

3. Experimentelle Methoden

3.1. Chemische Analyse

Von sämtlichen Reinphasen lamellarer Calciumaluminathydrate wurde die chemische Zusammensetzung ermittelt (Tab.2).

Oxid / Element	Methode
CaO und Al ₂ O ₃	ICP
C und S	C-S-N-Analysator
C	in Anlehnung an EN 196 Teil 21
H ₂ O	thermoanalytisch (thermogravimetrisch)
pH-Wert	Verwendung von pH-Stäbchen der Firma Merck zur Messung in der Glove Box

Tab. 2: Spezifische Analysemethoden

3.2. IR-Spektroskopie

Die Untersuchungen wurden unter folgenden Gesichtspunkten durchgeführt:

- 1). Carbonatisierung lamellarer Calciumaluminiumhydroxisalze
- 2). Charakterisierung von Sulfonatgruppen in Hydratationsprodukten anhand des Schwingungsspektrums

Sämtliche lamellare Calciumaluminathydrate wurden an einem fouriertransformierten FT-IR Spektrometer Typ IR EQUINOX 55 der Firma BRUKER im Wellenlängenbereich 4000...400 cm⁻¹ vermessen. Die Messungen erfolgten an KBr-Preßlingen.

3.3. Röntgenographische Untersuchungen

3.3.1. Pulverdiffraktometrie

Röntgenographische Untersuchungen wurden an Bragg-Brentano Diffraktometern D5000 der Firma Siemens durchgeführt. Die Diffraktogramme wurden mit dem Softwarepaket Diffrac-AT der Firma Siemens-Socabin ausgewertet. Das Programm POWD MULT (an interactive Powder Diffraction Data Interpretation and Indexing Programm Version 2.2 by E. Wu, School of Physical Sciences, Flinders University of South Australia) wurde zur Verfeinerung von Gitterkonstanten nach der Methode der kleinsten Quadrate "Least-Squares Verfahren" verwendet.

Anwendungsbereiche:

1). Zur Phasenanalyse und Übersichtsaufnahmen von Syntheseprodukten wurden Messungen mit folgenden Einstellungen durchgeführt:

Einstellungen	Werte
Bereich 2Θ [°]	3...80
Spannung [kV]	40
Stromstärke [mA]	30
Step 2Θ [°]	0.01
Zählzeit [s]	1
Blendensystem	variabel

Phasenanalytische Untersuchungen an Zementpasten wurden mit einem Si-Einkristallprobenträger durchgeführt. Der Vorteil liegt darin, daß nur geringe Probenmengen (10mg) für die Messungen benötigt werden. Durch eine Zählzeit von 10 s und einem Step von $0.03^\circ 2\Theta$ wurden Phasenentwicklungen im Bereich von $3...20^\circ 2\Theta$ untersucht.

2). Zur Gitterkonstantenverfeinerung der Sulfonatsalze und der lamellaren Calciumaluminathydrate bei 35% r.F. wurde folgendes Programm erstellt:

Einstellungen	Werte
Bereich 2Θ [°]	3...80
Spannung [kV]	40
Stromstärke [mA]	40
Step 2Θ [°]	0.03
Zählzeit [s]	5
Blendensystem	variabel

Für Messungen an lamellaren Calciumaluminathydraten wurde die Schütträhmchenmethode eingesetzt. Die bevorzugte Anlagerung der tafelligen Kristalle und die dadurch resultierende Textur der Reflexe (00l) wurde dadurch verringert. Zu den Reinphasen wurde Si mit ($a_0 = 0.54308$ nm; 99,999 % p.a.) als innerer Standard zugemischt. Gerätebedingte Dejustierung wurde durch Einsatz eines äußeren Standards (NIST Standard Reference Material 1976) korrigiert.

3). Feuchte- und Heizaufnahmen wurden unter Verwendung eines speziellen Aufsatzes der Firma PAAR PHYSIKA durchgeführt. Präzipitate lamellarer Calciumaluminathydrate wurden nach Präparation in der Glove-Box bei 100% r.F. gemessen. Durch Spülung mit N₂ wurde eine Carbonatisierung der Phasen unterbunden. Die Trocknung der Phasen erfolgte in einem Exsikkator über gesättigten Salzlösungen (Tab.3) (EBERT, 1930 und AUER, 1992). Während den Messungen wurde der Meßraum mit Stickstoff definierter relativer Feuchte gespült. Zur Peakkorrektur wurde Si mit ($a_0=0.54308$ nm; 99,999% p.a.) als innerer Standard eingesetzt.

