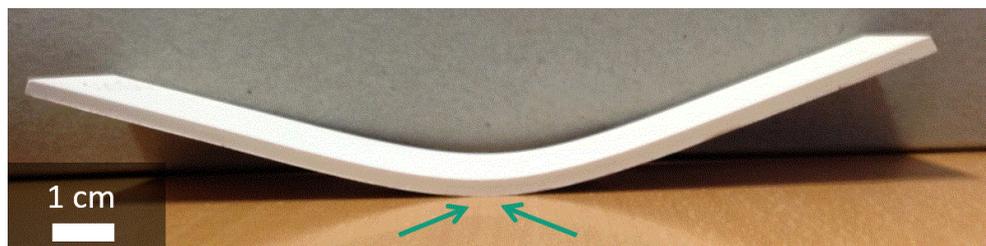


Abbildung 10: Gebogene Gipsprobe ($16 \times 4 \times 0,3 \text{ cm}^3$) nach einer Belastung bei 40 °C , 99 \% RH und 5 N über einen Zeitraum von sieben Tagen.

Aus der oben gezeigten kleinen Gipsplatte wurde aus dem Bereich höchster Biegung eine Probe gesägt und deren Oberfläche (in Abbildung 10 mit Pfeilen gekennzeichnet) im REM (Abbildung 11) analysiert.



Abbildung 11: REM-Aufnahme vom Bereich höchster Zugbelastung einer gekrochenen Gipsprobe.

Die qualitative Bewertung dieser Proben (Abbildung 11) im REM lässt eine senkrecht zur Länge der Probe verlaufende Furchenbildung erkennen. Bei genauerer Betrachtung der Furchen ergeben sich visuelle Hinweise auf eine mögliche Kornverkleinerung der Gipskristalle. Am Rand der Furche sind große, nahezu unveränderte Gipskristalle zu sehen, wohingegen in der Furche nur kleine Gipskörner auftreten.

Da diese Furchen bzw. Rissbildungen zwar ein Resultat des Kriechens von Gips sind, jedoch kaum Rückschlüsse auf den zugrundeliegenden Kriechmechanismus zulassen und somit bei der Aufklärung des Kriechverhaltens von Gips keinen Beitrag leisten können, wurde in weiteren Versuchen ein neues Probendesign entwickelt.

Um für die Arbeit eine ausreichend große Anzahl an Messwerten zu erheben, um belastbare Daten für die Analyse des Einflusses unterschiedlicher Parameter auf das Kriechverhalten zu bekommen, wurde die Probengeometrie (1) sowie die Versuchsbedingungen (2) entsprechend angepasst (siehe Experimentalteil) und eine geeignete Analysemethodik (3) entwickelt.

(1) Ziel der Anpassung der Probengeometrie war es, durch Miniaturisierung eine hohe Stückzahl an Proben reproduzierbar unter gleichen Versuchsbedingungen belasten zu können. Gleichzeitig wurde das Aspektverhältnis der Proben vergrößert, die resultierende Auslenkung der Proben durch Anpassung der Versuchsdauer jedoch beibehalten. Die auf ein Viertel gekürzte Länge der Proben bewirkte hierbei einen deutlich verkleinerten Biegeradius. Dies hatte zum Ziel, eine mögliche Bewegung / Verschiebung der einzelnen Gipskristalle in der Probe zu maximieren. Die Dicke der Probe wurde von drei auf einen mm reduziert, wodurch eine deutlich verkürzte Versuchszeit der Kriechversuche ermöglicht wurde. Gleichzeitig verringerte die geringere Dicke die Gefahr der Rissbildung durch überhöhte Zugspannungen an der Probenoberseite. (Probenober-/unterseite werden hierbei wie in Abbildung 12 dargestellt benannt)

(2) Die Rahmenbedingungen der Versuche wurden im Hinblick auf Reproduzierbarkeit und dem Ziel einer maximalen Kriechgeschwindigkeit optimiert. Als Luftfeuchtigkeit wurde 96 % RH gewählt, da dies die höchste Luftfeuchtigkeit war, bei der in dem entwickelten Versuchsaufbau noch keine Tropfenbildung an Bauteilen beobachtet wurde. So wurde der Gefahr entgegengesteuert, dass die Ergebnisse durch externe Wasserzufuhr verfälscht werden. Im Klimaschrank erwärmte sich das Innere der Gipsproben auf knapp über 40 °C. Die Löslichkeit von Gips in Wasser hat genau hier ein Maximum. Hierdurch sollen Kriechmechanismen, deren geschwindigkeitsbestimmende Reaktionen auf der Löslichkeit in Wasser beruhen, maximal beschleunigt werden. Auch die mechanische Belastung wurde

maximiert, jedoch nur in einem Bereich, in dem keine Schädigung der Proben zu erwarten war.

- (3) Für eine präzise Analytik wurde ein Aufbau entwickelt, der positionierungssichere, wiederholende REM-Aufnahmen ermöglichte. In der Literatur^[30,51,88,93] wird die makroskopische Verformung oft als Messgröße verwendet und die Geschwindigkeit der Verformung ins Verhältnis zur Reaktionsgeschwindigkeit gesetzt. Dieses Vorgehen ist jedoch aufgrund der indirekten Abhängigkeit dieser beiden Messgrößen sehr fehleranfällig und bietet einen hohen Interpretationsspielraum. Abhilfe wurde durch den Einsatz des REM erwartet. Mit Hilfe der systematischen REM-Aufnahmen sollte es möglich sein, makroskopische Verformungen durch mikroskopische Visualisierung zu erklären. Das Kriechen von Gips ist andererseits ein langsamer und durch Feuchte bestimmter Prozess. Aus diesem Grund war es nicht möglich, die komplette Dauer eines Kriechversuchs kontinuierlich mittels REM Bildgebung zu verfolgen. Das Problem wurde dadurch gelöst, dass ein REM-Probenhalter konzipiert und gebaut wurde, in welchem Gipsprismen in einem Klimaschrank belastet, getrocknet und anschließend im REM untersucht werden konnten. Aufgrund der speziellen Konzeption des Probenhalters war es möglich, jederzeit während der Versuchsdurchführung exakt die gleiche Position auf der Probe im REM wiederzufinden.

Um sicher zu stellen, dass bei den gewählten Parametern, die ein beschleunigtes Kriechen verursachen sollten, die gleichen Mechanismen geschwindigkeitsbestimmend sind wie bei Langzeitexperimenten, wurden umfangreiche Untersuchungen zum Abgleich der Verfahren mittels analytischer Methoden und Vergleiche mit der Literatur unternommen. Mit den Rahmenbedingungen des Standardversuchsaufbaus konnten keine Unterschiede festgestellt werden.

Mit den entwickelten Versuchsparametern und Aufbauten wurde zunächst das Kriechverhalten von REA-Gips ohne Additive untersucht.

4.1.2 Das Kriechverhalten von REA-Gips¹

Um das Kriechverhalten von Gips zu klären, wurde zunächst die Verformung von Gipsprismen in standardisierten Kriechversuchen möglichst genau bestimmt. Mittels des entwickelten statischen 3-Punkt-Biegeversuchaufbaus wurden Gipsprismen ($40 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$) mit 0,8 N belastet. Die Versuchsanordnung erfolgte in einem Klimaschrank bei 40 °C und einer relativen Feuchtigkeit von 96 % über einen Zeitraum von 5 Tagen. Vor und nach der Belastung wurden die Orte höchster Belastung (Abbildung 12) mittels Rasterelektronenmikroskopie aufgenommen, um relevante Änderungen der Mikrostruktur, welche das Kriechen von Gips verursachen und somit letztendlich für eine Verformung der makroskopischen Form der Proben verantwortlich sind, analysieren zu können. Die Positionierung der Proben im REM konnte dank des speziell für diese Gipsproben entwickelten REM-Probenhalters auf weniger als 100 nm genau erfolgen, wodurch Änderungen im Bereich kleiner 50 nm beobachtet werden konnten.

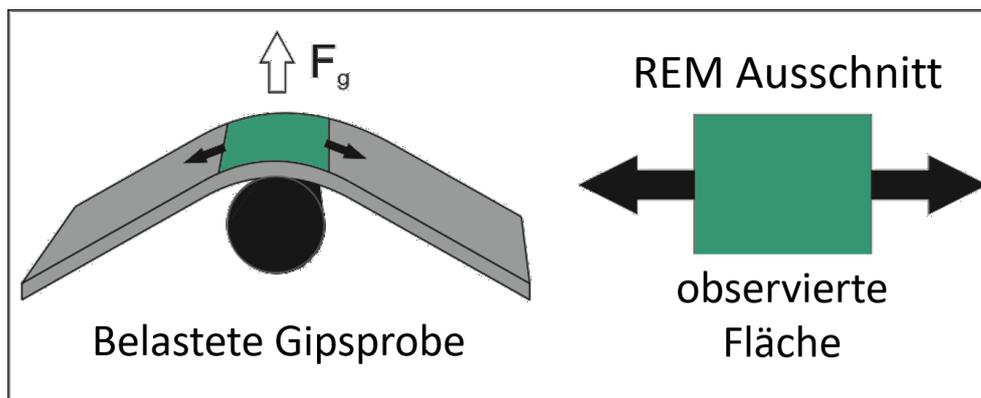


Abbildung 12: Orientierung der REM Ausschnitte im Bezug zur makroskopischen Gipsprobe. Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., *Cement and Concrete Research* 98 (2017) 122–129.

Jede der nachfolgend gezeigten REM - Aufnahmen wurde so ausgerichtet, dass die zuvor eingebrachte dominierende mechanische Belastung horizontal ausgerichtet ist. Um Vorher-Nachher-Mikrographien des Bereichs höchster mechanischer Belastung zu erhalten, wurde die Mitte des zu beobachteten Bereichs in kleine Abschnitte unterteilt. Mit Blick auf die Geometrie

¹ Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., *Cement and Concrete Research* 98 (2017) 122–129.

der Kristallen und Poren wurden vielversprechende Positionen ausgewählt. Nach dem ersten Belastungszyklus wurden dieselben Positionen erneut untersucht. Bereiche mit deutlichen Veränderungen wurden mit besonderer Sorgfalt analysiert. Somit konnte die Gegenüberstellung der Mikrographien in Abbildung 13 erstellt werden.

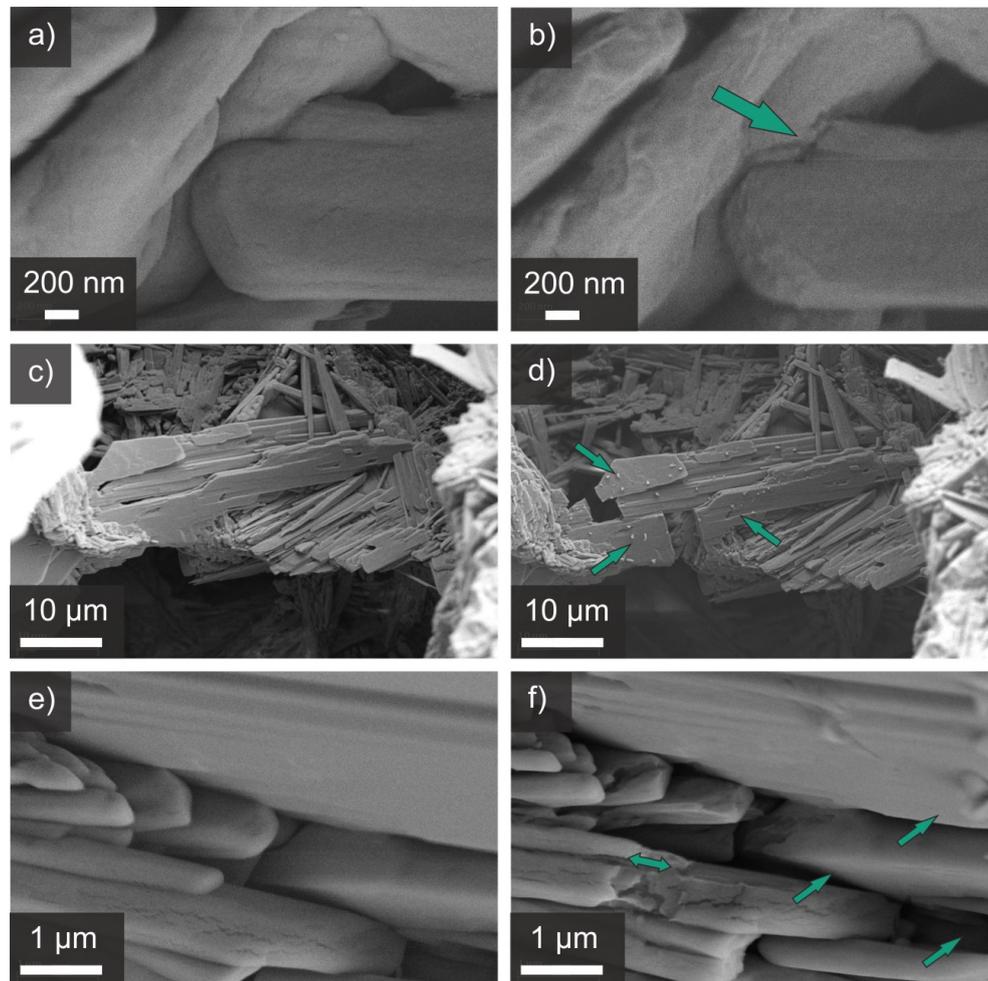


Abbildung 13: Detaillierte REM Studie zu Oberflächenänderungen, verursacht durch das Kriechverhalten von Gips. Aufnahme (a), (c), (e) vor und (b), (d), (f) nach der Belastung der Gipsprismen für 120 h (50 °C, 96 % RH, 0,8 N). (a), (b): Das Auflösen der Kontaktstellen der Gipskristalle kann beobachtet werden. (c), (d): Kleine Gipspartikel kristallisieren auf einem großen Kristall, welcher durch die Biegung/Belastung gebrochen ist. (e), (f): Abgleiten/Verschiebung einzelner Gipskristalle gegeneinander nach mechanischer Belastung (grüne Pfeile). Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., *Cement and Concrete Research* 98 (2017) 122–129.

Abbildung 13 zeigt jeweils definierte Stellen der Gipsproben: auf der linken Seite vor und auf der rechten Seite nach der genannten Belastung. Alle REM-Aufnahmen sind, bezogen auf den

Versuchsaufbau, in der gleichen Ausrichtung gezeigt. Zu sehen ist die Unterseite der Probe und somit der Ort der höchsten Zugspannung. Die Spannung lag dabei jeweils waagrecht (links und rechts) an den gezeigten Probenausschnitten an.

Die in Abbildung 13 b dargestellten Mikrographien liefern Hinweise auf ein mögliches Anlöseverhalten der Gipskristalle in Bereichen hoher Belastung. Die Kontaktpunkte zwischen den gezeigten Kristallen lösen sich offensichtlich unter dem Druck der externen Last stetig auf. Abbildung 13 d zeigt zwei Fragmente eines gebrochenen Gipskristalls. Die resultierende Verschiebung der Stücke deutet die makroskopische Verformung der Gipsprobe an. Auf dieser Gipsnadel kann die Ausfällung des zuvor gelösten Calciumsulfates nachgewiesen werden. Auf der Oberfläche des gebrochenen Kristalls sind ausgefällte, kleine Calciumsulfatdihydratkristalle zu erkennen. Diese deuten auf einen Mechanismus hin, welcher auf ein Lösen in Bereichen hoher mechanischer Belastung und auf ein Abscheiden in Bereichen geringer Belastung beruht. Abbildung 13 f zeigt Bereiche, die einen Hinweis darauf geben, dass Gipskristallnadeln aneinander vorbeigleiten. Der mit einem Doppelpfeil markierte Kristall teilt sich an der markierten Stelle. Eine Verschiebung zwischen den resultierenden Fragmenten kann beobachtet werden. Die Gipsnadeln auf der rechten Seite der Aufnahme driften in Richtung der Pfeile, was auf ein Gleiten der Gipsnadeln gegeneinander hindeuten könnte.

Um auszuschließen, dass Artefakte, wie eine durch den Elektronenstrahl verursachte Probenbeschädigung, zu einer Fehlinterpretation der Ergebnisse führen, wurden die mechanisch beanspruchten Proben mit Referenzproben verglichen, die keiner mechanischen Belastung ausgesetzt waren. Durch den Vergleich der Beobachtungen an mechanisch behandelten Proben mit den Referenzproben lässt sich Folgendes aussagen: Selbst nach fünf wiederholten Analysen mittels REM an der gleichen Stelle konnte keine Schädigung oder Veränderung des Materials (Auflösung oder Ausfällung) beobachtet werden, welche der gezeigten Veränderung nahe kommt (Abbildung 14 a, b). Um eine Neigung bzw. ein Verkippen der Probe im REM als Interpretationsfehler auszuschließen, wurden zusätzliche Laser-Scanning-Mikroskop-(LSM)-Messungen der Gipsproben durchgeführt. In Abbildung 14 c, d wurde eine Gipsprobe in ihrem Ausgangszustand mit LSM gemessen und mit der Probe verglichen, die nach dem Beladen in einem Klimaschrank abgebildet wurde (Abbildung 14 e, f).

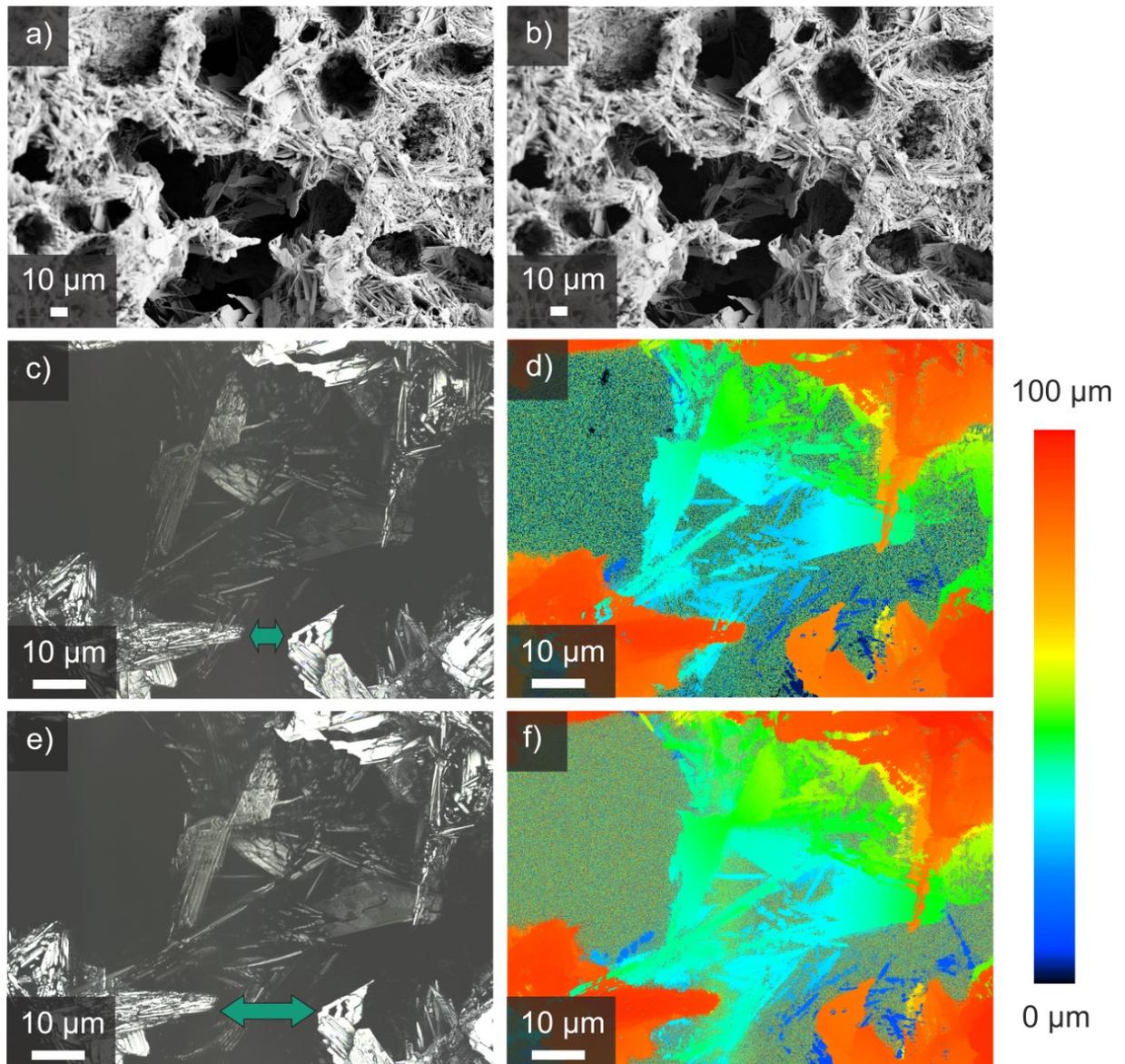


Abbildung 14: REM-Aufnahmen einer Gipsprobe vor (a) und nach (b) 120 h Lagerung in einem Klimaschrank bei 50 °C und 96% RH. LSM-Bilder dieser Probe vor (c, d) und nach (e, f) Beladung der Probe mit 0,8 N (50 °C, 96% RH, 120 h). Die Bilder (d) und (f) sind Höhenprofile, gemessen mittels Laser-Scanning-Mikroskopie. Die Abbildung wurde in B. Schug et al.^[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 98 (2017) 122–129.

Nach mechanischer Belastung wurde in der in Abbildung 14 dargestellten Probenregion eine Dehnung der untersuchten Pore beobachtet. Dies führt zu einer Vergrößerung der Lücke zwischen den Kristallen, die in den Abbildungen mit einem Pfeil markiert ist. Aus den Höhenprofilmessungen (Abbildung 14 d und f) ist ersichtlich, dass dies nicht auf einen Fehler bei der Positionierung bzw. Verkippung der Probe zurückzuführen ist. Daraus kann geschlossen

werden, dass die Proben perfekt ausgerichtet waren und die Verschiebung tatsächlich das Ergebnis des Abgleitens der Gipsnadeln ist.

Zusammenfassend lässt sich aus den elektronenmikroskopischen Beobachtungen schließen, dass der Kriechmechanismus mit Auflösung (Abbildung 13 b) und Ausfällung (Abbildung 13 d) korreliert. Dies führt letztlich zu einem aneinander Abgleiten von Gipskristallen (Abbildung 13 f) im Polykristall. Somit ist die makroskopische Verformung der Gipsprobe das sichtbare Resultat dieses Mechanismus.

Um nicht nur einzelne Kristalle, sondern ein größeres Gefüge während des Kriechverhaltens zu verfolgen, wurden Gipsproben auch großflächig analysiert. Mittels LSM ist nicht nur eine visuelle Bildgebung möglich, vielmehr können Strukturen auch topografisch erfasst werden. Somit können 3D-Aufnahmen erstellt werden.

Mit Hilfe des LSM lassen sich nicht nur einzelne Poren abbilden. Es kann auch, wie in Abbildung 15 beispielhaft gezeigt wird, ein großer Ausschnitt eines Prismas aufgenommen werden. So kann der Durchhang (Biegung) eines Probenkörpers (hier: $4 \times 1 \times 0,1 \text{ cm}^3$ Prisma) über diese Methode exakt angegeben und veranschaulicht werden. Abbildung 15 a zeigt die noch unbeanspruchte gerade Probe. Hierbei wurde die plane Oberfläche durch eine Falschfarbendarstellung, welche die Oberflächentopografie verdeutlicht, rot eingefärbt. Durch die Behandlung mit Ultraschall kann Gipsstaub von der Probe entfernt und somit große Poren freigelegt werden. Diese sind aufgrund ihrer Tiefe im farbigen Höhenprofil orange bis gelb dargestellt. Abbildung 15 b zeigt eine gebogene Probe nach einem Standardkriechversuch. Im Ausschnitt ist ein Durchhang von ca. $350 \mu\text{m}$ erkennbar. Über diese Messungen konnten Bereiche, in welchen die Biegung ausgeprägt auftritt, identifiziert und im REM im Detail analysiert werden.

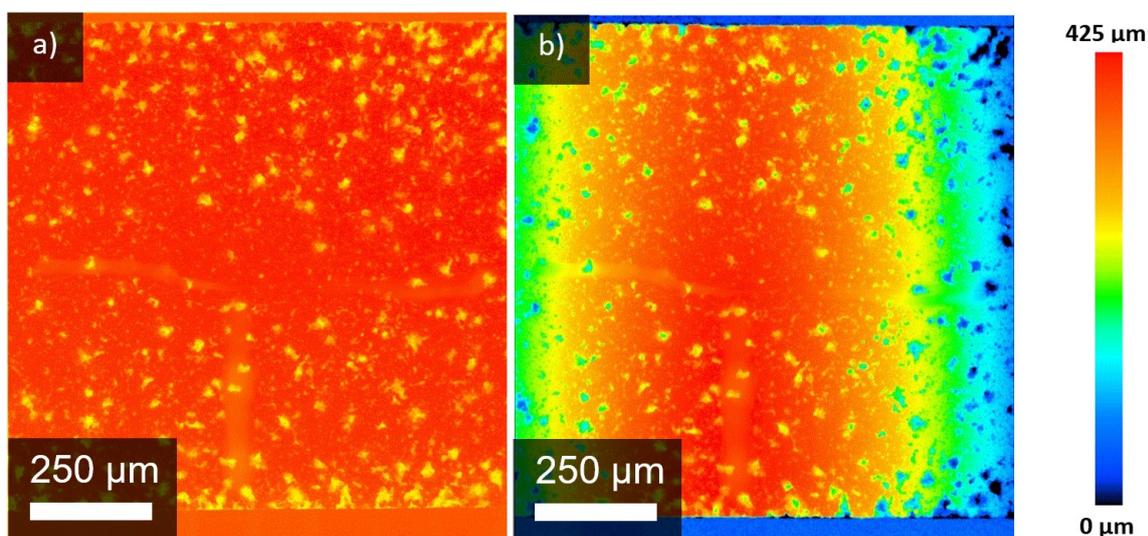


Abbildung 15: LSM-Aufnahme der Mitte einer Biegeversuchsprobe vor und nach Beanspruchung über 5 d.

Um den Einfluss der Kristalloberfläche auf das Kriechverhalten weiter zu untersuchen, wurden Gipsnadeln mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) untersucht. Abbildung 16 zeigt eine Auswahl einer zeitaufgelösten Serie von TEM-Aufnahmen von Gipsagglomeraten. Die Gipskristalle werden *in situ* anscheinend langsam in kleinere Kristalle zerlegt. Dies könnte auf die Bedingungen im TEM zurückzuführen sein. Das Ultrahochvakuum in Kombination mit der hohen Energiedichte des Elektronenstrahls könnte eine Degradation der Gipskristalle bewirken. Es ist anzunehmen, dass diese entstehenden Bruchstücke die Anhydritstruktur aufweisen, da im Vakuum diese Calciumsulfatphase die einzig stabile Konfiguration ist. Des Weiteren kann angenommen werden, dass bei diesen Bedingungen an der Grenzfläche zwischen den Gipsnadeln kein Wasser vorhanden ist.

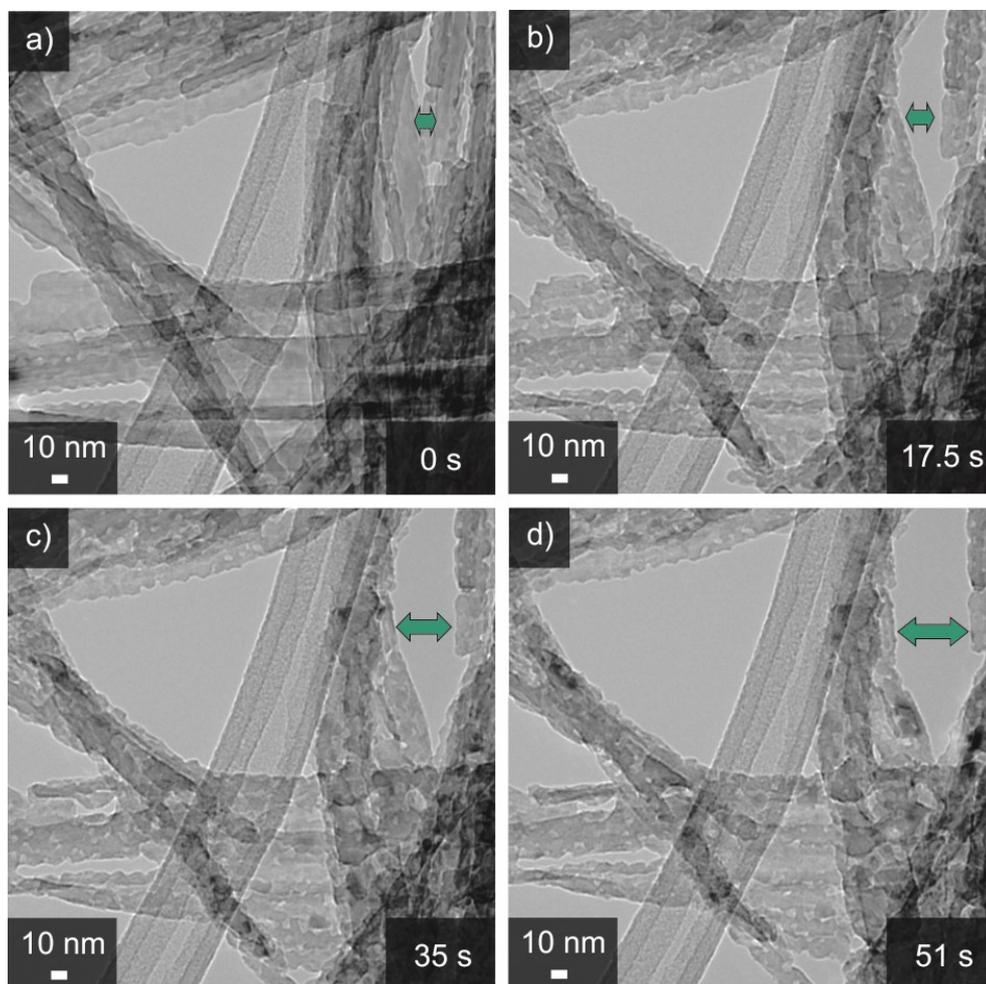


Abbildung 16: Beobachtung der Verschiebung von Gipskristallen gegeneinander unter Dehnung unter dem Transmissionselektronenmikroskop. Zeitaufgelöste Bildserie. Die Mikrographen (a), (b), (c) und (d) wurden im Abstand von einigen Sekunden aufgenommen. Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug *et al.*, *Cement and Concrete Research* 98 (2017) 122–129.

