

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

D. Bosbach¹, A. Putnis¹ und M. F. Hochella, Jr.²

¹Institut für Mineralogie, Corrensstr. 24, 48149 Münster

²Dept. 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:

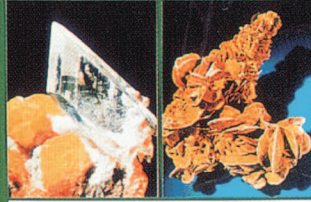
Wie werden Polyphosphonate an Gipsoberflächen angelagert?

Methodik:

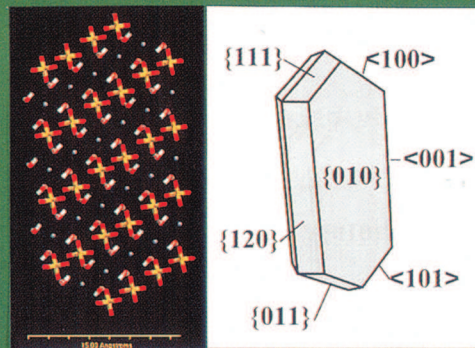
In-situ Rasterkraftmikroskopie (RKM)
Computersimulationen (CERIUS²)

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 CaSO₄-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

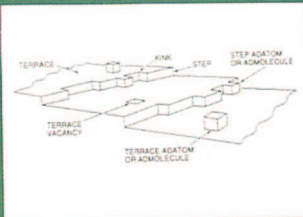
(11-Hydroxyethan-1,1-diphosphonige Säure)

NTMP

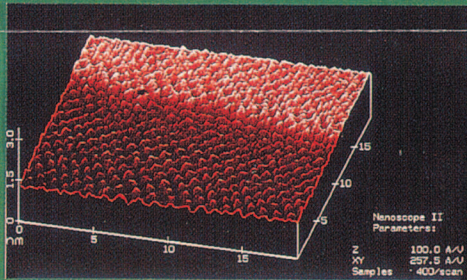
(Nitrotrimethylenphosphonige Säure)

ENTMP

(N,N,N'-Ethylendiammetramtetramethylenphosphonige Säure)



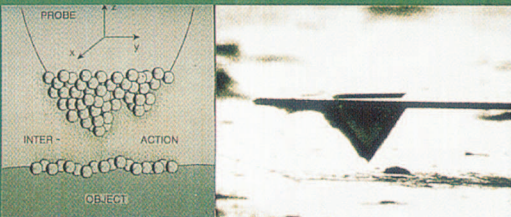
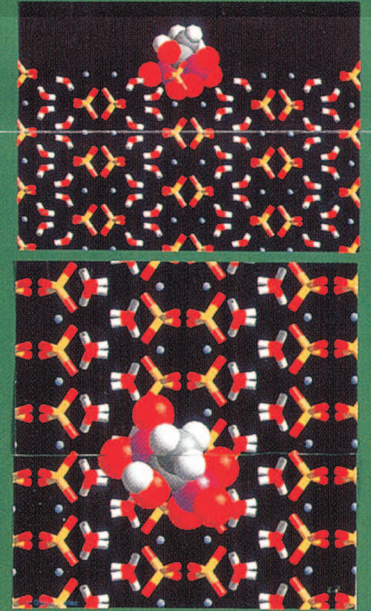
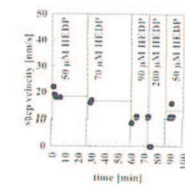
Eine Kristalloberfläche besteht aus Terrassen, die durch atomare / molekulare Stufen voneinander getrennt sind. Entlang dieser Stufen treten Halbkristallen (engl. kink) auf (terrace - step - kink - model). Halbkristallen sind die aktivsten Wachstumsregionen einer Kristalloberfläche. Durch Materialanlagerung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



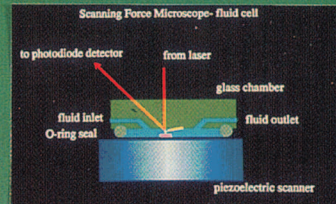
(010) Gipsoberfläche in gesättigter CaSO₄ Lösung. Man erkennt zwei Terrassen, die durch eine molekulare Stufe voneinander getrennt sind (Stufenhöhe: 0.7 nm). Die Korngattungen auf den Terrassen werden durch Sulfatgruppen verursacht. Entlang der Stufe erkennt man eine Halbkristallage.



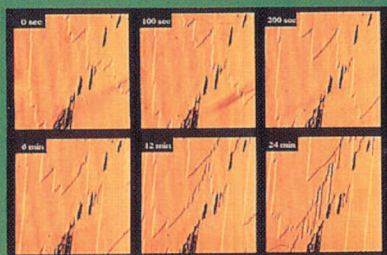
HEDP ist ein sehr wirksamer Wachstumshemmer der bereits bei weniger als 5% Oberflächenbelegung das Wachstum vollständig verhindert. In reinen CaSO₄ Lösungen dominieren [101] und [001] Stufen die Mikrotopographie der (010) Oberfläche. Mit zunehmender HEDP Konzentration werden die [101] Stufen zunächst zackig und verschwinden dann, während [100] Stufen in den Vordergrund treten. [101] Stufen werden demnach vollständig abgeblockt.



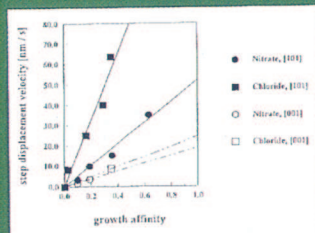
Bei der Rasterkraftmikroskopie (RKM) tastet eine scharfe Spitze eine Mineraloberfläche ab. Lediglich wenige Atome am Ende der Spitze dominieren die Wechselwirkung mit der Probenoberfläche. Die Oberflächentopographie kann somit bis in den molekularen Bereich direkt abgebildet werden.



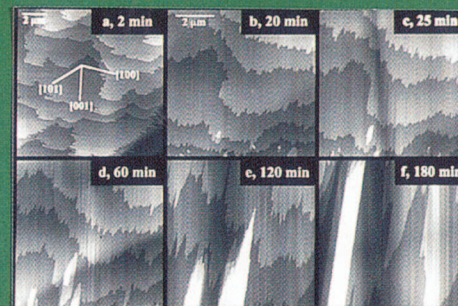
Rasterkraftmikroskopie kann sowohl an Luft, im Vakuum und auch in Flüssigkeiten eingesetzt werden.



Die Mikrotopographie von (010) Gipsoberflächen in reinen CaSO₄ 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 10⁻⁵ 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.