

# **Material- und Verfahrensentwicklung zum Trockenspritzen einer mineralischen Wärmedämmung auf Mikrohohlglaskugelbasis**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften

der Universität Bayreuth

zur Erlangung der Würde

**Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)**

genehmigte Dissertation

von

Stefan Zelder

aus

Arnsberg

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Stefan Schafföner

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Thorsten Gerdes

Tag der mündlichen Prüfung: 07.05.2026

Lehrstuhl Keramische Werkstoffe

Universität Bayreuth

2026

## Kurzfassung

Ein Großteil der Wohngebäude in Deutschland wurde vor dem Inkrafttreten der ersten Wärmeschutzverordnung aus dem Jahr 1977 errichtet. Somit sind diese Gebäude oftmals schlecht bis gar nicht gedämmt und tragen daher erheblich zu den CO<sub>2</sub>-Emissionen des Gebäudesektors bei. Bereits 15 cm Fassadendämmung können den Wärmedurchgangskoeffizienten um bis zu 85 % reduzieren. Allerdings benötigen herkömmliche Dämmstoffe einen ebenen Untergrund, um ihre Dämmwirkung zu entfalten. Daher ist, vor der Applikation, eine aufwendige Vorbereitung der Fassade notwendig, was die Sanierungsdauer deutlich erhöht. Um diese zu senken, wurde im Jahr 2019 ein formfolgender, mineralischer Dämmputz auf Basis von Mikrohohlglaskugeln (MHGK) und Calcium-Sulfo-Aluminatzement (CSA-Zement) entwickelt. Die Verarbeitung erfolgt gegenwärtig mittels Nassspritzen, welches einen hohen Wassergehalt erfordert. Dies führt zu langen Trocknungszeiten und somit ebenfalls zu langen Sanierungsdauern. Als alternatives Verarbeitungsverfahren bietet sich das Trockenspritzen an, welches gegenwärtig in der Betonverarbeitung zum Einsatz kommt. Hierbei wird das Wasser erst kurz vor Düsenaustritt zugegeben, was den Wasser- und Additivgehalt der Pulvermischung deutlich reduzieren kann.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, das Trockenspritzen für die Verarbeitung der mineralischen Dämmung nutzbar zu machen. Zu diesem Zweck wurde das Benetzungsverhalten der MHGK mit Wasser charakterisiert, um die Staubentwicklung beim Trockenspritzen abschätzen zu können. Anschließend wurde die Mischung mittels modifizierter Trockenspritzanlage verarbeitet und die daraus resultierenden Sandwichstrukturen hinsichtlich ihrer Eigenschaften charakterisiert. Abschließend wurde die Nachhaltigkeit der Dämmung in Bezug auf die Carbonatisierung der Zementmatrix sowie die Wiederverwertbarkeit der MHGK untersucht.

Die Charakterisierung des Benetzungsverhaltens der MHGK und des CSA-Zements erfolgte mittels kapillaren Aufstiegsversuchen nach Washburn. Es zeigte sich, dass die MHGK eine hydrophile Oberfläche aufweisen, sodass sich bei Wasserkontakt ein Kontaktwinkel nahe 0° bildet. Es konnte gezeigt werden, dass vor allem die Reproduzierbarkeit der Schüttdichte sowie deren homogene Verteilung über die gesamte Länge der Kapillare entscheidend für die Wiederholgenauigkeit der Messungen ist. Generell konnte gezeigt werden, dass die Benetzbarkeit der MHGK sehr gut ist und somit auch von geringer Staubentwicklung bzw. schneller Agglomeration beim Trockenspritzen ausgegangen werden kann.

Um die für das Trockenspritzen idealen Schichtzusammensetzungen zu ermitteln, wurde anschließend der Einfluss der MHGK auf die Eigenschaften der Dämmschicht untersucht. Dabei hat sich gezeigt, dass die Hydratation des CSA-Zements unter Zugabe von MHGK bereits nach zwölf Stunden vollständig abgeschlossen ist. Aus diesem Grund wurde die Hydratation in den ersten 24 Stunden nach Wasserzugabe mittels ESEM- und Transmissions-XRD-Messungen in einem zwei-Minuten-Intervall untersucht. Die MHGK dienen aufgrund ihrer großen Oberfläche als Nukleationspunkt für die sich bildenden Ettringitkristalle, was zu einem Anstieg der Nukleationsgeschwindigkeit führt. Die große Oberfläche der MHGK führt weiterhin dazu, dass die Ettringitkristalle nicht ausschließlich auf den Klinkerpartikeln wachsen und diese daher nicht vollständig umschließen können. Durch den dauerhaften Kontakt der Klinkerpartikel mit dem Porenwasser ist die Hydratation bereits nach zwölf

Stunden abgeschlossen. Weiteres Kristallwachstum ist anschließend nur noch über die Ostwald-Reifung möglich.

Der Dämmputz wurde im Anschluss mittels Trockenspritzen zu einer Sandwichstruktur verarbeitet. Die Anlagentechnik zum Trockenspritzen wurde für die Verarbeitung der MHGK-haltigen Mischung modifiziert. Insbesondere wurde der Förderluftstrom im Vergleich zur Betonverarbeitung deutlich reduziert, um Kugelbruch in der Schlauchleitung zu verhindern. Zur Bereitstellung der zur Applikation der Masse an die Wand notwendigen kinetischen Energie wurde kurz vor Düsenaustritt ein Zusatzluftstrom zugeführt. Die mittels Trockenspritzen hergestellten Sandwichstrukturen weisen eine um 95 % höhere Wärmeleitfähigkeit sowie eine um 120 % höhere Dichte auf als die vergleichbare nassgespritzte Struktur. Es konnte gezeigt werden, dass einerseits der hohe Luftvolumenstrom zu einer nachträglichen Verdichtung der Schicht führt und andererseits die MHGK teilweise nicht in Agglomeraten gebunden sind und über die leichte Staubentwicklung entweichen. Weiterhin kann die lange Trockenförderstrecke mit zu vermehrtem Kugelbruch führen. Diese Faktoren führen zu einem lokal höheren Zementanteil, wodurch sich die Dichte sowie die Wärmeleitfähigkeit der Struktur erhöhen.

Abschließend wurde die Nachhaltigkeit der Dämmung einerseits anhand der CO<sub>2</sub>-Aufnahmegeschwindigkeit und andererseits durch die Wiederverwendung der MHGK untersucht bzw. bewertet. Zur Bestimmung der Carbonatisierung wurden unterschiedliche Dämmputzproben analysiert. Es wurde eine Probe aus einer Fassade entnommen, welche für zwei Jahre unter ungünstigen Witterungsbedingungen gealtert ist. Die Vergleichsprobe wurde für 4 Jahre im Innenraum unter kontrollierten Bedingungen gelagert. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Probe der Fassade bereits nach zwei Jahren nahezu vollständig carbonatisiert ist, während die Vergleichsprobe eine Carbonatisierungsrate von ca. 76 % aufwies. Es konnte gezeigt werden, dass die offene Porosität und der damit verbundene ungehinderte Zugang von CO<sub>2</sub> und Feuchtigkeit zu den Ettringitkristallen für die hohe Carbonatisierungsrate verantwortlich ist. Trotz der hohen Carbonatisierungsrate war die verbleibende Festigkeit der Dämmung immer noch hoch genug, um ein Ablösen der Schicht von der Fassade zu verhindern.

Neben der Carbonatisierung wurde erstmals auch die Wiederverwertung der MHGK am Ende der Lebensdauer der Dämmung untersucht. Mittels Temperaturbehandlung konnte die Zementmatrix so weit geschwächt werden, dass die MHGK mittels einfachen Mahlverfahren aus der Dämmung gelöst werden konnten. Dabei konnten Recyclingraten von bis zu 21 % intakter MHGK erzielt werden. Die Zugabe von bis zu 20 % an wiedergewonnenen MHGK zu neuem Dämmputz hatte keinen Einfluss auf die Mikrostruktur oder die Eigenschaften der Dämmung.

In dieser Arbeit konnte erstmals gezeigt werden, dass das Trockenspritzen zum Auftragen einer mineralischen Dämmung auf Basis von MHGK geeignet ist. Die Dämmung von Altbaufassaden kann in einem Arbeitsschritt und damit schneller erfolgen, wodurch die Sanierungsrate deutlich gesteigert werden könnte.

## Abstract

The majority of residential buildings in Germany were constructed before the first thermal insulation ordinance came into force in 1977. As a result, these buildings are often poorly insulated or not insulated at all, and therefore contribute significantly to CO<sub>2</sub> emissions in the building sector. Just 15 cm of facade insulation can reduce the heat transfer coefficient by up to 85 %. However, conventional insulation materials require a level surface in order to be effective. This means that the facade must be carefully prepared before application, which significantly increases the duration of the renovation work. To reduce this, a form-fitting, purely mineral insulation plaster based on hollow glass microspheres (HGMS) and calcium sulfoaluminate cement (CSA-cement) was developed in 2019. It is currently applied by wet spraying, which requires a high water content. This leads to long drying times and thus also to long renovation times. An alternative processing method is dry spraying, which is currently used in concrete processing. Here, the water is added just before it exits the nozzle, which can significantly reduce the water and additive content of the powder mixture.

The aim of this study was therefore to make dry spraying suitable for use in the processing of mineral insulation. To this end, the wetting behavior of HGMS with water was characterized in order to estimate the amount of dust generated during dry spraying. The mixture was then processed using a modified dry spraying system and the resulting sandwich structures were characterized in terms of their properties. Finally, the sustainability of the insulation was examined in terms of the carbonation of the cement matrix and the recyclability of the HGMS.

The wetting behavior of HGMS and CSA-cement was characterized using Washburn capillary rise tests. It was found that HGMS has a hydrophilic surface, resulting in a contact angle close to 0° when in contact with water. It was shown that the reproducibility of the bulk density and its homogeneous distribution over the entire length of the capillary are particularly crucial for the repeatability of the measurements. In general, it was shown that the wettability of HGMS is very good, so that low dust formation and rapid agglomeration can be assumed during dry spraying.

In order to determine the ideal layer compositions for dry spraying, the influence of HGMS on the properties of the insulation layer was then investigated. It was found that the hydration of CSA-cement with the addition of HGMS is already complete after twelve hours. For this reason, hydration was investigated in the first 24 hours after water addition using ESEM and transmission XRD measurements at two-minute intervals. The HGMS serve as nucleation points for the ettringite crystals that form, thereby increasing the nucleation rate. The large surface area of HGMS also means that the ettringite crystals do not grow exclusively on the clinker particles and therefore cannot completely enclose them. Due to the permanent contact of the clinker particles with the pore water, hydration is already complete after twelve hours. Further crystal growth is then only possible via Ostwald ripening.

The insulating plaster was then processed into a sandwich structure using dry spraying. The dry spraying system was modified for processing the mixture containing HGMS. In particular, the air flow was significantly reduced compared to concrete processing in order to prevent ball breakage in the hose line. To provide the kinetic energy required to apply the mixture to the wall, an additional air flow was supplied shortly before the nozzle outlet. The sandwich structures produced by dry spraying have 95%

higher thermal conductivity and 120% higher density than comparable wet-sprayed structures. It was shown that, on the one hand, the high air volume flow leads to subsequent compaction of the layer and, on the other hand, the MHGK are not partially bound in agglomerates and escape via slight dust formation. Furthermore, the long dry conveyor line can lead to increased ball breakage. These factors lead to a locally higher cement content, which increases the density and thermal conductivity of the structure.

Finally, the sustainability of the insulation was examined and evaluated on the basis of CO<sub>2</sub> absorption rate on the one hand and reuse of HGMS on the other. Various insulation plaster samples were analyzed to determine carbonation. A sample was taken from a facade that had been exposed to unfavorable weather conditions for two years. The comparison sample was stored indoors under controlled conditions for four years. It was found that the sample from the facade was almost completely carbonated after only two years, while the comparison sample showed a carbonation rate of approximately 76 %. It was shown that the open porosity and the associated unhindered access of CO<sub>2</sub> and moisture to the ettringite crystals was responsible for the high carbonation rate. Despite the high carbonation rate, the remaining strength of the insulation was still high enough to prevent the layer from detaching from the facade.

In addition to carbonation, the recycling of HGMS at the end of the insulation's service life was also investigated for the first time. Temperature treatment weakened the cement matrix to such an extent that the HGMS could be removed from the insulation using simple grinding processes. Recycling rates of up to 21 % of intact HGMS were achieved. The addition of up to 20 % recovered HGMS to new insulating plaster had no effect on the microstructure or properties of the insulation.

This work demonstrated for the first time that dry spraying is suitable for applying mineral insulation based on HGMS. The insulation of old building facades can be carried out in a single step and thus more quickly, which could significantly increase the renovation rate.

## **Danksagung**

Diese Arbeit ist im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Keylab Glastechnologie der Universität Bayreuth entstanden. Mein Dank gilt allen, die mich während dieser Zeit unterstützt und zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr.-Ing. Stefan Schafföner für die Übernahme der Betreuung dieser Arbeit. Die fachlichen Diskussionen und die stets konstruktive sowie engagierte Begleitung haben wesentlich zum Fortschritt und zur Qualität dieser Arbeit beigetragen.

Ebenso danke ich Prof. Dr.-Ing. Thorsten Gerdes für die Möglichkeit, diese Arbeit am Keylab Glastechnologie durchführen zu können. Die zahlreichen wertvollen Hinweise und Anregungen waren für das erfolgreiche Gelingen dieser Arbeit von großer Bedeutung.

Ein herzlicher Dank gilt meinen Kolleginnen und Kollegen vom Keylab Glastechnologie für die kollegiale und angenehme Arbeitsatmosphäre. Die zahlreichen fachlichen und fachübergreifenden Gespräche haben die gemeinsame Zeit sehr bereichert. Besonders danken möchte ich Dr.-Ing. Andreas Rosin für die vielen hilfreichen Diskussionen und seine Unterstützung, die insbesondere bei anspruchsvollen Fragestellungen von großer Hilfe war. Frank Bayer danke ich für die zahlreichen Diskussionen im Büro und die gemeinsam verbrachte Zeit. Philipp Rank, Nicolas Hacker, Hamidreza Sharafi, Vera Deinlein und Peter Probst danke ich für die vielen geselligen Abende. Philipp Ponfick danke ich für die wertvolle Unterstützung bei praktischen Herausforderungen während der Laborarbeit. Kerstin Söllner danke ich für das offene Ohr sowie die Unterstützung in vielen organisatorischen Belangen.

Mein Dank gilt auch Lena Geiling vom Lehrstuhl für Werkstoffverfahrenstechnik für die Unterstützung bei den Thermogravimetrie-Messungen. Daniel Leykam danke ich für die Hilfestellungen bei den zahlreichen Hard- und Softwareproblemen sowie de vielen hilfreichen Hinweise.

Darüber hinaus möchte ich mich bei den zahlreichen Studierenden bedanken, die durch ihre Mitarbeit zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Besonders danken möchte ich Valentin Wittmann, Leon Hentschel, Peter Hansen, Sarah Jungwirth und Solomon Akpoyomare.

Abschließend möchte ich mich besonders bei meinen Eltern und meiner Schwester bedanken, die mich während meiner Ausbildung und meines Studiums stets gefördert haben. Ihre fortwährende Unterstützung hat mir meinen bisherigen Lebensweg wesentlich ermöglicht.

Ebenso gilt mein Dank Debora, Lia und Mika, die mich während dieser Zeit begleitet haben und viel Geduld aufbrachten, damit diese Arbeit gelingen konnte. Danke, dass ihr immer für mich da seid und mich in allen Lebenslagen stärkt.

# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	II
Abstract .....	IV
Abbildungsverzeichnis .....	IX
Tabellenverzeichnis.....	XV
Symbolverzeichnis .....	XVII
Abkürzungsverzeichnis .....	XIX
1 Einleitung .....	1
2 Zielsetzung .....	2
3 Grundlagen und Stand der Technik.....	3
3.1 Wärmedämmung von Gebäuden .....	3
3.2 Dämmkonzepte.....	5
3.3 Wärmedämmstoffe .....	5
3.3.1 Bewertungskriterien zu Dämmstoffen.....	7
3.3.2 Organische Dämmstoffe.....	10
3.3.3 Anorganische Dämmstoffe.....	13
3.4 Mikrohohlglaskugelbasierte Gebäudedämmung .....	16
3.4.1 Mikrohohlglaskugeln.....	16
3.4.2 Calcium-Sulfo-Aluminatzement.....	17
3.4.3 Eigenschaften der mikrohohlglaskugelbasierten Gebäudedämmung .....	20
3.5 Verarbeitung zementbasierter Baustoffe .....	23
3.5.1 Nassspritzen.....	24
3.5.2 Trockenspritzen .....	25
3.6 Benetzungsverhalten von Pulvern .....	26
3.6.1 Benetzung von Oberflächen .....	26
3.6.2 Direkte Bestimmung des Kontaktwinkels .....	30
3.6.3 Indirekte Bestimmung des Kontaktwinkels.....	35
3.7 Zusammenfassung.....	40
4 Materialien und Methoden .....	42
4.1 Allgemeine Materialien und Charakterisierungsmethoden .....	42
4.1.1 Materialien.....	42
4.1.2 Charakterisierungsmethoden .....	43
4.2 Methodisches Vorgehen zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Pulvern.....	44

4.3	Methodisches Vorgehen zum Trockenspritzen .....	46
4.4	Methodisches Vorgehen zur Untersuchung der Carbonatisierung .....	50
4.5	Methodisches Vorgehen zur Wiederverwertung der Mikrohohlglaskugeln.....	52
5	Ergebnisse und Diskussion.....	55
5.1	Untersuchungen zum Benetzungsverhalten von CSA-Zement und Mikrohohlglaskugeln ...	55
5.2	Aufbau einer Wärmedämmschicht mittels Trockenspritzen .....	69
5.2.1	Einfluss der Mikrohohlglaskugeln auf die Eigenschaften der Dämmschicht.....	69
5.2.2	Kristallwachstum und Abbindeverhalten .....	75
5.2.3	Trockenspritzen .....	83
5.3	Nachhaltigkeit .....	88
5.3.1	Carbonatisierung.....	89
5.3.2	Recycling der Mikrohohlglaskugeln .....	99
6	Zusammenfassung und Fazit .....	105
	Anhang .....	109
	A Steigversuche.....	109
7	Literaturverzeichnis.....	124
	Eigene Veröffentlichungen.....	145
	Lebenslauf .....	146

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vergleich der Temperaturverteilung in einer gedämmten und einer ungedämmten Ziegelwand.....	4
Abbildung 2: Einteilung der wichtigsten Dämmstoffe in anorganische und organische Dämmungen...	6
Abbildung 3: Marktanteile unterschiedlicher Dämmstoffe in Deutschland für das Jahr 2021. ....	7
Abbildung 4: Einfluss des Recyclings auf das GWP von Glaswolle- und EPS-Dämmplatten. ....	9
Abbildung 5: Bewertung der Eigenschaften von EPS, XPS und holzbasierten Dämmstoffen. ....	13
Abbildung 6: Bewertung der Eigenschaften von Glaswolle, Calciumsilikat und Steinwolle. ....	15
Abbildung 7: Die De- und Rehydratation von Ettringit bei 0,1 bar Druck. ....	19
Abbildung 8: Schematische Darstellung der Carbonatisierung von dichtem und porösem Ettringit. ...	20
Abbildung 9: Mikrostruktur der mineralischen Dämmung. ....	21
Abbildung 10: Schematischer Aufbau des mineralischen Dämmputzes an einer Fassade.....	22
Abbildung 11: Bewertung der Eigenschaften der MHGK-basierten Dämmung.....	23
Abbildung 12: Verarbeitung des mineralischen Dämmputzes mittels Nassspritzen. ....	24
Abbildung 13: Verarbeitung des mineralischen Dämmputzes mittels Trockenspritzen. ....	25
Abbildung 14: Schematische Darstellung des Kontaktwinkels.....	27
Abbildung 15: Grafische Auswertung der OWRK-Methode. ....	29
Abbildung 16: Schematische Darstellung der möglichen Pulverbettpräparationen zur Kontaktwinkelbestimmung. ....	32
Abbildung 17: Schematische Darstellung eines ESEM. ....	33
Abbildung 18: Messung der dispersen Oberflächenenergie von Quarz mittels IGC. ....	38
Abbildung 19: Schema zur grafischen Auswertung der dispersen Oberflächenenergie nach der Schultz-Methode.....	40
Abbildung 20: Partikelgrößenverteilung des CSA-Zements und der MHGK.....	43
Abbildung 21: Skizze des Versuchsaufbau zur Durchführung der Steigversuche. ....	46
Abbildung 22: Blockfließbild zum Verfahrensablauf des Trockenspritzens. ....	49
Abbildung 23: Querschnitt durch die Fassadenkonstruktion des Testgebäudes. ....	51
Abbildung 24: Blockfließbild des Recyclingprozesses zur MHGK-Wiederverwertung.....	53
Abbildung 25: Disperse Oberflächenenergie der MHGK und des CSA-Zements. ....	56
Abbildung 26: Massenzunahme pro Zeit, gemessen mit n-Heptan.....	58
Abbildung 27: Schematische Darstellung des Kurvenverlaufs aus der quadrierten Massenzunahme über die Zeit. ....	59
Abbildung 28: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit, gemessen mit n-Heptan. ....	60
Abbildung 29: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit, gemessen mit n-Heptan, zugeschnitten auf den linearen Bereich.....	61
Abbildung 30: XRD-Diffraktogramm zur Reaktion von CSA-Zement mit n-Octan. ....	64
Abbildung 31: Massenzunahme über die Zeit gemessen mit Leitungswasser und MHGK. ....	67
Abbildung 32: Offene Porosität in Abhängigkeit des CSA-Zementanteils.....	70
Abbildung 33: Rohdichte in Abhängigkeit des CSA-Zementanteils.....	71
Abbildung 34: Biegefestigkeit in Abhängigkeit des CSA-Zementanteils.....	71
Abbildung 35: Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des CSA-Zementanteils.....	72
Abbildung 36: XRD-Analyse der Proben 100C, 90C und 40C.....	74

Abbildung 37: REM-Bilder der Proben 50C und 30C. ....	75
Abbildung 38: Phasenzusammensetzung der Probe 50 Gew.-% CSA-Zement / 50 Gew.-% MHGK. .	77
Abbildung 39: Phasenzusammensetzung des CSA-Zements. ....	78
Abbildung 40: Vergleich der Nukleations- und Kristallwachstumsgeschwindigkeit von Ettringit mit und ohne MHGK. ....	79
Abbildung 41: ESEM-Aufnahmen nach einer Stunde Hydratationszeit. ....	80
Abbildung 42: Links: Probe nach zwei Stunden Hydratation. ....	80
Abbildung 43: Links: Probe nach vier Stunden Hydratation. ....	81
Abbildung 44: Links: Probe nach zwölf Stunden Hydratation. ....	82
Abbildung 45: Links: Probe nach 20 Stunden Hydratation. ....	82
Abbildung 46: Applikation der mineralischen Dämmung mittels Trockenspritzen. ....	84
Abbildung 47: Querschnitt der beiden hergestellten Sandwichstrukturen. ....	85
Abbildung 48: REM-Analyse der trockengespritzten Dämmputzprobe. ....	87
Abbildung 49: XRD-Diffraktogramm der laborgelagerten Proben. ....	90
Abbildung 50: XRD-Diffraktogramm der fassadenseitigen Proben. ....	91
Abbildung 51: Schematische Darstellung der Dämmputzstruktur. ....	92
Abbildung 52: XRD-Diffraktogramm der Probe „24MF1“. ....	93
Abbildung 53: TGA der Proben „24MF1“, „24MI1“ und „1M“. ....	94
Abbildung 54: QMS von gasförmigem CO <sub>2</sub> (M=44 g/mol) während der TGA. ....	94
Abbildung 55: REM-Aufnahme der Probe „1M“. ....	95
Abbildung 56: REM-Aufnahme der Proben „24MF1“ und „24MF2“. ....	96
Abbildung 57: Korngrößenverteilung der recycelten Pulver sowie neuer MHGK. ....	100
Abbildung 58: REM-Aufnahme der Probe aus dem Taumelmischer ohne Mahlkugeln. ....	101
Abbildung 59: REM-Aufnahme der Probe aus dem Taumelmischer mit Mahlkugeln. ....	101
Abbildung 60: REM-Aufnahme der Probe aus der Planetenkugelmühle. ....	102
Abbildung 61: XRD-Diffraktogramm der klassierten MHGK. C: Calcit, G: Gips. ....	102
Abbildung 62: Massenzunahme über die Zeit für n-Octan und CSA-Zement. ....	109
Abbildung 63: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Octan und CSA-Zement. ....	109
Abbildung 64: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Octan und CSA-Zement, zugeschnitten auf den linearen Bereich. ....	110
Abbildung 65: Massenzunahme über die Zeit für n-Nonan und CSA-Zement. ....	110
Abbildung 66: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Nonan und CSA-Zement. ....	111
Abbildung 67: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Nonan und CSA-Zement, zugeschnitten auf den linearen Bereich. ....	111
Abbildung 68: Massenzunahme über die Zeit für n-Decan und CSA-Zement. ....	112
Abbildung 69: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Decan und CSA-Zement. ....	112
Abbildung 70: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Decan und CSA-Zement, zugeschnitten auf den linearen Bereich. ....	113
Abbildung 71: Massenzunahme über die Zeit für n-Undecan und CSA-Zement. ....	113
Abbildung 72: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Undecan und CSA-Zement. ....	114
Abbildung 73: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Undecan und CSA-Zement, zugeschnitten auf den linearen Bereich. ....	114
Abbildung 74: Massenzunahme über die Zeit für n-Dodecan und CSA-Zement. ....	115

Abbildung 75: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Dodecan und CSA-Zement. ....	115
Abbildung 76: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Dodecan und CSA-Zement, zugeschnitten auf den linearen Bereich.....	116
Abbildung 77: Massenzunahme über die Zeit für n-Octan und MHGK. ....	116
Abbildung 78: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Octan und MHGK. ....	117
Abbildung 79: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Octan und MHGK, zugeschnitten auf den linearen Bereich.....	117
Abbildung 80: Massenzunahme über die Zeit für n-Nonan und MHGK. ....	118
Abbildung 81: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Nonan und MHGK. ....	118
Abbildung 82: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Nonan und MHGK, zugeschnitten auf den linearen Bereich.....	119
Abbildung 83: Massenzunahme über die Zeit für n-Decan und MHGK.....	119
Abbildung 84: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Decan und MHGK. ....	120
Abbildung 85: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Decan und MHGK, zugeschnitten auf den linearen Bereich.....	120
Abbildung 86: Massenzunahme über die Zeit für n-Undecan und MHGK.....	121
Abbildung 87: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Undecan und MHGK. ....	121
Abbildung 88: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Undecan und MHGK, zugeschnitten auf den linearen Bereich.....	122
Abbildung 89: Massenzunahme über die Zeit für n-Dodecan und MHGK.....	122
Abbildung 90: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Dodecan und MHGK. ....	123
Abbildung 91: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Dodecan und MHGK, zugeschnitten auf den linearen Bereich.....	123

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einordnung der Kriterien zur Bewertung von Dämmstoffen zur Altbausanierung in eine Bewertungsmatrix. ....	10
Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung des verwendeten CSA-Zements in Gewichtsprozent.....	42
Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der MHGK vom Typ K15 in g/kg. ....	42
Tabelle 4: Kristallphasen und die zugehörige COD-ID zur Durchführung der Rietveld-Verfeinerung.	43
Tabelle 5: Parameter der Heliumpyknometer-Messungen. ....	44
Tabelle 6: Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung der verwendeten Alkane. ....	45
Tabelle 7: Zusammensetzung der unterschiedlichen Proben in Gew.-% und deren jeweiliges Wasser/Pulver-Verhältnis.....	46
Tabelle 8: Zusammensetzung der Deck- und Dämmschichten zur Herstellung der Sandwichstrukturen mittels Trockenspritzen. ....	49
Tabelle 9: Zusammenfassung der Herstellungsbedingungen, der Lagerungsbedingungen sowie des Alters der einzelnen Proben. ....	50
Tabelle 10: Zusammensetzung der einzelnen Proben zum MHGK-Recycling.....	53
Tabelle 11: BET-Messung von CSA-Zement und MHGK mit BET-Oberfläche und Mikroporosität..	56
Tabelle 12: Auswertung der Steigung der Ausgleichsgeraden für die Messung der MHGK und des CSA-Zements mit n-Heptan.....	62
Tabelle 13: Berechneter Geometriefaktor für die Messung mit unterschiedlichen Alkanen für CSA-Zement und MHGK. ....	62
Tabelle 14: Mittelwert der Schüttdichte für die jeweiligen Messreihen.....	63
Tabelle 15: Massestrom infolge Verdampfung für die Alkane in der CSA-Zement Pulverschüttung..	65
Tabelle 16: Berechnete Volumenfraktion der einzelnen Bestandteile der Dämmung. ....	70
Tabelle 17: Rietveld-Verfeinerung der Proben 100C, 90C und 40C .....	74
Tabelle 18: Wärmeleitfähigkeit, Dichte und offene Porosität der Dämm- und Deckschicht sowie der Referenzmessung an einer nassgespritzten Dämmschicht. ....	86
Tabelle 19: Rietveld-Verfeinerung der Proben 1M, 48M_1 sowie 48M_3.....	90
Tabelle 20: Rietveld-Verfeinerung der Proben 24MI1, 24MI2, 24MF und 24MF2. ....	91
Tabelle 21: Dichte und offene Porosität aller untersuchten Proben zur Carbonatisierung.....	96
Tabelle 22: Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Proben zur Carbonatisierung.....	97
Tabelle 23: Jährliche und absolute Aufnahme der prozessbedingten CO <sub>2</sub> -Emissionen durch die Carbonatisierung des CSA-Zements in der mineralischen Dämmung.....	98
Tabelle 24: Dichte der gemahlten Proben und einer unbehandelten Referenz im Vergleich. ....	100
Tabelle 25: Recyclingrate der MHKG bezogen auf die drei Zerkleinerungsverfahren.....	103
Tabelle 26: Offene Porosität, Wärmeleitfähigkeit und Biegefestigkeit der Proben mit recycelten MHGK sowie der Referenz.....	103

## Symbolverzeichnis

### *Symbole mit lateinischen Buchstaben*

<b>Symbol</b>	<b>Einheit</b>	<b>Beschreibung</b>
$A$	$\text{m}^2$	Fläche
$C$	-	Geometriefaktor
$f_1$	-	Flächenanteil des Festkörpers unter dem Tropfen
$f_2$	-	Flächenanteil eingeschlossener Luft unter dem Tropfen
$F_C$	ml/min	Durchflussrate des Trägergases
$G_{ad}^0$	J/mol	Gibbs-Freie-Energie der Adsorption
$G_{ad}^d$	J/mol	Dispersiver Anteil der Adsorption
$G_{ad}^p$	J/mol	Polarer Anteil der Adsorption
$G_{de}^0$	J/mol	Gibbs-Freie-Energie der Desorption
$h$	m	Rohrlänge
$j$	-	Korrekturfaktor für Gaskompression
$k$	$\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$	Wärmedurchgangskoeffizient
$k_V$	-	Korrekturfaktor
$\dot{m}$	kg/s	Massestrom infolge Verdampfung
$m$	kg	Masse
$M$	kg/mol	Molare Masse
$N_A$	1/mol	Avogadro-Zahl
$\Delta p$	Pa	Druckdifferenz entlang des Rohrs
$p$	Pa	Partialdruck des Alkans in der Gasphase
$\Delta p_c$	Pa	Kapillarer Druckunterschied
$p_s$	Pa	Sättigungsdruck des Alkans
$\dot{Q}$	W	Wärmestrom
$r$	m	Rohrinnenradius
$R$	$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	Gaskonstante
$r_k$	m	Radius der Kapillare
$R_{se}$	$(\text{m}^2 \cdot \text{K})/\text{W}$	Wärmeübergangswiderstand äußere Oberfläche
$R_{si}$	$(\text{m}^2 \cdot \text{K})/\text{W}$	Wärmeübergangswiderstand innere Oberfläche
$r_W$	-	Rauhigkeitsfaktor
$t$	s	Zeit
$T$	K	Temperatur
$t_0$	min	Totzeit der Säule
$T_A$	K	Temperatur am kalten Punkt
$T_B$	K	Temperatur am warmen Punkt
$t_R$	min	Retentionszeit der Probe
$\dot{V}$	$\text{m}^3/\text{s}$	Volumenstrom
$V_N$	ml	Netto-Adsorptionsvolumen
$W_{adh}$	$\text{J}/\text{m}^2$	Adhäsionsarbeit

$x$  mm Dicke der Dämmschicht

***Symbole mit griechischen Buchstaben***

$\alpha$	W/(m <sup>2</sup> ·K)	Wärmeübergangskoeffizient
$\alpha_v$	-	Verdampfungskoeffizient
$\gamma_l$	N/m	Oberflächenspannung Flüssigkeit
$\gamma_l^-$	J/m <sup>2</sup>	Elektronendonor-Parameter des Festkörpers
$\gamma_l^+$	J/m <sup>2</sup>	Elektronenakzeptor-Parameter des Festkörpers
$\gamma_l^d$	N/m	Disperser Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit
$\gamma_{lg}$	N/m	Grenzflächenspannung Flüssigkeit/Gas
$\gamma_l^p$	N/m	Polarer Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit
$\gamma_s$	J/m <sup>2</sup>	Oberflächenenergie Festkörper
$\gamma_s^-$	J/m <sup>2</sup>	Elektronendonor-Parameter der Flüssigkeit
$\gamma_s^+$	J/m <sup>2</sup>	Elektronenakzeptor-Parameter der Flüssigkeit
$\gamma_s^d$	J/m <sup>2</sup>	Disperser Anteil der Oberflächenenergie des Festkörpers
$\gamma_{sg}$	N/m	Grenzflächenspannung Festkörper/Gas
$\gamma_{sg}^d$	N/m	Disperser Anteil der Grenzflächenspannung Festkörper/Gas
$\gamma_{sg}^p$	N/m	Polarer Anteil der Grenzflächenspannung Festkörper/Gas
$\gamma_{sl}$	N/m	Grenzflächenspannung Festkörper/Flüssigkeit
$\gamma_s^p$	J/m <sup>2</sup>	Polarer Anteil der Oberflächenenergie des Festkörpers
$\varepsilon$	-	Porosität der Pulverschüttung im Kapillar
$\eta$	Pa·s	Dynamische Viskosität des Fluids
$\theta_c$	°	Cassie-Baxter-Kontaktwinkel
$\theta_w$	°	Wenzel-Kontaktwinkel
$\theta_y$	°	Young-Kontaktwinkel
$\theta$	°	Kontaktwinkel
$\lambda$	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit
$\lambda_{CSA}$	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit der CSA-Zementmatrix
$\lambda_{eff}$	W/(m·K)	Effektive Wärmeleitfähigkeit der mineralischen Dämmung
$\lambda_{MHGK}$	W/(m·K)	Wärmeleitfähigkeit der Mikrohohlglaskugeln
$\mu$	-	Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl
$\rho$	kg/m <sup>3</sup>	Dichte
$\Phi$	-	Parameter der Grenzflächenwechselwirkung
$\phi$	-	Volumenanteil der Mikrohohlglaskugeln

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Beschreibung</b>
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
COD	Crystallography Open Database
CSA-Zement	Calcium-Sulfo-Aluminatzement
EPD	Umweltproduktdeklaration
EPS	Expandiertes Polystyrol
ESEM	Environmental scanning electron microscope
FC	Finite concentration
FID	Flame ionization detector
GC	Gaschromatographie
GEG	Gebäudeenergiegesetz
GWP	Global Warming Potential
HBCD	Hexabromcyclododecan
ID	Infinite dilution
IGC	Inverse Gaschromatographie
KrWG	Kreislaufwirtschaftsgesetz
MAK	Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MHGK	Mikrohohlglaskugeln
OPC	Ordinary Portland Cement
OWRK-Methode	Owens-Wendt-Rabel-Kaelble-Methode
PLA	Pressure limiting aperture
POP	Persistent Organic Pollutants
PUR	Polyurethan
QMS	Quadrupol-Massenspektrometer
REM	Rasterelektronenmikroskop
rF	Relative Luftfeuchtigkeit
SE-Detektor	Sekundärelektronendetektor
TCD	Thermal conductivity detector
TGA	Thermogravimetrische Analyse
U-Wert	Wärmedurchgangskoeffizient
w/z-Wert	Wasserzementwert
XPS	Extrudiertes Polystyrol
XRD	Röntgendiffraktometrie

# 1 Einleitung

Die erste deutsche Wärmeschutzverordnung trat 1977 in Kraft [1]. Derzeit (2025) besteht der Wohngebäudebestand zu 60 % aus Gebäuden, die vor dieser Zeit errichtet wurden [2]. Unter anderem deshalb sind diese Gebäude oftmals schlecht bis gar nicht gedämmt. Dies führt dazu, dass durchschnittlich die doppelte Heizenergie aufgewendet werden muss als bei vergleichbaren Neubauten [3]. Ein Großteil der Heizenergie wird bei diesen Gebäuden über die Fassade bzw. die Dachfläche an die Umgebung abgegeben, was zu hohen CO<sub>2</sub>-Emissionen führt [4]. Daher muss vor allem der Altbaubestand schnell energetisch saniert werden, weshalb die Sanierungsrate von gegenwärtig 0,7 % pro Jahr auf mindestens 2 % pro Jahr gesteigert werden muss [5, 6]. Der Bericht des Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) von 2023 zeigt jedoch auch, dass die Sanierung von Gebäuden einerseits mit einer hohen CO<sub>2</sub>-Einsparung einhergeht, andererseits aber auch vergleichsweise teuer ist [7].

Die Sanierung von Altbauten ist oft mit Schwierigkeiten verbunden. Ihre Fassaden weisen häufig Unebenheiten auf, sind mit Ornamenten verziert oder stehen unter Denkmalschutz. Innenraumdämmungen sind energetisch ungünstiger und können oftmals nicht mit ausreichender Dämmschichtstärke appliziert werden. In Deutschland werden vorrangig Mineralwolle und expandiertes Polystyrol (EPS) als Dämmstoffe eingesetzt [8]. Beide Werkstoffe werden häufig in starren Wärmedämmverbundsystemen verbaut, was bei der Sanierung von Altbauten ein Problem darstellt. Um die guten Dämmeigenschaften zu erhalten, müssen diese Platten flächig auf die Wand geklebt oder geschraubt werden. Insbesondere bei unebenen Wänden in Altbauten erfordert dies in der Regel eine aufwendige Vorbereitung des Untergrunds [9], was zu längeren Bau- und Sanierungszeiten führt.

Aus diesem Grund wurde im Rahmen des BMBF-Forschungsprojekts „EcoSphere“ (Fkz.: 13N13188) im Jahr 2019 ein mineralischer Dämmputz entwickelt. Dieser besteht aus einer Mischung von Mikrohohlglaskugeln (MHGK) und Calcium-Sulfo-Aluminatzement (CSA-Zement) als Bindemittel. Die Masse wird mit Wasser vermengt, über eine Schlauchleitung zu einem Feinputzgerät gefördert und von dort aus mittels Druckluft an die Wand gespritzt. Der Putz haftet mit einer Schichtdicke von ca. 10 cm ohne zusätzliche Hilfsmittel an der Wand und ist, bedingt durch seine schaumartige Konsistenz, formfolgend. Dies ist insbesondere bei der Sanierung von Altbauten von Vorteil, da hier die aufwendige Untergrundbehandlung zumindest teilweise entfallen kann. Insbesondere im Hinblick auf den Brandschutz und die Vermeidung von Schimmelbildung bietet diese Lösung deutliche Vorteile gegenüber einer Dämmung aus expandiertem Polystyrol.

## 2 Zielsetzung

Bei der Verarbeitung des mineralischen Dämmputzes gibt es zwei Nachteile, welche die Applikation der gesamten Wärmedämmung an der Fassade deutlich verzögern und somit zu einer deutlich längeren Sanierungsdauer führen. Einerseits müssen dem Dämmstoff aufgrund der Nassförderung Verzögerer zugegeben werden, um ein vorzeitiges Abbinden der Zementphase während der Förderung zu verhindern. Zusätzlich werden Verflüssiger und aufgrund des hohen Anteils an MHGK eine große Menge Wasser zugegeben, um die pastöse Masse fließfähig zu halten. Dies hat zur Folge, dass die Dämmung nach der Applikation an der Fassade mehrere Tage bis Wochen zum Trocknen benötigt. Während dieser Zeit muss das Gerüst stehen bleiben, da erst nach vollständiger Trocknung die Deckschicht, bestehend aus einem Armierungsgewebe mit Oberputz, aufgetragen werden kann.

Ein Ziel dieser Arbeit besteht daher darin, das Trockenspritzen für die Verarbeitung der mineralischen Dämmung nutzbar zu machen. Beim Trockenspritzen wird das pulverförmige Material erst kurz vor dem Austritt aus der Düse mit fein vernebeltem Wasser benetzt. Durch diese Verarbeitungstechnologie ist einerseits mit einer Reduzierung des Wassergehalts der Dämmschicht und andererseits mit einer Reduzierung der verwendeten Zuschlagstoffe, wie Verzögerer und Verflüssiger, zu rechnen. Allerdings kann es aufgrund der deutlich geringeren Dichte der Pulverpartikel im Vergleich zu Spritzbeton auch zu vermehrter Staubentwicklung kommen.

Aus diesem Grund ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Charakterisierung des Benetzungsverhaltens der Pulvermischung aus Calcium-Sulfo-Aluminatzementklinker und MHGK. Kenntnisse über das Benetzungsverhalten dieser Pulvermischung ermöglichen eine Optimierung der Anlagenparameter des Trockenspritzens sowie gegebenenfalls Anpassungen der Oberflächenspannung oder Viskosität des Wassers. Aufgrund der hohen Oberfläche der MHGK ist eine gute Benetzung zu erwarten, was allerdings auch den Wasserbedarf der Mischung erhöhen könnte.

Abschließend soll die Dämmung hinsichtlich ihrer Nachhaltigkeit bewertet werden. Dies erfolgt einerseits durch die Analyse der CO<sub>2</sub>-Aufnahme über die Lebensdauer der Dämmung. Ziel ist es, ein umfassendes Verständnis der Alterungsprozesse in der Dämmschicht zu erlangen. Aufgrund der hohen offenen Porosität und des geringen Anteils an Zementphase ist eine schnelle Umwandlung der festigkeitsgebenden Phase durch die Carbonatisierung zu erwarten. Die damit verbundene Phasenumwandlung kann zu einem Festigkeitsverlust führen, welcher sich negativ auf die Lebensdauer der Dämmung auswirken würde.

Neben der Carbonatisierung ist der zweite Aspekt die Untersuchung der Recyclingfähigkeit und der Wiederverwendbarkeit der Dämmung am Ende ihrer Lebensdauer. Hierzu soll ein Konzept erarbeitet werden, mit dem sich die MHGK aus dem Dämmstoff herauslösen und wiederverwenden lassen.

### 3 Grundlagen und Stand der Technik

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit den Grundlagen der Gebäudedämmung und stellt bewährte Dämmstoffe einem neuartigen, zementbasierten Dämmstoff gegenüber. Im ersten Abschnitt liegt der Fokus auf der Sanierung von Altbauten. Dabei werden vorhandene Dämmstoffe und deren Dämmkonzept evaluiert und hinsichtlich ihrer Eignung als Altbaudämmstoffe bewertet. Abschließend werden die Dämmstoffe mit dem neuen, mineralischen Dämmputz auf Basis von CSA-Zement und MHGK verglichen. Der zweite Abschnitt stellt Verarbeitungsverfahren für zementbasierte Baustoffe vor, wobei ein besonderer Fokus auf das Trockenspritzen gelegt wird. Aufgrund der zu erwartenden Staubentwicklung bei der Verarbeitung wird im abschließenden Abschnitt der Fokus auf die Benetzung von Partikeloberflächen sowie deren Charakterisierung gelegt.

#### 3.1 Wärmedämmung von Gebäuden

In der Thermodynamik kann Energie auf drei Arten übertragen werden: über mechanische und elektrische Arbeit, über einen Stoffstrom oder durch Wärmeübertragung. Wärme ist dabei als Energie definiert, die über eine Systemgrenze von einem System mit hoher Temperatur zu einem System mit niedriger Temperatur übertragen wird. Der resultierende Wärmestrom wird gemäß Gleichung (1) definiert [10].

$$\dot{Q} = \alpha A (T_B - T_A) \quad (1)$$

In den Wärmestrom  $\dot{Q}$  gehen die Fläche  $A$ , über welche die Wärme an das angrenzende System übertragen wird, der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha$  sowie die Temperaturdifferenz ein. Aus dieser Differenz ergibt sich, dass die Wärme nicht von einer niedrigeren zu einer höheren Temperatur fließt. Daraus lässt sich die Irreversibilität des Prozesses ableiten.

Die Wärmeübertragung kann auf drei verschiedene Arten erfolgen: Wärmeleitung, Konvektion und Wärmestrahlung. Im Bereich der Dämmstoffe ist vor allem die Wärmeleitung von Interesse. Dabei wird die Wärme über Festkörper übertragen. Für eine ebene Wand gilt für den Wärmestrom infolge von Wärmeleitung Gleichung (2) [11].

$$\dot{Q} = -\lambda A \frac{dT}{dx} \quad (2)$$

Dabei bezeichnet  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit, eine Materialeigenschaft mit der Einheit  $W/(m \cdot K)$ . Metalle leiten die Wärme beispielsweise gut, da diese aufgrund ihrer Bindung freie Elektronen aufweisen, die einen schnellen Energietransport ermöglichen. Werkstoffe wie Holz oder geschäumter Kunststoff leiten die Wärme schlecht, da sie oftmals eingeschlossene Luft und keine freien Elektronen aufweisen. Eine niedrige Wärmeleitfähigkeit reduziert die Wärmeübertragung signifikant, weshalb diese Eigenschaft insbesondere für Dämmstoffe von entscheidender Bedeutung ist. Um einen Zusammenhang zwischen Wand- bzw. Dämmstoffdicke und der daraus resultierenden Verringerung der Wärmeübertragung herzustellen, wird der sogenannte Wärmedurchgangskoeffizient verwendet. Der Wärmedurchgang beschreibt die Wärmeübertragung von einem Fluid an einen Festkörper, die Wärmeleitung innerhalb

des Festkörpers sowie die anschließende Wärmeübertragung an ein weiteres Fluid. Der Wärmedurchgangskoeffizient  $k$  kann mathematisch mittels Gleichung (3) beschrieben werden [12]:

$$k = \frac{1}{\frac{1}{R_{se}} + \frac{x}{\lambda} + \frac{1}{R_{si}}} \quad (3)$$

Im Bauwesen wird der Wärmedurchgangskoeffizient mit  $U$  (engl.: *Unit of heat transfer*) bezeichnet. Der  $U$ -Wert ist ein wesentlicher Indikator für den Einfluss einer Wärmedämmschicht auf die Isolation von Gebäuden. Abbildung 1 zeigt den Vergleich des Wärmedurchgangs eines ungedämmten und eines gedämmten Mauerwerks. Die Wärmeleitfähigkeit des Mauerwerks wird mit  $0,85 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  und die Wärmeleitfähigkeit der Dämmung mit  $0,04 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  angesetzt. Die Werte für die Wärmeübergangswiderstände  $R_{se}$  ( $0,04$ ) sowie  $R_{si}$  ( $0,13$ ) sind der DIN EN ISO 6946 entnommen [13]. Der gekrümmte Temperaturverlauf an den Oberflächen ist auf die Annäherung zurückzuführen, dass die Luft in Wandnähe als ruhende Grenzschicht betrachtet wird, sodass die Wärmeübertragung mittels Wärmeleitung erfolgt [12].

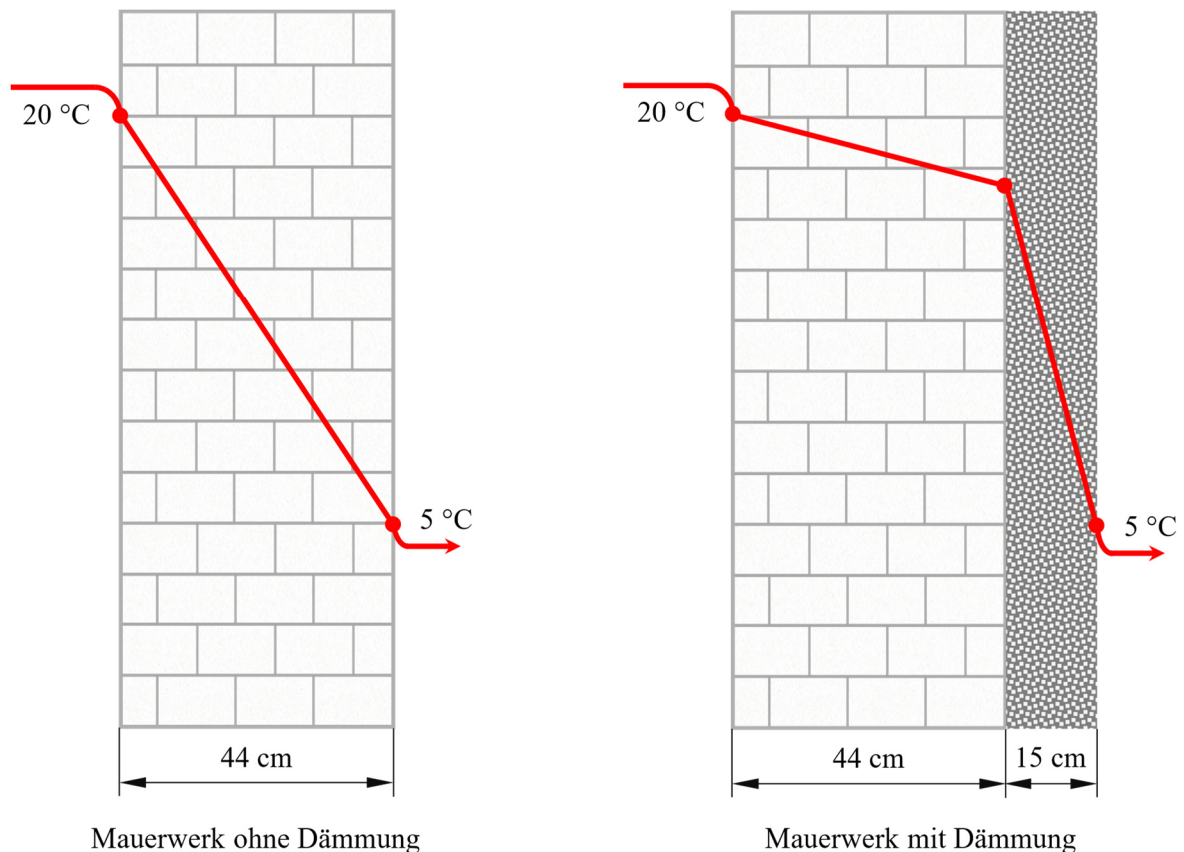


Abbildung 1: Vergleich der Temperaturverteilung in einer gedämmten und einer ungedämmten Ziegelwand.

Anhand von Gleichung (3) kann der  $U$ -Wert für die beiden Anwendungsfälle bestimmt werden. Das Rechenbeispiel verdeutlicht, wie groß der Einfluss einer Wärmedämmung von Gebäuden auf den Wärmedurchgangskoeffizienten ist. Um die Anforderungen des Gebäudeenergiegesetzes (GEG) zu erfüllen, muss der  $U$ -Wert bei der Sanierung von Fassaden mindestens  $0,24 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$  betragen [14].

Dieser U-Wert kann mit einer Dämmschicht von 15 cm erreicht werden. Im Vergleich dazu beträgt der U-Wert der ungedämmten Fassaden  $1,45 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ .

### 3.2 Dämmkonzepte

Je nach Anforderung und zu dämmender Fläche kommen unterschiedliche Dämmkonzepte zum Einsatz. Die Außendämmung wird auf die äußere Wandfläche aufgebracht und anschließend verputzt oder verkleidet. Sie bietet eine hohe Wärmeschutzwirkung, da die gesamte Wand thermisch eingebunden ist, schützt die Bausubstanz vor Witterung und verhindert Wärmebrücken. Nachteile sind hohe Kosten und die Veränderung der Fassadenoptik. Typische Systeme sind Wärmedämmverbundsysteme (WDVS) oder vorgehängte hinterlüftete Fassaden.

Die Innendämmung erfolgt auf der Innenseite der Außenwände und eignet sich besonders für denkmalgeschützte Gebäude, bei denen die Fassade nicht verändert werden darf. Sie ist schnell montiert, birgt jedoch Risiken wie Wärmebrücken und Kondenswasserbildung und reduziert den Wohnraum. Häufig werden Mineralwolle oder Calciumsilikatplatten verwendet.

Die Kerndämmung, wird in den Hohlraum zwischen zwei Mauerschalen eingebracht. Sie ist kostengünstig, schnell nachrüstbar und verändert weder die Innen- noch die Außenoptik. Allerdings ist sie nur möglich, wenn ein Hohlraum vorhanden ist, und ihre Dämmwirkung ist begrenzt. Typische Materialien sind Einblasdämmstoffe wie Perlite, Zellulose oder EPS-Granulat.

Neben der Wanddämmung spielt die Dachdämmung eine zentrale Rolle, da über das Dach erhebliche Wärmeverluste entstehen können. Hier unterscheidet man die Aufsparrendämmung, die über den Sparren angebracht wird, die Zwischensparrendämmung, die zwischen den Sparren liegt, und die Untersparrendämmung auf der Innenseite. Die Wahl hängt von der Dachkonstruktion und dem gewünschten Dämmstandard ab.

Auch die Kellerdeckendämmung ist wichtig, um Wärmeverluste in unbeheizte Kellerräume zu vermeiden. Sie wird meist von unten an die Kellerdecke angebracht und ist eine kostengünstige Maßnahme zur Verbesserung der Energieeffizienz. Alternativ kann eine Perimeterdämmung an den Außenwänden des Kellers erfolgen, um zusätzlich Feuchtigkeitsschutz zu gewährleisten.

Ergänzend können Bodendämmungen in Geschossen oder unter Estrich sowie die Dämmung von Installationsschächten und Leitungen zur weiteren Optimierung beitragen.

### 3.3 Wärmedämmstoffe

Die Zuordnung wichtiger Materialeigenschaften von Wärmedämmstoffen ist in der DIN 4108 zusammengefasst [15, 16]. Darüber hinaus können Dämmstoffe grundsätzlich in zwei Kategorien eingeteilt werden: organische sowie anorganische Dämmstoffe. Diese beiden Gruppen werden wiederum in zwei Untergruppen unterteilt, nämlich jeweils in Dämmstoffe basierend auf natürlichen oder synthetischen Rohstoffen. Der Anteil an synthetischen Zusätzen darf bei als natürlich deklarierten Dämmstoffen 25 % nicht überschreiten [17]. Abbildung 2 zeigt die Zuordnung gängiger Dämmstoffe in eine der oben genannten Kategorien.

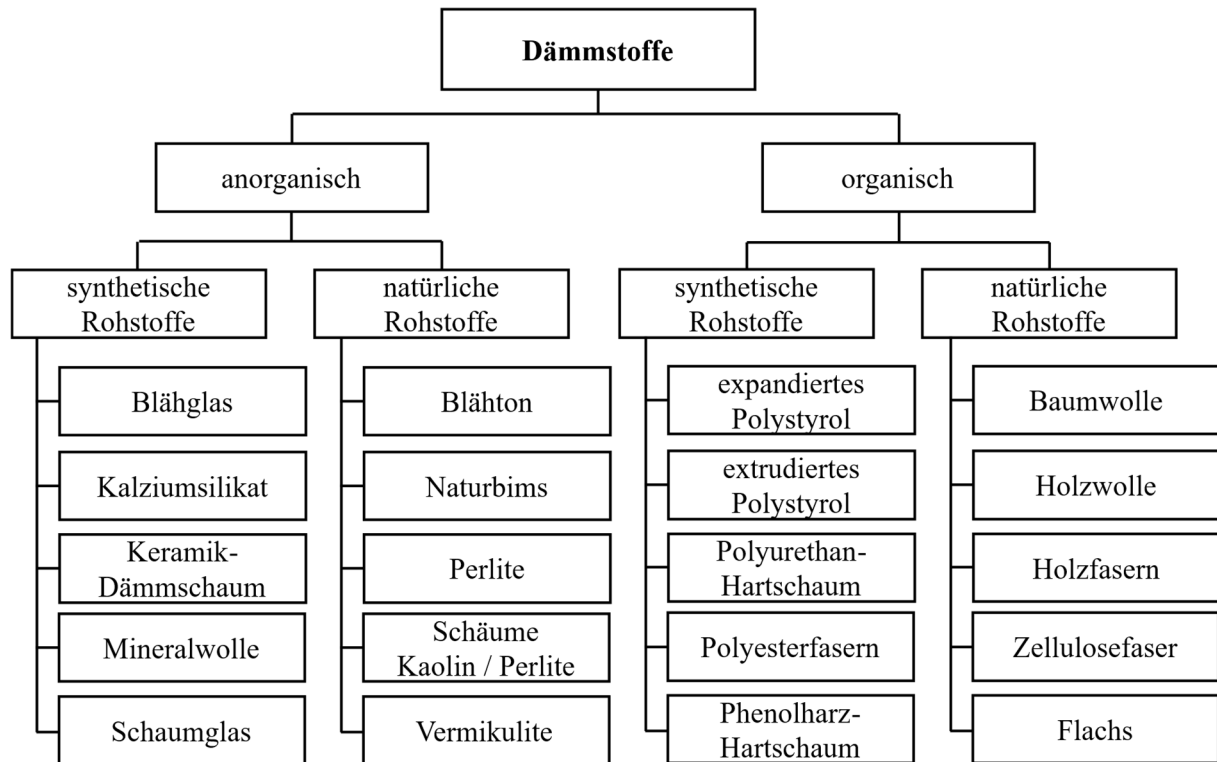


Abbildung 2: Einteilung der wichtigsten Dämmstoffe in anorganische und organische Dämmungen. Abbildung in Anlehnung an [18].

Abbildung 3 zeigt die Marktanteile der Dämmstoffe in Deutschland exemplarisch für das Jahr 2021. In den nachfolgenden Kapiteln werden jeweils drei Vertreter der jeweiligen Kategorisierung basierend auf deren Einsatzvolumen in Deutschland ausgewählt und genauer betrachtet. Die mit Abstand größten Anteile weisen Glas- und Steinwolle sowie expandiertes Polystyrol (EPS) auf. Nur geringe Anteile haben dagegen extrudiertes Polystyrol (XPS), Polyurethan (PUR) sowie Holz und Zellulose. Sonstige Dämmstoffe sind Nischenprodukte und machen einen Anteil von ca. 2% des gesamten Dämmstoffvolumens aus.

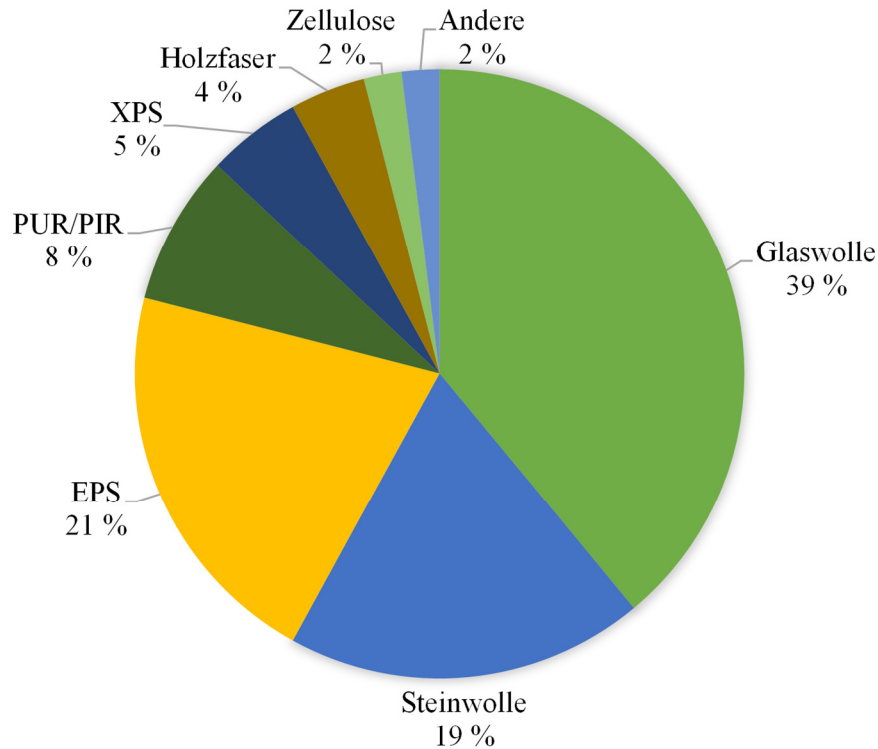


Abbildung 3: Marktanteile unterschiedlicher Dämmstoffe in Deutschland für das Jahr 2021 in Bezug auf das verbaute Volumen [19].

### 3.3.1 Bewertungskriterien zu Dämmstoffen

Im Folgenden werden acht Bewertungskriterien definiert, die vor allem für Fassaden- oder Innenraumdämmung im Bereich der Altbausanierung von Relevanz sind.

#### Wärmeleitfähigkeit

Eine möglichst niedrige Wärmeleitfähigkeit ist die Grundvoraussetzung für die Anwendung als Wärmedämmstoff. Wie bereits dargestellt, resultiert eine geringe Wärmeleitfähigkeit in einer geringen Dämmstoffdicke, was insbesondere für die Altbausanierung vorteilhaft ist. Dadurch können Fassadenelemente und -proportionen erhalten bleiben. Je dicker die Dämmstoffe sind, desto stärker wirkt sich die Sanierung auf das Fassadenbild aus. Die zur Berechnung des U-Wertes genutzten Bemessungswerte der Wärmeleitfähigkeiten von Baustoffen sind in DIN 4108-4 [15] aufgeführt.

#### Wasserdampfdiffusionswiderstand

Der Widerstand gegen Wasserdampfdiffusion ist eine wesentliche Kenngröße für Dämmstoffe im Bereich der Altbausanierung. Durch die Nachdämmung der Fassade kann es im Inneren des Gebäudes schnell zu Schimmelbildung kommen, wenn diese nicht wasserdampfdurchlässig ist. Die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl  $\mu$  kann dabei Werte zwischen 0 (diffusionsoffen) und  $\infty$  (dampfdicht) annehmen. Die experimentelle Charakterisierung der Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl erfolgt gemäß DIN EN ISO 12572 [20]. Die Bemessungswerte für gängige Baustoffe sind in DIN EN ISO 10456 [21] aufgeführt.

### Formfolgende Auftragung

Im Bereich der Altbausanierung ist die formfolgende Auftragungsmöglichkeit für Dämmstoffe aus mehreren Gründen ein wichtiger Aspekt. Die Untergründe bzw. Fassaden von Altbauten weisen häufig Unebenheiten auf, da sie oft verwinkelt sind. Eine formfolgende Auftragung ermöglicht eine direkte Applikation der Dämmung an die Fassade, ohne dass der Untergrund aufwendig vorbereitet werden muss. Neben der schnelleren Sanierungsgeschwindigkeit erlaubt die formfolgende Auftragung auch den Erhalt bzw. das Abbilden von dekorativen Fassadenelementen, welche an Altbaufassaden häufig vorkommen. Aus diesem Grund geht in die Bewertung der Dämmstoffe auch die Art der Applikation mit ein. Dabei wird ein Dämmstoff, der elastisch bzw. formfolgend ist, aber nur als Teil eines Wärmedämmverbundsystems appliziert werden kann, als starr bewertet.

### Entflammbarkeit

Altbauten wurden mit damals gängigen Baustoffen, oftmals Holz, errichtet. Aus diesem Grund sind diese Gebäude besonders anfällig für Brände, was besondere Anforderungen an den Brandschutz mit sich bringt. Bei der Sanierung der Fassade ist daher insbesondere auf die Entflammbarkeit der Dämmung zu achten. Dämmungen werden gemäß der DIN 4102-1 [22] in Brandschutzklassen von A1 (nicht brennbar) bis B3 (leicht entflammbar) eingeteilt.

### Global Warming Potential

Ein geringer CO<sub>2</sub>-Fußabdruck ist ein wichtiges Kriterium bei der Auswahl des richtigen Dämmstoffs. Insbesondere bei Dämmungen, welche eine lange Lebensdauer haben und in hohen Stückzahlen produziert werden, ist ein geringer CO<sub>2</sub>-Fußabdruck unerlässlich. Die Daten zum Global Warming Potential (GWP) der vorgestellten Dämmstoffe wurden dem „Informationsportal Nachhaltiges Bauen des Bundesministeriums für Wohnen, Stadtentwicklung und Bauwesen“ entnommen [23].

### Recyclingfähigkeit

Neben einer energie- und rohstoffarmen Herstellung der Dämmung hat auch die stoffliche Wiederverwertung einen großen Einfluss auf das GWP der jeweiligen Dämmstoffe. Abbildung 4 zeigt exemplarisch den Einfluss der Wiederverwertung auf das GWP anhand von Glaswolle und EPS-Dämmplatten [24]. Es wird deutlich, welchen positiven Einfluss eine Wiederverwendung oder zumindest das stoffliche Recycling auf die Energiebilanz der Dämmungen hat.

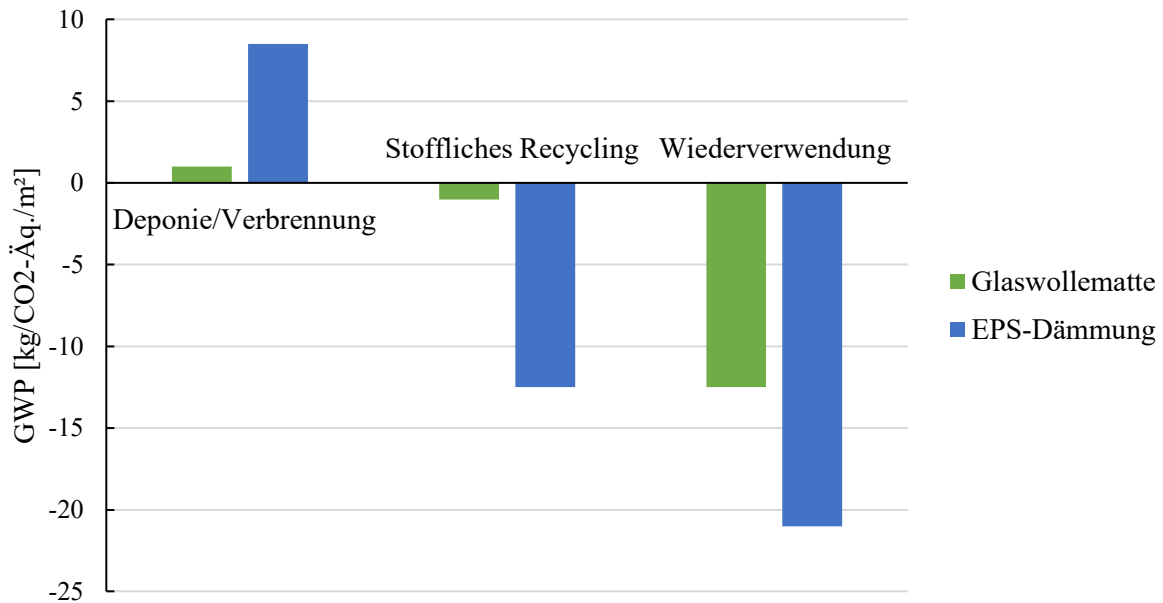


Abbildung 4: Änderung des GWP für Glaswolle- und EPS-Dämmplatten am Ende der Nutzungsdauer. Die Änderung wird anhand der drei Verwertungen Deponie bzw. Verbrennung, stoffliches Recycling sowie Wiederverwendung betrachtet [24].

Aus diesem Grund muss die Wiederverwertbarkeit der Dämmung bereits vor der ersten Anwendung untersucht und nachgewiesen werden. Diese Notwendigkeit wird durch diverse Normen und Verordnungen weiter thematisiert, beispielsweise durch die EU-Verordnung zur Festlegung harmonisierter Vorschriften für die Vermarktung von Bauprodukten [25], das Kreislaufwirtschaftsgesetz (KrWG) oder durch Umweltproduktdeklarationen (EPD) nach DIN EN 15804 [26]. Daher ist auch in Zukunft eine noch stärkere Fokussierung der Dämmstoffbranche auf Kreislaufwirtschaft zu erwarten. Die Bewertung der Recyclingfähigkeit der jeweiligen Dämmstoffe wurde anhand [24, 27] und des „Ökologischen Baustoffinformationssystems“ [28] vorgenommen und betrachtet ausschließlich das Recycling der jeweiligen Dämmung am Ende ihrer Lebensdauer.

### Rohstoffverfügbarkeit

Die Verfügbarkeit der Rohstoffe zur Dämmstoffherstellung wird ebenfalls zur Bewertung der Dämmstoffe zur Altbausanierung herangezogen. Für die Bewertung wurden die beiden Kriterien „Rohstoffverfügbarkeit“ sowie „Kritikalität des Rohstoffs“ jeweils zu 50 % gewichtet [29].

### Energetische Amortisation

Die energetische Amortisation ist ein wichtiger Faktor für den Nutzen der Dämmung hinsichtlich der eingesparten Heizenergie in Bezug auf die bei der Herstellung der Dämmung eingesetzte Energie. Die durchschnittliche energetische Amortisation der jeweiligen Dämmung wurden mit Daten aus dem „Informationsportal Nachhaltiges Bauen des Bundesministeriums für Wohnen, Stadtentwicklung und Bauwesen“ berechnet [23]. Hierzu wurde ein U-Wert von 0,23 W/(m<sup>2</sup>·K) angenommen.

Die Beurteilung der Eignung von Dämmstoffen zur Altbausanierung erfolgt mittels einer Bewertungsmatrix, die auf den oben genannten Kriterien basiert. Die Bewertung erfolgt auf einer Skala von 1 (schlecht bzw. hoch) bis 6 (gut bzw. niedrig). Tabelle 1 zeigt die Zuordnung der Eigenschaften

der einzelnen Bereiche zu den Bewertungskriterien von 1 bis 6. Ein idealer Altbaudämmstoff würde in Summe einen Wert von 48 erzielen.

Tabelle 1: Einordnung der Kriterien zur Bewertung von Dämmstoffen zur Altbausanierung in eine Bewertungsmatrix von 1 (schlecht bzw. hoch) bis 6 (gut bzw. niedrig). Aufgrund der großen Unterschiede ist die Zuordnung des GWP und der Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl nicht linear.

Kriterium	1	2	3	4	5	6
Wärmeleitfähigkeit [W/(m·K)]	≤ 0,042	≤ 0,040	≤ 0,038	≤ 0,036	≤ 0,034	≤ 0,032
Formfolgende Auftragung	starr			→		form- folgend
Brandverhalten nach DIN 4102-1	B3		B2	B1	A2	A1
GWP [kg CO <sub>2</sub> eq]	≤ 600	≤ 400	≤ 200	≤ 120	≤ 60	≤ 0
Wasserdampfdiffusions- widerstandszahl	≤ 300	≤ 150	≤ 100	≤ 70	≤ 40	≤ 1
Energetische Amortisation [Jahre]	≤ 5,4	≤ 4,4	≤ 3,4	≤ 2,4	≤ 1,4	≤ 0,4
Rohstoffverfügbarkeit	begrenzt			→		hoch
Recyclingfähigkeit	schlecht			→		gut

Im Folgenden werden die nach Abbildung 3 am häufigsten verwendeten Dämmstoffe kurz beschrieben. Anschließend werden sie anhand der Bewertungsmatrix eingeordnet und bewertet.

### 3.3.2 Organische Dämmstoffe

Zu den prominentesten Vertretern synthetischer, organischer Dämmstoffe zählen die Polystyrole wie EPS und XPS. Im Bereich der natürlichen, organischen Dämmstoffe kommen vor allem holzbasierte Dämmungen zur Anwendung. Im Folgenden werden diese drei Dämmstoffarten kurz vorgestellt und hinsichtlich ihrer Eignung für die Dämmung von Altbauten bewertet.

#### Expandiertes Polystyrol

Die Herstellung dieser Dämmung erfolgt aus dem Polymer Polystyrol. Im Zuge der Granulatherstellung werden dem Polystyrol ein Treibmittel, in der Regel n-Pentan [30], sowie ein Flammschuttmittel beigemischt. Bis zum Jahr 2016 wurde als Flammschuttmittel Hexabromcyclododecan (HBCD) verwendet. Gemäß dem Stockholmer Übereinkommen über persistente organische Schadstoffe (engl.: *persistent organic pollutants*, POP) von 2001 wurde HBCD als POP identifiziert, der sich durch eine hohe Persistenz in der Umwelt auszeichnet und nur langsam abgebaut wird [31]. Die EU hat diese Einordnung in der Verordnung „(EG) Nr. 850/2004“ [32] festgehalten, wodurch HBCD ab dem Jahr 2016 nur noch unter strengen Auflagen eingesetzt werden darf. Als einzige Ausnahme galten einige Zeit EPS und XPS-Dämmstoffe. Seit 2019 ist die Verwendung von HBCD in EPS und XPS auf Ausnahmefälle beschränkt, z. B. wenn HBCD-haltiges Recyclingmaterial bei der Herstellung eingesetzt wird [33]. Seit 2014, als ein Verbot von HBCD absehbar war, wird Bromiertes Styrol-Butadien-Copolymer (PolyFR) als alternatives Flammschuttmittel für EPS und XPS verwendet [34].

Die Herstellung der Dämmplatte erfolgt in zwei Schritten. Zunächst wird das Granulat mithilfe von Wasserdampf durch das Verdampfen des Treibmittels expandiert, wobei sich das Volumen um das 20 bis 50-Fache vergrößert. Im zweiten Verfahrensschritt werden die so geblähten Partikel ein weiteres Mal mit Wasserdampf behandelt. Dies führt einerseits zu einer weiteren Expansion und andererseits zu einem Verschmelzen der einzelnen Partikel zu einem homogenen Schaum mit überwiegend geschlossenzelliger Struktur. Der Werkstoff ist witterungs-, aber nicht UV-beständig [35], sodass die Dämmung nach dem Anbringen abgedeckt werden muss. Dies geschieht in der Regel mit einer Armierung und einem Deckputz.

Die Anwendung von EPS reicht von Dämmungen der Fassade über die Decke bis zum Dach. EPS wird ebenfalls als Trittschalldämmung eingesetzt.

### **Extrudiertes Polystyrol**

Das Polystyrolgranulat wird mit einem Treibmittel, meistens CO<sub>2</sub>, sowie einem Flammhemmer (PolyFR) versetzt [36]. Das Granulat wird aufgeschmolzen und anschließend extrudiert. Bei Düsenaustritt expandiert das XPS und bildet einen geschlossenzelligen Schaum. Bis zum Jahr 2002 wurde als Treibmittel Fluorcarbone bzw. Chlorfluorcarbone eingesetzt. Diese Gase sind als Treibhausgase klassifiziert und seit 2002 verboten. Aufgrund der Geschlossenzelligkeit der XPS-Schäume verbleiben diese Treibmittel in den Dämmungen und werden erst bei Beschädigung der geschlossenzelligen Schaumstruktur oder beim Entsorgen freigesetzt. Aus diesem Grund zählen alte XPS-Dämmplatten als Sondermüll [37].

Aufgrund ihrer geschlossenzelligen Struktur sind XPS-Dämmplatten besonders unempfindlich gegen Feuchtigkeit. Das Einsatzgebiet dieser Dämmung unterscheidet sich daher von dem der EPS-Dämmung dahingehend, dass XPS vor allem zur Dämmung von Flachdächern, Böden und als Sockeldämmung eingesetzt wird.

### **Holzfasern**

Für die Herstellung von Dämmstoffen aus Holz werden in der Regel Nadelhölzer verwendet. Dies ist einerseits bedingt durch die hohe Verfügbarkeit, andererseits durch die hohe Festigkeit der Fasern. Die Hölzer, zumeist Schwarten, Spreißel, Hackschnitzel oder anderweitiger Holzabfall aus der Holzbearbeitung, werden im Produktionsprozess zuerst mit Wasserdampf behandelt und anschließend mechanisch zerkleinert [38]. Anschließend gibt es zwei Methoden, um Holzfaserdämmplatten herzustellen. Beim Nassverfahren werden die Holzfasern mit Wasser zu einem Brei vermischt. Anschließend werden Zusatzstoffe hinzugefügt und die Mischung wird mechanisch zu Platten gepresst. Im nächsten Schritt werden die Platten bei 160 °C bis 220 °C getrocknet und konfektioniert. Alternativ dazu kann das sogenannte Trockenverfahren angewendet werden. Dabei werden die Holzfasern nach dem Zerkleinern getrocknet und anschließend unter Zugabe von PUR-Harz zu Platten gepresst. Abschließend werden die Platten mit einem Dampf-Luft-Gemisch getrocknet. Um flexible Holzdämmplatten herzustellen, können im Trockenverfahren anstelle von PUR-Harz auch Textilfasern als Bindemittel hinzugegeben werden. Das anschließende Härten erfolgt mittels Heißluft, wobei die textilen Fasern oberflächlich aufschmelzen und so für die mechanische Festigkeit sorgen [39, 40].

Holzfaserdämmungen finden vor allem als Wärmedämmung für Dach, Boden oder als Wärmedämmverbundsystem Verwendung.

### *Eigenschaften und Vergleich mit idealem Dämmstoff*

Die Bewertung von EPS, XPS und Holzfasern anhand der Kriterien aus Tabelle 1 ist in Abbildung 5 dargestellt. Es ist auffällig, dass die Wärmeleitfähigkeit der drei Dämmungen in einem guten Bereich liegt. Unterschiede zeigen sich jedoch in den anderen Kategorien. Eine formfolgende Auftragung von EPS- und XPS-Dämmplatten ist nicht möglich. Holzfasern sind flexibel, weshalb geringe Unebenheiten durch die Dämmplatte ausgeglichen werden können. Aufgrund ihrer organischen Rohstoffe sind alle drei Dämmungen in der Brandschutzklasse B einzuordnen. Beim GWP schneiden Holzfaserdämmungen mit Abstand am besten ab, während die polymeren Dämmstoffe hier eher im oberen Bereich anzusiedeln sind. Die Wasserdampfdiffusionswiderstandszahl ist insbesondere für XPS und EPS sehr hoch. In Bezug auf XPS ist dies auch gewollt, da diese Dämmung oft als Sockeldämmung eingesetzt wird, wo keine Diffusion von Wasserdampf erwünscht ist. Im Gegensatz dazu sind Holzfaserdämmplatten nahezu diffusionsoffen.

Die energetische Amortisation wird im Vergleich der drei Dämmungen bei Holzfaserdämmstoffen am schnellsten erreicht. Die Recyclingfähigkeit von EPS und XPS ist schlecht bewertet, da es aufgrund der langen Lebensdauer derzeit kaum Konzepte zur stofflichen Wiederverwendung der Dämmungen gibt. EPS und XPS werden derzeit hauptsächlich thermisch verwertet, was auf die Zugabe von HBCD in älteren Dämmstoffen zurückzuführen ist. Auch holzfaserbasierte Dämmungen lassen sich schlecht recyceln, da die zugesetzten Additiven eine sortenreine Trennung aufwendig und damit wirtschaftlich unattraktiv machen. Hinsichtlich der Verfügbarkeit der Rohstoffe schneiden Holzfasern am besten ab, da der Rohstoff nachwachsend und lokal verfügbar ist. Allerdings ist der Holzbedarf auch in anderen Branchen groß, sodass es auch hier zu Versorgungsengpässen kommen kann.

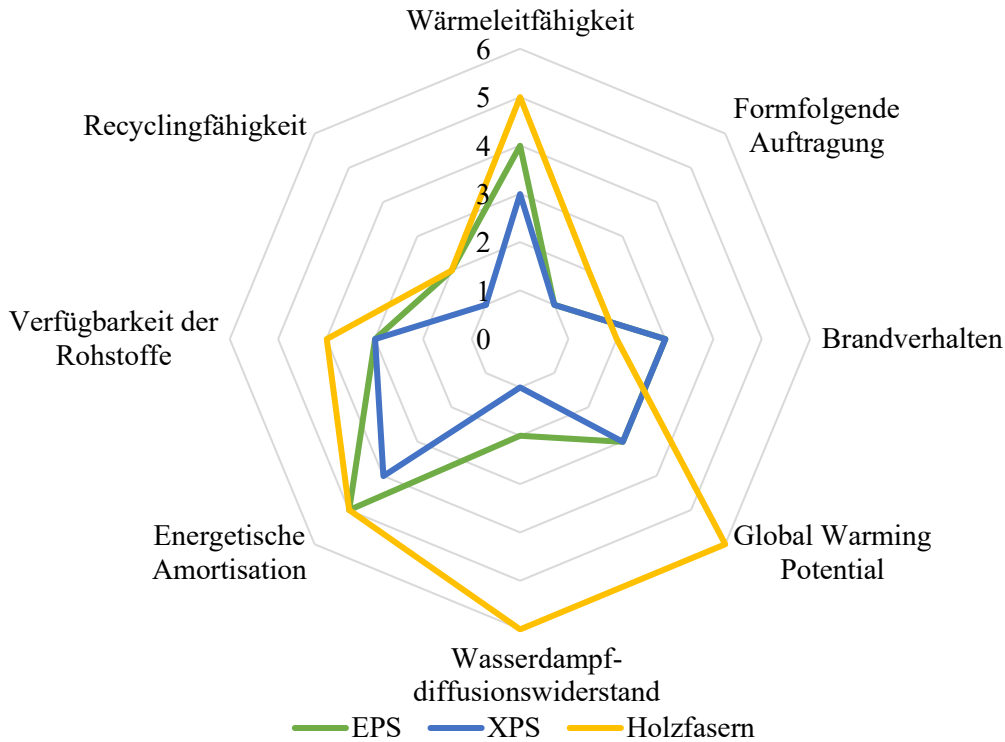


Abbildung 5: Einordnung der Eigenschaften von EPS, XPS und holzbasierten Dämmstoffen in die Bewertungsmatrix [41–43]. Der ideale Altbau-dämmstoff würde in allen Kategorien mit 6 bewertet werden.

### 3.3.3 Anorganische Dämmstoffe

Im Bereich der anorganischen Dämmstoffe spielt vor allem die Mineralwolle eine übergeordnete Rolle. Neben Glas- und Steinwolle wird aber auch Calciumsilikat als Dämmstoff in Altbauten eingesetzt. Alle drei Dämmungen basieren auf synthetischen Rohstoffen.

#### Glas- und Steinwolle

Dämmungen aus Glas- bzw. Steinwolle werden unter dem Oberbegriff der Mineralwolle zusammengefasst. Für die Herstellung dieser Dämmungen werden üblicherweise zwei Verfahren verwendet, das Schleuderverfahren und das Blasverfahren. Grundlage für beide Verfahren ist eine Schmelze, bei der die Rohstoffe bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 1600 °C (Glaswolle) bzw. zwischen 1400 °C und 1600 °C (Steinwolle) geschmolzen werden. Beim Schleuderverfahren wird die Schmelze in einem dünnen Strahl auf eine schnell rotierende Scheibe getropft, welche sich am Rand nach oben wölbt. Dieser ist mit dünnen Löchern ausgestattet, durch die die Schmelze über die Zentrifugalkraft gedrückt wird. Somit entstehen viele, sehr dünne Fasern, welche anschließend aufgefangan und weiterverarbeitet werden. Alternativ wird die Schmelze auf rotierende Walzen getropft. Durch die Zentrifugalkräfte erfolgt auch hierbei eine Zerfaserung der Schmelze zu sehr dünnen Fasern. Beim Blasverfahren wird die Schmelze als dünner Strahl ausgetragen und unmittelbar nach dem Austritt aus der Düse durch einen starken Gas- bzw. Luftstrom zerfasert. Diese beiden Verfahren können auch kombiniert werden. So wird zum Beispiel nach dem Zerfasern mittels rotierender Scheibe ein starker Gas- bzw. Luftstrom angelegt, um den Faserdurchmesser weiter zu verfeinern. Zu beachten ist, dass die in der Mineralwolle genutzten Fasern einen Durchmesser von 3 µm nicht unterschreiten dürfen, um Gesundheitsgefahren durch

Lungengängigkeit zu vermeiden. Nach der Herstellung werden die Fasern mit einem Bindemittel beschichtet. Dieses härtet im späteren Prozess bei ca. 200 °C aus und klebt die Fasern an ihren Berührungspunkten zusammen. Dies trägt zur Stabilität der späteren Dämmplatten bei [44, 45].

Mineralwolle ist ein vielseitiger Dämmstoff, der für verschiedene Anwendungen eingesetzt werden kann. Dazu zählen die Dämmung von Fassaden und Innenräumen, die Dämmung von Dächern und die Trittschalldämmung.

### **Calciumsilikat**

Calciumsilikat-Dämmplatten werden hauptsächlich aus Quarzsand und Kalk hergestellt [46]. Teilweise werden diese Rohstoffe durch Flugasche [47–49], Abraummaterial aus dem Bergbau [50], Eier- oder Reisschalen [49, 51] substituiert. Im nächsten Schritt werden die Rohstoffe mit Wasser versetzt und gemischt. Durch eine chemische Reaktion entsteht aus Calciumoxid und Siliciumdioxid Calciumsilikathydrat. Im anschließenden Prozessschritt wird das Wasser/Pulver-Gemisch gepresst und vorgetrocknet. Aus dem Calciumsilikathydrat bilden sich unter Zugabe von Wasserdampf und Druck Calciumsilikatkristalle, welche in einem offenporigen System miteinander verwachsen. Somit kann, auch ohne die Zugabe von Treibmittel o. Ä., eine offene Porosität von 80 % bis 93 % erreicht werden [40, 44, 52].

Calciumsilikatplatten finden hauptsächlich in der Innenraumdämmung und der Sanierung ihren Einsatz. Aufgrund der schimmelabweisenden Eigenschaften werden bevorzugt feuchte Stellen in Innenräumen mit Calciumsilikat nachgedämmt.

#### *Eigenschaften und Vergleich mit idealem Dämmstoff*

Abbildung 6 zeigt die Einordnung der anorganischen Dämmstoffe Steinwolle, Glaswolle sowie Calciumsilikatplatten in die zuvor definierte Bewertungsmatrix. Auffällig ist zum einen die hohe Wärmeleitfähigkeit der Calciumsilikatdämmung. Dies ist auf deren Einsatz als Nachdämmung in Innenräumen zurückzuführen, bei der neben guten Dämmeigenschaften auch die Vermeidung von Schimmelbildung wichtig ist. Darüber hinaus sind alle Dämmstoffe diffusionsoffen für Wasserdampf. Die Mineralwolle weist generell ein niedriges GWP auf, da bei ihrer Herstellung ein hoher Anteil an Recyclingmaterial verwendet wird. Aufgrund ihrer faserartigen Struktur können sich die Dämmplatten aus Mineralwolle formfolgend an eine Fassade anlegen. Allerdings gilt es zu beachten, dass Mineralwolle immer als Teil eines Wärmedämmverbundsystems mit starren Deckplatten montiert wird. Daher wirkt sich die flexible Struktur der Fasermatten nicht positiv auf die formfolgende Auftragung der Dämmung aus. Calciumsilikatplatten hingegen sind starr und daher ausschließlich für die Dämmung ebener Flächen geeignet. Aufgrund ihrer mineralischen Zusammensetzung sind alle betrachteten Dämmungen nicht brennbar und erfüllen damit die höchste Brandschutzklasse.

Die energetische Amortisation von Glas- und Steinwolle erfolgt schnell. Da die Amortisationsberechnung auf einen zu erreichenden U-Wert von 0,23 W/(m<sup>2</sup>·K) basiert, muss die Dämmschichtdicke der Calciumsilikatplatte aufgrund ihrer hohen Wärmeleitfähigkeit vergleichsweise hoch sein, was sich negativ auf die Amortisationsgeschwindigkeit auswirkt. Die Rohstoffverfügbarkeit aller drei Dämmungen ist sehr gut. Calciumsilikat wird gegenwärtig mit Bauschutt deponiert, weshalb dessen Recyclingfähigkeit als schlecht bewertet wird. Mineralwolle kann hingegen gut recycelt werden.

Zu beachten ist jedoch, dass Mineralwolle, welche vor 1996 hergestellt wurde, als Sondermüll eingestuft ist, was das Recycling deutlich aufwendiger gestaltet [53].

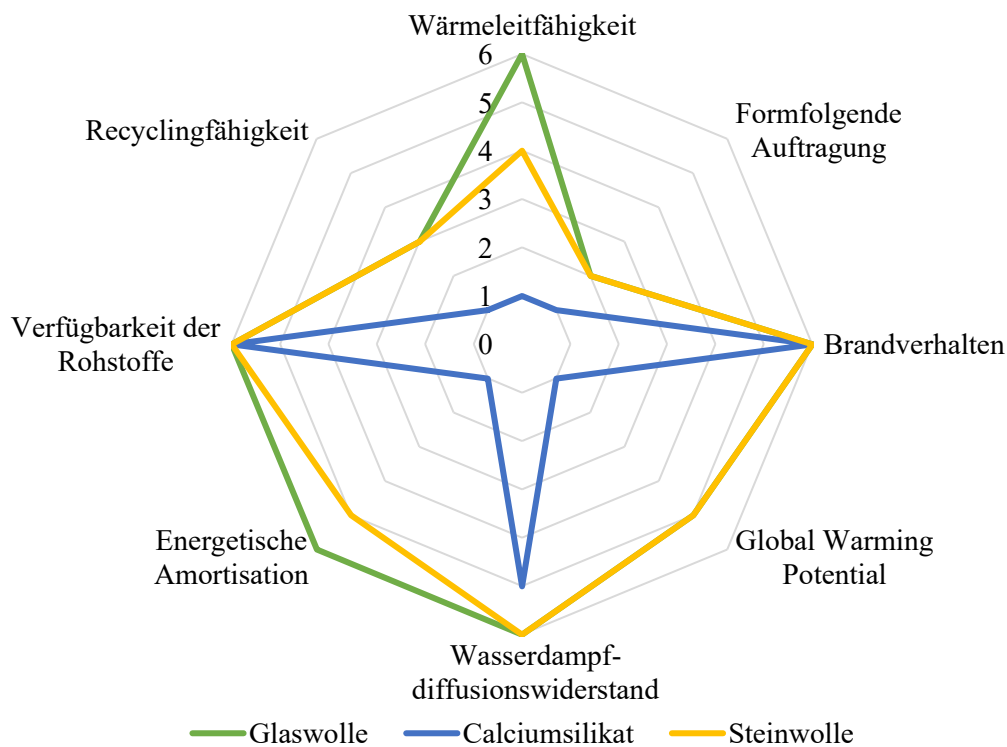


Abbildung 6: Einordnung der Eigenschaften von Glaswolle, Calciumsilikat und Steinwolle in die Bewertungsmatrix [54–56]. Der ideale Altbau-Dämmstoff würde in allen Kategorien mit 6 bewertet werden.

Die hier betrachteten Dämmstoffe zur Altbau-Sanierung weisen alle eine niedrige Wärmeleitfähigkeit auf, was eine effiziente und vor allem möglichst dünne Wärmedämmung ermöglicht. Zudem weisen mineralische Dämmungen einen sehr geringen Wasserdampfdiffusionswiderstand auf, was einen ungehinderten Feuchtigkeitsaustausch ermöglicht. Die organischen Dämmungen, insbesondere EPS und XPS, weisen einen teilweise erhöhten Wasserdampfdiffusionswiderstand auf, was zu erhöhter Schimmelbildung in Altbauten führen kann. In Bezug auf Nachhaltigkeit und Recycelbarkeit treten allerdings schon deutliche Unterschiede zutage. Im Gegensatz zu holzbasierten Dämmstoffen bzw. Mineralwolle sind Polystyrol-basierte Dämmungen in der Regel nicht sehr gut recycelbar und weisen ein relativ hohes GWP auf. Alle Werkstoffe weisen Nachteile in der formfolgenden Auftragung auf. Flexible Dämmungen wie Holz- oder Mineralwolle können an Fassaden nur in Form eines Wärmedämmverbundsystems mit starren Deckschichten angebracht werden. Vor allem für Altbaufassaden führt dies zu längeren Sanierungszeiten, da die Fassaden erst begradigt und Schäden ausgebessert werden müssen, bevor die hier vorgestellten Dämmungen appliziert werden können. Neben dem Arbeitsaufwand führt diese Art der Dämmung auch zu einem Verlust von dekorativen Fassadenelementen, welche vor allem im Bereich der Altbaufassaden oft vorkommen und das ästhetische Bild des Hauses entscheidend prägen.