Relative Luftfeuchte (%)	Salze
94	Na ₂ CO ₃
86	KCl
75	NaCl
55	Ca(NO ₃) ₂
35	CaCl ₂

Tab. 3: Einstellung relativer Luftfeuchten über gesättigten Lösungen bei 25°C

4). Heizaufnahmen wurden ebenfalls mit dem Meßaufsatz der Firma PAAR PHYSIKA durchgeführt. Zur Überprüfung und Kalibration der Heiztemperatur wurden zwei Metalle Gallium (99.99%) und Zinn (Gerätestandard Seiko) bis zur jeweiligen Schmelztemperatur aufgeheizt. Die eingestellten Temperaturwerte wurden auf die Schmelztemperaturen korrigiert. Die Temperaturschritte lagen zwischen 3...10 K. Zwischen den Messungen wurde die Temperatur für sieben Minuten konstant gehalten.

3.4. Thermoanalyse

Für sämtliche Messungen wurden ein Thermoanalysesystem TG/DTA 320 U, eine DSC 220 und eine DSC 120 der Firma SEIKO INSTRUMENTS eingesetzt.

1) Thermogravimetrische Untersuchungen wurden zur Ermittlung des Gewichtsverlustes reiner Sulfonathydratverbindungen und lamellarer Calciumaluminathydrate eingesetzt. Anhand der Auswertung der Gewichtsverluste konnte der Entwässerungsbeginn qualitativ ermittelt werden. Mittels TG/DTG konnte der Entwässerungsprozeß von Sulfonatsalzen und lamellaren Calciumaluminathydraten qualitativ und quantitativ bestimmt werden. Darüber hinaus wurden die Gewichtsverluste für spezifische Entwässerungsstufen selektiv analysiert. Die DSC 220 wurde zu Messungen des energetischen Charakters temperaturinduzierter Reaktionen und Bestimmung der entsprechenden Onsettemperaturen eingesetzt, wobei durch ein verbessertes Auflösungsvermögen parallel ablaufende Entwässerungsreaktionen entzerrt werden konnten.

Folgende Meßparameter wurden an den Thermoanalyse- und DSC-Geräten eingestellt:

Einstellungen	Werte
Anfangstemperatur [°C]	25
Endtemperatur [°C]	30...400
Heizrate [K/min]	1...5
Schutzgas	N ₂ , Luft

2). Unter Verwendung des DSC 120 Gerätes wurden Serienmessungen an hydratisierten Zementpasten mit Additivzumischungen durchgeführt. Durch Integration der Fläche der Wärmepeaks wurden semiquantitative Untersuchungen zur Kinetik des Hydratationsverhalten der Pasten durchgeführt. Folgende Meßparameter wurden für diese Messungen gewählt:

Einstellungen	Werte
Kalibrationstemperatur [°C]	30
Kalibrationszeit [min]	10
Anfangstemperatur [°C]	30
Endtemperatur [°C]	520
Heizrate [K/min]	10
Schutzgas	Luft

3.5. Zementtypische Untersuchungsmethoden

3.5.1. Bestimmung der Mahlfeinheit.

Zur Messung der spez. Oberfläche (EN 196 Teil 6, 1989) an einem CEM I 32,5R der Firma Dyckerhoff wurde das Blainegerät verwendet. Diese Methode ist ein vergleichendes Verfahren auf der Basis von Normsubstanzen (Quarzpulver mit unterschiedlichem Aufmahlungsgrad). Die spez. Oberflächen der Zemente wurde nach folgendem Prinzip gemessen.

Nach Präparation des Zementbettes mit definiertem Volumen $m=V \cdot \rho \cdot (1-e)$, wurde die Durchströmbarkeit eines definiert verdichteten Zementbettes gemessen. Die spez. Oberfläche S wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$S = K / \rho \cdot (\sqrt{e^3}) / (1 - e) \cdot (\sqrt{t}) / (\sqrt{0,1} \cdot \eta)$$

m =Masse der zu messenden Substanz

V =Volumen des Zementbettes [cm^3]

K =Gerätekonstante

e =Porosität des Zementbettes

t =gemessene Zeit [s]

ρ =Dichte des Zementes [g/cm^3]

η =Viskosität der Luft bei Prüftemperatur [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]

3.5.2. Bestimmung der Erstarrung

Die Erstarrung der Zementpaste wurde nach den Vorgaben der EN 196 Teil 3 gemessen.

Sulfonsäuren wurden in gelöster Form über das Anmachwasser zugemischt. Nach MEIER (1992) wurden aufgrund geringer Sulfonsäurekonzentrationen in einzelnen Versuchen mit Kunststoffringen (15 mm Durchmesser) gearbeitet.

