

Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau
Structural Materials and Engineering Series

Heft 8
No. 8

Nanotechnologie im Bauwesen

Nanooptimierte Hightech-Baustoffe

9. Mai 2007

Universität Kassel
Institut für Konstruktiven Ingenieurbau
Fachgebiet Werkstoffe des Bauwesens und Bauchemie

Eine gemeinsame Veranstaltung von

U N I K A S S E L
V E R S I T Ä T



Arbeitsgemeinschaft
Hessen

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über
<http://dnb.d-nb.de> abrufbar

ISBN 3-89958-348-9
URN urn:nbn:de:0002-3483

© 2007, *kassel university press* GmbH, Kassel
www.upress.uni-kassel.de

Series Editors

Prof. Dr.-Ing. habil. M. Schmidt
Universität Kassel
Fachbereich Bauingenieurwesen
Fachgebiet Werkstoffe des Bauwesens
und Bauchemie
Mönchebergstr. 7
34125 Kassel
Tel. +49 (561) 804 2601
Fax +49 (561) 804 2662
baustk@uni-kassel.de
www.uni-kassel.de/fb14/baustoffkunde

Prof. Dr.-Ing. E. Fehling
Universität Kassel
Fachbereich Bauingenieurwesen
Fachgebiet Massivbau
Mönchebergstr. 7
34125 Kassel
Tel. +49 (561) 804 2656
Fax +49 (561) 804 2803
bauing.massivbau@uni-kassel.de
www.uni-kassel.de/fb14/massivbau

Editor

Dr. rer. nat D. Stephan
Universität Kassel
Fachbereich Bauingenieurwesen
Fachgebiet Werkstoffe des Bauwesens
und Bauchemie
Mönchebergstr. 7
34125 Kassel
Tel. +49 (561) 804 2603
Fax +49 (561) 804 2662
baustk@uni-kassel.de
www.uni-kassel.de/fb14/baustoffkunde

Satz und Layout: Bernd Sporleder, Göttingen
Umschlaggestaltung: Bettina Brand Grafikdesign, München
Druck und Verarbeitung: Unidruckerei der Universität Kassel
Printed in Germany

Inhalt

Einleitung | Michael Schmidt, Detlef Osterloh

Nanotechnologie im Bauwesen – Nanooptimierte Hightech-Baustoffe	5
--	----------

VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf | Wolfgang Luther

Nanotechnologie - Potenziale und Anwendungsmöglichkeiten im Bauwesen	7
Zementgebundene Baustoffe	8
Außen- und Dachfassaden	9
Fenster und Verglasungen	10
Energie- und Beleuchtungstechnik	11
Brandschutz	11
Inneneinrichtung	12
Infrastrukturbau	13
Fazit und Ausblick	13

Frauenhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg | Gerhard Sextl

Maßgeschneiderte Nanomaterialien/-partikel als Schlüssel für innovative Bauwerkstoffe	17
Einleitung	17
Herstellung von Nanomaterialien/-partikel	18
Anwendungen von Nanomaterialien im Baubereich	19
Zukunftsszenarien für die Anwendung von Nanomaterialien im Baubereich	22

Institut für Technische Chemie, Hannover | Detlef Bahnemann

Smarte Beschichtungen aus Nanopartikeln für den Einsatz im Bauwesen	27
--	-----------

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin | Birgit Meng

Nano-Gefügeanalytik als Optimierungsgrundlage für innovative Baustoffe - am Beispiel zementgebundener Baustoffe	37
Einführung	37
Phänomene auf Nano-Ebene	38
Modifizierung auf Nano-Ebene	43
Zusammenfassung und Ausblick	47

Institut für Konstruktiven Ingenieurbau, Kassel | Dietmar Stephan

Partikeloptimierung und Grenzflächenreaktionen mineralischer Baustoffe	51
---	-----------

Inhalt

Chemische und Physikalische Besonderheiten von Nanopartikeln	51
Erfassung nanoskaliger Strukturen und Oberflächeneffekte	56
Zusammenfassung und Ausblick	61
BASF Construction Chemicals, Trostberg Michael Kutschera	
Chancen der Nanotechnologie aus bauchemischer Sicht	65
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Weimar Bernd Möser	
Nanokristalline C-S-H Phasen als Grundlage für Hochleistungsbetone	83
Einleitung	83
Ist Hochauflösung an Proben während der frühen Hydratation im ESEM-WET Modus möglich?	84
Gefügeausbildung von Hochleistungsbetonen wie z. B. dem ultra-hochfesten Beton (UHPC)	88
Hochauflösung im Low-Vacuum Modus	91
Hochaufgelöste Abbildung mittels RückstreuElektronen	92
Sind die bei der Hydratation von Portlandzement gebildeten nanoskaligen C-S-H Phasen kristallin?	93
Zusammenfassung:	96
Institut für Konstruktiven Ingenieurbau, Kassel Michael Schmidt	
Nanooptimierte Hochleistungswerkstoffe für Hightech Konstruktionen	99
Einleitung	99
Hintergrund Nanowerkstoffe	100
Bestimmung nanoskaliger Effekte	100
SMART Materials – Baustoffe mit Mehrfachnutzen	107
Zusammenfassung und Ausblick	108

Einleitung

Nanotechnologie im Bauwesen

Nanooptimierte Hightech-Baustoffe

Der vorliegende Band der Schriftenreihe „Baustoffe und Massivbau“ der Universität Kassel enthält die Beiträge der Veranstaltung „Nanotechnologie im Bauwesen – Nanooptimierte Hightech-Baustoffe“, die am 9. Mai 2007 an der Universität Kassel stattfand. Es war die erste öffentliche Fachveranstaltung in Deutschland, die sich speziell auf die Chancen konzentrierte, die die Nanotechnologie für die Weiter- und Neuentwicklung von Baustoffen bietet. Es wurden Wege und Visionen vorgestellt, wie ihre Leistungsfähigkeit durch zielgerichteten Einsatz nanotechnologischer Erkenntnisse und Verfahren verbessert und wie sie zu High-Tech Werkstoffen werden können. Die Veranstaltung fand unter gemeinsamer Federführung der IHK-Innovationsberatung Hessen und dem Institut für Konstruktiven Ingenieurbau an der Universität Kassel statt.

An dieser Stelle sei nochmals den Experten aus der Wissenschaft und aus der Praxis für ihre Vorträge über die Grundlagen der Nanotechnologie, den Stand und die zukünftige Anwendungen im Bauwesen bis hin zu den mit nanooptimierten Baustoffen denkbaren, besonders wirtschaftlichen und langlebigen Baukonstruktionen gedankt. Sie haben gezeigt, dass die Nanotechnologie noch weitgehend unbekannte Möglichkeit zur Gestaltung von Hochleistungs-Konstruktionsbaustoffen, anwendungsoptimierten bauchemischen Produkten und „smart“ Bauwerkstoffen mit multiplen Gebrauchseigenschaften bietet, die nicht nur dauerhaft tragen sondern auch einen wirksamen Beitrag zur Entlastung unserer Umwelt leisten können. Diese Chancen gilt es zukünftig zu nutzen.

Prof. Dr.-Ing. habil. Michael Schmidt

Fachgebiet Werkstoffe des Bauwesens
und Bauchemie
Universität Kassel

Detlev Osterloh

Geschäftsführer
IHK-Innovationsberatung Hessen

Wolfgang Luther | VDI Technologiezentrum Düsseldorf



Dr. Wolfgang Luther Geboren am 13.01.1968 in Weißenburg (i. Bayern), Chemiestudium an der TU Braunschweig, Dipl.-Wirtschaftschemiker Fernuniversität Hagen, Promotion an der HU Berlin, seit 1999 als Technologieberater beim VDI-Technologiezentrum in Düsseldorf in den Bereichen Innovations- und Technikanalyse und Technologie-Monitoring. Seit 2003 Koordination der innovationsbegleitenden Maßnahmen zur Nanotechnologie im Auftrag des BMBF. Arbeitsschwerpunkte bilden hierbei die Analyse von Chancen- und Risikopotenzialen sowie Kommerzialisierungs- und Förderstrategien im Bereich der Nanotechnologie.

Zukünftige Technologien Consulting, VDI Technologiezentrum GmbH, Düsseldorf

Nanotechnologie - Potenziale und Anwendungsmöglichkeiten im Bauwesen

Wolfgang Luther

Die Nanotechnologien ermöglichen die gezielte Manipulation und technische Nutzung winziger Objekte und Strukturen, die millionenfach kleiner als ein Stecknadelkopf sind. Durch dieses nanotechnologische Know-how lassen sich außergewöhnliche Materialeigenschaften und Funktionalitäten erzielen, die Potenziale für Produktinnovationen in fast allen Technikfeldern und Wirtschaftsbranchen eröffnen. Die Investitionen im Bereich der Nanotechnologie summieren sich mittlerweile weltweit auf annähernd 10 Mrd. \$ pro Jahr, wobei die öffentlichen und privatwirtschaftlichen Investitionen ungefähr gleich hoch ausfallen. Dieses starke Engagement wird getrieben von hohen Erwartungen hinsichtlich des volkswirtschaftlichen Nutzens in Form von Umsätzen und Arbeitsplätzen, die unmittelbar an nanotechnologische Entwicklungen gekoppelt sind. Für eine Vielzahl wichtiger Industriebranchen wie Automobilbau, Chemie, Pharma, Informationstechnik oder Optik wird die künftige Wettbewerbsfähigkeit ihrer Produkte wesentlich von der Erschließung des Nanokosmos abhängen.

Auch in einem konventionellen und im Hinblick auf lange Produktzyklen und hohe Sicherheitsanforderungen eher konservativen Wirtschaftszweig wie dem Bauwesen bieten die Nanotechnologien eine Vielzahl von Potenzialen für die Optimierung von Verfahren und Materialien in Bezug auf Funktionalität, Werterhaltung, Sicherheit, Design, Wirtschaftlichkeit und Umweltschutz. Für viele dieser Kundenanforderungen halten die Nanotechnologien innovative Lösungen parat und schaffen einen Mehrwert durch mehr Gebrauchsnutzen, Sicherheit und Nachhaltigkeit oder ein optimiertes architektonisches Design im Bauwesen. Die Anwendungsmöglichkeiten umfassen nahezu alle Bereiche des Bauwesens vom Rohbau, der Fassadengestaltung, der Haustechnik bis zur Innenausstattung. Auch der Infrastrukturbau von Energieanlagen, Straßen, Brücken und Kanälen kann wesentlich von nanotechnologischen Innovationen profitieren. Aussichtsreiche Marktpotenziale werden sich vor allem in den Bereichen

Energietechnik (z.B. Photovoltaik und Brennstoffzellentechnologie), thermische Isolation (z. B. Dämmstoffe und Phasen-Wechselspeicher), Anstriche/Beschichtungen (z.B. Korrosionsschutz, antibakterielle Wirkung), multifunktionale Glasfassaden und zementgebundene Baustoffe (z.B. Ultra-hochfester Beton) ergeben.

Zementgebundene Baustoffe

Im Bereich des Massiv- und Rohbaus bieten die Nanotechnologien in erster Linie Möglichkeiten zur Optimierung zementgebundener Baustoffe. So lässt sich die Festigkeit von Beton um bis zum Zehnfachen steigern, wenn man die partikulären Zementbestandteile im Nano- und Mikrobereich optimiert. Solche Ultrahochleistungsbetone sind nicht nur besonders tragfähig sondern auch wesentlich korrosionsbeständiger als Normalbeton. Die Dauerhaftigkeit und das Tragverhalten von textilbewehrtem Beton durch Glasfaser- und Grenzschichtdesign mit nanostrukturierten Polymeren deutlich verbessern. Betonbauteile zur bautechnischen Verstärkung und Instandsetzung können so mit geringeren Abmessungen und mit geringerem Gewicht hergestellt werden bei gleicher oder sogar besserer Tragfähigkeit und Dauerhaftigkeit. Durch die Verwendung nanoskaliger Zementzusatzstoffe kann die Verarbeitung von Spritzbeton optimiert oder die Säureresistenz von Beton erhöht werden, um dadurch Kosten zu sparen und umweltbelastende Stoffe zu vermeiden. Die Weiterentwicklung von Betonbaustoffen im Hinblick auf Wirtschaftlichkeit und Leistungsfähigkeit erfordert zunehmend ein Verständnis der Strukturen auf der Nanoskala, um Phänomene wissenschaftlich basiert vorhersagen und gezielt optimieren zu können. Als Praxisbeispiel für den großtechnischen Einsatz nano-optimierter UHF-Betone kann der Bau der rd. 140 m langen Gärtnerplatzbrücke über die Fulda in Kassel genannt werden.



Abb. 1: Fertigteile aus Ultra-Hochfestem Beton für das Brückendeck der Gärtnerplatzbrücke in Kassel (Quelle Universität Kassel)

Der verwendete Ultra-Hochleistungsbeton wurde an der Universität Kassel entwickelt, der es aufgrund seiner stahlähnlichen Druckfestigkeit von rd. 200 N/mm² ermöglicht, besonders nachhaltige, filigrane und dennoch hoch tragfähige und korrosionsbeständige Bauwerke zu erstellen. Die hohe Leistungsfähigkeit beruht wesentlich darauf, dass zusätzlich zum Zement leicht löslicher, hoch reaktive nanoskalige Kieselsäure (SiO_2) verwendet wird und dass die Kornzusammensetzung des Betons im Nano- und Mikrobereich durch gezielte Zugabe weiterer mineralischer Füllstoffe so optimiert wird, dass das Gefüge des erhärteten Zementsteins besonders dicht und fest wird.

Außen- und Dachfassaden

Außen- und Dachfassaden von Gebäuden sind durch Witterungseinflüsse und Abgase oftmals hohen Belastungen hinsichtlich Korrosion und Verschmutzung ausgesetzt. Allein die Bauschäden, die durch anhaftende Mikroorganismen auf Fassadenoberflächen verursacht werden, liegen in Deutschland in einer geschätzten Größenordnung von jährlich ca. 2–4 Mrd. Euro. Weiterhin muss die Gebäudehülle vor Kälte, hohen Temperaturschwankungen und Lärm schützen und den Anforderungen an das Gebäudedesign genügen. Die Nanotechnologien bieten zahlreiche Ansatzpunkte zur Gestaltung multifunktionaler Fassadensysteme durch optimierte Baustoffe, Anstriche und Beschichtungen. Beispielsweise lassen sich Isolations- und Dämmstoffe durch nanoporöse Materialien deutlich verbessern. Auf Kieselsäure basierende Aerogele und nanoporöse Polymerschäume ermöglichen hoch effiziente Wärmedämmenschichten mit deutlich verminderter Dicke und bieten somit das Potenzial für erhebliche Energie-, Material- und Platz einsparungen bei der Gestaltung von Außenfassaden.

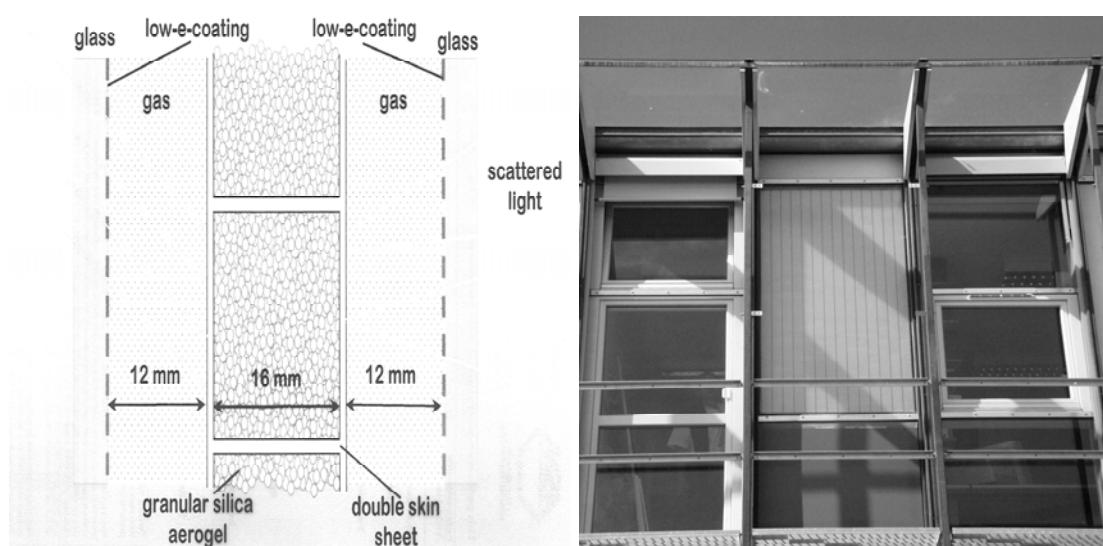


Abb. 2: Aufbau durchscheinender Aerogelfassaden und Pilotanwendung in einem Gebäude
(Quelle ZAE Bayern)

Das Verschmutzen von Fassadenflächen kann durch nanotechnologische Beschichtungen und Anstriche aufgrund von selbstreinigenden Eigenschaften z. B. für Dachziegel und Außenfassadenfarben deutlich reduziert werden. Generell lässt sich durch die Beimischung spezieller Nanopartikel in Dispersionen und Beschichtungsmaterialien eine Funktionalisierung von Fassadenflächen erzielen wie z.B. eine hohe Abriebbeständigkeit, ein permanenter Schutz vor ultravioletter oder Infrarotstrahlung, antimikrobielle Eigenschaften oder neuartige dekorative Farbeffekte. In Zukunft könnten darüber hinaus großflächige Beschichtungen mit Titandioxid-Nanopartikeln auf Fassaden, Dächern und Verkehrsflächen durch den photokatalytischen Abbau von Luftschadstoffen aktiv zum Umweltschutz beitragen.

Fenster und Verglasungen

Die Eigenschaften von Glas lassen sich durch nanoskalige Beschichtungen je nach Anforderungsprofil in einem breiten Spektrum optimieren. Beispiele hierfür sind Antireflexeigenschaften durch nanoporöse Siliziumdioxid-Beschichtungen, eine schaltbare Tönung von Glasscheiben als Sonnenschutz durch elektrochrome oder photochrome Beschichtungen, eine Verbesserung der Wärmeisolierung durch Infrarot reflektierende Silber-Nanoschichten sowie Selbstreinigungseffekte durch superhydrophile Titandioxidbeschichtungen. Eine innovative Entwicklung sind „aktive Lichtlenkfenster“, die auf Mikrospiegelmodulen bestehen und zwischen den Scheiben konventioneller Isolierverglasungen implementiert werden. Diese beweglichen Mikrospiegel können je nach Bedarf Licht gezielt in die Raumtiefe lenken oder störendes Blendlicht reflektieren und sorgen somit für eine optimierte Tageslichtausleuchtung und Wärmeregulation in Gebäuden.

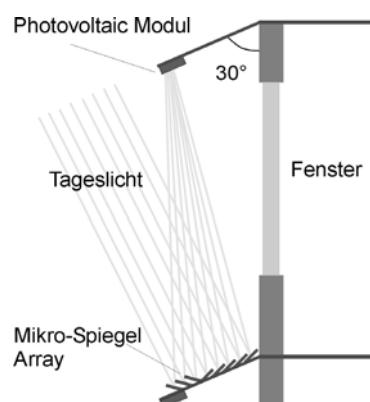


Abb. 3 Sensorgeführte Sonnenstands nachfuhr in Mikrospiegelarrays zur Lichtkonzentration

Durch nanotechnologische Entwicklungen lassen sich somit die Einsatzbereiche von Verglasungen z. B. für Glassfassaden in der Gebäudetechnik deutlich erweitern und Energieverluste reduzieren.

Energie- und Beleuchtungstechnik

In der Energietechnik bieten nanotechnologische Innovationen Ansatzpunkte für Energieeinsparungen und verbesserte Möglichkeiten der regenerativen Energieerzeugung. Nanostrukturierte Katalysatoren und Membranen sorgen für Effizienzsteigerungen in der Brennstoffzellentechnologie. Mittlerweile stellen Brennstoffzellenmodule auf Basis der Hochtemperatur- oder Schmelzkarbonattechnologie eine marktreife Alternative für eine dezentrale Strom- und Wärmeerzeugung in Gebäuden mit sehr hohen energetischen Wirkungsgraden und geringen Kohlendioxidemissionen dar. Der Bereich der Photovoltaik profitiert ebenfalls von nanotechnologischen Innovationen. Farbstoffsolarzellen auf Basis farbstoffdotierter Titandioxid-Nanopartikel weisen mittlerweile Wirkungsgrade von ca. 10 % auf. Als flexible und transparente Module bieten Farbstoffsolarzellen neue Möglichkeiten im Design in der Gebäudetechnik beispielsweise für Glasfassaden. Anwendungen der Nanotechnologien im Bereich der Beleuchtungstechnik betreffen in erster Linie die Entwicklung und den Einsatz energieeffizienter LED auf Basis anorganischer und organischer Halbleitermaterialien. Die LED-Technik bietet aufgrund der kompakten Bauweise und der variablen Farbgestaltung neue Möglichkeiten im Design der Beleuchtungstechnik und ist in einigen Bereichen bereits etabliert, z. B. für Akzentbeleuchtungen, Beleuchtung von Aufzügen und Rolltreppen oder Fassadenbeleuchtungen. Die derzeit noch wenig ausgereiften organischen Leuchtdioden bieten das Potenzial für großflächige Beleuchtungsflächen und Bildschirme auf flexiblen Substraten, die sich in vielen Bereichen der Innenausstattung integrieren ließen.

Brandschutz

In Deutschland betragen die GebäudeSchäden durch Brände allein in privaten Haushalten pro Jahr ca. 3,5 Mrd. Euro. Durch Nanotechnologien bieten sich verschiedene Ansatzpunkte für die Entwicklung neuartiger Brand- und Flammschutzmittel mit optimiertem Eigenschaftsprofil bzw. als Ersatz für umweltbelastende Stoffe z.B. durch die Anwendung von Nanopartikeln als brandhemmende Zusatzstoffe in Polymeren. Ebenso finden Brandschutzbeschichtungen und Bindemittel für Naturbaustoffe auf Basis anorganischer Nanokomposite sowie Nano-Silicagele für Brandschutzverglasungen bereits Anwendung.

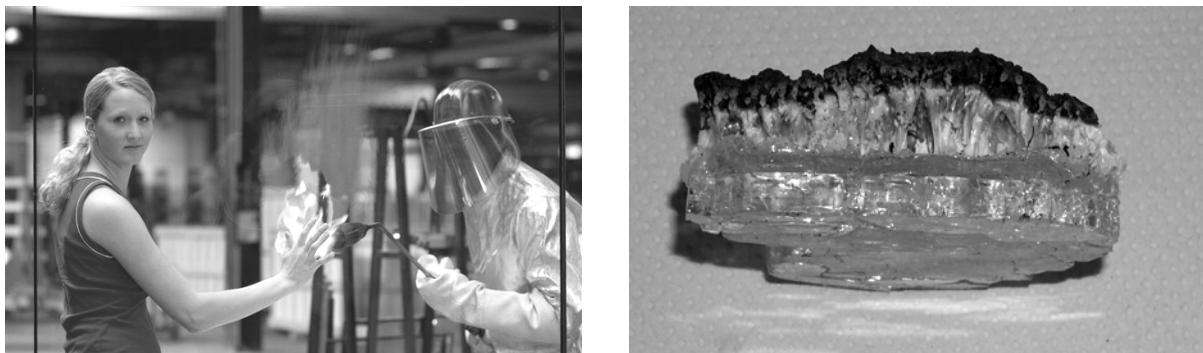


Abb. 3: Brandschutzgele auf Basis modifizierter SiO₂-Nanopartikel verbessern die Feuerfestigkeit von Verglasungen deutlich. Im Brandfall bildet sich ein formstabilier Schaum aus, der nicht von der Glasoberfläche abfließt (Bild rechts) (Quelle INM, Saarbrücken)

Im Holzbau sorgen nanotechnologische Anwendungen für eine längere Haltbarkeit oder einen verbesserten Brandschutz durch spezielle Imprägniermittel und Beschichtungen.

Inneneinrichtung

Die Nanotechnologien bieten eine Fülle von Möglichkeiten die Oberflächeneigenschaften von Einrichtungsgegenständen, Wand- und Bodenbelägen funktional oder ästhetisch zu verbessern. Ein Beispiel sind flexible Keramikfolien, die als Fliesenersatz beispielsweise im Sanitär- und Küchenbereich eingesetzt werden können und durch nanotechnologische Beschichtungstechnik mit speziellen Eigenschaften (UV-Resistenz, Easy-to-clean, Kratzbeständigkeit etc.) ausgestattet werden können. Andere Beispiele sind UV-stabile und kratzfeste Versiegelungsschichten für Bodenparkett, nanoskalige Glasbeschichtungen für Antifingerprint-eigenschaften von Edelstahlarmaturen oder auch neuartige dekorative Farbeffekte.

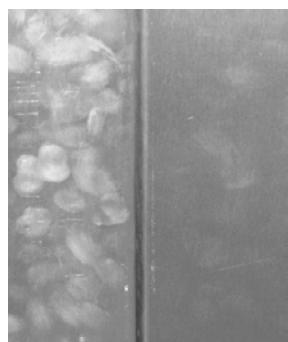


Abb. 4: Transparente Antifingerprint-Beschichtungen auf Basis funktionalisierter Siliziumdioxid-Nanopartikel für Edelstahloberflächen und –armaturen (Foto Sylvia Leyendecker).

Photokatalytisch wirksame Beschichtungen und Anstriche helfen Gerüche zu vermeiden und Schadstoffe in Innenräumen zu beseitigen. Eine antimikrobielle Ausrüstung von

Möbeln und Fassadenelementen lässt sich durch nanoskalige Silberpartikel erzielen, die fein verteilt in Lacken und Wandfarben dispergiert werden. Durch die Freisetzung von Silber-Ionen werden dadurch Bakterien hochwirksam abgetötet. Anwendungsgebiete für diese antimikrobiellen Anstriche und Lacke bieten sich vor allem für Inneneinrichtungen von Arztpraxen, Krankenhäusern und Pflegeeinrichtungen, wo eine besonders große Gefahr für bakterielle Infektionen besteht.

Infrastrukturbau

Der Infrastrukturbau von Verkehrs-, Ver- und Entsorgungsanlagen nimmt in Deutschland ein Investitionsvolumen von ca. 100 Mrd. Euro ein. Durch den Einsatz nanotechnologisch verbesserter Baustoffe ließen sich in diesem Bereich erhebliche wirtschaftliche Einsparungen erzielen, z.B. durch korrosionsbeständige und hochfeste Betonbaustoffe, Schutzschichten gegen Korrosion, Ablagerungen und Anhaftungen (z.B. für Kühltürme und Rohrleitungen) oder optimierte Straßenbeläge mit einer längeren Haltbarkeit. So lassen sich die mechanische Leistungsfähigkeit und Dauerhaftigkeit von Straßenbelägen durch die Optimierung der chemischen und strukturellen Zusammensetzung der Asphaltmischungen durch verbesserte Bindemittel und Zuschlagstoffe signifikant erhöhen. Innovationen werden insbesondere durch ein zunehmendes Verständnis der Materialwechselwirkungen auf der Nanoskala erwartet. Dadurch eröffnen sich zunehmend Möglichkeiten, die Eigenschaften von Asphalt- und Betonbefestigungen den jeweiligen mechanischen und klimatischen Anforderungen im Straßenbau optimal anzupassen.

Fazit und Ausblick

Die Anwendungspotenziale der Nanotechnologie im Bauswesen sind sehr vielfältig. Erste Nanotechnologie-Anwendungen befinden sich bereits in der kommerziellen Umsetzung. Während sie z.B. bei Bauwerken aus ultra-hochfesten Beton annähernd kostenneutral sind, stehen sie in anderen Bereichen in einem harten Preis-Leistungs-Wettbewerb gegenüber Konkurrenzlösungen. Angesichts des hohen Kostendruckes im Bauwesen werden Preisaufschläge und lange Entwicklungszeiten für innovative Technologien auf der Kundenseite kaum akzeptiert. Weiterhin bestehen hohe Anforderungen hinsichtlich Haltbarkeitsgarantien und Qualitätszertifikaten, die für neue nanotechnologische Produkte oftmals nicht nachgewiesen werden können. Um langfristig eine hohe Kundenakzeptanz zu erzielen, ist es daher notwendig Nanotechnologie-Innovationen bis zu einem hohen Reifegrad zu entwickeln, um das Risiko von Folgeschäden durch fehlerhafte Technologien zu minimieren. Um Kundenvertrauen zu generieren, werden Praxisbeispiele und Pilotprojekte für nanotechnologische Anwendungen eine wichtige Rolle einnehmen. Weiterhin von

Bedeutung ist eine ausreichende Information und Schulung der Baurealisierer (u. a. Bauindustrie und Architekten) hinsichtlich der Möglichkeiten und dem fachgerechten Umgang mit neuen Werkstoffen und Technologien. Für einen erfolgreichen Technologietransfer ist weiterhin die frühzeitige Einbindung möglichst aller Akteure der Wertschöpfungskette (Kunde, Geldgeber, Architekten, Versicherer, Forschungseinrichtungen, Unternehmen, Regulierer) von zentraler Bedeutung. Neben dem Engagement aus der Wissenschaft und der Industrie wird auch ein abgestimmtes Handeln der öffentlichen Hand als Förderer, Regulierer und Auftraggeber eine Schlüsselrolle für die Umsetzung nanotechnologischer Innovationen im Bausektor einnehmen.



Gerhard Sextl | *Frauenhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg*



Prof. Dr. Gerhard Sextl studierte Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München mit Dissertation 1987 am Institut für Anorganische Chemie bei Prof. Dr. J. Evers (Beurteilung: "summa cum laude"). Anschließend war er in leitender Funktion für die Industrie mit dem Schwerpunkt Brennstoffzellen tätig und von 2004–06 Technischer Direktor und Mitglied der Geschäftsleitung der ZEOCHEM AG. Seit 2002 hat er eine Honorar-Professur im Fachbereich Chemie der Universität Hannover. 2006 übernahm er die Leitung des Fraunhofer-Instituts für Silicatforschung ISC zusammen mit dem Lehrstuhl für „Chemische Technologie der Materialsynthese“ an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg.

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg

Maßgeschneiderte Nanomaterialien-/partikel als Schlüssel für innovative Bauwerkstoffe

Gerhard Sextl / Karl-Heinz Haas

1. Einleitung

Die Nanotechnologie (NT) gilt als eine der wichtigsten Querschnittstechnologien unseres Jahrhunderts [1] mit vielfältigen Möglichkeiten. Eine allgemein akzeptierte Definition der NT gibt es allerdings bislang noch nicht. Die amerikanische »National Nanotechnology Initiative«, definiert NT wie folgt [www.nano.gov]:

- * NT umfasst Forschung und technologische Entwicklung im Bereich der Strukturgrößen von **1-100 nm**
- * NT erzeugt/bedient sich Strukturen, die aufgrund ihrer Größe **völlig neue Eigenschaften** aufweisen
- * NT beruht auf der Fähigkeit, im atomaren Maßstab **zu kontrollieren** und zu manipulieren

Alle drei Aspekte (Größe, Funktion und Kontrolle) müssen zusammen erfüllt sein, damit eine Technologie als NT gekennzeichnet werden kann, nur klein zu sein, reicht also nicht aus.

Die Anwendungsbereiche der NT [2] sind sehr umfassend wie Abbildung 1 zeigt.

Auch Anwendungen im Bereich des Bauwesens und der Architektur sind möglich [3, 4]. Ziele und Anwendungen der NT für Bau- und Architekturanwendungen sind vor allem:

- Verbesserte Funktionalität d. h. neue/verbesserte Funktionen
- Werterhaltung (Korrosions-, UV-Schutz)
- Sicherheit (Brand-/Flammschutz)
- Energieeffizienz (Wärmeisolation, Klimatisierung, Photovoltaik, Leichtbau)
- Design/Ästhetik (schaltbarer Farben) sowie

- Umweltaspekte (Antifouling, Selbstreinigung)

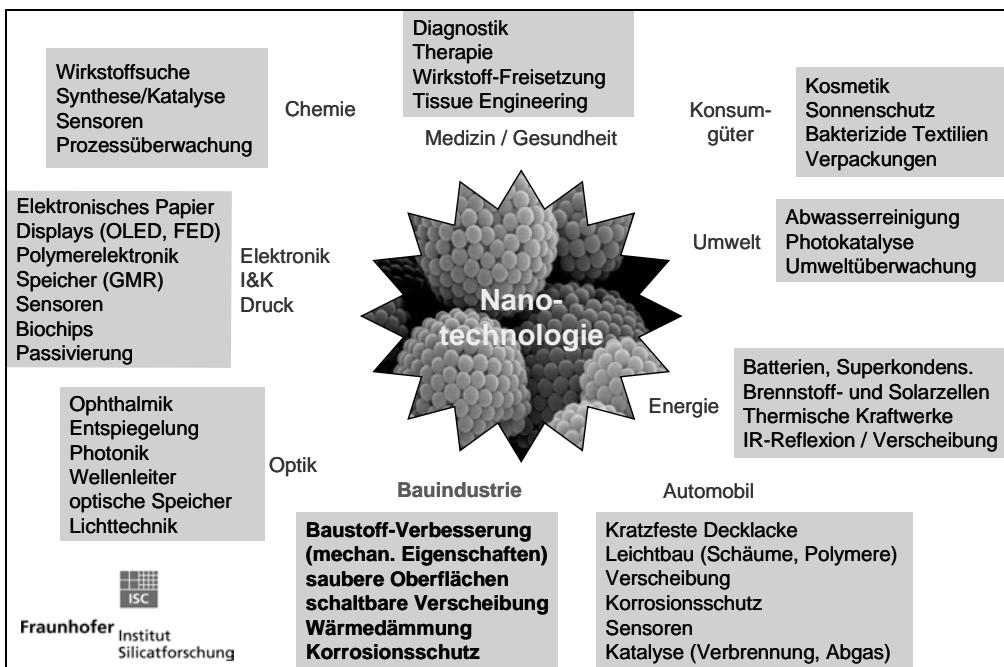


Abbildung 1: Anwendungsbereiche der Nanotechnologie

Dieser Beitrag beschäftigt sich mit den Möglichkeiten der chemischen Nanotechnologie zur Synthese von anorganischen und hybriden Materialien und bietet einen Ausblick wie die Multifunktionalität dieser Werkstoffe zu innovativen Anwendungen im Bauwesen führt.

2. Herstellung von Nanomaterialien/-partikel

Basis für NT-Anwendungen sind nanoskalig aufgebaute Materialien, die in Form von Nanopartikeln, Kompositen, Schichten u. ä. eingesetzt werden. Nanopartikel sind aus unterschiedlichen Quellen bzw. über unterschiedliche Herstellverfahren zugänglich:

- Nanopartikel**gewinnung** aus natürlichen Vorkommen: Glimmer, Schichtsilikate, Tone, Zeolithe
- Nanopartikel**herstellung:**
 - durch mechanisches Mahlen
 - aus der Gasphase: Erzeugung einer Übersättigung mit schneller Abkühlung
 - aus der Flüssigphase: Präzipitations-, Sol-Gel- und elektrochemische Verfahren

Einen guten Überblick zu Herstellmöglichkeiten aus der Gasphase bietet [5]. Das Sol-Gel-Verfahren (Abbildung 2) ist eines der wesentlichen Verfahren der chemischen Nanotechnologie, um aus gelösten Vorstufen gezielt anorganisch oxidische bzw. anorganisch-organische (hybride) Materialien herzustellen [6 - 8]. Die Monomere

reagieren dabei nach Zugabe von Wasser in Flüssigkeiten durch Hydrolyse und Polykondensationsreaktionen zu nanoskaligen Solen (Nanopartikel im Größenbereich 1 - 10 nm). Diese Sole können über unterschiedliche Formgebungsverfahren weiterverarbeitet werden. Werden rein anorganisch glasartige bzw. keramische Systeme hergestellt, schließt sich dem Formgebungsprozess eine thermische Aufarbeitung an (Sinterung/Kristallisation, Verglasung; 300 - 600 °C). Beim Einbau von organischen Komponenten (ORMOCER®e, www.ormocer.de) kann die Härtung bei Temperaturen von 80 bis 180 °C oder über UV-Bestrahlung erfolgen (teilweise über organische Polymerisationsreaktionen).

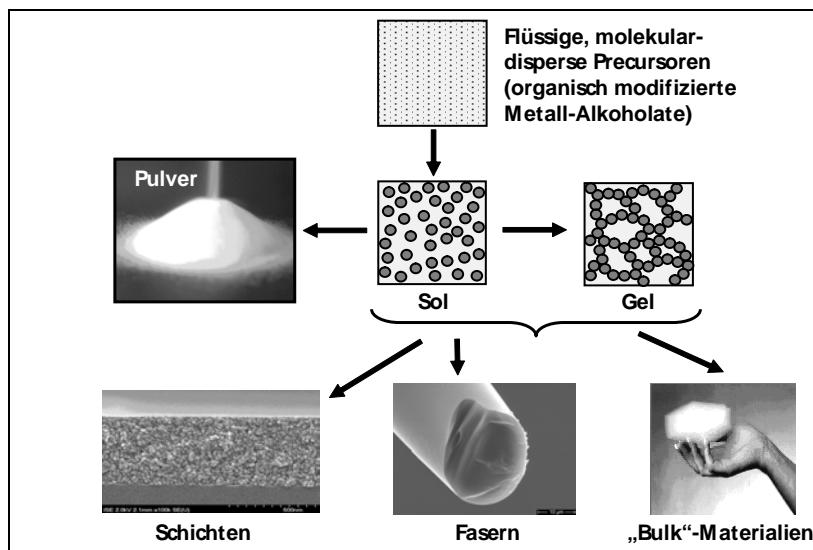


Abbildung 2: Chemische Nanotechnologie – Sol-Gel-Prozesse zur Herstellung nichtmetallisch anorganischer und hybrider Werkstoffe (ORMOCER®e) aus chemischen Vorstufen

3. Anwendungen von Nanomaterialien im Baubereich

Nanopartikel können z. B. bei klassischen Baumaterialien wie Zementen mechanische Eigenschaften verbessern, wie Abbildung 3 zeigt [9]. Hier zeigt sich deutlich der

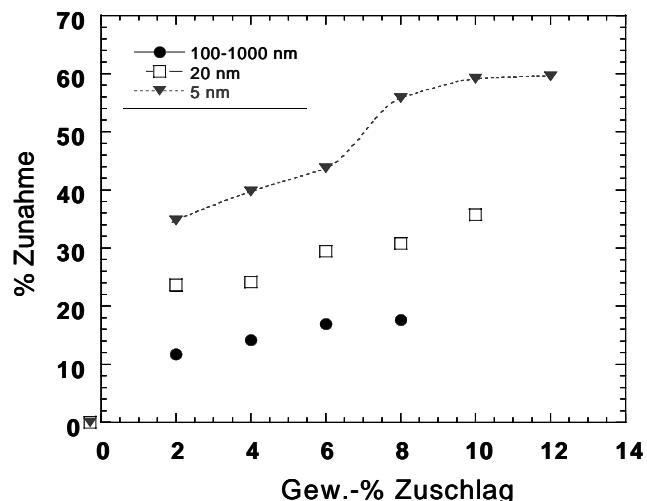


Abbildung 3: Auswirkung der Zugabe von Kieselsäure-Nanopartikeln unterschiedlicher Größen auf die Druckfestigkeit von Portlandzement [9]

Einfluss der Partikelgrößen der zugesetzten Nano-Kieselsäure auf die Druckfestigkeit. Auch die Ausbildung der CSH-Phasen bei der Zementhärtung basiert auf einer mechanischen Vernetzung von nadelförmigen Nanostrukturen [10].

Einige Möglichkeiten von NT-Funktionsschichten im Baubereich zeigt Abbildung 4.