Aus diesem Grund wurde im Jahr 2019 an der Universität Bayreuth in Zusammenarbeit mit Industriepartnern ein neuartiger, mineralischer Dämmputz auf Basis von MHGK in einer Zementmatrix entwickelt. Aufgrund seiner mineralischen Zusammensetzung muss der Dämmputz am Ende seiner

Lebensdauer nicht vom Mauerwerk getrennt werden, da seine Zusammensetzung der des Mauerwerks ähnelt. Außerdem ist er formfolgend und somit vor allem für die Sanierung von Fassaden im Altbaubestand geeignet. Dabei bleibt die Wärmeleitfähigkeit vergleichbar zu der von EPS-Dämmplatten. Aufgrund der mineralischen Zusammensetzung ist die Dämmung zudem unbrennbar.

### 3.4 Mikrohohlglaskugelbasierte Gebäudedämmung

Im folgenden Kapitel werden die Komponenten vorgestellt, aus welchen sich der mineralische Dämmputz zusammensetzt. Im Anschluss werden die Eigenschaften und die Anwendungsgebiete dieser Dämmung betrachtet und es erfolgt eine Einordnung in die Bewertungsmatrix zur Eignung der Dämmung für die Altbausanierung.

#### 3.4.1 Mikrohohlglaskugeln

MHGK sind kleine, hohle Glaskugeln mit einem Durchmesser von 10  $\mu\text{m}$  bis 300  $\mu\text{m}$  und einer Wandstärke von wenigen Mikrometern [57]. Aufgrund ihrer Struktur weisen die MHGK eine sehr geringe Wärmeleitfähigkeit von 0,05 W/(m·K) bis 0,2 W/(m·K) auf [58]. Bedingt durch den Herstellungsprozess herrscht im Inneren der Kugeln ein hoher Unterdruck, was zu einer Druckfestigkeit von bis zu 15 MPa führt [58, 59]. Die Glaszusammensetzung entspricht in der Regel einem Borosilikatglas oder einem Kalknatronglas [60–62].

Die Herstellung von MHGK kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Die Verfahren unterscheiden sich teilweise deutlich voneinander. Es existieren zahlreiche Patente sowie einige in der Fachliteratur vorgestellte Verfahren. Im Folgenden wird das am häufigsten angewendete Herstellungsverfahren erläutert. Es richtet sich nach dem Patent von Beck und O'Brien aus dem Jahr 1968 [63] und ist zweistufig aufgebaut. Zunächst wird ein feinkörniges Glaspulver hergestellt, aus dem im zweiten Prozessschritt die eigentlichen MHGK gebläht werden. Die Herstellung des Glaspulvers erfolgt im klassischen Schmelzprozess. Das Glasgemenge wird aufgeschmolzen, anschließend abgekühlt und zu einem Glaspulver gemahlen. Anders als bei einem herkömmlichen Glasschmelzprozess wird bei der Herstellung dieses Glases ein Läutermittel zugegeben, das nicht verdampft, sondern im Glas verbleibt. In der Regel wird hierfür ein Sulfat genutzt, z. B. Natriumsulfat. Der Schmelzpunkt von Natriumsulfat liegt bei 884 °C, was zu einer guten Durchmischung mit der Glasschmelze führt. Die Zersetzungstemperatur von 1200 °C bis 1220 °C steigt in der viskosen Glasschmelze auf bis zu 1400 °C an [64, 65]. Somit kann das Glas geschmolzen werden, ohne dass das Sulfat während des Prozesses verdampft. Nach dem Mahlprozess wird das Glasmehl durch eine Gasflamme (Acetylen-Sauerstoff oder Propan-Sauerstoff) gefördert [66]. Dort werden die feinen Partikel kurzzeitig auf über 1400 °C erhitzt, was dazu führt, dass sich gasförmige Schwefeloxide bilden. Dies führt zum kugelförmigen Aufblähen der kleinen Glaspartikel. Im Anschluss an den Blähprozess erfolgt die Abkühlung der Kugeln in einem Wasserbad [66]. Aufgrund der geringen Dichte der Kugeln schwimmen diese auf, sodass eine direkte Trennung zwischen intakten MHGK (oben) und gebrochenen bzw. defekten MHGK (unten) möglich ist. Alternativ kann die Herstellung von MHGK mittels Sol-Gel-Verfahren [67, 68], Lichtbogenplasma [69] oder direkt aus der Glasschmelze erfolgen [70].

Die Einsatzmöglichkeiten für MHGK sind vielseitig und umfassen unter anderem den Einsatz als Zuschlag in Polymeren [71, 72], als Speichermedium für Wasserstoff [67, 73, 74] oder als Zuschlag für

Baustoffe [75, 76]. Im vorliegenden Fall werden die MHGK aufgrund ihrer geringen Dichte sowie ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit als Leichtzuschlag für den Dämmstoff genutzt.

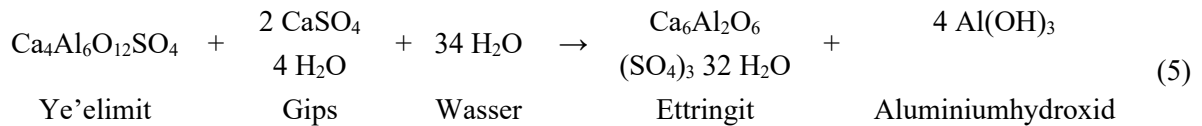
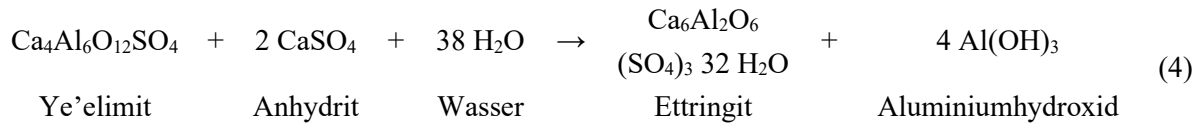
### 3.4.2 Calcium-Sulfo-Aluminatzement

Im mineralischen Dämmputz wird als Matrix ein zementbasiertes Bindemittel verwendet. Zement ist der weltweit am häufigsten verwendete Baustoff. Pro Jahr werden ca. 4,1 Milliarden Tonnen Zement in verschiedenen Varianten produziert [77]. Unter den Zementklinkern findet Portlandzement (engl.: *Ordinary Portland Cement*, OPC) die größte Verbreitung. Allerdings ist Zement auch für 5 % bis 7 % der jährlichen weltweiten CO<sub>2</sub>-Emissionen verantwortlich [78]. Prognosen deuten auf einen steigenden Zementbedarf in den kommenden Jahren hin. Dies würde zu einem erhöhten Ressourcen- und Energieverbrauch und somit zu einer weiteren Steigerung der CO<sub>2</sub>-Emissionen führen [79, 80]. Daher wird seit einigen Jahren verstärkt an alternativen zementbasierten Bindemitteln geforscht, die darauf abzielen, den CO<sub>2</sub>-Fußabdruck sowie den Ressourcenverbrauch der Zementrohstoffe zu senken [81–83]. Aus diesen alternativen Zementwerkstoffen wird im Folgenden der sogenannte CSA-Zement näher betrachtet, welcher in der vorliegenden Arbeit Anwendung findet.

CSA-Zement wurde 1964 von Alexander Klein patentiert [84]. Seit den 1970er Jahren werden CSA-Zemente in China unter dem Namen „Third Cement Series“ zusammengefasst [85]. Im Vergleich zu OPC weist der Zementklinker mehrere Vorteile auf. So beträgt die Brenntemperatur 1250 °C und liegt damit deutlich unter den 1500 °C von OPC [86]. Zudem ist der gebrannte Klinker hochporös, was zu einem weniger energieintensiven Mahlprozess führt. Der Calciumoxid-Anteil in CSA-Zementklinker liegt ca. 30 % unter dem von OPC [87]. Infolgedessen sind die rohstoffbedingten Emissionen der Zementklinkerherstellung deutlich geringer als bei OPC [88]. Somit liegen die gesamten CO<sub>2</sub>-Emissionen bei der CSA-Zementherstellung, je nach Zusammensetzung, 25 % bis 35 % unter denen von OPC [88]. Dies führt auch zu einem während der Hydratation deutlich verminderten pH-Wert im Bereich von 10 bis 11,5 [89], während der pH-Wert bei OPC in der Regel bei 12,5 bis 13 liegt [90]. Ein weiterer Vorteil ist die schnelle Abbindezeit im Vergleich zu OPC. Die Druckfestigkeit von CSA-Zement erreicht bereits nach sieben Tagen den Wert, den OPC nach 28 Tagen erreicht [87, 91]. Als Rohstoffe werden vor allem Kalk, Bauxit und Calciumsulfat verwendet [92]. Zur Herstellung von CSA-Zementklinker werden die Rohstoffe bei 1250 °C gebrannt. Dabei wandeln sie sich in unterschiedliche Phasen um. Die massenanteilig größte Phase ist Ye’elimit ( $\text{Ca}_4\text{Al}_6[\text{O}_{12}]\text{SO}_4$ ), ein Calciumaluminatsulfat. Neben Ye’elimit sind noch Belit ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ) sowie ein Sulfatträger, in der Regel Anhydrit ( $\text{Ca}[\text{SO}_4]$ ) oder Gips ( $\text{Ca}[\text{SO}_4]_2\text{H}_2\text{O}$ ), enthalten. Neben diesen Phasen sind im CSA-Zement auch Aluminat- bzw. Eisenphasen vorhanden, wenn auch nur in geringen Anteilen [93]. Nach dem Brennprozess liegen diese Phasen in kristalliner Form als mehrere Zentimeter große Körner vor. Durch das anschließende feine Mahlen erhöht sich, neben den Vorteilen für die Verarbeitung, unter anderem die Hydratationsneigung, was zu einem schnelleren Abbinden und einer erhöhten Festigkeit führt [94]. Während des Mahlprozesses werden dem CSA-Zementklinker Zuschlagstoffe, hauptsächlich Gips und Anhydrit, beigemischt, um das Abbinde- und Schrumpfverhalten einzustellen [95, 96].

Durch die Zugabe von Wasser zum Zement entsteht ein dichter Zementstein. Ein hoher Wasserzementwert (w/z-Wert) führt zu einem erhöhten Anteil an Poren und somit zu verminderter Festigkeit, während ein geringerer w/z-Wert zu einer unvollständigen Hydratation des CSA-Zements führt [97]. Der ideale w/z-Wert liegt, je nach CSA-Zementzusammensetzung, bei 0,4 bis 0,5.

Bei der Abbindereaktion entstehen hauptsächlich Ettringit, Monosulfat und amorphes Aluminiumhydroxid. Die Abbindereaktion hängt dabei von der Sulfatquelle bzw. Sulfatverfügbarkeit ab. Alle haben gemeinsam, dass ein amorphes Aluminiumhydroxid entsteht. Bei Zugabe von Anhydrit hydriert der Zement nach Gleichung (4), bei Zugabe von Gips nach Gleichung (5) zu Ettringit [98, 99].



Ettringit kristallisiert nadelförmig. Es besteht aus Säulen von  $\text{Ca}_6[\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot 24\text{H}_2\text{O}]^{6+}$ , welche sich parallel zur c-Achse anlagern. Die Säulen werden durch Sulfat- und Wassermoleküle über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden [100–102].

Aus den Reaktionsgleichungen geht hervor, dass Ettringit eine Kristallphase mit ein sehr hohen Wasseranteil ist. Aufgrund dessen ist Ettringit nur bis zu Temperaturen von 55 °C bis 70 °C stabil. Bei höheren Temperaturen beginnt das Kristallwasser zu verdampfen, was zunächst zu einer Umwandlung von Ettringit zu Metaettringit führt. Diese Umwandlung von Ettringit zu Metaettringit ist temperaturabhängig und wird im Folgenden kurz beschrieben. Relevant ist hierbei vor allem der Anteil an Wasser, der durch die Temperaturerhöhung verloren geht und somit eine Umwandlung der Kristallstruktur bewirkt. Abbildung 7 veranschaulicht die De- und Rehydratation von Ettringit bei niedrigen Drücken. Bei einer Temperatur von 20 °C bis 50 °C kommt es zu einem Verlust von zwei der 32 H<sub>2</sub>O-Moleküle. Diese sind in der Ettringit-Kristallstruktur zeolithisch gebunden. Aus diesem Grund hat der Verlust dieser beiden Moleküle keinen Einfluss auf die Kristallstruktur des Ettringits. Der Prozess ist vollständig reversibel, sodass bei sinkender Temperatur das Wasser wieder eingelagert wird. Im zweiten Schritt, bei Temperaturen zwischen 50 °C und 95 °C, verdampft das an Calcium gebundene Wasser in zwei Schritten. Dies führt zu einer Reduktion der Wassermoleküle von 30 auf 18 und im zweiten Schritt von 18 auf 12. Dieser Prozess führt zur Bildung eines amorphen Metaettringits und ist nicht mehr vollständig reversibel. Rehydratation führt zu einer Hysterese, sodass eine vollständige Rehydrierung des Ettringits nicht möglich ist. Ab einer Temperatur von 111 °C entsteht das kristalline Monosulfat, welches 12 Wassermoleküle binden kann [103, 104].

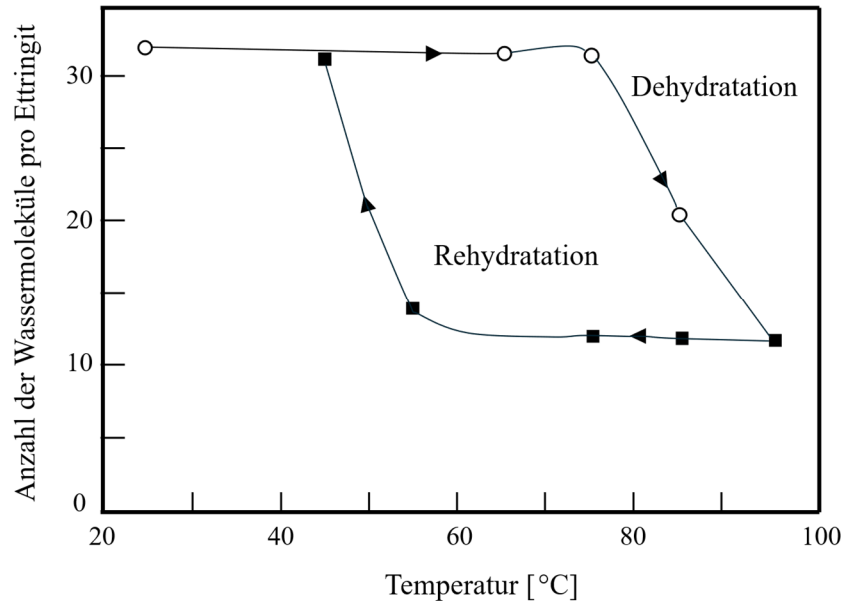
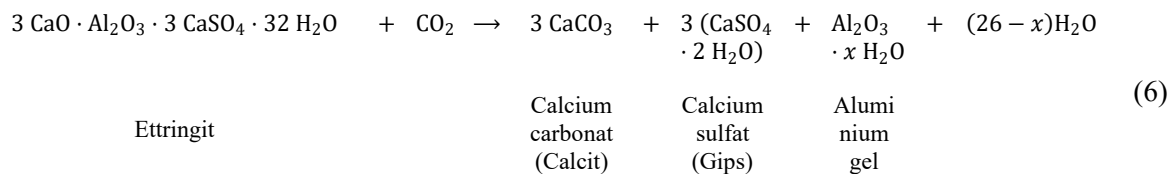


Abbildung 7: Die De- und Rehydratation von Ettringit bei 0,1 bar Druck führt zu einer Hysterese. Abbildung in Anlehnung an [104].

Zemente haben die Eigenschaft, dass beim Kalkbrennen freigewordene  $\text{CO}_2$  wieder aufzunehmen [105]. Dieser Prozess wird als Carbonatisierung bezeichnet. Bei CSA-Zement findet diese Reaktion durch die Umwandlung von Ettringit in Calcit, Gips sowie Aluminiumhydroxid statt, wie in Gleichung (6) dargestellt [106].



Die Carbonatisierung von Ettringit erfolgt in Anwesenheit von Wasser. Dabei gehen Calciumionen in Lösung und bilden  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [107]. Gleichzeitig geht auch  $\text{CO}_2$  aus der Atmosphäre in dem Porenwasser Lösung. In der Folge bildet sich  $\text{CaCO}_3$  durch eine Fällungsreaktion [108]. Das Calciumcarbonat legt sich auf die Ettringitstruktur und bildet so eine dichte Carbonatschicht. Calciumcarbonat kann in drei verschiedenen Morphologien auftreten: als stabiles Calcit oder als metastabiles Vaterit bzw. Aragonit [109]. Die Bildung von Vaterit und Aragonit ist temperaturabhängig. Beide Phasen werden im Laufe der Zeit zu Calcit umwandeln [110]. Nach der initialen Carbonatisierung der Ettringitoberfläche erfolgt die weitere Reaktion diffusionsgesteuert und ist dementsprechend langsam. Die Carbonatisierung von Ettringit ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt.

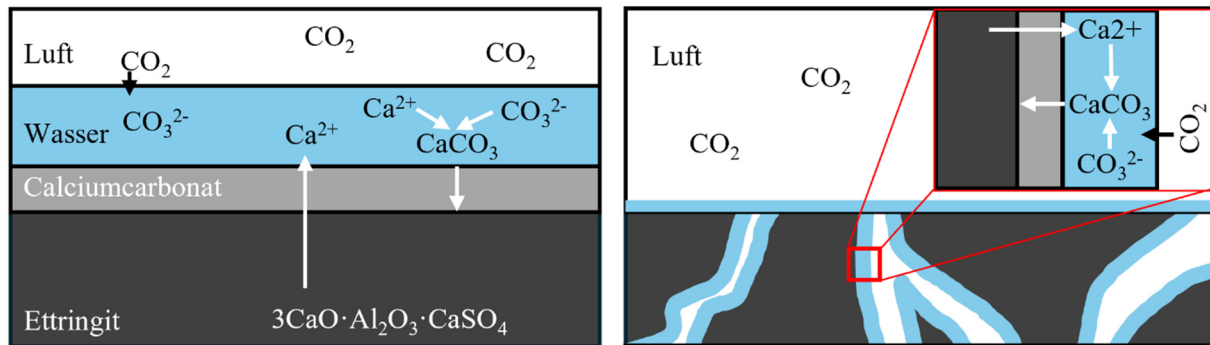
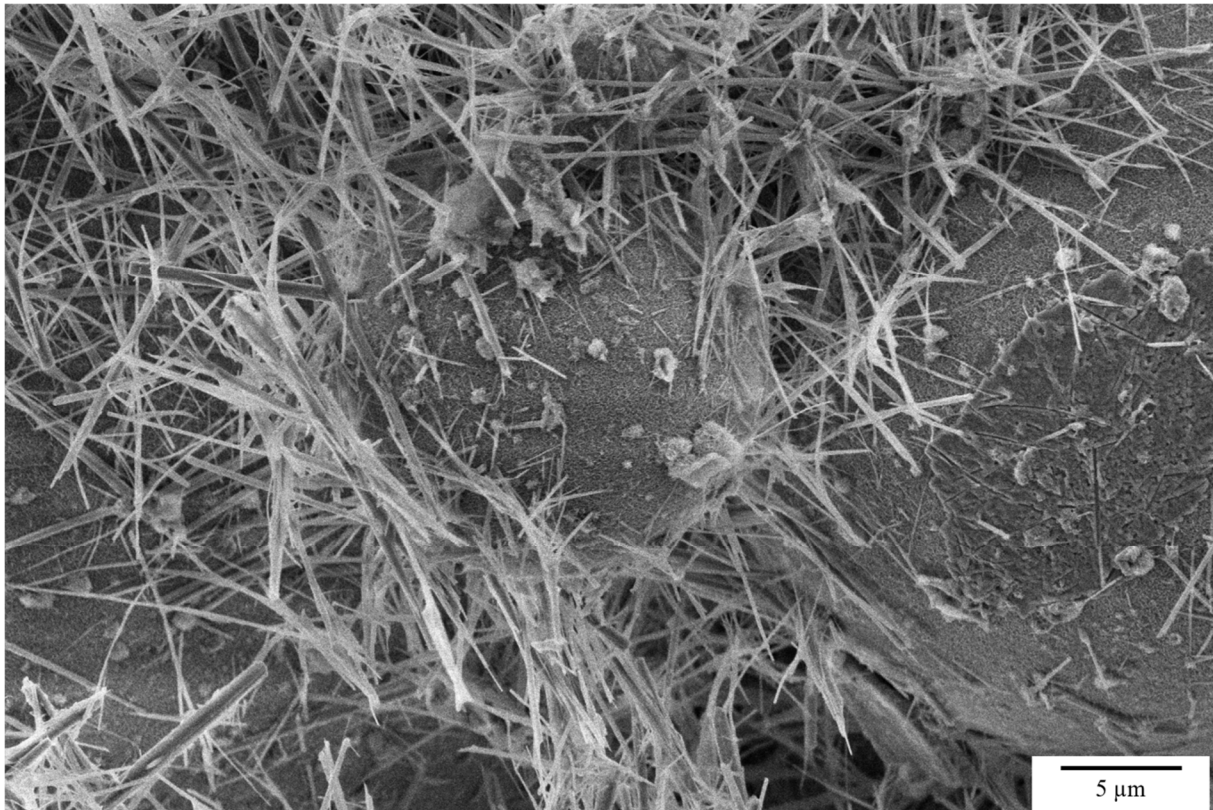


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Carbonatisierung von dichtem Ettringit (links) und porösem Ettringit (rechts) unter Einfluss von Wasser.

CSA-Zement wird nicht nur als Bindemittel für Beton verwendet, sondern wird auch zur Kapselung von Müll [89]. Dies ist auf den geringeren pH-Wert im Vergleich zu OPC sowie die Eigenschaft von Ettringit, Ionen zu binden, zurückzuführen. Ettringit wird aufgrund seines hohen Wassergehalts und seiner Eigenschaft, das Kristallwasser bei Energiezufuhr abzugeben und bei anschließender Wasserzugabe wieder aufzunehmen, als Energiespeicher genutzt [103, 111–113]. CSA-Zement gilt als Spezialzement, sodass in Deutschland gegenwärtig nur wenige CSA-Zemente bauaufsichtlich zugelassen sind [114–116]. Neben der fehlenden Zulassung wirken sich das schnelle Ansteifen und die hohe Hydratationswärme bei Wasserzugabe nachteilig auf die Verarbeitung aus. Auch die Rohstoffgewinnung, beispielsweise des Aluminiumanteil aus Bauxit, ist kritisch zu betrachten.

### 3.4.3 Eigenschaften der mikrohohlglaskugelbasierten Gebäudedämmung

Der mineralische Dämmputz besteht aus einer Mischung aus MHGK und CSA-Zement. Die Kugeln dienen als Leichtzuschlag für die niedrige Wärmeleitfähigkeit und der CSA-Zement als Matrix für die mechanische Festigkeit. Neben den Hauptkomponenten werden Zuschlagstoffe hinzugefügt, um das Abbinden des Zements zu verzögern und das Wasserrückhaltevermögen des Putzes zu erhöhen. Der Dämmputz weist eine Wärmeleitfähigkeit von  $0,04 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  auf, was in einem Bereich mit EPS und XPS liegt. Die niedrige Wärmeleitfähigkeit ist auf die Mikrostruktur zurückzuführen. Abbildung 9 zeigt eine REM-Aufnahme der hydrierten mineralischen Dämmung. Die sphärischen MHGK sind durch eine nadelförmige Matrix miteinander verbunden, welche hauptsächlich aus Ettringit besteht.



*Abbildung 9: Mikrostruktur der mineralischen Dämmung. Die sphärischen MHGK sind durch ein nadelförmiges Netzwerk aus Ettringitkristallen miteinander verbunden. Die Abbildung wurde mit einem SE-Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 10 kV aufgenommen.*

In Abbildung 10 ist der schematische Aufbau der Mikrostruktur der mineralischen Dämmung mit eingezeichnetem Wärmeleitpfad dargestellt. Die Wärmeübertragung erfolgt hauptsächlich durch Wärmeleitung. Dabei entsteht, bedingt durch das fein verzweigte Ettringitnetzwerk zwischen den MHGK, ein sehr langer Wärmeleitpfad über mehrere Phasengrenzen. Dies führt zu der geringen Wärmeleitfähigkeit des Dämmputzes.

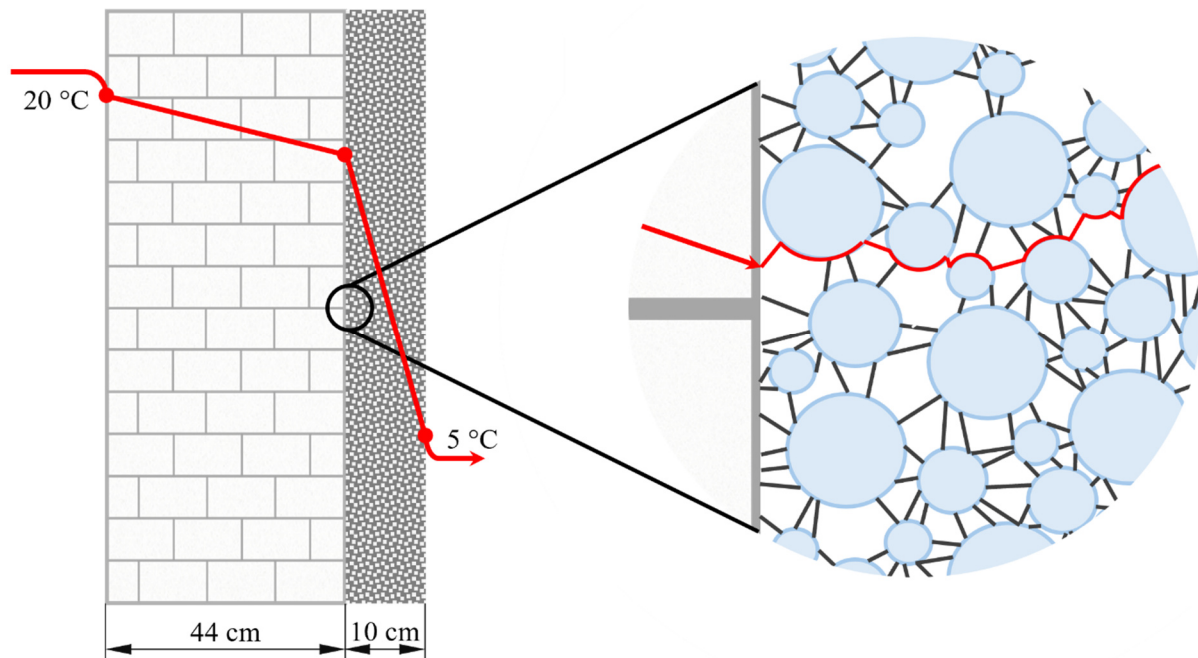


Abbildung 10: Schematischer Aufbau des mineralischen Dämmputzes an einer Fassade. Die Wärme wird vor allem über die Ettringitkristalle und die Kugeloberfläche übertragen, was zu den guten Wärmedämmeigenschaften führt.

Die hohe offene Porosität von 30 % bis 35 % sowie die geschlossene Porosität durch die MHGK führen dazu, dass der hydrierte Dämmputz einen Anteil von 85 Vol.-% an gasförmigen Bestandteilen aufweist. Dadurch erreicht das Material im abgebundenen Zustand eine Dichte von  $0,19 \text{ g/cm}^3$  und eine Druckfestigkeit von  $0,8 \text{ MPa}$  [117]. Sollte das Mauerwerk viel Feuchtigkeit aufnehmen können, wird zwischen Dämmputz und Mauerwerk eine Haftbrücke appliziert. Diese verhindert ein zu schnelles Trocknen des Dämmputzes. Im Anschluss wird auf diese Haftbrücke der Dämmputz aufgetragen. Dieser kann bis zu einer Stärke von 10 cm ohne zusätzliche Putzträger aufgetragen werden. Nach dem Trocknen der Schicht wird ein Armierungsgewebe und anschließend ein Deckputz als mechanische Schutzschicht aufgetragen. Abschließend kann die Fassade gestrichen oder anderweitig verziert werden. Ein wesentlicher Vorteil der mineralischen Dämmung ist die mineralische Zusammensetzung. Diese vereinfacht das Recycling der Wärmedämmschicht am Ende ihrer Lebensdauer, da die chemische Zusammensetzung der Ziegelsteine bzw. der Betonwand ähnlich ist. Ein weiterer Vorteil ist die schaumartige Konsistenz beim Anmischen mit Wasser. Beim Auftragen mittels Nassspritzen entsteht eine formfolgende Dämmschicht, die auch Fassaden mit Löchern oder unebenen Elementen problemlos dämmt [118].

Abbildung 11 zeigt das Netzdiagramm für den mineralischen Dämmputz analog zur Einordnung der gängigen Baustoffe in die Bewertungsmatrix. Die Wärmeleitfähigkeit liegt mit  $0,04 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$  am oberen Rand der verfügbaren Dämmstoffe. Diese ist limitiert durch das Verhältnis von MHGK als dämmender Leichtzuschlag und den Anteil an CSA-Zementmatrix als festigkeitsgebende Phase. Der Wasserdampfdiffusionswiderstand ist äußerst gering, was zu einem sehr guten Feuchtigkeitsaustausch zwischen Gebäudehülle und Umgebung führt. Auch die formfolgende Auftragung ist im Bereich der Altbausanierung ein entscheidender Vorteil. Durch die schaumartige Konsistenz der Dämmung können einerseits große Unebenheiten in der Fassade ausgeglichen, andererseits auch Struktur- oder dekorative Elemente erhalten bzw. abgebildet werden. Dieser Vorteil ist einzigartig im gegenwärtigen Dämmstoffmarkt. Durch die mineralische Zusammensetzung erfüllt die mineralische Dämmung, analog

zu allen anderen mineralischen Dämmstoffen, die höchste Anforderung an die Brandschutzklasse. Auffällig ist insbesondere das hohe GWP im Vergleich zu allen anderen Dämmstoffen. Dies ist hauptsächlich auf die energieintensive Herstellung der MHGK sowie deren geringe Dichte bei hohem Volumen zurückzuführen. Dadurch entstehen vergleichsweise hohe Emissionen durch den Transport. Da für die MHGK noch kein Konzept zum stofflichen Recycling vorliegt, wirkt sich dieses auch noch nicht dämpfend auf das GWP aus. Der Anteil an CSA-Zement ist so gering, dass dieser nur einen Bruchteil zum GWP beiträgt. Neben dem GWP ist auch die lange Sanierungszeit ein weiterer Nachteil der mineralischen Dämmung, welcher in dieser Form nicht im Netzdiagramm abgebildet wird. Die Dämmschicht muss nach der Applikation erst vollständig trocknen, bevor die Deck- bzw. Armierungsschicht appliziert werden kann. Bedingt durch den hohen Wassergehalt, welcher vor allem durch das gängige Verarbeitungsverfahren des Nassspritzens zugegeben werden muss, dauert die Trocknung je nach Witterung mehrere Wochen. Da die Dämmung noch mit einer schützenden Armierungsschicht versehen werden muss, bleiben das Gerüst sowie die weiteren Materialien über diesen Zeitraum am Gebäude, was zusätzlich zur längeren Sanierungszeit beiträgt.

Die energetische Amortisation der Dämmung benötigt, bedingt durch das hohe GWP der MHGK, vergleichsweise viel Zeit. Auch die Recyclingfähigkeit der Dämmung ist bisher als schlecht zu bewerten, da noch kein Recyclingkonzept vorliegt. Die Rohstoffverfügbarkeit hingegen ist, analog zu den anderen mineralischen Dämmstoffen, gut.

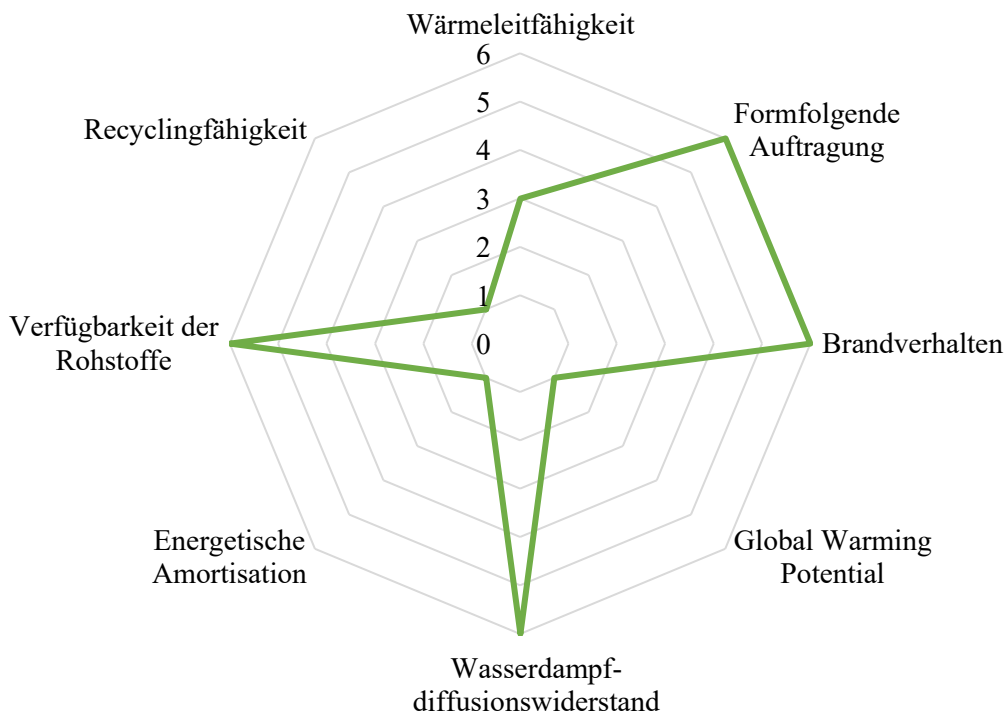


Abbildung 11: Einordnung der Eigenschaften der MHGK-basierten Dämmung in die Bewertungsmatrix. Das GWP wurde anhand der Glasherstellung geschätzt [119]. Der ideale Altbauwärmestoff würde in allen Kategorien mit 6 bewertet werden.

### 3.5 Verarbeitung zementbasierter Baustoffe

Im Bereich der maschinellen Putz- bzw. Betonverarbeitung lassen sich grundsätzlich zwei Verarbeitungsverfahren unterscheiden. Zum einen das Nassspritzen und zum anderen Trockenspritzen.

Die beiden Verfahren werden im folgenden Kapitel detailliert betrachtet und deren Vor- und Nachteile beleuchtet. Die Normung beider Verfahren erfolgt in der DIN EN 14487-1 [120].

### 3.5.1 Nassspritzen

Das Nassspritzen ist Stand der Technik zur Verarbeitung von Putzen und anderen zementbasierten Werkstoffen [121, 122]. Je nach Werkstoff unterscheidet sich das Verfahren punktuell. Aus diesem Grund wird das Nassspritzen im Folgenden anhand der Verarbeitung der mineralischen Dämmung beschrieben.

Abbildung 12 zeigt den schematischen Aufbau des Nassspritzens zur Verarbeitung einer mineralischen Dämmung. Das pulverförmige Material kann beim Nassspritzen entweder über ein Silo oder als Sackware bereitgestellt werden. Bei der Bereitstellung in einem Silo wird das Pulver zuerst über eine pneumatische Förderung zu einer Mischpumpe gefördert. In dieser wird es zunächst mittels Schneckenmischer mit Wasser vermengt und anschließend über eine bis zu 30 Meter lange Schlauchleitung gefördert. Am Ende der Leitung befindet sich ein Feinputzgerät, welches vom Anwender an der Wand entlanggeführt wird. Der Abstand zur Wand bestimmt dabei das Spritzbild. Das Feinputzgerät besteht aus einer Runddüse und einer zusätzlichen Druckluftzufuhr, welche den Putz an die Wand spritzt [123, 124].

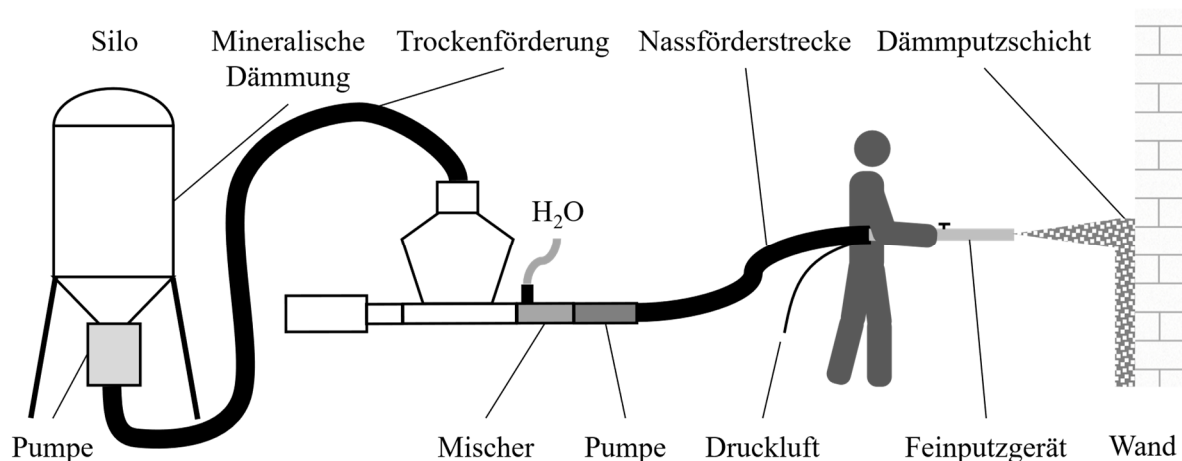


Abbildung 12: Verarbeitung des mineralischen Dämmputzes mittels Nassspritzen. Die mineralische Dämmung wird als Pulver in einem Silo vorgehalten und mittels pneumatischer Förderung zur Mischpumpe gefördert. Dort wird dem Pulver Wasser zugegeben und die pastöse Masse wird über eine Schlauchleitung zum Feinputzgerät gepumpt. Beim Düsenaustritt wird die Masse mittels Druckluft an die Wand gespritzt.

Das Nassspritzen bietet einige Vorteile. Beim Nassspritzen entsteht keine Staubeentwicklung, da das Pulver nach dem Mischen direkt mittels Pumpe über ein geschlossenes System bis zur Spritzdüse gefördert wird [125]. Ein weiterer Vorteil ist, dass der w/z-Wert präzise eingestellt und während der Verarbeitung konstant gehalten werden kann. Dadurch wird eine gleichbleibend hohe Qualität der Zementmischung über die gesamte Verarbeitungsdauer gewährleistet [126, 127]. Durch die Zugabe des Pulvers über ein Silo kann die gesamte Prozesskette staubdicht ausgeführt werden. Ein weiterer Vorteil des Systems ist die optionale Zugabe des Pulvers aus Säcken. Beim Befüllen der Mischpumpe kommt es zwar zu einer erhöhten Staubeentwicklung, allerdings ist das Verfahren so auch für die Verarbeitung kleinerer Mengen geeignet [128].

Nachteilig beim Nassspritzen ist allerdings, dass das Material bereits in der Mischpumpe mit Wasser vermenget wird. Die pastöse Masse muss schnell verarbeitet werden, da das zementbasierte Material ansonsten in der Schlauchleitung abbindet. Dies hat auch zur Folge, dass bei längeren Arbeitsunterbrechungen eine Reinigung der gesamten Anlage erforderlich ist. Ein weiterer Nachteil, insbesondere für die mineralische Dämmung, ist die Zugabe von Verzögerern. Weiterhin muss dem Material mehr Wasser zugegeben werden, als zur Hydratation des Zementbindemittels notwendig wäre. Das überschüssige Wasser ist dabei insbesondere zur Einstellung der Viskosität erforderlich, um die Masse fließfähig zu machen und eine Förderung durch die Schlauchleitung zu ermöglichen. Die Nassförderstrecke von bis zu 30 Metern sorgt für eine Komprimierung des pastösen Dämmputzes, was sich unter Umständen negativ auf die Eigenschaften der abgebundenen Dämmschicht auswirken kann [124].

Die Nachteile des Nassspritzens können durch das zweite Verarbeitungsverfahren, nämlich das Trockenspritzen, größtenteils ausgeglichen werden.

### 3.5.2 Trockenspritzen

Das Trockenspritzen wird gegenwärtig hauptsächlich in der Betonverarbeitung angewendet. Für die Verarbeitung mittels Trockenspritzen geeigneter Beton wird auch als Spritzbeton bezeichnet. Ein wesentlicher Unterschied zwischen Spritzbeton und herkömmlichem Beton liegt in dem beschleunigten Abbindeverhalten, was zu einer schnelleren Festigkeitsentwicklung führt [129]. Abbildung 13 zeigt schematisch den Ablauf des Trockenspritzens. Das pulverförmige Material wird mittels Drucksilo vorgehalten. Unterhalb des Silos wird das Material anschließend in eine pneumatische Fördereinheit geleitet und mithilfe von Druckluft durch eine Schlauchleitung bis hin zur Spritzdüse gefördert. Das Fördergut wird dort durch einen fein vernebelten Wasserfilm geleitet und anschließend an die Wand gespritzt. Durch die kinetische Energie vermischt sich das Pulver mit dem Wasser beim Aufprall auf die Wand.

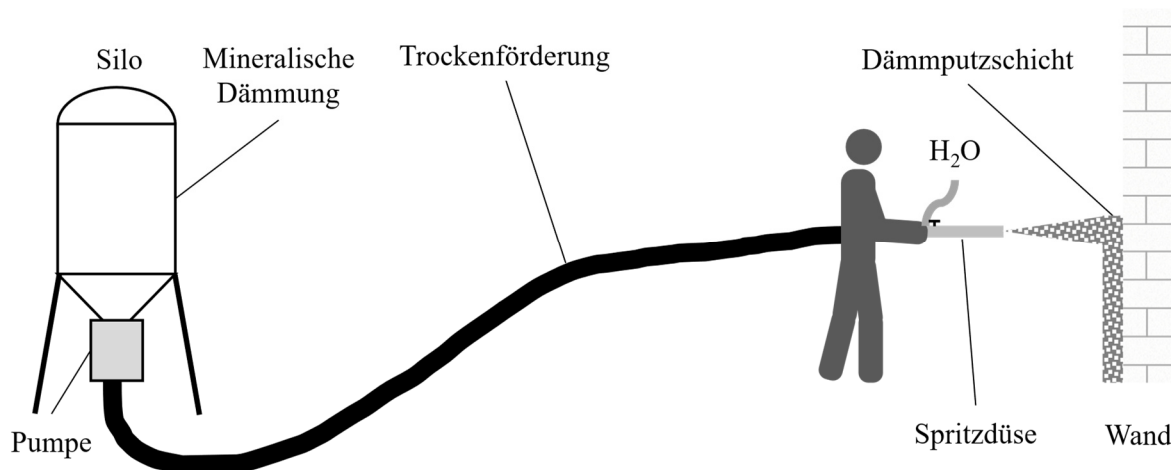


Abbildung 13: Verarbeitung des mineralischen Dämmputzes mittels Trockenspritzen. Die mineralische Dämmung wird als Pulver in einem Silo oder Trichter vorgehalten und mittels pneumatischer Förderung zur Spritzdüse gefördert. Dort wird das Pulver durch fein vernebeltes Wasser gefördert und anschließend mithilfe der Förderluft an die Wand gespritzt.

Der Vorteil des Verfahrens liegt darin, dass auf Zuschlagstoffe, welche das Abbinden verzögern oder die Viskosität einstellen, verzichtet werden kann. Dafür müssen Additive, welche das Abbinden beschleunigen, zugegeben werden, um ein schnelles Aushärten des Betons an der Wand zu ermöglichen

[130, 131]. Auch schnell abbindende Zemente können hier gewinnbringend zum Einsatz kommen [132]. Zudem ist eine längere Unterbrechung der Arbeiten möglich, da das Pulver in den Schlauchleitungen trocken vorliegt und keine Gefahr eines Abbindens des Materials während der Arbeitsunterbrechung besteht. Die pneumatische Förderung ermöglicht im Vergleich zum Nassspritzen höhere Förderlängen. Nachteilig ist beim Trockenspritzen vor allem die Staubentwicklung, welche je nach Material bis zu  $99,4 \text{ mg/m}^3$  betragen kann [133, 134]. Zum Vergleich: Der Arbeitsplatzgrenzwert für einatembare Stäube liegt bei maximal  $3 \text{ mg/m}^3$  [135]. Im Bereich der Spritzbetonverarbeitung besteht die feine Partikelfraktion hauptsächlich aus Zement. Dies führt zu einer besonderen Gefährdung für die menschliche Gesundheit [136, 137]. Durch die pulverförmige Förderung kommt das Material erst kurz vor Düsenaustritt mit Wasser in Kontakt. Nach der Wasserzugabe folgt eine Mischstrecke in Form eines Kunststoffrohres, in der das Pulver durch die Wasserzugabe agglomeriert. Infolge des Austritts aus der Mischzone kann es, insbesondere aufgrund ungleichmäßiger Förderung oder unzureichender Wasserzugabe, zu Staubentwicklung kommen. Beim Trockenspritzen tritt darüber hinaus ein erhöhter Rückprall auf, bei dem die Spritzbetonpartikel oder -agglomerate von der Wand abprallen [138]. Dies führt zu einer Gesundheitsbelastung sowie einem Materialverlust, welcher zwischen 9 % und 30 % liegen kann [139]. Die Zugabe von Abbindebeschleunigern [140] kann den Rückprall reduzieren. Das Trockenspritzen wird gegenwärtig vor allem für den Ausbau von Tunneldecken [141] oder die Verstärkung von verankerten Stützmauern [142] genutzt.

Um die Nachteile des Trockenspritzens, insbesondere die Staubentwicklung und den starken Rückprall, zu minimieren, ist eine Charakterisierung des Benetzungsverhaltens der Partikel unerlässlich. Im folgenden Kapitel werden daher die Grundlagen des Benetzungsverhaltens sowie der Charakterisierung der Oberflächeneigenschaften von Partikeln behandelt.

### 3.6 Benetzungsverhalten von Pulvern

Gängige Verfahren zur Bestimmung von Benetzungsverhalten bzw. Kontaktwinkeln sind nicht für die Anwendung an pulverförmigen Materialien geeignet. Dabei ist Kenntnis über das Benetzungsverhalten von Pulvern vor allem für die Verarbeitung von zementhaltigen Materialien wichtig. Dies gilt insbesondere für die Verarbeitung mittels Trockenspritzen, bei der eine schnelle Benetzung der Partikel mit Wasser Grundvoraussetzung für möglichst staubfreies Arbeiten ist. Aus diesem Grund werden im folgenden Kapitel die Grundlagen zum Benetzungsverhalten von Partikeln sowie zur Ermittlung von Kontaktwinkeln vorgestellt.

#### 3.6.1 Benetzung von Oberflächen

Unter Benetzung versteht man die Ausbreitung einer Flüssigkeit auf einer Festkörperoberfläche. Hierbei spielen verschiedene Faktoren eine Rolle: die Oberflächenenergie des Festkörpers, die Oberflächenspannung der Flüssigkeit sowie die Grenzflächenenergie zwischen Flüssigkeit und Feststoff. Eine Beziehung dieser drei Faktoren zu dem Kontaktwinkel wurde von Young hergestellt, dessen Gleichung in (7) angegeben ist.

$$\cos \theta_Y = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (7)$$

Der Kontaktwinkel nach Young berechnet sich aus der Grenzflächenspannung Flüssigkeit/Gas, der Grenzflächenspannung Festkörper/Gas sowie der Grenzflächenspannung Festkörperoberfläche/Flüssigkeit. Abbildung 14 zeigt die Zusammenhänge der einzelnen Parameter der Young-Gleichung und den daraus resultierenden Kontaktwinkel.

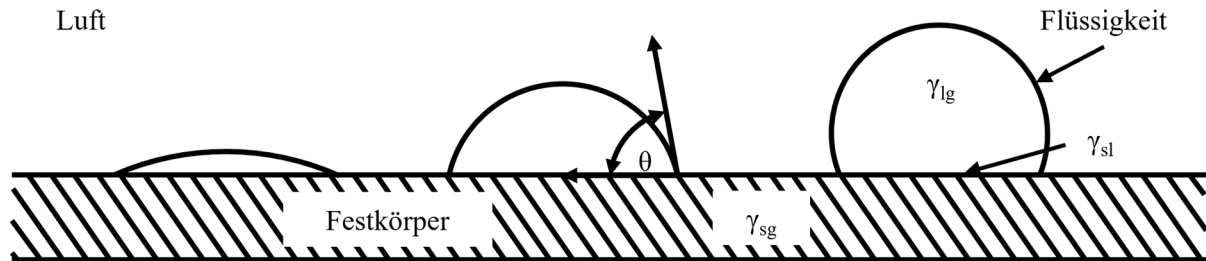


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Kontaktwinkels und der dabei ausbildenden Tropfenform. Je flacher der Tropfen, desto besser ist die Benetzung der Festkörperoberfläche mit der Flüssigkeit. Abbildung in Anlehnung an [143].

### **Grenzflächenspannung Flüssigkeit/Gas $\gamma_{lg}$**

In Flüssigkeiten üben Moleküle Kräfte aufeinander aus, welche sie zusammenhalten bzw. zusammenziehen. Diese Kräfte sind gleichmäßig und wirken in alle Richtungen. An der Oberfläche der Flüssigkeit wirken diese Kräfte jedoch asymmetrisch, da die Moleküle dort nur von innerhalb der Flüssigkeit angezogen werden. Da alle Flüssigkeiten das Bestreben haben, eine minimale Oberfläche zu bilden, bildet sich aus diesem Grund eine Kugel, welche sich durch das kleinste Verhältnis von Oberfläche zu Volumen auszeichnet. In diesem Fall bezeichnet Oberflächenspannung die Energie, die erforderlich ist, um die Oberfläche der Flüssigkeit um eine bestimmte Flächeneinheit zu vergrößern. Annäherungsweise wird das die Flüssigkeit umgebende Gas als Vakuum angenommen, sodass die Oberflächenspannung gleich der Grenzflächenspannung ist. Die Einheit der Oberflächenspannung ist N/m. Die experimentelle Charakterisierung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ist vergleichsweise unkompliziert. Solange die Flüssigkeiten nicht flüchtig sind, kann die Oberflächenspannung beispielsweise aus der Form eines hängenden Tropfens berechnet werden [143, 144].

### **Grenzflächenspannung Festkörper/Gas $\gamma_{sg}$**

Die Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Gasphase wird in der Regel als Oberflächenenergie bezeichnet. Die Atome im Inneren des Festkörpers sind energetisch ausgeglichen. Die Atome, welche die Oberfläche des Festkörpers bilden, weisen freie Elektronen oder ungesättigte Bindungen auf. Dieses energetische Ungleichgewicht wird in Form der Oberflächenenergie beschrieben. Die Oberflächenenergie wird in der Einheit J/m<sup>2</sup> (analog zu N/m) angegeben und beschreibt die Energie, welche zur Erweiterung der Oberfläche um eine bestimmte Flächeneinheit benötigt wird. Analog zur Grenzflächenspannung Flüssigkeit/Gas entspricht die Grenzflächenspannung Festkörper/Gas ebenfalls annäherungsweise der Oberflächenenergie des Festkörpers. Wie in Gleichung (8) dargestellt, setzt sich die Oberflächenenergie von Festkörpern aus zwei Komponenten zusammen: den polaren und unpolaren Anteilen [145, 146].

$$\gamma_{sg} = \gamma_{sg}^d + \gamma_{sg}^p \quad (8)$$

Der unpolare bzw. disperse Anteil besteht hauptsächlich aus van der Waals Kräften. Hierbei spielen vor allem die Londonschen Dispersionskräfte eine übergeordnete Rolle. Der unpolare Anteil ist in jedem Feststoff bzw. jeder Flüssigkeit vorhanden. Der polare Anteil der Oberflächenenergie ist hauptsächlich auf Dipole und Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen [147, 148].

### *Grenzflächenspannung Festkörper/Flüssigkeit $\gamma_{sl}$*

Die Bestimmung der Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit wird in der Literatur mit unterschiedlichen Ansätzen durchgeführt. Im Folgenden werden vier Modelle vorgestellt, die teilweise aufeinander aufbauen.

#### Modell nach Girifalco und Good

L. A. Girifalco und R. J. Good haben im Jahr 1956 ein Modell vorgestellt, mit dem die Grenzflächenenergie beschrieben bzw. berechnet werden kann (vgl. Gleichung (9)) [149].

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\Phi(\gamma_s\gamma_l)^{1/2} \quad (9)$$

Die Grenzflächenenergie zwischen der Flüssigkeit und dem Festkörper ergibt sich als Summe der jeweiligen Oberflächenenergien sowie des Parameters der Grenzflächenwechselwirkung  $\Phi$ . Dieser Parameter muss für jede Materialpaarung neu berechnet werden [150, 151].

#### Modell nach Owens–Wendt–Rabel–Kaelble (OWRK-Methode)

Die Owens-Wendt-Methode, welche im Jahr 1969 entwickelt wurde, ermöglicht die Beschreibung der Grenzflächenenergie [146]. Im Jahr 1970 erfolgte eine Erweiterung der Methode durch Kaelble [152] und 1971 durch Rabel [153], sodass heute vor allem die Bezeichnung OWRK-Methode (Owens-Wendt-Rabel-Kaelble) verwendet wird. Die Grundgleichung der Methode wurde von Owens und Wendt entwickelt und basiert auf der Aufteilung der Oberflächenenergie in polare und disperse Anteile. Diese Aufteilung ist in Gleichung (10) dargestellt.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2\sqrt{\gamma_s^d\gamma_l^d} - 2\sqrt{\gamma_s^p\gamma_l^p} \quad (10)$$

Durch die Erweiterung der Gleichung mithilfe der Young-Gleichung ergibt sich Gleichung (11).

$$1 + \cos \theta = 2\sqrt{\gamma_s^d} \left( \frac{\sqrt{\gamma_l^d}}{\gamma_l} \right) + 2\sqrt{\gamma_s^p} \left( \frac{\sqrt{\gamma_l^p}}{\gamma_l} \right) \quad (11)$$

Im Anschluss wird die Gleichung linearisiert, was zur gebräuchlichen Gleichung (12) der OWRK-Methode führt.

$$\frac{\gamma_l \cdot (1 + \cos \theta)}{2 \cdot \sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^d} + \sqrt{\gamma_s^p} \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} \quad (12)$$

Die Bestimmung der Oberflächenenergie eines Festkörpers sowie dessen polarer und disperser Anteil kann mithilfe der linearisierten Form der Gleichung erfolgen. Dazu ist es erforderlich, den Kontaktwinkel von mindestens zwei Flüssigkeiten auf dem zu untersuchenden Festkörper zu bestimmen. Von den Flüssigkeiten muss der polare und disperse Anteil der Oberflächenspannung bekannt sein. Die schematische Auswertung der Messung ist in Abbildung 15 dargestellt. Die beiden Messpunkte werden in das Diagramm eingetragen und anschließend mit einer Ausgleichsgeraden verknüpft. Die Steigung dieser Geraden entspricht der Wurzel des polaren Anteils, während der Schnittpunkt mit der Y-Achse der Wurzel des dispersen Anteils der Oberflächenenergie des Festkörpers entspricht.

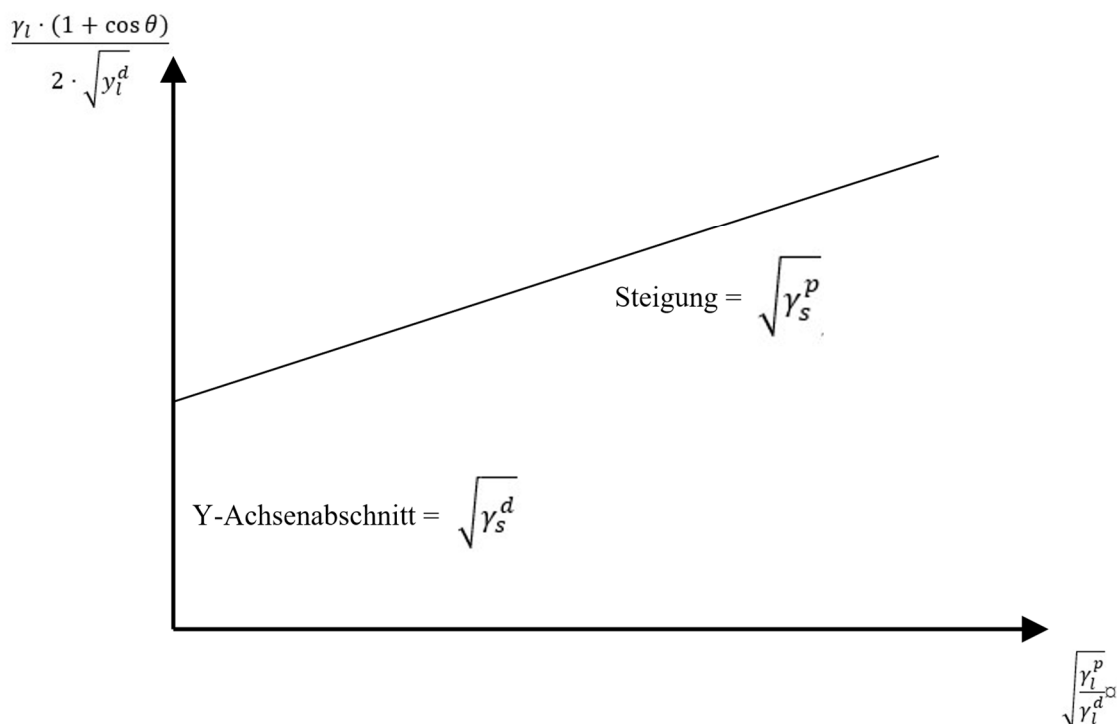


Abbildung 15: Durchführung der OWRK-Methode zur Bestimmung der dispersen und polaren Oberflächenenergie eines Festkörpers. Aus dem Schnittpunkt mit der Y-Achse kann die disperse Oberflächenenergie, aus der Steigung die polare Oberflächenenergie abgelesen werden.

### Modell nach Wu

Im Gegensatz zur OWRK-Methode basiert die Methode nach Wu [154] auf dem harmonischen Mittel. Die zur Bestimmung der Grenzflächenenergie verwendete Gleichung ist in (13) angegeben.

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - \frac{4\gamma_s^d \gamma_l^d}{\gamma_s^d + \gamma_l^d} - \frac{4\gamma_s^p \gamma_l^p}{\gamma_s^p + \gamma_l^p} \quad (13)$$

Wie bei der OWRK-Methode ist auch in diesem Fall eine Messung mit mindestens zwei verschiedenen Flüssigkeiten erforderlich, um die Werte für den polaren und dispersen Anteil der Oberflächenenergie zu berechnen [148].

### Modell nach van Oss

Das Modell von van Oss aus dem Jahr 1988 betrachtet die Grenzflächenenergie anhand der elektrostatischen Wechselwirkung. Die Oberflächenenergien der beiden Materialien oder Flüssigkeiten werden dabei noch einmal in ihre Komponenten, der polaren und dispersen Oberflächenenergie, unterteilt, wie in Gleichung (14) dargestellt [155].

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sl}^d + \gamma_{sl}^p \quad (14)$$

Der disperse Anteil der Oberflächenenergie wird dabei als Lifschitz-Van-der-Waals-Interaktionen definiert. Der polare Anteil wiederum ist hauptsächlich auf Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen und wird daher als Elektronendonator ( $\gamma^-$ ) und -akzeptor ( $\gamma^+$ ) dargestellt. Daher kann Gleichung (14) zu Gleichung (15) umgeschrieben werden.

$$\gamma_{sl} = \left( \gamma_s^d + \gamma_l^d - 2(\gamma_s^d \gamma_l^d)^{\frac{1}{2}} \right) + 2((\gamma_s^+ \gamma_s^-)^{1/2} + (\gamma_l^+ \gamma_l^-)^{1/2} - (\gamma_s^+ \gamma_l^-)^{1/2} - (\gamma_s^- \gamma_l^+)^{1/2}) \quad (15)$$

### *Praktische Umsetzung*

Die in der Young-Gleichung verwendeten Grenz- und Oberflächenspannungen sind in der Regel nicht bekannt und müssen experimentell bestimmt werden. Anschließend kann mithilfe der Oberflächenspannung der benetzenden Flüssigkeit der Kontaktwinkel berechnet werden. Ein geringer Kontaktwinkel führt zu einer Spreitung der Flüssigkeit auf der Oberfläche und somit zu einer guten Benetzung. Im Gegensatz dazu führt ein großer Kontaktwinkel zu keiner oder nur geringen Spreitung und somit auch zu keiner Benetzung. Der Extremfall wird als Lotuseffekt bezeichnet. Hierbei ist die Benetzbarkeit so gering, dass die Flüssigkeit eine fast perfekte Kugel auf der Oberfläche bildet und abperlt. Grundsätzlich kann das Benetzungsverhalten direkt mittels optischer Analyse des Kontaktwinkels bestimmt werden. Da diese Variante einige Limitierungen aufweist, kann das Benetzungsverhalten auch indirekt durch die Bestimmung der Oberflächenenergie ermittelt werden. Im Folgenden werden die gängigsten Messverfahren zur Bestimmung des Kontaktwinkels sowie zur Bestimmung der Oberflächenenergie an Pulvern vorgestellt.

### **3.6.2 Direkte Bestimmung des Kontaktwinkels**

Alle Methoden haben gemeinsam, dass der Kontaktwinkel optisch ermittelt wird. Gemäß Gleichung (7) nach Young ist der Kontaktwinkel immer eine Funktion von zwei Materialien mit jeweils eigenen Oberflächenenergien. Daher muss dieser für jede Materialpaarung erneut bestimmt werden. Die optische Bestimmung des Kontaktwinkels ist eine schnelle und einfache Methode, um das Benetzungsverhalten zweier Stoffe zu bestimmen. Allerdings erlaubt diese Methode keine Rückschlüsse auf die Oberflächenenergie der beiden Stoffe. Im Folgenden werden zwei Methoden zur optischen Bestimmung von Kontaktwinkeln vorgestellt, welche auch für die Charakterisierung von Pulvern verwendet werden.

### *Sessile-Drop-Methode*

Die Kontaktwinkelmessung mittels Sessile-Drop-Methode ist ein Verfahren, bei dem ein Tropfen der Flüssigkeit auf eine plane, saubere Oberfläche des zu benetzenden Mediums fällt. Die sich ausbildende Tropfenform wird im Anschluss fotografiert oder gefilmt und grafisch analysiert. Aus dem Bild kann der Kontaktwinkel abgelesen werden (vgl. Abbildung 14). Ab einem Kontaktwinkel von 20° kann eine

Messgenauigkeit von  $\pm 2^\circ$  erzielt werden [156]. Neben der hohen Genauigkeit sind auch der geringe Materialeinsatz und die einfache und schnelle Messung von Vorteil. Es werden lediglich einige Tropfen der Messflüssigkeit sowie ein wenige Quadratmillimeter großes Substrat benötigt. In der praktischen Anwendung ist es jedoch in den meisten Fällen nicht möglich, eine perfekt glatte und ebene Oberfläche zu erzeugen. Für unebene Oberflächen wurden lange Zeit die Modelle von Wenzel und Cassie-Baxter herangezogen. Beide Modelle gehen davon aus, dass die Beschaffenheit der benetzten Oberfläche maßgeblich für die Ausbildung des Kontaktwinkels ist [157, 158]. Teile dieser Modelle wurden bereits 1945 widerlegt [159]. Diese Veröffentlichung erhielt allerdings kaum Beachtung, sodass die Modelle von Wenzel und Cassie-Baxter mehrere Jahrzehnte als Lehrmeinung Bestand hatten. Mittlerweile hat sich die Lehrmeinung dahingehend gewandelt, dass nicht die benetzte Fläche, sondern die Fläche am Dreiphasenpunkt relevant für die Ausbildung des Kontaktwinkels ist [160, 161]. Eine detaillierte Zusammenfassung der Kontroverse sowie eine umfassende Literaturübersicht ist in der Veröffentlichung von Erbil dargestellt [162].

Aus dem oben beschriebenen Zusammenhang der Beschaffenheit des Dreiphasenpunktes auf die Ausbildung des Kontaktwinkels lässt sich nun auch die Eignung der optischen Kontaktwinkelbestimmung an Pulverschüttungen bewerten. Abbildung 16 zeigt die drei möglichen Arten, nach denen der Kontaktwinkel an Pulvern mittels Sessile-Drop-Methode bestimmt werden kann. Neben der Analyse loser Schüttungen können die Pulver entweder zu einer Tablette gepresst [163–166] oder mittels Klebstoff auf ein Substrat aufgetragen werden [167–169]. Alle Methoden beeinflussen allerdings den sich ergebenden Kontaktwinkel und sind daher nur für qualitative Vergleiche geeignet. Die Analyse loser Pulverschüttungen ist aufgrund der sich ergebenden offenen Porosität für die optische Kontaktwinkelbestimmung nicht geeignet. Mit der Zeit infiltriert die Flüssigkeit das Pulverbett, was dazu führt, dass sich kein Gleichgewichtszustand einstellen kann [170–172]. Auch beim Pressen des Pulvers zu einer Tablette wird der Kontaktwinkel durch die veränderte Oberflächenstruktur negativ beeinflusst bzw. verändert [173]. Die Beeinflussung des Kontaktwinkels durch das Pressen ist so signifikant, dass die gewählte Kraft zum Herstellen der Tablette einen direkten Einfluss auf den gemessenen Kontaktwinkel hat [174, 175]. Die dritte Methode, das Pulver mithilfe eines Klebstoffes auf eine ebene Fläche aufzubringen und anschließend den Kontaktwinkel zu bestimmen, weist ähnliche Nachteile wie das Pressen der Pulver auf. Die Applikation des Pulvers mittels Klebstoff kann zu einer Beeinträchtigung des Kontaktwinkels durch den Klebstoff führen [176]. Darüber hinaus kann keine ebene Messfläche durch den Klebstoff gewährleistet werden. Diese kann zwar durch Schleifen erzeugt werden, allerdings wird dadurch die Morphologie der Pulver verändert, was ebenfalls zu veränderten Kontaktwinkeln führt.

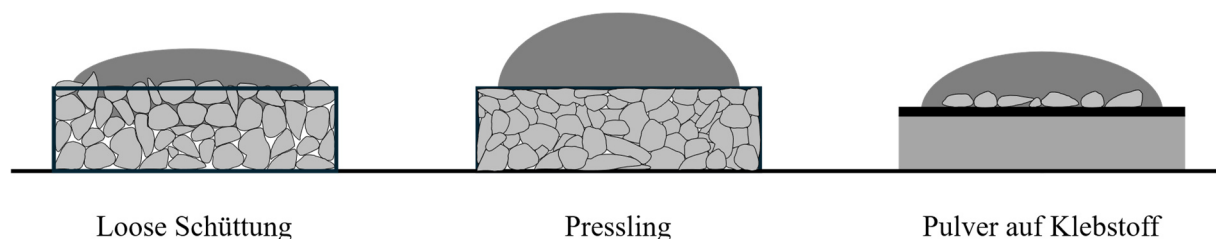


Abbildung 16: Schematische Darstellung der drei möglichen Pulverbettpräparationen zur Kontaktwinkelbestimmung: Loose Schüttung (geringe Presskraft, Infiltration der Flüssigkeit), Pressen (hohe Kraft, Änderung der Oberflächenstruktur der Pulverpartikel), Kleben (unebene Fläche, Einfluss des Klebstoffs).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Sessile-Drop-Methode zur quantitativen Charakterisierung der Kontaktwinkel auf Pulvern ungeeignet ist und nur für qualitative Vergleiche zwischen zwei Pulvern verwendet werden sollte [177].

### *Environmental scanning electron microscope*

Ein weiteres Verfahren ist die Bestimmung des Kontaktwinkels mithilfe eines *Environmental Scanning Electron Microscope* (ESEM). Die ersten Entwicklungen in Richtung ESEM wurden um 1978 durchgeführt und resultierten in dem ersten konventionellen ESEM in den späten 1980er Jahren [178–180]. Die Bezeichnung ESEM ist durch die Firma FEI geschützt. Im Vergleich zu einem konventionellen Rasterelektronenmikroskop (REM) ist ein ESEM insbesondere für die Analyse von nassen [181–185] oder isolierenden [186–188] Proben geeignet. Um diese Analyse zu ermöglichen, unterscheidet sich der Aufbau der ESEM-Mikroskope in einigen Punkten von einem konventionellen REM. Abbildung 17 zeigt den schematischen Aufbau eines ESEM. Eine Besonderheit stellt insbesondere die separate Evakuierung der Probenkammer und des Elektronenstrahls dar. Der Elektronenstrahl wird auf ein Hochvakuum von ca.  $10^{-5}$  Pa evakuiert und ist von der Probenkammer durch mehrere Druckbegrenzungsöffnungen (engl.: *Pressure limiting apertures*, PLA) getrennt [189, 190]. Die Öffnungen weisen einen Durchmesser von wenigen Mikrometern auf und dienen dazu, dass der Elektronenstrahl ungehindert zur Probe gelangen kann. Oftmals sind mehrere dieser Öffnungen hintereinander angeordnet, um eine ausreichende Druckdifferenz zwischen der Probenkammer und dem Hochvakuum der Säule zu ermöglichen. Dies führt dazu, dass die Atmosphäre der Probenkammer unabhängig von der Atmosphäre der Säule eingestellt werden kann. Im Fall eines ESEM kann der Druck maximal 4000 Pa betragen. Für die Messung mit Wasser ist der Druck auf 2700 Pa begrenzt, da ab diesem Punkt Wasser bei Raumtemperatur kondensiert [191]. Je nach Analyse und Probe wird zusätzlich ein Gas in der Probenkammer eingeleitet. Dieses Gas ist für die Analyse von entscheidender Bedeutung. In den meisten Fällen wird Wasser in der Probenkammer verdampft bzw. es werden nasse Proben analysiert. Neben Wasserdampf können auch Stickstoff, Helium, Argon oder  $\text{CO}_2$  als Gas in der Probenkammer eingeleitet werden [192].

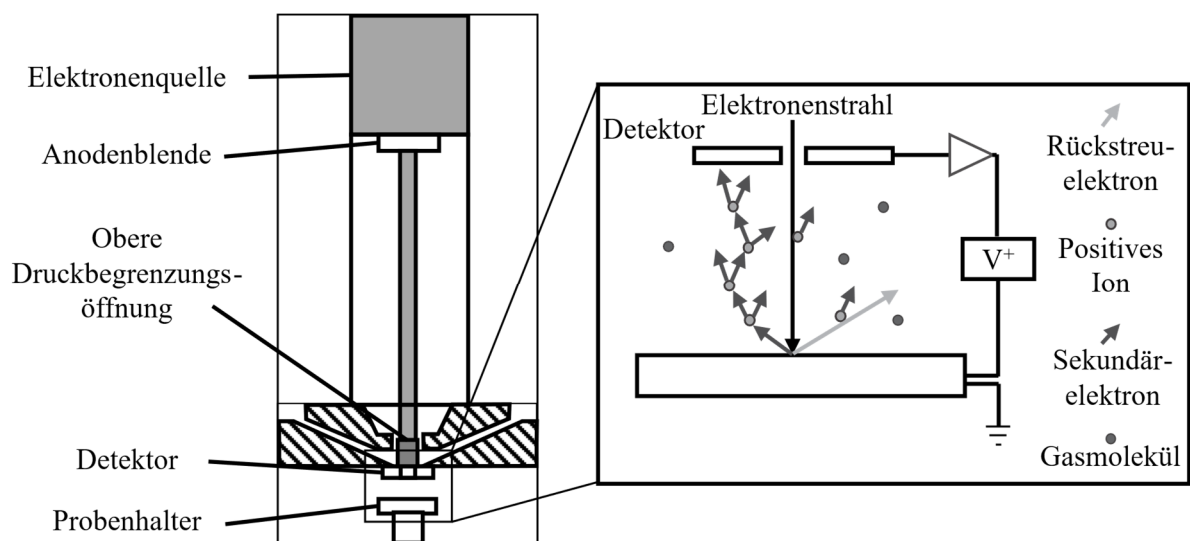


Abbildung 17: Schematische Darstellung eines ESEM. Der Elektronenstrahl passiert mehrere PLA und trifft anschließend auf die Probe. Die so erzeugten Sekundärelektronen werden mit dem oberhalb der Probe angebrachten Detektor detektiert. Durch den in der Probenkammer vorhandenen Wasserdampf werden die Sekundärelektronen vervielfacht. Dies wird als Elektronen-Kaskade bezeichnet. Abbildung in Anlehnung an [193, 194].

Das Hochvakuum in traditionellen REM gewährleistet, dass der Elektronenstrahl möglichst ohne Kollision mit Molekülen oder Atomen in der Probenkammer zur Probe gelangt. Zudem ermöglicht es, dass die Sekundär- und Rückstreuelektronen von der Probe ungehindert zum Detektor gelangen können. Im ESEM wiederum ist das Gas in der Probenkammer essenziell für die Bildgebung. Abbildung 17 rechts zeigt schematisch die Interaktion von Elektronen mit dem Gas in der Probenkammer. Der Elektronenstrahl tritt durch den Detektor aus und trifft nach kurzer Strecke auf die Probe. Im Unterschied zu einem REM ist der Detektor in der Probenkammer und direkt unterhalb des Austritts des Elektronenstrahls angebracht. Der Arbeitsabstand reduziert sich durch diesen Aufbau auf wenige Millimeter, was für die Analyse auch physikalisch notwendig ist. Ein großer Arbeitsabstand würde dazu führen, dass der Elektronenstrahl durch die Gasmoleküle in der Probenkammer zu stark abgelenkt wird und dadurch ein sehr unscharfes Bild entsteht. Nachdem der Elektronenstrahl auf die Probe getroffen ist, werden Sekundärelektronen freigesetzt, welche von der Probe in die Probenkammer emittiert werden. Gleichzeitig liegt an dem ESEM-Detektor ein positives Potential von 300 bis 500 V an, wodurch die Sekundärelektronen in Richtung Detektor beschleunigt werden [195]. Auf dem Weg durch die Probenkammer kollidieren diese Elektronen mit den Gasmolekülen. Diese Interaktion führt zur Freisetzung weiterer Sekundärelektronen, der sogenannten Sekundärelektronen-Kaskade [196]. Das Signal der Probe wird im ESEM also innerhalb der Probenkammer verstärkt und trifft erst dann auf den Detektor. Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht darin, dass dadurch auch elektrische Isolatoren untersucht werden können, ohne dass zuvor eine leitfähige Schicht aufgetragen werden muss. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Kollision der Sekundärelektronen mit den Gasmolekülen neben weiteren Sekundärelektronen auch positiv geladene Ionen freigesetzt werden, die durch die negative Spannung, welche an dem Probenhalter anliegt, Richtung Probe beschleunigt werden. Dadurch wird die Ladung, welche sich durch den Elektronenstrahl auf der Probe aufbaut, wieder abgebaut.

Für diese Arbeit ist der Anwendungsfall mit Wasser bzw. Wasserdampf, wie er bei der Probenanalyse mittels ESEM weit verbreitet ist, von besonderer Relevanz. Bei der Analyse feuchter bzw. nasser Proben sind einige Besonderheiten zu beachten. Die Einstellung der Luftfeuchtigkeit in der Kammer sowie die Feuchtigkeit in der Probe erfolgt über den Kammerdruck und die Temperatur. Zu diesem Zweck wird die Probe in der Regel auf 2 °C bis 6 °C gekühlt, um ein möglichst genaues Feuchtmanagement zu gewährleisten [194]. Die Luftfeuchtigkeit und damit auch die Feuchtigkeit der Probe können präzise über den Zusammenhang von Temperatur und Druck in der Probenkammer eingestellt werden. Allerdings ergeben sich beim ESEM diesbezüglich mehrere Herausforderungen. Zunächst ist es erforderlich, die Luft in der Probenkammer zum Messbeginn mit Wasserdampf zu ersetzen. Dies erfolgt über mehrere Spülzyklen, wobei die Probenkammer mehrmals evakuiert und anschließend mit Wasserdampf geflutet wird [197]. Um ein Austrocknen der Probe während des Spülens zu verhindern, werden verschiedene Maßnahmen ergriffen. So können direkt im Umfeld der Probe Wassertropfen auf die Stage aufgebracht werden, welche bei Erreichen des Dampfdruckes sofort verdampfen. Dadurch entsteht eine lokal hohe Luftfeuchtigkeit direkt über der Probe, welche verhindert, dass weiteres Wasser aus der Probe verdampft. Des Weiteren wird die Probe weniger stark durch den Spülprozess beeinflusst, wenn sie währenddessen nicht direkt unterhalb des Elektronenstrahls, sondern im hinteren Teil der Probenkammer positioniert wird.

Neben dem Verdampfen aufgrund zu geringen Drucks muss auch die gegebenenfalls exotherme Reaktion der Probe mit Wasser betrachtet werden. In der Regel erfolgt die Kühlung der Probe mithilfe

eines Peltier-Elements. Bei der Analyse von Zementproben ist daher zu beachten, dass die Hydrationswärme gegebenenfalls nicht vollständig bzw. schnell genug abgeführt werden kann [198]. Dadurch können sich lokal die Kondensations- bzw. Verdampfungsbedingungen ändern, was zum Trocknen der Probe führen kann. Abgesehen von der Hydrationswärme kann auch das Auflösen der Klinkerbestandteile im Wasser zu einer veränderten Dampfdruckkurve führen. Dies kann den Feuchtegehalt der Probe ebenfalls negativ beeinflussen.

Die Analyse von Kontaktwinkeln mit Wasser mithilfe des ESEM wird für unterschiedlichste Materialien und Probengeometrien durchgeführt [199–202]. Bei der Analyse von Kontaktwinkeln mittels ESEM wird ein besonderes Prozedere angewendet. Zunächst wird die Probenkammer mit der Probe evakuiert und im Anschluss wird Wasser in der Probenkammer verdampft. Anschließend wird der Luftdruck in der evakuierten Probenkammer langsam erhöht. Sobald der Punkt erreicht wird, an dem der Wasserdampf zu kondensieren beginnt, wird der Druck konstant gehalten. Würde der Druck weiter erhöht, beginnen die Tropfen unregelmäßig zu wachsen bzw. zu verwachsen, sodass sich schnell ein Wasserfilm auf der Probe bildet. Dies macht eine Kontaktwinkelanalyse unmöglich. Zunächst kondensieren jedoch nur kleine Wassertropfen auf den Partikeln [203]. Im Anschluss können die Tropfen mittels Bildgebung analysiert und die Kontaktwinkel ausgewertet werden. Hierbei gilt es zu beachten, dass herkömmliche Auswertemethoden, wie das Anlegen einer Tangente und das Ablesen des Winkels, nicht ohne weiteres möglich sind. Aufgrund der gekrümmten bzw. unebenen Oberfläche der Partikel kann bei der Kontaktwinkelanalyse nicht einfach abgelesen werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die gekrümmte Oberfläche den sich ausbildenden Tropfen bzw. den Kontaktwinkel beeinflusst [204]. Neben den Oberflächeneffekten ist beim ESEM auch zu beachten, dass der Elektronenstrahl und der Detektor nicht parallel zur Oberfläche stehen. Dies kann ebenfalls zu Ablesefehlern beim Kontaktwinkel führen [205]. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Analyse des Kontaktwinkels mittels ESEM mit einem hohen Aufwand und Kosten verbunden ist. Die Möglichkeiten, mittels ESEM den Kontaktwinkel auf Pulverpartikeln zu bestimmen, sind allerdings vielfältig, sodass die Methode immer mehr Verbreitung findet.

Die vorgestellten Methoden zur optischen Bestimmung des Kontaktwinkels auf Pulvern ermöglichen eine schnelle Charakterisierung der jeweiligen Materialpaarung. Allerdings weisen sie auch Limitierungen hinsichtlich der Genauigkeit sowie der Wiederholbarkeit der gewonnenen Kontaktwinkel auf. Daher sind diese Verfahren oft nur geeignet, um einen ersten Eindruck von den zu erwartenden Kontaktwinkeln zu bekommen. Für die genaue Bestimmung der jeweiligen Kontaktwinkel bieten sich daher für Pulver vor allem indirekte Methoden an, die im folgenden Kapitel vorgestellt werden.

### 3.6.3 Indirekte Bestimmung des Kontaktwinkels

Die indirekte Bestimmung von Kontaktwinkeln an Pulvern kann auf zwei verschiedene Arten durchgeführt werden. Einerseits über den kapillaren Aufstieg und andererseits die Bestimmung der Oberflächenenergie der Pulver mittels Inverser Gaschromatographie (IGC). Beide Verfahren erlauben die rechnerische Bestimmung des Kontaktwinkels, wobei die Bestimmung mittels Inverser Gaschromatographie die genauere Messmethode darstellt. Im Folgenden werden beide Methoden vorgestellt.

**Kapillarer Aufstieg**

Die Analyse des Kontaktwinkels zwischen Pulver und Flüssigkeit kann indirekt mittels kapillarer Aufstiegmethode durchgeführt werden. Die Weiterentwicklung des kapillaren Aufstiegs hin zur Charakterisierung von Pulvern wurde von Lucas im Jahr 1918 [206] und Washburn im Jahr 1921 durchgeführt [207]. Die daraus resultierende Gleichung wird als Lucas-Washburn-Gleichung bezeichnet und leitet sich aus dem Gesetz von Hagen-Poiseuille (vgl. Gleichung (16)) und der Young-Laplace-Gleichung her.

$$\dot{V} = \frac{\pi r^4 \Delta p}{8\eta h} \quad (16)$$

Der Volumenstrom lässt sich auch als  $\pi r^2 \cdot dh/dt$  ausdrücken. Wenn man diesen Ausdruck in Gleichung (16) einsetzt, ergibt sich daraus Gleichung (17).

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r^2 \Delta p}{8\eta h(t)} \quad (17)$$

Die Young-Laplace-Gleichung ist in Gleichung (18) aufgeführt.

$$\Delta p_c = \frac{2\gamma_l \cos \theta}{r_k} \quad (18)$$

Setzt man Gleichung (18) in Gleichung (17) ein, ergibt sich Gleichung (19) als Steiggeschwindigkeit in einer Röhre.

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r_k \gamma_l \cos \theta}{4\eta h(t)} \quad (19)$$

Das Integral von Gleichung (19) führt schließlich zur Lucas-Washburn-Gleichung, wie in Gleichung (20) dargestellt.

$$h(t) = \sqrt{\frac{r_k \gamma_l \cos \theta}{2\eta} \cdot t} \quad (20)$$

Quadriert man Gleichung (20), erhält man die geläufige Washburn-Gleichung, welche in Gleichung (21) angegeben ist.

$$h^2 = \frac{r_k \gamma_l \cos \theta}{2\eta} \cdot t \quad (21)$$

Aufgrund der Herleitung aus der Hagen-Poiseuille-Gleichung gelten für die Lucas-Washburn-Gleichung jedoch auch einige Limitierungen. Die Gleichung darf nur dann angewendet werden, wenn folgende Voraussetzungen erfüllt sind:

- Die Kapillare müssen gleich groß, gleich verteilt und gerade sein.
- Das Material der Kapillare darf nicht mit der Flüssigkeit reagieren.

- Die Gewichtskraft wird vernachlässigt.
- Die Flüssigkeit ist nicht flüchtig und verdampft während der Messung nicht.

Für die Charakterisierung von Pulvern muss die Gleichung daher angepasst werden. Die experimentelle Analyse der Steighöhe der Flüssigkeitssäule  $h$  über die Zeit  $t$  ist mit großen Ablesefehlern behaftet, was eine genaue Bestimmung des Kontaktwinkels erschwert. Aus diesem Grund wird Gleichung (21) umgestellt, sodass die quadratische Massenzunahme über die Zeit gemessen wird. Die Masse in Gleichung (22) definiert [208].

$$m = \rho A h \varepsilon \quad (22)$$

Setzt man die Gleichung (22) in Gleichung (21) ein, ergibt sich Gleichung (23) [208, 209].

$$m^2 = C \cdot \frac{\rho^2 \gamma_l \cos \theta}{\eta} \cdot t \quad (23)$$

Der Geometriefaktor  $C$  beschreibt die Porensysteme in der Pulverschüttung und muss für jede Pulverschüttung experimentell bestimmt werden. Gleichung (23) bildet die Grundlage für die experimentelle Ermittlung des Kontaktwinkels einer Flüssigkeit mit einem Pulver. Der hierzu verwendete experimentelle Aufbau ist in den meisten Fällen annähernd gleich und wird in Kapitel 4.2 näher beschrieben. Experimentell muss sich der Gleichung auf zwei Arten genähert werden, da die Gleichung zur Charakterisierung von Pulvern zwei unbekannte Parameter enthält (den Geometriefaktor  $C$  sowie den gesuchten Kontaktwinkel  $\theta$ ). Zunächst ist der Geometriefaktor zu bestimmen, um anschließend nur noch eine unbekannte Größe, den Kontaktwinkel, zu erhalten.

Da der Geometriefaktor experimentell bestimmt werden muss, wird sich an dieser Stelle einer Vereinfachung bedient. Die Annahme ist, dass Alkane, also zum Beispiel n-Hexan, auf allen Oberflächen spreiten und somit einen Kontaktwinkel von  $0^\circ$  aufweisen [210]. Daher gliedert sich der Versuchsablauf in mehrere Schritte. Zunächst wird der Versuch mit einem Alkan durchgeführt. Dabei ist darauf zu achten, dass das Pulver reproduzierbar in den Zylinder gepackt wird. Nach dem Durchführen der Versuche wird in Gleichung (23) der Kontaktwinkel als  $0^\circ$  eingesetzt und der Geometriefaktor wird berechnet. Nun wird eine weitere Versuchsreihe durchgeführt. Hier wird das Pulver wieder auf dieselbe Art und Weise verdichtet, sodass angenommen werden kann, dass der Geometriefaktor annähernd gleich ist. Im Anschluss wird der Versuch mit der Flüssigkeit durchgeführt, deren Kontaktwinkel auf dem Pulver bestimmt werden soll. Anschließend wird Gleichung (23) zum Kontaktwinkel umgestellt und der mittels Alkan ermittelte Geometriefaktor wird eingesetzt. Diese Methode findet breite Anwendung, um die Benetzung von Pulverschüttungen mittels kapillarem Aufstieg zu untersuchen. Allerdings ist der Einfluss der vereinfachten Annahme auf den Kontaktwinkel in der Regel schwierig zu quantifizieren, da die Oberflächeneigenschaften der Pulver normalerweise unbekannt sind.

### *Inverse Gaschromatographie*

Die IGC stellt eine Messmethode zur Bestimmung der dispersen Oberflächenenergie dar und wurde in den 1970er Jahren entwickelt. Anwendung findet sie unter anderem bei der Charakterisierung der dispersen Oberflächenenergie bzw. dispersen Oberflächenspannung von Fasern [211–213] und Pulvern

bzw. Partikeln [214–217]. Das Messprinzip ist dabei ähnlich dem der Gaschromatographie (GC), wobei der Unterschied in der zu analysierenden Probe liegt. Die GC analysiert gasförmige Proben, welche durch eine gebogene Säule geleitet werden [218]. Bei der IGC wiederum wird eine feste oder flüssige Probe in eine gerade Säule aus Glas gepackt und mittels Messgas hinsichtlich ihrer Oberflächeneigenschaften charakterisiert [219]. Dabei wird die Verzögerung des Messgasimpulses durch die Schüttung gemessen, woraus im Anschluss rechnerisch die Oberflächenenergie des Festkörpers ermittelt werden kann.

Vor Beginn der Messung wird das zu analysierende Pulver getrocknet und anschließend in eine Säule gepackt. Die Säule wird in die Anlage eingelegt und gegebenenfalls beheizt. Im Anschluss wird die Säule mit einem Trägergas, in der Regel Stickstoff, Helium oder Argon, durchspült [220–222]. Die Totzeit des Systems wird anhand eines Messgases, in der Regel Methan, bestimmt [223]. Wichtig ist, dass das Trägergas sowie das zur Bestimmung der Totzeit genutzte Messgas möglichst inert sind. Dies gewährleistet, dass nur eine minimale bis überhaupt keine Wechselwirkung mit der Probe stattfindet. Im Anschluss wird das Trägergas mit einem Messgasimpuls beladen. In der Regel handelt es sich dabei um verdampfte Alkane wie n-Octan, n-Nonan oder n-Decan [224]. Alkane werden genutzt, da sie keine polaren Anteile in ihrer Oberflächenspannung aufweisen und somit auch nur mit der dispersen Oberflächenenergie der Festkörper wechselwirken. Die Wechselwirkung zwischen Messgas und Probe führt zu einer Verzögerung des Messgasimpulses, welche anschließend ausgewertet und zur Bestimmung der dispersen Oberflächenenergie genutzt werden kann.

Die IGC kann grundsätzlich auf zwei verschiedene Methoden durchgeführt werden. Zum einen mit der „finite concentration“ (FC)-Methode und zum anderen mit der „infinite dilution“ (ID)-Methode. Die FC-Methode findet Anwendung bei der Charakterisierung der spezifischen Oberfläche sowie zur Bestimmung der Porosität. Dabei wird das Messgas in hoher Konzentration zugeführt, um eine vollständige Benetzung der Partikeloberfläche zu gewährleisten. Dadurch wird sichergestellt, dass dieses mit der gesamten Oberfläche der Pulverprobe interagiert [225, 226]. In der Regel wird diese Messmethode zusätzlich zur ID-Methode eingesetzt. Bei dieser Methode wird eine sehr geringe Messgaskonzentration in den Trägergasstrom eingeleitet [227]. Die Folge ist, dass das Messgas primär mit den energetisch hochwertigen Anteilen der Oberflächenenergie der Partikel wechselwirkt. Aufgrund der hohen Sensitivität der IGC-Detektoren können insbesondere Oberflächeneffekte, wie die disperse Oberflächenenergie, mit hoher Präzision bestimmt werden. Um ein aussagekräftiges Ergebnis zu erhalten, wird die Messung mehrfach durchgeführt, wobei die Messgaskonzentration schrittweise leicht erhöht wird [222]. Dadurch werden bei erhöhter Messgaskonzentration auch energetisch niedrigere Oberflächenzonen angesprochen, sodass die Oberflächenenergie insgesamt geringer ausfällt. Abbildung 18 zeigt exemplarisch ein Messergebnis einer Messung von Quarz unter Anwendung der ID-Methode. Bei geringer nomineller Oberflächenbeladung ist die disperse Oberflächenenergie deutlich erhöht, während sie bei steigender Oberflächenbeladung signifikant sinkt.

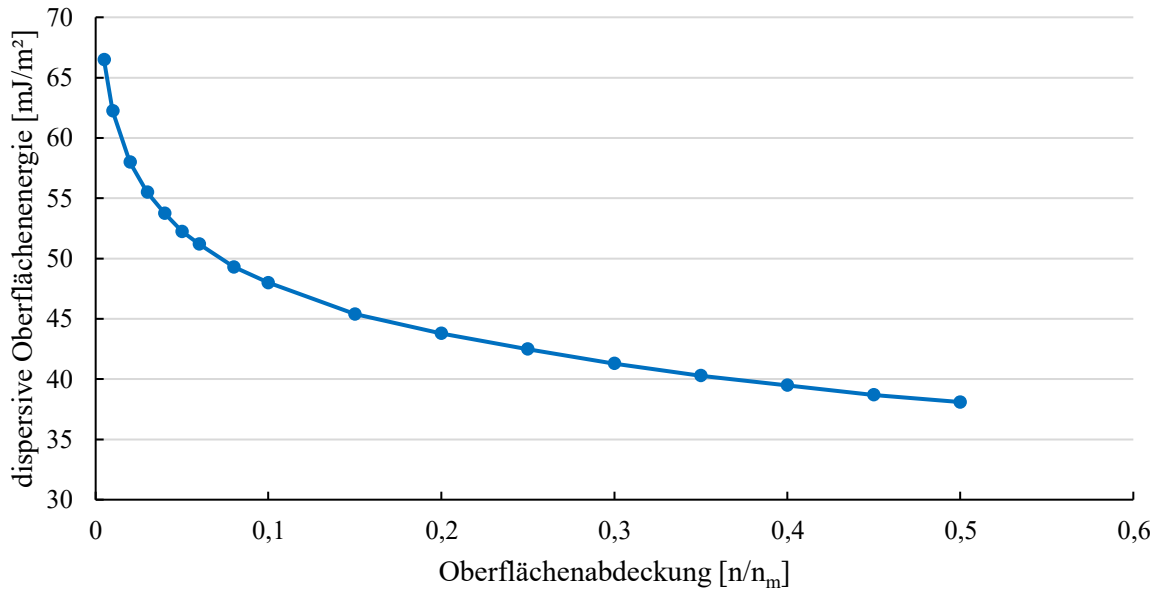


Abbildung 18: Messung der dispersen Oberflächenenergie von Quarz mittels IGC. Die Messung wurde nach der ID-Methode durchgeführt. Bei geringer Oberflächenbeladung ergibt sich eine höhere disperse Oberflächenenergie, welche mit steigender Oberflächenbeladung sinkt und sich einem Plateau annähert. Abbildung in Anlehnung an [222].

