

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Bauchemie

**Zementhydratation und Kristallisation von Ettringit
unter Mikrogravitation in Gegenwart und Abwesenheit
von Polycarboxylat-Fließmitteln**

Markus Rainer Meier

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der
Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Michael Schuster

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Johann Peter Plank
2. apl. Prof. Dr. Anton Lerf

Die Dissertation wurde am 03.05.2016 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 15.06.2016 angenommen.

Mein besonderer Dank gilt **Herrn Prof. Dr. Johann Plank** für die Aufnahme an seinen Lehrstuhl, die Betreuung dieser Doktorarbeit, die überaus interessanten Themenstellungen sowie die Möglichkeit, als einer von wenigen Menschen den Zustand der Schwerelosigkeit erfahren zu dürfen. Darüber hinaus möchte ich mich für die vielen fachlichen Ratschläge und Denkanstöße bedanken, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders bedanken möchte ich mich auch beim **Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)** und hier vor allem bei **Frau Dr. Ulrike Friedrich** für die Finanzierung der Parabelflug-Kampagnen. Im Zuge dessen auch ein großes Dankeschön an **Frédéric Gai** von **NOVSPACE** für die Hilfestellungen bei der Entwicklung des Versuchsaufbaus für die Experimente an Bord der ZeroG-Flugzeuge sowie **Nicolas Courtioux** und **Anne-Clotilde Duchesne** für die freundliche und kompetente Betreuung während der Wochen in Bordeaux.

Mein großer Dank gilt weiterhin dem Masterstudenten **Alexander Rinkenburger** und meinen Mit-Doktoranden **Lei Lei**, **Manuel Ilg** sowie **Markus Schönlein**, meinem Nachfolger auf diesem Thema, für ihre enorme Unterstützung bei der Planung und vor allem bei der Durchführung der Kampagnen während der Flüge, am Boden und beim Fahren der ca. 1400 km nach Bordeaux. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei der Bachelorstudentin **Aqilah Rosli** für ihre Hilfe bei der Ettringit-Synthese und den Adsorptionsmessungen.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinen Lehrstuhl-Kollegen **Dr. Oksana Storcheva**, **Timon Echt**, **Mouala Moumin** und **Vipasri Kanchanason** für die gute Zusammenarbeit und angenehme Arbeitsatmosphäre.

Besonders herausstellen möchte ich das Team für die Faschings- und Experimentalvorlesung **Thomas Hurnaus**, **Johannes Stecher**, **Steffi Gruber** sowie unseren Ehemaligen **Alex Lange** – es hat trotz der vielen Arbeit immer sehr viel Spaß gemacht!

Ferner gilt mein Dank meinen ehemaligen Kollegen **Daniel Bülichen**, **Constantin Tiemeyer**, **Salami Oyewole Taye**, **Nan Zou**, **Ahmad Habbaba**, **Serina Ng** sowie **Dr. Tsuyoshi Hirata** für ihre stete Hilfsbereitschaft und kollegiale Zusammenarbeit.

Ein besonders großes Dankeschön möchte ich an meine ehemaligen Mit-Doktoranden **Julia Pickelmann**, **Thomas Pavlitschek**, **Johanna de Reese**, **Michael Glanzer-Heinrich**, **Maike Müller**, **Somruedee Klaithong** sowie an meinen Laborpartner **Stefan Baueregger** für die vielen fachlichen Diskussionen, ihre aufbauenden, freundschaftlichen Gespräche und Ratschläge sowie für die schöne gemeinsame Zeit am Lehrstuhl richten. Hervorheben möchte ich den zweiten Ingolstädter am Lehrstuhl, **Tobias Kornprobst**, der die ersten Schritte hin zu einem erfolgreichen Forschungsantrag für die Parabelflug-Kampagnen unternommen hat.

Für die Einarbeitung in mein **DFG-Projekt** zum Thema Zementalterung, welches ich die ersten zwei Jahre meiner Promotion bearbeitet habe, möchte ich mich bei meiner Vorgängerin auf diesem Thema, **Elina Dubina**, herzlich bedanken. An dieser Stelle möchte ich mich weiterhin bei den Forschungspraktikanten **Manuel Wagenhofer** und **Matthew Sammon**, den wissenschaftlichen Hilfskräften **Eberhard Bronder** und **Michael Kaul** sowie dem Masterstudenten **Teepakorn Napharatsamee** für die große Hilfe bei der erfolgreichen Durchführung dieses Projekts bedanken.

Für ihre Hilfe in organisatorischen Belangen möchte ich mich bei unseren Sekretärinnen **Carina Schätzlein** und **Anke Kloiber** sowie unserem Sekretär **Tim Dannemann** bedanken. Danke auch an unsere Laboranten **Dagmar Lettrich** und **Richard Beiderbeck** für die Durchführung verschiedenster Analysen sowie an die **Feinmechanikwerkstatt** für die hervorragende Umsetzung meiner Pläne und Skizzen.

Ebenfalls ein großes Dankeschön an meine ehemaligen Kommilitonen **Michaela Breier**, **Sabrina Harteis**, **Sabine Rittinger**, **Sebastian Foraita**, **Alexander Henze** und **David Schlereth** für die schöne Zeit während des Chemie-Studiums und den Jahren danach.

Vielen Dank auch an **Christian Werle** vom DESY in Hamburg und **Andreas Beil** von der ETH Zürich für die Beschaffung von Literatur, die an der TUM nicht erhältlich war, sowie an **Niklas Hafenrichter** für das Gegenlesen dieser Arbeit.

Vor allem danken möchte ich meinen Eltern **Manuela** und **Peter Meier** für die Eröffnung aller Möglichkeiten, sich sowohl beruflich als auch persönlich zu entfalten, sowie meinen Schwiegereltern **Elke** und **Richard Beil** und meiner gesamten Familie dafür, dass sie stets hinter dem stehen, was ich tue, und mich dabei in allen Belangen unterstützen.

Mein größter Dank gilt meiner Frau **Sabine** für ihre unbedingte und uneingeschränkte Unterstützung. Danke für die Geduld und die immer konstruktive Kritik beim Korrekturlesen dieser Arbeit. Und Danke für die schöne Zeit, die bereits hinter uns liegt – sowie die schöne Zeit, die noch vor uns liegt.



*Der eine wartet, bis die Welt sich wandelt,
der andere packt sie an – und handelt.*

(frei nach Dante Alighieri)

Publikationsliste

Die vorliegende Arbeit basiert auf folgenden wissenschaftlichen Veröffentlichungen mit den Nummern 1 - 5:

Journal-Artikel mit Review-Verfahren:

1. Meier M. R., Sarigaphuti M., Sainamthip P., Plank J.
Early Hydration of Portland Cement Studied Under Microgravity Conditions
Construction and Building Materials 93, **2015**, 877 – 883.
2. Meier M. R., Rinkenburger A., Plank J.
Impact of Different Types of Polycarboxylate Superplasticizers on Spontaneous Crystallization of Ettringite
Advances in Cement Research 28, **2016**, 310 – 319.
3. Meier M. R., Plank J.
Crystal Growth of $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12 H_2O]_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 2 H_2O$ (Ettringite) Under Microgravity: On the Impact of Anionicity of Polycarboxylate Comb Polymers
Journal of Crystal Growth, **2016**, im Druck.

Veröffentlichung, die in einem Journal mit Review-Verfahren eingereicht wurde:

4. Meier M. R., Rinkenburger A., Plank J.
Crystal Growth of $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12 H_2O]_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 2 H_2O$ (Ettringite) Studied Under Microgravity Conditions
Journal of Wuhan University of Technology – Materials Science Edition, **2016**, im Review-Verfahren.

Konferenzbeitrag mit Review-Verfahren:

5. Meier M. R., Rinkenburger A., Plank J.
Effect of Microgravity on Early Cement Hydration
in: Caijun Shi, Yan Yao (Eds.), ICCO 2015 Beijing – The 14th International Congress on the Chemistry of Cement, Abstract Book, Band 1, S. 139, Peking (China), **2015**.
Fullpaper: Proceedings CD, Section 2: Hydration of Portland Cement.

Weitere Veröffentlichungen innerhalb des Themengebiets dieser Arbeit:

6. Lei L., Meier M. R., Rinkenburger A., Zheng B., Fu L., Plank J.
Early Hydration of Portland Cement Admixed with Polycarboxylates Under Microgravity Conditions
Journal of Advanced Concrete Technology 14, **2016**, 102 – 107.
7. Meier M. R., Rinkenburger A., Plank J.
Einfluss von Mikro-Gravitation auf die ersten Sekunden der Zement-Hydratation
in: 19. ibausil, Tagungsband 1, Bauhaus-Universität Weimar, **2015**, 545 – 552.
8. Lei L., Plank J., Meier M. R.
Impact of Polycarboxylate Superplasticizers on Ettringite Crystallization at Very Early Cement Hydration Stages Under Zero Gravity
in: New Developments in Polycarboxylate Superplasticizer and Application Technology – 2015, Proceedings of the 5th National Conference on Polycarboxylate Superplasticizer and Application Technology, Peking (China), 15.-17. Juni, Beijing Institute of Technology Press, **2015**, 45 – 49.
9. Rinkenburger A., Meier M., Plank J.
Early Hydration of Oil Well Cement Studied Under Zero Gravity Conditions
in: R. McCaffrey (Ed.), 2nd Global WellCem Cement Conference and Exhibition (Proceedings), The Woodlands (TX / USA), **2015**, 4.1 – 4.6.

Sonstige Veröffentlichungen außerhalb des Themengebiets dieser Arbeit:

10. Meier M. R., Plank J.
Einfluss der Alterung von Zement und Klinkerphasen auf die Wirkung und das Adsorptionsverhalten von Polycarboxylat-Fließmitteln
in: 19. ibausil, Tagungsband 1, Bauhaus-Universität Weimar, **2015**, 553 – 560.
11. Meier M. R., Plank J.
Einfluss von Feuchteexposition reiner Klinkerphasen auf das Adsorptionsverhalten von Polycarboxylat-Fließmitteln
Tagung der GDCh-Fachgruppe Bauchemie, Kassel, GDCh-Monographie 47, **2014**, 224 – 227.

-
12. Plank J., Dubina E., Meier M. R.
*Ageing Behavior of SLU Mortar Formulations Based on a Ternary Binder System
Comprising OPC/CAC/Anhydrite Exposed to Environmental Moisture and CO₂*
in: C. Fentiman, R. Mangabhai, K. Scrivener (Eds.), Calcium Aluminates, Proceedings
of the International Conference 2014, Avignon (Frankreich), 18.-21. Mai, IHS BRE
Press, Garston (UK), **2014**, 407 – 421.
13. Shafaei S., Lackner M., Meier M., Plank J., Guggenbichler J. P., Zollfrank C.
Polymorphs of molybdenum trioxide as innovative antimicrobial materials
Surface Innovations 1, **2013**, 202 – 208.
14. Meier M. R., Plank J.
Effect of Cement Aging on the Performance of PCE Superplasticizers and Retarders
1st International Conference on the Chemistry of Construction Materials, Berlin,
GDCh-Monographie 46, **2013**, 275 – 278.

Abkürzungsverzeichnis

a	Beschleunigung
Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
APEG	α -Allyl- ω -Methoxypoly(ethylenglycol)
atm	Atmosphäre ($1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$)
β	kinetischer Koeffizient
BCF	Klassifizierung der Wachstumsrichtung von Kristallen nach <i>Burton</i> , <i>Cabrera</i> und <i>Frank</i>
bwoc	by weight of cement (bezogen auf die Zementmasse)
c	Konzentration
C ₃ A	Tricalciumaluminat (zementchemische Abkürzung)
C ₄ AF	Tetracalciumaluminatferrit (zementchemische Abkürzung)
cm	Zentimeter
cm ³	Kubikzentimeter
C ₂ S	Dicalciumsilikat (zementchemische Abkürzung)
C ₃ S	Tricalciumsilikat (zementchemische Abkürzung)
Δ	Delta (Änderung)
D	Diffusionskoeffizient
DLR	Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt
δ	Abstand
d ₅₀ -Wert	50 % der Partikel besitzen eine Partikelgröße über / unter diesem Wert
EO	Ethylenoxid
ESA	Europäische Weltraumbehörde
ESEM	atmosphärisches REM (<i>engl.</i> Environmental Scanning Electron Microscope)
F	freie Energie
F_G	Gravitationskraft
FDLS	schnelle dynamische Lichtstreuung (<i>engl.</i> fast dynamic light scattering)
FM	Fließmittel
G	freie Enthalpie
G	Gravitationskonstante ($6,67 \cdot 10^{-11} \text{ Nm}^2/\text{kg}^2$)

g	einfache Erdbeschleunigung
g	Gramm
GPC	Gelpermeationschromatographie
H	Enthalpie
HAP	Hydroxyapatit
HPEG	Hydroxy-Polyethylenglycol-Ether
IPEG	Isoprenyl-Polyethylenglycol-Ether
ISS	Internationale Raumstation (<i>engl.</i> International Space Station)
j	Fluss (Teilchenstromdichte)
k_B	<i>Boltzmann</i> -Konstante
L	Liter
m	Meter
m	Masse
MAA	Methacrylsäure (<i>engl.</i> Methacrylic acid)
MFS	Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat
μg	Mikrogravitation
$\mu\text{eq/g}$	Maß für die Ladungsmenge bezogen auf 1 g Polymer
min	Minute
MIR	ehemalige russische Raumstation
mL	Milliliter
μ	chemisches Potenzial
$\Delta\mu$	Übersättigung
μm	Mikrometer
mm	Millimeter
M_n	Zahlenmittel der molaren Masse
MPEG	Methoxypoly(ethylenglycol)
M_w	Gewichtsmittel der molaren Masse
nm	Nanometer
NSF	β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat
φ_0	geometrischer Faktor
Φ	Bindungsenergie
OCP	Octacalciumphosphat
OPC	Portland-Zement (<i>engl.</i> Ordinary Portland Cement)

P	Druck
PAAM	Polyamidoamin
PCE	Polycarboxylat (-Fließmittel)
PBC	<i>Periodic-Bond-Chain</i> -Klassifikation für kubische Kristalloberflächen
PDI	Polydispersitätsindex
PVA	Polyvinylalkohol
q	Elementarladung
r	Radius
R	Wachstumsrate
REM	Rasterelektronenmikroskop (<i>engl.</i> Scanning Electron Microscope – SEM)
σ	spezifische Oberflächenenergie
S	Entropie
s	Sekunde
SCPS	synthetische Zementporenlösung (<i>engl.</i> Synthetic Cement Pore Solution)
SGF	Solution Growth Facility
θ	Benetzungs- (bei het. Nukleation) oder Beugungswinkel (bei XRD)
T	Temperatur
t	t-Wert
t_c	kritischer t-Wert
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TG	Thermogravimetrie
TOC	gesamter organischer Kohlenstoffgehalt (<i>engl.</i> Total Organic Carbon)
Torr	Einheit für Druck (mm Hg-Säule)
U	innere Energie
UHPC	Ultra High Performance Concrete
U/min	Umdrehungen pro Minute
V	Volumen
V_m	Molvolumen
W	Gewicht
w/z-Wert	Wasser-zu-Zement-Verhältnis (bezogen auf die Masse)
XRD	Röntgendiffraktometrie (<i>engl.</i> X-Ray Diffraction)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	11
3. Theoretischer Hintergrund	13
3.1 Zementhydratation und Zementhydratphasen.....	13
3.2 Polycarboxylatether als Dispergiermittel für Zement.....	17
3.2.1 Polycarboxylat-Fließmittel.....	19
3.2.2 Wirkmechanismus Polycarboxylat-basierter Fließmittel.....	24
3.3 Nukleation und Kristallwachstum.....	27
3.3.1 Nukleation	27
3.3.1.1 Homogene Nukleation	29
3.3.1.2 Heterogene Nukleation.....	33
3.3.2 Kristallwachstum.....	36
3.3.2.1 Anbindung von Wachstumsbausteinen an eine vorhandene Kristalloberfläche und Beschaffenheit der Phasengrenzfläche.....	37
3.3.2.2 Antransport neuer Wachstumsbausteine	43
3.3.3 Klassische Nukleationstheorie vs. neuere Cluster-Theorie.....	46
3.3.4 Kristallisationsvorgänge unter Schwerelosigkeit	50
3.3.4.1 Kristallisation von Proteinen unter Schwerelosigkeit.....	52
3.3.4.3 Kristallisationsexperimente anorganischer Stoffe während Parabelflügen.....	60
3.4 Ettringit	64
3.4.1 Vorkommen, Kristallstruktur und Morphologie	64
3.4.2 Physikalische und chemische Einflussgrößen auf die Kristallisation von Ettringit.....	67
3.4.3 Einfluss anionischer Polymere auf die Kristallisation von Ettringit in Zementschlämmen und aus Lösung	70
3.5 Parabelflüge	75

4. Experimenteller Teil	79
4.1 Charakterisierung der verwendeten Materialien	79
4.1.1 Zemente	79
4.1.2 Ausgangsmaterialien zur Ausfällung von Ettringit aus Lösung.....	80
4.1.3 Polycarboxylat-Fließmittel.....	81
4.2 Durchführung der Experimente unter Mikrogravitation	83
4.2.1 Entwicklung eines geeigneten experimentellen Aufbaus.....	83
4.2.1.1 Experimenteller Aufbau für die Zementhydratation	84
4.2.1.2 Experimenteller Aufbau für die Ausfällung von Ettringit	85
4.2.2 Durchführung der Experimente während der Parabelflüge.....	86
4.2.3 Sicherheitsvorkehrungen und Lagerung der Experimentiervorrichtungen während des Fluges	88
4.3 Aufbereitung der Proben nach Durchführung der Experimente	92
4.4 PCE-Adsorption auf Ettringit.....	92
4.4.1 Ausfällung des Ettringits aus Lösung.....	92
4.4.2 Durchführung der Adsorptionsexperimente auf reinem Ettringit	93
4.5 Analytische Methoden	94
4.5.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)	94
4.5.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	94
4.5.2.1 Abmessung der Kristallgröße.....	95
4.5.2.2 Quantitative Analyse der Kristallmengen	95
4.5.2.3 Statistische Auswertung	96
5. Ergebnisse und Diskussion	97
5.1 Kurzzeit-Zementhydratation (10 Sek.) unter dem Einfluss von Mikrogravitation in Gegenwart und Abwesenheit von Polycarboxylat-Fließmitteln	97
5.1.1 Einfluss der Zementzusammensetzung und der Mikrogravitation auf die Ettringitbildung in den ersten Sekunden der Zementhydratation.....	98
5.1.2 Einfluss der Mikrogravitation auf die Ettringitbildung in den ersten Sekunden der Zementhydratation bei Anwesenheit eines IPEG-basierten PCE-Fließmittels	116

5.2 Ausfällung von Ettringit aus Lösung unter Einfluss von Mikrogravitation in Abwesenheit und Gegenwart Polycarboxylat-basierter Fließmittel	126
5.2.1 Einfluss PCE-basierter Fließmittel auf die frühe Ettringit-Kristallisation...	126
5.2.1.1 Adsorption von PCE-Kammpolymeren auf Ettringit.....	126
5.2.1.2 Ettringit-Kristallisation in Abhängigkeit der anionischen Ladungsdichte PCE-basierter Fließmittel	128
5.2.2 Einfluss der Mikrogravitation auf die frühe Ettringit-Kristallisation.....	142
5.2.3 Einfluss der Mikrogravitation auf die frühe Ettringit-Kristallisation unter Anwesenheit verschiedener PCE-Fließmittel.....	166
6. Zusammenfassung und Ausblick	199
7. Summary	208
8. Literaturverzeichnis.....	214
9. Anhang	229
9.1 Veröffentlichung #6	229
9.2 Veröffentlichung #7	236
9.3 Veröffentlichung #8	247

1. Einleitung

In seinem Roman „Limit“ beschreibt *Frank Schätzing* einen riesigen Hotelkomplex auf dem Mond in Form einer sitzenden Frau (**Abb. 1**). Das gesamte Gebäude besteht aus – wie er es nennt – „Mondbeton“. Es wird darüber hinaus detailliert beschrieben, wie diese Art von Baumaterial hergestellt und verarbeitet wird. Als Grundstoff dient Regolith (Mondgestein), das ohne Einsatz von Wasser, nur durch Wärmebehandlung in einem automatisierten Werk zu montagegerechten Fertigteilen gegossen wird. Eingebaute Glasplatten gefüllt mit Wasser sollen dazu dienen, den Wärmeverlust zu verringern und gefährliche Strahlung und Partikel zu absorbieren. Über die Materialeigenschaften schreibt er: „Mondbeton stand im Ruf, zehnmal strapazierfähiger als üblicher Beton zu sein, resistent gegen Erosion, kosmische Strahlung und Mikrometeoriten, außerdem war er billig“ [1].

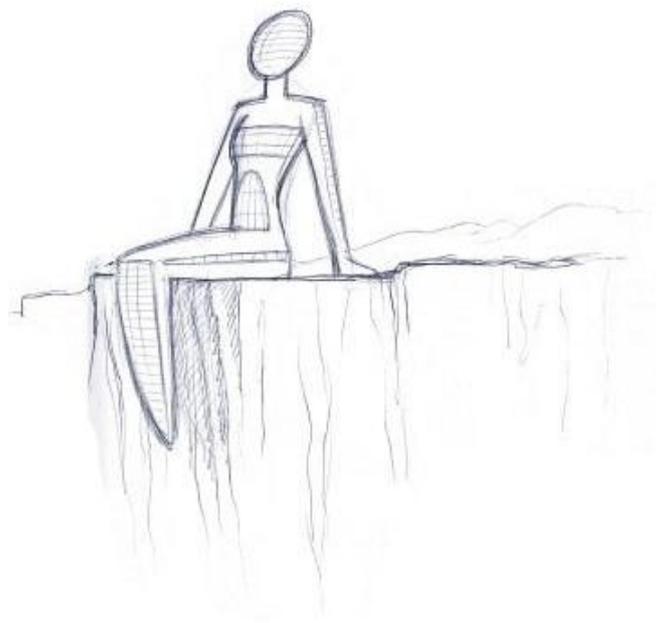


Abb. 1: *Frank Schätzing's* Skizze [2] des Mondhotels „Gaia“ aus seinem Roman „Limit“.

Was phantastisch klingt, entbehrt nicht jeglicher wissenschaftlicher Grundlage. Bereits 1994 wurde bei einer Space Shuttle-Mission versucht, eine Zementschlämme unter 0 g erhärten und abbinden zu lassen [3]. Eine verlässliche Auswertung der erhaltenen Probe war bei diesem Experiment nicht möglich, da die Mischvorrichtung beim Start des Shuttles beschädigt wurde. Inzwischen sind Forschungseinrichtungen weltweit dabei, Baustoffe für Behausungen auf

dem Mond sowie die für diese neuartigen Baustoffe notwendigen großtechnischen Prozesse zu entwickeln. Als eine Möglichkeit werden Baustoffe genannt, die auf organischen Bindemitteln beruhen. Konkretes Beispiel ist ein Kompositmaterial aus Kohlenstoff und Epoxidharz, welches bereits heute zum Bau von großen Teleskopspiegeln eingesetzt wird [4]. Für den Einsatz auf dem Mond konnte auf Grundlage dieses Werkstoffes ein Baustoff entwickelt werden, der Carbon-Nanotubes und ein – mit dem Mondstaub in Zusammensetzung und Korngrößenverteilung vergleichbares – mineralisches Pulver sowie Epoxidharz als Bindemittel enthält und Festigkeiten ähnlich dem Beton aufweist.

Weitere Vorschläge, wie Mondhabitate mit mineralischen Werkstoffen realisiert werden können, wurden von der Europäischen Weltraumbehörde (ESA) veröffentlicht [5]. In Kooperation mit dem weltweit geachteten Architekturbüro *Foster+Partners* sowie weiteren Unternehmen wurden Verfahren entwickelt, welche die Herstellung von Kuppelbehausungen mittels 3D-Druckverfahren ermöglichen sollen (**Abb. 2**, links). Um genügend Stabilität zur Abwehr von Mikrometeoriten und gleichzeitig eine größtmögliche Gewichts- und Materialeinsparnis zu erreichen, wurde eine knochenähnliche, hohle Zellstruktur erdacht. Als erster Schritt zur Realisierung wurde mittels 3D-Drucker bereits ein 1,5 Tonnen schwerer Baustein-Prototyp hergestellt (**Abb. 2**, rechts). Als Bindemittel fungierte hier simuliertes Mondgestein (Basaltgestein aus dem Zentralvulkan im Bolsenasee in Italien) vermischt mit Magnesiumoxid. Nach Zugabe eines „bindenden Salzes“ (vermutlich eine wässrige $MgCl_2$ -Lösung) erhärtet der Werkstoff.



Abb. 2: Kuppelbehausungen auf dem Mond nach Vorstellungen des Architekturbüros *Foster+Partners* (**links**) sowie ein 1,5 Tonnen schwerer, 3D-gedruckter Baustein-Prototyp (**rechts**) [5].

Die Tatsache, dass Wasser im Vakuum bzw. in einer Atmosphäre mit geringem Druck und Gasgehalt verdampft, wurde in der ESA-Studie ebenfalls berücksichtigt. Als Lösung wurde für den 3D-Druck ein spezielles Düsensystem entwickelt, um ca. 2 mm große Tröpfchen direkt in das bestehende Substrat zu injizieren, das anschließend in den Kapillarporen aufgrund von Kapillarkräften dort fixiert und somit stabilisiert wird [5]. Keinen Aufschluss gibt der Artikel hingegen darüber, ob und wie das verwendete Bindemittelsystem unter Schwerelosigkeit bzw. stark verminderter Schwerkraft erhärtet. Letztendlich muss sich auch in diesem Fall, wie bei zementären Bindemitteln, eine Matrix aus zusammengewachsenen Kristallen bilden, welche dem Bindemittel dessen Festigkeit verleiht [6, 7]. Die Gestalt der Kristalle, d.h. deren Morphologie, Größe, Aspektverhältnisse, Verwachsungen etc. nimmt zum Beispiel bei Portland-Zement entscheidenden Einfluss auf die Materialeigenschaften (u.a. Anfangs- und Endfestigkeit, Porengrößen, Strahlendurchlässigkeit und Dauerhaftigkeit) des erhärteten Bindemittels [6, 7]. In einer Reihe von Kristallisationsexperimenten anderer Stoffe unter Schwerelosigkeit hat sich in den letzten Jahrzehnten gezeigt, dass sowohl die Kristallnukleation als auch das Kristallwachstum stark von der Abwesenheit der Schwerkraft beeinflusst werden (Beispiele und eine ausführliche Diskussion hierzu werden im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellt). Dies lässt darauf schließen, dass das Abbindeverhalten des erdachten Regolith-Magnesiumoxid-Bindemittels und damit die Materialeigenschaften des erhärteten Bindemittels auf dem Mond stark von der „irdischen“ Probe abweichen werden.

Als mögliche Forschungsplattformen für Versuche unter Schwerelosigkeit (0 g) bzw. reduzierter Schwerkraft (Mikrogravitation, μg) können Falltürme (Beispiel Bremen: μg für 5 - 9 s), Parabelflüge (μg für 22 s), Forschungsraketen (μg für 1 - 12 min), unbemannte / bemannte Raumkapseln (0 g für bis zu drei Monate) sowie für Langzeitversuche von bis zu mehreren Jahren die Internationale Raumstation ISS (früher auch die russische Raumstation MIR) dienen (**Abb. 3**) [8-10]. Bei der Auswahl des für das jeweilige Experiment angemessenen „Systems“ sind insbesondere der Kosten-Nutzen-Abgleich sowie die Praktikabilität ausschlaggebend. Größter Vorteil bei Experimenten auf der ISS oder in Raumkapseln sind die langen Testzeiträume unter 0 g. Deren größter Nachteil sind die Kosten sowie der zeitliche und experimentelle Aufwand, wohingegen Fallturmexperimente vergleichsweise billig sind – jedoch auch nur eine sehr kurze μg -Phase zur Verfügung stellen können. Einen Mittelweg stellen die bereits erwähnten Parabelflüge dar.



Abb. 3: Beispiele für Plattformen zur Forschung unter Schwerelosigkeit: Fallturm Bremen (**links**) [11], Airbus A300 Zero G (**Mitte**) [12] und die Internationale Raumstation ISS (**rechts**) [13].