3.5.3. Wärmeleitungs kalorimetrie

Für die Untersuchungen wurde ein Wärmeleitungs kalorimeter in isoperiboler Betriebsart verwendet (KUZEL, 1982 & 1984, PÖLLMANN et al., 1991 & 1993).

Das Gerät basiert auf einem Metallblock mit vier Meßplätzen, welches in einem isolierendem Behältnis aufbewahrt wird. Der Meßplatz besteht aus einer Kupferplatte, unter der ein Temperaturfühler, bestehend aus einem BiTe-Halbleiter, angebracht ist (Abb.2).

Ein Meßplatz ist durch die Referenz belegt. Dafür wurde ein Kupfertiegel mit einer definierten Menge an destilliertem Wasser (2 ml) verwendet. Weitere drei Meßplätze stehen zur Probenmessung zur Verfügung. Die Zementpaste kann in den Tiegel außerhalb des Gerätes mit Wasser und Zementzusatz angemacht werden, oder alternativ das Anmachwasser mit Additiv durch ein Loch im Deckel injiziert werden.

Zum direkten Vergleich der freigesetzten Wärmeströme der Zementpasten werden die Meßplätze kalibriert. Dazu wird die Wärme eines stromdurchflossenen $10\text{ k}\Omega$ Präzisionswiderstandes verwendet. Die Messungen selbst wurden in Differenz mit der Referenz durchgeführt. Dadurch konnten temperaturbedingte Schwankungen ausgeglichen werden. Über ein Digitalmultimeter der Firma PREMA 6001 wurden Wärmeeffekte der drei Meßplätze in Form von Spannungen abgegriffen und mittels einer Meßsoftware der Firma PREMA auf einem PC gespeichert. Die Daten wurden mittels eines kommerziellen Auswerteprogrammes graphisch dargestellt und ausgewertet.

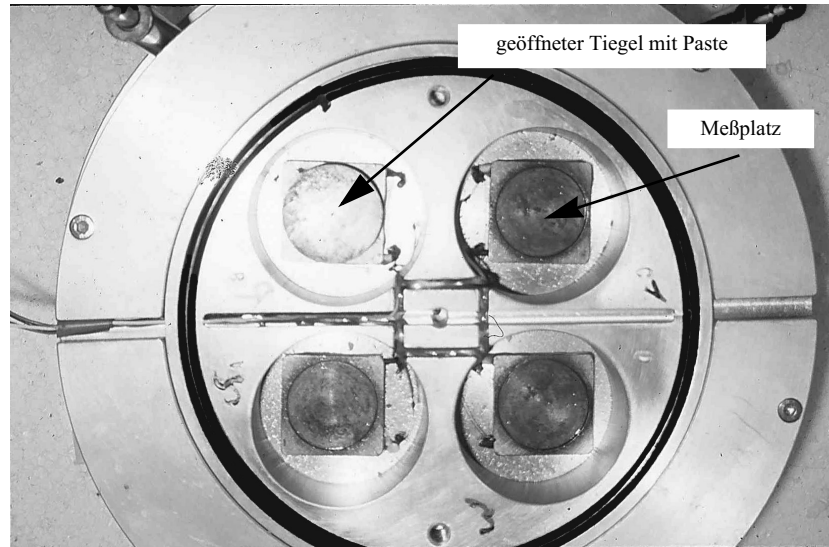


Abb.2: Kalorimeter: Aluminiumblock mit Meßplätzen und Probe

3.6. Optische Methoden

3.6.1. Polarisationsmikroskopie

Einkristalle der Verbindungen $[\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{OH})_6)^+[\text{C}_7\text{H}_7\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-]$, $[\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{OH})_6)^+[\text{C}_8\text{H}_9\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-]$ und $[\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{OH})_6)^+[\text{C}_9\text{H}_{11}\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]^-]$ wurden mit einem Forschungsmikroskop der Firma LEITZ untersucht. Unter gekreuzten Polarisatoren wurde der optische Charakter bestimmt, welcher zur Symmetriestimmung der Einkristalle besonders wichtig war. Die Oberflächenbeschaffenheit und der Kristallhabitus wurden im Hellfeld untersucht. Selektive Bestimmungen der Brechungsindizes wurden nicht durchgeführt, vielmehr eine grobe Abschätzung durch Verwendung von Immersionsmedien mit $n \geq 1.54$.

3.6.2. Rasterelektronenmikroskopie

Aufgrund der geringen Kristallitgrößen in Pasten gezüchteter lamellarer Calciumaluminathydrate wurden mit dem REM Habitus, Oberflächenform und mögliche Verwachsungen untersucht. Darüber hinaus wurden Bodenkörper zur Synthese von Reinphasen lamellarer Calciumaluminathydrate auf Nebengemengteile (Katoit, Ettringit und Portlandit) untersucht.