Für die Aufnahme des Messgasimpulses können bei der IGC grundsätzlich zwei verschiedene Detektoren zum Einsatz kommen. Zum einen wird ein „thermal conductivity detector“ (TCD) eingesetzt, der auf der unterschiedlichen thermischen Leitfähigkeit der Moleküle im Trägergas basiert. Dadurch ist der Detektor in der Lage, eine Vielzahl von Molekülen zu detektieren. Alternativ dazu wird ein „flame ionization detector“ (FID) genutzt. Dieser bestimmt die Konzentration organischer Stoffe im Messgas auf Basis ihrer Ionisierung. Der Detektor ist sehr empfindlich gegenüber organischen Bestandteilen, kann jedoch beispielsweise Wasser nicht detektieren. In der Praxis wird daher meist eine Kombination aus beiden Detektoren genutzt, um die IGC-Messung auszuwerten [222, 228, 229].

Die Auswertung der IGC-Messung zur Bestimmung der dispersen Oberflächenenergie erfolgt über die Rückhaltedauer und -volumen. Abzüglich der Totzeit ergibt sich ein Peak, dessen Form und Position zur Bestimmung der dispersen Oberflächenenergie genutzt wird. Die Auswertung des Messsignals erfolgt in der Regel anhand von zwei Methoden: die Schultz-Methode und die Dorris-Gray-Methode. Im Folgenden erfolgt die exemplarische Vorstellung der Auswertung anhand der Schultz-Methode. Eine detaillierte Beschreibung der Dorris-Gray-Methode findet sich in [227].

Die Auswertemethode nach Schultz [213, 230] basiert auf der Annahme, dass zwischen den adsorbierten Molekülen keine Wechselwirkungen auftreten. Wenn dies der Fall ist, muss der mittels IGC bestimmte Peak einer Gaußverteilung folgen. Die Auswertung nach Schultz erfolgt daher auch nur bei Messungen, welche nach der ID-Methode durchgeführt werden. Um die disperse Oberflächenenergie berechnen zu können, müssen zunächst die Rückhaltezeit sowie das Rückhaltevolumen bestimmt werden. Die Rückhaltezeit ergibt sich aus der Zeit, welche das Messgas zwischen Impuls und Messung, abzüglich der vorher bestimmten Totzeit, benötigt, um den Festkörper zu durchlaufen. Das Rückhaltevolumen der Probe wird gemäß Gleichung (24) ermittelt. Die folgende Herleitung entstammt [222].

$$V_N = j \cdot F_C \cdot (t_R - t_0) \quad (24)$$

Der Zusammenhang zur dispersen Oberflächenenergie wird in dieser Methode über die Gibbs-Energie hergestellt. Deren Änderung ist über das Rückhaltevolumen definiert und in Gleichung (25) angegeben.

$$\Delta G_{ad}^0 = \Delta G_{de}^0 = R \cdot T \cdot \ln V_N + k_V \quad (25)$$

Die freie Gibbs'sche Adsorptionsenergie entspricht der Summe der dispersen und polaren Komponenten der freien Adsorptionsenergie (vgl. Gleichung (26))

$$\Delta G_{ad}^0 = \Delta G_{ad}^d + \Delta G_{ad}^p \quad (26)$$

Da als Messgas ausschließlich Alkane genutzt werden, welche keinen polaren Anteil an der Oberflächenspannung aufweisen, entspricht die freie Adsorptionsenergie  $\Delta G_{ad}^0 = \Delta G_{ad}^d$ . Die freie Adsorptionsenergie ist nach Gleichung (27) definiert.

$$-\Delta G_{ad}^0 = N_A \cdot A \cdot W_{adh} \quad (27)$$

Die Adhäsionsarbeit ist in Gleichung (28) definiert.

$$W_{adh} = 2 \cdot \sqrt{\gamma_s^d \gamma_t^d} \quad (28)$$

Setzt man nun Gleichung (25), (27) und (28) ineinander ein, ergibt sich Gleichung (29).

$$R \cdot T \cdot \ln V_N = 2 \cdot N_A \cdot a \cdot \sqrt{\gamma_s^d \gamma_t^d} + k_V \quad (29)$$

Die Gleichung in Form einer Geradengleichung kann nun verwendet werden, um die disperse Oberflächenenergie des Festkörpers mittels IGC zu bestimmen. Dazu werden als Messgas mindestens zwei verschiedene Alkane verwendet, deren  $R \cdot T \cdot \ln V_N$ -Term auf der Y-Achse aufgetragen wird. Auf der X-Achse wird die Wurzel der dispersen Oberflächenspannung der jeweiligen Alkane dargestellt. Im Anschluss wird eine Ausgleichsgerade in die Datenpunkte gelegt, deren Steigung die disperse Oberflächenenergie der Probe ergibt (vgl. Abbildung 19).

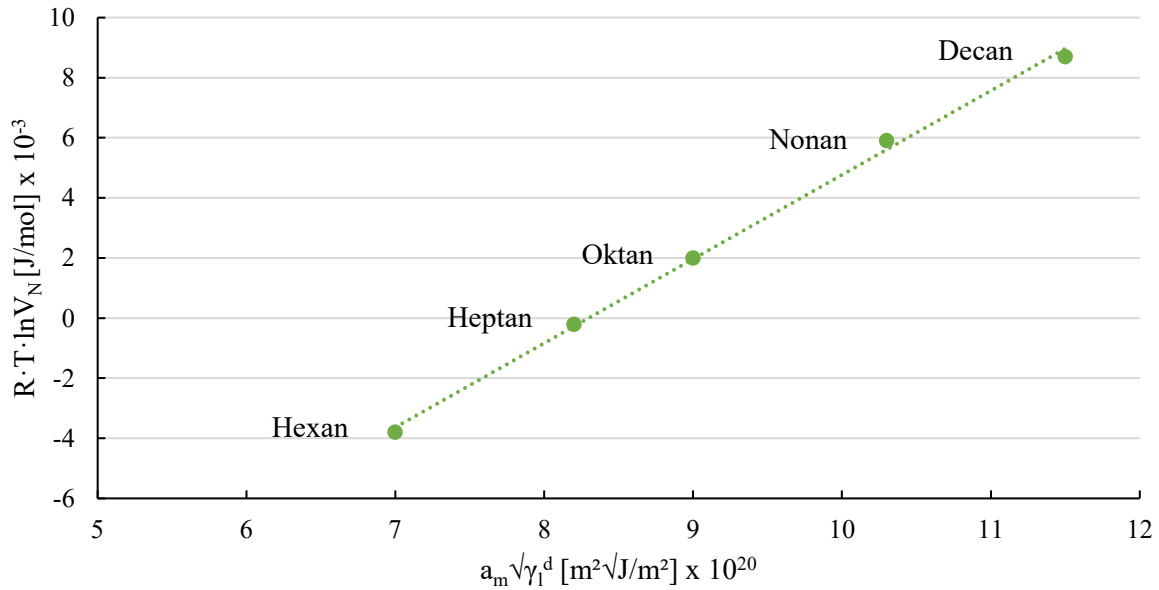


Abbildung 19: Schema zur grafischen Auswertung der dispersen Oberflächenenergie nach der Schultz-Methode. Abbildung in Anlehnung an [222].

### 3.7 Zusammenfassung

Die Sanierung von Altbauten stellt eine große Herausforderung, aber auch eine große Chance für eine signifikante Senkung der CO<sub>2</sub>-Emissionen des Gebäudesektors dar. Dazu sind innovative Materialien nötig, welche den besonderen Anforderungen an die Altbausanierung gerecht werden. Mit dem im Jahr 2019 entwickelten mineralischen Dämmputz steht ein alternativer Dämmstoff zur Verfügung, der formfolgend aufgetragen werden kann und dabei gleichzeitig vergleichbare Dämmeigenschaften, wie z. B. EPS-Wärmedämmplatten, aufweist. Allerdings weist die Dämmung einerseits ein hohes GWP auf, was insbesondere mit der Herstellung der MHGK zusammenhängt. Weiterhin ist, bedingt durch das Nassspritzen, mit langen Trocknungszeiten bei der Applikation der Dämmung an die Fassade zu rechnen. Im Hinblick auf die notwendige Verdoppelung der Sanierungsquote muss die Trocknungszeit deutlich reduziert werden. Möglich ist dies durch die Verwendung des Trockenspritzens. Diese Technologie hat das Potential, insbesondere den Wasser- und Additive-Gehalt in der mineralischen Dämmung zu reduzieren. Das Verfahren findet derzeit jedoch nur für die Betonverarbeitung Anwendung, welche jedoch eine deutlich höhere Partikelgröße und -dichte aufweist. Die Verarbeitung feinkörniger und leichter Partikel wie der MHGK erfordert daher auch Kenntnisse über das Benetzungsverhalten dieser Partikel, um eine übermäßige Staubentwicklung zu verhindern.

Im Bereich der Pulveranalytik ist die schnelle Analyse des Benetzungsverhaltens von Pulvern immer noch Gegenstand zahlreicher Forschungen. Die Messung des Kontaktwinkels erfolgt in der Regel mittels Sessile-Drop-Methode. Hierfür muss das Pulver allerdings in Tablettenform gepresst werden, was die Oberflächenmorphologie und damit auch den ausgebildeten Kontaktwinkel stark beeinflussen kann. Alternative Methoden betreffen vor allem den Bereich des kapillaren Aufstiegs. Hier ist vor allem das Prinzip nach Washburn verbreitet. Zur Bestimmung der Kontaktwinkel zwischen dem Pulver und der Flüssigkeit muss aufgrund der unbekanntenen Größen, Kontaktwinkel und Geometriefaktor, eine Annahme getroffen werden. Der Benetzungswinkel von Alkanen auf dem Pulver wird mit 0° angenommen. Dies stellt eine Vereinfachung dar, deren Einfluss je nach disperser Oberflächenenergie

der jeweils verwendeten Pulver unterschiedlich groß ausfällt. Für eine präzise Bestimmung des Benetzungsverhaltens können alternativ entweder eine IGC oder eine Messung mittels ESEM durchgeführt werden. Beide Methoden sind relativ genau, allerdings auch teuer und experimentell sehr aufwendig.

Basierend auf dem oben vorgestellten Stand der Technik wird in der vorliegenden Arbeit die Zielstellung anhand dreier Methoden bearbeitet.

- Analyse des Benetzungsverhaltens von feinkörnigen Partikeln anhand des kapillaren Aufstiegs nach Washburn in Kombination mit der Bestimmung der dispersen Oberflächenenergie mittels IGC.
- Einführung des Trockenspritzens zur Herstellung einer Dämmschicht auf Basis von CSA-Zement und MHGK.
- Verringerung des GWP der mineralischen Dämmung durch die Analyse der Carbonatisierung sowie der Entwicklung geeigneter Recyclingkonzepte für die MHGK.

## 4 Materialien und Methoden

Im Folgenden werden die in der Arbeit verwendeten Materialien und Methoden vorgestellt. In Kapitel 4.1 werden Materialien und Charakterisierungsmethoden vorgestellt, welche kapitelübergreifend Anwendung gefunden haben. Der Versuchsaufbau und -ablauf zur Charakterisierung des Benetzungsverhaltens des Zementklinkers sowie der MHGK ist in Kapitel 4.2 dargestellt. Das Trockenspritzen sowie die zugehörigen Analysen werden in Kapitel 4.3 beschrieben. Die Kapitel 4.4 und 4.5 befassen sich mit dem methodischen Vorgehen zur Untersuchung der Carbonatisierung sowie der Recyclingfähigkeit des mineralischen Dämmputzes.

### 4.1 Allgemeine Materialien und Charakterisierungsmethoden

Im folgenden Kapitel werden die Materialien und Charakterisierungsmethoden beschrieben, welche in allen angewendeten Methoden und Verfahren Anwendung finden.

#### 4.1.1 Materialien

##### *Calcium-Sulfo Aluminatzement*

Der in der Arbeit verwendete CSA-Zement (NEXT-Base CSA-Zement grau, Buzzi Unicem, Italien) findet sowohl in den im Labor hergestellten Proben als auch in den durch den Industriepartner zur Verfügung gestellten Proben Anwendung. Da die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit über einen Zeitraum von mehreren Jahren durchgeführt wurden, wurden unterschiedliche Zementchargen verwendet. Innerhalb einer Analyse bzw. einer Versuchsreihe wurden stets Proben derselben Charge verwendet. Die mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (ZSX Primus II, Rigaku, Japan) ermittelte Zusammensetzung ist in Tabelle 2 angegeben. Die mittels Lasergranulometrie (Mastersizer 3000, Malvern Panalytical, England) bestimmte Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 20 angegeben.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung des verwendeten CSA-Zements in Gewichtsprozent.

Element	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O
Anteil [Gew.-%]	45,7	23,5	19,5	6,3	2,4	1,3	1,0	0,3

##### *Mikrohohlglaskugeln*

Die verwendeten MHGK (K15, 3M, USA) weisen eine Dichte von 0,15 g/cm<sup>3</sup>, einen Durchmesser von 20 µm bis 80 µm und eine Wanddicke von 1 µm bis 2 µm auf. In Tabelle 3 ist die mittels Optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (Optima 7300 DV, PerkinElmer, USA) bestimmte chem. Zusammensetzung angegeben.

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der MHGK vom Typ K15 in g/kg.

Element	Ca	Na	Fe	Ti	K	Mg	Al	P	Si	B
Anteil [g/kg]	103	40,7	0,2	0,1	0,1	0,5	0,8	2,8	308	15,4

Die mittels Lasergranulometrie bestimmte Partikelgrößenverteilung ist in Abbildung 20 angegeben.

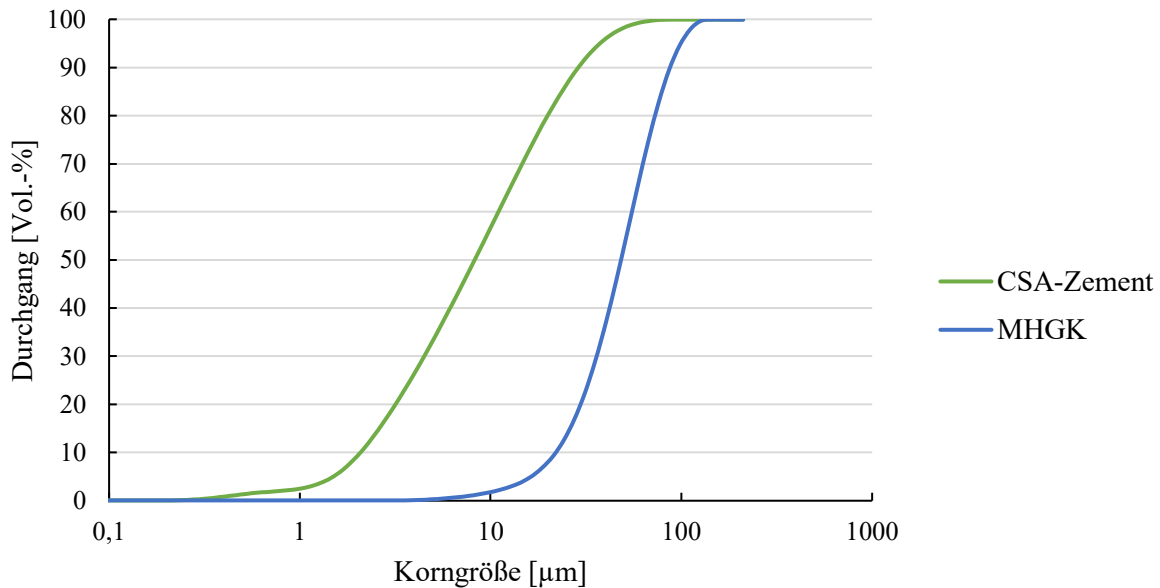


Abbildung 20: Partikelgrößenverteilung des CSA-Zements und der MHGK. Die Messungen sind an Luft erfolgt.

#### 4.1.2 Charakterisierungsmethoden

##### *Röntgendiffraktometrie mit Rietveld-Verfeinerung*

Die Phasenanalyse wurde mittels Röntgendiffraktometrie (XRD, D8 Discovery A25, Bruker, USA) durchgeführt. Das Gerät wurde bei 40 mA und 40 kV sowie mit einer Kupfer Röntgenquelle (1,5404 Å) betrieben. Die Schrittweite betrug 0,02° bei einer Messzeit von 0,4 s/Schritt. Die Diffraktogramme wurden mittels Lynxeye-Detektor aufgenommen. Die Auswertung sowie die Rietveld-Verfeinerung wurden mittels Profex (Version 5.5) durchgeführt [231]. Tabelle 4 zeigt die zur Rietveld-Verfeinerung genutzten Kristallphasen mit zugehöriger „Crystallography Open Database“ (COD) ID.

Tabelle 4: Kristallphasen und die zugehörige COD-ID zur Durchführung der Rietveld-Verfeinerung.

Kristallphase	COD-ID
Anhydrit	9017312
Aragonit	9000229
Calcit	2100992
Ettringit	9011103
Gips	9017313
Vaterit	9007475
Ye'elimit	9009938

##### *Rasterelektronenmikroskopie*

Die Mikrostruktur- sowie ESEM-Aufnahmen wurden mittels REM (FEI Quanta FEG 250, Thermo Fisher Scientific, USA) durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung für 24 Stunden bei 40 °C getrocknet und anschließend mit einer 2 nm-Schicht Platin beschichtet (208HR, Cressington, England).

**Wärmeleitfähigkeit**

Die Wärmeleitfähigkeit wurde mittels Oberflächen- und Nadelsonde (Isomet 2114, Applied Precision, Slowakei) bestimmt. Die Proben wurden vor der Messung für 24 Stunden bei 40 °C getrocknet und anschließend im Labor bei 20 °C gemessen.

**Messung der offenen Porosität und Dichte nach Archimedes**

Die offene Porosität sowie die Rohdichte der Proben wurden mithilfe der Archimedes-Methode bestimmt. Vor Beginn der Messung wurden die Proben bei 40 °C für 24 Stunden getrocknet. Anschließend wurde die Masse der Proben mittels Feinwaage (ACS 200-4, Kern & Sohn, Deutschland) bestimmt. Im Anschluss wurden die Proben für 30 Minuten in einem Exsikkator evakuiert. Der Exsikkator wurde anschließend mit VE-Wasser gefüllt und für weitere 30 Minuten evakuiert. Abschließend wurde der Exsikkator geöffnet und die Proben wurden für weitere 30 Minuten unter Wasser gelagert. Anschließend wurden die Proben mittels Feinwaage hinsichtlich ihrer Auftriebsmasse sowie ihrer infiltrierten Masse analysiert. Zur Bestimmung der Auftriebsmasse wurde die gleiche Flüssigkeit genutzt, mit welcher die Proben infiltriert wurden. Alle Messungen wurden bei 20 °C durchgeführt.

**Heliumpyknometrie**

Die Reindichte wurde mittels Heliumpyknometer (AccuPyc<sup>TM</sup>II 1340, Micromeritics, USA) bestimmt. Die Messparameter sind in Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5: Parameter der Heliumpyknometer-Messungen.

Parameter	Wert
Spülzyklen	10
Spül-Fülldruck	134,4 kPa
Messungen	10
Messungsfülldruck	134,45 kPa
P1, P2 beenden mit	Gleichgewicht

## 4.2 Methodisches Vorgehen zur Untersuchung des Benetzungsverhaltens von Pulvern

Für die Versuche zur Benetzbarkeit der Pulver wurden verschiedene Alkane verwendet. In Tabelle 6 sind die Dichte, Viskosität sowie die Oberflächenspannung der verwendeten Alkane aufgeführt. Die Viskosität wurde mittels Rheometer (MCR 702 Multidrive, Anton Paar, Deutschland) und einem konzentrischen Zylindersystem gemessen. Die Oberflächenspannung wurde mittels Kontaktwinkelmessgerät (DSA 100, Krüss, Deutschland) über den hängenden Tropfen bestimmt. Die Dichte ist den Datenblättern entnommen.

Tabelle 6: Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung der verwendeten Alkane. Die Oberflächenspannung sowie die Viskosität wurden gemessen, die Dichte wurde der Literatur entnommen [232].

Flüssigkeit	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Viskosität [mPa·s]	Oberflächenspannung [mJ/m <sup>2</sup> ]
n-Heptan	0,68	0,42 ± 0,02	20,1 ± 0,12
n-Octan	0,71	0,56 ± 0,03	22,06 ± 0,11
n-Nonan	0,72	0,73 ± 0,03	22,74 ± 0,08
n-Decan	0,73	0,94 ± 0,02	23,39 ± 0,06
n-Undecan	0,74	1,19 ± 0,04	24,19 ± 0,07
n-Dodecan	0,75	1,51 ± 0,03	25,03 ± 0,04

Zur Bestimmung des Benetzungsverhaltens nach Washburn wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, welcher im Labor betrieben wurde. Abbildung 21 zeigt den schematischen Aufbau dieser Versuchsanordnung. Die MHGK bzw. der CSA-Zement wurden in ein Glasrohr mit einem Durchmesser von 10 mm gefüllt. Zur Sicherstellung der Reproduzierbarkeit wurde das Pulver eingewogen und anschließend auf eine definierte Füllhöhe in zwei Schritten verdichtet. 0,25 g MHGK wurden mittels Klopfens auf 37 mm verdichtet und anschließend mittels Stempel auf 32,5 mm nachverdichtet. Um ein Aufschwimmen der MHGK zu verhindern, wurde auf die Pulverschüttung ein poröser Zylinder gesetzt. Dieser verbleibt mittels Gummidichtung im Glasrohr und verhindert das Aufschwimmen der MHGK. 3 g CSA-Zement wurden mittels Klopfens auf 29 mm verdichtet und mittels Stempel auf 25,5 mm nachverdichtet. Das Glasrohr wurde anschließend in eine Aufnahme gehängt, welche frei schwingend an einer Feinwaage befestigt wurde. Die Waage wurde im Anschluss tariert, sodass die Massenzunahme über die Zeit mittels Software (KERN BalanceConnection, Version 4.1.2.0, Kern & Sohn, Deutschland) ermittelt werden konnte. Die Messflüssigkeit wurde ebenfalls mittels Feinwaage in eine Aluminiumschale eingewogen und anschließend in den Aufbau gelegt. Anschließend wurde das Rohr mit der Aufnahme in die Waage eingehängt und die Messung wurde unverzüglich gestartet. Die Eintauchtiefe des Glasrohrs in die Messflüssigkeit ist durch den Aufbau vorgegeben und je Messreihe konstant. Die Verwendung einer Aluminiumschale anstelle einer Petrischale diente dazu, eine statische Aufladung zwischen Glasrohr und Petrischale zu vermeiden. Zusätzlich wurde das Glasrohr mittels Aluminiumklebeband über die aus Kunststoff bestehende Aufhängung mit der Waage verbunden, um eventuelle Ladung abfließen zu lassen. Zusätzlich ist das Glasrohr an der Unterseite mit einem Filterpapier versehen, um ein herausrieseln der Pulverschüttung zu verhindern und gleichzeitig einen ungehinderten Flüssigkeitstransport zu gewährleisten.

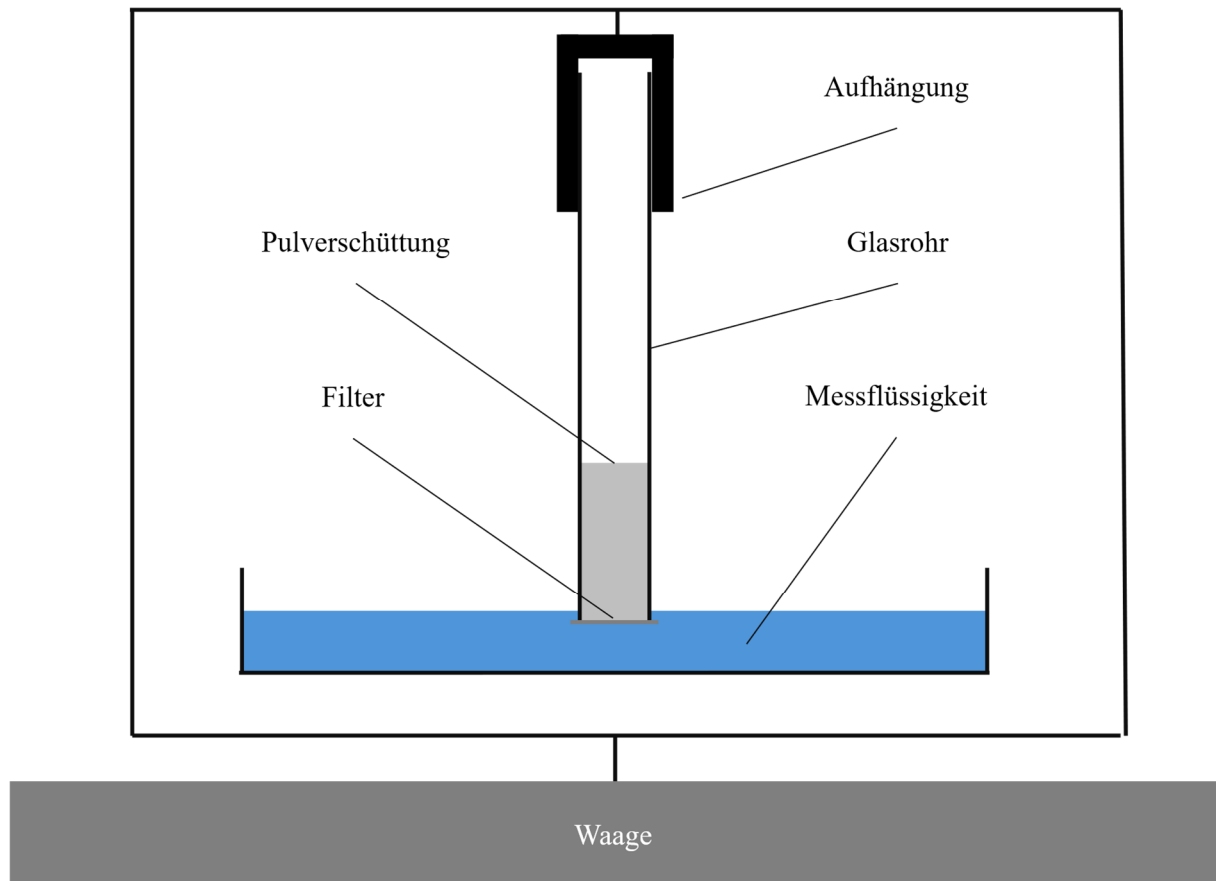


Abbildung 21: Skizze des Versuchsaufbau zur Durchführung der Steigversuche.

### 4.3 Methodisches Vorgehen zum Trockenspritzen

#### *Einfluss des Mikrohohlglaskugelgehalts auf die Eigenschaften der Dämmung*

Zur Analyse des Einflusses des MHGK-Gehalts auf die Eigenschaften der mineralischen Dämmung wurde das MHGK–Zement-Verhältnis von 0 Gew.-% MHGK bis 70 Gew.-% MHGK variiert. Die Pulvermischungen wurden für eine Minute bei 47 l/min mittels Taumelmischer (Turbula T2F, WAB, Schweiz) homogenisiert. Anschließend wurden die Mischungen mit Leitungswasser in einem Mischer (N50-619, Hobart, USA) nach DIN EN 196-1 für eine Minute gemischt [233]. Tabelle 7 zeigt die Probenzusammensetzung mit dazugehörigem Wasser/Pulver-Verhältnis.

Tabelle 7: Zusammensetzung der unterschiedlichen Proben in Gew.-% und deren jeweiliges Wasser/Pulver-Verhältnis.

Probe	100C	90C	80C	70C	60C	50C	40C	30C
CSA-Zement [Gew.-%]	100	90	80	70	60	50	40	30
MHGK [Gew.-%]	0	10	20	30	40	50	60	70
Wasser/Pulver-Verhältnis	0,45	0,7	1,3	1,8	1,9	2,4	2,75	3

Die pastöse Masse wurde im Anschluss in zwei Formen gegossen. Eine große Form mit den Abmessungen 134 mm x 160 mm x 40 mm und eine Form mit 6 Prismen je 20 mm x 20 mm x 76 mm. Auf alle Formen wurde im Vorfeld Rapsöl als Trennmittel aufgetragen. Nach dem Befüllen wurden die Formen für eine Minute mittels Vibrationsplatte (Analysette 3 Spartan, Fritsch, Deutschland) mit einer Amplitude von 1 mm verdichtet. Im Anschluss wurden die Proben in den Formen für 24 Stunden in

einer Kammer mit 99 % rel. Luftfeuchtigkeit und 20 °C gelagert. Abschließend wurden die Proben entformt und für weitere 13 Tage in derselben Kammer gelagert. Die große Probe wurde vor der Messung bei 40 °C für mindestens 24 Stunden getrocknet. Anschließend wurde die Wärmeleitfähigkeit der Proben mittels Oberflächensonde bestimmt. Die kleinen Prismen wurden ohne Trocknung nach DIN EN 196-1 hinsichtlich ihrer Biegefestigkeit charakterisiert. Die Prüfung erfolgte mit einer Universalprüfmaschine (Inspekt 5 Table Blue, Hegewald & Peschke, Deutschland). Bis zum Erreichen der Vorkraft von 10 N wurde die Traverse mit 5 mm/min verfahren, anschließend mit 2 mm/min bis zum Bruch. Die Messung wurde mit einer 1 kN Kraftmessdose durchgeführt.

Die Mikrostruktur der Proben wurde mittels REM (Sigma 300 VP, Zeiss, Deutschland) charakterisiert. Die Proben wurden im Vorfeld für 24 Stunden bei 40 °C getrocknet. Betrachtet wurde immer eine Bruchfläche, welche vor der Messung bei 40 mA für 60 s mit Gold beschichtet wurde (Sputter Coater 108 Auto, Cressington, England).

#### *ESEM-Analyse des Ettringit-Kristallwachstums*

Zur Analyse des Ettringit-Kristallwachstums in den ersten 24 Stunden nach Wasserzugabe wurden CSA-Zement und MHGK im Verhältnis 50/50 gemischt. Anschließend wurde die pastöse Masse in einen ESEM-Probenhalter gegeben. Dieser ist zylinderförmig mit einem Durchmesser von 9,5 mm und einer Höhe von 5 mm. Der Probenhalter hat an der Unterseite einen 1,2 mm breiten und 1,5 mm tiefen Schlitz und eine kegelförmige Vertiefung an der Oberseite. Die Proben wurden in die kegelförmige Vertiefung eingefüllt. Um Oberflächeneffekte auszuschließen, wird im ESEM eine Bruchfläche betrachtet. Hierzu wurden die Dämmputz-Proben nach dem Einfüllen nicht glattgestrichen, sondern mit einem Überstand eingefüllt. Je Zeitpunkt wurde eine neue Probe angefertigt, sodass es sich bei der Analyse um insgesamt 9 Proben zu je unterschiedlichen Hydratationszeiten handelt. Bis zur Messung lagerten die Proben in einem abgedichteten Probenkasten mit 99 % rel. Luftfeuchtigkeit. 15 Minuten vor der Messung wurden die Proben in die ESEM-Probenkammer eingelegt. Der Probenteller im ESEM wurde durch ein Peltier-Element konstant auf 2 °C gekühlt. Die Probe wurde für 15 Minuten in der geschlossenen ESEM-Kammer auf dem gekühlten Probenteller gelagert, um eine möglichst homogene Temperaturverteilung zu gewährleisten. Anschließend wurde die Probe entnommen und der Überstand mittels Spatel abgebrochen, sodass eine Bruchfläche entstand. Die präparierte Probe wurde im Anschluss wieder auf den Probenteller gelegt. Vor dem Einschleusen wurden mit einer Pipette vier Wassertropfen um die Probe herum aufgebracht. Zu Beginn der Messung wurden im ESEM zwei Spülzyklen durchgeführt, um die in der Kammer befindliche Luft durch Wasserdampf zu ersetzen. Dabei sind auch die vier Wassertropfen um die Probe verdampft und haben somit eine lokal gesättigte Wasserdampfatmosphäre hergestellt, welche ein schnelles Trocknen der Probe verhindert hat. Während der Spülzyklen wurde die Kammer auf 900 Pa evakuiert und anschließend mittels Wasserdampf auf einen Druck von 1300 Pa geflutet. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt. Da beim ESEM die Atmosphäre über die Öffnung für den Elektronenstrahl abgezogen wird, wurde die Probe während der Spülzyklen nicht unter dem Elektronenstrahl platziert. Dies führt dazu, dass über der Probe der Druck von 900 Pa nicht unterschritten wurde. Nach den Spülzyklen wurde ein Kammerdruck von 800 Pa eingestellt, um die Probe nicht zu trocknen. Bei 2 °C Probentemperatur würde das Wasser bei einem Kammerdruck von 709 Pa anfangen zu verdampfen. Im Folgenden wurde der Druck innerhalb von zwei Minuten sukzessive gesenkt, bis hin zu einer rel. Luftfeuchtigkeit von 40 %. Dieser Zustand wurde für eine Minute gehalten, bevor der Kammerdruck auf eine rel. Luftfeuchtigkeit von 80 % erhöht wurde.

Mikrostrukturaufnahmen wurden bei verschiedenen Kammerdrücken bzw. unterschiedlicher rel. Luftfeuchtigkeit aufgenommen, um den Einfluss der Trocknung auf die Integrität der Ettringitkristalle zu untersuchen. Die Beschleunigungsspannung betrug für alle Messungen 10 kV, der Arbeitsabstand lag zwischen 5,5 mm und 6,2 mm. Mittels ESEM wurden insgesamt neun Proben untersucht: Stündlich in den ersten vier Stunden nach Wasserzugabe und alle vier Stunden zwischen acht und 24 Stunden nach Wasserzugabe.

Die Charakterisierung der Kristallphasen erfolgte mittels Transmissions-XRD (STADI MP, STOE, Deutschland). Die Probe wurde händisch mit Wasser vermengt und im Anschluss zwischen zwei Kapton-Folien mit einer Dicke von jeweils 75 µm luftdicht eingeschlossen. Die Messung erfolgte mit einer Spannung von 50 kV und einem Strom von 40 mA. Als Röntgenquelle kam Molybdän mit einer Wellenlänge von 0,70930 Å zum Einsatz. Während der Messung rotierte die Probe mit 60 1/min. Das Gerät ist mit zwei Streifendetektoren ausgestattet. Aus diesem Grund konnte der Bereich von 1° bis 37°2θ ohne Verfahren der Detektoren aufgenommen werden. Die Messzeit pro Messung betrug zwei Minuten. Die Messung wurde kontinuierlich für 24 Stunden durchgeführt. Analog dazu wurde die Probe aus reinem CSA-Zement charakterisiert. Der CSA-Zement wurde mit einem Wassergehalt von 0,5 händisch für zwei Minuten vermischt und anschließend ebenfalls zwischen zwei Kapton-Folien dicht eingeschlossen. Die Messparameter sind analog zur Dämmputz-Probe. Die Auswertung wurde mittels Profex (Version 5.5.0) durchgeführt.

### *Trockenspritzen*

Das Trockenspritzen wurde mit einer Anlage ausgeführt, welche im Rahmen des ZIM-geförderten Forschungsprojekts „EcoSphereGun“ (Fkz.: KK5095606K11) maßgeblich von dem Projektpartner „Velco Gesellschaft für Förder-, Spritz- und Silo-Anlagen mbH“ (Velbert, Deutschland) entwickelt wurde. Die Anlage wurde so konzipiert, dass eine pneumatische Förderung der Pulvermischung bis zur Spritzdüse möglich ist. Kurz vor dem Düsenaustritt wird in der Düse ein Wasserfilm erzeugt, welcher das pneumatisch geförderte Pulver benetzt. Im Anschluss folgt eine kurze Mischzone mit einer Länge von ca. 50 cm, in welcher das Wasser-Pulver-Gemisch agglomeriert. Anschließend, beim Auftreffen auf das Substrat, erfolgt eine weitere Durchmischung aufgrund der kinetischen Energie durch das Spritzen. Die Anlage kann das Pulver entweder über ein Drucksilo oder über einen Trichter aufnehmen. In beiden Fällen erfolgt die Dosierung über eine Zellenradschleuse, über deren Drehzahl die Fördermenge eingestellt werden kann. Die pneumatische Förderung erfolgt mit einem Luftvolumenstrom von 43,5 m<sup>3</sup>/h, der gleichzeitig auch für das Spritzen der Pulver/Wasser-Mischung an die Wand genutzt wird. Da der Luftvolumenstrom hierfür nicht ausreicht, wird kurz vor der Düse ein Zusatzluftvolumenstrom von 43,5 m<sup>3</sup>/h zugegeben, um eine ausreichende Energie zum Spritzen an die Wand zur Verfügung zu stellen. Die Wasserzugabe erfolgt manuell an der Düse, welche mit einem Abstand von 25 cm bis 50 cm an dem Substrat entlanggeführt wird.

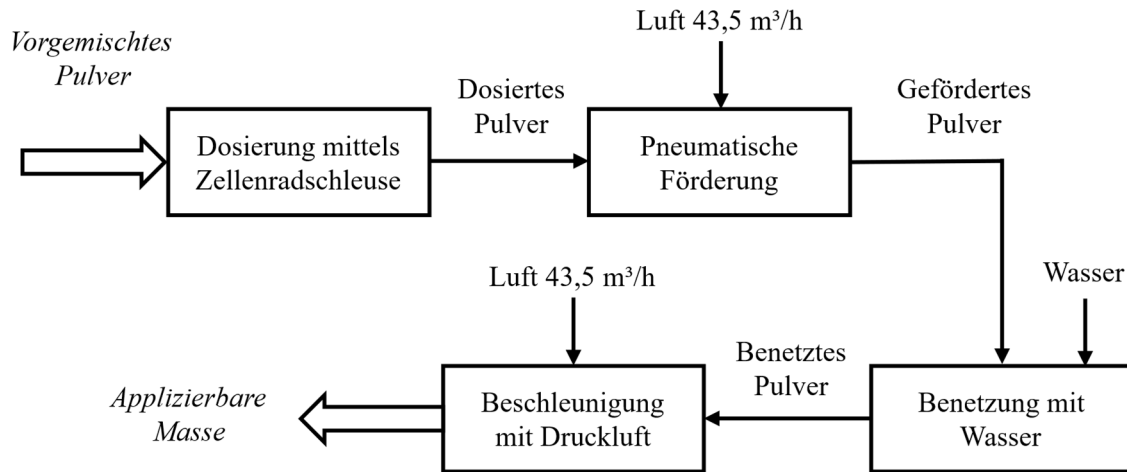


Abbildung 22: Blockfließbild zum Verfahrensablauf des Trockenspritzens.

Die zum Trockenspritzen benötigten Pulvermischungen wurden im Zwangsmischer hergestellt. Insgesamt wurden drei unterschiedliche Mischungen vorbereitet, deren Zusammensetzung in Tabelle 8 angegeben ist. Je Mischung wurden die pulverförmigen Komponenten für mindestens fünf Minuten in einem Mischer homogenisiert. Das Bindemittel besteht aus CSA-Zement mit Additiven zur Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften. So wurden einerseits Verzögerer zugesetzt, welche das Abbindeverhalten der Zementmatrix beeinflussen. Dies können zum Beispiel Weinsäure oder Ethylen-Vinylacetat sein [234, 235]. Des Weiteren wurden Quellmittel zugesetzt, um das Wasserrückhaltevermögen der Dämmung zu verbessern. Hierfür kommt beispielsweise Cellulose infrage [236, 237]. Zur Stabilisierung der Schicht werden zusätzlich geringe Mengen Glaskurzfaser zugegeben.

Tabelle 8: Zusammensetzung der Deck- und Dämmschichten zur Herstellung der Sandwichstrukturen mittels Trockenspritzens.

Probe	90/10	50/50	40/60
MHGK [Gew.-%]	10	50	60
Bindemittel [Gew.-%]	90	50	40

Im Anschluss wurde das vorgemischte Pulver mittels Trichter der Trockenspritzanlage zugeführt. Die beiden mittels Trockenspritzens hergestellten Wärmedämmsysteme sind in einer Sandwichstruktur aufgebaut. Die Deckschichten bestehen aus der Pulvermischung 90/10, während die Dämmschicht entweder aus der Mischung 50/50 oder 60/40 besteht. Die Deckschicht, die mit dem Substrat in Kontakt kommt, wird als Haftbrücke bezeichnet. Für beide Wärmedämmsysteme wurde zuerst die Haftbrücke gespritzt. Diese besteht aus der Mischung 90/10 und wurde als Pulver mittels Trichter der Trockenspritzanlage zugeführt. Der Luftvolumenstrom zur Förderung sowie der Zusatzluftvolumenstrom zum Spritzen waren für alle Schichten und Zusammensetzungen unverändert bei 43,5 m<sup>3</sup>/h. Die Wasserzugabe bei der Spritzdüse für die Haftbrücke betrug 4,5 l/min. Da der Feststoffvolumenstrom über die Anlage nicht bestimmt werden konnte, ist ein Angabe des Wasser/Pulver-Verhältnisses nicht möglich. Die Einstellung der Wasserzugabe erfolgte ausschließlich auf Basis der Erfahrung des Anwenders anhand des Spritzbildes. Nach der Applikation der Haftbrücke auf beide Substrate wurde der Trichter entleert und die Pulvermischung für die 50/50-Dämmschicht eingefüllt. In diesem Fall betrug die Wasserzugabe 3,6 l/min. Die Dämmschicht wurde auf die

Haftbrücke mit einer Dicke von ca. 60 bis 70 mm Nass in Nass aufgespritzt. Die Stärke einer einzelnen Schicht betrug 5 bis 10 mm. Anschließend wurde der Trichter erneut entleert und die Pulvermischung 60/40 wurde eingefüllt. Die Wasserzugabe betrug in diesem Fall ebenfalls 3,6 l/min. Die Dämmschicht wurde mit einer Dicke von ca. 50 mm aufgetragen. Nach einer Wartezeit, in der die Dämmschichten Abbinden konnten und eine ausreichende Festigkeit zum Tragen der Haftbrücke entwickelt hatten, wurde die Deckschicht auf beide Dämmschichten aufgetragen. Hierzu wurde der Trichter mit der 90/10-Mischung befüllt. Die Wasserzugabe lag, analog zur Haftbrücke, bei 4,5 l/min. Nach dem Auftragen wurde die Deckschicht händisch geglättet. Die beiden Proben wurden bei 99 % relativer Luftfeuchtigkeit (rF) und 20 °C für 14 Tage in einer Feuchteammer (HCP50, Memmert, Deutschland) gelagert.

Die Referenzprobe wurde von der Firma Franken Maxit mittels Nassspritzen hergestellt und besteht aus dem kommerziell erhältlichen „Eco 72“ [119]. Die Referenz entspricht in ihrer Zusammensetzung der trockengespritzten Probe 50/50. Die Probe wurde mittels Nassspritzen an eine Ziegelwand hergestellt.

Die Wärmeleitfähigkeit der innenliegenden Dämmschicht wurde mittels Nadelsonde und die Wärmeleitfähigkeit der Deckschicht mittels Oberflächensonde bestimmt.

#### 4.4 Methodisches Vorgehen zur Untersuchung der Carbonatisierung

Die zur Analyse der Carbonatisierung verwendeten Proben wurden auf unterschiedliche Weise hergestellt und sind bei unterschiedlichen Bedingungen gelagert worden (vgl. Tabelle 9). Alle Proben basieren auf dem kommerziell erhältlichen Material „Eco 72“ und sind in ihrer Zusammensetzung analog zur Referenzprobe beim Trockenspritzen. Für alle Proben wurde ein Wasser/Pulver-Verhältnis von 2,2 verwendet.

Tabelle 9: Zusammenfassung der Herstellungsbedingungen, der Lagerungsbedingungen sowie des Alters der einzelnen Proben.

Probe	Art der Herstellung	Alter	Lagerung	Lagerbedingungen
1M	Nassspritzen	28 Tage	Feuchteammer	99 % rF, 20 °C
24MF1	Händische Auftragung	2 Jahre	Fassade, schattierte Lage,	-18 bis 31 °C,
24MF2			N48°54'48.554", E13°21'13.964"	70 bis 86 % rF, 80 bis 160 mm/Monat (Niederschlag)
24MI1	Händische Auftragung	2 Jahre	Innendämmung	66 % rF, 19,5 °C,
24MI2				konstant
48M_1	Gießen	4 Jahre	Innenlagerung	41 ± 3 % rF, 20 bis 24 °C
48M_3				

Die Probe „1M“ wurde mittels Nassspritzen an einem Laboraufbau hergestellt. Anschließend wurde die Probe 28 Tage lang in einer Feuchteammer bei 99 % rF sowie 20 °C gelagert. Die Probe wurde dann bei 40 °C für 24 Stunden getrocknet.

Die Probe „48M“ wurde in einer würfelförmigen Form (150 mm x 150 mm x 150 mm) hergestellt und vier Jahre lang bei Temperaturen von 20 °C bis 24 °C und 41 ± 3 % rF im Innenraum gelagert. Eine

Probe wurde aus der Oberfläche des Würfels entnommen und ist mit „48M\_1“ gekennzeichnet, eine weitere Probe wurde aus der Mitte des Würfels entnommen und ist mit „48M\_3“ gekennzeichnet.

Die Proben „24M“ wurden von Dämmschichten entnommen, die realen Umweltbedingungen ausgesetzt waren. Die Dämmung wurde auf die Fassade sowie die Innenwand eines Testgebäudes aufgebracht. Dieses steht an der Nordseite eines größeren Gebäudes und ist aus diesem Grund nicht der direkten Sonneneinstrahlung ausgesetzt (Standort: N48°54'48.554“, E13°21'13.964“, Spiegelau, Deutschland). Die Dämmschicht hat eine Dicke von 50 mm und wurde von Hand aufgebracht. Die Schicht wurde abschließend mit einem Glasfasergewebe, einem Oberputz und einem Anstrich versehen. Die Außenfassade unterlag den Jahreszeiten und war Temperaturen zwischen -18 °C und 31 °C und 70 % bis 86 % rF ausgesetzt [238]. Im Innenraum wurde eine konstante Temperatur von 19,5 °C und 66 % rF eingestellt. Die Proben wurden an der Außenfassade („24MFx“) und an der Innenwand („24MIx“) entnommen, wobei x angibt, ob die Probe an der Oberfläche („1“) oder an der der Wand zugewandten Seite („2“) entnommen wurde. Abbildung 23 gibt einen Überblick über die Entnahmestellen der jeweiligen Proben.

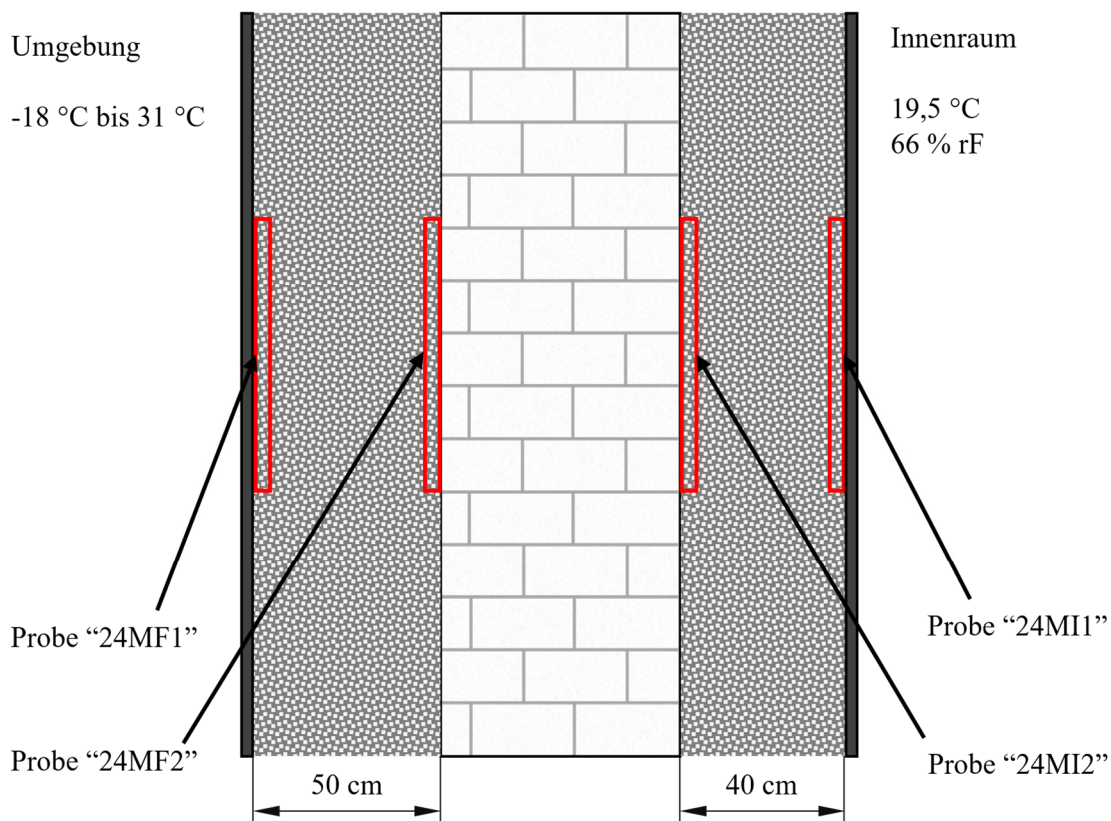


Abbildung 23: Querschnitt durch die Fassadenkonstruktion des Testgebäudes mit den Bereichen, in denen die verschiedenen Proben genommen wurden. Beide Dämmschichten, die innere und die äußere, waren mit einem Glasfasergewebe und einem Oberputz als Deckschicht versehen, welche vor der Probennahme entfernt wurde [239].

Um die theoretische CO<sub>2</sub>-Aufnahmekapazität von Ettringit abschätzen zu können, wurde folgende Vorgehensweise gewählt: Zuerst wurde die molare Masse von Ettringit anhand Gleichung (6) bestimmt, welche bei 1255,11 g/mol liegt. Es gilt die Annahme, dass innerhalb von 4 Wochen eine vollständige Umwandlung der Klinkerphase in Ettringit stattfindet. Werden keine weiteren Additive außer dem CSA-Zement hinzugegeben, entspricht die molare Masse des Ettringits (abzüglich des Wassers) der molaren Masse des CSA-Zements (vgl. Gleichung (30)).

$$M_{\text{CSA-Zement}} = M_{\text{Ettringit}} - 32 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (30)$$

Aufgrund der Eigenschaften und Zusammensetzung von Ettringit kann vereinfacht angenommen werden, dass mindestens drei Mol  $\text{CO}_2$  gebunden werden können, da drei  $\text{CaO}$ -Verbindungen im Ettringit vorliegen [240]. Daraus lässt sich die theoretische  $\text{CO}_2$ -Aufnahmekapazität von Ettringit anhand Gleichung (31) berechnen.

$$m_{\text{CO}_2 \text{ max pro kg Ettringit}} = \frac{m_{3\text{CO}_2}}{m_{\text{Ettringit}}} \cdot 1000 \quad (31)$$

Ermittelt man nun, beispielsweise mittels Rietveld-Verfeinerung, den Ettringitanteil, welcher in der Probe vorhanden ist, kann im Anschluss die tatsächlich erzielte  $\text{CO}_2$ -Aufnahme mittels Gleichung (32) bestimmt werden.

$$m_{\text{CO}_2 \text{ pro kg Ettringit}} = m_{\text{CO}_2 \text{ max}} \cdot (100 \% - w) \quad (32)$$

Das thermische Verhalten der Proben wurde mittels Thermogravimetrie (TGA, STA 449C, Netzsch, Deutschland) bestimmt. Die Analyse des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes der Verbrennungsgase wurde mittels Quadrupol-Massenspektrometer (QMS, QMS 403 C, Netzsch, Deutschland) durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung für 24 Stunden bei  $40^\circ\text{C}$  getrocknet. Die Proben wurden mit einer Heizrate von  $10\text{ K/min}$  bis zu einer Maximaltemperatur von  $1000^\circ\text{C}$  in synthetischer Luft gemessen.

Die Biegefestigkeit der Proben wurde mittels Dreipunktbiegeprüfung (inspekt duo  $10\text{ kN}$ , Hegewald & Peschke, Deutschland) bestimmt. Der Lastrollenabstand betrug  $50\text{ mm}$ . Die Traversengeschwindigkeit bis zum Erreichen der Vorkraft von  $1\text{ N}$  betrug  $2\text{ mm/min}$  und wurde anschließend auf  $1\text{ mm/min}$  gedrosselt. Zur Messung wurde eine  $500\text{ N}$  Kraftmessdose verwendet. Abweichend zur DIN EN 196-1 wurden vollständig getrocknete Proben analysiert.

#### 4.5 Methodisches Vorgehen zur Wiederverwertung der Mikrohohlglaskugeln

Das Recycling der mineralischen Dämmung mit Fokus auf den Erhalt der MHGK wurde an einer von der Firma „Franken Maxit Mauermörtel GmbH & Co. KG“ (Azendorf, Deutschland) zur Verfügung gestellten Dämmung durchgeführt. Die Dämmung auf Basis des kommerziell erhältlichen Materials „Eco 72“ wurde mittels Nassspritzen hergestellt. Vier Wochen nach der Herstellung wurde die Dämmung in Bruchstücke mit einer Kantenlänge von durchschnittlich  $10\text{ cm}$  zerkleinert und bei  $20^\circ\text{C}$  und  $30\%$  bis  $40\%$  rF für 24 Monate gelagert. Im Anschluss wurden die Bruchstücke bei  $300^\circ\text{C}$  (NA 85, Nabertherm, Deutschland) für 13 Stunden thermisch behandelt. Um die MHGK aus der Zementmatrix zu lösen, wurden drei verschiedene Mahlverfahren genutzt. Ein Teil der behandelten Bruchstücke wurde in einem Taumelmischer zerkleinert. Die Bruchstücke wurden, ohne Zugabe von Mahlkugeln, für 15 Minuten bei  $46\text{ 1/min}$  zerkleinert. Ein weiterer Teil der Bruchstücke wurde ebenfalls im Taumelmischer zerkleinert, im Unterschied zur vorherigen Probe allerdings mit Zugabe von Mahlkugeln mit einem Durchmesser von  $30\text{ mm}$ . Als letztes Verfahren wurde ein Teil der Bruchstücke mittels Planetenkugelmühle (Pulverisette 6, Fritsch, Deutschland) zerkleinert. Die Mühle wurde mit  $300\text{ 1/min}$  betrieben. Die Probe wurde in einem Zirkonoxid-Behälter mit Zirkonoxid-Mahlkugeln ( $30\text{ mm}$  Durchmesser) für fünf Minuten gemahlen. Im Anschluss wurden die Pulver mittels Siebturm

(Analysette 3 Spartan, Fritsch, Deutschland) klassiert. Hierzu wurde ein Sieb mit einer Maschenweite von 250  $\mu\text{m}$  genutzt. Das Pulver wurde aufgegeben und anschließend mit einer Amplitude von 0,5 mm gesiebt. Größere Agglomerate wurden im Anschluss mit einem Kunststoffspatel durch das Sieb gedrückt. Dadurch konnten Fasern und größere, zerkleinerte Partikel ausgesiebt werden.

Die intakten MHGK wurden mittels Schwimm-/Sink-Verfahren von der Zementmatrix sowie den gebrochenen MHGK getrennt. Hierzu wurde ein Becherglas mit VE-Wasser gefüllt. Anschließend wurde das Pulver unter Rühren hinzugegeben, um eine Agglomeratbildung zu vermeiden. Aufgrund des Dichteunterschieds schwammen die intakten MHGK auf der Wasseroberfläche, während die gebrochenen Kugeln sowie die Zementmatrix auf den Boden sanken. Die oberen Ablagerungen wurden abgeschöpft und mittels Filter von der Flüssigkeit getrennt. Das so gewonnene Pulver wurde ein zweites Mal mittels Schwimm-/Sink-Verfahren getrennt, um die Reinheit der intakten MHGK zu erhöhen. Die abgetrennten MHGK wurden im Anschluss bei 60 °C für 24 Stunden getrocknet. Abbildung 24 zeigt schematisch den Verfahrensablauf.

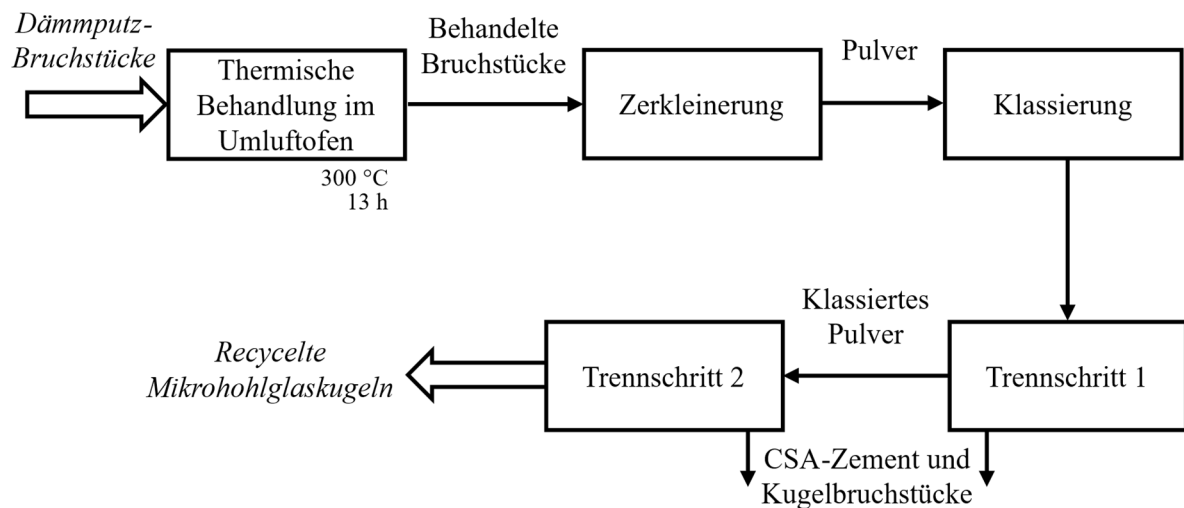


Abbildung 24: Blockfließbild des Recyclingprozesses zur MHGK-Wiederverwertung.

Aus den MHGK wurden nach dem Trocknen Dämmputzproben hergestellt. Die Zusammensetzung der jeweiligen Proben sowie das Wasser/Pulver-Verhältnis sind in Tabelle 10 angegeben. Es wurden je Zusammensetzung eine Platte und drei Prismen mit den Abmessungen analog zu den Zementproben hergestellt. Die Formen wurden nach dem Befüllen mittels Vibrationsplatte verdichtet, um große Luftblasen zu entfernen. Die Amplitude betrug 1 mm. Die Proben wurden für 24 Stunden bei 99 % rF gelagert. Anschließend wurden die Proben entformt und für weitere 13 Tage in einer Feuchteammer gelagert.

Tabelle 10: Zusammensetzung der einzelnen Proben. Das Wasser zu Pulver-Verhältnis betrug für alle Proben 2. TM: Wiederverwendete MHGK aus Taumelmischer ohne Mahlkugeln. TMK: Wiederverwendete MHGK aus Taumelmischer mit Mahlkugeln.

Probe	Referenz	TM	TMK
MHGK neu [Gew.-%]	50	40	40
MHGK – wiederverwendet [Gew.-%]	0	10	10
CSA-Zement [Gew.-%]	50	50	50

Die Charakterisierung der abgeschiedenen MHGK hinsichtlich ihrer Partikelgrößenverteilung wurde mittels Siebturm durchgeführt. Siebe mit der Maschenweite 250  $\mu\text{m}$ , 125  $\mu\text{m}$ , 100  $\mu\text{m}$ , 63  $\mu\text{m}$  und 32  $\mu\text{m}$  wurden genutzt. Je Probe wurden 15 g an Pulver bei einer Amplitude von 2 mm für 15 Minuten klassiert.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zur Analyse des Benetzungsverhaltens, der Anwendung des Trockenspritzens zur Herstellung der mineralischen Dämmschicht sowie den Nachhaltigkeitsbetrachtungen vorgestellt und diskutiert. Die Ergebnisse zur Variation des MHGK-Gehalts aus Kapitel 4.2 sowie zur Carbonatisierung der Dämmung aus Kapitel 5.3.1 wurden bereits veröffentlicht [117, 241]. Ebenso ist die Veröffentlichung der Ergebnisse der Charakterisierung des Abbindeverhaltens aus Kapitel 5.2.2 in Vorbereitung.

### 5.1 Untersuchungen zum Benetzungsverhalten von CSA-Zement und Mikrohohlglaskugeln

Um die Staubentwicklung beim Verarbeiten der mineralischen Dämmung mittels Trockenspritzen möglichst zu minimieren, wurde das Benetzungsverhalten der Pulvermischung charakterisiert. Eine gute Benetzbarkeit mit Wasser führt zu einer verbesserten Agglomeratbildung während des Spritzprozesses und somit zu einer verringerten Staubentwicklung. Wie in Kapitel 3.6 beschrieben, gibt es zur Bestimmung des Benetzungsverhaltens von Pulvern unterschiedliche Ansätze. Gewählt wurde in diesem Fall die Bestimmung mittels kapillarem Aufstieg nach Washburn. Um die Annahme zu verifizieren, dass Alkane einen Benetzungswinkel nahe  $0^\circ$  aufweisen, wurde zuerst die disperse Oberflächenenergie der beiden untersuchten Pulver mittels IGC ermittelt. Die IGC-Messung wurden an der Abteilung Pharmazeutische Technologie und Biopharmazie der Universität Kiel durchgeführt.

Abbildung 25 zeigt die Auswertung der IGC-Messung. Betrachtet man die Messkurve der MHGK wird deutlich, dass sich die Messwerte ausgehend von dem Ausgangsniveau auf einem Plateau einpendeln. Dies ist so zu erwarten, da bei einer geringen Oberflächenbeladung die Gasmoleküle zuerst an den energetisch hochwertigeren Oberflächenplätzen anbinden [242]. Dies führt zu einer anfänglich erhöhten dispersen Oberflächenenergie. Erhöht man die nominelle Oberflächenbeladung weiter, fällt die disperse Oberflächenenergie etwas ab und verändert sich dann nur noch geringfügig. Betrachtet man nun die Messkurve zum CSA-Zement, ist auffällig, dass sich die disperse Oberflächenenergie keinem Plateau annähert und die Standardabweichung mit höherer Oberflächenbeladung deutlich steigt. Wertet man beide Messungen für eine nominale Oberflächenbeladung zwischen 0,04 und 0,1 aus, ergibt sich für die MHGK eine disperse Oberflächenenergie von  $35,46 \pm 0,68 \text{ mJ/m}^2$  und für den CSA-Zement eine disperse Oberflächenenergie von  $55,56 \pm 1,50 \text{ mJ/m}^2$ . Die Standardabweichung wurde mittels Fehlerfortpflanzung ermittelt.

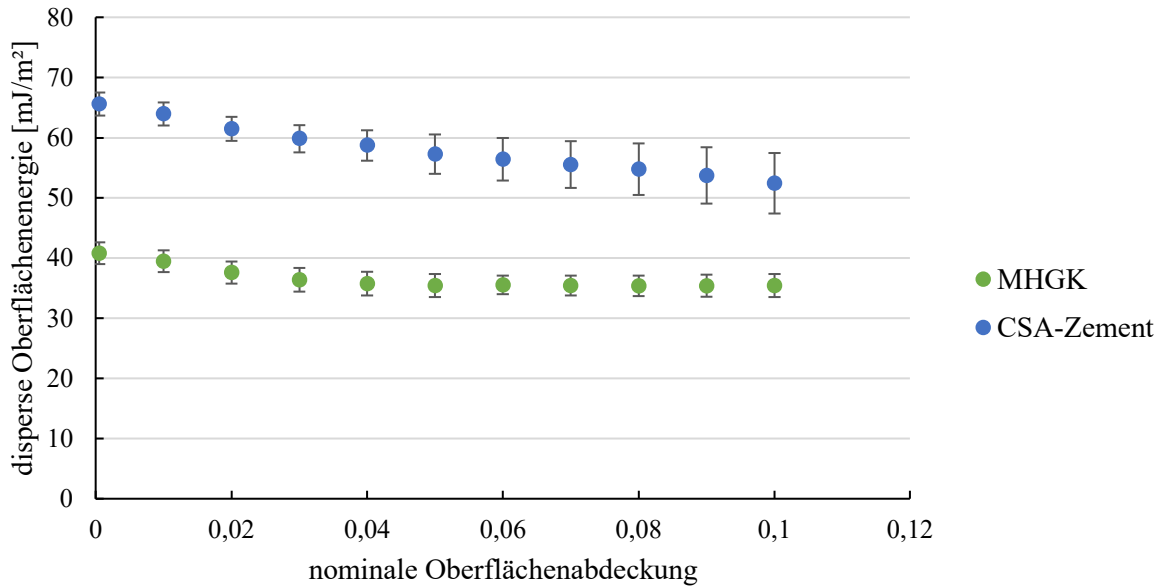


Abbildung 25: Disperse Oberflächenenergie der MHGK und des CSA-Zements in Abhängigkeit der nominalen Oberflächenabdeckung. Je Datenpunkt wurden drei Messungen durchgeführt.

Um die Standardabweichung zu bewerten, wurden für den CSA-Zement und für die MHGK BET-Messungen durchgeführt. Vor allem beim CSA-Zement ist eine deutlich erhöhte Mikroporosität zu erwarten, da diese unter anderem auch für den geringeren CO<sub>2</sub>-Fußabdruck aufgrund der einfacheren Zerkleinerung verantwortlich ist. Diese kann auch ursächlich für die erhöhte Standardabweichung der IGC-Messung sein. Tabelle 11 zeigt die BET-Oberfläche sowie die Mikroporosität der beiden Pulver. Mit Blick auf den CSA-Zement fällt auf, dass die Mikroporosität deutlich erhöht ist. In Kombination mit der im Vergleich zu den MHGK unebenen Partikeloberfläche und Korngrößenverteilung kann dies zu einer deutlichen Heterogenität der dispersen Oberflächenenergie und somit zu einer erhöhten Standardabweichung bei der Bestimmung mittels IGC führen [243].

Tabelle 11: BET-Messung von CSA-Zement und MHGK mit BET-Oberfläche und Mikroporosität. Als Messgase wurden Stickstoff (CSA-Zement) und Krypton (MHGK) verwendet.

	<b>CSA-Zement</b>	<b>MHGK</b>
BET-Oberfläche [m <sup>2</sup> /g]	0,941 ± 0,011	1,506 ± 0,004
Mikroporenoberfläche [m <sup>2</sup> /g]	0,279	-

Unter Berücksichtigung der dispersen Oberflächenenergie kann nun der Kontaktwinkel nach Young (vgl. Gleichung (7)) zwischen den für die Steigversuche genutzten Alkanen sowie den beiden untersuchten Pulvern berechnet werden. Die Bestimmung der Grenzflächenspannung erfolgte gemäß der OWRK-Methode (vgl. Kapitel 3.6.1). Für den hier betrachteten Fall, dass eine unpolare Flüssigkeit einen Feststoff benetzt, kann die in Gleichung (10) dargestellte Formel vereinfacht werden (vgl. Gleichung (33)). Da die verwendeten Alkane keinen polaren Anteil an ihrer Oberflächenspannung aufweisen, kann vereinfacht angenommen werden, dass auch nur der disperse Anteil der Oberflächenenergie der Partikel zur Wechselwirkung und somit zur Bildung des Kontaktwinkels beiträgt [244].

$$\gamma_{sl} = \gamma_s^d + \gamma_l^d - 2\sqrt{\gamma_s^d \gamma_l^d} \quad (33)$$

Gleichung (34) zeigt beispielhaft die Rechnung für n-Heptan und CSA-Zement, welche analog für alle Alkane durchgeführt wird. Hierbei ergibt sich ein Cosinus von 2,3.

$$\cos \theta_Y = \frac{55,56 \frac{mJ}{m^2} - 8,824 \frac{mJ}{m^2}}{20,1 \frac{mJ}{m^2}} \quad (34)$$

Führt man die Berechnung für alle weiteren Alkane, sowohl für CSA-Zement als auch die MHGK, durch, ergibt sich immer ein Cosinus  $> 1$ . Da der Cosinus nur Werte im Bereich zwischen -1 und 1 annehmen kann, folgt daraus, dass es entweder einen Fehler in der Annahme oder den ermittelten Werten gibt. Die Young-Gleichung ist eine Gleichung zur Bestimmung des Kontaktwinkels auf ebenen Oberflächen. Diese Voraussetzung ist hier nicht gegeben. Weiterhin ist anzunehmen, dass die Alkane einen Kontaktwinkel nahe  $0^\circ$  aufweisen. Kleine Abweichungen bei der Bestimmung der dispersen Oberflächenenergie der Festkörper können daher bereits zu physikalisch falschen Ergebnissen führen. Insbesondere bei dem CSA-Zement ist die Standardabweichung der dispersen Oberflächenenergie hoch. Zusammengenommen kann für die weiteren Untersuchungen daher angenommen werden, dass der  $\cos \theta = 1$  und somit der Kontaktwinkel der Alkane bei annähernd  $0^\circ$  liegt.

Mit einem bekannten Kontaktwinkel kann der Geometriefaktor der Pulverschüttung nun mittels Washburn bestimmt werden. Hierbei gilt es zu beachten, dass die Pulver immer gleich gepackt und verdichtet werden, um einen möglichst reproduzierbaren Geometriefaktor zu erhalten. Im Folgenden wird die Versuchsreihe exemplarisch an n-Heptan vorgestellt. Die Diagramme zu den weiteren Alkanen sind in Anhang A aufgeführt. Abbildung 26 zeigt die Massenzunahme über die Zeit für CSA-Zement und MHGK mit n-Heptan. Die Messkurven starten bei einem Wert  $> 0$  g, da zum Versuchsbeginn ein Auftrieb auf den Versuchsaufbau wirkt, welcher in den Diagrammen nicht dargestellt wird. Bei konstanter Füllhöhe der Petrischale sowie konstanter Eintauchtiefe des Glasröhrchens ist dieser Auftrieb über alle Messungen gleich. Es ist zu erkennen, dass die Messungen bei CSA-Zement zu einer Massenzunahme von  $0,65 \pm 0,001$  g führen. Im Vergleich dazu erreicht die Massenzunahme bei der MHGK-Messreihe  $0,576 \pm 0,024$  g. Die Standardabweichung bei der MHGK-Messreihe ist deutlich erhöht. Die Gründe hierfür werden im Verlauf des Kapitels diskutiert.

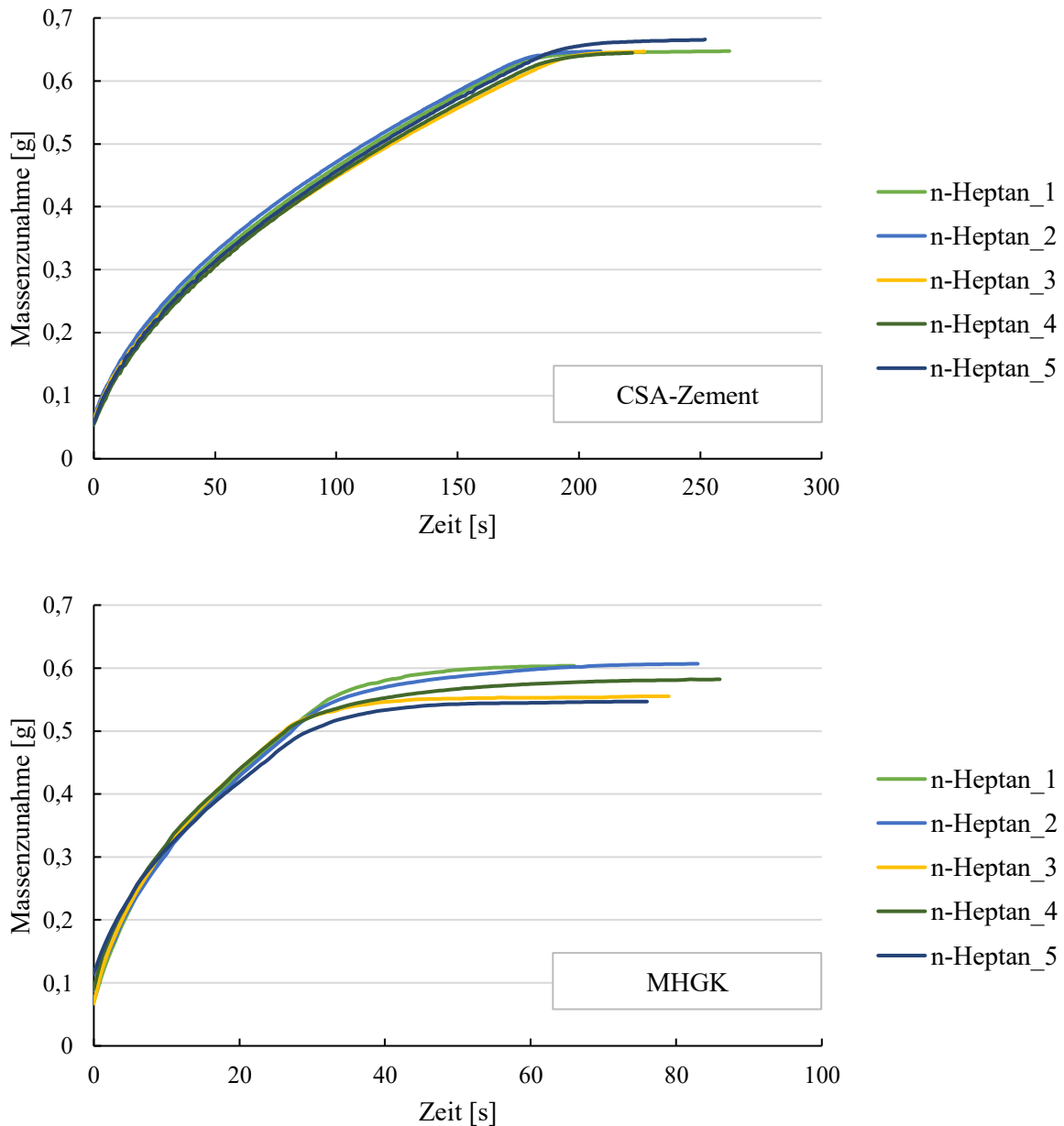


Abbildung 26: Massenzunahme pro Zeit, gemessen mit n-Heptan. Oben: CSA-Zement; Unten: MHGK.

Im nächsten Schritt wurde die Massenzunahme über die Zeit quadriert. Die so gewonnenen Werte werden erneut über die Zeit aufgetragen. Abbildung 27 veranschaulicht den idealen Kurvenverlauf von  $m^2(t)$  einer Pulverschüttung, die über kapillaren Aufstieg mit einer Messflüssigkeit infiltriert wird. Zunächst bildet sich ein initialer Bereich aus, welcher maßgeblich von Trägheitskräften sowie von der Infiltration des Filters, welcher unterhalb des Glasrohrs angebracht ist, dominiert wird. Im Anschluss folgt der lineare Washburn-Bereich. Hier dominieren die Kapillarkräfte über die Schwerkraft. Aus diesem Bereich wird die Steigung zur Bestimmung des Geometriefaktors abgelesen. Abschließend folgt ein Plateau, welches entweder die maximale Steighöhe der Flüssigkeit anzeigt (es gilt: Schwerkraft > Kapillarkraft) oder die maximale Höhe der Pulversäule angibt. Aus diesem Grund flacht in diesem Bereich die Massenzunahme über die Zeit ab [177, 245].

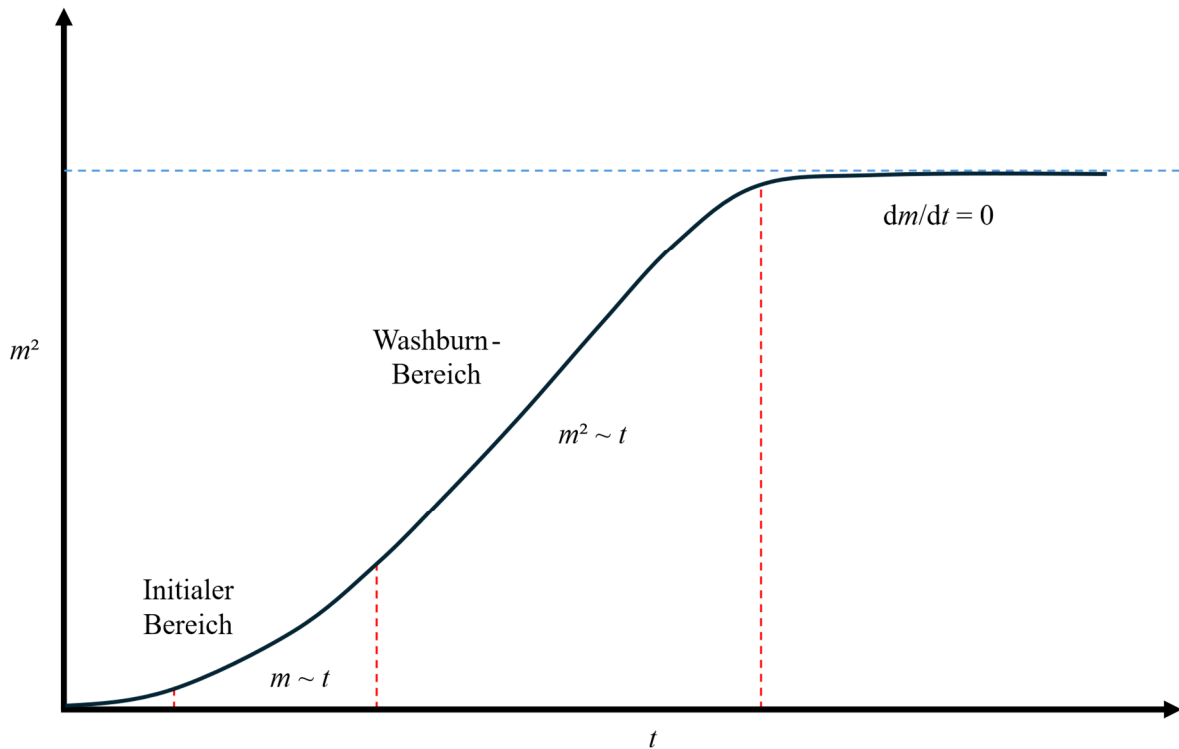


Abbildung 27: Schematische Darstellung des Kurvenverlaufs aus der quadrierten Massenzunahme über die Zeit. Zu Beginn bildet sich ein Bereich aus, der der Abhängigkeit  $m \sim t$  folgt. Anschließend geht der Kurvenverlauf in den linearen Washburn-Bereich über ( $m^2 \sim t$ ). Abschließend folgt ein konstanter Bereich, in dem sich keine Änderung der quadrierten Massenzunahme mehr ergibt. Abbildung in Anlehnung an [177].

Die quadrierten Messwerte zu den Messungen von n-Heptan mit CSA-Zement sowie MHGK sind in Abbildung 28 dargestellt. Zu erkennen ist der nicht-lineare Verlauf zu Beginn der Messungen bis ca. 50 s bei CSA-Zement und ca. 5 s bei den MHGK. Daran schließt sich ein linearer Verlauf an, dessen Steigung bis zum Erreichen der maximalen Massenzunahme annähernd konstant bleibt. Anschließend bildet sich ein Plateau, weil die Pulversäule vollständig mit dem Alkan infiltriert ist.

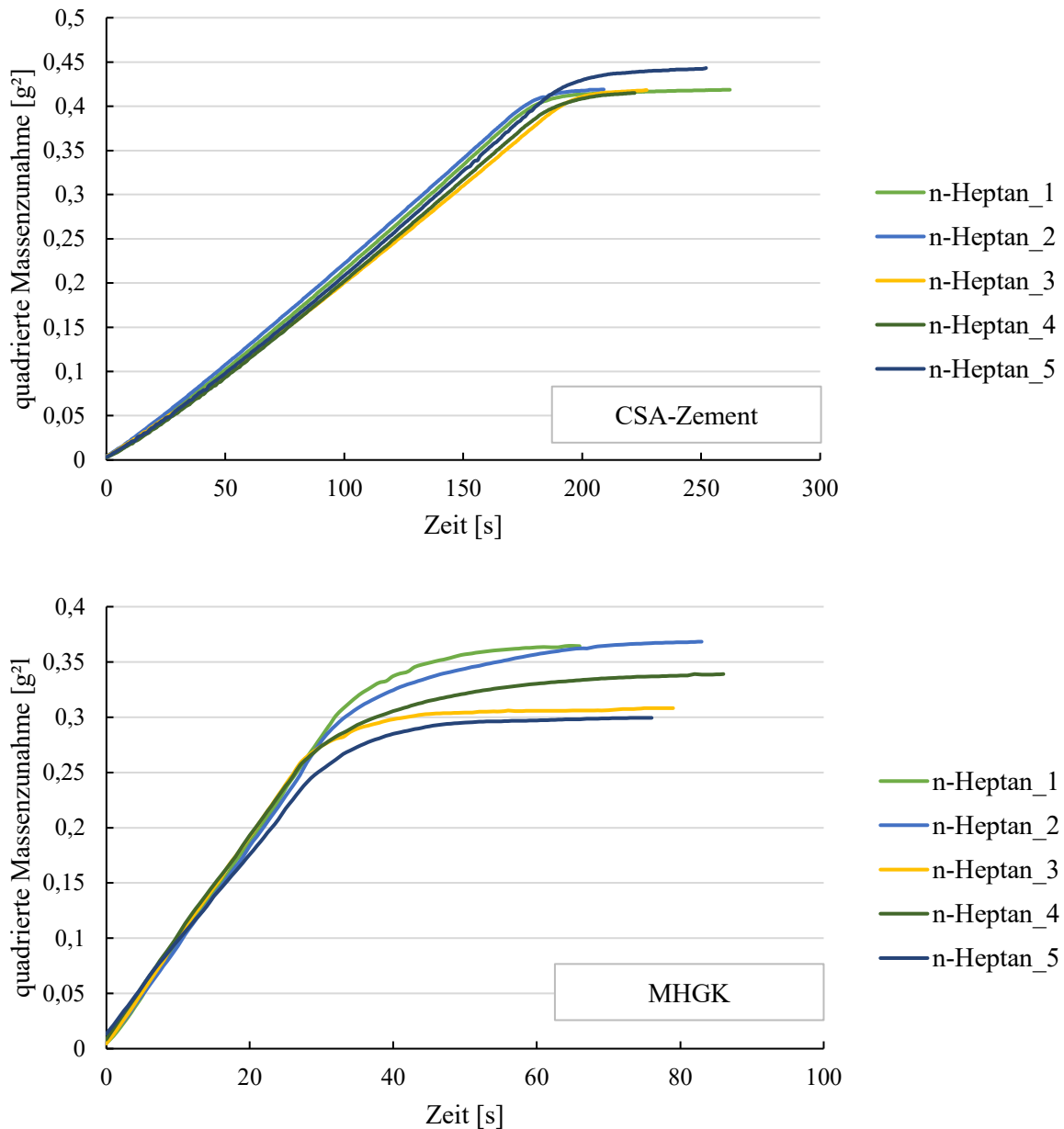


Abbildung 28: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit, gemessen mit n-Heptan. Oben: CSA-Zement; Unten: MHGK.

Für die weitere Auswertung ist die Steigung der quadrierten Massenzunahme über die Zeit von Relevanz. Wie bereits beschrieben, wird hierzu nur der lineare Bereich ausgewertet, da nur in diesem Bereich ausschließlich die Kapillarkräfte für die Steigung der Messkurve verantwortlich sind. Abbildung 29 zeigt den Auswertebereich der einzelnen Messungen. Für den CSA-Zement ist dies der Abschnitt zwischen 30 s und 140 s und für die MHGK der Abschnitt zwischen 5 s und 20 s. Zur einfacheren Auswertung wurden die nicht betrachteten Bereiche ausgeblendet. Anschließend wurde an die Geraden jeweils eine Ausgleichsgerade angelegt.

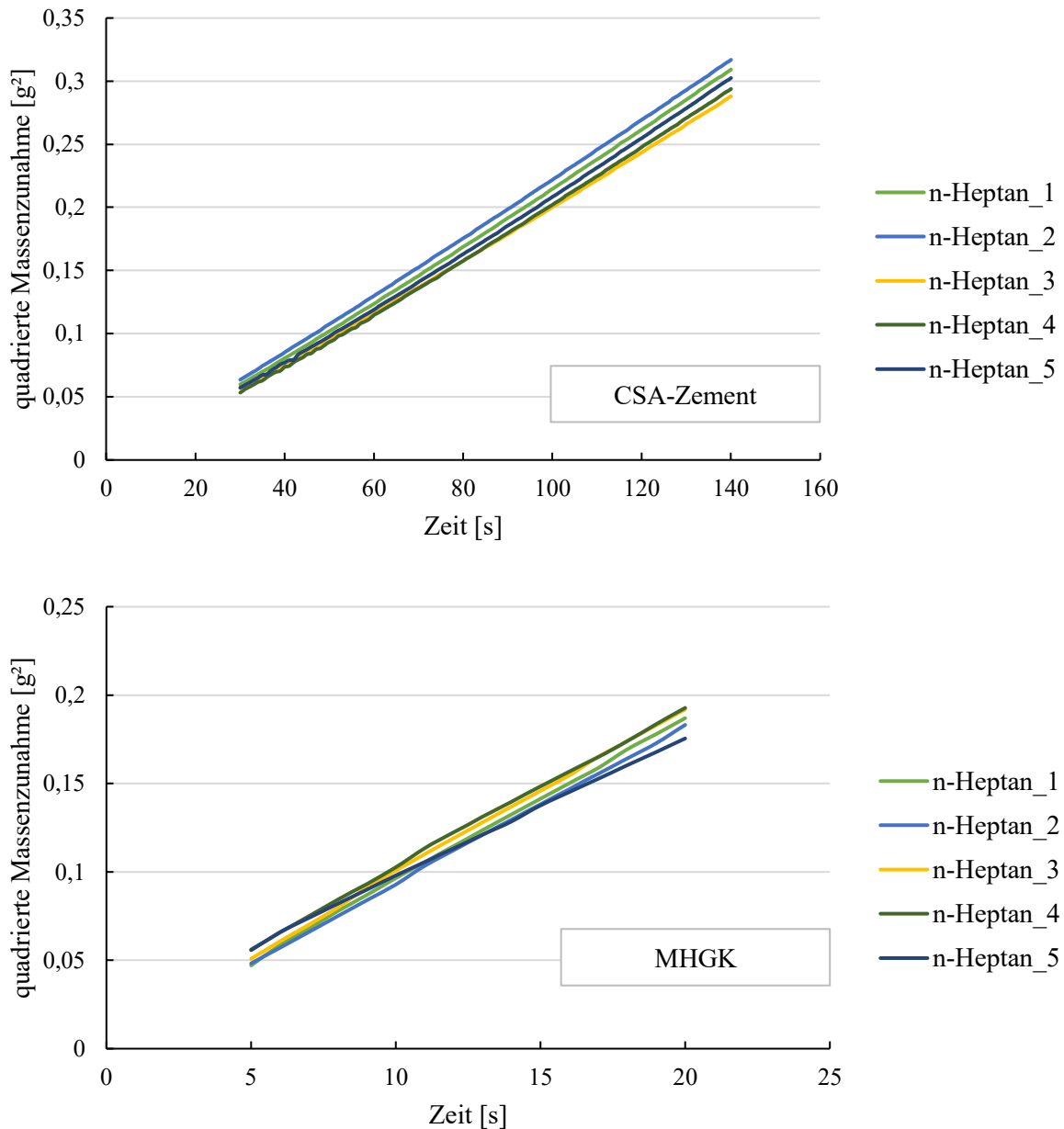


Abbildung 29: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit, gemessen mit n-Heptan. Oben: CSA-Zement; Unten: MHGK.

Da die Messungen einem linearen Verlauf folgen, können die Ausgleichsgeraden in Form einer Geradengleichung angelegt werden. Anhand der Ausgleichsgeraden kann die Steigung sowie das Bestimmtheitsmaß abgelesen werden. Tabelle 12 zeigt die Auswertung der Steigungen für den CSA-Zement und die MHGK anhand der n-Heptan-Messungen. Die Mittelwerte sowie die Standardabweichungen der Steigungen sind ebenfalls angegeben. Auffällig ist auch hier, dass sich die anfänglich beobachtete Streuung der Messwerte in Bezug auf die Analyse der MHGK fortsetzt. Der CSA-Zement weist eine mittlere Steigung von  $2,23 \pm 0,079 \text{ g}^2/\text{s}$  auf, die MHGK eine mittlere Steigung von  $8,9 \pm 0,519 \text{ g}^2/\text{s}$ . Die hohe Streuung der Ergebnisse bei den MHGK bei gleichzeitig sehr guten  $R^2$ -Werten für die einzelnen Messwerte sind ein Indikator dafür, dass die Schüttdichte über die fünf Messkurven nicht reproduzierbar eingestellt werden konnte. Da die einzelnen Messkurven einen sehr guten  $R^2$ -Wert aufweisen, ist die Genauigkeit der Datenaufnahme und des Messaufbaus im Allgemeinen sehr gut.

Tabelle 12: Auswertung der Steigung der Ausgleichsgeraden für die Messung der MHGK und des CSA-Zements mit n-Heptan. Für alle Ausgleichsgeraden liegt der  $R^2$ -Wert  $> 0,99$ .

	Steigung [ $\times 10^{-3}$ ]	
	CSA-Zement	MHGK
n-Heptan 1	2,28	9,2
n-Heptan 2	2,31	8,96
n-Heptan 3	2,1	9,38
n-Heptan 4	2,2	9,06
n-Heptan 5	2,301	7,9
Mittelwert	2,23	8,9
Standardabweichung	0,079	0,519

Die ermittelten Werte für die Steigung werden anschließend für die weitere Auswertung herangezogen. Zunächst werden die oben durchgeführten Schritte für jedes Alkan wiederholt, sodass am Ende vier Steigungen mit der jeweiligen Standardabweichung je Material ermittelt wurden. Die Diagramme für die weiteren Alkane sind in Anhang A dargestellt. Anhand Gleichung (35) kann nun der Geometriefaktor berechnet werden.

$$C = \frac{m^2 \eta}{\rho^2 \gamma_l \cos \theta t} \quad (35)$$

Tabelle 13 zeigt die berechneten Geometriefaktoren für die jeweiligen Steigversuche. Die Geometriefaktoren von CSA-Zement und MHGK unterscheiden sich aufgrund der unterschiedlichen Schüttdichte. Die Schwankungen der einzelnen Geometriefaktoren je Messung sind relativ hoch, im Mittelwert lässt sich jedoch eine sehr geringe Standardabweichung von ca. 2 % für beide Messreihen beobachten. Da eine möglichst genaue Reproduzierbarkeit des Geometriefaktors unerlässlich für eine Auswertung nach der Washburn-Methode ist, werden im Folgenden mögliche Einflussfaktoren auf den Geometriefaktor diskutiert und bewertet.

Tabelle 13: Berechneter Geometriefaktor für die Messung mit unterschiedlichen Alkanen für CSA-Zement und MHGK. Die jeweiligen Standardabweichungen wurden mittels Fehlerfortpflanzung ermittelt.