Die am intensivsten beforschte Stoffgruppe hinsichtlich des Kristallwachstums unter Schwerelosigkeit stellen Proteine dar. So wurden alleine auf Space Shuttle-Missionen hunderte verschiedene Proteine kristallisiert [14]. Grund für die enorme Anzahl an Versuchen ist die Tatsache, dass aufgrund der fehlenden Gravitation die Kristallwachstumsprozesse verlangsamt sind und damit größere Kristalle mit homogenerer Größenverteilung entstehen, die weniger Defekte in der Kristallstruktur aufweisen [14-16]. Dies machte man sich vor allem auf dem Feld der Kristallstrukturanalytik zunutze. So konnte die Struktur einer Vielzahl von Proteinen, die auf der Erde nicht oder nur schlecht kristallisieren, einzig aufgrund der im Weltraum gewachsenen Proben entschlüsselt werden [16]. Als ein Anwendungsgebiet für die sehr großen und qualitativ extrem hochwertigen Proteinkristalle, die unter Schwerelosigkeit gezüchtet werden können, ist die Verwendung als Impfkristalle für die Kristallisation auf der Erde denkbar [17].

Auf dem Feld der anorganischen Chemie konzentriert sich die Forschung zu Kristallisationsvorgängen unter Schwerelosigkeit hauptsächlich auf den Aspekt der Materialchemie. Wie zuvor bereits am Beispiel der Gefügeentwicklung des Zements kurz erwähnt, bestimmt die Art und Weise der Auskristallisation von Stoffen entscheidend die physikalischen Eigenschaften des erhärteten Zementsteins. Auch im Falle von Festkörpern beeinflussen bereits

kleinste Änderungen in der jeweiligen Kristallstruktur die Materialeigenschaften eines Stoffes. Diese Struktur-Eigenschaftsbeziehung führt bei der Kristallisation unter Schwerelosigkeit zu Materialien mit zum Teil drastisch veränderten physikalischen Eigenschaften – bei gleicher chemischer Zusammensetzung.

Ein Beispiel für Stoffe, die bei Kristallisation unter Schwerelosigkeit veränderte physikalische Eigenschaften aufweisen, sind Legierungen [18]. So wurde beispielsweise eine magnetostriktive Sm-Fe-Legierung mittels einer gerichteten (unidirektionalen) Erstarrung aus der Schmelze unter Mikrogravitation (μg) im Fallturm (Dauer der μg -Phase: 1,43 s) sowie während Parabelflügen (Dauer der μg -Phase: 22 s) kristallisiert. Magnetostriktiv heißt, dass es bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes zu einer Längen- oder Volumenzunahme des Materials kommt. Bei längerer Kristallisation unter μg wurden eine rauere Oberfläche sowie eine veränderte Kristallorientierung im Festkörper festgestellt – mit der Konsequenz, dass der magnetostriktive Effekt in diesen Kristallen weniger ausgeprägt ist. Auch für Bi-Se-Te-Legierungen, die als Peltier-Elemente zur Kühlung verwendet werden, konnte eine Veränderung der physikalischen Eigenschaften beobachtet werden [19]. Die an Bord einer Foton-M3-Raumkapsel kristallisierten $\text{Bi}_2\text{Se}_{0,21}\text{Te}_{2,79}$ -Kristalle wiesen ein homogeneres Wachstum in Wachstumsrichtung und eine homogenere Elementverteilung auf. Das dadurch kristallinere Produkt besaß eine deutlich höhere Leitfähigkeit.

Im Gegensatz zu der beschriebenen Bi-Se-Te-Legierung, die aufgrund der langsamer ablaufenden Kristallisation unter Schwerelosigkeit eine höhere Kristallinität aufweist, wird das langsamere Kristallwachstum bei der Stabilisierung amorpher Gläser ausgenutzt. So wirken sich bei diesem Material die unter μg deutlich verlangsamten Nukleations- und Kristallisationsvorgänge dahingehend aus, dass die Bildung von störenden Kristallen reduziert werden kann [17]. Speziell im Falle von Schwermetall-Fluoridgläsern, die als mögliches Material für die Herstellung von Glasfaserkabeln gelten, konnten die optischen Eigenschaften dieser Gläser nach einer Wärmebehandlung (325°C) unter Schwerelosigkeit (CSAR-II Forschungsrakete; Dauer der μg -Phase: 5 min) deutlich verbessert werden [20].

Entscheidend und sogar gesundheitsbeeinträchtigend kann der Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und den physikalischen bzw. mechanischen Eigenschaften werden, wenn es um die Biomineralisation von Knochen geht. So verliert beispielsweise ein Astronaut, der

einen Monat im All verbracht hat, massenanteilig ebenso viel Knochensubstanz wie eine durchschnittliche Frau nach der Menopause auf der Erde in einem Jahr [21]. Dies hat zur Folge, dass Astronauten nach ihrer Rückkehr zur Erde stark poröse Knochenstrukturen aufweisen – ähnlich dem Krankheitsbild von Osteoporose-Patienten. Zur Erforschung dieses Phänomens hat *Liu* [22] CaCO_3 als Modellsubstrat für den etwas komplexer aufgebauten Hydroxyapatit $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ (Hauptbestandteil menschlicher Knochen) während Parabelflügen durch Ausfällung aus CaCl_2 - und Na_2CO_3 -Lösungen kristallisiert. Es wurde festgestellt, dass unter Schwerelosigkeit das Kristallwachstum bei heterogener Nukleation aufgrund des langsameren Ionentransports zur Grenzschicht zwischen Kristall und Mutterlauge verlangsamt ist – das Kristallwachstum bei homogener Nukleation wird durch die Schwerelosigkeit jedoch nicht beeinflusst. Das verlangsamte Kristallwachstum bei heterogener anstelle von homogener Nukleation vermutet der Autor als Grund für das Auftreten von Osteoporose-Erscheinungen bei Astronauten, da bei der Biomineralisation in menschlichen Knochen die heterogene Nukleation für die Ausbildung einer kompakten Knochenstruktur verantwortlich ist, während homogene Nukleation zu einer porösen Knochenstruktur führt [21, 22].

Die Relevanz der Biomineralisation von Knochen für die bemannten Raumfahrt ist auch der Grund, weshalb Calciumphosphate – und speziell Hydroxyapatit ($\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$) – zu den am intensivsten beforschten anorganischen Salzen hinsichtlich deren Kristallisation unter Schwerelosigkeit zählen. Ausführliche Studien zu diesem Thema haben *Lundager Madsen et al.* [23, 24] an Bord einer EURECA Raumkapsel durchgeführt. Die Auswertung der unter 0 g erhaltenen Kristalle ergab, dass aufgrund des langsameren Stofftransports und einer langsameren Übersättigung der Lösung größere und gleichmäßigere $\text{Ca}_5[(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ -Kristalle mit Durchmessern zwischen 50 und 100 μm gebildet wurden (**Abb. 4**, Mitte), wohingegen unter 1 g sphärische Aggregate von bis zu 1 μm Länge gefunden wurden (**Abb. 4**, links) [23].

Des Weiteren konnte unter 0 g stets das Auftreten eines metastabilen Octacalciumphosphats ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) im Verhältnis Hydroxyapatit zu Octacalciumphosphat 1:2 beobachtet werden, welches schmale, dünne, leistenförmige Plättchen ausbildet und durch heterogene Nukleation auf bereits kristallisiertem Hydroxyapatit gebildet wird (**Abb. 4**, rechts) [23, 24]. Im Gegensatz dazu entsteht Hydroxyapatit durch homogene Nukleation. Nach diesen

Erkenntnissen und den Ergebnissen von *Liu* [22] scheint der Schlüssel zur Erklärung von Osteoporose bei Astronauten die Verschiebung des Gleichgewichts zwischen homogener und heterogener Nukleation und der damit verbundenen Bildung metastabiler Nebenprodukte zu sein.

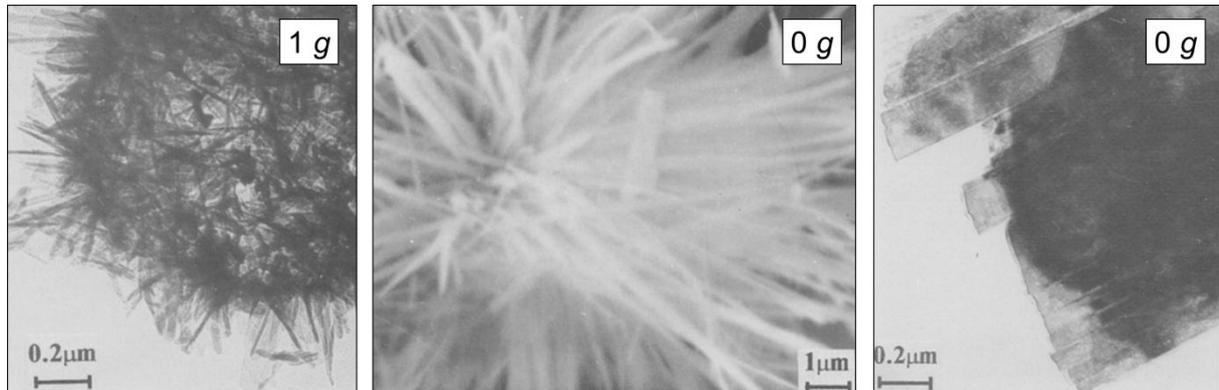


Abb. 4: TEM-Aufnahme eines unter 1 g kristallisierten Hydroxyapatit-Aggregats (**links**); REM-Aufnahme eines unter 0 g kristallisierten Hydroxyapatit-Sphäroliths (**Mitte**) sowie TEM-Aufnahme eines unter 0 g kristallisierten, länglichen Octacalciumphosphat-Plättchens (**rechts**) [25].

Neben den hier beschriebenen Versuchen zur Kristallisation von CaCO_3 und Calciumphosphaten zur Erforschung der Ursache für das Auftreten von Osteoporose bei Astronauten gibt es nur eine geringe Anzahl weiterer anorganischer Salze, deren Kristallisation unter Schwerelosigkeit bisher untersucht wurde. Eine Übersicht der in der Literatur beschriebenen, unter Schwerelosigkeit kristallisierten anorganischen Salze bietet **Tabelle 1**.

Tabelle 1: Zusammenfassung der unter Schwerelosigkeit durchgeführten Kristallisationsversuche mit anorganischen Salzen.

Reaktionssystem	Forschungsplattform	Dauer des Experiments	Quelle
$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{CaCO}_3\downarrow$	Parabelflüge	22 Sekunden	[22]
CdI₂ (durch Impfkristalle aus übersättigter Lösung)			[26]
Kolloidale Kristallisation von SiO₂-Sphären (durch Impfkristalle aus übersättigter Lösung)			[27]
Ca₅[(PO₄)₃OH] (Hydroxyapatit): Calcium-Reservoir: $\text{CaCl}_{2\text{aq.}} + \text{KCl}_{\text{aq.}}$ Phosphat-Reservoir: $\text{KH}_2\text{PO}_{4\text{aq.}} + \text{K}_2\text{HPO}_{4\text{aq.}}$	Forschungsrakete	72 Stunden	[28]
	Raumkapsel	5 Monate	[23, 24]
$\text{MnSO}_4 + 2 \text{KOH} \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow$ $\text{NiCl}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{Ni}(\text{OH})_2\downarrow$ $\text{MnSO}_4 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{BaSO}_4\downarrow$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{AgNO}_3 \rightarrow 2 \text{KNO}_3 + \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\downarrow$ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{NaCl} \rightarrow 2 \text{NaNO}_3 + \text{HgCl}_2\downarrow$ $\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{AgCl}\downarrow$	Space Shuttle	9 Tage	[29]
NaCl (durch Eindampfen einer NaCl-Lösung)	ISS	5-7 Tage	[30]

Die naheliegenden Gründe für die vergleichsweise geringe Anzahl an durchgeführten Experimenten mit anorganischen Salzen sind die beträchtlichen Kosten sowie der hohe experimentelle Aufwand, die eine Forschung auf diesem Gebiet bedingt. Kosten und Aufwand sind gegenüber dem erwarteten Erkenntnisgewinn der Kristallisationsexperimente unter Schwerelosigkeit abzuwägen. Die Experimente mit Proteinen dienen beispielsweise der Strukturaufklärung, die Experimente mit Legierungen und Gläsern dem Erforschen neuer Materialeigenschaften hinsichtlich der erwähnten Struktur-Wirkungs-Beziehung. Hinter der Auswahl an CdI_2 für die Kristallisation während Parabelflügen steht die Tatsache, dass die Kristallisation dieses Salzes nach einem speziellen spiralenförmigen Wachstumsmechanismus abläuft, der bereits eingehend untersucht wurde [31, 32]. Diese Eigenschaft machten sich *Li et al.* [26] zunutze, um den Einfluss der Schwerelosigkeit auf die Wachstumsgeschwindigkeit des Kristalls zu untersuchen. Durch dieses Experiment konnte gezeigt werden, dass sich das Kristallwachstum unter Schwerelosigkeit deutlich verlangsamt. Die gleiche Intention hatten *Okubo et al.* [27], welche durch die Untersuchung des kolloidalen Kristallwachstums von SiO_2 -Sphären in Parabelflug-Experimenten zu einer vergleichbaren Aussage kamen.

Einzig sieben anorganische Salze konnten in der Literatur gefunden werden, bei deren Kristallisation unter Schwerelosigkeit vor allem die Ausprägung der Kristallmorphologie im Vordergrund stand. Sechs davon ($\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, BaSO_4 , $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HgCl_2 und AgCl) wurden gemeinsam auf einer Space Shuttle-Mission für jeweils 13 Stunden kristallisiert [29]. Als das wohl bekannteste anorganische Salz wurde Kochsalz (NaCl) auf der Internationalen Raumstation ISS aus einer wässrigen Salzlösung kristallisiert [30]. Zwar konnte mittels Neutronendiffraktometrie keine Veränderung der Kristallstruktur und Zellparameter gemessen werden, dennoch wiesen die Kristalle eine für NaCl ungewöhnliche Morphologie auf. So konnten neben den erwarteten zweidimensionalen, quadratischen NaCl -Plättchen mit Längen von 15 - 20 μm zudem runde Kristall-Scheiben mit Durchmessern von 5 - 6 μm beobachtet werden (**Abb. 5**). Darüber hinaus wurden bei den NaCl -Kristallen, welche unter Schwerelosigkeit kristallisiert wurden, Einschlüsse von Mutterlauge beobachtet.

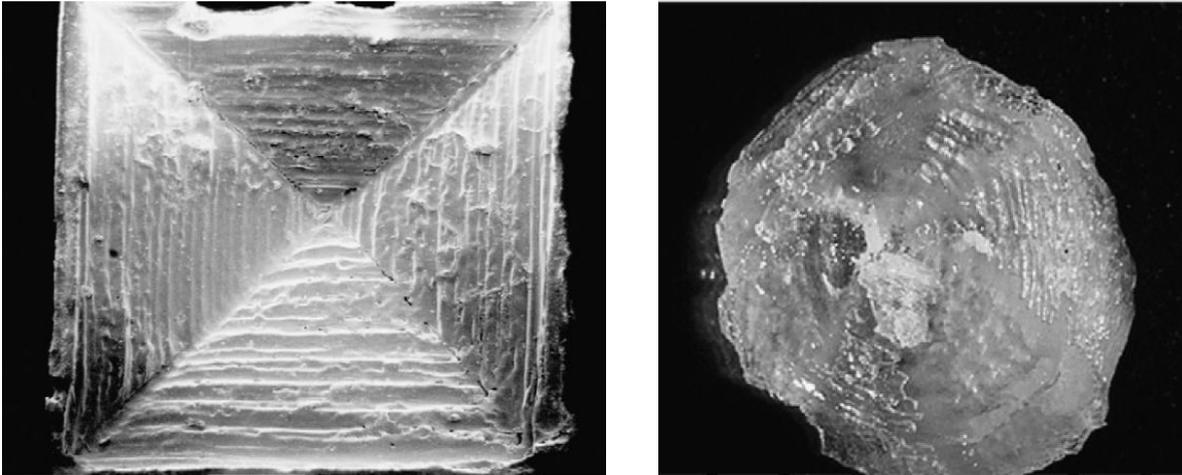


Abb. 5: Lichtmikroskopische-Aufnahmen von unter 1 g kristallisierten quadratischen NaCl-Kristall-Plättchen (**links**) sowie von unter 0 g kristallisierten, runden NaCl-Kristall-Scheiben (**rechts**) [30].

Die genannten Beispiele zeigen, dass sich unter Schwerelosigkeit die Nukleation, das Kristallwachstum sowie die Morphologie von Kristallen signifikant verändern können. Im Hinblick auf eine mögliche Bautätigkeit auf Mond oder Mars mit mineralischen Bindemitteln ist es somit wichtig, die Kristallisation der Stoffe unter Schwerelosigkeitsbedingungen zu testen, da die Größe und Form der gebildeten Mineralphasen letztendlich die mechanischen Eigenschaften des erhärteten Bindemittels bestimmen. Des Weiteren leistet die Erforschung der Zementhydratation unter Schwerelosigkeit auch einen Beitrag zum tieferen Verständnis der Auskristallisation (Nukleation und Kristallwachstum) von Zement-Hydrat-Phasen auf der Erde.

2. Aufgabenstellung

Zur Erforschung der Hydratation zementgebundener Bindemittel wird in dieser Arbeit handelsüblicher Portland-Zement unter Mikrogravitation hydratisiert sowie Ettringit – eine frühe Zement-Hydrat-Phase – aus gesättigter Calciumhydroxid-Lösung und Aluminiumsulfat-Lösung unter Schwerelosigkeit auskristallisiert, um Rückschlüsse auf das Abbindeverhalten und die Materialeigenschaften des Zements unter Schwerelosigkeit ziehen zu können. Optimal zur Durchführung dieser Experimente wäre die Hydratisierung von Zementproben über einen längeren Zeitraum an Bord von Raumkapseln oder der Internationalen Raumstation ISS. Da diese Versuche hohe Kosten verursachen sowie einen enormen experimentellen Aufwand bedeuten, sollen zur Vorbereitung auf mögliche Versuche im Weltraum zunächst Vorversuche an Bord eines Parabelflugzeugs (bis Ende 2014 Airbus A300 *Zero G*, seit Anfang 2015 Airbus A310 *Zero G* der Firma *Novespace*, Bordeaux, Frankreich) durchgeführt werden. Diese Flüge ermöglichen Mikrogravitationsphasen von ca. 22 Sekunden und bieten somit die Gelegenheit, experimentelle Aufbauten zu testen und abzuklären, ob eine Weiterführung der Experimente im Weltraum sinnvoll ist.

Zur Durchführung der Experimente auf Parabelflügen soll zunächst eine Experimentier-vorrichtung entwickelt werden, die es ermöglicht, den Zement innerhalb von 22 Sekunden mit Wasser zur Reaktion zu bringen und anschließend die Hydratation wieder abzustoppen, um den Zustand auf der reagierten Zementpartikeloberfläche vor Ende der μg -Periode „einzufrieren“. In einer Weiterentwicklung soll diese Reaktionsapparatur für die Ausfällung von anorganischen Salzen bzw. Mineralen aus zwei Salzlösungen modifiziert werden. Der Versuchsaufbau ist zudem auf die im Parabelflugzeug vorhandenen experimentellen Möglichkeiten abzustimmen und muss den Vorschriften und Sicherheitsauflagen der Betreiberfirma *Novespace* sowie der französischen Flugaufsichtsbehörde genügen, welche für die Erteilung der Genehmigung zur Durchführung der Experimente an Bord des Flugzeugs zuständig sind.

Nach erfolgreicher Entwicklung der Versuchsaapparatur für die kurzzeitige Hydratation von Zement werden in dieser Arbeit die Unterschiede in der Entwicklung und Gestalt der frühen kristallinen Zement-Hydrate unter Schwerelosigkeit und unter irdischen Bedingungen untersucht. Der Fokus hierbei liegt auf der Veränderung der Größe, des Aspektverhältnisses, der

Morphologie und der Menge der bei der Hydratation von Zement entstandenen Kristalle der frühen Zement-Hydrat-Phase Ettringit ($[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Dieses Mineral kristallisiert sofort nach der Zugabe von Wasser zum Zement auf dessen Oberfläche aus [6, 7] und ist aufgrund seiner charakteristischen hexagonal-prismatischen Kristallform [33] mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen (REM)-Aufnahmen vergleichsweise einfach zu identifizieren. Des Weiteren ist Ettringit von großem wissenschaftlichem Interesse, da er einerseits für das frühe Erstarren der Zementschlämme verantwortlich ist [6, 7] und andererseits wegen seiner stark positiven Oberflächenladung die Hauptadsorptionsfläche für bauchemische Zusatzmittel wie Fließmittel, Wasserretentionsmittel und Verzögerer, darstellt [34, 35]. Zusätzlich wird der Einfluss der jeweiligen Zementzusammensetzung sowie die Anwesenheit eines stark adsorbierenden anorganischen Kammpolymers (Isoprenoether-basiertes Polycarboxylat Fließmittel) auf die Morphologie der entstehenden Ettringit-Kristalle untersucht.

Aufgrund der herausragenden Bedeutung für die Abbindeigenschaften des Zements und der Schlüsselfunktion bei der Wirkung von adsorbierenden Zusatzmitteln liegt der zweite Schwerpunkt dieser Arbeit auf der Kristallisation des reinen Ettringits aus gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung. Diese Experimente werden in derselben, für die Ausfällung anorganischer Salze modifizierten Vorrichtung durchgeführt, die bereits für die Kurzzeit-Hydratation der Zementproben verwendet wird. Hierbei wird erstens der Einfluss der Mikrogravitation und zweitens der Einfluss verschiedener Fließmittel (anionische Polycarboxylat-basierte Polymere) sowie die Kombination dieser beiden Effekte auf Größe, Menge und Morphologie der Ettringit-Kristalle untersucht. Im Falle der Anwesenheit von Polycarboxylat (PCE)-Fließmitteln wird zudem die Auswirkung unterschiedlicher anionischer Ladungsmengen und der chemischen Zusammensetzung der jeweiligen Polymere auf die Ettringit-Bildung und -Nukleation erforscht. Es wird dabei erwartet, dass bei höherer anionischer Ladung und der damit verbundenen stärkeren Adsorption der Polymere auf Ettringit die Kristallmorphologie und -entwicklung stärker beeinträchtigt wird. Letztendlich ist es auch erklärtes Ziel dieser Arbeit, mit der Ausfällung von reinem Ettringit aus Lösung ein weiteres Mineral der kurzen Liste anorganischer Salze hinzuzufügen, deren Kristallwachstum bereits unter Schwerelosigkeit erforscht wurde.

3. Theoretischer Hintergrund

Die Aufgabenstellung, die Kristallisation von Ettringit unter 1 g und μ g sowie in Abwesenheit und Gegenwart von Polycarboxylat (PCE)-basierten Kammpolymeren zu untersuchen, erfordert ein näheres Verständnis der Bildung von Ettringit im Zementssystem sowie der Wirkungsweise dieser anionischen Polymere. Es wird daher zunächst auf die Zementhydratation und speziell auf die Reaktion der Calciumaluminatphase (C_3A) eingegangen und anschließend eine Einführung in das Thema PCE-basierte Zementfließmittel und deren Wirkungsweise gegeben. Daraufhin werden die derzeit aktuellen Theorien zur Nukleation und zum Wachstum von Kristallen beschrieben und die bisherigen Forschungsergebnisse zum Thema Nukleation und Kristallwachstum unter Schwerelosigkeit anhand von Beispielen erläutert. Des Weiteren wird das Mineral Ettringit vorgestellt und der Einfluss externer Faktoren, wie Temperatur, pH-Wert und die Anwesenheit anorganischer Polymere auf die Kristallisation dieses Minerals dargelegt. Der letzte Abschnitt der theoretischen Grundlagen befasst sich mit der Entstehung von Mikrogravitation bei Parabelflügen.

3.1 Zementhydratation und Zementhydratphasen

Portland-Zement ist ein Phasengemisch aus hauptsächlich vier Klinkerphasen: Alit ($3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$; C_3S), Belit ($2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$; C_2S), die Aluminatphase ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; C_3A , als kubische und orthorhombische Modifikation) und die Aluminatferritphase ($4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; C_4AF). Die Herstellung erfolgt durch Brennen des Rohmehls bei mindestens $1450 \text{ }^\circ\text{C}$ im Drehrohrofen. Zur Herstellung des Rohmehls werden Kalkstein als CaO-Träger sowie vor allem Tone und Mergel als Silikat- bzw. Aluminat-Träger verwendet. Nach dem Brennvorgang werden dem Zementklinker noch Gips oder Anhydrit als Sulfat-träger zugemahlen. Sulfat wird bei der Hydratation der – im Gegensatz zu den Silikat-Phasen – sehr reaktiven Aluminat-Phasen als Abbinderegler benötigt [6, 7, 36].

Als Hydratation des Zements wird die Reaktion der Zement-Klinkerphasen C_3S , C_2S , C_3A und C_4AF mit Wasser bezeichnet. Hierbei entstehen die Zement-Hydratphasen, die für das Ansteifen und Erstarren sowie letztendlich für die Festigkeitsentwicklung verantwortlich sind.

Die Zementhydratation kann allgemein in fünf Perioden unterteilt werden. Die erste Periode, die Induktionsperiode, wird durch das Auflöseverhalten der einzelnen Klinkerphasen bestimmt. So führt die Reaktion der Silikat-Phasen (C_3S und C_2S) mit Wasser zur Bildung von $Ca(OH)_2$, verbunden mit einem starken Anstieg des pH-Wertes (12 – 13,5) der Porenlösung. Gleichzeitig kommt es zur sofortigen exothermen Reaktion von Wasser mit der sehr reaktiven C_3A -Klinkerphase (ca. 242 kJ/mol C_3A). Der entscheidende Faktor zu Beginn der Hydrationsreaktion ist die Anwesenheit des Sulfatträgers. Ist dieser nicht vorhanden, kommt es zur spontanen Ausbildung dünntafeliger Calcium-Aluminat-Hydrat (C-A-H)-Phasen, wie beispielsweise C_2AH_8 und C_4AH_{13} , die den Porenraum rasch überbrücken und zum sofortigen Erstarren der Zementschlämme führen (sog. „Löffelbinder“). Im weiteren Verlauf der Hydratation (Tage bis Wochen) bilden sich aus den dünnen C-A-H-Plättchen kubische Katoit-Kristalle (C_3AH_6) [36, 37].

Im Gegensatz dazu kristallisiert bei Anwesenheit von Sulfationen Ettringit (AF_t oder $[Ca_6Al_2(OH)_{12}](SO_4)_3 \cdot 26 H_2O$) aus der Porenlösung aus (**Abb. 6**), der aufgrund seiner kurzstieligen Morphologie ein sofortiges Erstarren verhindert [36-38]:



Erst im weiteren Verlauf der Hydratation – in der dormanten Periode – führt das fortschreitende Wachstum der Ettringit-Kristalle zum Ansteifen und Erstarren des Zementleims. In der daran anschließenden Akzelerationsperiode (2 - 5 Stunden nach Hydratationsbeginn) lösen sich die schwer löslichen Silikate und induzieren so den Erhärtungsprozess der Zementschlämme. Für die Erhärtung und Festigkeitsentwicklung des Zements ist die Bildung einer dichten Matrix aus feinnadeligen Calcium-Silikat-Hydrat (C-S-H)-Kristallen verantwortlich (**Abb. 6**) [36-38].