Die hohe Energiedichte im TEM führt zu einem Wärmeeintrag in die Calciumsulfataggregate. Es ist anzunehmen, dass die Kombination von Dehnung (resultierend aus Temperaturdifferenzen in verschiedenen Bereichen innerhalb der Probe) und Deformation (verursacht mutmaßlich durch Dehydratation) zu einem aneinander Vorbeigleiten der Nadeln führt. Die Aufnahmen (Abbildung 16) zeigen die resultierende Verschiebung der Calciumsulfatnadeln über die Aufnahmezeit im TEM. Die Pfeile markieren die Verschiebung der Kristalle. Verfilzte oder verklebte Gipsnadeln konnten nicht beobachtet werden. Daher kann in diesem Fall ein Ineinandergreifen der Nadeln als Grund für die Kohäsion von Gipskristallen ausgeschlossen werden. Oberflächeninteraktionen zwischen Gipsnadeln stabilisieren wahrscheinlich die Calciumsulfataggregate. Durch das Ultrahochvakuum und den Energieeintrag könnten jedoch die normalerweise mit Wasser gefüllten Kapillarbrücken zwischen den Gipsnadeln zerstört werden. Folglich war eine unabhängige Bewegung der Gipsnadeln und -aggregate möglich. Der Verlust der mechanischen Stabilität von Gipsaggregaten im Vakuum unterstreicht somit die These, dass die mechanische Stabilität auf Oberflächenwechselwirkungen der Gipskristalle zurückzuführen ist.

4.1.3 Identifikation der für die Kriechgeschwindigkeit von Gips verantwortlichen Faktoren

4.1.3.1 Einfluss der Kristalloberfläche²

Um qualitativ zu verifizieren, dass der Kriechmechanismus von Gips durch Auflösungsvorgänge auf der Oberfläche von Calciumsulfatkristallen bestimmt wird, wurde die Synthesetemperatur während des Aushärtens der Gipsproben variiert. Die Abbinde­temperatur hat einen großen Einfluss auf die Kinetik der exothermen Reaktion von Calciumsulfatdihydrat.^[108,109] Es wird angenommen, dass eine erhöhte Temperatur die Abbinde­reaktion bzw. die Kristallisation verlangsamt, während eine Verringerung der Temperatur die Kristallbildung beschleunigt.^[109] Dies führt zu einem Unterschied in der Morphologie der einzelnen Gipsnadeln in der Gipsprobe. Die Löslichkeit von Gips im Anmachwasser unterscheidet sich hingegen bei 0 °C und bei 100 °C kaum. Deswegen sollte die Differenz der Löslichkeit die Kristallmorphologie nur geringfügig beeinflussen.^[110]

Die Proben, welche bei 0 °C bzw. bei 100 °C synthetisiert wurden, zeigen den deutlichsten Unterschied und werden im Folgenden gegenübergestellt (Abbildung 17).

² Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., *Cement and Concrete Research* 98 (2017) 122–129.

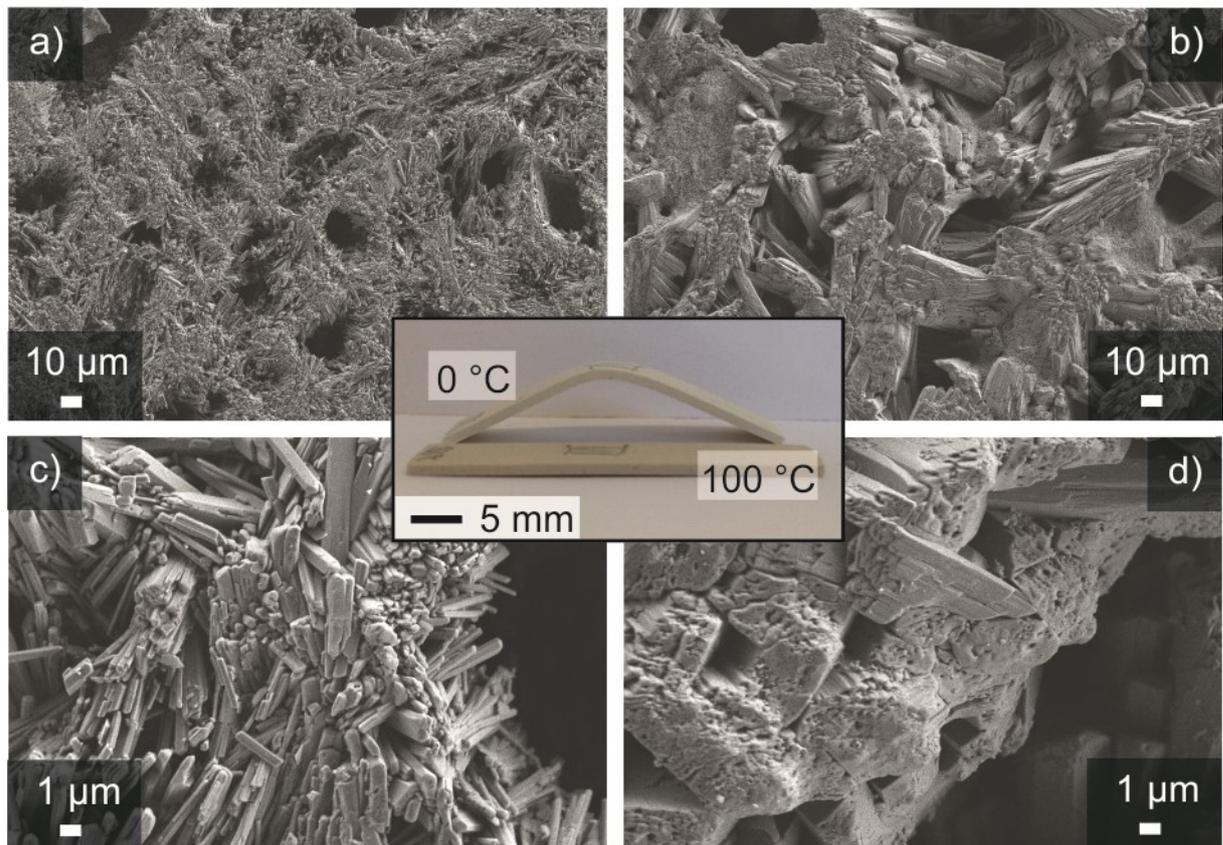


Abbildung 17: REM-Aufnahmen von Gipsproben, abgebunden bei 0 °C (a, c) und 100 °C (b, d) bei verschiedenen Vergrößerungen. In der Mitte sind Aufnahmen von Gipsproben gezeigt, die auf 0 °C und 100 °C eingestellt sind, nachdem sie für 120 Stunden im Standardversuchsaufbau belastet wurden. Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug *et al.*, *Cement and Concrete Research* 98 (2017) 122–129.

Die Gipsproben, ausgehärtet bei 0 °C bzw. 100 °C, zeigen rein optisch im Kriechverhalten und in REM Untersuchungen ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Proben bei 0 °C sind in ihrem Erscheinungsbild, ähnlich den Gipsproben bei Raumtemperatur, hell ockerfarben. Dementgegen stehen etwas dunklere bräunliche Gipsproben bei 100 °C. Die Proben bei 0 °C illustrieren ein deutlich beschleunigtes Kriechverhalten. 100 °C Proben weisen hingegen einen extrem reduzierten Durchhang auf (Abbildung 17 Mitte). Die REM Aufnahmen (Abbildung 17 a,c) zeigen in der 0 °C Probe lange dünne Gipsnadeln, aus welchen die poröse Gipsprobe aufgebaut ist. Die bei 100 °C hergestellte Probe (Abbildung 17 b,d) zeigt hingegen im REM bei Aufnahmen gleicher Vergrößerung eine deutlich andere Struktur. Die Gipskristalle sind ca. um den Faktor 100 dicker. Als Konsequenz liegt eine weitaus höhere Gesamtkristalloberfläche für die bei 0 °C ausgehärteten Gipsproben vor. Über die Länge der Kristallite können aus den REM Aufnahmen keine genauen Rückschlüsse gezogen werden.

Vergleicht man die Grenzflächen der einzelnen Gipskristalle zwischen den bei 0 °C und den bei 100 °C hergestellten Proben, so fällt weiterhin auf, dass die kleinen Gipsnadeln der bei 0 °C abgebundenen Proben relativ deutlich separiert vorliegen. Die größeren Gipskristalle, der bei 100 °C hergestellten Probe hingegen, scheinen etwas unregelmäßiger. An den Kontaktstellen zwischen den einzelnen Kristallen sind nicht immer klare Grenzflächen erkennbar. Durch das langsamere Kristallwachstum bei erhöhter Temperatur könnten somit mehrere Kristalle verwachsen.

Da in den Experimenten keine Additive verwendet wurden, können die unterschiedlichen Ergebnisse im Kriechverhalten auf die unterschiedlichen Gesamtkristalloberflächen, sowie die Morphologien zurückgeführt werden. Dies unterstützt die Hypothese, dass das Kriechen von Gipskristallen ein Grenzflächeneffekt ist bzw. dass Grenzflächenreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind.

4.1.3.2 Einfluss der Löslichkeit von Gips in seiner Porenflüssigkeit³

Um den Einfluss der Porenflüssigkeit auf das Kriechverhalten von Gips zu untersuchen, wurden neue Kriechtest-Untersuchungsvarianten für 3-Punkt-Biegeversuche konzipiert. Aus Vorarbeiten ist bekannt, dass bestimmte Salze und Säuren die Löslichkeit von Gips beeinflussen.^[82,111,112] Natriumchlorid^[113], Magnesiumchlorid^[111] und wässrige Salpetersäurelösungen^[81] wurden als Modellporenflüssigkeiten ausgewählt, da sie die Löslichkeit von Calciumsulfatdihydrat gegenüber Wasser erhöhen.^[81,111,114] Somit ist es unter Verwendung dieser Lösungen möglich, die Abhängigkeit des Kriechens von Löslichkeitseffekten zu untersuchen.

Zur Durchführung der Tests wurden die Standardprobenkörper mit den Maßen 4 x 1 x 0,1 cm³ in einem Dreipunkt-Biegeversuch mit einem Auflageabstand von 2,5 cm mit 0,8 N belastet. Auflagen und Stempel hatten hierbei jeweils einen Radius von 0,5 cm. Die Durchführung der Tests erfolgte in drei Varianten. In der ersten Variante wurde der statische 3-Punkt-Biegeversuch (Abbildung 18 Aufbau A) mit Proben durchgeführt, die zuvor in verschiedene Flüssigkeiten (Natriumchlorid, Magnesiumchlorid, Salpetersäure und Wasser) getaucht worden waren. In der zweiten Variante (Abbildung 18 Aufbau B) befanden sich die Proben während der Biegeversuche in den unterschiedlich konzentrierten Lösungen, welche vollständig mit Calciumsulfat gesättigt waren.

³ Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 98 (2017) 122–129.

In der dritten Variante (Abbildung 18 Aufbau C) waren die Proben in einer Barrierefolie mit einer definierten Menge an Lösung versiegelt, während sie der Belastung ausgesetzt wurden.

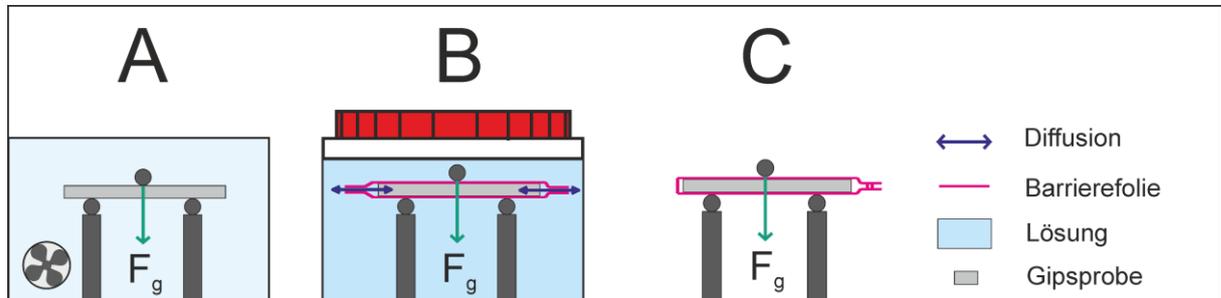


Abbildung 18: Skizzen der drei Versuchsanordnungen A, B und C zur Durchführung eines 3-Punkt-Biegetests an Gipsproben. In den Aufbauten wurde der Zutritt der Porenflüssigkeiten zu den Poren verändert. A: In einem Klimaschrank wurden Gipsproben, die vorher in verschiedene Salzlösungen und Säuren getaucht wurden, einer mechanischen Belastung und hoher Feuchtigkeit ausgesetzt. B: Der 3-Punkt-Biegeversuch wurde durchgeführt, während sich die Proben in den unterschiedlich konzentrierten Lösungen befanden, welche vollständig mit Calciumsulfat gesättigt waren. C: Die Proben wurden in einer Barrierefolie mit einer definierten Menge an Lösung versiegelt, während sie sich unter Belastung verformten. Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., *Cement and Concrete Research* 98 (2017) 122–129.

Die Ergebnisse zeigten für alle Lösungen einen linearen Anstieg des Durchhangs im Zeitverlauf. In der Literatur wird eine logarithmische Kriechverformung durch

$$\varepsilon(t) = At^n \quad (4)$$

mit $n < 1$ beschrieben.

In den Experimenten wurden die Testbedingungen so gewählt, um in überschaubaren Zeiträumen von wenigen Stunden bis hin zu einigen Tagen ein deutlich ausgeprägtes, reproduzierbares Kriechverhalten von Gips sicher zu stellen. Dazu wurden als feste Versuchsparameter eine erhöhte Temperatur (40 °C), eine hohe relative Feuchte (96% RH) und eine hohe mechanische Spannung (3 N/mm²) gewählt.

Variante A: Vorrangiges Ziel dieses Untersuchungsabschnitts war es, den Einfluss der Löslichkeit von polykristalinem Gips in seiner Porenflüssigkeit auf die resultierende Kriechgeschwindigkeit zu analysieren. Es stellte sich heraus, dass die Kriechgeschwindigkeit von der Konzentration an Salzen in der Porenflüssigkeit abhängt. Aus den in Abbildung 19 gezeigten Ergebnissen wird ersichtlich, dass das Kriechverhalten mit Salpetersäurelösung als Porenfluid die reproduzierbarsten

Ergebnisse lieferte. Des Weiteren ist es nur mit Säuren möglich, die Löslichkeit von Gips über einen weiten Bereich einzustellen und die Kriechgeschwindigkeit um eine Größenordnung zu erhöhen. Daher wurde Salpetersäure in allen folgenden Experimenten als Modellporenflüssigkeit gewählt.

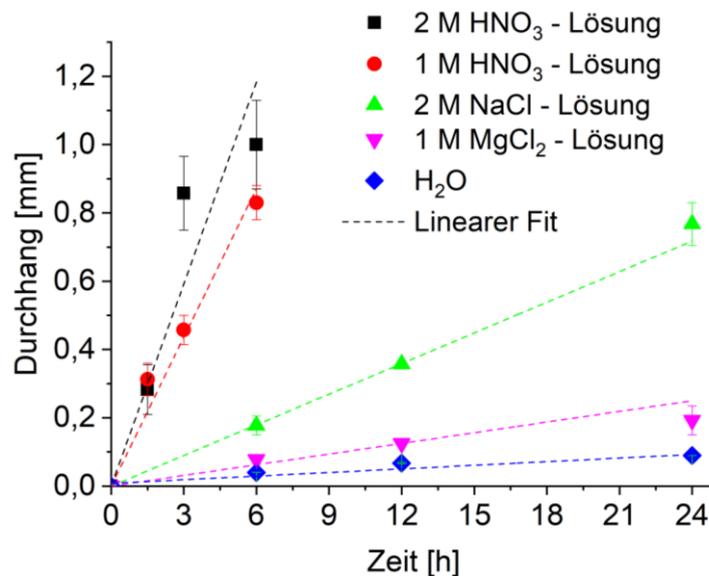


Abbildung 19: Ergebnisse von statischen 3-Punkt-Biegeversuchen mittels Versuchsaufbau A (vgl. Abbildung 18). Die Proben wurden zuvor entweder in 2 M Natriumchlorid (grün), 1 M Magnesiumchlorid (violett), 1 M Salpetersäure (rot), 2 M Salpetersäure (schwarz) oder Wasser (blau) getaucht und getrocknet. Der Durchhang nahm im Laufe der Zeit im Rahmen der Messgenauigkeit linear zu. Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., *Cement and Concrete Research* 98 (2017) 122–129.

In Abbildung 19 ist die Durchbiegung von Gipsproben, die in einem Versuchsaufbau belastet wurden, wie in Abbildung 18 Aufbau A gezeigt, über den Zeitraum von 24 h dargestellt. Die Messpunkte nach 6, 12 und 24 h (für Salpetersäure 1, 3 und 6 h) wurden linear gefittet. Das Kriechverhalten der Standardgipsproben (H₂O) kann in erster Näherung als linear bezeichnet werden. Die Durchbiegung der getauchten Proben kann, wie gezeigt, ebenfalls als über die Zeit linear angenommen werden. Einzig das Kriechverhalten der Probe, die der höchsten Salpetersäurekonzentration (2 M) ausgesetzt wurde und die höchsten Kriechgeschwindigkeitswerte aufweist, lässt sich aufgrund der zu großen Streuungen nicht mit einem linearen Verlauf beschreiben. Da jedoch Salpetersäure als Modellporenflüssigkeit das größte Potential hinsichtlich Steigerung der Kriechgeschwindigkeit besitzt, wurden die Untersuchungen auf Basis von konzentrierter Salpetersäure fortgesetzt und zur Verringerung der Messunsicherheiten die Versuchsbedingungen modifiziert (Variante B und C).

Variante B: Wie beschrieben, erwies sich die Versuchsdurchführung bei hohen Salpetersäurekonzentrationen als verbesserungsbedürftig. Die Herausforderung im Versuchsaufbau A wurde darin gesehen, eine gleichbleibende Konzentration in den Gipsproben sicherzustellen. Aus diesem Grund wurde der Aufbau geändert.

Anstelle des zeitlich vorausgehenden Tauchschriffs wurden in der Variante B die Gipsproben direkt in der Salpetersäurelösung in einem 3-Punkt-Biegeversuch belastet. Der Versuchsaufbau des Kriechaufbaus in Calciumsulfat gesättigter Salpetersäurelösung ist in Abbildung 18 B gezeigt. Bei diesem Aufbau wurde ein zusätzlicher Sperrfilm um die Gipsproben eingeführt, um den Austausch von Flüssigkeit an der Gips-Flüssigkeits-Grenzfläche zu verlangsamen. Dies war notwendig, um eine schnelle und unkontrollierte Auflösung der Probe in Bereichen hoher mechanischer Belastung zu vermeiden. Abbildung 20 Aufbau B zeigt die Biegung der Gipsproben nach einer Stunde in Abhängigkeit der Salpetersäurekonzentration.

Der Vergleich der Ergebnisse aus Aufbau A mit Aufbau B (Abbildung 20) zeigt, dass in der Anordnung A die Biegung mit steigender Salpetersäurekonzentration von bis zu 0,5 mol/l zunimmt. Bei höheren Konzentrationen nehmen die Werte des Durchhangs ab und die Streuung der Messwerte zu. Dies könnte die Folge eines systematischen Fehlers des Aufbaus A sein. Das Einstellen der genauen Konzentration der Säure in der Porenflüssigkeit ist bei diesem Aufbau nicht über die Versuchszeit konstant. Durch die Vorbereitungsphase und die kurze Dauer des Experiments wird die bevorzugte Konzentration erst am Ende des Versuchs erreicht. Der resultierende Fehler ist zu groß für eine genauere Analyse.

In der Anordnung B konnte gegenüber Anordnung A die Konzentration der Salpetersäurelösung über die Zeit konstant eingestellt werden, da die Proben in einem Vorratsbehälter mit Salpetersäurelösung belastet wurden. So konnten für kleine Konzentrationen von Salpetersäurelösung (<0,1 mol/l) reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden. Diese zeigen die Steigerung des Durchhangs der Gipsproben mit zunehmender Salpetersäurekonzentration. Bei Konzentrationen über 0,1 mol/l konnte der Durchhang der Proben jedoch nicht zuverlässig gemessen werden. Der Grund hierfür war, dass sich die belasteten Proben in den Bereichen mit hohem Druck trotz vermindertem Lösungsfluss zu stark an der Oberfläche auflösten. Diese oberflächenbezogenen Probleme führten zu signifikanten Fehlern bei quantitativen Durchhang-Messversuchen.

Variante C: Um zuverlässige und reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurde das experimentelle Design weiter verbessert (Abbildung 18 C). Zudem wurde das Flüssigkeitsvolumen stark reduziert, mit dem Ziel die Probleme mit Auflösungserscheinungen der Gipsproben in

Anordnung B zu umgehen. Ein definiertes Volumen an Porenflüssigkeit wurde zusammen mit der Gipsprobe versiegelt und im Standard-Kriechaufbau belastet. Abbildung 20 Aufbau C zeigt reproduzierbare Ergebnisse des Durchhangs von Gipsproben in Abhängigkeit der Salpetersäurekonzentration. Es ist ersichtlich, dass der Durchhang von Gips mit der Konzentration von Salpetersäure zunimmt. Bis zu einer Konzentration von 1 mol/l konnte ein linearer Anstieg der Verformung der Gipsprobe beobachtet werden.

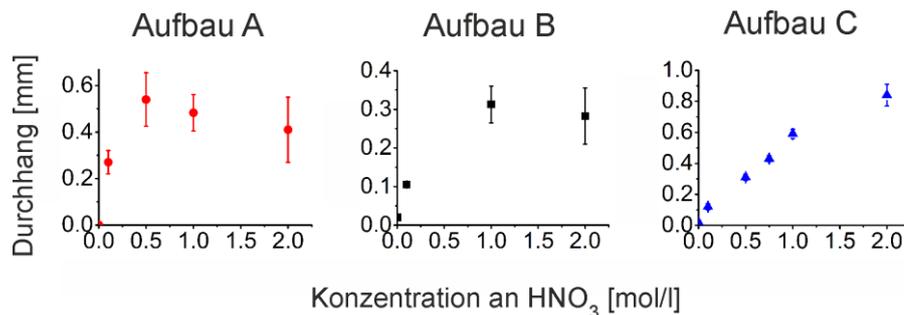


Abbildung 20: Vergleich zwischen dem Durchhang der Gipsproben in den Aufbauten A, B und C in Abhängigkeit der Konzentration der Salpetersäure in der Porenflüssigkeit. Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., *Cement and Concrete Research* 98 (2017) 122–129.

Als Zwischenfazit kann an dieser Stelle ausgesagt werden, dass es durch Anpassung und Optimierung eines statischen 3-Punkt-Biegeversuchsaufbaus möglich war, reproduzierbare Kriechversuche mit abgebundenen Gipsproben bei frei wählbaren Porenflüssigkeiten durchzuführen. Es zeigte sich, dass zunächst durch die präzisere Einstellung der Konzentration (Aufbau B) die Reproduzierbarkeit bei kleineren Säurekonzentrationen gesteigert werden konnte. Eine Reduktion des Flüssigkeitsvolumens (Aufbau C) führte letztendlich zu reproduzierbaren Kriechversuchen mit geringem Fehler über einen breiten Konzentrationsbereich.

Mit dieser Versuchsanordnung wurde im Folgenden auch hochkonzentrierte Calciumchlorid-lösung als Porenflüssigkeit getestet, um eine verringerte Calciumsulfat-Löslichkeit während der Kriechtests zu untersuchen.

In einer 4 M Calciumchlorid-Lösung ist die Löslichkeit von Calciumsulfat vernachlässigbar niedrig. Somit konnte über die Messdauer nur eine sehr geringe Biegung der Proben beobachtet werden. Dies belegt die Arbeitshypothese, dass der entscheidende Faktor für das Kriechen von Gips im Auflösen und Wiederausscheiden von DH begründet liegt. Ergänzt man nun diesen Messpunkt zu

den Ergebnissen aus Abbildung 20 C und trägt die Messwerte über der Löslichkeit von Calciumsulfatdihydrat in den jeweiligen Lösungen auf, so ergibt sich Abbildung 21.

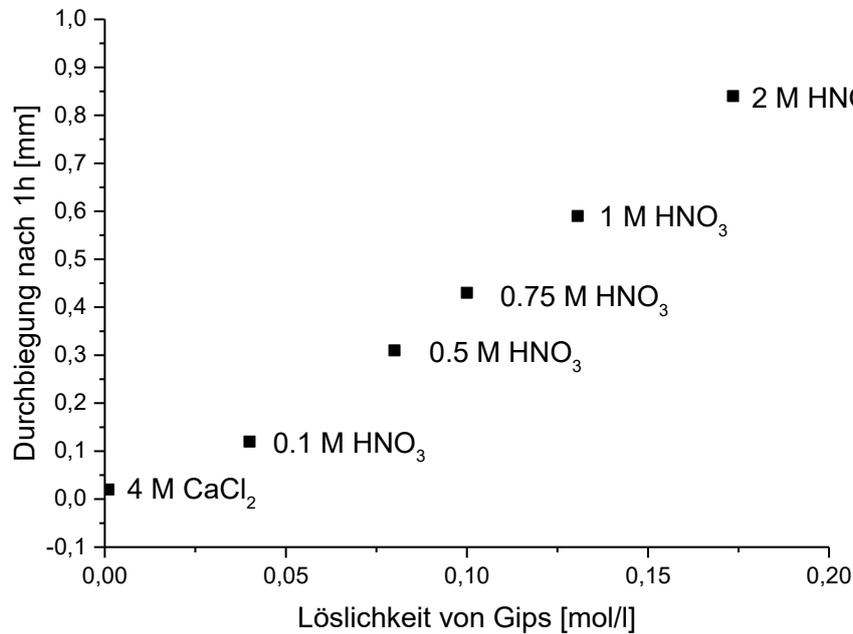


Abbildung 21: Durchbiegung von Gips in Abhängigkeit der Löslichkeit von Gips in der jeweiligen Porenflüssigkeit nach einem Standardkriechversuch. Der Fehlerbalken wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Die Messwerte wurde bereits mit Fehler in Abbildung 20 Aufbau C abgebildet und sind hier über der Löslichkeit aufgetragen. Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 98 (2017) 122–129.

Es konnte eine nahezu lineare Abhängigkeit des Durchgangs und damit des Kriechverhaltens von Gips in Abhängigkeit der Löslichkeit von Gips in seiner Porenflüssigkeit nachgewiesen werden. Dies ist ein deutliches Indiz, dass die Kriechgeschwindigkeit von Gips nicht nur mit der Kristalloberfläche, sondern auch mit der Löslichkeit dieser Oberfläche in der Porenflüssigkeit direkt korreliert.

4.1.3.3 Einfluss der Wasserkonzentration⁴

In 4.1.3.2 wurde die Kriechgeschwindigkeit untersucht während die Löslichkeit der Gipskristalle in der Porenflüssigkeit maximiert wurde. Es konnte gezeigt werden, dass die Kriechgeschwindigkeit mit der Löslichkeit von Gips in seiner Porenflüssigkeit steigt (Abbildung 22 a). Um Erkenntnisse bezüglich des Kriechverhaltens von Gips auch unter Bedingungen, die eine geringe Löslichkeit hervorrufen, zu erhalten, wurden Experimente mit Gemischen aus Glycerin und entionisiertem Wasser durchgeführt. In diesen Experimenten war die Gesamtmenge der zugegebenen Lösung konstant, jedoch wurde das Verhältnis von Gips zu Wasser verändert, indem Wasser Schritt für Schritt durch Glycerin ersetzt wurde. Aufgrund der extrem geringen Löslichkeit von Gips in Glycerin, können die Auflösungsbedingungen bzw. die Wassermenge in den Poren relativ genau eingestellt werden. Abbildung 22 b zeigt die Veränderung der Kriechgeschwindigkeit der Gipsproben mit zunehmendem Wasser-zu-Gips-Verhältnis. Das Massenverhältnis Gips zu Lösung, bestehend aus verschiedenen Gemischen aus Wasser und Glycerin, wurde konstant gehalten.