Alkan	Geometriefaktor C [ $\times 10^{-6}$ ]	
	CSA-Zement	MHGK
n-Heptan	1,011 $\pm$ 0,060	4,022 $\pm$ 0,304
n-Octan	1,063 $\pm$ 0,097	3,752 $\pm$ 0,408
n-Nonan	1,095 $\pm$ 0,114	4,573 $\pm$ 0,349
n-Decan	1,223 $\pm$ 0,063	4,317 $\pm$ 0,126
n-Undecan	1,271 $\pm$ 0,110	5,151 $\pm$ 0,259
n-Dodecan	1,387 $\pm$ 0,061	5,069 $\pm$ 0,209
Mittelwert	1,187 $\pm$ 0,031	4,517 $\pm$ 0,089

### Schüttdichte

Der Schüttdichte kommt bei der Messung der dispersen Oberflächenenergie mittels kapillaren Aufstieges eine große Bedeutung zu. Diese muss möglichst reproduzierbar eingestellt werden, damit der

Geometriefaktor über alle Messungen konstant ist. Tabelle 14 zeigt die Schüttdichte für CSA-Zement und die MHGK für die unterschiedlichen Messreihen. Es wird deutlich, dass das Einfüllen der Pulver sowie die Verdichtung auf eine definierte Füllhöhe zu keiner nennenswerten Schwankung der Schüttdichte führt. Einen weiteren Einfluss auf die Homogenität der Schüttdichte über die gesamte Füllhöhe hat das gewählte Verdichtungsverfahren. Durch das Klopfen, welches vor allem für die Verdichtung der unteren Pulverschichten sorgt, können zwei voneinander abhängige Effekte zu einer Entmischung der jeweiligen Pulverschüttung führen [246, 247]. Einerseits führt das Klopfen dazu, dass dichtere Partikel nach unten sinken, während leichtere Partikel nach oben wandern [248]. Andererseits auch dazu, dass große Partikel eher nach oben wandern, während kleinere Partikel nach unten sinken [249]. Das Entmischungsverhalten der Pulverschüttungen ist durch Überlagerung dieser beiden Effekte nicht einfach vorherzusagen. Aufgrund der breiten Korngrößenverteilung der MHGK ist vor allem hier von einer Entmischung auszugehen (vgl. Abbildung 20). Zur Probenvorbereitung wurde daher nur das Mindestmaß an Klopfen durchgeführt, um große Poren in der Pulverschüttung auszuschließen [250]. Um die Wiederholbarkeit der SchüttdichteEinstellung weiter zu verbessern, erfolgte das Nachverdichten mittels Stempel, welches zwar zu einer guten Verdichtung, allerdings auch zu einer inhomogenen Kraftverteilung führt. Vor allem in der Mitte wird dadurch eine deutlich höhere Dichte erzielt als an den Rändern der Pulversäule [251, 252]. Da die Schüttdichte einen direkten Einfluss auf die Steiggeschwindigkeit der Alkane hat, ist hier der für den Versuchsaufbau größte eingebrachte Messfehler zu sehen.

*Tabelle 14: Mittelwert der Schüttdichte für die jeweiligen Messreihen. Der Mittelwert bildet sich aus jeweils 5 Einzelmessungen. Für die Einfüllhöhe der Pulversäule wurde eine Standardabweichung von 2 mm angenommen. Die Standardabweichung der Schüttdichte wurde mittels Fehlerfortpflanzung bestimmt.*

Alkan	Schüttdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	
	CSA-Zement	MHGK
n-Heptan	1,499 ± 0,117	0,098 ± 0,006
n-Octan	1,497 ± 0,117	0,098 ± 0,006
n-Nonan	1,498 ± 0,118	0,097 ± 0,006
n-Decan	1,499 ± 0,118	0,097 ± 0,006
n-Undecan	1,498 ± 0,117	0,098 ± 0,006
n-Dodecan	1,498 ± 0,118	0,098 ± 0,006

### **Auftrieb**

Der Auftrieb ist während des Versuchs nicht konstant, da kein automatisiertes Nachführen des Messflüssigkeitsbehälters erfolgt. Im Folgenden wird die Änderung des Auftriebs anhand des realen Versuchsaufbaus mit n-Dodecan dargestellt, da hier die Änderung aufgrund der höchsten Dichte am größten ist. Zu Messbeginn ( $t = 0$  s) wurde das pulvergefüllte Glasrohr 0,2 mm in das Alkan eingetaucht. Der Auftrieb, der auf den Aufbau wirkt, entspricht dem Volumen des Glasrohrs, da zu diesem Zeitpunkt noch kein Alkan die Pulverschüttung infiltriert hat. Im Fall von n-Undecan entspricht dies 0,23 g. Im Anschluss infiltriert die offene Porosität der Pulverschüttung mit dem Alkan, bis dieses die maximale Steighöhe erreicht hat. Das so infiltrierte Alkan entspricht dem Gewicht, bei dem sich die Messkurve zu einem Plateau annähert. Hieraus kann nun die neue Eintauchtiefe ermittelt werden, welche 0,06 mm beträgt. Das verdrängte Volumen entspricht nun nicht mehr dem des Glasrohrs, sondern dem des Glasrohrs abzüglich der offenen Porosität. Diese wurde durch die Füllhöhe und das

Füllgewicht bestimmt. Im Fall der MHGK-Messungen liegt diese bei ca. 48 %. Daraus ergibt sich ein Auftrieb von 0,03 g zum Versuchsende. Zu beachten ist, dass durch die schnelle Infiltration der ersten Millimeter des Glasrohrs die Auftriebskraft bereits auf 0,12 g sinkt, da das eingetauchte Volumen durch die hohe offene Porosität stark verringert wird. Diese Gewichtsänderung fällt in den Bereich der Messkurve, welche für die weitere Auswertung nicht genutzt wird ( $m \propto t$ ). Unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der offenen Porosität kann der Auftrieb auch rechnerisch aus den ermittelten Kurven subtrahiert werden. Aufgrund der zu erwartenden inhomogenen Schüttdichte wurde darauf jedoch verzichtet. Weiterhin handelt es sich um einen Einfluss, welcher in allen Messungen gleich ist und somit keinen Einfluss auf die Wiederholbarkeit der Messung hat.

### Reaktion von CSA-Zement mit Alkanen

Eine weitere Voraussetzung zur Anwendung der Washburn-Methode ist, dass die Partikel bzw. die Wände der Kapillare nicht mit der Messflüssigkeit reagieren. Dies ist bei den MHGK sowie dem Glasrohr der Fall. Bezüglich des CSA-Zements wurde dieser Umstand mittels XRD-Messung ausgeschlossen. Abbildung 30 zeigt die Phasenanalyse des CSA-Zements vor und nach dem Kontakt mit n-Octan. Der Klinker wurde für fünf Minuten mit dem Alkan in Kontakt gebracht und anschließend bei 50 °C getrocknet. Das Diffraktogramm zeigt, dass keine Änderungen der Kristallphasen aufgetreten sind und somit auch keine Reaktion zwischen CSA-Zement und Alkan stattgefunden hat.

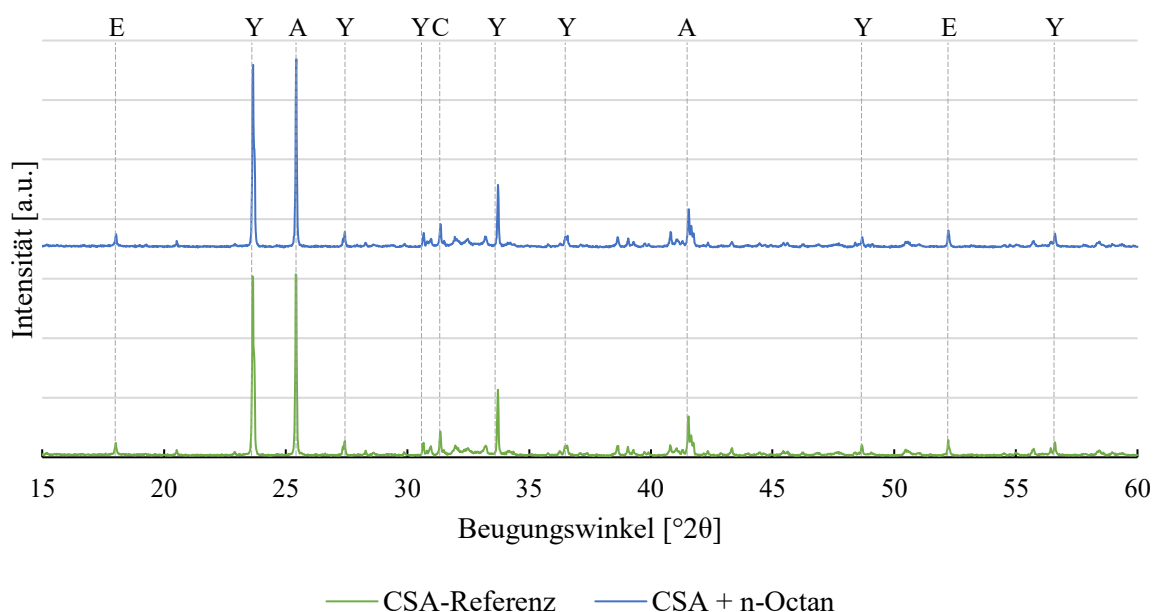


Abbildung 30: XRD-Diffraktogramm zur Reaktion von CSA-Zement mit n-Octan im Vergleich zu unbehandeltem CSA-Zement. A: Anhydrit, C: Calcit, E: Ettringit, Y: Ye'elimit.

### Aufnahme der Messwerte

Die eingesetzte Feinwaage überträgt jede Sekunde einen Messwert. Vor allem im Anfangsbereich der Messung kann dies theoretisch zu Messfehlern führen, da hier die Steiggeschwindigkeit deutlich erhöht ist. Um diesen Fehler möglichst gering zu halten, wurde die Höhe der Pulversäule entsprechend angepasst, sodass der lineare Washburn-Bereich im  $m^2/t$ -Diagramm mindestens 20 Sekunden beträgt. Für die langkettigen Alkane ist dieser Fehler vernachlässigbar, da die Messdauer deutlich über 100 Sekunden lag und somit mehr als 100 Messwerte je Messung aufgenommen wurden. Für die

kurzkettigen Alkane wurden mindestens 20 Messwerte aufgenommen. Der  $R^2$ -Wert der Trendlinien weist auf einen geringen Einfluss dieses Fehlers auf die Steigung hin.

### *Dampfdruck der Alkane*

Der Dampfdruck der Alkane wirkt sich unmittelbar auf die Messung der Massenzunahme über die Zeit aus, da das Verdampfen der Messflüssigkeit die Steigung beeinflusst. Aus diesem Grund wurden Alkane ab n-Heptan verwendet. Der Masseverlust infolge Verdampfung kann über die modifizierte Hertz-Knudsen-Gleichung bestimmt werden, welche in Gleichung (36) angegeben ist [253, 254].

$$\dot{m} = \alpha_v \cdot A \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot (p_s - p) \quad (36)$$

Der Dampfdruck sowie der berechnete Masseverlust infolge Verdampfung der Alkane sind in Tabelle 15 angegeben. Es wurden zwei Annahmen getroffen: Der Verdampfkoeffizient  $\alpha_v$  wird als 1 und der Dampfdruck der Umgebung als ideal angenommen ( $p = 0$ ). Aufgrund der deutlich höheren offenen Porosität wird die Berechnung für die Versuchsreihe mit dem CSA-Zement durchgeführt, da eine größere Flüssigkeitsoberfläche auch zu einer größeren Verdampfung der Alkane führen würde.

*Tabelle 15: Massestrom infolge Verdampfung für die Alkane in der CSA-Zement Pulverschüttung mit einer mittleren offenen Porosität von 41 %. Die Dampfdrücke der Alkane sind der Literatur entnommen.*

<b>Alkan</b>	<b>Dampfdruck bei 20 °C [kPa]</b>	<b>Massenstrom infolge Verdampfung [g/s]</b>
n-Heptan	4,47 [255]	0,369
n-Octan	1,40 [256]	0,122
n-Nonan	0,48 [257]	0,044
n-Decan	0,13 [258]	0,013
n-Undecan	0,06 [259]	0,006
n-Dodecan	0,01 [260]	0,001

Die Berechnungen basieren auf der Annahme, dass keine Moleküle der Alkane in der Umgebungsluft vorhanden sind. Zunächst ist die Verdampfungsrate daher maximal. Sobald die direkte Kontaktfläche zwischen Alkanoberfläche und Umgebungsluft mit Alkandampf gesättigt ist, ist die Verdampfungsrate diffusionslimitiert und daher deutlich verlangsamt [261, 262]. Die Berechnungen zeigen, dass der durch das Verdampfen der Alkane eingebrachte Fehler vor allem bei n-Heptan und n-Octan relevant ist. Die langkettigen Alkane weisen einen deutlich geringeren Massenstrom auf. Für n-Heptan zeigt sich keine signifikante Abweichung des Kurvenverlaufs bei langen Messzeiten im Vergleich zwischen MHGK und CSA-Zement. Die gesättigte Pulverschüttung weist keinen Masseverlust auf, sondern eher eine geringfügige Massenzunahme. Zusätzlich fällt der maximale Masseverlust infolge Verdampfung insbesondere in den ersten Sekunden der Messung am höchsten aus, da hier die Atmosphäre noch nicht mit Alkandampf gesättigt ist. Dieser Bereich liegt aber nicht im linearen Washburn-Bereich und wird daher auch für die Auswertung nicht berücksichtigt.

### *Infiltration der CSA-Zementpartikel*

In Bezug auf die Messung des Kontaktwinkels mittels kapillaren Aufstiegs ist hier ebenfalls von einem Fehler bei der Messung der CSA-Zementpartikel auszugehen. Dies liegt daran, dass die mikroporösen

Partikel mit der Zeit nachinfiltrieren, sodass die Massenzunahme dann nicht mehr nur vom kapillaren Aufstieg, sondern auch von der Infiltrationsgeschwindigkeit der Alkane in die Poren abhängig ist. Mikroporöses Pulver führt zu einer sinkenden Aufstiegs geschwindigkeit infolge von Kapillarkräften [263, 264]. Betrachtet man den Gleichgewichtsbereich nach erfolgreicher Messung, so fällt auf, dass keine signifikante Massenzunahme beobachtet werden kann. Die Beschaffenheit des Pulvers hat zwar einen Einfluss auf den Geometriefaktor, dieser ist allerdings über alle Messungen hinweg konstant. Aus diesem Grund ist die Porosität der Partikel nicht als Einflussfaktor auf den schwankenden Geometriefaktor zu sehen.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Einflussfaktoren in ihrer Gesamtheit zu einem schwankenden Geometriefaktor führen können. Als Haupteinflussfaktor ist die Schüttdichte anzusehen. Aufgrund der geringen Dichte der MHGK und der hohen Streuung der Partikelgröße ist eine homogene Schüttdichte über die gesamte Länge des Glasrohrn nur eingeschränkt realisierbar. Dies führt zu schwankenden Geometriefaktoren zwischen den einzelnen Alkan-Messreihen. Durch die Verwendung mehrerer Alkane und durch die Durchführung mehrerer Messungen je Alkan kann die Standardabweichung des Geometriefaktors im Mittel auf ca. 2 % reduziert werden.

Mithilfe des Geometriefaktors kann nun der Kontaktwinkel von Wasser auf den MHGK bestimmt werden. Hierbei gilt es zu beachten, dass dieser Versuch aufgrund der Hydratationsreaktion für CSA-Zement nicht durchgeführt werden kann. Der Geometriefaktor ist zwar auch hier bekannt, jedoch würde der Klinker mit dem Wasser reagieren und Ettringit bilden. Dies verkleinert den Porenraum während des Steigversuchs und steht somit den Voraussetzungen für die Anwendbarkeit der Washburn-Methode entgegen. Abbildung 31 zeigt die Massenzunahme über die Zeit für Wasser und MHGK sowie die quadrierte Massenzunahme über die Zeit. Es ist zu erkennen, dass die Massenzunahme über die Zeit für alle Kurven nahezu identisch ist. Die Wiederholbarkeit der Messung ist in diesem Fall also gegeben. Weiterhin fällt auf, dass das Plateau nach Erreichen der maximalen Füllhöhe ebenfalls linear mit leicht steigender Tendenz verläuft. Durch das Quadrieren der Massenzunahme entsteht der in Abbildung 27 gezeigte charakteristische Kurvenverlauf, sodass aus diesen Messungen die Steigung des linearen Washburn-Bereichs ermittelt werden kann.

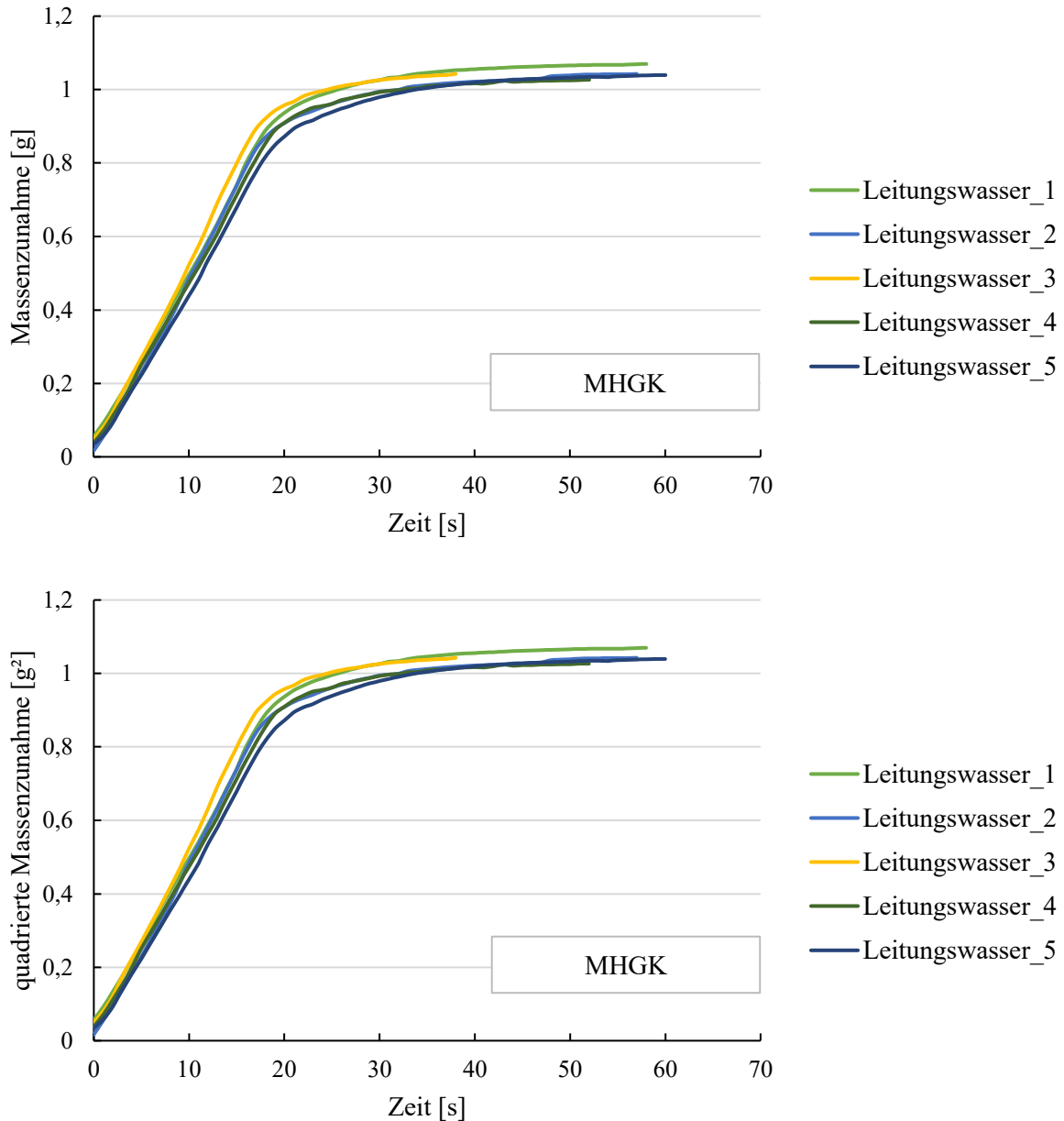


Abbildung 31: Oben: Massenzunahme über die Zeit gemessen mit Leitungswasser und MHGK. Unten: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit, gemessen mit Leitungswasser und MHGK.

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wird die Washburn-Gleichung (23) zum Kontaktwinkel umgestellt (vgl. Gleichung (37)). Zur Auswertung wird der lineare Bereich der Messkurve zwischen 8 s und 15 s herangezogen.

$$\cos \theta = \frac{m^2 \eta}{C \rho^2 \gamma_l t} \quad (37)$$

Aus der oben genannten Gleichung lässt sich nun der Cosinus des Kontaktwinkels zwischen Wasser und MHGK berechnen. Setzt man für den Geometriefaktor den oben bestimmten Wert ein, ergäbe sich ein Cosinus  $> 1$  (1,52). Da der Cosinus nur Werte im Bereich zwischen -1 und 1 annehmen kann, muss hier, analog zur Bestimmung des Kontaktwinkels der Alkane auf den Pulvern, von einem physikalisch

falschen Ergebnis ausgegangen werden. Die Gründe hierfür sind vielfältig und werden im Folgenden diskutiert.

Zum einen ist bei den MHGK von einer nahezu perfekten Benetzung auszugehen. Untersuchungen haben gezeigt, dass eine Flammbehandlung der Glasoberfläche zu einer stark hydrophilen Oberfläche führt [265]. Da die MHGK durch eine Gasflamme gebläht werden, kann hier von einer sehr guten Benetzung der Oberfläche mit Wasser ausgegangen werden. Diese Annahme wird durch die Betrachtung der Steiggeschwindigkeit des Wassers in der Pulversäule bestätigt. Die Steiggeschwindigkeit ist höher als die der Alkane, die ebenfalls eine perfekte Benetzung der Oberfläche aufweisen. Neben den Betrachtungen zur Benetzbarkeit der MHGK spielt auch die Beschaffenheit der Pulverschüttung eine Rolle bei der Bewertung des Ergebnisses. Aufgrund ihrer sphärischen Form ordnen sich die MHGK in der dichtesten Kugelpackung an. Dies führt zu nicht zylinderförmigen Kapillaren, welche wiederum die Basis des Modells darstellen. Zusammenfassend erklärt die sehr gute Benetzbarkeit der MHGK, gepaart mit den Messunsicherheiten bzw. der hohen Steiggeschwindigkeit, das physikalisch falsche Ergebnis der Kontaktwinkelberechnung. Aufgrund der guten Wasser-Benetzbarkeit der MHGK kann davon ausgegangen werden, dass die Staubeentwicklung beim Trockenspritzen trotz der sehr feinen Partikel beherrschbar ist. Die Benetzung des CSA-Zements mit Wasser konnte mit diesem Verfahren nicht bestimmt werden, da der Klinker bei Wasserkontakt sehr schnell Hydratphasen bildet (vgl. Kapitel 5.2.2), welche den Porenraum verändern bzw. schließen. Da die zu verarbeitende Pulvermischung aus mindestens 90 Vol.-% MHGK besteht, ist davon auszugehen, dass die Staubeentwicklung bzw. die Agglomeratbildung bei der Verarbeitung größtenteils von den MHGK bestimmt wird. Es ist davon auszugehen, dass eine ausreichende Benetzung der MHGK zu verringerter Staubeentwicklung führt.

Auf Basis der erzielten Ergebnisse kann folgendes Fazit gezogen werden:

- Grundsätzlich ist die Annahme gerechtfertigt, dass Alkane auf Festkörperoberflächen perfekt benetzen. Dies ist vor allem für Partikel unproblematisch, die nicht im Nanometerbereich liegen und daher nur eine geringe disperse Oberflächenenergie aufweisen.
- Die IGC-Analyse der beiden Pulverpartikel, CSA-Zement und MHGK, ergab eine hohe Schwankung der dispersen Oberflächenenergie bei CSA-Zement. Diese Schwankungen haben sich bei höherer nominaler Oberflächenbeladung noch verstärkt. Die Analyse der Partikel ist also als schwierig zu bewerten, was insbesondere auf die Mikroporosität des Klinkers zurückzuführen ist.
- Infolgedessen konnte der Kontaktwinkel der Alkane auf dem Zementklinker und den MHGK nach der Young-Gleichung nicht hinreichend genau bestimmt werden, da das Ergebnis größer als 1 war.
- Angesichts der fehlerbehafteten dispersen Oberflächenenergie, der unebenen und porösen Oberfläche sowie der ohnehin guten Benetzbarkeit der Alkane mit einem Kontaktwinkel nahe  $0^\circ$  liegt der hier betrachtete Anwendungsfall im Grenzbereich der Young-Gleichung.

Die Bestimmung des Geometriefaktors mittels der Washburn-Methode hat sich als fehlerhaft herausgestellt. Als größter Einflussfaktor auf die Genauigkeit der vorgestellten Methode ist die zur Auswertung notwendige Wiederholbarkeit der Schüttdichte sowie der Beschaffenheit der Kapillare der

Pulverpackung zu bewerten. Weitere Einflussfaktoren auf die Genauigkeit der Messmethode wurden vorgestellt und bewertet. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich die Washburn-Methode zwar zur Abschätzung des Kontaktwinkels einer Flüssigkeit mit einem Pulver eignet. Eine genaue Analyse des Kontaktwinkels ist allerdings nur möglich, wenn eine sehr gute Reproduzierbarkeit sichergestellt werden kann.

## **5.2 Aufbau einer Wärmedämmschicht mittels Trockenspritzen**

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse des Einflusses des MHGK-Gehalts auf die mechanische Festigkeit, die Wärmeleitfähigkeit, die Porosität sowie die Dichte vorgestellt. Das Ziel dieser Untersuchungen besteht darin, die optimale Schichtzusammensetzung zur Herstellung einer trockengespritzten Sandwichstruktur zu identifizieren. Anschließend wird das Hydratationsverhalten des CSA-Zements in Verbindung mit den MHGK mittels ESEM und XRD charakterisiert. Abschließend wird das Trockenspritzen vorgestellt und die mittels Trockenspritzen hergestellten Sandwichstrukturen werden analysiert und bewertet. Die Ergebnisse zur Variation des MHGK-Gehalts wurden bereits veröffentlicht [117].

### **5.2.1 Einfluss der Mikrohohlglaskugeln auf die Eigenschaften der Dämmschicht**

Um ein vertieftes Verständnis des Einflusses der MHGK auf die Eigenschaften der Schicht zu gewinnen, wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, bei der der MHGK-Gehalt in 10 Gew.-%-Schritten zwischen 0 Gew.-% und 70 Gew.-% variiert wurde.

Wie Abbildung 32 zeigt, folgt die offene Porosität keinem linearen Zusammenhang. Bei 100 Gew.-% CSA-Zement beträgt die offene Porosität 25,9 %. Mit steigendem MHGK-Anteil steigt auch die offene Porosität, die bei 40 Gew.-% ihr Maximum von 32,7 % erreicht. Bei weiter steigendem MHGK-Gehalt sinkt die offene Porosität wieder auf 30,3 % (60 Gew.-% MHGK). Bei steigendem MHGK-Gehalt erhöht sich auch der zur Verarbeitung der Probe notwendige Wasseranteil. Da sich dieses Wasser vor allem an der Kugeloberfläche ablagert und nur zu einem kleinen Teil für die Hydratation des CSA-Zements benötigt wird, bleibt nach dem Trocknen der Probe eine hohe Porosität zurück. Dies erklärt auch die tendenziell steigende offene Porosität der Proben mit steigendem MHGK-Anteil.

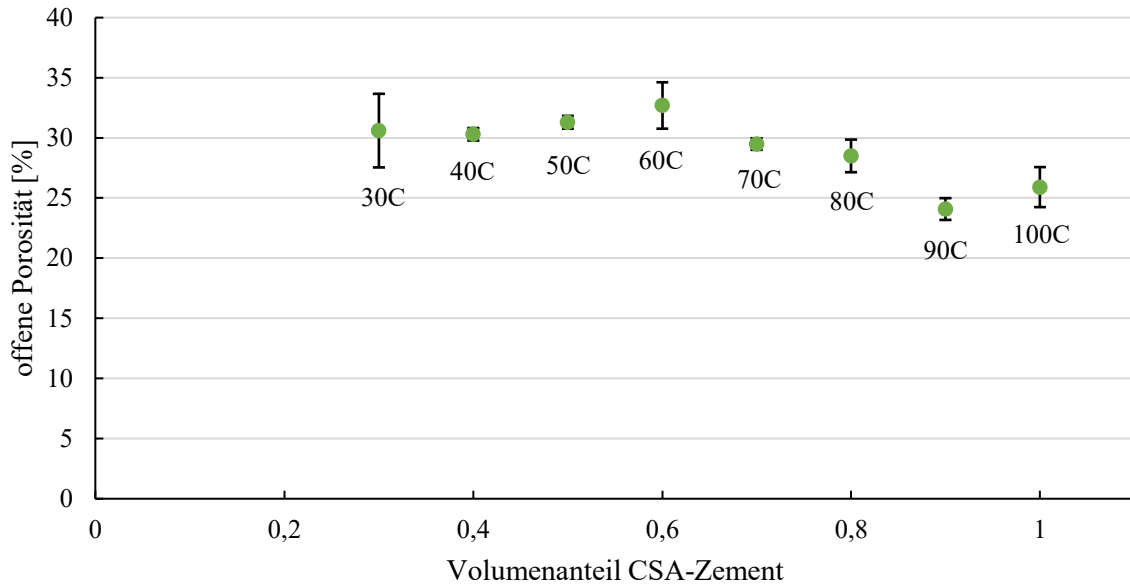


Abbildung 32: Offene Porosität in Abhängigkeit des CSA-Zementanteils. Je Datenpunkt wurden 3 Messungen durchgeführt.

Betrachtet man die realen volumetrischen Anteile des CSA-Zementes und der MHGK unter Berücksichtigung der Erkenntnisse zur offenen Porosität der Proben, ergibt sich ein differenziertes Bild. Zur Berechnung der Volumenanteile von MHGK und CSA-Zement wurden die Reindichten der beiden Komponenten herangezogen. Für den hydrierten CSA-Zement nach 28 Tagen ergibt sich eine Reindichte von  $2,24 \text{ g/cm}^3$ , für die MHGK eine von  $0,15 \text{ g/cm}^3$ . Tabelle 16 zeigt die daraus resultierenden Volumenanteile der einzelnen Mischungen unter Einbeziehung der offenen Porosität in Form von Luft. Hier wird deutlich, wie gering der volumetrische Anteil der festigkeitsgebenden Zementphase bei steigendem MHGK-Anteil ist. Im Bereich einer 50/50-Mischung von MHGK und Zement liegt der Anteil nur noch bei 4,1 Vol.-%.

Tabelle 16: Berechnete Volumenfraktion der einzelnen Bestandteile der Dämmung.

Probe	100C	90C	80C	70C	60C	50C	40C	30C
Luft [Vol.-%]	25,9	24,1	28,5	29,5	32,7	31,3	30,3	30,6
MHGK [Vol.-%]	0	48,3	57,1	61,4	61,5	64,6	66,9	67,6
CSA-Zement [Vol.-%]	74,1	27,6	14,4	9,1	5,8	4,1	2,8	1,8

Abbildung 33 zeigt die Ergebnisse der Bestimmung der Rohdichte. Die höchste Dichte von  $1,66 \text{ g/cm}^3$  wird bei 0 % MHGK erreicht, die niedrigste Dichte von  $0,15 \text{ g/cm}^3$  bei 70 Gew.-% MHGK. Die Dichte wird hauptsächlich von den MHGK beeinflusst, da der volumetrische Anteil an CSA-Zement bei Zugabe von mehr als 30 Gew.-% MHGK bereits unter 10 Vol.-% liegt. Neben den Kugeln ist auch die erhöhte offene Porosität infolge der Wasserzugabe für eine deutliche Reduktion der Dichte verantwortlich.

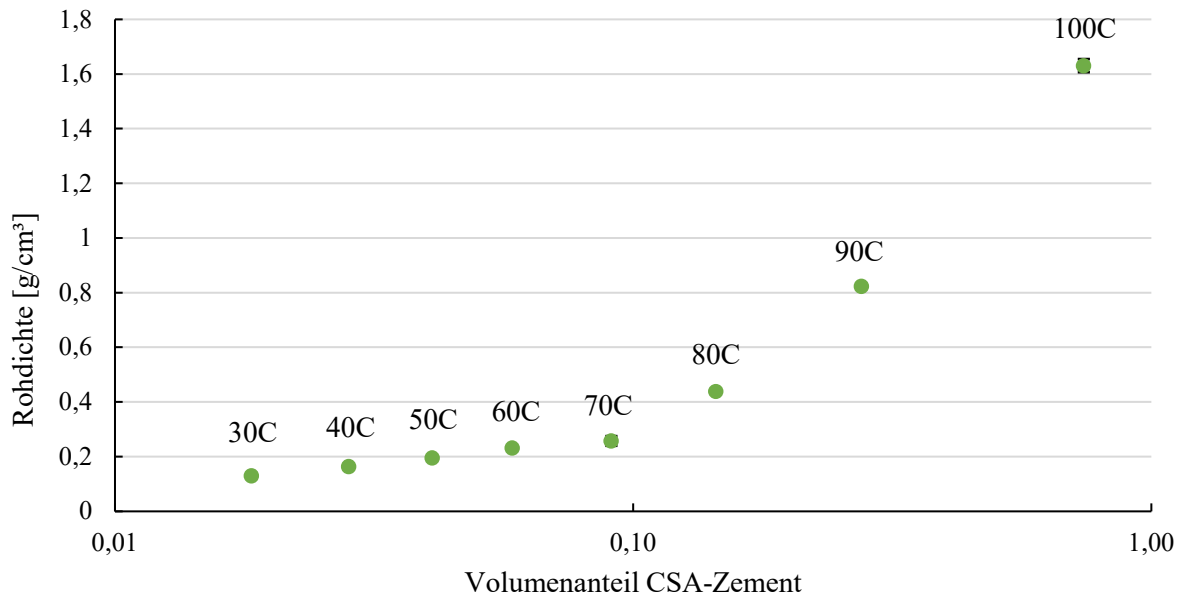


Abbildung 33: Rohdichte in Abhängigkeit des CSA-Zementanteils. Je Datenpunkt wurden 3 Messungen durchgeführt.

Die ermittelte Dichte und die offene Porosität beeinflussen die mechanische Festigkeit sowie die Wärmeleitfähigkeit der Proben direkt. Betrachtet man zunächst die Biegefestigkeit, so ist ein deutlicher Anstieg mit steigendem CSA-Zementanteil erkennbar. Abbildung 34 zeigt die grafische Auswertung der Versuche. Im Bereich von 30C bis 70C steigt die Biegefestigkeit nur langsam von 0,34 MPa auf 0,56 MPa. Im Bereich hoher CSA-Zementanteile (80C, 90C und 100C) steigt die Biegefestigkeit von 1,5 MPa auf 3,7 MPa. Dies ist vor allem auf die volumetrische Zusammensetzung der Proben zurückzuführen. Der CSA-Zementanteil der Proben 30C, 40C, 50C, 60C und 70C liegt in einem Bereich von 9 bis 1 Vol.-%, sodass der Einfluss der festigkeitsgebenden Phase nur gering ausfällt. Im Vergleich dazu liegt der volumetrische Anteil der Zementphase der Proben 80C, 90C und 100C bei 74 bis 14 Vol.-%, sodass hier ein deutlich größerer Verlust an mechanischer Festigkeit zu erwarten ist.

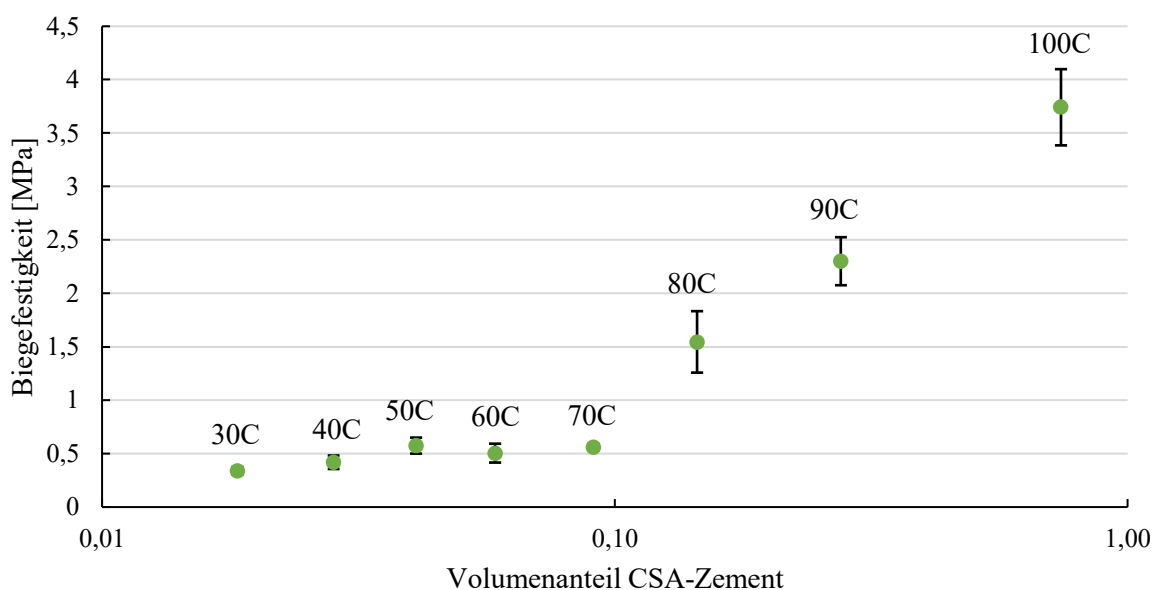


Abbildung 34: Biegefestigkeit in Abhängigkeit des CSA-Zementanteils. Je Datenpunkt wurden 5 Messungen durchgeführt.

Auffällig bei der Betrachtung der Biegefestigkeit ist insbesondere die geringe Standardabweichung bei hohem MHGK-Anteil sowie die deutlich höhere Standardabweichung bei keinem oder sehr geringem MHGK-Anteil. Bei dichtem Zementstein, wie es bei Probe 100C der Fall ist, ist die Standardabweichung im Vergleich am größten. Es ist davon auszugehen, dass bei dem Zementstein als sprödes Material der größte Fehler, in diesem Fall die größte Pore, bruchauslösend ist. Dieses Verhalten wird häufig mit der Weibull-Statistik beschrieben. Für die hier gewählte Probenanzahl ( $n=5$ ) kann allerdings kein belastbarer Weibull-Modul ermittelt werden. Dazu wäre eine deutlich höhere Probenanzahl, typischerweise mehr als 20 bis 30, notwendig [266]. Untersuchungen an hydriertem Zementklinker haben gezeigt, dass dieser einen Weibull-Modul zwischen 2,7 und 8,85 aufweist, was auf eine geringe Materialhomogenität bzw. hohe Streuung der Festigkeiten hinweist [267–269]. Betrachtet man zusätzlich die Proben 30C und 40C ist auffällig, dass die Standardabweichung sehr klein ist. Die offene Porosität ist höher als die der Probe 100C. Dies lässt den Rückschluss zu, dass die Porenverteilung deutlich homogener ausfällt. Dies führt dazu, dass die Streuung der Biegefestigkeit abnimmt, da die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer einzelnen großen und damit kritischen Pore deutlich reduziert ist.

Neben der Biegefestigkeit wird auch die Wärmeleitfähigkeit von den Volumenanteilen der einzelnen Phasen beeinflusst. Abbildung 35 zeigt die grafische Auswertung der Versuche. Die Wärmeleitfähigkeit steigt mit zunehmendem CSA-Zementanteil von 0,043 W/(m·K) (30C) auf 0,83 W/(m·K) (100C). Hier wird der Einfluss der MHGK in Verbindung mit der hohen offenen Porosität deutlich. Die Proben 30C bis 70C weisen keine großen Abweichungen bezüglich der offenen Porosität auf (ca. 3,2 %). Die abnehmende Wärmeleitfähigkeit ist daher vor allem auf den Einfluss der MHGK zurückzuführen.

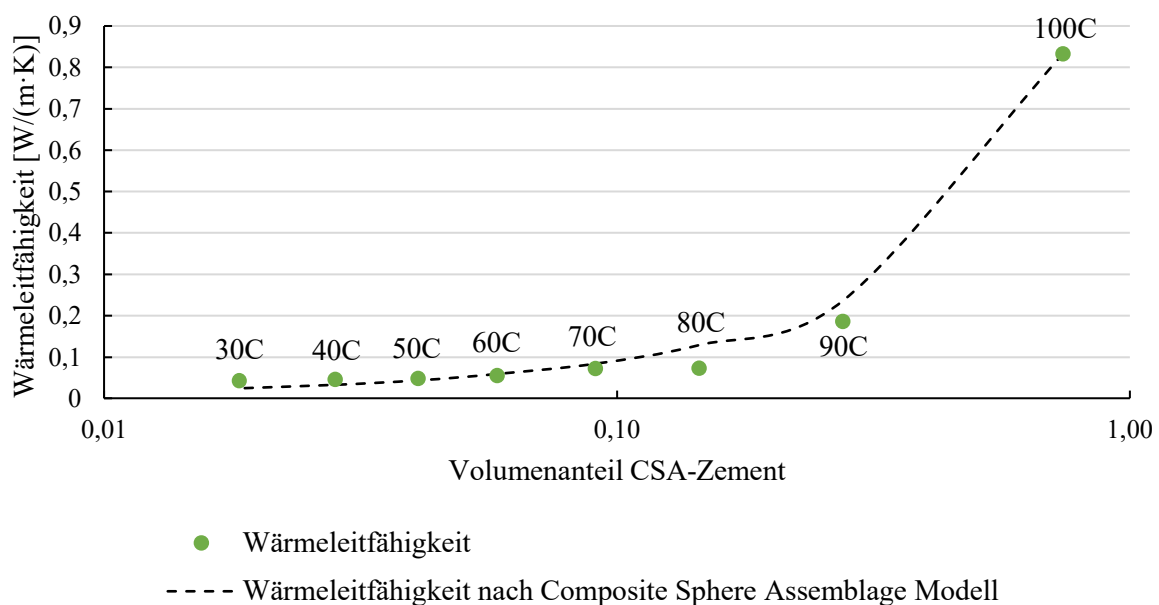


Abbildung 35: Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des CSA-Zementanteils. Je Datenpunkt wurden 5 Messungen an derselben Probe durchgeführt.

Der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit des MHGK-Gehalts kann mithilfe des „Composite Sphere Assemblage“-Modells beschrieben werden, welches auf der Arbeit von Hashin beruht [270]. Das Modell beschreibt grundsätzlich die Eigenschaften, wie die Wärmeleitfähigkeit oder Elastizität,

einer Verbundstruktur aus einer Matrix mit eingebetteten Kugeln [271]. Die Wärmeleitfähigkeit einer solchen Struktur kann mithilfe Gleichung (38) berechnet werden [272].

$$\lambda_{eff} = \lambda_{CSA} \frac{\lambda_{MHGK} + 2\lambda_{CSA} - 2\phi(\lambda_{CSA} - \lambda_{MHGK})}{\lambda_{MHGK} + 2\lambda_{CSA} + \phi(\lambda_{CSA} - \lambda_{MHGK})} \quad (38)$$

Das Modell ist für ein System, bestehend aus zwei Phasen konzipiert. Im vorliegenden Fall besteht die mineralische Dämmung jedoch aus drei Phasen: der CSA-Zementmatrix, der Luft in der offenen Porosität sowie den MHGK. Tabelle 16 zeigt, dass der volumetrische Anteil an Luft im Bereich von 24,1 % bis 32,7 % liegt. Für eine annäherungsweise Betrachtung wird für die Wärmeleitfähigkeit der CSA-Zementmatrix daher der Messwert der Probe 100C (0,83 W/(m·K)) verwendet, da hier bereits 25,9 Vol.-% Luft enthalten sind. Für die MHGK wird eine Wärmeleitfähigkeit von 0,01 W/(m·K) angenommen [273]. Die nach dem Modell berechneten Wärmeleitfähigkeiten für die unterschiedlichen MHGK-Gehalte entsprechen im Verlauf den Messwerten. Die geringen Abweichungen könne hauptsächlich durch die offene Porosität erklärt werden, welche über die Proben nicht konstant ist und im Modell auch nicht abgebildet werden kann.

Die Messung der realen Wärmeleitfähigkeit einer Schüttung aus MHGK mithilfe einer Nadelsonde ergibt einen Wert von 0,041 W/(m·K). Wie bereits beschrieben, bezieht sich diese Wärmeleitfähigkeit auf die dichteste Kugelpackung, zu der sich die MHGK in einer Schüttung anordnen. Die gemessene Wärmeleitfähigkeit der MHGK wird daher auch von den luftgefüllten Poren beeinflusst, die die MHGK umgeben. Betrachtet man die Wärmeleitfähigkeit der Probe 30C, so nähert sich diese dem gemessenen Minimalwert der MHGK an. Der Einfluss der Zementmatrix auf die Wärmeleitfähigkeit ist in diesem Bereich daher sehr gering. Um die Wärmeleitfähigkeit weiter zu reduzieren, muss die offene Porosität erhöht werden ( $\lambda_{Luft} = 0,026$  W/(m·K)). Dies kann vor allem durch den Verarbeitungsprozess der Dämmschicht im späteren Anwendungsfall erreicht werden. Durch den Spritzauftrag wird eine große Menge Luft in die Schicht eingebracht, was zu einer deutlich erhöhten offenen Porosität führt. Dadurch lässt sich auch die geringe Wärmeleitfähigkeit des kommerziell erhältlichen Materials mit 0,04 W/(m·K) [119] bei einem Zementanteil von ca. 50 Gew.-% erklären.

Neben den oben beschriebenen Eigenschaften ist auch die Ausbildung der Hydratphasen für die Applikation als Fassaden- oder Innenraumdämmung von entscheidender Bedeutung. Vor allem die vollständige Umwandlung der Klinkerphase in Ettringit ist wichtig, da diese maßgeblich für die Festigkeit der Dämmung verantwortlich ist (vgl. Kapitel 3.4.2). Dies ist insbesondere bei sehr geringen Anteilen an CSA-Zement (ab 50C) notwendig, da volumetrisch nur sehr wenig Zementphase zur Verfügung steht. Um die Phasenumwandlung infolge der CSA-Zemthydratation zu bestimmen, wurden die Proben nach 28 Tagen mittels XRD analysiert. Abbildung 36 zeigt die Diffraktogramme der Proben 100C, 90C und 40C. Die unterschiedlichen Intensitäten der einzelnen Diffraktogramme sind auf den unterschiedlichen MHGK-Gehalt zurückzuführen. Die Probe 100C weist die höchsten Intensitäten auf, allerdings sind hier auch keine amorphen MHGK vorhanden. Die niedrigsten Intensitäten weist die Messung der Probe 40C auf, da hier nur noch 2,8 Vol.-% CSA-Zement vorhanden sind. Auffällig ist, dass bei Probe 40C der Peak für Anhydrit nicht detektiert werden kann. Der Peak für Ye'elimit ist im Vergleich zu den anderen beiden Proben deutlich reduziert. Unter dem Aspekt, dass alle Proben gleich

hergestellt und jeweils nach 28 Tagen getrocknet wurden, weisen die Ergebnisse auf eine beschleunigte Hydratation bei erhöhtem MHGK-Gehalt hin.

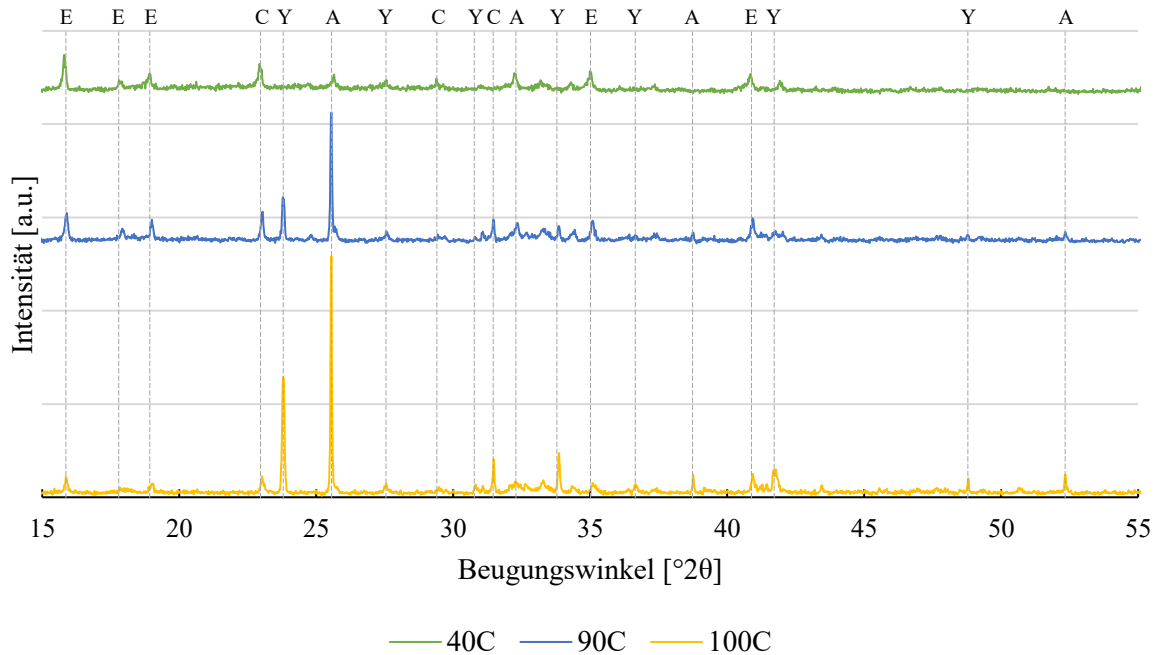


Abbildung 36: XRD-Analyse der Proben 100C, 90C und 40C. Die Proben wurden mit einer Schrittweite von  $0,02^\circ 2\theta$  sowie einer Messzeit pro Schritt von 0,2 s gemessen. A: Anhydrit, C: Calcit, E: Ettringit, Y: Ye'elimit.

Zum besseren Verständnis der kristallinen Phasenzusammensetzung wurden die Ergebnisse mittels Rietveld-Verfeinerung quantitativ ausgewertet. Tabelle 17 zeigt die Ergebnisse dieser Berechnung in Form der quantitativen Phasenzusammensetzung. Es zeigt sich, dass der Anteil der Klinkerphase (Anhydrit und Ye'elimit) mit steigendem MHGK-Gehalt abnimmt. Gleichzeitig steigt der Ettringitanteil von 37 % (100C) auf bis zu 95,3 % (40C). Die Zugabe von MHGK hat demnach einen positiven Einfluss auf die Hydratationsgeschwindigkeit des CSA-Zements. Eine detaillierte Betrachtung und Diskussion dieses Effekts erfolgen in Kapitel 5.2.2.

Tabelle 17: Rietveld-Verfeinerung der Proben 100C ( $\chi^2 = 2,55$ ), 90C ( $\chi^2 = 1,98$ ) und 40C ( $\chi^2 = 1,24$ ).

Probe	Ye'elimit [%]	Anhydrit [%]	Ettringit [%]	Calcit [%]
100C	35,11	23,30	40,08	1,51
90C	13,35	17,83	67,36	1,46
40C	0,67	0,95	94,91	3,47

Abbildung 37 zeigt die Mikrostruktur der Proben 50C und 30C. Alle Bilder wurden an einer Bruchfläche aufgenommen. Die Probe 50C zeigt das charakteristische nadelförmige Ettringit-Netzwerk, welches die sphärischen MHGK verbindet. Auch die hohe offene Porosität ist gut zu erkennen. Im Vergleich dazu ist bei der Probe 30C mit dem geringeren CSA-Zementanteil die Ettringitmatrix deutlich weniger ausgeprägt. Die Ettringitphase bildet kein nadelförmiges Netzwerk, wie es in Probe 50C der Fall ist, sondern ist nur vereinzelt auf den Kugeln zu erkennen. Aufgrund des geringen volumetrischen Anteils an Bindemittel konnten sich die nadelförmigen Ettringitkristalle nicht in einem Umfang ausbilden, der für die Bildung des charakteristischen Netzwerks notwendig wäre. Die Kristallisation findet

hauptsächlich an der Kugeloberfläche statt, sodass nur Kugeln, die in direktem Kontakt zueinander vorliegen, von der Ettringitmatrix verbunden werden.

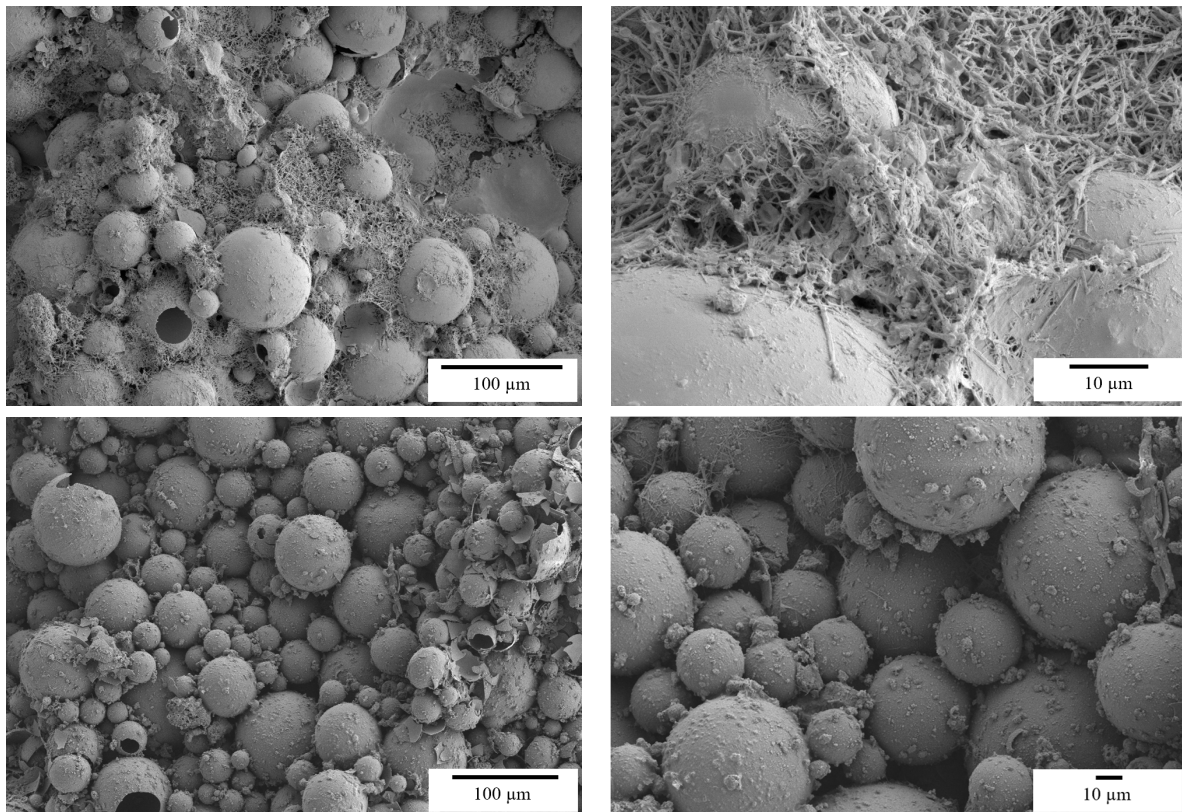


Abbildung 37: REM-Bilder der Proben 50C und 30C. Die Beschleunigungsspannung betrug 5kV und die Analyse erfolgte mittels SE-Detektor. Oben: 50C; Unten: 30C.

Um das Kristallwachstum des Ettringits genauer beschreiben zu können, wird im folgenden Kapitel das Hydratationsverhalten in den ersten 24 Stunden nach Wasserzugabe mittels ESEM und zeitlich aufgelösten Transmissions-XRD-Messungen charakterisiert. Daraus lassen sich die Zusammenhänge ableiten, die das initiale Kristallwachstum aus dem Klinker in Verbindung mit MHGK beschreiben.

### 5.2.2 Kristallwachstum und Abbindeverhalten

Um das Ettringitwachstum zeitlich aufgelöst betrachten zu können, wurden in den ersten 24 Stunden nach Wasserzugabe ESEM-Messungen und Transmissions-XRD-Messungen durchgeführt. Beide Methoden erlauben die direkte Struktur- und Phasenanalyse in-situ im feuchten Zustand in wassergesättigter Atmosphäre. Dies ist für die vorliegende Untersuchung des Hydratationsverhaltens von Ettringit in den ersten 24 Stunden von großer Bedeutung. Die Mischung aus 50 Gew.-% MHGK und 50 Gew.-% CSA-Zement benötigt eine große Menge Wasser. Bei herkömmlichen Analysemethoden, wie der Rasterelektronenmikroskopie, muss dieses Wasser im Vorfeld durch Trocknen entfernt werden. Die dafür infrage kommenden Methoden verändern jedoch die Kristallstruktur oder Morphologie. Vor allem der hohe Anteil an gebundenem Wasser in der Ettringitphase führt bei den meisten Trocknungsmethoden zu Problemen [103]. Eine thermische Trocknung ab 95 °C führt bereits zu einer Umwandlung von Ettringit in das amorphe Metaettringit [274]. Auch das sogenannte „D-drying“ als Trocknungsmethode zerstört die feinen Ettringitkristalle [275]. Eine detaillierte Beschreibung dieser Trocknungsmethode wurde von Korpa und Trettin

durchgeführt [276]. Die Trocknung mittels Hochvakuum führt zu einem schlagartigen Verdampfen des zur Mischung genutzten Wassers. Dies zerstört die hochporöse Struktur der Dämmung durch die Expansion des Wassers in Wasserdampf und schädigt somit auch die Kristalle. Komplexere Trocknungsmethoden, wie das Gefriertrocknen oder das Austauschen des Wassers über ein Lösemittel, erhalten die Ettringitstruktur, benötigen allerdings auch viel Zeit [277, 278]. Vor allem im Hinblick auf die kurzen Abstände, in denen die Untersuchungen durchgeführt wurden, führen Trocknungszeiten von mehreren Minuten bereits zu verfälschten Ergebnissen, vor allem im frühen Stadium der Hydratation. Daher wird im vorliegenden Fall auf das externe Trocknen verzichtet, um eine möglichst genaue Zeitauflösung der einzelnen Untersuchungsschritte zu gewährleisten. Dazu sind das ESEM und das Transmissions-XRD geeignete Analysemethoden, da beide die Analyse nasser Proben ermöglichen.

Abbildung 38 zeigt die Phasenausbildung der 50/50-Probe in den ersten 24 Stunden nach Zugabe von Wasser. Generell ist zu erkennen, dass der Anteil der Klinkerphasen Ye'elimit und Anhydrit sinkt, während der Anteil an Ettringit zunimmt. Das Ettringitwachstum infolge der Hydratation beider Klinkerphasen ist nach 12,5 Stunden abgeschlossen. Zu diesem Zeitpunkt liegen in dem Material 46 % Ettringit vor. Gleichzeitig ist der Anteil an Ye'elimit von 53 % auf 0 % und der Anteil an Anhydrit von 22 % auf 9 % gesunken. Dieser Anteil bleibt in den folgenden Stunden unverändert. In den ersten 24 Stunden konnten keine Anteile an Gips detektiert werden. Auffällig ist, dass der Anteil an Ye'elimit bereits nach zehn Stunden auf 0 % gesunken ist. Die Bildung von Ettringit pendelt sich aber erst nach 12,5 Stunden auf einen stabilen Wert ein. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Klinkerphase in dem Porenwasser gelöst ist und erst nach und nach zu Ettringit kristallisiert. Das Ettringitwachstum infolge von Hydratation ist somit erst nach 12,5 Stunden abgeschlossen. Calciumcarbonat in Form von Vaterit ist ebenfalls vorhanden, jedoch kommt es hierbei nicht zu einem signifikanten Anstieg bzw. Abfall des Phasenanteils. Durch die luftdichte Kapselung der Probe während der XRD-Messung kann kein CO<sub>2</sub> an die Probe gelangen, sodass demzufolge auch kein Wachstum der Carbonatphase stattfindet. Die initiale Zunahme der Carbonatphase ist auf den hohen Anteil an Luft in der Masse zurückzuführen, sodass dementsprechend auch, trotz der Kapselung, CO<sub>2</sub> in der Probe vorhanden ist. Die Mechanismen zur Carbonatisierung der mineralischen Dämmung werden in Kapitel 5.3.1 näher betrachtet.

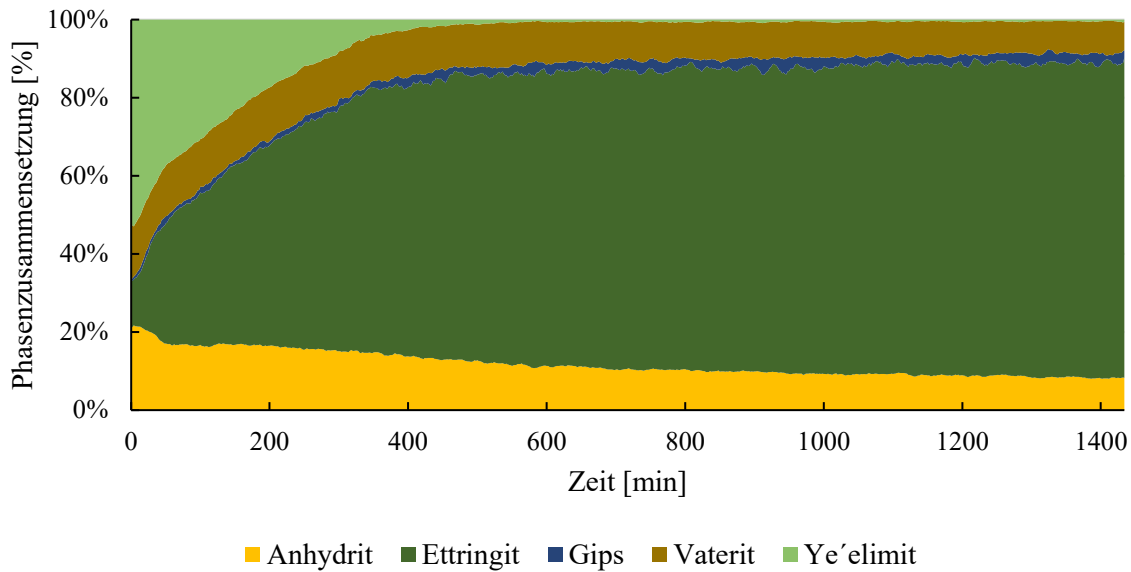


Abbildung 38: Phasenzusammensetzung der Mischung 50 Gew.-% CSA-Zement und 50 Gew.-% MHGK. Die Messungen wurden für 24 Stunden in einem zwei-Minuten Intervall durchgeführt ( $n = 720$ ). Die Ergebnisse wurden mittels gleitendem Durchschnitt geglättet (7 Punkte).

Das Hydratationsverhalten der 50/50-Probe deutet auf ein stark beschleunigtes Abbinden hin. Wie bereits gezeigt, ist die Klinkerphase Ye'elimit bereits nach zehn Stunden aufgebraucht. Im Vergleich zur üblichen Hydratation von CSA-Zement ist dies sehr schnell. Um die Hydratationsgeschwindigkeit vergleichen zu können, wurde eine 24-Stunden-Messung von dem CSA-Zement ohne MHGK durchgeführt. Abbildung 39 zeigt die daraus resultierende Verteilung der einzelnen Phasen. Hier zeigt sich ein differenziertes Bild der Hydratation. Wie bei reinem CSA-Zement zu erwarten war, haben sich die Klinkerphasen Ye'elimit und Anhydrit nach 24 Stunden nicht vollständig umgewandelt. Eine Stunde nach Zugabe des Wassers liegt ca. 21 % Ettringit vor. Nach vier Stunden beträgt der Ettringitanteil 46 %. In den folgenden Stunden bis zum Erreichen von 24 Stunden bleibt der Ettringitanteil annähernd konstant. Parallel dazu sinkt der Anteil an Ye'elimit bis zu einem Anteil von 28,5 %. Im Vergleich zur Hydratation der 50/50-Probe ist hier also eine deutlich verlangsamte Reaktion zu beobachten. Die allgemeine Reaktionskinetik und Ausbildung der Ettringitphase folgen den Erwartungen für CSA-Zementklinker mit Anhydrit als Sulfatquelle [86, 93, 99]. Das initial hohe Ettringitwachstum, gepaart mit dem schnellen Abflachen der Reaktion, lässt sich auf die Kristallisation der Ettringitphase auf den Klinkerpartikeln zurückführen. Nach Zugabe des Wassers gehen die Klinkerbestandteile in Lösung. Anschließend kristallisiert das Ettringit auf den Klinkerpartikeln. Nachdem eine dichte Schicht um die Klinkerpartikel gebildet wurde, ist die weitere Lösung der Klinkerphase in dem Porenwasser diffusionslimitiert, was den Prozess deutlich verlangsamt [279].

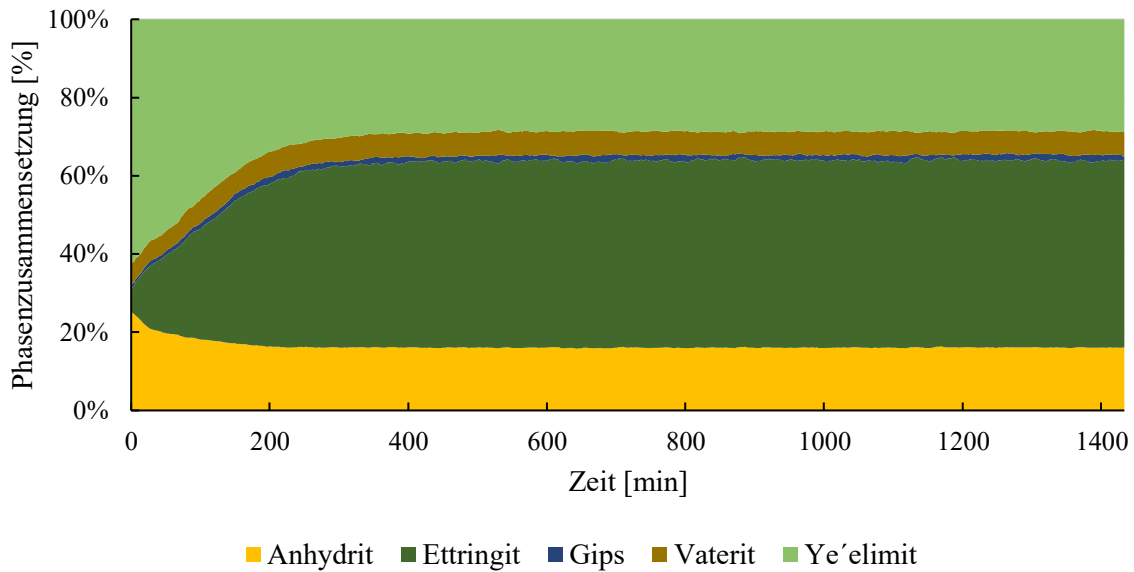


Abbildung 39: Phasenzusammensetzung des CSA-Zements. Die Messungen wurden für 24 Stunden in einem zwei-Minuten Intervall durchgeführt ( $n = 720$ ). Die Ergebnisse wurden mittels gleitendem Durchschnitt geglättet (7 Punkte).

Um den Einfluss des MHGK auf das Ettringitkristallwachstum zu verdeutlichen, ist in Abbildung 40 die Geschwindigkeit der Ettringitbildung für reinen CSA-Zement und die CSA-Zement/MHGK-Mischung aufgetragen. Bedingt durch die Schwankungen der XRD-Messwerte ist das Rauschen durch die Ableitung noch einmal verstärkt worden. Der Trend der beiden Nukleations- und Kristallwachstumsgeschwindigkeiten ist allerdings deutlich zu erkennen. Für reinen CSA-Zement ergibt sich initial eine hohe Geschwindigkeit von bis zu  $0,007\%/s$ , welche nach ca. 25 Minuten auf durchschnittlich  $0,002\%/s$  sinkt. Verglichen dazu ist die initiale Geschwindigkeit bei der CSA-Zement/MHGK-Mischung deutlich geringer, steigt aber nach ca. 20 Minuten auf  $0,006\%/s$  und bleibt für ca. 20 Minuten auf diesem Niveau. Anschließend sinkt die durchschnittliche Geschwindigkeit im Mittel auf  $0,0025\%/s$ . Die anfänglich höheren Geschwindigkeiten sind auf die Keimbildung der Ettringitkristalle zurückzuführen, während die folgenden konstanten Geschwindigkeiten die Kristallwachstumsrate beschreiben. Die höhere Keimbildungsgeschwindigkeit bei reinem CSA-Zement ist durch den allgemein größeren Klinkeranteil bei geringerem Wasseranteil zurückzuführen. Die Ettringitkristalle kristallisieren auf den Klinkerpartikeln, sodass die hohe Keimbildungsrate schnell abflacht und zur Kristallwachstumsrate übergeht. Bei Zugabe von MHGK findet die Keimbildung erst langsam statt, da die Klinkerpartikel massenanteilig in geringer Anzahl vorhanden sind und vergleichsweise viel Porenwasser vorliegt. Daher dauert es länger, bis der zur Kristallisation von Ettringit notwendige pH-Wert erreicht wird. Anschließend hält die hohe Geschwindigkeit jedoch länger an, da deutlich mehr Oberfläche zur Keimbildung vorhanden ist und gleichzeitig keine dichte Ettringitschicht um die Klinkerpartikel gebildet wird, welche das Lösen der Klinkerphase in dem Porenwasser verhindert.

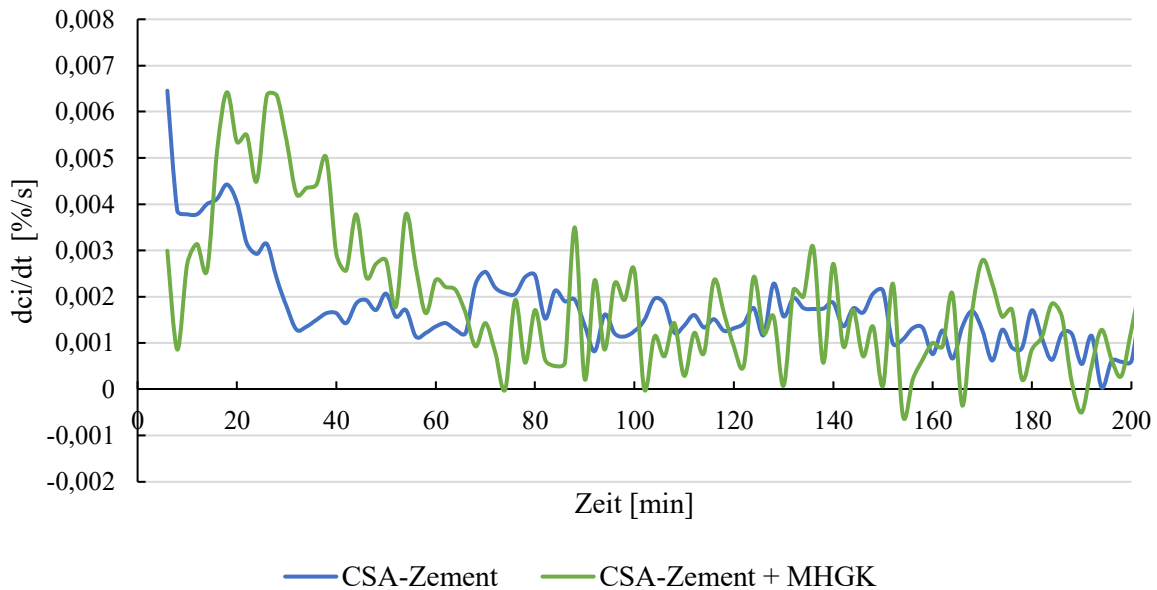


Abbildung 40: Vergleich der Nukleations- und Kristallwachstumsgeschwindigkeit von Ettringit für reinen CSA-Zement und die Mischung aus 50 Gew.-% CSA-Zement und 50 Gew.-% MHGK. Die Ableitung wurde an den mittels gleitendem Durchschnitt geglätteten Kurven durchgeführt (7 Punkte).

Für die beschleunigte Hydratation der Probe unter Zugabe von MHGK gibt es also zwei Gründe. Einerseits führt die große, hydrophile Oberfläche der MHGK (vgl. Kapitel 5.1) zu einer deutlich beschleunigten Keimbildung, was zu einer schnelleren Ettringitbildung in den ersten 30 bis 40 Minuten nach Wasserzugabe führt. Das darauffolgende Kristallwachstum wird durch die MHGK nicht beeinflusst bzw. beschleunigt. Der weitere Grund ist ebenfalls in der hohen MHGK-Oberfläche zu sehen. Durch das Kristallisieren der Ettringitphase auf den MHGK kommt es nicht zu einer dichten Ettringitschicht um die Klinkerpartikel. Aus diesem Grund kann die Hydratationsreaktion kontinuierlich ablaufen und wird nicht durch Diffusion limitiert. Dies ist ursächlich für die vollständige Umwandlung von Ye'elimit zu Ettringit innerhalb von zwölf Stunden nach Wasserzugabe. Generell zeigen Untersuchungen mit Quarz-, Kalkstein- und Dolomitmehl, dass die Zugabe von Füllstoffen zu CSA-Zementklinker zu einer beschleunigten Hydratation führt [280–282]. Dabei konnte nachgewiesen werden, dass insbesondere die höhere Oberfläche maßgeblich zur beschleunigten Hydratation beiträgt.

Analog zur XRD-Messung wurden ESEM-Messungen der 50/50-Probe durchgeführt, um das Wachstum der Ettringitkristalle, insbesondere der Morphologie und Größe der Kristalle, zu untersuchen. Abbildung 41 zeigt die Probe eine Stunde nach Wasserzugabe. Links ist die Probe mit hohem Wassergehalt dargestellt. Es sind einzelne, feine Ettringitkristalle zu erkennen, die von der Oberfläche der MHGK in Richtung des Porenraums wachsen. Die Kristalle sind nur wenige Mikrometer lang und einige Nanometer breit. Rechts ist die getrocknete Probe zu sehen. Daneben sind die Klinkerpartikel deutlich zu erkennen, auf deren Oberfläche ebenfalls eine Kristallisation des Ettringits stattfindet. Die Partikel befinden sich hauptsächlich in den Zwischenräumen der MHGK. Dies ist jedoch auf die Trocknung der Probe innerhalb des ESEM zurückzuführen. Solange noch Porenwasser vorhanden ist, schwimmen die Klinkerpartikel darin auf. In diesem frühen Stadium der Hydratation führen die Klinkerpartikel in den Zwischenräumen der MHGK also nicht zwangsläufig zu einer Verbindung der MHGK und damit zu einer Festigkeitsentwicklung.

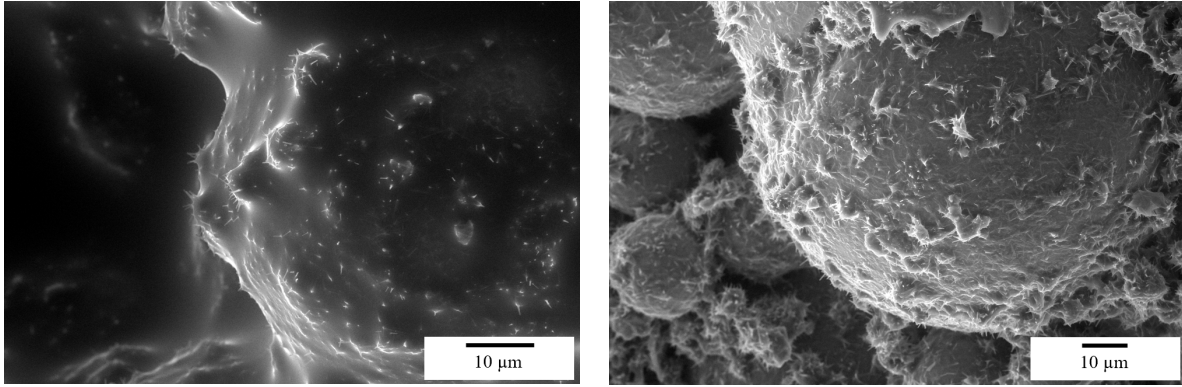


Abbildung 41: ESEM-Aufnahmen nach einer Stunde Hydratationszeit. Links: Probe im nassen Zustand bei 100 % rF. Rechts: Getrocknete Probe bei 82 % rF. Die Abbildungen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 10 kV aufgenommen.

Zwei Stunden nach Zugabe des Wassers hat sich die Mikrostruktur stark verändert. Abbildung 42 (links) zeigt die getrocknete Probe nach zwei Stunden Hydratationsdauer. Die Klinkerpartikel sind bereits deutlich geschrumpft. Die Ettringitkristalle zeigen eine Längen- und Durchmesserzunahme und überspannen bereits eine Länge von mehreren Mikrometern, was zu einem ersten festigkeitsgebenden Netzwerk zwischen den MHGK führt. Bereits jetzt ist die für die mineralische Dämmung typische Kristallstruktur erkennbar. Auch die Oberfläche der Klinkerpartikel ist mit einem feinen Ettringitnetzwerk überspannt. Allerdings ist hier kein dichtes Netzwerk erkennbar, was zu einem dauerhaften Kontakt der Klinkerphase mit dem Porenwasser führt. Auf der rechten Seite ist die Mikrostruktur nach drei Stunden Hydratationsdauer abgebildet. Die Ettringitkristalle sind deutlich gewachsen und bilden ein MHGK-überspannendes Netzwerk. Vereinzelt wachsen die Kristalle auch in den Porenraum hinein. Generell ist zu beobachten, dass die Kristalle die MHGK in den Zwischenräumen verbinden. Dabei haben die MHGK keinen Kontakt zu anderen MHGK, sodass die für den Dämmputz charakteristische Mikrostruktur entsteht. Der Abstand der Kugeln beträgt 1 µm bis 5 µm und wird durch Ettringitkristalle überbrückt. Gleichzeitig wachsen die Kristalle auch von der Oberfläche der MHGK in den Porenraum hinein und erreichen Längen von 5 µm bis 10 µm. Auffällig ist außerdem, dass einige Kristalle an der Oberfläche der MHGK pyramidenförmig zusammenwachsen und anschließend als ein Kristall in den Porenraum wachsen. Die gute Frühfestigkeit der mineralischen Dämmung lässt sich somit durch das Wachstum der Ettringitkristalle in die Porenräume der MHGK erklären.

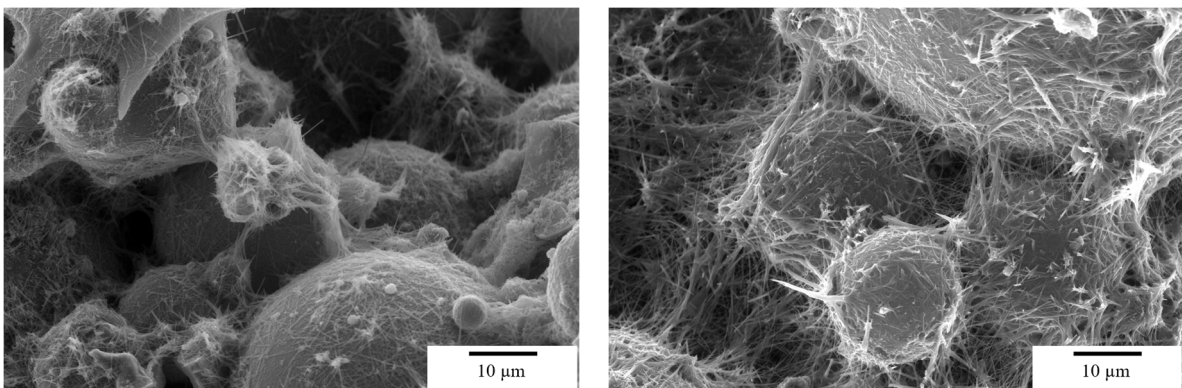


Abbildung 42: Links: Probe nach zwei Stunden Hydratation. Rechts: Probe nach drei Stunden Hydratation. ESEM-Aufnahmen mit 10 kV Beschleunigungsspannung und 80 % rF.

Vier Stunden nach Beginn der Hydratation ist ein weiteres Wachstum der Ettringitkristalle zu beobachten. Abbildung 43 (links) zeigt die Mikrostruktur der getrockneten Probe. Die feinen Ettringitkristalle sind in Durchmesser und Länge infolge der Hydratation gewachsen. Die Oberfläche der MHGK ist vollständig mit Ettringitkristallen bedeckt. Klinkerpartikel sind nur noch vereinzelt und in kleiner Form erkennbar. Auch die pyramidenförmigen Ettringitkristalle sind deutlich gewachsen und erreichen eine Länge von 10  $\mu\text{m}$  bis 15  $\mu\text{m}$ . Acht Stunden nach Wasserzugabe ist noch einmal eine deutliche Zunahme der Ettringitkristalle in Bezug auf Durchmesser und Länge zu beobachten. Die Kristalle wachsen ausgehend von der Oberfläche der MHGK aus in den Porenraum hinein und erreichen Längen von 20  $\mu\text{m}$  bis 25  $\mu\text{m}$ . Klinkerpartikel sind nicht mehr sichtbar. Rechts ist eine Probe nach acht Stunden Hydratationsdauer abgebildet. Die Länge und der Durchmesser der Kristalle sind im Vergleich zu den jüngeren Proben deutlich gewachsen. Kleinere bzw. feine Ettringitkristalle, wie sie im Zeitraum von ein bis vier Stunden nach Wasserzugabe zu erkennen waren, sind nicht mehr vorhanden. Die MHGK-Oberfläche ist mit Ettringitkristallen bedeckt und die Zwischenräume der Kugeln sind durch ein dichtes, nadelförmiges Ettringitnetzwerk verbunden. Die in den Porenraum wachsenden Ettringitkristalle sind zu nadelförmigen Kristallen gewachsen, welche die Kristallstruktur von Ettringit abbilden. Wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, ist die nadelförmige Struktur der Ettringitkristalle auf die Bildung von Calcium- und Aluminiumhydroxid entlang der c-Achse zurückzuführen, die durch Sulfationen miteinander verbunden sind.

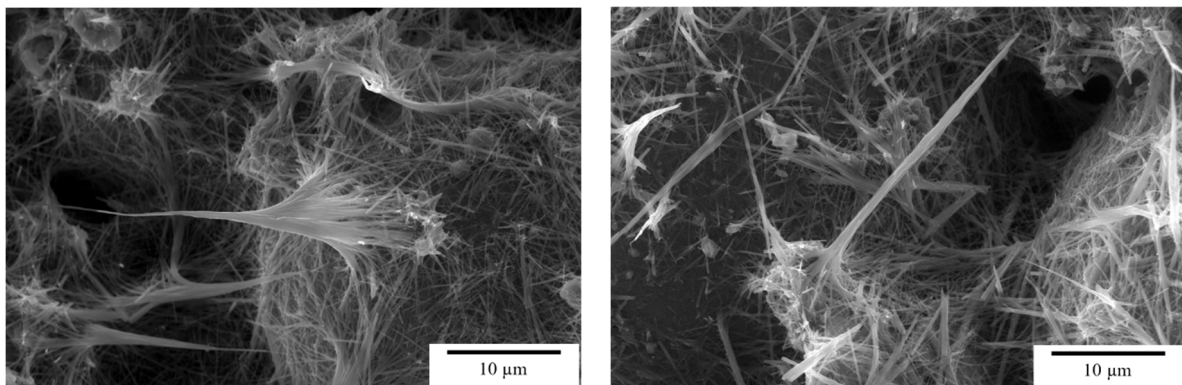


Abbildung 43: Links: Probe nach vier Stunden Hydratation. Rechts: Probe nach acht Stunden Hydratation. ESEM-Aufnahmen mit 10 kV Beschleunigungsspannung und 80 % rF.

Abbildung 44 zeigt links eine Probe nach zwölf Stunden Hydratationsdauer und rechts eine Probe nach 16 Stunden Hydratationsdauer. Auffällig ist, dass die Anzahl und Größe der pyramidenförmigen Ettringitkristalle deutlich gesunken ist. Zu diesem Zeitpunkt ist die Ettringitbildung infolge der Hydratation abgeschlossen, da die Ye'elimitphase nicht mehr vorhanden ist. Das Wachstum der Kristalle ist ab diesem Zeitpunkt also nicht mehr durch Kristallisation der im Porenwasser gelösten Klinkerphase möglich, sondern folgt anderen Triebkräften. Im vorliegenden Fall ist dies die Ostwald-Reifung, bei der große Kristalle auf Kosten kleinerer Kristalle wachsen. Die Ostwald-Reifung wird durch die Minimierung der Oberflächenenergie der Kristalle angetrieben, was vor allem dadurch erreicht wird, dass sich kleinere Kristalle auflösen und auf der Oberfläche größerer Kristalle kristallisieren [283]. Allerdings geht dieser Prozess im Vergleich zur Hydratation von Ettringit aus dem Zementklinker deutlich langsamer vonstatten [284]. Dies wird im Vergleich der beiden Proben, jeweils nach 12 bzw. 16 Stunden Hydratationsdauer, deutlich. Ab diesem Zeitpunkt wachsen die Ettringitkristalle nur noch mittels Ostwald-Reifung. Daher ist das Ettringitkristallwachstum im Vergleich auch nicht mehr so

ausgeprägt. Die pyramidenförmigen Ettringitkristalle sind nicht mehr zu erkennen. Auch der Porenraum zwischen den MHGK wird nun von einem dichten Netzwerk aus Ettringitkristallen durchzogen. Die Struktur der Kristalle ähnelt nun schon sehr deutlich der der mineralischen Dämmung.

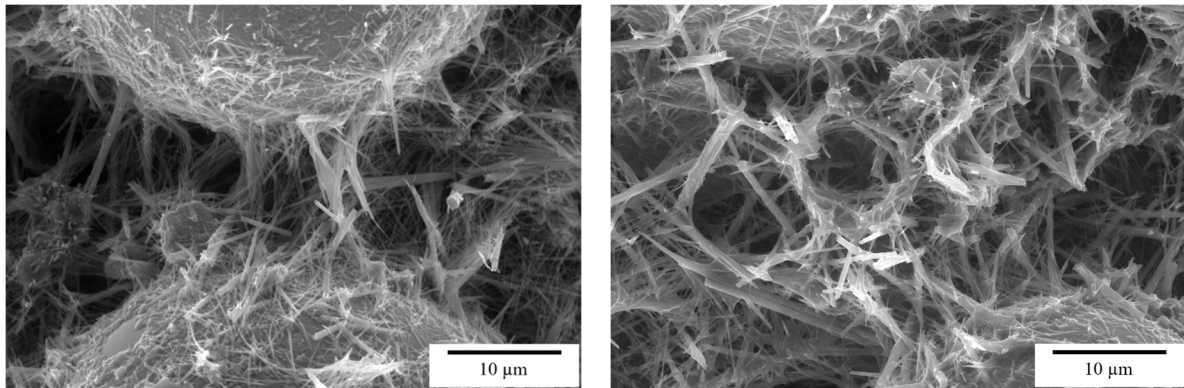


Abbildung 44: Links: Probe nach zwölf Stunden Hydratation, 80 % rF. Rechts: Probe nach 16 Stunden Hydratation, 100 % rF. ESEM-Aufnahmen mit 10 kV Beschleunigungsspannung.

Nach 20 bzw. 24 Stunden zeigt sich eine ähnliche Mikrostruktur (vgl. Abbildung 45). Die Ettringitkristalle sind nadelförmig. Auf der Oberfläche der MHGK sind kleinere Kristalle zu erkennen. Im Vergleich zur Probe nach vier Stunden Hydratationsdauer ist die Bedeckung der MHGK-Oberfläche jedoch deutlich zurückgegangen. Diese Kristalle haben sich bereits zu größeren Ettringitkristallen umgelagert und überspannen nun den Porenraum zwischen den MHGK.

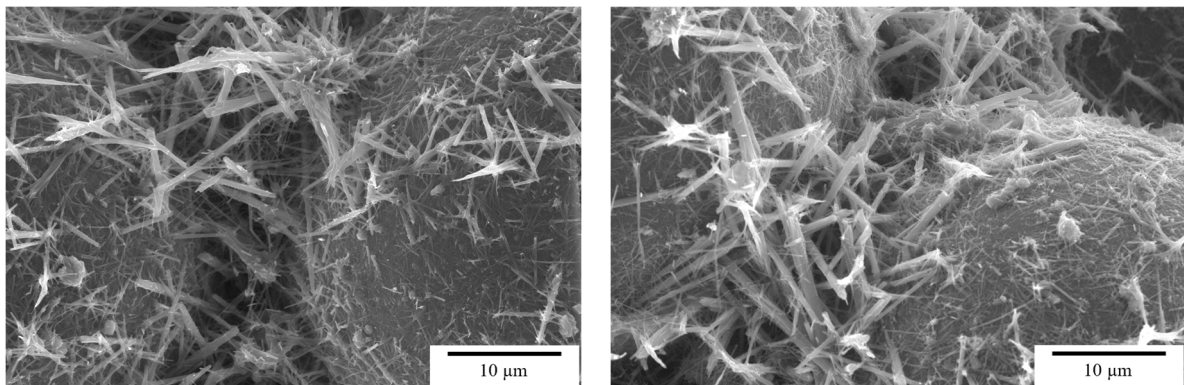


Abbildung 45: Links: Probe nach 20 Stunden Hydratation. Rechts: Probe nach 24 Stunden Hydratation. ESEM-Aufnahmen mit 10 kV Beschleunigungsspannung und 80 % rF.

Die Untersuchungen zum Hydratationsverhalten der mineralischen Dämmung in den ersten 24 Stunden erlauben wichtige Rückschlüsse auf die Bildung der Mikrostruktur und die sich daraus ergebenden Anwendungsempfehlungen. So ist die initiale Hydratation beispielsweise bereits nach wenigen Stunden abgeschlossen. Das Kristallwachstum hin zu einer ausreichenden Größe, die für die Sicherstellung der mechanischen Eigenschaften ausreicht, benötigt allerdings deutlich mehr Zeit. Der dahinterliegende Mechanismus ist in diesem Fall nicht mehr die Hydratation, sondern die Ostwald-Reifung. Aus diesem Grund ist es wichtig, den mineralischen Dämmputz über einen längeren Zeitraum feucht zu halten. Dies ist durch den hohen Wassergehalt bei der Verarbeitung ohnehin gewährleistet. So können die Ettringitkristalle in Länge und Durchmesser wachsen und zu einer ausreichenden Festigkeit der Dämmung beitragen.

### 5.2.3 Trockenspritzen

Auf Basis der Variation des MHGK-Gehalts in den Proben wurden zwei CSA-Zement/MHGK-Zusammensetzungen ausgewählt, welche die beiden Schichtarten der mittels Trockenspritzen aufzutragenden Sandwichstruktur bilden. Die Struktur besteht aus einer Haftbrücke, die die erste Schicht zwischen Wand und Dämmsystem bildet. Einerseits raut diese Schicht die Wand an, um der folgenden Dämmschicht einen ausreichenden Halt zu bieten. Andererseits wird diese Schicht als Puffer auf besonders saugfähigen Untergründen aufgetragen, um ein schnelles Trocknen der Dämmschicht zu verhindern. Darauf folgt die eigentliche Dämmschicht, die die größte Schicht des Verbundes bildet. Sie ist für die geringe Wärmeleitfähigkeit des Verbundsystems verantwortlich und weist eine niedrige mechanische Festigkeit auf. Abschließend wird die Dämmschicht mit einer Deckschicht versehen, die einen hohen Bindemittelanteil aufweist und die Dämmschicht vor äußeren Einflüssen (Hagel, Schlageregen etc.) schützen soll. Haft- und Deckschicht weisen dieselbe Zusammensetzung auf. Die jeweiligen Schichtzusammensetzungen von Dämm- und Deckschichten wurden auf Basis der Ergebnisse aus Kapitel 5.2.1 ausgewählt und sind in Kapitel 4.3 dargestellt.

Um die Verarbeitungstechnologie des Trockenspritzens für den mineralischen Dämmputz nutzbar zu machen, wurde im ZIM-Forschungsprojekt „EcoSphereGun“ (Fkz.: KK5095606KI1) eine Anlage zum Trockenspritzen entwickelt. Die Entwicklung wurde dabei maßgeblich von der Firma Velco Gesellschaft für Förder-, Spritz- und Silo-Anlagen mbH mit Unterstützung der Firma Franken Maxit Mauermörtel GmbH & Co. sowie der Universität Bayreuth (Bayreuth, Deutschland) durchgeführt. Die Beschreibung der Anlage sowie der zugehörigen Herstellung der trockengespritzten Sandwichstrukturen findet sich in Kapitel 4.3.