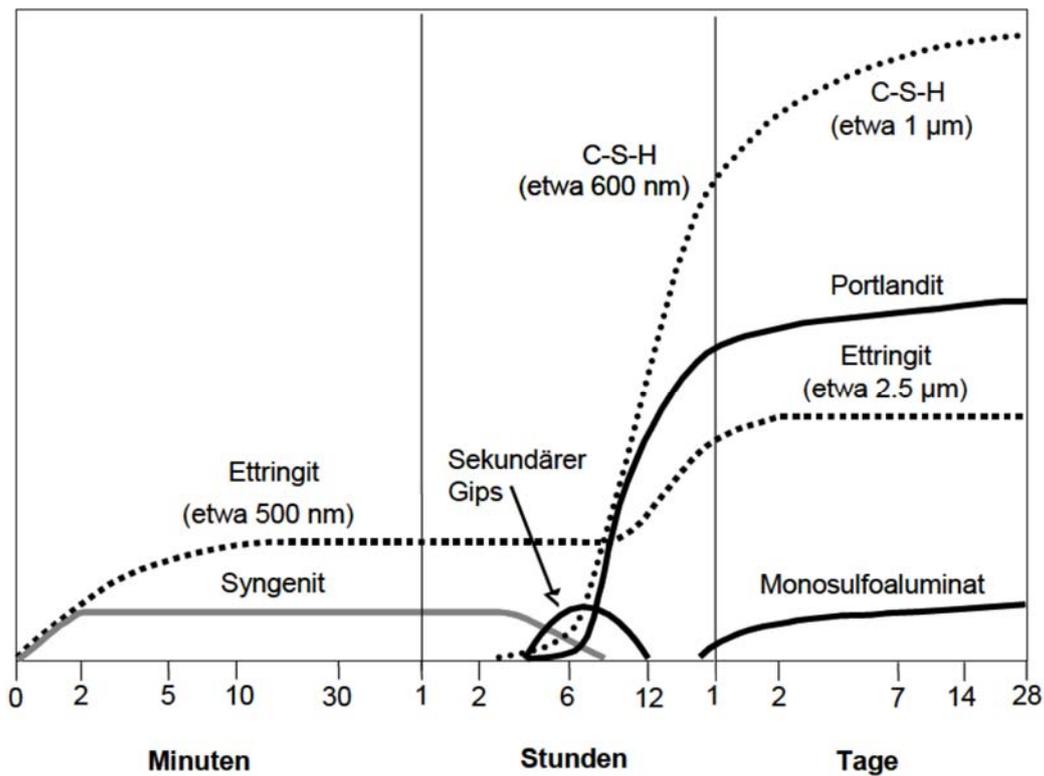
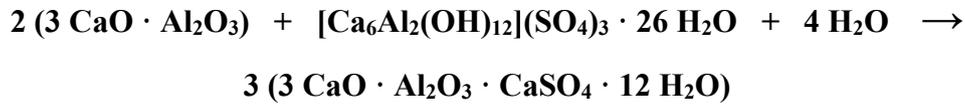


Abb. 6: Entwicklung der Zementhydratphasen in Abhängigkeit von der Hydrationsdauer; nach *Stark* [38].

Die bisher beschriebenen Vorgänge in den ersten Stunden der Hydratation beschränken sich primär auf die Oberfläche des Zementkorns. In der nach Abklingen der Hauptreaktionswärme einsetzenden Retardationsperiode kommt es in den folgenden Tagen, Wochen und Monaten zur vollständigen Hydratation des Zementkorns unter Bildung von C-S-H-Phasen auch im Inneren des Korns (**Abb. 6**). Die gleichzeitige Abnahme der Sulfationen-Konzentration in der Porenlösung führt in dieser Periode zudem zur Bildung des Sulfat-ärmeren, plättchenförmigen Minerals Monosulfat ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ oder AF_m):



Zusätzlich erfolgt die Umwandlung des Sulfat-reichen, stäbchenförmigen Ettringits ebenfalls zu Monosulfat [36-38]:



Das Ende der Hydratationsreaktion markiert die Finalperiode. Hier kommt es zum Abklingen aller Reaktionen und es bildet sich ein festes Zementsteingefüge aus. Diese Periode kann abhängig vom jeweiligen Zement Jahre in Anspruch nehmen [36-38].

Zusammengefasst ist für die Ausbildung von Ettringit während der Hydratation somit erstens der Anteil an C₃A im Zementklinker sowie dessen Reaktivität (Art des Polymorphen) und zweitens das Angebot an Sulfationen in der Porenlösung ausschlaggebend (**Abb. 7**). So stellen die optimalen Bedingungen zur Auskristallisation von Ettringit aus der Zementporenlösung entweder eine geringe Reaktionsfähigkeit der Aluminat-Phase bei gleichzeitig geringer Sulfat-Konzentration oder – noch besser – die Anwesenheit einer hochreaktiven C₃A-Phase bei gleichzeitig hoher Konzentration an rasch löslichem Sulfat dar [36, 39].

Reaktionsfähigkeit des C_3A	Sulfatangebot in der Lösung	Hydratationszeit		
		10 Minuten	1 Stunde	3 Stunden
		Rekristallisation des Ettringits →		
gering	gering	Ettringithülle plastisch	 plastisch	 erstarrt
hoch	hoch	Ettringithülle plastisch	 steif-plastisch	 erstarrt
hoch	gering	Ettringithülle C_4AH_8 -Monosulfat im Porenraum erstarrt	 erstarrt	 erstarrt
gering	hoch	Ettringithülle sek. Gips im Porenraum erstarrt	 erstarrt	 erstarrt

Abb. 7: Zusammenfassung der Bedingungen für die Ausbildung von Ettringit und von anderen Calcium-Aluminat-Hydraten und dem damit verbundenen Abbindeverhalten der Zementschlämme [39].

3.2 Polycarboxylatether als Dispergiermittel für Zement

Die Konsistenz bzw. die rheologischen Eigenschaften von Zementschlämmen sind ein entscheidender Faktor beim Bau von hohen Gebäuden [40] oder bei der Tiefbohrzementierung [41]. Hier muss der Zement oft über viele hundert Meter verpumpt werden. Dies ist nur durch den Einsatz von Dispergiermitteln möglich, die bei gleich bleibendem Wasser / Zement-Verhältnis (w/z-Wert) die Fließeigenschaften des zementären Baustoffes (Mörtel oder Beton) verbessern. Demzufolge kann auch umgekehrt bei konstanten Fließeigenschaften durch Zugabe eines Dispergiermittels der w/z-Wert verringert werden. Aufgrund der Reduktion des Wasseranteils kann sich ein dichteres Bindemittelgefüge ausbilden, was wiederum zu höheren Druckfestigkeiten sowie einer verbesserten Dauerhaftigkeit führt. So wird beispielsweise die Frost-Tau-Beständigkeit aufgrund des geringeren Anteils an Kapillarporen im Gefüge signifikant erhöht [36].

Allgemein werden Dispergiermittel für Zement in zwei Klassen eingeteilt. Als Verflüssiger werden Dispergiermittel bezeichnet, die ein Wassereinsparungsvermögen von 5 - 15 % aufweisen, wohingegen Zusatzmittel mit einem Wassereinsparungsvermögen von deutlich über 15 % als Fließmittel bezeichnet werden [36]. Einziges Beispiel für einen heute eingesetzten Verflüssiger ist Lignosulfonat, das großtechnisch durch Umsetzen des Lignins mit Natriumsulfit und Formaldehyd (Sulfomethylierung) produziert wird [42] und vor allem in Russland [43] trotz dessen geringer Wirksamkeit [44] in großen Mengen Anwendung findet.

Als erste Polymerfließmittel wurden in den 1960er Jahren das β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensat (NSF; **Abb. 8**, links) in Japan bei der Firma *Kao Soap* auf Naphthalin-Basis sowie das Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensat (MFS; **Abb. 8**, rechts) in Deutschland bei der Firma *SKW Trostberg* auf Melamin-Basis entwickelt [36]. Verglichen mit Lignosulfonat sind diese Fließmittel deutlich wirksamer und weisen ein signifikant höheres Wassereinsparungsvermögen von 10 - 25 % auf [36, 44]. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften werden die beiden Polykondensate in verschiedenen Bereichen bevorzugt eingesetzt. Die etwas länger anhaltende Fließwirkung von NSF macht es besser geeignet für die Anwendung in Transportbeton. Da MFS weniger Luftporen in das System einträgt und dadurch höhere Frühfestigkeiten möglich sind, wird dieses Polymer bevorzugt in Fertigteilbeton eingesetzt [36].

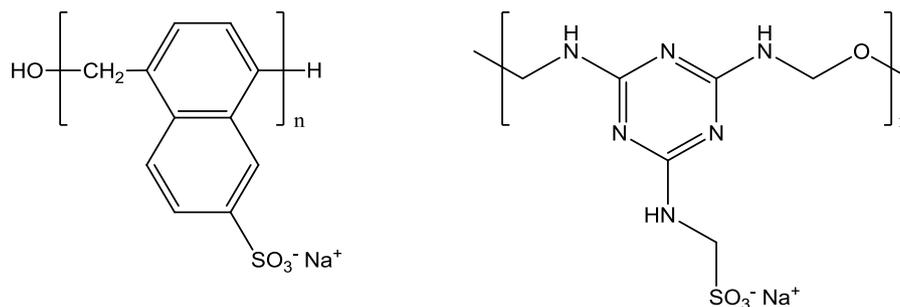


Abb. 8: Strukturformeln des β -Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensats (NSF, links) sowie des Melamin-Formaldehyd-Sulfit-Polykondensats (MFS, rechts).

Neben den vielen Vorteilen von Polykondensat-Fließmitteln in der Bau-Branche sind ihre größten Nachteile der signifikante Wirkverlust ab einem Zeitpunkt von ca. einer Stunde nach dem Anmischen der Zementschlämme [36, 44, 45] sowie ihre begrenzte Verflüssigungswirkung bei niedrigen w/z-Werten von 0,4 und darunter (z.B. bei *Ultra High Performance Concrete*; UHPC) [46]. Letztendlich wurde für diese Anwendungen die Entwicklung neuartiger, leistungsfähigerer Fließmittel notwendig.

3.2.1 Polycarboxylat-Fließmittel

Der Kostendruck im Bereich der Fertigteilbeton-Industrie, in der eine möglichst hohe Produktionseffizienz gefragt ist, verbunden mit den steigenden Anforderungen an den Werkstoff Beton begründete die Entwicklung einer neuen Generation Fließmittel. Durch die Entwicklung der Polycarboxylat (PCE)-basierten Fließmittel konnte der Nachfrage nach einer länger anhaltenden Fließwirkung und möglichst hohen Frühfestigkeiten entsprochen werden. So ermöglichen PCE-Fließmittel sogar bei sehr niedrigen w/z-Werten von unter 0,35 eine hohe und lang anhaltende Verflüssigungswirkung von bis zu 2 Stunden. Strukturell sind PCE-Fließmittel Kammpolymere, die aus einer anionisch geladenen Hauptkette sowie zumeist ungeladenen, hydrophilen Seitenketten bestehen. Diese Polymere werden großtechnisch über eine radikalische Copolymerisation olefinischer Monomere in wässriger Lösung synthetisiert. Die chemische Struktur der Kammpolymere lässt eine Vielzahl an Variationsmöglichkeiten zu, sodass die Entwicklung der Polycarboxylat-Fließmittel gezielt auf die jeweiligen Anwendungen abgestimmt werden kann [36, 40, 47].

Polycarboxylat-Fließmittel wurden Anfang der 1980er Jahre in Japan durch die Firma *Nippon Shokubai* erfunden. Die Markteinführung der ersten PCE-Generation erfolgte 1986 [48]. Diese Fließmittel wurden durch die radikalische Copolymerisation von Methacrylsäure mit Methacrylsäure-Methoxypolyethylenglycol-Ester (MAA-MPEG-Ester) hergestellt (**Abb. 9**, links). Das Methacrylsäure-Monomer dient hierbei der Einführung der anionischen Ladung in das Polymer und bildet gemeinsam mit dem Methacrylsäure-Teil des MAA-MPEG-Ester-Makromonomers die Polymerhauptkette. Die Polyethylenglycol-Seitenkette ist über eine Esterbindung mit der Hauptkette verknüpft. Die Anfälligkeit der Esterbindung gegenüber

hydrolytischer Spaltung in einem stark alkalischen Milieu, wie es beim Einsatz in Zement-schlamm vorliegt, wurde durch Verwendung des Methacrylsäure- statt des Acrylsäure-MPEG-Esters verringert. Zwar können bei der Synthese dieses Polymertyps aufgrund von Homopolymerisation relativ inhomogene Produkte entstehen mit der Folge, dass die Verflüssigungswirkung reduziert wird, doch wird diese Generation Fließmittel bis heute aufgrund der leicht verfügbaren Edukte sowie der einfachen Handhabung in großen Mengen eingesetzt [36, 47, 49].

Das Problem der Blockpolymer-Bildung aufgrund von Homopolymerisation der Monomere wurde mit der Entwicklung der zweiten Generation PCE-Fließmittel behoben. Für diese PCE-Generation werden Polyalkylenoxid-Allylether (α -Allyl- ω -Methoxypoly(ethylenglycol); APEG) und Maleinsäureanhydrid sowie in einigen Fällen auch Styrol radikalisch copolymerisiert (**Abb. 9**, rechts). Aufgrund der stark unterschiedlichen Reaktivität der jeweiligen Ausgangsstoffe (Resonanzstabilisierung des Allylradikals) polymerisieren diese Monomere streng alternierend. Ein weiterer Vorteil der APEG-basierten gegenüber den MPEG-basierten Polycarboxylaten ist die höhere Hydrolysestabilität in der stark alkalischen Zementporenlösung, da die Seitenkette mit einer Ether- und nicht mit einer Esterbindung an die Hauptkette gebunden ist [36, 49].

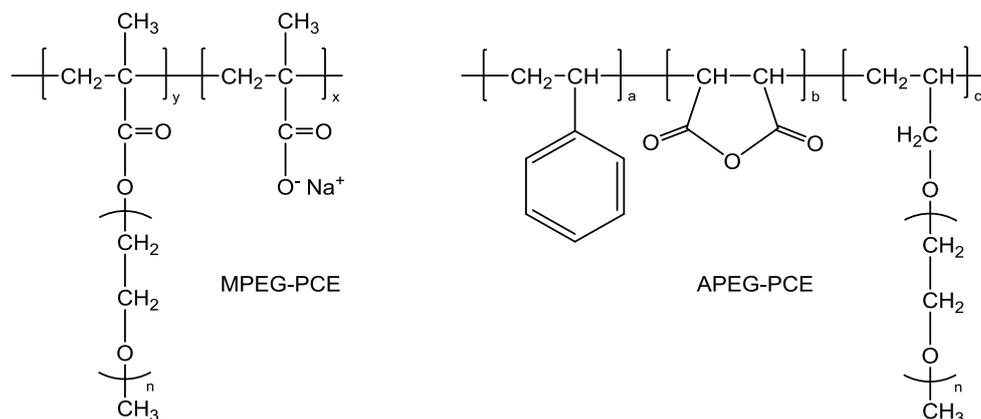


Abb. 9: Molekülstruktur von PCE-Fließmitteln der ersten Generation auf Methacrylsäure-MPEG-Ester-Basis (**links**) sowie der zweiten Generation auf Allylether-Basis (**rechts**).

Schweizer Firma *Sika* in Kooperation mit der japanischen Firma *Toho*. Die vergleichsweise langen Seitenketten dieses Kammpolymers, die über Amid-Bindungen mit der Hauptkette verbunden sind, führen dazu, dass das Polymer amphotere Eigenschaften aufweist. Dadurch ist eine sehr hohe Verflüssigungswirkung sogar bis zu einem w/z-Wert von 0,12 möglich. Nachteil dieses Polymers sind die hohen Kosten für die Monomere und die Herstellung der Seitenkette. Gleiches gilt auch für die PCE-Fließmittel der dritten Generation [47, 49, 50].

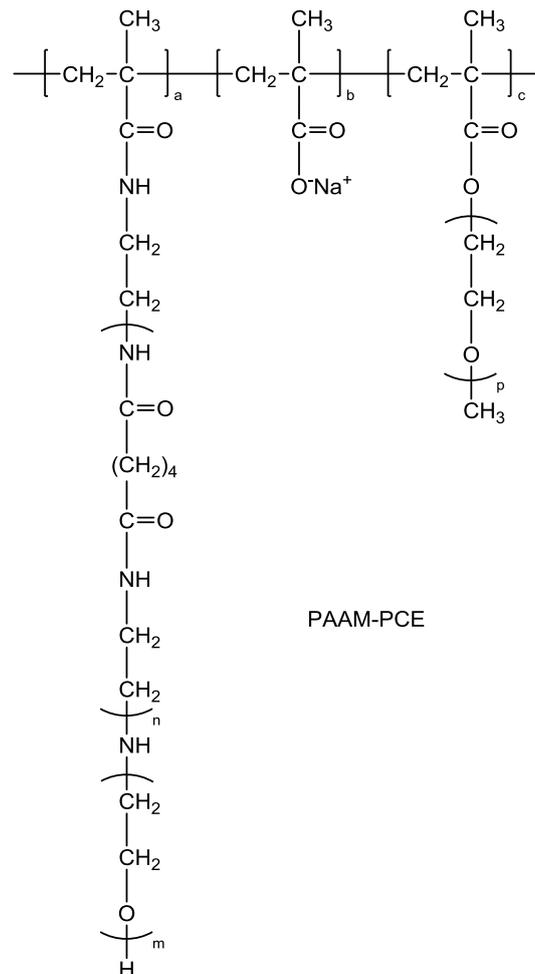


Abb. 11: Molekülstruktur des amphoteren Polycarboxylat-Fließmittels der vierten Generation (*Sika / Toho*).

Die neuesten Entwicklungen im Bereich der Polycarboxylat-Fließmittel sind die IPEG- (**Abb. 12**, links) und HPEG-basierten Polymere (**Abb. 12**, rechts) [49]. Die Herstellung der IPEG-PCEs erfolgt über eine freie radikalische Copolymerisation von Acrylsäure mit einem Isoprenyl-Polyethylenglycol-Ether (IPEG) [51]. Vorteil dieses PCE-Typs ist die vergleichs-

weise einfache Herstellung in wässriger Lösung aufgrund der hohen Reaktivität des Isoprenolethers und die, verglichen mit anderen PCEs, überdurchschnittlich hohe Wirksamkeit. Der größte Nachteil der IPEG-PCEs ist ihre Tendenz, sich durch eine Eliminierungsreaktion zu Isopren, Wasser und Glycol zu zersetzen [52]. Im Falle der HPEG-PCEs wird das Acrylsäure-Monomer mit α -Methallyl- ω -methoxy- oder ω -hydroxy-polyethylenglycol copolymerisiert [53]. Auch die HPEG-PCEs sind einfach herzustellen und können sehr wirtschaftlich großtechnisch sogar bei Raumtemperatur synthetisiert werden [54]. Beide Polymertypen sind vor allem auf dem chinesischen Markt weit verbreitet [49].

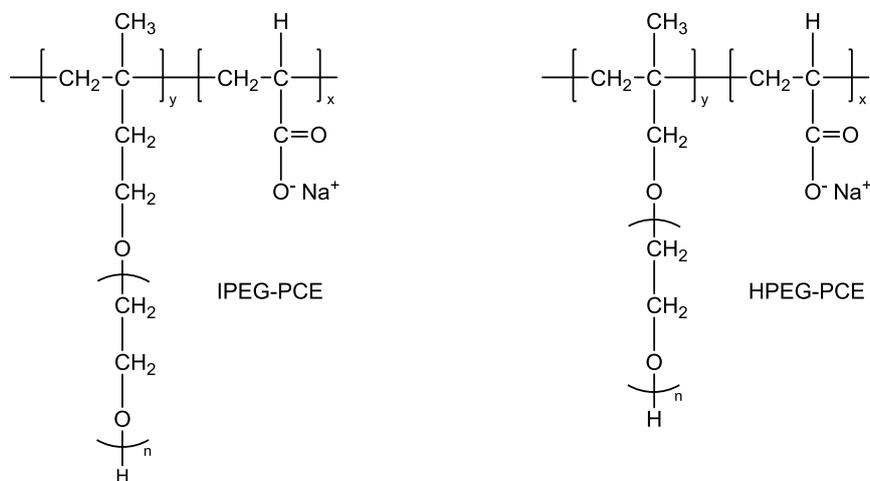


Abb. 12: Molekülstruktur eines IPEG-PCE-Fließmittels auf Isoprenylether-Basis (**links**) sowie eines HPEG-PCE-Fließmittels auf Methallylether-Basis (**rechts**).

Die enorme Wassereinsparung sowie die hohe Verflüssigungswirkung sind die großen Vorteile von Polycarboxylat-basierten Fließmitteln und begründen somit deren Erfolg in der Baustoffindustrie. Doch auch sie besitzen eine Reihe von Nachteilen, deren Behebung noch heute Gegenstand intensiver Forschung ist. Da es sich bei allen PCEs um anionische Polymere mit organischen Seitenketten handelt und sich somit Makrotensid-ähnliche Eigenschaften ausbilden, führen Polycarboxylate stets eine große Menge Luftporen in die Zementschlämme ein. Daher ist bei Verwendung von PCEs stets der Einsatz von Entschäumern notwendig [36]. Größter Nachteil der Polycarboxylat-Fließmittel ist ihre Sensitivität gegenüber unterschiedlichen Zementen und vor allem Tonverunreinigungen in den Gesteinskörnungen. Sie können die Wirksamkeit dieser Fließmittel maßgeblich beeinflussen [55, 56]. Außerdem wirken einige PCEs verzögernd auf die Hydratation des Zements [57, 58].

Neue Konzepte, weg von der Kammpolymer-Struktur, stellen die so genannten „small molecules“ dar. Diese Makromoleküle bestehen praktisch nur noch aus einer langen Seitenkette (z.B. Polyethylenglycol) und weisen eine starke Ankergruppe (z.B. Diphosphonat) am Ende der Polymerkette auf [59].

3.2.2 Wirkmechanismus Polycarboxylat-basierter Fließmittel

Zementpartikel besitzen in Wasser aufgrund ihrer heterogenen Phasenzusammensetzung eine stark inhomogene Oberflächenladung. So weisen die silikatischen Klinkerphasen eine negative, die Aluminat-Klinkerphasen eine positive Oberflächenladung auf, wobei die C_3A -Phase am stärksten positiv geladen ist. Die Folge davon ist eine gegenseitige elektrostatische Anziehung der Zementpartikel in der Schlämme, die zu einer Agglomeration der einzelnen Partikel und infolgedessen zu einer hohen Viskosität und geringen Fließfähigkeit führt [34].

Sowohl Verflüssiger (Lignosulfonat) als auch Fließmittel (Polykondensate und Polycarboxylate) besitzen einen auf Adsorption beruhenden Wirkmechanismus. Die anionischen Polymere adsorbieren auf den positiv geladenen Teilbereichen der Zementpartikeloberfläche. Im Falle der Polykondensate findet somit eine Umladung dieser Bereiche statt, sodass sich die nun einheitlich negativ geladenen Partikel elektrostatisch abstoßen (**Abb. 13**) [60].

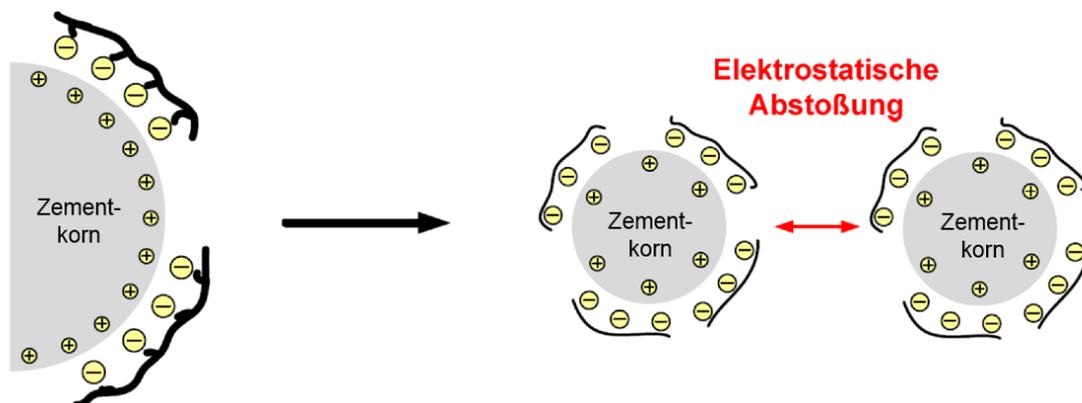


Abb. 13: Adsorptiver Wirkmechanismus der anionischen Polykondensate auf Basis der elektrostatischen Abstoßung der Zementpartikel [61].

Grund für die deutlich höhere Wirksamkeit der Polycarboxylat-Fließmittel gegenüber den Polykondensaten ist deren nicht ausschließlich auf elektrostatischer Abstoßung beruhender Wirkmechanismus. Zwar adsorbieren die anionischen Polycarboxylat-Kammpolymere ebenfalls auf den positiv geladenen Bereichen der Zementpartikel, doch wird hier die Dispergierung der Partikel vor allem durch die sterische Abstoßung der ungeladenen und hydrophilen Seitenketten verursacht, die in die Partikelzwischenräume ragen (**Abb. 14**) [62, 63]. Die Hauptadsorptionsstellen für PCEs sind einerseits die stark positiv geladenen Aluminat-Klinkerphasen und andererseits die sich daraus bildenden frühen Calcium-Aluminat-Hydrate [34, 35]. Speziell auf Ettringit adsorbieren die anionischen Polymerketten in großem Maße, da dieser erstens eine stark positive Oberflächenladung aufweist [64] und sich zweitens direkt zu Beginn der Hydratation bildet [65].

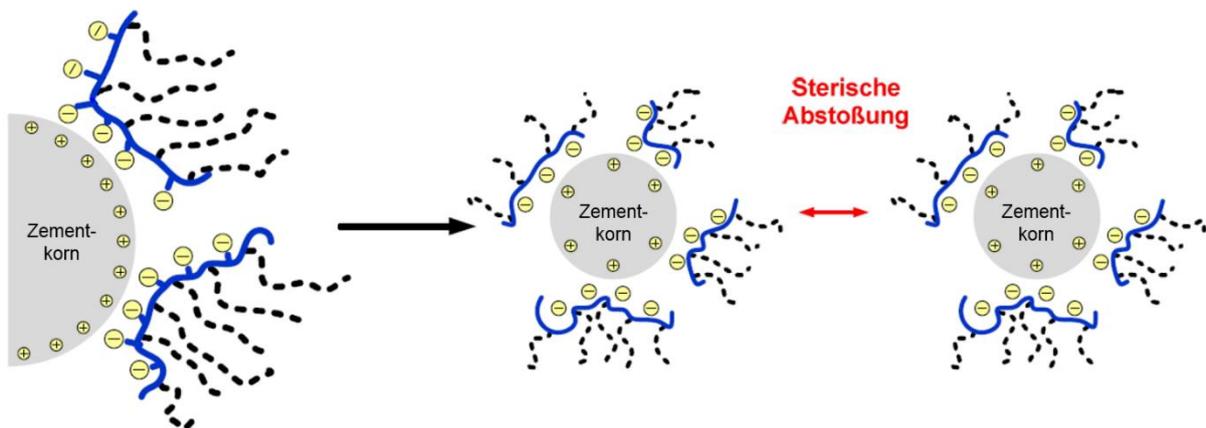


Abb. 14: Adsorptiver Wirkmechanismus der anionischen Polycarboxylat-Kammpolymere auf Basis elektrostatischer und sterischer Abstoßung der Zementpartikel durch die Seitenketten [61].

Die hohe chemische Variabilität der PCE-Kammpolymere macht sie einsetzbar für die unterschiedlichsten Anwendungen. Entscheidend dabei ist, wie das Adsorptionsverhalten der Polymere auf der Partikeloberfläche über deren Molekülstruktur gesteuert werden kann. So können durch die Auswahl geeigneter Monomere gezielt die anionische Ladungsmenge, die Hauptkettenlänge sowie die Seitenkettenlänge und -dichte des Polymers verändert werden [36, 40, 47].

Besitzt beispielsweise ein PCE-Molekül eine hohe Seitenkettendichte und eine geringe anionische Ladungsmenge, adsorbiert nur ein geringer Anteil der Polymere auf der Zementoberfläche zu Beginn der Hydratation (**Abb. 15**, links). Ein großer Anteil der Polymermoleküle verbleibt in der Porenlösung und kann im Laufe der fortschreitenden Hydratation auf den sich bildenden Hydratphasen adsorbieren. Eine langanhaltende Fließwirkung ist die Folge – ideal für die Anwendung in Transportbeton [36, 66].