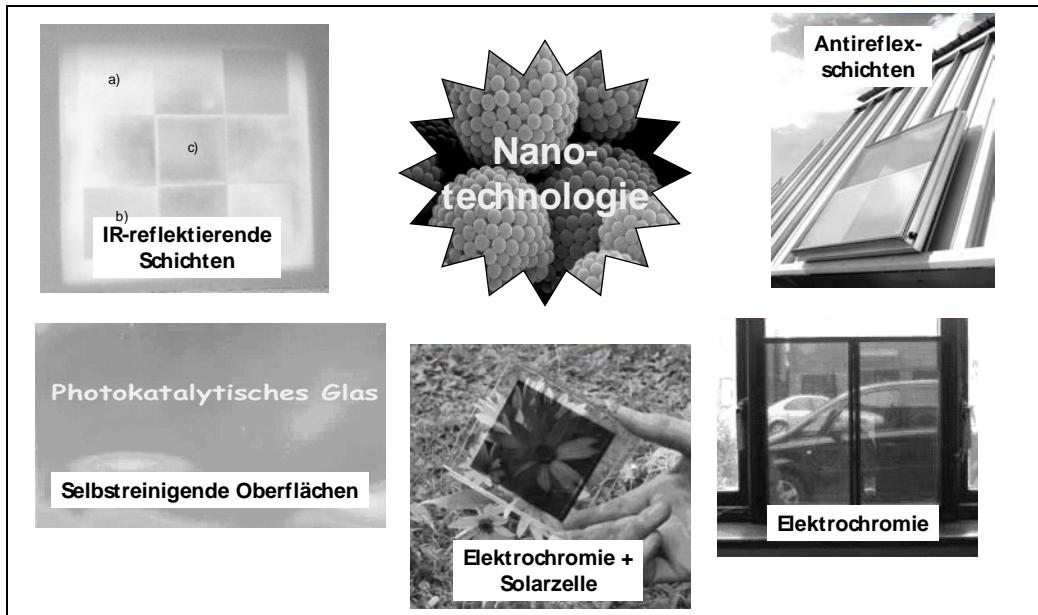


Abbildung 4: Nanotechnologische Anwendungen im Baubereich – Funktionsschichten

In den letzten Jahren wurden vor allem Schichtsysteme entwickelt, die Oberflächen sauber halten bzw. eine leichtere Reinigbarkeit ermöglichen. Dazu gehören Fassadenfarben wie Lotusan® [www.lotuseffekt.de] die über eine gezielt einstellbare Rauigkeit der Oberfläche in Kombination mit einer hydrophoben Ausrüstung zu einer vereinfachten Reinigung der Oberflächen (Wasser nimmt aufliegenden Schmutz mit) führen können. Durch den Einbau von IR-reflektierenden Al-Pigmenten können die Betauungszeiten von Fassaden deutlich verringert werden, was zu einer Abnahme der Veralgung führen kann [11]. Das Lotuseffektprinzip lässt sich allerdings nicht ohne weiteres auf transparente Substrate übertragen, da die benötigten Rauigkeiten zur Lichtstreuung führen können. Für transparente Substrate wie z. B. Verglasungen bedient man sich daher des photokatalytischen Effekts, der auf dünnen TiO₂-Schichten (40 nm dick) auf Glasoberflächen basiert. Hier können unter UV-Strahlung der Sonne in Gegenwart von Sauerstoff und Feuchte organische Verunreinigungen auf den Oberflächen teilweise abgebaut werden [www.photokatalyse.fraunhofer.de], was zu einer Verlängerung der Reinigungsintervalle bei Verglasungen führt. Zwischenzeitlich gibt es auch für Betonbauteile die Möglichkeit diese mit photokatalytisch aktiven Zuschlagstoffen auszurüsten, was neben einer verbesserten Reinigbarkeit auch zu einem Abbau von Luftschadstoffen führen soll [12].

Durch die Kleinheit der Nanostrukturen (Verschwinden der Lichtstreuung) bieten sich vor allem optische Anwendungen im Bereich von Verglasungen sowie aktiven

Verschiebungen an. So können elektrochrome Scheiben zu einer Energieeinsparung führen, da diese Verschiebung aktiv an die jeweiligen Strahlungsbedingungen angepasst werden kann [13]. Durch die Kombination von Farbstoff-Solarzellen mit elektrochromen Elementen kann auch die netzunabhängige Versorgung der elektrochromen Systeme sichergestellt werden [14, 15]. Für solare Anwendungen ist die energieeffiziente Nutzung des gesamten Strahlungsspektrums entscheidend. Für Abdeckungen von Solarkollektoren wurden daher Antireflexschichten entwickelt, die aus nanoporösen SiO_2 -Schichten bestehen und in den letzten Jahren erfolgreich in den Markt eingeführt wurden [16].

Abbildung 5 zeigt zwei weitere Beispiele für die Anwendung von Sol-Gel-Schichten auf

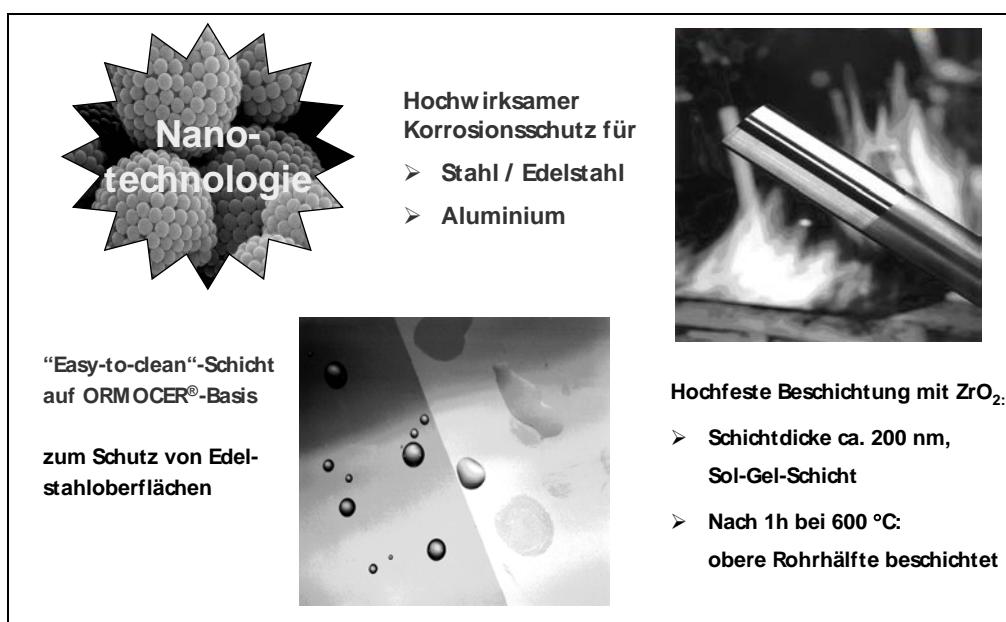


Abbildung 5: Sol-Gel-Schichten für Metalloberflächen

Metalloberflächen. So können 200 nm dicke ZrO_2 -Schichten Edelstähle sehr effektiv gegen Korrosion schützen, mit funktionalisierten ORMOCER®-Schichten lassen sich Metalloberflächen vor Korrosion schützen bzw. mit easy-to-clean-Eigenschaften versehen [17].

Weitere interessante Anwendungsmöglichkeiten bieten nanoporöse Formkörper bzw. Schichtsysteme. So können nanoporöse SiO_2 -Aerogele zur effektiven Wärmedämmung eingesetzt werden [18]. Zeolithe und andere mesoporöse Materialien können unerwünschte Gerüche oder Schadstoffe adsorbieren oder sogar aktiv katalytisch abbauen, siehe Abbildung 6 [19, 20]. Interessante Anwendungsmöglichkeiten für Nanomaterialien bietet auch der Bereich der thermischen Energiespeicherung in Form von sogenannten Phase-Change-Materials PCM [21].

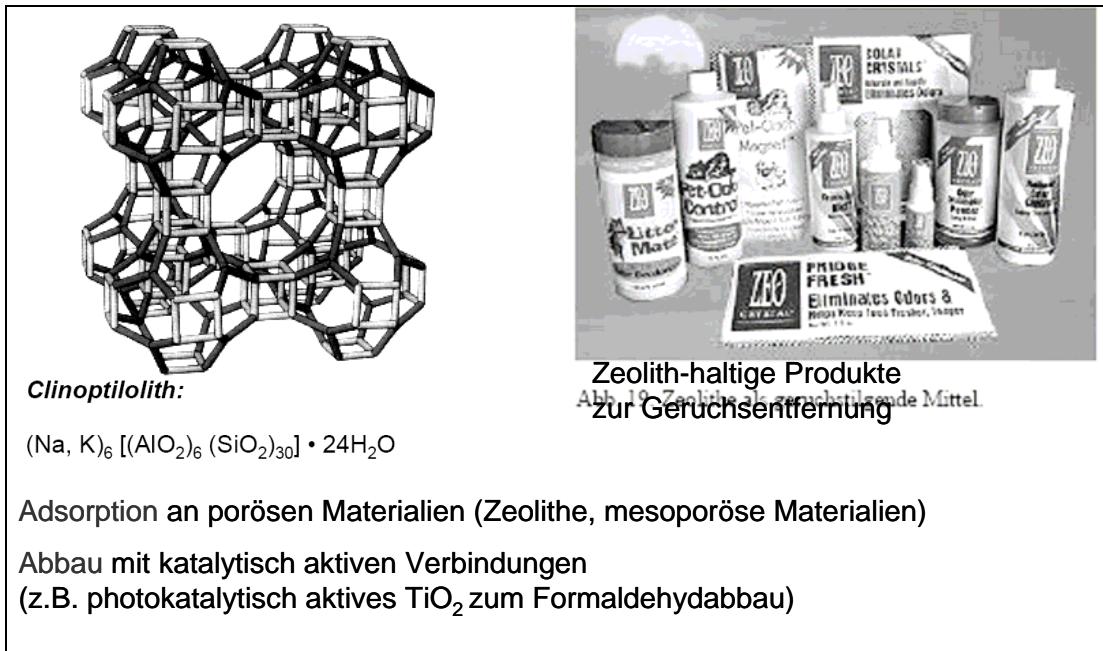


Abbildung 6: Beispiel eines nanoporösen Zeolithen sowie Materialien für die Adsorption bzw. den Abbau von Gerüchen oder Schadstoffen [19, 20]

4. Zukunftsszenarien für die Anwendung von Nanomaterialien im Baubereich

Nanomaterialien können in der Zukunft für Bauanwendungen vor allem ihre **Multifunktionalität** einbringen. Tabelle 1 zeigt vier Beispiele wie durch den Einsatz von

Tabelle 1: Schwerpunkte zukünftiger FuE-Arbeiten für Nanomaterialien im Bauwesen mit dem Ziel „Multifunktionalität“

BEISPIEL 1: Putz mit aktiven Funktionen ➤ Schadstoff-Adsorption und -abbau ➤ wärmeregulierende Wirkung ➤ Thermochromie T niedrig: “warmer” Farbton oder T hoch: “kalter” Farbton)	BEISPIEL 2: Schutz von Bewehrungen ➤ Schutzschicht und Haftbrücke ➤ Anpassbare mech. Eigenschaften ➤ Diffusionssperrsicht (H_2O , O_2) ➤ Korrosionsschutzschicht ➤ Aktive Scavengerfunktion
BEISPIEL 3: Betonbeschichtungen ➤ (Aktive ?) CO_2 -Sperrwirkung ➤ Selbstreinigungsfunktion (TiO_2 o. strukturierte „Lotus“-Oberfläche) ➤ Mechanische Schutzfunktion ➤ Veralgungsschutz ➤ Salzsperrwirkung	BEISPIEL 4: Schadenstoleranz ➤ Funktionale Rissausheilung ➤ Integrierte Sensorik zur Schadensfeststellung, z. B. Indikatorfunktion von Nano-Pigmenten bei nachlassender/ gestörter Schutzwirkung

Nanomaterialien intelligente bzw. aktive multifunktionelle Baumaterialien möglich sind. Diese Szenarien können auch die zukünftigen FuE-Anstrengungen in diesem Bereich wesentlich bestimmen.

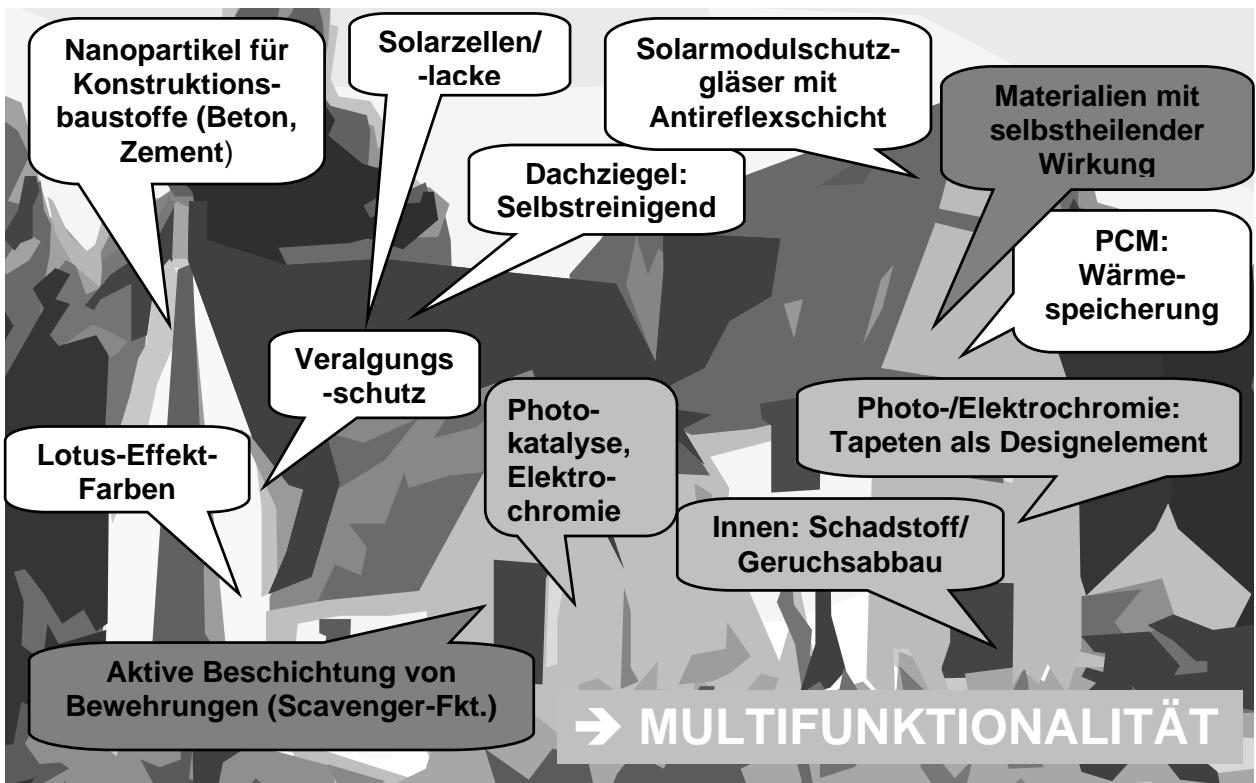


Abbildung 7: Nanomaterialien als Schlüssel zu innovativen Baustoffen, aktuelle und zukünftige Möglichkeiten für Außen- und Innenanwendungen

Abbildung 7 zeigt zusammenfassend die Anwendungen von NT im Bauinnen- sowie – außenbereich. Vieles davon ist schon Realität, einiges wie z. B. selbstheilende Materialien bzw. optisch schaltbare Materialien ("Tapeten als Designelement", organische Displays-OLED) oder gar Solarlacke wird die zukünftigen Anwendungspotentiale der NT im Bau- und Architekturbereich erweitern.

An einigen dieser Entwicklungen werden sich auch Fraunhofer-Institute des Themenverbunds Nanotechnologie [www.nano.fraunhofer.de] aktiv beteiligen.

Quellen:

- [1] W. Luther et al "Kommerzialisierung der Nanotechnologie" VDI-Technologiezentrum Abt. Zukünftige Technologien Nr. 65 Juni 2006
- [2] K.-H. Haas et al. "Produktion von und mit Nanomaterialien - Untersuchung des Forschungs- und Handlungs-Bedarfs für die industrielle Produktion" (2003) im Auftrag des BMBF
- [3] "Nanotechnology and construction" Nanoforum report - European Nanotechnology Gateway November 2006, www.nanoforum.org

- [4] "Anwendungen der Nanotechnologie in Architektur und Bauwesen" VDI-Technologiezentrum Abt. Zukünftige Technologien Bd. 62: Ergebnisse Fachtagung 24.1.2006, Düsseldorf
- [5] F. Kruis et al "Review: Synthesis of nanoparticles in the gas phase" J. Aerosol Sc. 29 (1998) 511-535
- [6] C. J. Brinker, G.W. Scherer "Sol-Gel Science - The physics and chemistry of sol-gel processing" Academic Press Inc., San Diego (1990)
- [7] C. Gellermann, Th. Ballweg, H. Wolter "Herstellung von funktionalisierten oxidischen Nano- und Mikropartikeln und deren Verwendung" Chemie Ingenieur Technik 79 (2007) 233-240
- [8] K.-H. Haas "Hybrid inorganic-organic polymers based on organically modified Si-alkoxides" Adv. Eng. Mat. 2 (2000) 571-582
- [9] A. Porro, "A strategy towards nanotechnology applications in construction" European Workshop–New Technologies for the Industry, Poznan/Polen, Juni 2004
- [10] J. Stark et al. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde an der Bauhaus – Universität Weimar www.uni-weimar.de/~fib (ZKG International 1/ und 2/2001)
- [11] K. Rose, U. Posset, K.-H. Haas, M. Köhl "Potpourri an Eigenschaften: Anorganisch-organische Hybridpolymere für Fassadenfarben mit verringriger Wärmeabstrahlung und Verschmutzungsneigung" Farbe & Lack 108 (2002) 29-35
- [12] Anwendung für Beton: TX active® www.italcementigroup.com/ENG
- [13] Elektrochromie: www.smartglassinternational.com/ec-smartglass.html
- [14] Solarzellen www.ise.fhg.de/german/fields/field2/mb6/index.html
- [15] Photoelektrochrome Verscheinungen www.ise.fhg.de/german/fields/field2/mb6/index.html
- [16] A. Gombert et al "Glazing with very high solar transmittance" Sol. Energy 62 (1998) 177-188 und AR-Glas: www.centrosolar.de
- [17] Kron J., Deichmann K.J., Schottner G. "ORMOCERe - Schutzschichten für Metalloberflächen" Jahrbuch Oberflächentechnik 57 (2001) 243-258
- [18] Nanogel/Aerogel: www.cabot-corp.com/site/nanogel/final/index.html
- [19] R.X. Fischer "Zeolith: Minerale, Ionentauscher, Katalysatoren" //dmg-home.de/lehrmaterialien
- [20] H.-U. Hummel "Verbesserung der Innenraumluftqualität durch zeolithhaltige Bauprodukte: Möglichkeiten und Grenzen" Workshop Bauchemie und Bauprodukte: Künftige Herausforderungen für ein gesundes Bauen und Wohnen, Iphofen, 23.04.2007
- [21] Phase Change Materials (PCM): www.lwsnet.org sowie "International energy agency implementing agreement on energy conservation through energy storage Annex 17: Advanced thermal energy storage through phase change materials" Final report (2001) <http://www.iea-eces.org/>





Prof. Dr. Detlef Bahnemann studierte Chemie an der Technischen Universität Berlin und Biochemie an der Brunel University, UK. Von 1982–88 Lehrbeauftragt für physikalische Chemie an der TU Berlin und forschte von 1985-88 als wissenschaftlicher Gast-Mitarbeiter bei Prof. M. R. Hoffmann am California Institute of Technology. In seinen Arbeiten befasste er sich mit freien Radikale in der Umwelt, führte Arbeiten zum photokatalytischen Abbau von Schadstoffen durch und betreute verschiedene Master- und Promotionsarbeiten. Von 1988 bis 2002 leitete er die Abteilung Photochemie und Technologie dünner Schichten am Institut für Solarenergieforschung in Hannover. Im Mai 2002 übernahm er die Leitung des Forschungsbereichs für Photokatalyse und Nanotechnologie am Institut für Technische Chemie an der Leibniz Universität Hannover. Prof. Bahnemann ist Autor von mehr als 250 Publikationen in Zeitschriften, Büchern, Tagungsbänden etc. und hielt über 300 zumeist eingeladene Vorträge.

Institut für Technische Chemie, Leibniz Universität Hannover

Smarte Beschichtungen aus Nanopartikeln für den Einsatz im Bauwesen

Detlef Bahnemann

Nanopartikel finden schon seit geraumer Zeit Anwendung in verschiedenen Bereichen des Bauwesens. So gelingt es beispielsweise, die durch sulfatproduzierende Bakterien in verschiedenen Hölzern hervorgerufene Übersäuerung durch die Behandlung mit einer alkoholischen Dispersion von Calciumhydroxid-Nanoteilchen nicht nur zu stoppen sondern sogar rückgängig zu machen. Dies wurde besonders eindrucksvoll am Beispiel der Restaurierung des schwedischen Vasa-Schiffes gezeigt, dessen Eichenbeplankung nun wieder einen pH-Wert von 4,5 besitzt, was dem Wert frischen Eichenholzes entspricht, während der pH-Wert zuvor auf 2,8 abgefallen war (Ref. 1). Auch für die restaurierende Behandlung von Kalkstein sind Nanopartikel bereits erfolgreich eingesetzt worden. Bei dem natürlichen Alterungsprozess wird Calciumcarbonat (z.B. durch die Einwirkung von Saurem Regen) zu wasserlöslichem Calciumsulfat umgesetzt, was zu einem Abblättern und letztendlich zum Pulverisieren der Farbschichten auf dem Stein führt. Traditionell wird hier zur Restaurierung beispielsweise von Kalksteinfresken die sogenannte Ferroni-Dini Methode eingesetzt, bei der zunächst eine gesättigte Ammoniumcarbonatlösung auf die Oberfläche der Kunstwerke aufgetragen wird. Im Anschluss folgt eine Behandlung mit einer Bariumhydroxidlösung, wodurch letztendlich wieder Calciumcarbonat gebildet wird. Wünschenswert wäre es, direkt Calciumhydroxid auf die Oberflächen aufzubringen, was jedoch aufgrund seiner geringen Löslichkeit im Wasser nicht möglich ist. Wie schon bei der Holzkonservierung bietet auch in diesem Fall die Nanotechnologie eine Lösungsmöglichkeit dieses Problems. So gelingt es, Calciumhydroxid-Nanopartikel in erstaunlich hoher Konzentration in Lösungen kurzkettiger Alkohole zu dispergieren. Die geringe Oberflächenspannung dieser alkoholischen Lösungen ermöglicht gleichzeitig eine gute Benetzung der in der Regel sehr porösen Kalksteinoberflächen, die so in einem Arbeitsgang wirkungsvoll konserviert werden können (Ref. 2).

In den vergangenen Jahren hat sich zur Entfernung des nicht nur unansehnlichen sondern auch sehr schädlichen Bewuchses von Bautenoberflächen mit Algen und Flechten ein neues Verfahren etabliert, bei dem Titandioxid-Nanopartikel eingesetzt werden. Zwar weiß man bereits seit Jahrtausenden, dass die UV(A)-Strahlung der Sonne Algen und Mikroorganismen abtöten kann, aber diese Prozesse sind in der Regel sehr langsam, so dass sie nur in sehr trockenen, sonnenreichen Regionen der Erde eine Chance haben, gegen die Wachstumsraten der Bautenschädlinge anzukommen. Hier hilft Titandioxid, auf dessen Oberflächen sich bei Bestrahlung wiederum mit den für das menschliche Auge unsichtbaren UV(A)-Strahlen der Sonne sauerstoffreiche Radikale bilden, die die Mikroorganismen angreifen und effizient abtöten. Letztendlich wird hierbei die gesamte organische Materie zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert, d.h., die biologische Matrix wird rückstandsfrei entfernt. Ohne die Einwirkung von UV(A)-Licht sind die Titandioxidteilchen vollkommen ungiftig und zeigen keinerlei biozide Wirkung, d.h., das Verfahren ist vollständig umweltverträglich. Daher bezeichnet man das Verhalten der Teilchen als „smart“, da sie ihre Biozidität nur unter bewusstem äußerem Einfluss entwickeln. Setzt man Nanopartikel mit Teilchendurchmessern von 20-30 nm ein, so sind die entstehenden Beschichtungen vollkommen transparent und verändern somit das Aussehen der Oberflächen überhaupt nicht. Schließlich ist das Verfahren auch noch vergleichsweise kostengünstig, da Titandioxid ein sehr häufig vorkommendes Mineral ist und daher auch in nanokristalliner Form recht preiswert hergestellt werden kann.

Natürlich wäre es wünschenswert, die Außenhaut von Bauten durch derartige smarte Oberflächenbeschichtungen vorbeugend zu schützen und so chemische Verwitterung und biologischen Befall langfristig zu vermeiden. Hierzu bietet die Nanotechnologie prinzipiell zwei unterschiedliche Verfahren an. Beim sogenannten Lotus-Effekt werden extrem wasserabstoßende Schichten auf die Gebäudeaußenhaut aufgebracht. Auf

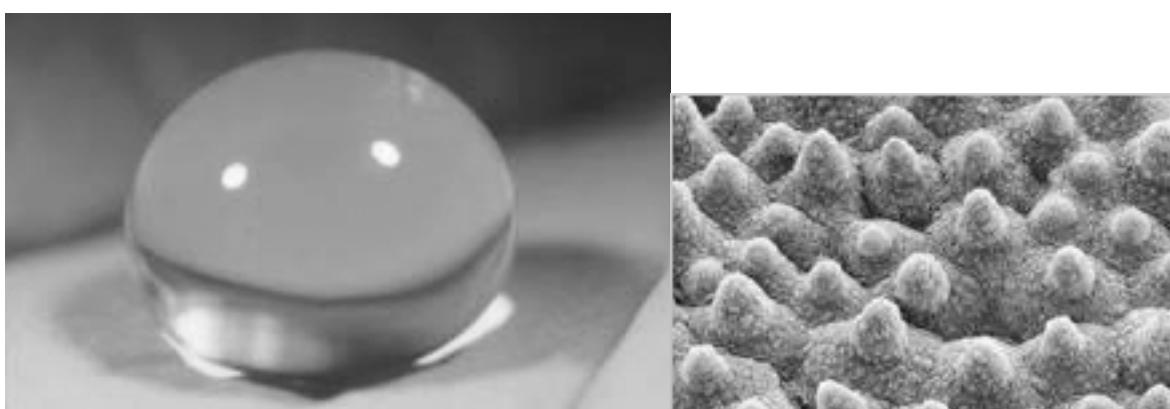


Abb. 1: Wassertropfen auf dem Blatt einer Lotusblume (links) und elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Lotusblumenblattes (aus Ref. 3).

Für den vorbeugenden Bautenschutz werden mittlerweile bereits Farben angeboten, die die Gebäudeaußenhaut mit der Eigenschaft eines Lotusblattes versehen. Abbildung 2 zeigt als Beispiel einer solchen Oberflächenbeschichtung eindrucksvoll das Ablaufverhalten von Wassertropfen auf Oberflächen, die mit der Farbe Lotusan (STO AG) gestrichen wurden.

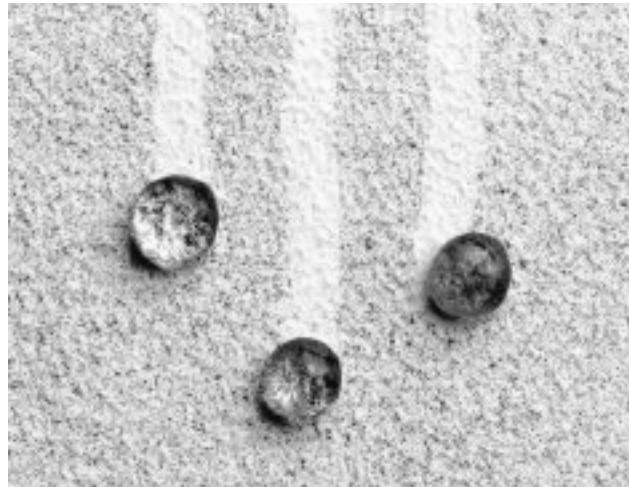


Abb. 2: Wassertropfen auf einer mit der Farbe Lotusan gestrichenen Gebäudewand (aus Werbebrochure der STO AG).

Das Prinzip des zweiten, alternativ eingesetzten Verfahrens des vorbeugenden, smarten Bautenschutzes wurde in der Einleitung schon kurz erwähnt: Oberflächen, die mit Titandioxid-Nanopartikeln beschichtet sind, reinigen sich unter UV(A)-Bestrahlung quasi von allein. Das hier zugrundeliegende Prinzip der Photokatalyse wird in Abbildung 3 erläutert.

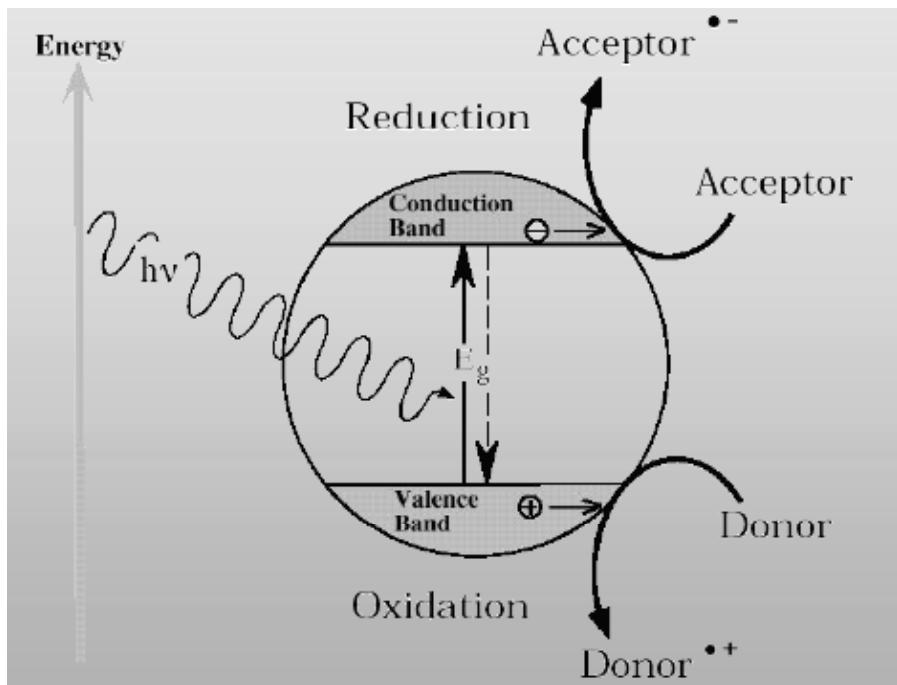


Abb. 3: Prinzip der Photokatalyse (aus Ref. 4).

Das hier dargestellte Schema zeigt ein einzelnes Titandioxidpartikel, in dessen „Innerem“ die Energiebänder dieses halbleitenden Materials gezeigt sind. Unter Bestrahlung mit Licht geeigneter Wellenlänge (Energie $E=h\nu>3,2\text{eV}$, d.h., $\lambda<390\text{nm}$) werden Elektronen vom Grundzustand (Valence Band bzw. Valenzband) in den nächsthöheren Zustand (Conduction Band bzw. Leitungsband) angeregt. Beide Ladungsträger, d.h., das im Valenzband verbliebene positiv geladene Defektelektron (was als „Loch“ bezeichnet wird) und das nun im Leitungsband befindliche Elektron werden im Anschluss auf die an der Oberfläche der Nanopartikel befindlichen Donatoren (Donor) bzw. Akzeptoren (Acceptor) übertragen. In der Regel handelt es sich bei dem Donor um anhaftende organische Moleküle (z.B. Fette oder auch Biomoleküle) und bei dem Akzeptor um Luftsauerstoff. Letztendlich wird also das organische Molekül oxidiert und das Sauerstoffmolekül reduziert, wodurch einerseits Kohlendioxid und andererseits Wasser entsteht (Ref. 4). Die Photokatalyse ermöglicht (katalysiert) demnach die Verbrennung des organischen Stoffes bei Umgebungstemperatur, wozu Licht (Photonen) benötigt wird, was den Namen des Prozesses verständlich werden lässt.

Wie das photokatalytische Prinzip auf Gebäudeoberflächen angewandt funktioniert ist in Abbildung 4 illustriert.

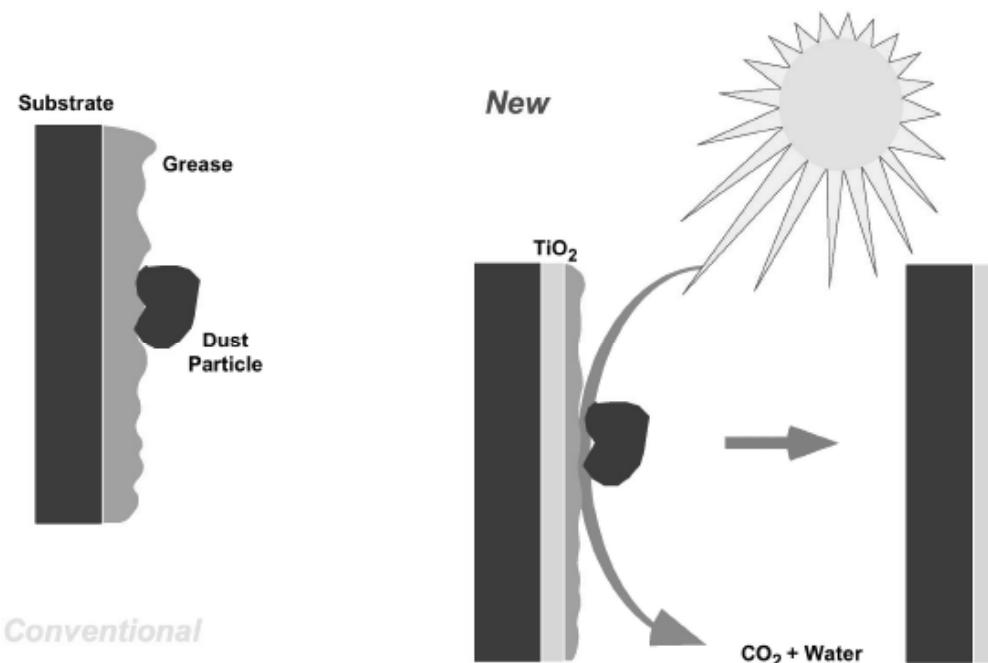


Abb. 4: Das Prinzip der photokatalytischen Selbstreinigung.

Während sich normalerweise im Laufe der Zeit Fettfilme (Grease) auf den Oberflächen ablagern, an denen Schmutzpartikel (Dust Particle) gut und dauerhaft „kleben“ bleiben, führt der photokatalytische Effekt dazu, dass die organischen Fettmoleküle „verbrannt“ werden, was dem Staub die Anhaftungsmöglichkeit nimmt. Wenn die Staubpartikel nicht bereits aufgrund ihrer Schwerkraft von den Oberflächen abfallen, werden sie spätestens

beim nächsten Regen leicht abgespült. Somit hat sich die Oberfläche quasi von alleine gereinigt, wozu allerdings UV(A)-Licht und Wasser benötigt wurden, weshalb der häufig verwendete Begriff der „Selbstreinigung“ doch eher irreführend ist.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, photokatalytisch aktive Titandioxid-Nanopartikel auf Oberflächen aufzubringen und dort dauerhaft zu fixieren. So werden bei der Sol/Gel-Methode zunächst die Nanoteilchen durch geeignete Syntheseverfahren hergestellt. Anschließend wird das zumeist dünnflüssige Sol zu einem hochviskosen Gel aufkonzentriert, was sodann in einem Tauch- oder Sprühschritt auf das zu beschichtende Substrat (also beispielsweise auf eine Fensterglasscheibe, einen Dachziegel oder ein anderes Bauteil) aufgebracht und ggf. thermisch nachbehandelt wird, um eine möglichst dauerhafte Beschichtung zu garantieren. Die nachfolgende Abbildung verdeutlicht die einzelnen Verfahrensschritte des Sol/Gel-Prozesses (Abb. 5).

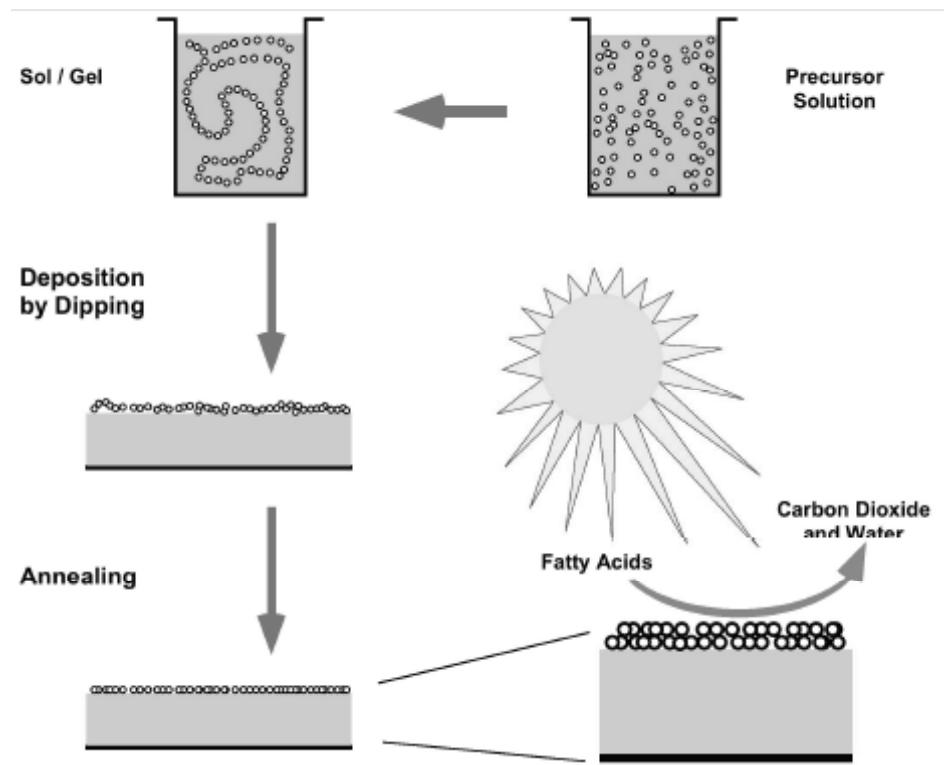


Abb. 5: Das Prinzip der Sol/Gel-Beschichtung zur Herstellung transparenter Filme bestehend aus nanokristallinen Photokatalysatorteilchen.

Die auf diese Weise hergestellten Photokatalysatorfilme sind im allgemeinen nur einige zehn bis hundert Nanometer dick, zeigen aber oftmals trotzdem bereits eine erstaunliche photokatalytische Aktivität. Letztere wird quantitativ dadurch nachgewiesen, dass auf die beschichteten Oberflächen ein Fettfilm definierter Dicke aufgetragen und im Anschluss mit Licht genau bekannter Intensität und Wellenlänge bestrahlt wird. Der verbliebene, d.h., nicht abgebaute Fettfilm wird schließlich mit einem geeigneten Lösemittel abgewaschen und mengenmäßig mittels chemischer Analytik

bestimmt. Auf diese Weise gelingt es, die photokatalytische Aktivität verschiedener Oberflächen miteinander zu vergleichen.

Neben dieser selbstreinigenden Wirkung können photokatalytisch beschichtete Gebäudeteile aber auch aktiv zur Reinigung der sie umgebenden Luft beitragen. So kann man nachweisen, dass Luft, die mit Stickoxiden wie NO und NO₂ belastet ist, von diesen giftigen Schadstoffen durch photokatalytische Oxidation befreit werden kann, wobei ungiftige Nitrationen als Verbrennungsprodukt entstehen. Eine Apparatur, die zum Nachweis dieser photokatalytischen Gasreinigungsaktivität geeignet ist, ist in Abb. 6 gezeigt. Sie wird in Japan bereits als Standardmessverfahren zur Aktivitätsbestimmung eingesetzt (JIS-Standard JIS R 1701-1, Januar 2004) und ist mittlerweile auch als internationaler ISO-Standard in Vorbereitung (ISO/DIS 22197-1). Auch in Deutschland gibt es entsprechende Standardisierungsaktivitäten: der DIN-Arbeitsausschuss NMP 293 beschäftigt sich seit dem 9.Juni 2004 ausschließlich mit diesem Thema. Erste Normen sollen auch hier kurzfristig veröffentlicht werden.