Wie beschrieben, wurden mittels Trockenspritzen zwei Sandwichstrukturen mit unterschiedlichen Dämmschichtzusammensetzungen hergestellt. Zunächst wurde auf beide Substrate eine Haftbrücke, bestehend aus 90 Gew.-% Bindemittel und 10 Gew.-% MHGK, aufgetragen. Dabei zeigte sich, dass eine Verarbeitung der Pulvermischung mittels Trichter möglich ist. Allerdings muss ein gewisser Gegendruck aufgebaut werden, damit die zur pneumatischen Förderung genutzte Druckluft nicht durch die Zellenradschleuse nach oben in den Trichter drückt. Dies ist vor allem bei Pulvern mit einer geringen Dichte problematisch. Die Verarbeitung der Haftbrücke stellte in diesem Fall kein Problem dar, da das Pulver aufgrund des hohen Bindemittelanteils eine relativ hohe Dichte aufwies. Trotzdem kam es bei der Verarbeitung zu leichter Staubentwicklung über dem Trichter. Zudem konnte das Pulver nicht ungehindert in die Kammern der Zellenradschleuse nachfließen. Dies führte zu einer inhomogenen Förderung und somit auch zu einem inhomogenen Spritzbild, da das Verhältnis von zugegebener Wassermenge zu gefördertem Pulver über die gesamte Verfahrensdauer nicht konstant war. Trotzdem konnte die Haftbrücke mittels Trockenspritzen auf beide Substrate aufgetragen werden. Das Spritzbild entsprach dabei den Erwartungen: Es trat nur wenig Rückprall auf und es konnte eine ausreichende Schichthaftung auf dem Substrat erzielt werden. Die Staubentwicklung und der Rückprall lagen bei der Verarbeitung deutlich unter denen bei der Verarbeitung von Spritzbeton. Bei der Verwendung von herkömmlichem Spritzbeton können Rückprallwerte zwischen 10 % und 50 % erreicht werden [285, 286]. Optimiertes Material erreicht Werte zwischen 5,5 % und 6,5 % [287]. Aufgrund der sehr geringen Dichte und des schnellen Abbindeverhaltens des CSA-Zements konnte beim Spritzversuch kein signifikanter Rückprall festgestellt werden. Die Annahme, dass die Benetzbarkeit der Pulvermischung

durch die Zugabe von MHGK verbessert wird, konnte somit im praktischen Versuch bestätigt werden. Zusätzlich zur guten Benetzbarkeit führt die geringe Partikelgröße der MHGK zu einem verminderten Rückprall [288].

Nachdem die Haftbrücke auf beide Substrate aufgetragen worden war, wurde der Trichter geleert und mit der Dämmputzmischung Eco 72 (50 Gew.-% MHGK und 50 Gew.-% Bindemittel) befüllt. Beim Einschalten der Anlage kam es zu einer erhöhten Staubentwicklung am Trichter, da die Pulvermischung aufgrund des hohen MHGK-Anteils eine geringere Dichte als die Haftbrücke aufweist. Die Folge war eine sehr inhomogene Förderung. Um im Aufgabetrichter einen hinreichenden Gegendruck zu erzeugen, wurde dieser mit einer Stahlplatte abgedeckt. Dadurch gelang es, den leichten Dämmputz bis zu einer Dicke von ca. 70 mm auf die Haftbrücke aufzutragen. Anschließend wurde der Trichter geleert und die zweite Dämmschichtmischung, bestehend aus 60 Gew.-% MHGK und 40 Gew.-% Bindemittel, eingefüllt. Anders als bei der vorangegangenen Pulvermischung konnte hier allerdings keine ausreichende Homogenität bei der Förderung eingestellt werden. Dies hatte zur Folge, dass die Dämmschicht nur bis zu einer Schichtdicke von 40 mm mittels Trockenspritzen aufgetragen werden konnte. Neben dem unzureichenden Druckaufbau im Aufgabetrichter war auch die Wasserzugabe zu hoch. Abschließend wurde der Trichter erneut entleert und mit der Deckschichtmischung befüllt. Nach einer Wartezeit von 15 Minuten wurde diese auf beide Sandwichstrukturen gespritzt, um der Dämmschicht durch die Absteifzeit ausreichend Zeit für das Ansteifen durch die Abbinde-reaktion des Bindemittels zu geben. Die Förderung der bindemittelreichen Pulvermischung der Deckschicht konnte, wie schon bei der Haftbrücke, ohne größere Staubentwicklung bzw. Inhomogenitäten beim Auftrag durchgeführt werden. Das Spritzbild bei der Herstellung der Haftbrücke und der Dämmschicht aus 50 Gew.-% CSA-Zement und 50 Gew.-% MHGK ist in Abbildung 46 dargestellt.



Abbildung 46: Applikation der mineralischen Dämmung mittels Trockenspritzen. Links: Auftrag der Haftbrücke auf die Substrate. Rechts: Auftrag der Dämmschicht mit 50 Gew.-% CSA-Zement und 50 Gew.-% MHGK.

Abbildung 47 zeigt den Querschnitt der beiden trockengespritzten Sandwichstrukturen. Auffällig ist, dass durch den Spritzauftrag eine hohe Schichthaftung erzielt wurde. Durch den Spritzprozess, sowie den Transport und die Trocknung der Proben nach 14 Tagen konnte keinerlei Delamination zwischen den einzelnen Lagen festgestellt werden.

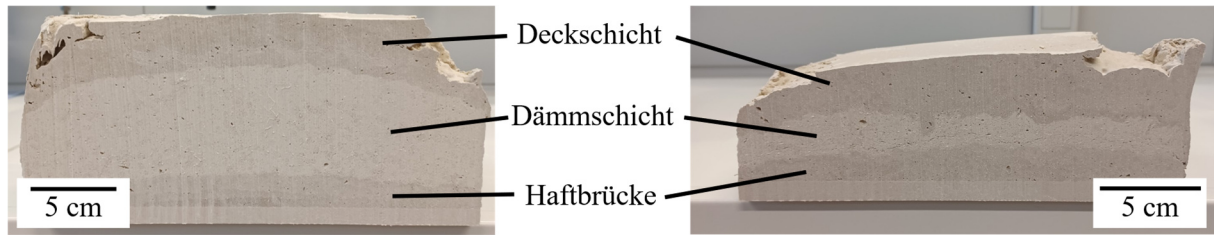


Abbildung 47: Querschnitt der beiden hergestellten Sandwichstrukturen. Links: Dämmschicht auf Basis von Eco72 mit 50 % MHGK mit ca. 70 mm Dicke. Rechts: Dämmschicht mit 60 % MHGK mit ca. 40 mm Dicke.

Die Wärmeleitfähigkeit, die Dichte und die offene Porosität der einzelnen Schichten sowie der Referenz sind in Tabelle 18 dargestellt. Bei der erreichten Wärmeleitfähigkeit fällt auf, dass beide Dämmschichten (50/50 und 60/40) deutlich über dem Wert der Referenzprobe liegen. Betrachtet man zusätzlich die Dichte und die offene Porosität, so zeigt sich, dass durch das Trockenspritzverfahren eine stärkere Verdichtung der einzelnen Schichten erfolgt als beim Nassspritzen. Insgesamt wird deutlich, dass die Referenzschicht die geringste Dichte und somit auch die geringste Wärmeleitfähigkeit aufweist. Die trockengespritzte Deckschicht weist eine Wärmeleitfähigkeit von  $0,115 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  bei einer offenen Porosität von 46,4 % auf. Im Vergleich zur im Labor hergestellten Probe 90C, die in ihrer Zusammensetzung der hier verarbeiteten Deckschicht ähnelt (mit Ausnahme der beim Trockenspritzen zugegebenen Additive, die ca. 5 Gew.-% der Gesamtmasse ausmachen), fällt die Wärmeleitfähigkeit um 38 % geringer aus. Gleichzeitig liegt die offene Porosität um 20 % höher (vgl. Kapitel 5.2.1). Dies ist ein Effekt des maschinellen Verfahrens. Bei der Herstellung der Probe 90C wurde eine Form mit einer Rüttelplatte verdichtet. Bei der Herstellung der Deckschicht bzw. Haftbrücke wurde das Material auf ein Substrat gespritzt, wodurch größere Lufteinschlüsse entstanden. Diese senken die Wärmeleitfähigkeit und erhöhen gleichzeitig die offene Porosität.

Betrachtet man die Dämmschichten mit 50 und 60 Gew.-% MHGK, ergibt sich ein differenzierteres Bild. Zur Vergleichbarkeit bezüglich der zugesetzten Additive werden die Eigenschaften mit der nassgespritzten Referenzprobe „Eco72“ verglichen. Die Wärmeleitfähigkeit beider Schichten ist höher als die der Referenzprobe. Gleichzeitig ist die offene Porosität vergleichbar, was zu einer reduzierten Wärmeleitfähigkeit führen sollte. Betrachtet man zusätzlich die Dichte, so liegt diese um 120 % (50/50) und 98 % (40/60) über der Referenzprobe. Grundsätzlich sollte die Wärmeleitfähigkeit analog zur offenen Porosität sinken bzw. steigen. Da sich die Phasenzusammensetzung und das Mischungsverhältnis der 50/50-Probe im Vergleich zur Referenzprobe nicht verändert haben, muss es allerdings einen Einflussfaktor geben, der die erhöhte Dichte und die erhöhte Wärmeleitfähigkeit erklärt. Hier ist vor allem der Prozess zu betrachten. Die lange Trockenförderstrecke mit vergleichsweise hoher Fördergeschwindigkeit kann zu vermehrtem Bruch der MHGK beitragen. Dies resultiert in der Schicht zu einer deutlich erhöhten Dichte bei gleichzeitig höherer Wärmeleitfähigkeit. Weiterhin könnte die, wenn auch nur leichte, Staubentwicklung beim Austritt aus der Spritzdüse hauptsächlich auf die MHGK zurückzuführen sein. Dies würde die Zusammensetzung der Dämmschicht verändern, sodass ein erhöhter Zementanteil vorliegt. Allerdings ist hier nicht von einem signifikanten Einfluss auszugehen, da die Staubentwicklung deutlich geringer ausfiel als bei der Verarbeitung von Spritzbeton.

*Tabelle 18: Wärmeleitfähigkeit, Dichte und offene Porosität der Dämm- und Deckschicht sowie der Referenzmessung an einer nassgespritzten Dämmschicht. Die Mittelwerte der Wärmeleitfähigkeit sind aus fünf Messungen, die Mittelwerte der Dichte und offenen Porosität aus je drei Messungen ermittelt worden.*

<b>Probe</b>	<b>Wärmeleitfähigkeit [W/(m·K)]</b>	<b>Dichte [g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>Offene Porosität [%]</b>
Dämmschicht 50/50	0,080 ± 0,001	0,286 ± 0,010	49,8 ± 0,8
Dämmschicht 60/40	0,067 ± 0,001	0,253 ± 0,004	53,1 ± 1,1
Deckschicht	0,115 ± 0,001	0,648 ± 0,034	46,4 ± 2,1
Haftbrücke	-	0,742 ± 0,027	44,0 ± 1,9
Referenz (Eco72, Nassgespritzt)	0,041 ± 0,001	0,128 ± 0,006	54,9 ± 2,5

Um das Abbindeverhalten des Dämmputzes, insbesondere der Bindemittelmatrix, zu charakterisieren, wurden Mikrostrukturanalysen mittels REM durchgeführt. Von besonderem Interesse ist dabei die Phasenausbildung der Zementmatrix. Die festigkeitsgebende Phase, Ettringit, kristallisiert im Referenzputz nadelförmig. Dies ist maßgeblich für die hohe mechanische Festigkeit sowie die guten Isoliereigenschaften. Abbildung 48 zeigt die Struktur der trockengespritzten Dämmschicht. Darin ist zu erkennen, dass die MHGK gleichmäßig in einer nadelförmigen Zementmatrix eingebettet sind. Diese Struktur ist für die mechanische Charakteristik des Dämmputzes von zentraler Bedeutung, da auch mit einem geringen Bindemittelanteil eine ausreichende mechanische Festigkeit bei gleichzeitig guten Isolationseigenschaften erzielt werden kann. Form und Größe der nadelförmigen Kristalle sind mit der nassgespritzten Referenzprobe vergleichbar. Die Mikrostrukturanalyse lässt somit den Rückschluss zu, dass bei der Verarbeitung mittels Trockenspritzten einerseits ausreichend Wasser zugegeben wurde und andererseits die Materialverdichtung durch den Förderstrom keinen negativen Einfluss auf die Ausbildung der typischen Nadelstruktur der Bindemittelmatrix hat.

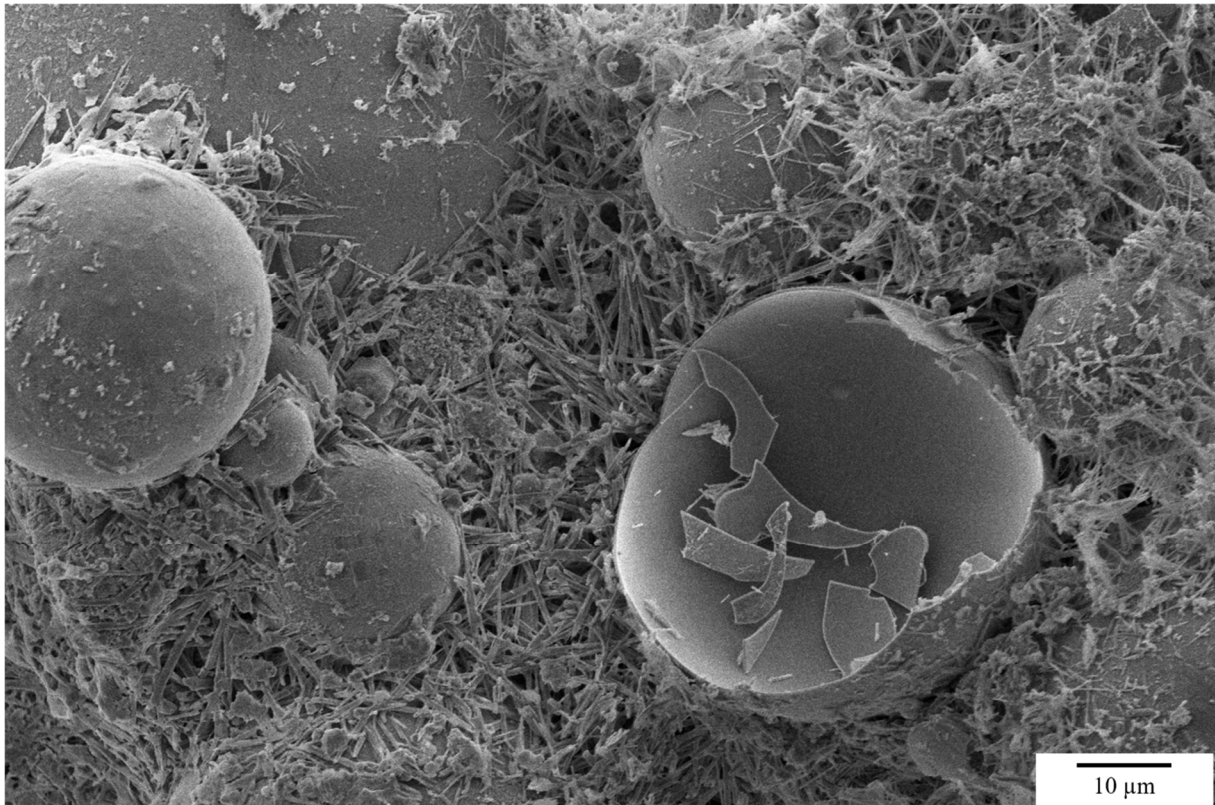


Abbildung 48: REM-Analyse der trockengespritzten Dämmputzprobe: Die MHGK sind umgeben von einer porösen, nadelförmig ausgebildeten Zementphase. Die Mehrzahl der MHGK ist intakt, vereinzelt sind jedoch gebrochene Kugelschalen zu finden. Die Abbildung wurden mit einem SE-Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 5 kV aufgenommen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass sich die Wärmeleitfähigkeit der mineralischen Dämmung durch die Zugabe von MHGK bis auf  $0,046 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  senken lässt, ohne dass die mechanische Stabilität der Dämmung zu niedrig wird. Untersuchungen zum Abbindeverhalten der Dämmung nach MHGK-Zugabe haben gezeigt, dass die Umwandlung der Klinkerphase in Ettringit schnell abläuft.

Um das Kristallwachstum der feinen, nadelförmigen Ettringitkristalle innerhalb der ersten 24 Stunden nach Wasserzugabe zu verstehen, wurden die Proben mittels ESEM und Transmissions-XRD analysiert. Dabei zeigte sich, dass das initiale Ettringit-Kristallwachstum auf der Oberfläche der MHGK sowie auf der Oberfläche der Klinkerpartikel stattfindet. Bei fortlaufender Hydratation wachsen die Ettringitkristalle vermehrt auf der Oberfläche der MHGK, was dazu führt, dass die Klinkerpartikel nicht von einer geschlossenen Ettringitschicht umgeben sind. Somit kann die Reaktion mit Wasser ungehindert fortlaufen, bis sich der Klinker komplett aufgelöst hat. Die Untersuchungen haben außerdem gezeigt, dass die Hydratation der Ettringitphase nach zwölf Stunden abgeschlossen ist. Weiteres Kristallwachstum ist ab diesem Zeitpunkt nur noch durch die Ostwald-Reifung möglich, welche eine wässrige Umgebung voraussetzt. Für die zukünftige Anwendung ist es daher wichtig, den Dämmputz für eine längere Zeit feucht zu halten, um ein Wachsen der Ettringitkristalle in Länge und Durchmesser mittels Ostwald-Reifung zu ermöglichen. Bedingt durch den hohen Wasseranteil bei der Verarbeitung ist dies allerdings ohnehin der Fall.

Abschließend wurde die mineralische Dämmung mittels Trockenspritzern zu zwei Sandwichstrukturen verarbeitet. Einmal mit einer Dämmschicht mit 50 Gew.-% MHGK und einmal mit 60 Gew.-% MHGK.

Trotz der etwas höheren Wärmeleitfähigkeit und Dichte der trockengespritzten Dämmschichten ist die Entwicklung positiv und erfolgreich zu bewerten. Die Zugabe des für das Abbinden der Bindemittelphase notwendigen Wasserfilms in der Spritzdüse konnte erfolgreich umgesetzt werden. Die Benetzbarkeit der CSA-Zement- und MHGK-haltigen Pulvergemische mit dem Sprühnebel in der Trockenspritzdüse ist ausreichend hoch, wie die Steigversuche nach Washburn angedeutet haben (vgl. Kapitel 5.1). Daher kam es bei der Verarbeitung auch nicht zu übermäßiger Staubeentwicklung oder übermäßigem Rückprall. Die Wasseraufnahme der Trockenmasse führt nach Verlassen der Düse zur Ausbildung eines viskosen Schaums, der formstabil und ohne unerwünschtes Abfließen auf senkrechte Flächen aufgetragen werden kann.

Die im Vergleich zum Nassspritzen erhöhte Verdichtung der trockengespritzten Schichten ist auf den erhöhten Förderluftstrom zurückzuführen. Dieser verdichtet bereits aufgetragene Schichten im Trockenspritzprozess nach. Um die Schichtkompression zu minimieren, ohne den Spritzauftrag zu beeinträchtigen, ist eine Reduzierung der Zusatzluftmenge an der Düse denkbar. Eine weitere Maßnahme könnte ein größerer zeitlicher Abstand zwischen den einzelnen Auftragsschichten sein, um dem Bindemittel mehr Zeit zur Verfestigung zu geben. Bei größeren zu beschichtenden Wandflächen ist dies ohnehin der Fall. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, den Anteil an Verzögerer im Mörtel zu reduzieren. Diese werden dem Dämmputz klassischerweise zugegeben, um das Ansteifen des Bindemittels zu verzögern und so ein vorzeitiges Aushärten innerhalb der Schlauchleitungen beim Nassspritzen zu vermeiden. Eine solche Reduzierung des Anteils an Verzögerer würde ein schnelleres Ansteifen an der Wand sowie eine geringere Nachkompression beim lageweisen Auftrag bedeuten. Positiv zu bewerten ist außerdem die Möglichkeit, die innenliegende Dämmschicht mit einem MHGK-Anteil von 60 % zu fertigen. Dies ist beim Nassspritzen bislang nicht möglich. Dadurch könnte die Wärmedämmwirkung noch weiter verbessert werden. Durch die weitere Anpassung der Materialeigenschaften, die Berücksichtigung der Versteifung der gespritzten Schichten als Funktion der Zeit sowie die weitere Optimierung der Anlagentechnologie ist zu erwarten, dass die Wärmeleitfähigkeit auf das Niveau nassgespritzter Dämmputzschichten gesenkt werden kann. Die Trockenspritztechnologie ist bereits jetzt sehr variabel und kann sowohl an Drucksilos als auch an kleineren Aufgabesystemen integriert werden. Dabei ist es wichtig, dass die Aufgabeebehälter druckdicht verschließbar sind, um den für die Förderung erforderlichen Gegendruck aufzubauen. Somit hat die Trockenspritztechnologie ein völlig neues Anwendungsgebiet außerhalb der Betonverarbeitung erschlossen und den Beweis erbracht, dass sie auch für leichte Baustoffsysteme anwendbar ist.

### 5.3 Nachhaltigkeit

Dämmstoffe, die heute verarbeitet werden, werden voraussichtlich erst in einigen Jahrzehnten wieder dem Stoffkreislauf zugeführt. Um Probleme beim Recycling zu vermeiden, sollte daher für jeden neu in Umlauf gebrachten Dämmstoff ein entsprechendes Recyclingkonzept vorliegen. Der in dieser Arbeit verwendete CSA-Zement macht 4,1 Vol.-% der Matrix des mineralischen Dämmstoffs aus und kann durch die Applikation mittels Trockenspritzen auf 2,8 Vol.-% gesenkt werden. Durch die Reduktion des Zementklinkers steigt der Anteil der MHGK in der Dämmung auf 66,9 Vol.-%, sodass beim Recycling der Fokus auf den MHGK liegen wird. Diese Notwendigkeit wird zusätzlich durch die energieintensive Herstellung der Kugeln unterstrichen, sodass eine Wiedergewinnung der MHGK im Hinblick auf die Nachhaltigkeit der Dämmung sowie deren Energiebilanz besonders wertvoll ist.

Wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, hat Zementklinker die Fähigkeit, nach der Hydratation das im Herstellungsprozess freigesetzte  $\text{CO}_2$  im Laufe seiner Lebensdauer wieder zu binden. Bei dichten Zement-Bauteilen ist dieser Prozess diffusionslimitiert und die  $\text{CO}_2$ -Aufnahme dauert entsprechend lange. Aufgrund der hohen offenen Porosität der Dämmung ist davon auszugehen, dass die Carbonatisierung deutlich beschleunigt abläuft. Im Folgenden werden also einerseits die Carbonatisierung der mineralischen Dämmung und andererseits das stoffliche Recycling der MHGK untersucht und hinsichtlich ihrer Nachhaltigkeitsaspekte bewertet. Die Ergebnisse zur Carbonatisierung der mineralischen Dämmung wurden bereits veröffentlicht [241].

### 5.3.1 Carbonatisierung

Um die Nachhaltigkeit der Dämmung in Bezug auf deren  $\text{CO}_2$ -Emissionen zu bewerten, wurde deren Alterung untersucht. Da bei diesem Prozess das bei der Herstellung freigesetzte  $\text{CO}_2$  teilweise wieder in das Zementnetzwerk eingebunden wird, spricht man bei diesem Prozess von Carbonatisierung. Aufgrund seiner offenen Struktur ist der Dämmputz sehr disponiert für diesen Vorgang. Es ist zu erwarten, dass die Carbonatisierung im Vergleich zu dichten Zementbauteilen beschleunigt abläuft. Die damit einhergehende Phasenumwandlung kann zu Veränderungen in der Kristallstruktur und somit zu veränderten Festigkeitswerten bzw. Lebensdauer führen. Wie in Kapitel 4.4 beschrieben, wurden insgesamt sieben verschiedene Proben hinsichtlich ihrer Carbonatisierungsrate untersucht. Um die Carbonatisierung zu bewerten, wurden die Proben einerseits mittels XRD und Rietveld-Verfeinerung hinsichtlich Phasenzusammensetzung analysiert und andererseits mittels TGA und QMS hinsichtlich des  $\text{CO}_2$ -Gehaltes bewertet. Mithilfe der gewonnenen Erkenntnisse wird abschließend die Carbonatisierungsrate bezogen auf die  $\text{CO}_2$ -Emissionen bei der CSA-Zementherstellung berechnet.

Abbildung 49 zeigt das Diffraktogramm der Proben, welche unter Laborbedingungen gelagert wurden. Auffällig ist, dass alle Proben die gleichen kristallinen Phasen aufweisen, jedoch in unterschiedlichen Anteilen. Da alle Proben aus demselben Grundmaterial bestehen, stellt die Intensität der Peaks der unterschiedlichen Proben einen ersten Anhaltspunkt für das veränderte Phasenverhältnis dar.

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

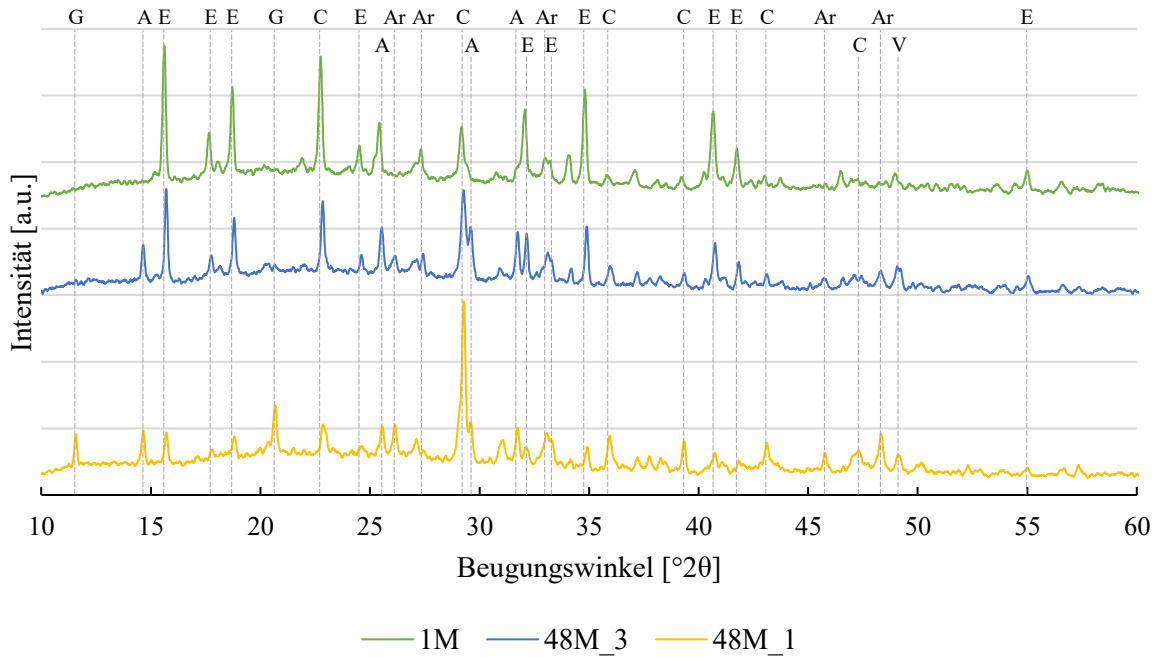


Abbildung 49: XRD-Diffraktogramm der Proben, welche unter kontrollierten Bedingungen im Labor gelagert wurden. A: Anhydrit, Ar: Aragonit, C: Calcit, E: Ettringit, G: Gips, V: Vaterit.

Eine weitergehende Analyse der quantitativen Phasenzusammensetzung liefert die in Tabelle 19 angegebene Rietveld-Verfeinerung. Die Probe „1M“ weist einen hohen Ettringitanteil von 82,7 % auf. Interessant ist in diesem Zusammenhang auch der Anteil der Carbonatphase, der insgesamt bei 13,3 % liegt. Die beiden Proben, die vier Jahre lang unter kontrollierten Bedingungen gelagert wurden, weisen einen deutlich geringeren Ettringitanteil von 24 % an der Oberfläche und 54,7 % im Inneren des Würfels auf. Die Carbonatisierung ist bei diesen Proben deutlich weiter fortgeschritten. Zudem ist ein Gradient von der Oberfläche zur Mitte des Würfels zu erkennen.

Tabelle 19: Rietveld-Verfeinerung der Proben 1M ( $\chi^2 = 1,37$ ), 48M\_1 ( $\chi^2 = 1,27$ ) sowie 48M\_3 ( $\chi^2 = 1,32$ ).

Phase	“1M”	“48M_1” (Oberfläche)	“48M_3” (Mitte)
Anhydrit	$1,7 \pm 0,2$	$7,3 \pm 0,3$	$7,5 \pm 0,3$
Aragonit	$1,2 \pm 0,5$	$18,6 \pm 0,7$	$12,5 \pm 0,5$
Calcit	$8,5 \pm 0,6$	$28,1 \pm 0,6$	$15,9 \pm 0,6$
Ettringit	$82,7 \pm 0,9$	$24,0 \pm 0,8$	$54,7 \pm 0,7$
Gips	$2,3 \pm 0,3$	$17,9 \pm 0,8$	$4,3 \pm 0,5$
Vaterit	$3,6 \pm 0,6$	$4,1 \pm 0,6$	$5,1 \pm 0,6$

Zum Vergleich ist in Abbildung 50 das Diffraktogramm der 24M-Proben dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass sich die Phasenzusammensetzung der Proben teils deutlich unterscheidet. Vor allem im Bereich der Calcit- und Ettringitphasen sind große Unterschiede zu erkennen.

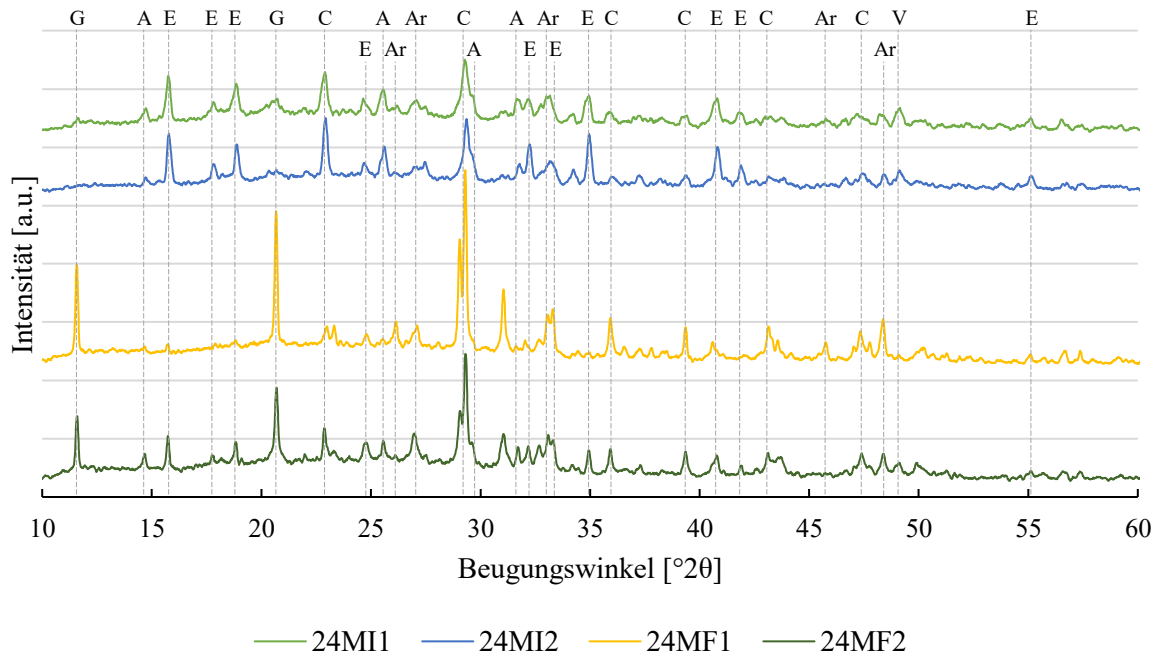


Abbildung 50: XRD-Diffraktogramm der Proben, welche für zwei Jahre an der Fassade angebracht waren. A: Anhydrit, Ar: Aragonit, C: Calcit, E: Ettringit, G: Gips, V: Vaterit.

In Tabelle 20 ist die Rietveld-Verfeinerung der 24M-Proben dargestellt. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede in der Phasenzusammensetzung zwischen den einzelnen Proben. Die fassadenseitig angebrachte Dämmung weist einen Ettringitanteil von 3,2 % („24MF1“) bzw. 19,8 % („24MF2“) auf. Der Carbonatanteil beträgt 59,4 % an der Oberfläche und 52,4 % an der Wandfläche. Die Dämmung aus dem Innenraum weist dagegen einen deutlich erhöhten Ettringitanteil von 46,5 % („24MI1“) bzw. 58,9 % („24MI2“) auf. Der Carbonatanteil liegt bei 43,9 % bzw. 35,2 %.

Tabelle 20: Rietveld-Verfeinerung der Proben 24MI1 ( $\chi^2 = 1,41$ ), 24MI2 ( $\chi^2 = 1,31$ ), 24MF ( $\chi^2 = 1,48$ ) und 24MF2 ( $\chi^2 = 1,42$ ).

Phase	24MI1	24MI2	24MF1	24MF2
Anhydrit	4,1 ± 0,4	2,9 ± 0,3	1,0 ± 0,3	3,5 ± 0,4
Aragonit	9,0 ± 0,6	4,9 ± 0,5	16,8 ± 0,8	2,3 ± 0,5
Calcit	21,5 ± 0,8	18,6 ± 0,7	28,6 ± 0,7	21,8 ± 0,6
Ettringit	46,5 ± 0,9	58,9 ± 0,9	3,2 ± 0,6	19,8 ± 0,7
Gips	5,5 ± 0,4	3,0 ± 0,3	36,5 ± 0,8	24,3 ± 0,7
Vaterit	13,4 ± 0,9	11,7 ± 0,8	14,0 ± 0,9	28,3 ± 0,8

Im Vergleich der Proben fällt auf, dass sich die Carbonatisierungsrate teils deutlich unterscheidet. Betrachtet man zunächst die Probe „1M“, so zeigt die Rietveld-Verfeinerung zwei Aspekte. Einerseits wird die in Kapitel 5.2 beschriebene, beschleunigte Abbindereaktion des CSA-Zements deutlich. Ye’elimit kann mittels XRD nicht mehr detektiert werden. Der Anteil an Anhydrit beträgt lediglich 1,7 %. Dies lässt auf eine vollständige Hydratation nach spätestens 28 Tagen schließen. Neben Ettringit liegt in der Probe bereits eine Carbonatphase von 13,3 % vor. Dies deutet auf eine anfänglich sehr hohe Carbonatisierungsrate hin. Abbildung 51 zeigt schematisch, wie das Netzwerk des Dämmputzes aufgebaut ist. Die hohe offene Porosität ist der Grund, warum bereits nach 28 Tagen eine Carbonatisierung im Bereich von 13 % festgestellt werden kann. Die offene Struktur der Dämmung

ermöglicht das Eindringen von  $\text{CO}_2$  und Luftfeuchtigkeit in das gesamte Dämmputzsystem. Die fein verteilten Ettringitkristalle bieten eine sehr große Oberfläche, auf der die Carbonatisierung beginnen kann. Anfänglich bildet sich auf den Ettringitkristallen schnell eine Carbonatschicht, da hier keine Limitierung durch Diffusion vorliegt. Nachdem die initiale Carbonatschicht gebildet wurde, verlangsamt sich der Carbonatisierungsprozess deutlich. Die Carbonatschicht fungiert als Diffusionsbarriere, sodass die weitere Carbonatisierungsreaktion zeitlich deutlich verlangsamt abläuft.

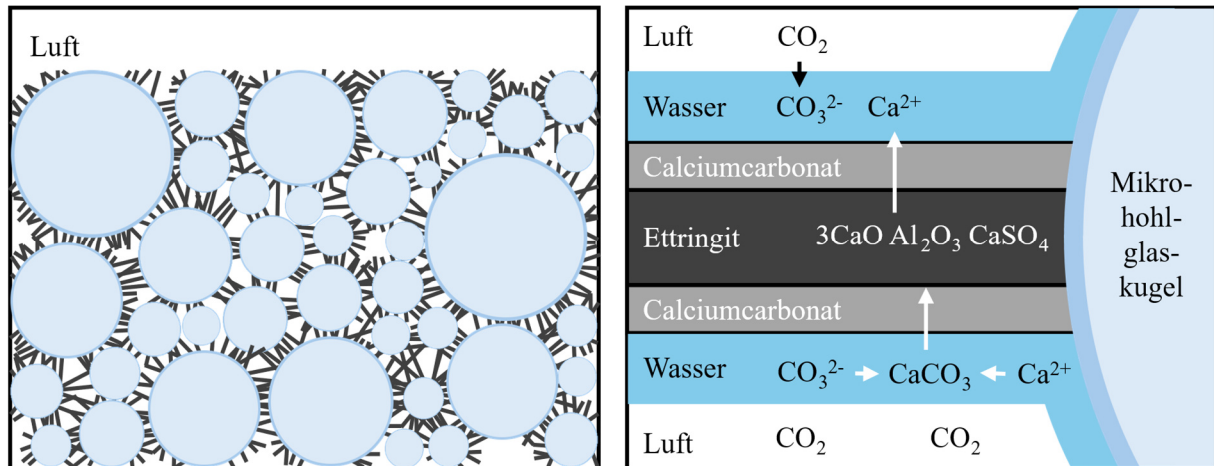


Abbildung 51: Schematische Darstellung der Dämmputzstruktur. Links: Überblick über die Mikrostruktur. Die MHGK werden durch nadelförmige Ettringitkristalle zusammengehalten. Rechts:  $\text{CO}_2$ -Diffusion und Carbonatisierungsreaktion an einem Ettringitkristall.

Bei Betrachtung der Proben „48M“, die vier Jahre unter Laborbedingungen im Innenraum gelagert wurden, fällt die Verlangsamung der Carbonatisierungsreaktion auf. Der Anteil der Ettringitphase ist an der Oberfläche der Probe auf 24 % und im Inneren auf 54,7 % gesunken. Analog dazu sind die Carbonatphasen auf 50,8 % bzw. 33,5 % gestiegen. Hier wird deutlich, dass die anfänglich hohe Carbonatisierungsrate stark abnimmt. Ein Vergleich mit den Proben, die unter ungünstigen Bedingungen direkt an der Fassade gelagert wurden, verdeutlicht den Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf die Carbonatisierungsrate.

Die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse zeigen, dass sich bei fortschreitender Carbonatisierung Gips bildet. Um die Stabilität dieser Phase bei Wasserkontakt zu überprüfen, wurde eine Probe aus „24MF1“ 30 Tage lang in einem verschlossenen Behälter unter Wasser gelagert. Abbildung 52 zeigt das Diffraktogramm der Probe nach der Auslagerungszeit. Die detektierten Phasen haben sich deutlich verändert, da nur noch die Carbonatphasen nachweisbar sind. Die Gipsphase ist im umgebenden Wasser vollständig gelöst. Dies unterstreicht zusätzlich die Wichtigkeit, die Dämmschicht möglichst trocken zu halten. Allerdings ist auch zu erwähnen, dass dieser Versuch einen Extremfall darstellt, der in diesem Ausmaß in der Dämmschicht bei sachgemäßer Applikation nicht auftreten wird. Allenfalls ist mit einer kurzzeitigen Zunahme der Feuchtigkeit innerhalb der Schicht bei Starkregenereignissen zu rechnen. Gips weist eine Löslichkeit von 2,5 g/l bis 3 g/l in Wasser auf [289]. Aus wässriger Lösung kristallisiert Gips wieder aus, weshalb kurzzeitig wassergefüllte Poren nicht zu einer Zerstörung der Gipsphase führen. Bei wiederholter Exposition der Gipsphase gegenüber Wasser kann es jedoch zum Auswaschen der Phase kommen, sodass die Gipsphase mit der Zeit aus dem Dämmputzgefüge ausgetragen wird [290–292]. Dies hat eine erhöhte Porosität und eine verminderte Festigkeit zur Folge.

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

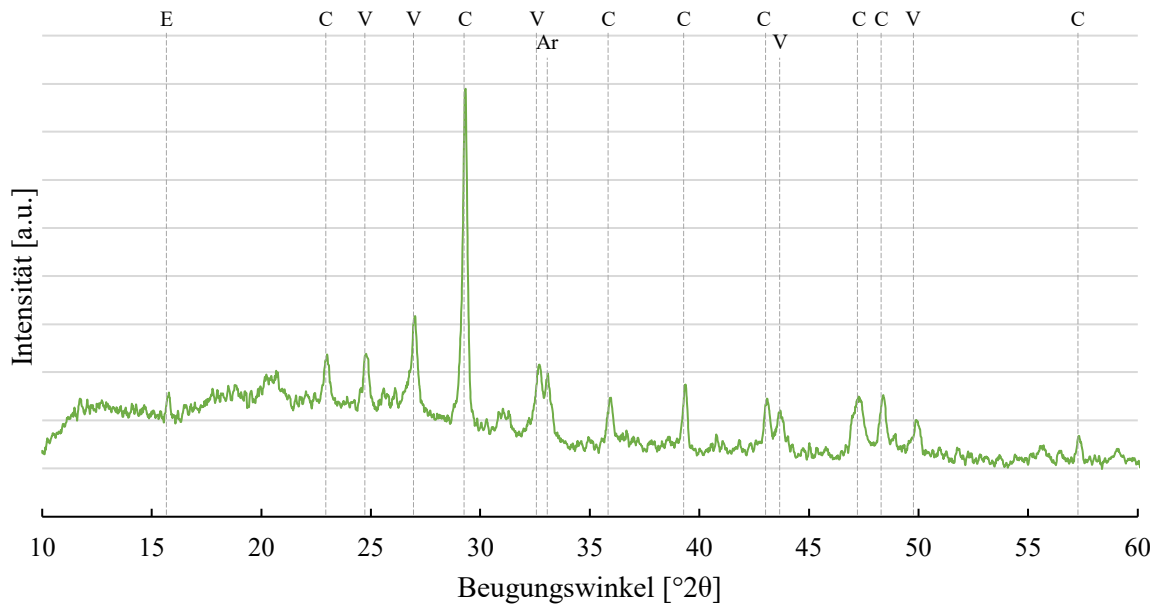


Abbildung 52: XRD-Diffraktogramm der Probe „24MF1“, welche für 30 Tage unter Wasser gelagert wurde. Ar: Aragonit, C: Calcit, E: Ettringit, V: Vaterit.

Neben der Rietveld-Verfeinerung liefern auch TGA-Messungen in Kombination mit QMS-Messungen der dabei entstehenden Gase wichtige Informationen zum  $\text{CO}_2$ -Gehalt der analysierten Proben. Abbildung 53 zeigt die TGA mit dem Masseverlust über die Temperatur. Die Probe „1M“ weist einen Masseverlust von ca. 21 % auf. Dies ist hauptsächlich auf das in der Ettringitphase gebundene Wasser zurückzuführen [293]. Bei höheren Temperaturen ist der Masseverlust auf die Zersetzung der Gipsphase und der Carbonate zurückzuführen [294]. Die Proben der Fassade und der Innenwand zeigen einen um 5 % bis 7 % höheren Masseverlust. Dies ist hauptsächlich auf die Zersetzung der Carbonate zurückzuführen [295]. Anhand der Ableitung der TGA-Kurven konnten die Temperaturbereiche identifiziert werden, an denen der größte Masseverlust auftritt. Dies sind einmal ca. 100 °C und einmal 650 °C bis 700 °C.

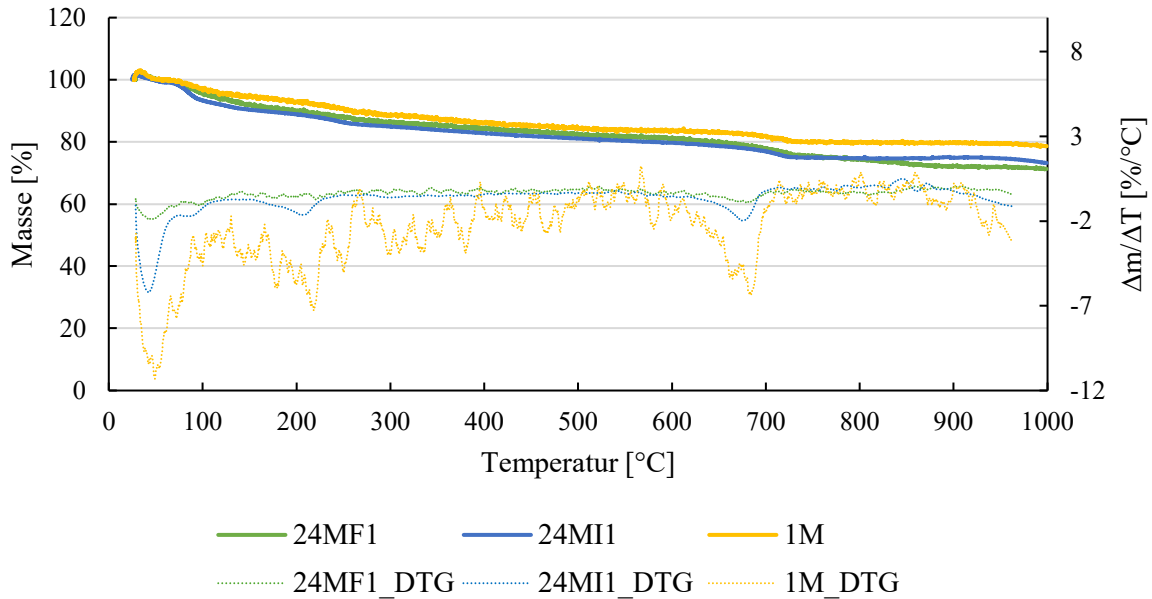


Abbildung 53: TGA der Proben „24MF1“, „24MI1“ und „1M“. Die Heizrate betrug 10 K/min bis 1000 °C. Die Messungen wurden unter Luft durchgeführt. Für die Ableitung wurden die TGA-Kurven mittels Savitzky-Golay-Methode geglättet (Polynom 2. Ordnung, Fensterbreite 200 Punkte).

Abbildung 54 zeigt die QMS für die molare Masse  $M = 44$  g/mol, die der Masse von  $\text{CO}_2$  entspricht. Aus dieser Darstellung lassen sich grundsätzlich zwei Peaks ablesen. Einerseits ist ein breiter Peak bei 300 °C bis 500 °C erkennbar, andererseits ein scharfer Peak bei ca. 730 °C. Der erste Peak ist vor allem auf die Organik in dem Dämmputz zurückzuführen, welche in geringen Mengen zur besseren Verarbeitbarkeit hinzugegeben wird. Der zweite, deutlich schärfere Peak ist auf die Zersetzung der Carbonate zurückzuführen. Die Messung lässt keine quantitative Auswertung des  $\text{CO}_2$ -Anteils pro Probe zu. Aus den Rietveld-Verfeinerungen lässt sich jedoch entnehmen, dass der Anteil an Carbonatphase in den zweijährigen Proben deutlich erhöht ist.

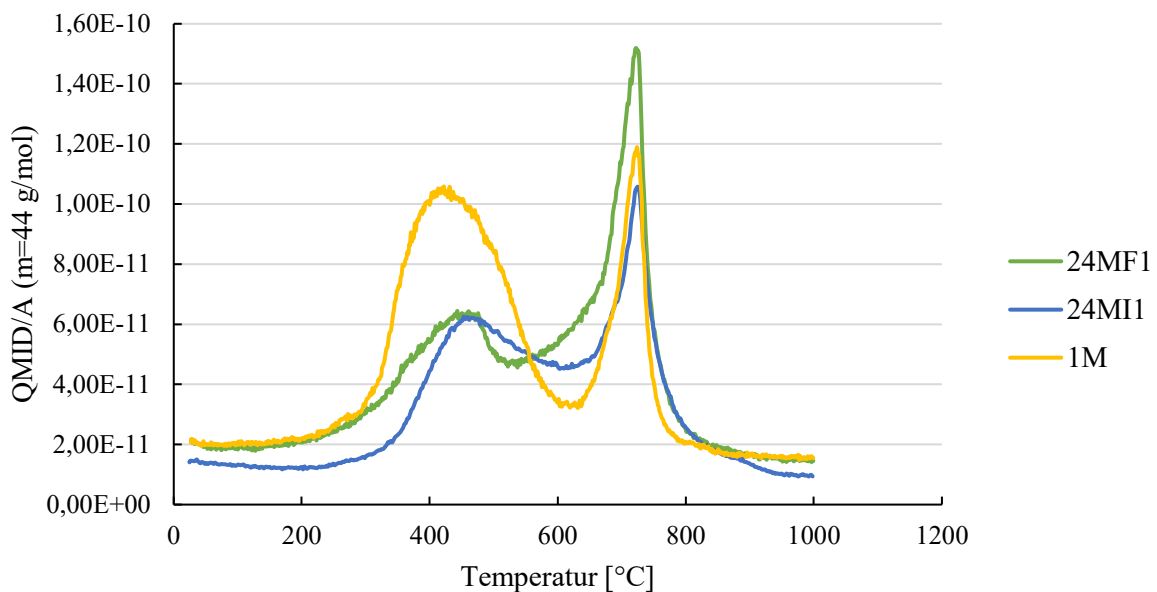


Abbildung 54: QMS von gasförmigem  $\text{CO}_2$  ( $M=44$  g/mol) während der TGA.

Um den Einfluss der Carbonatisierung auf die Mikrostruktur zu ermitteln, wurden die Proben mittels REM analysiert. Abbildung 55 zeigt die Probe „1M“. Die sphärischen MHGK sind deutlich zu erkennen. Außerdem ist die festigkeitsgebende Ettringitmatrix in Form von fein verteilten, nadelförmigen Ettringitkristallen erkennbar, die die Kugeln umgeben und verbinden.

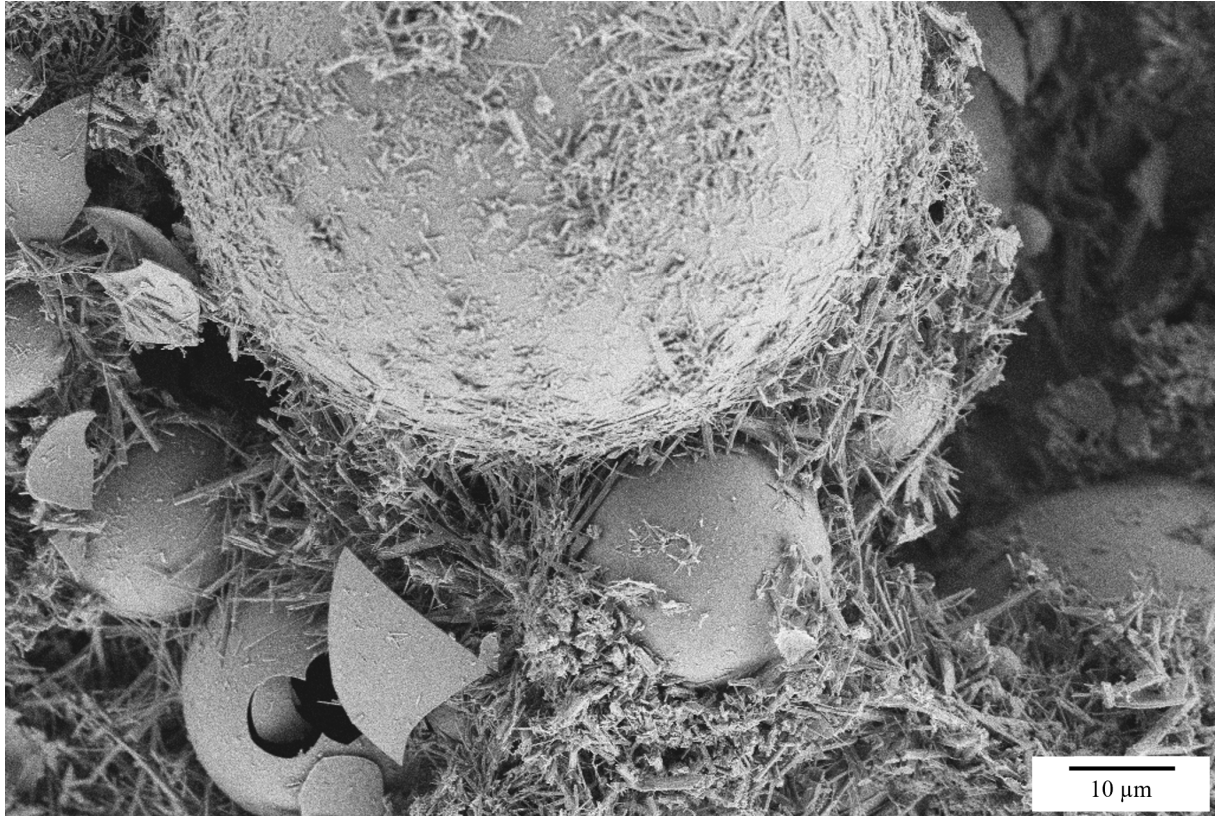


Abbildung 55: REM-Aufnahme der Probe „1M“. Die sphärischen MHGK werden von einer dünnen, nadelförmigen Ettringitmatrix umgeben. Die Abbildung wurden mit einem SE-Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 3 kV aufgenommen.

Um den Einfluss der Phasenumwandlung von Ettringit zu Carbonat und Gips auf die Mikrostruktur zu bewerten, wurden die Proben von Fassade und Innenwand nach jeweils zwei Jahren ebenfalls mittels REM untersucht. Abbildung 56 zeigt die Mikrostruktur der beiden Proben im Vergleich. Auf der linken Seite ist die Mikrostruktur der Probe von der Fassadenseite, auf der rechten Seite die Probe von der Innenseite dargestellt. In beiden Bildern sind die sphärischen MHGK zu erkennen, die jeweils von einem nadelförmigen Netzwerk umgeben sind. Diese bestehen hauptsächlich aus Carbonatphase und Gips (vgl. Tabelle 20). Die Carbonatisierung erhält somit die nadelförmige Kristallstruktur der Ettringitphase. Dieses Ergebnis ist naheliegend, da die Carbonatphase nur auf den Ettringitkristallen wachsen kann. Der Erhalt der für den Dämmputz charakteristischen Mikrostruktur bedeutet auch den Erhalt einer gewissen Festigkeit. Würde die nadelförmige Kristallstruktur infolge der Carbonatisierung zusammenfallen, würde demzufolge auch die mechanische Festigkeit der Dämmung schwinden.

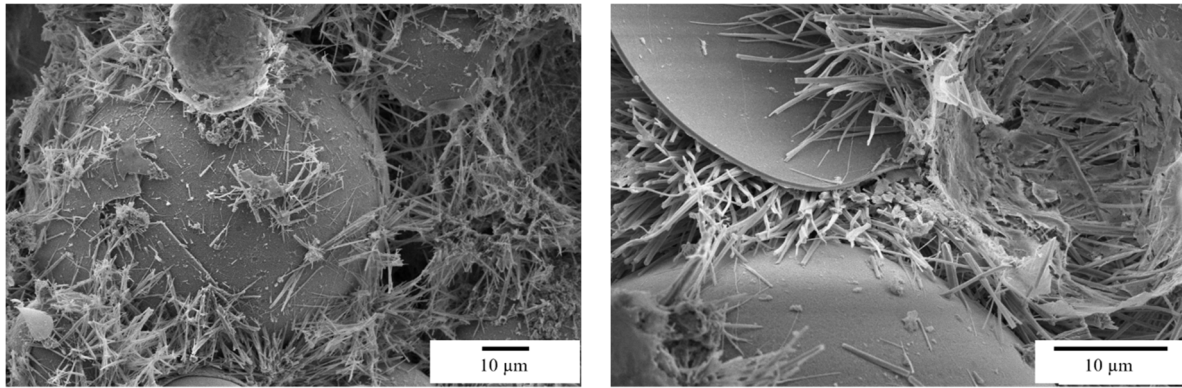


Abbildung 56: REM-Aufnahme, Links: Probe „24MF1“. Rechts: Probe „24MF2“. Die sphärischen MHGK sowie die nadelförmige Matrix sind auf beiden Bildern ersichtlich. Die Abbildungen wurden mit einem SE-Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 5 kV aufgenommen.

Um die Änderungen in der Mikrostruktur weiter beurteilen zu können, wurden alle Proben hinsichtlich ihrer Dichte und Porosität mittels des Verfahrens nach Archimedes charakterisiert. Tabelle 21 zeigt die Dichte und offene Porosität der Proben. Mit Ausnahme der Fassadendämmung weisen alle Proben eine erhöhte offene Porosität sowie eine geringere Dichte auf als die Vergleichsprobe „1M“. Generell ist die Vergleichbarkeit der einzelnen Proben untereinander nur bedingt gegeben, da sie sich bezüglich ihrer Herstellungsverfahren unterscheiden. Jedoch kann generell festgehalten werden, dass die erhöhte offene Porosität bei gleichzeitig geringerer Dichte auf die Phasenumwandlung aufgrund der Carbonatisierung zurückzuführen ist. Die Bildung von Gips und Calcit aus Ettringit führt zu einer Volumenzunahme [296]. Daraus folgt eine gleichzeitige Abnahme der Dichte.

Tabelle 21: Dichte und offene Porosität aller untersuchten Proben. Die Messung wurde mittels des Verfahrens nach Archimedes durchgeführt. Je Probe wurden drei Messungen durchgeführt.

Probe	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Offene Porosität [%]
1M	0,20 ± 0,01	49,5 ± 0,1
24MF1	0,224 ± 0,009	67,3 ± 0,9
24MF2	0,208 ± 0,002	73,9 ± 1,5
24MI1	0,197 ± 0,002	70,3 ± 0,4
24MI2	0,199 ± 0,001	71,0 ± 1,0
48M_3	0,175 ± 0,003	74,1 ± 1,7
48M_1	0,179 ± 0,003	77,6 ± 1,5

In Tabelle 22 ist die Wärmeleitfähigkeit der Proben bei Raumtemperatur aufgeführt. Im Gegensatz zur offenen Porosität unterscheidet sich die Wärmeleitfähigkeit hier nur sehr geringfügig. Dies ist zu erwarten, da sich die Mikrostruktur ebenfalls nicht geändert hat. Die hauptsächliche Dämmwirkung hängt von den MHGK sowie der offenen Porosität ab. Da die Ettringitphase nur einen geringen volumetrischen Anteil an der Dämmung hat, ist auch ihr Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit sehr gering.

Tabelle 22: Wärmeleitfähigkeit der untersuchten Proben. Die Messung wurde mittels Oberflächensonde durchgeführt. Je Probe wurde die Messung fünfmal wiederholt.

Probe	Wärmeleitfähigkeit [W/(m·K)]
24MF1	0,049 ± 0,002
24MI1	0,047 ± 0,003
48M	0,046 ± 0,001
1M	0,045 ± 0,001

Angesichts der weitgehend unveränderten Kristallstruktur der Matrix und der erhöhten offenen Porosität wurde der Einfluss der fortgeschrittenen Carbonatisierung auf die mechanische Festigkeit der Proben mittels Biegeprüfung untersucht. Aufgrund der unterschiedlichen Herstellungsmethoden werden nur die beiden Proben verglichen, die mittels Nassspritzen bzw. Gießen hergestellt wurden. Die Biegefestigkeit der Probe „1M“ beträgt  $0,57 \pm 0,74$  MPa, die Biegefestigkeit der Probe „48M“ beträgt  $0,317 \pm 0,025$  MPa. Das bedeutet, dass bei der Carbonatisierung ein Teil der mechanischen Festigkeit verloren geht. Aufgrund der gestiegenen offenen Porosität und der Phasenumwandlung von Ettringit in Calciumcarbonat und Gips überlagern sich diese beiden Effekte. Beide Effekte haben jedoch einen negativen Einfluss auf die mechanische Festigkeit. Die Restfestigkeit der „48M“-Probe ist dennoch hoch genug, um die Stabilität der Probe zu gewährleisten und ein Ablösen der Dämmschicht von der Wand unter dem Eigengewicht zu verhindern.

Betrachtet man die Biegefestigkeit der in der Versuchshütte angebrachten Proben, ergibt sich ein differenzierteres Bild. Für die Probe „24MF“ beträgt diese  $0,111 \pm 0,03$  MPa, für die Probe „24MI“  $0,172 \pm 0,025$  MPa. Es wird deutlich, dass die Carbonatisierung zu einer Verminderung der mechanischen Eigenschaften geführt hat. Die Biegefestigkeit der fassadenseitigen Dämmung liegt dabei ca. 44 % unter der der innenseitigen Dämmung. Da beide Dämmschichten gleichzeitig und mit gleichen Hilfsmitteln verbaut wurden, ist der Verlust der mechanischen Festigkeit auf die fortgeschrittene Carbonatisierung an der Fassade zurückzuführen. Trotz der in beiden Fällen erhaltenen faserartigen Mikrostruktur führt die Phasenumwandlung zu Calciumcarbonat und Gips zu einer deutlichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften der Dämmung. Der Festigkeitsverlust, der durch die nahezu vollständige Umwandlung der Ettringitphase bedingt ist, führt außerdem dazu, dass die Armierungsschicht der fassadenseitigen Dämmung delaminiert ist. Dadurch kann Feuchtigkeit bzw. das Niederschlagswasser einfacher zur Dämmung vordringen und diesen Prozess noch weiter beschleunigen. Zudem sinkt dadurch der Widerstand der Dämmung gegenüber mechanischer Einwirkung von außen, was zu einer Zerstörung der Dämmschicht führen kann.

Mithilfe der durchgeführten Phasenanalyse und der Rietveld-Verfeinerung kann nun die Carbonatisierungsrate bestimmt werden. Bei der Produktion von CSA-Zement werden  $540 \text{ g CO}_2/\text{kg}$  freigesetzt. Davon entfallen  $323 \text{ g CO}_2/\text{kg}$  auf prozessbedingte Emissionen, die durch die Decarbonatisierung von Kalk und anderen Carbonaten entstehen [297]. Ettringit kann bis zu  $105,2 \text{ g CO}_2/\text{kg}$  aufnehmen. Für CSA-Zement ergibt sich ein Wert von  $194,5 \text{ g CO}_2/\text{kg}$ , jeweils basierend auf der in Kapitel 4.4 vorgestellten Rechnung. Daraus folgt, dass bei der Carbonatisierung maximal 60,2 % der prozessbedingten Emissionen wieder aufgenommen werden können. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 angegeben. Im Vergleich der Carbonatisierungsraten fällt vor allem Probe

„1M“ auf, die bereits nach 28 Tagen 10 % der prozessbezogenen Emissionen eingelagert hat. Dies ist allerdings, wie bereits beschrieben, hauptsächlich auf die initiale Carbonatbildung zurückzuführen. Bei den Proben, die zwei Jahre unter extremen Bedingungen gelagert wurden, können zwischen 12,4 % und 29,1 % der prozessbedingten Emissionen pro Jahr aufgenommen werden. Nach zwei Jahren wurden an der Oberfläche der fassadenseitig angebrachten Probe bereits 58,3 % der prozessbedingten Emissionen wieder aufgenommen. Dieser Wert liegt sehr nah am theoretischen Maximum von 60,2 %. Die unter kontrollierten Bedingungen gelagerten Proben nehmen zwischen 6,8 % und 11,4 % der prozessbedingten Emissionen pro Jahr auf. Diese Ergebnisse zeigen deutlich, dass die hochporöse Mikrostruktur zu sehr schnellen Carbonatisierungsraten führt.

*Tabelle 23: Jährliche und absolute Aufnahme der prozessbedingten CO<sub>2</sub>-Emissionen durch die Carbonatisierung des CSA-Zements in der mineralischen Dämmung.*

<b>Probe</b>	<b>Carbonatisierung basierend auf CSA-Zement [g CO<sub>2</sub>/kg CSA-Zement]</b>	<b>Aufgenommene, prozessbezogene CO<sub>2</sub>-Emissionen [%]</b>	<b>CO<sub>2</sub>-Aufnahme der prozessbezogenen Emissionen pro Jahr[%/a]</b>
1M	33,7	10,4	-
24MF1	188,3	58,3	29,15
24MF2	156,0	48,3	24,15
24MI1	104,2	32,2	16,1
24MI2	80,0	24,8	12,4
48M_3	88,1	27,3	6,8
48M_1	147,8	45,8	11,4

Abschließend kann festgehalten werden, dass die hochporöse Struktur der Dämmung in Kombination mit den nadelförmigen Ettringitkristallen und hoher Feuchtigkeit zu sehr schnellen Carbonatisierungsraten führt. Dass CSA-Zement im Vergleich zu Portlandzement zu einer schnelleren Carbonatisierung neigt, wurde hinreichend untersucht [298–300]. Bei dichten Bauteilen sind die Carbonatisierungsraten durch Diffusionsprozesse limitiert, sodass jährliche Carbonatisierungsraten von wenigen Zentimetern zu erwarten sind [301]. Im vorliegenden Dämmstoff ist jedoch bereits nach wenigen Tagen bzw. Wochen eine deutliche Carbonatisierung zu erkennen. Für den Anwendungsfall bedeutet dies einen zusätzlichen Beschichtungsaufwand. Wie anhand der Untersuchungen gezeigt wurde, kann die Carbonatisierungsrate signifikant gesenkt werden, wenn die Proben in trockener Atmosphäre gelagert werden. Daher muss die Dämmschicht im Anwendungsfall zusätzlich vor Feuchtigkeit geschützt werden. Dies kann einerseits durch eine Armierungsschicht und einen Anstrich oder andererseits durch eine hydrophobierende Deckschicht erfolgen [302–304]. Dies führt zu deutlich reduzierten Carbonatisierungsraten. Eine schnelle Carbonatisierung der Dämmung bietet jedoch auch Vorteile im Hinblick auf die Nachhaltigkeit. Sie führt dazu, dass die bei der Herstellung erzeugten CO<sub>2</sub>-Emissionen schnell wieder aufgenommen werden. Wird die Dämmschicht über ihre gesamte Lebensdauer mit einer hydrophobierenden Schicht geschützt, die eine gewisse Carbonatisierung pro Jahr zulässt, kann am Ende der Lebensdauer ein nahezu vollständig carbonatisierter Zement vorliegen, der einen sehr geringen CO<sub>2</sub>-Fußabdruck aufweist. Weiterhin ist die Restfestigkeit der vollständig

carbonatisierten Dämmschicht hoch genug, um die Struktur zu erhalten ein Ablösen der Schicht von der Wand zu verhindern.

### 5.3.2 Recycling der Mikrohohlglaskugeln

Im Folgenden wird ein Konzept zur Wiederverwendung der MHGK vorgestellt. Dabei werden zwei Punkte beleuchtet: Einerseits muss die Zementmatrix bei möglichst geringer Temperatur so weit geschwächt werden, dass die MHGK ohne großen Energieaufwand herausgelöst werden können. Andererseits darf die Wiedergewinnung der MHGK diese nicht zerstören. Die Probenbehandlung und die Trennung der intakten und gebrochenen MHGK sind in Kapitel 4.5 dargestellt. Die Auswahl der Verfahrenstemperatur von 300 °C basiert auf der Temperaturstabilität der MHGK sowie der Zusammensetzung der CSA-Zementmatrix. Wie bereits dargestellt, hat sich die Ettringitphase am Ende der Lebensdauer teilweise in Gips und Calcit umgewandelt. Wird Ettringit auf 95 °C erhitzt, verliert die Phase den Großteil des gebundenen Wassers und bildet das amorphe Metaettringit. Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf über 111 °C führt zur Bildung von Monosulfat und Calcit (vgl. Kapitel 3.4.2) [305]. Das Recycling von Gips ist weit verbreitet und dementsprechend gut untersucht [306]. Bei Temperaturen zwischen 125 °C und 180 °C entsteht Calciumsulfat-Hemihydrat mit der Summenformel  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Der Prozess ist vollständig reversibel und führt bei Wasserzugabe zu einer exothermen Reaktion zu  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [307]. Erhöht man die Temperatur beim Gipsrecycling auf über 300 °C, wandelt sich der Gips in Anhydrit mit der Summenformel  $\text{CaSO}_4$  um [308]. Das Calcinieren von Calcit mit der Summenformel  $\text{CaCO}_3$  beginnt üblicherweise im Temperaturbereich von 700 °C bis 750 °C [309]. Im Rahmen dieses Prozesses wird Calcit in  $\text{CaO}$  sowie  $\text{CO}_2$  umgewandelt. Da dieser Temperaturbereich bereits über dem Erweichungspunkt der MHGK liegt, kann das Calcinieren von Calcit bei der mineralischen Dämmung nicht erfolgen, ohne dabei die MHGK zu zerstören. Aus diesem Grund wurde eine Behandlungstemperatur von 300 °C gewählt, welche in einem Masseverlust von ca. 19 % resultierte. Dies ist zu einem geringen Anteil auf den im Dämmputz enthaltenen Organikanteil zurückzuführen, der insbesondere zur Verbesserung des Wasserrückhaltevermögens hinzugefügt wurde. Der größte Teil des Masseverlustes ist auf die Dehydratation der Ettringitphase zurückzuführen (vgl. Kapitel 3.4.2). Aufgrund des signifikanten Masseverlusts und der langen Haltezeit bei 300 °C ist davon auszugehen, dass die Ettringitphase vollständig dehydriert ist.

Nach der Ofenfahrt wurde das Material mit drei verschiedenen Mahlverfahren getrennt. Abbildung 57 zeigt die Korngrößenverteilung der drei unterschiedlichen Proben nach dem jeweiligen Mahlprozess. Diese Analyse erlaubt eine erste Abschätzung der abschließenden Mahlfeinheit der Pulver. Aus der Siebkurve lässt sich ableiten, dass das Zerkleinern mittels Planetenkugelmühle zu sehr feinem Pulver führt, der Anteil an Partikeln über 100 µm lediglich 3 % beträgt. Im Vergleich dazu liegen die Siebkurven der mittels Taumelmischer zerkleinerten Proben (mit und ohne Mahlkugeln) fast übereinander. Der Siebdurchgang bei 100 µm beträgt hier ca. 20 %, sodass im Vergleich zur Planetenkugelmühle von einem etwas gröberen Pulver auszugehen ist.

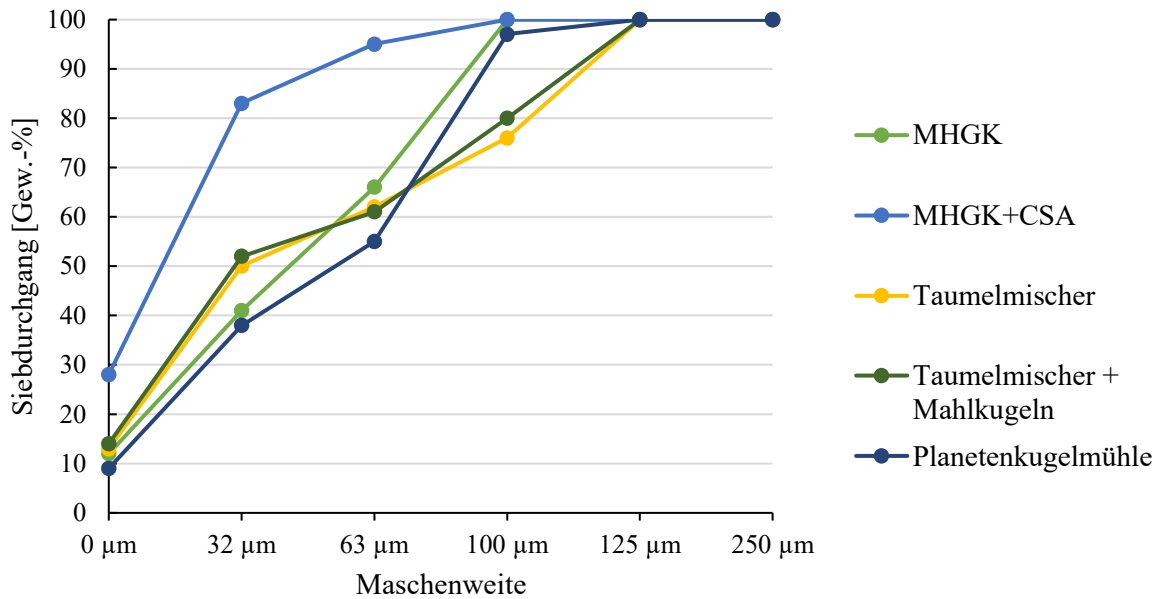


Abbildung 57: Vergleich der Korngrößenverteilung der aus den drei jeweiligen Mahlprozessen gewonnenen Pulver sowie neuen MHGK und einer Mischung aus 50 Gew.-% MHGK und 50 Gew.-% CSA-Zement.

Die Dichtemessung der drei behandelten Proben sowie der Referenz ist in Tabelle 24 dargestellt. Es ist auffällig, dass sämtliche Dichten der behandelten Proben deutlich über der Referenz liegen. Dies ist insbesondere auf gebrochene Kugeln zurückzuführen, da die Dichte von Borosilikatglas bei ca.  $2,4 \text{ g/cm}^3$  bis  $2,55 \text{ g/cm}^3$  [310] liegt, während eine intakte MHGK eine Dichte von  $0,142 \text{ g/cm}^3$  aufweist. Der Vergleich legt nahe, dass das Mahlen im Taumelmischer ohne Mahlkugeln die meisten MHGK intakt lässt, während die hohe Mahlenergie der Planetenkugelmühle zu vermehrtem Kugelbruch führt.

Tabelle 24: Dichte der gemahlenden Proben und einer unbehandelten Referenz (Eco72) im Vergleich.

Probe	Taumelmischer	Taumelmischer + Mahlkugeln	Planetenkugelmühle	Eco72
Dichte [ $\text{g/cm}^3$ ]	$1,26 \pm 0,059$	$1,48 \pm 0,012$	$3,40 \pm 0,08$	$0,322 \pm 0,001$

Um die Anhaftung der Hydratphase an den MHGK zu beurteilen, wurden von allen Proben Mikrostrukturanalysen durchgeführt. Die REM-Analyse wurde einmal nach dem Mahlen und einmal nach dem Abtrennen der intakten MHGK mittels Schwimm-/Sink-Verfahren durchgeführt. Abbildung 58 zeigt die REM-Aufnahme des gemahlenden Rezyklates sowie der abgetrennten, intakten MHGK der Probe aus dem Taumelmischer ohne Mahlkugeln. Die intakten MHGK sind auf beiden Aufnahmen deutlich zu erkennen. Weiterhin sind im linken Bild Agglomerate von intakten MHGK zu sehen, welche durch die dehydratisierte Klinkerphase zusammengehalten werden. Nach dem Nassabscheiden der intakten MHGK scheint die Größe der Agglomerate im Vergleich zur gemahlenden Probe zugenommen zu haben.

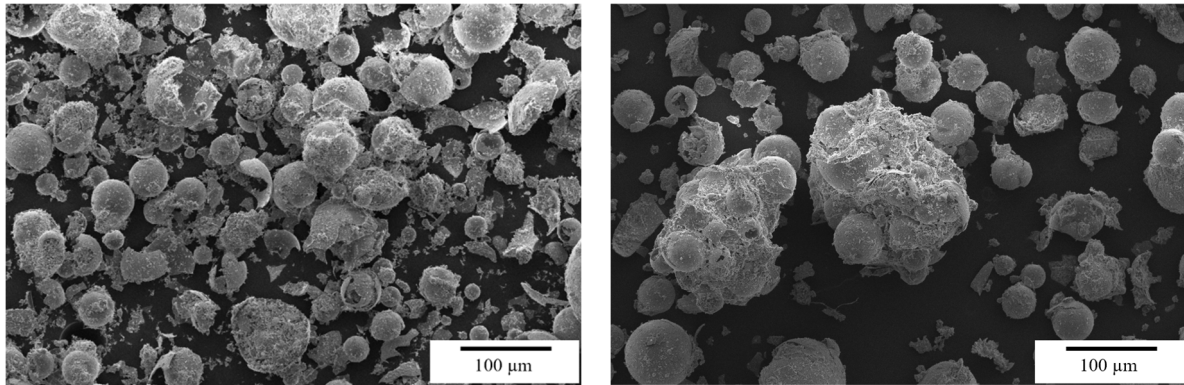


Abbildung 58: REM-Aufnahme der Probe aus dem Taumelmischer ohne Mahlkugeln. Links: Nach dem Mahlprozess. Rechts: Nach der Abscheidung der intakten MHGK mittels Schwimm-/Sink-Verfahren. Die Abbildungen wurden mit einem SE-Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 5 kV aufgenommen.

Abbildung 59 zeigt die REM-Aufnahme der Probe aus dem Taumelmischer mit Mahlkugeln. Die Analyse des Pulvers nach dem Mahlprozess zeigt im Vergleich zur Zerkleinerung ohne Mahlkugeln eine signifikante Reduktion der intakten MHGK an der Pulverfraktion. Infolge der erhöhten Mahlenergie ist der Anteil an Glasscherben in der Pulverfraktion deutlich erhöht. Das rechte Bild zeigt die intakten MHGK nach dem Trennen mittels Schwimm-Sink-Verfahren. Hier sind ebenfalls größere Agglomerate zu sehen, die erst nach dem Nassabscheiden entstanden sein können.

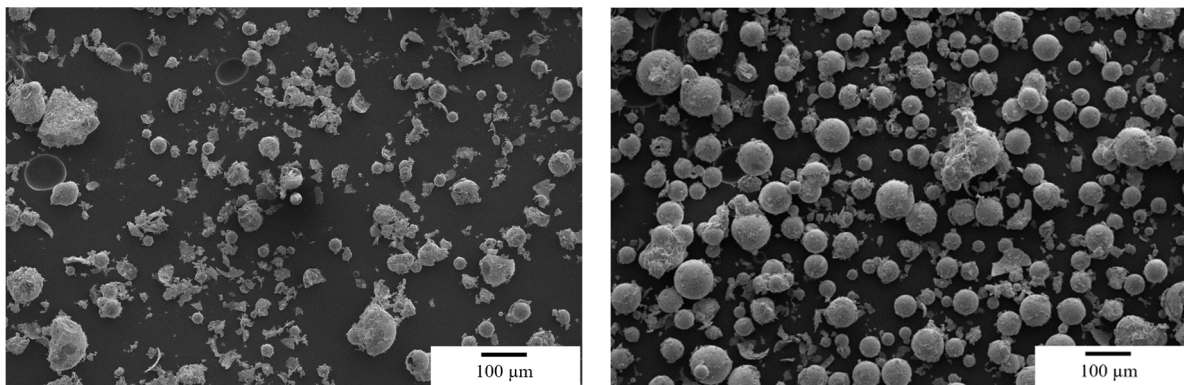


Abbildung 59: REM-Aufnahme der Probe aus dem Taumelmischer mit Mahlkugeln. Links: Nach dem Mahlprozess. Rechts: Nach der Abscheidung der intakten MHGK. Die Abbildungen wurden mit einem SE-Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 5 kV aufgenommen.

In Abbildung 60 ist das Pulver nach dem Mahlen in der Planetenkugelmühle dargestellt. Das gemahlene Pulver weist keine intakten MHGK mehr auf. Es setzt sich aus dünnem Glasbruch und einer fein gemahlene CSA-Zementmatrix zusammen. Nach dem Abscheiden mittels Schwimm-/Sink-Verfahren können einige intakte MHGK identifiziert werden. Wie bei den anderen Pulvern sind auch hier deutlich Agglomerate zu sehen, welche nach dem Mahlprozess nicht vorhanden waren und somit erst beim Abscheiden entstanden sein können.

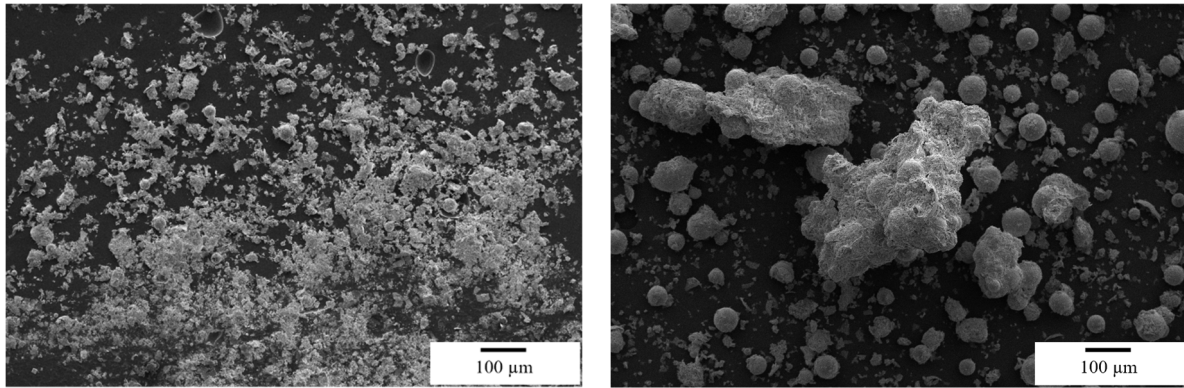


Abbildung 60: REM-Aufnahme der Probe aus der Planetenkugelmühle. Links: Nach dem Mahlprozess. Rechts: Nach der Abscheidung der intakten MHGK. Die Abbildungen wurden mit einem SE-Detektor und einer Beschleunigungsspannung von 5 kV aufgenommen.

Die Auswertung der Mikrostrukturaufnahmen ermöglicht eine detaillierte Beurteilung des Zustands der MHGK. Allerdings sind nach dem Abscheiden der intakten MHGK auch deutlich Agglomerate erkennbar. Es ist davon auszugehen, dass diese durch das wasserbasierte Schwimm-/Sink-Verfahren entstehen, da die thermisch behandelte Zementphase weiterhin hydraulisch aktiv ist. Abbildung 61 zeigt die XRD-Analyse der MHGK nach dem Abscheiden mittels Schwimm-/Sink-Verfahren. Die Auswertung der kristallinen Phasen zeigt, dass hauptsächlich Calcit und in geringem Umfang Gips vorhanden sind. Da Gips ein Calciumsulfat mit Wasseranteil ist, kann sich diese Phase erst nach der Ofenfahrt beim Nassabscheiden gebildet haben. Gips dehydriert bei 300 °C vollständig zu Anhydrit dehydriert. Nach erneuter Wasserzugabe wandelt Anhydrit unter Einlagerung von Wasser wieder zu Gips um. Die Agglomerate sind demnach nicht auf einen unzureichenden Mahlprozess zurückzuführen, sondern auf eine Hydratation des zementbasierten Bindemittels infolge der Nassabscheidung.

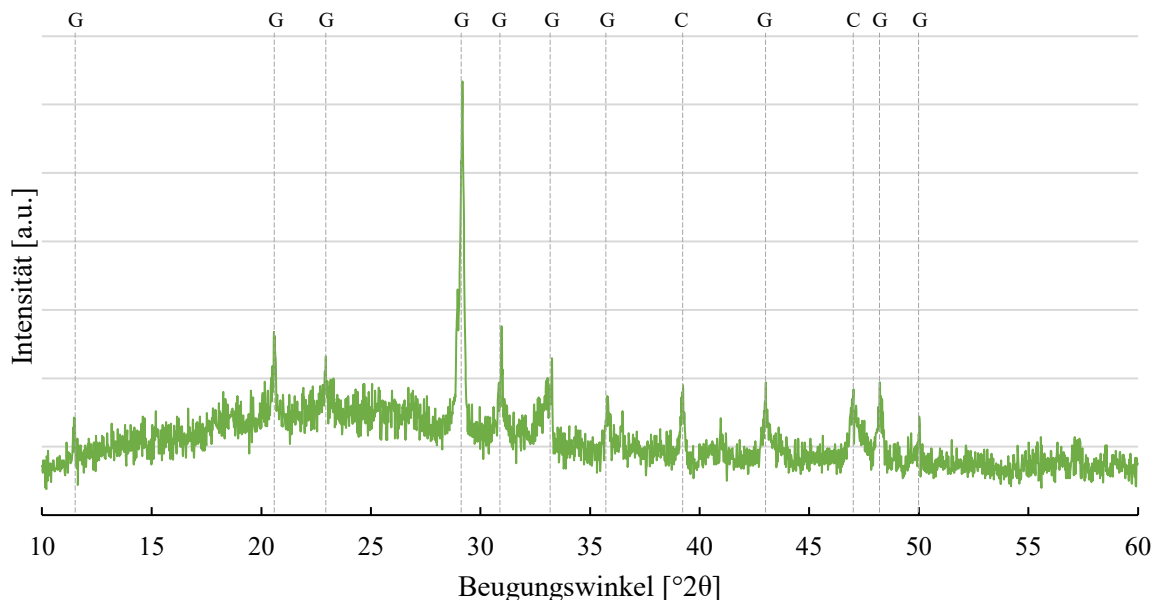


Abbildung 61: XRD-Diffraktogramm der klassierten MHGK. C: Calcit, G: Gips.

Um einen Eindruck über die Recyclingrate der MHGK in Abhängigkeit der genutzten Zerkleinerungsmethode zu erhalten, wurde eine Massenbilanz vor und nach dem Abscheiden durchgeführt (vgl. Tabelle 25). Die Analyse zeigt, dass das Mahlen mittels Taumelmischer zu einer

Recyclingrate von 21,9 % führt, während der Taumelmischer mit Mahlkugeln zu einer Recyclingrate von 12,3 % führt. Das Zerkleinern mittels Planetenkugelmühle führt aufgrund der hohen Mahlenergie zu einer Recyclingrate von lediglich 0,3 %.

Tabelle 25: Recyclingrate der MHGK bezogen auf die drei Zerkleinerungsverfahren.

Probe	Taumelmischer	Taumelmischer + Mahlkugeln	Planetenkugelmühle
Recyclingrate [%]	21,9	12,3	0,3

Die Untersuchungen legen nahe, dass das Trennverfahren so schonend wie möglich durchgeführt werden muss. Ein sehr schonendes Verfahren, wie das Zerkleinern mittels Taumelmischer, führt jedoch unter Umständen nicht zu einer vollständigen Zerkleinerung der Dämmputz-Bruchstücke, sodass hier eine Nachbehandlung erforderlich ist. Trotzdem können durch einen niedrigerenergetischen Mahlprozess bis zu 21,9 % der MHGK wiedergewonnen werden. Es ist davon auszugehen, dass der Anteil intakter MHGK im Recyclinggut deutlich höher ist. Über das wasserbasierte Trennverfahren können allerdings nur Kugeln mit einer Dichte kleiner als  $1 \text{ g/cm}^3$  getrennt werden. Sollten sich intakte Kugeln in größeren Zementagglomeraten befinden, sinken diese trotzdem nach unten. Generell sollte in einem industriellen Recyclingprozess auf eine Abscheidung mittels wasserbasierter Trennverfahren verzichtet werden. Wasser führt dazu, dass die dehydrierte Zementphase, welche zumindest teilweise noch hydraulisch aktiv ist, wieder abbindet. Dadurch könnten die intakten MHGK unter Umständen von neu gebildeter Hydratphase umschlossen werden. Als alternatives Trennverfahren kann beispielsweise das Luftklassieren genutzt werden, welches insbesondere zur Trennung von Partikeln unterschiedlicher Dichte geeignet ist.

Um den Einfluss der Anhaftungen bzw. des Recyclingprozesses auf die Eigenschaften der MHGK zu bewerten, wurden 20 % recycelte MHGK mit 80 % neuen MHGK gemischt. Anschließend wurden die Kugeln im Verhältnis 50/50 mit CSA-Zement vermischt, mit Wasser versetzt und in eine Form gegossen. Die daraus resultierende Dämmplatte wurde hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften, ihrer Mikrostruktur sowie ihrer Wärmeleitfähigkeit charakterisiert und mit der Referenz verglichen. Tabelle 26 zeigt die Materialeigenschaften der einzelnen Proben. Die offene Porosität, die Wärmeleitfähigkeit sowie die Biegefestigkeit liegen für alle drei Proben in einem vergleichbaren Bereich. Anhand der hier gemessenen Werte kann kein negativer Einfluss der Nutzung von recycelten MHGK festgestellt werden.

Tabelle 26: Offene Porosität, Wärmeleitfähigkeit und Biegefestigkeit der Proben mit recycelten MHGK sowie der Referenz. TM: Wiederverwendete MHGK aus Taumelmischer ohne Mahlkugeln, TMK: Wiederverwendete MHGK aus Taumelmischer mit Mahlkugeln, M: Wiederverwendete MHGK aus Planetenkugelmühle.

Probe	TM	TMK	M	Referenz
Offene Porosität [%]	$37,8 \pm 0,5$	$40,2 \pm 0,8$	$40,8 \pm 0,5$	$54,9 \pm 0,03$
Wärmeleitfähigkeit [W/(m·K)]	$0,0459 \pm 0,001$	$0,0472 \pm 0,001$	$0,0485 \pm 0,001$	$0,041 \pm 0,001$
Biegefestigkeit [MPa]	$0,52 \pm 0,04$	$0,54 \pm 0,06$	$0,58 \pm 0,06$	$0,575 \pm 0,074$

Die Untersuchungen zur Carbonatisierung der Dämmung zeigen, dass es zu einer initial sehr schnellen Carbonatisierung der Ettringitkristalle kommt. Dies ist auf die hohe Oberfläche der Kristalle in Kombination mit dem guten Zugang von Feuchtigkeit und CO<sub>2</sub> zum Inneren der Dämmung zurückzuführen. Im Anwendungsfall kommt es daher bereits nach zwei Jahren an der Fassade zu einer Carbonatisierung von mehr als 96 % der Ettringitphase. Anhand der durchgeführten Untersuchungen konnte zudem der Einfluss von Wasser auf die Geschwindigkeit der Carbonatisierung ermittelt werden. Simultane Analysen von Dämmputz Proben, welche für vier Jahre in Laboratmosphäre gelagert wurden und nicht mit Feuchtigkeit durchdrungen waren, ergaben eine deutlich geringere Umwandlung von Ettringit in Carbonat von ca. 76 %.

Abschließend konnte aus den Untersuchungen zur Carbonatisierung eine Handlungsempfehlung für die mineralische Dämmschicht abgeleitet werden, um deren Lebensdauer an der Fassade deutlich zu verlängern. Dies kann insbesondere durch eine hydrophobe Deckschicht erfolgen, die die Makrostruktur der Dämmung effektiv vor Feuchtigkeit schützt. Im Vergleich zu einem dichten Zementbauteil ist die Carbonatisierungsrate deutlich beschleunigt. Dies ist besonders für die Betrachtung der CO<sub>2</sub>-Emissionen der Dämmung über ihre gesamte Lebensdauer von Interesse. Das GWP der Dämmung fällt durch die schnelle Carbonatisierung niedriger aus, da die Zementphase das bei der Klinkerherstellung freigesetzte CO<sub>2</sub> sehr schnell wieder aufnimmt.

Neben den positiven Auswirkungen der Carbonatisierung auf die CO<sub>2</sub>-Bilanz der Dämmung ist auch hervorzuheben, dass eine Wiederverwertung der Dämmung am Ende ihrer Lebensdauer grundsätzlich möglich ist. Angesichts der energetisch aufwendigen Herstellung der MHGK und ihres volumetrisch hohen Anteils an der Dämmung ist es von besonderem Interesse, diese möglichst intakt aus der Ettringitmatrix herauszulösen und in neuem Dämmputz einzusetzen. Die Ergebnisse der hier vorgestellten Versuchsreihe lassen darauf schließen, dass mit industriellen Recyclingmethoden und einer auf die Abscheidung intakter MHGK abgestimmten Verfahrenstechnik, beispielsweise mittels Windsichtung, eine sehr gute Recyclingquote erzielt werden kann. Da dabei auch die Zementphase abgeschieden wird, die allerdings voraussichtlich mit Glasscherben verunreinigt ist, muss deren Recycling anschließend erfolgen, beispielsweise durch eine Temperaturbehandlung bei höherer Temperatur. Priorität sollte allerdings einem energieeffizienten Recycling der MHGK eingeräumt werden, auch in Hinblick auf deren hohen Anteil am Gesamtvolumen der Dämmung.