Umgekehrt adsorbiert ein Großteil der PCE-Moleküle bereits zu Beginn der Hydratation, wenn eine hohe anionische Ladungsmenge bei gleichzeitig geringer Anzahl an Seitenketten im Makromolekül vorliegt (**Abb. 15**, rechts). Somit ist im weiteren Verlauf nicht mehr ausreichend freies Fließmittel in der Porenlösung enthalten, um die Verflüssigungswirkung aufrecht zu erhalten. Das gleiche Verhalten tritt bei Polykondensaten auf. Diese Polymere sind noch stärker negativ geladen und adsorbieren nahezu vollständig sofort nach Wasserzugabe zum Zement. Fließmittel mit diesen Eigenschaften – schnelle und hohe Fließwirkung in Kombination mit einer raschen Festigkeitsentwicklung – finden vor allem Anwendung im Beton-Fertigteil-Bereich [36, 67].

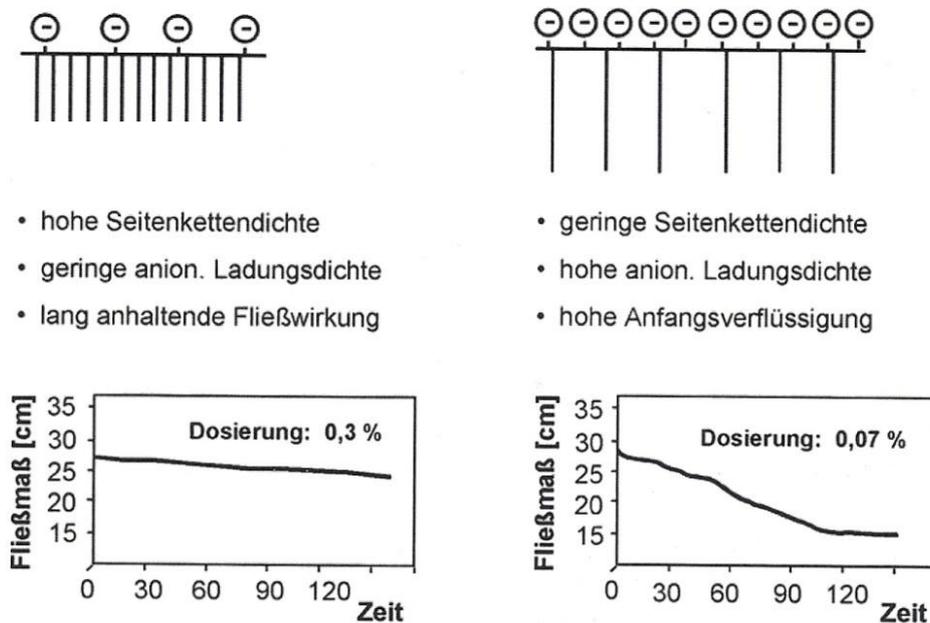


Abb. 15: Einfluss der Molekülstruktur von Polycarboxylat-Fließmitteln auf deren Verflüssigungswirkung [36].

Allgemein nimmt die Fließwirkung über der sog. „kritischen Dosierung“ linear mit steigender Dosierung zu. Dieser Grenzwert ist charakteristisch für jedes Fließmittel; wird dieser unterschritten, tritt keine nennenswerte Verflüssigung der Zementschlämme ein. Ab dem Zeitpunkt der vollständigen Absättigung der positiv geladenen Oberflächenanteile auf den Zementpartikeln mit Fließmittelmolekülen kann die Fließwirkung nicht weiter erhöht werden. Bei starker Überdosierung von Fließmitteln kommt es zum „Bluten“ des Zements – die Phasenseparation von Fest- und Flüssigbestandteilen der Zementschlämme [68, 69].

3.3 Nukleation und Kristallwachstum

Die Entstehung von Kristallen verläuft generell in zwei Schritten. Zunächst wird in einem ersten Schritt eine 3-dimensionale neue Phase – der Kristallkeim (Nukleus) – gebildet. Der Nukleus wächst im Anschluss in einem zweiten Schritt zu einem makroskopischen Kristall heran. Grundlage für die Nukleation sind sowohl physikalische als auch chemische Prozesse. Physikalische Prozesse umfassen sowohl Kondensations- und Kristallisationsvorgänge als auch Phasenübergänge in Festkörpern. Chemische Prozesse können beispielsweise heterogene Reaktionen sein [70].

3.3.1 Nukleation

Die Nukleation kann in zwei Vorgänge aufgeteilt werden, die primäre und die sekundäre Nukleation. Läuft die primäre Nukleation spontan ab, wird dies als homogene Nukleation bezeichnet. Die Nukleation erfolgt hierbei in einer homogenen Nährsubstanz, die sowohl flüssig (Schmelze oder Lösung) als auch gasförmig sein kann (**Abb. 16**, links). Diese Nährsubstanz wird im weiteren Verlauf der Arbeit auch als Mutterlauge bezeichnet. Wird im Gegensatz dazu die primäre Nukleation durch die Anwesenheit fremder Partikel induziert, dann wird von heterogener Nukleation gesprochen. Die heterogene Nukleation findet somit auf einer Substratoberfläche statt (**Abb. 16**, rechts). Die sekundäre Nukleation wird durch die Anwesenheit von Kristallen induziert und spielt beispielsweise eine wichtige Rolle bei

industriellen Kristallisationsprozessen [22, 70, 71]. Die theoretischen Grundlagen für diese klassische Nukleationstheorie lieferten *Gibbs* [72], *Becker & Döring* [73], *Volmer & Weber* [74], *Frenkel* [75] und *Zeldovich* [76] bereits Ende des 19. und zu Beginn des 20. Jahrhunderts.

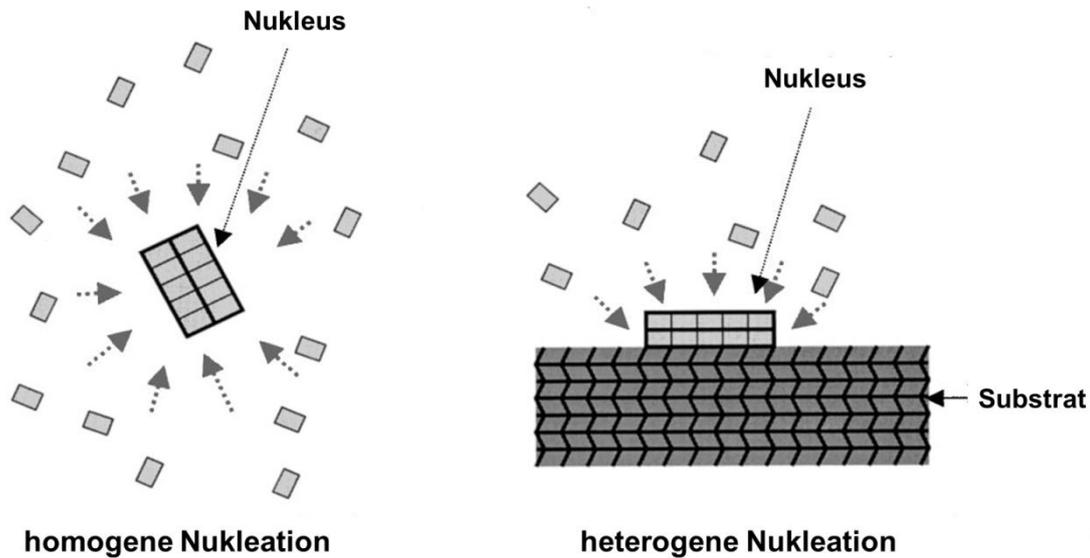


Abb. 16: Schematische Darstellung der homogenen Nukleation aus übersättigter Lösung (**links**) sowie der heterogenen Nukleation auf einer Substratoberfläche (**rechts**) [22].

Die Grundbedingung für die Bildung eines Nukleus aus der Mutterlauge ist eine ausreichend hohe Übersättigung. Die Differenz zwischen der freien Energie F der Mutterlauge und der Energie der neu entstehenden Phase ist dabei die treibende Kraft. Der Zusammenhang zwischen der freien Energie F und der freien Enthalpie G kann dabei in folgenden physikalischen Grundgleichungen ausgedrückt werden [70]:

$$F = H - TS \quad (1)$$

$$G = U - TS \quad (2)$$

Hierbei stellt H die Enthalpie, S die Entropie, T die Temperatur und U die innere Energie des jeweiligen Systems dar. Die Enthalpie H wird durch folgende Gleichung beschrieben [70]:

$$H = U + PV \quad (3)$$

P beschreibt hierbei den Druck, V das Volumen des Systems.

Die Kristallisation aus einer Flüssigphase (Phase 2) in eine feste Phase (Phase 1) stellt einen Phasenübergang erster Ordnung dar. Wenn nun die Oberflächenenergie des Nukleus vernachlässigt wird, kann für diesen Phasenübergang die Änderung der freien Enthalpie ΔG wie folgt beschrieben werden [70]:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = U_2 + PV_2 - TS_2 - U_1 - PV_1 + TS_1 \quad (4)$$

$$\Delta G = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S \quad (5)$$

Voraussetzung für das Einsetzen der Nukleation ist, dass ΔG einen negativen Wert annimmt. Ist die Volumenänderung ΔV sehr klein, folgt: $U \approx H$ und $G \approx F$. Die Änderung der Entropie ΔS ist bei solchen Phasenübergängen üblicherweise sehr groß, da aus gelösten Ionen in der Flüssigphase ein geordnetes Kristallgitter entsteht [70].

Die für das Einsetzen der Nukleation verantwortlichen Prozesse mit $\Delta G < 0$ können jedoch nicht allein durch thermodynamische Überlegungen erklärt werden. So kann die Bildung von Nuklei in einem homogenen System auch ausbleiben, obwohl diese thermodynamisch möglich wäre. Weitere Prozesse, die mit dem Einsetzen der Nukleation zusammenhängen, werden im weiteren Verlauf für die homogene und heterogene Nukleation gesondert behandelt [70].

3.3.1.1 Homogene Nukleation

Wie bereits erläutert, beschreibt der Begriff der homogenen Nukleation die Bildung eines Nukleus aus einer homogenen Lösung ohne Verunreinigungen. Bei der Entstehung des Nukleus wird eine Grenzschicht zwischen der bereits vorhandenen Flüssigphase und der neu entstandenen festen Phase gebildet. Die Bildung dieser Grenzschicht benötigt Energie, die

weitgehend der Oberflächenenergie der beiden Phasen entspricht. Vom thermodynamischen Standpunkt gesehen ist die Änderung der freien Energie im System die treibende Kraft für die Entstehung eines Nukleus [70, 77].

Neben der freien Energie des Systems sind vor allem die Entropie sowie in deren Zusammenhang die statistische Verteilung der Kristallisationsbausteine in der Flüssigphase entscheidend. So besagt die Theorie, dass sich in einer übersättigten homogenen Lösung neue Nuklei einer neuen (festen) Phase laufend bilden und wieder zersetzen. Es existiert jedoch stets eine gewisse statistische Wahrscheinlichkeit, dass zwei benachbarte Bausteine die notwendige Energie aufbringen können, einen stabilen sog. *kritischen Nukleus* als ersten Baustein der kristallinen Phase zu bilden [70].

Ausgangspunkt für die theoretische Betrachtung der homogenen Nukleation ist die Änderung der freien Enthalpie ΔG , welche für die Bildung eines stabilen *kritischen Nukleus* entscheidend ist. ΔG besteht hierbei aus zwei Teilen: ΔG_1 beschreibt die Enthalpieänderung aufgrund der Volumenausbildung der neuen Phase, wohingegen ΔG_2 die Änderung der Enthalpie beschreibt, die von der entstehenden Grenzschicht (flüssig / fest) aufgrund des stetigen Wachstums des Nukleus hervorgerufen wird. Treibende Kraft für die Bildung eines Nukleus ist damit dessen Volumenenthalpie ΔG_1 , wobei dessen Oberflächenenthalpie ΔG_2 dieser entgegen wirkt [70, 78].

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 \quad (6)$$

Hierbei ist ΔG_1 negativ, da bei der Kristallisation die freie Enthalpie verglichen mit der flüssigen Ausgangsphase verringert wird, da ein Übergang von einem instabilen Zustand (flüssig) hin zu einem stabilen Zustand (fest) stattfindet. Wird von einem ideal sphärischen Nukleus ausgegangen (Volumen: $(4\pi r^3) / 3$), kann ΔG_1 wie folgt beschrieben werden [70]:

$$\Delta G_1 = -\frac{4\pi r^3}{3V_m} \Delta\mu \quad (7)$$

Dabei beschreibt V_m das Molvolumen und r den Radius des Nukleus. Die Differenz $\Delta\mu$ des chemischen Potentials μ beschreibt die Übersättigung und ist Triebkraft für die Kristallisation [70].

Wächst der Nukleus, so wird auch dessen Oberfläche (Kugeloberfläche: $4\pi r^2$) größer. Die Enthalpieänderung aufgrund der Oberflächenvergrößerung ΔG_2 ergibt sich aus [70]:

$$\Delta G_2 = 4\pi r^2 \sigma \quad (8)$$

σ steht für die spezifische Oberflächenenergie.

Die Änderung der freien Enthalpie ΔG für die Bildung eines *kritischen Nukleus* im Falle der homogenen Nukleation ergibt sich somit aus [70]:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3}{3V_m} \Delta\mu \quad (9)$$

Da ein sich gerade bildender Nukleus ein sehr geringes Volumen aufweist, hat dessen relative Änderung der Oberfläche einen signifikant größeren Einfluss auf die freie Enthalpie verglichen mit der Volumenänderung. Als Folge davon ist die Hauptkomponente bei der Änderung der freien Enthalpie des Nukleus die Änderung der freien Oberflächenenthalpie ΔG_2 [70].

Der entscheidende Faktor für die Bildung eines stabilen Nukleus aus homogener Lösung ist somit dessen Größe bzw. dessen Radius r . Zeichnet man die freie Enthalpieänderung ΔG als Funktion des Radius r , so steigt ΔG zunächst mit steigendem Radius, bis ein Maximum für ΔG erreicht ist (**Abb. 17**). Der Radius an diesem Punkt wird *kritischer Radius* (r^*) genannt. Für den Fall, dass $r < r^*$ ist, ist der Anteil der Oberflächenenthalpie ΔG_2 in Gleichung (6) dominierend. Als Folge davon ist der sich bildende Nukleus instabil und zerfällt wieder, da ΔG mit steigender Größe des Nukleus ebenfalls ansteigen würde. Für den Fall jedoch, dass $r > r^*$ ist, überwiegt die Volumenenthalpie ΔG_1 in Gleichung (6) und ΔG sinkt mit steigender Größe des Nukleus, der so sein Wachstum fortsetzen kann [70, 73, 79].

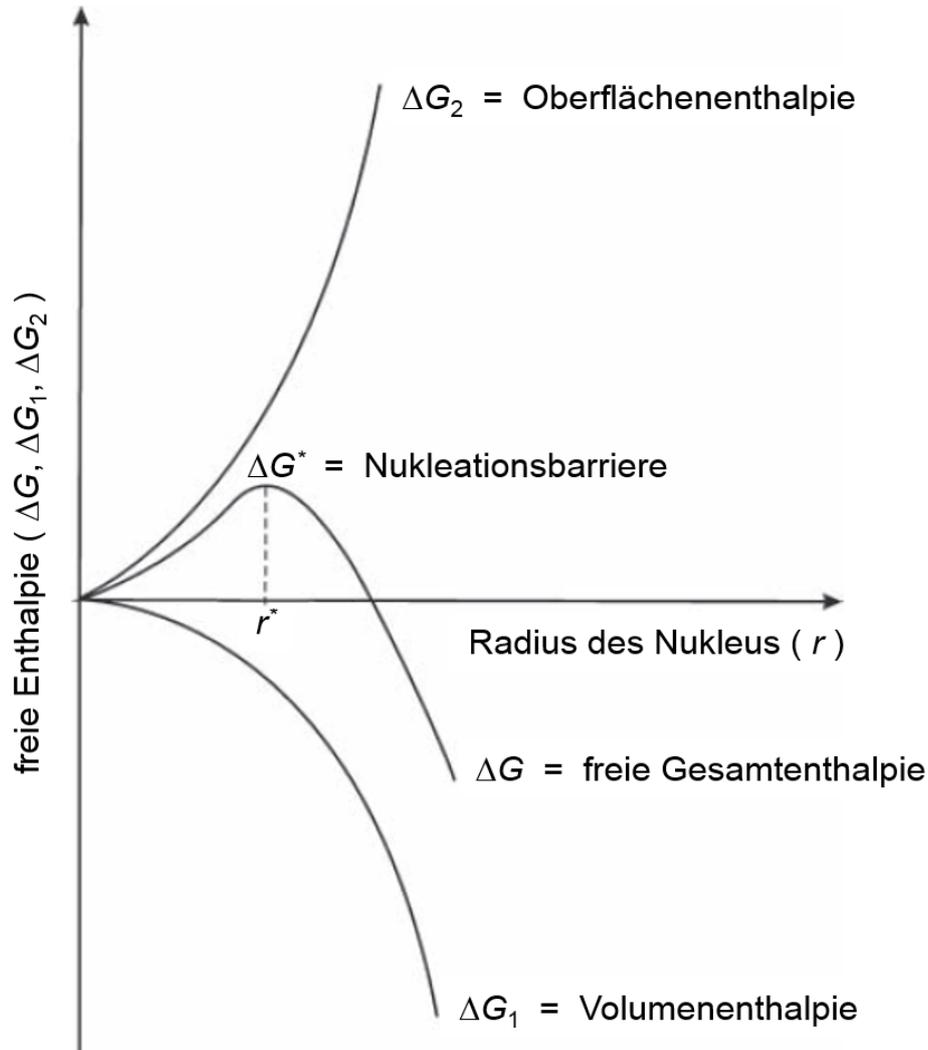


Abb. 17: Die freien Enthalpien ΔG , ΔG_1 und ΔG_2 als Funktionen des Radius r eines Nukleus mit r^* als kritischem Radius, ab dem ein Nukleus stabil ist [70].

Die maximale Änderung der freien Enthalpie ΔG^* am Punkt des kritischen Radius r^* kann durch Ableiten der Differentialfunktion der Gleichung (9) nach dr berechnet werden und wird auch als Nukleationsbarriere bezeichnet [22, 70, 73]:

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \quad (10)$$

Hieraus ergibt sich für r^* [70]:

$$r^* = \frac{2\sigma V_m}{\Delta\mu} \quad (11)$$

Durch Einsetzen von r^* in Gleichung (9) wird für die Nukleationsbarriere ΔG^* folgende Abhängigkeit erhalten [70]:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^3 v_m^2}{\Delta\mu^2} \quad (12)$$

Diese Gleichung beschreibt die Höhe der Energiebarriere, die für das Einsetzen der Kristallisation überwunden werden muss. Die Energiebarriere selbst ist umgekehrt proportional zum Quadrat der Übersättigung $\Delta\mu$ und wurde zuerst von *Gibbs* [72] bereits Ende des 19. Jahrhunderts beschrieben. Der Vorfaktor $16\pi/3$ in der Gleichung wird als *shape factor* bezeichnet und ist charakteristisch für sphärische Nuklei. Bei Substitution der Übersättigung $\Delta\mu$ in Gleichung (12) wird folgende Beziehung erhalten [70]:

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} \cdot 4\pi r^{*2} \sigma \quad (13)$$

Es zeigt sich, dass die für die Bildung eines *kritischen Nukleus* benötigte freie Enthalpie ΔG^* ein Drittel der Oberflächenenthalpie ΔG_2 betragen muss [70].

3.3.1.2 Heterogene Nukleation

Im Gegensatz zur homogenen findet die heterogene Nukleation an einer im System vorhandenen Oberfläche statt. Die heterogene Nukleation findet somit bei nahezu allen Kristallisationsexperimenten statt, da mit Verunreinigungen (z.B. Staubpartikel etc.), Reaktorwänden und Substratkristallen stets Oberflächen vorhanden sind, an denen eine Nukleation aus übersättigter Lösung bevorzugt stattfinden kann. So wirken diese Flächen als katalytische Nukleationszentren, welche die Nukleationsenergie bzw. Nukleationsbarriere deutlich herabsenken können. In den meisten Kristallisationsexperimenten ist dieser Effekt aus wissenschaftlichen Gründen unerwünscht. Für technische Anwendungen ist die heterogene Nukleation jedoch entscheidend, wie beispielsweise bei der epitaktischen Abscheidung dünner Filme auf vorhandenen Substraten [70].

Die heterogene Nukleation kann mit Hilfe der Modellvorstellung eines Flüssigkeitstropfens, der aus der Dampfphase auf einer Oberfläche kondensiert, beschrieben werden. So kann der heterogene Nukleus der entstehenden festen Phase in erster Näherung als ein sphärischer, flacher Tropfen auf einer flachen Oberfläche angesehen werden. Der flache Tropfen stellt einen Teil einer Kugel mit einem Krümmungsradius r und einem projizierten Radius $r \sin\theta$ dar, wobei θ den Benetzungswinkel beschreibt (**Abb. 18**, links). Der Gleichgewichtszustand bei Entstehung des Tropfens kann durch die *Young*-Gleichung beschrieben werden [70]:

$$\sigma_{st} = \sigma_{si} + \sigma \cos\theta \quad (14)$$

Hierbei beschreibt σ die spezifische Oberflächenenergie zwischen der freien Fläche des Tropfens bzw. des Nukleus und der Dampfphase, σ_{st} die zwischen Substrat und Dampfphase und σ_{si} die der Grenzfläche zwischen Substrat und Tropfen [70].

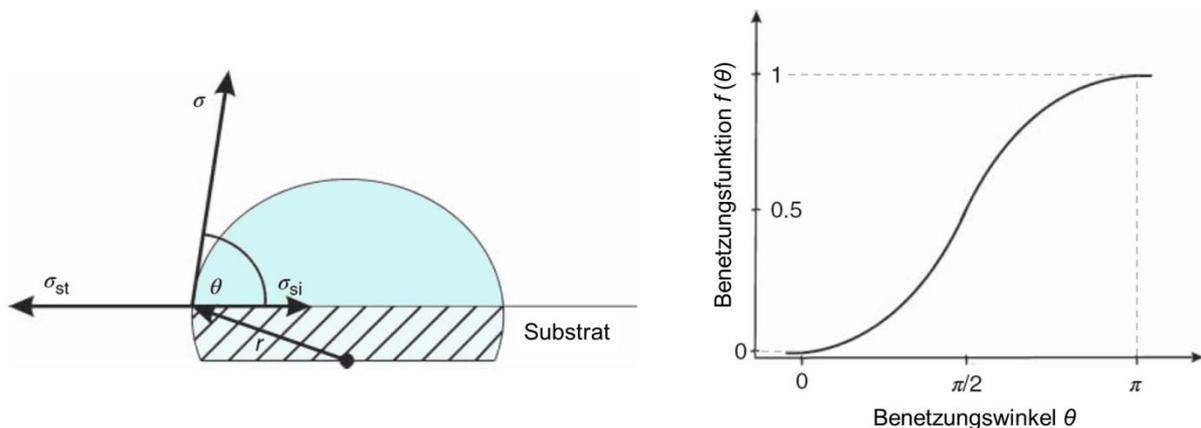


Abb. 18: Querschnitt eines Flüssigkeitstropfens mit dem Krümmungsradius r auf einer Substratoberfläche (**links**) sowie die Benetzungsfunktion f in Abhängigkeit des Benetzungswinkels θ (**rechts**) [70].

Mit Hilfe dieses Ansatzes kann gezeigt werden, dass die kritische Enthalpie für die heterogene Nukleation $(\Delta G^*)_{het}$ sich um den Faktor $f(\theta)$ von der kritischen Enthalpie für die homogene Nukleation $(\Delta G^*)_{hom}$ unterscheidet [70, 80]:

$$f(\theta) = \frac{1}{4}[(1 - \cos\theta)^2(2 + \cos\theta)] \quad (15)$$

$$(\Delta G^*)_{het} = (\Delta G^*)_{hom} \cdot f^*(\theta) \quad (16)$$

Trägt man die Benetzungsfunktion $f(\theta)$ in Abhängigkeit des Benetzungswinkels θ auf, so wird ersichtlich, dass die Funktion für den Bereich zwischen $\theta = 0$ und π Werte zwischen 0 und 1 annimmt (**Abb. 18**, rechts). Für diese beiden Extreme lassen sich die folgenden zwei Fälle für die Nukleation ableiten [70]:

Für den Fall einer kompletten Benetzung der Oberfläche ($\theta = 0$) ist der Wert der Benetzungsfunktion $f(\theta = 0)$ gleich 0 und damit nimmt $(\Delta G^*)_{het}$ ebenfalls den Wert 0 an. Eine Flüssigkeit würde in diesem Fall das gesamte Substrat mit einem kontinuierlichen Film bedecken. Wird dieses Modell auf einen Nukleus übertragen, würde in diesem Fall ein zweidimensionales Wachstum stattfinden [22, 70].

Das andere Extrem ist die vollständige Nicht-Benetzung der Oberfläche. In diesem Fall lautet die Benetzungsfunktion: $f(\theta = \pi) = 1$. Dies hat zur Folge, dass $(\Delta G^*)_{het} = (\Delta G^*)_{hom}$ ist und somit erstens das Substrat energetisch keinen Einfluss auf die Bildung des Nukleus hat und zweitens der Nukleus vollständig kugelförmig ist. $\theta = \pi$ beschreibt somit den Extremfall der homogenen Nukleation. Demnach tritt homogene Nukleation dann auf, wenn durch die Nukleation auf dem Substrat kein energetischer oder kinetischer Gewinn hervorgerufen wird, beispielsweise im Falle sehr schwacher oder sogar repulsiver Wechselwirkungen zwischen Substrat und entstehendem Nukleus. Ob heterogene oder homogene Nukleation stattfindet, ist somit auch eine Frage der physikalischen Eigenschaften des Substrats [22, 70].

Das Substrat selbst kann neben der katalytischen Funktion zur Verringerung der Nukleationsbarriere auch Einfluss auf den Stofftransport haben. Durch die Bindung des Nukleus auf der Substratoberfläche ist der Stofftransport zum Nukleus teilweise blockiert, was wiederum eine Verringerung der Nukleations- und Wachstumsgeschwindigkeit verursachen kann [22].

Das Auftreten von homogener oder heterogener Nukleation ist zudem auch abhängig von der vorherrschenden Übersättigung. Bei niedriger Übersättigung ist die Nukleationsbarriere sehr hoch. Wird diese Barriere verringert, steigt die Nukleationsrate deutlich an. Wie oben

dargelegt, wird bei der heterogenen Nukleation die Barriere durch die Anwesenheit fremder Substratoberflächen verringert, sodass in diesem Fall die Nukleation auch bei geringer Übersättigung stattfinden kann. Im Gegensatz dazu kann eine homogene Nukleation nur bei ausreichend hoher Übersättigung der Lösung auftreten [22].

Letztendlich findet bei der praktischen Kristallisation von Stoffen aus übersättigter Lösung stets sowohl homogene als auch heterogene Nukleation statt. Zwar können Verunreinigungen des Lösungsmittels bzw. der Ausgangsstoffe minimiert werden, doch ist es – außer unter permanenter Schwerelosigkeit – experimentell kaum möglich, den Einfluss der Gefäß- bzw. Reaktorwände und somit die heterogene Nukleation zu unterbinden. Auch in Zementschlämmen tritt stets homogene und heterogene Nukleation auf. So kristallisieren Zementhydratphasen einerseits aus der relativ schnell übersättigten Zementporenlösung aus, deren Kristallkeime durch homogene Nukleation entstanden sind. Andererseits wirken die in der Schlämme vorhandenen Zementpartikel als reaktive Nukleationszentren, auf denen eine heterogene Kristallnukleation stattfindet.

3.3.2 Kristallwachstum

Nach der Bildung eines stabilen Nukleus ist der zweite Schritt bei der klassischen Kristallisationstheorie das weitere Wachstum des Nukleus zu einem makroskopischen Kristall. Das Kristallwachstum selbst kann wiederum in zwei Vorgänge unterteilt werden. Der erste Vorgang umfasst den Antransport eines Wachstumsbausteins (Atom, Ion oder Molekül) aus dem Bulk zur Grenzfläche zwischen flüssiger und fester Phase sowie den Stofftransport durch diese Grenzphase hindurch zur Oberfläche des wachsenden Kristalls. Der zweite Vorgang ist das Anbinden des Wachstumsbausteins aus dem Bulk der Mutterlauge an die Kristalloberfläche. Im Folgenden wird zunächst dieser zweite Vorgang dargestellt.

