

**Einfluß von Additiven auf das Wachstum  
von Gips - *in-situ* Experimente mittels  
Rasterkraftmikroskopie**

P 8

Dirk Bosbach, Andrew Putnis, Institut für Mineralogie,  
Corrensstr. 24, 48149 Münster, Mike F. Hochella, Jr., Dept.  
of Geological Sciences, Virginia Tech, Blacksburg, VA  
24061, USA

*Notizen*

Rasterkraftmikroskopie (RKM) ist eine neue Methode, mit der Festkörperoberflächen mit sehr hoher Auflösung im Vakuum, an *Luft* und in Flüssigkeiten untersucht werden können<sup>1,2,3</sup>. Kristallwachstumsprozesse in wässrigen Lösungen können dabei *in-situ* bis in den molekularen Bereich in Echtzeit verfolgt werden.

*In-situ* Wachstumsexperimente an der (010) Spaltfläche von Gips mittels RKM haben gezeigt, daß Bausteine bevorzugt an monomolekularen Stufen, die parallel der kristallographischen Richtungen [101], [001] und [100] verlaufen, angelagert werden. Durch diese Anlagerung von Bausteinen wandern die Stufen mit einer von der Übersättigung abhängigen Geschwindigkeit.

In reinen CaSO<sub>4</sub> Lösungen zeigt sich, daß die Stufengeschwindigkeit anisotrop ist: [101] Stufen wandern schneller als [001] und [100] Stufen. Diese kinetischen Unterschiede erklären die typische nadelförmige Morphologie von Gipskristallen.

Durch anorganische und organische Zusätze kann sowohl die Wachstumsrate als auch die Kristallmorphologie beeinflusst werden. Zusätze von NaCl erhöhen signifikant die Stufengeschwindigkeit von [101] Stufen, während [001] Stufen keine erhöhte Geschwindigkeit zeigen. Organische Zusätze (z.B. HEDP, ENTMP) können sich bevorzugt an monomolekularen Stufen anlagern und behindern so den Einbau von Bausteinen aus übersättigten CaSO<sub>4</sub> Lösungen. Die Anlagerung der Zusätze führt zu einer Veränderung der Stufenmorphologie, die Rückschlüsse auf den Anlagerungsmechanismus zulassen. Sowohl die Wachstumskinetik als auch die Kristallmorphologie kann dadurch gezielt beeinflusst werden. Ultimativ kann das Verständnis der Adsorptionsmechanismen verwendet werden, um neue, *bessere* Additive (Verzögerer, Beschleuniger) zu suchen, um so gewünschte Wachstumsraten und Kristallmorphologien zu erzielen.

**G...** *Dentalgipse 1996*

[1] D. Bosbach & W. Rammensee, Geochim. Cosmochim. Acta 58 (1994) 843-849

[2] D. Bosbach, G. Jordan & W. Rammensee, European J. Mineralogy 7 (1995) 267-278

[3] D. Bosbach & M. F. Hochella, Chemical Geology, in press

# Einfluß von Additiven auf das Wachstum von Gips In-situ Experimente mittels Rasterkraftmikroskopie

D. Bosbach<sup>1</sup>, A. Putnis<sup>1</sup> und M. F. Hochella, Jr.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut für Mineralogie, Corrensstr. 24, 48149 Münster

<sup>2</sup>Dept. of Geological Sciences, Virginia Tech., VA 24061, USA

## Beobachtung:

Die Morphologie von Gipskristallen wird durch Additive verändert! Die Wachstumsrate wird z.T. drastisch reduziert!

Organische Polyphosphonate sind besonders wirksame Additive!

## Fragestellung:

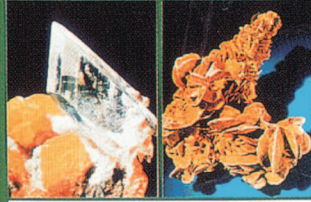
Wie werden Polyphosphonate an Gipsoberflächen angelagert?