3.7. Präparation und Probenbehandlung

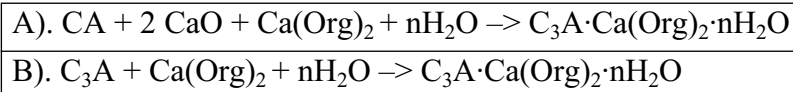
3.7.1. Lamellare Calciumaluminathydrate

Folgende Ausgangssubstanzen (Tab.4) der Reaktionsmischungen zur Untersuchung kristall-chemischer Parameter von Reinphasen und lamellarer Salze in binären Systemen wurden verwendet oder synthetisiert.

CaO	Glühen von CaCO ₃ p.a. 1 h bei 1000°C
CaO·Al ₂ O ₃	Sintern von CaO und γ-Al ₂ O ₃ bei 1300 °C 2 Tage mit zwischenzeitlichem Aufmahlen
3CaO·Al ₂ O ₃	Sintern von CaO und γ-Al ₂ O ₃ bei 1350 °C 3 Tage mit zwischenzeitlichem Aufmahlen
Al(OH) ₃ Bayerit	Verfahren nach FRICKE & SCHMÄH (1946)
C ₃ H ₇ SO ₃ H	C ₃ H ₇ SO ₃ Na·H ₂ O purum >99% FLUKA: Ionenaustauscher Dowex Monosphere C-500 H ⁺ -Form 20-50 mesh
C ₅ H ₁₁ SO ₃ H	C ₅ H ₁₁ SO ₃ Na·H ₂ O purum >97% FLUKA: Ionenaustauscher Dowex Monosphere C-500 H ⁺ -Form 20-50 mesh
CH ₃ SO ₃ H	MERCK purum >99%
C ₂ H ₅ SO ₃ H	FLUKA purum >98%
C ₆ H ₅ SO ₃ H	FLUKA purum >98%
C ₇ H ₇ SO ₃ H·H ₂ O	ROTH purum >97%
C ₈ H ₉ SO ₃ H·2H ₂ O	MERCK purum >99%
C ₉ H ₁₁ SO ₃ H·2H ₂ O	MERCK purum >98%
1-C ₁₀ H ₇ SO ₃ H	MERCK techn.~ 70%
2-C ₁₀ H ₇ SO ₃ Na	purum ~ 97%
Ca(CH ₃ SO ₃) ₂	Synthese von CaCO ₃ und entsprechende Sulfonsäure bei Raumtemperatur. Evaporation bei 30...40°C. Dehydratation der Calciumsalze im Temperaturbereich 100...200 °C
Ca(C ₂ H ₅ SO ₃) ₂	
Ca(C ₆ H ₅ SO ₃) ₂	
Ca(C ₇ H ₇ SO ₃) ₂	
Ca(C ₈ H ₉ SO ₃) ₂	
Ca(C ₉ H ₁₁ SO ₃) ₂	
Ca(C ₁₀ H ₇ -1-SO ₃) ₂	
Ca(C ₁₀ H ₇ -2-SO ₃) ₂	

Tab. 4: Reagenzien und Edukte zur Synthese lamellarer Calciumaluminathydrate

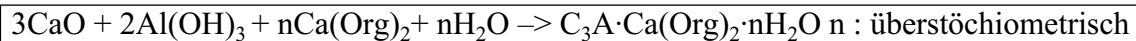
Nach Tabelle 5 wurden Reaktionsmischungen von Reinphasen und Zweistoffsystemen in PE-Fläschchen eingewogen und mit destilliertem CO₂-freiem Wasser im W/F Verhältnis=10 ange-macht.



Tab. 5: Synthesemethoden lamellarer Calciumaluminathydrate

Die Pasten wurden 3...4 Monate zur Steigerung des Reaktionsumsatzes in einem Rüttler be-wegt. Die Raumtemperatur lag während der Reaktionszeit unter 30 °C, da bei höheren Tempe-raturen TCAH bzw. AFm-Phasen nicht stabil sind und die thermodynamisch stabile Phase C₃AH₆ (Hydrogranat) kristallisiert. Die Pasten wurden nach Reaktionsende unter inerter N₂-At-mosphäre abfiltriert und auf eine relative Feuchte von 35 % getrocknet. Bei niedrigen relativen Feuchten sind AFm-Phasen weniger carbonatempfindlich. Die Aufbewahrung der Synthese-produkte erfolgte in einem Exsikkator mit Spülkreislauf zur CO₂-Sorption.