3.3.2.1 Anbindung von Wachstumsbausteinen an eine vorhandene Kristalloberfläche und Beschaffenheit der Phasengrenzfläche

Eine Theorie für das Anbinden eines Wachstumsbausteins an eine wachsende Kristalloberfläche eines stabilen Nukleus wurde bereits in den 1920er Jahren von *Volmer* [81], *Kossel* [82] und *Stranski* [83] anhand thermodynamischer und molekularkinetischer Betrachtungen aufgestellt. Grundlage für die Berechnungen der Bindungsenergien zwischen wachsender Kristalloberfläche und dem jeweiligen Baustein (Atom, Ion, Molekül) sind folgende drei Annahmen [70, 80]:

- (1) Der Kristall ist gänzlich von einer „Nährlösung“ umgeben, die sowohl aus einer Schmelze, einer flüssigen oder einer gasförmigen Phase bestehen kann.
- (2) Der Kristall weist keinerlei Verunreinigungen oder Defektstrukturen im Kristallgitter auf.
- (3) Die Kräfte, die zwischen den jeweiligen Kristallbausteinen wirken, sind ausschließlich *Coulomb*-Wechselwirkungen im Falle von Ionenkristallen sowie *van der Waals*-Wechselwirkungen im Falle unpolarer Kristalle.

Auf Basis dieser Annahmen können die jeweiligen Bindungsenergien der unterschiedlichen Bindungspositionen auf einem Kristall für einen Wachstumsbaustein berechnet werden. So können beispielsweise für einen Kristall mit kubischem Kristallgitter (sog. *Kossel*-Kristall) insgesamt sechs verschiedene Positionen mit unterschiedlicher Bindungsenergie beschrieben werden (**Abb. 19**) [70]:

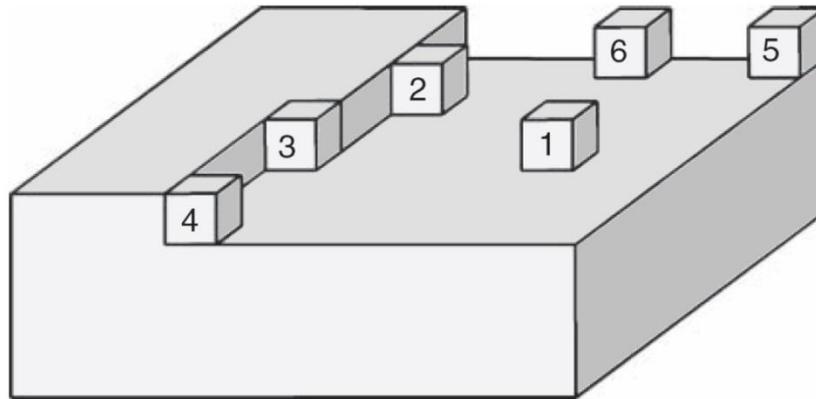


Abb. 19: Mögliche Anbindungsstellen für Wachstumsbausteine auf der Oberfläche eines wachsenden Kristalls mit kubischer Kristallstruktur [70].

Position 1: Direktes Anbinden eines Bausteins auf einer freien, flachen Kristalloberfläche

→ Bindungsenergie: Φ_3

Position 2: Anbinden eines Bausteins an eine neue Gitterebene

→ Bindungsenergie: $\Phi_3 + \Phi_2$

Position 3: Anbinden eines Bausteins an eine bereits auf der Oberfläche vorhandene Kette bzw. Reihe aus Bausteinen (sog. „Halb-Kristall“ oder engl. *kink*-Position)

→ Bindungsenergie: $\Phi_3 + \Phi_2 + \Phi_1 = \Phi_H$

Position 4: Anbinden eines Atoms am Ende einer Kette bzw. Reihe aus Bausteinen

Position 5: Anbinden eines Bausteins an die äußere Ecke (*corner*) einer abgeschlossenen Kristalloberfläche

→ Bindungsenergie: Φ_C

Position 6: Anbinden eines Bausteins an eine Kante (*edge*) einer abgeschlossenen Kristalloberfläche

→ Bindungsenergie: Φ_E

Allgemein wird die Anziehungsenergie zweier Atome in einem ionischen Kristallgitter Φ_0 über deren Elementarladung q , den Abstand zwischen den Ionen r und den geometrischen Faktor φ_0 wie folgt berechnet [70]:

$$\Phi_0 = \frac{\varphi_0 q^2}{r} \quad (17)$$

Die Bindungsenergie Φ_1 , die nun zum Einfangen eines Ions in einer linearen Ionenkette (**Abb. 20, links**) benötigt wird (1-dimensional), ergibt sich somit aus folgender Gleichung [70]:

$$\Phi_1 = \frac{q^2}{r} - \frac{q^2}{2r} + \frac{q^2}{3r} - \frac{q^2}{4r} + \dots = \frac{q^2}{r \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots\right)} = \frac{q^2}{r \ln 2} = 0,693 \frac{q^2}{r} \quad (18)$$

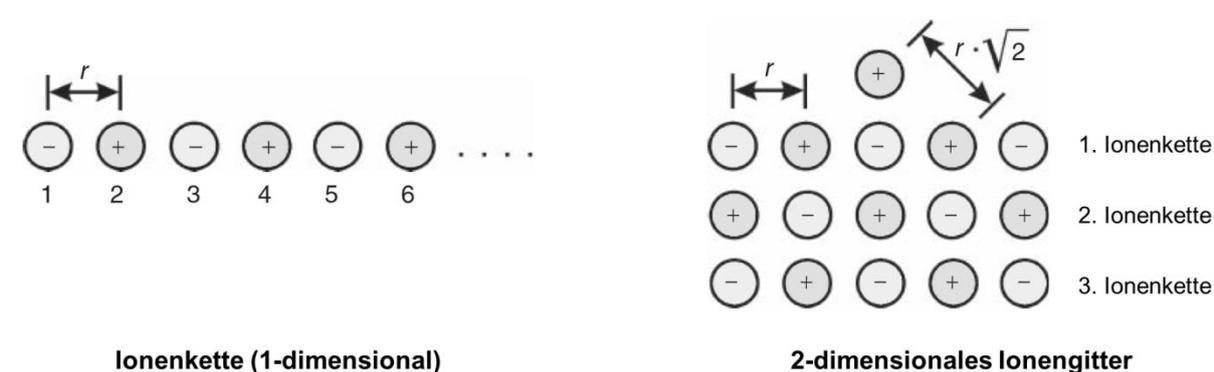


Abb. 20: Skizze einer linearen Ionenkette (1-dimensional), an deren Ende die Anbindung eines neuen Ions mit der Energie Φ_1 erfolgt (**links**), sowie die Darstellung einer Monolage einer neuen Kristallebene (2-dimensional), an deren Kante die Anbindung eines neuen Ions mit der Energie Φ_2 erfolgt (**rechts**) [70].

Ebenso kann die Energie Φ_2 für den Einfang eines Ions an einer Kante eines 2-dimensionalen Ionengitters (Monolage einer neuen Kristallebene: vgl. **Abb. 20, rechts**) berechnet werden, wobei der Einfluss der dritten Ionenkette für die Anbindung eines Ions bereits zu vernachlässigen ist [70]:

$$\begin{aligned}
 \Phi_2 &= \Phi_{\text{erste Ionenkette}} + \Phi_{\text{zweite Ionenkette}} \\
 &= \left(\frac{q^2}{r} - \frac{2q^2}{r\sqrt{2}} + \frac{2q^2}{r\sqrt{5}} - \frac{2q^2}{r\sqrt{10}} + \dots \right) + \left(-\frac{q^2}{2r} + \frac{2q^2}{r\sqrt{5}} - \frac{2q^2}{r\sqrt{8}} + \dots \right) \\
 &= 0,1144 \frac{q^2}{r}
 \end{aligned} \tag{19}$$

Nach dieser Methode lassen sich nun die Bindungsenergien der Ionen an unterschiedlichen Positionen des Ionengitters berechnen, es ergibt sich somit [70]:

$$\Phi_3 = 0,0662 \frac{q^2}{r} \tag{20}$$

$$\Phi_H = 0,874 \frac{q^2}{r} \tag{21}$$

$$\Phi_E = \frac{1}{2}\Phi_3 + \frac{1}{2}\Phi_2 = 0,0903 \frac{q^2}{r} \tag{22}$$

$$\Phi_C = \frac{1}{4}\Phi_3 + \frac{1}{2}\Phi_2 + \frac{1}{4}\Phi_1 = 0,2470 \frac{q^2}{r} \tag{23}$$

Für die Bindungsenergien für einen Kristall mit kubischem Ionengitter lässt sich somit folgende Reihe aufstellen [70]:

$$\Phi_H > \Phi_C > \Phi_E > \Phi_3 \tag{24}$$

Aus dieser Reihe folgt, dass der Einfang der Ionen – und damit das Kristallwachstum – bevorzugt an der sog. „Halb-Kristall“-Position (**Position 3**, **Abb. 19**) stattfindet, gefolgt von den Kristallecken (**Position 5**) und -kanten (**Position 6**). Die Energie Φ_3 für den Einfang eines Ions auf einer flachen Kristallfläche (**Position 1**) ist dagegen sehr gering. Die Berechnung dieser Bindungsenergien ermöglicht es, das Kristallwachstum und die Morphologie von Kristallen zu verstehen und sogar voraussagen zu können. So strebt bekannter Weise jedes System den Zustand mit dem niedrigsten Energiegehalt an. Für einen wachsenden Kristall bedeutet dies, dass ein stabiler Zustand (Equilibrium zwischen Kristalloberfläche und Mutterlauge) dann erreicht ist, wenn sich auf atomarer Ebene eine flache Oberfläche gebildet hat. Folglich findet ein Kristallwachstum immer senkrecht zu diesen „flachen“ Oberflächen statt [70].

Die Beschreibung „flach“ besagt jedoch nicht, dass es sich dabei ausschließlich um eine gerade Fläche – nach einer Klassifizierung von *Burton, Cabrera und Frank* (BCF) [84] um eine sog. singuläre Kristalloberfläche (engl. *singular face*) – handelt, deren Wachstum sich in die [100]-Richtung erstreckt (**Abb. 21**, links). So wird auch eine atomare Ebene als „flach“ bezeichnet, die sich Treppen-förmig in die [110]-Richtung ausbreitet. Nach BCF wird diese als nicht-singuläre Oberfläche (engl. *nonsingular face*) klassifiziert. Eine Kristalloberfläche, die nur durch einen relativ kleinen Winkel α von der singulären Oberfläche abweicht, wird nach BCF vicinale Oberfläche (engl. *vicinal face*) genannt [70, 84].

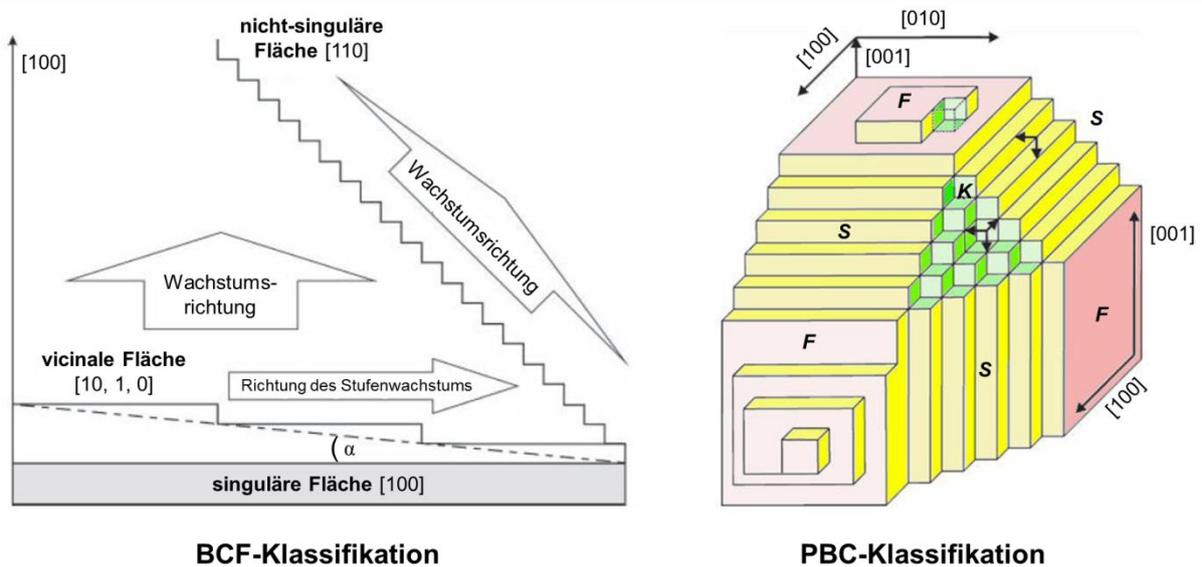


Abb. 21: Bezeichnungen der verschiedenen Oberflächen und Darstellung der bevorzugten Wachstumsrichtungen eines Kristalls mit kubischem Ionengitter (*Kossel*-Kristall) nach der BCF-Klassifikation (2-dimensional, **links**) sowie nach der PBC-Klassifikation (3-dimensional, **rechts**) [70].

Ein weiteres Modell für die Beschreibung der unterschiedlichen kubischen Kristalloberflächen und damit deren Wachstumsrichtung wurde von *Hartman & Perdok* [85, 86] eingeführt und wird *Periodic-Bond-Chain*-Klassifikation (PBC) genannt (**Abb. 21**, rechts). Anders als die BCF-Klassifikation beschränkt sich diese nicht auf den 2-dimensionalen Raum, sondern ist auf das gesamte 3-dimensionale Kristallgebilde anwendbar. Es wird hierbei nach *F*- (*flat*, **Abb. 21**, rot), *S*- (*stepped*, **Abb. 21**, gelb) und *K*- (*kinked*, **Abb. 21**, grün) Ober-

flächen unterschieden. Die F -Oberflächen entsprechen hierbei den singulären Oberflächen der BCF-Klassifikation und besitzen, wie bereits ausführlich dargelegt, die geringste freie Oberflächenenergie. Die S - und K -Flächen sind dagegen mit den vicinalen und nicht-singulären Oberflächen der BCF-Klassifikation vergleichbar und besitzen nach der hergeleiteten Beziehung der Bindungsenergien (24) eine entsprechend höhere Affinität, neue Ionen zu binden [70, 85, 86].

Entscheidend für das Anbindungsverhalten der Atome, Ionen oder Moleküle an den Kristall ist der Zustand der Grenzfläche bzw. Grenzschicht zur Mutterlauge. Allgemein lässt sich die Grenzfläche mit zwei thermodynamischen Zuständen beschreiben, nämlich geordnet und ungeordnet, wobei sie dann entweder als scharfe (glatte) Grenzfläche (*sharp interface*) oder diffuse (raue) Grenzfläche (*diffuse interface*) bezeichnet wird. Auch eine perfekt glatte Oberfläche kann wachsen, wenn eine genügende Anzahl an sog. *Kinks* (siehe 3.3.2.1) vorhanden ist. Auf einer rauen Oberfläche ist hingegen stets eine große Anzahl dieser bevorzugten Anbindungsstellen verfügbar, an denen somit statistisch gesehen auf gleichem Raum mehr Anbindungsvorgänge erfolgen können. Der Übergang von einer glatten hin zu einer rauen Kristalloberfläche wird als *roughening transition* bezeichnet [70, 87].

Die Wachstumsgeschwindigkeit eines Kristalls ist somit auch abhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche (glatt oder rau), da diese die Dichte an Anbindungsstellen auf der Oberfläche bestimmt. Die Beschaffenheit der Oberfläche am Equilibrium stellt somit eine charakteristische Eigenschaft des jeweiligen Kristalls dar und hängt zudem von den Eigenschaften der festen Phase auf Seiten des Kristalls sowie der flüssigen oder gasförmigen Phase der jeweiligen Mutterlauge ab, die von der Grenzfläche bzw. Grenzschicht voneinander getrennt werden. So beeinflussen vor allem die Struktur und die chemischen Eigenschaften der Grenzfläche (Atome, Moleküle – ungeladen, Ionen – geladen) die Dichte der reaktiven Anbindungsstellen auf der Kristalloberfläche [70].

Die Eigenschaften der Mutterlauge (Flüssigkeit oder Schmelze) werden zu einem Großteil von deren Übersättigungsgrad bestimmt und haben ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf die Beschaffenheit der Kristalloberfläche. So führt eine geringe Übersättigung zu verschiedenen Wachstumsgeschwindigkeiten der unterschiedlich reaktiven Kristalloberflächen. Da weniger Wachstumsbausteine in der Mutterlauge vorhanden sind, binden diese dann

bevorzugt auf den Flächen mit höherer Reaktivität an. Nimmt die Übersättigung in der Mutterlauge jedoch zu, kommt es zu einem von *Temkin* [88] beschriebenen Phänomen, das *kinetic roughening* genannt wird. Hierbei wird eine im Zustand des Equilibriums relativ glatte Kristalloberfläche mit steigender Übersättigung rauer. Die Wachstumsrate der entsprechenden Phase nimmt dabei mit der Übersättigung linear zu. Dieser Vorgang findet abhängig von der jeweiligen Equilibriums-Temperatur stets über einer charakteristischen kritischen Übersättigung statt und wird häufig während des Kristallwachstums organischer Kristalle (z.B. Proteinkristalle) beobachtet [70, 89].

Im Vergleich zum Kristallwachstum auf rauen Oberflächen muss beim Wachstum einer perfekt glatten Kristalloberfläche eine höhere Energiebarriere überwunden werden, die eine Nukleation eines stabilen 2-dimensionalen Nukleus kritischer Größe zulässt. Dieser Fall ist vergleichbar mit der heterogenen Nukleation auf einer Substratoberfläche (siehe **3.3.1.2**). Nach *Frank* [90] können auch Defekte auf einer glatten Oberfläche als Quelle für *K*- und *S*-Oberflächen dienen, die als Anbindungsstelle für Wachstumsbausteine fungieren. Somit wäre für die Anregung eines Kristallwachstums auf glatten Oberflächen nicht zwingend ein 2-dimensionaler Nukleationsprozess erforderlich [70, 90].

Grundlage für die Anbindung eines Wachstumsbausteins an eine vorhandene Kristalloberfläche ist der Kontakt dieser Oberfläche mit der umgebenden Phase (flüssig oder gasförmig). Ein Wachstumsprozess kann nur dann stattfinden, wenn die umgebende Phase erstens übersättigt ist und zweitens ein höheres chemisches Potenzial aufweist als der Kristall. Dies ist bei *K*- und *S*-Oberflächen der Fall – bei *F*-Oberflächen nur unter den oben beschriebenen Bedingungen der 2-dimensionalen Nukleation und oberhalb einer kritischen *roughening*-Temperatur. Unterhalb dieser Temperatur sind diese Oberflächen glatt und weisen keine *Kinks* auf [70].

3.3.2.2 Antransport neuer Wachstumsbausteine

Um die unter Punkt **3.3.2.1** beschriebene Anbindung der Ionen bzw. allgemein der Wachstumsbausteine an die wachsende Kristalloberfläche zu ermöglichen, muss zuvor ein Antransport dieser Bausteine aus dem Bulk der Mutterlauge hin zur Grenzfläche zwischen fester Kristalloberfläche und der flüssigen oder gasförmigen Phase stattfinden.

Letztendlich muss für den Transfer eines Wachstumsbausteins von der umgebenden Mutterlauge durch die Phasengrenzschicht hin zur Kristalloberfläche eine Energiebarriere überwunden werden, d.h. eine Barriere zwischen dem Energieniveau, das die Wachstumseinheit in der Mutterlauge besitzt, und dem Energieniveau, das der Baustein besitzt, nachdem er in Halbkristall-Position der Kristalloberfläche eingebaut wurde. Die Überwindung der Barriere kann beispielsweise durch thermische Aktivierung erfolgen (**Abb. 22**, links). ΔH beschreibt hierbei die Enthalpie des Phasenübergangs (falls die Kristallisation aus einer Schmelze oder Dampfphase erfolgt), wohingegen ΔF die kinetische Barriere für den Einbau eines Bausteins in den Kristall darstellt. Der Betrag der Energiebarriere an der Phasengrenze ΔF ist dabei vom jeweiligen Medium abhängig [70].

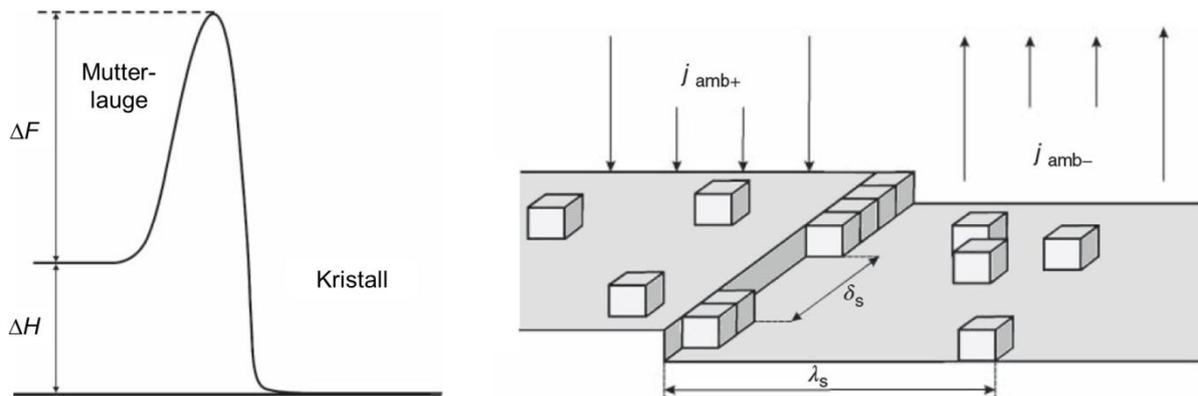


Abb. 22: Verlauf der freien Energie für den thermisch aktivierten Übergang eines Wachstumsbausteins von der Mutterlauge (flüssig oder gasförmig) durch die Grenzschicht hin zur Kristalloberfläche (**links**) sowie schematische Darstellung des Stofftransports neuer Bausteine mit λ_s als durchschnittlichem Abstand zwischen den angeordneten Bausteinen (**rechts**) [70].

Die Wachstumsrate R des Kristalls ist abhängig vom Verhältnis zwischen anbindenden Bausteinen j_{amb+} und sich wieder ablösenden Bausteinen j_{amb-} , wobei j die jeweilige Teilchenstromdichte – den Fluss – darstellt (**Abb. 22**, rechts) [70].

$$R = a \left(\frac{a}{\delta_s} \right)^2 (j_{amb+} - j_{amb-}) \quad (25)$$

δ_S stellt dabei den durchschnittlichen Abstand zwischen zwei *Kink*-Positionen dar, wobei der Quotient (a / δ_S) die Wahrscheinlichkeit beschreibt, auf eine *Kink*-Position zu treffen [70].

Wird nun ausschließlich der Fall betrachtet, dass eine Kristallisation aus Lösung erfolgt, so kann der Fluss der Wachstumsbausteine von der umgebenden Phase (*ambient phase*) hin zur Kristalloberfläche j_{amb+} nach folgender Gleichung berechnet werden [70]:

$$j_{amb+} = \nu c_{sol} V_c \exp\left(\frac{-\Delta F}{k_B T}\right) \quad (26)$$

Dabei bezeichnet c_{sol} die Konzentration des gelösten Stoffes, V_c das Volumen des Wachstumsbausteins sowie deren Produkt $c_{sol} V_c$ die Wahrscheinlichkeit, einen dieser Bausteine in der Nähe einer Halb-Kristall-Position zu finden. ν ist die Schwingungsfrequenz der Oberflächenatome, k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur [70].

Umgekehrt kann für den Fluss der Wachstumsbausteine von der Grenzfläche in die umgebende Phase j_{amb-} folgende Beziehung aufgestellt werden [70]:

$$j_{amb-} = \nu(1 - c_{sol}) \exp\left(\frac{-\Delta H_{diss.}}{k_B T} - \frac{\Delta F}{k_B T}\right) \quad (27)$$

$\Delta H_{diss.}$ ist dabei die Auflösungsenthalpie für den betrachteten Kristall.

Im Zustand des Equilibriums sind beide Flüsse j_{amb+} und j_{amb-} gleich, sodass gilt $c_{sol} = c_0$, wobei c_0 die Anfangskonzentration beschreibt. Werden nun die Gleichungen (26) und (27) in Gleichung (25) eingesetzt, so ergibt sich für die Wachstumsrate R eines Kristalls aus flüssigem Medium [70]:

$$R = \beta_{sol} V_c (c_{sol} - c_0) \quad (28)$$

Der kinetische Koeffizient β_{sol} für eine Kristallisation aus Lösung errechnet sich folgendermaßen [70]:

$$\beta_{sol} = a \nu / c_0 V_c \left(\frac{a}{\delta_S}\right)^2 \exp\left(\frac{-\Delta H_{diss.}}{k_B T} - \frac{\Delta F}{k_B T}\right) \quad (29)$$

Für verdünnte Lösungen ($c_0 V_c \ll 1$) entspricht $\left(\exp \frac{-\Delta H_{diss.}}{k_B T}\right) = c_0 V_c$ und es kann für β_{sol} vereinfacht geschrieben werden [70]:

$$\beta_{sol} \cong av \left(\frac{a}{\delta_s}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right) \quad (30)$$

Die hier aufgestellten Gleichungen bestätigen die zuvor beschriebenen Abhängigkeiten für das Wachstum von Kristallen. So kann anhand des kinetischen Koeffizienten β gezeigt werden, dass die Wachstumsrate proportional mit der Rauigkeit der Oberfläche zunimmt, da die Rauigkeit durch den Quotienten (a / δ_s) ausgedrückt wird, welcher die Wahrscheinlichkeit für einen Wachstumsbaustein beschreibt, auf eine Halb-Kristall-Position zu treffen. Nimmt die Rauigkeit der Oberfläche ab und damit der durchschnittliche Abstand zwischen zwei *Kink*-Positionen δ_s im Extremfall bis ins Unendliche zu, so nähert sich der kinetische Koeffizient β und mit ihm die Wachstumsrate R dem Wert 0 an. Das Kristallwachstum kommt zum Erliegen. Im Falle des Wachstums aus flüssiger Phase kann durch die Berechnung gezeigt werden, dass die Wachstumsrate R direkt proportional zur Temperaturdifferenz und – noch entscheidender – zur Konzentrationsdifferenz ist. Daraus folgt, je höher die Übersättigung der Lösung ist, desto schneller läuft das Kristallwachstum ab. Zudem kann damit gezeigt werden, dass R in der Größenordnung μm pro Sekunde liegt [70, 80, 91].

3.3.3 Klassische Nukleationstheorie vs. neuere Cluster-Theorie

Alle bereits dargelegten Ausführungen zur Nukleation und zum Wachstum von Kristallen sind Teil der klassischen Nukleationstheorie (**Abb. 23**), die Ende des 19., Anfang des 20. Jahrhunderts auf der Basis thermodynamischer Betrachtungen aufgestellt wurde und bis auf wenige Details bis heute praktisch unverändert Bestand hat. Entscheidend für die Entstehung eines nanoskopischen, postkritischen Nukleus gemäß klassischer Theorie ist, dass bei einer bestimmten kritischen Größe des Keims der Anteil der Volumenenergie die ungünstige Oberflächenenergie ausgleicht und sogar übertrifft (vgl. **Abb. 17**). Dieser Ansatz ist zwar grundsätzlich richtig, doch werden diese Energien für den nanoskaligen Nukleus über makroskopische Größen – die Grenzflächenspannung und die thermodynamische Stabilität des entstehenden Kristalls – bestimmt. Diese als Kapillaritätsannahme bezeichnete Herangehensweise wirft daher zwei Fragen auf [78]:

- (1) Können die über makroskopische Größen erhaltenen Werte einen wenige Atome bzw. Ionen großen Keim realistisch beschreiben?
- (2) Kann bei molekularen Vorgängen im Nanometerbereich überhaupt eine Grenzfläche existieren, die das Keimvolumen von der Mutterlauge strikt abtrennt?

Als Folge dieser kritischen Betrachtung der klassischen Nukleationstheorie, die zwar Nukleationsvorgänge qualitativ sehr gut beschreibt, jedoch Vorhersagen hinsichtlich Nukleationsraten sowie der Dynamik und Struktur des kritischen Keims nur bedingt zulässt, wurden neuartige Konzepte zur Beschreibung der Nukleation und des Kristallwachstums entwickelt [78].