## 6 Zusammenfassung und Fazit

Altbauten, insbesondere solche, die vor 1977 errichtet wurden, weisen einen sehr hohen Heizenergiebedarf auf und tragen somit auch signifikant zu den hohen CO<sub>2</sub>-Emissionen im Gebäudesektor bei. Um den Energieverlust über die Fassade zu reduzieren, ist eine Wärmedämmung unerlässlich. Aufgrund des hohen Altbaubestandes in Deutschland ist eine Steigerung der jährlichen Sanierungsrate von gegenwärtig 0,7 % auf 2 % zur Erreichung der CO<sub>2</sub>-Emissionsziele notwendig. Dies kann durch den Einsatz innovativer Dämmstoffe erreicht werden, wie beispielsweise einer mineralischen Dämmung auf Mikrohohlglaskugelbasis, die sich formfolgend an die Fassade anlegt. Somit entfällt die aufwendige Untergrundvorbereitung der oftmals unebenen Altbaufassaden, wie sie für gängige Dämmstoffe, wie beispielsweise EPS, notwendig ist.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die mineralische Dämmung erstmals mithilfe des Trockenspritzens verarbeitet werden. Dabei wird das Pulver durch pneumatische Förderung bis zur Spritzdüse gefördert, dort durch einen Wassernebel benetzt und anschließend an die Fassade gespritzt. Dadurch konnten die Haftbrücke, die Dämmschicht sowie die Deckschicht delaminationsfrei in einem Arbeitsgang appliziert werden, ohne dass Trocknungszeiten eingehalten werden mussten. Dies hat zur Folge, dass sich die Sanierungsrate von Altbauten deutlich erhöht, da das gesamte Dämmsystem in einem Arbeitsgang aufgetragen werden kann. Anschließend kann die Dämmung trocknen, ohne dabei Gerätschaften oder Mitarbeiter auf der Baustelle zu binden.

### *Benetzungsverhalten des CSA-Zements und der Mikrohohlglaskugeln*

Da beim Trockenspritzen die Wasserzugabe als feiner Nebel direkt in das pneumatisch geförderte Pulver verdüst wird, musste insbesondere das Benetzungsverhalten der Pulver charakterisiert werden. Zu diesem Zweck wurde das Wasser-Benetzungsverhalten der MHGK sowie des CSA-Zements mittels Inverser Gaschromatographie (IGC) und Kapillaraufstieg nach Washburn charakterisiert. Die IGC-Messung hat die gängige Annahme, dass Alkane die Oberfläche von Festkörpern annähernd perfekt benetzen, bestätigt. Die ermittelten Geometriefaktoren konnten mit einer Standardabweichung von  $\pm 2\%$  bestimmt werden, wobei sich deutliche Unterschiede in den einzelnen Alkan-Messreihen zeigten. Als größte Einflussfaktoren konnten eine reproduzierbare Einstellung der Schüttdichte sowie die damit zusammenhängende Beschaffenheit der Kapillaren innerhalb der Pulverschüttung identifiziert werden.

Mithilfe des ermittelten Geometriefaktors wurde anschließend auf Basis des Kapillaraufstiegs der Kontaktwinkel zwischen den MHGK und Wasser bestimmt. Ziel war es, die zu erwartende Staubentwicklung beim Verarbeiten mittels Trockenspritzens zu bewerten. Dabei ergab sich jedoch ein mathematisch fehlerhafter Cosinus  $\theta$  von  $> 1$ , was einerseits auf eine fehlerbehaftete Bestimmung der dispersen Oberflächenenergie mittels IGC und des Geometriefaktors und andererseits auf die sehr gute Benetzbarkeit der MHGK zurückzuführen ist. Letzteres konnte durch die schnellen Steiggeschwindigkeiten in den Aufstiegsversuchen bestätigt werden.

Die Beurteilung der Benetzbarkeit der MHGK und des CSA-Zements mittels Kapillaraufstieg nach Washburn erlaubt lediglich einen qualitativen Vergleich der Benetzbarkeit. Zur genauen Berechnung von Kontaktwinkeln ist die Methode in Bezug auf die hier verwendeten Materialien ungeeignet. Für die

MHGK und den Zementklinker wurden alternative Methoden, wie die Bestimmung mittels ESEM oder IGC, herangezogen. Für den Trockenspritzprozess führt die sehr gute Benetzbarkeit zu einer verminderten Staubeentwicklung, da die Bildung von Agglomeraten durch die hydrophile Oberfläche begünstigt wird.

#### *Verarbeitung der Dämmung mittels Trockenspritzen*

Zur Bestimmung der optimalen Zusammensetzung für das Trockenspritzen wurde der Einfluss des MHGK-Gehalts auf die Wärmeleitfähigkeit und die Festigkeit untersucht. Für die Deckschicht sowie die Haftbrücke bedeutet dies eine Zugabe von 10 Gew.-% MHGK, während die Dämmschichten einmal mit 50 Gew.-% MHGK und einmal mit 60 Gew.-% MHGK ausgeführt wurden. Höhere Anteile an MHGK führten zu einer unzureichenden Festigkeit. Ein MHGK-Anteil von 60 Gew.-% wäre für das Nassspritzen bezüglich der Festigkeit ebenfalls nicht möglich, kann aber durch das Trockenspritzen aufgrund der geringeren Wasser- und Additivzugabe realisiert werden. Der höhere Anteil führt zu verbesserten Dämmeigenschaften.

Neben dem Einfluss der MHGK auf die Eigenschaften der Dämmschicht wurde auch deren Einfluss auf das Abbindeverhalten der Ettringitphase analysiert. ESEM- und XRD-Messungen haben gezeigt, dass das Abbindeverhalten durch die hohe Oberfläche der MHGK deutlich beschleunigt wird. Verglichen mit reinem CSA-Zement konnte eine vollständige Hydratation bereits nach zwölf Stunden festgestellt werden. Durch die hohe Oberfläche der MHGK bieten sich den Ettringitkristallen zahlreiche zusätzliche Nukleationspunkte. Es konnte gezeigt werden, dass das Abbindeverhalten daher nicht der klassischen Zementhydratation folgt, wo nach einer initialen Klinkerphasenbildung eine Stagnation der Reaktion auftritt welche durch agglomerierte und von einer Hydratphase umschlossene Klinkerpartikel mit diffusionslimitierter Hydratation verursacht wird. Im Fall der mineralischen Dämmung hingegen führt die hohe Oberfläche der MHGK dazu, dass die Ettringitphase nicht ausschließlich auf den Klinkerpartikeln, sondern auch auf den MHGK kristallisiert. Aus diesem Grund stehen die Klinkerpartikel über die gesamte Dauer der Hydratation mit der umgebenden Wasserphase in Kontakt, sodass die Hydratation nicht zum Erliegen kommt. Weiteres Kristallwachstum ist anschließend nur noch über die Ostwald-Reifung möglich. Daraus lässt sich ableiten, dass die Dämmschicht nach der Applikation feucht gehalten werden muss, was durch den sehr hohen Wasseranteil ohnehin der Fall ist. Allerdings ist dies nicht darauf zurückzuführen, dass der CSA-Zement das Wasser zum Abbinden benötigt, sondern darauf, dass das Wasser als Übertragungsmedium zur Ostwald-Reifung notwendig ist.

Ausgewählte Mischungen wurden anschließend zu Sandwichstrukturen verarbeitet. Die Trockenspritzanlage ermöglicht die Pulverzugabe entweder über ein Drucksilo oder einen Trichter. Um, Kugelbruch während der pneumatischen Förderung zu vermeiden, wurde zusätzlich ein Zusatzluftstrom kurz vor Düsenaustritt hinzugefügt. Sämtliche Dämmschichten konnten mit vergleichsweise geringer Staubeentwicklung und ohne signifikanten Rückprall appliziert werden. Dies bestätigt die mittels kapillarem Aufstieg bestimmten guten Benetzungseigenschaften der MHGK. Im Vergleich zur Referenz weisen die Dämmschichten allerdings eine erhöhte Dichte und Wärmeleitfähigkeit bei gleichbleibender Porosität auf. Die Massenbilanzierung von Ein- und Ausgangsmaterialien lässt jedoch den Rückschluss zu, dass trotz geringer Staubeentwicklung beim Auftrag ein gewisser Anteil an MHGK verloren geht. Dadurch ist der Zementanteil in den trockengespritzten Dämmschichten im Vergleich zur

Referenzprobe erhöht, um den MHGK noch mehr Zeit zur Benetzung und Agglomeration zu geben, kann zukünftig die Mischzone nach der Spritzdüse verlängert werden.

Auf Basis der Ergebnisse dieser Arbeit können Sanierungszeiten mithilfe des Trockenspritzens von MHGK-basiertem Dämmputz in Zukunft reduziert werden. Insbesondere das delaminationsfreie Spritzen der Sandwichstruktur ermöglicht zukünftig die Herstellung der Dämmschicht, ohne dass lange Trocknungszeiten eingehalten werden müssen. Die reduzierte Wasserzugabe beim Trockenspritzen und der Verzicht auf Additive in der Mörtelformulierung senken das Gewicht der frischen Schicht, wodurch weniger Bindemittel benötigt wird. Aufgrund der geringen Staubeentwicklung kann das Trockenspritzen problemlos auch in Innenräumen eingesetzt werden. Die schnelle Hydratation des CSA-Zements und das mechanische Verzahnen der Ettringitkristalle verleihen der Dämmschicht bereits nach wenigen Stunden eine hohe Frühfestigkeit.

### *Nachhaltigkeit der mineralischen Dämmung*

Zur Bewertung der Nachhaltigkeit wurden die Carbonatisierung der Zementmatrix sowie die Wiederverwertbarkeit recycelter MHGK untersucht. Einerseits wurde die CO<sub>2</sub>-Aufnahme der CSA-Zementmatrix unterschiedlichen Alters und unterschiedlicher Lagerbedingungen charakterisiert. Die hochporöse Struktur ermöglicht einen ungehinderten Zugang von CO<sub>2</sub> und Feuchtigkeit an die Ettringitkristalle. Dies führte an einer Fassade zu Carbonatisierungsraten von bis zu 96,8 % nach 2 Jahren. Im Vergleich dazu lag die Carbonatisierungsrate von innen gelagerten Dämmschichtproben nach einem Jahr bei lediglich 17,3 %, und nach vier Jahren bei 76 %. Die hohe Anfangsrate verlangsamt sich mit der Zeit, da sich eine Carbonatschicht um die Ettringitkristalle bildet. Die Reaktion ist dann zunehmend diffusionslimitiert. Trotz des weitgehenden Erhalts der nadelförmigen Kristallstruktur sinkt die mechanische Festigkeit nach zwei Jahren um 81 %. Es zeigte sich, dass die Feuchtigkeit der Haupteinflussfaktor für eine beschleunigte Carbonatisierungsrate ist. Um die Lebensdauer zu erhöhen, muss die Dämmschicht effektiv vor Feuchtigkeit geschützt werden. Dies kann beispielsweise durch einen dichten Oberputz oder einen hydrophoben Anstrich erfolgen. Im Vergleich mit dichten Zementbauteilen läuft die Carbonatisierung der Dämmschicht deutlich schneller ab, Dies wirkt sich positiv auf das GWP aus, da die CO<sub>2</sub>-Emissionen, welche aus der Klinkerherstellung stammen, über einen sehr kurzen Zeitraum von zwei bis vier Jahren wieder gebunden werden. Die Dämmung stellt an der Fassade somit eine CO<sub>2</sub>-Senke dar. Idealerweise wird die Carbonatisierungsrate durch die Deckschichten so eingestellt, dass die Dämmung am Ende ihrer Lebensdauer vollständig carbonatisiert ist. Die verbleibende Restfestigkeit einer vollständig carbonatisierten Ettringitmatrix ist für den Zusammenhalt und die Haftung der Dämmung an der Fassade immer noch ausreichend.

Zur weiteren Reduzierung des GWP wurde zudem erstmals die Wiederverwendung der MHGK untersucht. Dazu wurde „Alt“-Dämmung bei 300 °C thermisch behandelt und anschließend zerkleinert. Es zeigte sich, dass die Druckfestigkeit der recycelten MHGK ausreichend hoch ist, um eine Zerkleinerung mittels Taumelmischer unbeschadet zu überstehen. Dabei konnten bis zu 22 % intakter MHGK wiedergewonnen werden. Das Trennen der intakten MHGK mittels Schwimm-/Sink-Verfahren führte zur Agglomeration infolge des Wiederabbindens der Zementphase. Daher ist davon auszugehen, dass die tatsächliche Recyclingquote sogar höher ist. So wiedergewonnene MHGK wurden erneut als Dämmmittel eingebracht und beeinträchtigten die Eigenschaften der mineralischen Dämmung in keiner Weise. Somit konnte in dieser Arbeit erstmals gezeigt werden, dass die MHGK einerseits aus der

porösen Zementmatrix zu lösen sind und andererseits problemlos in neuem Material eingesetzt werden können. Dies ist ein wichtiger Schritt hin zur Kreislaufführung bei mineralischen Dämmstoffen.

### *Fazit*

In dieser Arbeit wurde erstmals die erfolgreiche Anwendung des Trockenspritzens zur Verarbeitung einer mineralischen Dämmung auf Basis von MHGK gezeigt. Dabei blieben sowohl die Staubentwicklung als auch der Rückprall deutlich unter den Werten bei der Verarbeitung von Spritzbeton. Die Analyse des Abbindeverhaltens des CSA-Zements zeigt eine beschleunigte Hydratation in der porösen Dämmung. Dies leistet einen Beitrag zum besseren Verständnis der Ettringitbildung im Zusammenhang mit MHGK. Zudem konnte eine beschleunigte Carbonatisierung der feinen Ettringitnadeln nachgewiesen werden. Dies ist für zukünftige Anwendungen ein wertvoller Beitrag zur Bauteilauslegung und zum Bauteilschutz.

Insgesamt zeigt die Arbeit, dass die Voraussetzungen für eine Beschleunigung beim Spritzauftrag der MHGK-basierten Dämmung erfüllt werden. Durch das Trockenspritzen kann die Dämmung in einem Arbeitsgang appliziert werden, wodurch sich Zeit, Ressourcen und Arbeitsaufwand einsparen lassen. Die Nachhaltigkeitsanalyse zeigt zudem, dass sich das GWP der Dämmung durch die schnelle Carbonatisierung der Ettringitmatrix sowie die Recyclingfähigkeit der MHGK signifikant senken lässt. Für den Einsatz an Außenfassaden müssen jedoch feuchtigkeitsabweisende Maßnahmen getroffen werden, um die Carbonatisierungsrate zu dämpfen und die Lebensdauer zu erhöhen.

Darüber hinaus ergeben sich neue Anwendungsgebiete abseits der Altbausanierung. Durch das Trockenspritzen könnten Dämmplatten industriell vorgefertigt und auf der Baustelle in Form eines klassischen Wärmedämmverbundsystems appliziert werden. Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse machen den mineralischen Dämmputz zu einer vielversprechenden Alternative zu herkömmlichen Fassadendämmstoffen im Rahmen der Altbausanierung.

# Anhang

## A Steigversuche

Im Folgenden sind die kapillaren Aufstiegsversuche für den CSA-Zement sowie die MHGK aufgeführt.

### CSA-Zement

#### *n-Octan*

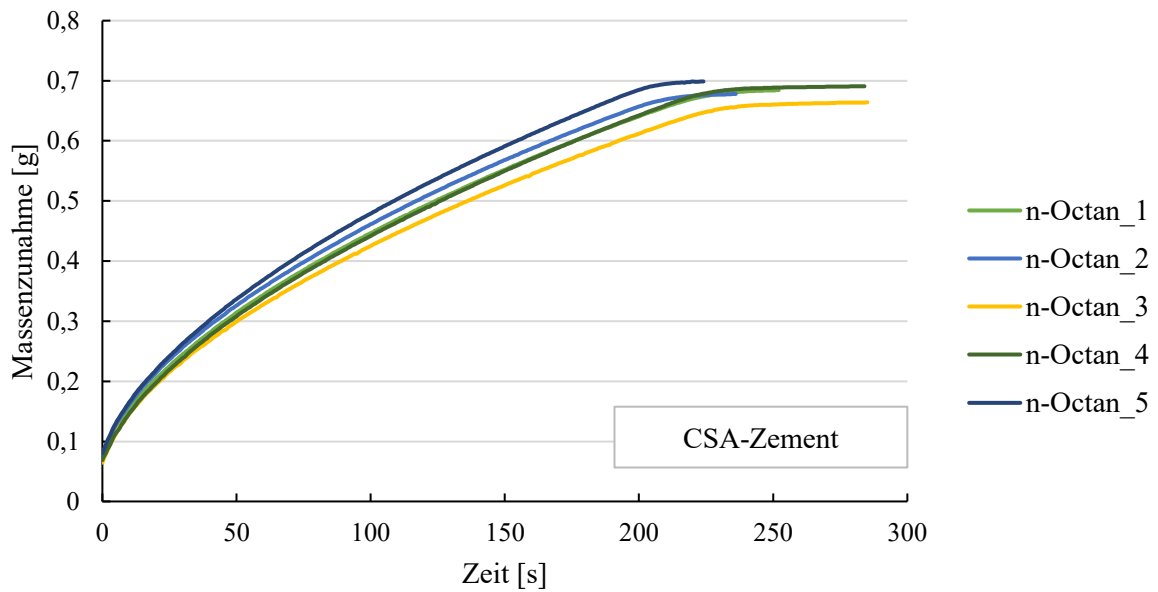


Abbildung 62: Massenzunahme über die Zeit für *n-Octan* und CSA-Zement.

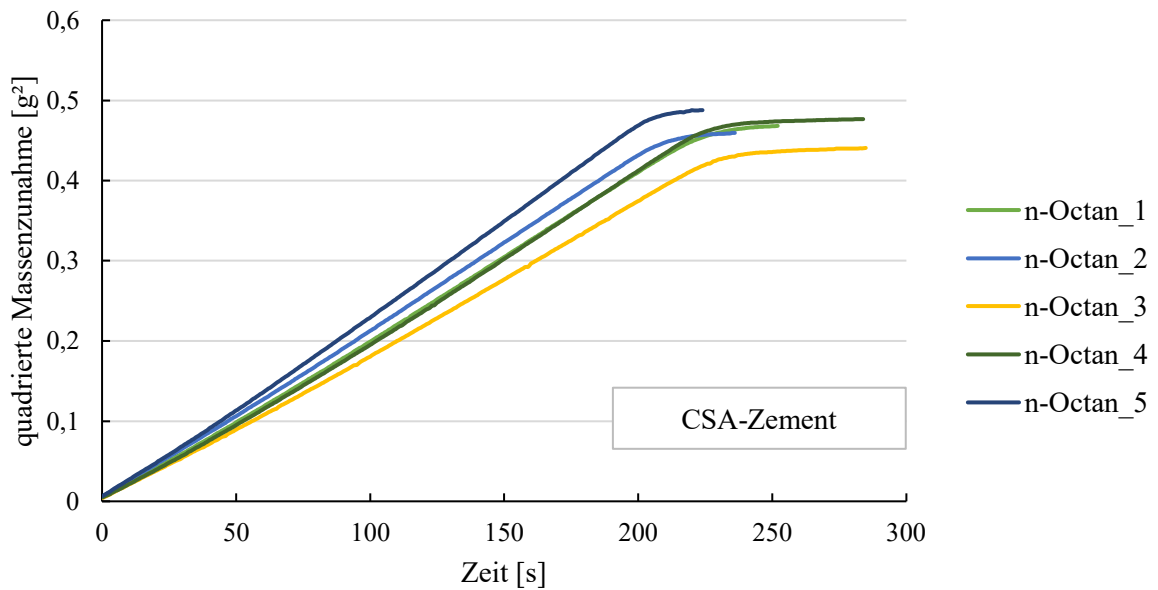


Abbildung 63: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für *n-Octan* und CSA-Zement.

Anhang

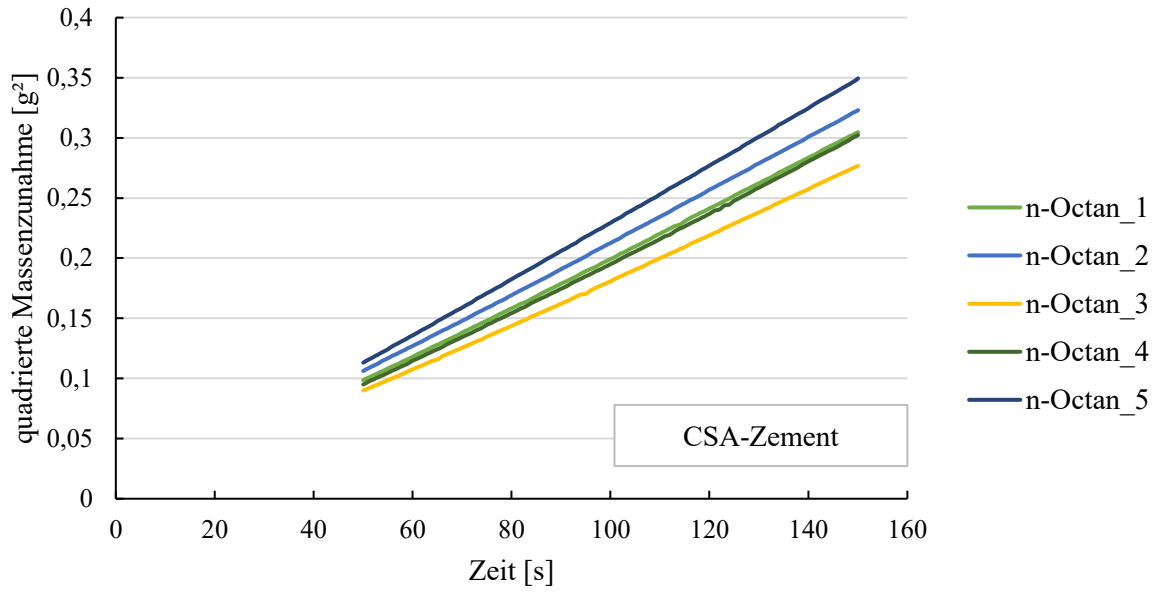


Abbildung 64: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Octan und CSA-Zement, zugeschnitten auf den linearen Bereich.

n-Nonan

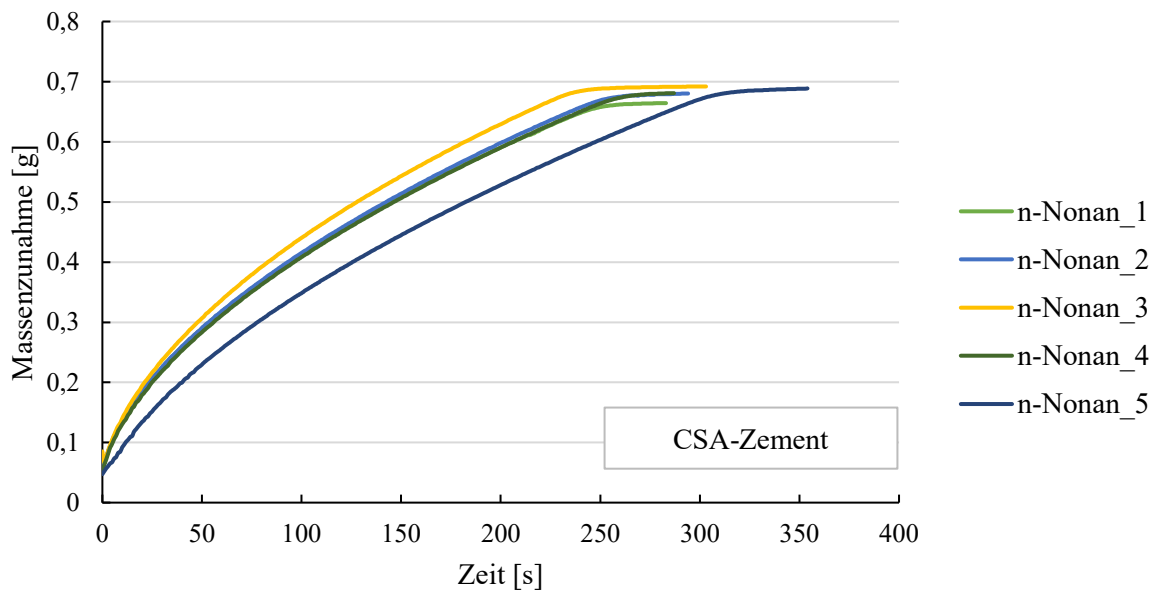


Abbildung 65: Massenzunahme über die Zeit für n-Nonan und CSA-Zement.

Anhang

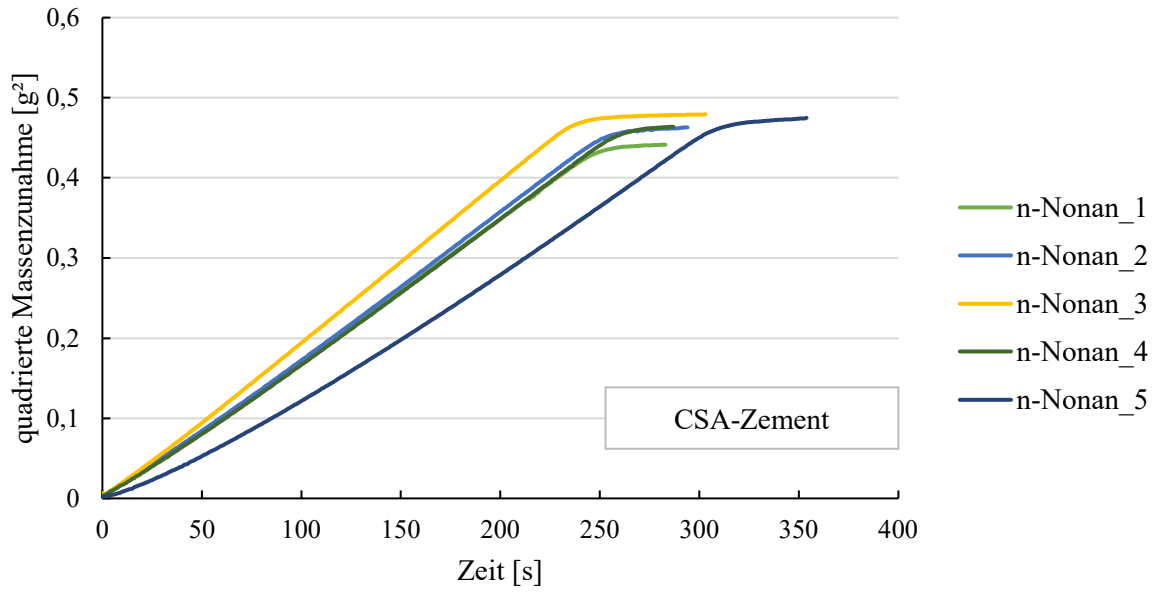


Abbildung 66: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Nonan und CSA-Zement.

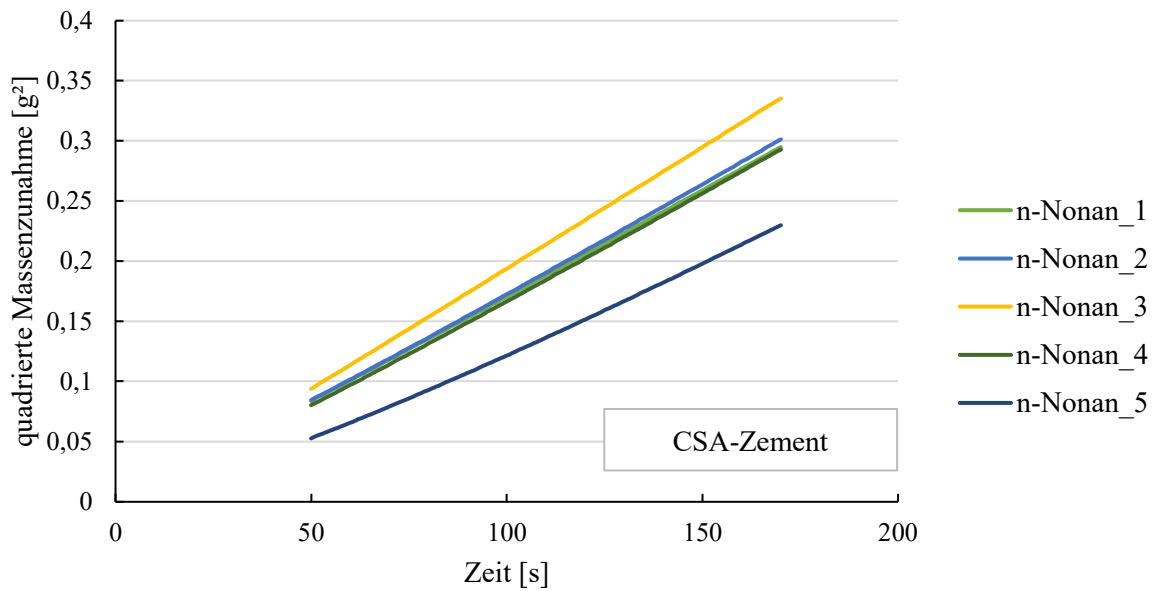


Abbildung 67: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Nonan und CSA-Zement, zugeschnitten auf den linearen Bereich.

*n-Decan*

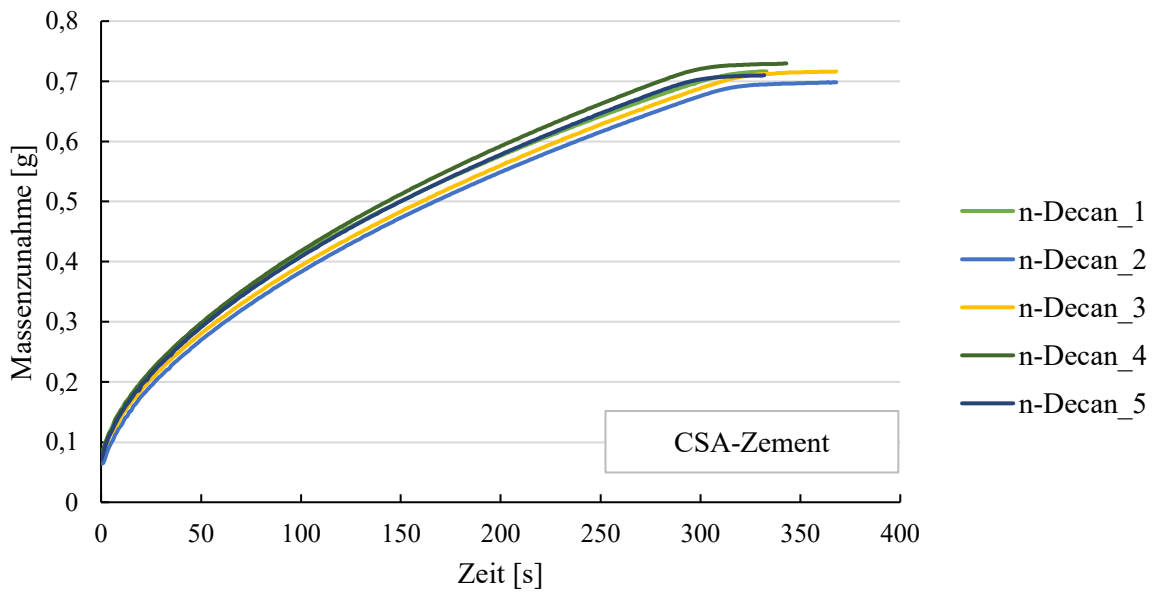


Abbildung 68: Massenzunahme über die Zeit für *n-Decan* und CSA-Zement.

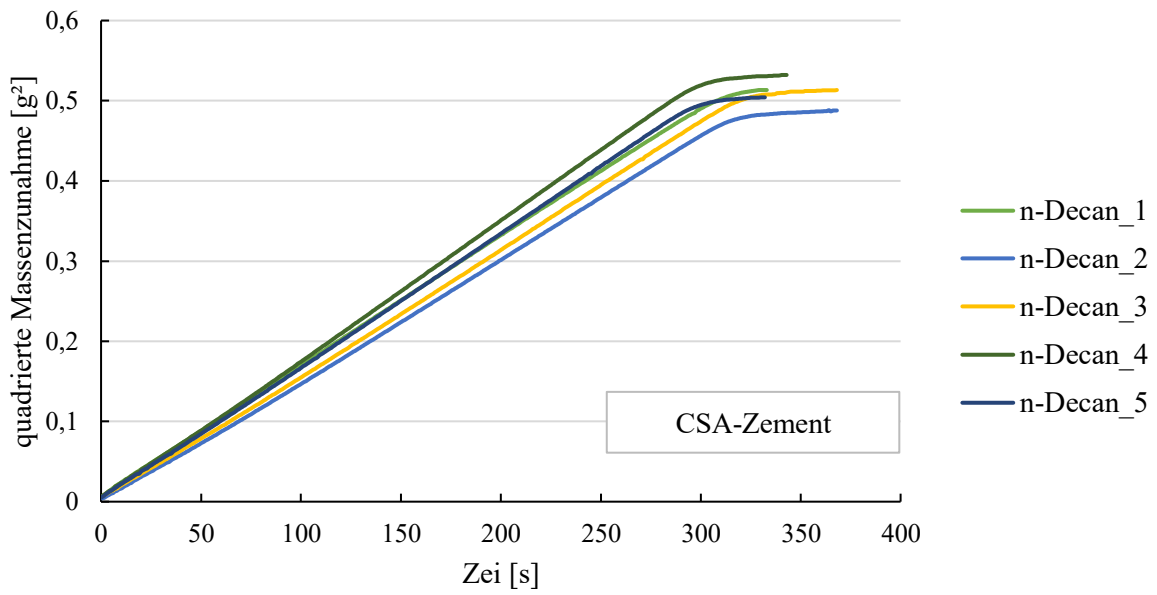


Abbildung 69: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für *n-Decan* und CSA-Zement.

Anhang

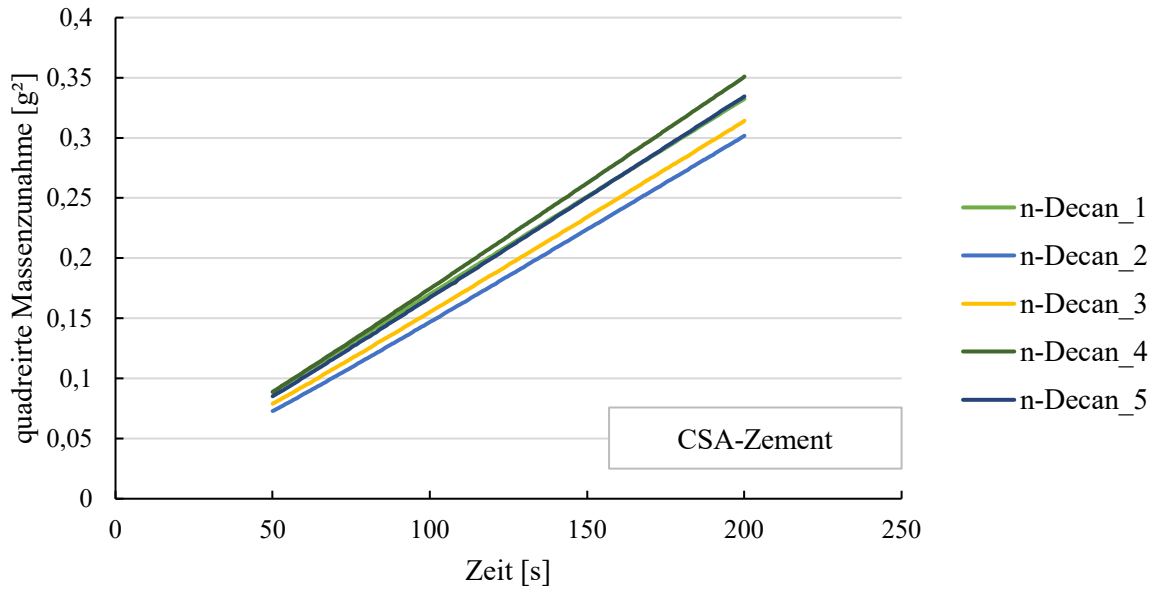


Abbildung 70: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Decan und CSA-Zement, zugeschnitten auf den linearen Bereich.

*n*-Undecan

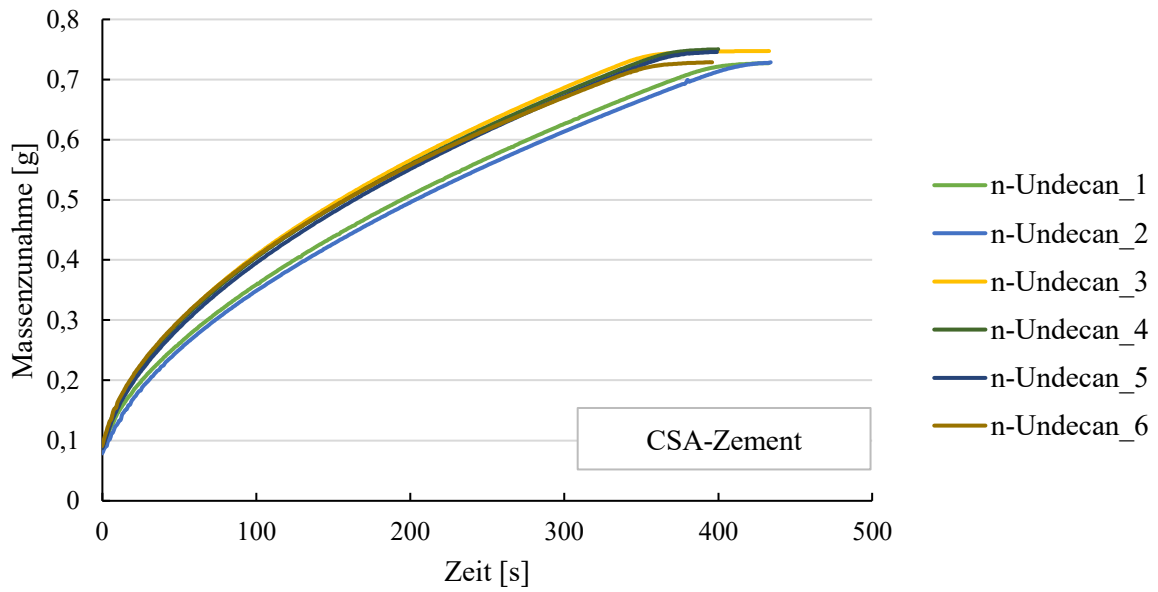


Abbildung 71: Massenzunahme über die Zeit für n-Undecan und CSA-Zement.

Anhang

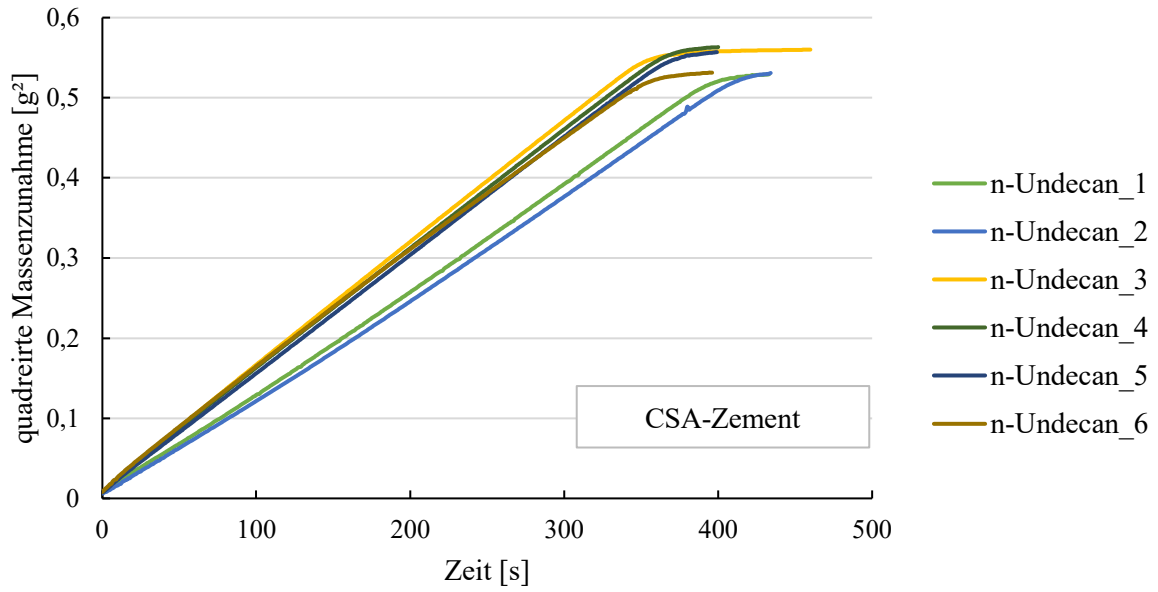


Abbildung 72: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Undecan und CSA-Zement.

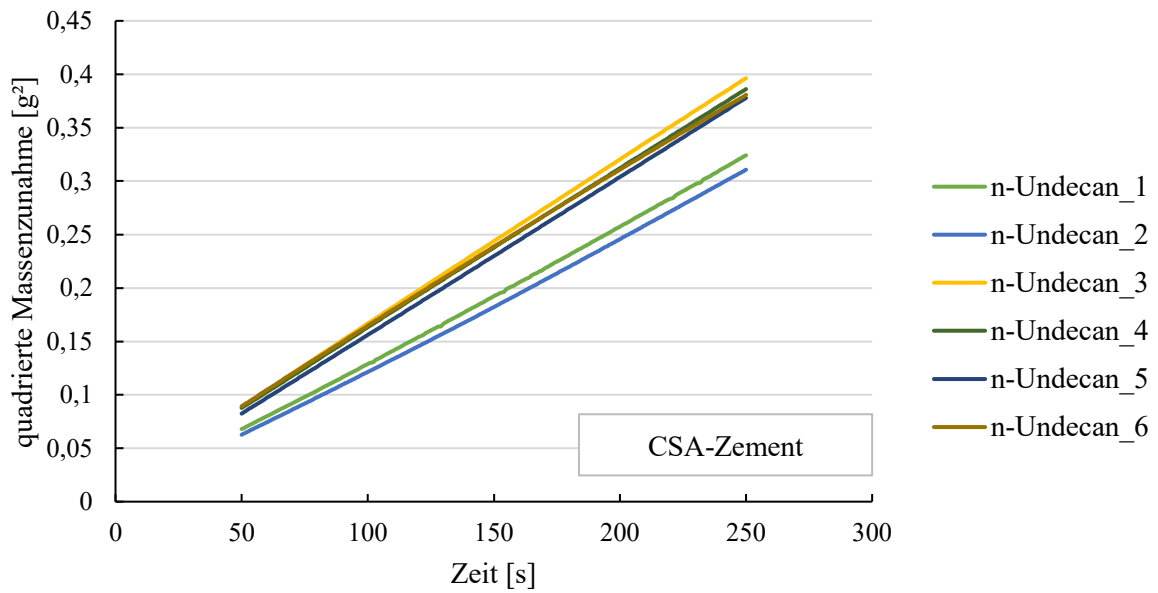


Abbildung 73: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Undecan und CSA-Zement, zugeschnitten auf den linearen Bereich.

*n-Dodecan*

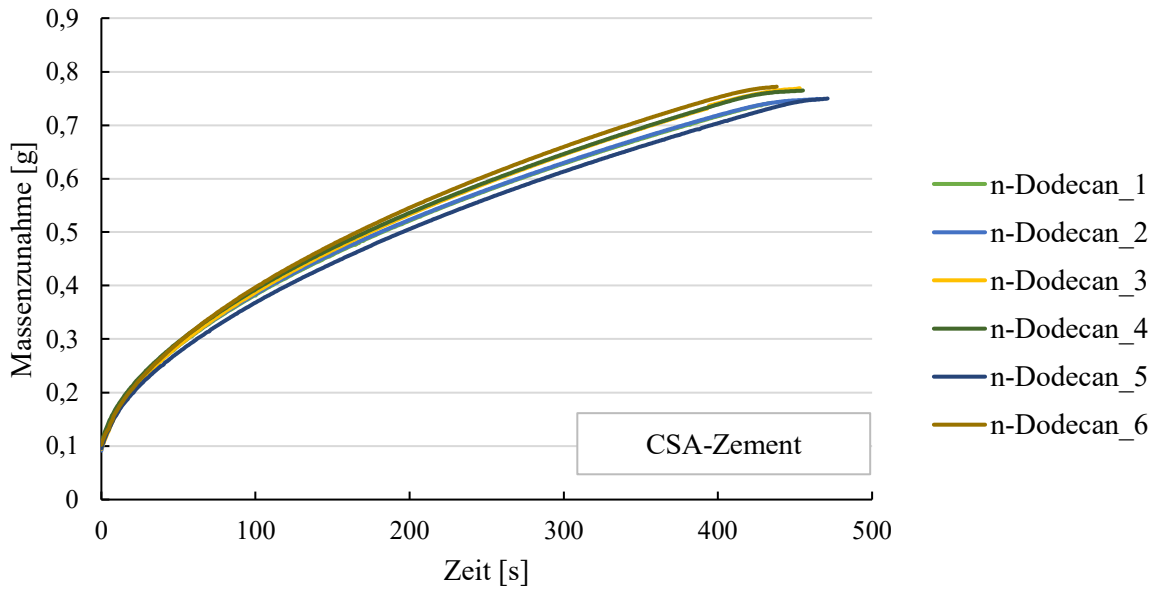


Abbildung 74: Massenzunahme über die Zeit für *n-Dodecan* und *CSA-Zement*.

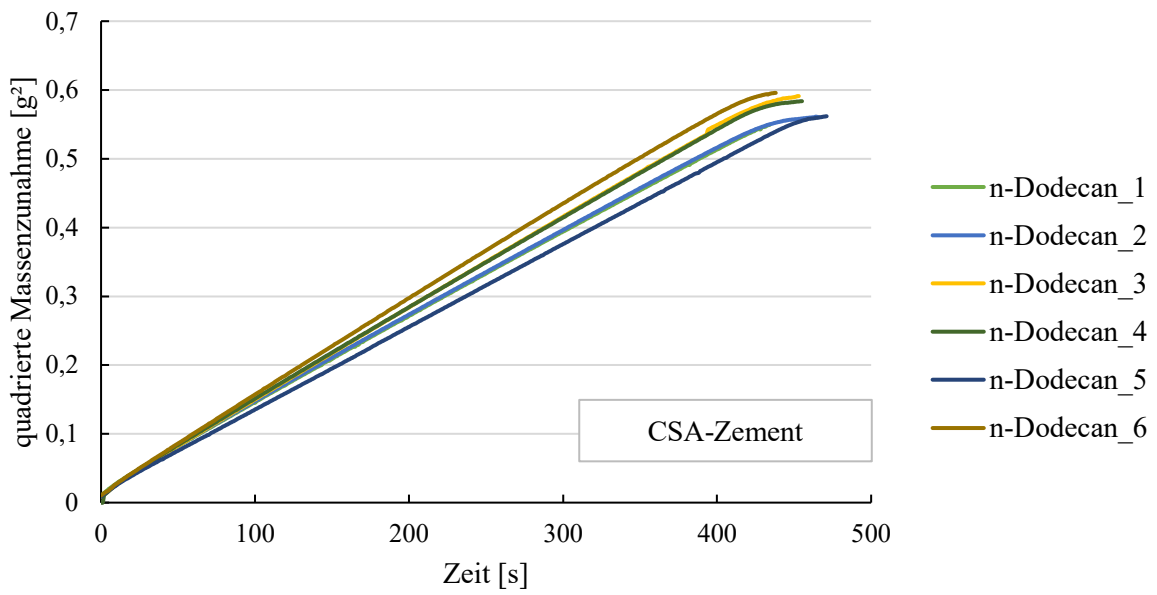


Abbildung 75: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für *n-Dodecan* und *CSA-Zement*.

## Anhang

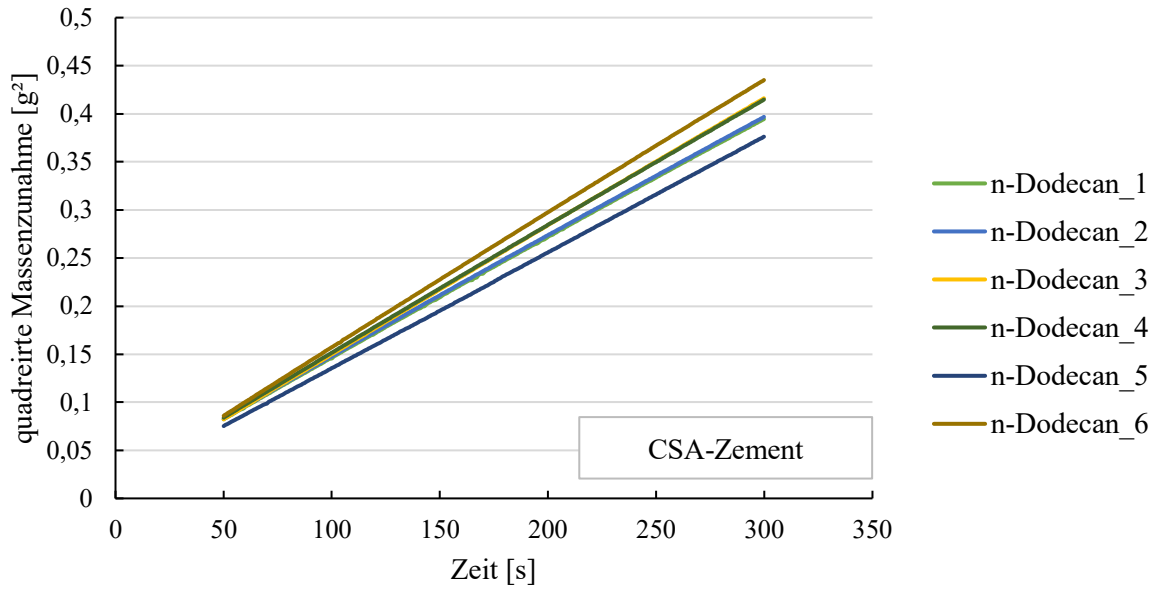


Abbildung 76: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Dodecan und CSA-Zement, zugeschnitten auf den linearen Bereich.

## Mikrohohlglaskugeln

### n-Octan

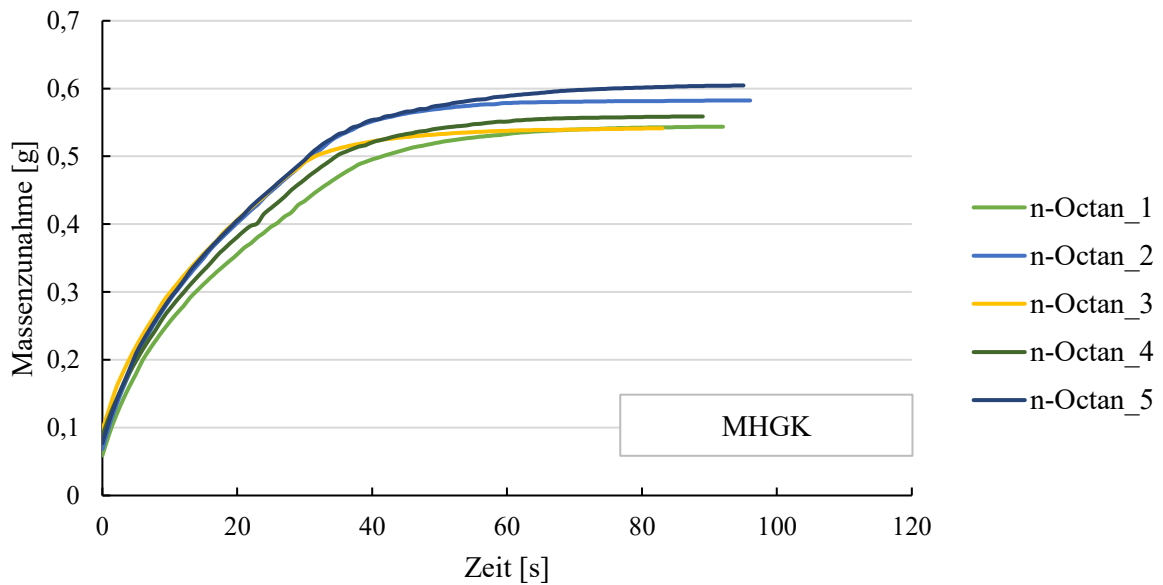


Abbildung 77: Massenzunahme über die Zeit für n-Octan und MHGK.

Anhang

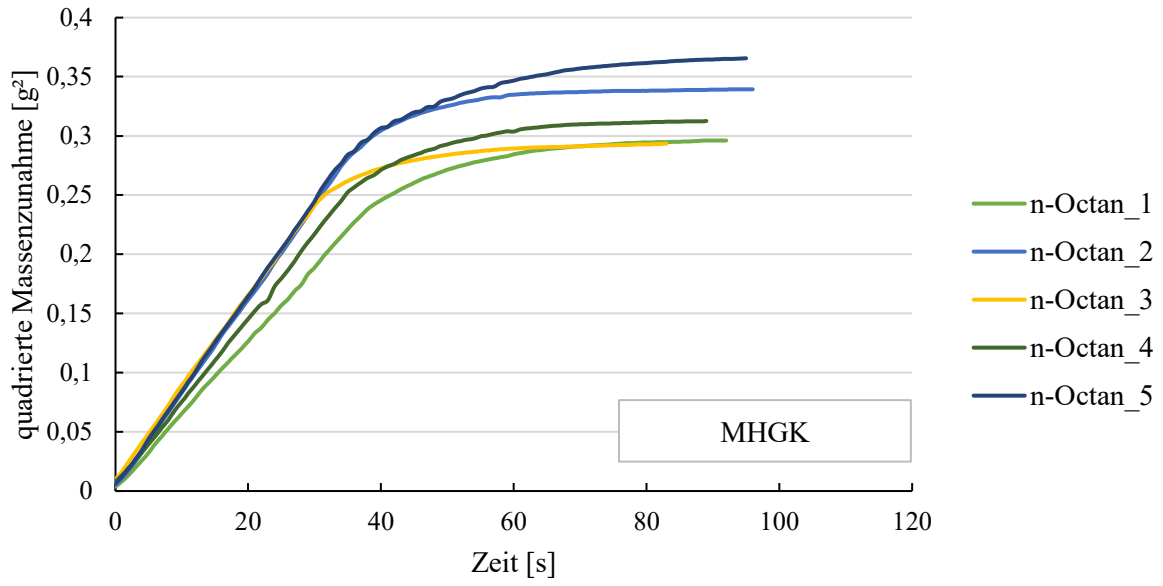


Abbildung 78: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Octan und MHGK.

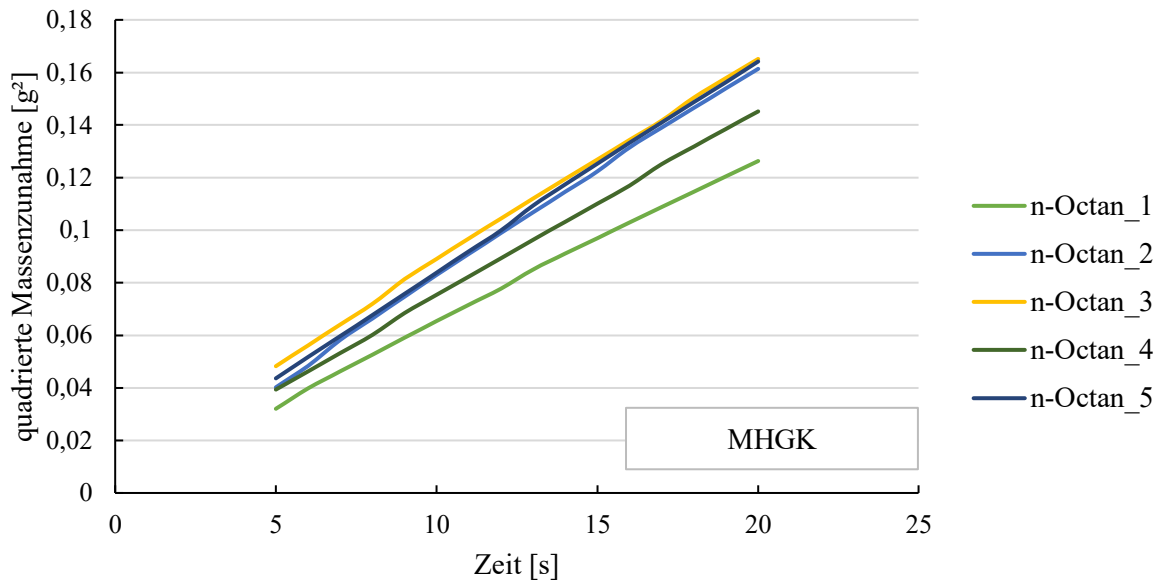


Abbildung 79: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Octan und MHGK, zugeschnitten auf den linearen Bereich.

*n*-Nonan

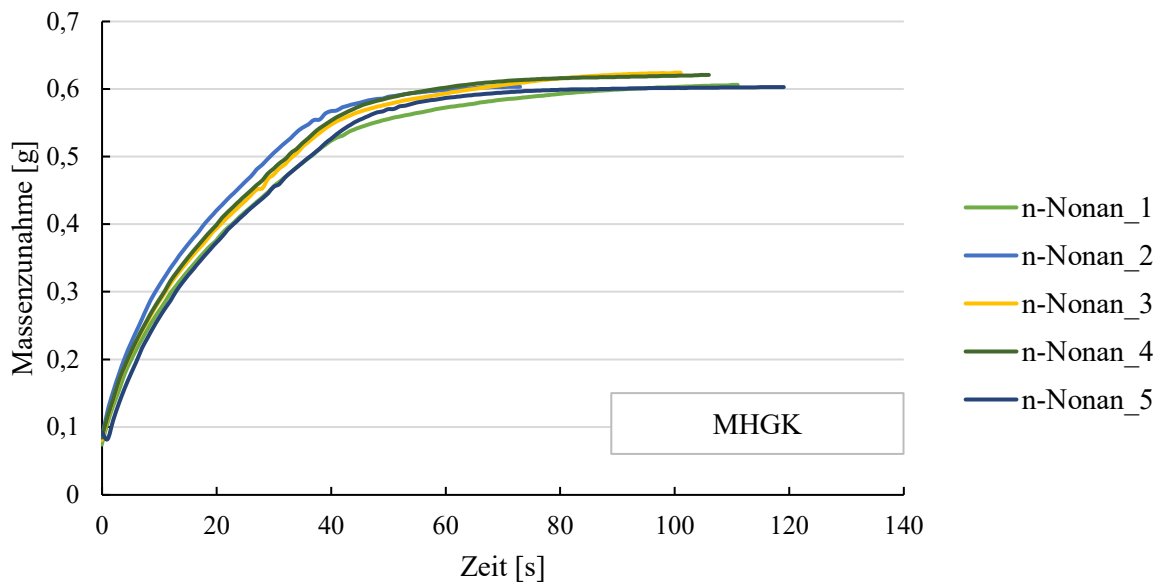


Abbildung 80: Massenzunahme über die Zeit für *n*-Nonan und MHGK.

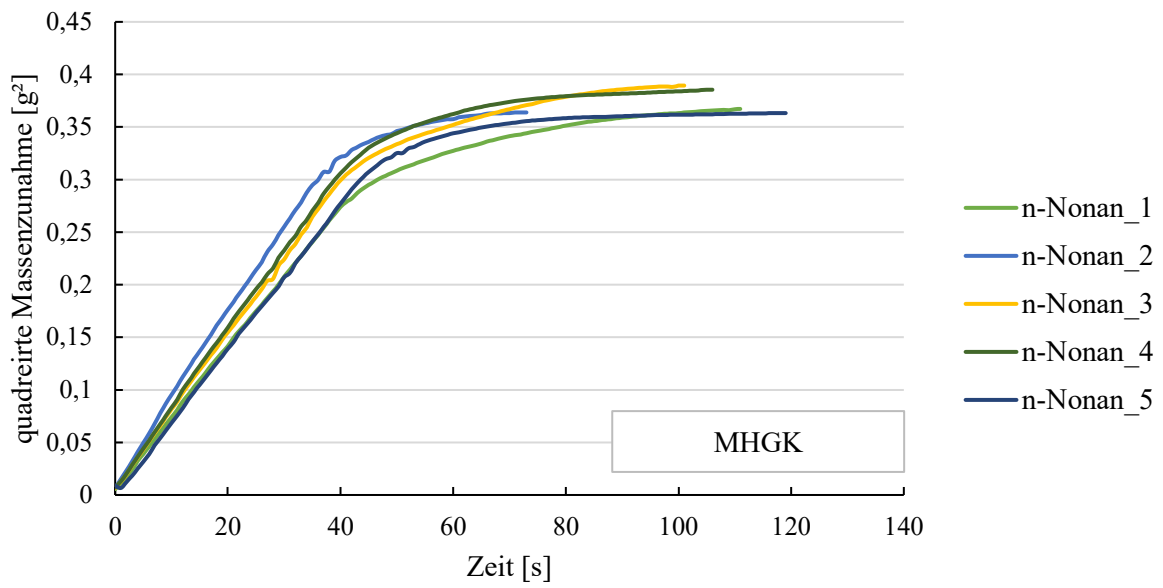


Abbildung 81: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für *n*-Nonan und MHGK.

## Anhang

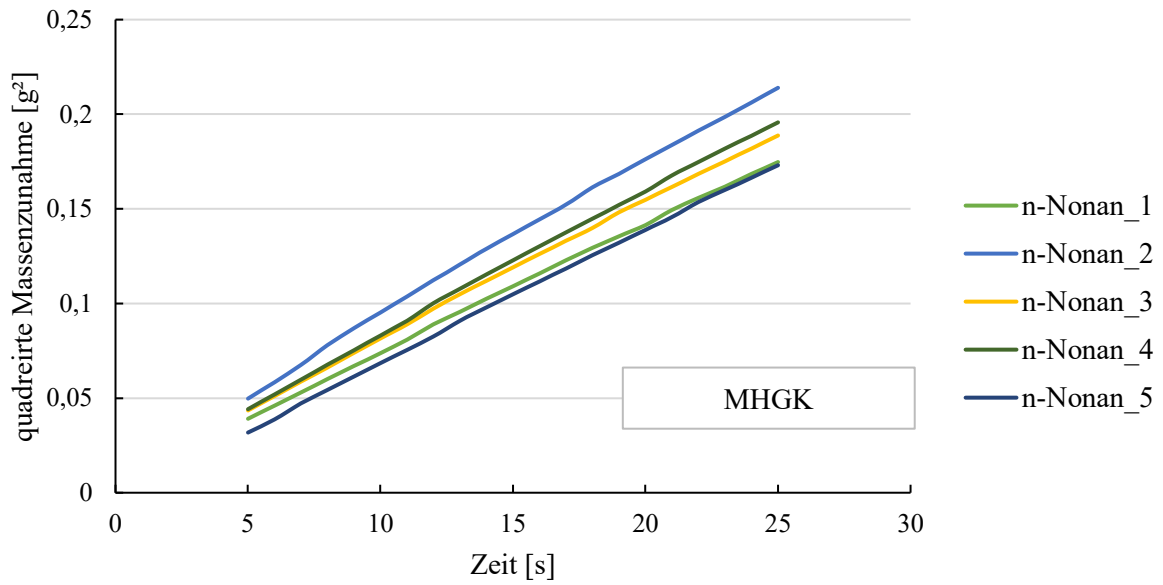


Abbildung 82: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Nonan und MHGK, zugeschnitten auf den linearen Bereich.

### n-Decan

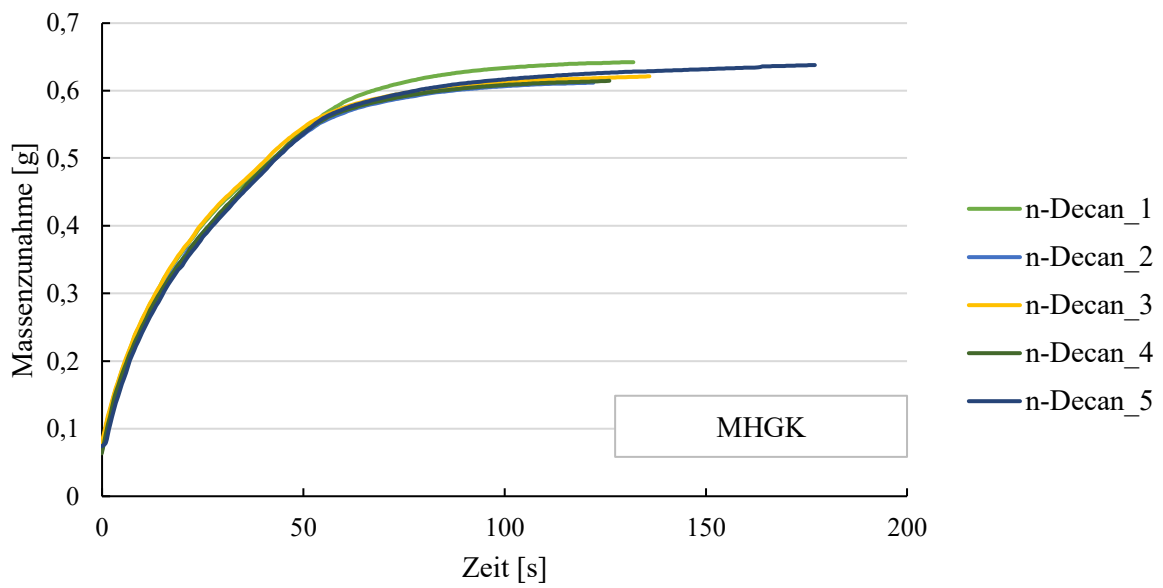


Abbildung 83: Massenzunahme über die Zeit für n-Decan und MHGK.

Anhang

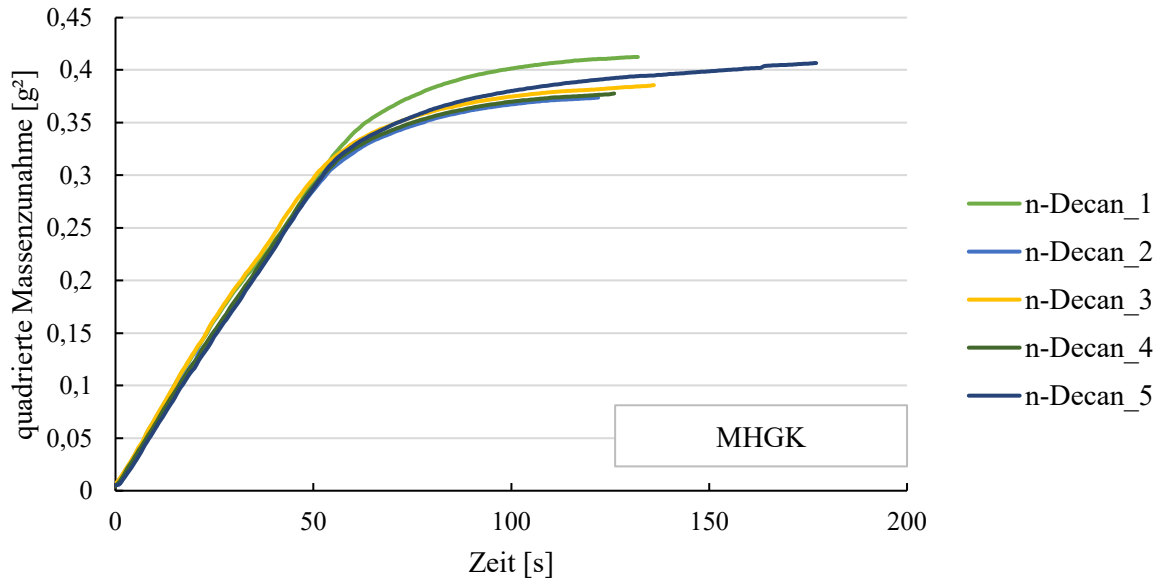


Abbildung 84: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Decan und MHGK.

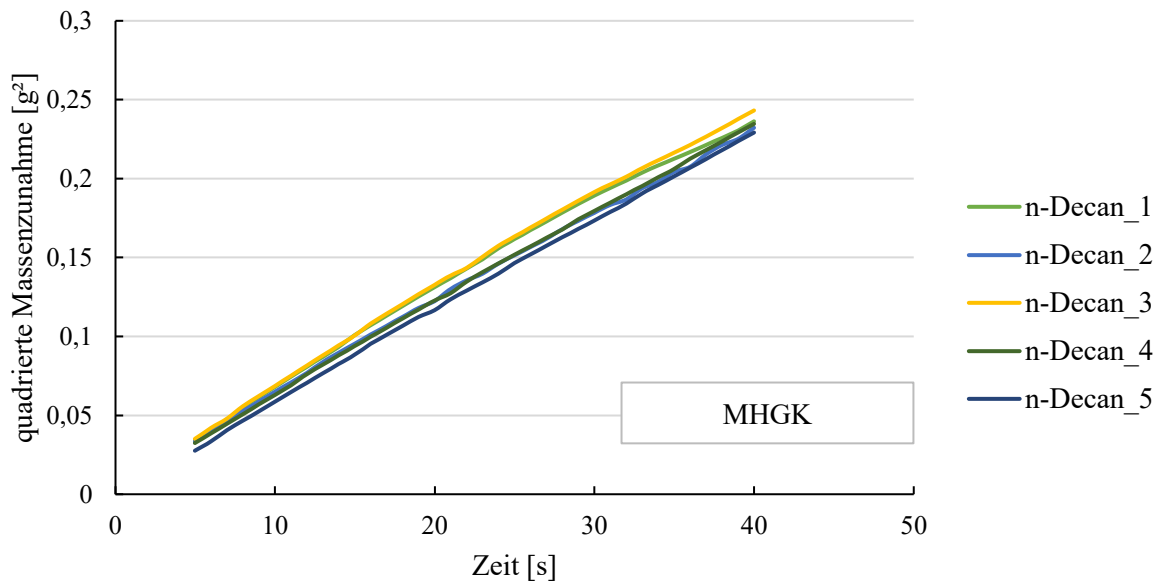


Abbildung 85: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Decan und MHGK, zugeschnitten auf den linearen Bereich.

*n*-Undecan

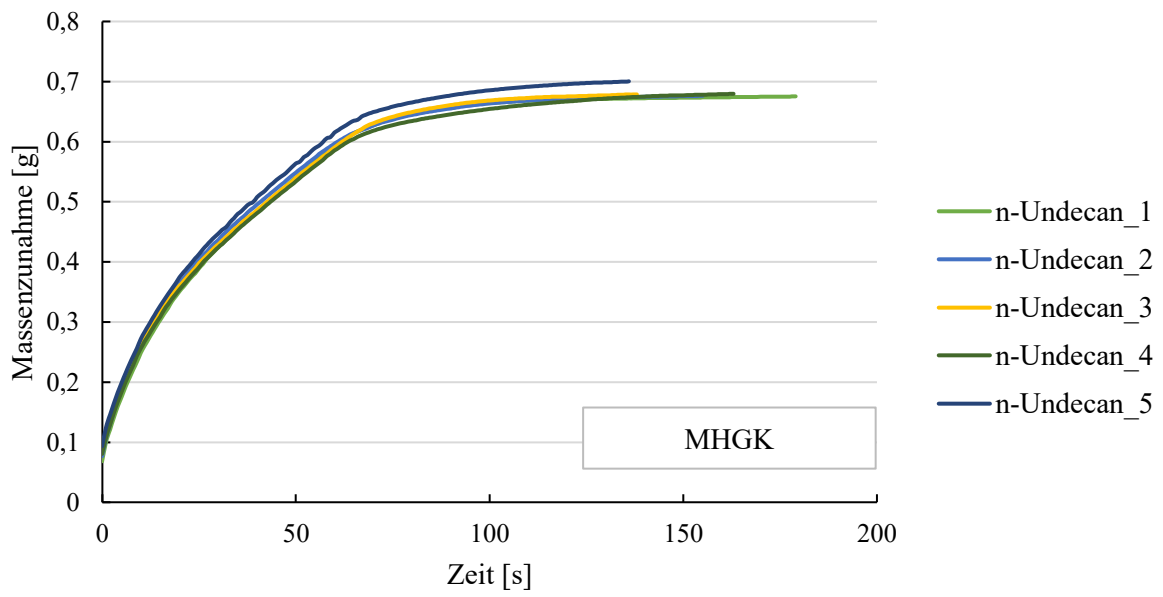


Abbildung 86: Massenzunahme über die Zeit für *n*-Undecan und MHGK.

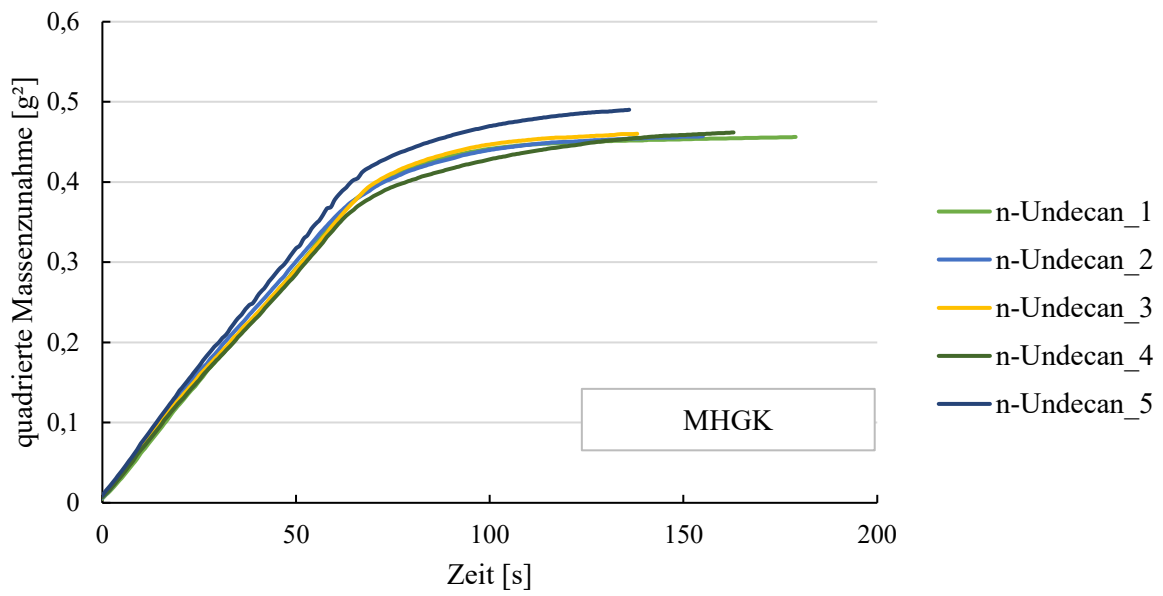


Abbildung 87: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für *n*-Undecan und MHGK.

Anhang

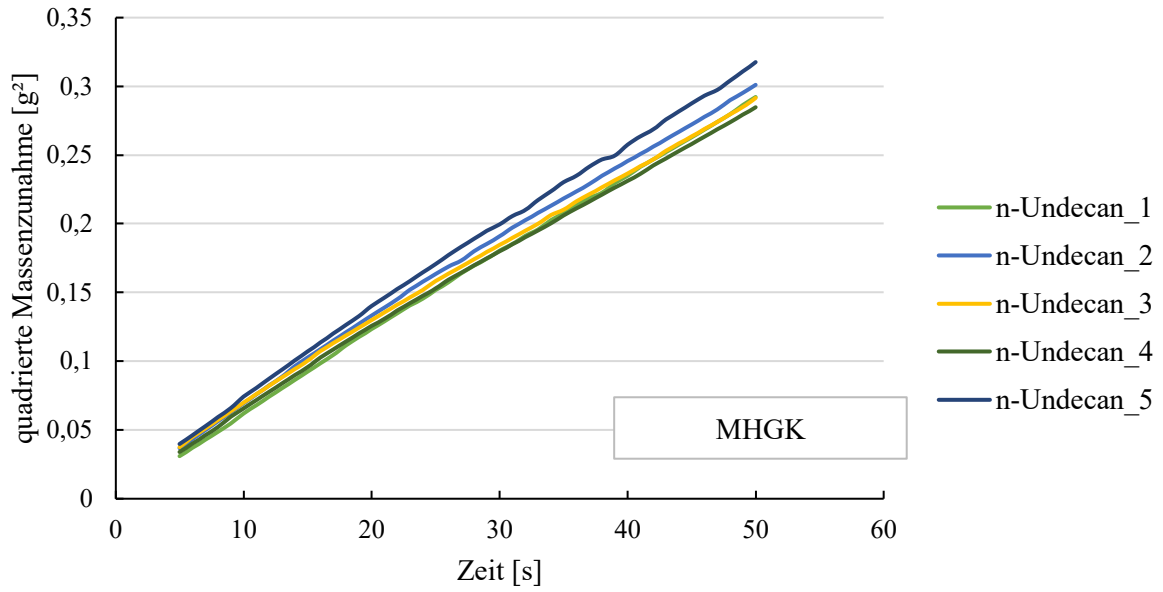


Abbildung 88: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Undecan und MHGK, zugeschnitten auf den linearen Bereich.

*n*-Dodecan

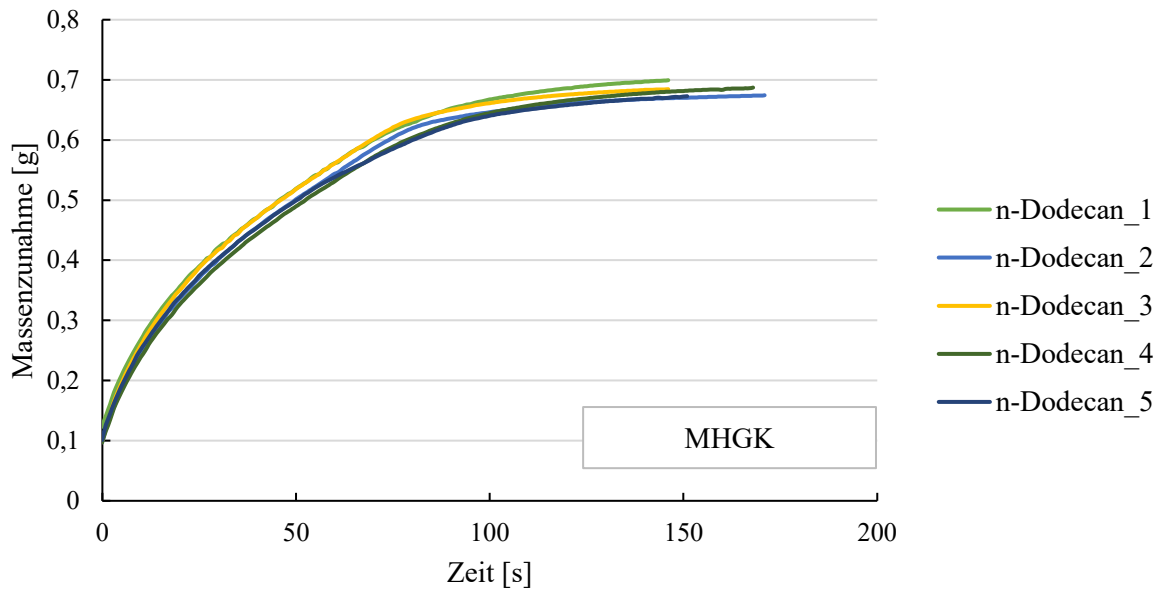


Abbildung 89: Massenzunahme über die Zeit für n-Dodecan und MHGK.

Anhang

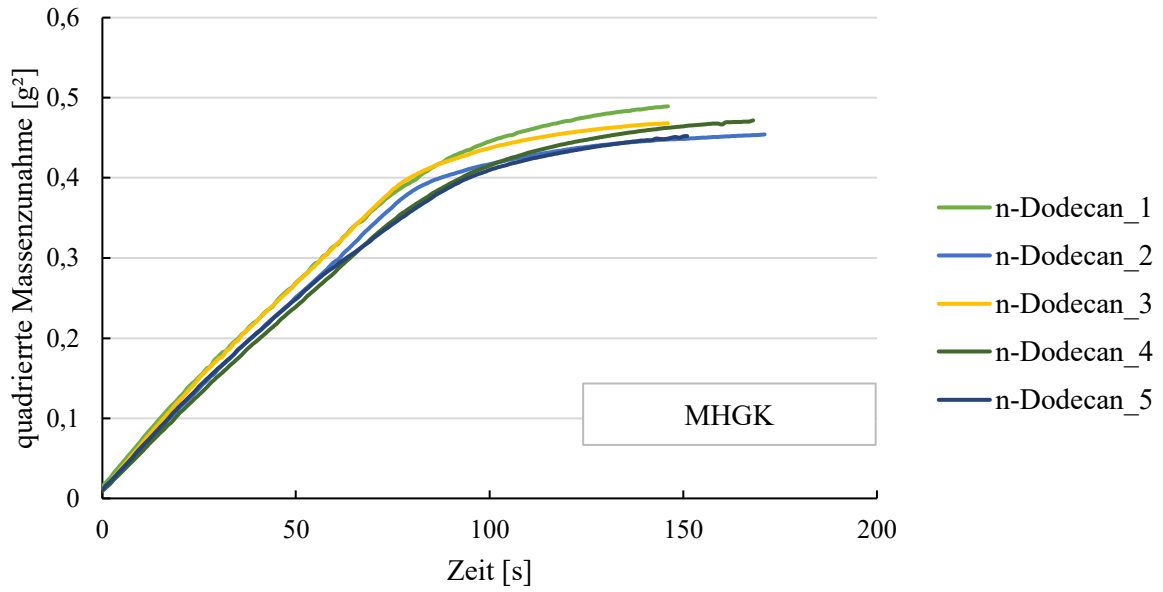


Abbildung 90: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Dodecan und MHGK.

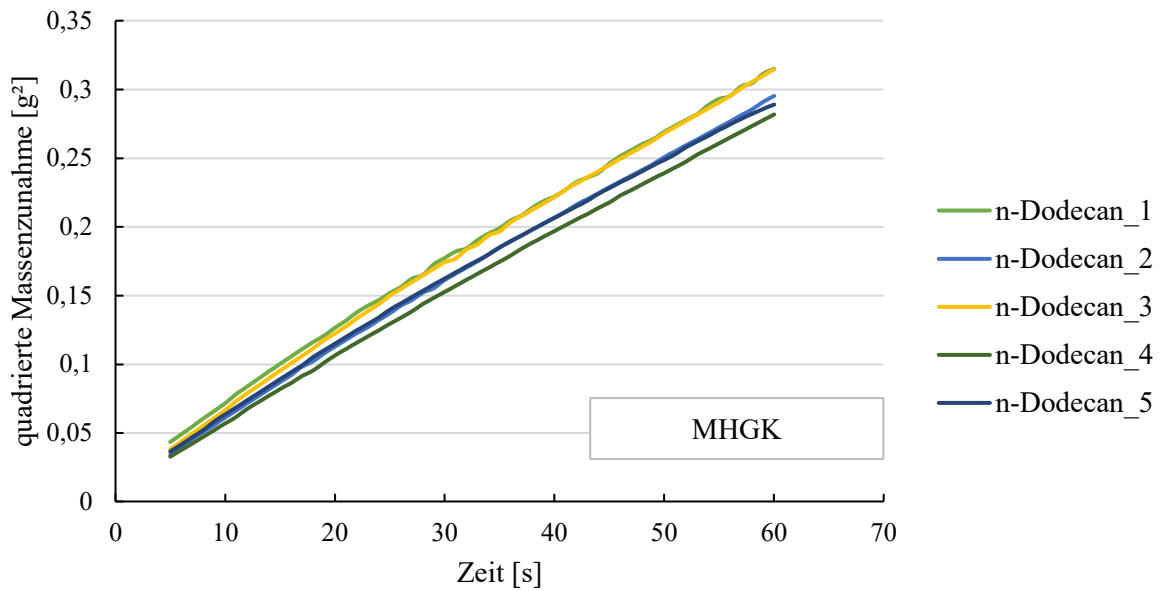


Abbildung 91: Quadrierte Massenzunahme über die Zeit für n-Dodecan und MHGK, zugeschnitten auf den linearen Bereich.

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Bundesrepublik Deutschland, *Verordnung über einen energiesparenden Wärmeschutz bei Gebäuden: WärmeschutzV 1977*, 1977.
- [2] Deutsche Energie Agentur, "dena-Gebäudereport 2025: Zahlen, Daten, Fakten zum Klimaschutz im Gebäudebestand," Zugriff am: 28. Dezember 2025. [Online.] Verfügbar unter: <https://www.dena.de/infocenter/dena-gebuedereport-2025-updatebericht-september>
- [3] Umweltbundesamt. "Ausgewählte Ergebnisse: Wohnen und Sanieren: Empirische Wohngebäudedaten seit 2002." Zugriff am: 16. Mai 2025. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2019-06-03-barrierefrei-broschuere\\_wohnenundsaniieren.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/1410/publikationen/2019-06-03-barrierefrei-broschuere_wohnenundsaniieren.pdf)
- [4] Ö. A. Dombaycı, M. Gölcü und Y. Pancar, "Optimization of insulation thickness for external walls using different energy-sources," *Applied Energy*, Jg. 83, Nr. 9, S. 921–928, 2006, doi: 10.1016/j.apenergy.2005.10.006.
- [5] European Commission. "In focus: Energy efficiency in buildings." Zugriff am: 15. Mai 2025. [Online]. Verfügbar unter: [https://commission.europa.eu/document/download/65660913-cecb-4f2f-b34c-c9bbf9bed1af\\_en?filename=in\\_focus\\_energy\\_efficiency\\_in\\_buildings\\_en.pdf](https://commission.europa.eu/document/download/65660913-cecb-4f2f-b34c-c9bbf9bed1af_en?filename=in_focus_energy_efficiency_in_buildings_en.pdf)
- [6] Bundesverband energieeffiziente Gebäudehülle e.V., *Sanierungsquote 2024: Weiter auf geringem Niveau*, 2024. Zugriff am: 7. Juli 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://buveg.de/pressemeldungen/sanierungsquote-2024-weiter-auf-geringem-niveau/>
- [7] H. Lee *et al.*, "IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. IPCC, Geneva, Switzerland," 2023, doi: 10.59327/IPCC/AR6-9789291691647.
- [8] N. Heller und S. Flamme, "Waste management of deconstructed External Thermal Insulation Composite Systems with expanded polystyrene in the future," *Waste management & research : the journal of the International Solid Wastes and Public Cleansing Association, ISWA*, Nr. 4, S. 400–407, 2020, doi: 10.1177/0734242X20904413.
- [9] F. May, S. Rexroth und U. Zink, Hg. *Wärmedämmung von Gebäuden: Zeitgemäß und wandlungsfähig* (Das Gebäude). Berlin, Offenbach: VDE-Verl., 2014.
- [10] H. D. Baehr und S. Kabelac, *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen; mit zahlreichen Tabellen sowie 76 Beispielen*, 13. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2006, ISBN: 3-540-32513-1.
- [11] H. D. Baehr und K. Stephan, *Wärme- und Stoffübertragung*, 9. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2016, ISBN: 9783662496770.
- [12] P. Stephan, K. Schaber, K. Stephan und F. Mayinger, *Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen Band 1: Einstoffsysteme*, 19. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer, 2013, ISBN: 9783642300981.
- [13] *DIN EN ISO 6946:2018-03, Bauteile - Wärmedurchlasswiderstand und Wärmedurchgangskoeffizient - Berechnungsverfahren*, Berlin.
- [14] Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz, *Gesetz zur Einsparung von Energie und zur Nutzung erneuerbarer Energien zur Wärme- und Kälteerzeugung in Gebäuden\*: GEG*, 2024.