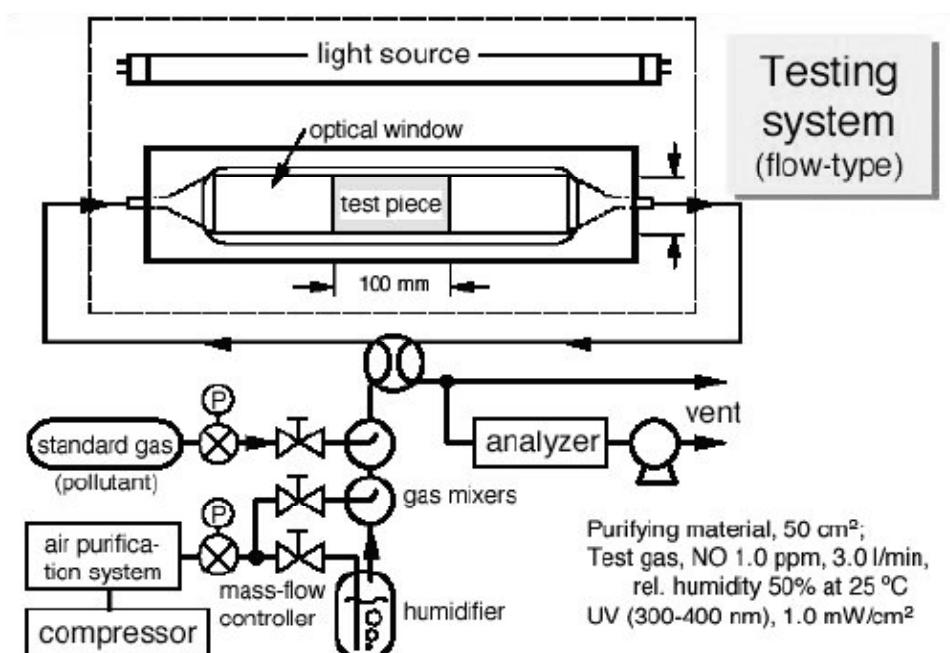


Abb. 6: Apparatur zum standardmäßigen Nachweis der photokatalytischen Aktivität von entsprechend beschichteten Proben hinsichtlich ihrer Fähigkeit zum Abbau von NO (die entsprechenden Messbedingungen sind angegeben, nach Ref. 5).

Eine mögliche Konsequenz für die städtebauliche Entwicklung ist in der folgenden Abbildung dargestellt, die die mit photokatalytisch beschichteten Bauten ausgestattete Stadt der Zukunft zeigt, die in der Lage ist, sowohl organische wie auch anorganische Luftschaadstoffe abzubauen und so praktisch „von selbst“ für unbelastete Atemluft sorgt (Ref. 6).



Abb. 7: Die Photokatalytische Stadt: Sowohl die Gebäudeoberflächen als auch Straßen und Wege sind mit photokatalytisch aktiven Oberflächen ausgestattet, die sowohl organische (Inquinanti organici) als auch anorganische Luftverunreinigungen (Inquinanti inorganici) abbauen und in ungiftige Produkte wie Nitrat, Carbonat und Sulfat umwandeln (aus Ref. 6).

Abb. 7 stammt aus der umfangreichen Dokumentation des Picada-Projektes (Ref. 6), bei dem gefördert aus Mitteln der EU insbesondere Beton- und Zementbaustoffe entwickelt wurden, denen die Photokatalysator-Nanopartikel bereits beigemengt sind, so dass die daraus hergestellten Bauteile ohne weitere Beschichtung über die beschriebenen Eigenschaften verfügen. Durch entsprechende Messungen, die unter der Leitung des Ispra-Forschungszentrums der EU durchgeführt wurden, konnte gezeigt werden, dass es in der Tat gelingt, die Luftbelastung mit Stickoxiden signifikant zu verringern, wenn beispielsweise Straßenoberflächen oder auch Schallschutzwände entsprechend ausgestattet werden (Ref. 6).

Ein besonders eindrucksvolles Bauwerk, bei dem erstmalig der neuartige photokatalytisch aktive Beton als Baumaterial zum Einsatz kam, ist die in Abb. 8 gezeigte Misericordia-Kirche, die in einem Außenbezirk Roms (Italien) steht. Sie wurde von dem bekannten amerikanischen Architekten Richard Meier entworfen und hat bereits zahlreiche Auszeichnungen erhalten. Aufgrund ihrer photokatalytisch aktiven Außenhülle ist zu erwarten, dass sie auch noch in vielen Jahren so weiß sein wird wie auf dem Photo gezeigt. Außerdem sollte die Luft in ihrer Nähe insbesondere an sonnigen Tagen besonders sauber sein.

Auch auf dem deutschen Markt gibt es bereits verschiedene Produkte mit photokatalytischen Eigenschaften für Anwendungen im Baubereich. Nachdem zunächst insbesondere Fensterglas mit dieser Ausstattung kommerziell angeboten wurde, folgten in den vergangenen Jahren Fliesen, Dachsteine und Farben, so dass es heutzutage möglich ist, nahezu die gesamte Außenhaut eines Gebäudes mit dieser Eigenschaft auszurüsten. Wie erfolgreich die photokatalytische Selbstreinigungswirkung in der



Abb. 8: Die Misericordia-Kirche in Rom (aus Ref.6).

praktischen Anwendung ist, zeigt beispielsweise Abb. 9 für Dachziegel der Erlus AG. Während der unbeschichtete Ziegel bereits nach einem Jahr Außenbewitterung recht starke Verschmutzungen zeigt, ist der zeitgleich und in direkter Nachbarschaft gelagerte photokatalytisch ausgestattete Ziegel praktisch noch sauber.

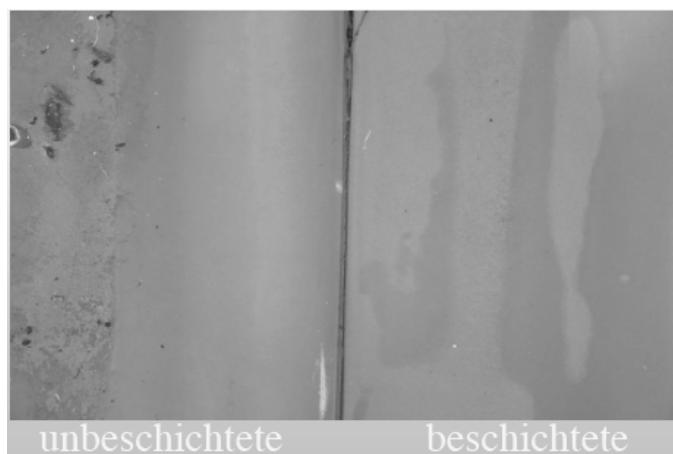


Abb. 9: Dachziegel der Erlus AG nach einjähriger Außenbewitterung (links unbeschichteter Ziegel, rechts Erlus Lotus Ziegel, Photo: Ackerhans, Erlus AG).

Während Oberflächen, die den oben beschriebenen Lotus-Effekt zeigen, wie bereits erwähnt, stets hydrophob sind, sind photokatalytisch beschichtete Flächen in aller Regel hydrophil oder sogar super-hydrophil (d.h., Wassertropfen spreiten spontan und vollständig, so dass dann kein Kontaktwinkel mehr messbar ist). Diese Eigenschaft, deren wissenschaftliche Grundlage derzeit noch sehr kontrovers diskutiert wird, hat besonders für Glasoberflächen interessante Auswirkungen, da diese nicht mehr beschlagen. Aber auch auf anderen photokatalytisch beschichteten

Gebäudeoberflächen bildet Wasser somit dünne Filme, was sich zum einen positiv auf das „Wegschwemmen“ von Staubpartikeln auswirkt. Darüberhinaus verdampfen dünne Wasserfilme natürlich auch leichter, was wiederum zu einer oberflächlichen Abkühlung und somit zu einer gewissen klimatisierenden Wirkung für das derartig umhüllte Gebäude führt.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, dass es verschiedenste interessante Anwendungen von Beschichtungen aus Nanopartikeln insbesondere für die äußere Gebäudehülle gibt. Vielversprechend erscheinen hier vor allem smarte Beschichtungen, die ihre Eigenschaften nur unter bestimmten genau kontrollierbaren Bedingungen entwickeln. So ist das für photokatalytische Beschichtungen normalerweise verwendete Titandioxid im Dunkeln sowohl ungiftig als auch nicht biozid. Durch die Bestrahlung mit UV(A)-Licht werden die Oberflächen gezielt aktiviert, adsorbierte Stoffe, Mikroorganismen und andere biologische Materie aber auch gasförmige Schadstoffe werden nun oxidativ abgebaut. Diese „Verbrennung bei Raumtemperatur“ funktioniert nur solange die Beleuchtung angeschaltet ist und kann somit jederzeit unter- bzw. abgebrochen werden. Obwohl inzwischen bereits verschiedene interessante Anwendungen dieser smarten Oberflächen kommerziell erhältlich sind, ist es doch absehbar, dass in den kommenden Jahren noch viele neuartige auf den Prinzipien der Photokatalyse beruhende Produkte entwickelt und schließlich vermarktet werden, die derzeit noch sehr utopisch erscheinen. Schließlich sollen noch die weltweiten Aktivitäten zur Entwicklung verbindlicher Standards zur Quantifizierung der photokatalytischen Aktivität hervorgehoben werden, die sowohl für die Hersteller aber vor allem auch für die Konsumenten von entscheidender Bedeutung sind und letztendlich die Produktqualitäten definieren und garantieren werden.

Referenzen:

- [1] R. Giorgi et al, *Langmuir* 21 (2005) 10743-107487.
- [2] P. Baglioni et al, *Soft Matter* 2 (2006) 293-303.
- [3] W. Barthlott et al, *Biologie in unserer Zeit* 28 (1998) 314-321.
- [4] M. R. Hoffmann et al, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-96.
- [5] JIS R 1701-1, January 2004.
- [6] www.picada-project.com

Birgit Meng | *Bundesanstalt für Materialforschung u. -prüfung, Berlin*



Dir. und Prof. Dr. rer. nat. Birgit Meng studierte Mineralogie an der Universität Bonn und promovierte an der RWTH Aachen. Sie war wissenschaftliche Mitarbeiterin ab 1986 am Institut für Bauforschung der RWTH Aachen (ibac) und seit 1998 am Forschungsinstitut der Zementindustrie (VDZ Düsseldorf). Seit 2001 ist sie Leiterin der Fachgruppe „Baustoffe“ an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung in Berlin (BAM).

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin

Nano-Gefügeanalytik als Optimierungsgrundlage für innovative Baustoffe - am Beispiel zementgebundener Baustoffe

Birgit Meng / Patrick Fontana / Urs Müller

1. Einführung

Bei der Nutzung und Beurteilung von Baustoffen ebenso wie bei technologischen Innovationen im Baustoffbereich stehen die makroskopischen Eigenschaften im Vordergrund jeder ingenieurmäßigen Betrachtung. Primär interessieren tragfähigkeitsrelevante Parameter wie Festigkeit und Verformbarkeit sowie dauerhaftigkeitsrelevante Aspekte.

Bekanntermaßen ist das Verständnis der meisten makroskopischen Eigenschaften bei zementgebundenen Baustoffen jedoch nur möglich, wenn wir das makroskopische Erscheinungsbild des Betons über die Dimension des monolithisch homogenen Werkstoffs hinaus hinterfragen. Dieses Hinterfragen führt uns über die Meso-Struktur (grobe Gesteinskörnung im cm-Bereich, Sand und Luftporen im mm-Bereich) auf die Mikro-Ebene. Mit den in den letzten Jahrzehnten entwickelten und verfeinerten Methoden der Mikro-Analytik wurden viele Prozesse wie z.B. die Zementhydratation oder Schädigungsprozesse besser verstanden. Dieser Erkenntnisgewinn war u.a. die Basis für die Verbesserung bestehender und die Entwicklung neuer Zemente sowie für den sicheren und gezielten Einsatz von Zusatzstoffen im Beton.

Die meisten Prozesse bei der Hydratation und der zeitabhängigen Veränderung zementgebundener Baustoffe – d.h. Alterung inkl. Reife und Schädigung – spielen sich jedoch auf Nano-Ebene ab. Insbesondere die CSH-Phasen, als Träger der Festigkeit, sind Nano-Phasen, was der Grund dafür ist, dass auf Basis der Mikro-Analytik häufig von „Zement-Gel“ oder „Matrix“ gesprochen wird. In Wahrheit sind diese Phasen in keiner Weise „gelförmig“, sie haben sich lediglich der Analytik entzogen, solange diese nicht auf Nano-Ebene vordringen konnte. Viele Feststoff- oder Flüssig-

Feststoffreaktionen (inkl. Hydratation und Schädigungsprozesse) beruhen auf Oberflächeneffekten. D.h. die relevanten Prozesse spielen sich auch bei größeren Ausgangsphasen und Reaktionsprodukten im Bereich weniger Nanometer ab.

Wie das mit der besseren Analytik zunehmende Verständnis der Mikrostruktur der Schlüssel war zu neuen Entwicklungen und Steuerungsmöglichkeiten im Bereich zementgebundener Baustoffe, so wird auch die zunehmende Leistungsfähigkeit der Nano-Analytik innovative Impulse geben und Verbesserungs- und Entwicklungspotenziale erschließen. Der erwartete Erkenntnisgewinn bezieht sich insbesondere auf Möglichkeiten der gezielten Modifizierung auf Nano-Ebene, die uns zur Steuerung der Makroeigenschaften dienen können.

2. Phänomene auf Nano-Ebene

2.1 Baustoffeigenschaften und Analytik

So gut wie alle makroskopischen Eigenschaften zementgebundener Baustoffe können auf nano-strukturelle Phänomene und Prozesse zurückgeführt werden. Dies betrifft insbesondere das festigkeits- und gefügebestimmende Wachstum von Hydratphasen im Laufe der Zementhydratation, das sowohl durch die Zusammensetzung des Klinkers und der anderen Zementbestandteile als auch durch Art und Menge der verwendeten Zusatzstoffe und Zusatzmittel beeinflusst wird.

Für alle dauerhaftigkeitsrelevanten Schädigungsprozesse wie u.a. Treiberscheinungen, die durch Sulfatangriff, Alkali-Kieselsäure-Reaktion (AKR) oder Korrosion der Stahlbewehrung ausgelöst werden und zu Gefügezerstörungen in Stahlbetonbauteilen führen können, trifft dies ebenso zu.

Phänomene auf der Nano-Ebene sind aber nicht nur für die Festbetoneigenschaften verantwortlich. Sie sind ebenso bestimmd für die Frischbetoneigenschaften. Die Rheologie des frischen Betons (bzw. seine Verarbeitbarkeit) wird maßgeblich durch die granulometrischen Eigenschaften der Feinstpartikel und die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen ihren Oberflächen beeinflusst.

Für die Charakterisierung von Ausgangsstoffen und Gefügen auf der Nano-Ebene stehen uns heute neue Möglichkeiten zur Verfügung. Die sogenannte Nano-Analytik bedient sich u.a. hochauflösender bildgebender Verfahren, wie z.B. neue, hochauflösende Generationen von Rasterelektronenmikroskopen (REM) und der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Mit der Rasterkraftmikroskopie (AFM) können zum einen elektrostatische Oberflächenkräfte gemessen werden [1]. Zum anderen kann die AFM auch benutzt werden, um hochauflösende Oberflächentopographien zu erstellen. Die Kernresonanzspektroskopie (NMR) ermöglicht die Strukturaufklärung auf atomarer Ebene und gibt auch bei weniger gut

kristallisierten Substanzen Auskunft über die Nahstruktur. Alle diese Techniken und deren Anwendung auf Baustoffe entwickeln sich zur Zeit rapide weiter. Insbesondere im Hinblick auf die für jede Analytik nur schwer zugänglichen, feinsten und leicht zerstörbaren Phasenbestandteile im Gefüge des Zementsteins haben sich hier neue Perspektiven entwickelt – teilweise durch die Analysetechnik selbst, teilweise bedingt durch die verbesserten präparationstechnischen Möglichkeiten.

Über die Strukturaufklärung hinaus ist es heute sogar möglich, mechanische Eigenschaften von Werkstoffen auf der Mikroebene zu bestimmen. Mit der hierfür einsetzbaren Nano-Indentation können bei heterogenen und porösen zementgebundenen Baustoffen Eigenschaften wie z.B. Härte, Elastizität und Viskosität individueller Zementstein- bzw. Betonkomponenten erfasst werden [2, 3].

Mit Hilfe der erweiterten Möglichkeiten der Nano-Analytik können nicht nur bessere Lösungen für bestehende Problemstellungen gefunden werden, sondern es werden sich im Hinblick auf eine gezielte Modifizierung zementgebundener Baustoffe viele neue Fragestellungen ergeben, für die wir neue Lösungsansätze erarbeiten müssen. Um das hohe Entwicklungspotenzial bestmöglich zu nutzen ist eine enge Zusammenarbeit zwischen Anwendern und Entwicklern von grundlegender Bedeutung. Ein Beispiel für eine solche Zusammenarbeit ist das Netzwerk NANOCEM (vgl. www.nanocem.org), in dem Industrie- und akademische Partner auf internationaler Ebene kooperieren.

2.2 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Eine wichtige Aufgabe der Nano-Analytik ist die Charkterisierung der Ausgangsstoffe für moderne zementgebundene Baustoffe. Sie beinhaltet sowohl eine chemisch-mineralogische Untersuchung nanoskaliger Stoffe als auch eine Beschreibung ihrer äußereren Form, d.h. ihrer granulometrischen Eigenschaften.

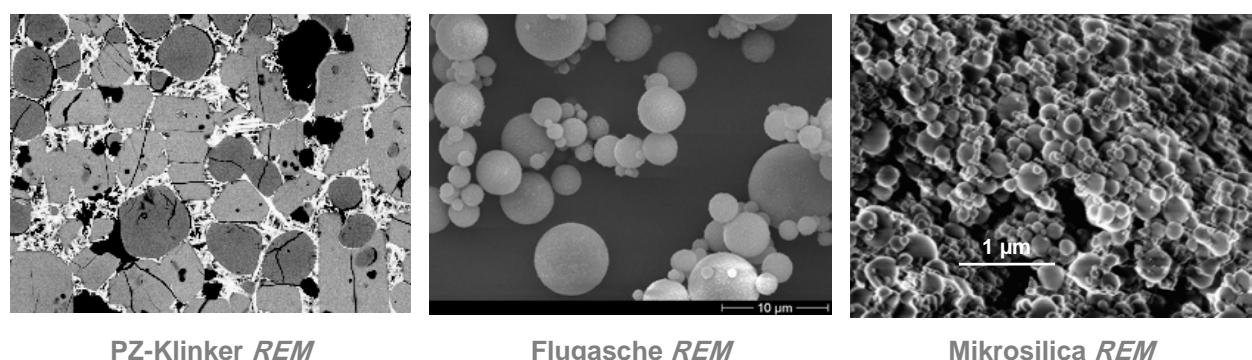
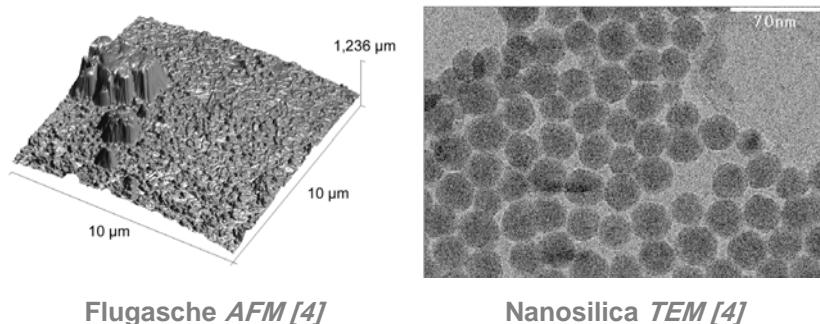


Bild 1a: Hochauflösende bildgebende Verfahren zur Charakterisierung der Ausgangsstoffe von Zement

Bild 1b: Hochauflösende bildgebende Verfahren zur Charakterisierung der Ausgangsstoffe von Zement



Flugasche AFM [4]

Nanosilica TEM [4]

2.3 Charakterisierung des Gefüges

Das Gefüge zementgebundener Baustoffe lässt sich im Mikro-Bereich sehr gut mit Hilfe der REM untersuchen (Bild 2).

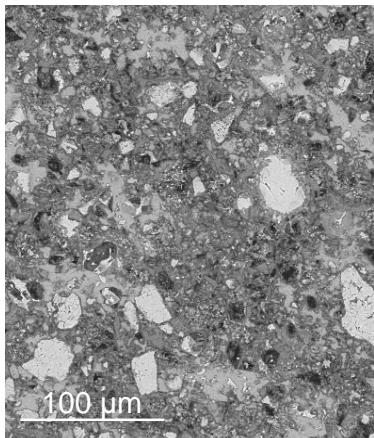


Bild 2: Zementstein normaler Porosität ($w/z = 0,60$), an Bruchflächen und in Poren sind auch mit dem REM CSH-Phasen erkennbar

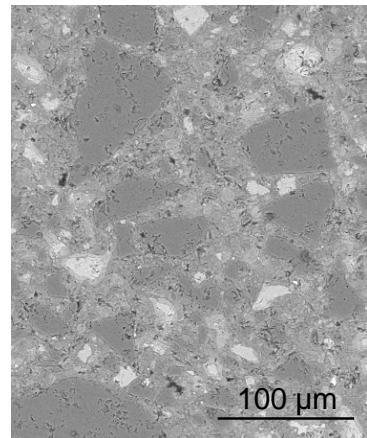
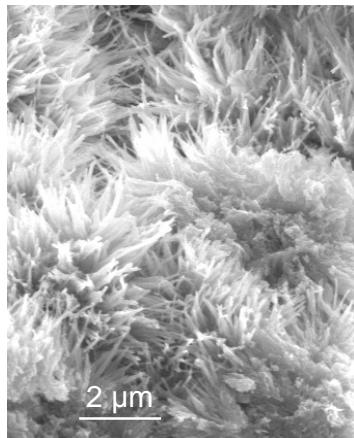


Bild 3: UHPC mit extrem hoher Dichte: Matrix im REM nicht auflösbar

Die Grenzen dieser Technik sind überschritten, wenn man die Zementsteinmatrix ultrahochfester Betone (UHPC) untersuchen möchte. Bei w/z -Werten von unter 0,3 und gleichzeitiger Zugabe von Feinstzusatzstoffen ist die Matrix derart dicht, dass sie im REM betrachtet nur aus einer homogenen Masse besteht (Bild 3). Eine höhere Auflösung ist im TEM möglich. Bisher scheiterte ihre Anwendung jedoch schnell, da eine geeignete Präparationstechnik fehlte, um die Lamellen für die TEM ohne Zerstörung des empfindlichen Zementeingefüges zu erzeugen. Mit einer neuartigen FIB (Focussed Ion Beam)-Technik können wir heute aber TEM-Lamellen mit einer Dicke von 50 bis 100 nm schonend präparieren (Bild 4). In Kombination mit der Elektronenbeugung zur Kristallstrukturanalyse lassen sich dann wertvolle Informationen über das Mikrogefüge eines UHPC gewinnen (Bild 5).

Durch die genannten Mikrogefügeuntersuchungen der Zementsteinmatrix können die Art und die räumliche Anordnung der Bestandteile, deren chemisch-mineralogische

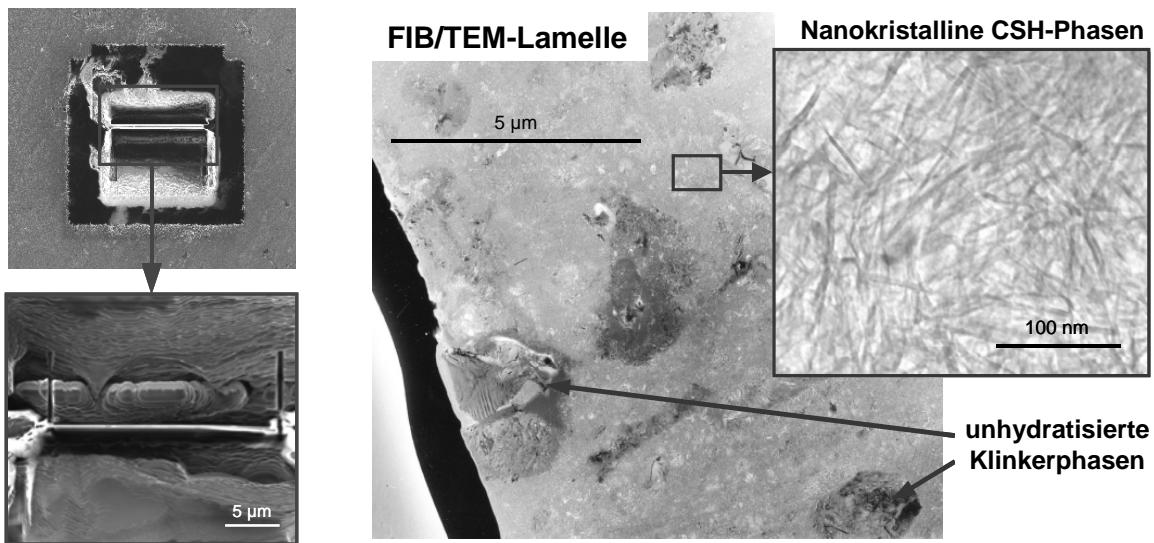


Bild 4: Wärmebehandelter UHPC – Präparation einer TEM-Lamelle mit dem FIB (links) und Untersuchung im TEM (rechts)

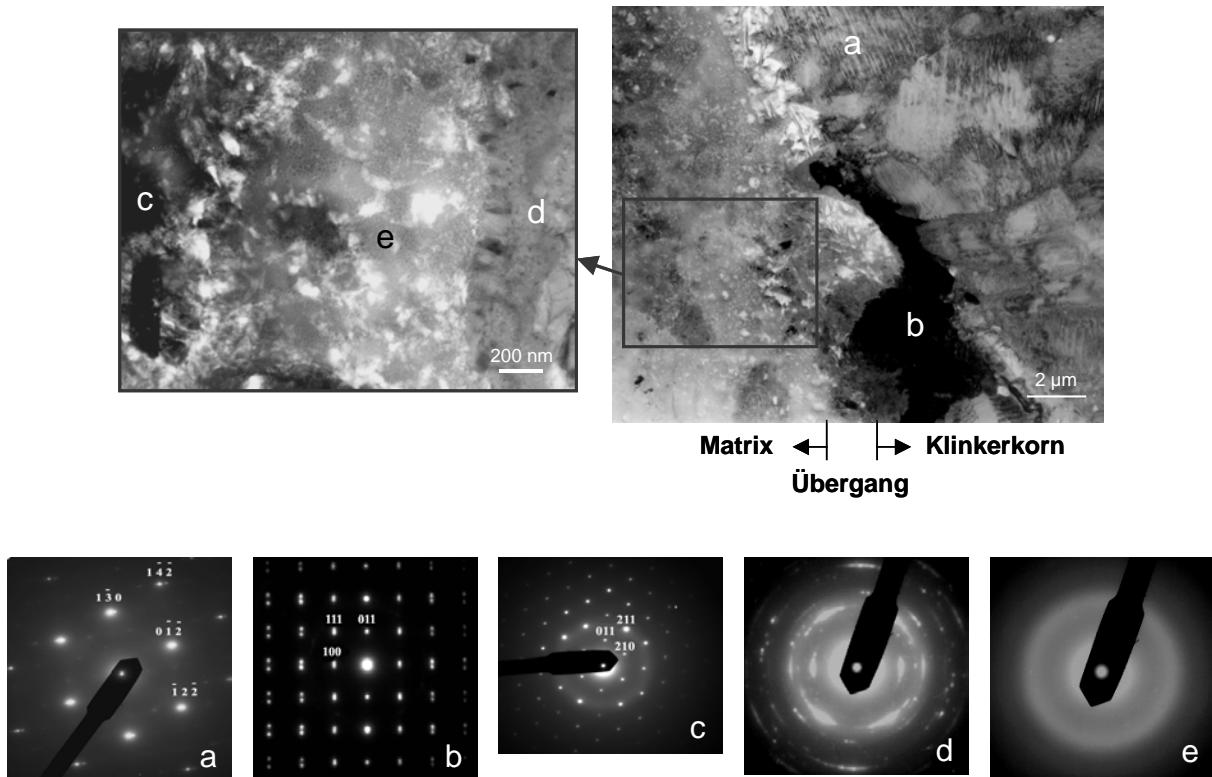


Bild 5: Übergangsbereich zwischen Klinkerkorn und Zementsteinmatrix und zugehörige Elektronenbeugungsbilder: a) C₂S, b) C₄AF, c) kristallines CSH, d) teilkristallines CSH, e) amorphes CSH

Eigenschaften und möglicherweise erkennbare Umwandlungsprozesse beschrieben werden und helfen bei der Abschätzung makroskopischer Eigenschaften. So sind die mechanischen Eigenschaften eines Betons im Wesentlichen vom Gefüge der Zementsteinmatrix und von der Übergangszone zur Gesteinskörnung abhängig. Deren mikro-mechanische Eigenschaften können mit der Nano-Indentation direkt gemessen

werden. In Zusammenarbeit mit der CTU Prag wurde z.B. der Einfluss einer hydrothermalen Behandlung eines UHPC auf dessen Festigkeit und E-Modul untersucht. Als Proben dienten polierte Anschlüsse von unterschiedlich nachbehandelten UHPC-Zementsteinen. Als Tastspitze wurde ein Diamanttetraeder (Berkovich tip) verwendet, der nach dem Eindringen in die Probenoberfläche einen dreieckigen Eindruck (Indent) hinterlässt. Das Gerät ist mit einem optischen Mikroskop ausgestattet, mit dessen Hilfe vorab die Indentationsstellen festgelegt bzw. im Nachhinein die Indents kontrolliert werden können (Bild 6). E-Modul und Härte wurden anhand des Entlastungsastes der Kraft-Eindringtiefe-Kurve bestimmt und sind deshalb rein elastische Eigenschaften. Die Härte ist dabei das Verhältnis zwischen der Maximalkraft und der zugehörigen projizierten Druckfläche (F_{max}/A) und steht in Beziehung mit den Festigkeitseigenschaften der Probe.

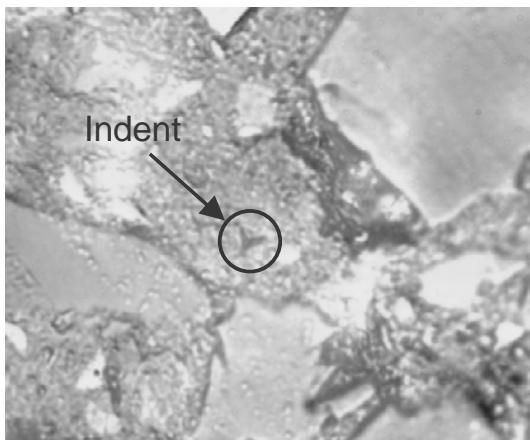


Bild 6: Indent auf der Oberfläche des polierten Anschliffs eines UHPC-Zementsteins

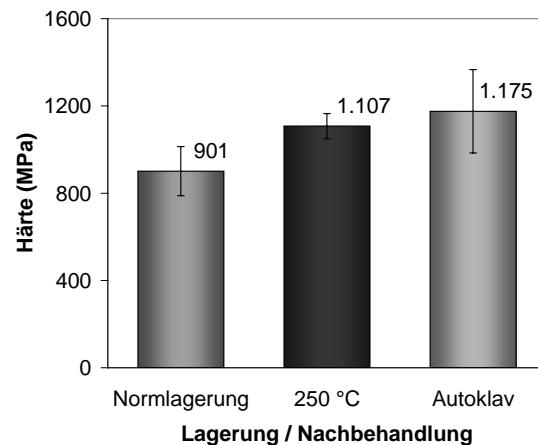


Bild 7: Einfluss der Wärmebehandlung auf die Härte des UHPC-Zementsteins

Bei jeder Probe wurden mehr als 50 Indentationen vorgenommen, um eine ausreichend hohe statistische Sicherheit der Ergebnisse zu erzielen. Weder die Wärmebehandlung bei 250 °C noch die hydrothermale Behandlung im Autoklav hatten einen signifikanten Einfluss auf den E-Modul der Hydratphasen, während beide Behandlungen die Härte- bzw. Festigkeit der Zementsteinmatrix signifikant steigerten (Bild 7).

2.4 Charakterisierung von Schädigungsprozessen

Als Beispiel für die Charakterisierung von Schädigungsprozessen ausgehend von der Makro-Ebene bis zur Nano-Ebene wird hier die Alkali-Kieseläure-Reaktion (AKR) betrachtet (Bild 8). Die Grundvoraussetzungen der AKR sind bei gleichzeitiger Präsenz von reaktiver Kieselsäure, Alkalien und Feuchte gegeben. Die typischen Auswirkungen wie Gelaustritt und Rissbildung finden sich auf der Makro- und der Mikro-Ebene. Um die Schädigungsmechanismen im Detail zu verstehen, sind auch hier ergänzende Untersuchungen auf der Nano-Ebene erforderlich. Die Kenntnis über die

Zusammensetzung und die Struktur der neugebildeten Produkte hilft, die Reaktionen zu erklären, das Gefährdungspotenzial bei bestimmten Stoffkombinationen zu bewerten und damit auch Wege zur Vermeidung zu finden.



Bild 8: AKR an einem Wasserbauwerk: makroskopisch an Rissen und Gelaustritt erkennbare Schäden, verursacht durch reaktive Gesteinskörner; Gel mit variabler Zusammensetzung und kristallinen Neubildungen auf Mikro- und Nano-Ebene identifizierbar

3. Modifizierung auf Nano-Ebene

3.1 Allgemeines

Auf Basis der in den vorigen Abschnitten beschriebenen nano-analytischen Verfahren werden bereits heute neue Technologien angewandt, um auf der Nano-Ebene gezielte Modifikationen der Stoffe vorzunehmen. Ziel dieser Modifikationen ist die Steuerung der makroskopischen Stoffeigenschaften, die zum einen deren Optimierung hinsichtlich der an die Baustoffe gestellten Anforderungen und die Vermeidung von Schäden beinhaltet. Zum anderen eröffnet sich ein großes Innovationspotenzial hinsichtlich der Ausstattung von Baustoffen mit neuen Funktionen oder gar intelligenten Multifunktionalitäten.

Modifikationen auf der Nano-Ebene erfolgen in der Regel durch Zugabe von Nano-Partikeln. Darunter verstehen wir Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 100 nm und einer spezifischen Oberfläche von mehr als $80 \text{ m}^2/\text{g}$. Eingesetzt werden heute überwiegend Nanosilica (amorphes SiO_2 , siehe Bild 1). Möglich ist aber auch die Zugabe von Fe_2O_3 -, Al_2O_3 - oder TiO_2 -Verbindungen. Durch den Einbau der Nano-Partikel in das Gefüge zementgebundener Baustoffe werden Festigkeiten und E-Modul erhöht. Ursache hierfür ist die Verdichtung der Mikrostruktur des Zementsteins insbesondere im Übergangsbereich zur Gesteinskörnung. Darüber hinaus führen Nano-Partikel zu einer Veränderung der CSH-Stöchiometrie. Prinzipiell sind für diesen Zweck

neben den rein mineralischen Verbindungen auch Nano-Komposite, wie z.B. Si-organische Verbindungen, oder organische Verbindungen denkbar.

Neben den Nano-Partikeln können auch Nano-Fasern oder -Röhren verwendet werden. Für die Herstellung von Nano-Röhren eignen sich Stoffe, die über Schichtstrukturen verfügen oder Polymere. Nano-Röhren aus Karbon (Bild 9), sogenannte Carbon Nano Tubes (CNT) weisen extreme Eigenschaften auf: Bei einer Zugfestigkeit bis ca. 60 GPa und einem E-Modul bis ca. 1.000 GPa verfügen sie über eine etwa 1.000 mal höhere elektrische Leitfähigkeit als Kupfer und über eine hohe thermische Leitfähigkeit bis zu 5.800 W/(m K). Darüber hinaus sind CNT chemisch inert.

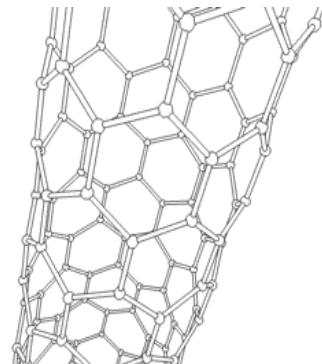
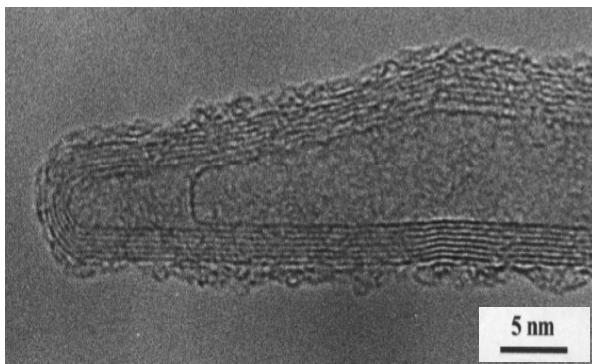


Bild 9: TEM-Bild der Spitze [5] (links) und räumliche Struktur [6] (rechts) einer CNT

Versuche im Labormaßstab zeigten, dass CNT die Druckfestigkeit von UHPC deutlich erhöhen können [7]. Allerdings bestehen noch Schwierigkeiten hinsichtlich der Dispergierbarkeit der CNT, da sie aufgrund ihrer hydrophoben Eigenschaften eine ausgeprägte Neigung zur Cluster-Bildung in wässrigen Lösungen zeigen (Bild 10). Unter Umständen kann die Dispergierbarkeit der CNT durch ein Umwickeln mit Polymeren verbessert werden [8]. Zudem ist wegen ihrer nahezu defektfreien Graphit-Oberflächenstruktur der Verbund der CNT mit der Zementsteinmatrix nicht optimal. Ein Lösungsansatz zur Verbesserung des Verbundes besteht darin, durch Oxidation künstliche Fehlstellen oder funktionale Gruppen auf den Oberflächen der CNT herzustellen [9].

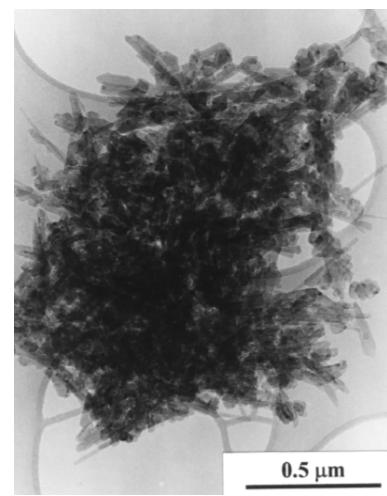


Bild 10: CNT-Cluster [5]

3.2 Bessere Verarbeitbarkeit

Heutzutage sind die Betonzusatzmittel oftmals der Schlüssel für höhere Leistungsmerkmale des Betons, wie z.B. hohe Dichtheit, erhöhte Festigkeit, erhöhte Duktilität. Ein nicht mehr wegzudenkender Bestandteil moderner Hochleistungsbetone sind wasserreduzierende bzw. verflüssigende Zusatzmittel auf

Polymerbasis. Die verflüssigende Wirkung dieser Polymere beruht auf ihrer Funktion als „Abstandhalter“. Bei selbstverdichtenden Betonen werden in der Regel Fließmittel auf Polycarboxylatether-Basis (PCE) eingesetzt (Bild 11). Die Ursache für die hohe Wirksamkeit der PCE liegt in der gleichzeitigen elektrostatischen und sterischen Stabilisierung der Zementsuspension. Die Länge und die Ladungsdichte der anionischen Hauptketten bestimmen die Adsorptivität der PCE-Moleküle auf den Zementpartikeln und die Größe der elektrostatischen Abstoßung, während die Länge und die Anzahl der nichtionischen Seitenketten für die sterische Abstoßung maßgebend sind (Bild 12).

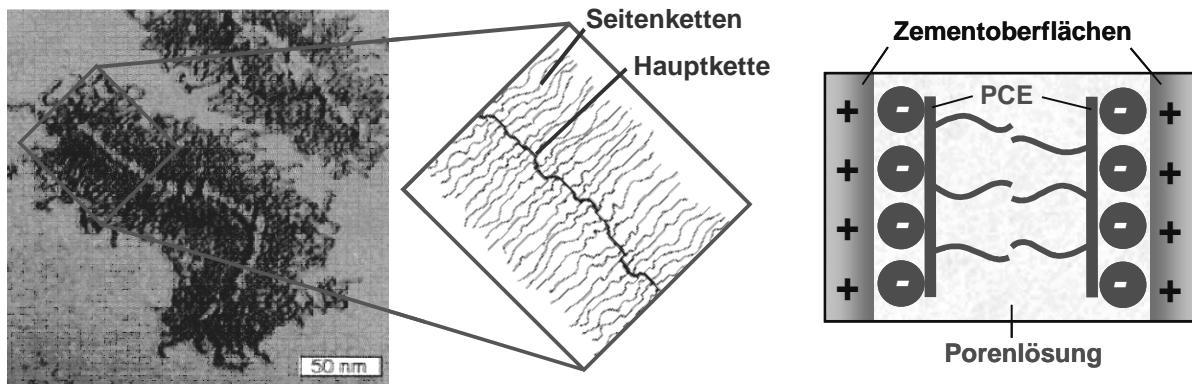


Bild 11: Hochmolekulares PCE unter dem AFM und schematische Darstellung der Hauptkette und Seitenketten [10]

Bild 12: Wirkungsweise der auf den Zementpartikeln adsorbierten PCE-Moleküle

3.3 Neue Funktionalitäten

Selbstreinigende Oberflächen

Ein heute bereits eingesetztes Beispiel dafür, wie Baustoffen neue Funktionalitäten zugewiesen werden, sind selbstreinigende Oberflächen. Die Benetzungseigenschaften der Oberflächen werden dabei durch hydrophobe Beschichtungen oder durch Nanostrukturierungen modifiziert. Beim sogenannten Lotuseffekt (Bild 13) wird durch die nanostrukturierte Oberfläche die Kontaktfläche von Wassertropfen extrem minimiert. Die Selbstreinigung erfolgt durch das scheinbar reibungslose und rückstandsfreie „Abrollen“ des Regenwassers, wobei Schmutzpartikel an den Wassertropfen haften bleiben und entfernt werden. Die Weiterentwicklung dieses - bei glatten Oberflächen (z.B. Fensterglas) bereits erfolgreich praktizierten - Verfahrens für die Oberflächen zementgebundener Materialien stellt derzeit noch eine Herausforderung dar.