Einkristalle lamellarer Calciumaluminathydrate wurden nach dem Reaktionsschema (Tab.6) gezüchtet. Die Edukte wurden unter CO₂-Ausschluß drei Monate in einem Autoklaven bei Sättigungsdrucken zur Reaktion gebracht.

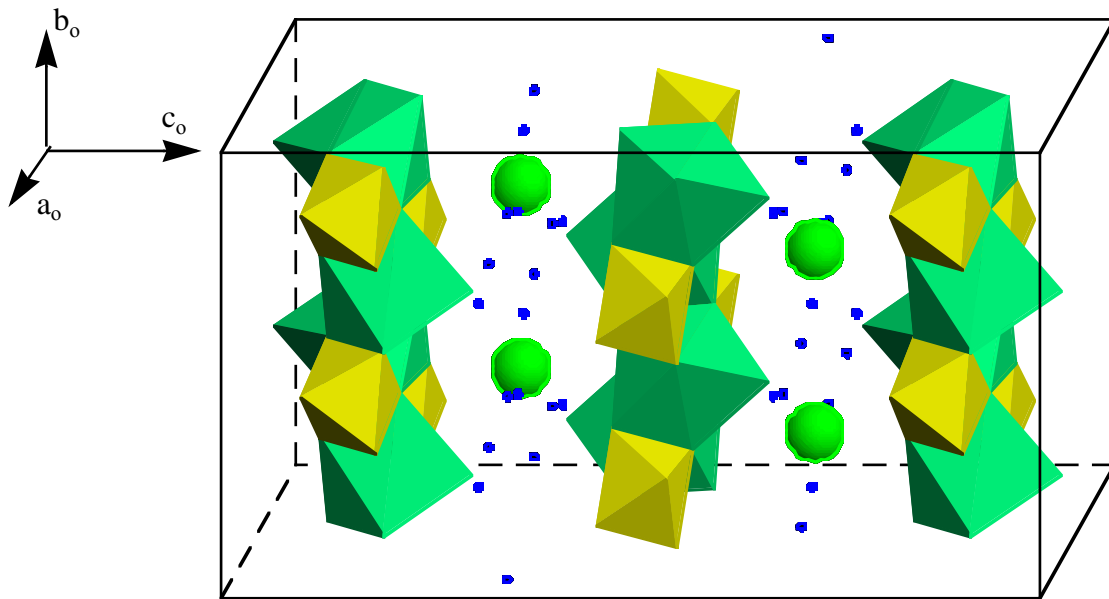


Tab. 6: Synthesemethode der Einkristalle lamellarer Calciumaluminathydrate

Sämtliche präparative Abläufe erfolgten unter CO₂-freier N₂-Atmosphäre in der Glove-Box. Der apparative Aufwand ist besonders wichtig, da CO₂ in Form von Carbonationen bevorzugt in die Zwischenschicht der lamellaren Struktur eingebaut wird. Bei kurzzeitigem Kontakt der Präzipitate mit Luft werden diese kontaminiert und carbonatisieren. Röntgenographisch kann der Prozeß nicht untersucht werden, aber mittels IR-Spektroskopie anhand der ν₃-CO₃ Bande im IR-Spektrum (GÜNZLER-BÖCK, 1990). Hohe CO₂-Konzentrationen führen zur Substitu-tion der chemisch fixierten Anionen in der Zwischenschicht. Es bildet sich Halb- oder Mono-carbonat (MEYER, 1992).