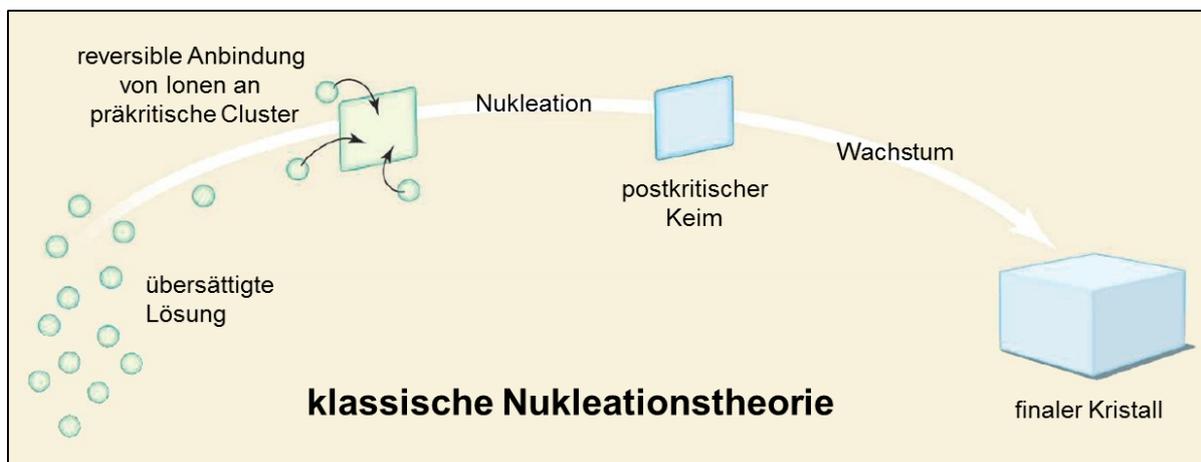


Abb. 23: Schema der klassischen Nukleationstheorie: Aus übersättigter Lösung bilden sich instabile präkritische Cluster, an denen Wachstumsbausteine reversibel anbinden; Sobald eine kritische Größe erreicht ist, entsteht ein stabiler postkritischer Keim, der zum finalen Kristall heranwächst [92].

Neue Kristallisationstheorien sind vor allem anhand verschiedenster Modellsysteme entwickelt worden. So postuliert *Vekilov* [93, 94] einen zweistufigen Nukleationsmechanismus (*two step nucleation*) für die Kristallisation von Proteinen. *Gebauer et al.* [79, 95] gehen für die Nukleation von Biomineralien von der Bildung kleinster stabiler Assoziate aus, die sich unabhängig von der Übersättigung bilden. Grundlage dieser Theorien ist die Bildung stabiler präkritischer Cluster bestehend aus wenigen Atomen oder Ionen, weshalb sie unter

dem Begriff Cluster-Theorie zusammengefasst werden. Diese präkritischen Cluster bilden durch Aggregation den nanoskaligen, amorphen postkritischen Keim, auf welchem daraufhin die Nukleation der kristallinen Phase und das weitere Kristallwachstum stattfinden (**Abb. 24**) [78].

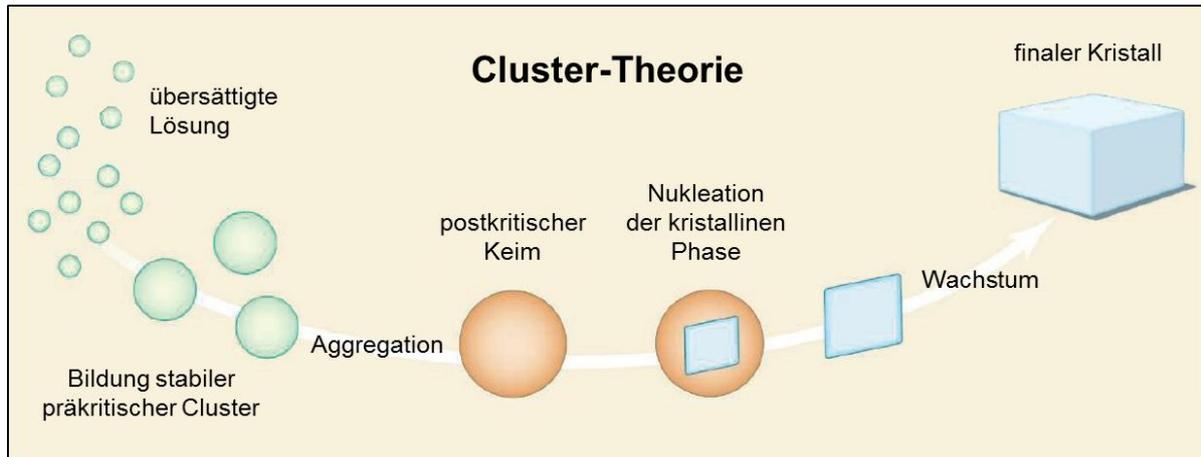


Abb. 24: Schema der Cluster-Theorie: Aus übersättigter Lösung bilden sich stabile präkritische Cluster, die aggregieren und somit einen amorphen, postkritischen Keim bilden, auf dem die kristalline Phase aufwächst; Durch weiteres Wachstum entsteht der finale Kristall [92].

Die größten Unterschiede zur klassischen Nukleationstheorie bestehen darin, dass bei der Cluster-Theorie erstens die Pränukleationscluster als thermodynamisch stabil angesehen werden und zweitens die Phasentrennung zwischen entstehender fester Phase und wässriger Mutterlauge nicht über die Anbindung einzelner Wachstumsbausteine an einen Keim, sondern über die Aggregation der Cluster erfolgt [78, 95]. Als Beispiel sei hier die Nukleation von Calciumphosphat über die Aggregation von Pränukleationsclustern genannt (**Abb. 25**) [96].

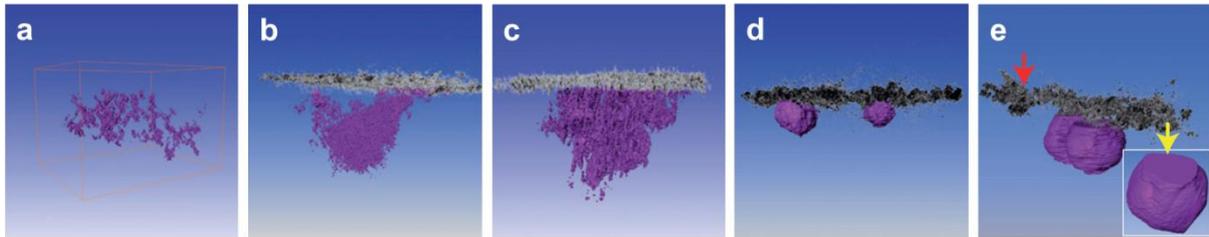


Abb. 25: Computertomogramme aus kryo-TEM-Aufnahmen der Nukleation von Calciumphosphat an einer Oberfläche: Präkritische Cluster (~ 1 nm, violett) in Lösung (**a**) aggregieren in Gegenwart einer Grenzfläche (**b**). Die Aggregate verdichten sich (**c**) und es entstehen amorphe, nano-skalige Partikel (**d**), die im weiteren Verlauf kristallisieren (**e**) [96].

Nach *Gebauer et al.* werden Prä nukleationscluster wie folgt definiert und beschrieben [79]:

- (1) Sie bestehen aus den Bestandteilen (Atome, Ionen, Moleküle) der sich bildenden Phase, können aber auch zusätzlich noch fremde chemische Spezies enthalten.
- (2) Sie sind kleine, thermodynamisch stabile, gelöste Assoziate einiger Atome, Ionen oder Moleküle und besitzen daher keine Phasengrenze hin zur umgebenden Lösung.
- (3) Sie sind molekulare Precursor der Phase, die sich aus der Lösung bildet, und sind daher Bestandteil des Phasentrennungsprozesses.
- (4) Sie besitzen ein hochdynamisches Wesen und ändern ihre Konfiguration in einem zeitlichen Maßstab, der typisch für Neuordnungen molekularer Strukturen in Lösung ist (dreistelliger Picosekunden-Bereich).
- (5) In ihnen kann bereits der strukturelle Bauplan eines der möglichen Polymorphe des kristallinen Produkts enthalten sein.

Die Stabilität der Cluster, die beispielsweise als hochdynamische Ketten aus alternierenden Anionen und Kationen beschrieben werden können, wird dabei thermodynamisch mit einem Entropiegewinn begründet. So sind die Cluster vom enthalpischen Gesichtspunkt aus vergleichbar mit Ionenpaaren, da sie eine große Hydrathülle bilden und daher ein großes

Volumen einnehmen können. Die Stabilität der Cluster gegenüber einem weiteren Wachstum kann nach den Erkenntnissen von *Flory* [97] für Makromoleküle auf die Ausbildung einer bestimmten dynamischen Größenverteilung zurückgeführt werden [78, 98].

Diese neuartige Theorie zur Kristallisation bietet durchaus viele Vorteile. Zum Beispiel kann im Falle von Calciumcarbonat eine Voraussage getroffen werden, welcher Polyamorph sich unter welchen Bedingungen bildet [99]. Dennoch bleibt die Frage, ob diese Theorie auch außerhalb der Modellsubstrate, an denen sie entwickelt wurde, allgemeine Gültigkeit erlangt. Zwar können durch sie zum Teil die Unzulänglichkeiten der klassischen Nukleationstheorie berücksichtigt werden, doch bleibt beispielsweise offen, was die Clusteraggregation auslöst und auf welcher atomaren Grundlage die dadurch hervorgerufene Phasenseparation erfolgt. Daher wird in dieser Arbeit im weiteren Verlauf ausschließlich die klassische Nukleationstheorie als theoretische Grundlage der Kristallisation berücksichtigt [78].

3.3.4 Kristallisationsvorgänge unter Schwerelosigkeit

Wird das Konzept der klassischen Nukleationstheorie nochmals kurz zusammengefasst, beinhaltet das Kristallwachstum aus Lösung folgende Schritte [26]:

- a) Transport der Wachstumsbausteine aus der Bulk-Lösung zur Kristalloberfläche oder direkt zur Anbindungsstelle (durch Konvektion, Diffusion und bei Ionen durch elektrostatische Anziehung)
- b) Anbau der Wachstumsbausteine an den Kristall
- c) Wärmefreisetzung und Transport des Lösemittels zurück in den Bulk

Konvektion ist entscheidend für die Prozesse a) und c). Unter Schwerelosigkeit ist die Konvektion unterdrückt. Die Konsequenz ist eine signifikante Reduktion von Strömungen in einer Flüssigkeit und daher ein diffusionskontrollierter, schwacher und langsamer Stoff- und Wärmetransport. Somit wird unter 0 g der Kristallwachstumsprozess der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Des Weiteren werden durch die Abwesenheit von Konvektion strömungsinduzierte, hydrodynamische Kräfte unterdrückt, die sonst schwächere Kräfte, die zwischen wachsenden Kristallen oder auf wachsenden Kristalloberflächen wirken würden, überdecken [25, 26].

Der Stofftransport über Diffusion wird allgemein durch das erste *Fick'sche* Gesetz beschrieben:

$$j = -D \frac{dc}{dx} \quad (31)$$

Dabei stellt j wie unter **3.3.2.2** die Teilchenstromdichte (Fluss) dar, die durch den negativen Konzentrationsgradienten ($-dc/dx$) und den Diffusionskoeffizienten D ausgedrückt werden kann. Treibende Kraft für den Teilchentransport ist somit der Konzentrationsgradient, der im Falle des Kristallwachstums von der geringeren Konzentration an der Kristalloberfläche c_s und der Equilibriumskonzentration der Mutterlauge c_e aufgrund der Anbindung von Ionen (Wachstumsbausteinen) entsteht. Die Wachstumsrate wird folglich bestimmt durch den Diffusionsfluss ($-D dc/dx$) bei Übersättigung, welche die Grundbedingung für Kristallisationsprozesse darstellt. Für eine sphärische Kristallgrenzfläche lässt sich somit folgende Beziehung für das diffusionskontrollierte Kristallwachstum aufstellen [23, 25]:

$$\tilde{D} \frac{dc}{dr} = \beta (c_s - c_e) \quad (32)$$

Dabei ist r der Abstand vom Kristallzentrum, \tilde{D} ist der Diffusionskoeffizient für das entsprechende anbindende Ion und β ist der kinetische Koeffizient, der bereits in Kapitel **3.3.2.2** beschrieben wurde (Gleichung **30**). Dieser ist ein Maß für die Rauigkeit der Kristalloberfläche und somit für die Wahrscheinlichkeit, dass Ionen eine bevorzugte Anbindungsposition finden. Nach *Chernov* wird ein diffusionskontrollierter Wachstumsmechanismus durch niedrige Übersättigungen begünstigt, wobei die Diffusionskontrolle mit der Kristallgröße stets abnimmt [25].

Makromoleküle (Proteine) verhalten sich in Lösung anders als die kleineren Atome bzw. Ionen. So wird aufgrund von sterischen Einschränkungen der kinetische Koeffizient bei Proteinen stark verringert (z.B. $\beta \approx 5 \cdot 10^{-4}$ cm/s für Lysozyme) [25]. Im Gegensatz dazu ist eine Einschränkung des Kristallisationsvorgangs aufgrund von sterischen Effekten für kleine anorganische Moleküle weniger wahrscheinlich (z.B. $\beta \approx 1 - 10^{-2}$ cm/s für raue bzw. $10^{-3} - 10^{-4}$ cm/s für glatte Oberflächen anorganischer Kristalle) [25]. Als Folge davon wird auch die Kristallisation von anorganischen Salzen unter Schwerelosigkeit in anderer Weise beeinflusst, als es bei großen Proteinmolekülen der Fall ist.

3.3.4.1 Kristallisation von Proteinen unter Schwerelosigkeit

Anders als im Falle von anorganischen Salzen wurde bereits eine große Anzahl an Proteinen unter Schwerelosigkeit kristallisiert und deren Einfluss auf die Kristallisation eingehend untersucht. Es wurde experimentell beobachtet, dass die Nukleation und das Wachstum von Proteinkristallen unter Mikrogravitation signifikant langsamer ablaufen, sich in vielen Fällen jedoch größere Kristalle bilden (**Abb. 26**) [14-16, 100].

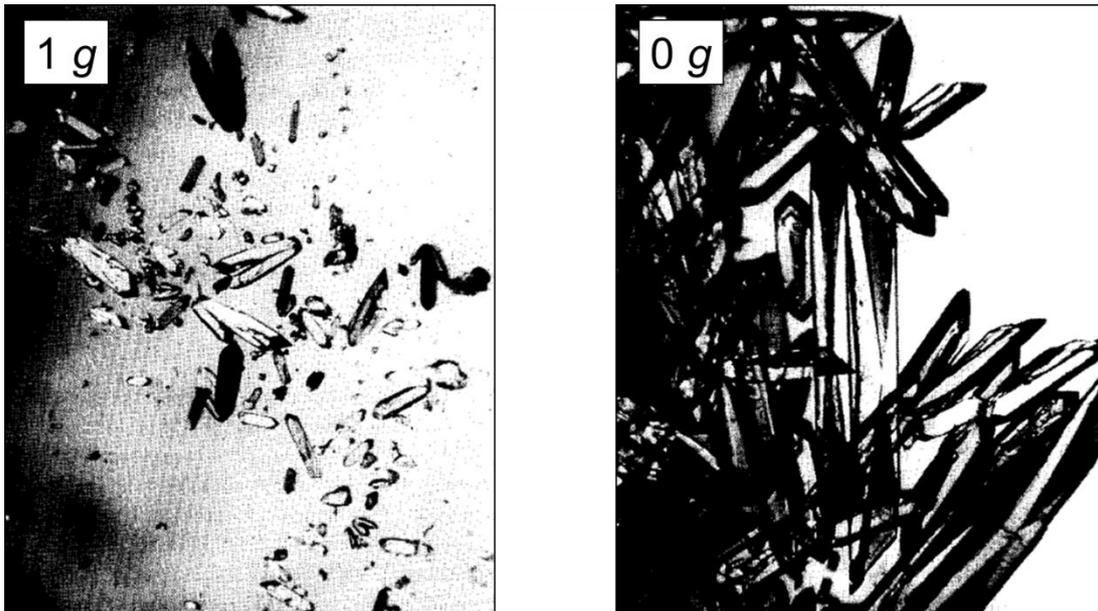


Abb. 26: Fotografien von Rinderinsulin, kristallisiert unter 1 g (**links**) und 0 g auf der STS-37 Space Shuttle-Mission (**rechts**) [100].

Für die Kristallisation von Makromolekülen unter Mikrogravitation wird davon ausgegangen, dass sich eine Verarmungsschicht (*depletion zone*) um den wachsenden Kristall bildet. Dies wird damit begründet, dass die wachsenden Kristalle unter 0 g keiner Sedimentation ausgesetzt sind und sich daher im Vergleich zu 1 g weniger bewegen (erst für Partikel über $\sim 1 \mu\text{m}$ Größe übersteigt unter 1 g die Gravitationskraft die *Brown'sche* Molekularbewegung). Durch das Anbinden neuer Wachstumsbausteine aus der Lösung kommt es um den wachsenden Kristall herum zu einer Verarmung an weiteren Bausteinen in der Lösung. Diese Verarmungsschicht besitzt eine geringere Dichte als die umgebende Bulk-Lösung und würde so aufgrund von Konvektion nach oben wandern. Da aber unter Schwerelosigkeit keine Konvektion

auftritt und der wachsende Kristall nicht sedimentiert, ist die Verarmungsschicht um den wachsenden Kristall stabil. Dies hat zur Folge, dass das weitere Kristallwachstum unter 0 g von einer geringeren Übersättigung kontrolliert wird. Im weiteren Verlauf sind ein geordneter und langsamerer Wachstumsprozess und im Zuge dessen auch weniger Defektstrukturen im Kristallgitter die Konsequenz. Anders als bei sehr hoher Übersättigung besitzen in diesem Fall fehlgeordnete Bausteine noch die Möglichkeit, sich vom Kristallgitter wieder abzulösen, bevor neue Bausteine an die Oberfläche binden. Des Weiteren führt die Abwesenheit der Sedimentation zu einer homogeneren Morphologie der Kristalle, da dadurch eine Anlagerung am Boden oder an Gefäßwänden vermieden wird [16, 25].

Speziell im Hinblick auf die Nukleation stellen *Kundrot et al.* [16] in einem Review-Artikel in Frage, ob Schwerelosigkeit überhaupt einen Einfluss auf diesen Vorgang haben kann. So müsste diese einen direkten Einfluss auf die Bindungsenergien haben, was nur der Fall sein kann, wenn die Gravitationskraft sich in der gleichen Größenordnung wie die intermolekularen Kräfte befinden würde. Wäre dem so, würde dies auch bedeuten, dass sich aufgrund der Schwerelosigkeit andere physikalische Eigenschaften verändern müssten, was bisher noch nicht beobachtet werden konnte [16, 101].

Nichtsdestotrotz berichten *Kundrot et al.* [16] von einer Vielzahl an Untersuchungen verschiedener Gruppen, die zeigen konnten, dass die Mikrogravitation einen sehr starken Einfluss auf die Anzahl und Größe der entstehenden Proteinkristalle und somit auf deren Nukleation ausübt. Die Autoren gehen jedoch davon aus, dass die beobachteten Unterschiede zumeist auch auf molekül- sowie experiment- bzw. hardwarespezifische Nukleations- und Wachstumsbedingungen zurückzuführen sind. So konnten beispielsweise in Kristallisationsexperimenten unter Schwerelosigkeit aus der Dampfphase weniger Kristalle beobachtet werden [102], wohingegen bei Batch-Untersuchungen mehr Kristalle gezählt wurden [103]. Aber auch innerhalb einer Kristallisationsmethode konnten beispielsweise *Strong et al.* [104] sowohl weniger als auch mehr Kristalle ohne erkennbaren Trend feststellen. Ebenfalls wird der Fall beschrieben, dass kein Unterschied zwischen 0 g und 1 g Bedingungen beobachtet werden konnten [105], oder dass unter 0 g eine Nukleation stattfand, die auf der Erde nicht beobachtet werden konnte [106]. Allgemein anerkannt ist jedoch die Aussage von *De Lucas et al.* [100], die nach Auswertung hunderter Proteinkristallisationsversuche zu dem Schluss kommen, dass die Nukleation von Makromolekülen unter Schwerelosigkeit

langsamer stattfindet [16]. Neben der Nukleation ist auch die Qualität der Kristallgitter von den jeweiligen Nukleations- und Wachstumsbedingungen abhängig und wird nicht allein durch die Abwesenheit der Gravitation verbessert [25].

Im Gegensatz zur gerade beschriebenen primären Nukleation aus übersättigter Lösung kann eine mögliche Beeinflussung der sekundären Nukleation durch das oben beschriebene Modell der Verarmungsschicht erklärt werden, wobei auch hier bis dato keine ausreichende experimentelle Bestätigung vorliegt. Die sekundäre Nukleation findet in Lösungen statt, in denen bereits wachsende Kristalle vorliegen. Dabei werden auf der Oberfläche gebundene Cluster aus Wachstumsbausteinen mittels Konvektion von der wachsenden Oberfläche abgelöst und in die Bulk-Lösung gespült, wo sie als neue Nukleationskeime wirken können. Es ist davon auszugehen, dass dieses Auswaschen der Cluster durch die fehlende Konvektion sowie die fehlende Sedimentation der wachsenden Kristalle verringert wird, da dadurch die Verarmungsschicht stabiler bleibt [16].

3.3.4.2 Langzeit-Kristallisationsexperimente anorganischer Salze unter Schwerelosigkeit

Calciumphosphate:

Die am ausführlichsten untersuchte und dokumentierte Kristallisation eines anorganischen Salzes in Schwerelosigkeit ist die von Hydroxyapatit (HAP) [23-25]. Wie in der Einleitung bereits dargelegt, ist dieses Calciumphosphat Hauptbestandteil menschlicher Knochen und dessen unterschiedliche Kristallmorphologie unter 1 g und 0 g wird als Hauptgrund für das Auftreten von Osteoporose bei Astronauten vermutet.

Bei allen Versuchen wurde Hydroxyapatit aus einer CaCl_2 -Lösung und einer Lösung aus $\text{KH}_2\text{PO}_4 / \text{K}_2\text{HPO}_4$ für die Dauer von fünf Monaten kristallisiert. Dies wurde an Bord einer EURECA-Raumkapsel in einem Behälter durchgeführt, der aus einem Rohr bestand, welches mit zwei Trennwänden (mit Ventilen) in drei Kammern unterteilt wurde (**Abb. 27**). Die Salzlösungen befanden sich hierbei in den äußeren der beiden Kammern, die mittlere Kammer war mit KCl-Lösung befüllt. Die Kristallisation in der mittleren Kammer wurde durch Öffnen der Ventile eingeleitet, sodass die Ionen aus den beiden äußeren Kammern in die mittlere

Kammer diffundieren konnten. Die Ventile der Kammer wurden Monate vor dem Rückflug zur Erde wieder verschlossen, dies führte zu einer Homogenisierung der Konzentrationen in der Kristallisationskammer, um eine weitere Nukleation während des Wiedereintritts in die Erdatmosphäre zu vermeiden. Trotzdem wirkte die bei Wiedereintritt auftretende Hypergravitation auf die sich gebildeten Kristalle ein. Auf die möglichen Konsequenzen für die Kristalle und das Kristallwachstum wird von den Autoren jedoch nicht eingegangen [23-25].

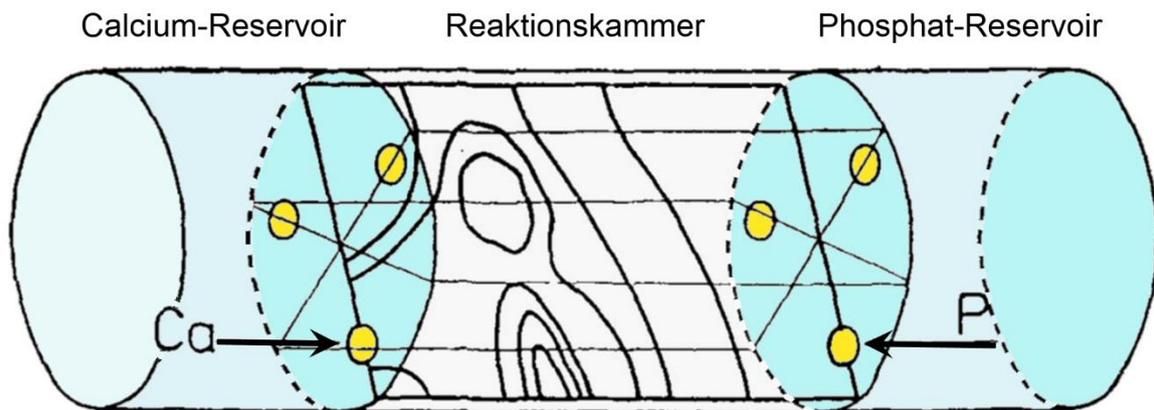


Abb. 27: Vorrichtung zur Kristallisation von Ca-Phosphaten in der EURECA-Raumkapsel (ESA *Solution Growth Facility*; SGF) mit zwei Reservoirkammern (**blau**) an jeweiligen Ende, einer Reaktionskammer dazwischen sowie elektrisch bedienbaren Ventilen (**gelb**) [25].

Die Auswertung der unter 0 g und 1 g erhaltenen Kristalle erfolgte mittels optischer Mikroskopie, REM, TEM (Anzahl und Größe) sowie Elektronen- und Röntgenmikrodiffraktometrie (Kristallstruktur und Verhältnis zwischen HAP und OCP). Darüber hinaus wurde die Diffusion der Ionen aus dem Reservoir in die Kristallisationskammer am Computer simuliert und aus diesen Daten mögliche Kristallwachstumsszenarien modelliert und mit den realen Daten verglichen [23-25].

Die Auswertung der Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigt, dass der Grund für die Bildung größerer Kristalle unter 0 g die langsamere Durchmischung der Reaktanden ist, da der Stofftransport ausschließlich diffusionsgesteuert erfolgt und keine Konvektion unter Schwerelosigkeit stattfindet (geringere „Ionenaktivität“). Die langsame Durchmischung hat zur Folge,

dass es in der Reaktionskammer zur Ausbildung eines hohen räumlichen Übersättigungsgradienten und somit zu einer niedrigeren Nukleationsrate kommt. Dies führt zwar zu weniger Kristallkeimen und einem langsameren Kristallwachstum, jedoch bei ausreichender Kristallisationszeit zur Ausbildung größerer Kristalle, da nur die vorhandenen wenigen Kristalle weiter wachsen und keine neuen gebildet werden. Somit erreicht bei diesen Bedingungen die Anzahl an Kristallen, die über homogene oder heterogene Nukleation gebildet werden, ein Minimum [23-25].

Computersimulationen unter 1 g-Bedingungen zeigten, dass unter diesen Bedingungen lokal viel höhere Übersättigungen aufgrund von Konvektion auftreten, da eine schnellere Vermischung der Reaktanden stattfindet. Dadurch kommt es zur Bildung einer größeren Menge an Kristallisationskeimen, an denen Kristallwachstum stattfinden kann, was zu insgesamt kleineren Kristallen führt [23-25].

Das Auftreten des Nebenproduktes OCP wurde mit dessen sehr hoher Kristallisationsrate begründet. Es reicht hierbei schon eine geringe Übersättigung aus, um Kristallisationskeime zu bilden. OCP kristallisiert vor allem durch heterogene Nukleation auf bereits gebildeten, stabilen HAP-Kristallen aus, deren Nukleation wiederum durch homogene Nukleation erfolgt [23-25].