Ein anderer – auch ergänzend anwendbarer - Selbstreinigungseffekt basiert auf der Zersetzung von Verschmutzungen aus organischer Materie durch die Photokatalyse. Als Katalysator dienen z.B. Nanopartikel aus TiO₂, die durch UV-Licht aktiviert werden

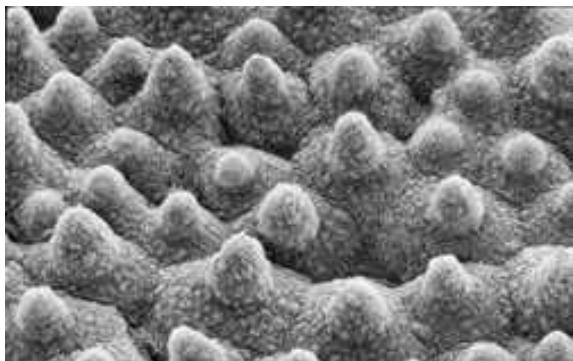


Bild 13: Lotuseffekt: wasserabweisende Wirkung durch Nanostrukturierung [11]

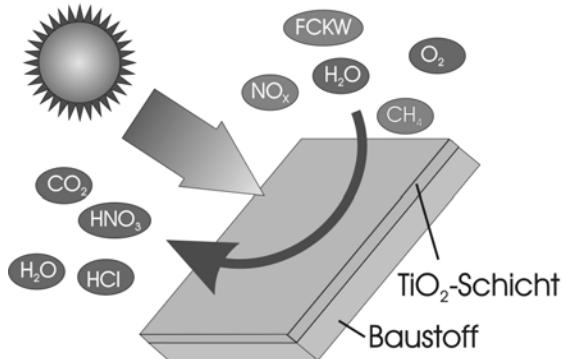


Bild 14: Verstärkung des selbstreinigenden Effekts durch Photokatalyse [4]

(Bild 14). Als „Nebeneffekt“ erfolgt ein Abbau von Luftschadstoffen.

Latentwärmespeicher

Das Funktionsprinzip von Latentwärmespeichern basiert auf dem Umstand, dass ein Stoff beim Phasenübergang von fest nach flüssig und von flüssig nach fest Wärme speichern bzw. abgeben kann. Die für Latentwärmespeicher verwendeten Stoffe, die sogenannten Phase Change Materials (PCM), verfügen dabei über eine besonders hohe Wärmespeicherkapazität. Als Bestandteil in Außenbauteilen wirken PCM im Sommer somit als Wärmepuffer für die Innenbereiche, indem sie tagsüber die Wärme speichern und nachts die gespeicherte Wärme wieder abgeben. Anwendungen bestehen bereits bei Faserplatten, Gipsbauplatten und Porenbeton. Verwendet werden können z.B. Paraffine (Schmelzpunkte zwischen ca. -3°C bis 100°C) oder Salzhydrate (Schmelzpunkte zwischen ca. 20°C bis 80°C). Für ihren Einsatz in Baustoffen müssen die PCM auf einem Trägermaterial in Form eines Pulvers oder eines Granulats gebunden werden (Bild 15). Eine weitere Möglichkeit besteht in der Kapselung des



Bild 15: Mit einem PCM getränktes Granulat [12]

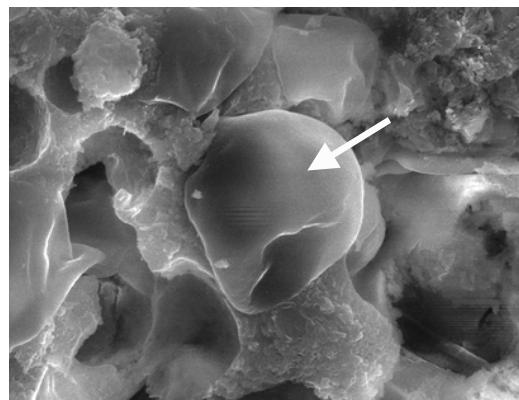


Bild 16: PCM mit Latexhülle eingebettet in Zementstein

PCM (Bild 16). Der Vorteil liegt dabei in der Stabilisierung des PCM im flüssigen Zustand.

Entwicklungsbedarf besteht für PCM in der Erhöhung ihrer Lebensdauer in zementgebundenen Baustoffen. Ein Lösungsansatz wären Kapselungen, die eine ausreichende Robustheit gegenüber der mechanischen Beanspruchung bei der Betonherstellung und gegenüber der alkalischen Umgebung besitzen sowie eine hohe Anzahl an Phasenübergängen des PCM ohne Beschädigung ermöglichen. Einen technologischen Durchbruch würde es bedeuten, wenn es gelänge Nano-PCM herzustellen, z.B. als Nano-Komposite, die dauerhaft direkt in die Zementsteinmatrix eingebettet werden, ohne die Betoneigenschaften störend zu beeinflussen.

Ein anderer Entwicklungsansatz ist der Einsatz von neuen PCM mit Schmelzpunkten im niedrigen Temperaturbereich z.B. als „Gefrierschutz“ in Verkehrswegen.

3.4 Intelligente Systeme

Mit Hilfe der Nano-Technologie erscheint es möglich, zementgebundene Baustoffe in Zukunft gleichzeitig mit mehreren - aufeinander abgestimmten und sich intelligent ergänzenden - neuen Funktionalitäten auszustatten. Denkbar ist beispielsweise der Einsatz von Nano-Hohlpartikeln, die mit aktiven Substanzen gefüllt sind oder von sensitiven Nano-Fasern bzw. Nano-Röhren. Im Sinne einer „multifunktionalen Bewehrung“ könnten diese Systeme verschiedene Aufgaben erfüllen, die aus statisch-konstruktiver Sicht aber insbesondere auch im Hinblick auf eine erhöhte Dauerhaftigkeit einen großen Fortschritt darstellen würden:

- Verbesserung der mechanischen Eigenschaften durch Verdichtung der Mikrostruktur oder Überbrückung von Mikrorissen
- Indikation von kritischen Zuständen, die einen Eingriff bzw. eine Instandsetzung erfordern, z.B. mit einer Farbänderung
- Früherkennung struktureller Schäden
- Aktivierung von Selbstheilungsmechanismen, z.B. durch Freisetzung von Dichtungsmitteln

4. Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde ein Überblick über wesentliche Neuerungen im Bereich der Nano-Analytik gegeben, insbesondere mit dem Fokus auf Methoden, von denen in den nächsten Jahren ein erhöhter Erkenntnisgewinn im Bereich der zementgebundenen Baustoffe erwartet wird. Ausgehend von neuen Möglichkeiten zur Charakterisierung der Ausgangsstoffe kommt insbesondere der Gefügeanalytik des erhärtenden und in

Abhängigkeit von den Umwelteinflüssen alternden Zementsteins eine Schlüsselrolle zu. Auf der Basis des hier erwarteten Erkenntnisgewinns sind neue Impulse für eine gezielte Baustoffoptimierung zu erwarten.

Als positive Impulse auf die Baustoffoptimierung zeichnen sich sehr konkrete Entwicklungen hinsichtlich der Beeinflussung der Verarbeitbarkeit ab: Mit einer neuen Generation von Zusatzmitteln rückt bereits heute eine neue Dimension im Bereich der Hochleistungsbetone in greifbare Nähe. Die Entwicklung derartiger Betone wird ebenso von neuen Erkenntnissen zur Wirkung verschiedenster Arten von Nano-Additiven profitieren – ein Bereich, in dem noch viele Details nicht verstanden werden und damit viele Entwicklungspotenziale noch nicht in vollem Umfang absehbar sind. Über die Optimierung der üblichen Leistungsmerkmale von Beton, wie z.B. Festigkeit und Dauerhaftigkeit hinaus rücken zunehmend auch zusätzliche Funktionen, wie Selbstreinigung und Wärmespeicherung, in den Bereich des Möglichen. Aber auch im Hinblick auf intelligente, multifunktionale Eigenschaften besteht ein großes Entwicklungspotenzial.

5. Quellen

- [1] Plassard, C.; Lesniewska, E.; Pochard, I.; Nonat, A.: *Nanoscale Experimental Investigation of Particle Interactions at the Origin of the Cohesion of Cement*. *Langmuir* 2005, 21, S. 7263-7270.
- [2] Němeček, J.; Kabele, P.; Bitnar, Z.: *Nanoindentation Based Assessment of Micromechanical Properties of Fiber Reinforced Cementitious Composite* In: *Fiber Reinforced Concretes*, vol. 1, pp. 401-410. Rilem Publications, Bagnoux 2004, ISBN 2-912143-49-7.
- [3] Němeček, J.; Kopecký, L.; Bitnar, Z.: *Heat Influence on Micromechanical Properties of Cement Pastes* In: *Fracture Mechanics of Concrete Structures*. Vail: IA-FraMCoS, 2004, pp. 499-505. ISBN 0-87031-135-2.
- [4] Fachgebiet Werkstoffe des Bauwesens und Bauchemie der Universität Kassel.
- [5] Harris, P.J.F.: *Carbonaceous contaminants on support films for transmission electron microscopy*. *Carbon* 39 (2001), S. 909–913.
- [6] Wikipedia. http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Kohlenstoffnanoröhre_Animation.gif (Upload: 30.08.2006).
- [7] Kowald, T: *Influence of surface-modified Carbon Nanotubes on Ultra-High Performance Concrete*. Proc. Intern. Symp. on Ultra High Performance Concrete, Kassel, 2004, S. 195-202
- [8] O'Connell, M.J.; Boul, P.; Ericson, L.M.; et al.: *Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping*. *Chemical Physics Letters* 342 (2001), S. 265-271.

- [9] Ebbesen, T.W.; Hiura, H.; Bisher, M.E.; Treacy, M.M.J.; Shreeve-Keyer, J.L.; Haushalter, R.C.: *Decoration of Carbon Nanotubes*. Advanced Materials 8 (1996), S. 155-157.
- [10] Plank, J.; Bassioni, G.; Dai, Z.; Keller, H.; Sachsenhauser, B.; Zouaoui, N.: Neues zur Wechselwirkung zwischen Zementen und Polycarboxylat-Fließmitteln. 14. Internationale Baustofftagung ibausil, Band 1, Weimar 2006, S. 579-597.
- [11] Nees-Institut für Biodiversität der Pflanzen, Universität Bonn. www.lotus-effekt.de
- [12] Rubitherm Technologies GmbH, Berlin. www.rubitherm.com

Dietmar Stephan | Universität Kassel



Dr. rer. nat. Dietmar Stephan studierte nach seiner Ausbildung zum Chemielaborant Chemie an der Universität-Gesamthochschule Siegen und der Bristol University, GB, und vertiefte das Studium im Bereich Bauchemie. Im Anschluss an seine Promotionsarbeit im Bereich Zementchemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Knöfel an der Universität-Gesamthochschule Siegen, , war er von 1999 bis 2001 als „Senior Scientist Cement & Quality“ für die Heidelberger Zement AG tätig. Im Anschluss forschte er als Habilitand am Lehrstuhl für Bauchemie an der Technischen Universität in München über funktionalisierte Nanomaterialien, photokatalytische Beschichtungen und Struktur-Reaktivitätsbeziehungen dotierter Klinkerphasen. Im August 2006 übernahm er die Leitung der Abteilung "Anorganische Bindemittel und Smart Materials" im Fachgebiet Werkstoffe des Bauwesens und Bauchemie im Fachbereich Bauingenieurwesen der Universität Kassel. Dort wirkt er in den Studiengängen Bauingenieurwesen und Nanostrukturwissenschaften in Forschung und Lehre mit.

Institut für Konstruktiven Ingenieurbau, Universität Kassel

Partikeloptimierung und Grenzflächenreaktionen mineralischer Baustoffe

Dietmar Stephan / Michael Schmidt / Ralf Krelaus

Chemische und Physikalische Besonderheiten von Nanopartikeln

Die Anwendung von Nanomaterialien in den Materialwissenschaften ist keine Erfindung der letzten Jahre, sondern wird durch neuere Entwicklungen quasi „wiederentdeckt“. Das Größenverhältnis zwischen den feinsten Partikeln und der Makrostruktur von Betonbauteilen liegt bei etwa $1:10^{10}$. Nanostrukturen liegen dabei im Grenzbereich zwischen der atomaren Dimension und derjenigen makroskopischer Teilchen. Nanomaterialien besitzen besondere Eigenschaften, die es zu kennen gilt, um diese für Innovationen gezielt nutzen zu können.

So wird mit abnehmender Partikelgröße ein Material nicht nur einfach feiner, die Partikelgröße hat auch einen erheblichen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften. Dies ist in *Abbildung 1* am Beispiel wässriger Suspensionen unterschiedlich feiner Partikel aus nahezu reinem SiO_2 , der im Bauwesen am weitesten verbreiteten Verbindung, zu erkennen. Trotz gleicher chemischer Zusammensetzung nimmt mit zunehmender Feinheit der Teilchen die Stabilität der Suspensionen immer weiter zu, bis sich bei wenige Nanometer großen Teilchen, eine lösungsähnliche Dispergierung, ein sog. „Sol“ ergibt. Dieser lösungsähnliche Zustand führt dazu, dass das Sol auch noch bei 50 M.-% SiO_2 flüssig ist und sich keine Teilchen absetzen. Darüber hinaus ist die Suspension aus Nanopartikeln nahezu transparent.

Die abnehmende Partikelgröße führt aufgrund unterschiedlicher physikalischer Phänomene zu einer geringeren Sedimentationsneigung und einer zunehmenden Stabilität der dispergierten Teilchen. Auf der einen Seite steht dabei die Brownsche Bewegung durch den Energieübertrag von Lösungsmittelmolekülen, auf der anderen die gravimetrische Sedimentation. Beide hängen stark von der Teilchengröße ab. Bei

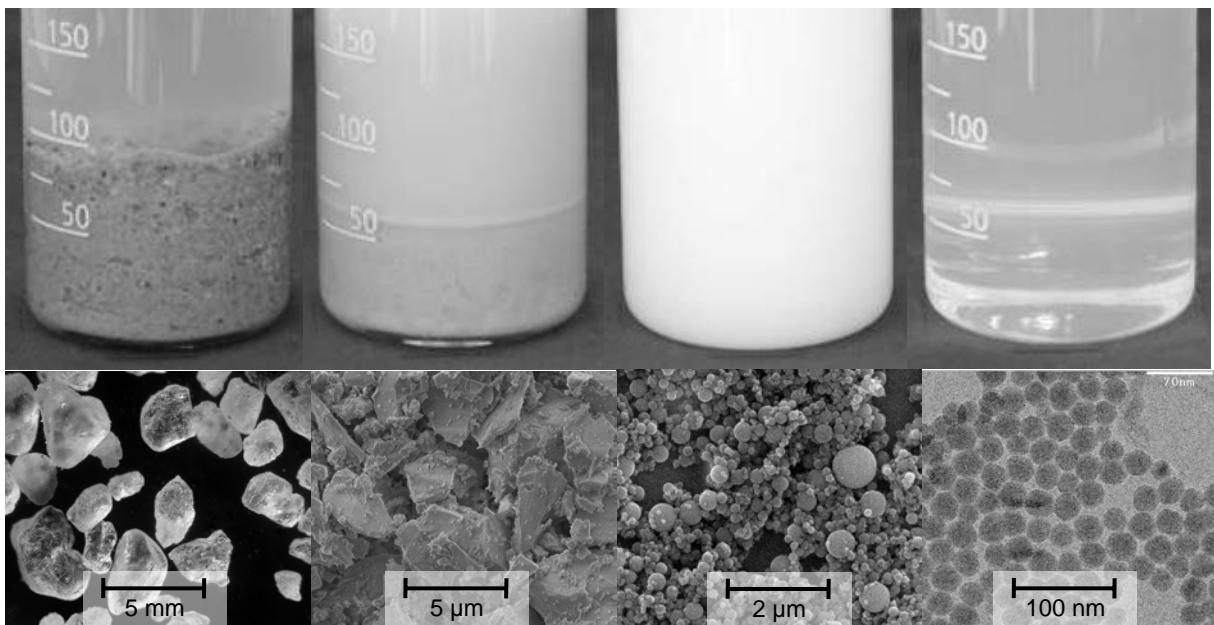


Abbildung 1: Optische Eigenschaften und Stabilität unterschiedlicher Suspensionen (50 M-% in Wasser) sowie eine Vergrößerung der Partikel: a) Quarzsand, b) Quarzmehl, c) Microsilica, d) Nanosilica; Lösung d) ist transparent für Laserstrahl

Veränderung des Partikeldurchmessers ist die Wegstrecke der Partikelbewegung durch die beiden Phänomene gegenläufig (*Abbildung 2*). Damit lässt sich neben der elektrostatischen Abstoßung geladener Teilchen erklären, weshalb trotz gleicher Dichte große Teilchen schnell sedimentieren und Nanopartikel in einer Flüssigkeit stabile Dispersionen bilden.

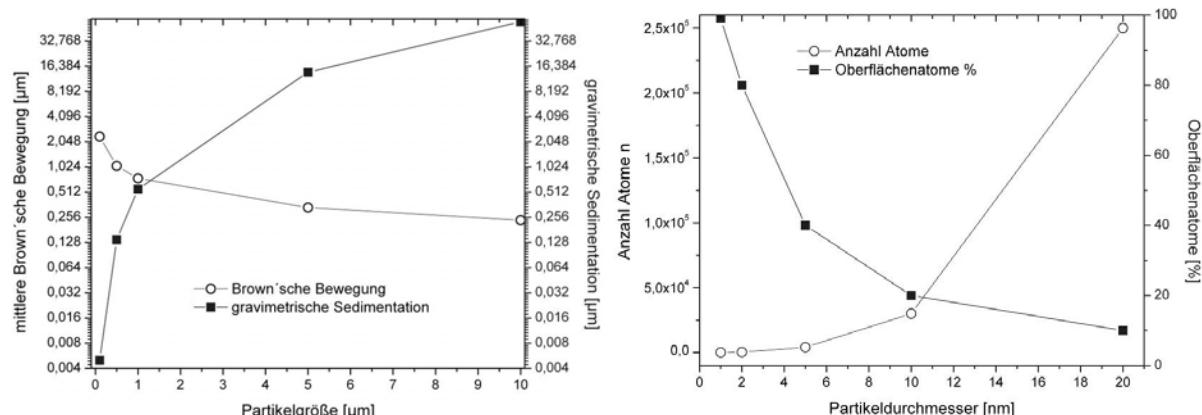


Abbildung 2: *links:* Teilchenbewegung und Sedimentation für sphärische Partikel in Wasser ($t = 1\text{ s}$, $\rho = 2 \text{ kg/dm}^3$, $T = 21^\circ\text{C}$); nach [1, 2]; *rechts:* Anzahl von Atomen n und Veränderung des Anteils von Oberflächenatomen in Teilchen unterschiedlicher Größe (nach [2, 3])

Ein weiterer Aspekt der zunehmenden Stabilität dispergierter Nanopartikel ist die extreme Zunahme der spezifischen Oberfläche. *Abbildung 2* zeigt, wie mit fallendem Partikeldurchmesser nicht nur die Zahl der Atome in einem Teilchen abnimmt, sondern gleichzeitig auch der Anteil an Oberflächenatomen zunimmt, wodurch die Bedeutung der elektrischen Ladung und der physikalischen Oberflächeneigenschaften enorm zunimmt. Im Allgemeinen haben Oberflächenatome anorganischer Partikel nicht

abgesättigte Bindungen und dadurch einen erhöhten energetischen Zustand, durch den es zu starken Wechselwirkungen zwischen Partikeln und der Umgebung kommt. Tabelle 1 macht die steigende Bedeutung der Oberfläche an einer UHPC-Rezeptur unter Einsatz von Nanosilica deutlich.

Tabelle 1: Zusammensetzung und Oberflächenanteile einer UHPC-Mischung mit Nanosilica

Feinstoff	Massenanteil [%]	Anteil im Beton [kg/m ³]	Feinheit [m ² /kg]	Oberfläche [m ² /m ³]	Oberflächenanteil [%]
Feinsand 0/0,5	44,7	975	-	-	-
Zement	38,2	832	465	386.880	5,0
Quarzmehl	9,5	207	417	86.319	1,1
Microsilica	6,2	135	20.000	2.700.000	35,2
Nanosilica	1,4	30	150.000	4.500.000	58,6

Die DLVO-Theorie [4, 5] ermöglicht die Gesamtwechselwirkungskräfte V_T zwischen geladenen Teilchen in einer Dispersion in Abhängigkeit ihres Abstandes zu beschreiben und führt dadurch zu einem besseren Verständnis der Zusammenhänge. V_A stellt die Van-der-Waals-Wechselwirkungen von Partikeln dar, mit V_B werden die Bornschen Abstoßungskräfte bezeichnet, die aufgrund der Überlagerung der Elektronenwolken der Oberflächenatome entstehen und V_R steht für die elektrostatischen Kräfte. V_B und V_A sind weitgehend stoffspezifisch, die elektrostatische Abstoßung hingegen kann durch die Oberflächenladungen beeinflusst werden und ermöglicht dadurch die Kontrolle der Gesamtwechselwirkung.

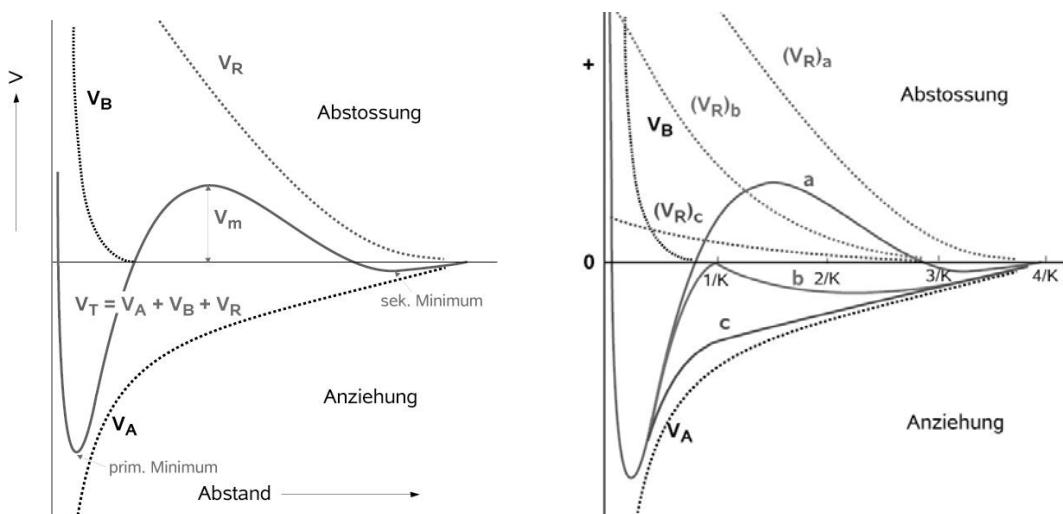


Abbildung 3: links: Gesamtwechselwirkung V_T ; V_R/V_B = elektrost. bzw. Bornsche Abst., V_A = Van-der-Waals-Anziehung; rechts: $(V_R)_a$ = hohe, $(V_R)_b$ = mittlere, $(V_R)_c$ = geringe Ladung; [6]

In Abbildung 4 ist als Beispiel die Abhängigkeit der Viskosität einer Dispersion von Al_2O_3 (d_{50} ca. 500 nm) vom pH-Wert gezeigt, die sich auf die Veränderung des Zetapotentials – d.h. auf den messtechnisch ermittelbaren Anteil des elektrischen Oberflächenpotentials – zurückführen lässt. Bei niedrigen pH-Werten sind die

oberflächlichen $-OH$ -Gruppen des Al_2O_3 protoniert, so dass sich eine positive Oberflächenladung ergibt. Durch die starke gleichsinnige Ladung der Teilchen stoßen sich diese ab, und es ergibt sich eine stabile Dispersion mit niedriger Viskosität. Bei pH 9,5 wird der sog. isoelektrische Punkt (IEP) erreicht und die Oberfläche ist ladungsneutral. Durch fehlende Abstoßungskräfte nähern sich die Teilchen einander an und es kommt durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen zur Ausbildung eines Gels mit erhöhter Viskosität. Wird der pH-Wert weiter erhöht, so werden die $-OH$ -Gruppen teilweise deprotoniert, was eine negative Aufladung und damit eine Desagglomeration und einen Viskositätsabfall zur Folge hat.

In den für Baustoffe typischen vielkomponentigen Feinstoffsystmen können die Oberflächenladungen verschiedener Partikelarten entgegengesetzte Vorzeichen besitzen, wodurch es zu starken Wechselwirkungen und infolge dessen zur Viskositätserhöhung kommt. Solch unterschiedliche Oberflächenladungen können auch die Ursache für eine sehr differenzierte Wirkung von Fließmitteln bei unterschiedlichen Feinstoffen sein, auch Ladungsunterschiede innerhalb einer Partikelart, wie sie z. B. beim Portlandzement auftreten, neigen zur Agglomeration [7]. Fließmittel wie MFS-Polykondensat adsorbieren teilweise auf den Feinstoffen und bewirken dadurch eine gleichsinnige Ladung, die zur Dispergierung führt. Gerade bei Partikelgemischen, Feinststoffen und Nanopartikeln besteht jedoch noch erheblicher Klärungsbedarf zur Auswahl und Wirkung von Dispergiermitteln.

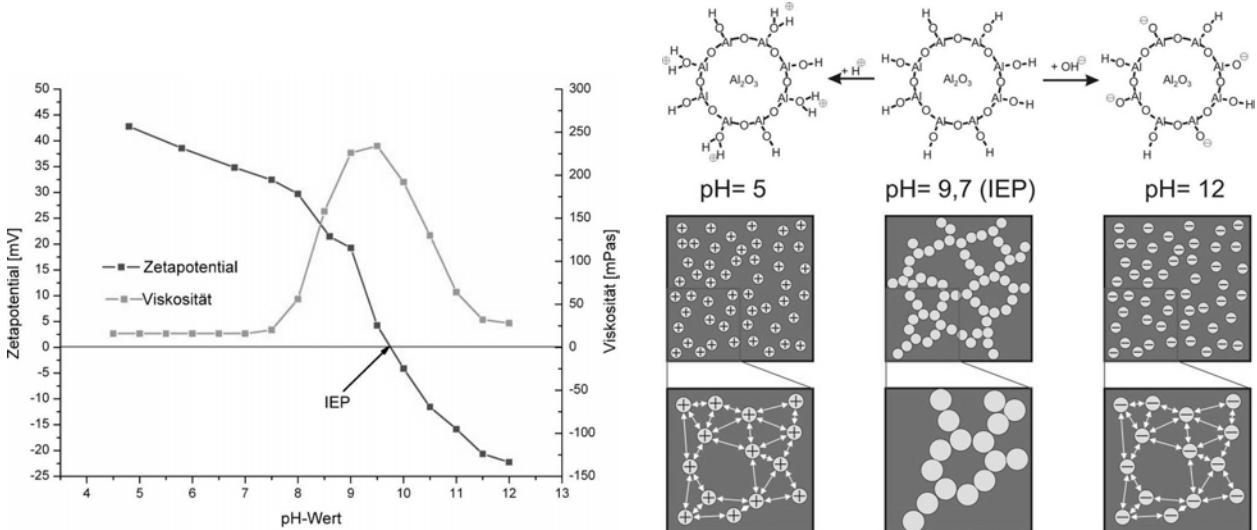


Abbildung 4: *links:* Viskosität/Zetapotential eines Al_2O_3 -Sols bei pH-Änderung; *rechts:* Oberflächenladung bei Protonierung/Deprotonierung und Auswirkung auf die Struktur

Zusätzlich zu den physikalischen Effekten wird durch die bei feiner werdender Teilchengröße exponentiell ansteigende Oberfläche auch die chemische Reaktivität wesentlich gesteigert. Ein bekanntes Beispiel ist die Reaktion von SiO_2 mit $Ca(OH)_2$ zu C-S-H-Phasen: Ein grob gemahlenes Quarzmehl kann ohne Wärmebehandlung auch im Gemisch mit $Ca(OH)_2$ als nahezu inert angesehen werden. Microsilica mit einer

typischen Korngrößenverteilung von ca. 200 nm bis 2 µm reagiert dagegen innerhalb mehrerer Tage bis Wochen in Gegenwart von Wasser und Ca(OH)₂ zu C-S-H-Phasen, was mit ein Grund für die sehr hohe Dichtigkeit und Festigkeit z.B. von Ultra-Hochfestem Beton (UHPC) ist [8, 9].

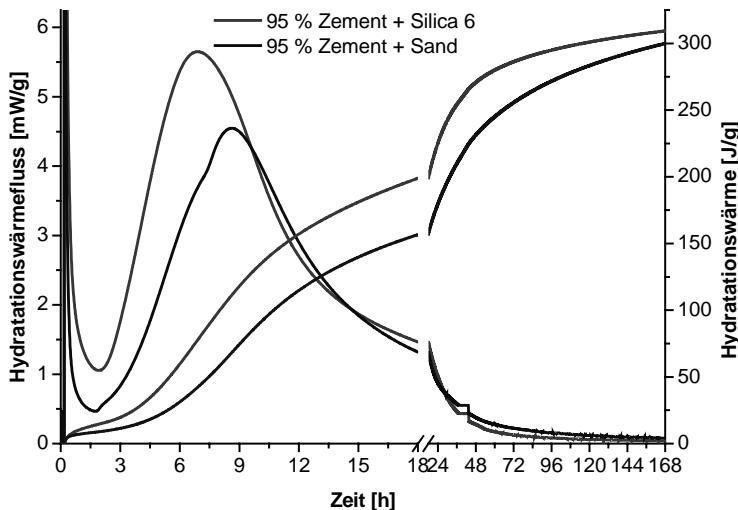


Abbildung 5: Hydratationswärmefluss und kumulierte Hydratationswärme eines Gemisches aus 95 % Portlandzement und 5 % Nanosilica bzw. Quarzsand.

Das SiO₂ in einem homogenen Gemisch aus sehr feinem Nanosilica und Ca(OH)₂ reagiert hingegen schon nach 24 h zu einem erheblichen Anteil, so dass dieses Gemisch quasi als eigenständiges Bindemittel betrachtet werden kann. In *Abbildung 5* wird die hohe Reaktivität von Nanosilica am Beispiel der gemeinsamen Hydratation mit Portlandzement gezeigt. Die Beschleunigung ist vermutlich nicht nur auf die Reaktion von Silica mit Portlandit zurückzuführen, die Nanopartikel wirken gleichzeitig auch als Kristallisationskeime für C-S-H-Phasen.

Oberflächenladung und Dispergierung

Wie gezeigt, nimmt die Bedeutung der Oberfläche mit abnehmender Partikelgröße immer weiter zu. Dies zeigt auch ein konkretes Beispiel in *Tabelle 1*. Schon der geringe Anteil von 1,4 M.-% führt zu fast 60 % der Gesamtoberfläche und ist damit fast zehnmal so groß wie die des Zementes. Aus der großen Oberfläche ergeben sich zum einen große Vorteile der Nanomaterialien, wie sehr gute Wasserbindung, hohe Reaktivität etc. Zur Erzielung dieser Eigenschaften müssen die Nanopartikel jedoch auch homogen in die Formulierung eingebbracht werden, was sich in der Praxis häufig als sehr schwierig erweist.

In zementären Systemen lässt sich der pH-Wert zur Ladungskontrolle kaum beeinflussen, deshalb spielt die Dispergierung durch die Adsorption geladener Teilchen eine besondere Rolle. In *Abbildung 6* ist am Beispiel einer CaCO₃-Dispersion gezeigt, wie sich das Zetapotential durch Zugabe verschiedener Zusatzmittel beeinflussen lässt. Für gröbere Pulver können häufig die üblichen makromolekularen Dispergierhilfsmittel

benutzt werden, wie sie auch in anderen Baustoffsystmen üblich sind. Bei kleineren Partikeln können diese durch Mehrfachladungen einer Polymerkette hingegen zu Sekundäraggglomeraten führen. Deshalb erfolgt die Modifizierung feiner Teilchen zumeist mit niedermolekularen Modifikatoren [10], für zementäre Systeme liegen damit jedoch kaum Erfahrungen vor.

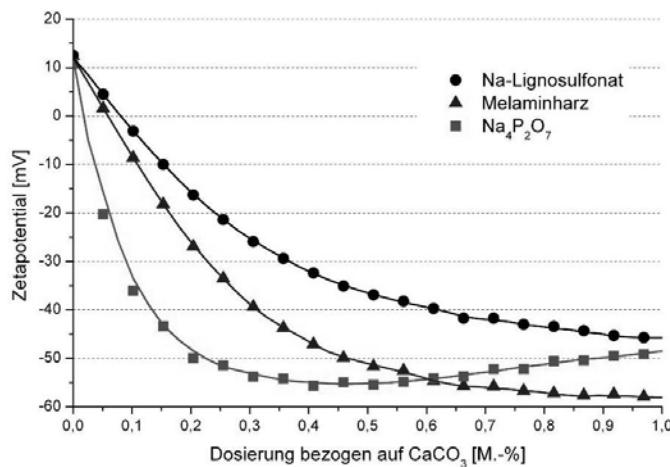


Abbildung 6: Zeta-Potentials einer CaCO₃-Dispersion bei Zugabe verschiedener Additive

Erfassung nanoskaliger Strukturen und Oberflächeneffekte

Voraussetzung für die Weiterentwicklung und Nutzung nanotechnologischer Optimierungen ist eine ausreichend hoch auflösende Analytik, die es nicht nur ermöglicht, nanoskalige Phänomene zu erkennen, sondern sie auch unter realistischen Bedingungen zu messen. Erst dadurch lassen sie sich mit anderen direkten oder indirekten physikalischen und chemisch-mineralogischen Stoffkennwerten korrelieren und kombinieren. Ohne diese ganzheitliche Betrachtung wird es kaum möglich sein, die komplexen Zusammenhänge der „Nanowelt“ von Bindemitteln, Zusatzstoffen, Zusatzmitteln und anderen Baustoffen aufzuklären. Das klassische Verfahren zur Visualisierung und Messung nanoskaliger Strukturen von Baustoffen ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM), auf die hier jedoch nicht näher eingegangen werden soll.

Die Rasterkraftmikroskopie – in situ-Untersuchung von Grenzflächenprozessen

Aus der Erfindung des Rastertunnelmikroskops entwickelt sich die Rasterkraftmikroskopie (AFM). Diese neue Technologie hielt innerhalb weniger Jahre Einzug in die wissenschaftliche Forschung und gehört heute zur Standardausstattung der Materialwissenschaften, fand in der Baustoffforschung bislang jedoch kaum Beachtung.

Bei der Rasterkraftmikroskopie wird eine Feder mit feiner Spitze zeilenweise über die Probenoberfläche geführt. Es kommt zum Kontakt zwischen Spalte und Probe, wodurch

auf die Spitze Kräfte wirken, die zur Verbiegung der Feder führt die mit optischen Detektoren gemessen wird. Das Resultat ist ein Höhenprofil der Probenoberfläche. Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie erlaubt es die Rasterkraftmikroskopie unter realen atmosphärischen Bedingungen zu arbeiten. Der Messvorgang läuft also nicht im Vakuum ab, so dass z. B auch feuchte Proben untersucht werden können. Für die Untersuchung von Baustoffen ist dies sehr vorteilhaft, denn für die meisten Baustoffsysteme ist das Wasser zum einen das Reaktionsmedium zum anderen auch Reaktionspartner und liegt in den Reaktionsprodukten physikalisch oder chemisch gebunden vor.

Bestimmung von Oberflächeneigenschaften

Neben der Korngrößenverteilung, der Partikelform und der Oberflächenladung spielt für die Interaktionen von Partikeln über ihre Oberflächen u.a. die Topographie der Partikelloberflächen eine entscheidende Rolle. Die Rasterkraftmikroskopie ermöglicht die Bestimmung dreidimensionaler Strukturen zur Charakterisierung von Partikelloberflächen. Aus den rasterkraftmikroskopisch gewonnenen Messdaten lässt sich die "reale" Oberfläche des Bildausschnitts errechnen. Eine raue Oberfläche stellt aber auch eine vergrößerte Oberfläche für Grenzflächenreaktionen dar und hat damit direkten Einfluss auf die Adsorption von Zusatzmitteln und die Reaktionsgeschwindigkeit bei reaktiven Partikeln.

Hydratationsvorgänge bei Hüttensand und Zement

Im Gegensatz zum REM bietet das AFM durch die Flüssigkeitszelle die Möglichkeit direkt in Wasser zu messen und online Veränderungen an der Grenzfläche Wasser/Partikel zu beobachten. Dabei lässt sich während der Messung Wasser in die Messzelle dosieren oder z. B. nachträglich ein Fließmittel applizieren.

Als Beispiel ist in Abbildung 7 die Veränderung einer Hüttensandoberfläche während der Hydratation dargestellt. Die Probe war in Kunstharz eingebettet. Die anfangs relativ

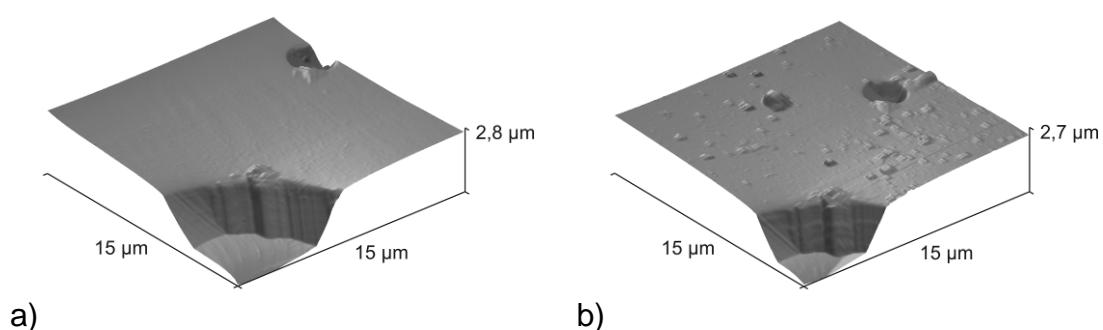


Abbildung 7: AFM-Aufnahmen von Hüttensand a) trocken b) nach 90 min in Wasser.

glatte Oberfläche des Hüttenandes hat sich nach 90 min deutlich verändert. Die während der Hydratation entstandenen lokal begrenzten Aufwachsungen und Vertiefungen sind vermutlich auf materielle Inhomogenitäten der Hüttenande in diesen Bereichen zurückzuführen. Auch nach einer längeren Einwirkzeit des Wassers waren jedoch keine weiteren Veränderungen auf den Probenoberflächen mehr zu beobachten.

Um die Vorgänge während der anfänglichen Hydratation von Zement zu erfassen, wurde die Oberfläche eines $1 \cdot 1 \mu\text{m}^2$ großen Ausschnittes eines gebrochenen Zementklinkers trocken im Kontaktmode vermessen [11]. *Abbildung 8 a* zeigt die für Klinker typische, riefige Oberfläche. *Abbildung 8 b* zeigt denselben Probenausschnitt nach 20-minütiger Hydratation, bei der sich die Oberfläche durch die Reaktion zwischen Zementklinker und Wasser erheblich veränderte. Die Struktur wurde „gelartig“ weich und gerundet. Es ist davon auszugehen, dass es sich um die an Calcium abgereicherte Gelschicht handelt, die in der Literatur auch als Gelhülle beschrieben wird. Die Höhenprofile zeigen, dass die Differenzen zwischen benachbarten Tief- und Hochpunkten durch die Hydratation kleiner und die Strukturen insgesamt gerundeter wurden.