3.8. Strukturen lamellarer Calciumaluminathydrate

Bereits 1933 wurden erste Untersuchungen an lamellaren Calciumaluminathydraten durch BRANDENBERGER durchgeführt. Aufgrund der Spaltbarkeit, Morphologie und Symmetrie postulierte er eine Struktur mit gegeneinander verdrehten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -, $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Lagen und eingelagertem zeolithischem Wasser, welches in der Zwischenschicht fixiert ist. Ein Jahr später untersuchten TILLEY, MEGAW und HEY (1934) Hydrocalumit, ein Mineral mit der Zusammensetzung $\text{C}_3\text{A} \cdot x\text{CaCl}_2 \cdot y\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot z\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ mit $(x+y+z=1)$. 1959 wurde durch BUTTLER, DENT GLASSER & TAYLOR anhand röntgenographischer und thermoanalytischer Untersuchungen an Hydrocalumit die bis heute in den Grundsätzen gültigen strukturellen Eigenschaften lamellarer Calciumaluminathydrate bestimmt. Sie postulierten eine Struktur basierend auf einer Haupt- und Zwischenschicht mit der chemischen Zusammensetzung $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+ [\text{X} \cdot n \text{H}_2\text{O}]$ mit $\text{X}=\text{Anion}$. In der dem Brucit verwandten Hauptschicht existiert eine geordnete Verteilung von $2/3 \text{Ca}^{2+}$ und $1/3 \text{Al}^{3+}$ auf die Oktaederplätze. Negativ geladene Zwischenschichten bewirken einen Ladungsausgleich in der Struktur. Der Wassergehalt schwankt, abhängig von der Natur des Anions, der Temperatur und der relativen Feuchte. Aufgrund der vielfältigen Fixierungsmöglichkeiten ein- und zweiwertig negativer Ionen, organischer oder anorganischer Herkunft, liegt eine große Bandbreite unterschiedlichster Salze vor. Das durch BUTLER et al. vorgeschlagene Modell wurde durch neuere Strukturbestimmungen (AHMED & TAYLOR, 1967; KUZEL, 1968; ALLMANN, 1968 & 1977; TERZIS et al., 1987) bestätigt. Mittels Substitution von Al^{3+} durch Ga^{3+} und von Cl^- durch Br^- und I^- in β -Monochlorid konnte KUZEL (1968) die Lage der dreiwertigen Ionen in $z=0$ durch eindimensionale Fourierprojektion ermitteln. Die Calciumatome sind um 0.6 \AA aus $z=0$ verschoben. Die Wassermoleküle der Zwischenschicht können, abhängig vom Zwischenschichtanion, um $z=1/2$ in c -Richtung verschoben werden. Neben den vollständigen Strukturbestimmungen an Monosulfat (ALLMANN, 1970) und an α -Monochlorid (TERZIS et al., 1987) (Abb.3) wurden durch LÖNS et al. (1998) erste strukturelle Untersuchungen an einem Halbchloridchromat-Mischkristall der Verbindung $[\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{OH})_6)^+ [0.5 \text{CrO}_4 \text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}]]^-$ durchgeführt. Ordnungs- und Unordnungszustände in Monocarbonat wurden durch RENAUDIN et al. (1999) ausführlich untersucht und dargestellt.

Abb.3: Kristallstruktur von α -Monochlorid (TERZIS et al., 1987)

In der Hauptschicht $[\text{Ca}_2(\text{Al}(\text{OH})_6)]^+$ werden Al^{3+} -Ionen von sechs OH^- -Ionen oktaedrisch koordiniert (Abb.4). Die $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder sind aufgrund der Verkürzung der OH^- - OH^- Bin-

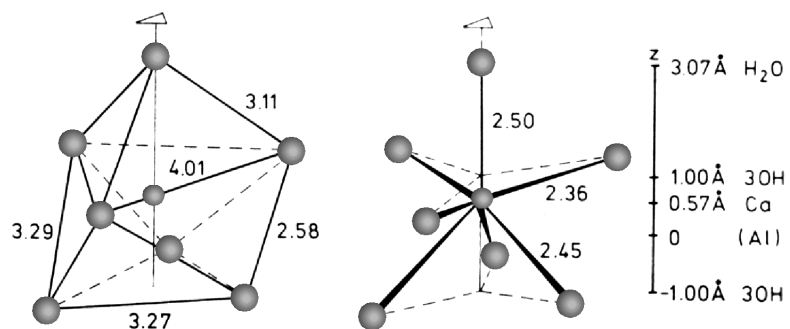


Abb.4: Koordinationspolyeder von Ca in der Hauptschicht (ALLMANN, 1977)

dungslänge in c-Richtung ($2.87\text{\AA} \rightarrow 2.57\text{\AA}$) leicht verzerrt. Die Calciumionen sind in erster Koordination von 6 Hydroxylionen umgeben. Die OH^- -Dreiecke unter- und oberhalb des Ca^{2+} -Ions sind verschieden groß (OH^- - $\text{OH}^- = 2.28 \dots 4.00 \text{\AA}$). Die Koordination der Calciumatome in der Hauptschicht wird durch Auslenkung eines Ca-Atoms um 0.57\AA aus dem Nullpunkt in Richtung eines Wassermoleküls der Zwischenschicht auf sieben erhöht. Von besonderem Interesse ist die variable Zwischenschicht (Abb.5). Bei Fixierung von SO_4^{2-} werden H_2O und SO_4^{2-} ungeordnet auf die Gitterplätze verteilt. SO_4^{2-} treten nur in jeder 2. Pseudozelle auf und besetzen unterschiedliche Positionen. Dadurch fehlende O^{2-} (2) der Sulfationen werden durch H_2O (2) ersetzt. Haupt- und Zwischenschicht werden durch Wasserstoffbrückenbindungen O^{2-} (2) \cdots H_2O (1) verknüpft.