- [15] *DIN 4108-4:2020-11, Wärmeschutz und Energie-Einsparung in Gebäuden\_ - Teil\_4: Wärme- und feuchteschutztechnische Bemessungswerte*, Berlin.
- [16] *DIN 4108-10:2021-11, Wärmeschutz und Energie-Einsparung in Gebäuden\_ - Teil\_10: Anwendungsbezogene Anforderungen an Wärmedämmstoffe*, Berlin.
- [17] T. Bäuerlein, *Natürliche Dämmstoffe als Nachhaltigkeitsfaktor: Eine technische und wirtschaftliche Analyse*, 1. Aufl. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden; Imprint Springer Vieweg, 2024, ISBN: 9783658448882.
- [18] G. Neroth und D. Vollenschaar, *Wendehorst Baustoffkunde: Grundlagen - Baustoffe - Oberflächenschutz*, 27. Aufl. Wiesbaden: Vieweg + Teubner, 2011, ISBN: 978-3-8351-0225-5.
- [19] S. Treml, C. Sprengard, W. Albrecht, A. Holm und C. Karrer, "Technologien und Techniken zur Verbesserung der Energieeffizienz von Gebäuden durch Wärmedämmstoffe: Metastudie Wärmedämmstoffe – Produkte – Anwendungen – Innovationen," [Online]. Verfügbar unter: [https://fiw-muenchen.de/media/publikationen/pdf/2023-04-03\\_Update\\_Metastudie.pdf](https://fiw-muenchen.de/media/publikationen/pdf/2023-04-03_Update_Metastudie.pdf)
- [20] *DIN EN ISO 12572:2017-05, Wärme- und feuchtetechnisches Verhalten von Baustoffen und Bauprodukten\_ - Bestimmung der Wasserdampfdurchlässigkeit\_ - Verfahren mit einem Prüfgefäß*, Berlin.
- [21] *DIN EN ISO 10456:2010-05, Baustoffe und Bauprodukte\_ - Wärme- und feuchtetechnische Eigenschaften\_ - Tabellierte Bemessungswerte und Verfahren zur Bestimmung der wärmeschutztechnischen Nenn- und Bemessungswerte*, Berlin.
- [22] *DIN 4102-1:1998-05, Brandverhalten von Baustoffen und Bauteilen\_ - Teil\_1: Baustoffe; Begriffe, Anforderungen und Prüfungen*, Berlin.
- [23] Bundesministerium für Wohnen, Stadtentwicklung und Bauwesen (BMWSB). "ÖKOBAUDAT – Datenbank für Umweltproduktdeklarationen im Bauwesen." Zugriff am: 21. April 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.oekobaudat.de/>
- [24] J. Reinhardt, C. Veith, F. Knappe und P. Mellwig, "Der Gebäudebestand steht vor einer Sanierungswelle - Dämmstoffe müssen sich den Materialkreislauf erschließen: Endbericht," Institut für Energie- und Umweltforschung Heidelberg, Heidelberg, 2022. Zugriff am: 8. Mai 2025. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.ifeu.de/fileadmin/uploads/pdf/2022\\_04\\_07\\_D%C3%A4mmstoffe\\_II\\_JR\\_CV\\_FK.pdf](https://www.ifeu.de/fileadmin/uploads/pdf/2022_04_07_D%C3%A4mmstoffe_II_JR_CV_FK.pdf)
- [25] Amt für Veröffentlichungen der Europäischen Union L-2985 Luxemburg, "Verordnung (EU) 2024/3110 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 27. November 2024 zur Festlegung harmonisierter Vorschriften für die Vermarktung von Bauprodukten und zur Aufhebung der Verordnung (EU) Nr. 305/2011," 2024.
- [26] *DIN EN 15804:2022-03, Nachhaltigkeit von Bauwerken\_ - Umweltproduktdeklarationen\_ - Grundregeln für die Produktkategorie Bauprodukte*, Berlin.
- [27] A. Schaffernak, C. Neubauer und U. Kral, "Entwicklungen bedeutender Abfallströme im Kontext der Energiewende: Dämmstoffe und Gipskartonplatten: Bestandsanalyse, Zukunftsszenarien und Potentiale für das Recycling," 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.umweltbundesamt.at/fileadmin/site/publikationen/rep0961.pdf>
- [28] Bundesministerium für Wohnen, Stadtentwicklung und Bauwesen (BMWSB). "WECOBIS - Ökologisches Baustoffinformationssystem." Zugriff am: 17. September 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.wecobis.de/>

- [29] N. Becker und F. Pilchmeier, "Ressourceneffizienz der Dämmstoffe im Hochbau," VDI, 2016. Zugriff am: 17. September 2025. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.ressource-deutschland.de/fileadmin/user\\_upload/1\\_Themen/h\\_Publikationen/Kurzanalysen/Kurzanalyse\\_Nr.\\_7\\_Ressourceneffizienz\\_der\\_Daemmstoffe\\_im\\_Hochbau\\_3.\\_Auflage\\_C1.pdf](https://www.ressource-deutschland.de/fileadmin/user_upload/1_Themen/h_Publikationen/Kurzanalysen/Kurzanalyse_Nr._7_Ressourceneffizienz_der_Daemmstoffe_im_Hochbau_3._Auflage_C1.pdf)
- [30] L. de Keer *et al.*, "A complete understanding of the reaction kinetics for the industrial production process of expandable polystyrene," *AIChE Journal*, Jg. 63, Nr. 6, S. 2043–2059, 2017, doi: 10.1002/aic.15587.
- [31] Stockholm Convention, "Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs)," Mai. 2023. Zugriff am: 31. Oktober 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>
- [32] Europäische Union, *Verordnung (EG) Nr. 850/2004 des Europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe*, 2004.
- [33] Europäische Union, *Verordnung (EU) 2019/ 1021 des europäischen Parlaments und des Rates über persistente organische Schadstoffe*, 2019.
- [34] C. Koch *et al.*, "Degradation of Polymeric Brominated Flame Retardants: Development of an Analytical Approach Using PolyFR and UV Irradiation," *Environmental science & technology*, Jg. 50, Nr. 23, S. 12912–12920, 2016, doi: 10.1021/acs.est.6b04083.
- [35] A. Nowoświat, P. Krause und A. Miros, "Properties of expanded graphite polystyrene damaged by the impact of solar radiation," *Journal of Building Engineering*, Jg. 34, S. 101920, 2021, doi: 10.1016/j.job.2020.101920.
- [36] C. Zhang, B. Zhu und L. J. Lee, "Extrusion foaming of polystyrene/carbon particles using carbon dioxide and water as co-blowing agents," *Polymer*, Jg. 52, Nr. 8, S. 1847–1855, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.02.016.
- [37] Umweltbundesamt, "(H)-FCKW-geschäumte Dämmstoffe im Bauwesen in Deutschland: Schätzung der potentiellen Emissionen bis zum Jahr 2010," 2012. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/461/publikationen/4353.pdf>
- [38] I. Cetiner und A. D. Shea, "Wood waste as an alternative thermal insulation for buildings," *Energy and Buildings*, Jg. 168, S. 374–384, 2018, doi: 10.1016/j.enbuild.2018.03.019.
- [39] Verband Dämmstoffe aus nachwachsenden Rohstoffen, Hg., "Holzfaserdämmstoffe: Eigenschaften - Anforderungen - Anwendungen," Wuppertal, Mrz. 2021.
- [40] C. Sprengard, S. Treml und A. H. Holm, "Technologien und Techniken zur Verbesserung der Energieeffizienz von Gebäuden durch Wärmedämmstoffe: Metastudie Wärmedämmstoffe - Produkte - Anwendungen - Innovationen," Forschungsinstitut für Wärmeschutz München, Stuttgart, Rep. FO 12 12, 2014.
- [41] Schlaadt GmbH. "Technische Daten EPS." Zugriff am: 9. Dezember 2024. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.schlaadt.de/content/uploads/2019/01/20190124\\_\\_Technisches-Datenblatt-EPS-Schlaadt-HighCut-GmbH.docx-2019.pdf](https://www.schlaadt.de/content/uploads/2019/01/20190124__Technisches-Datenblatt-EPS-Schlaadt-HighCut-GmbH.docx-2019.pdf)
- [42] Metz forming GmbH & Co. KG. "Datenblatt XPS." Zugriff am: 9. Dezember 2024. [Online]. Verfügbar unter: [http://www.metz-styropor.de/fileadmin/user\\_upload/Documents/Technisches\\_Datenblatt\\_XPS.pdf](http://www.metz-styropor.de/fileadmin/user_upload/Documents/Technisches_Datenblatt_XPS.pdf)
- [43] Steico SE. "Flexible Wärmedämmung aus Holzfaser." Zugriff am: 9. Dezember 2024. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.steico.com/fileadmin/user\\_upload/importer/downloads/4028b6097384810e01749655fc5a27d1/STEICOflex\\_036\\_de\\_i.pdf](https://www.steico.com/fileadmin/user_upload/importer/downloads/4028b6097384810e01749655fc5a27d1/STEICOflex_036_de_i.pdf)

- [44] *Bauphysik-Kalender 2013: Nachhaltigkeit und Energieeffizienz*. Berlin: Ernst & Sohn. [Online]. Verfügbar unter: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9783433603192###>, ISBN: 9783433603192.
- [45] J. Kośny und D. W. Yarbrough, Hg. *Thermal insulation and radiation control technologies for buildings* (Green energy and technology). Cham: Springer, 2022.
- [46] L. Kristanto, H. Sugiharto, S. D. Agus und S. A. Pratama, "Calcium Silicate Board as Wall-facade," *Procedia Engineering*, Jg. 171, S. 679–688, 2017, doi: 10.1016/j.proeng.2017.01.409.
- [47] S. L. Wang, G. T. Qin und W. Wei, "Preparation of Calcium Silicate Board by Fly-Ash Based Calcium Silicate Powder by Press Molding," *MSF*, Jg. 743-744, S. 603–606, 2013, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.743-744.603.
- [48] P. Cao, L. Xing, J. Luo, H. Jiang, X. Zhang und G. Li, "Preparation of calcium silicate board from tobermorite-rich residue for energy conservation in buildings," *Construction and Building Materials*, Jg. 407, S. 133547, 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.133547.
- [49] Z. Cao, Y. Cao, J. Zhang, C. Sun und X. Li, "Preparation and characterization of high-strength calcium silicate boards from coal-fired industrial solid wastes," *Int J Miner Metall Mater*, Jg. 22, Nr. 8, S. 892–900, 2015, doi: 10.1007/s12613-015-1147-2.
- [50] J. Zhan, F. Yang, W. Li, X. Liu, L. Wang und G. Fang, "Hydration Characteristics and Humidity Control Performance of Calcium Silicate Board Prepared from Mine Tailing and Diatomite," *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.*, Jg. 35, Nr. 1, S. 147–154, 2020, doi: 10.1007/s11595-020-2238-0.
- [51] S. Hossain und P. K. Roy, "Development of sustainable calcium silicate board: Utilization of different solid wastes," *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Jg. 58, Nr. 6, S. 274–284, 2019, doi: 10.1016/j.bsecv.2019.06.003.
- [52] C. T. Do, D. P. Bentz und P. E. Stutzman, "Microstructure and Thermal Conductivity of Hydrated Calcium Silicate Board Materials," *Journal of Building Physics*, Jg. 31, Nr. 1, S. 55–67, 2007, doi: 10.1177/1744259107079020.
- [53] F. Müller, "Mineralwolle: Factsheet," Zugriff am: 19.082025. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/3521/dokumente/factsheet\\_mineralwolle\\_fi\\_barrierefrei.pdf](https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/3521/dokumente/factsheet_mineralwolle_fi_barrierefrei.pdf)
- [54] ISOVER Saint Gobain. "Produktinformation: ISOVER Premium Wärmedämmfilz (P-WDF)." Zugriff am: 11. Dezember 2024. [Online]. Verfügbar unter: [https://api.industriedatenpool.com/jupi/AT0272/mime/mime\\_AT0272\\_543\\_1.pdf](https://api.industriedatenpool.com/jupi/AT0272/mime/mime_AT0272_543_1.pdf)
- [55] Rockwool. "Datenblatt Dämmplatte Flexirock 035." Zugriff am: 11. Dezember 2024. [Online]. Verfügbar unter: <file:///C:/Users/Stefan/Downloads/db-flexirock-035-rockwool.pdf>
- [56] Rygol Baustoffwerk. "Technisches Merkblatt: Calciumsilikat-Dämmplatte innen." Zugriff am: 11. Dezember 2024. [Online]. Verfügbar unter: [https://www.rygol-sakret.de/fileadmin/user\\_upload/tm/tm\\_calciumsilikat\\_daemmplatte\\_innen.pdf](https://www.rygol-sakret.de/fileadmin/user_upload/tm/tm_calciumsilikat_daemmplatte_innen.pdf)
- [57] B. Karasu, İ. Demirel, A. Öztuvan und B. Özdemir, "Glass Microspheres," *El-Cezeri Fen ve Mühendislik Dergisi*, 2019, doi: 10.31202/ecjse.562013.
- [58] 3M. "3M Glass Bubbles." Zugriff am: 4. Dezember 2024. [Online]. Verfügbar unter: [https://multimedia.3m.com/mws/media/10283300/3m-glass-bubbles-overview.pdf?&fn=3M\\_Glass\\_Bubbles\\_Overview\\_0919\\_web\\_US\\_R6.pdf](https://multimedia.3m.com/mws/media/10283300/3m-glass-bubbles-overview.pdf?&fn=3M_Glass_Bubbles_Overview_0919_web_US_R6.pdf)

- [59] S. Ren *et al.*, "Mechanical properties and high-temperature resistance of the hollow glass microspheres/borosilicate glass composite with different particle size," *Journal of Alloys and Compounds*, Jg. 722, S. 321–329, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.06.092.
- [60] V. V. Budov und V. Y. Stetsenko, "Choice of glass composition for producing hollow microspheres," *Glass Ceram*, Jg. 45, Nr. 8, S. 289–291, 1988, doi: 10.1007/BF00677809.
- [61] V. V. Budov, "Hollow glass microspheres. use, properties, and technology (Review)," *Glass Ceram*, Jg. 51, 7-8, S. 230–235, 1994, doi: 10.1007/BF00680655.
- [62] N. M. Bobkova, E. E. Trusova, V. V. Savchin, E. N. Sabadakha und Y. G. Pavlyukevich, "Obtaining Hollow Glass Microspheres and Their Use in the Production of Water-Dispersion Coatings," *Glass Ceram*, Jg. 76, 11-12, S. 401–405, 2020, doi: 10.1007/s10717-020-00210-x.
- [63] W. R. Beck und D. L. O'Brien, "Glass bubbles prepared by reheating solid glass partiles," US-3365315-A, Jan 23, 1968.
- [64] V. V. Budov, "Physicochemical processes in producing hollow glass microspheres," *Glass Ceram*, Jg. 47, Nr. 3, S. 77–79, 1990, doi: 10.1007/BF01196172.
- [65] N. M. Bobkova, V. V. Savchin, E. E. Trusova und Y. G. Pavlyukevich, "Rheological Basis of Hollow Glass Microsphere Production Based on Alkali-Borosilicate Systems," *Glass Ceram*, Jg. 75, 1-2, S. 3–6, 2018, doi: 10.1007/s10717-018-0017-6.
- [66] M. Mahmoud, J. Kraxner, H. Elsayed, E. Bernardo und D. Galusek, "Fabrication and environmental applications of glass microspheres: A review," *Ceramics International*, Jg. 49, Nr. 24, S. 39745–39759, 2023, doi: 10.1016/j.ceramint.2023.10.040.
- [67] M. L. Schmitt, J. E. Shelby und M. M. Hall, "Preparation of hollow glass microspheres from sol-gel derived glass for application in hydrogen gas storage," *Journal of Non-Crystalline Solids*, Jg. 352, 6-7, S. 626–631, 2006, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.057.
- [68] M. Nogami, J. Hayakawa und Y. Moriya, "Fabrication of hollow glass microspheres in the Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system from metal alkoxides," *J Mater Sci*, Jg. 17, Nr. 10, S. 2845–2849, 1982, doi: 10.1007/BF00644660.
- [69] I. Bica, "Formation of glass microspheres with rotating electrical arc," *Materials Science and Engineering: B*, Jg. 77, Nr. 2, S. 210–212, 2000, doi: 10.1016/S0921-5107(00)00483-9.
- [70] T. Helling, F. Reischl, A. Rosin, T. Gerdes und W. Krenkel, "Atomization of Borosilicate Glass Melts for the Fabrication of Hollow Glass Microspheres," *Processes*, Jg. 11, Nr. 9, S. 2559, 2023, doi: 10.3390/pr11092559.
- [71] J. Ding, F. Ye, Q. Liu, C. Yang, Y. Gao und B. Zhang, "Co-continuous hollow glass microspheres/epoxy resin syntactic foam prepared by vacuum resin transfer molding," *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, Jg. 38, 19-20, S. 896–909, 2019, doi: 10.1177/0731684419857173.
- [72] P. Wang, S. Zhong, K. Yan, B. Liao und J. Zhang, "Influence of a batch of hollow glass microspheres with different strength grades on the compression strength of syntactic foam," *Composites Science and Technology*, Jg. 223, S. 109442, 2022, doi: 10.1016/j.compscitech.2022.109442.
- [73] S. Dalai, S. Vijayalakshmi, P. Shrivastava, S. P. Sivam und P. Sharma, "Preparation and characterization of hollow glass microspheres (HGMs) for hydrogen storage using urea as a blowing agent," *Microelectronic Engineering*, Jg. 126, S. 65–70, 2014, doi: 10.1016/j.mee.2014.06.017.

- [74] J. E. Shelby, F. C. Raszewski und M. M. Hall, "Glass Microspheres," in *Encyclopedia of electrochemical power sources*, J. Garche, Hg., Amsterdam, Heidelberg: Elsevier Academic Press, 2009, S. 488–492.
- [75] F. Aslani und L. Wang, "Development of strain-hardening lightweight engineered cementitious composites using hollow glass microspheres," *Structural Concrete*, Jg. 21, Nr. 2, S. 673–688, 2020, doi: 10.1002/suco.201900096.
- [76] D. Oreshkin, V. Semenov und T. Rozovskaya, "Properties of Light-weight Extruded Concrete with Hollow Glass Microspheres," *Procedia Engineering*, Jg. 153, S. 638–643, 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.08.214.
- [77] CEMBUREAU, Hg., "Activity Report 2022: The European Cement Association," Mai. 2023.
- [78] N. Mohamad, K. Muthusamy, R. Embong, A. Kusbiantoro und M. H. Hashim, "Environmental impact of cement production and Solutions: A review," *Materials Today: Proceedings*, Jg. 48, S. 741–746, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.02.212.
- [79] United Nations Department of Economic and Social Affairs, *World Urbanization Prospects 2018: Highlights*. Erscheinungsort nicht ermittelbar: United Nations, 2019. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.un-ilibrary.org/content/books/9789210043137###>, ISBN: 9789210043137.
- [80] G. Habert *et al.*, "Environmental impacts and decarbonization strategies in the cement and concrete industries," *Nat Rev Earth Environ*, Jg. 1, Nr. 11, S. 559–573, 2020, doi: 10.1038/s43017-020-0093-3.
- [81] C. Shi, A. F. Jiménez und A. Palomo, "New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement," *Cement and Concrete Research*, Jg. 41, Nr. 7, S. 750–763, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2011.03.016.
- [82] E. Gartner und T. Sui, "Alternative cement clinkers," *Cement and Concrete Research*, Jg. 114, S. 27–39, 2018, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.02.002.
- [83] J. de Brito und R. Kurda, "The past and future of sustainable concrete: A critical review and new strategies on cement-based materials," *Journal of Cleaner Production*, Jg. 281, S. 123558, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.123558.
- [84] Alexander Klein, "Calcium aluminosulfate and expansive cements containing same," US-3155526-A, Nov 3, 1964.
- [85] E. Gartner, "Industrially interesting approaches to "low-CO<sub>2</sub>" cements," *Cement and Concrete Research*, Jg. 34, Nr. 9, S. 1489–1498, 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2004.01.021.
- [86] F. Winnefeld und B. Lothenbach, "Hydration of calcium sulfoaluminate cements — Experimental findings and thermodynamic modelling," *Cement and Concrete Research*, Jg. 40, Nr. 8, S. 1239–1247, 2010, doi: 10.1016/j.cemconres.2009.08.014.
- [87] J. Zhang, G. Li, W. Ye, Y. Chang, Q. Liu und Z. Song, "Effects of ordinary Portland cement on the early properties and hydration of calcium sulfoaluminate cement," *Construction and Building Materials*, Jg. 186, S. 1144–1153, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.008.
- [88] T. Hanein, J.-L. Galvez-Martos und M. N. Bannerman, "Carbon footprint of calcium sulfoaluminate clinker production," *Journal of Cleaner Production*, Jg. 172, S. 2278–2287, 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.11.183.
- [89] Q. Zhou, N. B. Milestone und M. Hayes, "An alternative to Portland Cement for waste encapsulation--the calcium sulfoaluminate cement system," *Journal of hazardous materials*, Jg. 136, Nr. 1, S. 120–129, 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.11.038.

- [90] A. Behnood, K. van Tittelboom und N. de Belie, "Methods for measuring pH in concrete: A review," *Construction and Building Materials*, Jg. 105, S. 176–188, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.12.032.
- [91] O. Na, K. Kim, H. Lee und H. Lee, "Printability and Setting Time of CSA Cement with Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> and Gypsum for Binder Jetting 3D Printing," *Materials (Basel, Switzerland)*, Jg. 14, Nr. 11, S. 2811, 2021, doi: 10.3390/ma14112811.
- [92] S. Galluccio, T. Beirau und H. Pöllmann, "Maximization of the reuse of industrial residues for the production of eco-friendly CSA-belite clinker," *Construction and Building Materials*, Jg. 208, S. 250–257, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.02.148.
- [93] L. Zhang und F. P. Glasser, "Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24 h," *Advances in Cement Research*, Jg. 14, Nr. 4, S. 141–155, 2002, doi: 10.1680/adcr.2002.14.4.141.
- [94] Y. Briki, M. Zajac, M. B. Haha und K. Scrivener, "Impact of limestone fineness on cement hydration at early age," *Cement and Concrete Research*, Jg. 147, S. 106515, 2021, doi: 10.1016/j.cemconres.2021.106515.
- [95] P. Chaunsali und P. Mondal, "Influence of Calcium Sulfoaluminate (CSA) Cement Content on Expansion and Hydration Behavior of Various Ordinary Portland Cement-CSA Blends," *J. Am. Ceram. Soc.*, Jg. 98, Nr. 8, S. 2617–2624, 2015, doi: 10.1111/jace.13645.
- [96] F. Bullerjahn, M. Zajac und M. Ben Haha, "CSA raw mix design: effect on clinker formation and reactivity," *Mater Struct*, Jg. 48, Nr. 12, S. 3895–3911, 2015, doi: 10.1617/s11527-014-0451-z.
- [97] C. Wang und M. Song, "Influence of Water-Cement Ratio and Type of Mixing Water on the Early Hydration Performance of Calcium Sulphoaluminate (CSA) Cement," *Advances in Materials Science and Engineering*, Jg. 2021, Nr. 1, 2021, Art. Nr. 5557763, doi: 10.1155/2021/5557763.
- [98] B. Lothenbach, C. A. Geiger, E. Dachs, F. Winnefeld und A. Pisch, "Thermodynamic properties and hydration behavior of ye'elimite," *Cement and Concrete Research*, Jg. 162, S. 106995, 2022, doi: 10.1016/j.cemconres.2022.106995.
- [99] S. Allevi, M. Marchi, F. Scotti, S. Bertini und C. Cosentino, "Hydration of calcium sulphoaluminate clinker with additions of different calcium sulphate sources," *Mater Struct*, Jg. 49, 1-2, S. 453–466, 2016, doi: 10.1617/s11527-014-0510-5.
- [100] A. Moore und H. F. W. Taylor, "Crystal Structure of Ettringite," *Nature*, Jg. 218, Nr. 5146, S. 1048–1049, 1968, doi: 10.1038/2181048a0.
- [101] S. M. Clark, B. Colas, M. Kunz, S. Speziale und P. Monteiro, "Effect of pressure on the crystal structure of ettringite," *Cement and Concrete Research*, Jg. 38, Nr. 1, S. 19–26, 2008, doi: 10.1016/j.cemconres.2007.08.029.
- [102] M. R. Hartman und R. Berliner, "Investigation of the structure of ettringite by time-of-flight neutron powder diffraction techniques," *Cement and Concrete Research*, Jg. 36, Nr. 2, S. 364–370, 2006, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.08.004.
- [103] B. Chen, F. Kuznik, M. Horgnies, K. Johannes, V. Morin und E. Gengembre, "Physicochemical properties of ettringite/meta-ettringite for thermal energy storage: Review," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Jg. 193, S. 320–334, 2019, doi: 10.1016/j.solmat.2018.12.013.
- [104] Q. Zhou, E. E. Lachowski und F. P. Glasser, "Metaettringite, a decomposition product of ettringite," *Cement and Concrete Research*, Jg. 34, Nr. 4, S. 703–710, 2004, doi: 10.1016/j.cemconres.2003.10.027.

- [105] F. Xi *et al.*, "Substantial global carbon uptake by cement carbonation," *Nature Geosci*, Jg. 9, Nr. 12, S. 880–883, 2016, doi: 10.1038/ngeo2840.
- [106] T. Nishikawa, K. Suzuki, S. Ito, K. Sato und T. Takebe, "Decomposition of synthesized ettringite by carbonation," *Cement and Concrete Research*, Jg. 22, Nr. 1, S. 6–14, 1992, doi: 10.1016/0008-8846(92)90130-N.
- [107] C. Rodriguez-Navarro, T. Ilić, E. Ruiz-Agudo und K. Elert, "Carbonation mechanisms and kinetics of lime-based binders: An overview," *Cement and Concrete Research*, Jg. 173, S. 107301, 2023, doi: 10.1016/j.cemconres.2023.107301.
- [108] B. Šavija und M. Luković, "Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities," *Construction and Building Materials*, Jg. 117, S. 285–301, 2016, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.04.138.
- [109] S. Steiner, B. Lothenbach, T. Proske, A. Borgschulte und F. Winnefeld, "Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite," *Cement and Concrete Research*, Jg. 135, S. 106116, 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106116.
- [110] E. T. Stepkowska, J. L. Pérez-Rodríguez, M. J. Sayagués und J. M. Martínez-Blanes, "Calcite, vaterite and aragonite forming on cement hydration from liquid and gaseous phase," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Jg. 73, Nr. 1, S. 247–269, 2003, doi: 10.1023/A:1025158213560.
- [111] B. Chen, M. Horgnies, B. Huet, V. Morin, K. Johannes und F. Kuznik, "Comparative kinetics study on carbonation of ettringite and meta-ettringite based materials," *Cement and Concrete Research*, Jg. 137, S. 106209, 2020, doi: 10.1016/j.cemconres.2020.106209.
- [112] K. Ndiaye, M. Cyr und S. Ginestet, "Durability and stability of an ettringite-based material for thermal energy storage at low temperature," *Cement and Concrete Research*, Jg. 99, S. 106–115, 2017, doi: 10.1016/j.cemconres.2017.05.001.
- [113] N. Beaupere, A. Malley-Ernewein, T. Nahhas, S. Ginestet, G. Samson und M. Cyr, "Experimental study of a thermochemical energy storage system operating at low temperature with ettringite-based materials," *Solar Energy*, Jg. 282, S. 112927, 2024, doi: 10.1016/j.solener.2024.112927.
- [114] DIBt - Deutsche Institut für Bautechnik, *Allgemeine bauaufsichtliche Zulassung: Z-3.16-2176*, Portland-Schiefer-Kalkstein-CSA-Zement "Rapido 4R"
- [115] DIBt - Deutsche Institut für Bautechnik, *Allgemeine bauaufsichtliche Zulassung: Z.-3.15-2130*, Beton mit Zement auf Calciumsulfoaluminatbasis "Next Base SR03" nach ETA-13/0417.
- [116] *DIN EN 197-1:2011-11, Zement - Teil 1: Zusammensetzung, Anforderungen und Konformitätskriterien von Normalzement*, Berlin.
- [117] S. Zelder, A. Rosin, D. Helling, T. Gerdes, F. Scharfe und S. Schafföner, "Mineral Composite Plaster Containing Hollow Glass Microspheres and CSA Cement for Building Insulation," *Applied Sciences*, Jg. 12, Nr. 3, S. 1152, 2022, doi: 10.3390/app12031152.
- [118] *Beiträge der Konferenz für neue Materialien im Bauwesen am 31. Januar 2018 in Berlin: HighTechMatBau - Neue Werkstoffe für urbane Infrastrukturen*, Deutscher Ausschuss für Stahlbeton und Fraunhofer IRB-Verlag, 1. Aufl. Stuttgart: Fraunhofer IRB Verlag, 2018.
- [119] Franken Maxit GmbH & Co. "Maxit eco 72 spritzbare Außendämmung." Zugriff am: 4. Dezember 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://docs.maxit.de/procat/assets/images/TM-DE-GEECO72.pdf>

- [120] DIN EN 14487-1:2023-03, *Spritzbeton\_ - Teil\_1: Begriffe, Festlegungen und Konformität*, Berlin.
- [121] Betontechnische Daten. "Herstellung von Spritzbeton." Zugriff am: 24. April 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.betontechnische-daten.de/de/betonanwendungen/spritzbeton/herstellung>
- [122] J. Kaufmann, K. Frech, P. Schuetz und B. Münch, "Rebound and orientation of fibers in wet sprayed concrete applications," *Construction and Building Materials*, Jg. 49, S. 15–22, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.07.051.
- [123] S. A. Austin, C. I. Goodier und P. J. Robins, "Low-volume wet-process sprayed concrete: pumping and spraying," *Mater Struct*, Jg. 38, Nr. 2, S. 229–237, 2005, doi: 10.1007/BF02479348.
- [124] L. Chen, G. Ma, G. Liu und Z. Liu, "Effect of pumping and spraying processes on the rheological properties and air content of wet-mix shotcrete with various admixtures," *Construction and Building Materials*, Jg. 225, S. 311–323, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.104.
- [125] L. Chen, Z. Sun, G. Liu, G. Ma und X. Liu, "Spraying characteristics of mining wet shotcrete," *Construction and Building Materials*, Jg. 316, S. 125888, 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125888.
- [126] S. A. Austin, P. J. Robins und C. I. Goodier, "The performance of hardened wet-process sprayed mortars," *Magazine of Concrete Research*, Jg. 52, Nr. 3, S. 195–208, 2000, doi: 10.1680/macr.2000.52.3.195.
- [127] C. I. Goodier, S. A. Austin und P. J. Robins, "Low-volume wet-process sprayed concrete: hardened properties," *Mater Struct*, Jg. 41, Nr. 1, S. 99–111, 2007, doi: 10.1617/s11527-007-9222-4.
- [128] Putzmeister. "Kompakte Mischpumpe mit großem Vorratstrichter: MP25." Zugriff am: 24. April 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.pmmortar.com/product-detail/-/product/318/mp-25?referer=/produkte/-/product-navigation/mixer-pumps>
- [129] I. Galan, A. Baldermann, W. Kusterle, M. Dietzel und F. Mittermayr, "Durability of shotcrete for underground support– Review and update," *Construction and Building Materials*, Jg. 202, S. 465–493, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.151.
- [130] C. Paglia, F. Wombacher und H. Böhni, "The influence of alkali-free and alkaline shotcrete accelerators within cement systems," *Cement and Concrete Research*, Jg. 31, Nr. 6, S. 913–918, 2001, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00509-9.
- [131] M. J. Garba *et al.*, "Effect of accelerators on the long-term performance of shotcrete and its improvement strategies: A review," *Journal of Building Engineering*, Jg. 89, S. 109364, 2024, doi: 10.1016/j.jobbe.2024.109364.
- [132] H. Yu, L. Wu, W. V. Liu und Y. Pourrahimian, "Effects of fibers on expansive shotcrete mixtures consisting of calcium sulfoaluminate cement, ordinary Portland cement, and calcium sulfate," *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, Jg. 10, Nr. 2, S. 212–221, 2018, doi: 10.1016/j.jrmge.2017.12.001.
- [133] P. Li, Z. Zhou, L. Chen, G. Liu und W. Xiao, "Research on Dust Suppression Technology of Shotcrete Based on New Spray Equipment and Process Optimization," *Advances in Civil Engineering*, Jg. 2019, Nr. 1, 2019, Art. Nr. 4831215, doi: 10.1155/2019/4831215.

- [134] L. Chen, Y. Ma, M. Ghaleb und G. Liu, "Study on dust pollution law and ventilation optimization of roadway excavation and shotcrete simultaneous operation," *Journal of Cleaner Production*, Jg. 379, S. 134744, 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.134744.
- [135] *Technische Regeln für Gefahrstoffe - TRGS 900*, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA), Dez. 2025.
- [136] S. A. Shanshal und H. K. Al-Qazaz, "Consequences of cement dust exposure on pulmonary function in cement factory workers," *American journal of industrial medicine*, Jg. 64, Nr. 3, S. 192–197, 2021, doi: 10.1002/ajim.23211.
- [137] K.-C. Nordby *et al.*, "Exposure to thoracic dust, airway symptoms and lung function in cement production workers," *The European respiratory journal*, Jg. 38, Nr. 6, S. 1278–1286, 2011, doi: 10.1183/09031936.00007711.
- [138] J. Armengaud, G. Casaux-Ginestet, M. Cyr, B. Husson und M. Jolin, "Characterization of fresh dry-mix shotcrete and correlation to rebound," *Construction and Building Materials*, Jg. 135, S. 225–232, 2017, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.12.220.
- [139] C. Su, Z. Wu und X. Zheng, "Analysis of Rebound Rate of Wet Shotcrete Based on Experiment and Discrete Element Method," *Shock and Vibration*, Jg. 2022, S. 1–10, 2022, doi: 10.1155/2022/1840580.
- [140] G. Pan, P. Li, L. Chen und G. Liu, "A study of the effect of rheological properties of fresh concrete on shotcrete-rebound based on different additive components," *Construction and Building Materials*, Jg. 224, S. 1069–1080, 2019, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2019.07.060.
- [141] G. Girmscheid, *Baubetrieb und Bauverfahren im Tunnelbau: 2. Auflage*. Berlin: Ernst & Sohn, 2008. [Online]. Verfügbar unter: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783433600191##>, ISBN: 3433600198.
- [142] G. Liu, W. Cheng, L. Chen, G. Pan und Z. Liu, "Rheological properties of fresh concrete and its application on shotcrete," *Construction and Building Materials*, Jg. 243, S. 118180, 2020, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118180.
- [143] A. A. Tracton, Hg. *Coatings technology handbook*, 3. Aufl. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2006.
- [144] S. M. Saad, Z. Policova und A. W. Neumann, "Design and accuracy of pendant drop methods for surface tension measurement," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Jg. 384, 1-3, S. 442–452, 2011, doi: 10.1016/j.colsurfa.2011.05.002.
- [145] R. J. Hunter, *Foundations of colloid science*, 2. Aufl. Oxford: Oxford Univ. Press, 2004, ISBN: 9780198505020.
- [146] D. K. Owens und R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers," *J of Applied Polymer Sci*, Jg. 13, Nr. 8, S. 1741–1747, 1969, doi: 10.1002/app.1969.070130815.
- [147] E. Chibowski und L. Holysz, "Use of the Washburn equation for surface free energy determination," *Langmuir*, Jg. 8, Nr. 2, S. 710–716, 1992, doi: 10.1021/la00038a066.
- [148] P. K. Sharma und K. H. Rao, "Analysis of different approaches for evaluation of surface energy of microbial cells by contact angle goniometry," *Advances in colloid and interface science*, Jg. 98, Nr. 3, S. 341–463, 2002, doi: 10.1016/S0001-8686(02)00004-0.
- [149] L. A. Girifalco und R. J. Good, "A Theory for the Estimation of Surface and Interfacial Energies. I. Derivation and Application to Interfacial Tension," *J. Phys. Chem.*, Jg. 61, Nr. 7, S. 904–909, 1957, doi: 10.1021/j150553a013.

- [150] L. Makkonen und J. Kurkela, "Another look at the interfacial interaction parameter," *Journal of colloid and interface science*, Jg. 529, S. 243–246, 2018, doi: 10.1016/j.jcis.2018.06.015.
- [151] P. Becher, "Interaction parameter calculations from contact angle data," *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 59, Nr. 3, S. 429–432, 1977, doi: 10.1016/0021-9797(77)90036-4.
- [152] D. H. Kaelble, "Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids," *The Journal of Adhesion*, Jg. 2, Nr. 2, S. 66–81, 1970, doi: 10.1080/0021846708544582.
- [153] W. Rabel, "Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren," *Farbe und Lack*, Jg. 77, Nr. 10, S. 997–1005, 1971.
- [154] S. Wu, "Calculation of interfacial tension in polymer systems," *J. polym. sci., C Polym. symp.*, Jg. 34, Nr. 1, S. 19–30, 1971, doi: 10.1002/polc.5070340105.
- [155] C. J. van Oss, R. J. Good und M. K. Chaudhury, "Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles," *Langmuir*, Jg. 4, Nr. 4, S. 884–891, 1988, doi: 10.1021/la00082a018.
- [156] T. T. Chau, "A review of techniques for measurement of contact angles and their applicability on mineral surfaces," *Minerals Engineering*, Jg. 22, Nr. 3, S. 213–219, 2009, doi: 10.1016/j.mineng.2008.07.009.
- [157] A. B. D. Cassie und S. Baxter, "Wettability of porous surfaces," *Trans. Faraday Soc.*, Jg. 40, S. 546, 1944, doi: 10.1039/tf9444000546.
- [158] R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water," *Ind. Eng. Chem.*, Jg. 28, Nr. 8, S. 988–994, 1936, doi: 10.1021/ie50320a024.
- [159] D. C. Pease, "The Significance of the Contact Angle in Relation to the Solid Surface," *J. Phys. Chem.*, Jg. 49, Nr. 2, S. 107–110, 1945, doi: 10.1021/j150440a007.
- [160] L. Gao und T. J. McCarthy, "How Wenzel and Cassie were wrong," *Langmuir*, Nr. 7, S. 3762–3765, 2007, doi: 10.1021/la062634a.
- [161] C. W. Extrand, "Contact Angles and Hysteresis on Surfaces with Chemically Heterogeneous Islands," *Langmuir*, Jg. 19, Nr. 9, S. 3793–3796, 2003, doi: 10.1021/la0268350.
- [162] H. Y. Erbil, "The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: A review," *Surface Science Reports*, Jg. 69, Nr. 4, S. 325–365, 2014, doi: 10.1016/j.surfrep.2014.09.001.
- [163] D. Zhang, J. Flory, S. Panmai, U. Batra und M. Kaufman, "Wettability of pharmaceutical solids: its measurement and influence on wet granulation," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Jg. 206, 1-3, S. 547–554, 2002, doi: 10.1016/S0927-7757(02)00091-2.
- [164] A. Roman-Gutierrez, J. Sabathier, S. Guilbert, L. Galet und B. Cuq, "Characterization of the surface hydration properties of wheat flours and flour components by the measurement of contact angle," *Powder Technology*, Jg. 129, 1-3, S. 37–45, 2003, doi: 10.1016/S0032-5910(02)00154-7.
- [165] G. Lefebvre, L. Galet und A. Chamayou, "Dry coating of talc particles with fumed silica: Influence of the silica concentration on the wettability and dispersibility of the composite particles," *Powder Technology*, Jg. 208, Nr. 2, S. 372–377, 2011, doi: 10.1016/j.powtec.2010.08.031.
- [166] C. Dahlberg, A. Millqvist-Fureby und M. Schuleit, "Surface composition and contact angle relationships for differently prepared solid dispersions," *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, Jg. 70, Nr. 2, S. 478–485, 2008, doi: 10.1016/j.ejpb.2008.05.026.

- [167] V. Puri, A. K. Dantuluri, M. Kumar, N. Karar und A. K. Bansal, "Wettability and surface chemistry of crystalline and amorphous forms of a poorly water soluble drug," *European journal of pharmaceutical sciences : official journal of the European Federation for Pharmaceutical Sciences*, Jg. 40, Nr. 2, S. 84–93, 2010, doi: 10.1016/j.ejps.2010.03.003.
- [168] N. M. Ahfat, G. Buckton, R. Burrows und M. D. Ticehurst, "An exploration of inter-relationships between contact angle, inverse phase gas chromatography and triboelectric charging data," *European journal of pharmaceutical sciences : official journal of the European Federation for Pharmaceutical Sciences*, Jg. 9, Nr. 3, S. 271–276, 2000, doi: 10.1016/s0928-0987(99)00063-9.
- [169] X. He, M. R. Barone, P. J. Marsac und D. C. Sperry, "Development of a rapidly dispersing tablet of a poorly wettable compound: formulation DOE and mechanistic study of effect of formulation excipients on wetting of celecoxib," *International journal of pharmaceuticals*, Jg. 353, 1-2, S. 176–186, 2008, doi: 10.1016/j.ijpharm.2007.11.045.
- [170] J. Y. Y. Heng, A. Bismarck und D. R. Williams, "Anisotropic surface chemistry of crystalline pharmaceutical solids," *AAPS PharmSciTech*, Jg. 7, Nr. 4, S. 84, 2006, doi: 10.1208/pt070484.
- [171] V. Karde und C. Ghoroi, "Influence of surface modification on wettability and surface energy characteristics of pharmaceutical excipient powders," *International journal of pharmaceuticals*, Jg. 475, 1-2, S. 351–363, 2014, doi: 10.1016/j.ijpharm.2014.09.002.
- [172] C. A. Prestidge und G. Tsatouhas, "Wettability studies of morphine sulfate powders," *International journal of pharmaceuticals*, Jg. 198, Nr. 2, S. 201–212, 2000, doi: 10.1016/S0378-5173(00)00341-0.
- [173] M. Lazghab, K. Saleh, I. Pezron, P. Guigon und L. Komunjer, "Wettability assessment of finely divided solids," *Powder Technology*, Jg. 157, 1-3, S. 79–91, 2005, doi: 10.1016/j.powtec.2005.05.014.
- [174] R. Holm, S. Borkenfelt, M. Allesø, J. E. T. Andersen, S. Beato und P. Holm, "Investigation of surface porosity measurements and compaction pressure as means to ensure consistent contact angle determinations," *International journal of pharmaceuticals*, Jg. 498, 1-2, S. 355–361, 2016, doi: 10.1016/j.ijpharm.2015.12.022.
- [175] G. Buckton und J. M. Newton, "Assessment of the wettability of powders by use of compressed powder discs," *Powder Technology*, Jg. 46, 2-3, S. 201–208, 1986, doi: 10.1016/0032-5910(86)80027-4.
- [176] J. Shang, M. Flury, J. B. Harsh und R. L. Zollars, "Comparison of different methods to measure contact angles of soil colloids," *Journal of colloid and interface science*, Jg. 328, Nr. 2, S. 299–307, 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2008.09.039.
- [177] A. Alghunaim, S. Kirdponpattara und B. Z. Newby, "Techniques for determining contact angle and wettability of powders," *Powder Technology*, Jg. 287, S. 201–215, 2016, doi: 10.1016/j.powtec.2015.10.002.
- [178] D. A. Moncrieff, P. R. Barker und V. N. E. Robinson, "Electron scattering by gas in the scanning electron microscope," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Jg. 12, Nr. 4, S. 481–488, 1979, doi: 10.1088/0022-3727/12/4/005.
- [179] D. A. Moncrieff, V. N. E. Robinson und L. B. Harris, "Charge neutralisation of insulating surfaces in the SEM by gas ionisation," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Jg. 11, Nr. 17, S. 2315–2325, 1978, doi: 10.1088/0022-3727/11/17/002.

- [180] G. D. Danilatos und V. N. E. Robinson, "Principles of scanning electron microscopy at high specimen chamber pressures," *Scanning*, Jg. 2, Nr. 2, S. 72–82, 1979, doi: 10.1002/sca.4950020202.
- [181] D. A. Lange, K. Sujata und H. M. Jennings, "Observations of wet cement using electron microscopy," *Ultramicroscopy*, Jg. 37, 1-4, S. 234–238, 1991, doi: 10.1016/0304-3991(91)90021-W.
- [182] C. M. Neubauer und H. M. Jennings, "The role of the environmental scanning electron microscope in the investigation of cement-based materials," *Scanning*, Jg. 18, Nr. 7, S. 515–521, 1996, doi: 10.1002/sca.1996.4950180708.
- [183] N. H. Vonk, S. van Weele, G. Slokker, M. P. F. H. L. van Maris und J. P. M. Hoefnagels, "Challenges and solutions of environmental scanning electron microscopy characterisation of biomaterials: Application to hygro-expansion of paper," *Strain*, Jg. 59, Nr. 4, 2023, Art. Nr. e12440, doi: 10.1111/str.12440.
- [184] M. P. Rossi, H. Ye, Y. Gogotsi, S. Babu, P. Ndungu und J.-C. Bradley, "Environmental Scanning Electron Microscopy Study of Water in Carbon Nanopipes," *Nano Lett.*, Jg. 4, Nr. 5, S. 989–993, 2004, doi: 10.1021/nl049688u.
- [185] S. E. Kirk, J. N. Skepper und A. M. Donald, "Application of environmental scanning electron microscopy to determine biological surface structure," *Journal of Microscopy*, Jg. 233, Nr. 2, S. 205–224, 2009, doi: 10.1111/j.1365-2818.2009.03111.x.
- [186] R. de Souza Castoldi, M. Liebscher, Silva de Souza, Lourdes Maria, V. Mechtcherine, R. Prioli Menezes und F. de Andrade Silva, "Effect of polymeric fiber coating on the mechanical performance, water absorption, and interfacial bond with cement-based matrices," *Construction and Building Materials*, Jg. 404, S. 133222, 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.133222.
- [187] A. H. Alshammari, M. Alshammari, M. Ibrahim, K. Alshammari und T. A. M. Taha, "Processing polymer film nanocomposites of polyvinyl chloride – Polyvinylpyrrolidone and MoO<sub>3</sub> for optoelectronic applications," *Optics & Laser Technology*, Jg. 168, S. 109833, 2024, doi: 10.1016/j.optlastec.2023.109833.
- [188] M. Heuser, A. Zankel, C. Mayrhofer, K. Reincke, B. Langer und W. Grellmann, "Characterisation of the opening behavior of multilayer films with cohesive failure mechanism by in situ peel tests in the ESEM," *Journal of Plastic Film & Sheeting*, Jg. 38, Nr. 1, S. 147–172, 2022, doi: 10.1177/87560879211025572.
- [189] G. D. Danilatos, "Introduction to the ESEM instrument," *Microscopy research and technique*, Jg. 25, 5-6, S. 354–361, 1993, doi: 10.1002/jemt.1070250503.
- [190] M. Mazumder, R. Ahmed, A. Wajahat Ali und S.-J. Lee, "SEM and ESEM techniques used for analysis of asphalt binder and mixture: A state of the art review," *Construction and Building Materials*, Jg. 186, S. 313–329, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.07.126.
- [191] H. Fitzek, H. Schroettner, J. Wagner, F. Hofer und J. Rattenberger, "Experimental evaluation of environmental scanning electron microscopes at high chamber pressure," *Journal of Microscopy*, Jg. 260, Nr. 2, S. 133–139, 2015, doi: 10.1111/jmi.12275.
- [192] L. Muscariello *et al.*, "A critical overview of ESEM applications in the biological field," *Journal of cellular physiology*, Jg. 205, Nr. 3, S. 328–334, 2005, doi: 10.1002/jcp.20444.
- [193] A. M. Donald, "The use of environmental scanning electron microscopy for imaging wet and insulating materials," *Nature materials*, Jg. 2, Nr. 8, S. 511–516, 2003, doi: 10.1038/nmat898.

- [194] D. J. Stokes, "Recent advances in electron imaging, image interpretation and applications: environmental scanning electron microscopy," *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, Jg. 361, Nr. 1813, S. 2771–2787, 2003, doi: 10.1098/rsta.2003.1279.
- [195] Z. Zhang, Y. Zhou, X. Zhu, L. Fei, H. Huang und Y. Wang, "Applications of ESEM on Materials Science: Recent Updates and a Look Forward," *Small Methods*, Jg. 4, Nr. 2, 2020, Art. Nr. 1900588, doi: 10.1002/smt.201900588.
- [196] P. Meredith, A. M. Donald und B. Thiel, "Electron-gas interactions in the environmental scanning electron microscopes gaseous detector," *Scanning*, Jg. 18, Nr. 7, S. 467–473, 1996, doi: 10.1002/sca.1996.4950180701.
- [197] R. E. Cameron und A. M. Donald, "Minimizing sample evaporation in the environmental scanning electron microscope," *Journal of Microscopy*, Jg. 173, Nr. 3, S. 227–237, 1994, doi: 10.1111/j.1365-2818.1994.tb03445.x.
- [198] B. Klemczak und M. Batog, "Heat of hydration of low-clinker cements," *J Therm Anal Calorim*, Jg. 123, Nr. 2, S. 1351–1360, 2016, doi: 10.1007/s10973-015-4782-y.
- [199] J. Zhang *et al.*, "Intrinsic Wettability in Pristine Graphene," *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, Jg. 34, Nr. 6, e2103620, 2022, doi: 10.1002/adma.202103620.
- [200] N. A. Stelmashenko, J. P. Craven, A. M. Donald, E. M. Terentjev und B. L. Thiel, "Topographic contrast of partially wetting water droplets in environmental scanning electron microscopy," *Journal of Microscopy*, Jg. 204, Pt 2, S. 172–183, 2001, doi: 10.1046/j.1365-2818.2001.00953.x.
- [201] L. M. Jenkins und A. M. Donald, "Contact Angle Measurements on Fibers in the Environmental Scanning Electron Microscope," *Langmuir*, Jg. 15, Nr. 22, S. 7829–7835, 1999, doi: 10.1021/la990071f.
- [202] K. Al-Naimi *et al.*, "Micro-scale wettability of carbonate rocks via high-resolution ESEM imaging," *Results in Physics*, Jg. 52, S. 106871, 2023, doi: 10.1016/j.rinp.2023.106871.
- [203] A. Liukkonen, "Contact angle of water on paper components: Sessile drops versus environmental scanning electron microscope measurements," *Scanning*, Jg. 19, Nr. 6, S. 411–415, 1997, doi: 10.1002/sca.4950190604.
- [204] Z. Ye und M. Mizutani, "Apparent contact angle of curved and structured surfaces," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Jg. 677, S. 132337, 2023, doi: 10.1016/j.colsurfa.2023.132337.
- [205] M. Brugnara, C. Della Volpe, S. Siboni und D. Zeni, "Contact angle analysis on polymethylmethacrylate and commercial wax by using an environmental scanning electron microscope," *Scanning*, Jg. 28, Nr. 5, S. 267–273, 2006, doi: 10.1002/sca.4950280504.
- [206] R. Lucas, "Ueber das Zeitgesetz des kapillaren Aufstiegs von Flüssigkeiten," *Colloid Polym Sci*, Jg. 23, Nr. 1, S. 15–22, 1918, doi: 10.1007/BF01461107.
- [207] E. W. Washburn, "The Dynamics of Capillary Flow," *Phys. Rev.*, Jg. 17, Nr. 3, S. 273–283, 1921.
- [208] S. Kirdponpattara, M. Phisalaphong und B. Z. Newby, "Applicability of Washburn capillary rise for determining contact angles of powders/porous materials," *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 397, S. 169–176, 2013, doi: 10.1016/j.jcis.2013.01.033.

- [209] A. Siebold, A. Walliser, M. Nardin, M. Oppliger und J. Schultz, "Capillary Rise for Thermodynamic Characterization of Solid Particle Surface," *Journal of colloid and interface science*, Jg. 186, Nr. 1, S. 60–70, 1997, doi: 10.1006/jcis.1996.4640.
- [210] B. Wei, Q. Chang und C. Yan, "Wettability determined by capillary rise with pressure increase and hydrostatic effects," *Journal of colloid and interface science*, Jg. 376, Nr. 1, S. 307–311, 2012, doi: 10.1016/j.jcis.2012.02.072.
- [211] R. H. Mills, D. J. Gardner und R. Wimmer, "Inverse gas chromatography for determining the dispersive surface free energy and acid–base interactions of sheet molding compound—Part II 14 Ligno-cellulosic fiber types for possible composite reinforcement," *J of Applied Polymer Sci*, Jg. 110, Nr. 6, S. 3880–3888, 2008, doi: 10.1002/app.28956.
- [212] E. Papirer, H. Balard und A. Vidal, "Inverse gas chromatography: A valuable method for the surface characterization of fillers for polymers (glass fibres and silicas)," *European Polymer Journal*, Jg. 24, Nr. 8, S. 783–790, 1988, doi: 10.1016/0014-3057(88)90015-8.
- [213] J. Schultz und L. Lavielle, "Interfacial Properties of Carbon Fiber—Epoxy Matrix Composites," in *Inverse gas chromatography: Characterization of polymers and other materials : developed from a symposium sponsored by the Division of Polymeric Materials: Science and Engineering of the American Chemical Society ... at the Third Chemical Congress of North America (195th national meeting of the American Chemical Society), Toronto, Ontario, Canada, June 5 - 11, 1988* (ACS Symposium Series 391), D. R. Lloyd, Hg., Washington, DC: American Chemical Society, 1989, S. 185–202.
- [214] R. Calvet, S. Del Confetto, H. Balard, E. Brendlé und J.-B. Donnet, "Study of the interaction polybutadiene/fillers using inverse gas chromatography," *Journal of chromatography. A*, Jg. 1253, S. 164–170, 2012, doi: 10.1016/j.chroma.2012.07.002.
- [215] P. Mukhopadhyay und H. P. Schreiber, "Inverse gas chromatography for polymer surface characterization above and below T<sub>g</sub>," *Macromolecules*, Jg. 26, Nr. 24, S. 6391–6396, 1993, doi: 10.1021/ma00076a014.
- [216] J. F. Gamble *et al.*, "Surface energy analysis as a tool to probe the surface energy characteristics of micronized materials—a comparison with inverse gas chromatography," *International journal of pharmaceutics*, Jg. 422, 1-2, S. 238–244, 2012, doi: 10.1016/j.ijpharm.2011.11.002.
- [217] M. Nardin und E. Papirer, "Relationship between vapor pressure and surface energy of liquids: Application to inverse gas chromatography," *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 137, Nr. 2, S. 534–545, 1990, doi: 10.1016/0021-9797(90)90426-O.
- [218] K. Dettmer-Wilde, W. Engewald und M. Adahchour, Hg. *Practical gas chromatography: A comprehensive reference*. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014.
- [219] H. P. Schreiber und D. R. Lloyd, "Overview of Inverse Gas Chromatography," Jg. 391, S. 1–10, doi: 10.1021/bk-1989-0391.ch001.
- [220] T. M. McGinitie, B. R. Karolat, C. Whale und J. J. Harynuk, "Influence of carrier gas on the prediction of gas chromatographic retention times based on thermodynamic parameters," *Journal of chromatography. A*, Jg. 1218, Nr. 21, S. 3241–3246, 2011, doi: 10.1016/j.chroma.2010.09.068.
- [221] B. Strzemiecka, J. Kołodziejek, M. Kasperkowiak und A. Voelkel, "Influence of relative humidity on the properties of examined materials by means of inverse gas chromatography," *Journal of chromatography. A*, Jg. 1271, Nr. 1, S. 201–206, 2013, doi: 10.1016/j.chroma.2012.11.037.

- [222] S. Mohammadi-Jam und K. E. Waters, "Inverse gas chromatography applications: a review," *Advances in colloid and interface science*, Jg. 212, S. 21–44, 2014, doi: 10.1016/j.cis.2014.07.002.
- [223] F. Thielmann, "Introduction into the characterisation of porous materials by inverse gas chromatography," *Journal of Chromatography A*, Jg. 1037, 1-2, S. 115–123, 2004, doi: 10.1016/j.chroma.2004.03.060.
- [224] A. Voelkel, B. Strzemieska, K. Adamska und K. Milczewska, "Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data," *Journal of chromatography. A*, Jg. 1216, Nr. 10, S. 1551–1566, 2009, doi: 10.1016/j.chroma.2008.10.096.
- [225] S. Bensalem, B. Hamdi, S. Del Confetto und R. Calvet, "Characterization of surface properties of chitosan/bentonite composites beads by inverse gas chromatography," *International Journal of Biological Macromolecules*, Jg. 166, S. 1448–1459, 2021, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.11.024.
- [226] B. Charmas und R. Lebeda, "Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid surfaces. Application of inverse gas chromatography in the studies of energetic heterogeneity of adsorbents," *Journal of Chromatography A*, Jg. 886, 1-2, S. 133–152, 2000, doi: 10.1016/S0021-9673(00)00432-5.
- [227] G. M. Dorris und D. G. Gray, "Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers," *Journal of Colloid and Interface Science*, Jg. 77, Nr. 2, S. 353–362, 1980, doi: 10.1016/0021-9797(80)90304-5.
- [228] W. Wang, Q. Hua, Y. Sha, Da Wu, S. Zheng und B. Liu, "Surface properties of solid materials measured by modified inverse gas chromatography," *Talanta*, Jg. 112, S. 69–72, 2013, doi: 10.1016/j.talanta.2013.03.040.
- [229] H. E. Newell, G. Buckton, D. A. Butler, F. Thielmann und D. R. Williams, "The use of inverse phase gas chromatography to measure the surface energy of crystalline, amorphous, and recently milled lactose," *Pharmaceutical research*, Jg. 18, Nr. 5, S. 662–666, 2001, doi: 10.1023/a:1011089511959.
- [230] J. Schultz, L. Lavielle und C. Martin, "The Role of the Interface in Carbon Fibre-Epoxy Composites," *The Journal of Adhesion*, Jg. 23, Nr. 1, S. 45–60, 1987, doi: 10.1080/00218468708080469.
- [231] N. Doebelin und R. Kleeberg, "Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN," *Journal of applied crystallography*, Jg. 48, Pt 5, S. 1573–1580, 2015, doi: 10.1107/S1600576715014685.
- [232] R. Schmidt *et al.*, "Hydrocarbons," in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Weinheim, Wiley online library: Wiley-VCH, 2010, S. 1–74.
- [233] *DIN EN 196-1:2016-11, Prüfverfahren für Zement - Teil 1: Bestimmung der Festigkeit*, Berlin.
- [234] L. Coppola, D. Coffetti und E. Crotti, "Use of tartaric acid for the production of sustainable Portland-free CSA-based mortars," *Construction and Building Materials*, Jg. 171, S. 243–249, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.03.137.
- [235] S. Luo, G. Zhang, X. Wang und Z. Zhang, "Investigation on the effects of EVA on the early hydration of calcium sulfoaluminate cement," *Construction and Building Materials*, Jg. 466, S. 140348, 2025, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2025.140348.

- [236] L. Patural, P. Marchal, A. Govin, P. Grosseau, B. Ruot und O. Devès, "Cellulose ethers influence on water retention and consistency in cement-based mortars," *Cement and Concrete Research*, Jg. 41, Nr. 1, S. 46–55, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.09.004.
- [237] L. Gu *et al.*, "Temperature-dependent water retention and bleeding of fresh cement-based materials with VEAs," *Cement and Concrete Composites*, Jg. 130, S. 104539, 2022, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104539.
- [238] Wetterkontor. "Weterrückblick Zwiesel (Bayerischer Wald, 612 m)." Zugriff am: 26. Juli 2024. [Online]. Verfügbar unter: <https://www.wetterkontor.de/de/wetter/deutschland/rueckblick.asp?id=217>
- [239] O. Steffens *et al.*, *Hg. MAGGIE: Energetische Modernisierung des genossenschaftlichen Wohnquartiers Margaretenau in Regensburg: Musterlösungen für solaroptimiertes Wohnen mit innovativen solaraktiven Baukonstruktionen und einem KI-gestützten Energiemanagement für eine netzdienliche, emissionsarme Strom- und Wärmelogistik: Ergebnisbericht*, 1. Aufl. Regensburg: Ostbayerische Technische Hochschule Regensburg, 2023.
- [240] T. Nishikawa, K. Suzuki, S. Ito, K. Sato und T. Takebe, "Decomposition of synthesized ettringite by carbonation," *Cement and Concrete Research*, Jg. 22, Nr. 1, S. 6–14, 1992, doi: 10.1016/0008-8846(92)90130-N.
- [241] S. Zelder, M. de Moura Golia, A. Rosin, T. Gerdes und S. Schafföner, "The role of water during carbonation of highly porous CSA-cement-based thermal insulation plaster," *Mater Struct*, Jg. 58, Nr. 9, 2025, doi: 10.1617/s11527-025-02847-y.
- [242] P. P. Ylä-Mäihäniemi, J. Y. Y. Heng, F. Thielmann und D. R. Williams, "Inverse gas chromatographic method for measuring the dispersive surface energy distribution for particulates," *Langmuir*, Jg. 24, Nr. 17, S. 9551–9557, 2008, doi: 10.1021/la801676n.
- [243] V. Karde, A. E. Jefferson, G. A. Hebbink und J. Y. Heng, "Investigating sizing induced surface alterations in crystalline powders using surface energy heterogeneity determination," *Powder Technology*, Jg. 395, S. 645–651, 2022, doi: 10.1016/j.powtec.2021.10.006.
- [244] K. Song, J. Lee, S.-O. Choi und J. Kim, "Interaction of Surface Energy Components between Solid and Liquid on Wettability, and Its Application to Textile Anti-Wetting Finish," *Polymers*, Jg. 11, Nr. 3, 2019, doi: 10.3390/polym11030498.
- [245] L. Galet, S. Patry und J. Dodds, "Determination of the wettability of powders by the Washburn capillary rise method with bed preparation by a centrifugal packing technique," *Journal of colloid and interface science*, Jg. 346, Nr. 2, S. 470–475, 2010, doi: 10.1016/j.jcis.2010.02.051.
- [246] M. E. Möbius, B. E. Lauderdale, S. R. Nagel und H. M. Jaeger, "Size separation of granular particles," *Nature*, Jg. 414, Nr. 6861, S. 270, 2001, doi: 10.1038/35104697.
- [247] Y. Duan, P. B. Umbanhowar, J. M. Ottino und R. M. Lueptow, "Modelling segregation of bidisperse granular mixtures varying simultaneously in size and density for free surface flows," *J. Fluid Mech.*, Jg. 918, A20, 2021, doi: 10.1017/jfm.2021.342.
- [248] C. F. Harwood, "Powder segregation due to vibration," *Powder Technology*, Jg. 16, Nr. 1, S. 51–57, 1977, doi: 10.1016/0032-5910(77)85020-1.
- [249] D. S. Parsons, "Particle segregation in fine powders by tapping as simulation of jostling during transportation," *Powder Technology*, Jg. 13, Nr. 2, S. 269–277, 1976, doi: 10.1016/0032-5910(76)85013-9.

- [250] H. Y. Saw, C. E. Davies, A. H. J. Paterson und J. R. Jones, "The Influence of Particle Size Distribution and Tapping on the Bulk Density of Milled Lactose Powders,"
- [251] W. Schatt, K.-P. Wieters und B. Kieback, *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*, 2. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2006, ISBN: 978-3-540-23652-8.
- [252] C.-Y. Wu, O. M. Ruddy, A. C. Bentham, B. C. Hancock, S. M. Best und J. A. Elliott, "Modelling the mechanical behaviour of pharmaceutical powders during compaction," *Powder Technology*, Jg. 152, 1-3, S. 107–117, 2005, doi: 10.1016/j.powtec.2005.01.010.
- [253] H. Hertz, "Ueber die Verdunstung der Flüssigkeiten, insbesondere des Quecksilbers, im luftleeren Raume," *Annalen der Physik*, Jg. 253, Nr. 10, S. 177–193, 1882, doi: 10.1002/andp.18822531002.
- [254] J. E. Vesper, C. S. Obiji, R. Westerwaal, C. Boelsma, S. Kenjereš und C. R. Kleijn, "Modeling of a continuous physical vapor deposition process: Mass transfer limitations by evaporation rate and sonic choking," *Applied Thermal Engineering*, Jg. 195, S. 117099, 2021, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2021.117099.
- [255] RÖMPP, *Heptan*. Thieme Gruppe, 2002. Zugriff am: 30. Dezember 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-08-00930>
- [256] RÖMPP und U. Jahn, *Octan*. Thieme Gruppe, 2011. Zugriff am: 30. Dezember 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-15-00146>
- [257] RÖMPP und U. Jahn, *Nonan*. Thieme Gruppe, 2011. Zugriff am: 30. Dezember 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-14-01608>
- [258] G. F. Carruth und R. Kobayashi, "Vapor pressure of normal paraffins ethane through n-decane from their triple points to about 10 mm mercury," *J. Chem. Eng. Data*, Jg. 18, Nr. 2, S. 115–126, 1973, doi: 10.1021/je60057a009.
- [259] U. Jahn, *Undecan*. Thieme Gruppe, 2012. Zugriff am: 30. Dezember 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-21-00458>
- [260] K. Koszinowski, *Dodecan*. Thieme Gruppe, 2013. Zugriff am: 30. Dezember 2025. [Online]. Verfügbar unter: <https://roempp.thieme.de/lexicon/RD-04-02282>
- [261] P. Lehmann, S. Assouline und D. Or, "Characteristic lengths affecting evaporative drying of porous media," *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, Jg. 77, 5 Pt 2, S. 56309, 2008, doi: 10.1103/PhysRevE.77.056309.
- [262] N. Shokri, P. Lehmann und D. Or, "Characteristics of evaporation from partially wettable porous media," *Water Resources Research*, Jg. 45, Nr. 2, 2009, Art. Nr. 2008WR007185, doi: 10.1029/2008WR007185.
- [263] Y. Tsunazawa, T. Yokoyama und N. Nishiyama, "An experimental study on the rate and mechanism of capillary rise in sandstone," *Prog. in Earth and Planet. Sci.*, Jg. 3, Nr. 1, 2016, doi: 10.1186/s40645-016-0086-5.
- [264] M. Lehmann, H. Panzer, C. G. Kolb und M. F. Zaeh, "Influence of the Pore Radius on the Penetration Depth of Inks in Binder Jetting—A Modification of the Washburn Equation," *JMMP*, Jg. 6, Nr. 5, S. 101, 2022, doi: 10.3390/jmmp6050101.
- [265] B. Roy, A. Schmidt, A. Rosin und T. Gerdes, "Flame-impingement-induced superhydrophilicity of soda-lime-silica glass surface," *Int J of Appl Glass Sci*, Jg. 16, Nr. 2, 2025, Art. Nr. e16695, doi: 10.1111/ijag.16695.

- [266] A. Khalili und K. Kromp, "Statistical properties of Weibull estimators," *J Mater Sci*, Jg. 26, Nr. 24, S. 6741–6752, 1991, doi: 10.1007/BF02402669.
- [267] J. F. Zapata, M. Gomez und H. A. Colorado, "Structure-property relation and Weibull analysis of calcium aluminate cement pastes," *Materials Characterization*, Jg. 134, S. 9–17, 2017, doi: 10.1016/j.matchar.2017.10.010.
- [268] C.-C. Vu und H.-H. Tran, "Performance analysis of methods to estimate Weibull parameters for the compressive strength of concrete," *Case Studies in Construction Materials*, Jg. 19, e02330, 2023, doi: 10.1016/j.cscm.2023.e02330.
- [269] H. Zhang, B. Šavija und E. Schlangen, "Towards understanding stochastic fracture performance of cement paste at micro length scale based on numerical simulation," *Construction and Building Materials*, Jg. 183, S. 189–201, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.167.
- [270] Z. Hashin, "The Elastic Moduli of Heterogeneous Materials," *Journal of Applied Mechanics*, Jg. 29, Nr. 1, S. 143–150, 1962, doi: 10.1115/1.3636446.
- [271] N. B. Nguyen, A. Giraud und D. Grgic, "A composite sphere assemblage model for porous oolitic rocks," *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*, Jg. 48, Nr. 6, S. 909–921, 2011, doi: 10.1016/j.ijrmms.2011.05.003.
- [272] J. Ding, Q. Liu, B. Zhang, F. Ye und Y. Gao, "Preparation and characterization of hollow glass microsphere ceramics and silica aerogel/hollow glass microsphere ceramics having low density and low thermal conductivity," *Journal of Alloys and Compounds*, Jg. 831, S. 154737, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.154737.
- [273] Y. Wang, S. Chen, Z. Dang, J. Jiao und C. Pang, "Research on effective thermal conductivity of hollow glass microspheres under vacuum at low temperature," *Applied Thermal Engineering*, Jg. 252, S. 123675, 2024, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2024.123675.
- [274] J. Kaufmann, F. Winnefeld und B. Lothenbach, "Stability of ettringite in CSA cement at elevated temperatures," *Advances in Cement Research*, Jg. 28, Nr. 4, S. 251–261, 2016, doi: 10.1680/jadcr.15.00029.
- [275] I. Galan, H. Beltagui, M. García-Maté, F. P. Glasser und M. S. Imbabi, "Impact of drying on pore structures in ettringite-rich cements," *Cement and Concrete Research*, Jg. 84, S. 85–94, 2016, doi: 10.1016/j.cemconres.2016.03.003.
- [276] A. Korpa und R. Trettin, "The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods," *Cement and Concrete Research*, Jg. 36, Nr. 4, S. 634–649, 2006, doi: 10.1016/j.cemconres.2005.11.021.
- [277] P. A. Kießling *et al.*, "Is freeze-drying an alternative to solvent exchange for the hydration stop of cementitious suspensions?," *Cement and Concrete Research*, Jg. 159, S. 106841, 2022, doi: 10.1016/j.cemconres.2022.106841.
- [278] J. M. Makar und T. Sato, "The effect of drying method on ordinary Portland cement surfaces during the early stages of hydration," *Mater Struct*, Jg. 46, 1-2, S. 1–12, 2013, doi: 10.1617/s11527-012-9878-2.
- [279] J. W. Bullard *et al.*, "Mechanisms of cement hydration," *Cement and Concrete Research*, Jg. 41, Nr. 12, S. 1208–1223, 2011, doi: 10.1016/j.cemconres.2010.09.011.

- [280] T. Oey, A. Kumar, J. W. Bullard, N. Neithalath und G. Sant, "The Filler Effect: The Influence of Filler Content and Surface Area on Cementitious Reaction Rates," *J. Am. Ceram. Soc.*, Jg. 96, Nr. 6, S. 1978–1990, 2013, doi: 10.1111/jace.12264.
- [281] L. Pelletier-Chaignat, F. Winnefeld, B. Lothenbach und C. J. Müller, "Beneficial use of limestone filler with calcium sulphoaluminate cement," *Construction and Building Materials*, Jg. 26, Nr. 1, S. 619–627, 2012, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.06.065.
- [282] G. Puerta-Falla, A. Kumar, L. Gomez-Zamorano, M. Bauchy, N. Neithalath und G. Sant, "The influence of filler type and surface area on the hydration rates of calcium aluminate cement," *Construction and Building Materials*, Jg. 96, S. 657–665, 2015, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.08.094.
- [283] X. Liu, P. Tang und W. Chen, "Development of an ettringite-based low carbon binder by promoting the nucleation and Ostwald ripening process," *Construction and Building Materials*, Jg. 427, S. 136282, 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.136282.
- [284] Y. Shimada, P. D. Tennis und V. C. Johansen, *Ettringite Formation in Heat-cured Mortars and Its Relationship to Expansion*. Portland Cement Association, 2007.
- [285] M. Pfeuffer und W. Kusterle, "Rheology and rebound behaviour of dry-mix shotcrete," *Cement and Concrete Research*, Jg. 31, Nr. 11, S. 1619–1625, 2001, doi: 10.1016/S0008-8846(01)00614-7.
- [286] X. Liu, L. Wei, D. Lu, L. Sun, Y. Huang und S. Liu, "Bonding performance and construction parameters of low-rebound shotcrete," *Eng. Res. Express*, Jg. 6, Nr. 4, S. 45416, 2024, doi: 10.1088/2631-8695/ad87b0.
- [287] Y. Cui, Z. Tan, Z. Zhou, J. Wu und J. Wang, "Preparation and application of low rebound liquid alkali-free accelerator for shotcrete," *Construction and Building Materials*, Jg. 367, S. 130220, 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2022.130220.
- [288] F. Wei Ning, Y. Bo Cai, Y. Bai, J. Tong Ding und F. Zhang, "Research on Rebound Rate of Nano-Scale Admixture Wet-Mix Shotcrete," *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, Jg. 678, Nr. 1, S. 12109, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/678/1/012109.
- [289] A. L. Lebedev und V. L. Kosorukov, "Gypsum solubility in water at 25°C," *Geochem. Int.*, Jg. 55, Nr. 2, S. 205–210, 2017, doi: 10.1134/S0016702917010062.
- [290] K. Elert, R. Alabarce Alaminos, C. Benavides-Reyes und M. Burgos-Ruiz, "The effect of lime addition on weathering resistance and mechanical strength of gypsum plasters and renders," *Cement and Concrete Composites*, Jg. 139, S. 105012, 2023, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2023.105012.
- [291] K. Elert, P. Bel-Anzué und M. Burgos-Ruiz, "Influence of calcination temperature on hydration behavior, strength, and weathering resistance of traditional gypsum plaster," *Construction and Building Materials*, Jg. 367, S. 130361, 2023, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2023.130361.
- [292] A. E. Charola, J. Pühringer und M. Steiger, "Gypsum: a review of its role in the deterioration of building materials," *Environ Geol*, Jg. 52, Nr. 2, S. 339–352, 2007, doi: 10.1007/s00254-006-0566-9.
- [293] Y. Lou, Z. Ye, S. Wang, S. Liu und X. Cheng, "Influence of synthesis methods on ettringite dehydration," *J Therm Anal Calorim*, Jg. 135, Nr. 4, S. 2031–2038, 2019, doi: 10.1007/s10973-018-7391-8.

- [294] M. Doleželová, L. Scheinherrová, J. Krejšová und A. Vimmrová, "Effect of high temperatures on gypsum-based composites," *Construction and Building Materials*, Jg. 168, S. 82–90, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.02.101.
- [295] Y. A. Villagrán-Zaccardi, H. Egüez-Alava, K. de Buysser, E. Gruyaert und N. de Belie, "Calibrated quantitative thermogravimetric analysis for the determination of portlandite and calcite content in hydrated cementitious systems," *Mater Struct*, Jg. 50, Nr. 3, S. 1–10, 2017, doi: 10.1617/s11527-017-1046-2.
- [296] M. Santhanam, M. D. Cohen und J. Olek, "Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack," *Cement and Concrete Research*, Jg. 33, Nr. 3, S. 325–332, 2003, doi: 10.1016/S0008-8846(02)00955-9.
- [297] S. Nie *et al.*, "Analysis of theoretical carbon dioxide emissions from cement production: Methodology and application," *Journal of Cleaner Production*, Jg. 334, S. 130270, 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.130270.
- [298] W. S. Ansari, J. Chang, Z. u. Rehman, U. Nawaz und M. F. Junaid, "A novel approach to improve carbonation resistance of Calcium Sulfoaluminate cement by assimilating fine cement-sand mix," *Construction and Building Materials*, Jg. 317, S. 125598, 2022, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.125598.
- [299] J. Seo, S. Kim, S. Park, H. N. Yoon und H. K. Lee, "Carbonation of calcium sulfoaluminate cement blended with blast furnace slag," *Cement and Concrete Composites*, Jg. 118, S. 103918, 2021, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103918.
- [300] C. W. Hargis, B. Lothenbach, C. J. Müller und F. Winnefeld, "Carbonation of calcium sulfoaluminate mortars," *Cement and Concrete Composites*, Jg. 80, S. 123–134, 2017, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2017.03.003.
- [301] P. Duan, W. Chen, J. Ma und Z. Shui, "Influence of layered double hydroxides on microstructure and carbonation resistance of sulfoaluminate cement concrete," *Construction and Building Materials*, Jg. 48, S. 601–609, 2013, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.07.049.
- [302] J. Zhao, X. Gao, S. Chen, H. Lin, Z. Li und X. Lin, "Hydrophobic or superhydrophobic modification of cement-based materials: A systematic review," *Composites Part B: Engineering*, Jg. 243, S. 110104, 2022, doi: 10.1016/j.compositesb.2022.110104.
- [303] A. Merah, "Concrete anti-carbonation coatings: a review," *Journal of Adhesion Science and Technology*, Jg. 35, Nr. 4, S. 337–356, 2021, doi: 10.1080/01694243.2020.1803594.
- [304] L. Courard, Z. Zhao und F. Michel, "Influence of hydrophobic product nature and concentration on carbonation resistance of cultural heritage concrete buildings," *Cement and Concrete Composites*, Jg. 115, S. 103860, 2021, doi: 10.1016/j.cemconcomp.2020.103860.
- [305] D. Guimarães, V. de A. Oliveira und V. A. Leão, "Kinetic and thermal decomposition of ettringite synthesized from aqueous solutions," *J Therm Anal Calorim*, Jg. 124, Nr. 3, S. 1679–1689, 2016, doi: 10.1007/s10973-016-5259-3.
- [306] K. Weimann, C. Adam, M. Buchert und J. Sutter, "Environmental Evaluation of Gypsum Plasterboard Recycling," *Minerals*, Jg. 11, Nr. 2, S. 101, 2021, doi: 10.3390/min11020101.
- [307] R. H. Geraldo *et al.*, "Gypsum plaster waste recycling: A potential environmental and industrial solution," *Journal of Cleaner Production*, Jg. 164, S. 288–300, 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.06.188.

- [308] G. Camarini und J. A. de Mito, "Gypsum hemihydrate–cement blends to improve renderings durability," *Construction and Building Materials*, Jg. 25, Nr. 11, S. 4121–4125, 2011, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2011.04.048.
- [309] K. S. Karunadasa, C. H. Manoratne, H. Pitawala und R. Rajapakse, "Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Jg. 134, S. 21–28, 2019, doi: 10.1016/j.jpics.2019.05.023.
- [310] H. Scholze, *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*. Berlin, Heidelberg, s.l.: Springer Berlin Heidelberg, 1988, ISBN: 978-3-662-07496-1.

## **Eigene Veröffentlichungen**

### *Peer-reviewte Zeitschriftenartikel*

S. Zelder, A. Rosin, D. Helling, T. Gerdes, F. Scharfe und S. Schafföner, "Mineral Composite Plaster Containing Hollow Glass Microspheres and CSA Cement for Building Insulation," Applied Sciences, Jg. 12, Nr. 3, S. 1152, 2022, doi: 10.3390/app12031152.


S. Zelder, M. de Moura Golia, A. Rosin, T. Gerdes und S. Schafföner, "The role of water during carbonation of highly porous CSA-cement-based thermal insulation plaster," Mater Struct, Jg. 58, Nr. 9, 2025, doi: 10.1617/s11527-025-02847-y.

### *Patent*

F. Scharfe, S. Groppe, A. Rosin, S. Zelder und T. Gerdes, „Wärmedämmputzsystem und Verfahren zu dessen Herstellung.“, Europäisches Patent EP4196451B1, veröffentlicht am 17.07.2024.

Article

# Mineral Composite Plaster Containing Hollow Glass Microspheres and CSA Cement for Building Insulation

Stefan Zelder <sup>1,\*</sup> , Andreas Rosin <sup>1</sup> , Dominik Helling <sup>1</sup>, Thorsten Gerdes <sup>1</sup>, Friedbert Scharfe <sup>2</sup> and Stefan Schafföner <sup>1</sup> 

- <sup>1</sup> Faculty of Engineering Science, University of Bayreuth, Keylab Glass Technology, Chair of Ceramic Materials Engineering, Prof.-Rüdiger-Bormann-Str. 1, D-95447 Bayreuth, Germany; andreas.rosin@uni-bayreuth.de (A.R.); dominik.helling@uni-bayreuth.de (D.H.); thorsten.gerdes@uni-bayreuth.de (T.G.); stefan.schaffoener@uni-bayreuth.de (S.S.)
- <sup>2</sup> Franken Maxit Mauermörtel GmbH & Co., Azendorf 63, D-95359 Kasendorf, Germany; Friedbert.Scharfe@maxit.de
- \* Correspondence: stefan.zelder@uni-bayreuth.de

**Featured Application:** This publication describes a mineral-based insulating plaster sprayable on a façade.

**Abstract:** Renovation of old buildings plays a key role in the sustainable energy transition because they are often poorly insulated and, therefore, lose a lot of heat through walls and ceilings. An important measure of renovation is façade insulation. Established and widely used materials include rigid expanded polystyrene (EPS) and extruded polystyrene (XPS) insulation boards. However, these boards do not easily follow the form of non-planar surfaces such as individually formed, ornamented, or bent façades. Furthermore, fire protection of these boards requires the addition of, for example, hazardous brominated flame retardants that impede recycling. This paper investigates a novel alternative insulating composite plaster. It is purely inorganic and can be applied easily by casting or wet spraying to any wall or ceiling element. The composite material consists of only two components: micro hollow glass microspheres as the insulating light component and calcium sulfoaluminate cement as the binder. Various compositions containing these components were cast, hydraulically set, and characterized with respect to microstructure, phase development during hydration, and thermal conductivity. With an increasing amount of hollow glass spheres, the density decreased to less than  $0.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , and the thermal conductivity reached  $0.04$  to  $0.05 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , fulfilling the demands of building insulation.

**Keywords:** insulating plaster; calcium sulfoaluminate cement; hollow glass microspheres; thermal insulation; energetic renovation of buildings



**Citation:** Zelder, S.; Rosin, A.; Helling, D.; Gerdes, T.; Scharfe, F.; Schafföner, S. Mineral Composite Plaster Containing Hollow Glass Microspheres and CSA Cement for Building Insulation. *Appl. Sci.* **2022**, *12*, 1152. <https://doi.org/10.3390/app12031152>

Academic Editors: Jiri Zach and Jorge de Brito

Received: 23 December 2021  
Accepted: 19 January 2022  
Published: 22 January 2022

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

CO<sub>2</sub> emissions reduction is the most pressing topic to mitigate global warming. The European Green Deal sets the ambitious goal of a 55% reduction in greenhouse gas emissions by 2030 [1]. This applies in particular to the building sector. In the European Union, around 33% of greenhouse gases are currently emitted by buildings [2]. These are generated especially by the use of fossil fuels for heating. Therefore, CO<sub>2</sub> emissions can be lowered by improving building insulation in order to reduce heat losses through the building shell [3]. Since new buildings generally have good insulation, the impact of the energy-efficient renovation of old buildings is even greater [4]. Apart from the general need for better insulation of old buildings, renovation has to be sped up in order to meet the requirements of the European Union by 2030. The renovation rate is nowadays around 1% of the building stock per year, but it is estimated that this rate has to be at least doubled in the near future [5].

Building insulation materials range from purely mineral insulation materials, such as rock wool over polymer foams, such as EPS or XPS, to organic materials such as wooden or straw-based materials. EPS boards have a market share of about 80% in Europe [6] because of their low thermal conductivity ( $0.035\text{--}0.049\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) [7] and low density ( $30\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) [8], which are combined with low costs. EPS boards are applied directly onto the wall, resulting in two challenges. First, planar boards need to be adjusted and fixed manually on the façade, which is labor- and time-intensive. Secondly, EPS boards must cover the entire façade to avoid thermal bridges, which is problematic for some older buildings as their façades are often uneven, decorated, or even landmarked. Since EPS boards cover and conceal any individual façade design, there is a growing interest in form-following materials and application techniques for façade renovation.

An attractive solution to these problems is a mineral-based composite insulation plaster that can be applied, for example, by wet spraying [9]. Earlier investigations on lightweight concrete reported an admixture of hollow glass microspheres embedded in a Portland cement and geopolymer cement matrix [10,11]. By embedding hollow glass microspheres (HGMSs) in concrete, the thermal conductivity and the density of the composite concrete were reduced. However, cement clinker production emits an average of 0.842 t of CO<sub>2</sub> for every ton of cement clinker [12]. Many of these emissions result from the calcination of limestone to produce Portland cement clinker [13]. Over the past few decades, several alternative cementitious binders have been developed [14]. One of them is calcium sulfoaluminate (CSA) cement. Its production emits only 50% of the CO<sub>2</sub> compared with Portland cement [15]. This is due to its limited lime content and the reduced firing temperature of the clinker of only 1250 °C [16], which is 200 K lower than for Portland cement. In addition, CSA cement also settles very quickly [17]. This is mainly due to the formation of ettringite, which provides early strength. The shrinkage of CSA cement can be controlled by adjusting the sulfate content in the clinker [18]. After mixing with water, a transportable and processable mass is created. This mass can be conveyed through pipes using cement pumps and applied by plastering machines. These properties make CSA cement a superior binding agent for a mineral insulating plaster [9].

Based on the above considerations, this study investigated a composite plaster based on CSA cement and HGMSs only. Varying compositions of HGMSs and CSA cement were prepared by setting the amount of HGMSs from 0 to 70 wt.% in relation to the dry mass. After hydraulic setting, the mixtures were analyzed in order to report the thermal and mechanical properties as well as the phase composition.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials

The plaster mixtures were prepared by admixing the two components (CSA cement and hollow glass microspheres (HGMSs)) with water. CSA cement was used as the binding agent (Next Base Cement grey, Buzzi Unicem, Casale Monferrato, Italy). Its X-ray fluorescence analysis (XRF, ZSX Primus II, Rigaku, Japan) is provided in Table 1.

**Table 1.** Oxide composition of the CSA cement clinker used in this study determined by X-ray fluorescence analysis.

Element	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O
Composition (wt.%)	45.7	23.5	19.5	6.3	2.4	1.3	1.0	0.3

Hollow glass microspheres (HGMSs) of type K15 from 3M Europe were used as the lightweight insulating component. According to the datasheet, the HGMSs are made of alkali-resistant borosilicate glass with a density of  $0.15\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , a median diameter of 60 µm, and a wall thickness of 1–2 µm [19].

CSA cement and HGMSs were mixed in the ratios presented in Table 2. A ratio of HGMSs higher than 70 wt.% was not feasible due to the low mechanical strength of the

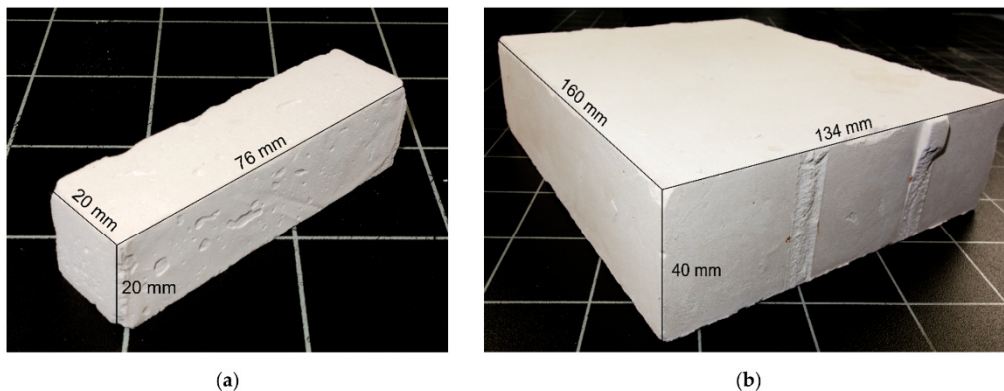
hydrated material. Dry mixing of CSA cement and HGMSs was performed with a tumble mixer (Turbula T2F, WAB, Muttenz, Switzerland) at 47 rpm for 15 min to ensure a good mixture and to prevent segregation.

**Table 2.** Composition of the dry mixtures and the used  $w/c$  ratios.

Specimen	100C	90C	80C	70C	60C	50C	40C	30C
CSA cement in wt.% of dry matter	100%	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%
HGMSs in wt.% of dry matter	0%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%
water/cement ratio	0.45	0.7	1.3	1.8	1.9	2.4	2.75	3

Since the content of the binding component varied with each mixture, the water/cement ( $w/c$ ) ratio was increased stepwise in order to achieve good workability. The best  $w/c$  ratio for each mixture was determined individually by carefully adding tap water during continuous mixing. The maximum addition of water was reached as soon as the mixture stopped absorbing water, and excess water showed up at the surface, which is known as “bleeding”. The determined and used  $w/c$  ratios are summarized in Table 2. The prepared plaster mixtures were finally stirred for 1 min in a mixer (N50-619, Hobart, Offenburg, USA) according to the standard DIN EN 196-1 [20].

After mixing with tap water, the plaster was immediately cast into suitable molds. For each set of samples, six prisms with a  $20 \times 20 \times 76 \text{ mm}^3$  edge length and one prism with a  $134 \times 160 \times 40 \text{ mm}^3$  edge length were cast. Before casting, the molds were treated with rapeseed oil as a mold-release agent to prevent sticking after hydration. The small prisms (Figure 1a) were used to measure bending strengths, density, and porosity, while the larger samples were used to analyze thermal conductivity (Figure 1b).



**Figure 1.** Specimen with 50 wt.% CSA cement (50C) after 14 days of hydration: (a) small prism; (b) big prism.

After casting, the molds were placed immediately on a vibrating table (Analysette 3 Spartan, Fritsch, Idar-Oberstein, Germany) for 1 min in order to achieve form fitting and to remove large bubbles. The amplitude was set to 1 mm. Afterwards, the molds were covered and stored inside a sealed cabinet at 99% relative humidity and  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ . After 24 h, the specimens were demolded and stored inside the same cabinet for another 13 days.

## 2.2. Methods

Mechanical testing was performed using a universal testing machine (Inspect 5 Table Blue, Hegewald & Peschke, Nossen, Germany). According to the standard DIN EN 196-1 [20], the three-point bending tests had to be performed on wet specimens. The testing device was set to a traverse speed of 5 mm/min until a pre-load of 1 N was reached. The traverse speed was then immediately lowered to 2 mm/min. The termination criterion was reached when the measured force decreased by 80%. All measurements were conducted with a 1 kN load cell.

The density of the raw materials in powder form was determined using a helium pycnometer (AccuPyc™II 1340, Micromeritics, Norcross, GA, USA). Before measurement, the chamber was flushed 10 times by helium gas. The filling pressure was set to 134.45 kPa, and the measurement started when equilibrium was reached (<0.0345 kPa/min). A series of 10 measurements for each powder was performed [21].

The porosity of the cast specimens was measured using the Archimedes method. Before the measurement, the samples were stored in a drying chamber at 40 °C for at least 24 h. Then, the dry weight of the specimen was determined using a precision scale (AC 210 S, Satorius, Göttingen, Germany). The specimen was degassed inside a desiccator and evacuated for 30 min at a pressure of 10 mbar. Afterwards, deionized water with 50 ppm 2-octanol (Merck, Germany) was poured into the desiccator until the specimen was completely immersed. A cover with holes was placed above the specimen to prevent floating because the density of the specimen was expected to be lower than that of deionized water. After the addition of deionized water, the desiccator was evacuated for another 30 min before the lid was removed. The specimen was kept immersed at atmospheric pressure for at least 30 min. After infiltration, the buoyancy mass was determined. The weight of the wet sample was measured directly after removing the sample from the bath and blotting water with a wet towel.

The pore network and microstructure were investigated by scanning electron microscopy (SEM, Sigma 300 VP, Zeiss, Oberkochen, Germany). The hydrated specimens were dried at 40 °C for at least 24 h before SEM analysis. Each specimen was sputtered with gold (Sputter Coater 108 Auto, Cressington, Watford, England) at 30 mA for 60 s. The SEM analysis was performed with an acceleration voltage of 5 kV.

Phase analysis was carried out by X-ray diffractometry (XRD, D8 Discovery A25, Bruker, Billerica, MA, USA) with a copper radiation source (1.54060 Å) operating at 40 kV and 40 mA. The diffractograms were recorded using a Lynxeye detector. The measurement range of  $2\Theta$  was set from 10° to 60° with a time step of 0.2 s. During the measurement, the sample was rotated at a speed of 15 rpm. Rietveld refinement and phase analysis were performed with the open-source software Profex (Version 4.3.5) [22].

The thermal conductivity was measured using a surface and a needle probe (Isomet 2114, Applied Precision, Bratislava, Slovakia). Each specimen was dried in a drying chamber at 40 °C for 5 days before measurement. The measurement was conducted in an air-conditioned laboratory at 20 °C. Conductivity measurements were performed at three different spots on the large prisms.

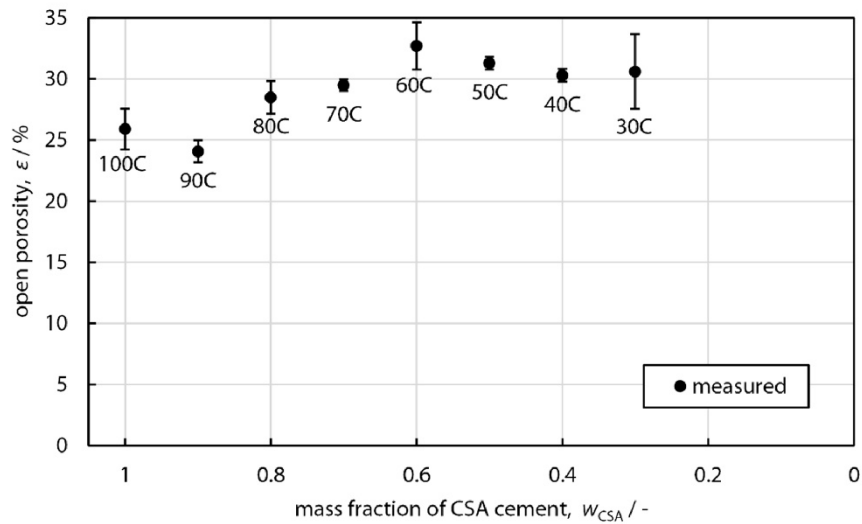
## 3. Results and Discussion

### 3.1. Density and Microstructure

First, the pure density of the raw materials, i.e., CSA cement and hollow glass microspheres (HGMSs), was measured using helium pycnometry. The pure densities of HGMSs and CSA cement were found to be 0.142 g·cm<sup>-3</sup> and 2.87 g·cm<sup>-3</sup>, respectively. The Archimedes measurement was performed on three specimens for each composition reported in Table 2. Equation (1) was used to calculate the open porosity ( $\varepsilon$ ) of each specimen using the dry mass ( $m_{\text{dry}}$ ), the buoyancy mass ( $m_{\text{b}}$ ), and the mass of the water-infiltrated specimen ( $m_{\text{wet}}$ ).

$$\varepsilon = \frac{m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{wet}} - m_{\text{b}}} \quad (1)$$

Figure 2 illustrates the calculated open porosity for each plaster composition, starting with 100% cement at the left side. The open porosity,  $\epsilon$ , changed slightly with a changing composition. The specimens with 100% and 90% cement (samples 100C and 90C) had open porosities of around  $\epsilon = 25\%$ . With an increasing HGMS content, the open porosity increased to  $\epsilon = 32.7\%$  with 60% cement (sample 60C) but decreased slightly to  $\epsilon = 30\%$ – $31\%$  with further addition of HGMSs (samples 50C to 30C). Because the addition of HGMSs mainly contributes to closed porosity, the open porosity is generally not expected to be affected much by addition of HGMSs. Moreover, an open porosity of 26% is the void fraction of the densest sphere packing of uniformly sized spheres with a volume fraction of 74 vol.%. The increase in the void fraction above 30% as a function of the rising HGMS fraction was probably caused by remnants of the increasing water amount used for the plaster's preparation (see Table 3). Excess water, which is not used during hydration, accumulates in the voids until the specimen has dried. The evaporating water leaves pore space behind, which then contributes to the overall open porosity.



**Figure 2.** Open porosity measured using the Archimedes method for each sample composition using three specimens each ( $N = 3$ ). The specimens were investigated after 14 days of hydration.

**Table 3.** Calculated volume fractions,  $\phi_i$ , of CSA cement, HGMSs, and air as well as the calculated density of the hydrated and dried specimens according to open porosity.

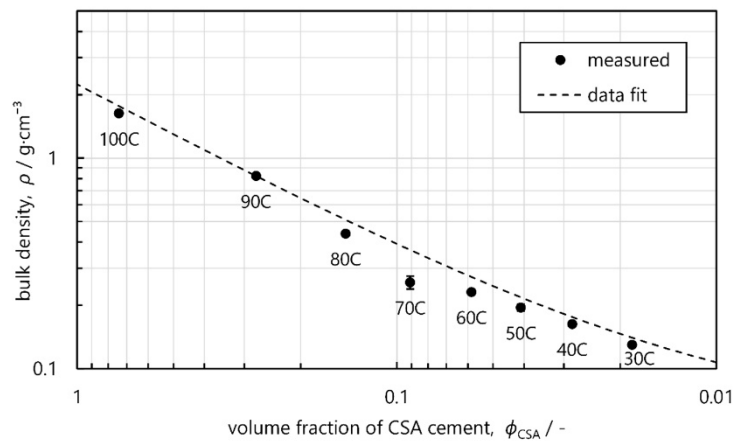
Specimen	100C	90C	80C	70C	60C	50C	40C	30C
$\phi_{\text{air}}$ (vol.%)	25.9	24.1	28.5	29.5	32.7	31.3	30.3	30.6
$\phi_{\text{HGMS}}$ (vol.%)	0	48.3	57.1	61.4	61.5	64.6	66.9	67.6
$\phi_{\text{CSA}}$ (vol.%)	74.1	27.6	14.4	9.1	5.8	4.1	2.8	1.8
Density ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	$1.63 \pm 0.02$	$0.82 \pm 0.01$	$0.44 \pm 0.01$	$0.26 \pm 0.02$	$0.23 \pm 0.01$	$0.19 \pm 0.02$	$0.16 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.01$

The open porosity values and pure densities of the HGMSs as well as the pure density of hydrated CSA cement ( $2.24 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) were used to determine the real volume fractions ( $\phi_i$ ) of CSA cement and HGMSs with  $\phi_{\text{air}} = \epsilon$ , respectively. Table 3 shows the volume fractions  $\phi_i$  for each specimen. The volume fraction of HGMSs reached 48.3% with an addition of only 10 wt.% of HGMSs (specimen 90C), and then increased to 67.6% in specimen 30C.