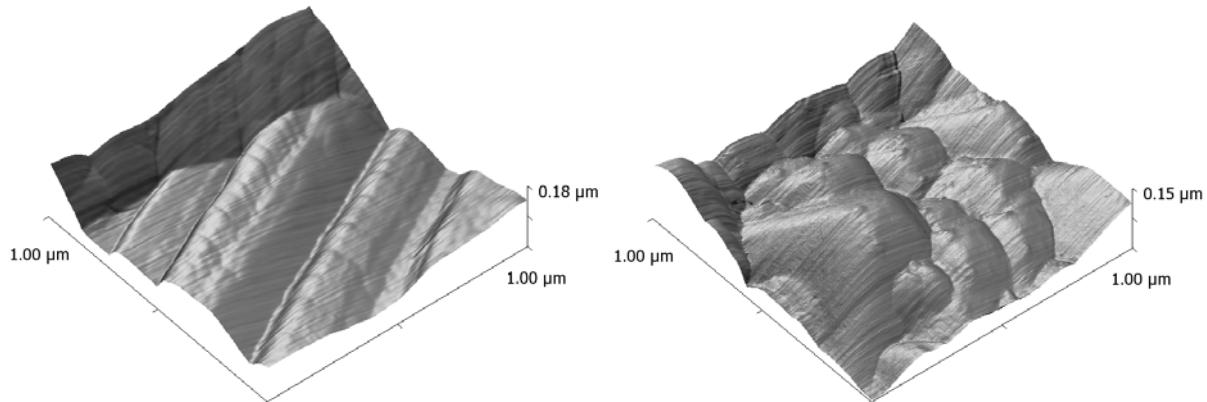


Abbildung 8: AFM-Aufnahmen einer frisch gebrochenen Oberfläche eines Portlandzement-Klinkers (Kantenlänge $1 \mu\text{m} \cdot 1 \mu\text{m}$); a) unhydratisiert; b) Ausschnitt nach 20 min Hydratation.

Bestimmung von Partikelwechselwirkungen mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie

Durch die Verwendung von Feinststoffen wie z. B. Microsilica oder Nanosilica in Baustoffen vervielfacht sich die Gesamtoberfläche des Systems. Die deutlich erhöhte spezifische Oberfläche resultiert in wesentlich mehr Kontaktstellen zwischen den Teilchen und ist daher mit intensiveren Wechselwirkungen verbunden. Bestrebungen, die Eignung von Nanomaterialien für die Herstellung von Baustoffen einzusetzen, müssen sich somit zwangsläufig auch mit den interpartikulären Wechselwirkungen befassen.

Die Wechselwirkungskräfte von Teilchen sind bezogen auf einzelne Partikel zwar extrem gering, sie summieren sich jedoch aufgrund der enormen Oberfläche und der

hohen Zahl an Kontaktstellen zwischen den Partikeln. Bei geeigneter Versuchsanordnung bietet das Rasterkraftmikroskop trotz der extrem geringen Kräfte die Möglichkeit, direkt die Kraft bei der Wechselwirkung von einem Teilchen mit einer Oberfläche oder von zwei Teilchen miteinander zu detektieren [12-14]. Im Baustoffbereich wurde die Rasterkraftmikroskopie z. B. bereits erfolgreich zur Aufklärung der Struktur hydratisierter anorg. Bindemittel und den bei der Hydratation zugrunde liegenden Hydrationsmechanismen eingesetzt [15-20] sowie zur Aufklärung von Wirkmechanismen von Fließmitteln und Verzögerern und deren Optimierung herangezogen [19, 21-24]. Bei unterschiedlichen oxidischen Dispersionen konnten verschiedene Autoren auch einen klaren Zusammenhang zwischen AFM-Messungen, dem Zetapotential und rheologischen Parametern herstellen [25-27]. Zur Messung von interpartikulären Kräften kann entweder das zu untersuchende Material an die Spitze des AFM-Cantilevers angeklebt werden oder die Spitze des Cantilevers wird mit einer Schicht des zu untersuchenden Materials überzogen [18, 28, 29].

Als ein Anwendungsbeispiel soll hier die Wirkung eines Beton-Fließmittels (Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat) auf die Wechselwirkung eines Glaspartikels mit einer Glasoberfläche vorgestellt werden. Dazu wurde ein kugelförmiges Glaspartikel mit Hilfe eines Mikromanipulators an der Spitze eines AFM-Cantilevers befestigt. Der Durchmesser des Glaspartikels beträgt $30,8 \mu\text{m}$, die ermittelte Federkonstante des Cantilevers beträgt $0,06 \text{ nN/nm}$.

Abbildung 9 zeigt typische Kraft-Abstandskurven. Auf der horizontalen Achse ist der Abstand z des Partikels von der Glasoberfläche aufgetragen, die vertikale Achse zeigt die Verbiegung (Deflection) des Cantilevers. Zunächst wird der Glaspartikel an die Glasfläche angenähert, bis sie mit der Oberfläche in Kontakt tritt. Im nächsten Schritt wird der Abstand des Cantilevers von der Glasoberfläche wieder vergrößert, der Partikel bleibt jedoch aufgrund der Oberflächenkräfte auf der Glasoberfläche haften, die Kraft-Abstandskurve erreicht ein Minimum, an dem die Haftkräfte überwunden werden und sich der Partikel von der Oberfläche löst. Der Cantilever kehrt in seine Ausgangslage zurück.

Abbildung 9 a zeigt die Kraft-Abstandsmessung in reinem Wasser. Bis zur Ablösung des Partikels legt der Cantilever einen Weg von $\Delta z = 860 \text{ nm}$ zurück. Aus der Federkonstante des Cantilevers und der Auslenkung D_r lässt sich mit Hilfe des Hook'schen Gesetzes die Haftkraft und damit die interpartikulären Wechselwirkungen des Partikels mit der Oberfläche berechnen [14]. Bei einer Federkonstante von $0,06 \text{ nN/nm}$ entspricht die Haftkraft des Partikels $51,6 \text{ nN}$. Im Vergleich zeigt *Abbildung 9 b* die Kraft-Abstandskurve für denselben Partikel unter Zugabe einer $0,2\text{-}\%$ -igen Lösung eines Fließmittels (Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat). Es ist zu beobachten, dass die Haftkraft des Partikels stark abnimmt. Bis zum Ablösen des

Partikels ist nur noch ein Weg von $\Delta z = 92 \text{ nm}$ zurückzulegen, was einer Haftkraft von 5,5 nN entspricht und einen Rückgang um fast 90 % bedeutet.

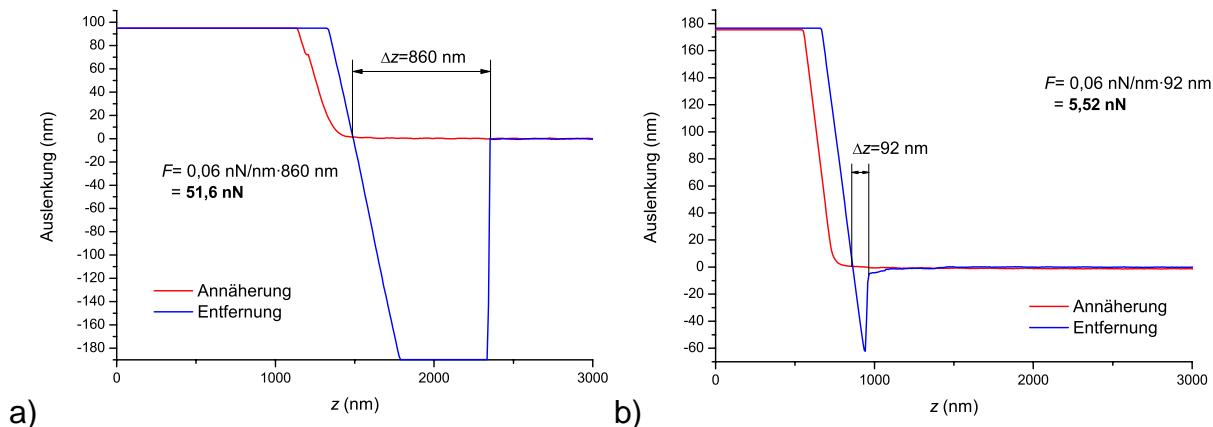


Abbildung 9: Kraft-Weg-Kurve bei Annäherung und Entfernung eines Glaspartikels an eine Glasoberfläche, a) in Wasser, b) in Fließmittellösung (0,2 % MFS).

Die Rasterkraftmikroskopie ermöglicht es damit die interpartikulären Kräfte direkt zu messen. Sie zeigt in den beschriebenen Versuchen die starke Beeinflussung der resultierenden Kräfte durch die Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen.

Durch die derzeit laufenden systematischen Untersuchungen mit unterschiedlichen zusammengesetzten Partikeln und verschiedenen Fließmitteln sollen neue Erkenntnisse über interpartikuläre Wechselwirkungen unabhängig von Größe, Form und Größenverteilung der Partikel gewonnen und Wechselwirkungen mit Fließmitteln ermittelt werden.

Forschungsbedarf Fließmittel

Nachteilig beim Einsatz nanoskopisch feiner Zusatzstoffe wirkt sich ihr deutlich gesteigerter Wasserbedarf aus, dem auch mit den derzeit verwendeten Fließmitteln auf PCE-Basis noch nicht ausreichend sicher begegnet werden kann. Die Kettenlängen der Moleküle der meisten derzeit verwendeten Fließmittel liegen zwischen wenigen Nanometern bei Polykondensaten und niedermolekularen Polycarboxylaten bis über 100 nm bei höhermolekularen Polycarboxylaten [30]. Damit übersteigt die Größe der Polymere in Feinstoffmischungen teilweise die der zu dispergierenden Partikel. Bei der Anwendung in kolloidalen Feststoffdispersionen kann es durch solche Fließmittel sogar zu einer Ausflockung durch die überbrückende Wirkung der Polymere (Verbrückungsflockung) kommen [6, 31]. Sie wirken daher in feinstoffreichen Hochleistungsbetonen noch nicht optimal. Kurzkettige niedermolekulare Verbindungen könnten hier Abhilfe schaffen.

Zusammenfassung und Ausblick

Nanoskalige Strukturen und nanotechnologische Aspekte spielen insbesondere bei der Entwicklung von Bindemitteln für das Bauwesen teils unbewusst, teils bewusst schon seit jeher eine bedeutende Rolle. Der speziell in den letzten Jahren verstärkte Fokus der Natur- und Ingenieurwissenschaften auf das Gebiet der Nanotechnologie und die wesentlich verbesserten analytischen Möglichkeiten führen auch im Bauwesen zu einer intensiveren Beachtung dieser chancenreichen Dimension. Von großer Bedeutung ist dabei die Anwendung geeigneter, hochauflösender Analysenverfahren wie der Rasterkraftmikroskopie, die z. B. eine hohe Auflösung mit der Möglichkeit der in-situ-Analytik des Hydratationsverlaufes hydraulischer Bindemittel unter realen Umweltbedingungen vereint. Darüber hinaus ist der Zusammenhang zwischen Vergrößerung der Partiktoberfläche bei der Verkleinerung der Teilchengröße für das Verständnis der chemisch-physikalischen Zusammenhänge und der zielgerichteten Konfektionierung von Baustoffeigenschaften durch Nanotechnologie von enormer Bedeutung. Durch diese Vergrößerung der Oberfläche entscheidet häufig allein die Charakteristik der Grenzfläche über die besonderen Eigenschaften eines Materials. Das Beispiel der Fließmittel zeigt eindruckvoll, wie sich die Eigenschaften eines Stoffes allein durch die Veränderung der Grenzfläche massiv beeinflussen lassen. Auch für multifunktionale Baustoffe mit photokatalytischen Eigenschaften und Selbstreinigungscharakter entscheidet die Art der Grenzfläche in ganz entscheidendem Maße über die Funktionalität.

Um die Chancen der Nanotechnologie auch im Bauwesen nutzen zu können, wurden bereits viele Grundlagen geschaffen und auch erste Produkte wie der Ultra-Hochfeste Beton haben den Schritt vom Labor in die Anwendung vollzogen. Für weitere Innovationen bedarf es jedoch noch einer deutlich intensiveren Beschäftigung mit dieser Materie.

Literatur

- [1] Perry, R. H.; Chilton, C. H.: *Chemical Engineers' Handbook*. Hill Book Company, 1984.
- [2] Rössler, A.; Skillas, G.; Pratsinis, S.: *Maßgeschneiderte Werkstoffe: Nanopartikel - Materialien der Zukunft. Chemie in unserer Zeit* 35 (2001) pp. 32-41.
- [3] Wronski, C. R.: *Size dependence of the melting point of small particles of tin. British Journal of Applied Physics* 18 (1967) pp. 1731-1737.

- [4] Derjaguin, B. V.; Landau, L.: *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes.* Acta Physicochim. URSS 14 (1941) pp. 633-662.
- [5] Verwey, E. J.; Overbeek, J. T. G.: *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids.* Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [6] Lagaly, G.; Schulz, O.; Zimehl, R.: *Dispersionen und Emulsionen: Eine Einführung in die Kolloidik finerverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale.* Steinkopff, Darmstadt, 1997.
- [7] Plank, J.; Hirsch, C.: *Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticiser adsorption.* Cement and Concrete Research (2007) p. early view online.
- [8] Zelic, J.; Rusic, D.; Veza, D.; Krstulovic, R.: *The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration.* Cement and Concrete Research 30 (2000) pp. 1655-1662.
- [9] Rojas, I. S. D. R.; Rivera, J.; Frias, M.: *Influence of the microsilica state on pozzolanic reaction rate.* Cement and Concrete Research 29 (1999) pp. 945-949.
- [10] Schmidt, H. K.: *Anorganische Synthesemethoden - Das Sol-Gel-Verfahren.* Chemie in unserer Zeit 35 (2001) pp. 176-184.
- [11] Middendorf, B.: *Makro-Mikro-Nano - Nanotechnologie für die Bindemittel- und Betonentwicklung.* BFT Betonwerk + Fertigteil-Technik 71 (2005) pp. 18-19.
- [12] Ducker, W.; Senden, T. J.; Pashley, R. M.: *Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope.* Nature 353 (1991) pp. 239-241.
- [13] Ducker, W. A.; Senden, T. J.; Pashley, R. M.: *Measurement of Forces in Liquids Using a Force Microscope.* Langmuir 8 (1992) pp. 1831-1836.
- [14] Butt, H. J.; Cappella, B.; Kappl, M.: *Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications.* Surface Science Reports 59 (2005) pp. 1-152.
- [15] Garrault, S.; Finot, E.; Lesniewska, E.; Nonat, A.: *Study of C-S-H growth on C₃S surface during its early hydration.* Materials and Structures 38 (2005) pp. 435-442.
- [16] Constantinides, G.; Ulm, F. J.: *The nanogranular nature of C-S-H.* Journal of the Mechanics and Physics of Solids 55 (2007) pp. 64-90.
- [17] Gauffinet, S.; Finot, E.; Lesniewska, E.; Collin, S.; Nonat, A.: *AFM and SEM of C-S-H growth on C₃S surface during its early hydration.* In: Proc. Int. Conf. Cement Microscopy, 1998, pp. 337-356.
- [18] Finot, E.; Lesniewska, E.; Goudonnet, J.-P.; Mutin, J. C.: *Correlation between surface forces and surface reactivity in the setting of plaster by atomic force microscopy.* Applied Surface Science 161 (2000) pp. 316-322.
- [19] Lesko, S.; Lesniewska, E.; Nonat, A.; Mutin, J. C.; Goudonnet, J. P.: *Investigation by atomic force microscopy of forces at the origin of cement cohesion.* Ultramicroscopy 86 (2001) pp. 11-21.
- [20] Finot, E.; Lesniewska, E.; Mutin, J. C.; Goudonnet, J.-P.: *Reactivity of gypsum faces according to the relative humidity by scanning force microscopy.* Surface Science 384 (1997) pp. 201-217.
- [21] Kauppi, A.; Andersson, K. A.; Bergstrom, L.: *Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique.* Cement and Concrete Research 35 (2005) pp. 133-140.
- [22] Kauppi, A.; Banfill, P. F. G.; Bowen, P.; Galmiche, L.; Houst, Y. F.; Lafuma, F.; Mäder, U.; Perche, F.; Petersen, B. G.; Reknes, K.; Schober, I.; Siebold, A.; Swift, D.: *In Improved*

- superplasticizers for high performance concrete, Vol. *Eds.: G. Grieve; G. Owens), The Cement and Concrete Institute of South Africa, Durban, 2003*, pp. 528-536.
- [23] Uchikawa, H.; Hanehara, S.; Sawaki, D.: *The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixtures. Cement and Concrete Research* 27 (1997) pp. 37-50.
- [24] Bosbach, D.; Hochella, M. F.: *Gypsum growth in the presence of growth inhibitors: A scanning force microscopy study. Chemical Geology* 132 (1996) pp. 227-236.
- [25] Toikka, G.; Hayes, R. A.; Ralston, J.: *Surface forces between spherical ZnS particles in aqueous electrolyte. Langmuir* 12 (1996) pp. 3783-3788.
- [26] Toikka, G.; Hayes, R. A.; Ralston, J.: *Surface forces between zinc sulfide and silica in aqueous electrolyte. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 141 (1998) pp. 3-8.
- [27] Huynh, L.; Feiler, A.; Jenkins, P.: *The effect of adsorption of naphthalene sulfonate formaldehyde condensates upon the interactions between metal oxides. Colloids and Surfaces* (2001) pp. 79-89.
- [28] Plassard, C.; Lesniewska, E.; Pochard, I.; Nonat, A.: *Nanoscale experimental investigation of particle interactions at the origin of the cohesion of cement. Langmuir* 21 (2005) pp. 7263-7270.
- [29] Kani, T.; Tamonoki, M.; Suzuki, H.; Tsukada, M.; Kamiya, H.: *Influence of surface-adhered nanoparticles and nanoporous structure on particle-particle interaction of silica. Powder Technology* (in press).
- [30] Hirsch, C.: *Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fliessmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation. München*, 2005.
- [31] Hunter, R. J.: *Introduction to Modern Colloid Science. Oxford Science Publications, Oxford*, 1993.

Michael Kutschera | *BASF Construction Chemicals, Trostberg*



Dr. Michael Kutschera, studierte Physik an der Universität Erlangen-Nürnberg. Nach der Dissertation mit dem Schwerpunkt Oberflächenphysik trat er 2002 in die Forschungsplattform Polymere der BASF AG, Ludwigshafen ein. Dort beschäftigte er sich als Laborleiter mit den mechanischen Eigenschaften von Polymer-Oberflächen, dünnen Schichten, sowie Raster-Sonden-Methoden. Seit 2007 ist er für die Forschungsgruppe "Anorganische Bindemittelsysteme" bei der BASF Construction Chemicals GmbH in Trostberg verantwortlich.

Polymerforschung BASF Construction Chemicals GmbH, Trostberg, Germany

Chancen der Nanotechnologie aus bauchemischer Sicht

Michael Kutschera

Kaum eine Technologie oder Neuentwicklung hat in den letzten Jahren soviel Aufmerksamkeit erlangt wie die Nanotechnologie. In fast allen Medien ist das Wort Nano präsent, sobald es um最新的 wissenschaftliche Erkenntnisse oder zukünftige Neuentwicklungen geht.

Trotz dieser starken Präsenz und der Vielzahl angedachter Möglichkeiten bleiben die genauen Hintergründe und Grundlagen sowie die unter realen Marktbedingungen denkbaren Einsatzgebiete oft sehr vage und unklar. Grund hierfür ist natürlich auch die Tatsache, dass man "Nano" per Definition nicht direkt sehen oder einfach nachweisen kann.

Unter der Voraussetzung, dass vor allem ökonomische, politische und ökologische Faktoren eine Schlüsselrolle für einen breiten Einsatz von neuen Technologien einnehmen, liegt es auf der Hand, neue Möglichkeiten zur Schonung von natürlichen Ressourcen zu betrachten. Genau hier liefert die Nanotechnologie viele Chancen, neuartige Materialien zu entwickeln, die im Bereich von Energiegewinnung, Energiespeicherung, Energieumwandlung und vor allem Energieeinsparung bisher unerreichtes Potential eröffnen.

Ein zentraler Eckpunkt liegt bei der Aufgabe, den Energieverbrauch zu verringern bzw. Energie verantwortungsvoll einzusetzen. Die Möglichkeiten zu Energie- und Ressourceneinsparungen via Nachhaltigkeit, die sich durch die Nanotechnologie ergeben, werden deshalb in den folgenden Abbildungen aufgezeigt und diskutiert. Um zu zeigen, dass dies keine reine Zukunftsmusik darstellt, und um zu verdeutlichen, dass Nanotechnologie bereits teilweise unerkannt ihren Dienst verrichtet, wird dies anhand von realen Beispielen anschaulich dargestellt.

Der erste Teil beschäftigt sich mit der Wärmedämmung von Häusern und Gebäuden. Hier lassen sich bereits mit herkömmlicher Dämmung (z.B. durch Styropor® oder

Styrodur®) außerordentliche Einsparungen erzielen. Durch Einsatz von Nanotechnologie lässt sich zusätzlich der Wärmeverlust, der durch Wärmestrahlung verursacht wird, deutlich absenken. Entsprechende Produkte sind bereits auf dem Markt erhältlich (Neopor®). Auch auf dem Thema der Reduktion der Wärmeleitung durch das Zellgas wird bereits gearbeitet. Stichwort sind hier Schäume mit Nanometer großen Zellen sog. "Nanoschäume". Solche polymeren Nanoschäume, die anders als bei anorganischen Aerogelen nicht durch einen überkritischen Trocknungsschritt hergestellt werden, existieren bereits im Labor.

Ein weiterer Bereich der Nanotechnologie bei der BASF AG widmet sich dem Thema Nachhaltigkeit und Dauerhaftigkeit. Thema im zweiten Teil der folgenden Abbildungen ist deshalb die Außenfassade von Gebäuden und hier vor allem das Anschmutzverhalten sowie die mechanische Widerstandsfähigkeit. Neuartige Nanocomposite-Teilchen (Col.9®) auf Basis von Siliziumdioxid und Acrylat als Bindemittel in Anstrichfarben verringern die Klebrigkeits der Oberflächen und machen sie damit schmutzabweisend. Die hohe Affinität der Siliziumdioxid-Teilchen gegenüber Wasser führt weiterhin zu einer erhöhten Benetzbarkeit, so dass die Oberflächen selbstreinigend sind. Weitere Vorteile, die hier durch die Nanotechnologie entstehen, sind unter anderen eine trotz der Härte sehr niedrige Filmbildetemperatur, hohe Wasserdampfdurchlässigkeit, gute Haftung auf mineralischen Oberflächen sowie die Möglichkeit, lösemittelfreie Formulierungen herzustellen.

Auf Grund der vielfältigen Chancen und Möglichkeiten hat die Nanotechnologie für die BASF auch in Zukunft bei der Entwicklung innovativer Produkte und Verfahren eine große Bedeutung. Dabei ist die BASF noch in vielen weiteren Forschungsgebieten, in denen die Nanotechnologie zur Anwendung kommt, aktiv.

The book cover features a grayscale photograph of a textured surface, possibly a microscopic view of a material. Overlaid on the image is the title 'Chancen der Nanotechnologie' in large, bold, sans-serif font, followed by 'aus bauchemischer Sicht' in a slightly smaller font. In the bottom left corner of the cover, there is a dark rectangular area containing the BASF logo and the text 'The Chemical Company'.

BASF
The Chemical Company

Michael Kutschera

Nano (only) a Buzzword ?

Die Welt des unvorstellbar Kleinen soll zum großen Geschäft werden

NANOTECH MEETS MARKET REALITIES

Natur und Wissenschaft

Nanotechnik ganz groß

U. Turley / Wile

NANOTECH REPORT

A New World Is Born

Aufbruch in die Zwergenwelt

Das nächste Atom-Zeitalter

Goldgräber im Zwergenreich

Große Zeit für Winzlinge

Die Nanotechnik erobert die Chemie

Zwerge im Dienste der Schönheit

Winzige Hoffnung

STEP BY STEP INTO DAILY LIFE

The Start of Something Big

Autofenster aus Kunststoff / Schuhsohlen verstärken Füßen / Mühlgummiete Mähdrescher

Auf chemischen Wegen in den Nanokosmos: Forscher entdecken eine neue Welt der Werkstoffe

Neuer Wunderwerkstoff entwickelt

Nanotechnologie – Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts

Nanotechnik hält Oberflächen sauber

Ja pan treibt Nanotechnologie voran - restiger Markt erwacht

Beneficial Impact of Nanotechnology on Society?



What is the benefit of Nanotechnology ?

Who can use Nanotechnology ?

Do we need Nanotech ?

3

Beneficial Impact of Nanotechnology on Society?



■ Conservation of limited resources using nanotechnology

The Energy Challenge

- Shortage of fossil fuels
- Increase of energy costs
- Import dependence
- Climate change

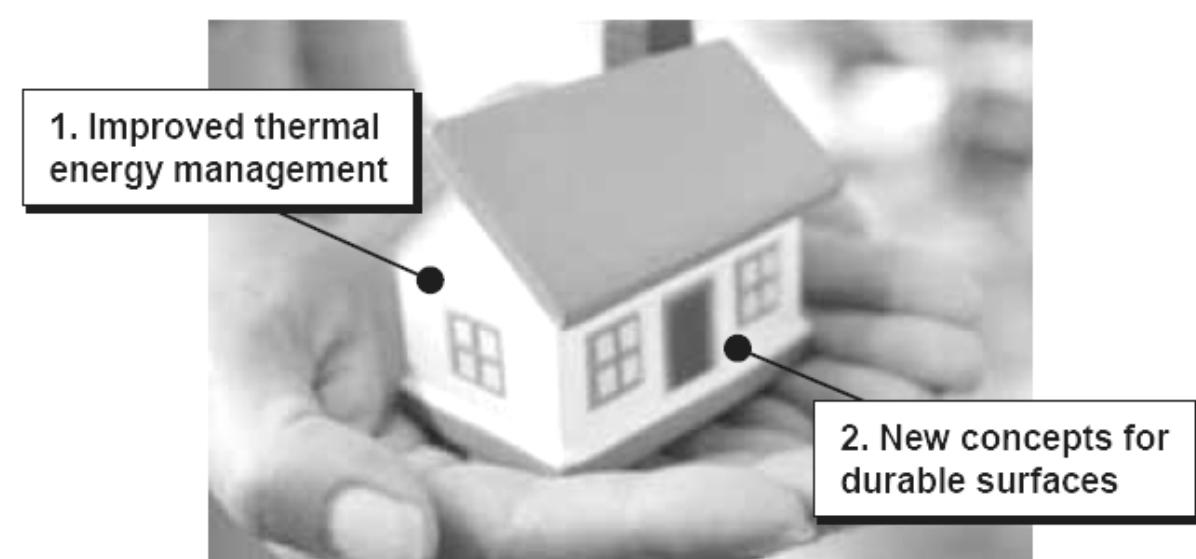
Nanotechnology
leads to sustainable developments
in new materials

- Energy sources
- Energy conversion
- Energy storage
- Energy conservation

4

Care for Your Energy – With Nanotech...

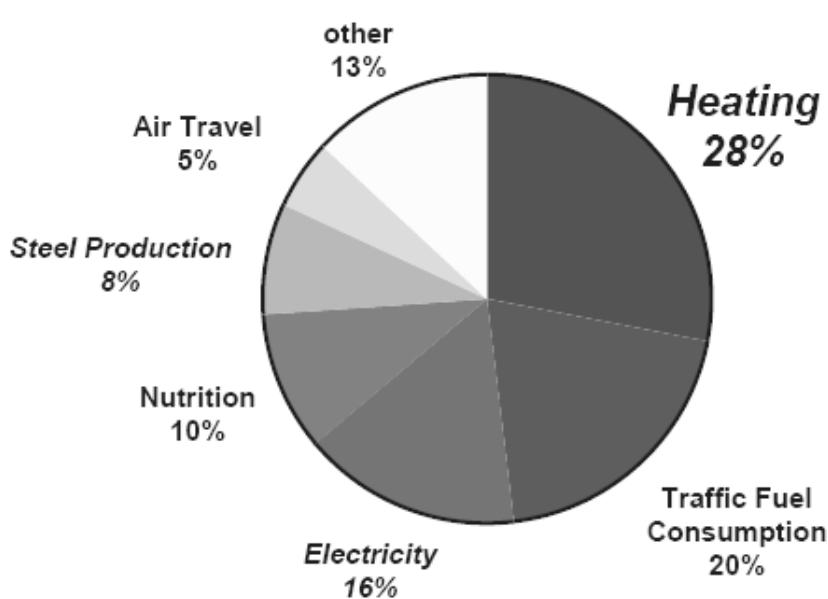
 • **BASF**
The Chemical Company



5

Private Energy Consumption (EU typ.)

 • **BASF**
The Chemical Company



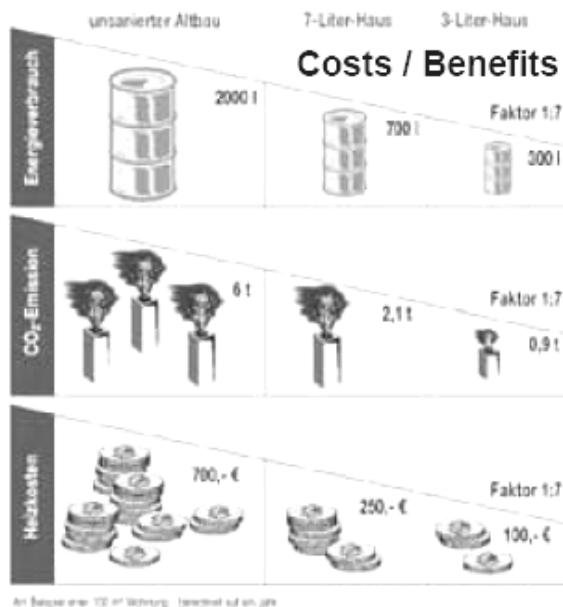
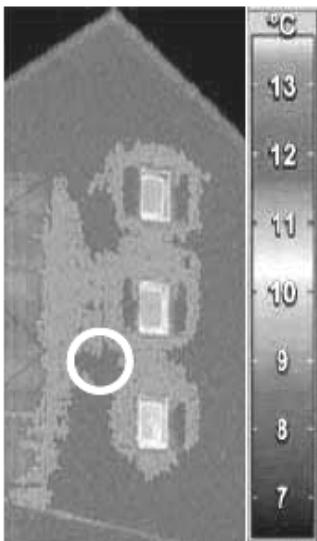
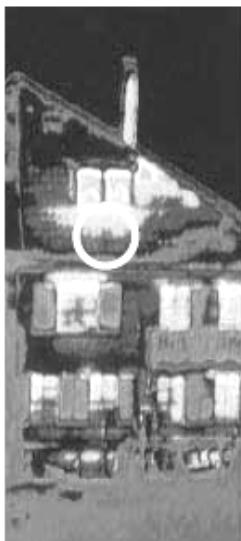
→ North America, China, India, ...

6

Improved Thermal Energy Management

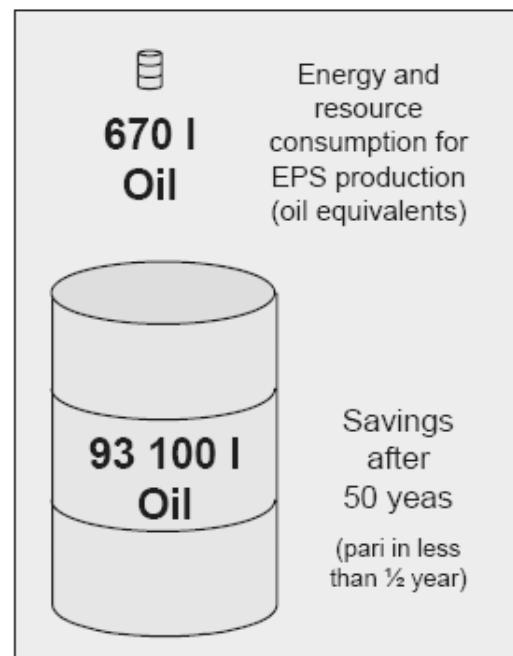


Thermal radiation images:



7

Stage #1: Insulation by Foams (No Nanotechnology)



8

Background of Thermal Insulation

 • **BASF**
The Chemical Company

$$\text{Thermal conductivity: } \lambda_{\text{total}} = \lambda_{\text{matrix}} + \lambda_{\text{gas}} + \lambda_{\text{radiation}}$$



Typical commercial polymer foam

λ_{total} : EPS = 37 mW/m*K

λ_{matrix} : EPS = 2 mW/m*K ✓

λ_{gas} : EPS = 25 mW/m*K ← !

$\lambda_{\text{radiation}}$: EPS = 10 mW/m*K ← !

IR-radiation

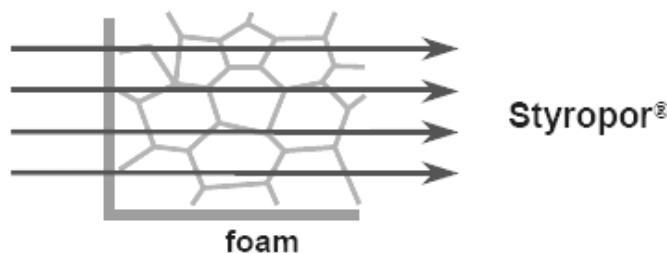
Target: Minimization of LAMBDA in foams by nanotechnology

9

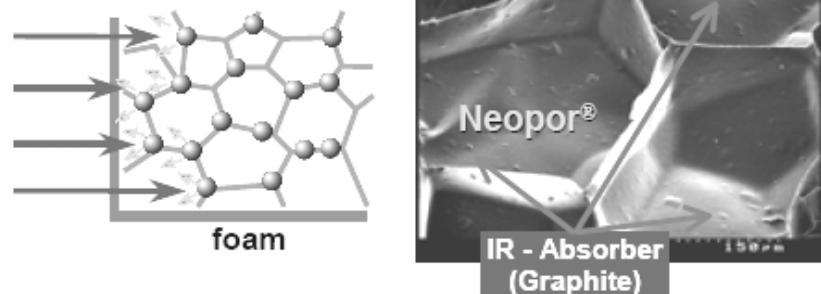
Stage #2: Neopor® ⇒ Absorption/Reflection of IR radiation

 • **BASF**
The Chemical Company

low density
thin cell walls
(<15 g/dm³)



IR-Absorber:
Graphite
(<15 g/dm³)

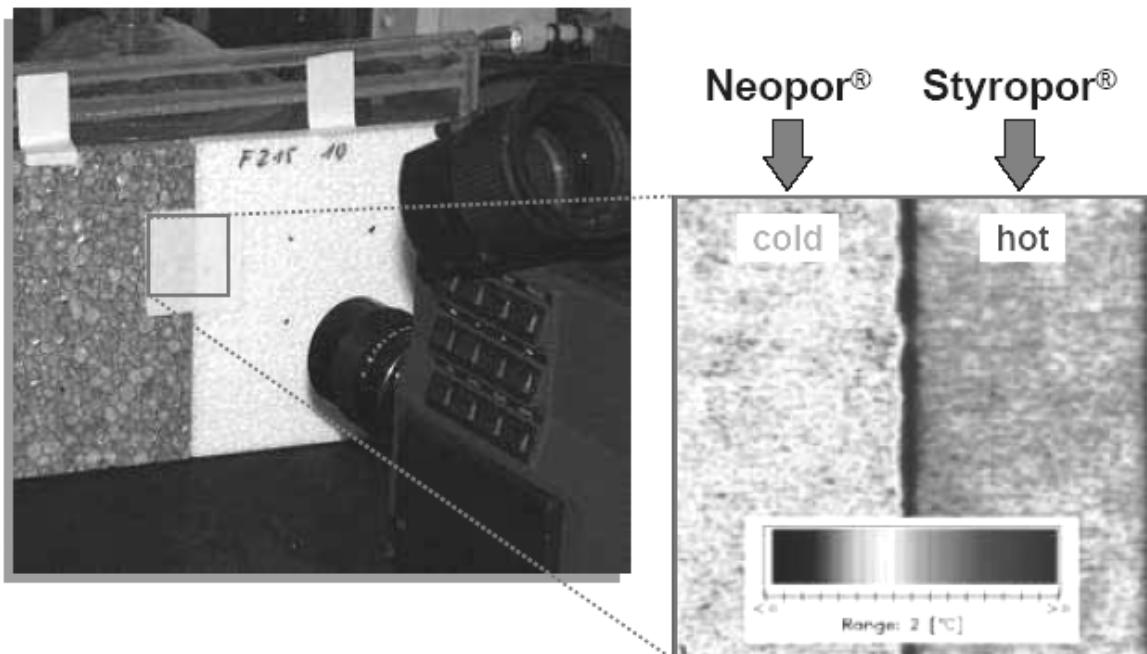


- Transmission of heat radiation is restricted => 25% reduced thermal conductivity

10

Styropor® vs. Neopor® – IR Camera

 • BASF
The Chemical Company



11

Background of Thermal Insulation

 • BASF
The Chemical Company

$$\text{Thermal conductivity: } \lambda_{\text{total}} = \lambda_{\text{matrix}} + \lambda_{\text{gas}} + \lambda_{\text{radiation}}$$



Typical commercial polymer foam

$$\lambda_{\text{total}} : \text{EPS} = 37 \text{ mW/m*K}$$

$$\lambda_{\text{matrix}} : \text{EPS} = 2 \text{ mW/m*K}$$

$$\lambda_{\text{gas}} : \text{EPS} = 25 \text{ mW/m*K}$$

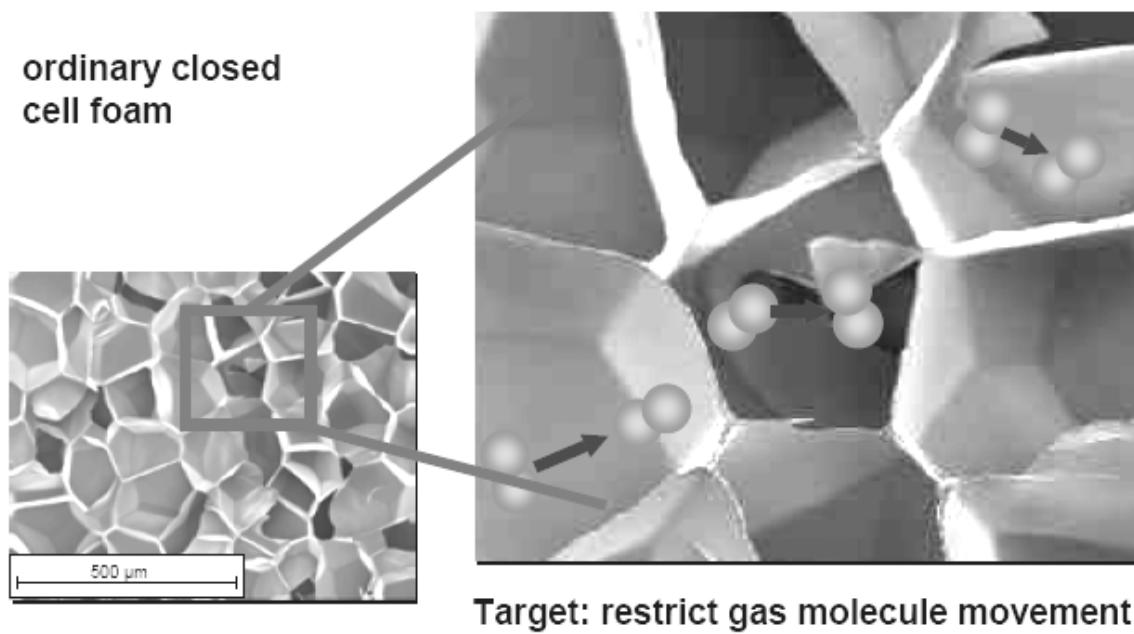
$$\lambda_{\text{radiation}} : \text{EPS} = 10 \text{ mW/m*K}$$

Target: Minimization of LAMBDA in foams by nanotechnology

12

Stage #3: Preventing Thermal Conductivity due to Gas Molecules

BASF
The Chemical Company



13

Stage #3: Theory of Nanofoams: The Knudsen Effect for Nanopores

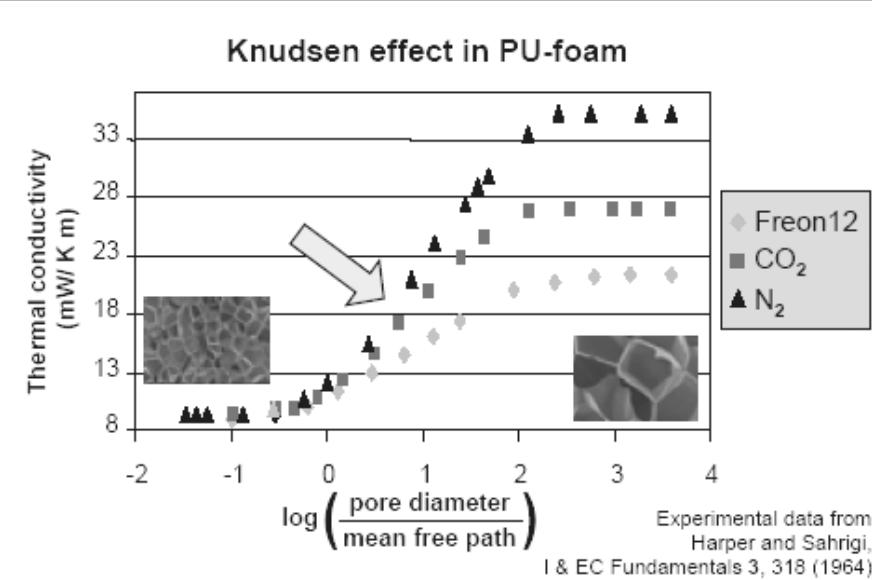
BASF
The Chemical Company

Mean free path
(from kinetic theory):

$$l \approx \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi P d^2}$$

d: diameter of the molecule

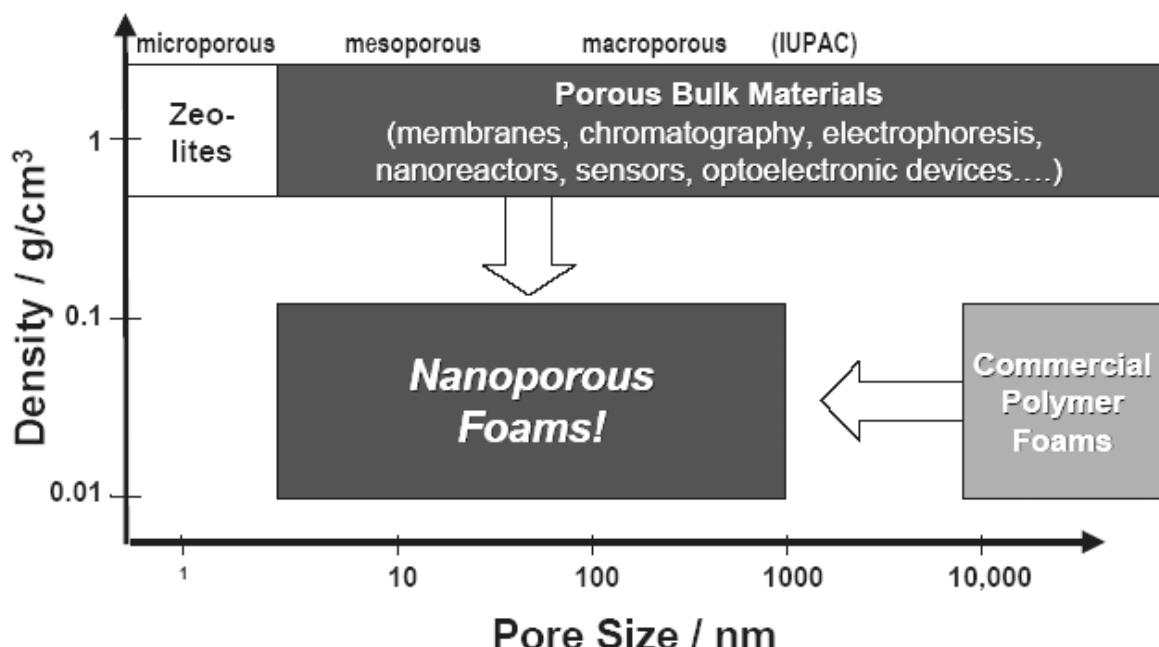
Mean free path of N₂ at 10°C ~ 100 nm



- Target: pore sizes < mean free path (~100nm)

14

Survey of Nanoporous Materials

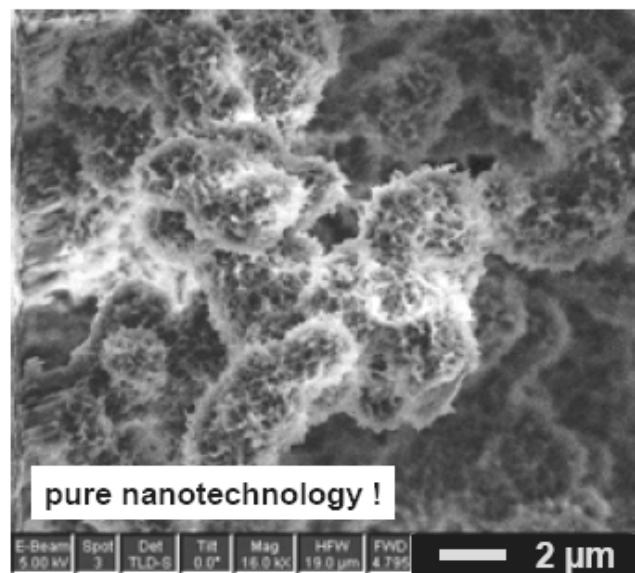


15

Nanofoams the Expensive Way: Aerogels And the Commercial Way...