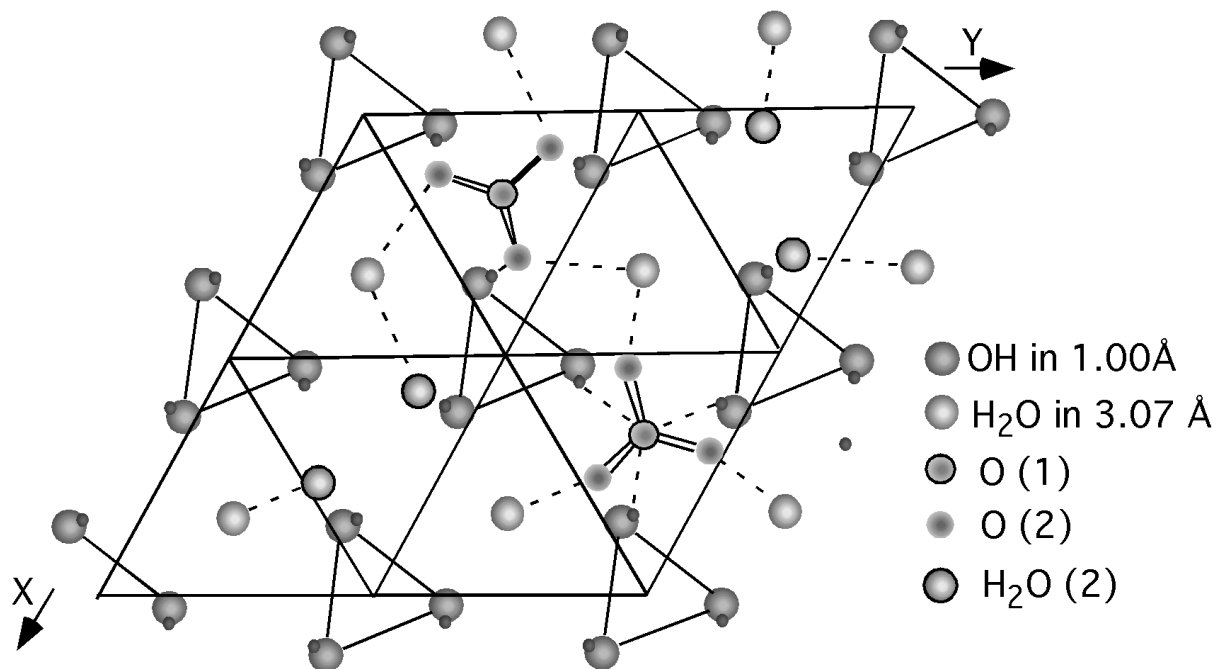


Abb.5: Zwischenschicht von Monosulfat senkrecht [001] nach ALLMANN (1977)