Diesen Ergebnissen entgegen steht eine Veröffentlichung von *Sinha et al.* [28]. In dieser Arbeit wird eine matrixunterstützte Kristallisation (heterogene Kristallisation an einer PVA-Matrix) von Hydroxyapatit-Nanopartikeln an Bord der indischen SRE-1-Raumkapsel beschrieben. Die Charakterisierung der Proben erfolgte mittels XRD, REM, TEM sowie FT-IR-Spektroskopie. Im Gegensatz zu größeren, defektfreieren Kristallen wurden hier unter Mikrogravitation (μg) allgemein wesentlich kleinere Kristalle (3 - 5 nm) als unter 1 g (40 - 60 nm) gefunden. Ebenfalls konnte eine Veränderung der Mikrostruktur der Kristalle bei gleicher chemischer Zusammensetzung beobachtet werden. So bildeten sich unter μg geordnete PVA-HAP-Stränge, wohingegen unter 1 g eher ungeordnete PVA-HAP-Stränge gefunden wurden (**Abb. 28**). Als Grund für diese widersprüchlichen Ergebnisse wurde in erster Linie die Verwendung der PVA-Matrix zur Unterstützung der Kristallisation genannt. Auch die vergleichsweise kurze Reaktionszeit (hier 72 Stunden) könnte eine Ursache für die Bildung kleinerer Kristalle sein. Ein weitere Limitierung dieser Studie besteht darin, dass die

Kristallisation nicht gestoppt werden konnte und so die bei Start und Landung der Kapsel auftretende Hypergravitation ($\sim 30 g$) auf das Experiment einwirkt und sich womöglich auf die Ergebnisse auswirkt.

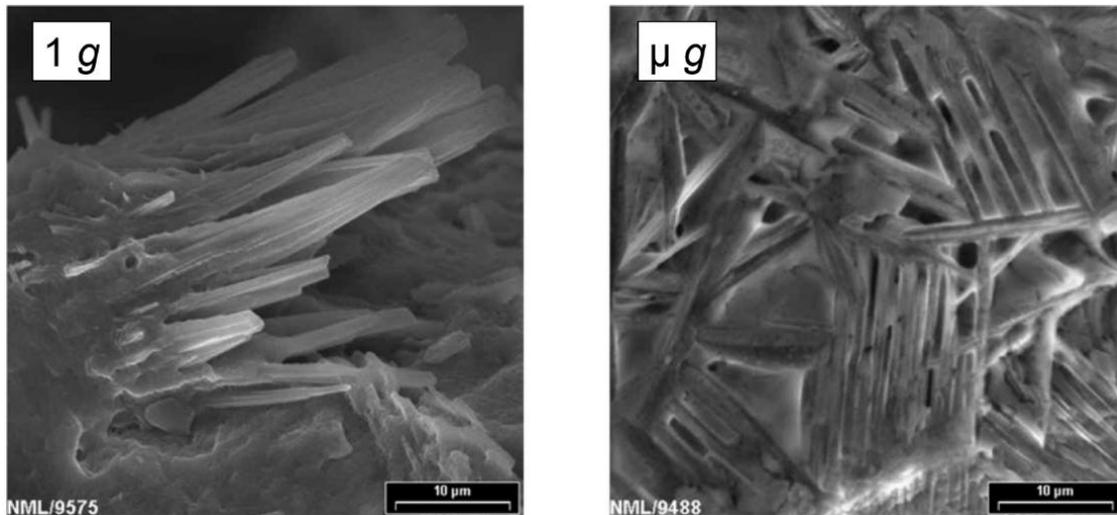


Abb. 28: REM-Aufnahmen kristallisierter Polyvinylalkohol-Hydroxyapatit (PVA-HAP)-Komposite: unter 1 g ungeordnete (**links**), unter μg geordnete PVA-HAP-Stränge (**rechts**) [28].

Mn(OH)₂, Ni(OH)₂, BaSO₄, Ag₂Cr₂O₇, HgCl₂ und AgCl:

Die anorganischen Salze $Mn(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, $BaSO_4$, $Ag_2Cr_2O_7$, $HgCl_2$ und $AgCl$ wurden alle von *Frates et al.* in der STS-40 Space Shuttle-Mission für jeweils 13 Stunden kristallisiert [29]. Die Ausgangsstoffe und die Reaktionsgleichungen sind **Tabelle 1** zu entnehmen. Bei den Experimenten in einer speziellen Reaktionskammer wurde stets eine Salzkomponente als Feststoff eingesetzt, die anschließend mit einer Salzlösung zur Reaktion gebracht wurde. Aufgrund von Verunreinigungen konnten jedoch nur die $Mn(OH)_2$ -, $BaSO_4$ - und $HgCl_2$ -Proben ausgewertet werden. In einer REM-Studie wurde gezeigt, dass sich im Falle von $Mn(OH)_2$ unter 0 g nur körnige Strukturen mit kleinerer Partikelgröße als unter 1 g gebildet haben. Es entstanden auch keine der unter 1 g gefundenen Kristalle mit dreieckiger Morphologie. Bei $BaSO_4$ konnten unter 0 g homogenere und größere Kristalle als unter 1 g beobachtet werden, außerdem haben sich stäbchenförmige Kristalle gebildet, die unter 1 g nicht vorkommen. Wenngleich bei $HgCl_2$ unter 0 g größere Kristalle gewachsen sind, ist die Morphologie unter 0 g und 1 g vergleichbar (lose Kristallaggregate).

Zwei der drei erhaltenen Präzipitate wurden nach *Willard & Furman* [107] in die Kategorien „gallertartig“ ($\text{Mn}(\text{OH})_2$) und „cremig“ (HgCl_2) eingeteilt. Die dritte Kategorie „kristallin“ wurde keinem Produkt zugeordnet. Gallertartige Ausfällungen bilden sich, wenn das Kation im Präzipitat eine hohe Hydratationsenergie aufweist. Bei kristallinen Präzipitaten hingegen besitzen die kleineren Partikel eine höhere Löslichkeit als die großen Partikel; daher liegt eine geringere Anzahl wachsender Oberflächen vor, was ein einheitlicheres Wachstum zulässt. Der Beginn des Wachstums eines cremigen Präzipitats wird so beschrieben, dass die ursprünglichen, kleinen Partikel nahezu die gleiche Löslichkeit wie die größeren Partikel besitzen. Dies lässt eine größere Anzahl an Nukleationskeimen zu und führt zu einem ausgeflockten Kolloid. Die Autoren kommen zu dem Schluss, dass alle diese Mechanismen durch Gravitation beeinflusst werden, ohne jedoch detailliert auf mögliche Veränderungen einzugehen [29].

Bei der Durchführung dieser Versuche hinterfragt werden muss die Tatsache, dass die Ausfällungen unter 1 g in Standard-Labor-Glasgeräten durchgeführt wurden, wohingegen die Reaktion unter Schwerelosigkeit in einem speziell für das Space Shuttle entwickelten Reaktionsbehälter stattfand. Im Falle von Proteinen konnte jedoch gezeigt werden, dass Kristallisationsprozesse sehr empfindlich auf die Art und Weise der Durchführung reagieren (siehe **3.3.4.1**) [16]. Zudem wurde die Kristallisation nach 13 Stunden im All und vor dem Wiedereintritt (Hypergravitations-Phase) nicht abgestoppt (beispielsweise durch Abtrennen der Mutterlauge). Eine Trocknung der wasserfeuchten Probe erfolgte erst nach Auftropfen der Suspension auf den Probenträger des Elektronenmikroskops, sodass in diesem Schritt weitere, in der Mutterlauge gelöste Stoffe auf der Probe auskristallisieren können.

Natriumchlorid:

In Gegensatz zu den bereits beschriebenen anorganischen Salzen, die in Raumkapseln oder im Space Shuttle kristallisiert wurden, wurde NaCl von *Fontana et al.* auf der Internationalen Raumstation (ISS) kristallisiert [30]. Hierfür wurden entweder wässrige Gelatine kapseln verwendet (3-dimensionale Kristallisation) oder in einer Stahldrahtschleife ein ca. 700 μm dünner Flüssigkeitsfilm erzeugt (2-dimensionale Kristallisation). Die Flüssigkeit ist jeweils in der Atmosphäre der Raumstation langsam – innerhalb von Wochen – verdampft worden. Die Charakterisierung der Kristallmorphologie erfolgte über optische Mikroskopie, die Kristallstruktur wurde mittels Neutronendiffraktometrie analysiert.

Im Falle der 2-dimensionalen Kristallisation (flache, plättchenartige Kristalle) konnten neben der bereits in der Einleitung beschriebenen ungewöhnlichen, teils runden Morphologie unter 0 g (**Abb. 5**) zudem noch Unterschiede in der Morphologie zwischen den viereckigen Kristallen, die unter 1 g und 0 g entstanden sind, beobachtet werden. So wiesen die unter 1 g kristallisierten Kristalle ein bevorzugtes Wachstum an deren Ecken und Kanten auf („Skelett-Wachstum“), was eine hohe Übersättigung der Lösung voraussetzt. Da die inneren Kristallflächen langsamer wachsen, sind trichterförmige Oberflächen die Folge. Es wurde nun im Falle der 2-dimensionalen Kristallisation aus dem dünnen Wasserfilm beobachtet, dass sich unter 0 g die schmalen Seitenflächen bei den Kristallen symmetrisch ausgebildet haben (**Abb. 29**, Mitte: Seitenansicht des Kristalls), wohingegen die unter 1 g erhaltenen Kristalle asymmetrische Seitenflächen aufweisen (**Abb. 29**, links, weiß umrandet). Das unsymmetrische Wachstum der Seitenflächen wird mit der Sedimentation auf der Erde und dem Kontakt des Kristalls zum Boden des Versuchsaufbaus begründet. Die Autoren gehen ebenfalls davon aus, dass für ein Skelett-Wachstum unter Schwerelosigkeit eine geringere Übersättigung notwendig ist, da keine Konvektion vorhanden ist [30].

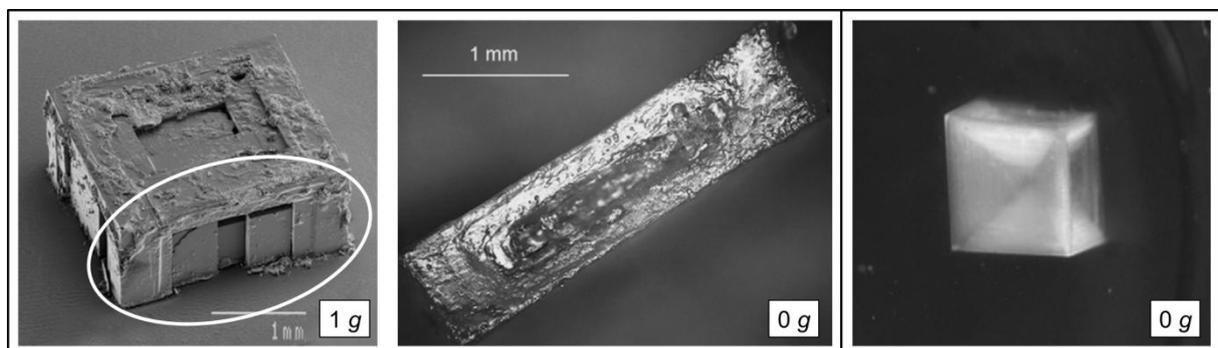


Abb. 29: Im Wasserfilm (2D) synthetisierte flache NaCl-Kristalle mit asymmetrischer Seitenfläche unter 1 g (**links**) und mit symmetrischer Seitenfläche unter 0 g (**Mitte**) sowie ein unter Schwerelosigkeit in der Gel-Kapsel (3D) kristallisierter, fast perfekt symmetrischer „hopper cube“ (Kantenlänge: 1,6 mm) (**rechts**) [30].

Der Vergleich zwischen unter 0 g und 1 g gebildeten Kristallen in dieser Studie muss jedoch unter dem Gesichtspunkt kritisch betrachtet werden, dass eine Kristallisation aus dünnen Filmen aus Lösung auf der Erde nur mit Impfkristallen möglich ist [108]. Außerdem ist der

Film auf der Erde relativ instabil, sodass die Kristallisationsphase auf der Erde ca. 30-mal kürzer ist als unter Schwerelosigkeit und daher die unter 1 g gewachsenen Kristalle auch deutlich kleiner sind. Die Autoren selbst räumen ein, dass bei längerer Kristallisationsdauer womöglich auch auf der Erde scheibenförmige Kristalle entstehen würden [30].

Im Falle der 3-dimensionalen NaCl-Kristallisation in der Gel-Kapsel wurden unter Schwerelosigkeit fast perfekt symmetrische „hopper cubes“ (Quadrate mit Trichter-förmigen Seitenflächen; vgl. **Abb. 29**, rechts) erhalten, was auf eine hohe Übersättigung zu Beginn der Kristallisation schließen lässt. Die symmetrische Form wird wiederum dem schwebenden Zustand angerechnet, da kein Kontakt mit den Wandflächen der Gel-Kapsel vorliegt. Zudem sind die unter Schwerelosigkeit gewachsenen Würfel um den Faktor 10 größer als die auf der Erde kristallisierten. Letztere konnten wie bei der 2-dimensionalen Kristallisation nicht über die unter 0 g angewendete Methode synthetisiert werden, sodass auch hier ein Vergleich zwischen 1 g und 0 g nur bedingt möglich ist [30].

3.3.4.3 Kristallisationsexperimente anorganischer Stoffe während Parabelflügen

Die Möglichkeit, mittels Kurzzeit-Kristallisationsversuchen (Parabelflüge, Fallturm, etc.) Kristallisationsmechanismen untersuchen zu können, wurde lange Zeit kritisch betrachtet. Letztendlich ist jedoch die erfolgreiche Durchführung solcher Untersuchungen abhängig vom betrachteten System, d.h. vom kristallisierenden Stoff, und von der Messmethode der Wachstumsgeschwindigkeit. Trotz einer stetigen Weiterentwicklung analytischer Methoden ist bis heute noch unklar, wie lange es tatsächlich dauert, bis sich die Wachstumskinetik von Kristallen verändert, wenn sich der Betrag der auftretenden Konvektion ändert [26].

Cadmiumdiiodid:

Mit der Kristallisation von CdI_2 während Parabelflügen konnte durch *Li et al.* [26] gezeigt werden, dass sich die Wachstumsgeschwindigkeit von Kristallen bereits innerhalb der dort auftretenden, nur 22 Sekunden andauernden Mikrogravitationsphase ändert. Hierfür wurde das charakteristische spiralenförmige Stufenwachstum der Kristalle ausgenutzt. Um aus-

schließlich die Wachstumsprozesse und nicht die Nukleation zu analysieren, wurden Impfkristalle in eine gesättigte CdI_2 -Lösung gesetzt, das Kristallwachstum wurde anschließend durch Absenken der Temperatur (dadurch Übersättigung der Lösung) während der Parabeln induziert. Die Morphologie der Kristalle wurde direkt während des Kristallisationsexperiments mit einem Phasen-Kontrast-Mikroskop verfolgt und abgebildet (**Abb. 30**, links und rechts). Aus diesen Bildern wurde schließlich ein Kontrastprofil durch das spirale Zentrum erstellt und so die Lage der Kristallstufen ermittelt (**Abb. 30**, Mitte). Je kleiner die Stufen und der Stufenabstand zueinander, desto geringer ist deren Wachstumsgeschwindigkeit [26].

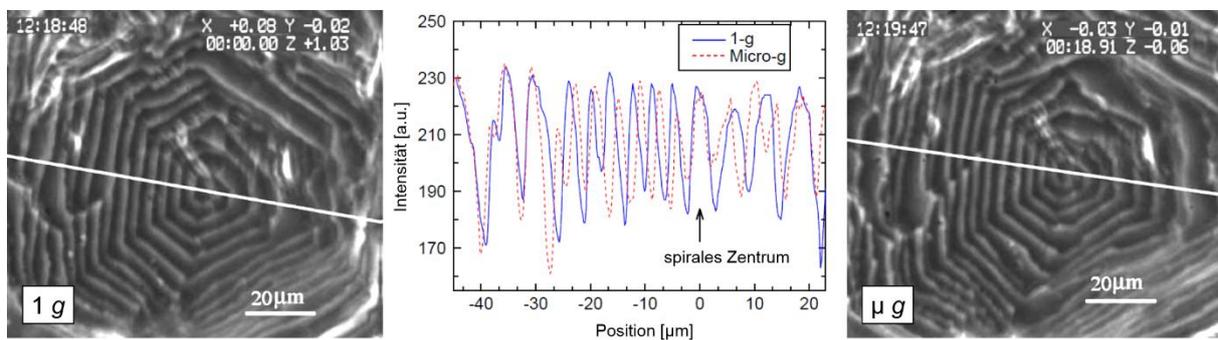


Abb. 30: Phasen-Kontrast-Mikroskop-Aufnahmen des spiralenförmigen Stufenwachstums von CdI_2 unter 1 g (**links**) und unter μ g (**rechts**) sowie das jeweilige Stufenprofil durch das spirale Zentrum (**Mitte**), ausgewertet anhand der Graustufen der Mikroskop-Aufnahmen [26].

Es konnte gezeigt werden, dass bereits der Einfluss von 20 Sekunden Mikrogravitation ausreicht, dass die Geschwindigkeit, in der sich neue Kristallstufen ausbilden, signifikant abnimmt und schließlich auf niedrigem Niveau konstant bleibt. Unter 1 g dagegen kommt es zu einer kontinuierlichen Reduzierung der Geschwindigkeit der Stufenbildung mit fortschreitendem Wachstum, was auf die stetige Anlagerung von Verunreinigungen auf der Kristalloberfläche zurückgeführt wird. Da der Antransport von Verunreinigungen unter μ g ebenfalls diffusionskontrolliert und somit langsamer abläuft, werden weniger davon auf der Kristalloberfläche angelagert und eingebaut. Des Weiteren konnte durch diese Arbeit gezeigt werden, dass auch innerhalb der sehr kurzen Zeitspanne von 20 Sekunden Mikrogravitation eine optisch sichtbare Veränderung (μm -Bereich) der Form des Kristalls erfolgen kann [26].

Mechanistisch gesehen wird die Dicke der Grenzschicht (vgl. Verarmungsschicht bei der Kristallisation von Proteinen unter Schwerelosigkeit; **3.3.4.1**) als dominanter Effekt für die Beeinflussung des spiralen Stufenwachstums verantwortlich gemacht. Da unter μg keine Abscherung dieser Grenzschicht erfolgt, vergrößert sich deren Dicke. Mit Veränderung der Grenzschichtdicke verändert sich auch der Übersättigungsgrad an der Oberfläche. Es konnte gezeigt werden, dass die Änderung der Übersättigung in der Grenzschicht proportional zur Stufenwachstumsrate ist und innerhalb der 20 Sekunden Mikrogravitation stattfindet [26].

Kolloidale Kristallisation von SiO₂-Sphären:

Generell sind kolloidale Kristalle (Kristallgitter bestehend aus Nanopartikeln) meistens sehr deformiert bzw. verzerrt und unterliegen starker Beeinflussung durch Scherkräfte und erhöhtem Druck, da deren elastische Moduli sehr niedrig sind. Daher können auch sehr geringe Kräfte, wie Gravitations- und Zentrifugalkräfte, die Struktur kolloidaler Kristalle stark beeinflussen, falls sich die Dichte der Kolloidpartikel von der des Lösungsmittels unterscheidet oder sich in der Suspension Kolloide verschiedener Größe befinden. Hier führt die Schwerkraft zur Sedimentation der größeren Partikel – die Separierung von großen und kleinen Partikeln führt somit zu einer inhomogenen Suspension und zu inhomogenen Kolloidkristallen [27, 109].

In dieser Studie von *Okubo et al.* wurden sowohl die Nukleation als auch das Kristallwachstum kolloidaler SiO₂-Sphären in Parabelflug-Experimenten untersucht [27]. Hierfür wurden zuvor hergestellte Kolloidkristalle in Wasser dispergiert und in einer Durchflusszelle platziert. Die Übersättigung, die zur Bildung und zum Wachstum der Kristalle führte, wurde durch teilweises „Abschmelzen“ der Kristalle aufgrund des Durchflusses erzeugt. Nach dem Stoppen des Flusses in der μg -Phase setzte die Kristallisation wieder ein.

Vorteil von Kolloidkristallen ist, dass aufgrund ihrer Größe die Untersuchung der Kinetik kolloidaler Kristallisationen sowohl über die statische (SLS) als auch die dynamische Lichtstreuung (DLS) sowie über Reflexionsspektroskopie (RS) verfolgt werden kann. Mit diesen Methoden konnte bereits das Wachstum kolloidaler SiO₂-Kristalle in stark verdünnter Lösung unter 1 g untersucht werden [109, 110]. Da bei den Kinetikmessungen zunächst eine

Induktionsperiode und erst anschließend das Kristallwachstum beobachtet werden konnte, wird für die Beschreibung des Wachstums die klassische Nukleationstheorie vorgeschlagen, welche die Schritte Nukleation und Kristallwachstum enthält [27, 109, 111].

Die Untersuchung der kolloidalen Kristallisation von SiO_2 -Sphären unter μg mit zeitaufgelöster Reflektionsspektroskopie ergab, dass die Nukleationsrate in Schwerelosigkeit sinkt und sich die Wachstumsrate der kubisch flächenzentrierten Packung unter μg um 25% verlangsamt. Als Gründe hierfür wurden die fehlende Konvektion sowie die Verlangsamung der abwärtsgerichteten Diffusion genannt, welche sonst unter 1 g die Kollision der Sphären vergrößert. Darüber hinaus wurden Anhaltspunkte dafür gefunden, dass sich der Kristallisationsmechanismus unter Schwerelosigkeit nicht ändert, da diese keinen Einfluss auf die Kristallstruktur selbst ausübt [27].

Aufgrund der geringen elastischen Moduli des Kolloidkristalls besitzt auch die Vibration des Flugzeugs, hervorgerufen durch dessen Triebwerke, zwei gegenläufige Einflüsse auf die Kristallisation. Sie führt einerseits zu einem verstärkten Abschmelzen der Kristalle, andererseits wird durch den Energieeintrag die Beweglichkeit der SiO_2 -Sphären erhöht und damit der Kristallisationsprozess verstärkt [27].

Calciumcarbonat:

Die Nukleationskinetik von Calciumcarbonat wurde von *Liu* [22] als vereinfachendes Modellsystem für Hydroxyapatit während Parabelflügen untersucht, um das Auftreten von Osteoporose bei Astronauten zu erforschen. Dies erfolgte durch Ausfällung aus CaCl_2 - und Na_2CO_3 -Lösungen. Die Analytik der Nukleationskinetik erfolgte mittels FDLS (*fast dynamic light scattering*).

Die theoretischen Betrachtungen dieser Studie basieren auf einem neuen, allgemeinen Nukleationsmodell [112]. Dieses besagt im Wesentlichen, dass bei einer hohen freien Grenzflächenenergie zwischen Kristalloberfläche und Flüssigphase die Kristallkeimbildung bei steigender Übersättigung in der Regel über heterogene Nukleation abläuft [22].

Wie unter 3.3.2 bereits dargelegt, werden unter Einfluss von Gravitation mit Hilfe der Konvektion Wachstumsbausteine von der Bulk-Lösung zur Oberfläche des Substrates transportiert. Dieser Vorgang wirkt der örtlichen Untersättigung an der Grenzfläche zwischen Kristall und Lösung entgegen, sodass die effektive Übersättigung gleich der Konzentration im Bulk ist. Ist das der Fall, tritt bei sehr hoher Übersättigung homogene Nukleation in der Bulk-Lösung auf. Die Ergebnisse der Studie zeigen zunächst, dass auch in der kurzen μg -Phase während Parabelflügen keine Konvektion auftritt, da die sonst unter Einfluss von Gravitation auftretenden Inhomogenitäten im Streuungsbild der untersuchten Kristallsuspension während dieser Phase nicht beobachtet wurden. Als Folge dessen konnte gezeigt werden, dass sich der Ionentransport der Wachstumseinheiten zur Kristalloberfläche signifikant verlangsamt, was zu einer drastischen Reduzierung der Ionenkonzentration bzw. der Übersättigung an den Kristalloberflächen führt. Als Konsequenz verlangsamt sich die heterogene Nukleation. Im Gegensatz dazu konnte keine negative Beeinflussung der homogenen Nukleation aus Lösung durch die Abwesenheit von Konvektion beobachtet werden. Die Autoren gehen sogar davon aus, dass aufgrund der Unterdrückung der heterogenen Nukleation unter Mikrogravitation die homogene Nukleation womöglich sogar bevorzugt abläuft, da eine höhere Übersättigung in der Bulk-Lösung vorliegt [22].

3.4 Ettringit

Da der Fokus dieser Arbeit auf dem Einfluss anorganischer Kammpolymere sowie der Mikrogravitation auf die Nukleation und das Kristallwachstum von Ettringit liegt, wird dieses Mineral im folgenden Abschnitt vorgestellt. Zudem wird ein kurzer Überblick gegeben, welche bereits bekannten externen Faktoren die Kristallisation von Ettringit und dessen Morphologie beeinflussen können.

3.4.1 Vorkommen, Kristallstruktur und Morphologie

Das Mineral Ettringit besitzt die chemische Zusammensetzung $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$ und ist benannt nach dem Ort Ettringen in der Nähe von Mayen in Rheinland-Pfalz. Hier in der Eifel, im Vulkan *Ettringer-Bellerberg*, wurde

natürlicher Ettringit erstmals entdeckt. Ein weiteres Vorkommen von Ettringit in Deutschland ist beispielsweise der Steinbruch *Zeilberg* in Maroldsweisach (Bayern). Natürlicher Ettringit kommt weltweit vor allem in vulkanisch geprägten Gebieten, meistens assoziiert mit Portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), Afwillit ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), Hydrocalumit ($\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6[\text{Cl}_{1-x}(\text{OH})_x] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) und Mayenit ($(\text{CaO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_7$), vor. Als Beispiel für weitere Vorkommen seien hier der *Puy-de-Dôme* in der Nähe von Clermont-Ferrand (Frankreich), der *Scawt Hill* bei Larne (Irland), die *N'Chwaning* Mine in Südafrika und der *Crestmore* Steinbruch in Kalifornien sowie die *Lucky Cuss* Mine in Arizona genannt [113].

Die Kristallstruktur des Ettringits besteht aus parallel zur c-Achse des Kristalls versetzt angeordneten zylindrischen Säulen. Jeweils vier dieser Säulen bilden dabei eine Raute (**Abb. 31**, Mitte). Die Säulenzwischenräume werden als Kanäle bezeichnet. Entlang der zentralen Achse des jeweiligen Zylinders sind in c-Richtung $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Einheiten (zwei Eckenverknüpfte Tetraeder, wobei das Al-Atom die Verknüpfungsstelle darstellt) angeordnet, die sich mit Dreier-Gruppen kantenverknüpfter CaO_8 -Polyeder abwechseln (**Abb. 31**, links). Die Al^{3+} - (rot) und Ca^{2+} -Ionen (grün) sind dabei mit gemeinsamen OH^- -Ionen verbrückt. Neben der Koordination mit vier OH^- -Ionen wird das Ca-Zentralatom des Polyeders noch mit vier Wassermolekülen nach außen hin abgesättigt (beide Liganden gelb). Diese apikalen Wassermoleküle bilden die Zylinderoberfläche. Die Säulen besitzen somit formal die Formel $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]_2^{6+}$. Die Sulfat-Tetraeder sowie die restlichen Wassermoleküle (beide dunkelblau) sind in den Kanälen zwischen den Säulen versetzt angeordnet (**Abb. 31**, rechts), besitzen die formale Zusammensetzung $[3 (\text{SO}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]^{6-}$ und sättigen somit die positive Ladung der Säulen ab [6, 114-116].

Kristallografisch gesehen gehört Ettringit zur ditrigonal-pyramidalen Kristallklasse (Punktgruppe: 3m) und somit zur hexagonalen Kristallfamilie [113]. Unter normalen Bedingungen bildet Ettringit lange, hexagonal-prismatische Nadeln (**Abb. 32**) [6, 7, 36, 118, 119]. Die Kristalle sind zumeist transparent bis opak, in seltenen Fällen schwach gelblich. Ihre Mohshärte beträgt 2 bis 2,5 bei einer Dichte von $1,77 \text{ g/cm}^3$ [113].