## Methodik:

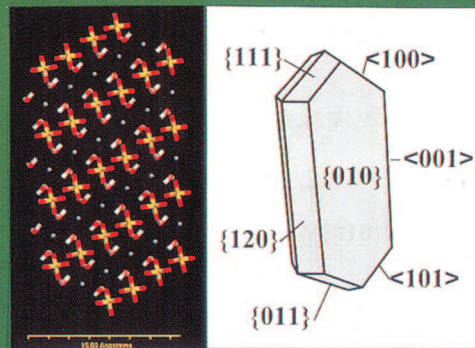
In-situ Rasterkraftmikroskopie (RKM)  
Computersimulationen (CERIUS<sup>2</sup>)

## Zielsetzung:

Suche nach leistungsfähigeren Additiven.  
Entwicklung spezifischer Materialeigenschaften (Festigkeit,...)



Natürlich gebildete Gipskristalle zeigen einen großen Formenreichtum. Wie kommt es dazu? Welche Mechanismen treten auf?



Projektion der Gipsstruktur auf (010). Es ist nur eine CaSO<sub>4</sub>-Schicht dargestellt. Die Struktur hat die gleiche Orientierung wie der Gipskristall. Die strukturellen Unterschiede entlang der Kanten parallel [101], [100] und [001] resultieren in einem Unterschied der Kantenenergie und somit in der Reaktivität der Kanten.

## Zusammenfassung

Morphologieänderung entlang atomarer/molekularer Stufen durch angelagerte Polyphosphonate - in-situ Beobachtung mit RKM

HEDP & ENTMP reduzieren Wachstumsrate - ABER Anlagerungsmechanismus verschieden!

Molekulare Modellrechnungen simulieren Anlagerungsmechanismus von Polyphosphonaten an Gipsoberflächen

Rasterkraftmikroskopie und Computersimulationen sind eine ideale Kombination für die Untersuchung adsorbierter organischer Moleküle auf Mineraloberflächen

## Anwendungsbereich

- Baustoffchemie
- Erdölexploration
- Geochemie
- Biomineralisation
- Dentalgipse ?

## Wachstumshemmer

### HEDP

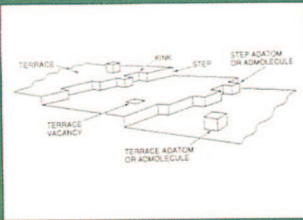
(11-Hydroxyethan-1,1-diphosphonige Säure)

### NTMP

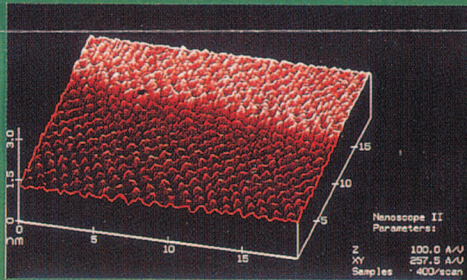
(Nitrotrimethylenphosphonige Säure)

### ENTMP

(N,N,N'-Ethylendiammetratrimethylenphosphonige Säure)



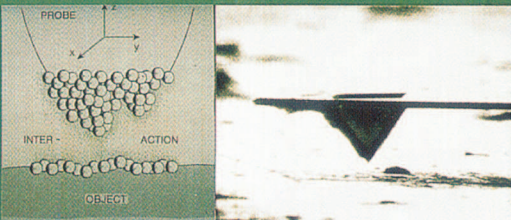
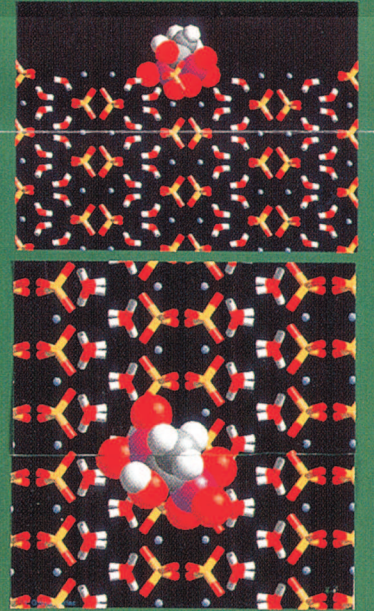
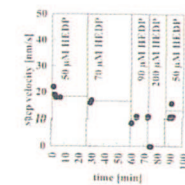
Eine Kristalloberfläche besteht aus Terrassen, die durch atomare / molekulare Stufen voneinander getrennt sind. Entlang dieser Stufen treten Halbkristallen (engl. kink) auf (terrace - step - kink - model). Halbkristallen sind die aktivsten Wachstumsregionen einer Kristalloberfläche. Durch Materialanlagerung wandern die Stufen.