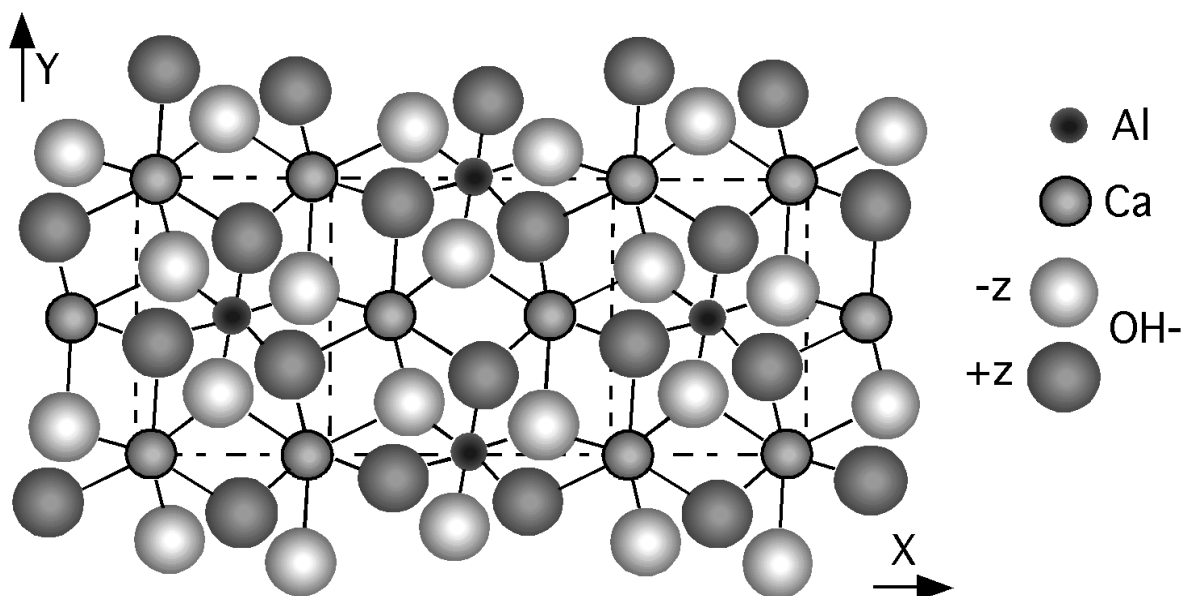


Abb.6: Hauptschicht von Monosulfat senkrecht [001] nach ALLMANN (1977)

Durch strukturelle Untersuchungen von α -Monochlorid durch TERZIS et al. (1987) werden analog zum Monosulfat in der Hauptschicht Al-Atome sechsfach von O-Atomen der OH-Moleküle umgeben (Abb.6). Das Koordinationspolyeder stellt ein verzerrtes Oktaeder dar. Ca-Atome werden siebenfach durch sechs Sauerstoffatome der Hydroxylionen und einem O-Atom der Zwischenschichtwassermoleküle in Form eines trigonalen Antiprismas koordiniert.

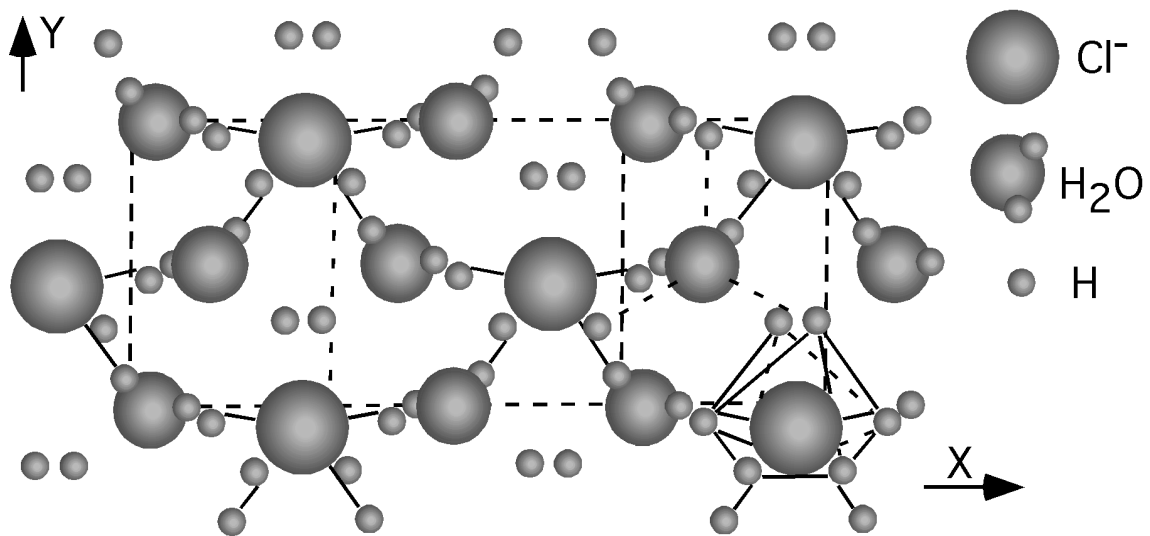


Abb.7: Zwischenschicht von α -Monochlorid senkrecht [001] (TERZIS et al., 1987)

Bei Fixierung von Chloridionen in der Zwischenschicht existieren laut KUZEL (1969) 2 Modifikationen: α -Monochlorid mit monokliner Zweiseichtstruktur und β -Monochlorid mit rhomboedrischer Sechsschichtstruktur.

Die Zwischenschicht des α -Monochlorid stellt ein primitiv hexagonales Cl^- -Netzwerk dar, wobei die monokline Modifikation des Monochlorids im Vergleich zur Zwischenschicht der Monosulfates einen höheren Ordnungsgrad aufweist (Abb.7). Chloridionen werden von sechs OH^- -Gruppen aus zwei Hauptschichten in Form eines leicht verzerrten Antiprismas umgeben.

Neben $\text{Ca-O (H}_2\text{O)}$ -Bindungen wird die Schichtabfolge durch $\text{Cl}^- \cdots \text{H}$ Bindungen (trigonales Antiprisma) und $\text{H} \cdots \text{OH}$ stabilisiert.