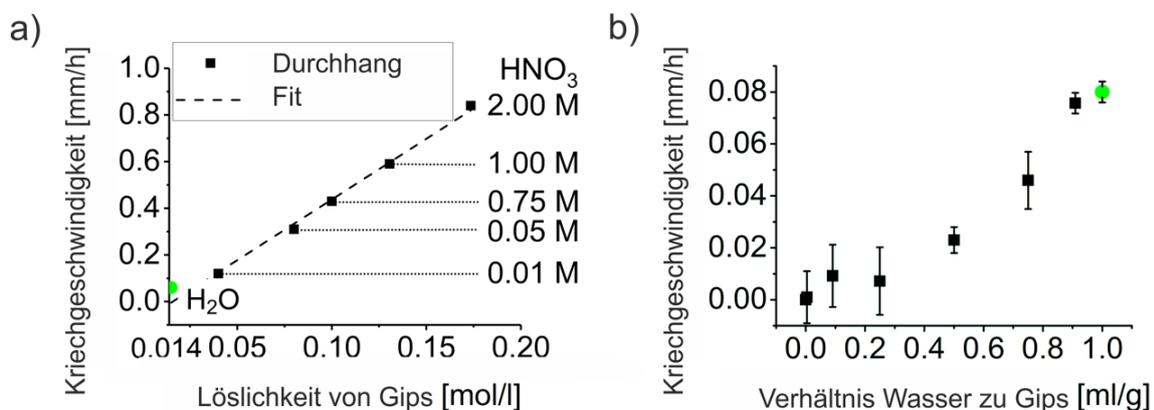


Abbildung 22: Kriechverhalten von Gips: a) Im Bereich hoher Löslichkeit von Gips in seiner Porenflüssigkeit. b) Als Funktion des Wasser-zu-Gips-Verhältnis in der Gipsprobe. Der grüne Punkt zeigt die Referenzgeschwindigkeit mit entionisiertem Wasser als Porenflüssigkeit an. Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug *et al.*, Cement and Concrete Research 98 (2017) 122–129.

⁴ Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug *et al.*, Cement and Concrete Research 98 (2017) 122–129.

Ein Kriechen von Gips konnte, für ein Wasser-zu-Gips-Verhältnis von weniger als 0,25 ml/g innerhalb des Messfehlers und innerhalb des Zeitrahmens des Experiments, nicht nachgewiesen werden. Die gefundene Grenzkonzentration stützt die Hypothese, dass eine bestimmte Wassermenge benötigt wird, um ein Kriechen von Gips zu induzieren. Bei höheren Wasser-zu-Gips-Verhältnissen nimmt das Kriechverhalten langsam zu und bei Verhältnissen größer als 0,8 ml/g nähern sich die Werte der Kriechgeschwindigkeiten denen für Proben in reinem Wasser an.

Die Messungen legen einen Kriechmechanismus von Gips nahe, der durch das Vorhandensein von Wasser reguliert wird. Der bestimmende Schritt beim Kriechen von Gips ist das Lösen der Calciumsulfatdihydrat-Matrix in der Porenflüssigkeit.

4.1.4 Modelle zur Erklärung des Kriechverhaltens⁵

Aus den Ergebnissen aus 4.1.2 kann geschlossen werden, dass der Kriechmechanismus auf Auflösung (Abbildung 13 b) und Ausfällung (Abbildung 13 d) von Calciumsulfatdihydrat basiert. Das Abgleiten von Gipskristallen (Abbildung 13 f), welches letztendlich die makroskopische Verformung der Gipsprobe bewirkt, ist ein Resultat dieses Mechanismus.

Die Hypothese, dass das Kriechen von Gipskristallen ein Grenzflächeneffekt ist, beziehungsweise dass Grenzflächenreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sind, konnte in den Versuchen, wie in Kapitel 4.1.3.1 beschrieben, bestätigt werden. Die Kriechgeschwindigkeit von Gips korreliert jedoch nicht nur direkt mit der Kristalloberfläche, sondern auch mit der Löslichkeit dieser Oberfläche in der Porenflüssigkeit (4.1.3.2). Aus den Erkenntnissen der Kriechversuche mit variierendem Wasser-zu-Gips-Verhältnis (Kapitel 4.1.3.3) geht hervor, dass eine bestimmte Wassermenge benötigt wird, um ein Kriechen von Gips zu induzieren.

Schon in Abbildung 9 wurde in erster Näherung eine direkte Proportionalität zwischen der Verformung von Gipsproben und der Reaktionszeit gezeigt. Daraus kann geschlossen werden, dass die Kriechgeschwindigkeit in diesem Versuchsaufbau zeitlich konstant ist. Die Löslichkeit von Gips in seiner Porenflüssigkeit beeinflusst jedoch stark die Kriechgeschwindigkeit. Wie aus Abbildung 21 ersichtlich, konnte eine lineare Abhängigkeit der Kriechgeschwindigkeit von der Gipslöslichkeit bestimmt werden. Diese Erkenntnis, dass eine lineare Abhängigkeit des Kriechens

⁵ Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., *Cement and Concrete Research* 98 (2017) 122–129.

von der Löslichkeit besteht, unterstützt die Hypothese eines Kriechmechanismus, bei welchem Lösen und Ausfällen die dominierenden Parameter sind.

Der Gipsdurchhang nach einer Versuchsdauer von einer Stunde kann als Kriechgeschwindigkeit $v(\text{creep})$ definiert werden. Für den Bereich hoher Löslichkeit von Gips in seiner Porenflüssigkeit kann eine direkte proportionale Abhängigkeit zwischen der Löslichkeit s und $v(\text{creep})$ gefunden werden. Die mechanische Belastung W (Gewicht) und die relative Feuchtigkeit RH wurden konstant gehalten. Somit kann festgestellt werden:

$$v_{\text{creep}(\text{high solubility})} \sim s \cdot f(W, RH) \quad (5)$$

Die obige Beziehung und die bisher beschriebenen Experimente berücksichtigen nur Bedingungen, in denen Gips in hohem Maße löslich ist. Aus den Ergebnissen aus Kapitel 4.1.3.3 geht hervor, dass ein Schwellenwert an Wasserkonzentration überschritten werden muss, um ein Kriechen von Gips zu ermöglichen.

Aus den erhaltenen Daten kann daher auch eine Beschreibung der Kriechgeschwindigkeit in Bereichen mit niedriger Gipslöslichkeit erfolgen. Das Wasserverhältnis bzw. die Wassermenge kann durch eine Heaviside-Stufenfunktion W_0^1 beschrieben werden. Bei einem Wasser-zu-Gips-Verhältnis unter einem bestimmten Wert ist die Stufenfunktion 0, darüber ist der Grenzwert der Wert 1.

$$v_{\text{creep}} \sim W_0^1 \cdot [s \cdot f(W)] \quad (6)$$

Die Schwelle steht im Einklang mit der in der Literatur zu findenden Hypothese, dass eine bestimmte Dicke der Wasserschicht notwendig ist, damit Kristalle aneinander vorbeigleiten können,^[8,15] dh. für den Wechsel von Fest-fest- zur Fest-flüssig-Reibung.^[10,16,49]

4.2 Verhindern des Kriechens von Gips⁶

Im folgenden Abschnitt dieser Arbeit werden die Untersuchungen zum Minimieren des Kriechens von abgebundenem Gips beschrieben und diskutiert. Basierend auf den gewonnenen Erkenntnissen bezüglich des Kriechverhaltens von Gips, dessen Ursache in einem durch Löslichkeitsprozesse unterstützten Abgleitens von Gipskristallen im polykristallinen Gipsgefüge begründet liegt, wurde versucht, die Wirkungsweise von Antikriechmitteln experimentell nachzustellen. Ziel war es durch eine geschickte Wahl der Antikriechadditive und dem Herausarbeiten der zugrundeliegenden Mechanismen ein besseres Verständnis der Wirkungsweise der Antikriechmittel zu erlangen mit der Perspektive, neuartige Methoden und Substanzen zum Reduzieren des Kriecherhaltens zu identifizieren, um letztendlich das Kriechen von Gips gezielter und dauerhaft zu reduzieren.

4.2.1 Untersuchungen zur Aufklärung der Wirkungsweise von Antikriechmittel⁷

Frühere Arbeiten berichten, dass Natriumtrimetaphosphat (STMP) als Standard-Technik - Antikriechmittel einen Einfluss auf die mechanische Stabilisierung und die Löslichkeit von Gips hat.^[17,33] Darüber hinaus wird STMP zugeschrieben, Komplexe mit Calciumionen der Gipskristalloberfläche zu bilden.^[33] Weiterhin wird auch eine Verklebung einzelner Gipskristalle erwähnt. In den folgenden Abschnitten wurde versucht, den Gesamteinfluss von STMP auf einen Gips-Polykristall zu erfassen. Die Auswirkungen von STMP auf die Mechanik (Kapitel 4.2.1.1) wurden ebenso untersucht wie die STMP-Komplexierung (Kapitel 4.2.1.2) auf der Oberfläche von Gipskristallen und ihre Oberflächenaffinität. Schließlich wurden neue Additive (Kapitel 4.2.2) getestet und mit STMP-Proben verglichen, die ebenfalls mit moderner Analytik untersucht wurden.

⁶ Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., *Cement and Concrete Research* 107 (2018) 182–187.

⁷ Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., *Cement and Concrete Research* 107 (2018) 182–187.

4.2.1.1 Einfluss der mechanischen Stabilisierung⁸

Um den mechanischen Stabilitätsbeitrag von Antikriechmitteln wie STMP aufzuklären, wurde ein Modellsystem etabliert. In Kompositmaterialien ist eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch geeignete Nanopartikel bekannt. Silica (SiO_2) - Nanopartikel wurden daher zum abbindenden Gips hinzugegeben, um die mechanische Stabilisierung von STMP nachzuahmen. Kleine Partikel neigen dazu, eher an Stufen als an ebenen Flächen zu adhären. Daher war eine Verstärkung der Kontaktpunkte der Gipskristalle im Polykristall zu erwarten. Diese verstärkten Punkte sollten einer Verbreiterung der Wasserschicht zwischen den Kristallen bei zunehmender Feuchtigkeit entgegenwirken und somit ein aneinander Vorbeigleiten der Gipskristalle behindern.

Tatsächlich stellte sich heraus, dass sich SiO_2 -Nanopartikel bevorzugt an Kontaktpunkten zwischen einzelnen Gipskristallnadeln anlagern (Abbildung 23).

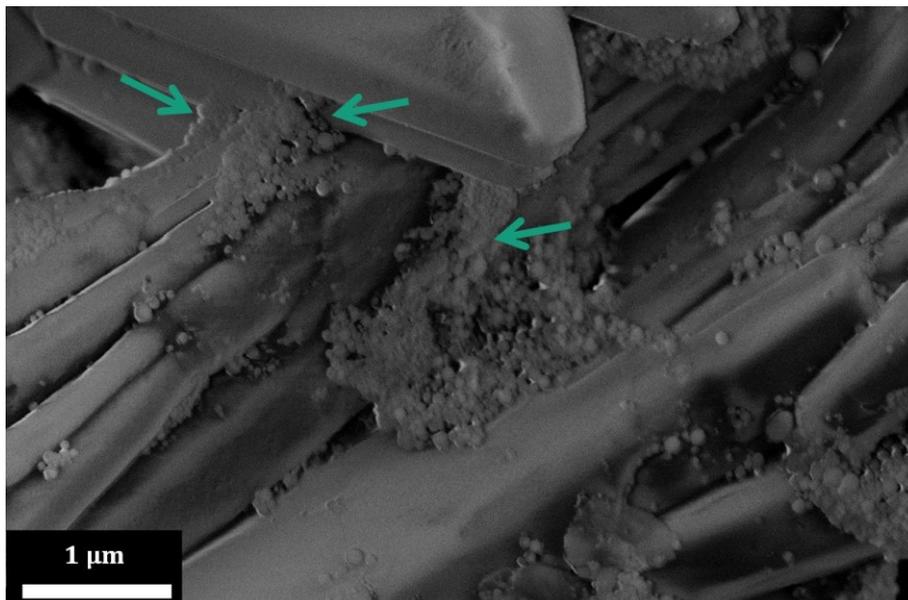


Abbildung 23: Anlagerung von SiO_2 Nanopartikel an Stufen im polykristallinen Gips. Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[49] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug *et al.*, *Cement and Concrete Research* 107 (2018) 182–187.

Gipsproben mit Silica-Nanopartikel zeigten im Vergleich zu reinen Gipsproben ein verringertes Durchgangsverhalten mit einem Optimum bei 5 wt% SiO_2 -Nanopartikelanteil (Tabelle 4). Somit

⁸ Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug *et al.*, *Cement and Concrete Research* 107 (2018) 182–187.

wurde die Annahme der mechanischen Stabilisierung der Kontaktflächen der Gipskristalle durch die Anlagerung von SiO₂-Nanopartikel bestätigt. Folglich wird ein Abgleiten dieser Kristalle und somit das Kriechen von Gips verhindert bzw. verlangsamt.

Die folgende Tabelle zeigt das Durchhangverhalten der Gipsproben mit Silica-Nanopartikel im Vergleich mit einer reinen Gipsprobe und einer Gipsprobe mit STMP.

Tabelle 4: Vergleich von Gipsproben mit Silica-Nanopartikel im Vergleich zu reinen Gipsproben und Proben mit STMP als Additiv nach einem Standardkriechtest. Die Tabelle wurde in B. Schug *et al.*^[49] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., *Cement and Concrete Research* 107 (2018) 182–187.

<i>Additiv</i>	<i>Konzentration[wt%]</i>	<i>Durchhang [mm]</i>
/	/	1,55
Silica-Nanopartikel	5,00	0,30
STMP	0,05	0,17

Im Vergleich des Additivs STMP mit SiO₂-Partikeln ist die Einsatzmenge von STMP um den Faktor 100 geringer, um eine vergleichbare Reduktion des Kriechverhaltens zu erreichen. Bei einer weiteren Erhöhung der Konzentrationen von Silica konnte die Durchbiegung nicht weiter reduziert werden. Auch wenn der Vergleich zwischen Nanopartikeln und organischen Molekülen nicht direkt möglich ist, kann jedoch aufgrund des großen Unterschieds in der Einsatzmenge geschlossen werden, dass STMP zusätzlich zur mechanischen Stabilisierung einen weiteren Wirkmechanismus aufweisen muss.

Ein möglicher weiterer Wirkmechanismus von STMP könnte die Bildung eines Komplexes mit Calciumionen auf der Oberfläche von Gipskristallen sein, welcher die Löslichkeitsgeschwindigkeit und damit die Kriechgeschwindigkeit von Gips beeinflussen könnte. Im folgenden Abschnitt werden Substanzen verglichen, die Calciumionen in einer Art und Weise wie STMP komplexieren, um diesen Einfluss auf das Kriechverhalten von Gips zu untersuchen.

4.2.1.2 Einfluss der Komplexbildungskonstante⁹

Eine oft genannte mögliche Erklärung für ein vermindertes Kriechverhalten in Gips ist die Komplexierung von Calcium durch STMP auf der Oberfläche der Gipsnadeln.^[17] Es wird

⁹ Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., *Cement and Concrete Research* 107 (2018) 182–187.

angenommen, dass dies zu einer verringerten Löslichkeit an der Grenzfläche der Nadeln führt, die schließlich das Kriechen behindert.^[8,20,33] Um diese Hypothese experimentell zu verifizieren, wurden Kojisäure und Maleinsäure als Additiv beim Gipsabbinden eingesetzt, das resultierende Kriechverhalten der Proben untersucht und Gipsproben mit STMP verglichen. Es wurde angenommen, dass die Additive einen vergleichbaren Einfluss auf die Oberfläche der beim Abbinden entstehenden Gipskristalle haben, da die Komplexbildungskonstante dieser Additive mit Ca^{2+} - Ionen und somit die Komplexstabilität nahezu identisch sind (Tabelle 5).^[32,115,116] Daher wurde für alle drei Systeme ein ähnlicher Antikriech-Effekt erwartet, unter der Annahme, dass die oben beschriebene Hypothese der dominierende Grund für die Unterdrückung des Kriechverhalten sei.

Wie in der folgenden Tabelle 5 gezeigt, wurde das Kriechverhalten von Gips durch die verwendeten Komplexbildner in der Tat stark reduziert. Die Wirkung von STMP ist jedoch bei niedrigen Konzentrationen effektiver. Darüber hinaus konnte bei Erhöhung der Konzentrationen für Kojisäure und Maleinsäure über den angegebenen Bereich hinaus keine weitere Verringerung des Kriechverhaltens beobachtet werden. Die Werte für den Durchhang verbesserten sich für Konzentrationen bis zu 0,5 wt% nicht weiter.

Tabelle 5: Vergleich von Gipsproben mit Kojisäure und Maleinsäure im Vergleich mit reinen Proben und Proben mit STMP als Zusatz nach einem Standard-Kriechversuch.

<i>Additive</i>	<i>Komplexbildungskonstante</i> <i>[log K]^[116,117]</i>	<i>Konzentration</i> <i>[wt%]</i>	<i>Durchhang</i> <i>[mm]</i>
/		/	1,55
Kojisäure	2,50	0,05	0,53
Maleinsäure	2,43	0,22	0,34
STMP	2,50	0,05	0,17

Aus dem Vergleich kann geschlossen werden, dass das Kriechverhalten von Gips sehr eng mit der Komplexbildungskonstante der verwendeten Antikriechsubstanzen korreliert. Selbst bei geringen Konzentrationen von Kojisäure und Maleinsäure konnte der Durchhang von Gipsproben reduziert werden. Es besteht jedoch immer noch ein signifikanter Unterschied zu STMP. Im Falle von STMP muss daher, trotz zu Kojisäure und Maleinsäure vergleichbarer Komplexbildungskonstante, ein weiterer Grund für den deutlichen Unterschied hinsichtlich des Kriechverhaltens vorhanden sein. Deshalb wurde die Wirkungsweise des Additivs STMP im Folgenden grundlegender untersucht, indem die Wechselwirkung von STMP mit Calciumsulfateinkristallen näher betrachtet wurde.

4.2.1.3 Einfluss der präferierten Belegung bestimmter Kristallflächen mit Antikriechmittel¹⁰

In einem polykristallinen Gipsgefüge treffen Gipsnadeln mit vielfältiger Morphologie und unterschiedlichen kristallographischen Flächen in allen möglichen Winkeln aufeinander. Um ein besseres Verständnis über die Komplexbildung von STMP auf den einzelnen Gipsnadeln zu erlangen, wurde daher zunächst als Modellsystem ein Calciumsulfatdihydrat-Einkristall gewählt. Es wurden Kristalle mit Oberflächen parallel zu den kristallographischen (100)-, (010)- und (001)-Ebenen präpariert (Abbildung 24).

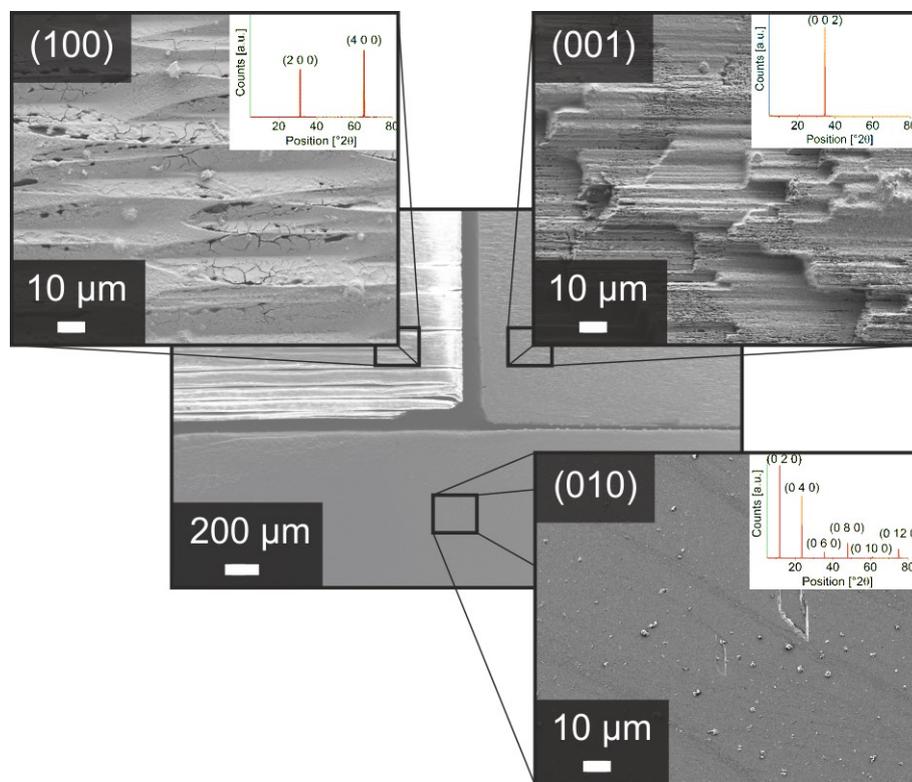


Abbildung 24: REM-Aufnahmen von drei mit STMP-Lösung behandelten Gips-Einkristall-Oberflächen (Inset: Röntgendiffraktogramme der Kristallebenen). Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[49] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., *Cement and Concrete Research* 107 (2018) 182–187.

Die Ebene (010) ist laut Literatur^[31,44,62,118], die am häufigsten vertretene Oberfläche in einem Gipspolykristall. Die Ebenen (100) und (001) wurden stellvertretend für alle Ebenen ausgewählt, welche die Wasserschichten im Einkristall schneiden. Die Präparation der Einkristalloberflächen

¹⁰ Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., *Cement and Concrete Research* 107 (2018) 182–187.

senkrecht zu den [100] und [001] Richtungen mit anschließendem Ätzen in vollentsalztem Wasser begünstigt das zusätzliche Auftreten von natürlich vorkommenden Kristallflächen wie (011) und (120). Die (010) Ebene tritt wie bereits erwähnt am häufigsten auf und muss nicht präpariert, sondern nur geätzt werden.

Die Betrachtung der Modellflächen (100), (010) und (001) erlauben in erster Näherung eine Übertragung der Erkenntnisse auf das polykristalline Gefüge. Die Kristalle wurden nebeneinander präpariert und in eine wässrige STMP-Lösung getaucht, gewaschen und durch REM und Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) analysiert (Abbildung 24).

Die drei sehr unterschiedlichen Oberflächentopographien der Einkristallobereflächen zeigen zusammen mit dem jeweiligen Diffraktogramm (Inset), dass eine Präparation der Oberflächen parallel zu den gewünschten kristallografischen Ebenen gelungen ist (Abbildung 24). Die (010)-Ebene weist im Allgemeinen ein sehr glattes Erscheinungsbild auf. Vereinzelt können isolierte Partikelcluster identifiziert werden. Die Topographie der Ebenen (100) und (001) ist deutlich rauer. Die (100)-Ebene wird von einer einheitlich kantigen Struktur dominiert, während die (001)-Ebene eher abgestuft erscheint.

Im Folgenden werden die REM-Aufnahmen der drei kristallografischen Ebenen (010) (Abbildung 25), (100) (Abbildung 26) und (001) (Abbildung 27) gezeigt. Es wurden pro Ebene senkrecht zur angegebenen Richtung vier Bereiche ausgewählt, an welchen ein EDX Spektrum aufgenommen wurde.

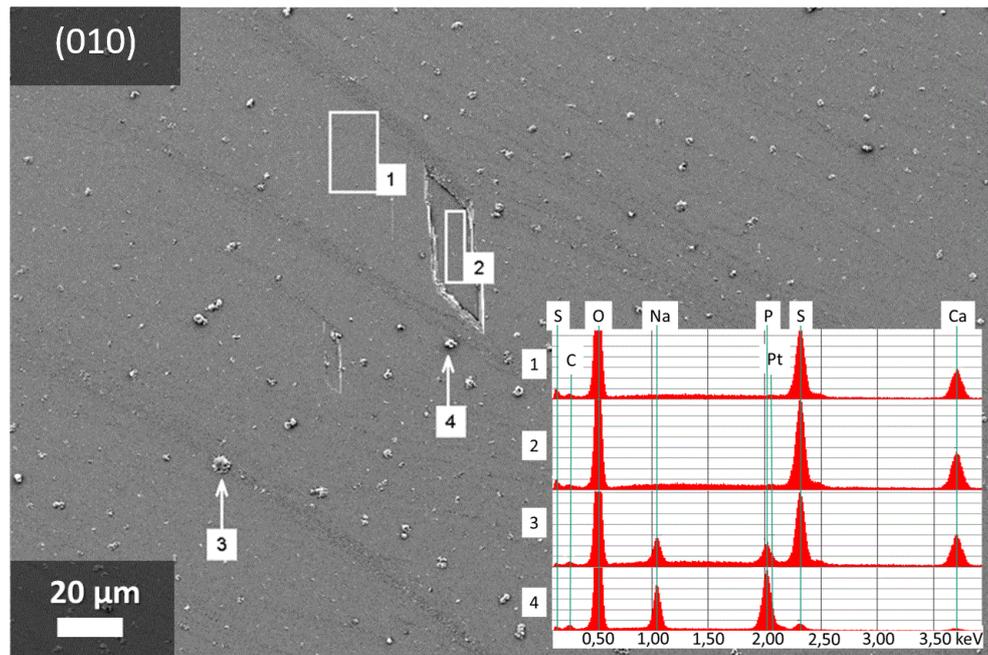


Abbildung 25: REM-Aufnahme der punktuell mittels EDX-analysierten Oberfläche (010). Die Ergebnisse der EDX Messungen sind im Inset dargestellt.

Betrachtet man die Fläche senkrecht zur [010]-Richtung, so zeigt sich eine fast perfekt glatte (010)-Ebene. Es sind leichte Abplatzungen (2) und kleine partikuläre Anhäufungen (3) und (4) zu erkennen (Abbildung 25). Insgesamt wurden vier charakteristische Punkte für EDX-Spektralanalysen ausgewählt: (1) Auf der Fläche, (2) in der Abplatzung, (3) auf einer partikulären Anhäufung und (4) auf einem massiv erscheinenden Partikel. Aus Abbildung 25 geht hervor, dass wie erwartet die Punkte (1) und (2) nur die Elemente O, S und Ca und somit die Signale von reinem Gips aufweisen. An Punkt (3) lassen sich zusätzlich die Elemente Na und P detektiert, die auf STMP zurückgeführt werden müssen. An Punkt (4) scheint nahezu reines STMP vorzuliegen und es sind nur Spuren von Ca und S nachweisbar sind. Für die (010)-Fläche folgt daher, dass STMP nur in sehr geringen Mengen vereinzelt an der Oberfläche haften bzw. komplexieren kann.

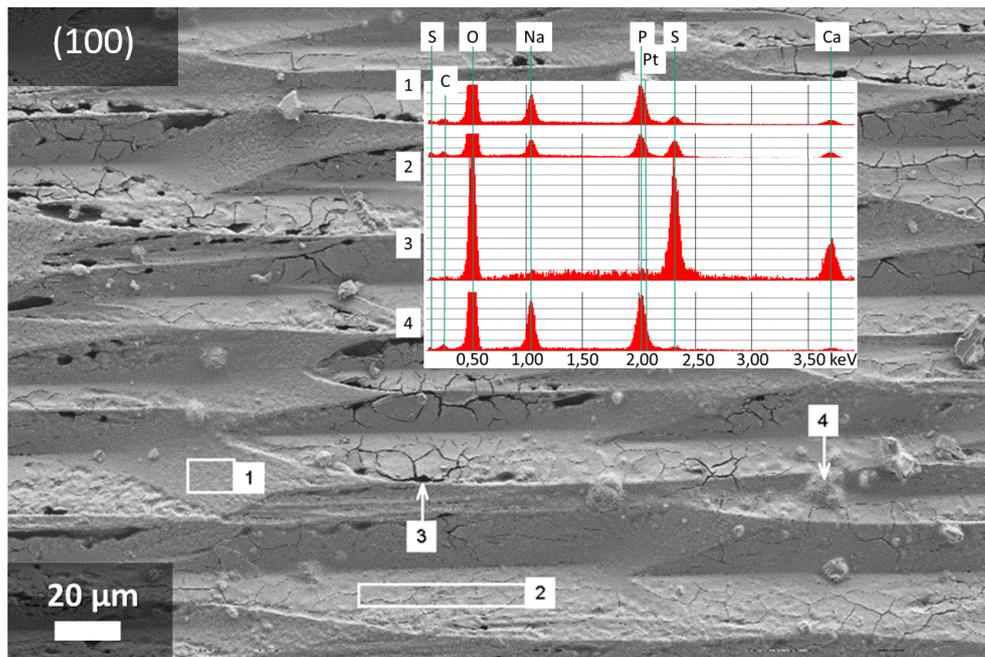


Abbildung 26: REM-Aufnahme der punktuell mittels EDX-analysierten Oberfläche (100). Die Ergebnisse der EDX Messungen sind im Inset dargestellt.

Die Ebene senkrecht zur [100] Richtung zeigt ein völlig anderes Bild (Abbildung 26). Die Oberfläche weist, womöglich durch das Ätzen, eine wellige Struktur auf. Die Oberfläche zeigt Ebenen, welche nicht senkrecht zu [100] stehen. Des Weiteren wirkt die Oberfläche brüchig, als wäre sie mit einer spröden Schicht überzogen. Eine Oberfläche eines Einkristalls sollte stattdessen glatt und dicht erscheinen. Für die (100) Ebene wurden ebenfalls EDX-Spektralanalysen (1-4) durchgeführt. Für die Orte der Analysen (1) und (2) wurden wieder typische Flächen ausgewählt. Als dritter Punkt (3) wurde in einem Loch der „Schicht“ gemessen und für die vierte Analyse (4) wurde eine unregelmäßige Erhebung der Oberfläche gewählt. An den Punkten (1) und (2) konnte Gips durch Signale der Elemente Ca, O und S nachgewiesen werden. Zusätzlich wurden hohe Konzentrationen an P, Na und O gemessen - dies zeigt die Oberflächenbelegung mit STMP. An der unregelmäßigen Erhebung (4) ist nur STMP nachweisbar. Im Riss bzw. Loch der Oberfläche bei (3) konnte jedoch nur Ca, O und S detektiert werden. Dies lässt den Schluss zu, dass die gesamte Ebene von einer dünnen STMP-Schicht bedeckt ist, was ein Indiz für eine bevorzugte Komplexierung an dieser Ebene ist.