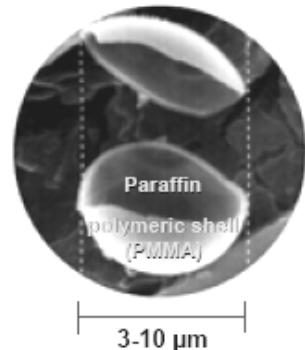
Silika-Aerogels: good but...



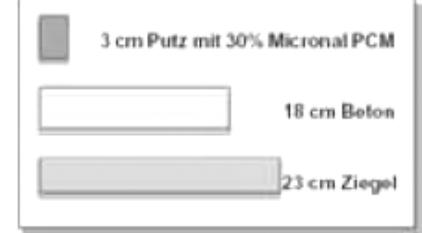
16

Nanoscale Energy Reservoir: PCMs – Phase Change Materials

BASF
The Chemical Company



Vergleichbares Wärmespeichervermögen



- Two test rooms (with/without) PCM in Freiburg i.Br.
- 2 kg/m² PCM in Gypsum plaster (wall and ceiling)
- Clear reduction of daily warm-up and nightly chilling of test room equipped with PCM.

17

Care for Your Energy – With Nanotech...

BASF
The Chemical Company

1. Improved thermal
energy management



2. New concepts for
durable surfaces

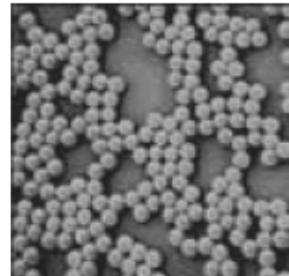
18

Architectural Coatings Waterbased Exterior Paints



Wet paint (wt%)

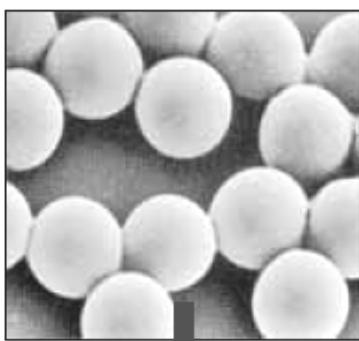
	size/nm
45% polymer binder (50wt%)	150
35% filler (calcite)	~2000
15% pigment (titania)	220
1-5% solvents	
1-2% additives: dispersing agents thickeners, biocides, defoamers	



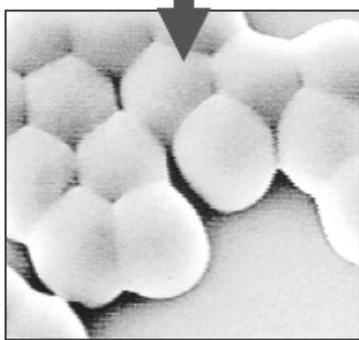
polymer binder
150 nm latex
particles

19

Film Formation and Film Hardness



film formation requires a soft polymer
(i.e. a low film formation temperature)

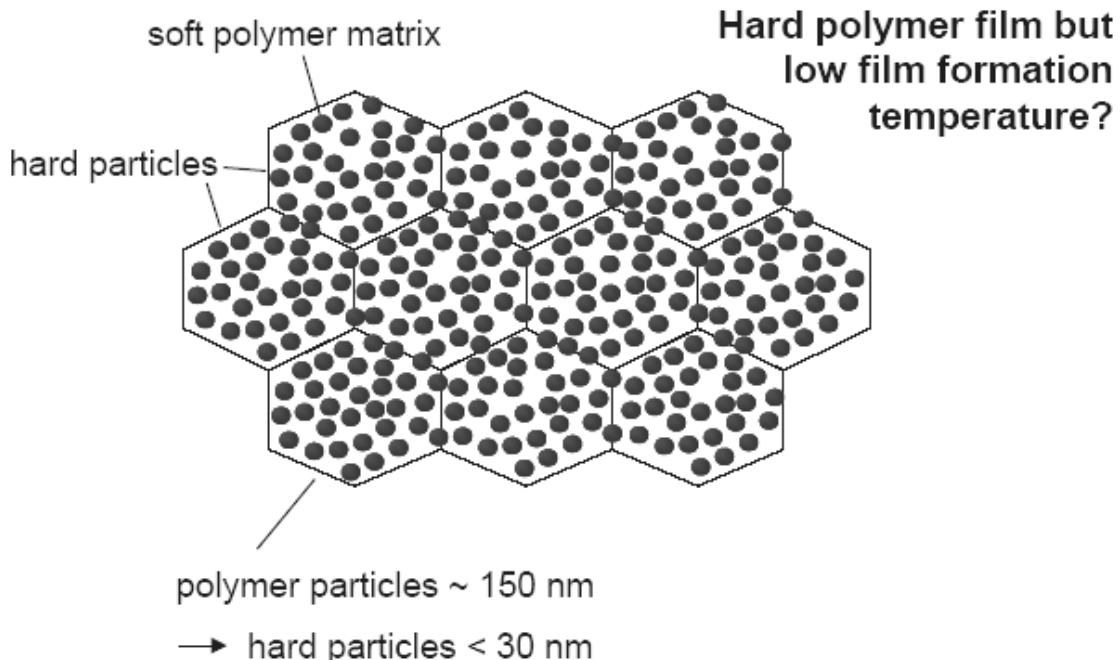


- a soft polymer surface
- is tacky
 - has a high dirt pick up
 - and is not scratch resistant

20

Concept: Film Reinforcement by Hard Particles

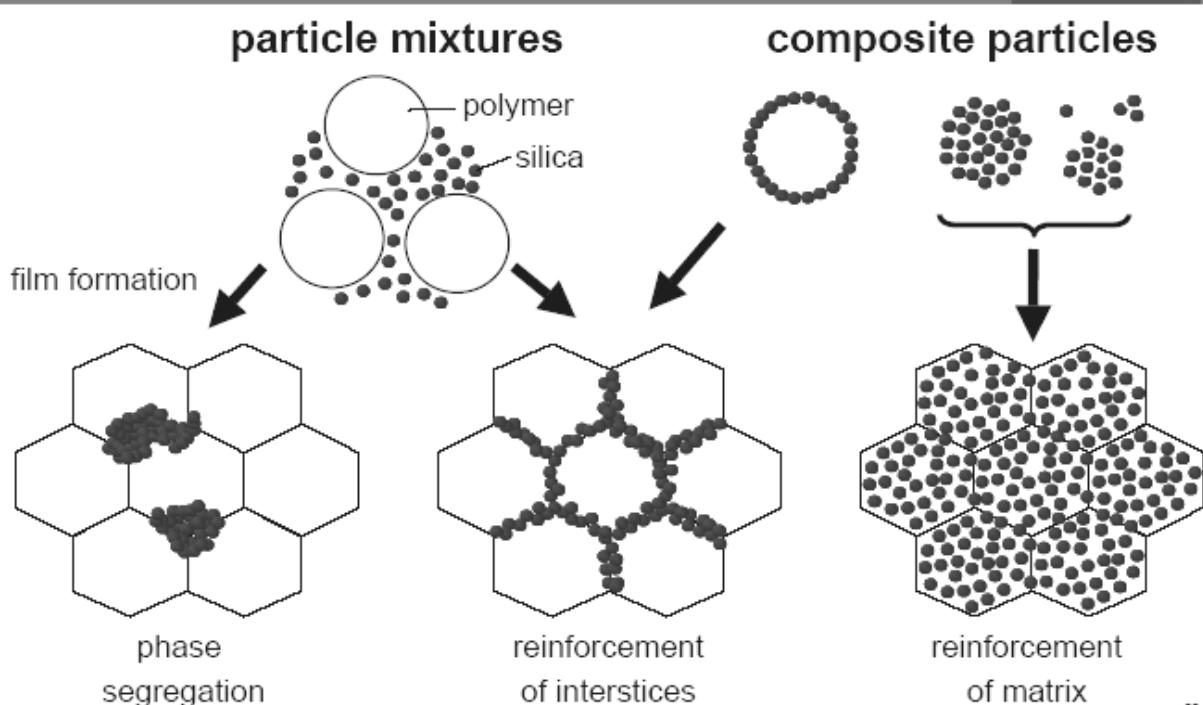
 • BASF
The Chemical Company



21

Colloidal Approaches to Nanostructured Materials

 • BASF
The Chemical Company

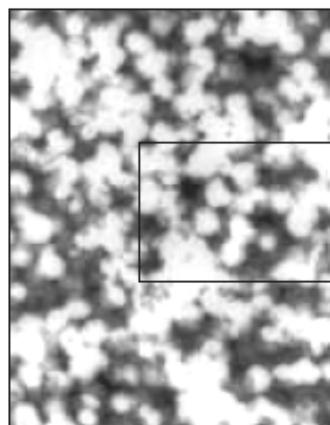
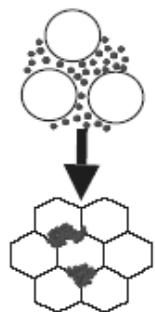


22

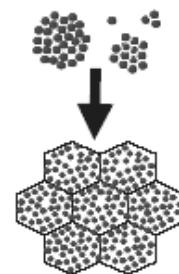
Comparison of Distribution Scale



Mixture of silica and acrylate dispersion



Nanocomposite

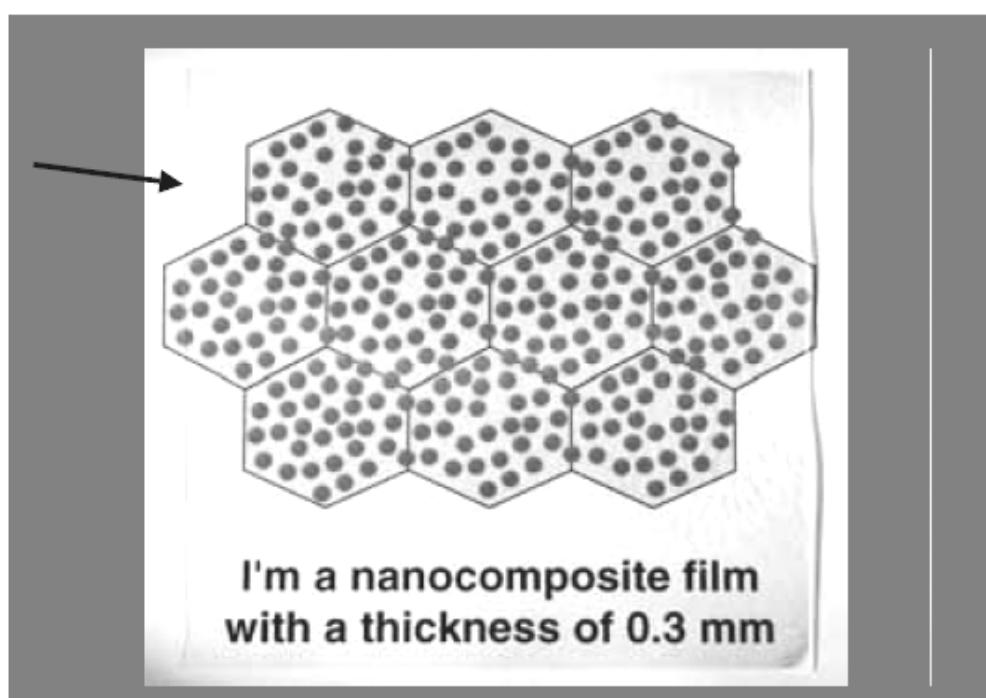


250 nm

TEM: ultra-thin cuts

23

Film Transparency
No Disturbance by Nano-Sized Particles



24

Film Hardness as a Function of Silica Content

BASF
The Chemical Company

Silica (%)	MFFT (°C)	Tg (°C)	Indentation hardness (MPa)	modulus (GPa)
0	6	17	2.5	0.1
20	6	16	14	0.8
30	6	17	32	1.5
40	6	17	69	3.2
50	7	15	105	4.5

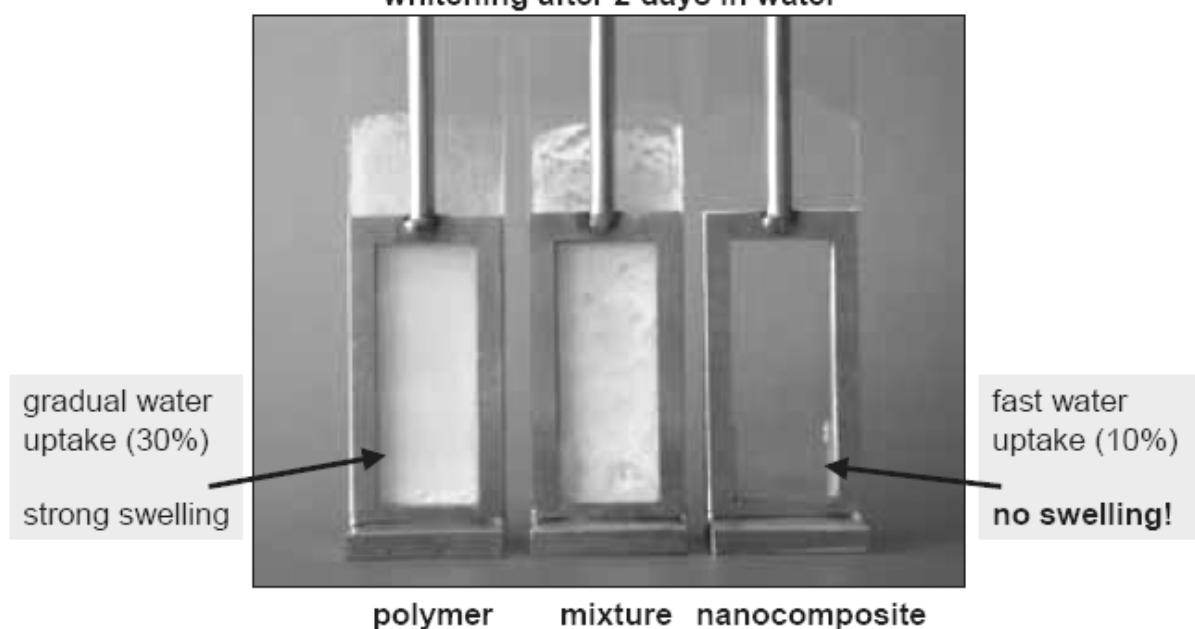
- hard & durable film, still film-forming at low temperatures

25

Influence of Water

BASF
The Chemical Company

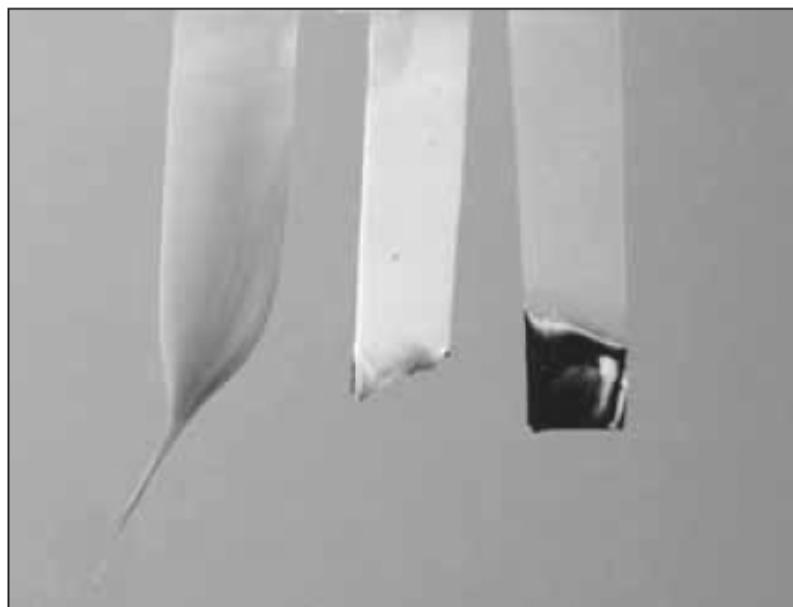
whitening after 2 days in water



25

Burning Behavior

 • **BASF**
The Chemical Company



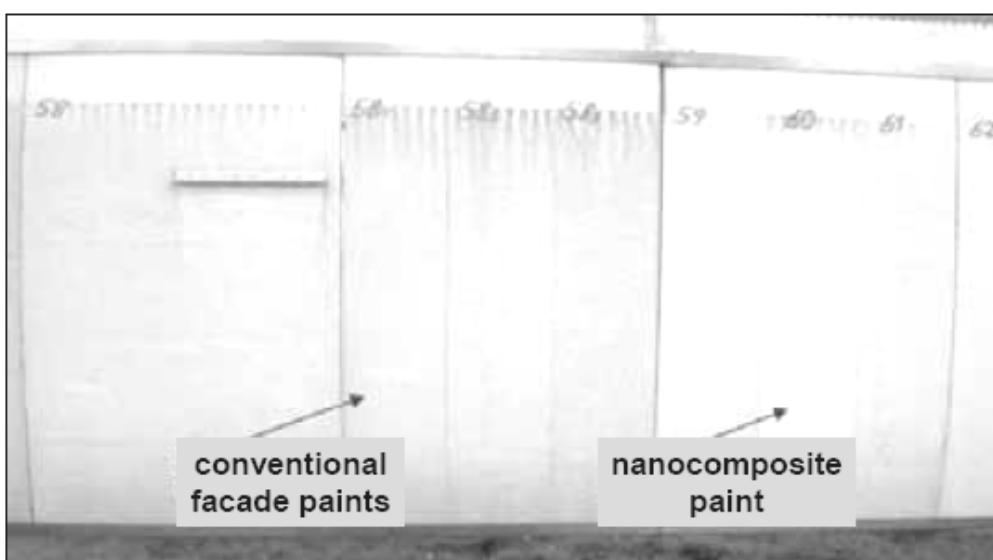
polymer mixture nanocomposite

27

Nanocomposite Facade Paint

 • **BASF**
The Chemical Company

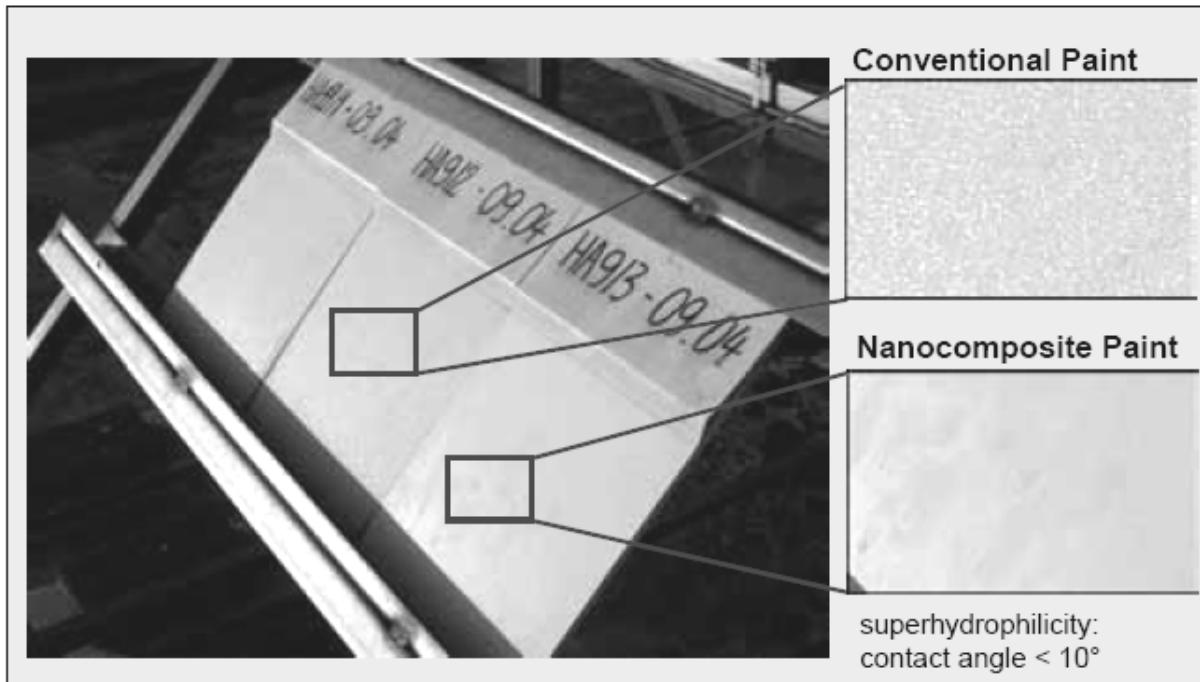
21 months outdoor exposure in Shanghai
(90°, south/west orientation)



28

Dew Formation

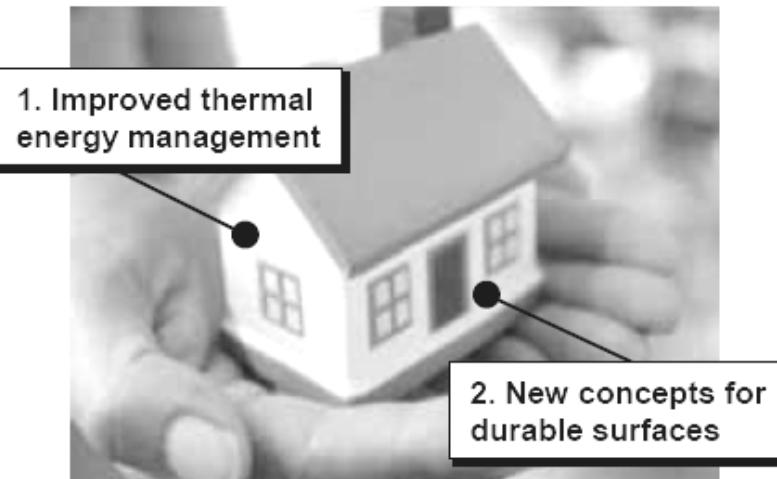
 • BASF
The Chemical Company



29

Ausgewählte Chancen der Nanotechnologie aus bauchemischer Sicht

 • BASF
The Chemical Company



Contributions from:

- Harm Wiese
- Joerg Leuninger
- Franca Tiarks
- Bernhard Schuler
- Volker Schädler

Conservation of limited resources using nanotechnology

30

81

Bernd Möser | Bauhaus-Universität Weimar



Dr. rer. nat. Bernd Möser studierte Physik an der Martin-Luther-Universität in Halle und promovierte 1985 zum Thema: „Beiträge zur quantitativen Elektronenstrahlmikroanalyse und Valenzbandspektroskopie an hochtonerdehaltiger Keramik mit Übergangsmetallocidzusätzen“ an der Hochschule für Architektur und Bauwesen in Weimar. Seit 1991 ist er wissenschaftlicher Mitarbeiter am F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar und Leiter der Arbeitsgruppe Elektronenmikroskopie.

F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar

Nanokristalline C-S-H Phasen als Grundlage für Hochleistungsbetone

Bernd Möser / Jochen Stark

Einleitung

Zementgebundene Baustoffe gehören wahrscheinlich zu den ältesten, vom Menschen geschaffenen Nanostrukturwerkstoffen, da ihre mechanische Festigkeit hauptsächlich auf der Ausbildung von nanoskaligen Calcium-Silikat-Hydrat (C-S-H) Phasen beruht. Insgesamt ist die Gruppe der C-S-H Phasen wohl das in größter Menge produzierte Massenprodukt. Der Durchmesser einer einzelnen Phase liegt im Bereich zwischen 20 und 50 nm, wobei die Spitzen der C-S-H-Nadeln eine Dimension von kleiner 10 nm aufweisen /1/. Durch das eindimensionale Wachstum und der speziellen spitznadeligen Morphologie der C-S-H Phasen entsteht ein dichtes nanoporöses Zementsteingefüge. Die weitere Konsolidierung des Gefüges erfolgt durch die kollektive Wirkung des „selbstorganisierten“ Wachstums dieser Phasen.

Die Eigenschaften zementhaltiger Bindemittel wie Verarbeitbarkeit, Abbinde- und Erstarrungsverhalten, Festigkeit sowie die Dauerhaftigkeit sind direkt mit dem Hydrationsprozess verbunden. Das sich ausbildende multiskalige heterogene Gefüge ist der Schlüssel zum Verständnis der Beziehungen zwischen den Werkstoffeigenschaften und den Materialbildungsprozessen. Wasser spielt nicht nur im Hydrationsprozess sondern auch hinsichtlich der Dauerhaftigkeit zementärer und anderer Werkstoffe eine zentrale Rolle. Weiterhin ist Wasser bzw. Porenlösung eine wesentliche Komponente im Gefüge zementärer Systeme und bildet die stoffliche Klammer über alle Betrachtungsebenen, die sich vom zentimetergroßen Gesteinskorn bis in den Mesogelporenbereich von nur wenigen Nanometern erstrecken.

Mit Hilfe der hochauflösenden Rasterelektronenmikroskopie kann genau dieser Bereich kontinuierlich abgebildet und untersucht werden (7 Größenordnungen in der Längenskala). In diesem Zusammenhang kommt der ESEM-Technik in Verbindung mit der

hochauflösenden Elektronenmikroskopie eine besondere Bedeutung zu, da hier Wasserdampf als bilddarstellendes Gas genutzt werden kann (ESEM-WET Modus). Es können somit wasserhaltige Gefüge und Phasen ohne aufwendige Präparationsprozesse im „close to native“ Zustand untersucht und dynamische Vorgänge wie Kristallisation, Hydratation u. a. sowie mikromechanische Untersuchungen an in-situ beanspruchten Proben kontinuierlich verfolgt werden.

Die bei der Hydratation im Portlandzementsystem gebildeten C-S-H Phasen reagieren allerdings aufgrund ihrer Nanoskaligkeit und der nadelförmigen Morphologie sehr empfindlich auf Bestrahlungswärme unter Vakuumbedingungen. Dadurch können die morphologischen, chemischen und strukturellen Merkmale dieser Phasen stark beeinflusst werden. Die Wärmebelastung kann sowohl während der Präparation (Bedampfen, Besputtern) als auch während der mikroskopischen Untersuchung selbst durch die Wechselwirkung des Elektronenstrahls mit dem Objekt auftreten (Strahlschädigung).

In den folgenden Abschnitten wird an einigen ausgewählten Beispielen gezeigt, wie durch die Kombination verschiedener elektronenmikroskopischer Methoden eine beträchtliche Steigerung der Informationstiefe erreicht werden kann. Die hier beschriebene Methodenkombination ESEM, hochauflösendes Niedrigvakuum-SEM und Cryo-TEM ermöglicht es, morphologische, und strukturelle Materialmerkmale einander zuzuordnen und den Hydratationsprozess bis in den Nanometerbereich hinein zu verfolgen. Unter Berücksichtigung der experimentellen und physikalischen Besonderheiten der einzelnen Methoden ist es möglich, eindeutige Aussagen zu treffen. Artefakte und Strahlschäden, die besonders bei wasserhaltigen Objekten evident sein können, werden aufgezeigt und Maßnahmen zu deren Vermeidung beschrieben.

Ist Hochauflösung an Proben während der frühen Hydratation im ESEM-WET Modus möglich?

Unsere Untersuchungen zeigen, dass mit dem ESEM-FEG sogar an wasserhaltigen Objekten (geringe Sekundärelektronenausbeute) im voll hydratisierten Zustand und in einer Wasserdampfatmosphäre von bis zu 13,6 mbar sowie im analytischen Arbeitsabstand von 10 mm das auf idealen Testproben (z. B. Gold auf Kohlenstoff) spezifizierte Auflösungsvermögen von 2 nm erreicht werden kann.

Es zeigte sich, dass die erreichbare Auflösung nicht nur durch die Kathode und die Elektronenoptik bzw. Linsenfehler limitiert ist, sondern maßgeblich durch die Störanfälligkeit des Mikroskops gegenüber mechanischen Vibrationen und akustischen Schwingungen verursacht wird. Für Untersuchungen im ESEM-WET Modus bei hohem Wasserdampfpartialdruck kommt ein Peltiertisch für die Probenkühlung zur Anwendung, der diese Störanfälligkeit gegenüber Schwingungen noch weiter erhöht.

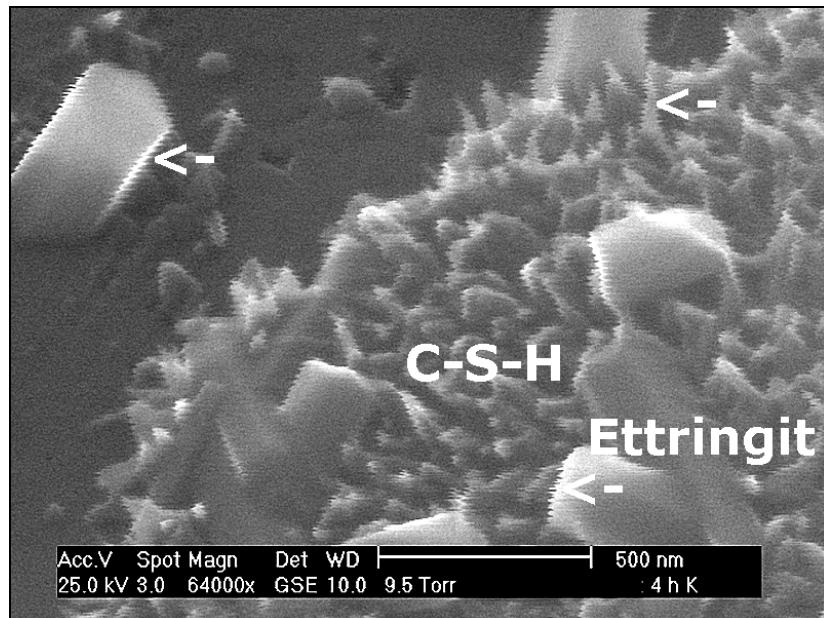


Abb. 1: Abbildung eines Portlandzements nach einer Hydratation von 4 h im ESEM-WET
Modus: Bildstörungen infolge der Schwingungsverstärkung durch den Peltiertisch
(Schwingungsamplitude: ca. 15 nm)

Die Abbildungsstörungen machen sich nun schon bei Vergrößerungen ab 25.000fach deutlich bemerkbar. Wie die Abbildung einer Zementleimprobe im frühen Hydrationszustand zeigt, werden die Bildstörungen besonders stark an den Kristallkanten sichtbar (siehe Pfeile in Abbildung 1).

Die Erweiterung des störungsfreien Vergrößerungsbereiches bis über 100.000fach hinaus ist aber zwingend notwendig, um z. B. Vorgänge, die während der frühen Hydratation stattfinden, wie Keimbildungs- und Lösungs- sowie Fällungsreaktionen, beginnende Carbonatisierungsprozesse von Hydratphasen und weitere Phasenumwandlungen im Detail zu verfolgen.

Durch die Modifikation des Systems Peltiertisch und Objekthalter ist es uns gelungen, die Störanfälligkeit des ESEM soweit zu minimieren, dass jetzt auch Abbildungen im Hochauflösungsbereich an Objekten im nativen, also voll hydratisiertem Zustand, bei einer relativen Feuchte bis nahe 100 % möglich sind. Der Vergleich zwischen den Abbildungen 1 und 2 bei gleicher Vergrößerung und am ähnlichen Objekt belegt, dass durch die oben beschriebene Maßnahme, die besonders an den Kristallkanten sichtbaren Bildstörungen beseitigt bzw. minimiert wurden und somit die Abbildungsqualität im Hochauflösungsbereich entscheidend verbessert werden konnte.

Die Abbildungen 3 und 4 zeigen Details des in Abbildung 2 sichtbaren Probenareals. Bis zu einer Vergrößerung von 100.000fach sind keine Bildstörungen evident. Erst bei einer Vergrößerung von 200.000fach werden Bildstörungen in Form von „Auszackungen“ mit einer Amplitude von ca. 1,5 nm an den Kristallkanten sichtbar.

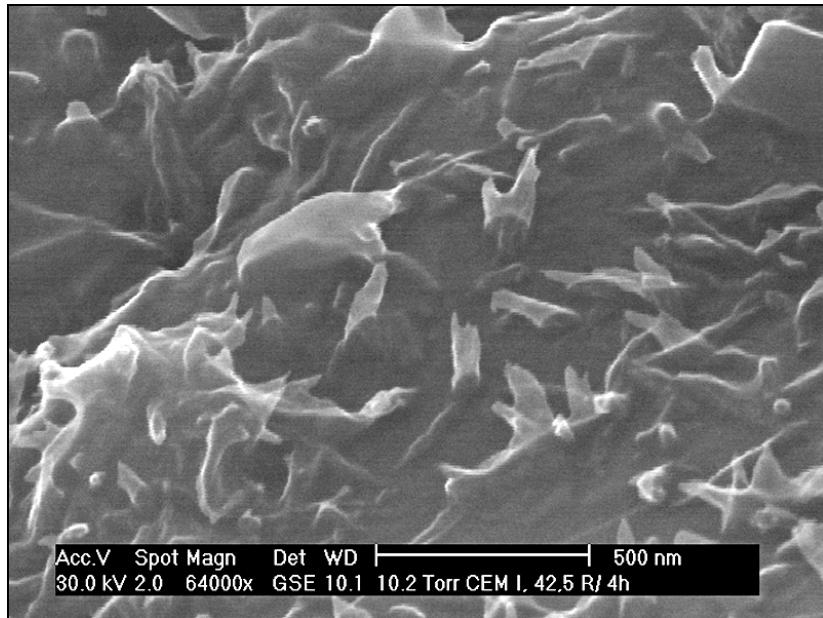


Abb. 2: Abbildung eines Portlandzements nach einer Hydratationsdauer von 4 h im ESEM-WET Modus: Eliminierung der vor der Modifizierung des Systems Peltier-tisch-Probenhalter bei Hochauflösung sichtbaren Bildstörungen – vgl. Abb. 1

Während der frühen Hydratation können alle Gefügebestandteile detailliert auch bei einer hohen Beschleunigungsspannung abgebildet werden. Im weiteren Verlauf der Hydratation zeigt sich aber, dass die gebildeten Hydratphasen, die eine vergleichsweise geringe Dichte ($1,7 \text{ g/cm}^3$ für Ettringit und etwa $2,2 \text{ g/cm}^3$ für C-S-H Phasen) besitzen, bei der für die Hochauflösung bei hohem Kammerdruck im ESEM-WET Modus benötigten hohen Beschleunigungsspannung der primären Elektronen zwischen 20 und

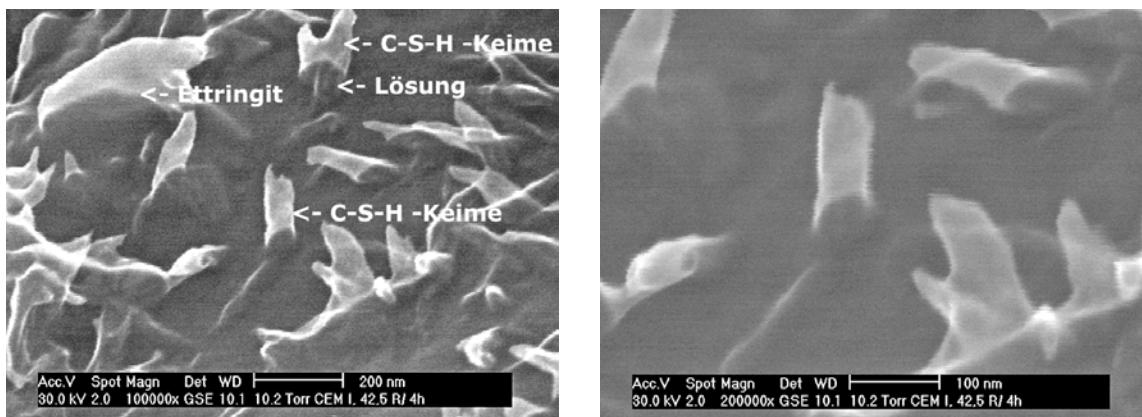


Abb. 3: Hochaufgelöste Abbildung im ESEM-WET Modus, C-S-H Keimbildungsprozess, Ettringit und Porenlösung auf der Klinkerkornoberfläche(vgl. Abb. 2)

Abb. 4: Detail aus Abbildung 3: C-S-H Keime, die von einem dünnen Film aus Porenlösung überzogen sind (Reduzierung der Schwingungsamplitude an den Kristallkanten auf ca. 1,5 nm)

30 kV, stark durchstrahlt werden. Außerdem wird das Gefüge durch Kristallbildung und –wachstum immer dichter. Eine hohe Beschleunigung der Elektronen ist u. a. notwendig, um den Streuvorgang (Skirt-Effekt) in der Wasserdampfatmosphäre des Objektraumes zu minimieren und somit das Signal/Rauschverhältnis zu optimieren. Dadurch geht allerdings der Oberflächenkontrast weitestgehend verloren und bestimmte Gefügebestandteile lassen sich trotz hoher Auflösung nicht mehr kontrastreich und detailliert darstellen. Außerdem ist natürlich die Sekundärelektronenausbeute (Hochauflösungssignal) von der Beschleunigungsspannung abhängig. Die maximale Sekundärelektronenausbeute wird in Abhängigkeit vom Präparat bei Beschleunigungsspannungen von einigen hundert Volt erreicht und verringert sich dementsprechend bei höherer Elektronenenergie.