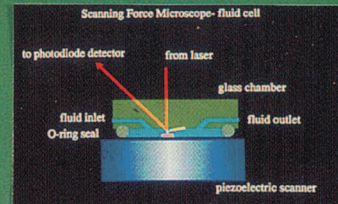
(010) Gipsoberfläche in gesättigter CaSO<sub>4</sub> Lösung. Man erkennt zwei Terrassen, die durch eine molekulare Stufe voneinander getrennt sind (Stufenhöhe: 0.7 nm). Die Korngattungen auf den Terrassen werden durch Sulfatgruppen verursacht. Entlang der Stufe erkennt man eine Halbkristallage.



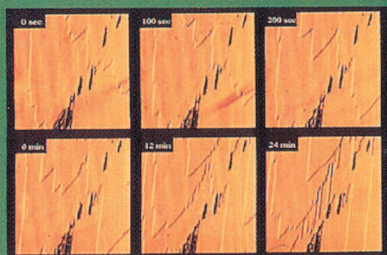
HEDP ist ein sehr wirksamer Wachstumshemmer der bereits bei weniger als 5% Oberflächenbelegung das Wachstum vollständig verhindert. In reinen CaSO<sub>4</sub> Lösungen dominieren [101] und [001] Stufen die Mikrotopographie der (010) Oberfläche. Mit zunehmender HEDP Konzentration werden die [101] Stufen zunächst zackig und verschwinden dann, während [100] Stufen in den Vordergrund treten. [101] Stufen werden demnach vollständig abgeblockt.



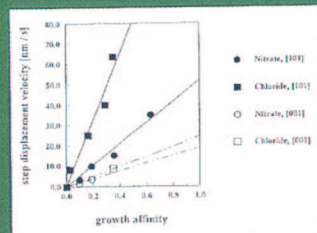
Bei der Rasterkraftmikroskopie (RKM) tastet eine scharfe Spitze eine Mineraloberfläche ab. Lediglich wenige Atome am Ende der Spitze dominieren die Wechselwirkung mit der Probenoberfläche. Die Oberflächentopographie kann somit bis in den molekularen Bereich direkt abgebildet werden.



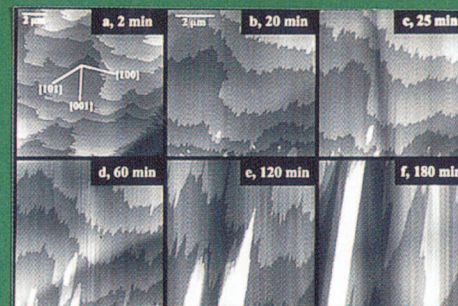
Rasterkraftmikroskopie kann sowohl an Luft, im Vakuum und auch in Flüssigkeiten eingesetzt werden.



Die Mikrotopographie von (010) Gipsoberflächen in reinen CaSO<sub>4</sub> Lösungen bei pH 6 wird durch monomolekulare Stufen parallel [101] und [001] dominiert. Die Verschiebungsgeschwindigkeit dieser Stufen hängt vom Übersättigungsgrad und der kristallographischen Orientierung ab.



Die Verschiebungsgeschwindigkeit molekularer Stufen in Abhängigkeit von Übersättigungsgrad kann sehr leicht mittels RKM bestimmt werden. Somit kann die Wachstumskinetik auf nahezu molekularer Ebene untersucht werden.



ENTMP behindert das Gipswachstum bereits bei einer Konzentration von 10<sup>-5</sup> M. Die Anlagerung der Moleküle an eine (010) Gipsoberfläche führt ebenfalls zu einer Änderung der Stufenmorphologie auf. Allerdings treten deutliche Unterschiede im Vergleich zu den Experimenten mit HEDP auf. Es ist jedoch ebenfalls eine Abhängigkeit von der Stufenmorphologie und der Inhibitorkonzentration nachweisbar.