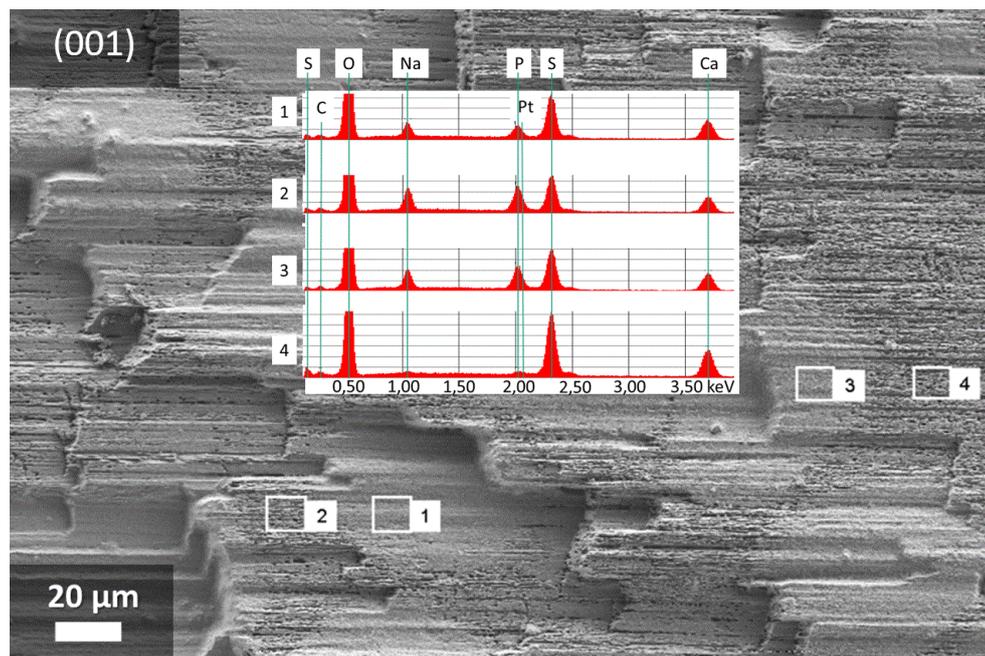


Abbildung 27: REM-Aufnahme der punktuell mittels EDX-analysierten Oberfläche (001). Die Ergebnisse der EDX Messungen sind im Inset dargestellt.

Die präparierte Fläche senkrecht zur Richtung [001] weist eine stufenförmige Struktur der Oberfläche auf. Es sind weiterhin glatte und aufgeraute Bereiche sichtbar. Dies könnten Hinweise auf eine unterschiedlich ausgeprägte Ätzung sein. Es wurden die Bereiche (1) und (3) auf relativ glatten Flächen und die Bereiche (2) und (4) auf eher rauen Bereichen der Oberfläche festgelegt. In den EDX-Spektren bei (1), (2) und (3) kann Gips sowie STMP nachgewiesen werden. Jedoch ist die STMP Konzentration wesentlich geringer, verglichen mit der Fläche senkrecht zu [100]. Das Spektrum an der porösesten Struktur (4) zeigt nur eine geringe Konzentration an STMP. Dies könnte darauf hinweisen, dass die rauen Strukturen überall vorhanden sind, jedoch mehr oder weniger mit STMP gefüllt sind und dadurch glatt erscheinen. Diese Hypothese lässt sich jedoch anhand dieser Messung nicht eindeutig belegen.

Unterstützend zu den punktuellen EDX Messungen wurden, um ein genaueres Bild der Anlagerung von STMP zu erhalten, EDX-Mappings der Schichten aufgenommen.

Interessanterweise zeigte das EDX-Mapping auf den einzelnen Facetten eine äußerst unterschiedliche Verteilung von Phosphor (P), ergo STMP. Die Elementarverteilung für Phosphor (P, links) und Schwefel (S, rechts), ist in Abbildung 28 dargestellt. In der oberen REM-Aufnahme wird die Aufnahme ohne Elementen-Mapping zum Vergleich gezeigt.

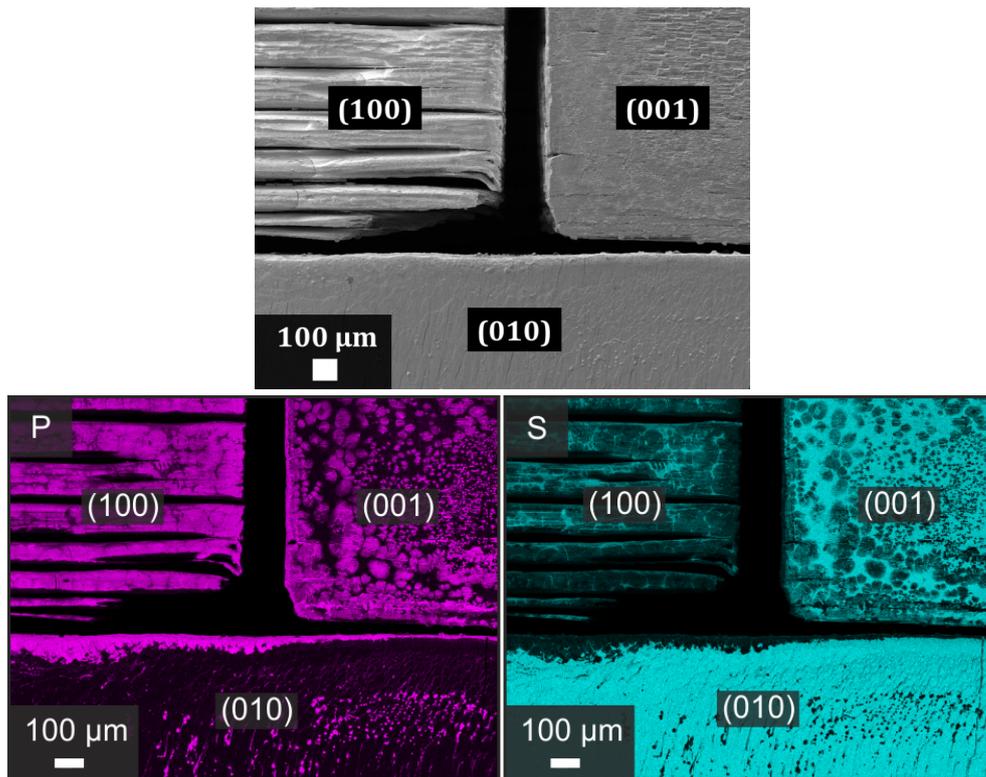


Abbildung 28: EDX-Mapping des Einkristalls und der drei präparierten Kristallflächen für P (pink; links) und S (türkis; rechts). Der Vergleich ohne Elementen-Mapping ist in der oberen Aufnahme gezeigt. Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[49] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug *et al.*, *Cement and Concrete Research* 107 (2018) 182–187.

Aus der Elementarkarte P kann geschlossen werden, dass die Oberfläche (010) eine sehr geringe bis vernachlässigbar kleine Oberflächenbedeckung an STMP aufweist. STMP scheint auf den (100)- und (001)-Ebenen ausgeprägter und dichter angelagert zu sein. Während die Abdeckung auf der (100)-Ebene wie eine aufgewachsene plattenartige Struktur erscheint, ist die (001)-Ebene nur unregelmäßig bedeckt.

Mbogoro *et al.* berichten über eine Verringerung der Löslichkeit von Gipskristallen in STMP-Lösungen in Richtung [001] und [100] im Vergleich mit Flüssigkeiten mit gleicher Ionenstärke.^[33] Die Löslichkeitsrate in [010]-Richtung blieb unverändert. Es wurde gefolgert, dass das Entfernen der Wasserschichten senkrecht zur [010]-Richtung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und somit unabhängig von der STMP-Lösung wäre. Aufgrund der Ergebnisse könnte die Abnahme der Löslichkeit mit der unterschiedlichen Oberflächenaffinität von STMP in Verbindung gebracht werden.^[23,35]

Die elementare Verteilungskarte für S in Abbildung 28 gibt einen Hinweis auf die Gleichmäßigkeit der STMP-Beschichtung auf den einzelnen Gipseinkristallebenen. Je dicker und dichter STMP die Gipsoberfläche bedeckt, desto weniger Signal von S kann detektiert werden. Abhängig von der Beschleunigungsspannung können Elemente bis in eine Tiefe von wenigen μm mittels EDX erfasst werden. Die Elementkarte S zeigt, dass nur die (100)-Ebene mit einer ausreichend dicken STMP-Schicht bedeckt ist, bzw. kaum S detektiert werden kann, welches Gips zuzuordnen wäre. Diese Schicht könnte die Auflösung der Oberfläche der Gipsnadeln in einem Gipspolykristall verzögern und somit das Kriechen von Gips verlangsamen.

Die repräsentativen Ausschnitte der einzelnen Kristalloberflächen unterschiedlicher Kristallrichtungen wurden im Folgenden in höherer Vergrößerung nebeneinandergestellt und untersucht. Hierbei zeigt die erste Reihe in Abbildung 29 die REM Aufnahme. Die zweite und dritte Reihe zeigen EDX-Mappings der Stellen. Die Elemente Phosphor (P) (pink) bzw. Schwefel (S) (türkis) wurden markiert. Die EDX-Mappings unterstützen die aus den punktuellen EDX-Messungen gewonnenen Erkenntnisse. Die (100)-Ebene scheint begünstigt für die Anlagerung von STMP zu sein. Betrachtet man Abbildung 29 (100) P, so scheint es, als würden Trimetaphosphatkristalle schuppenhaft aufgewachsen sein. Auf der (010)-Ebene ist STMP kaum detektierbar. Ausnahmen bilden kleine Anhäufungen, welche unregelmäßig über die Oberfläche verteilt sind. Auch tiefergehende Untersuchungen (Betrachtung und Vergleich unterschiedlicher Stellen der Probe) konnten keine Systematik hinter dieser Anlagerung erkennen lassen. Die (001)-Ebene ist gegenüber der (010)-Ebene offenbar besser geeignet für eine Anlagerung von STMP. Jedoch ist die Oberfläche eher unregelmäßig belegt.

In der Übersicht über die kristallografischen Flächen (Abbildung 29 Mitte) zeigt sich die Anlagerung von STMP über die Phosphor-Markierung. Es wirkt, als wären die kristallografischen Flächen (100) und (001) wesentlich stärker belegt als (010). In der Übersicht, in welcher Schwefel markiert wurde (Abbildung 29 unten), zeigt sich jedoch, dass nur die (100)-Fläche an der Oberfläche dicht mit STMP belegt ist und somit das Signal von Schwefel unterdrückt wird.^[49]

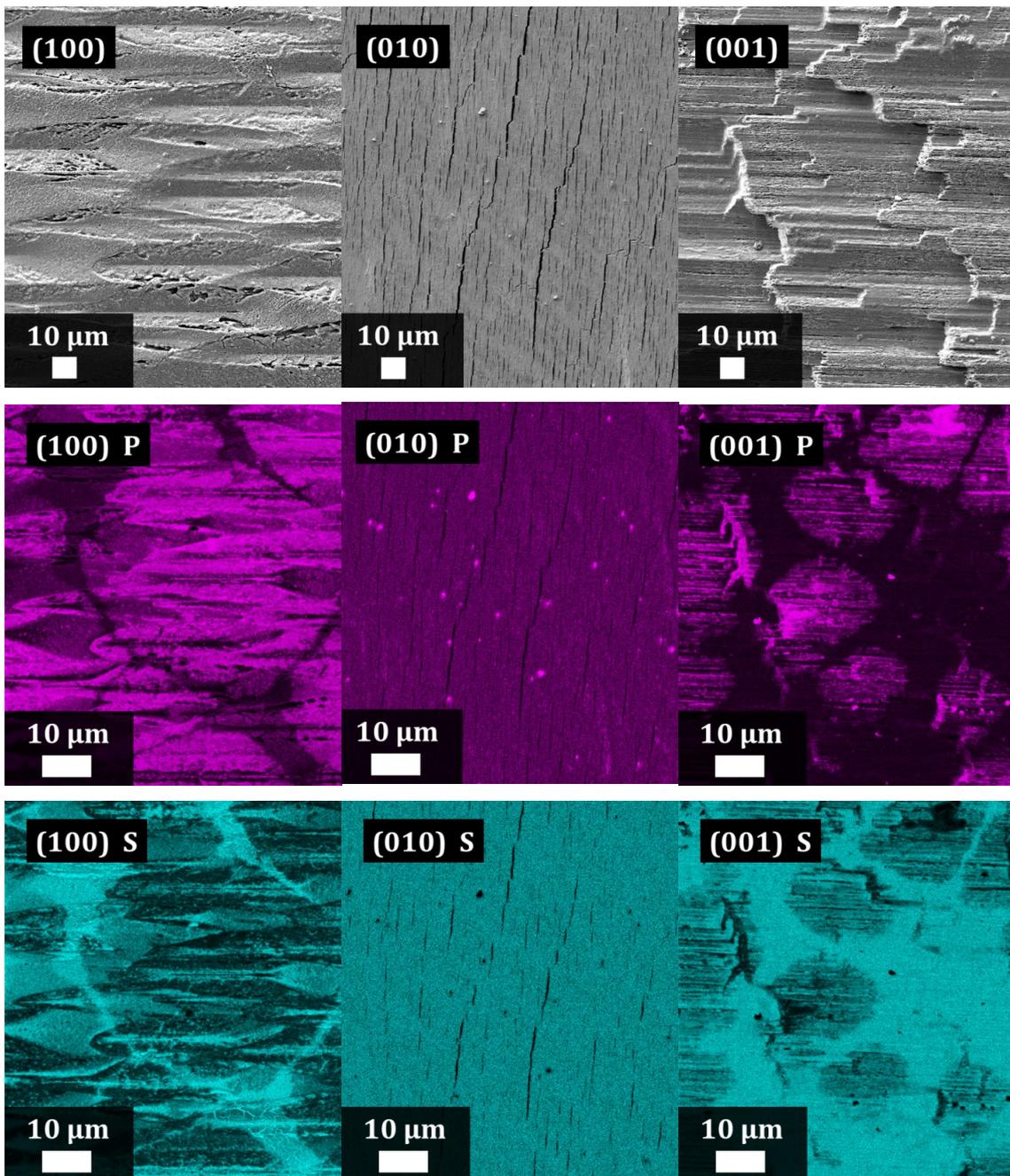


Abbildung 29: EDX-Mappings der (100)-, (010)- und (001)-Ebenen von Gipseinkristallen nach dem Tauchen in eine wässrige STMP-Lösung.

STMP zeigt eine sehr gute Wirkung als Antikriechmittel für Gips. In Abbildung 29 ist jedoch eindeutig ersichtlich, dass STMP in relevanter Konzentration nur auf (100) und (001) nachzuweisen war. Somit ist das Kriechen von Gips mit hoher Wahrscheinlichkeit vor allem abhängig von Oberflächeneffekten auf den kristallographischen Flächen (100) und (001). Die (010) Ebene spielt

den Messungen zufolge nur eine untergeordnete Rolle bei der Belegung von Gips. Ein möglicher Grund für die unterschiedliche Oberflächenaffinität des STMP zu den kristallographischen Flächen von Gips lässt sich auf der Basis der Kristallstruktur von Gips diskutieren (Abbildung 30).

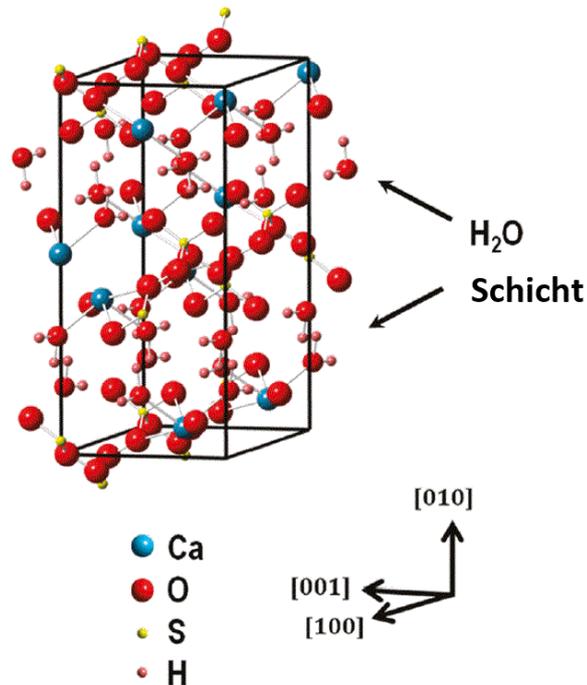


Abbildung 30: Einheitszelle von Calciumsulfatdihydrat. Nachdruck mit Genehmigung von (Mbogoro *et al.*, Phys. Chem. C, 2011, 115, 10147.)^[33] Copyright (2011) American Chemical Society.

Wie in einer perfekten Kristallstruktur^[33,46] (Abbildung 30) gezeigt, sind Calciumionen an Kristalloberflächen senkrecht zu [100] und [001] zugänglicher für eine mögliche Komplexbildung als Calciumionen auf der (010)-Ebene. Jedoch sollte die Zugänglichkeit von STMP zu entsprechenden Calciumionen sich theoretisch kaum von (100) und (001) unterscheiden. Die in Abbildung 29 gezeigte unterschiedlich ausgeprägte Komplexbildung von STMP an (100) und (001) könnte an einer Verzerrung des Kristallgitters, einer nicht perfekten Präparation oder einer räumlichen Bevorzugung der Komplexbildung von STMP an der (100)-Ebene liegen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch keine theoretischen Berechnungen der STMP-Komplexbildung an verschiedenen kristallografischen Flächen angestellt. Stattdessen wird im folgendem Kapitel 4.2.2 versucht, durch eine geschickte Wahl neuartiger Antikriechmittel die Wirkungsweise von STMP nachzustellen, um somit ein besseres Verständnis zu erhalten.

4.2.1.4 Einfluss der Löslichkeit des Antikriechmittels und dessen Calciumkomplex

Die Löslichkeit des Antikriechmittels in Wasser ist für die Wirkungsweise in abgebundenem Gips entscheidend. Beim Abbinden von Gips kristallisieren aus einer wässrigen Calciumsulfat-hemihydrat-Suspension viele Gipskristalle, welche ein poröses Netzwerk bilden. Ein Antikriechmittel muss sich zunächst im Anmachwasser lösen oder zumindest gut verteilen können. Anschließend muss sich das Antikriechmittel auf der Oberfläche der sich bildenden Kristalle abscheiden können, um die Oberflächenreaktion, die das Kriechen von Gips initiiert, zu verringern oder auf andere Art und Weise das poröse Gipsnetzwerk zu beeinflussen.

Wie in Kapitel 4.2.1.2 diskutiert, ist hierbei die Komplexbildungskonstanten der eingesetzten Additive entscheidend. Ist diese zu gering, können sich keine stabilen Komplexe mit den Calciumionen bilden. Ein Beispiel hierfür wäre Essigsäure mit einer Komplexbildungskonstante von $\log K_1 = 0,53^{[116]}$. Hiermit konnte keine Verringerung des Kriechens von Gips aufgenommen werden. Ist die Komplexbildungskonstante hingegen zu hoch (z.B. Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA) mit $10,70^{[116]}$), formen sich stabile Komplexe von EDTA mit Calcium direkt zu Beginn im Anmachwasser. Diese stehen somit nicht mehr für weitere Reaktionen zur Verfügung. Bei geringen Konzentrationen an EDTA ist kein Unterschied zu Proben aus reinem Gips feststellbar. Mit steigender Konzentration an EDTA stehen für die Bildung von Gipskristallen immer weniger Calciumionen zur Verfügung. Ab einer gewissen Konzentration können keine mechanisch stabilen Proben mehr hergestellt werden. Es wird davon ausgegangen, dass nur Additive als Antikriechmittel mit einer Komplexbildungskonstante in der Größenordnung von $\log K_1 = 2,50$ eingesetzt werden können, denn in diesem Bereich findet eine ausreichend starke Komplexierung der Calciumionen an der Oberfläche von Gipskristallen statt, um einem Kriechen von Gips entgegen zu wirken. Andererseits ist die Komplexbildung gegenüber der Kristallbildung nicht bevorzugt, sodass sich durch Gleichgewichtsreaktionen ein Gefüge aus Gipskristallen bilden kann und anschließend die Antikriechmittel die entsprechenden kristallografischen Oberflächen belegen können.

In Abbildung 31 ist eine REA-Gipsprobe mit 0,5 wt% STMP zu sehen. Man erkennt neben den Gipsnadeln ein partikuläres Material, welches relativ homogen verteilt in der Gipsprobe vorliegt.

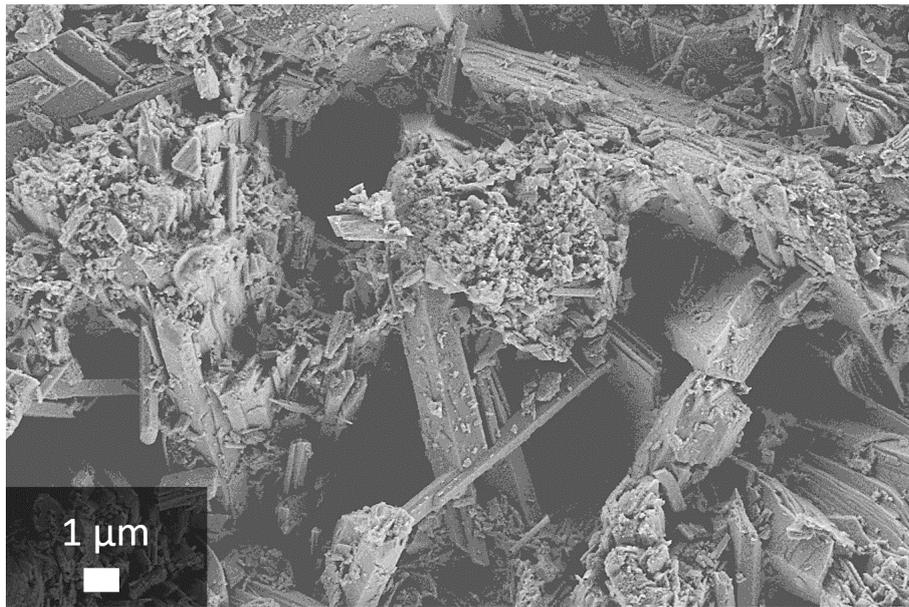


Abbildung 31: REM-Aufnahme einer REA-Gips-Probe mit 0,5 wt% STMP.

Eine mögliche Interpretation dieser REM-Aufnahmen wäre, dass die partikulären Ablagerungen mögliche Kontaktstellen im Gipsgefüge verstärken und somit das Kriechen von Gips behindern. Zusammen mit den bereits durchgeführten Analysen ist es wahrscheinlich, dass der als Antikriechmittel wirksame Anteil von STMP auf den entsprechenden kristallografischen Oberflächen von Gips in einer dünnen Schicht komplexiert bzw. angelagert vorliegt. Die in diesen Aufnahmen sichtbaren partikulären Bereiche wären somit überschüssiges STMP, welches nur einen geringen Einfluss auf das Kriechverhalten von abgebundenem Gips haben sollte. Vergleichend wurden Aufnahmen von abgebundenem Gips mit Borsäure als Antikriechmittel aufgenommen. Borsäure ist analog zu SMTP gut wasserlöslich und kann Calcium komplexieren.

Borsäure zeigt als oberflächenaktive Substanz eine Wirkung als Antikriechmittel. Die REM-Aufnahmen weisen an vielen Stellen auf eine vollständige Belegung der Gipskristalle mit einer geschlossenen, kantigen Schicht hin. Diese könnte womöglich ebenfalls die Gipskristalle unter Einfluss von Feuchte stabilisieren und ein Eindringen von Wasser in Gipskristallzwischenräume verhindern. Da jedoch diese Schicht (Abbildung 32 Mitte) nicht homogen über die Probe verteilt ist, könnte eine Verbesserung der Antikriecheigenschaften möglicherweise durch eine erhöhte Zugabe oder bessere Verteilung der Borsäure erfolgen.

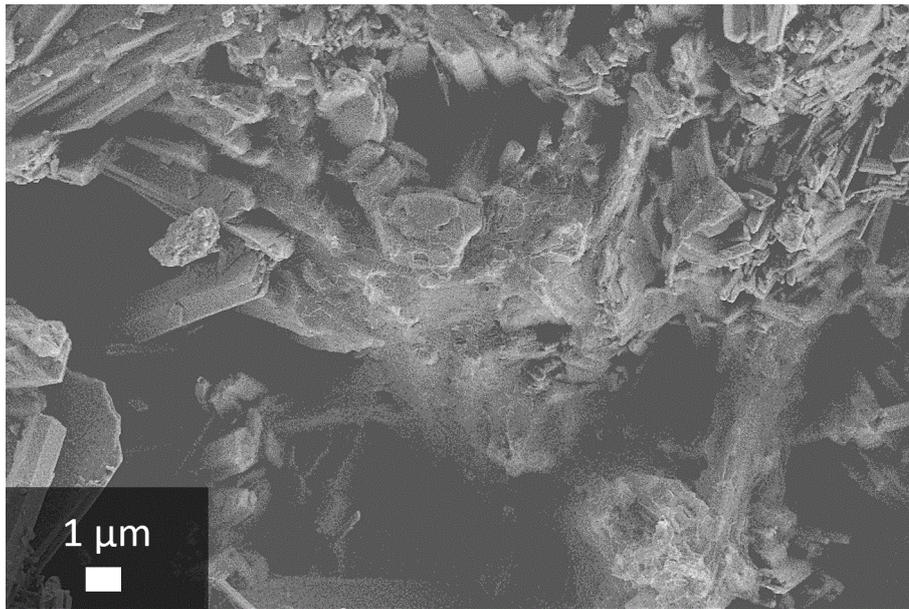


Abbildung 32: REM-Aufnahme einer REA-Gips-Probe mit 0,5 wt% Borsäure.

Analog zu STMP könnte jedoch ebenfalls die als Antikriechmittel wirksame Menge an Borsäure als dünne Schicht auf den Kristallen vorliegen und die sichtbare Schicht lediglich überschüssige Borsäure darstellen.

Die Löslichkeit und Komplexierung der eingesetzten Antikriechmittel ist eine wichtige Kenngröße. Somit konnten mit Borsäure rein optisch ähnliche Ergebnisse wie mit STMP erzielt werden. Jedoch zeigten Gipsproben mit Borsäure nicht die gleiche Verminderung des Kriechverhaltens. Neben einer möglichen zusätzlichen mechanischen Stabilisierung des Gipsgefüges ist ein Grund die Löslichkeit des gebildeten Calciumkomplexes. Es wird angenommen, dass Antikriechmittel, deren Calciumkomplexe eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen, eine geringere Wirksamkeit als Antikriechmittel besitzen. Die gebildete „Schutzschicht“ auf dem Gipskristall würde zu schnell bei Feuchte wieder in Lösung gehen. Um diese Hypothese näher zu ergründen, wurden im Folgenden Versuche zur Löslichkeit von Gips in STMP-Lösung durchgeführt.

Dabei wurden zwei unterschiedliche Experimente gegenübergestellt, um die Wirkungsweise von STMP als Antikriechmittel und dessen Einfluss auf die Löslichkeit von Gips näher zu verstehen. In der ersten Versuchsreihe wurde REA-Stuckgips in wässrigen STMP-Lösungen unterschiedlicher Konzentration im Überschuss zugegeben. Der klare Überstand wurde für die Bestimmung der Masse an gelöstem Calciumsulfatdihydrat herangezogen. Für die Berechnung der Löslichkeit wurde angenommen, dass der gebildete Calcium-Trimetaphosphatkomplex komplett gelöst ist,

d.h. nicht ausgefallen im Bodensatz vorliegt. Diese Näherung trifft sehr gut auf die Mehrzahl der im Versuch gewählten Konzentrationen zu. Die Konzentration liegt für diese Werte weit unterhalb der maximalen Löslichkeit des Komplexes in Wasser. Bei Konzentrationen über 0,05 mol/l STMP kann nicht mehr davon ausgegangen werden, dass sich der Calcium-Trimetaphosphatkomplex komplett in Lösung befindet. Hierdurch kann erklärt werden, dass der ermittelte Wert der Löslichkeit von Calciumsulfat bei 0,1 mol/l an STMP entgegen dem Trend abnimmt (Tabelle 6). Dieser Wert kann somit bei der Diskussion nicht berücksichtigt werden.

Tabelle 6: Messdaten der Löslichkeit von Gips in STMP-Lösungen.

<i>c (STMP)</i> <i>[mol/l]</i>	<i>Feststoffgehalt aus 20 ml</i> <i>Überstand [g]</i>	<i>Feststoffgehalt STMP</i> <i>bereinigt [g]</i>	<i>Löslichkeit von</i> <i>Calciumsulfat [g/l]</i>
0	0,0635	0,0635	3,2
0,0001	0,0544	0,0538	2,7
0,0005	0,0621	0,0590	3,0
0,001	0,1092	0,0480	2,4
0,005	0,1135	0,0829	4,1
0,01	0,2455	0,0910	4,2
0,05	0,5368	0,2309	11,5
0,1	0,8092	0,1974	9,9

In Tabelle 6 sind die Messdaten der Löslichkeit von Gips in STMP-Lösungen mit ansteigender Konzentration aufgetragen. Wie erwartet, steigt die Konzentration der gelösten Salze in genommenen Proben aus dem klaren Überstand mit steigender STMP Konzentration an. Wird nun, unter der Annahme, dass der mögliche entstehende Calcium-STMP-Komplex vollständig gelöst ist, die STMP-Konzentration berücksichtigt, kann die Masse an gelöstem Calciumsulfat und somit dessen Löslichkeit bestimmt werden.