The bulk densities were determined according to the Archimedes method using Equation (2). The bulk densities ( $\rho$ ) of the specimen were calculated from the dry mass ( $m_{\text{dry}}$ ), the buoyancy mass ( $m_b$ ), and the mass of the infiltrated specimen ( $m_{\text{wet}}$ ). Since the infiltration medium is deionized water at 20 °C, the density  $\rho_b$  is 0.9982 g·cm<sup>-3</sup>.

$$\rho = \rho_b \cdot \frac{m_{\text{dry}}}{m_{\text{wet}} - m_b} \quad (2)$$

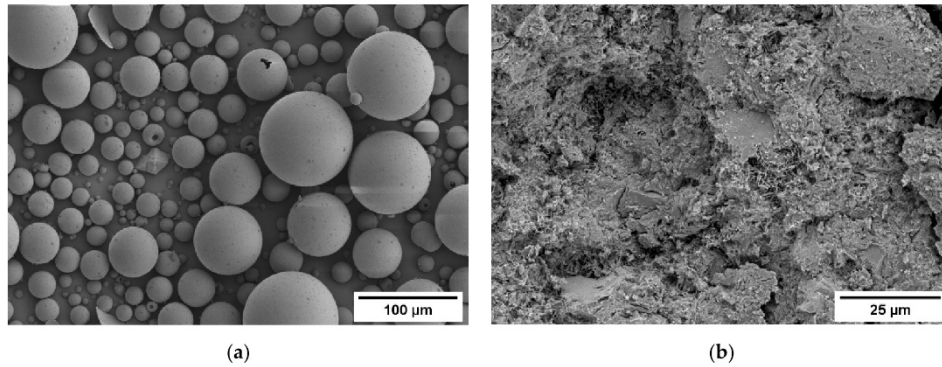
Figure 3 shows the development of the bulk density as a function of the volume fraction of CSA cement,  $\phi_{\text{CSA}}$ . The direction of the x-axis is inverted, so the pure cement appears on the left side at  $\phi = 1$ , and all mixtures with HGMSs follow into the right direction with increasing HGMS content. Since the open porosity did not vary significantly, the decrease in bulk density can be mostly attributed to the addition of HGMSs. The highest bulk density was 1.66 g·cm<sup>-3</sup> for sample 100C, whereas the lowest value was 0.15 g·cm<sup>-3</sup> for sample 30C (Table 3). The data points in the diagram show almost a linear behavior of density over volume fraction.



**Figure 3.** Calculated bulk density of each specimen based on Archimedes measurement. Data fit to  $f(\phi) = a_0 + a \cdot \phi^v$ , with  $a_0 = 0.055$ ,  $a = 2.184$ , and  $v = 0.81$ .

Properties of composites containing two or more components are often described mathematically by a power law, here in the simplified form  $f(x) = a_0 + a \cdot x^v$  with  $x = [0, 1]$  for binary systems. The exponent,  $v$ , can be determined by the slope of the curve in double logarithmic diagrams. A data fit performed for the measured bulk densities shows an exponent of  $v \approx 0.8$  if the composites are considered as a quasi-binary system and the contribution from air is neglected.

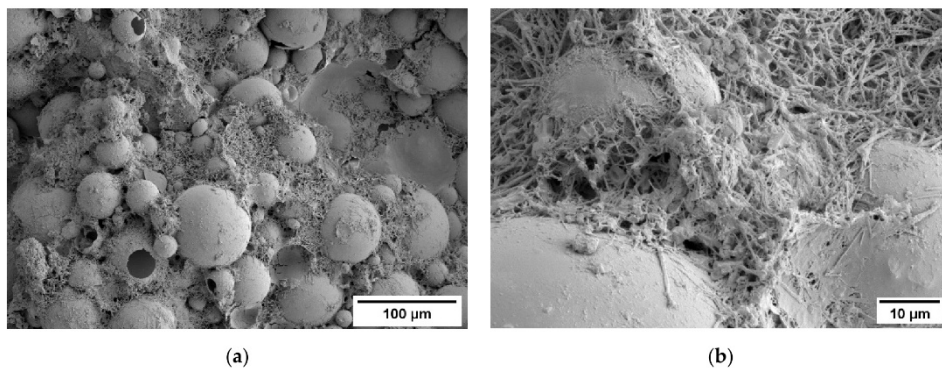
The microstructure and the adhesion between HGMSs and CSA cement were investigated with SEM. Figure 4a shows the as-received HGMSs without addition of concrete. The diameter of the spheres varied between 10 and 90  $\mu\text{m}$ . Furthermore, very few spheres showed defects, such as being punctured or having completely destroyed shells. Since the HGMSs were not mixed or mechanically treated beforehand, these defects must originate from production, transport, or handling.



**Figure 4.** (a) SEM image of HGMSs. The acceleration voltage was set to 3 kV, while a SE detector was used. (b) SEM image of the hydrated CSA cement (sample 100C) after storage for 14 days in a moist atmosphere. The acceleration voltage was set to 5 kV, and again a SE detector was used.

Figure 4b shows an SEM image of a fractured surface of a CSA prism containing no HGMSs (sample 100C) after the flexural bending test. The specimen was prepared with a  $w/c$  ratio of 0.45 and hydrated for 14 days. The cracks that can be seen on the surface were most likely a result of the flexural bending test since no shrinkage was observed either after casting or after hydration. The sample showed a dense microstructure; needle-like crystals resulted from the formation of ettringite. Apart from ettringite crystals, clinker phases such as ye'elite and anhydrite might still have been present due to an incomplete hydration reaction. Thus, XRD measurements were used to analyze the degree of hydration, which will be described in the last section.

Figure 5 shows SEM images for mixtures with 50 wt.% HGMSs (sample 50C) at different magnifications. The volume fraction of the CSA cement was just 3.2%, yet the HGMSs were smoothly embedded in the cement matrix, which was forming an extended, needle-like network due to the hydration reaction. To a large extent, the HGMSs were intact, which is a prerequisite for achieving excellent insulating properties.

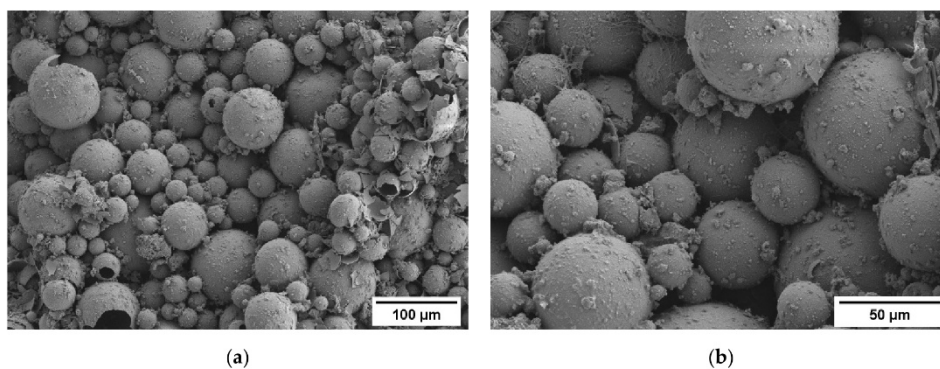


**Figure 5.** SEM images of sample 50C, stored for 14 days in a moist atmosphere. The acceleration voltage was set to 5 kV, using a SE detector: (a) magnification 250 $\times$ ; (b) magnification 1500 $\times$ .

The needle-like structures surrounding the HGMSs are characteristic for ettringite. This ettringite network provided a well-connected network and bonding between the cement phase and HGMSs. The ettringite matrix also contributed positively to the open

porosity and, hence, to a low thermal conductivity, but the addition of HGMSs probably lowered the mechanical properties in comparison with the pure CSA samples.

Figure 6 shows SEM images of sample 30C, with 70 wt.% HGMSs. The volume percentage of CSA cement was just 1.4 wt.%. The HGMSs were loosely stacked, and the void was scarcely filled with ettringite, but the hydration of the cement phase occurred obviously on the shells of the HGMSs, which helped to connect the HGMSs and created a durable network. However, in contrast to sample 50C, the long crystals in the network were missing. Figure 6b shows very few crystals with a pronounced needle-like structure (see, e.g., the top left corner). Apart from that, the number of broken shells seems to be slightly increasing compared with Figures 4 and 5. This could be attributed to an increased degree of shell breakage during preparation or during three-point bending tests, as shown by the SEM pictures of the fractured surfaces.



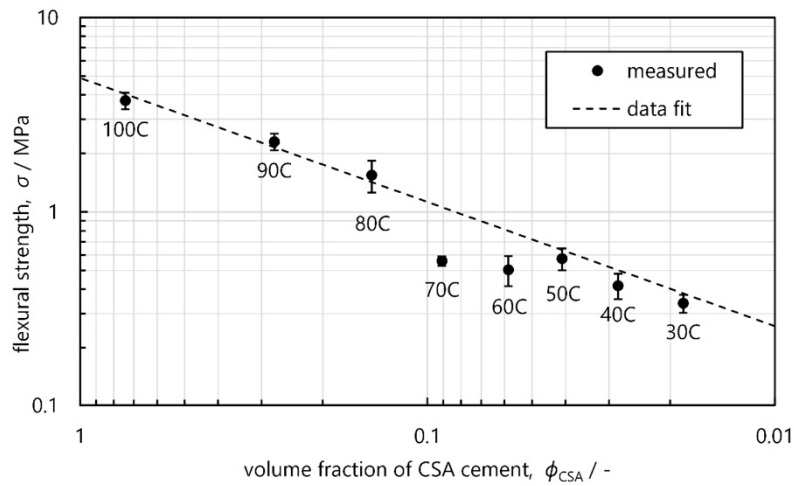
**Figure 6.** SEM images of a fractured surface after three-point bending tests of the hydrated sample 30C, with 70 wt.% HGMSs and 30 wt.% CSA cement. The acceleration voltage was set to 5 kV, while a SE detector was used: (a) magnification 200 $\times$ ; (b) magnification 500 $\times$ .

The three-point bending tests were carried out in a non-dried state according to DIN EN 196-1 [20]. All specimens were covered with a wet towel before testing to prevent them from drying. The results of the three-point bending tests are shown in Figure 7. Sample 100C showed the highest bending strength of 3.74 MPa. With an increased amount of HGMSs, the maximum bending strength decreased by more than 80% to 0.56 MPa for sample 70C, and even to 0.34 MPa for sample 30C (Table 4).

**Table 4.** Flexural strength and thermal conductivity for all mixtures.

Specimen	100C	90C	80C	70C	60C	50C	40C	30C
Flexural strength (MPa)	3.74 $\pm$ 0.36	2.30 $\pm$ 0.22	1.54 $\pm$ 0.29	0.56 $\pm$ 0.03	0.50 $\pm$ 0.09	0.57 $\pm$ 0.07	0.42 $\pm$ 0.06	0.34 $\pm$ 0.03
Thermal conductivity ( $W \cdot m^{-1} K^{-1}$ )	0.833 $\pm$ 0.024	0.186 $\pm$ 0.003	0.073 $\pm$ 0.002	0.072 $\pm$ 0.007	0.055 $\pm$ 0.001	0.048 $\pm$ 0.001	0.046 $\pm$ 0.001	0.043 $\pm$ 0.001

The rapid decrease in mechanical strength with the first addition of HGMSs indicates that the primary strength-providing component was the hydrated cement phase. As soon as the volume percentage of HGMSs rose to more than 60% (cf. Table 3, samples 70C to 30C), the flexural strength dropped to about one-tenth of the value of sample 100C. Beyond that point (70C), the volume fraction of HGMSs increased only slightly. Accordingly, the flexural strength only declined to a small extent.



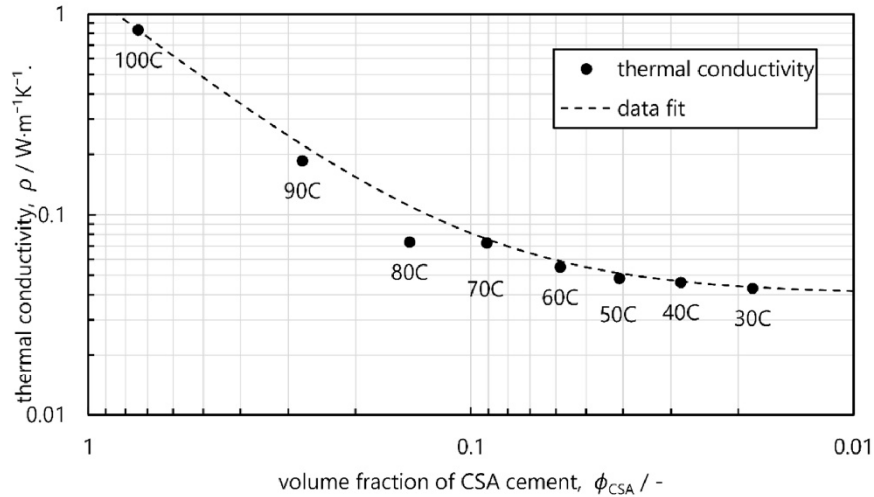
**Figure 7.** Three-point bending tests of the hydrated specimens. The specimens were tested after 14 days of hydration in a wet state. For each sample composition, six prisms were tested ( $N = 6$ ). Data fit to  $f(\phi) = a_0 + a \cdot \phi^v$ , with  $a_0 = 0$ ,  $a = 4.892$ , and  $v = 0.638$ .

### 3.2. Thermal Properties

The thermal conductivity was measured using a surface probe at room temperature. The specimens were stored in a drying chamber for five days before measurement to ensure that the samples were water-free.

Figure 8 shows the results of the measurements. Sample 100C exhibited the highest thermal conductivity of  $0.83 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Since the specimen contained an open porosity of about 26%, the thermal conductivity of the sample should include contributions from the CSA cement and air. With the addition of HGMSs, a third contribution had to be accounted for. Consequently, the thermal conductivity decreased with an increasing amount of HGMSs and accordingly a decreasing amount of cement. The lowest thermal conductivity was achieved for sample 30C. Its conductivity was  $\lambda = 0.043 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$  (Table 4). Given the fact that the open porosity for the specimens from 70C to 30C did not vary much (only 3.2% variation), the decrease in thermal conductivity can be exclusively explained by the insulating effect of the HGMSs. The HGMSs exhibit low-pressure conditions inside, which result in a very low internal heat transfer by means of convection, and heat conduction is limited due to their thin glass shell. In accordance, the thermal conductivity of the pure HGMSs was measured to be  $0.0401 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$  using a needle probe. As described, the spheres arrange themselves close to the densest sphere packing. It is therefore expected that the thermal conductivity of the HGMS/CSA composites would approach that of pure HGMSs with an increasing amount of HGMSs. According to the performed data fit in Figure 8, the infinite limit is  $a_0 = 0.0404 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ , which is in good agreement with the above value.

In order to achieve even lower thermal conductivity values (the conductivity of air is  $0.026 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$  [23]), an increase in open porosity would be required without losing the structural cohesion that is mainly provided by solid bridges between HGMSs and the cement's crystalline phases.



**Figure 8.** Thermal conductivity as a function of the cement content using surface probes. For each sample composition, a large prism ( $N = 1$ ) was measured at three different spots ( $S = 3$ ). Data fit to  $f(\phi) = a_0 + a \cdot \phi^v$ , with  $a_0 = 0.0404$ ,  $a = 1.234$ , and  $v = 1.48$ .

### 3.3. Phase Analysis

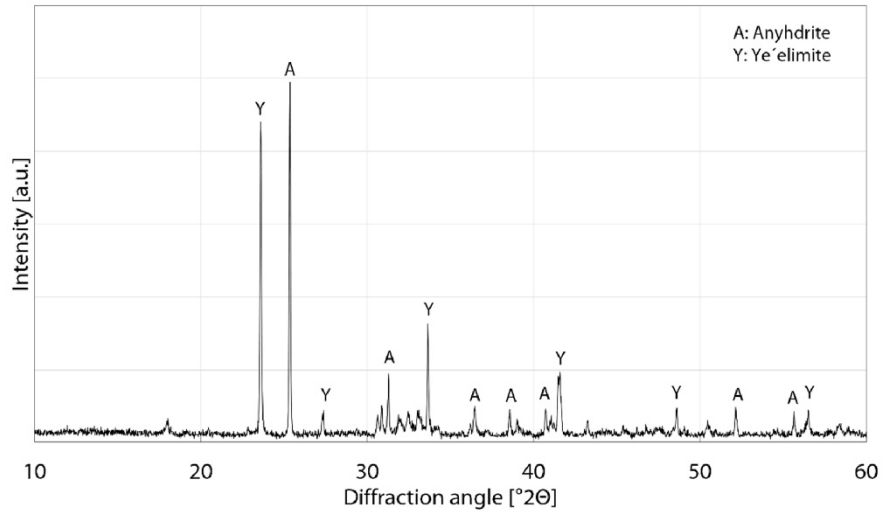
As already seen from the SEM images in Figures 5 and 6, the hydration of the CSA cement clinker led to the formation of large ettringite crystals that enveloped the HGMSs and formed solid bridges among the spheres when the HGMS content was comparatively low. However, with an increasing amount of HGMSs, the amount of large crystals dropped. In order to thoroughly analyze the differences in phase formation, X-ray diffraction (XRD) was applied.

First, the non-hydrated CSA cement was analyzed. Figure 9 shows the diffractogram of the cement powder, which was investigated at room temperature. The diffractogram shows diffraction peaks of the clinker phases ye'elimite and anhydrite. Ye'elimite is characteristic of CSA cement [24], while anhydrite is added as a sulfate source. Depending on the ratio of these two cement clinker phases, either ettringite (calcium-trisulfate) or calcium-monosulfate will form during hydration, as can be expressed by

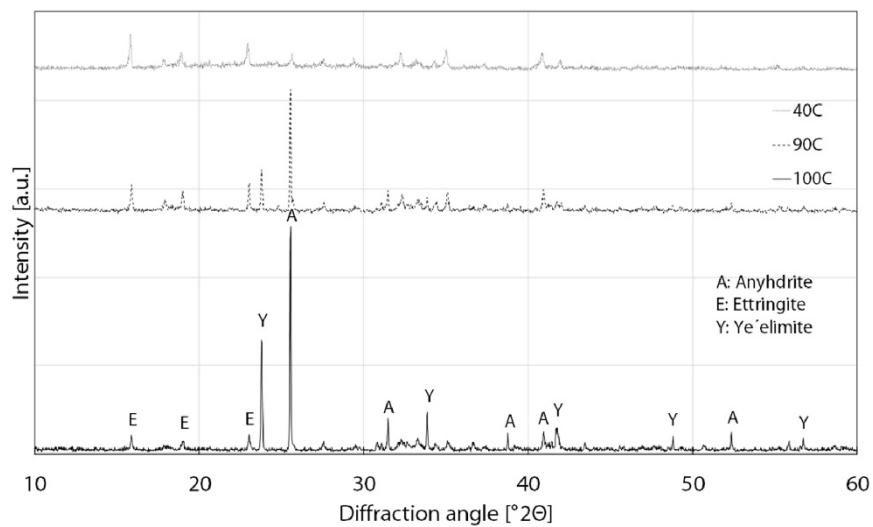
$$m = \frac{n_A}{n_Y}, \quad (3)$$

where  $m$  is the weight ratio between anhydrite ( $n_A$ ) and ye'elimite ( $n_Y$ ). For complete hydration of anhydrite and ye'elimite to ettringite, the ratio  $m$  has to be greater than 0.45 [25]. For the used CSA clinker, the ratio was found to be  $m = 0.53$  according to Rietveld refinement. Therefore, the formation of ettringite is most likely to happen, at least until the clinker phase ye'elimite is fully depleted.

Figure 10 shows the XRD diffractogram of the hydrated CSA cement (sample 100C), which was prepared using a water/cement ratio of 0.45. Apart from the clinker phases ye'elimite (Y) and anhydrite (A), ettringite (E) was detected as expected from the calculated ratio  $m = 0.53$ . However, ye'elimite and anhydrite were still present, which can be explained by the relatively short time of hydration of only 14 days. Complete hydration of ye'elimite and anhydrite phases to ettringite would probably take a couple of months or even years. However, the amount of ettringite that had already formed in the first 14 days of hydration led to a high early flexural strength of sample 100C of about 4 MPa, as shown in the above bending tests (Figure 7).



**Figure 9.** XRD diffractogram of the CSA cement clinker used in this study. The cement was measured as a powder that was stored in a dry environment until the measurement.



**Figure 10.** XRD diffractograms of the following samples after 14 days of hydration: 100C (solid line), 90C (dotted line), and 40C (dashed line).

Even though the addition of the amorphous HGMSs reduced the overall intensity of the diffractograms, ettringite formation was easily recognizable for the composite samples. Exemplarily, the diffractograms of samples 90C and 40C are shown in Figure 10. Apart from ettringite, ye'elimite as well as anhydrite were still detected. However, the peak intensities for ye'elimite (Y) and anhydrite (A), e.g., at  $23.5^\circ 2\theta$  (Y) or  $26^\circ 2\theta$  (A), decreased clearly (sample 90C) or almost vanished (see Y in sample 40C), while the ettringite  $\epsilon$  peaks, e.g., at  $16^\circ 2\theta$ , clearly stand out. We assume that the ettringite formation is, on the

one hand, preferred by the increasing water–cement ratio, and on the other hand by the huge amount of surface area that is provided by the HGMSs and which is presumably a preferred place for nucleation of ettringite crystals. Considering that nucleation outweighs the crystal growth of ettringite with an increasing amount of HGMSs, it could explain the decreasing proportion of those large needle-like ettringite crystals in the SEM micrographs in Figures 5 and 6. Ettringite was still the dominant crystal phase and was present even at high fractions of added HGMSs, but its crystal growth was retarded. The crystallite size, calculated by using the Scherrer equation [26] utilizing the peaks' width measured for the Ettringite peak at  $2\theta = 16^\circ$  for the specimens 100C and 30C, shows a decrease by around 50% from 96 nm in sample 100C to 45 nm in sample 30C. Overall, the hydration seemed to be faster with the addition of HGMSs as the ye'elimite phase almost vanished after 14 days of hydration in sample 40C, while sample 100C still contained a considerable fraction of ye'elimite after the same period of time.

#### 4. Conclusions and Outlook

Our investigations aimed at characterizing a two-component lightweight composite mortar consisting of hollow glass microspheres (HGMSs) and CSA cement as the binder with varying amounts of the components. After mixing and casting, the prepared prisms rested for 14 days under a controlled temperature and moisture to achieve hydraulic setting. The prepared samples were finally characterized in terms of porosity, density, flexural strength, thermal conductivity, and phase formation.

As expected, the addition of HGMSs led to a decrease in the density, flexural strength, and thermal conductivity of the solidified composites. Each of the parameters dropped by approximately one order of magnitude by increasing the amount of HGMSs from zero to 70 wt.%. By contrast, the open porosity of the solidified samples was only somewhat influenced by the addition of HGMSs, as the open porosity was increased from about 25% without addition of HGMSs to 32% with 70 wt.% of HGMSs. Generally, the properties of the solidified composites should be considered as a three-component system consisting of cement, HGMSs, and porosity (air), while the remaining water is mainly chemically bound to the cement phases. The material properties of the composite might be interpolated by the volume-related contribution of each of these components by the help of mathematical mixing rules. While the trend of the curves for bulk density, flexural strength, and thermal conductivity indicated some non-linearity, a power-law-based mixing rule is justified.

Micrographs and phase analysis demonstrated that, in composites with up to 50 wt.% of HGMSs, the spheres were surrounded by a void-filling, loose network of large, up to 10- $\mu\text{m}$ -long, needle-like ettringite crystals. Ettringite is the preferred hydration product according to the given ratio of anhydrite and ye'elimite in the clinker. With an increasing amount of HGMSs, the network of large crystals gradually vanished. The decrease in the embedding matrix phase was accompanied with a loss of mechanical strength and heat conduction, respectively. Micrographs revealed that at high loads of HGMSs (60 or 70 wt.%), the glass spheres were covered predominantly by tiny ettringite seed crystals instead of columnar crystals. Phase analysis confirmed, however, that ettringite formation was proportionally even more pronounced at high loads of HGMSs. Therefore, we conclude that the high surface area provided by HGMSs contributed preferentially to heterogeneous nucleation of ettringite on the glass surface at the expense of crystal growth. The increase in nucleation rate led to an even faster consumption of the cement phases ye'elimite and anhydrite. Hence, the clinker phases, such as ye'elimite, almost vanished after 14 days of hydration. In contrast, the mixtures containing less HGMSs still contained a considerable share of ye'elimite after the same period of time.

The mixture of CSA cement and HGMSs generally meets the requirements for a lightweight insulating plaster. Compositions consisting of 50 to 60 wt.% of HGMSs are lightweight with densities ranging from 0.15 to 0.2  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  and heat-insulating with thermal conductivities ranging from 0.043 to 0.046  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , while also offering a sufficient flexural strength of 0.4 to 0.5 MPa for facade application. The thermal conductivity ap-

proaches that of the most commonly used materials for facade insulation, EPS and XPS. The thermal conductivity of EPS ranges from 0.035 to 0.049  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ , while its density is about 0.03  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [7,8]. Due to its purely mineral composition, the HGMS/CSA composites are fire resistant without addition of flame retardants. Its spraying applicability was demonstrated elsewhere [9].

As stated above, a further improvement in thermal insulation to less than 0.040  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  would require the composites to have more open pores. That would necessitate elongated solid bridges among the HGMSs to maintain structural cohesion and thus sufficient mechanical strength. Currently, this seems to be contradictory as high amounts of HGMSs tend to form smaller ettringite crystals as demonstrated in this study. Future work will therefore extend the focus to the hydration process of CSA cements. Our intention is to investigate the dependence of nucleation and crystal growth on secondary phases such as HGMSs. Further, the effect on the interparticulate bonding and mechanical strength of the composite plaster will be crucial for improving the plaster's thermal insulating properties.

**Author Contributions:** Conceptualization, S.Z. and A.R.; methodology, S.Z. and D.H.; validation, A.R., D.H. and T.G.; investigation, S.Z.; writing—original draft preparation, S.Z. and A.R.; writing—review and editing, S.Z., A.R., D.H., T.G., F.S. and S.S.; supervision, S.S. and T.G. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** Funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) (491183248) and the Open Access Publishing Fund of the University of Bayreuth.

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

**Data Availability Statement:** The data presented in this study are available on request from the corresponding author. The data are not publicly available due to intellectual properties of the industrial partner, Franken Maxit.

**Acknowledgments:** The authors would like to thank Max Schmidt (TAZ Spiegelau) for the RFA measurements.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest.

## References

1. European Commission. A European Green Deal. Available online: [https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal\\_en](https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en) (accessed on 11 November 2021).
2. European Environment Agency. Greenhouse Gas Emissions from Energy Use in Buildings in Europe 2021. Available online: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/greenhouse-gas-emissions-from-energy/assessment> (accessed on 11 November 2021).
3. Dombaycı, Ö.A.; Gölcü, M.; Pancar, Y. Optimization of insulation thickness for external walls using different energy-sources. *Appl. Energy* **2006**, *83*, 921–928. [[CrossRef](#)]
4. Pailho, S.; Seppä, I.P.; Jimenez, C. An energetic analysis of a multifunctional façade system for energy efficient retrofitting of residential buildings in cold climates of Finland and Russia. *Sustain. Cities Soc.* **2015**, *15*, 75–85. [[CrossRef](#)]
5. European Commission. In Focus: Energy Efficiency in Buildings. Available online: [https://ec.europa.eu/info/news/focus-energy-efficiency-buildings-2020-feb-17\\_en](https://ec.europa.eu/info/news/focus-energy-efficiency-buildings-2020-feb-17_en) (accessed on 11 November 2021).
6. Heller, N.; Flamme, S. Waste management of deconstructed External Thermal Insulation Composite Systems with expanded polystyrene in the future. *Waste Manag. Res.* **2020**, *38*, 400–407. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
7. Lakatos, A. Comparison of the Thermal Properties of Different Insulating Materials. *Adv. Mat. Res.* **2014**, *899*, 381–386. [[CrossRef](#)]
8. Ellouze, A.; Jesson, D.; Ben Cheikh, R. The effect of thermal treatment on the properties of expanded polystyrene. *Polym. Eng. Sci.* **2020**, *60*, 2710–2723. [[CrossRef](#)]
9. Lehmann, S.; Schwinger, L.; Scharfe, B.; Gerdes, T.; Ehrhardt, M.; Riechert, C.; Fischer, H.-B.; Schmidt-Rodenkirchen, A.; Scharfe, F.; Wolff, F. Mikro-Hohlglaskugeln als Basis energieeffizienter Dämmung von Gebäuden. In *HighTechMatBau—Neue Werkstoffe für Urbane Infrastrukturen, Proceedings of the Beiträge der Konferenz für Neue Materialien im Bauwesen, Berlin, Germany, 31 January 2018*, 1st ed.; Fraunhofer IRB Verlag: Stuttgart, Germany, 2018; pp. 21–25. ISBN 9783738800821. (In German)

10. Shahedan, N.F.; Al Bakri Abdullah, M.M.; Mahmed, N.; Kusbiantoro, A.; Tammam-Williams, S.; Li, L.-Y.; Aziz, I.H.; Vizureanu, P.; Wysłocki, J.J.; Błoch, K.; et al. Properties of a New Insulation Material Glass Bubble in Geo-Polymer Concrete. *Materials* **2021**, *14*, 809. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
11. Martín, C.M.; Scarponi, N.B.; Villagrán, Y.A.; Manzanal, D.G.; Piqué, T.M. Pozzolanic activity quantification of hollow glass microspheres. *Cem. Concr. Compos.* **2021**, *118*, 103981. [[CrossRef](#)]
12. Schneider, M. The cement industry on the way to a low-carbon future. *Cem. Concr. Res.* **2019**, *124*, 105792. [[CrossRef](#)]
13. Bullard, J.W.; Jennings, H.M.; Livingston, R.A.; Nonat, A.; Scherer, G.W.; Schweitzer, J.S.; Scrivener, K.L.; Thomas, J.J. Mechanisms of cement hydration. *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 1208–1223. [[CrossRef](#)]
14. Shi, C.; Jiménez, A.F.; Palomo, A. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement. *Cem. Concr. Res.* **2011**, *41*, 750–763. [[CrossRef](#)]
15. Hanein, T.; Galvez-Martos, J.-L.; Bannerman, M.N. Carbon footprint of calcium sulfoaluminate clinker production. *J. Clean. Prod.* **2018**, *172*, 2278–2287. [[CrossRef](#)]
16. Winnefeld, F.; Lothenbach, B. Hydration of calcium sulfoaluminate cements—Experimental findings and thermodynamic modelling. *Cem. Concr. Res.* **2010**, *40*, 1239–1247. [[CrossRef](#)]
17. Na, O.; Kim, K.; Lee, H.; Lee, H. Printability and Setting Time of CSA Cement with Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> and Gypsum for Binder Jetting 3D Printing. *Materials* **2021**, *14*, 2811. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
18. Chaunsali, P.; Mondal, P. Influence of Calcium Sulfoaluminate (CSA) Cement Content on Expansion and Hydration Behavior of Various Ordinary Portland Cement-CSA Blends. *J. Am. Ceram. Soc.* **2015**, *98*, 2617–2624. [[CrossRef](#)]
19. 3M. Datasheet 3M Glass Bubbles K Series, S Series and iM Series. Available online: <https://multimedia.3m.com/mws/media/910490/3m-glass-bubbles-k-s-and-im-series.pdf> (accessed on 2 December 2021).
20. DIN EN 196-1:2016-11; Prüfverfahren für Zement\_-Teil\_1: Bestimmung der Festigkeit; Deutsche Fassung EN\_196-1:2016; Beuth Verlag GmbH: Berlin, Germany, 2016.
21. DIN 66137-2:2019-03; Bestimmung der Dichte fester Stoffe\_-Teil\_2: Gaspyknometrie; Beuth Verlag GmbH: Berlin, Germany, 2019.
22. Doebelin, N.; Kleeberg, R. Profex: A graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *J. Appl. Crystallogr.* **2015**, *48*, 1573–1580. [[CrossRef](#)]
23. Lemmon, E.W.; Jacobsen, R.T. Viscosity and Thermal Conductivity Equations for Nitrogen, Oxygen, Argon, and Air. *Int. J. Thermophys.* **2004**, *25*, 21–69. [[CrossRef](#)]
24. Jeong, Y.; Hargis, C.W.; Kang, H.; Chun, S.-C.; Moon, J. The Effect of Elevated Curing Temperatures on High Ye’elimite Calcium Sulfoaluminate Cement Mortars. *Materials* **2019**, *12*, 1072. [[CrossRef](#)]
25. Trauchessec, R.; Mechling, J.-M.; Lecomte, A.; Roux, A.; Le Rolland, B. Impact of anhydrite proportion in a calcium sulfoaluminate cement and Portland cement blend. *Adv. Cem. Res.* **2014**, *26*, 325–333. [[CrossRef](#)]
26. Muniz, F.T.L.; Miranda, M.A.R.; Morilla Dos Santos, C.; Sasaki, J.M. The Scherrer equation and the dynamical theory of X-ray diffraction. *Acta Cryst. A* **2016**, *72*, 385–390. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]



# The role of water during carbonation of highly porous CSA-cement-based thermal insulation plaster

Stefan Zelder · Matheus de Moura Golia ·  
Andreas Rosin · Thorsten Gerdes ·  
Stefan Schafföner

Received: 6 May 2025 / Revised: 17 September 2025 / Accepted: 20 October 2025 / Published online: 30 October 2025  
© The Author(s) 2025

**Abstract** Reducing the carbon footprint of cement-based materials is a crucial step for a sustainable cement industry. CO<sub>2</sub> emissions from the decalcification of lime during Portland cement production cannot be avoided. Thus, alternative binders such as calcium sulfoaluminate (CSA) cements are becoming more relevant, as they contain a reduced amount of cement clinker and therefore result in lower emissions than Portland cement. In the case of CSA cement, ettringite is primarily formed during hydration, which is susceptible to carbonation over its lifetime. This paper investigates for the first time the carbonation behavior of a porous insulation plaster consisting of micro hollow glass spheres embedded in a needle-like ettringite matrix with an open porosity of approximately 45%. A series of samples were produced in a

field trial. On the one hand, the samples were taken from a façade that had been exposed to environmental conditions for two years. On the other hand, comparative samples were stored for two and four years under laboratory conditions. The samples were analyzed for their crystal structure and ratio, thermal conductivity and carbonation rate. Environmental conditions led to 97% carbonation of the ettringite phase after just two years, while a controlled atmosphere led to a carbonation of 76%. It was shown that effective moisture control can significantly slow down the carbonation of highly porous ettringite structures.

**Keywords** Calcium sulfoaluminate cement · Ettringite · CO<sub>2</sub> uptake · Insulation plaster

S. Zelder (✉) · M. de Moura Golia · A. Rosin · T. Gerdes  
Keylab Glass Technology, University of Bayreuth,  
Prof.-Rüdiger-Bormann-Str. 1, 95447 Bayreuth, Germany  
e-mail: stefan.zelder@uni-bayreuth.de

S. Schafföner  
Chair of Ceramic Materials Engineering, University  
of Bayreuth, Prof.-Rüdiger-Bormann-Str. 1,  
95447 Bayreuth, Germany

S. Schafföner  
Bayerisches Polymerinstitut, University of Bayreuth,  
Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Germany

S. Schafföner  
Bayreuther Materialzentrum, University of Bayreuth,  
Universitätsstraße 30, 95447 Bayreuth, Germany

## 1 Introduction and background

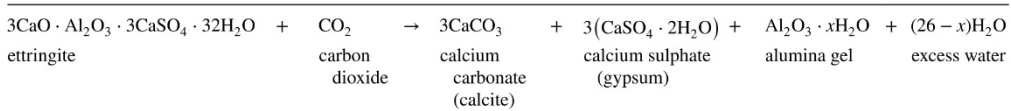
Insulation materials play an essential role in reducing CO<sub>2</sub> emissions from the building sector [1, 2]. It is estimated that in order to meet the European Union's emission goals, approximately 1% of the EU's building stock will need to be renovated each year [3]. Renovation can be carried out, for example, with polymer-based façade insulation materials such as expanded polystyrene, extruded polystyrene or glass wool [4]. As an alternative, a sprayable mineral-based insulating plaster consisting of hollow glass microspheres and a calcium sulfoaluminate (CSA) cement



binder matrix can be used to efficiently insulate old buildings [5].

During the production of CSA cement between 25 and 35% less CO<sub>2</sub>/kg are emitted than during the production of ordinary Portland cement [6]. This is due to its decreased lime content, a lower firing temperature during clinker production and lower grinding energy due to its high porosity. In addition to the above steps and efforts to reduce CO<sub>2</sub> emissions from

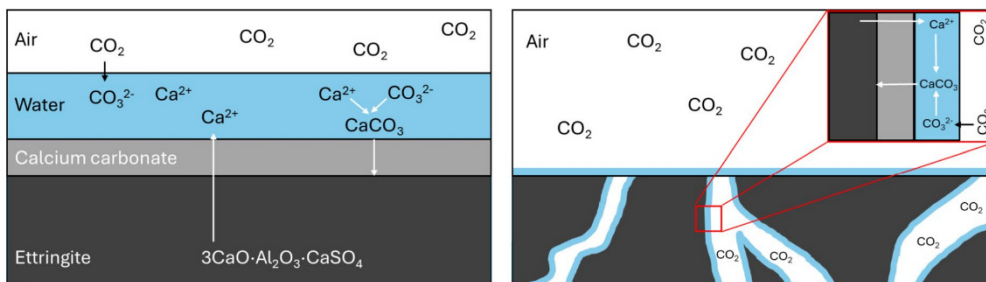
anhydrite [8]. Ettringite is a calcium aluminum sulfate phase that is responsible for the fast setting time of CSA cements and their superior mechanical properties after 7 days compared with those of Portland cement [9]. Since ettringite is the dominant phase in hydrated CSA cement microstructure, carbonation leads to a permanent change in phase composition. During the carbonation of ettringite, the following decomposition reaction takes place [10]:



the cement industry, cement has the ability to recapture CO<sub>2</sub> released during the decalcination of lime over its lifetime. All cement-based materials undergo this carbonation process. It is estimated that the total CO<sub>2</sub> emissions from cement production could be considered much lower if, for example, life cycle assessments considered the recapture of CO<sub>2</sub>. Between 1930 and 2013, approximately 43% of the CO<sub>2</sub> emissions from cement production (excluding fossil fuel emissions from cement production) were recovered through cement carbonation [7].

The carbonation of cement leads to a phase change in the cement network depending on the type of cement clinker. In CSA cement, ettringite is the dominant hydration reaction product of ye'elimite and

During carbonation, ettringite is decomposed into three different phases, namely, amorphous alumina hydroxide, crystalline calcium carbonate (calcite) and calcium sulfate (gypsum) [10]. Importantly, even if water does not appear in the equation, the reaction is significantly accelerated in the presence of (adsorbed) water due to the dissolution of calcium ions in water and the formation of CaOH<sub>2</sub> [11]. In parallel, CO<sub>2</sub> from the atmosphere dissolves in water and forms carbonic acid. A neutralization reaction then takes place in which calcium carbonate is formed [12]. Calcium carbonate can crystallize in three different polymorphs, namely calcite and the metastable forms vaterite and aragonite [13]. The formation of vaterite and aragonite initially depends on the temperature but will eventually react further to calcite [14]. The rate



**Fig. 1** Schematic illustration of carbonation of ettringite in the presence of water. Left: Carbonation of a dense ettringite phase. Right: Carbonation of a porous ettringite phase



at which ettringite carbonation or calcite formation occurs depends therefore on several factors.

In general, carbonation can be significantly accelerated with increasing humidity [15]. Figure 1 illustrates the process of carbonation of ettringite as either a bulk or porous material. For any dense bulk material (Fig. 1, left side), the carbonation process is a diffusion-controlled process after the formation of an initial calcium carbonate ( $\text{CaCO}_3$ ) layer. However, when considering porous ettringite microstructure (Fig. 1, right), carbonation can be significantly accelerated as both reactants—gaseous  $\text{CO}_2$  and moisture—can easily access the pore system and initiate the carbonation reaction of ettringite. Pore spaces can increase the reaction area and thus accelerate the carbonation rate.

To date, carbonation rates have been determined either for ettringite powder [16] or for a dense bulk material [17]. By contrast, the present study investigates the real-time carbonation behavior of ettringite needles when utilized in a thermal insulating plaster under field conditions for the first time. The plaster, consisting of hollow glass microspheres and a CSA cement matrix, is highly porous. The hollow glass microspheres employed in the process provide a high surface area for crystallization. Owing to its highly porous, needle-like microstructure, it is to be expected that the carbonation of the ettringite matrix in the described insulating plaster might be accelerated. The possible change in the needle-like Ettringite

structure as a result of the carbonation reaction is also of interest, as this contributes significantly to the strength of the plaster. Consequently, a range of samples were analyzed to assess their carbonation behavior. The samples were obtained from a façade that had been exposed to the elements for a period of two years. For the purpose of comparison, insulation plaster samples that had been stored for a period of between two and four years in a laboratory environment under controlled conditions were examined. Due to the differing moisture content and varying storage time, the carbonation rate can be investigated as a function of moisture and time.

## 2 Materials and methods

### 2.1 Materials

The plaster used in this study was a mixture of hollow glass microspheres (HGMS) and cement. The HGMS are made of borosilicate glass with a diameter of 20–80  $\mu\text{m}$ , a wall thickness of 1–2  $\mu\text{m}$  and a density of 0.15  $\text{g}/\text{cm}^3$  (K15, 3 M, USA). The binder was a CSA cement (Next Base Cement gray, Buzzi Unicem, Italy). Its chemical composition was analyzed by X-ray fluorescence analysis (XRF, ZSX Primus II, Rigaku, Japan) and is provided in Table 1.

**Table 1** Oxide composition of CSA cement clinker used in this study determined by X-ray fluorescence analysis

Element	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SO}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	MgO	$\text{K}_2\text{O}$
Composition [wt.%]	45.7	23.5	19.5	6.3	2.4	1.3	1.0	0.3

**Table 2** Overview of the investigated sets of samples of thermal insulation including the way of application, period of use/storage, place of use/storage condition and range of environmental conditions

Sample	Application	Period of use/storage	Place of use/storage	Environmental conditions
28d	Wet spraying	28 days	Humidity chamber	99% rH, 20 °C
2y_fs	Manual plastering	2 years	Exterior façade, shaded location, N48°54'48.554", E13°21'13.964"	– 18 to 31 °C, 70–86% rH, 80–160 mm/month (precipitation)
2y_fw				
2y_is	Manual plastering	2 years	Interior façade (position see above)	66% rH, 19.5 °C, kept constant
2y_iw				
4y_s	Mold casting	4 years	Indoor	41 ± 3% rH, 20–24 °C
4y_m				



The insulating plaster samples, which were analyzed for carbonation, were prepared and stored under varying conditions. All samples are based on a mixture of 49% CSA cement, 49% HGMS as well as 2% additives to modify the viscosity and setting time. A powder-to-water ratio of 2.2 was used for all the samples. Owing to different methods of application, the manufacturing varied between the collected samples and are specified in Table 2.

The sample “28d” was prepared via wet spraying in a laboratory setup. After spraying, the sample was stored for 28 days in a humidity chamber at 99% rH and 20 °C. The sample was then dried at 40 °C for 24 h.

Furthermore, samples were taken from real insulating layers that were exposed to adverse climatic conditions. Figure 2 provides an overview of the locations of those four sets of samples. The material was applied to the exterior and interior façades of a small test building located in the immediate vicinity of a larger building outside direct sunlight on its north side but not outside the range of driving rain (location: N48°54'48.554", E13°21'13.964", Spiegelau, Germany). The façade insulating layer had a thickness of 50 mm. The exterior façade was subject to the seasons and was exposed to temperatures ranging from – 18 to 31 °C and a relative humidity ranging from 70 to 86% [18]. The interior façade insulation layer had a thickness of 40 mm and was exposed to a constant temperature of 19.5 °C and a constant relative humidity of 66%. Both layers were covered with a glass fiber textile, a finishing plaster and a top coat. The samples were taken from the external (“2y\_fx”) and internal façades (“2y\_ix”), where *x* indicates whether the sample was taken from the surface (“s”) or from the side facing the wall (“w”).

The sample stored for 4 years were manufactured in a cubic shaped mold (150×150×150 mm<sup>3</sup>) and deposited under controlled indoor conditions at temperatures ranging from 20–24 °C and an average relative humidity of 41 ± 3%. One specimen was taken from the surface of the cube and labeled “4y\_s”, another sample was taken from the middle of the cube and labeled “4y\_m”.

## 2.2 Methods

### 2.2.1 X-ray diffraction (XRD)

Phase analysis was performed via X-ray diffractometry (XRD, D8 Discovery A25, Bruker, USA). The device was operated at 40 kV and 40 mA with a copper radiation source (1.5406 Å). A Lynxeye detector was used to record the diffractograms. The measurement range of 2 $\theta$  was set from 10° to 90°. The samples were rotated at 15 rpm during measurement. The measurement time per step was set to 0.4 s in 0.02° steps. Phase analysis and Rietveld refinement were performed via the open source software Profex (version 5.2.9) [20].

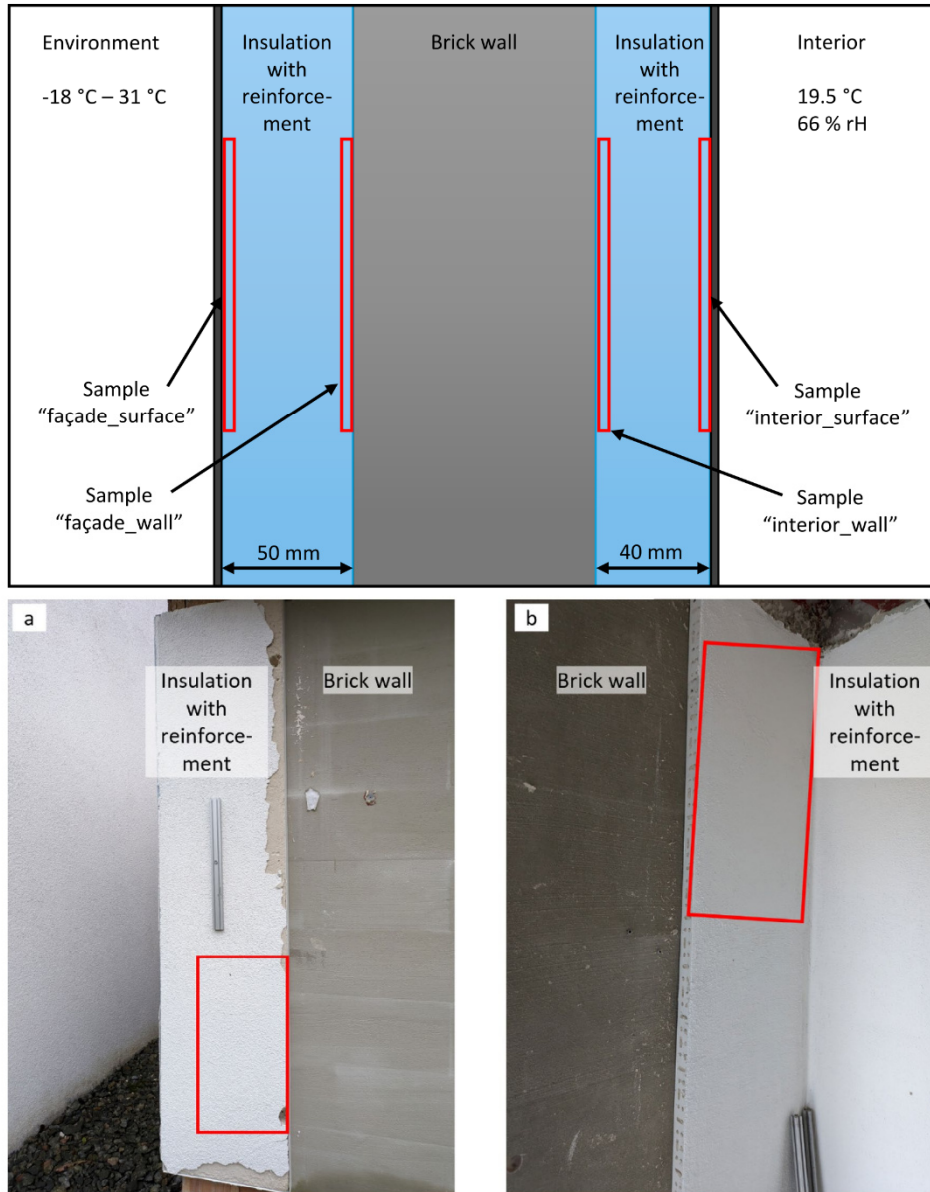
### 2.2.2 Scanning electron microscopy (SEM)

The microstructure was analyzed by scanning electron microscopy (SEM, FEI Quanta FEG 250, Thermo Fisher Scientific, USA). Before analysis, the samples were dried at 40 °C for 24 h and then coated with a 2 nm platinum layer using a sputter coater (208HR, Cressington, England). The analysis was performed using an acceleration voltage of 5 kV and a secondary electron detector.

### 2.2.3 Open porosity measurement

The open porosity and density were measured via the Archimedes method. Before measurement, the samples were dried at 40 °C for 24 h. The dry mass was subsequently determined via a scale (ACS 200–4, Kern & Sohn GmbH, Germany). Afterwards, the samples were placed in a desiccator. A lid with holes was placed on top of the samples to prevent them from floating at the surface. The desiccator was closed and evacuated for 30 min. Then, deionized water was added until the samples were completely submerged. Following that step, the desiccator was evacuated for another 30 min. Afterwards, the lid was removed, and the samples were kept under water at atmospheric pressure for another 30 min. After the process, the wet mass and the buoyancy mass were determined. For the determination of the buoyancy mass, the same water used for the infiltration was used. All steps were carried out at 20 °C. The calculation of the open porosity was conducted using Eq. 1.





**Fig. 2** Top: Cross-section of the façade structure of the test building including the areas where the different samples were taken. Both layers of insulation, internal and external, were

covered with a glass fiber fabric as reinforcement, which was removed prior to sampling [19]. Bottom; a: Image of the façade insulation; b: Image of the interior wall insulation



$$\varepsilon = \frac{m_{\text{wet}} - m_{\text{dry}}}{m_{\text{wet}} - m_{\text{buoyancy}}} \quad (1)$$

#### 2.2.4 Thermal conductivity

The thermal conductivity was measured via a surface probe (Isomet 2114, Applied Precision, Slovakia). Each sample was dried at 40 °C for 24 h before measurement. The measurements were conducted in an air-conditioned laboratory at 20 °C. Measurements were performed at three different locations on the same sample.

#### 2.2.5 Mechanical testing

A three-point bending test was performed via a universal testing machine (Inspect duo 10 kN, Hegewald & Peschke, Germany). The load roller spacing was set to 50 mm. The traverse speed was set to 2 mm/min until a preload of 1 N was reached. The speed was then set to 1 mm/min until the sample broke. A 500 N load cell was used.

#### 2.2.6 Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis (TG) and mass spectroscopy of the gaseous compounds were performed using a simultaneous thermogravimetry device (STA 449C, Netzsch, Germany). The heating rate was set to 10 K/min up to 1000 °C. The measurements were conducted in air.

#### 2.2.7 Calculation of CO<sub>2</sub> uptake

To determine the theoretical CO<sub>2</sub> binding capacity, the molar mass of ettringite was calculated according to its stoichiometry provided in Eq. 1. Assuming that the binder consists entirely of CSA cement and that the clinker hydrates completely into ettringite within four weeks, the molar mass of the anhydrous ettringite was then determined, which is equated with the molar mass of the CSA cement clinker (Eq. 2).

$$M_{\text{CSA clinker}} = M_{\text{Ettringite}} - 32 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}} \quad (2)$$



One mol of ettringite can bind up to three mol of CO<sub>2</sub> because of the presence of the equivalent of three CaO molecules. Taking this into account, the CO<sub>2</sub> binding capacity of ettringite and the CSA cement clinker can be calculated using the mass of one mol ettringite and three mol CO<sub>2</sub> (Eq. 3).

$$m_{\text{CO}_2\text{max per kg ettringite}} = \frac{m_{3\text{CO}_2}}{m_{\text{ettringite}}} \cdot 1000 \quad (3)$$

The achieved CO<sub>2</sub> binding capacity of ettringite was calculated according to Eq. 4

$$m_{\text{CO}_2\text{per kg ettringite}} = m_{\text{CO}_2\text{max}} \cdot (100\% - w) \quad (4)$$

where  $w$  is the amount of ettringite left in the sample according to Rietveld refinement. These steps were carried out accordingly for the molar mass of the CSA cement clinker.

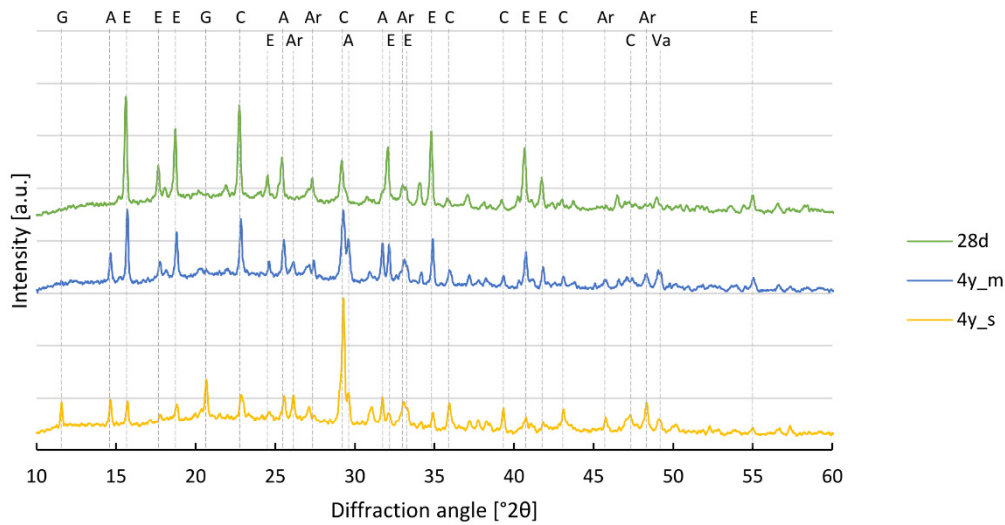
### 3 Results

The samples were analyzed regarding their phase composition, microstructure, and thermal behavior. Lastly, the carbonation rate of all samples was calculated. The X-ray diffractograms of the samples stored under controlled indoor conditions are shown in Fig. 3. All samples contained the same crystalline phases, but each had an individual ratio.

The calculated amount of each phase according to Rietveld refinement is provided in Table 3. The most recent sample, which was stored for 28 days ("28d"), contained ettringite as the main hydration phase, calcite and anhydrate. Anhydrate remained from the CSA cement clinker. The samples stored for four years under controlled indoor conditions ("4y\_s" or "4y\_m") contained much less ettringite than the sample "28d". Instead, the amount of calcium carbonate in the form of calcite, vaterite and aragonite increased. Owing to the advanced carbonation of the sample taken from the surface of the cube, gypsum formed there. However, carbonation was less advanced in the middle of the sample ("4y\_m").

Figure 4 shows the diffractograms of the samples taken from the interior ("i") and exterior façades ("f") of the test building, divided into surface side ("2y\_fs" and "2y\_is") and wall side ("2y\_fw" and "2y\_iw").

The phase compositions calculated from Rietveld refinement of the samples taken from internal and



**Fig. 3** XRD analysis of the 28 days as well as the 4-year-old sample stored under controlled conditions. (A: anhydrate; Ar: aragonite; C: calcite; E: ettringite; G: gypsum; Va: vaterite)

**Table 3** Phase composition according to Rietveld refinement for the 28 days sample as well as the 4-year samples

Phase	28 days	4 years	
	"28d"	"4y_s" (surface)	"4y_m" (middle)
Anhydrate	1.7 ± 0.2	7.3 ± 0.3	7.5 ± 0.3
Aragonite	1.2 ± 0.5	18.6 ± 0.7	12.5 ± 0.5
Calcite	8.5 ± 0.6	28.1 ± 0.6	15.9 ± 0.6
Ettringite	82.7 ± 0.9	24.0 ± 0.8	54.7 ± 0.7
Gypsum	2.3 ± 0.3	17.9 ± 0.8	4.3 ± 0.5
Vaterite	3.6 ± 0.6	4.1 ± 0.6	5.1 ± 0.6

Goodness of fit: 28d:  $\chi^2 = 1.37$ ; 4y\_s:  $\chi^2 = 1.27$ ; 4y\_m:  $\chi^2 = 1.32$

external façade samples are shown in Table 4. After two years of exposure, the amount of the ettringite phase on the internal façade decreased from 82 to 46% on the wall side, and 58% on the surface side. At the same time, the calcite phase increased to 21% and 18%, respectively. On the external façade, the amount of ettringite decreased to 3% on the surface and 19% on the wall-side, whereas the amount of calcite phase increased to 28% and 21%, respectively.

To assess the stability of the gypsum phase, which formed particularly on the "2y\_fs" sample, the sample

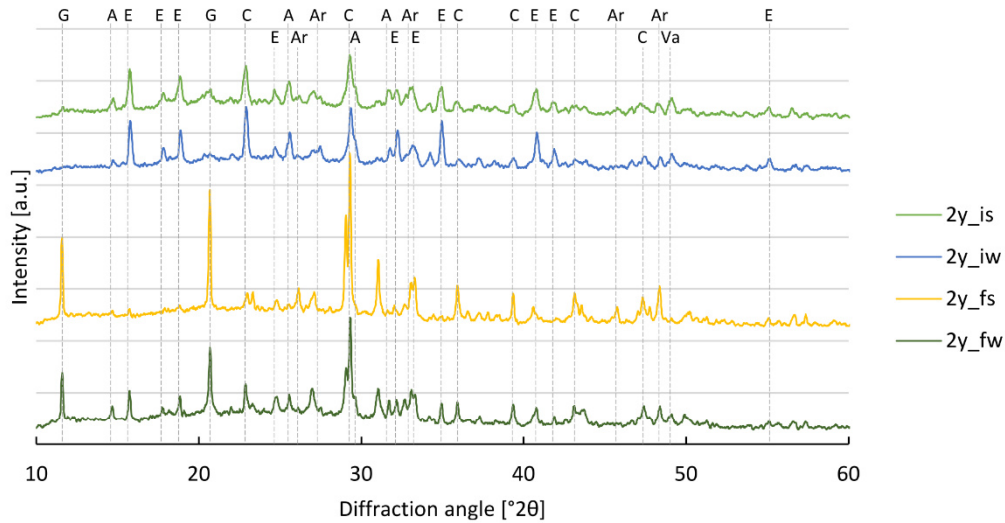
was placed in water at room temperature for 30 days. The crystalline phases were then again investigated by XRD. The corresponding diffractogram is shown in Fig. 5. After storage in water, only calcium carbonate phases remained, namely calcite, vaterite and aragonite.

The microstructure of sample "28d" in Fig. 6 showed hollow glass microspheres and needle-like structures dominated by ettringite crystals. The ettringite crystals were finely dispersed in interstitial spaces, linking the hollow glass microspheres with the binder matrix.

For comparison, Fig. 7 shows SEM images of the aged samples "2y\_fs" (a) and "2y\_is" (b). Both samples had very similar needle-like structures to sample "28d". The needle-like entities appeared to be in constant contact with the hollow glass spheres and the porous matrix. There was no discernible loss of phase cohesion.

The SEM images did not indicate whether the porosity of the plaster changed during the storage/ utilization phase. Therefore, the actual density and the open porosity were determined via the Archimedes method. Table 5 shows the measured mean values for density and open porosity for all the samples. All samples exposed to environmental conditions





**Fig. 4** XRD-analysis of the façade and interior sample. (A: anhydrate; Ar: aragonite; C: calcite; E: ettringite; G: gypsum; Va: vaterite)

**Table 4** Phase composition according to Rietveld refinement for the inside applied plaster samples

Phase	2y_interior		2y_façade	
	Surface	Wall	Surface	Wall
Anhydrate	4.1±0.4	2.9±0.3	1.0±0.3	3.5±0.4
Aragonite	9.0±0.6	4.9±0.5	16.8±0.8	2.3±0.5
Calcite	21.5±0.8	18.6±0.7	28.6±0.7	21.8±0.6
Ettringite	46.5±0.9	58.9±0.9	3.2±0.6	19.8±0.7
Gypsum	5.5±0.4	3.0±0.3	36.5±0.8	24.3±0.7
Vaterite	13.4±0.9	11.7±0.8	14.0±0.9	28.3±0.8

Goodness of fit: 2y\_is:  $\chi^2=1.41$ ; 2y\_iw  $\chi^2=1.31$ ; 2y\_fs:  $\chi^2=1.48$ ; 2y\_fw  $\chi^2=1.42$

presented an increase in the open porosity of approximately 20%.

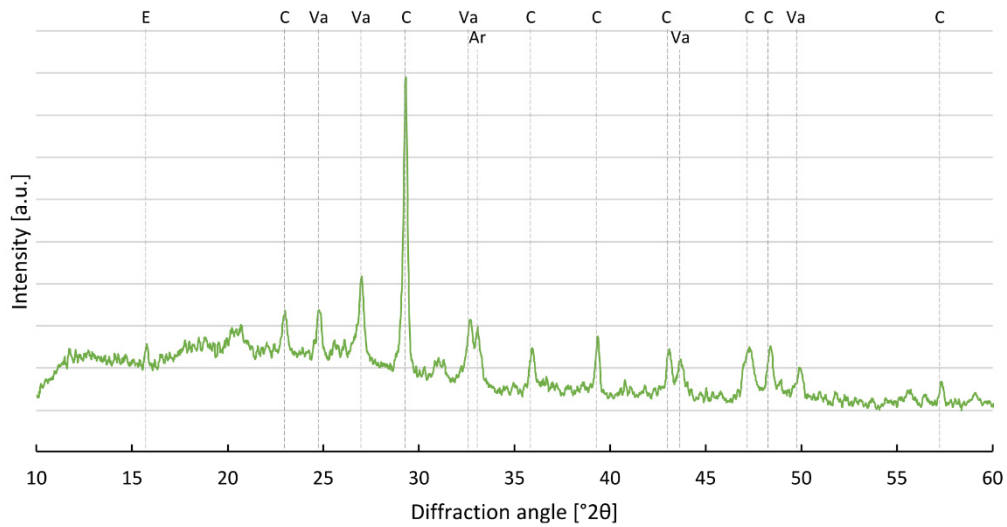
In order to assess the influence of the open porosity regarding the insulation behavior, the thermal conductivity values of the samples were measured. As indicated by the results in Table 6, no significant changes were found with respect to measurement accuracy.

To assess the mechanical stability of the material after carbonation, a three-point bending test was performed to evaluate the flexural strength. Owing to the

different manufacturing methods (see Sect. 2), only the two samples "28d" and "4y\_m" were compared. As shown in Fig. 8, the flexural strength of the 4-year-old plaster sample decreased to 0.317 MPa compared with that of the sample "28d", which had a flexural strength of 0.57 MPa.

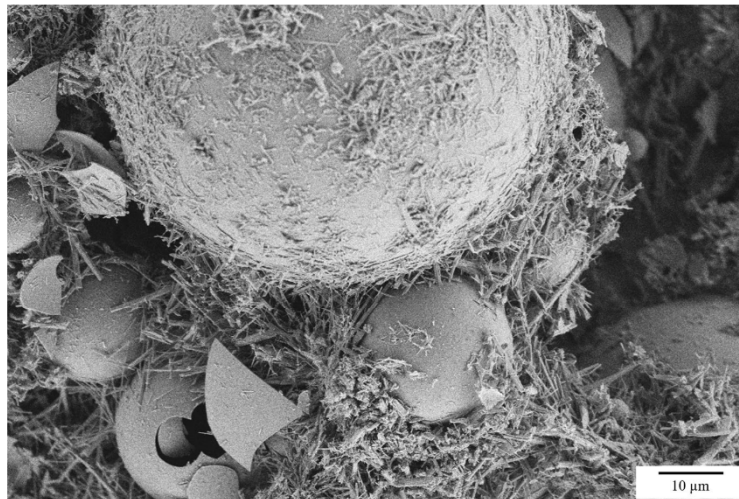
To confirm the chemical binding of  $\text{CO}_2$  during exposure and to assess the possible rate of carbonation, thermogravimetric measurements were carried out to assess any mass changes during heating. A mass loss would most likely occur due to the release of physically and chemically bound water. On the other hand, a loss of mass can also be attributed to the thermal decomposition of carbonates, which is characterized by the release of  $\text{CO}_2$  at higher temperatures. For this purpose, samples from the outer façade ("2y\_fs") and inner façade ("2y\_is") were compared with sample "28d". Figure 9 shows the results of the thermogravimetric analysis of the three samples. With increasing temperature, the mass loss of sample "28d" increased to 21%. The samples from the outer and inner façade surfaces ("2y\_fs" and "2y\_is") showed slightly higher mass losses of 28% and 26%, respectively. As sample "28d" did not contain many carbonates (approximately 13%, see Table 3), the increased mass loss of the façade samples indicated





**Fig. 5** X-ray diffraction of “2y\_fs” after additional exposure for 30 days under water. The measurement time was set to 0.4 s and 0.02° per step and a range from 10 to 70°2 $\theta$ . (Ar: aragonite; C: calcite; E: ettringite; Va: vaterite)

**Fig. 6** The SEM image of sample “28d” showed smooth, spherical structures which are hollow glass microspheres as well as glass shards due to broken hollow glass microspheres, and needle-like structures between the spheres which are ettringite crystals

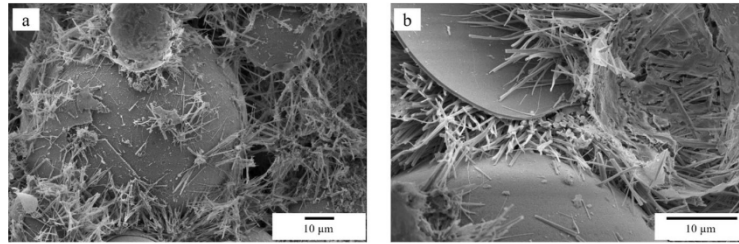


a higher carbonate content in the façade samples, especially for the outer façade. Additionally, the temperature ranges with the greatest mass losses were identified using the first derivative of the TGA data (DTG curves). For all samples, the most significant

mass loss was observed around 100 °C and between 650 and 700 °C.

The mass loss rate was not linear over the whole temperature range. In particular, there was a small step in the curve at approximately 730 °C.





**Fig. 7** a: SEM image of the sample “2y\_fs”. b: SEM image of the sample “2y\_is”. The smooth, spherical structures are hollow glass microspheres. There were also glass shards due to broken hollow glass microspheres and needle-like structures

between the spheres containing calcium carbonate. Both samples retained a needle like microstructure despite the reduced ettringite content

**Table 5** Density and open porosity for all samples

Sample	Density [g/cm <sup>3</sup> ]	Open porosity [%]
28d	0.20 ± 0.01	49.5 ± 0.1
2y_fs	0.224 ± 0.009	67.3 ± 0.9
2y_fw	0.208 ± 0.002	73.9 ± 1.5
2y_is	0.197 ± 0.002	70.3 ± 0.4
2y_iw	0.199 ± 0.001	71.0 ± 1.0
4y_m	0.175 ± 0.003	74.1 ± 1.7
4y_s	0.179 ± 0.003	77.6 ± 1.5

The measurement was conducted following the Archimedes method (N=3)

**Table 6** Thermal conductivity for all samples

Sample	Thermal conductivity [W/mK]
2y_fs	0.049 ± 0.002
2y_is	0.047 ± 0.003
4y_m	0.046 ± 0.001
28d	0.045 ± 0.001

Each measurement was repeated 5 times on the same spot

According to the gas analysis in Fig. 10, which was carried out simultaneously with the thermogravimetric measurement by mass spectrometry and recording the signal curve for the molar mass  $M=44$  g/mol, which represents  $\text{CO}_2$ , two release peaks for  $\text{CO}_2$  can be identified for all three samples: (a) a broad band at 400–500 °C and (b) a

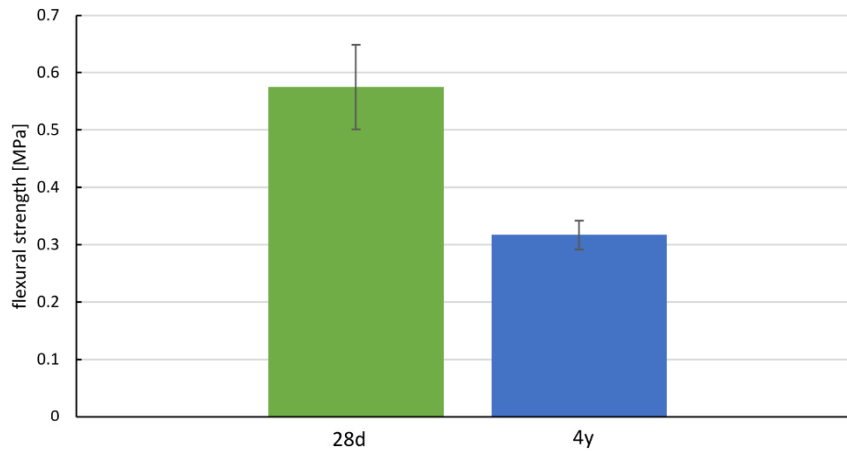
narrow band at approximately 730 °C, which coincided with the mass loss step observed above.

During its lifetime, ettringite can bind up to 105.2 g  $\text{CO}_2$  per kg ettringite. For the CSA cement clinker used in this study, the maximum value was 194.5 g  $\text{CO}_2$ /kg, which was determined using the maximum  $\text{CO}_2$  binding capacity of ettringite. Using the results of the Rietveld refinement, the  $\text{CO}_2$  uptake of the samples can be calculated. Table 7 provides the calculated carbonation rates in comparison with the process related  $\text{CO}_2$  emission during CSA clinker production, i.e. from the decalcination of limestone and other carbonates. Considering the 28d sample, a carbonation of 10% of the process emissions was calculated. The rate increased to up to 58.3% for the “2y\_fs” sample, which showed the highest carbonation rate of all samples.

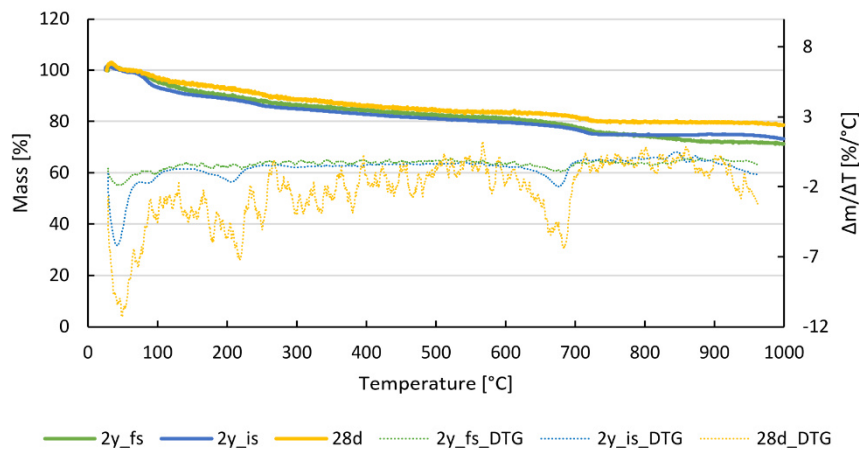
#### 4 Discussion

As expected, carbonation was observed in all exposed CSA-based insulation samples tested over an extended period of time. All samples tested had an increased open porosity of approximately 70%. However, the rate of carbonation strongly depended on the storage conditions of the samples. X-ray diffraction revealed a general decrease in ettringite, which is the main hydration product of CSA cement [21]. Rietveld refinement was used to calculate the changes in composition. The most recent sample, “28d”, had an ettringite content of 82.7%. The plaster showed complete hydration after 28 days, as no ye’elinite remained in the hydrated sample. There was also a





**Fig. 8** Flexural strength of the samples “28d” and “4y\_m”. The measurement was conducted with a 500 N load cell and a measurement speed of 1 mm/min. The samples were taken from the bulk material (“4y\_m”, N=3)



**Fig. 9** Thermogravimetric measurement of samples “2y\_fs”, “2y\_is” and “28d” with a heating rate of 10 K/min up to 1000 °C. The measurements were conducted under air. Additionally, the DTG (first derivative of the TGA data) are

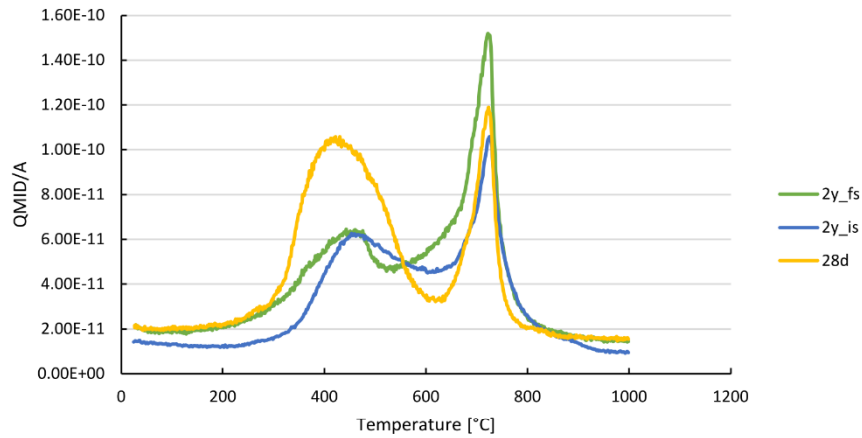
included to identify temperature ranges with the greatest mass losses. For the derivative, the TGA curves were smoothed using the Savitzky-Golay method (second-order polynomial, window size 200 points)

small amount of anhydrite, which was a remnant of the clinker phase. In addition, 13.3% calcium carbonate was found in the form of calcite, vaterite and aragonite.

For further discussion, we differentiate between the different types of exposure. First, we start with

samples “4y\_s” and “4y\_m”, which were stored for four years indoors at a relatively constant humidity of approximately 40% rH and approximately 20 °C. Near the surface (“4y\_s”), the proportion of ettringite was reduced to 24%, whereas a fraction of





**Fig. 10** Release of gaseous CO<sub>2</sub> (M=44) during thermogravimetric measurement recorded by mass spectroscopy

**Table 7** Rate of carbonation for all samples

Sample	Carbonation based on CSA-clinker [g CO <sub>2</sub> /kg CSA-clinker]	Retaken process related CO <sub>2</sub> emissions [%]	CO <sub>2</sub> uptake of the process related emissions per year [%/y]
28d	33.7	10.4	–
2y_fs	188.3	58.3	29.15
2y_fw	156.0	48.3	24.15
2y_is	104.2	32.2	16.1
2y_iw	80.0	24.8	12.4
4y_m	88.1	27.3	6.8
4y_s	147.8	45.8	11.4

The amount of g CO<sub>2</sub>/kg CSA-clinker is calculated and compared to the process related CO<sub>2</sub>-emissions

approximately 55% ettringite can still be detected far from the surface (“4y\_m”).

Secondly, the changes in the insulating layer after two years of use on an exterior (“2y\_fx”) and interior façades (“2y\_ix”) are analyzed. The samples aged under adverse climatic conditions such as high humidity, sun, wind, shadows and were frequently exposed to driving rain. For the exterior and interior façades, both near-surface ( $x=“s”$ ) and far-surface (wall-near,  $x=“w”$ ) changes were analyzed. While the proportion of ettringite in the interior façade was reduced to 46% near the surface and 59% far from the surface, the fraction in the exterior façade decreased to 3% near the surface and 20% far from the surface. The fraction of calcium carbonate on the inside increased to 44% near the surface and 35% far from the surface. On the outside, the fraction of

calcium carbonate increased to 59% near the surface and 52% far from the surface. In addition, the amount of formed gypsum reached 37% and 26%, respectively. The samples from the outer façade therefore showed a much higher conversion rate of ettringite to carbonates than the samples from the inner façade. Compared with the internal samples (“4y\_s/m”), this higher conversion rate was caused by the higher moisture content. In particular, during rain, the external façade can experience exceptionally high levels of moisture ingress. Although a protective plaster with glass fibre reinforcement was applied, it was not sufficiently water repellent to reduce water ingress into the insulation layer. The shaded location of the test building also resulted in longer drying times, which favored accelerated decomposition of ettringite. The rate of conversion of ettringite to calcium carbonate



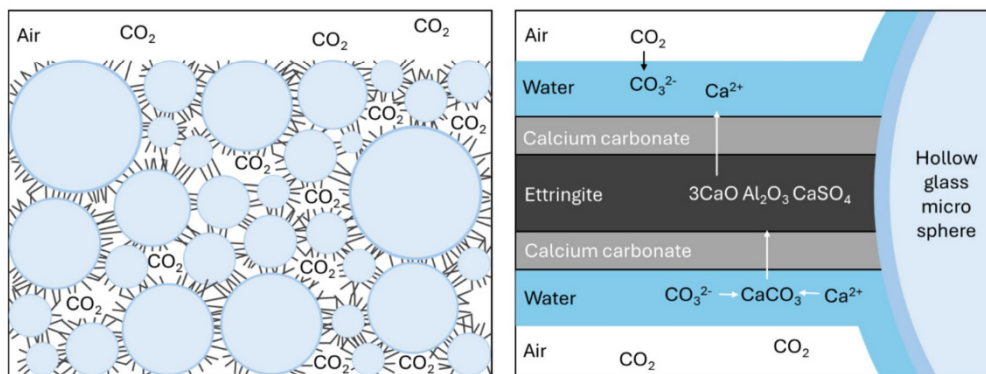
and gypsum was most likely diffusion controlled [22], as shown by the comparison of samples near and far from the surface. On the other hand, when porous insulating plaster was used indoors, the decomposition of ettringite was less promoted due to reduced access to condensed water phase. The average moisture level was 40% rH at 20 °C for “4y\_s” and 66% at 19 °C for “2y\_is”. This emphasizes the important role that water plays in carbonation. With respect to exposure time the carbonation rate is doubled in sample “2y\_is” (66% rH) compared with sample “4y\_s” (40% rH). This finding is consistent with previous studies, which described a humidity of 60 to 70% for fast carbonation [15].

Unlike dense cementitious components, the CSA binder used in the insulating plaster exhibits a characteristic crystallization process. Owing to the relatively low volume fraction of approximately 10% by volume and the large pore space, the ettringite phase forms an extensive network of thin, needle-shaped crystals between the micro glass spheres (see Fig. 6). As a result, the processed plaster had an initial open porosity of approximately 45%. After exposure and carbonation, the open porosity increased to about 74% for the sample “4y”. The open porosity of the “2y”-samples cannot be compared to the “28d”-samples due to different manufacturing methods, which influence the open porosity. This is attributed to the volume expansion caused by the conversion of ettringite to calcite and gypsum [23]. The carbonation process of these fine ettringite needles follows the same principle

as the carbonation of a dense bulk material. However, owing to its high open porosity, gaseous  $\text{CO}_2$  and water vapor can easily penetrate the material, undermining the otherwise time-determining diffusion process. It is obvious that the rate of carbonation greatly accelerated by this particular microstructure. The initial carbonate layer also forms on the existing ettringite crystals, but the depth of the material to be penetrated and transformed was considerably less than that in dense cement bodies, as the crystals had diameters of only approximately 1–3  $\mu\text{m}$ . The process is illustrated schematically in Fig. 11.

Another problem associated with the carbonation of insulating plaster is the formation of gypsum during the decomposition of ettringite. When in contact with water, the gypsum phase is soluble [24]. However, this is unlikely to happen to the insulating layer, as it is never exposed to that much condensed water phase, except on the surface during heavy rainfall. This emphasizes the importance of a water-repellent top coat or paint.

Thermogravimetric analysis provides further information for assessing the reabsorbed  $\text{CO}_2$  content. The youngest sample (“28d”) had a mass loss of approximately 21%, mainly due to the release of chemically bound water from the ettringite crystals [25], with some additional mass loss due to decomposition of carbonates and gypsum at higher temperatures [26]. By contrast, the mass loss of the façade samples increased by approximately 5–7%. This additional mass loss was most likely caused by decarbonation



**Fig. 11** Schematic illustration of the carbonation process of porous insulating plaster with hollow glass micro spheres (blue spheres) and the fine ettringite crystals (black lines) under moist conditions. (Colour figure online)



of calcium carbonates [27], as simultaneous gas-phase mass spectrometry can detect CO<sub>2</sub> release. The first CO<sub>2</sub> peak at 400–500 °C might be attributed to the combustion of organic components added to increased viscosity and water retention. The second CO<sub>2</sub> peak indicates the decomposition of calcium carbonates. Unfortunately, no quantitative comparison was possible for the analysis of the mass spectrometer data. On the basis of mass loss values and phase analysis by XRD/Rietveld, the façade samples from the test building were clearly exposed to a greater degree of carbonation than the indoor samples were.

Despite the decomposition of ettringite, the microstructure of the matrix was retained, and the needle-like structure was still intact even if little to no ettringite remained. Fernández-Carrasco et al. [28] reported that calcium carbonate can also form needle-like crystals, which was likely the reason for retaining mechanical stability and thermal insulating properties. However, notably, the mechanical strength of the insulating layer also depends on other factors, such as application procedures.

In CSA clinker production a total of 540 g CO<sub>2</sub>/kg emissions is generated. Of these, 323 g CO<sub>2</sub>/kg are process-related emissions, i.e. from the decalcination of lime stone and other carbonates [29]. Thus, in theory, CSA cement can absorb up to 60% of the process-related emission during carbonation based on the calculated maximum CO<sub>2</sub> uptake of 194.5 g CO<sub>2</sub>/kg. The highest amount of carbonation could be achieved with the façade sample with 58.3% of the process-related emissions, which is very close to the theoretical maximum. The samples stored at the façade faced adverse climate conditions. After four years under controlled indoor conditions, 27.3–45.7% of the process related emissions could be absorbed again. These results indicate that carbonation occurs at a highly accelerated rate due to the open porosity of the plaster as well as the fine, needle-like ettringite structure. This assumption is also supported by sample “28d”, which exhibited a carbonization of 10.4% after 28 days. This carbonation rate was notably faster in comparison to the carbonation rates observed in the other samples, which were stored for a longer duration. The rapid initial carbonation observed after only 28 days can be attributed to the unique microstructure of the plaster, which enabled the penetration of gaseous CO<sub>2</sub> throughout the entire sample. The finely dispersed ettringite crystals result in a high surface area

subjected to carbonation. It is reasonable to expect that the carbonation will slow significantly after the initial carbonate layer forms on the ettringite crystals, as the carbonation process will then be limited by diffusion. Achieving this level of CO<sub>2</sub> binding in just two years is very promising, as it further reduces the carbon footprint of the CSA-cement and can act as a rapid CO<sub>2</sub> sink compared with bulk materials.

Compared to previous studies, the carbonation rate of fine ettringite crystals were determined as a function of moisture content and exposure time. For plaster to be applied on the façade of a building, additional measures must be taken to prevent too much water from being absorbed into the plaster. Further investigations should focus on the influence of hydrophobizing agents on the carbonation rate. This could be an effective measure against too rapid carbonation of the ettringite phase.

## 5 Conclusion

Sprayable insulation based on HGMS and CSA binder represents a special feature compared to established building insulation systems, whether in terms of the application process and material properties, or due to its ability to absorb a significant proportion of the CO<sub>2</sub> emissions caused by the raw materials used in the production of CSA cement in a relatively short time.

In the present study, fine ettringite crystals were studied for the first time to assess their carbonation rate as a function of moisture and time under realistic climatic conditions in a porous insulating plaster. Samples of the highly porous insulating layers stored for one month to 4 years were analyzed via Rietveld-refined XRD and thermogravimetric data regarding the rate of carbonation depending on their individual environmental conditions. Both humidity and duration of storage significantly influence the rate of carbonation. The samples that were used as the thermal insulation layer for two years on an exterior façade of a test building under mostly moist conditions presented the highest rate of carbonation, 96.8%, on its surface. With increasing distance to the surface, the degree of conversion decreased to 80.2%. In contrast, the insulating layer samples stored indoors for 4 years at approximately 40% rH presented a rate of carbonation of approximately



76% on their surface, and approximately 45.3% inside the material. It is expected that 90% ettringite conversion would be achieved indoors after approximately 10 years. However, the structural and thermal characteristics of the insulating layers are maintained, and a decrease of flexural strength cannot be avoided. Even when considering that the test building was exposed to unfavorable environmental conditions to accelerate the aging of the insulation, the long-term stability of this type of façade insulation likely requires an even more hydrophobic barrier to prevent the penetration of water or moisture into the insulating layer to dampen the carbonation reaction of ettringite. If CO<sub>2</sub> emissions from cement production are eliminated in the future through CCS or CCU processes, this new insulation material would represent a CO<sub>2</sub> sink with an absorption capacity of 22–94 g CO<sub>2</sub> per kg of CSA cement clinker and year.

**Acknowledgements** The authors would like to thank Lena Geiling (Chair of Electrochemical Process Engineering, University of Bayreuth) for providing the TG and MS measurements as well as Max Schmidt (TAZ Spiegelau) for providing the RFA measurements. The authors would also like to thank the Keylab Electron and Optical Microscopy at the Bavarian Polymer Institute (BPI) for SEM imaging.

**Funding** Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

**Data availability** Data will be made available on reasonable request.

#### Declarations

**Conflict of interest** The authors have no relevant financial or non-financial interests to disclose.

**Open Access** This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

#### References

1. European Environment Agency. Greenhouse gas emissions from energy use in buildings in Europe [Online], 2021. <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/greenhouse-gas-emissions-from-energy> (accessed on 28 October 2025)
2. Dombaycı ÖA, Gölcü M, Pancar Y (2006) Optimization of insulation thickness for external walls using different energy-sources. *Appl Energy* 83:921–928
3. European Commission (2020) In focus: Energy efficiency in buildings. [https://ec.europa.eu/info/news/focus-energy-efficiency-buildings-2020-feb-17\\_en](https://ec.europa.eu/info/news/focus-energy-efficiency-buildings-2020-feb-17_en). Accessed 11 Nov 2021
4. Heller N, Flamme S (2020) Waste management of deconstructed external thermal insulation composite systems with expanded polystyrene in the future. *Waste Manag Res* 38:400–407
5. Zelder S, Rosin A, Helling D, Gerdes T, Scharfe F, Schafföner S (2022) Mineral composite plaster containing hollow glass microspheres and CSA cement for building insulation. *Appl Sci* 12:1152
6. Hanein T, Galvez-Martos J-L, Bannerman MN (2018) Carbon footprint of calcium sulfoaluminate clinker production. *J Clean Prod* 172:2278–2287
7. Xi F, Davis SJ, Ciais P, Crawford-Brown D, Guan D, Pade C, Shi T, Syddall M, Lv J, Ji L, Bing L, Wang J, Wei W, Yang K-H, Lagerblad B, Galan I, Andrade C, Zhang Y, Liu Z (2016) Substantial global carbon uptake by cement carbonation. *Nat Geosci* 9:880–883
8. Winnefeld F, Lothenbach B (2010) Hydration of calcium sulfoaluminate cements: experimental findings and thermodynamic modelling. *Cem Concr Res* 40:1239–1247
9. Huang G, Pudasainee D, Gupta R, Liu WV (2021) Extending blending proportions of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends: its effects on setting, workability, and strength development. *Front Struct Civ Eng* 15:1249–1260
10. Nishikawa T, Suzuki K, Ito S, Sato K, Takebe T (1992) Decomposition of synthesized ettringite by carbonation. *Cem Concr Res* 22:6–14
11. Rodriguez-Navarro C, Ilić T, Ruiz-Agudo E, Elert K (2023) Carbonation mechanisms and kinetics of lime-based binders: an overview. *Cem Concr Res* 173:107301
12. Šavija B, Luković M (2016) Carbonation of cement paste: understanding, challenges, and opportunities. *Constr Build Mater* 117:285–301
13. Steiner S, Lothenbach B, Proske T, Borgschulte A, Winnefeld F (2020) Effect of relative humidity on the carbonation rate of portlandite, calcium silicate hydrates and ettringite. *Cem Concr Res* 135:106116
14. Stepkowaka ET, Perez-Rodriguez JL, Sayagues MJ, Martinez-Blanes JM (2003) Calcite, vaterite and aragonite forming on cement hydration from liquid and gaseous phase. *J Therm Anal Calorim* 73:247–269
15. Chen B, Horgnies M, Huet B, Morin V, Johannes K, Kuznik F (2020) Comparative kinetics study on carbonation of ettringite and meta-ettringite based materials. *Cem Concr Res* 137:106209



16. Zhou Q, Glasser FP (2000) Kinetics and mechanism of the carbonation of ettringite. *Adv Cem Res* 12:131–136
17. Zhang L, Glasser FP (2005) Investigation of the microstructure and carbonation of CS-A-based concretes removed from service. *Cem Concr Res* 35:2252–2260
18. Wetterkontor, Wetterrückblick Zwiesel (Bayerischer Wald, 612 m). <https://www.wetterkontor.de/de/wetter/deutschland/rueckblick.asp?id=217>. Accessed 26 July 2024
19. Steffens O et al. (2023) MAGGIE: Energetische Modernisierung des genossenschaftlichen Wohnquartiers Margaretenau in Regensburg: Musterlösungen für solaroptimiertes Wohnen mit innovativen solaraktiven Baukonstruktionen und einem KI-gestützten Energiemanagement für eine netzdienliche, emissionsarme Strom- und Wärmelogistik Ergebnisbericht, 1st ed., Ostbayerische Technische Hochschule Regensburg, Regensburg
20. Doebelin N, Kleeberg R (2015) Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *J Appl Crystallogr* 48:1573–1580
21. Park S, Jeong Y, Moon J, Lee N (2021) Hydration characteristics of calcium sulfoaluminate (CSA) cement/portland cement blended pastes. *J Build Eng* 34:101880
22. Zajac M, Skibsted J, Durdzinski P, Bullerjahn F, Skocek J, Ben Haha M (2020) Kinetics of enforced carbonation of cement paste. *Cem Concr Res* 131:106013
23. Santhanam M, Cohen MD, Olek J (2003) Effects of gypsum formation on the performance of cement mortars during external sulfate attack. *Cem Concr Res* 33:325–332
24. Caselle C, Baud P, Kushnir A, Reuschlé T, Bonetto S (2022) Influence of water on deformation and failure of gypsum rock. *J Struct Geol* 163:104722
25. Lou Y, Ye Z, Wang S, Liu S, Cheng X (2019) Influence of synthesis methods on ettringite dehydration. *J Therm Anal Calorim* 135:2031–2038
26. Doleželová M, Scheinherrová L, Krejsová J, Vimmrová A (2018) Effect of high temperatures on gypsum-based composites. *Constr Build Mater* 168:82–90
27. Villagrán-Zaccardi YA, Egüez-Alava H, de Buysser K, Gruyaert E, de Belie N (2017) Calibrated quantitative thermogravimetric analysis for the determination of portlandite and calcite content in hydrated cementitious systems. *Mater Struct* 50:1–10
28. Fernández-Carrasco L, Torrén-Martín D, Martínez-Ramírez S (2012) Carbonation of ternary building cementing materials. *Cem Concr Compos* 34:1180–1186
29. Nie S, Zhou J, Yang F, Lan M, Li J, Zhang Z, Chen Z, Xu M, Li H, Sanjayan JG (2022) Analysis of theoretical carbon dioxide emissions from cement production: methodology and application. *J Clean Prod* 334:130270

**Publisher's Note** Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