Wie die Abbildung 5 zeigt, erscheinen die im weiteren Hydratationsprozess gebildeten Gefügebestandteile „diffus“ und wenig kontrastreich. Wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, ist z. B. eine detaillierte Visualisierung einzelner spitznadeliger C-S-H Phasen, die mit Porenlösung überzogen sind, nur mit einem niederenergetischen Elektronenstrahl der Energie von kleiner 1,5 keV möglich /1/.

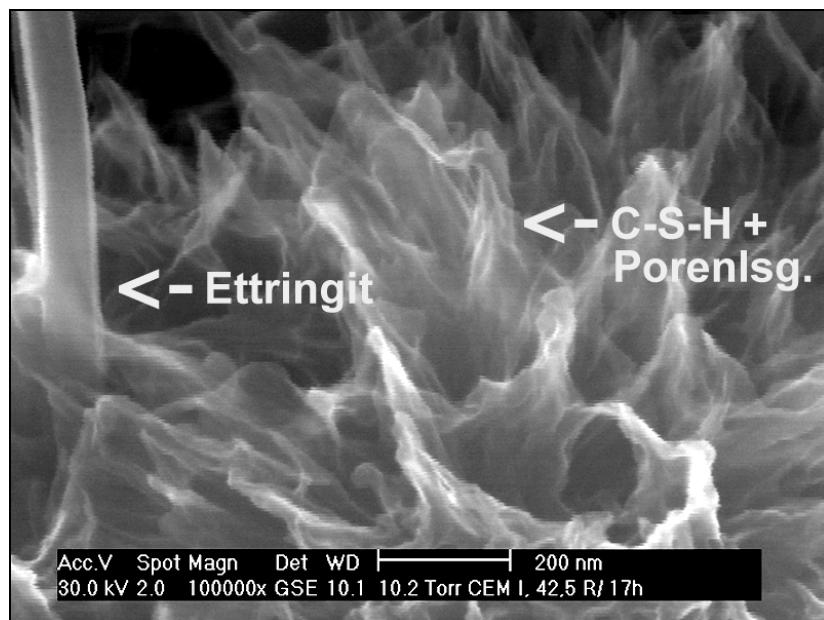


Abb. 5: Abbildung eines Portlandzements nach einer Hydratation von 17 h im ESEM-WET Modus: das im Hydratationsprozess gebildete Gefüge erscheint „diffus“, da es stark durchstrahlt wird (keine Differenzierung zwischen Porenlösung und C-S-H Phasen möglich)

Wie auch bei biologischen Präparaten im „Life Science“ - Bereich ist die erreichbare Auflösung jedoch nicht nur gerätetechnisch bedingt, sondern auch durch die Strahlschädigung limitiert /1- 4/. Der Vergleich zwischen den Abbildungen 6 und 7 zeigt, dass die C-S-H Phasen unter Hochauflösungsbedingungen, also bei einer hohen Strahlstromdichte, auch im ESEM-WET Modus charakteristische Veränderungen bei Elektronenbestrahlung erleiden können. Man kann deutlich erkennen, dass die parallel

ausgerichteten, mitunter nur 20 nm dicken C-S-H Phasen durch die entstehende Bestrahlungswärme miteinander verschmelzen und eine „diffuse“ Masse bilden. Dieses Phänomen ist aus unseren vergleichenden Untersuchungen zur Aufklärung von Präparationsartefakten hinlänglich bekannt, wo die Bestrahlungswärme während des Aufdampfens von Kohlenstoff oder Schwermetall ebenfalls zu Aufschmelzerscheinungen besonders im Bereich der Nadelspitzen führt /5/. Besonders gefährdet erweisen sich deshalb hohe dünne Grate oder Objekte mit faserförmigem Habitus.

Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop zeigen ebenfalls, dass durch die Bestrahlung von C-S-H Phasen mit den üblichen Ladungsdichten von größer 2×10^{-3} C/cm² die charakteristischen morphologischen Merkmale und die Gitterstruktur derselben innerhalb weniger Sekunden verloren gehen (siehe dazu auch Abschnitt 6).

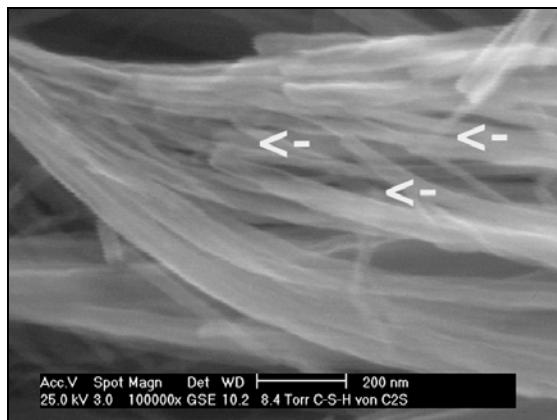


Abb. 6: Hochauflöste Abbildung im ESEM-WET Modus: Bündel von parallel ausgerichteten, mitunter nur 20 nm dicken C-S-H Phasen vor der induzierten Strahlschädigung

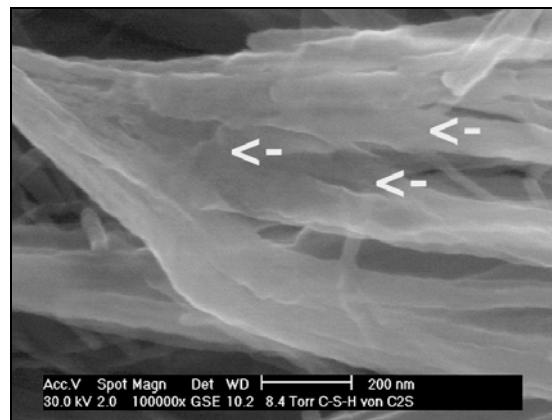


Abb. 7: wie Abb. 6 durch Elektronenbestrahlung induziertes Verschmelzen der faserförmigen C-S-H Phasen (siehe Pfeile)

Gefügeausbildung von Hochleistungsbetonen wie z. B. dem ultra-hochfesten Beton (UHPC)

Bei der Untersuchung der Gefügeausbildung von Hochleistungsbeton mittels Elektronenmikroskopie kommt der Aspekt der extremen Gefügeverdichtung besonders stark zum Tragen. Die feinstoffreichen UHPC Mischungen wurden bzgl. ihrer Kornzusammensetzung optimiert und haben in Verbindung mit Fließmitteln einen sehr niedrigen Wasseranspruch. Die dadurch vorgegebene räumliche Begrenzung führt zu einer extremen Behinderung des Wachstumsprozesses der Hydratationsprodukte, dies wirkt sich besonders auf das Längenwachstum der C-S-H Phasen und von Ettringit aus. Weiterhin wird die Porenlösung durch die geringe Wasserzugabe und demzufolge hohe

Dosierung des Fließmittels stark modifiziert, dies beeinflusst den Strukturterm und den elektrostatischen Term des Spaltdrucks /6/ und führt ebenfalls zu einer Verringerung des räumlichen Abstandes der Reaktionsprodukte. Aus diesen Gründen wird die sich ausbildende Gefügestruktur extrem dicht. Um hier noch Strukturunterschiede und Phasen im Detail abbilden zu können, muss unbedingt eine Kontrastoptimierung bei niedrigen Anregungsenergien des Elektronenstrahls unter Hochauflösung durchgeführt werden.

Die Abbildungssequenz 8 – 13 zeigt den Hydratationsverlauf und die Gefügeausbildung einer UHPC Mischung aufgenommen mit dem ESEM im WET Modus an pastösen Proben und im späteren Verlauf der Hydratation an frischen Bruchflächen. Bis zu einer Hydratationszeit von acht Stunden und darüber hinaus wird das Gefüge der UHPC Referenzmischung von kugelförmigen Mikrosilikateilchen dominiert (Abbildung 8). Zwischen den Mikrosilikakugeln sind vereinzelt Ettringitkristalle mit kurzprismatischem Habitus sichtbar. Die Hydratation der Klinkerphase Alit wird von dem hier eingesetzten Fließmittel soweit verzögert, dass zu diesen Zeitpunkten noch keine C-S-H Phasen ausgebildet wurden (vgl. Abb. 1 – 4). Erst im weiteren Verlauf der Hydratation, nach einer Reaktionszeit von 18 Stunden, sind erste C-S-H Phasen mit einer Länge von max. 200 nm sichtbar, siehe Abbildung 9.

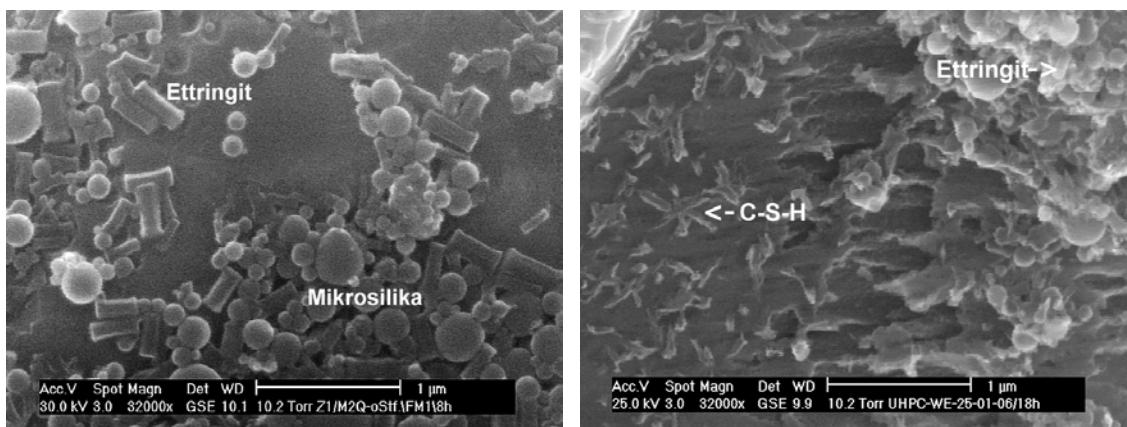


Abb. 8: Nach acht Stunden Hydratationszeit, Mikrosilikakugeln und kurzprismatische Ettringitkristalle

Abb. 9: Nach 18 Stunden Hydratationszeit, Ausbildung erster C-S-H Phasen (Länge max. 200 nm)

Nach weiteren sechs Stunden (1 Tag Hydratation) ist eine deutliche Gefügeverdichtung zu erkennen, die sich hauptsächlich im Wachstum und der Neubildung von C-S-H Phasen manifestiert. Alitkörper mit einer Korngröße bis zu 1,5 µm haben sich dabei vollständig aufgelöst und Hohlräume (vgl. Abbildung 10, siehe Pfeile) im Gefüge hinterlassen. Die Gefügeverdichtung schreitet weiter voran, dies wird z. B. anhand der Abbildung 11 nach sieben Tagen Hydratation an einer Bruchfläche (Bruch verläuft durch Quarzkorn und Bindemittelmatrix) ersichtlich. Hier hat sich das Gefüge so stark

verdichtet, dass sich die einzelnen Gefügekomponenten der Bindemittelmatrix, die hauptsächlich aus C-S-H Phasen, Mikrosilika und Ettringit besteht, bei der für die ESEM - Abbildung benötigten hohen Beschleunigungsspannung, nicht mehr deutlich selektierbar sind. Es ist weiterhin sichtbar, dass die Gesteinskörnung fest in die Bindemittelmatrix eingebunden wird (keine Hohlräume/Spalten um Gesteinskörnung).

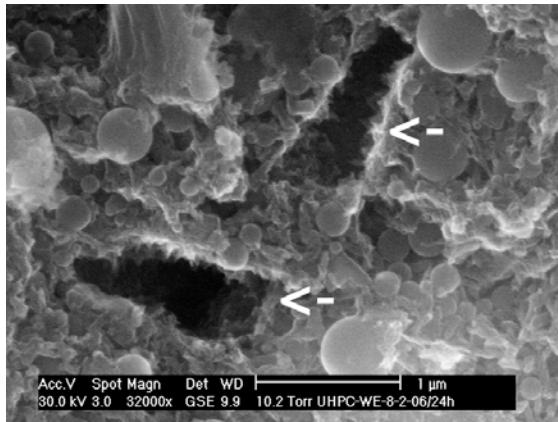


Abb. 10: Nach 24 Stunden Hydratationszeit, Verdichtung des Gefüges, Hohlräume (Pfeil) durch aufgelöste Alitkörper

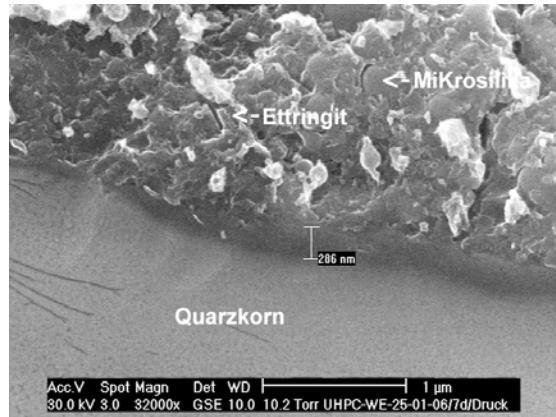


Abb. 11: Nach 7 Tagen Hydratationszeit, Gefügeverdichtung, Übergang Quarzkorn zu UHPC - Bindemittelmatrix

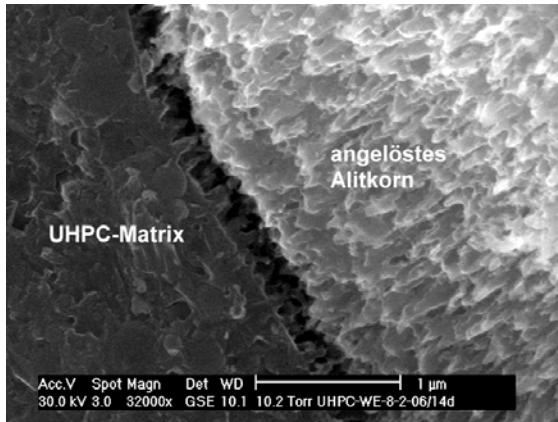


Abb. 12: angelöstes Alitkorn mit deutlicher Lösungsstruktur in einer dichten Matrix aus Hydratphasen und Mikrosilika (Hydr. 14 d)

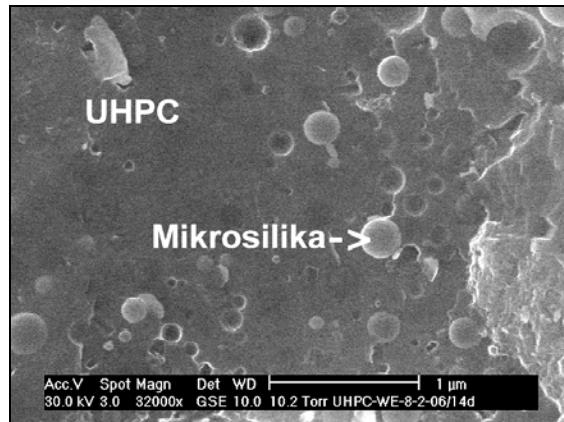


Abb. 13: ESEM-Abbildung im WET Modus des UHPC-Gefüges bei einer Beschleunigungsspannung von $U_0 = 30 \text{ kV}$ – der Oberflächenkontrast geht vollständig verloren

Nach weiteren sieben Tagen, vgl. Abbildung 12, ist die Gefügeverdichtung weiter fortgeschritten. Im Gefüge sind deutliche Lösungsstrukturen der Klinkerphase Alit zu

erkennen. Der ursprüngliche Kontaktbereich zwischen Klinkerkorn und UHPC – Matrix zeichnet sich deutlich ab. Das Bindemittelgefüge ist jetzt so dicht, dass eine Strukturierung nur noch durch die kugelförmigen Mikrosilikateilchen erfolgt (siehe Abb. 13 – vgl. Absatz 4).

Hochauflösung im Low-Vacuum Modus

Der Oberflächenkontrast von unbeschichteten Proben kann dann verbessert werden, wenn mit sehr geringen Beschleunigungsspannungen (low-kV) mikroskopiert wird. Das Ziel der Abbildung und Analytik bei geringen Beschleunigungsspannungen ist das Erreichen eines besseren lateralen und Tiefenauflösungsvermögens, das durch die gegenüber höheren Energien um mehr als eine Größenordnung niedrigere Elektronenreichweite bewirkt wird. Das hochauflösende Mikroskopieren im low-kV Modus war bisher jedoch nur im Hochvakuum möglich.

Im Low-Vacuum (Kammerdruck bis ca. 2,6 mbar) und ESEM Modus konnte aus den verschiedensten Gründen, wie Elektronenstreuung, Verstärkung im Gasraum, verfügbare Detektoren usw., keine hochauflöste Abbildung erreicht werden. Durch die Entwicklung des Nova NanoSEM der FEI Company steht jetzt allerdings ein Elektronenmikroskop zur Verfügung, das in einer Wasserdampfatmosphäre bis zu einem Druck von 1,3 mbar das hochauflösende Mikroskopieren im Low-kV Modus ermöglicht.

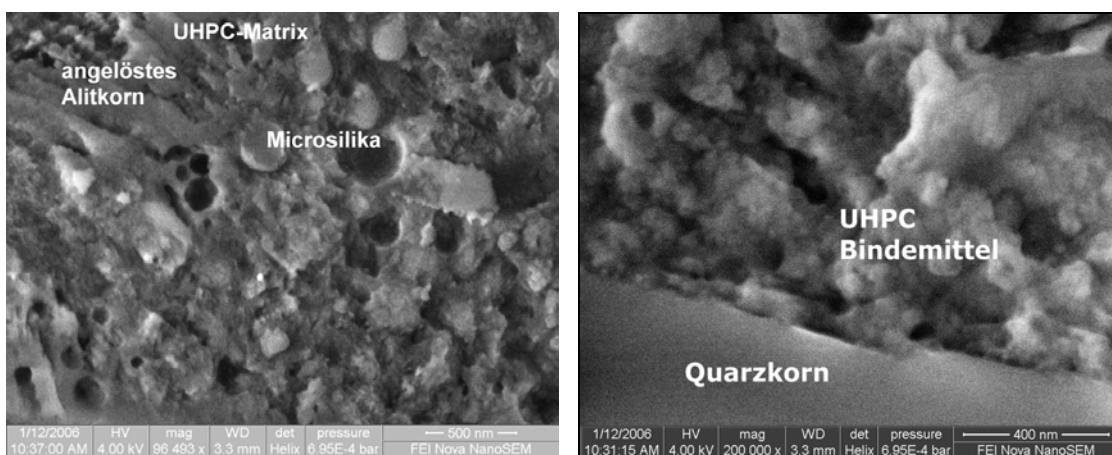


Abb. 14: wie Abb. 13 aber hochauflöste Abbildung im Low-Vacuum Modus des Nova NanoSEM bei $U_0 = 4 \text{ kV}$ mit Helix-Detektor

Abb. 15: wie Abb. 14: Low-Vacuum Modus des Nova NanoSEM bei $U_0 = 4 \text{ kV}$ mit Helix-Detektor – Interface: Bindemittel - Gesteinskorn

Dies wurde durch die Kombination eines ultrahochauflösenden FE-SEMs mit der ESEM-Technik und die Entwicklung eines bei niedrigem Kammerdruck hochauflösend abbildenden Detektors (so genannter Helix Detektor) erreicht. Mit diesem Mikroskopotyp

ist es jetzt möglich, die Anregungsbedingungen so zu wählen, dass an unbeschichteten Proben sowohl für die kontrastreiche Abbildung als auch die Ortsauflösung im mikroanalytischen Bereich die optimalen Voraussetzungen geschaffen werden können. Mit diesem Abbildungsmodus können jetzt bei Ultrahochauflösung Strukturen sichtbar gemacht werden, die mit der konventionellen Mikroskopie und im ESEM-WET Modus nicht evident sind. Wie die Abbildungen 14 und 15 im Vergleich zu den Abbildungen 11 - 13 zeigen, ist das Mikroskopieren mit optimierter Elektronenenergie besonders auch dann von Vorteil, wenn sich extrem dichte Gefüge wie beim ultrahochfesten Beton (UHPC) ausbilden.

Hochaufgelöste Abbildung mittels RückstreuElektronen

Eine weitere Möglichkeit der Visualisierung ultradicker Gefüge bei gleichzeitiger Möglichkeit der Anwendung der Elektronenstrahlmikroanalyse ist die Abbildung mittels RückstreuElektronen (BSE). Moderne Detektoren erlauben die hochaufgelöste Abbildung an Anschliffpräparaten bei Beschleunigungsspannungen zwischen 4 und 10 kV. Es kann im Topographie- (Oberflächenstruktur) und Compositionskontrast (Differenzierung von Phasen bzgl. ihrer mittleren Ordnungszahl) abgebildet werden. Die Abbildungen 16 und 17 zeigen derartige Aufnahmen im Compositionskontrast bei unterschiedlichen Hydratationszeiten. Aufgrund der vergleichsweise geringen mittleren Ordnungszahl der Mikrosilikakugeln von 10,8, können sie deutlich in der UHPC-Matrix nachgewiesen werden. Nach einer Reaktionszeit von 4 Tagen zeigt das in Abbildung 16 abgebildete Klinkerkorn auch im Alit-Bereich nur marginale sowie heterogene



Abb. 16: (Hydr. 4 d) Interface: Klinkerkorn (Alitphase leicht angelöst) – UHPC Matrix (Hydratationsprodukte und Mikrosilika)

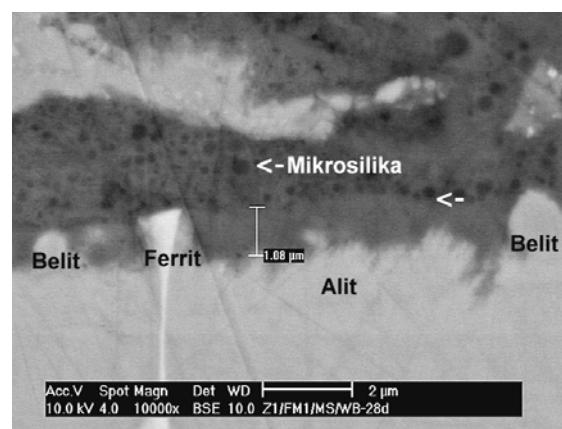


Abb. 17: Interface: Klinkerkorn – Matrix (Hydr.: 28 d) die nur geringfügig reagierten Phasen Belit und Ferrit sowie Mikrosilika bilden die ehemalige Klinkerkornoberfläche ab

Lösungserscheinungen. Dagegen erscheint das in Abbildung 17 darstellte Klinkerkorn im Alit-Bereich in stark angelöster Form. Die reaktionsträgeren Klinkerphasen Ferrit und Belit zeichnen sich dagegen bzgl. der ehemaligen Klinkerkornoberfläche, die auch durch die aufliegenden Mikrosilikateilchen dekoriert wird, deutlich ab.

Da gleichzeitig zur hochaufgelösten Abbildung mittels RückstreuElektronen im Compositionskontrast auch die Möglichkeit der chemischen Analyse an Objekten mit einer definierten Oberflächengeometrie bei niedriger Elektronenenergie besteht, stellt diese Methodenkombination eine weitere wichtige Informationsquelle bei der Untersuchung extrem dichter Gefüge dar.

Sind die bei der Hydratation von Portlandzement gebildeten nanoskaligen C-S-H Phasen kristallin?

Die bei der Hydratation im Portlandzementsystem gebildeten C-S-H Phasen wurden lange Zeit als gelartig beschrieben, wobei der Gelbegriff nicht nur auf die Gefügeausbildung bzw. Morphologie sondern auch auf den Ordnungszustand der Phasen selbst bezogen wurde; d. h. gelartig impliziert hier, dass diese Phasen keine Fernordnung aufweisen und somit als amorph zu betrachten sind. Erst durch Elektronenbeugungsaufnahmen im Cryo-TEM konnte eindeutig die Kristallinität der C-S-H Phasen nachgewiesen werden /7/. Weiterhin wurden C-S-H Phasen mit den unterschiedlichsten Morphologien von röllchen- bis noppenförmig beschrieben /8/. Dagegen zeigen ESEM-FEG Untersuchungen, dass die bei der Hydratation von Portlandzement aus der Reaktion von Alit und Belit gebildeten C-S-H Phasen im nativen Zustand immer eine einheitliche Morphologie besitzen.

Die ESEM-Abbildungen zeigen deutlich, dass sich nanoskalige C-S-H Phasen mit spitznadeligem Habitus bilden, die ein gerichtetes eindimensionales Längenwachstum zeigen. Der Faserdurchmesser liegt im Bereich zwischen 20 und 50 nm während die Faserspitzen Durchmesser von kleiner 10 nm aufweisen. Bei ungestörtem Wachstum können die Fasern eine Länge von mehreren Mikrometern erreichen /1/. Aus Analysen mit dem Energiedispersiven Spektrometer im Low-Vacuum Modus des ESEM geht hervor, dass für die oben beschriebenen Phasen eine chemische Zusammensetzung von $C_{1,7}SH_2$ angegeben werden kann. C-S-H Phasen in dünnplattiger Form konnten nur in stark verdünnten Mischungen (Verhältnis Wasser zu Feststoff von 100 bis 1000: 1) beobachtet werden. Alle weiteren in der Literatur /9/ beschriebenen C-S-H Phasen abweichender Morphologie konnten auf Präparationsartefakte, Strahlschäden und inadäquate Abbildungsbedingungen sowie die Ausbildung von Kristallaggregaten zurückgeführt werden /1/.

Bei der Untersuchung von spitznadeligen C-S-H Phasen mit dem Röntgendiffraktometer ist im Allgemeinen keine Kristallinität nachweisbar. Nur unter bestimmten Umständen z.

B. nach sehr langer Hydratationszeit und bei freiem Wachstum der C-S-H Phasen können rudimentäre Peaks mit starker Reflexverbreiterung registriert werden, weshalb sich in heutiger Zeit für Strukturbeschreibung der C-S-H Phasen der Begriff „röntgenamorph“ eingebürgert hat. Wichtig ist, dass die Bezeichnung amorph nur bei gleichzeitiger Angabe des Messverfahrens sinnvoll ist. Neben Gitterverzerrungen beeinflusst die Kristallgröße wesentlich die Halbwertsbreite der Reflexe. Bei der Untersuchung mittels Röntgenstrahlung, z. B. Cu-K α Strahlung mit einer Wellenlänge von 154 pm, macht sich der Korngrößeneinfluss ab 100 nm stark bemerkbar. Dagegen ist bei der Elektronenbeugung die Wellenlänge der Elektronen um zwei Zehnerpotenzen kleiner. Die de Broglie Wellenlänge in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) mit 200 kV Beschleunigungsspannung liegt bei 2,7 pm. Aus diesem Grund können mit der Elektronenbeugung feinkristalline Substanzen auch dann noch identifiziert werden, wenn die Röntgenmethode versagt. Außerdem ist bei der Elektronenbeugung die Beugungsintensität aufgrund der starken Wechselwirkung der Elektronen mit dem Potenzialfeld der Atomkerne etwa um den Faktor 10^8 größer als bei Röntgenstrahlung.

Aus diesen Gründen sollte es mit der Methode der Elektronenbeugung möglich sein, eine eindeutige Aussage darüber zu treffen, ob die bei der Hydratation von Portlandzement gebildeten C-S-H Phasen kristallin sind oder nicht. Der mit dem ESEM beobachtete immer gleiche Habitus dieser Phasen deutet schon indirekt darauf hin, dass ein gewisses Ordnungsprinzip vorhanden sein muss, das über die Nahordnung hinausgeht. Vielfältige in der Literatur beschriebene Elektronenbeugungsexperimente an C-S-H Phasen zeigten bisher jedoch nur amorphe Beugungsmuster /10, 11/. Aus vergleichenden Untersuchungen mit dem ESEM ist aber bekannt, dass die C-S-H Phasen besonders im Hochvakuum sehr empfindlich auf Elektronenbeschuss reagieren und durch die Elektronenstrahlung charakteristische Strahlschäden hervorgerufen werden können. Aus diesen Untersuchungen wurde die Überlegung abgeleitet, dass erst durch die Untersuchungsmethode selbst bei zu hoher Elektronendosis die Kristallinität des Messobjekts zerstört wird, d. h die C-S-H Phasen „amorphisiert“ werden.

Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop haben gezeigt, dass die bei der Portlandzementhydratation gebildeten spitznadeligen C-S-H Phasen ab einer Elektronendosis von ca. $1,5 \times 10^2$ e/ \AA^2 (dies entspricht einer Ladungsdichte von $2,4 \cdot 10^{-3}$ C/cm 2) zerstört werden, wenn die Probe bei Raumtemperatur untersucht wird /7/. Wird die Probe während der Untersuchung mit flüssigem Stickstoff gekühlt (z. B. auf ca. –175 °C, Cryo-TEM), so wird die Stabilität der C-S-H Phasen deutlich erhöht. Es kann mit einer Elektronendosis von bis zu $2,4 \times 10^3$ e/ \AA^2 , also etwa eine Größenordnung höher als bei der ungekühlten Probe, gearbeitet werden (siehe Abbildung 18).

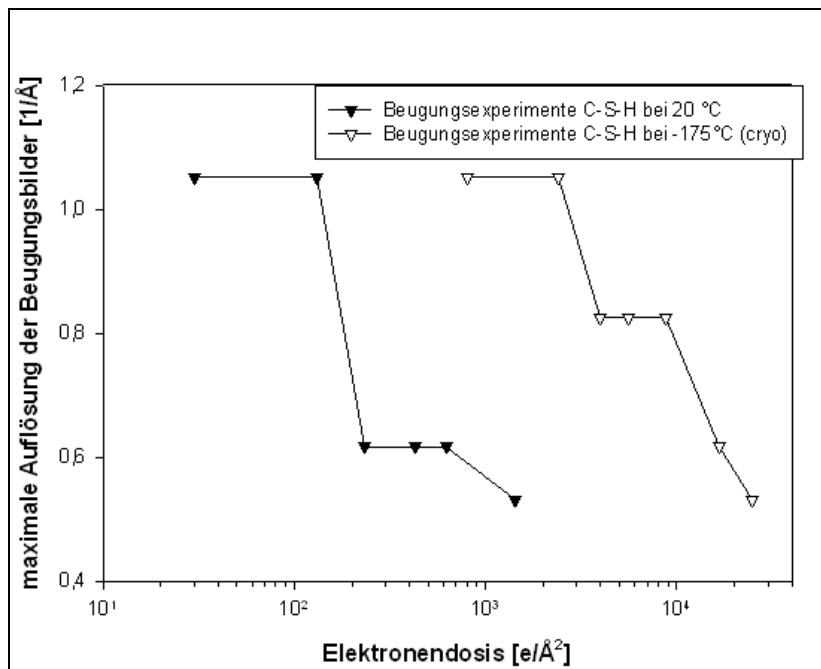


Abb. 18: modifiziertes Diagramm aus /7/: aus Elektronenbeugungsexperimenten abgeleitete Stabilität von spitznadeligen C-S-H Phasen bei Raumtemperatur und unter Cryo-Bedingungen bei -175°C

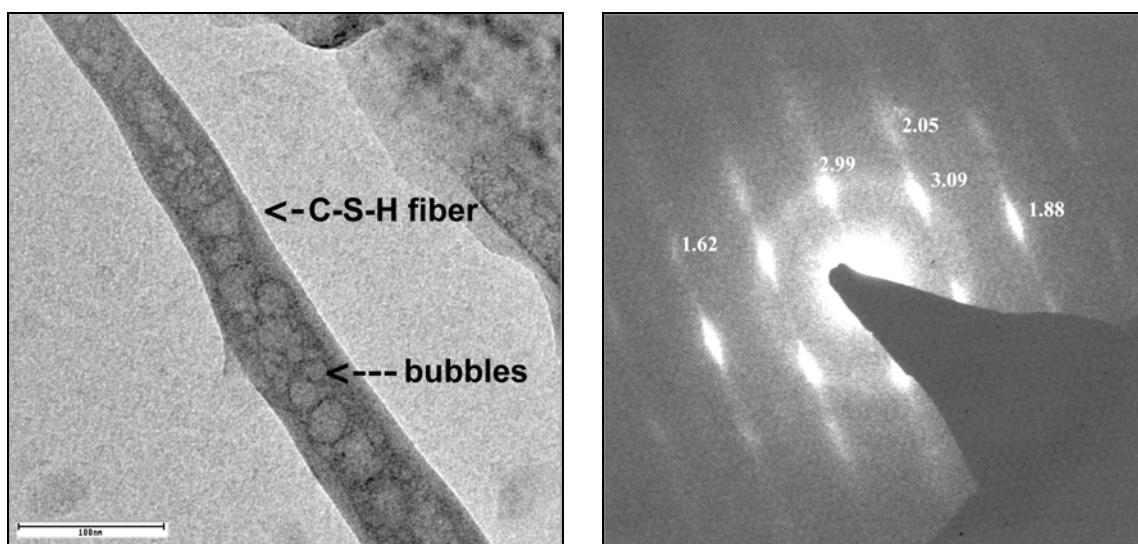


Abb. 19: TEM-Abbildung einer spitznadeligen C-S-H Phase; durch Elektronenbestrahlung zerstörte Kristallstruktur (Blasenbildung)

Abb. 20: Elektronenbeugungsaufnahme einer spitznadeligen C-S-H Phase mit Reflexen und Beugungslinien

Ist die Elektronendosis zu hoch, so kommt es zu charakteristischen Strahlschäden, wie sie auch im Rasterelektronenmikroskop beobachtet werden können (siehe Abb. 6 und 7). Im TEM äußern sich die Strahlschäden in Form von Blasen innerhalb der C-S-H Phase (siehe Abb. 19). Die Blasenbildung ist wahrscheinlich auf die Angabe von Kristallwasser als Folge der Objekterwärmung durch den Elektronenbeschuss

zurückzuführen. Diese charakteristischen Strahlschäden können auch bei deutlich geringerer Ladungsdichte besonders an Objekten mit einem hohen Anteil an Kristallwasser, z. B. Ettringit, beobachtet werden /1/.

Untersucht man C-S-H Phasen im Cryo-TEM bei geringer Elektronendosis, so erhält man Beugungsbilder von einzelnen C-S-H Phasen, die deren Kristallinität eindeutig beweisen. Die Abbildung 20 zeigt als Beispiel ein Elektronenbeugungsbild mit den einzelnen Reflexen zugeordneten Gitterabständen und mit kontinuierlich durchlaufenden Beugungslinien, die auch an Tobermorit-Nadeln beobachtet wurden /12/. Die Beugungsbilder wurden mit Hilfe eines Goldpräparats kalibriert.

Zusammenfassung:

Durch die Kombination verschiedener hochauflösender elektronenoptischer Techniken kann eine beträchtliche Steigerung der Informationstiefe erreicht werden.

Durch die Modifikation des Systems Peltiertisch und Objekthalter konnte die Störanfälligkeit des ESEM-FEG im WET Modus gegenüber mechanischen Vibrationen und akustischen Schwingungen soweit minimiert werden, dass jetzt auch Abbildungen von Objekten im „close to native“ Zustand im Hochauflösungsbereich möglich sind. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass bei Nutzung eines Mikroskoptyps der Bezeichnung Nova NanoSEM auch im Low-Vacuum Modus bei niedriger Beschleunigungsspannung hochauflösendes Mikroskopieren möglich ist. Dies ist besonders bei der Untersuchung von Objekten mit extrem dichten Gefügen wie beim ultrahochfesten Beton von Vorteil, da auch hier eine Kontrastoptimierung möglich ist.

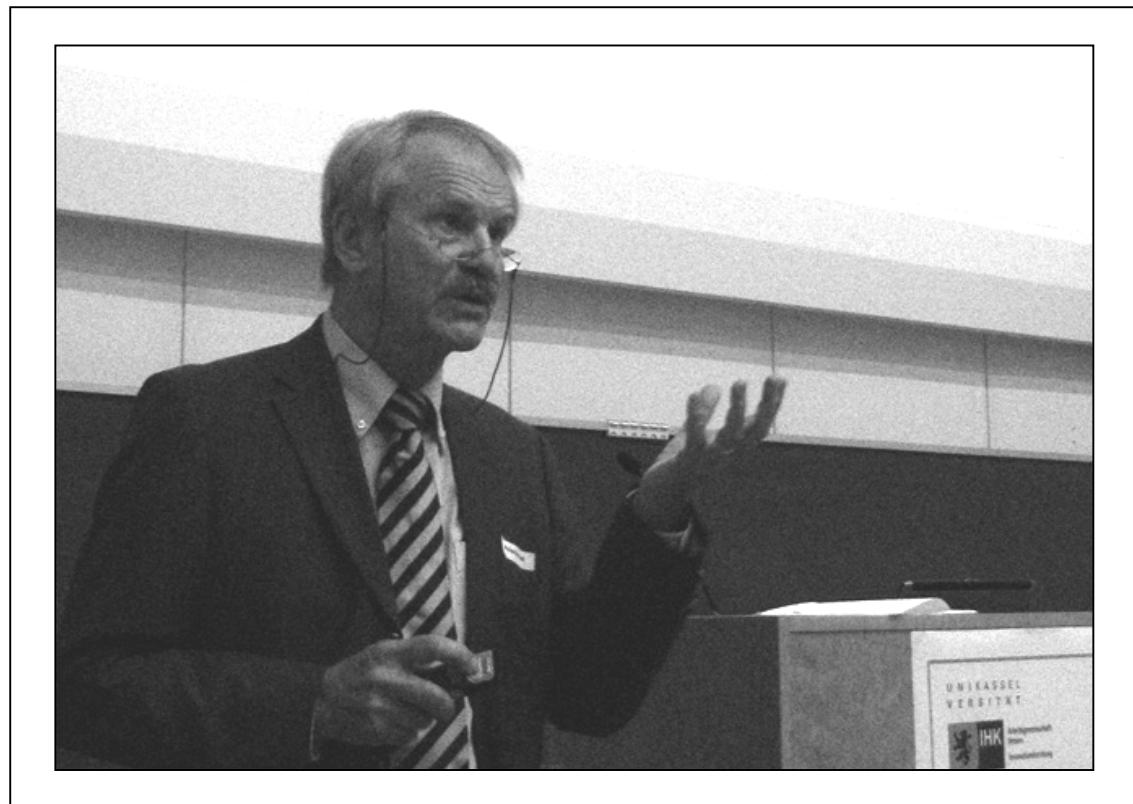
Mit dem Cryo-TEM wurden an nanoskaligen C-S-H Phasen, die sich bei der Hydratation von Portlandzement bilden, Elektronenbeugungsexperimente durchgeführt. Mit dieser Methode erhält man bei geringer Elektronendosis Beugungsbilder von einzelnen spitznadeligen C-S-H Phasen, die deren Kristallinität eindeutig beweisen. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass bei zu hoher Ladungsdichte die Kristallinität des Messobjekts durch die Untersuchungsmethode selbst zerstört wird, d. h. die C-S-H Phasen im Messprozess „amorphisiert“ werden.