Die Ergebnisse aus Tabelle 6 sind in Abbildung 33 links aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Löslichkeit von Calciumsulfatdihydrat zunächst bis zu einer STMP-Konzentration von 0,001 mol/l in der Lösung abnimmt, um anschließend bei höheren Konzentrationen wieder zu steigen. Es könnte davon ausgegangen werden, dass zwei konkurrierende Mechanismen die Löslichkeit des Gipses bestimmen. Zum einen wäre es möglich, dass bei einer geringen STMP-Konzentration Komplexe auf der Oberfläche das Auflösen der Kristalle behindern und bei erhöhter Konzentration die gesteigerte Ionenstärke auch die Löslichkeit von Gips steigern. Jedoch sollte die Löslichkeit von Calciumsulfatdihydrat im Gleichgewicht unabhängig von einer partiellen Beschichtung sein. Somit

hat STMP bei niedrigeren Konzentrationen einen weiteren Wirkungsmechanismus der darin besteht, die Löslichkeit von Gips zu reduzieren. Es wäre außerdem möglich, dass die Annahme, dass die Mehrzahl der STMP Moleküle in diesem Konzentrationsbereich gelöst vorliegt, nicht zutrifft. Um diese Annahme zu verifizieren, wurde eine neue Herangehensweise gewählt. Um die Anlagerung von STMP direkt mit dem Auflöseverhalten von polykristallinem Gips zu verknüpfen, wurde eine zweite Versuchsreihe gestartet, in welchen der Massenverlust von Gipsproben in STMP Lösungen aufgenommen wurde.

In dieser zweiten Versuchsreihe wurden Gipswürfel mit Anmachwasser unterschiedlicher STMP-Konzentration hergestellt. Die Würfel mit 1 cm Kantenlänge wurden im trockenen Zustand gewogen, für 60 h in 100 ml VE-Wasser gelegt, im Trockenschrank bei 40 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und anschließend erneut gewogen. Die Versuche wurden je fünfmal wiederholt, der durchschnittliche Massenverlust hatte eine maximale durchschnittliche Abweichung von maximal 0,05 g. Der Massenverlust der Probekörper wurde über dem STMP-Gewichtsanteil aufgetragen (Abbildung 33 rechts) und die Messwerte in Tabelle 7 dargestellt.

Tabelle 7: Messdaten des Massenverlusts von STMP modifizierten Gipsprobekörper in Wasser.

<i>Masse STMP/HH</i> <i>[wt%]</i>	<i>Massendurchschnitt</i> <i>Probekörper [g]</i>	<i>Durchschnittl. Massenverlust</i> <i>der Probekörper [g]</i>
0	8,51	1,82
0,003	8,52	1,82
0,012	8,36	1,80
0,024	8,47	1,72
0,122	8,23	1,61
0,245	8,50	1,65
1,223	8,23	2,14
2,447	8,13	2,90

Die in Tabelle 7 gezeigten Messdaten bestätigen die Tendenz, dass mit steigendem STMP-Anteil der Massenverlust, durch eine in Tabelle 6 gezeigte Erhöhung der Löslichkeit von Calciumsulfatdihydrat zunimmt. Jedoch nimmt der Massenverlust für geringe SMTP-Anteile zunächst ab, bevor er wieder steigt. Durch die Berücksichtigung der Ausgangsmassen der Proben kann der relative Massenverlust in Prozent über dem Massenanteil von STMP aufgetragen werden (Abbildung 33).

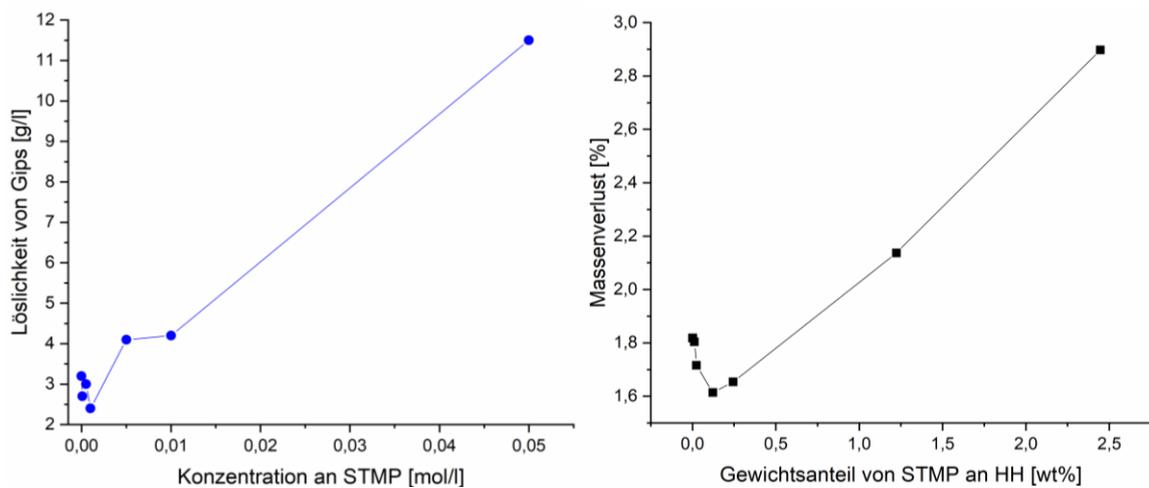


Abbildung 33: Löslichkeit (links) und Massenverlust (rechts) von Gips über der STMP Konzentration bzw. eingesetzten Menge von STMP bezogen auf das Gewicht von Calciumsulfathemihydrat. Aus Gründen der Übersichtlichkeit bei kleinen Werten, wurden die Fehlerbalken nicht abgebildet. Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[49] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug *et al.*, *Cement and Concrete Research* 107 (2018) 182–187.

Der Trend in der linken Abbildung zeigt den Anstieg der Löslichkeit von Gips mit dem Anstieg der Ionenstärke der Lösung. Jedoch zeigt sich auch, dass die Löslichkeit von Calciumsulfatdihydrat bis zu einer Konzentration von 0,001 mol/l der STMP-Lösungen im Vergleich zu reinem Wasser niedriger ist.

Der prozentuale Massenverlust (Abbildung 33 rechts) der Proben zeigt ebenfalls tendenziell einen Anstieg des Massenverlustes mit steigendem STMP-Anteil. Jedoch ist bis zu einem STMP-Anteil von ca. 0,1 wt% ein deutlicher Rückgang des Massenverlustes zu erkennen. Bei höheren Konzentrationen ist der Masseverlust jedoch - im Vergleich zu reinem Wasser - deutlich größer. Der geringe mögliche Abfall der Löslichkeit bei kleinen Konzentrationen an STMP (Abbildung 33 links) kann jedoch nicht allein dafür verantwortlich gemacht werden, dass der prozentuale Massenverlust deutlich abnimmt. Der sinkende Massenverlust bei kleinen STMP-Konzentrationen könnte auf eine Oberflächenbelegung von Trimetaphosphatsalzen auf den Gipskristalloberflächen hinweisen, welche vor allem die Löslichkeitsgeschwindigkeit und somit den Massenverlust senkt. Dieser Effekt ist möglicherweise aufgrund der relativ kurzen Zeitspanne der Experimente (60 h) zu beobachten. Bei einer längeren Versuchsdauer wäre ein vollständiges Lösen von STMP bzw. einem Calciumtrimetaphosphatkomplex im Gleichgewichtszustand zu erwarten. Bei höheren STMP-

Konzentrationen überwiegt der Effekt der höheren Ionenstärke in der Porenflüssigkeit. Es löst sich wieder mehr Calciumsulfatdihydrat, wodurch der Massenverlust ebenfalls zunimmt.

Als Ergebnis aus den erhaltenen Messwerten kann eine optimale Konzentration von STMP für eine Verminderung des Massenverlustes von ca. 0,1 wt% angenommen werden. Bei diesem STMP Anteil scheint die Löslichkeit bzw. die Löslichkeitsgeschwindigkeit von Gips in seiner Porenflüssigkeit, am geringsten. Ebenso sollte die Oberfläche maximal belegt sein, wodurch das Auflösen von Gips behindert werden kann.

Der erhöhte Massenverlust bzw. die erhöhte Löslichkeit von Gips konnte in diesen Experimenten für eine erhöhte Ionenstärke reproduzierbar gezeigt werden. Jedoch konnten für eine „Überdosierung“ an STMP keinerlei negative Effekte im Kriechverhalten nachgewiesen werden. Solche wären nach diesen Ergebnissen zu erwarten. Stattdessen bleibt die Wirkung als Antikriechmittel ab einer Konzentration von ca. 0,1 wt% im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. Um diese nicht zu erwartenden Messergebnisse genauer zu betrachten, wurde die Löslichkeit an Gipseinkristalloberflächen näher untersucht.

Calciumsulfatdihydrateinkristalle wurden wie in Kapitel 4.2.1.2 präpariert, so entstanden drei Kristalle mit den kristallographischen Flächen (100), (010) und (001). Diese Probe wurden in eine STMP-Lösung getaucht und anschließend mehrfach mit VE Wasser gespült. Um neben Löslichkeitseffekten auch mögliche Anlagerung bzw. Komplexierungen aufnehmen zu können, wurde mit Hilfe einer Rasierklinge ein sternförmiger Defekt in die Einkristalle geritzt. Dies wurde gemacht, da ,wie in Kapitel 4.2.1.3 gezeigt, STMP bestimmte kristallografische Flächen präferiert. Somit sollte sich STMP bevorzugt an Defekten, wie beispielsweise Kanten, anlagern. Die Proben wurden vor (Abbildung 34 und Abbildung 35 links) und nach (Abbildung 34 und Abbildung 35 rechts) dem Tauchen in eine wässrige STMP-Lösung im REM analysiert.

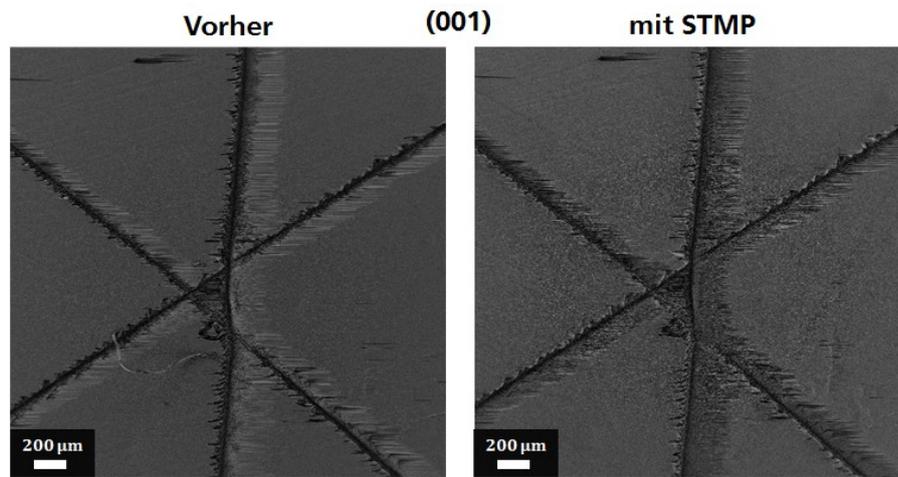


Abbildung 34: (001)-Oberfläche eines Gipseinkristalls mit eingeritztem Stern vor (links) und nach (rechts) dem Tauchen in eine wässrige STMP-Lösung.

In Abbildung 34 ist der Unterschied vor und nach dem Tauchen in STMP klar ersichtlich. Die Oberfläche ist nachher deutlich zerklüfteter. Die Oberfläche scheint parallel zu den Wasserschichten (010) angeätzt. STMP ist auf den Flächen und an den Defekten mittels EDX nicht nachweisbar. Im Vorher-Nachher Vergleich sind gleiche Defekte und gleiche Strukturen nur leicht angeätzt erkennbar. Die Oberfläche der (100)-Ebene zeigt im Vorher-Nachher-Vergleich das gleiche Verhalten.

Dem entgegen steht die entstehende Oberfläche der (010)-Ebene, welche in Abbildung 35 gezeigt ist.

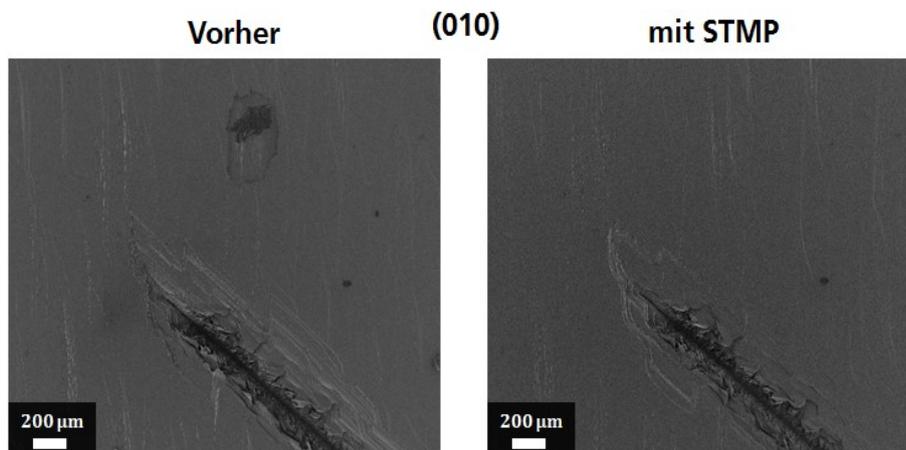


Abbildung 35: (010)-Oberfläche eines Gipseinkristalls mit eingeritztem Strich vor (links) und nach (rechts) dem Tauchen in eine wässrige STMP-Lösung.

Im Vergleich zur in Abbildung 34 gezeigten (001)-Ebene ist hier (Abbildung 35) vor und nach dem Tauchen eine glatte Struktur zu sehen. Jedoch sind tiefe Oberflächendefekte verschwunden und die Strukturen in den Rissen haben sich (bis auf sehr tiefe Risse) stark verändert. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass mehrere Oberflächenschichten komplett abgelöst bzw. weggeätzt wurden.

Da STMP sich bevorzugt auf der (100)- und (001)-Ebene anlagert, kann möglicherweise das Anätzen dieser Schicht verhindert werden. Das Ablösen einzelner Schichten der (010)-Ebene kann durch STMP hingegen vermutlich nicht verhindert werden. Somit wäre es möglich, dass der erhöhte Massenverlust (Abbildung 33) bei gleichbleibendem Antikriechverhalten, bei hohen STMP Konzentrationen, auf einem Anlösen von nur bestimmten kristallografischen Flächen beruht. Dies deutet erneut darauf hin, dass vor allem Interaktionen zwischen bestimmten kristallografischen Flächen wie (100) und (001) mit STMP für das Kriechverhalten von Gips verantwortlich sind. Im folgenden Abschnitt werden die verschiedenen Einflüsse auf das Kriechen von Gips abschließend diskutiert.

4.2.1.5 Zusammenspiel der unterschiedlichen Einflüsse auf das Kriechen von Gips¹¹

Das Zusammenspiel von Oberflächenaffinität von Trimetaphosphat zu verschiedenen Gipskristallobereflächen, einer daraus resultierenden veränderten Löslichkeit und mechanischen Verstärkung von abgebundenem Gips ist grundlegend für die Wirkung von STMP als Antikriechmittel verantwortlich.

Aus den durchgeführten Experimenten lassen sich die Resultate an dieser Stelle wie folgt zusammenfassen: STMP hat anscheinend eine starke oberflächenselektive Komplexierungsaffinität zu Gips. Aus dieser Oberflächenselektivität, die hier zum ersten Mal analytisch gezeigt wurde, resultieren zwei implizite Effekte für Gipsproben. Zum einen ist eine ausgeprägte Affinität zu bestimmten Oberflächenebenen die Voraussetzung dafür, dass ein Mittel wie STMP als Antikriechmittel für abgebundenen Gips wirken kann. Vermutlich lässt sich nur auf diese Weise eine Veränderung der Löslichkeit sowie mechanische Stabilisierung in einer polykristallinen Struktur verwirklichen, ohne die grundlegenden Eigenschaften komplett zu verändern. In früheren Ansätzen wurde beispielsweise die poröse Struktur mittels Infiltration vollständig mit

¹¹ Dieses Kapitel wurde bereits veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 107 (2018) 182–187.

hydrophoben Stoffen gefüllt, hierdurch wurden jedoch die feuchtigkeitsregulierenden Eigenschaften vollständig unterbunden.

Zum anderen beruht dieser Effekt ebenfalls auf Oberflächenselektivität. Es scheint für die Wirkungsweise von Antikriechmitteln von Vorteil zu sein, dass nicht jede Oberfläche gleich stark mit STMP als Komplexbildner wechselwirkt und somit belegt wird. Dies ist bei der Probenherstellung, das heißt, beim Abbinden des Gipses, wichtig. Eine zu starke, unselektive Komplexierungsneigung eines Stabilisierungsmittels im Gipssystem würde die Ausbildung eines mechanisch stabilen, polykristallinen Gefüges unterbinden. Mit einem starken Komplexbildner wie beispielsweise EDTA, kann ab einer Konzentration über $w_i = 0,5\%$ kein stabiles Gipsprisma mehr hergestellt werden. Ein Nicht-Ausbilden eines Gipsnetzwerks wurde immer dann beobachtet, wenn Komplexbildner Calciumionen zu stark komplexieren und diese somit nicht mehr für die Bildung von Calciumsulfatdihydratkristallen zur Verfügung standen. Somit ist es vermutlich von entscheidender Bedeutung, dass eine definierte Komplexierungsaffinität Kristallflächen-selektiv vorliegt, so wie das der Fall bei STMP ist. Aufgrund der Komplexierungsaffinität ist zunächst davon auszugehen, dass Gips an seiner Oberfläche gegen Auflösung durch Wasser resistenter ist. Antikriechmitteln wie STMP zeigen in Proben aus polykristallinem Gips jedoch zusätzlich einen Beitrag zur mechanischen Stabilisierung. Es kann angenommen werden, dass Mittel wie STMP als festes verbindendes Element zwischen zwei Gipsnadeln wirken können. Möglicherweise können Trimetaphosphate mittels Komplexbildung an der Oberfläche zweier benachbarter Calciumsulfatdihydratnadeln koordinieren und somit eine mechanisch stabile Verbindung zwischen diesen Kristallen herstellen. Diese Verbindung weist Ähnlichkeiten zu der in den Grundlagen beschriebenen Stabilisierung des polykristallinen Gipsgefüges über eine nanoskopische Wasserschicht auf. Im Gegensatz zu diesen Wasserschichten, verändern diese STMP-Brücken nicht instantan ihre Dicke und somit Stabilität mit dem Einfluss von Wasser. Somit wirkt STMP dem grundlegenden Mechanismus des Kriechens von Gips entgegen. In Abbildung 36 ist diese Modellannahme schematisch dargestellt.

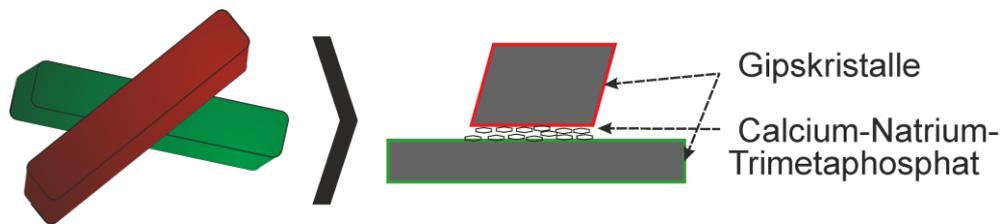


Abbildung 36: Verbindung zwischen Gipsnadeln durch Komplexbildung und Mischkristallbildung. Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[49] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug *et al.*, *Cement and Concrete Research* 107 (2018) 182–187.

Die Abbildung zeigt beispielhaft zwei Gipskristalle in einem polykristallinen Gefüge, die mittels eines Mischkristalls von Calcium und Natriumtrimetaphosphaten verbunden sind.

Im Folgenden wird versucht, einen visuellen Nachweis für die beschriebene Hypothese zu liefern. Es wurden *in-situ* mittels Transmissionselektronenmikroskopie Deformationsexperimente von mit STMP versetzten Calciumsulfatdihydrat-Agglomeraten durchgeführt. Wie bereits beschrieben, führt die hohe Energiedichte im TEM zu einer thermisch induzierten Bewegung und einer möglichen kontinuierlichen Zersetzung der Gipsnadeln. Zunächst wird das Wasser zwischen den Kristallen und anschließend das Kristallwasser verdampft. Somit tritt die Umwandlung von DH zunächst zu HH und schließlich zu AH ein. Bei Proben mit STMP (Abbildung 37) konnte eine Verklebung von Kristallen beobachtet werden (grüne Kreise), die bei reinem Gips nicht beobachtet wurde (vergleiche Kapitel 4.1.2). Dieser Überbrückungseffekt wurde nur an ausgewählten Kontaktflächen von Gipsnadeln beobachtet. Dies könnte erneut darauf hindeuten, dass bestimmte kristallographische Oberflächen für die STMP-Anheftung bevorzugt sind und somit ein Kleben überall dort beobachtet wird, wo zwei geeignete Oberflächen nahe genug sind, um über komplexierende Moleküle überbrückt zu werden.

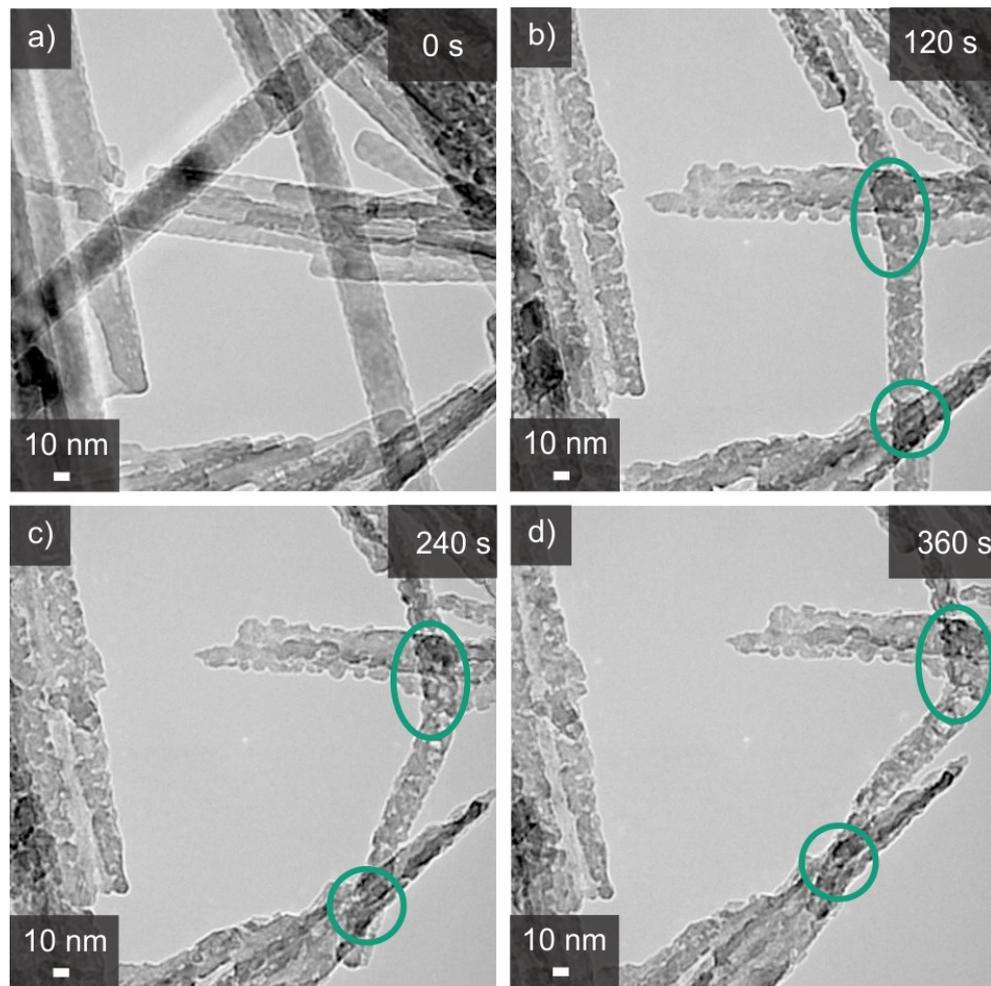


Abbildung 37: Verschieben von Gipskristallen mit STMP gegeneinander unter mechanischer Belastung im Transmissionselektronenmikroskop. Die Verklebungen der Kontaktflächen von Gipsnadeln sind mittels grüner Kreise markiert. Die Aufnahmen sind aus einer zeitaufgelösten Bildserie entnommen. Zwischen den Bildern (a), (b), (c) und d ist eine Zeitverzögerung von einigen Sekunden, wie in den Bildern angezeigt. Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[49] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug *et al.*, *Cement and Concrete Research* 107 (2018) 182–187.

4.2.2 Einsatz neuartiger Additive und Untersuchung ihrer Wirkungsweise in Gipssystemen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Arten von Additiven hinsichtlich ihrer Eignung als Antikriechmittel untersucht.

Zum einen wurde ein historischer Ansatz aus den 50er Jahren verfolgt. Langsam abbindende hydraulische Bindemittel werden hierbei dem Anmachwasser zugesetzt. Diese bleiben als Gel in den Poren des abgebundenen Gipses zurück, härten dort aus und verfestigen somit die Struktur. Mit den damals verwendeten Zusätzen wie Kieselgur, Puzzolanen, Schlacken und Aluminat-Zementen gelang die Herstellung von kriechfesten Gipsbauteilen. Jedoch konnte durch den Einsatz von Naturstoffen und Abfallprodukten ohne definierte Zusammensetzung keine reproduzierbaren Ergebnisse und keine Langzeitstabilität erreicht werden. Der Grundansatz ist allerdings weiterhin interessant. Durch die Zugabe eines definierten hydraulischen, langsam härtenden Bindemittels ist es möglich, Gipsporen definiert mit einer mechanisch stabilen und wasserunempfindlichen Komponente zu füllen. Somit kann ein Abgleiten von einzelnen Kristallen aneinander reduziert werden und das Kriechverhalten von Gips unterbunden werden.

Zum anderen werden neue oberflächenaktive Substanzen zur Verminderung des Kriechens von Gips eingesetzt. Diese Chemikalien komplexieren meist Ca^{2+} an der Oberfläche der Gipskristalle und setzen so die Löslichkeit oder die Lösungsgeschwindigkeit von $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in Wasser herab. Hierbei verändern diese Antikriechmittel nicht nur die Oberfläche, sondern auch die Form der Gipskristalle im Polykristall. Es wurden, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben und untersucht, vor allem Phosphonate wie STMP eingesetzt, da diese bekannt dafür sind Ca^{2+} -Ionen zu komplexieren.

4.2.2.1 Hydraulische Antikriechmittel

Als einfaches hydraulisches Antikriechmittel wurde Natronwasserglas gewählt. Natronwasserglas wird zur nachträglichen Verfestigung und Abdichtung von Mauerwerk verwendet. Wasserglas dient hierbei dem Verschließen von Poren der oberflächennahen Schichten, zudem reduziert sich die kapillare Wasseraufnahme.

Die Wasserbeständigkeit von mit Natronwasserglas infiltrierten Bauteilen ist im Gegensatz zu Kaliwasserglas nur von der Dauer weniger Tage. Für Gipsbauteile ist eine Durchfeuchtung meist nur von kurzer Dauer, weswegen hier ein Einsatz von Natronwasserglas Sinn macht.

Dem Anmachwasser wurden verschiedene Konzentrationen an Wasserglas zugesetzt. Das Entscheidende hierbei ist das Zeitintervall zwischen der Gipszugabe zum Anmachwasser und dem Gießen der Suspension in Probenformen, beginnend bei wenigen Sekunden bis zu 2 Minuten. Denn Natronwasserglas bildet mit den gelösten Calciumionen im Anmachwasser ein Calciumsilicatgel aus. Ähnlich dem Joosten-Verfahren kann Wasserglas so zur Stabilisierung der Gipsprobe beitragen. Abgebundene Gipsproben mit Wasserglas zeigten in Standardkriechversuchen ein nur leicht reduziertes Kriechverhalten. Im Folgenden sind REM-Aufnahmen der Proben zu sehen (Abbildung 38), die dieses Verhalten erklären und nachvollziehbar machen.



Abbildung 38: REM-Aufnahme einer REA-Gips-Probe mit 0,5 wt% Wasserglas.

Es zeigte sich eine unveränderte Struktur der Gipsnadeln in der Probe. An einigen Stellen konnten Wasserglasbereiche identifiziert werden (Abbildung 39).



Abbildung 39: REM-Aufnahme einer REA-Gips-Probe mit 0,5 wt% Wasserglas.

Das Wasserglas scheint einige Gipskristalle zu verbinden und somit in diesen Bereichen für eine Steigerung der mechanischen Stabilität zu sorgen. Jedoch sind die Wasserglasbereiche nur ungleichmäßig in der Probe verteilt. Das System mit Wasserglas zeigte keine nennenswerten Effekte hinsichtlich der Reduktion des Kriechverhaltens von Gips. Dies könnte an der sehr frühen Ausfällung des Wasserglases aus der Lösung liegen. Eine Modifikation für eine stabile Gelbildung wäre hier eine Möglichkeit, dieses System weiter zu optimieren.

Um eine verzögerte stabile Gelbildung zu bewirken, wurde als weiteres System die Aluminiumverbindung Alumatran untersucht, dessen hypothetische Struktur in Abbildung 40 gezeigt wird. Diese Aluminiumverbindung, die bereits kommerziell als Kleber für poröse Glas- und Keramikstrukturen verwendet wird, ^[119] wurde hier als ethanolische Lösung eingebracht. Ähnlich wie bei der Anwendung auf Glas wurde zunächst der Versuch unternommen, eine fertig präparierte Gipsprobe mit einer ethanolischen Alumatranlösung zu infiltrieren. Das infiltrierte Alumatran reagiert mit Wasser aus der Luft im Verlauf einiger Stunden und bildet eine mechanisch stabile Verbindung in den Gipsnadeln. In REM-Aufnahmen konnte die Verteilung des Alumatran in der infiltrierten Gipsprobe nicht eindeutig nachgewiesen werden. Aufgrund der hohen Konzentration von bis zu einem Gewichtsprozent liegt das Alumatran wahrscheinlich homogen verteilt in dünnen Schichten vor. Vereinzelt sind partikuläre Alumatran-Strukturen detektierbar

(Abbildung 41). Das reduzierte Kriechverhalten (Tabelle 8) könnte ebenfalls auf eine homogene Verteilung in der Gipsprobe hinweisen.

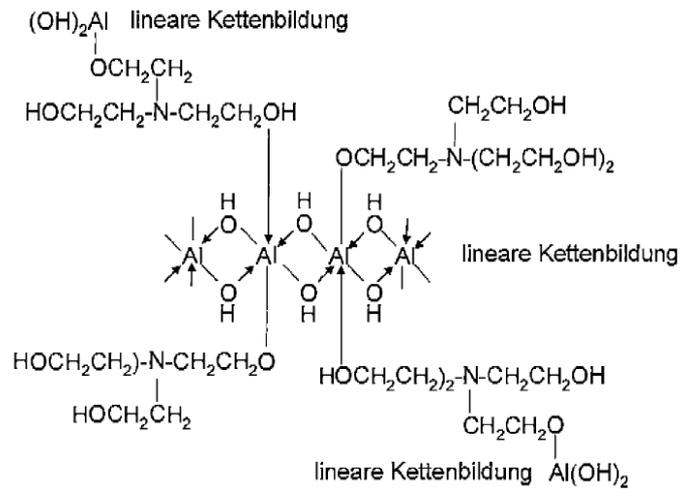


Abbildung 40: (Hypothetische)Struktur eines Alumatran Netzwerkes. Nachdruck mit Genehmigung von (W. Glaubith et al. (2010) DE 10 2010 025 859 B4 2014.10.30).^[119]

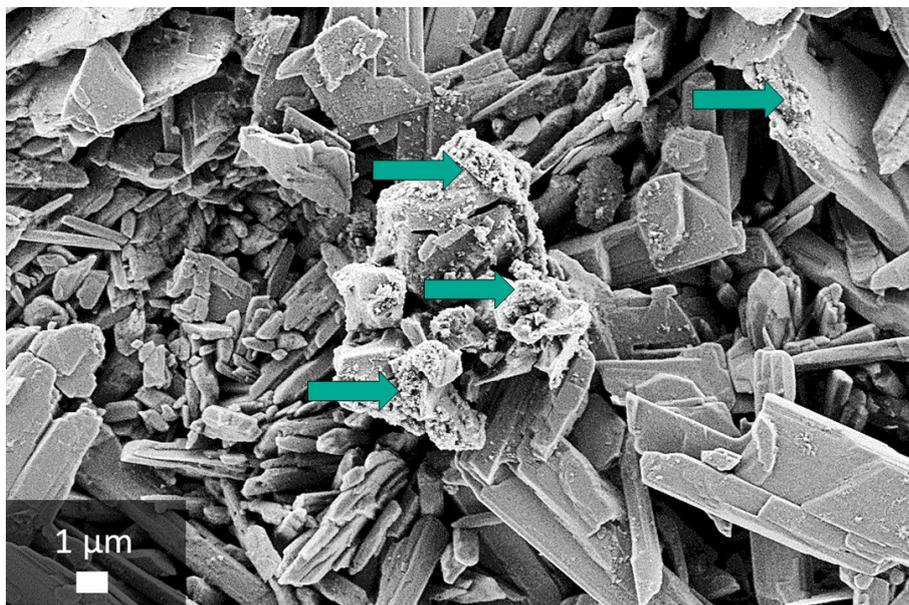


Abbildung 41: REM-Aufnahme einer REA-Gips-Probe mit 0,5 wt% Alumatran. Die grünen Pfeile deuten auf sichtbare Alumatrankörner auf den Gipskristallen.

Im Hinblick auf eine industrielle Anwendung ist eine Zugabe einer Alumatranlösung bereits im Anmachwasser deutlich vorteilhafter gegenüber einer Infiltration. Erste Versuche zeigten eine

Reaktion der Aluminium-Verbindung bereits im Anmachwasser. Somit konnte keine Wirkung als Antikriechmittel nachgewiesen werden, da keine nachträgliche Vernetzung des Alumatran mehr möglich war. Um der vorzeitigen Reaktion entgegenzuwirken, wurde das Verhältnis von Aktivsubstanz zu Stabilisator verändert. Proben mit diesem modifizierten Alumatran zeigten jedoch nicht das gleiche gute Ergebnis, wie dies bei Proben der Fall war, bei denen Alumatran als ethanolische Lösung infiltriert wurde (Tabelle 8). Um für diese Beobachtung eine Erklärung zu finden, wurde versucht, Proben mit dem modifizierten Alumatran in wässrigem Milieu zu infiltrieren. Die resultierenden Gipsgefüge wurden im REM untersucht und zeigten eine auf der Oberfläche der Gipsprobe befindliche, spröde und rissige Alumatranschicht (Abbildung 42).

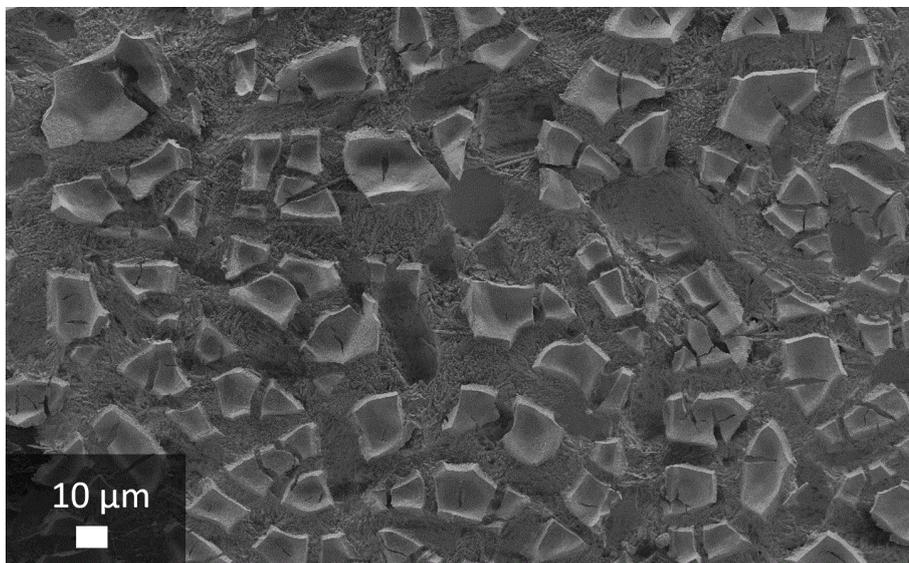


Abbildung 42: Spröde rissige Alumatran-Schicht auf einer Gipsprobe somit gefüllte Poren und Nadelzwischenräume.

In der Abbildung sind auf der Gipsprobe einige hundert Nanometer dicke Schuppen aus Alumatran zu erkennen. Diese Schuppen scheinen der Überrest einer dichten Alumatran-Schicht gewesen zu sein, welche beim Trocknen offensichtlich aufgebrochen ist. Weiterhin sind möglicherweise die zu sehenden Poren gefüllt. Die Bereiche zwischen den Gipsnadeln wirken geglättet, da diese wahrscheinlich ebenfalls mit Alumatran gefüllt sind. Es ist anzunehmen, dass die erhöhte Konzentration des organischen Stabilisators das sofortige Kondensieren der Aluminiumverbindung zwar verlangsamt, jedoch eine Vorvernetzung zulässt. Dieses vorvernetzte Alumatran besitzt eine erhöhte Viskosität und kann somit wahrscheinlich nicht tief in das Netzwerk der Gipsnadeln eindringen. Dies bestätigt auch der geringe Unterschied im Durchhang (Tabelle 8) verglichen mit reinem Gips.

Tabelle 8: Durchhang von Gipsproben mit Alumatran nach einem Standardkriechversuch.

<i>Additiv</i>	<i>Konzentration</i>	<i>Mittelwert Durchhang [mm]</i>
/	0	1,55
Alumatran	$w_i \sim 1\%$	1,13
Alumatran infiltriert	$w_i \sim 1\%$	0,23

4.2.2.2 Oberflächenaktive Antikriechmittel

In der gipsverarbeitenden Industrie wird STMP als Standard-Antikriechmittel eingesetzt. Wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben, kann STMP Ca^{2+} -Ionen an der Oberfläche von Gipskristallen komplexieren. Auf der Oberfläche gebundenes STMP macht es möglich, das Kriechen von abgebundenem Gips zu reduzieren. Die Untersuchung der Wirkungsweise von STMP als Antikriechmittel in Kapitel 4.2.1. kann in den folgenden drei Hypothesen/Postulaten zusammengefasst werden, Sie können als Orientierungshilfe dienen zur einfacheren Identifikation neuer und verbesserter oberflächenaktiver Antikriechmittel.

Postulat 1: Moderate Komplexstabilität mit Ca^{2+} -Ionen:

Während des Abbindevorgangs kann der Ca-STMP-Komplex immer wieder gelöst und so an der Oberfläche der Gipskristalle neu gebildet werden. Dadurch werden keine getrennt vom Gipskörper vorliegenden (und somit nicht nutzbaren) Komplexe gebildet.

Postulat 2: Geringe Löslichkeit des Komplexes mit Ca^{2+} in Wasser im Vergleich mit ähnlich starken Ca^{2+} -Komplexen:

Aufgrund der besonderen Geometrie des Phosphattrings bildet dieser in Wasser im Vergleich zu Substanzen mit ähnlichen Komplexbildungskonstanten (z.B. Maleinsäure) relativ schlecht lösliche Komplexe. Somit können sich Calciumtrimetaphosphatkomplexe unter Feuchtigkeit nur langsam von der Gipsoberfläche lösen.

Postulat 3: Zusätzliche mechanische Stabilisierung des Gipskörpers:

Durch eine Verstärkung der Gipsmatrix über ein „Verkleben“ der Kontaktstellen der Gipskristalle wird die mechanische Belastung lokal reduziert. Dies verhindert den starken Anstieg der Löslichkeit an den Kontaktstellen, wodurch ein Kriechen der Gipsprobe gemindert wird.

Um neue Antikriechmittel nach Maßgabe der drei genannten Hypothesen zu finden, wurden zunächst Substanzen untersucht, die einen ähnlich starken Komplex mit Ca^{2+} -Ionen bilden, wie dies für STMP der Fall ist. Die Klasse der Carbonsäuren wurde als vielversprechendster Ausgangspunkt für die Suche nach einem neuen Antikriechmittel für abgebandenen Gips identifiziert. Neben einer großen Auswahl an gut charakterisierten Verbindungen bieten Carbonsäuren verschiedene Möglichkeiten, durch chemische Funktionalisierung deren Eigenschaften anpassen zu können. Zunächst wurden kommerziell gut verfügbare kurzkettige Carbonsäuren getestet, nämlich Kojisäure, Maleinsäure und Oxalsäure, deren Komplexbildungskonstanten vergleichbar mit der von STMP sind (Tabelle 9).

In Tabelle 10 ist die Qualität der verwendeten Additive auf Basis der Höhe des Durchgangs bewertet und aufgetragen. Die Werte bei der Angabe der Konzentration in Gewichtsprozent (w_i) ergeben sich durch die Umrechnung der entsprechenden molaren Konzentration.

Oxalsäure

Oxalsäure konnte nur in geringer Konzentration dem Gips während des Abbindens zugesetzt werden. Überstieg die Konzentration 0,03 $w_i\%$, so waren die Gipsproben nicht mehr mechanisch stabil. Das wahrscheinlich bei hohen Konzentrationen ausfallende Salz Calciumoxalat besitzt eine sehr geringe Wasserlöslichkeit (0,0061 g/l). Somit steht nur noch eine reduzierte Anzahl an Calciumionen der Kristallisation von Calciumsulfatdihydrat zur Verfügung. Die sich bildenden Gipsnadeln können anscheinend zusammen mit dem ausgefallenen Calciumoxalat kein stabiles Netzwerk bilden. Bei geringeren Oxalsäurekonzentrationen war es möglich, Gipsprismen herzustellen; diese zeigten jedoch im Vergleich mit reinen Gipsproben ein sogar noch ausgeprägteres Kriechverhalten. Die Konzeption, dass Calciumoxalat auf den entstehenden Gipsnadeln abgeschieden wird und die Löslichkeitsgeschwindigkeit der Gipsnadeln herabsetzt und dadurch das Calciumsulfatdihydratnetzwerk mechanisch stabilisiert und somit das Kriechen vermindert, wurde demnach nicht bestätigt. Möglicherweise reduziert das ausfallende Calciumoxalat die Dichte des Netzwerks der Gipsnadeln durch die Reduktion der zur Verfügung stehenden Menge an Calciumionen.

Maleinsäure

Maleinsäure bildet anders als Oxalsäure mit Calciumionen kein in Wasser unlösliches Salz. Folglich konnten mechanisch stabile Gipsprismen auch bei Maleinsäurekonzentrationen über 0,3 $w_i\%$ hergestellt werden. Bei Konzentrationen um 0,05 $w_i\%$ konnten keine direkte Auswirkung auf das Kriechverhalten der Gipsproben aufgenommen werden. Bei einer Erhöhung der

Maleinsäurekonzentration reduziert sich bis zu einem Gewichtsanteil von 0,22 % der Durchgang von Gipsproben auf einen Wert von 0,34 mm nach einem Standardkriechversuch. Eine weitere Steigerung der Konzentration konnte keine weitere Reduktion des Kriechverhaltens mehr bewirken. Eine mögliche Erklärungs-Hypothese ist die vollständige Belegung der relevanten Kristalloberflächen der Gipsnadeln ab einer Maleinsäurekonzentration von 0,22 wi%. Die ausreichend hohe Löslichkeit des Komplexes zwischen Maleinsäure mit Calciumionen behindert die Kristallisation der Gipskristalle trotzdem nicht.^[120] Jedoch konnte mit der wahrscheinlich vollständigen Belegung keine ausreichende Wirkung als Antikriechmittel erzielt werden.

Ein Grund hierfür ist ein zu einfaches Ablösen der resultierenden Oberflächenbelegung der Gipskristalle unter Wassereinfluss. Dieses Ablösen könnte entweder bedingt sein durch eine zu hohe Wasserlöslichkeit des sich bildenden Calciumkomplexes oder eine zu geringe Stabilität des Komplexes. Trotz einer zu hohen Wasserlöslichkeit des Komplexes könnte bei niedrigen Wassermengen in den Poren die gebildete Schutzschicht auf den Gipsnadeln zunächst ein Kriechen von Gips verzögern. Jedoch löst sich diese Schicht möglicherweise mit steigendem Wasseranteil von der Oberfläche und kann somit dem Kriechen nicht mehr entgegenwirken. Um dies genauer zu untersuchen, wurden von Gipseinkristallproben die relevanten Kristallebenen (100), (010) und (001) herauspräpariert und in Maleinsäurelösung getaucht, mit Wasser gewaschen und mit Hilfe von EDX großflächig untersucht. Es zeigte sich, dass zu einer Referenzmessung ohne Additiv keine Anlagerung der Maleinsäure (nachgewiesen durch einen Anstieg der Kohlenstoffkonzentration), an die Kristalloberfläche nachweisbar war. Dies bestärkt die Hypothese, dass die Löslichkeit der sich an der Kristalloberfläche bildenden Calciumkomplexe zu ausgeprägt für ein Antikriechmittel ist. Eine weitere Möglichkeit ist, dass Maleinsäure direkt wieder in Lösung geht, da die Stabilität des Komplexes zu gering ist. Dies könnte ebenfalls die Ergebnisse der EDX Messung erklären.

Als weiteres Additiv wurde Kojisäure verwendet, da diese Säure ähnlich wie Maleinsäure und STMP Calciumionen komplexieren kann (Tabelle 9). Jedoch sind eine mehrfache Koordination und somit auch die Ausbildung stabilerer Komplexe möglich.^[49,121]

Kojisäure

Es zeigt sich, dass Kojisäure schon bei Vorhandensein in geringen Konzentrationen das Kriechen im Gipsgefüge stark reduziert (Tabelle 10). Die maximale Wirksamkeit zeigte sich ab einer Konzentration von $w_i = 0,047\%$, jedoch konnte die Konzentration von Kojisäure nicht weiter gesteigert werden, da eine zu hohe Konzentration erneut zu mechanisch instabilen Gipsproben führte.

Im Vergleich unterbindet STMP das Kriechverhalten von Gips deutlicher als Kojisäure. Deswegen wurde versucht, anstatt die Komplexstabilität zu erhöhen, die Löslichkeit des Komplexes mit Ca^{2+} zu verringern. Ein möglicher Ansatz wurde darin gesehen, die Aktivsubstanz an ein Polymer zu binden. Hiermit könnte anstelle eines Komplexes eine Vielzahl von komplexbildenden Zentren an einer Polymerkette realisiert werden. Somit könnte eine Wechselwirkung zwischen Antikriechmittel und Gipskristalloberfläche nicht nur an einem, sondern an vielen aktiven Zentren erfolgen. Dies erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass dieses Antikriechmittel schwerer von der Oberfläche zu lösen ist.

Im Folgendem wurden Polymere mit Maleinsäuregruppen ausgewählt, da Maleinsäure auch bei hohen eingesetzten Konzentrationen keinen negativen Einfluss auf das Kriechverhalten der Gipsproben zeigte.

Tabelle 9: Übersicht über die wichtigsten eingesetzten oberflächenaktiven Additive

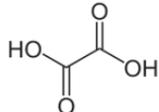
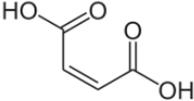
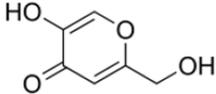
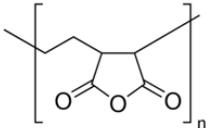
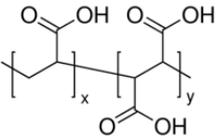
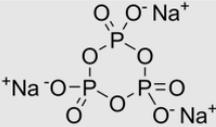
<i>Additiv</i>	<i>Komplexbildungskonstante mit Ca^{2+}</i>	<i>Strukturformel</i>
Oxalsäure	3,00 ^[116]	
Maleinsäure	2.43 ^[116]	
Kojisäure	2,50 ^[116]	
PEMA (Poly(ethylene-alt-maleic anhydride))	Nicht verfügbar	
PAMA (Poly acrylic acid-co-maleic acid)	Nicht verfügbar	
STMP (Sodiumtrimetaphosphat)	2,50 ^[117]	

Tabelle 10: Auswahl an Gipsproben mit verschiedenen Antikriechmitteln und ihr Kriechverhalten nach einem Standardtest. Angegeben wurde die Konzentration an Antikriechmittel, welche den geringsten Durchhang zur Folge hatte. Bei Maleinsäure und STMP wurden Proben bei geringer Konzentration zur besseren Vergleichbarkeit mit angegeben.

<i>Additiv</i>	<i>Konzentration</i>	<i>Mittelwert Durchhang [mm]</i>
/	0	1,55
Oxalsäure	$w_i = 0,03\%$	2,52
Maleinsäure	$w_i = 0,045\%$	1,56
Maleinsäure	$w_i = 0,22\%$	0,34
Kojisäure	$w_i = 0,047\%$	0,53
PEMA	$w_i = 0,5\%$	0,19
PAMA	$w_i = 0,05\%$	0,14
STMP	$w_i = 0,05\%$	0,17
STMP	$w_i = 0,5\%$	0,03

Als entsprechende Polymere wurde PEMA (Poly(ethylene-alt-maleic anhydride) und PAMA (Poly acrylic acid-co-maleic acid) ausgewählt. Beides sind kommerziell verfügbare Polymere der Maleinsäure. Somit sollten diese Polymere ähnlich der Maleinsäure Ca^{2+} -Ionen komplexieren können.

PEMA (Poly(ethylene-alt-maleic anhydride):

PEMA ist ein alternierendes Copolymer aus Polyethylen und Maleinsäure, wobei die Maleinsäureeinheiten zunächst als Anhydrid vorliegen. Da alle Additive in sehr verdünnter Form in Wasser eingesetzt werden, ist davon auszugehen, dass alle Anhydrideinheiten zu Maleinsäureeinheiten hydrolysiert sind. Als wasserlösliches Polymer wurde PEMA direkt dem Anmachwasser hinzugegeben. Gipsproben mit geringen Konzentrationen an PEMA zeigten keine oder nur eine geringe Reduktion des Kriechverhaltens. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass alle oberflächenaktiven Zentren an die Polymerketten gebunden und somit bei geringen Konzentrationen eine Verteilung über die gesamte Probe nur unzureichend erfüllt sein könnte. Die Konzentration wurde bis auf einen Gewichtsanteil von $w_i = 0,5\%$ PEMA im Verhältnis zum eingesetzten Calciumsulfat-Hemihydrat gesteigert. Mit dieser Konzentration wurde der sehr niedrige durchschnittliche Durchhang von 0,19 mm aufgenommen. Dieser gute Wert für das Antikriechmittel bestätigt die bisherigen Hypothesen, dass der Einfluss von Komplexbildung und Löslichkeit mitentscheidend für die Wirksamkeit der Antikriechmittel ist. Die Wirkung des PEMA als Antikriechmittel bei hohen Konzentrationen (größer $w_i = 0,5\%$) ist mit dem Standard STMP bei

0,05 Gewichtsprozent vergleichbar. Damit bleibt STMP gegenüber PEMA um einen Faktor 10 wirksamer und das bislang einzige Antikriechmittel, mit dem bei einer Steigerung der Konzentration eine Reduktion des Durchhangs auf nahe null erreicht werden kann. Das Massenmittel der Molmasse des eingesetzten PEMA lag bei 100 000 – 500 000 g/mol. Es wurde angenommen, dass aufgrund dieser entsprechend langen Ketten mit ca. 60 – 400 Einheiten einzelne Gipskristalle überbrückt werden können und somit zusätzlich eine mechanische Stabilisierung der porösen Struktur erreicht werden kann.

PAMA (Poly acrylic acid-co-maleic acid):

Um auch mit kürzeren Polymerketten eine Überbrückung von Gipskristallen zu erzielen wurde ein Blockcopolymer aus Maleinsäure und Acrylsäuresequenzen eingesetzt. Die Überlegung war, dass sich die Maleinsäuresequenzen an die Oberfläche der Gipskristalle anlagern können und die Acrylsäuresequenzen möglicherweise Räume zwischen benachbarten Gipsnadeln überbrücken können. Bereits eine geringe PAMA-Konzentration von $w_i = 0,05\%$ reduzierten das Kriechverhalten der Gipsprobe deutlich. Der mittlere Durchhang war im Vergleich mit dem Standard STMP sogar leicht reduziert, wobei der Unterschied im Bereich der Standardabweichung liegt. Bei einer Steigerung der Konzentration des PAMA konnten keine mechanisch stabilen Proben hergestellt werden. Der Grund hierfür liegt möglicherweise in einem Verknäulen der Polymere bei einer zu hohen Polymerkonzentration. Als Referenzversuch wurde ein 25%ige wässrige PAMA Lösung hergestellt und etwas Hemihydrat hinzugegeben und gerührt. Neben dem weißgräulichen Gips fielen auch schwach gelb/orange Polymer-Agglomerate aus.^[49]

Elektrochemische Versuche zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten

Um die Wirkungsweise der Antikriechmittel besser verstehen und diese miteinander vergleichen zu können, wurde ein Versuchsstand zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten der Antikriechmittel mit Calciumionen aufgebaut (Abbildung 43).

Hierfür wurde eine Batterie aus zwei Halbzellen aufgebaut. Diese sind über ein Filterpapier verbunden. In den Halbzellen befindet sich eine Lösung mit Ca-Ionen gleicher Konzentration. Wird nun ein Komplexbildner im Überschuss zu einer Halbzelle hinzugegeben, so resultiert eine Potenzialdifferenz, welche mit Hilfe eines Spannungsmessgeräts gemessen werden kann. Aufgrund des einfachen Aufbaus und der Tatsache, dass der Komplexbildner im Überschuss vorliegt, kann die Komplexbildungskonstante berechnet werden.

Das System wurde mit EDTA als starkem Komplexbildner kalibriert. Hierbei fiel der starke Einfluss der Elektrode auf die Messung der Spannung auf, denn der Komplexbildner komplexiert neben

Aluminium und Kupfer auch Platin. Daher fiel die Wahl des Elektrodenmaterials auf Graphit. Graphit kann jedoch schlecht von Wasser benetzt werden und neigt somit zu einer Kontaktspannung, diese wurde durch die Zugabe von Ethanol zur Lösung auf nahe null reduziert.

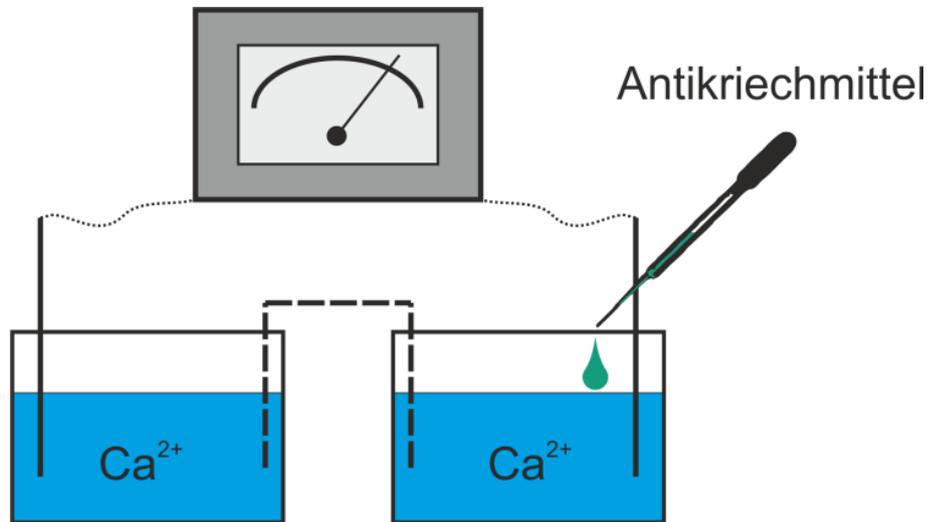


Abbildung 43: Aufbau zur Bestimmung der Komplexbildungskonstante von Antikriechmitteln.

Zur Bestimmung der Komplexbildungskonstante K_B geht man vom Massenwirkungsgesetz (7) und der Nernstschen Gleichung (8) aus.

$$K_B = \frac{c(\text{Ca}_x\text{Z}_y)}{c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{Z}^{a-})} \quad (7)$$

Hierbei bezeichnet Z den Komplexbildner, welcher einen 1:1-Komplex mit Ca^{2+} bildet.

$$U = \frac{0,059V}{2} \cdot \lg \left(\frac{c_A(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{Ca}^{2+})} \right) \quad (8)$$

Hierbei ist U die Spannung der galvanischen Zelle und $c_A(\text{Ca}^{2+})$ die Gesamtkonzentration an Calciumionen. Mit der Annahme, dass der Komplexbildner im Überschuss vorliegt ergibt sich die folgende Gleichung.

$$K_B = 10^{\left(\frac{2U}{0,059V}\right)} \cdot \frac{1}{c_A(\text{Z}^{a-}) - c_A(\text{Ca}^{2+})} \quad (9)$$

Es wurden die folgenden Werte in Versuchen mit unterschiedlichen Komplexbildnern ermittelt.

Tabelle 11: Komplexbildungskonstanten, elektrochemisch bestimmt.

<i>Additiv</i>	<i>Log (K_B)</i>
EDTA	10,60 (Theorie 10,7 ^[116])
STMP	3,48 (Theorie 2,5 ^[116])
PAMA	3,23 (pro komplexbildende Einheit)

Mit dem Referenzmaterial EDTA wurden Werte im Bereich der theoretischen Werte aufgenommen. Für STMP ist eine erhebliche Abweichung feststellbar. Da die gemessene Spannung nicht ausschließlich von der Komplexbildung, sondern auch vom pH-Wert abhängt, wurde diese rechnerisch berücksichtigt. Für die Polymere muss des Weiteren die Berechnung noch angepasst werden, da das Verhältnis vom Calciumion mit dem Komplexbildner nicht bekannt ist. Um die Komplexbildungskonstante von PAMA berechnen zu können, wurde die molare Masse durch die aktiven Zentren geteilt, um so die „Stoffmenge“ der komplexbildenden Zentren zu erhalten. Dadurch ist die Komplexbildungskonstante von PAMA nur eine grobe Näherung.

4.2.2.3 Hypothesentest mit kommerziellen Materialien

Die entwickelte Systematik zur Auswahl neuartiger Additive (4.2.2.2), welche auf den gewonnenen Erkenntnissen aus Kriechmechanismus und Wirkungsweise von Antikriechmitteln beruht, wurde mit kommerziell erhältlichen Chemikalien experimentell überprüft.

Für diesen Hypothesentest an einem Blindmodell, wurden wasserlösliche Polymere mit den in den Hypothesen beschriebenen Anforderungen als Muster bestellt. Dem Lieferanten wurde lediglich die in den Hypothesen aufgeführten Randbedingungen genannt, ohne die Chemie der Polymere festzulegen. Die vom Lieferanten ausgewählten Muster wurden analog zu STMP in Gipsproben eingearbeitet. Die Ergebnisse des Standard Dreipunktbiegeversuchs sind in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Durchhang der Gipsprismen nach einer Belastung mit 80 g bei 50 °C, 96 % RH. für 5 d.