Literatur:

- [1] Möser, B.: Nano-Charakterisierung von Hydratphasen mittels Rasterelektronenmikroskopie, 15 IBAUSIL, Tagungsbericht-Band 1 (2003) S. 1-0589 – 1-0607

- [2] Schmidt, F. P.: *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*, Expert Verlag, Renningen-Maimsheim, 1994
- [3] Möser, B., Stark, J.: *High Resolution Imaging of WET Building Material Samples in their Natural State using Environmental Scanning Electron Microscope*. 11th International Congress On The Chemistry OF Cement, Durban, South Africa 11 – 16 May, 2003, CD-ROM
- [4] Reimer, L.: *Per Mausklick (fast) alles über Elektronenmikroskopie*. CD-ROM (1999)
- [5] Möser, B.; Stark, J.: *ESEM-FEG: Ein neues Rasterelektronenmikroskop für die Baustoff-Forschung*, ZKG International Nr.: 4 (52) S. 212-221 (1999)
- [6] Setzer, M.: *Das Feststoff-Porenwassersystem des Zementgels (Solid-liquid gel-system SLGS Modell)*, 16 IBAUSIL, Tagungsbericht-Band 2 (2006) S. 2-0683 – 2-0700
- [7] Rößler, C.; Stark, J; Steiniger, F.; Tichelaar, W.: *Limited-Dose Electron Microscopy Reveals the Crystallinity of Fibrous C-S-H Phases*, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 89 627-632 (2006)
- [8] Gartner, E. M.; Young, J. F.; Damidot, D. A. and Jawed, I.: *Hydration of Portland cement, Chapter three in Structure and Performance of Cements*, edited by Bensted, J. and Barnes P., Spon Press London and New York, 2nd Edition
- [9] Richardson, I. G.: *Electron microscopy of cements*. Chap. 22, S. 500 – 556, In: *Structure and Performance* (2nd ed.) by J. Bensted and P Barnes
- [10] Taylor, H. F. W.: *Cement Chemistry*, 2nd Edition. Telford Publishing, London, 1997
- [11] Grundemo, Å.: *The microstructures of cement gel phases*, Transactions of the Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, Nr. 242 (1965)
- [12] Schimmel, G.: *Elektronenmikroskopische Methodik*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1969

Michael Schmidt | Universität Kassel



Prof. Dr.-Ing. habil Michael Schmidt studierte Bauingenieurwesen an der Technischen Hochschule Hannover, Fachrichtung konstruktiver Ingenieurbau und arbeitete dort von 1973-78 als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Baustoffkunde und Materialprüfung. Von 1978 – 89 war er als Wissenschaftlicher Referent am Forschungsinstitut der Zementindustrie in Düsseldorf tätig. Schwerpunkte: Straßenbau, Faserbeton, Spritzbetonanwendung, Eisenbahnoberbau aus Beton, Umweltverträglichkeit von Beton und Entsorgung von Abfallstoffen. 1989 übernahm er die Leitung der Bauberatung und der Abteilung Umwelttechnik der Forschung, Entwicklung und Beratung (FEB) der Heidelberger Zement AG in Leimen und wurde 1993 der Leiter der zentralen Forschung, Entwicklung und Beratung in Leimen bei Heidelberg. Seit 1998 selbständiger, öffentlich bestellter und vereidigter Sachverständiger in Heidelberg. Ingenieurbüro für Bauwesen mit Schwerpunkt Baustoff- und Betontechnologie und Innovationsberatung. Seit 1999 Univ.-Professor an der Universität Kassel, Leiter des Fachgebietes Werkstoffe des Bauwesens und Bauchemie, Geschäftsführender Direktor des Instituts für Konstruktiven Ingenieurbau und der Amtlichen Materialprüfanstalt für das Bauwesen der Universität Kassel.

Nanooptimierte Hochleistungswerkstoffe für Hightech Konstruktionen

Michael Schmidt / Dietmar Stephan

Einleitung

Die Nanotechnologie gilt weltweit als eine der aufstrebenden Schlüsseltechnologien und bildet die Grundlage für die Entwicklung neuer, leistungsfähigerer Produkte und Technologien, auch und gerade bei den "traditionellen" mineralischen Baustoffen, deren Festigkeit und Dauerhaftigkeit im Wesentlichen auf nanoskaligen physikalischen, chemischen und mineralogischen Effekten beruhen.

Beton ist mit 3-4 Milliarden Kubikmetern volumenmäßig das wichtigste vom Menschen produzierte Wirtschaftsgut. Verbesserungen in diesem Bereich haben deshalb enorme technische und wirtschaftliche Auswirkungen. Nanotechnologische Entwicklungsschritte in diesem Bereich können nicht nur zu Baustoffen mit wesentlich besserer und multipler Funktionalität führen, sondern vollkommen neue, industrielle und automatisierte Verarbeitungs-, Füge- und Montagetechniken im Bauwesen nach sich ziehen.

Dabei gehen die Möglichkeiten, bestimmte Eigenschaften von Zement und Beton zu verbessern, weit über die Verwendung „klassischer“ Nanopartikel wie etwa Micro- und Nanosilica oder Nanotubes hinaus. Ziel ist es, durch ganzheitliche Ansätze die Struktur zementgebundener Stoffe auf der nanoskaligen Ebene sowohl physikalisch als auch chemisch so zu manipulieren, dass Eigenschaften erreicht werden, die bislang anderen Werkstoffen wie etwa Keramiken vorbehalten waren. Gleichzeitig können „smart concretes“ designt werden, die z.B. tragende und klimaregulierende Eigenschaften aufweisen, oder die zur Luftreinhaltung beitragen. Ein erstes Etappenziel sind Hochleistungsbetone, die nicht nur stahlähnlich fest sondern auch wesentlich widerstandsfähiger gegen Umwelteinflüsse sind als herkömmlicher Beton: Ultra-Hochfester Beton ist hierfür ein Beispiel. Daraus hergestellte Bauwerke sind filigraner

und gleichzeitig dauerhaft, sparen Rohstoffe und Energie und sind nicht teurer als übliche Bauweisen – mit einem Wort, sie sind nachhaltig.

Hintergrund Nanowerkstoffe

In Abbildung 1 sind auf einer Größenskala verschiedene Baustoffe dargestellt. Die Größenordnung reicht von wenigen Nanometern bei Nanosilica bis hin zu fertigen Bauwerken mit Kubaturen von bis zu mehreren Hundert Metern. Besonders eindrucksvolle Beispiele sind Zement und Beton. Die bei der Hydratation entstehenden Hydratphasen erreichen ihre hohe Festigkeit durch Strukturen im unteren Nanometerbereich. Das Größenverhältnis zwischen diesen feinsten Phasen und der Makrostruktur von Betonbauteilen liegt bei etwa $1:10^{10}$. Einen Eindruck von den besonderen Eigenschaften nanoskaliger Partikel wird in einem weiteren Beitrag dieses Tagungsbandes vermittelt [1]. Die zunehmende Stabilität der dispergierten Feinststoffe lässt sich auf verschiedene physikalische Phänomene wie die exponentielle Zunahme der spezifischen Oberfläche zurückführen. Dementsprechend wirken sich interpartikuläre Wechselwirkungen immer stärker auf die Eigenschaften von Feinststoff-Dispersionen aus. Über die physikalischen Effekte hinaus wirkt sich die zunehmende Oberfläche gleichzeitig auch deutlich auf die chemische Reaktivität feiner Partikel aus.

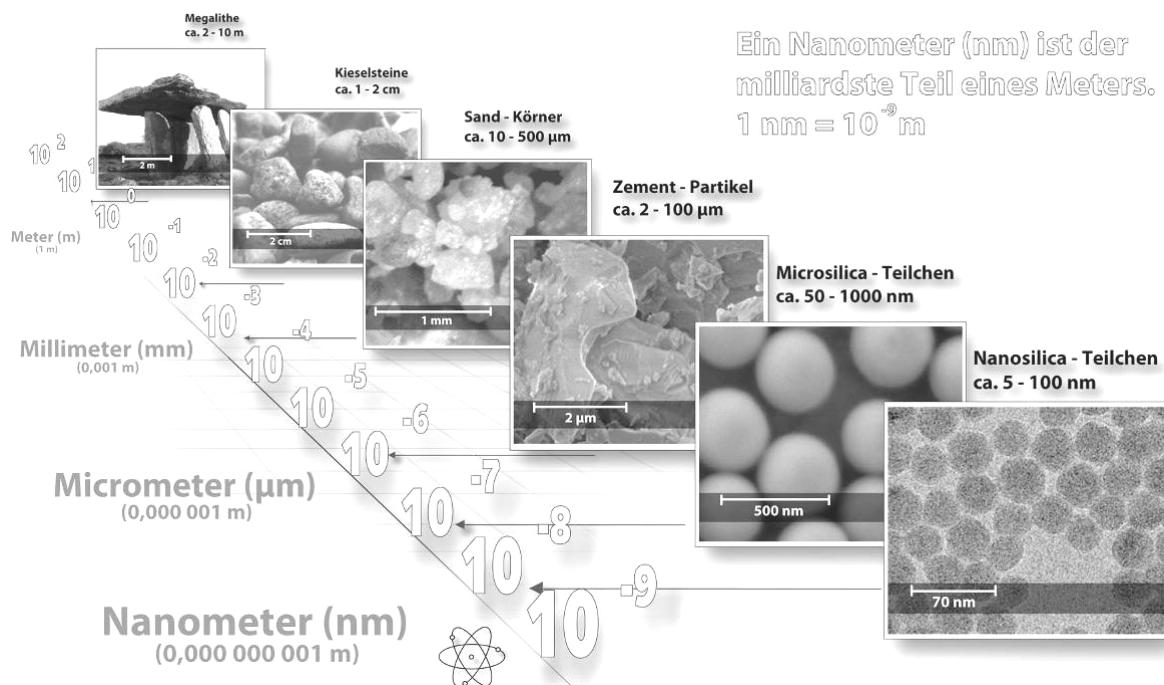


Abbildung 1: Größenskala für Materialien im Bauwesen

Bestimmung nanoskaliger Effekte

Basis für die Nutzung nanotechnologischer Optimierungsmöglichkeiten ist eine geeignete Analytik, die es ermöglicht nanoskalige Phänomene zu erkennen und unter

realen Umgebungsbedingungen zu messen. Besonders geeignet ist die Rasterkraftmikroskopie [2, 3]. Sie ermöglicht es, ein dreidimensionales Bild der Oberfläche feiner Partikel mit einer Auflösung von 0,1 bis 10 nm zu erstellen und die Topografie zu messen. Veränderungen können unter realitätsnahen Umgebungsbedingungen auch online über längere Zeit verfolgt werden.

Bestimmung von Oberflächeneigenschaften

Eine Möglichkeit, die Eigenschaften von Zement und Zementstein auf der Nanoebene zu verbessern besteht darin, in die interpartikulären Wechselwirkungen einzugreifen. Partikel interagieren miteinander über ihre Oberflächen, was sich letztlich makroskopisch z. B. in der Viskosität und Stabilität von Partikelsuspensionen und in der strukturellen Festigkeit der daraus entstehenden Festkörper widerspiegelt. Neben der Korngrößenverteilung der Partikelmischung, der Partikelform und der Oberflächenladung [2, 3] spielt für diese Interaktionen u.a. die Topographie der Partikeloberflächen eine entscheidende Rolle. In Abbildung 2 sind als Beispiele die Oberflächen von zwei typischen Zusatzstoffen für Zement und Beton – Kalksteinmehl und Quarzmehl – dargestellt. Der große Unterschied in der Oberflächenmorphologie ist deutlich erkennbar. In beiden Beispielen ist die Fläche des Bildausschnittes jeweils $100 \mu\text{m}^2$. Die "reale", 3-dimensionale Oberfläche des Kalksteinmehls ist aber mit $142 \mu\text{m}^2$ wesentlich größer als die der deutlich glatteren Oberfläche des gebrochenen Quarzmehls mit nur $102 \mu\text{m}^2$.

Eine raue Oberfläche bedeutet auch intensivere Grenzflächenreaktionen und eine geringere Beweglichkeit der Partikel in der feststoffhaltigen Suspension. Die Rauheit hat damit direkten Einfluss auf die Adsorption von Zusatzmitteln, auf die Reaktionsgeschwindigkeit reaktiver Partikel und auf die Viskosität des frischen Zementleims [4].

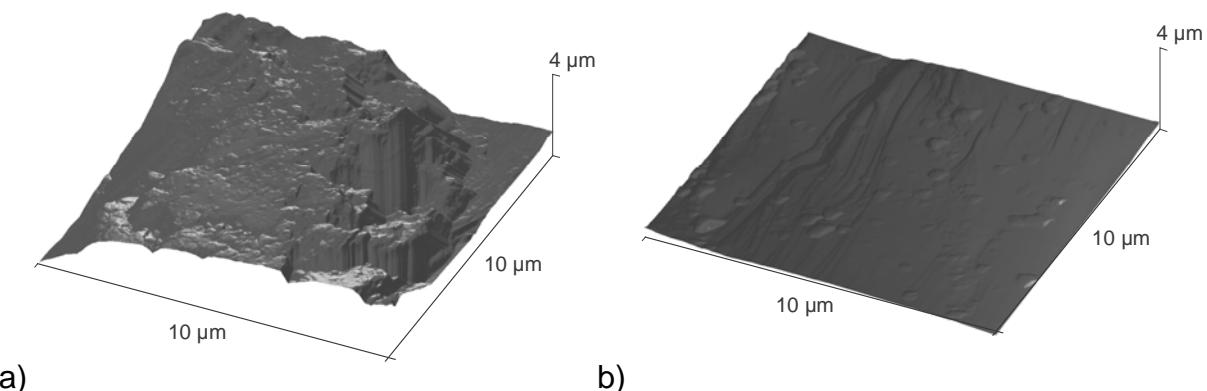


Abbildung 2: Strukturen und Oberfläche von a) Kalksteinmehl ($142 \mu\text{m}^2$), b) Quarzmehl ($102 \mu\text{m}^2$).

Hydratationsvorgänge bei Hüttensand und Zement

Das AFM bietet auch die Möglichkeit, in einer Flüssigkeitszelle Hydratationsvorgänge unmittelbar und „online“ zu verfolgen. Als Beispiel zeigt Abbildung 3 die Veränderung einer geschliffenen Hüttensandoberfläche unter Einwirkung von NaOH (1 mol/l). Im Gegensatz zur festen Reaktionsschicht nach Reaktion mit reinem Wasser war die Reaktionsschicht auf der durch NaOH aktivierten Hüttensandoberfläche so weich, dass das gebildete Gel durch die Cantilever-Spitze abgetragen werden konnte. Der Hydratationsfortschritt war hier weit weniger gehemmt als bei der Reaktion mit Wasser.

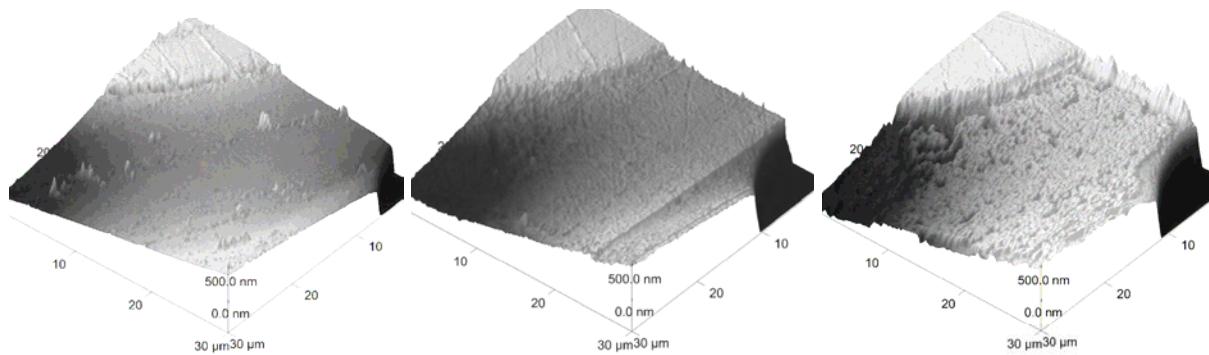


Abbildung 3: Abtrag des durch Reaktion mit NaOH gebildeten Gels auf einer Hüttensandoberfläche durch mechanische Einwirkung eines AFM-Cantilevers; links: Probe trocken, Mitte: nach 3 min, rechts: nach 1 h. (Harz im oberen Bereich als Höhenreferenz)

Ähnliche Bilder können auch von der unmittelbaren Anfangshydratation auf der Oberfläche von Zementpartikeln gewonnen werden (siehe [1, 5]). Die Rasterkraftmikroskopie ermöglicht es darüber hinaus auch, die Kräfte zwischen Partikeln und so z.B. die Wirkung desagglomerierender Zusätze bei unterschiedlichen mineralischen Feinstoffen mit unterschiedlicher Oberflächenladung direkt zu messen. Derzeit laufen entsprechende Untersuchungen, um Erkenntnisse zur weiteren Optimierung von Fließmitteln und zur gezielten Auswahl von Feinstoffen als Betonzusatzstoffe zu gewinnen.

Möglichkeiten zur nanobasierten Optimierung von Baustoffen

Die Betontechnologie hat gerade im letzten Jahrzehnt erhebliche Fortschritte gemacht. Abbildung 4 zeigt, dass sie in der Regel auf die Entwicklung neuer, leistungsfähiger Betonzusatzmittel – in erster Linie LP-Bildner und Fließmittel – auf die Einführung von Zusatzstoffen wie Flugasche und Microsilica und auf neue Zemente zurückzuführen sind. Vieles davon beruht bis heute auf empirischen Erfahrungen und – abgesehen etwa von neuen Hochleistungsfließmitteln und Feinstzementen – weniger auf gezielter Entwicklung. Vielfach fehlen noch die wissenschaftlichen Grundlagen, um gezielt Stoffe mit definierter Leistung zu entwickeln, oder um gezielt in die äußerst komplexe, zeit- und umweltabhängige Nano- und Mikrostruktur zementgebundener Werkstoffe eingreifen zu können.

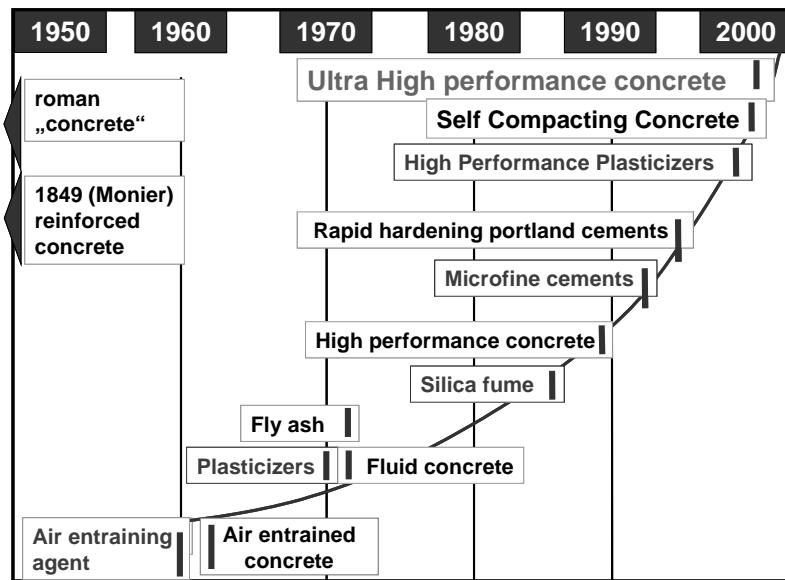


Abbildung 4: Zeitliche Entwicklung bei der Herstellung von Beton

Beeinflussung der Nano- und Mikrostruktur des Zementsteins

Das Hydratationsprodukt des Zementes ist seit jeher ein Werkstoff mit nanoskopischen Strukturen - und in seiner zeitlich veränderlichen physikalisch-chemischen Wechselwirkung sicherlich einer der komplexesten "Nanobaustoffe" überhaupt.

Die Festigkeit und Dauerhaftigkeit hydraulisch gebundener Baustoffe beruht bekanntermaßen auf einer dichten Nano- und Mikrostruktur aus feinkristallinen oder röntgenamorphen mineralischen Phasen – im Wesentlichen Calcium-Silikat-Hydraten (C-S-H) – deren Wachstum bei Kontakt mit Wasser auf der Oberfläche der Zement- oder ggf. anderer reaktiver Feinpartikel beginnt. Je dichter und poreärmer der "Filz" aus kristallinen Phasen ist, der sich im Laufe der Hydratation bildet, umso dichter ist das Gefüge des erhärteten Werkstoffes. Die Dichtigkeit und ihr zeitlicher Verlauf hängen dabei im Wesentlichen von zwei Größen ab: Einerseits spielt das Hydratationspotenzial des Bindemittels eine wesentliche Rolle, das in erster Linie von der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung und der reaktiven Oberfläche (Grenzfläche) bestimmt wird. Andererseits bestimmt das Wasser-Feststoff-Verhältnis des Leims den Partikelabstand und somit die Beweglichkeit der Partikel im frischen, verarbeitungsfähigen Zustand sowie die (Kapillar-)Porosität des erhärteten Baustoffs.

Beide Einflüsse hängen wiederum direkt oder indirekt von der physikalischen Kornpackung aller feinen Partikel ab: Je dichter ihre physikalische "Ausgangspackung" ist, umso kleiner sind die Hohlräume und die Partikelabstände, die – wie in Abbildung 5 erläutert – im frischen Zustand von Wasser, anschließend durch Reaktionsprodukte überbrückt und gefüllt werden müssen. Hierbei spielt – wie dies beim Grobkorn des Betons schon immer beachtet wird – die für eine dichte Packung günstige Kornzusammensetzung der mikro- und nanofeinen Partikel die dominierende Rolle, ergänzt durch Einflüsse der Kornform, der Korntextur und – wiederum – der

Agglomerationskräfte [4, 6]. Es ist bereits heute möglich, die Kornzusammensetzung auch im Micro- und Nanobereich rechnerisch und experimentell zu optimieren, indem z. B. zusätzlich zum Zement gezielt Gesteinsmehle "passender" Feinheit, Korngrößenverteilung und in einer auf die Hohlräume zwischen den Zementpartikeln abgestimmten Menge zugegeben werden.

Eine besondere Rolle spielt dabei mikro- und nanofeines SiO_2 in Form des Silikastaubes (auch Microsilica) oder Nanosilica. Aufgrund ihrer extremen Feinheit füllen sie auch feinste Hohlräume und binden aufgrund der sehr hohen spezifischen Oberfläche von mehr als $100.000 \text{ cm}^2/\text{g}$ zugleich Überschusswasser. Als "reaktiver Füller" reagieren sie mit dem bei der Zementhydratation freigesetzten Portlandit zu zusätzlichen C-S-H-Phasen, die das Gefüge des Zementsteins noch dichter und fester werden lassen.

Beim Silikastaub handelt es sich derzeit noch um ein industrielles Nebenprodukt, dessen chemische Zusammensetzung, Korngröße und -verteilung durchaus Schwankungen unterliegen. Eine zusätzliche Verbesserung ist durch gezielt hergestellte synthetische Nanopartikel aus SiO_2 denkbar, die zudem eine genau vorgegebene klassierte Korngröße und -verteilung aufweisen. Damit könnte – wenn das Problem der Dispergierung gelöst ist – auch die Packungsdichte der Partikel unter $2 \mu\text{m}$ noch gezielter gesteuert werden.

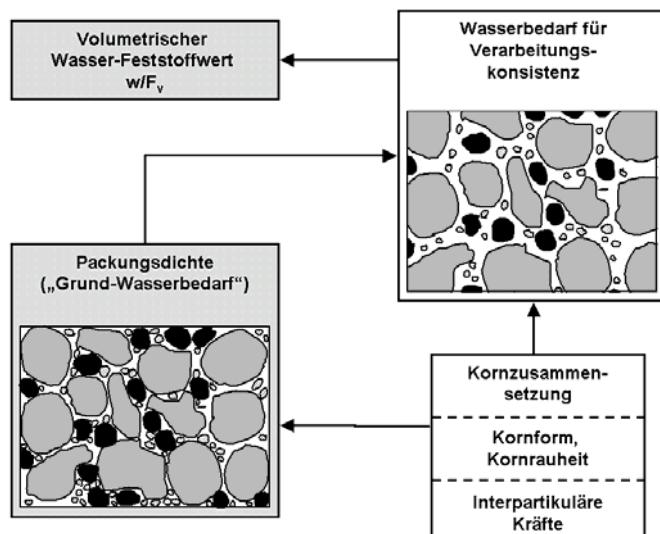


Abbildung 5: Einfluss der Kornpackung auf den Wasserbedarf und die Gefügedichtigkeit

Wie sich die Optimierung der Packungsdichte und die Zugabe größerer Mengen an Silikastaub auf das Gefüge von Beton konkret auswirken, ist besonders am UHPC zu erkennen. Nachteilig für das Langzeitverhalten von Beton sind im Allgemeinen insbesondere die flüssigkeits- und gasführenden Kapillarporen mit einem Porenradius zwischen 30 nm und $10 \mu\text{m}$, wie sie in Abbildung 6 beim Normalbeton und auch beim Hochfesten Beton (HPC) zu erkennen sind.

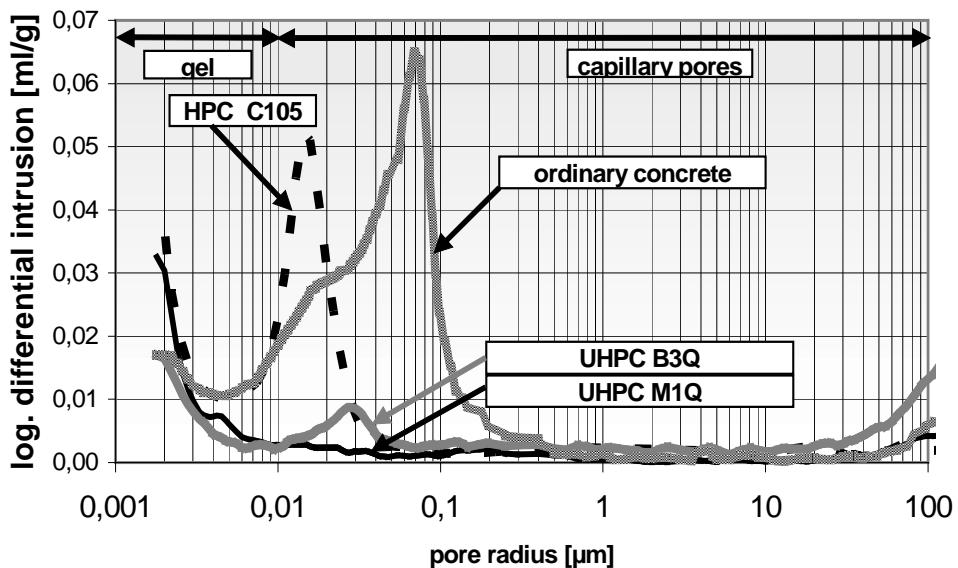


Abbildung 6: Vergleich der Porenverteilung unterschiedlich dichter Betone mit und ohne Silikastaub und Kornoptimierung des Feinkorns.

Abbildung 7 zeigt, dass sich ohne Partikeloptimierung in den dann größeren Poren wenig vernetzte langnadelige C-S-H-Phasen bilden. Beim Ultra-Hochfesten Beton (UHPC) wird die Nano- und Mikrostruktur im Partikelgrößenbereich unter 0,125 mm dagegen durch unterschiedlich feines Gesteinsmehl und etwa 100 bis 250 kg Microsilica je m³ Beton gefüllt und der effektive Wasser-Zementwert wird auf rd. 0,20 verringert. Der Wachstumsraum für ausgeprägt kristalline Phasen fehlt und die Struktur erscheint – wie Abbildung 7 ebenfalls zeigt – fast keramisch dicht. Die Druckfestigkeit steigt auf 150 – 250 N/mm² an, wovon etwa 30 bis 50 N/mm² allein auf die höhere Packungsichte zurückzuführen sind.

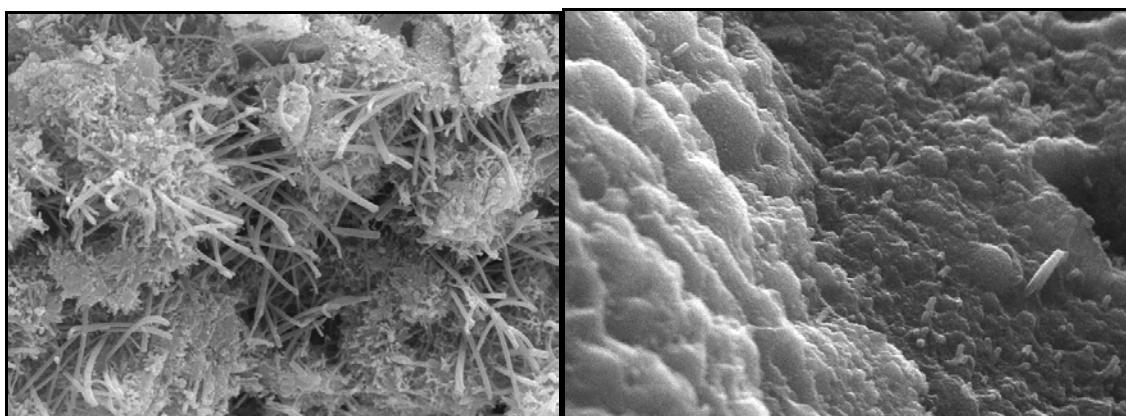


Abbildung 7: REM-Bilder der Mikrostruktur eines Normalbetons C 30/37 (links, Bildbreite 23 μm) und eines partikeloptimierten UHPC (rechts, Bildbreite 7 μm)

Das dichte Gefüge bewirkt auch, dass UHPC wesentlich unempfindlicher gegen äußeren Angriff z.B. durch Chloride, betonschädliche Flüssigkeiten und gegen Carbonatisierung ist. Auch diese Eigenschaften lassen sich noch weiter verbessern, wenn statt handelsüblichem Silikastaub synthetische, kornoptimierte SiO₂-Partikel und

Nanosilica verwendet werden. Es ist dann denkbar, dass mit anorganisch-mineralischen Bindemitteln kalt verarbeitete Werkstoffe mit keramischen Eigenschaften entwickelt werden, die nicht nur fest und zugleich duktil sondern z.B. auch unempfindlich gegen Säure sind.

Ultra-Hochfester Beton ermöglicht es, sehr nachhaltig zu Bauen. Die sehr hohe Festigkeit führt bei stoffgerechter Bemessung und Konstruktion zu weit filigraneren und damit rohstoff- und energiesparenden Bauteilen und Bauwerken. Ein Beispiel ist die Gärtnerplatzbrücke in Kassel [7, 8]. Hier wurden Prinzipien des Leichtbaus berücksichtigt, wie sie nahezu perfekt z.B. im Flugzeug oder Fahrzeugbau angewendet werden: möglichst wenig, aber hochwertiges Material verwenden und die nötige Steifigkeit und Tragfähigkeit durch eine optimale Formgebung der tragenden Elemente zu erreichen. Eine Ansicht der Kasseler Brücke ist in *Abbildung 8* dargestellt. Ein 3-dimensionales Stahlfachwerk wurde stahlbaumäßig mit äußerst filigranen Obergurten (Längsträgern) aus vorgespanntem UHPC verbunden. Letztere sind zwischen 12 und 36 m lang – bei einem Querschnitt von nur $30 \cdot 40$ cm! Sie wurden im Beton-Fertigteilwerk vorgefertigt und mit dem Fachwerk verschraubt, wobei die gerade betonierten 36 m langen Träger des Brückenmittelteils sogar noch um 40 cm gebogen wurden, um sie dem Verlauf des Fachwerkgebogens anzupassen.



Abbildung 8: Blick auf die Gärtnerplatzbrücke in Kassel

Der neue, sehr gefügedichte partikeloptimierte Beton ließ noch eine weitere Innovation zu: Die ebenfalls vorgefertigten, $5 \cdot 2$ m großen und trotz einer Bemessungslast von 60 kN nur min. 8 cm dicken UHPC-Platten der Fahrbahn wurden erstmals mit einem Epoxidharzklebstoff direkt auf die Obergurte aufgeklebt. Vorausgegangen waren umfangreiche Untersuchungen zur Festigkeit und Dauerhaftigkeit der Klebeverbindungen an der Universität Kassel [9, 10]. Auf zusätzliche mechanische Verbindungselemente wurde verzichtet. Auch diese Fügetechnik ist im Flugzeug- und Automobilbau längst etabliert. Bei üblichem Beton ist sie aber wegen dessen im

Allgemeinen geringen und weniger homogenen Oberflächenfestigkeit für dauernd belastete Fugen wenig geeignet.

Wird die Nanostruktur zementgebundener Werkstoffe weiter optimiert und werden auch die Herstellverfahren leistungssteigernd angepasst – z.B. durch Extrudieren der Massen, Druck und höhere Temperatur während der Hydratation – so kann ihre Leistungsfähigkeit weiter gesteigert werden. Druckfestigkeiten bis 1.000 N/mm^2 sind nicht nur denkbar, sondern werden irgendwann auch technisch machbar sein. Im Laborversuch wurden bereits rd. 500 N/mm^2 erreicht [11].

SMART Materials – Baustoffe mit Mehrfachnutzen

Nanomaterialien spielen aber nicht nur als Mischungsbestandteil in Baustoffsystmen eine zunehmende Rolle. Ihre besonderen Eigenschaften kommen ganz besonders bei der Entwicklung von Baustoffen zum Tragen, die im Gebrauchszustand neben ihrer eigentlichen konstruktiven Aufgabe eine oder mehrere weitere Funktionen erfüllen – sogenannte "smart materials".

Ein in letzter Zeit besonders häufig genannter "Nanowerkstoff" ist nanoskaliges Titandioxid. Werden mineralische Baustoffe mit TiO_2 -Partikeln versetzt oder mit dünnen, TiO_2 -haltigen Schichten versehen, können diese als Photokatalysatoren fungieren [12, 13]. Unter dem Einfluss der ultravioletten Strahlung der Sonne und unter Beteiligung von Feuchtigkeit und Luftsauerstoff initiiert das TiO_2 Prozesse, die zum Abbau vieler organischer und teilweise auch anorganischer Luftschadstoffe führen. Auch der bereits von verschiedenen Anwendungen wie z.B. Dachziegeln bekannte "Lotus-Effekt" oberflächlich applizierter Nanopartikel wird durch TiO_2 -Partikel weiter verstärkt. Selbst größere Schmutzpartikel und photokatalytisch nicht abbaubare Substanzen lassen sich durch Wasser von den Oberflächen abwaschen. Grundlage dafür ist die Superhydrophilie von TiO_2 -Oberflächen, die ebenfalls durch UV-Licht ausgelöst wird. Durch die dabei auftretende hohe Affinität des Wassers zum Untergrund werden Schmutzpartikel durch Wasser unterwandert, vom Untergrund abgelöst und mit weiterem Wasser einfach weggespült. Beide Phänomene sind in *Abbildung 9* schematisch dargestellt. Wenn man die riesigen Fassaden und Dachflächen betrachtet, die insgesamt im Gebäudebestand zur Verfügung stehen, kann mit diesem vergleichsweise einfachen Verfahren ein nachhaltiger Beitrag zur Luftreinigung geleistet werden.

Ebenfalls zum Teil auf Nanomaterialien basierend lassen sich z.B. "smart concretes" für wärmeregulierende Fassaden und Dächer mit selbststeuernden Reflexions- und Speichereigenschaften und weitere Eigenschaftskombinationen vorstellen, die sich teilweise schon in der Entwicklung befinden.

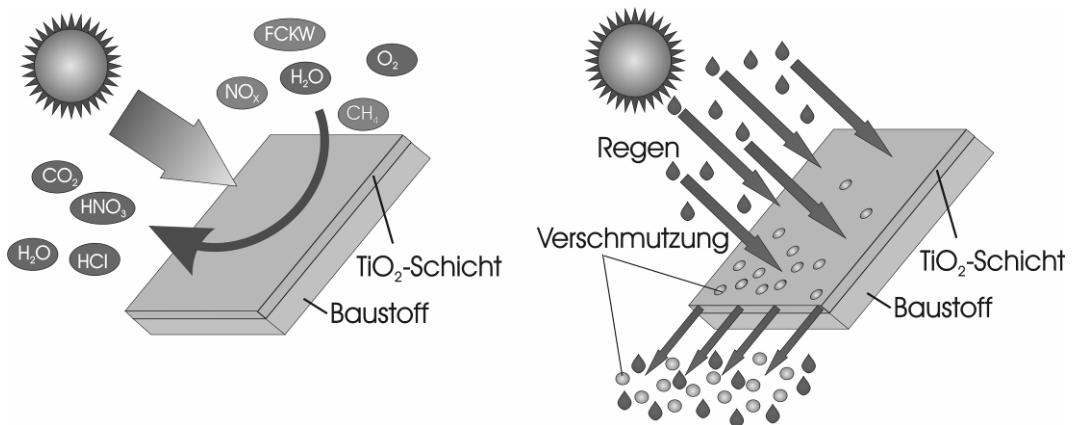


Abbildung 9: Schematische Darstellung funktionalisierter Baustoffoberflächen; links: Abbau von Luftschadstoffen durch Photokatalyse, rechts: Selbstreinigung durch Superhydrophilie

Zusammenfassung und Ausblick

Der Ultra-Hochfeste Beton ist ein erster wesentlicher Schritt hin zu materialsparenden, besonders wirtschaftlichen, qualitativ hochwertigen, dauerhaften und automatisierungsgerechten Bauweisen, die nanotechnologisch optimiert sind: Er ermöglicht filigrane, hoch belastbare und sehr maßhaltige Bauteile, die durch Kleben flächig gefügt werden können. In Verbindung mit einer angepassten Logistik wird es möglich, die in der Fabrik in größeren Serien präzise gefertigten Fertigteile „Just-in-time“ an die Baustelle zu liefern und sie dort maschinell und automatisiert zu verlegen – etwas, was in vielen anderen Industrien längst Stand der Technik ist. Diese Technologie ist mit Bauteilen aus Normalbeton bislang über einen in singulären Versuch in Japan noch nicht hinausgekommen – mit UHPC ist der Weg dagegen offen für eine derartige zukunftssichere Betonbauweise. Ebenso denkbar sind kalt verarbeitbare Hochleistungskeramiken oder duktile zementgebundene Werkstoffe mit mehr als 500 N/mm² Festigkeit nicht nur für das Bauwesen. Die Optimierung der Packungsdichte der Ausgangsstoffe des Betons bis in den Nanometerbereich und die Optimierung der Gefügeausbildung bis auf die nanoskalige Ebene sind eine entscheidende Grundlage für solche Innovationen.

Literatur

- [1] Stephan, D.; Schmidt, M.; Krelaus, R.: *Partikeloptimierung und Grenzflächenreaktionen mineralischer Baustoffe. Nanotechnologie im Bauwesen: Nanooptimierte Hightech-Baustoffe*, Kassel 2007.
- [2] Schmidt, M.; Stephan, D.; Krelaus, R.; Geisenhanslücke, C.: *Die chancenreiche Dimension im Bauwesen: Nanopartikel, nanoskopische Strukturen und Grenzflächenphänomene; Teil 1. Cement International 5 (2007) p. im Druck.*

- [3] Schmidt, M.; Stephan, D.; Krelaus, R.; Geisenhanslücke, C.: *Die chancenreiche Dimension im Bauwesen: Nanopartikel, nanoskopische Strukturen und Grenzflächenphänomene; Teil 2. Cement International* 5 (2007) p. im Druck.
- [4] Geisenhanslücke, C.: *Einfluss der Granulometrie von Feinstoffen auf die Rheologie von Feinstoffleimen. Kassel, eingereicht.*
- [5] Middendorf, B.; Vellmer, C.; Schmidt, M.: *Mikro- und Nanostrukturen anorganisch-mineralischer Baustoffe. Telekommunikation Aktuell* 58 (2004) pp. 43-49.
- [6] Schmidt, M.; Geisenhanslücke, C.: *Optimierung der Zusammensetzung des Feinstkorns von Ultra-Hochleistungs- und von selbstverdichtendem Beton. beton* (2005) pp. 224-233.
- [7] Schmidt, M.; Fehling, E.; Bunje, K.; Teichmann, T.: *Brückenfamilie aus Ultra-Hochfestem Beton in Niestetal und Kassel. Beton- und Stahlbetonbau* 101 (2006) pp. 198-204.
- [8] Schmidt, M.: *Einsatz von UHPC beim Bau der Gärtnerplatzbrücke in Kassel. beton* (2007) pp. 252-254.
- [9] Schmidt, M.; Krelaus, R.; Teichmann, T.; Fehling, E.; Herget, E.: *Kleben von UHPC-Bauteilen bei der Gärtnerplatzbrücke in Kassel. BFT International* (2007) p. im Druck.
- [10] Schmidt, M.; Krelaus, R.; Teichmann, T.; Leutbecher, T.; Fehling, E.: *Fügen von Bauteilen aus UHPC durch Kleben – Voruntersuchungen und Anwendung bei der Gärtnerplatzbrücke in Kassel. Beton- und Stahlbetonbau* (2007) p. im Druck.
- [11] Teichmann, T.; Schmidt, M.: *Influence of the packing density of fine particles on structure, strength and durability of UHPC. Ultra High Performance Concrete (UHPC), Kassel 2004*, pp. 313-323.
- [12] Stephan, D.; Wilhelm, P.: *Innovative materials using titanium dioxide – self-cleaning and photocatalytically active building material surfaces. Cement International* 4 (2006) pp. 76-85.
- [13] Wilhelm, P.; Stephan, D.: *Titandioxid für selbstreinigende Beschichtungen von Baustoffen. beton* (2007) pp. 202-205.