<i>Additiv</i>	<i>Konzentration</i>	<i>Mittelwert Durchhang [mm]</i>
Muster 1	w _i = 0,05 %	0,76
Muster 1	w _i = 0,1 %	0,17
Muster 2	w _i = 0,05 %	0,28
Muster 2	w _i = 0,1 %	0,15

Die Gipsproben mit den systematisch ausgewählten Additiven (Muster 1 und Muster 2) zeigen ab einer Konzentration von w_i = 0,1% eine deutliche Reduktion des Kriechverhaltens.

Somit konnte gezeigt werden, dass die entwickelten Kriterien für die Identifikation und Auswahl von neuen Antikriechmitteln funktioniert. Das Ziel dieser Arbeit, das Verständnis des Mechanismus des Kriechens von Gips und der Wirkungsweise von Antikriechmitteln weiter auszubauen und für die systematische Auswahl neuartiger Antikriechmitteln zusammenzufassen, konnte grundlegend erreicht werden.

5 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In dieser Arbeit konnte ein weiterer und möglicherweise entscheidender Schritt zur Aufklärung des Kriechmechanismus von Gips gemacht und darauf aufbauend Kriterien, Wege und Strategien aufgezeigt werden, um neue Antikriechmittelsubstanzen zu identifizieren oder vorhandene Kriechmittel gezielt zu verbessern. Die Gültigkeit und Praxistauglichkeit der Kriterien wurde exemplarisch nachgewiesen.

Die Basis der Untersuchungen wurde gelegt mit der Errichtung standardisierter Messaufbauten und Verfahren sowie Parameterauswahl für eine beschleunigte und reproduzierbare Darstellung des Kriechphänomens, wobei zunächst im Abgleich sichergestellt wurde, dass das beschleunigte Phänomen mit dem langsam über einen Zeitraum von Jahren erzeugten Phänomen deckungsgleich ist. Darauf aufbauend wurden innovative Untersuchungsmethoden entwickelt, um das Kriechverhalten zu charakterisieren und qualitativ sowie quantitativ zu analysieren. Hierzu wurde zunächst ein Aufbau und eine Messroutine entwickelt und eingeführt, um morphologische Veränderungen während des Kriechvorgangs im Rasterelektronenmikroskop nachzuverfolgen. Im Weiteren wurden Versuchsaufbauten für statische 3-Punkt-Biegeversuche in verschiedenen Lösungen realisiert und diese ergebnisabhängig optimiert. Hierdurch konnte der Einfluss der Löslichkeit von Gips in den entsprechenden Medien auf das Kriechverhalten untersucht werden. Mittels Laserscanning-Mikroskop wurden wiederum diese Ergebnisse untermauert. Als vorherrschender Kriechmechanismus von Gips wurde damit das Abgleiten einzelner Gipskristalle bedingt durch einen Lösungs-Abscheide-Mechanismus an Orten hoher mechanischer Belastung identifiziert und bestätigt.

Das Kriechen von Gips ist demnach maßgeblich bestimmt durch eine erhöhte Feuchtigkeit in Gipsoren, welche eine Vergrößerung der Wasserschicht im Zwischenraum der Gipskristalle im polykristallinen Gefüge zur Folge hat. Somit können Gipskristalle unter Last über den Mechanismus des „pressure solution creep“ leichter aneinander abgleiten. Dieser Mechanismus konnte durch Kriechversuche mit unterschiedlichen großen Gipskristallen im polykristallinen Gipskörper bestätigt werden. Folglich resultiert die Kriechgeschwindigkeit vor allem aus der Anzahl und Größe der Kontaktstellen der Gipskristalle sowie der Löslichkeit der Kristalle an diesen Grenzflächen in der vorhandenen Porenflüssigkeit.

Hinsichtlich der Beeinflussung des Kriechverhaltens von Gips wurden partikuläre, hydraulische und oberflächenaktive Additive getestet. Insbesondere wurde das industrielle Antikriechmittel Natriumtrimetaphosphat (STMP) eingehender untersucht. Die Wirkungsweise von STMP als

Kriechmittel des aktuellen Stands der Technik konnte mittels EDX-Mappings sowie TEM-Messungen aufgezeigt werden. Die entscheidenden Einflussgrößen für Antikriechmittel sind demnach:

- Eine gute Löslichkeit in Wasser, wodurch erst der Einsatz im Anmachwasser möglich ist.
- Eine moderate Komplexbildung mit Calciumionen im Größenbereich um $\log(K_B) = 2,5$. Diese moderate Komplexstabilität behindert die Kristallbildung der Gipskristalle nicht, und ermöglicht trotzdem eine Komplexbildung an den Gipskristalloberflächen. Diese Oberflächenbelegung verringert die Lösungsgeschwindigkeit in Wasser. Dies geschieht durch eine bevorzugte Belegung von bestimmten Kristallflächen. In dieser Arbeit wurden die (100) und (001)-Ebene identifiziert. Da in einem polykristallinen Gipskristall jedoch eine hohe Anzahl an unterschiedlichen kristallographischen Flächen auftreten kann, können auch weitere Ebenen möglicherweise für die Anlagerung bevorzugt sein.
- Ebenfalls spielt wohl eine Verstärkung der Gipsmatrix durch „Verkleben“ der Kristalle, wie im TEM beobachtet, eine Rolle. Diese Verstärkung ist eventuell auch ein Grund für die gesteigerte Formstabilität.

Auf Basis dieser an STMP identifizierten Wirkmechanismen wurden neuartige Antikriechmittelkandidaten bzw. Substanzklassen ausgewählt. Als vielversprechende Alternative wurden oberflächenaktive Additive wie Poly(acrylic acid-co-maleic acid) (PAMA) identifiziert. Sie sind wasserlöslich, besitzen mit Maleinsäuregruppen komplexbildende Zentren für Calciumionen mit gleicher Komplexbildungskonstante wie STMP und sie sind toxikologisch unbedenklich. Diese Polymere mussten im Labor auf Basis von reinem REA-Gips den Vergleich mit STMP als dem Antikriechmittel, welches aktuell Stand der Technik ist, nicht scheuen.

6 SUMMARY AND OUTLOOK

In this work, a further and possibly decisive step could be taken towards clarifying the creep mechanism of gypsum and, based on this, ways and strategies could be identified in order to identify new anti-creep agents or to specifically improve existing anti-creep agents. The validity and practicability of the selection criteria for new anti-creep agents was demonstrated by several examples of selections of chemical moieties, to date unknown with respect to their activity as anti-creep agent for gypsum.

The fundament of the investigations was laid with the establishment of standardised measurement setups and procedures as well as with the selection of parameters for an accelerated and reproducible representation of the creep phenomenon, whereby it was ensured that the accelerated creep is comparable to natural, slow creep which usually takes up to several years in gypsum materials. On this basis, innovative investigation methods were developed to characterise the creep behaviour and to analyse it qualitatively and quantitatively. Firstly, a setup and a measuring routine were developed and introduced to track morphological changes during the creep process via scanning electron microscopy. Secondly, test setups for static 3-point bending tests were realized in different solutions and optimized. This enabled the investigation of the correlation between the solubility of gypsum in different media and the resulting creep behaviour. These results were substantiated further by means of laser scanning microscopy. Using these methods, it was possible to identify and confirm the slippage of individual gypsum crystals due to a solution deposition mechanism at locations of high mechanical stress as the predominant creep mechanism of gypsum.

The creep of gypsum is thus decisively determined by an increased humidity in the pores of gypsum, which results in an enlargement of the water layer in the space between the gypsum crystals in the polycrystalline structure. Thus, gypsum crystals can slide more easily against each other under load via the mechanism of the so-called "pressure solution creep". This mechanism could be confirmed by creep tests with different large gypsum crystals in the polycrystalline gypsum body. Thus, the creep velocity results primarily from the number and size of the contact points of the gypsum crystal as well as the solubility of the crystals at these interfaces in the pore liquid.

Particulate, hydraulic and surface-active additives were tested to influence the creep behaviour of gypsum. In particular, the industrial anti-creep agent sodium trimetaphosphate (STMP) was investigated in detail. The mode of action of STMP as a state-of-the-art creeping agent was

demonstrated by EDX mappings and transmission electron microscopy. The decisive influencing variables for anti-creep agents were identified to be the following ones:

- A good solubility in water, which makes it possible to employ the anti-creep agent of choice in the mixing water used to form the gypsum material.
- A moderate complex formation with calcium ions in the size range around $\log(K_B) = 2.5$. This moderate complex stability does significantly not hinder the crystal formation of the gypsum crystals on the one hand, but on the other hand enables a complex formation on the gypsum crystal surfaces. The surface coating which is thereby obtained, reduces the dissolution rate of gypsum in water. This is achieved by a surface coating on only certain crystal surfaces. In this thesis, the (100) and (001) planes were identified to be most preferentially complexed / coated with anti-creep agent.
- A reinforcement of the gypsum matrix by "sticking" the crystals, as observed in-situ via transmission electron microscopy, also plays a role. This reinforcement may ultimately also be a reason for the increased dimensional stability.

Based on these mechanisms which were identified for the state-of-the-art anti-creep agent STMP, novel chemical moieties as potential anti-creep agent candidates were selected. Surface-active additives such as poly(acrylic acid-co-maleic acid) (PAMA) were identified as a promising alternative to STMP. They are water-soluble, contain complexing centres for calcium ions with the same complexing constant as STMP and are toxicologically harmless. Ultimately, in the laboratory, these polymers, based on experiments with pure FGD gypsum, could well compete with the performance of STMP with regard to hinder creep of gypsum.

7 EXPERIMENTALTEIL

7.1 Verwendete Chemikalien

Alle Chemikalien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Die Hersteller der Chemikalien sind im Folgenden entsprechend aufgeführt. Wenn nicht anders gekennzeichnet, wurde bei den Versuchen vollentsalztes (VE) Wasser verwendet.

Chemikalie	Summenformel	Reinheit	Hersteller
REA-Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$		Knauf Gips KG
Natriumchlorid	NaCl	99,8 %	Carl Roth GmbH + Co. KG
Magnesiumchloridhexahydrat	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	technisch	Carl Roth GmbH + Co. KG
Glycerin	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	$\geq 99,7 \%$, wasserfrei	Carl Roth GmbH + Co. KG
Salpetersäure	HNO_3		Fischar Otto GmbH & Co. KG
SiO_2 Nanopartikel			Chemiewerk Bad Köstritz GmbH
Kojisäure	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$	$\geq 98,5 \%$	Sigma-Aldrich
Maleinsäure	$\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$	98 %	Sigma-Aldrich
Natriumtrimetaphosphat	$(\text{NaPO}_3)_3$	99 %	Alfa Aesar GmbH & Co KG
Oxalsäure	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	98 %	Sigma-Aldrich
Natronwasserglas	$\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} = 3 : 1$		Fischar Otto GmbH & Co. KG
(Poly(ethylene-alt-maleic anhydride)	$(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3)_n$		Sigma-Aldrich
Poly(acrylic acid-co-maleic acid) solution			Sigma-Aldrich

7.2 Probenherstellung

7.2.1 Gipsproben für Kriechversuche

Um den Kriechmechanismus von Gips aufzuklären wurden aus $16 \times 4 \times 0,3 \text{ cm}^3$ Gipskörpern kleine Proben ausgesägt und auf eine exakte Dicke geschliffen. Diese Proben sind groß genug, um durch die Formgebung keine maßgebliche mechanische Schädigung zu erfahren und klein genug, um in gängige Analysegerät-Probekammern (z.B. REM, XRD) zusammen mit einem Biegeversuchsaufbau zu passen.

Für die Herstellung der Gipsproben für die Kriechversuche wurde eine Versuchsvorschrift erstellt.

Vorbereitung der Formen: Auf eine Teflonunterlage wird mit Wasser Alufolie absolut plan aufgebracht. Die weiteren Formteile werden feucht auf der Platte verspannt, um keine Knicke, Blasen etc. im Untergrund zu verursachen. Die fertige Form wird auf dem Rütteltisch verspannt.



Abbildung 44: Vorbereitete Teflonform auf Rüttelplatte.

Mischen: Es werden 25 g Calciumsulfathemihydrat abgewogen und mit 17 ml VE-Wasser versetzt und sofort für ca. 10 sec mit einem Teigschaber in einem hydrophob beschichteten Becher homogenisiert. Anschließend wird die Suspension in die Form gegossen (nach max. 30 sec).



Abbildung 45: Edukte vor dem Mischvorgang (links). Gips suspension während des Rüttelns auf der Rüttelplatte (rechts).

Rütteln: Anschließendes Rütteln auf dem Rütteltisch mit einer Auslenkung von 0,7 mm für 2 min. Mit Hilfe einer Drahtschleife wird an den Rändern entlanggefahren, um mögliche Blasen zu entfernen.

Abbinden: Zum weiteren Abbinden wird die Form für 2 h auf einer waagerechten Fläche gelagert.

Trocknen: Nach dem Entbindern werden die Proben bis zur Gewichtskonstanz bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet.

Zusägen und Schleifen: Um den Kriechmechanismus von Gips schnell und reproduzierbar aufzuklären, wurden aus den 16 x 4 x 0,3 cm³ Proben kleine Proben (4 x 1 x 1 cm³) ausgesägt. Die Probe wird von der Probenrückseite (Oberfläche beim Gießen) auf 1 mm mit Hilfe einer Floatglasform wassergekühlt geschliffen.

Trocknen: Nach nochmaligem Trocknen der Probe zur Gewichtskonstanz wird die Probe auf Fehler untersucht und nummeriert.

7.2.2 Gipsproben für Löslichkeitsuntersuchungen.

Es wurden analog zu 7.2.1 würfelförmige Proben für die Untersuchungen der Löslichkeit in unterschiedlichen Medien gegossen, gesägt und geschliffen.

7.3 Kriechversuche

7.3.1 Standardkriechversuch

Ein statischer 3-Punkt-Biegeversuch wurde für Schnellkriechexperimente an polykristallinen Gipsproben angepasst. Die Kriechversuche wurden in einem Klimaschrank bei einer Temperatur von 40 ° C, einer relativen Luftfeuchtigkeit von 96 % und einer mechanischen Belastung von 0,8 N über den Zeitraum von 5 Tagen durchgeführt. Hieraus resultierte eine maximale Zugspannung von ca. 3 N / mm². Der Abstand der Stützstifte betrug 25 mm. Der Durchmesser des Ladestifts und der Stützstifte betrug 10 mm. Der entscheidende Wert zum Vergleichen und Bewerten von Proben war der Durchhang von Gipsproben. Der Durchhang wurde nach eintägiger Entspannung über eine Messuhr gemessen. Der Aufbau ist in Abbildung 46 dargestellt. Abbildung 47 zeigt den Durchhang als die entscheidende Messgröße.

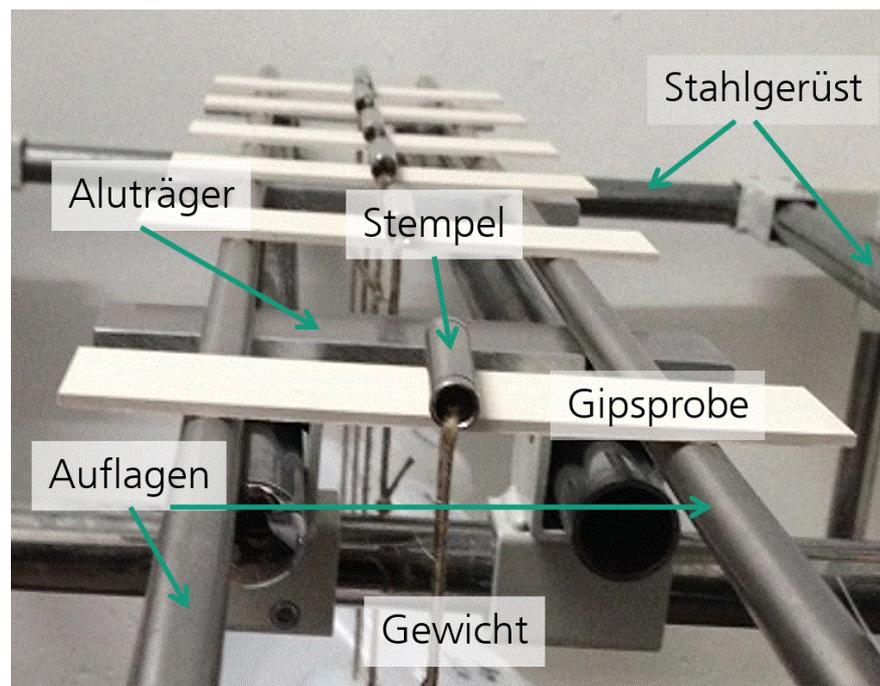


Abbildung 46: Statische Drei-Punkt-Biegeversuche im Klimaschrank.

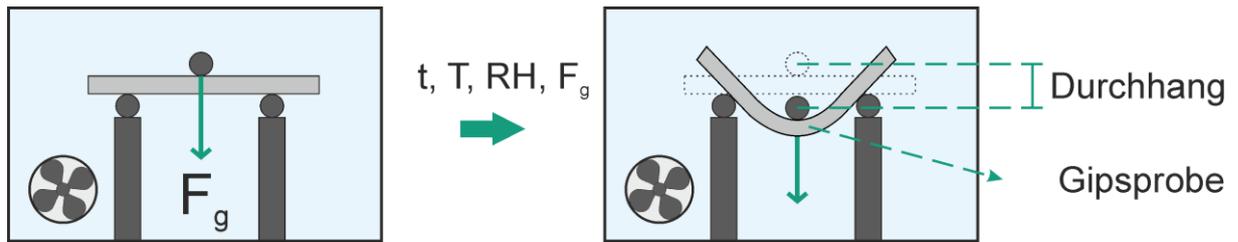


Abbildung 47: Standardkriechtest für Durchhangmessungen an Gipsproben im Klimaschrank. Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[49] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug *et al.*, *Cement and Concrete Research* 107 (2018) 182–187.

Mit dem beschriebenen Aufbau können Proben relativ einfach auf ihr Kriechverhalten untersucht werden. Unterschiedliche Antikriechmittel lassen sich so sehr schnell hinsichtlich ihrer Effektivität einordnen.

7.4 Analysemethodik

7.4.1 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Untersuchungen mit dem Rasterelektronenmikroskop wurden an einer Zeiss Supra 25 SEM mit einer Feldemission von 3 keV durchgeführt. Für die EDX-Untersuchungen wurden eine Feldemission von 10 keV und ein Arbeitsabstand von 8 mm gewählt.

7.4.2 REM-Probenhalter für Kriechversuche von Gipsproben

Für die exakte optische Analyse des Kriechmechanismus von Gips wurde ein Rasterelektronenmikroskop (REM)-Probenhalter entworfen, mit welchem kleine Proben ($4 \times 1 \times 0,1 \text{ cm}^3$) statisch belastet und dabei fest eingespannt werden können. Der Aufbau ist mobil und korrosionsbeständig, um die Probe in verschiedenen Klimata belasten zu können.

Der Probenträger besteht aus einer Grundplatte, auf welche vier Führungsstangen und zwei Gewindestangen angebracht sind. Auf diese Stangen wird eine Lochmaske aufgesteckt. In der Mitte befindet sich ein Stempel mit 1 cm Durchmesser. Die Gipsprobe wird auf dem Stempel mit der Maske fixiert und somit in der Mitte belastet. Mit Hilfe von Gewichten oder Federn kann nun

eine definierte mechanische Kraft auf die Probe gebracht werden. In Abbildung 48 ist der REM-Probenhalter (ohne Belastung) abgebildet.

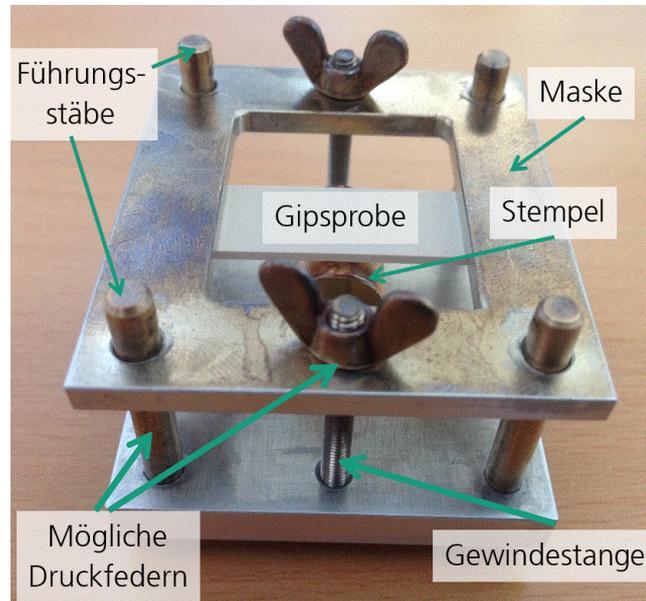


Abbildung 48: REM-Probenhalter für Gipsproben ($4 \times 1 \times 0,1 \text{ cm}^3$). Im Belastungszustand werden unterhalb der Maske um die Führungsstäbe herum Druckfedern angebracht genauso wie oberhalb der Maske um die Gewindestangen. Über die Flügelmuttern können die Druckfedern um die Gewindestangen definiert gespannt werden, um die gewünschte Kraft auf die Gipsprobe aufzubringen.

Für weitere Untersuchungen im REM wurden aus Glas REM-Probenträger für flache und gebogene Proben angefertigt und mit Platin und Leitsilber beschichtet. Hiermit können Proben, ohne vorher an eine Maske geklebt zu werden, im REM vermessen werden.

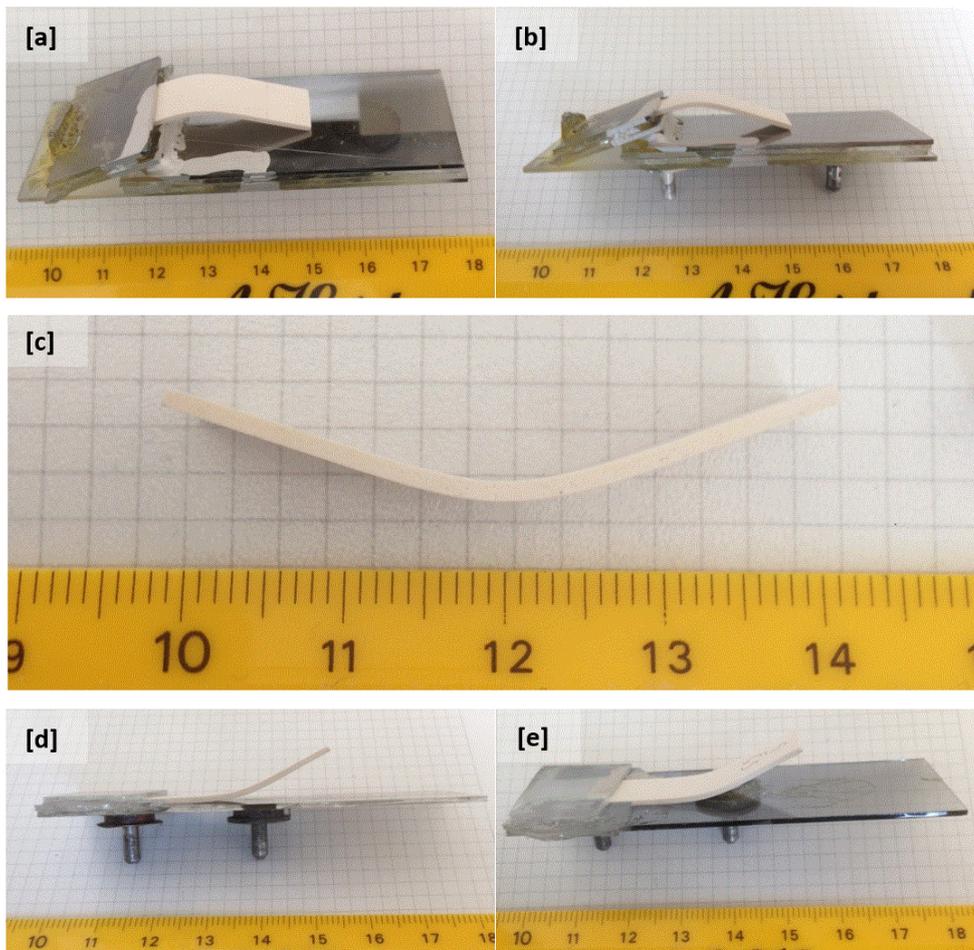


Abbildung 49: REM-Probenhalter für gebogene Proben [a] und [b] zum zerstörungsfreien Einspannen. [c] Kleine Gipsprobe nach 4 d bei 50 °C, 95 % rF und einer mechanischen Belastung von 70 g. [d] und [e] REM-Probenträger für gebogene und flache Zugproben.

7.4.3 Probenpräparation/ Oberflächenbehandlung der Gipsproben

Für die Versuche wurde ein schonendes Schleifverfahren verwendet, ähnlich dem in der Siliciumwafer-Produktion verwendeten Schleifverfahren. Hierbei wird die Probe in einer Form ohne Druck auf einer sich drehenden Schleifscheibe aufschwimmend angebracht und somit schonend auf die entsprechende Dicke abgetragen.

Eine weitere Oberflächenbehandlung, ist die Verwendung von Ultraschall in VE-Wasser. Der Ultraschall greift die Oberfläche an und trägt, je nach Stärke, Aggregate von Gipskristallen von der Probekörperoberfläche ab, welche nicht hinreichend fest mit der Probe verbunden waren. Ziel hierbei ist, in den so zugänglich gemachten Makroporen eine Veränderung der Probe schneller zu erkennen. In Abbildung 50 ist eine geschliffene Probe [a] und eine anschließend mit Ultraschall behandelte Probe [b] gezeigt. Man erkennt, dass der Ultraschall die Oberfläche teilweise abträgt und offene Poren hinterlässt.

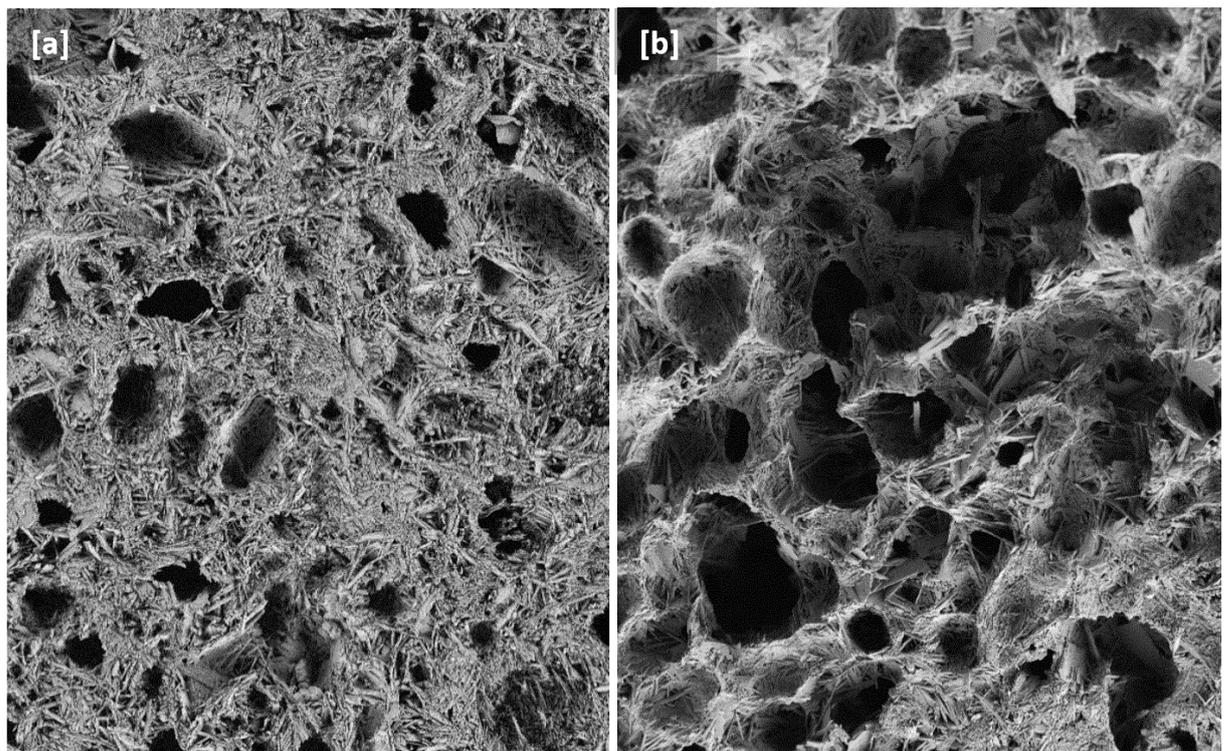


Abbildung 50: Geschliffene Probe ohne [a] und mit [b] anschließender Ultraschallbehandlung in VE-Wasser. Die REM-Aufnahmen wurden mit einer Vergrößerung von 500 bei 3 kV aufgenommen.

7.4.4 Röntgenbeugung (XRD)

Die Einkristalle wurden senkrecht zu den Richtungen [100], [010] und [001] geschnitten, gesägt und poliert. Die Orientierung wurde über Röntgenbeugung gesteuert. Die verschiedenen kristallografischen Stellen wurden 1 Minute in 0,1 M STMP-Lösung getaucht und dreimal 10 Sekunden in entionisiertem Wasser gewaschen.

Röntgenbeugung (XRD) wurde mit einem PANalytical 943006003002 Empyrean Series 2-Röntgendiffraktometer (Cu K α -Strahlung $\lambda = 0,15406$ nm, Schrittgröße 0,00165 2 θ ; Zählzeit 60 s) durchgeführt.

7.4.5 Transmissionselektronenmikroskopie TEM

Um Messungen am hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop des Trinity College in Dublin durchzuführen, wurde Gips in Ethanol gefällt. Anschließend wurde die Suspension aufgeteilt und mit verschiedenen Antikriechmitteln versetzt. Die Charakterisierung mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde unter Verwendung eines TEM FEI Titan durchgeführt, der bei 300 keV betrieben wurde.

7.4.6 Weitere Gerätschaften

Die Standardkriechversuche wurden in einem Klimaschrank SB22 (160) der Firma Weisstechnik durchgeführt. Laser-Scanning-Mikroskop (LSM) und Bilder wurden mit dem konfokalen 3D-Laser-Scanning-Mikroskop VK-X 200 von Keyence aufgenommen.

8 LITERATUR

- [1] A. Scheidegger, C. S. Bürgisser, M. Borkovec, H. Sticher, H. Meeussen, W. van Riemsdijk, *Water Resour. Res.* **1994**, *30*, 2937.
- [2] J. H. v. 't. Hoff, E. F. Armstrong, W. Hinrichsen, F. Weigert, G. Just, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1903**, 45U.
- [3] Bundesverband der Gipsindustrie e. V., *Gipsdatenbuch_2013*, Berlin, **2013**.
- [4] S.-A. Y. Murtazaiev, V. S. Lesovik, D. K.-S. Bataiev, N. V. Chernysheva, M. S. Saidumov, *MAS* **2014**, 9.
- [5] M. D. Butakova, S. P. Gorbunov, *Procedia Engineering* **2016**, *150*, 1461.
- [6] E. A. Pachon-Rodriguez, E. Guillon, G. Houvenaghel, J. Colombani, *Cement and Concrete Research* **2014**, *63*, 67.
- [7] P. Reynaud, M. Saâdaoui, S. Meille, G. Fantozzi, *Materials Science and Engineering: A* **2006**, *442*, 500.
- [8] E. A. Pachon-Rodriguez, E. Guillon, G. Houvenaghel, J. Colombani, *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics* **2011**, *84*, 66121.
- [9] T. Aberle, P. Emmenegger, F. Vallée, L. Herschke, *New Approaches to Increase Water Resistance of Gypsum Based Building Materials*, Drymix Mortar Yearbook, **2010**.
- [10] B. Schug, K. Mandel, G. Schottner, A. Shmeliov, V. Nicolosi, R. Baese, B. Pietschmann, M. Biebl, G. SEXTL, *Cement and Concrete Research* **2017**, *98*, 122.
- [11] A. Goldschmidt, H. J. Streitberger, *BASF Handbuch Lackiertechnik*, **2002**, 339
- [12] kern.de/de/kunststofflexikon aufgerufen am **01.12.2020**
- [13] chemgapedia.de/vsengine/glossary aufgerufen am **11.11.2020**
- [14] E. Badens, S. Veessler, R. Boistelle, D. Chatain, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *156*, 373.
- [15] J. Chappuis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **1999**, *156*, 223.
- [16] C. Pritzel, Y. Sakalli, R. Trettin, *Tagungsband Ibausil* **2015**, 767.
- [17] R. D. Fisher, M. M. Mbogoro, M. E. Snowden, M. B. Joseph, J. A. Covington, P. R. Unwin, R. I. Walton, *ACS applied materials & interfaces* **2011**, *3*, 3528.
- [18] S. de Meer, C. J. Spiers, C. J. Peach, *Journal of the Geological Society* **2000**, *157*, 269.
- [19] S. Zubtsov, F. Renard, J.-P. Gratier, D. K. Dysthe, V. Traskine, *Geological Society, London, Special Publications* **2005**, *243*, 81.
- [20] S. de Meer, C. J. Spiers, C. J. Peach, *Physics and Chemistry of the Earth* **1997**, *22*, 33.
- [21] K. R. McCLAY; *Journal of the Geological Society*, **1977**, *134*, 57-70

- [22] S. de Meer, C. J. Spiers, *J. Geophys. Res.* **1997**, *102*, 875.
- [23] J. Li, G. Li, Y. Yu, *Materials Letters* **2007**, *61*, 872.
- [24] T. Chvatal, *ZKG international* **1975**, 337.
- [25] L. Gaozhong, *ZKG international* **2003**, 87.
- [26] W. Locher, Merkblatt Chemischer Angriff auf Beton; *Deutscher Beton- und Bautechnik-Verein E.V.*, Berlin, **1966**
- [27] G: Römmp, *Lexikon Chemie, 10. Auflage, 1996-1999* Band 2: G. Georg Thieme Verlag
- [28] H. Eick, *Zement Kalk Gips* **1964**, *5*, 169–174.
- [29] J. W. Anthony, R. A. Bideaux, K. W. Bladh, M. C. Nichols, *Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America*, **2001**
- [30] J. Colombani, J. Bert, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2007**, *71*, 1913.
- [31] D. Bosbach, M. F. Hochella, *Chemical Geology* **1996**, *132*, 227.
- [32] J. I. Watters, S. Kalliney, R. C. Machen, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1969**, *31*, 3823.
- [33] M. M. Mbogoro, M. E. Snowden, M. A. Edwards, M. Peruffo, P. R. Unwin, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10147.
- [34] J. Colombani, M. Bellotto, *Ninth International Conference on Creep, (CONCREEP-9)*, **2013**, 22-25.
- [35] D. Bosbach, J. L. Junta-Rosso, U. Becker, M. F. Hochella, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1996**, *60*, 3295.
- [36] G. Azimi, V. G. Papangelakis, *Fluid Phase Equilibria* **2010**, *290*, 88.
- [37] H.-J. Förster, *Chemie Ingenieur Technik* **1972**, *44*, 969.
- [38] F. Wirsching, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, *19*, 137.
- [39] E. Posnjak, *Amer. J. Sci.* **1938**, 247.
- [40] A. A. Bachtijor, *Untersuchungen zur hygro-mechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat : Kornzerfall von Stuckgips im Wasser*, Bauhaus-Universität Weimar.
- [41] G. S. Zaitsev, B. C. Neporent, *J. Exper. Theoret. Phys. USSR* **1955**, 857.
- [42] B. F. Pedersen, d. Semmingsen, *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1982**, *38*, 1074.
- [43] K. OMORI, P. F. KERR, *Geol Soc America Bull* **1963**, *74*, 709.
- [44] W. A. Wooster, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1936**, *94*.
- [45] W. F. Cole, C. J. Lancucki, *Acta Crystallogr B Struct Sci* **1974**, *30*, 921.

- [46] P. F. Schofield, K. S. Knight, I. C. Stretton, *American Mineralogist* **1996**, *81*, 847.
- [47] F. Klockmann, P. Ramdohr, H. Strunz, *Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie. Überarb. u. erw. von Paul Ramdohr u. Hugo Strunz*, 16. Aufl., Enke, Stuttgart, **1978**.
- [48] W. F. de Jong, J. Bouman, *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials* **1939**, *100*.
- [49] B. Schug, K. Mandel, G. Schottner, A. Shmeliov, V. Nicolosi, R. Baese, S. Förthner, B. Pietschmann, M. Biebl, G. SEXTL, *Cement and Concrete Research* **2018**, *107*, 182.
- [50] L. Niemann, *Die Reaktionskinetik des Gipsabbindens. Makroskopische Reaktionsraten und Mechanismen in molekularem Maßstab*. Zugl.: Karlsruhe, Univ., Diss., 2004, Univ; Univ.-Verl., Karlsruhe, **2005**.
- [51] D. Freyer, W. Voigt, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **2003**, *134*, 693.
- [52] A. N. Christensen, M. Olesen, Y. Cerenius, T. R. Jensen, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 2124.
- [53] C. Bezou, A. Nonat, J.-C. Mutin, A.N. Christensen, M. S. Lehmann, *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, *117*, 165.
- [54] F. C. Hawthorne, R. B. Ferguson, *The Canadian Mineralogist* **1975**, 289.
- [55] F. Ahmi, A. Gadri, *Desalination* **2004**, *166*, 427.
- [56] G. M. van Rosmalen, P. J. Daudey, W.G.J. Marchée, *Journal of Crystal Growth* **1981**, *52*, 801.
- [57] C. Fan, H. H. Teng, *Chemical Geology* **2007**, *245*, 242.
- [58] F. Klockmann, *Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie*, **1978**, Enke, Stuttgart
- [59] L. Amathieu, R. Boistelle, *Journal of Crystal Growth* **1988**, *88*, 183.
- [60] G. H. Nancollas, S. T. Liu, *Society of Petroleum Engineers Journal* **1975**, *15*, 509.
- [61] F. Otálora, J. García-Ruiz, *Chemical Society reviews* **2014**, *43*, 2013.
- [62] G. J. Witkamp, J. P. van der Eerden, G. M. van Rosmalen, *Journal of Crystal Growth* **1990**, *102*, 281.
- [63] A. Ersen, A. Smith, T. Chotard, *J Mater Sci* **2006**, *41*, 7210.
- [64] P. K. Mandal, T. K. Mandal, *Cement and Concrete Research* **2002**, *32*, 313.
- [65] spektrum.de/lexikon/physik/sammelkristallisation/12694 Copyright 1998 Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg *aufgerufen am 21.11.2020*
- [66] W. Krönert, P. Haubert, *ZKG international* **1972**, 553.
- [67] W. Krönert, P. Haubert, *ZKG international* **1975**, 238.
- [68] A. N. Knauf, W. Krönert, P. Haubert, *ZKG international* **1972**, 546.

- [69] spektrum.de/lexikon/chemie/kristallisation/5109 Copyright 1998 Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg *aufgerufen am 21.11.2020*
- [70] M. Murat, L. Pusztaszeri, M. Gremion, *Mat. Constr.* **1975**, 8, 377.
- [71] T. A. Hoang, H. M. Ang, A. L. Rohl, *Powder Technology* **2007**, 179, 31.
- [72] M. A. Raines, T. A. Dewers, *Chemical Geology* **1997**, 140, 29.
- [73] S.-T. Liu, G. H. Nancollas, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1971**, 33, 2311.
- [74] J. Christoffersen, M. R. Christoffersen, *Journal of Crystal Growth* **1976**, 35, 79.
- [75] A. A. Jeschke, K. Vosbeck, W. Dreybrodt, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2001**, 65, 27.
- [76] B. Messnaoui, T. Bounahmidi, *Fluid Phase Equilibria* **2006**, 244, 117.
- [77] G. Azimi, V. G. Papangelakis, J. E. Dutrizac, *Fluid Phase Equilibria* **2007**, 260, 300.
- [78] R. Kuechler, K. Noack, T. Zorn, *Ecological Modelling* **2004**, 176, 1.
- [79] C. Monnin, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1990**, 54, 3265.
- [80] A. Haghtalab, M. H. Badizad, *Fluid Phase Equilibria* **2016**, 409, 341.
- [81] Y. Zhang, M. Muhammed, *J. Chem. Eng. Data* **1989**, 34, 121.
- [82] A. Aagli, N. Tamer, A. Atbir, L. Boukbir, M. El Hadek, *J Therm Anal Calorim* **2005**, 82, 395.
- [83] Bauakademie der DDR. Institut für Baustoffe, *Der Baustoff Gips: stoffliche Grundlagen, Herstellung und Anwendung von Gipsbauelementen*, Verlag für Bauwesen, **1978**.
- [84] M. F. Ashby, D. Jones, *Technische Materialien 1: Eine Einführung in ihre Eigenschaften und Anwendungen* **1980**. Pergamonpresse
- [85] H. J. Frost, J. Harold. M. F. Ashby, *Deformationsmechanismus-Karten: Die Plastizität und das Kriechen von Metallen und Keramiken*. **1982** Pergamonpresse
- [86] S. Turner, *Kriechen von Polymermaterialien*, **2001** Oxford: Elsevier Science
- [87] R. Raj, *J. Geophys. Res.* **1982**, 87, 4731.
- [88] W. E. Craker, K. K. Schiller, *Nature* **1962**, 193, 672.
- [89] O. Mügge, *Über Translationen und verwandte Erscheinungen in Krystallen*, **1897**;
- [90] I. A. H. Ismail, S. A. F. Murrell, *Geophysical Journal International* **1976**, 44, 107.
- [91] D. Griggs, *The Journal of Geology* **1939**, 47, 225.
- [92] D. Griggs, *Geol Soc America Bull* **1940**, 51, 1001.
- [93] S. de Meer, C. J. Spiers, *Tectonophysics* **1995**, 245, 171.

- [94] D. J. Barber, P. G. Meredith (Hrsg.) *Deformation Processes in Minerals, Ceramics and Rocks*, Springer Netherlands, Dordrecht, **2012**.
- [95] C. J. Spiers, P. M. T. M. Schutjens in *Deformation Processes in Minerals, Ceramics and Rocks* (Hrsg.: D. J. Barber, P. G. Meredith), Springer Netherlands, Dordrecht, **2012**, S. 334–353.
- [96] S. de Meer, C. J. Spiers, *Tectonophysics* **1999**, *308*, 311.
- [97] D. Hoxha, F. Homand, C. Auvray, *Engineering Geology* **2006**, *86*, 1.
- [98] G. Wendler, H.-J. Freund, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie. 6. Auflage*, **2012** Wiley-VCH, Weinheim.
- [99] R.J.W. Gower, C. Simpson, *Journal of Structural Geology*, **1992**, *14*, 301-314.
- [100] C.W. Passchier, R.A.J. Trouw, *Microtectonics* **1998**.
- [101] R.J. Twiss, E.M. Moores, *Structural Geology, 6.Auflage*, **2000**.
- [102] M.P.C. Weijnen, G. M. van Rosmalen, P. Bennema, *Journal of Crystal Growth* **1987**, *82*, 528.
- [103] M.P.C. Weijnen, G. M. van Rosmalen, P. Bennema, J.J.M. Rijpkema, *Journal of Crystal Growth* **1987**, *82*, 509.
- [104] R. Lacmann, *Chemie Ing. Techn.* **1998**, *70*, 1468.
- [105] R. J. Davey, J. Garside, *From molecules to crystallizers. An introduction to crystallization*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2006**.
- [106] N. B. Singh, B. Middendorf, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **2007**, *53*, 57.
- [107] E. M. Gartner, *Cement and Concrete Research* **2009**, *39*, 289.
- [108] M. J. Ridge, *Nature*, **1958**, 1224.
- [109] M. J. Ridge, G. R. Boell, *J. Appl. Chem.* **1962**, *12*, 241.
- [110] G. H. Nancollas, M. M. Reddy, F. Tsai, *Journal of Crystal Growth* **1973**, *20*, 125.
- [111] J. Sun, L. Wang, G. Yu, *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 2559.
- [112] S. E. Edinger, *Journal of Crystal Growth* **1973**, *18*, 217.
- [113] W. P. Brandse, G. M. van Rosmalen, G. Brouwer, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1977**, *39*, 2007.
- [114] S. van der Sluis, G. J. Witkamp, G. M. van Rosmalen, *Journal of Crystal Growth* **1986**, *79*, 620.
- [115] R. E. Gosselin, E. R. Coghlan, *Archives of Biochemistry and Biophysics* **1953**, *45*, 301.
- [116] T. E. Furia (Hrsg.) *CRC handbook of food additives*, CRC Pr, Boca Raton, **1980**.

- [117] Thomas E. Furia, "CRD Handbook of Food Additives", **1972**.
- [118] P. E. Grattan-Bellew, *American Mineralogist* **1975**, 60, 1127.
- [119] W. Glaubitt, (2010) "DE102010025859B4 - Verwendung einer Aluminiumverbindung als Kleber - Google Patents", zu finden unter <https://patents.google.com/patent/DE102010025859B4/de>, **2012**.
- [120] E. Badens, S. Veessler, R. Boistelle, *Journal of Crystal Growth* **1999**, 198-199, 704.
- [121] M. D., G. Karakay in *Medicinal Chemistry and Drug Design* (Hrsg.: D. Ekinci), InTech, [S.l.], **2012**.

9 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

- Abbildung 1:** a) Schematischer Querschnitt von polykristallinem Gips bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchtigkeitsgraden (RH), wodurch eine Wasserschicht unterschiedlicher Dicke entsteht, b) REM-Aufnahme einer polykristallinen Gipsstruktur mit exemplarischen farbig dargestellten Gipsnadeln. c) Skizze des Drucklösungskriechmechanismus in Bezug auf die Gipsstruktur b). Die Abbildung wurde in B. Schug et al.^[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 98 (2017) 122–129. - 3 -
- Abbildung 2:** Kristallstruktur von Gips (visualisiert mit dem Programm Powdercell 2.0 nach Bachtijor^[14]): Die Schichtstruktur wird mittels Wasserstoffbrückenbindungen (grün) zwischen dem Sauerstoff des Sulfattetraeders und dem Wasserstoff des Kristallwassers stabilisiert. Die Abbildung wurde in B. Schug *et al.*^[15] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug *et al.*, Cement and Concrete Research 107 (2018) 182–187..... - 11 -
- Abbildung 3:** Kristallstrukturen der wichtigsten Calciumsulfat-Wasser-Phasen Blickrichtung [001] und [119]. Die Kristallstrukturen wurden mit dem Programm Powdercell 2.0 visualisiert.^[16–18] - 12 -
- Abbildung 4:** Gipseinkristall mit den häufigst auftretenden Kristallobertflächen. (angelehnt an ^[23])..... - 14 -
- Abbildung 5:** Phasendiagramm Löslichkeit von CaSO₄ in Wasser. (angelehnt an ^[72,74,76,75])..... - 19 -
- Abbildung 6:** Elastische Verformung, reversible und irreversible Kriechverformung nach Be- und Entlastung. (angelehnt an ^[82]) - 21 -
- Abbildung 7:** Gipskristalle im Querschnitt bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit RH. (angelehnt an ^[33,25,8,6,10]) - 28 -
- Abbildung 8:** Pressure solution creep: Postulierter Mechanismus des Kriechverhaltens von Gips über die Steigerung der Löslichkeit bei erhöhter mechanischer Belastung. (angelehnt an)..... - 29 -
- Abbildung 9:** Auslenkung von deformierten Gipsproben als Funktion der Zeit. Das Kriechen erfolgte auf den Versuchsaufbauten im Klimaschrank. Das Messen der Verformung wurden im Nachhinein mittels einer Messuhr mit entsprechender Auflage für Gipsproben vorgenommen - 30 -
- Abbildung 10:** Gebogene Gipsprobe (16 x 4 x 0,3 cm³) nach einer Belastung bei 40 °C, 99 % RH und 5 N über einen Zeitraum von sieben Tagen. - 31 -
- Abbildung 11:** REM-Aufnahme vom Bereich höchster Zugbelastung - 31 -

Abbildung 12: Orientierung der REM Ausschnitte im Bezug zur makroskopischen Gipsprobe. Die Abbildung wurde in B. Schug et al.[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 98 (2017) 122–129. - 34 -

Abbildung 13: Detaillierte REM Studie zu Oberflächenänderungen, verursacht durch das Kriechverhalten von Gips. Aufnahme (a), (c), (e) *vor* und (b), (d), (f) *nach* der Belastung der Gipsprismen für 120 h (50 °C, 96 % RH, 0,8 N). (a), (b): Das Auflösen der Kontaktstellen der Gipskristalle kann beobachtet werden. (c), (d): Kleine Gipspartikel kristallisieren auf einem großen Kristall, welcher durch die Biegung/Belastung gebrochen ist. (e), (f): Abgleiten/Verschiebung einzelner Gipskristalle gegeneinander nach mechanischer Belastung (grüne Pfeile). Die Abbildung wurde in B. Schug et al.[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 98 (2017) 122–129. - 35 -

Abbildung 14: REM-Aufnahmen einer Gipsprobe vor (a) und nach (b) 120 h Lagerung in einem Klimaschrank bei 50 °C und 96% RH. LSM-Bilder dieser Probe vor (c, d) und nach (e, f) Beladung der Probe mit 0,8 N (50 °C, 96% RH, 120 h). Die Bilder (d) und (f) sind Höhenprofile, gemessen mittels Laser-Scanning-Mikroskopie. Die Abbildung wurde in B. Schug et al.[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 98 (2017) 122–129..... - 37 -

Abbildung 15: LSM-Aufnahme der Mitte einer Biegeversuchsprobe vor und nach Beanspruchung über 5 d..... - 38 -

Abbildung 16: Beobachtung der Verschiebung von Gipskristallen gegeneinander unter Dehnung unter dem Transmissionselektronenmikroskop. Zeitaufgelöste Bildserie. Die Mikrographen (a), (b), (c) und (d) wurden im Abstand von einigen Sekunden aufgenommen. Die Abbildung wurde in B. Schug et al.[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 98 (2017) 122–129..... - 39 -

Abbildung 17: REM-Aufnahmen von Gipsproben, abgebunden bei 0 °C (a, c) und 100 °C (b, d) bei verschiedenen Vergrößerungen. In der Mitte sind Aufnahmen von Gipsproben gezeigt, die auf 0 °C und 100 °C eingestellt sind, nachdem sie für 120 Stunden im Standardversuchsaufbau belastet wurden. Die Abbildung wurde in B. Schug et al.[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 98 (2017) 122–129..... - 41 -

Abbildung 18: Skizzen der drei Versuchsanordnungen A, B und C zur Durchführung eines 3-Punkt-Biegetests an Gipsproben. In den Aufbauten wurde der Zutritt der Porenflüssigkeiten zu den Poren verändert. A: In einem Klimaschrank wurden Gipsproben, die vorher in verschiedene Salzlösungen und Säuren getaucht wurden, einer mechanischen Belastung und hoher Feuchtigkeit ausgesetzt. B: Der 3-Punkt-Biegeversuch wurde durchgeführt, während sich die Proben in den unterschiedlich konzentrierten Lösungen befanden, welche vollständig mit Calciumsulfat gesättigt waren. C: Die Proben wurden in einer Barrierefolie mit einer definierten Menge an Lösung versiegelt, während sie sich unter Belastung verformten..... - 43 -

Abbildung 19: Ergebnisse von statischen 3-Punkt-Biegeversuchen mittels Versuchsaufbau A (vgl. Abbildung 18). Die Proben wurden zuvor entweder in 2 M Natriumchlorid (grün), 1 M Magnesiumchlorid (violett), 1 M Salpetersäure (rot), 2 M Salpetersäure (schwarz) oder Wasser (blau) getaucht und getrocknet. Der Durchhang nahm im Laufe der Zeit im Rahmen der Messgenauigkeit linear zu. Die Abbildung wurde in B. Schug et al.[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 98 (2017) 122–129. - 44 -

Abbildung 20: Vergleich zwischen dem Durchhang der Gipsproben in den Aufbauten A, B und C in Abhängigkeit der Konzentration der Salpetersäure in der Porenflüssigkeit. Die Abbildung wurde in B. Schug et al.[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 98 (2017) 122–129. - 46 -

Abbildung 21: Durchbiegung von Gips in Abhängigkeit der Löslichkeit von Gips in der jeweiligen Porenflüssigkeit nach einem Standardkriechversuch. Die Abbildung wurde in B. Schug et al.[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 98 (2017) 122–129. - 47 -

Abbildung 22: Kriechverhalten von Gips: a) Im Bereich hoher Löslichkeit von Gips in seiner Porenflüssigkeit. b) Als Funktion des Wasser-zu-Gips-Verhältnis in der Gipsprobe. Der grüne Punkt zeigt die Referenzgeschwindigkeit mit entionisiertem Wasser als Porenflüssigkeit an. Die Abbildung wurde in B. Schug et al.[10] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 98 (2017) 122–129. - 48 -

Abbildung 23: Anlagerung von SiO₂ Nanopartikel an Stufen im polykristallinen Gips. Die Abbildung wurde in B. Schug et al.[15] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 107 (2018) 182–187. - 52 -

Abbildung 24: REM-Aufnahmen von drei mit STMP-Lösung behandelten Gips-Einkristall-Oberflächen (Inset: Röntgendiffraktogramme der Kristallebenen). Die Abbildung wurde in B. Schug et al.[15] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 107 (2018) 182–187. - 55 -

Abbildung 25: REM-Aufnahme der punktuell mittels EDX-analysierten Oberfläche (010). Die Ergebnisse der EDX Messungen sind im Inset dargestellt. - 57 -

Abbildung 26: REM-Aufnahme der punktuell mittels EDX-analysierten Oberfläche (100). Die Ergebnisse der EDX Messungen sind im Inset dargestellt. - 58 -

Abbildung 27: REM-Aufnahme der punktuell mittels EDX-analysierten Oberfläche (001). Die Ergebnisse der EDX Messungen sind im Inset dargestellt. - 59 -

Abbildung 28: EDX-Mapping des Einkristalls und der drei präparierten Kristallflächen für P (pink; links) und S (türkis; rechts). Der Vergleich ohne Elementen-Mapping ist in der oberen Aufnahme gezeigt. Die Abbildung wurde in B. Schug et al.[15] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 107 (2018) 182–187. - 60 -

Abbildung 29: EDX-Mappings der (100)-, (010)- und (001)-Ebenen von Gipseinkristallen nach dem Tauchen in eine wässrige STMP-Lösung. - 62 -

Abbildung 30: Einheitszelle von Calciumsulfatdihydrat. Nachdruck mit Genehmigung von (Mbogoro *et al.*, Phys. Chem. C, 2011, 115, 10147.)^[45] Copyright (2011) American Chemical Society..... - 63 -

Abbildung 31: REM-Aufnahme einer REA-Gips-Probe mit 0,5 wt% STMP..... - 65 -

Abbildung 32: REM-Aufnahme einer REA-Gips-Probe mit 0,5 wt% Borsäure. - 66 -

Abbildung 33: Löslichkeit (links) und Massenverlust (rechts) von Gips über der STMP Konzentration bzw. eingesetzten Menge von STMP bezogen auf das Gewicht von Calciumsulfathemihydrat. Die Abbildung wurde in B. Schug et al.[15] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 107 (2018) 182–187. - 69 -

Abbildung 34: (001)-Oberfläche eines Gipseinkristalls mit eingeritztem Stern vor (links) und nach (rechts) dem Tauchen in eine wässrige STMP-Lösung..... - 71 -

Abbildung 35:(010)-Oberfläche eines Gipseinkristalls mit eingeritztem Strich vor (links) und nach (rechts) dem Tauchen in eine wässrige STMP-Lösung..... - 71 -

Abbildung 36: Verbindung zwischen Gipsnadeln durch Komplexbildung und Mischkristallbildung. Die Abbildung wurde in B. Schug et al.[15] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 107 (2018) 182–187. - 74 -

Abbildung 37: Verschieben von Gipskristallen mit STMP gegeneinander unter mechanischer Belastung im Transmissionselektronenmikroskop. Die Verklebungen der Kontaktflächen von Gipsnadeln sind mittels grüner Kreise markiert. Die Aufnahmen sind aus einer zeitaufgelösten Bildserie entnommen. Zwischen den Bildern (a), (b), (c) und d ist eine Zeitverzögerung von einigen Sekunden, wie in den Bildern angezeigt. Die Abbildung wurde in B. Schug et al.[15] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 107 (2018) 182–187..... - 75 -

Abbildung 38: REM-Aufnahme einer REA-Gips-Probe mit 0,5 wt% Wasserglas..... - 77 -

Abbildung 39: REM-Aufnahme einer REA-Gips-Probe mit 0,5 wt% Wasserglas..... - 78 -

Abbildung 40: (Hypothetische)Struktur eines Alumatran Netzwerkes.^[47]..... - 79 -

Abbildung 41: REM-Aufnahme einer REA-Gips-Probe mit 0,5 wt% Alumatran..... - 79 -

Abbildung 42: Spröde rissige Alumatran-Schicht auf einer Gipsprobe somit gefüllte Poren und Nadelzwischenräume..... - 80 -

Abbildung 43: Aufbau zur Bestimmung der Komplexbildungskonstante. - 87 -

Abbildung 44: Vorbereitete Teflonform auf Rüttelplatte. - 95 -

Abbildung 45: Edukte vor dem Mischvorgang (links). Gipssuspension während des Rüttelns auf der Rüttelplatte (rechts)..... - 96 -

Abbildung 46: Statische Drei-Punkt-Biegeversuche im Klimaschrank. - 97 -

Abbildung 47: Standardkriechtest für Durchhangmessungen an Gipsproben im Klimaschrank. Die Abbildung wurde in B. Schug et al.[15] veröffentlicht und wird hier mit Erlaubnis von Elsevier wiederverwendet. Originalartikel: B. Schug et al., Cement and Concrete Research 107 (2018) 182–187. - 98 -

Abbildung 48: REM-Probenhalter für Gipsproben ($4 \times 1 \times 0,1 \text{ cm}^3$). Im Belastungszustand werden unterhalb der Maske um die Führungsstäbe herum Druckfedern angebracht genauso wie oberhalb der Maske um die Gewindestangen. Über die Flügelmuttern können die Druckfedern um die Gewindestangen definiert gespannt werden, um die gewünschte Kraft auf die Gipsprobe aufzubringen..... - 99 -

Abbildung 49: REM-Probenhalter für gebogene Proben [a] und [b] zum zerstörungsfreien Einspannen. [c] Kleine Gipsprobe nach 4 d bei 50 °C, 95 % rF und einer mechanischen Belastung von 70 g. [d] und [e] REM-Probenträger für gebogene und flache Zugproben. - 100 -

Abbildung 50: Geschliffene Probe ohne [a] und mit [b] anschließender Ultraschallbehandlung in VE-Wasser. Die REM-Aufnahmen wurden mit einer Vergrößerung von 500 bei 3 kV aufgenommen. - 101 -

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation „Untersuchungen zur Ursache und Beeinflussung des Kriechverhaltens von Gips“ selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den _____

Benedikt Schug