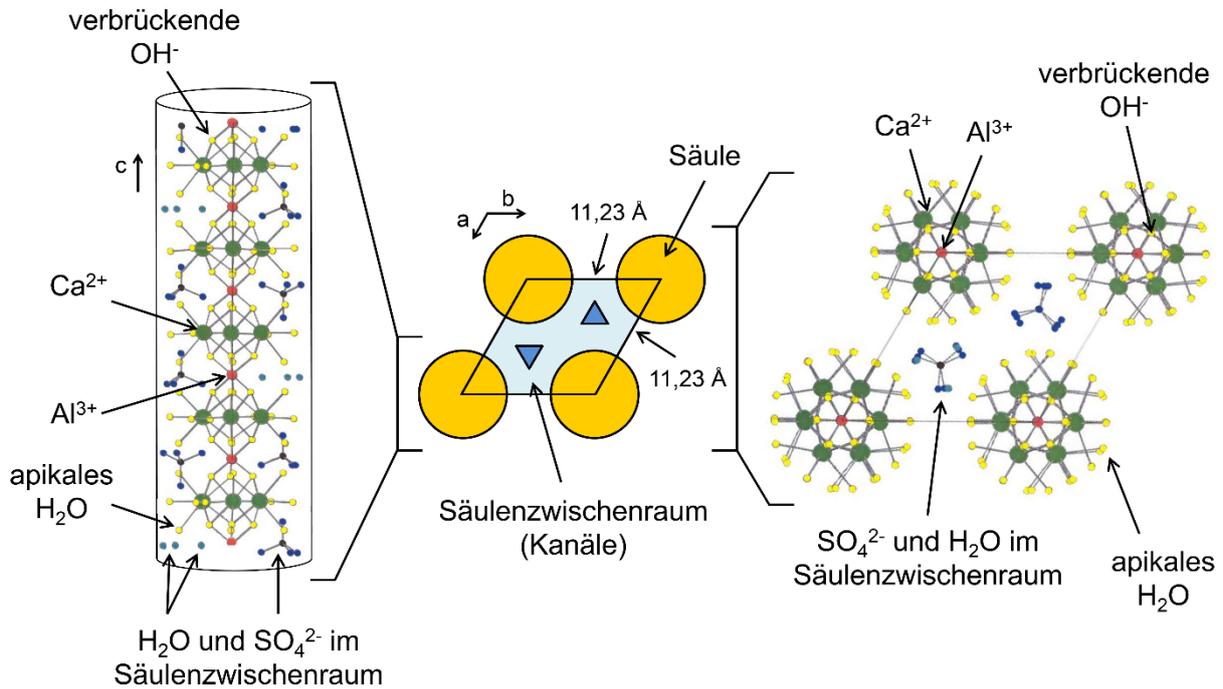


Abb. 31: **Mitte:** Schematische Darstellung der Ettringit-Kristallstruktur, bestehend aus Säulen (orange) und Kanälen (hellblau); **links:** Kristallstruktur einer Säule mit eingelagerten Sulfat- und Wassermolekülen; **rechts:** Kristallstruktur betrachtet entlang der c-Achse (nach [117] und [118]).

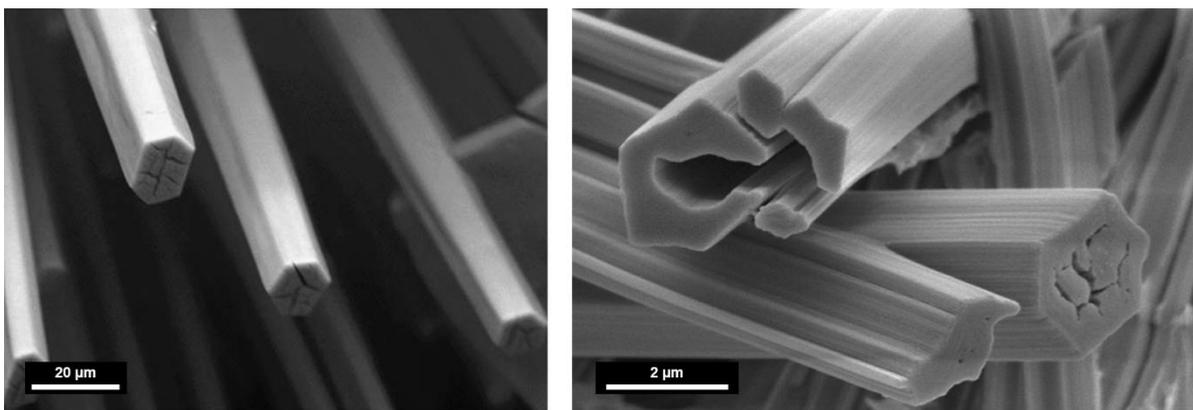


Abb. 32: REM-Aufnahmen typischer hexagonal-prismatischer Ettringit-Nadeln, kristallisiert aus Lösung ohne Zugabe von Additiven [118, 119].

Ettringit besitzt eine äußerst schlechte Löslichkeit in Wasser (Löslichkeitsprodukt: $\log_{LP, \text{Ettringit}} = -44.8$ bei $\text{pH} \geq 9$ [120, 121]) und kristallisiert daher sehr schnell aus entsprechend gesättigten Lösungen aus. Dies geschieht beispielsweise aus Sulfat-haltiger Zementporenlösung bei der Hydratation von Zementen (vgl. **3.1**) [6, 7, 36, 65] oder direkt bei der Hydratation der reinen Tricalciumaluminat-Klinkerphase in Gegenwart einer Sulfat-Quelle [114]. Synthetischer Ettringit kann zudem nach *Struble* [122] aus gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung durch Zugabe einer $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung hergestellt werden.

Eine weitere charakteristische Eigenschaft der Ettringit-Kristalle ist deren positive Oberflächenladung [35, 64]. Dies ist in Verbindung mit der Tatsache, dass Ettringit bei der Hydratation von Zementen sehr schnell auskristallisiert, im Bereich der Bauchemie entscheidend für die Wirkung bauchemischer Zusatzmittel, wie Fließmittel (vgl. **3.2.2**), Verzögerer oder Wasserretentionsmittel. Diese Additive sind zumeist anionische Moleküle oder Polymere, deren Wirkungsweise auf einem adsorptiven Mechanismus beruht und für die Ettringit die Hauptadsorptionsfläche darstellt [34, 64].

3.4.2 Physikalische und chemische Einflussgrößen auf die Kristallisation von Ettringit

Die Kristallisation von Ettringit sowie dessen Morphologie können sehr stark durch externe Umweltfaktoren beeinflusst werden. Ein entscheidender Faktor bei der Ettringit-Kristallisation ist die Temperatur. So konnte durch *Yan et al.* [123] gezeigt werden, dass in Zementen über einer Schwellentemperatur von 70 °C die Ettringit-Neubildung zum Erliegen kommt. Im Falle von bereits gebildetem Ettringit kommt es oberhalb dieser Temperatur zu einer Zersetzung in die Sulfat-ärmere Phase Monosulfat ($3\text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{ H}_2\text{O}$). *Zhou, Lachowski* und *Glasser* [117] untersuchten die Stabilität von Ettringit-Kristallen zwischen 55 und 95 °C in einer Wasserdampf-atmosphäre mit Drücken zwischen 30 und 400 Torr. Es konnte gezeigt werden, dass der Wassergehalt in der Ettringit-Kristallstruktur stark temperaturabhängig ist (**Abb. 33**, links) und bei hohen Temperaturen eine Entwässerung stattfindet – es entsteht der röntgenamorphe Metaettringit, der nur noch $11 - 13$ Wasser-

moleküle pro Ettringit-Formeleinheit aufweist. Aufgrund der Entfernung der Wassermoleküle aus den Kanälen der Ettringit-Kristallstruktur kommt es zu einer dichteren Packung der Säulen in a- und b-Richtung, sodass eine Kristallstruktur ähnlich dem Despujolsit $\text{Ca}_6\text{Mn}_2^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ entsteht (**Abb. 33**, rechts; vgl. **Abb. 31**). Diese mechanische Verschiebung der Säulenstruktur führt zu Brüchen und weiteren Defekten in der Kristallstruktur und damit zu einer Verringerung der Kristallinität. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Metaettringit-Bildung bei Wasserdampfdrücken von 30-400 Torr zwischen 55 und 95 °C reversibel ist [117].

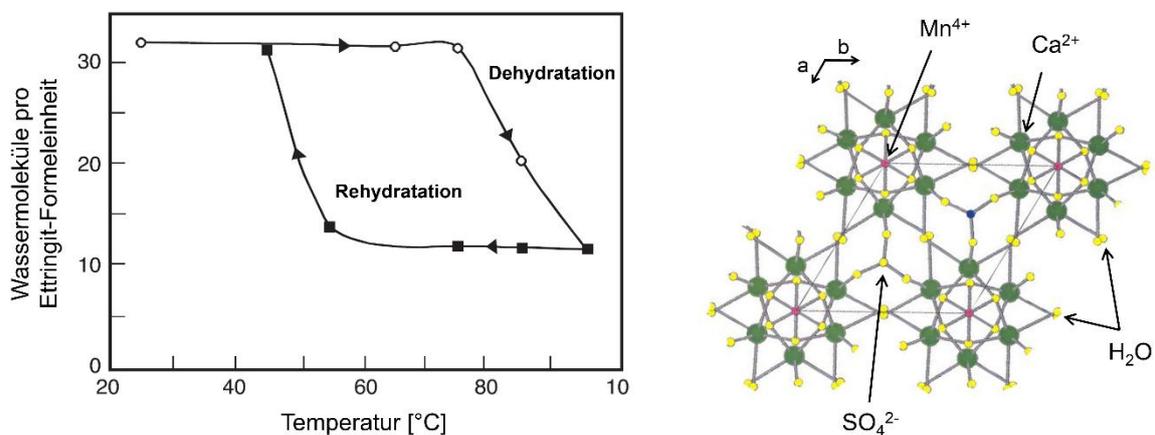


Abb. 33: Wassergehalt von Ettringit in Abhängigkeit der Temperatur (reversibel) bei konstantem Druck von 75 Torr (**links**) und Kristallstruktur von Despujolsite mit Sicht entlang der c-Achse (**rechts**) [117].

Neueste Studien zur Ettringit-Stabilität konnten detailliert die De- und Rehydratation von Ettringit in Abhängigkeit von Temperatur und Wasserdampfdruck bzw. Wasserdampfdrücken anhand thermodynamischer Betrachtungen aufklären [114, 124]. Diese zeigen, dass bei 1 atm Wasserdampfdruck eine Temperatur von über 100 °C notwendig ist, damit die Entwässerung des Ettringits beginnt. Umgekehrt beginnt im Vakuum die Abgabe des Kristallwassers bereits bei einer Temperatur von 40 °C [114].

Neben den physikalischen Einflussgrößen kann auch die chemische Umgebung die Bildung von Ettringit-Kristallen stark beeinflussen. So spielt vor allem der Ionenhaushalt in der umgebenden Mutterlauge eine entscheidende Rolle bei der Ausprägung der Kristallmor-

phologie. Für Zemente konnten *Kreppelt et al.* [125] anhand von polierten Klinkeroberflächen zeigen, dass sich bei unterschiedlicher Zusammensetzung der Zementporenlösung die Morphologie von Ettringit signifikant ändern kann. Wurde für diese Versuche eine aus einer Zementschlämme extrahierte Porenlösung verwendet ($\text{pH} > 13$, $c(\text{SO}_4^{2-}) = 14 \text{ g/L}$, $c(\text{Ca}^{2+}) = 0.77 \text{ g/L}$), konnte nach 24 h die Bildung kurzer, breiter Ettringit-Kristalle mit niedrigem Aspektverhältnis beobachtet werden. Im Gegensatz dazu entstanden Kristalle mit höherem Aspektverhältnis, wenn eine modifizierte Zementporenlösung mit einem pH-Wert von 12,5, einer Sulfat-Konzentration von 1 g/L sowie einer Calciumionen-Konzentration von $1,36 \text{ g/L}$ verwendet wurde. Speziell der Einfluss des pH-Wertes auf die Kristallisation von Ettringit aus Calciumhydroxid- und Aluminiumsulfat-Lösung wurde von *Goetz-Neunhoffer et al.* [126] untersucht. Auch in dieser Studie konnte gezeigt werden, dass bei steigendem pH-Wert (von 9,5 auf 12,5) das Aspektverhältnis der Ettringitkristalle deutlich abnimmt (von 20 auf 4,5) (**Abb. 34**).

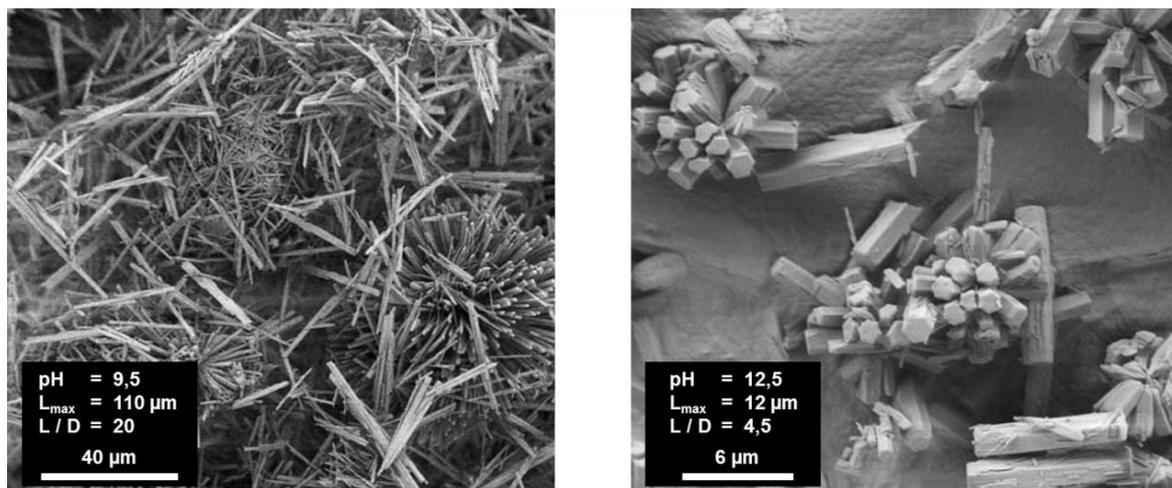


Abb. 34: REM-Aufnahmen von aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen kristallisiertem Ettringit bei $\text{pH} = 9,5$ (**links**) und $\text{pH} = 12,5$ (**rechts**); L: Kristalllänge; D: Kristalldurchmesser; L / D: Aspektverhältnis [126].

Nach Ergebnissen von *Stark & Bollmann* [119] kann die Kristallmorphologie von Ettringit in Abhängigkeit des pH-Werts wie folgt eingeteilt werden:

- pH > 13: - keine Kristallnadeln, sondern nur noch Mikrokristalle
- sehr geringes Aspektverhältnis (< 5)
- pH = 11,5-13: - Aspektverhältnis steigt auf ca. 40
- pH = 10,5-11,5: - Bildung typischer hexagonal-prismatischer Ettringit-Nadeln
- Aspektverhältnis zwischen 40 und 50
- pH = 9,5-10,5: - Aspektverhältnis sinkt auf ca. 15
- pH < 9: - Zersetzung von Ettringit

3.4.3 Einfluss anionischer Polymere auf die Kristallisation von Ettringit in Zementschlämmen und aus Lösung

Anionische Polymere besitzen allgemein einen signifikanten Einfluss auf die Nukleation und Kristallisation anorganischer Mineralien. So konnte beispielsweise für Calcit gezeigt werden, dass die Anwesenheit von Polyaspartat oder Polycarboxylatethern (PCEs) das Kristallwachstum und die Morphologie der Kristalle stark verändert [127, 128]. Speziell für PCEs wurde hierbei beobachtet, dass die Calcit-Kristallgröße von deren Molekülstruktur bestimmt wird [129]: Je länger die Polymer-Hauptkette, desto größer werden die Kristalle, wohingegen kurze Seitenketten zu kleineren Kristallen führen. Es wird daher vermutet, dass die PCE-Makromoleküle aufgrund ihrer hohen Calcium-Aufnahmekapazität als Nukleationskeime wirken können. Hierbei werden zunächst nano-skalige CaCO₃-Sphärolite gebildet, die anschließend zu Erdnuss-, Hantel- und schließlich zu Pilz-förmigen Kristallen heranwachsen. Das finale Stadium dieses PCE-assistierten Wachstums sind mikrometergroße, sphärische Calcit-Partikel.

Die Größe und Morphologie der entstehenden Zement-Hydrat-Phasen ist entscheidend für die Gefügeentwicklung im Zement und damit für dessen mechanische Eigenschaften im erhärteten Zustand [130]. Ein Großteil der Studien zum Einfluss anionischer Polymere auf die

Kristallisation von Mineralien befasst sich daher mit Polymeren, die als Zusatzmittel in Zementformulierungen Verwendung finden, in Kombination mit in Zementen typischerweise vorkommenden Hydratphasen. Speziell Ettringit ist hier von größtem Interesse, da dieser aufgrund seiner positiven Oberflächenladung anionische Polymere stark adsorbiert und zudem das Erstarrungsverhalten des Zements maßgeblich bestimmt [34, 35, 64, 130].

In einer Untersuchung von *Zingg et al.* [130] über den Einfluss eines Polycarboxylat-Fließmittels mit hoher anionischer Ladungsmenge und geringer Seitenkettendichte auf die Gefügeentwicklung und die Kristallisation der frühen Zement-Hydrat-Phasen – vorrangig Ettringit – konnten grundlegende Unterschiede zwischen nicht-verflüssigtem und verflüssigtem Zement festgestellt werden. Es wurde zunächst beobachtet, dass durch die Adsorption des Polymers sowohl die Nukleation als auch die Morphologie und die Größe (weit unter 1 μm mit PCE) der Ettringit-Kristalle stark beeinflusst werden (**Abb. 35**, links). Zudem wurde gezeigt, dass Ettringit in Abwesenheit des Polymers vorrangig auf den Klinkeroberflächen auskristallisiert und hierbei zur Bildung von sich verwachsenden Agglomeraten neigt. In diesem Fall ist der Porenraum zwischen den Partikeln nahezu frei von kleinen Hydrat-Partikeln. Im Gegensatz dazu sind die Ettringit-Kristalle bei Anwesenheit von PCE in der Porenlösung stark dispergiert, wobei nur ein geringer Anteil auf der Klinkeroberfläche anhftet (**Abb. 35**, Mitte). Folglich können in den ersten Minuten der Zementhydratation keine Ettringit-Agglomerate gefunden werden. Als Konsequenz führt dies auf Partikelebene zu einer veränderten Partikelanzahl, Größenverteilung sowie spezifischen Oberfläche in der Zementschlämme, da die Zementkörner schlechter miteinander verwachsen (**Abb. 35**, rechts).

Neben der verflüssigenden Wirkung in Zementen besitzen Polycarboxylate zudem eine verzögernde Wirkung auf die Hydratationsreaktion von Zement, die ebenfalls mit dem Einfluss der anionischen Fließmittelmoleküle auf die Kristallisation von Ettringit zusammenhängt. In der Literatur werden hierfür drei mögliche Mechanismen diskutiert. Die erste Möglichkeit ist die bereits ausführlich beschriebene Adsorption der Polymere auf den Kristallkeimen des Ettringits (vgl. 3.2.2) mit der Folge, dass dessen Kristallwachstum behindert wird [58, 125]. Zweitens ist es möglich, dass diese Adsorption bereits auf den Ausgangssubstanzen für die Ettringit-Bildung, v.a. auf der C_3A -Klinkerphase, stattfindet, deren Auflösung dadurch stark reduziert und so bereits die Bildung von Ettringit-Nuklei verhindert wird [58]. Als dritte Möglichkeit ist es denkbar, dass die PCE-Polymere die Calciumionen in der Lösung

komplexieren und so zu einer Verringerung der Ca-Ionen-Konzentration in der Lösung führen. Die Folge wäre die Verringerung des Kristallwachstums aller Calcium-haltigen Hydratphasen [58].

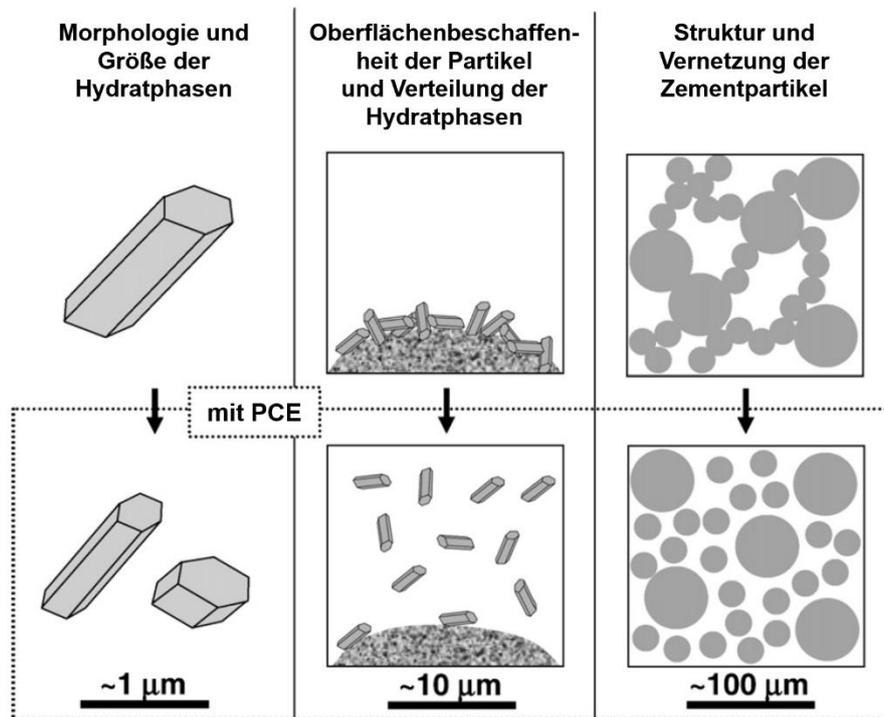


Abb. 35: Zusammenfassung der drei Haupteffekte von PCE-Zugabe auf die Mikrostruktur von Zement; **links:** Änderung der Kristallmorphologie und Größe der Hydratphasen (v.a. Ettringit); **Mitte:** Änderung der Oberflächenbeschaffenheit der Klinkerpartikel und der Verteilung der Hydratphasen in der Porenlösung; **rechts:** Änderung der Struktur und Vernetzung der Zementpartikel [130].

Der Vergleich unterschiedlicher Studien zur Beeinflussung der Morphologie und der Kristallgröße von Ettringit durch anionische Polymere in Zement ergibt kein einheitliches Bild. Dies lässt darauf schließen, dass im Zementssystem zu viele Faktoren die Ettringit-Kristallisation beeinflussen (hinsichtlich Zement: Zusammensetzung, pH-Wert, Ionenhaushalt der Porenlösung, Temperatur; hinsichtlich Polymer: Reinheit, Größe, Anionizität, Lösungskonformation, Ca-Komplexierungsvermögen), als dass diese Studien direkt miteinander verglichen werden können. So wurde von *Hirsch & Plank* [64] beobachtet, dass sich in Anwesenheit von

Polykondensaten signifikant kürzere, gedrungene Ettringit-Kristalle gebildet haben, wohingegen von *Yilmaz & Glasser* [131] größere Ettringit-Kristalle gefunden wurden, wenn der Zementschlämme ein sulfoniertes Melamin-Formaldehyd-Polykondensat zugegeben wurde.

Allgemein scheint die Zugabe von PCE-Fließmitteln sowohl die Nukleation als auch das Kristallwachstum von Ettringit zu beeinflussen. Der Einfluss auf die Nukleation konnte in verschiedenen Arbeiten gezeigt werden, in welchen die Ettringit-Bildung einige Minuten nach Hydratationsbeginn untersucht wurde. Diese Studien beschreiben, dass im Falle der Anwesenheit von PCEs direkt nach Wasserzugabe Ettringit in großen Mengen ausfällt, gefolgt von einem signifikanten Anstieg der spezifischen Oberfläche [58, 132]. Nach *Dalas et al.* [132] ist dieser Effekt PCE-abhängig: Je höher die anionische Ladungsmenge, umso mehr und kleinere Ettringit-Kristalle entstehen in der Zementschlämme. Dies würde bedeuten, dass durch Zugabe von PCE-Fließmitteln die Kristallkeimbildung von Ettringit erhöht wird. Hinsichtlich des Kristallwachstums konnte generell eine Inhibierung des Ettringit-Wachstums beobachtet werden. So verringerten sich die Kristalllängen von einigen Mikrometern ohne PCE auf weniger als 500 nm mit PCE [65, 132, 133]. Auch dieser Effekt ist stark abhängig von der Art des verwendeten Polycarboxylats. Während APEG- und IPEG-basierte PCEs einen geringeren Einfluss auf das Ettringit-Wachstum ausüben, wird es durch MPEG-basierte Polymere sehr stark beeinflusst [65].

Mit dem Fokus auf aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ kristallisiertem Ettringit stellen *Cody et al.* [118] drei mögliche Szenarien vor, wie dessen Kristallisation beeinflusst werden kann:

- (1) Kein Effekt auf das Kristallwachstum
- (2) Einfluss auf die Nukleation
 - Unterbinden der Nukleation mit der Folge, dass sich weniger Kristalle oder andere stabile Mineralien bilden
 - Verstärkte Nukleation mit der Folge, dass eine größere Menge kleinerer Kristalle gebildet wird
- (3) Einfluss auf das Kristallwachstum
 - Bevorzugte Adsorption an einer oder mehreren Kristallflächen, die so am weiteren Wachstum gehindert werden, mit der Folge, dass sich die Kristallmorphologie stark verändert

Die sehr umfangreiche Studie von *Cody et al.* [118] mit 300 Substanzen, in deren Gegenwart Ettringit aus Lösung kristallisiert wurde, zeigt, dass alle diese Szenarien zutreffen können und zudem die Art und Weise des Einflusses auf die Nukleation und das Kristallwachstum von Ettringit nahezu ausschließlich von der jeweiligen Substanz abhängt. So bildet Ettringit in Gegenwart von z.B. Arabinsäure Kristall-Cluster mit vergleichsweise kurzen, zylinderförmigen Kristallen mit runden Kristallenden aus (**Abb. 36**, links), wohingegen bei Anwesenheit des organischen Farbstoffs Alizarinrot-S lange, zylinderförmige Kristalle mit einer Vielzahl an Wachstumsdefekten auf deren Oberflächen entstehen (**Abb. 36**, rechts).

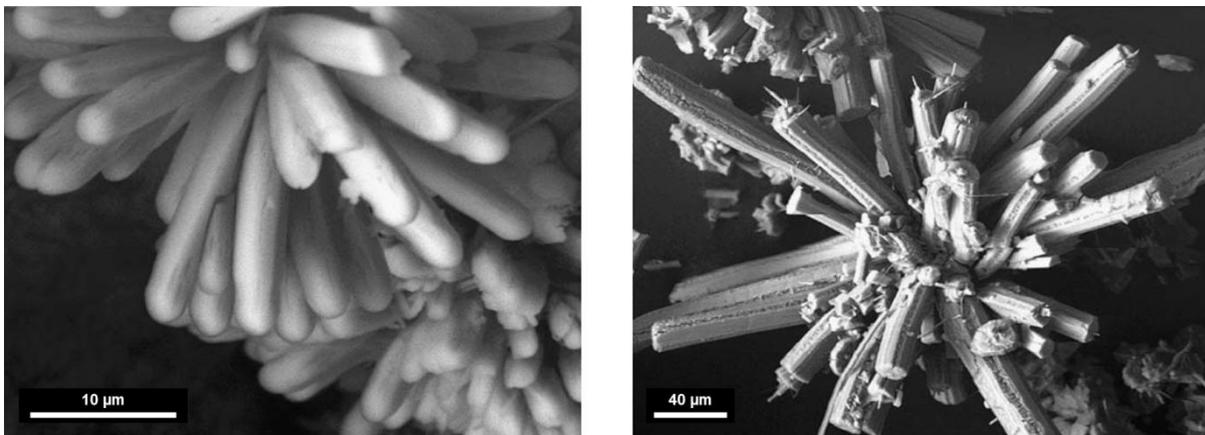


Abb. 36: REM-Aufnahmen von aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen in Gegenwart von Arabinsäure (**links**) und Alizarinrot-S (**rechts**) kristallisiertem Ettringit [118].

Neben Zuckerverbindungen, organischen Farbstoffen, Aminosäuren und Enzymen wurden in dieser Studie auch Substanzen wie Carbonsäuren / Carboxylate, Lignosulfonate und andere Biopolymere untersucht, die in der Bauchemie Anwendung finden [118]. Im Falle der Carboxylate wurde beobachtet, dass die meisten Verbindungen dieser Stoffklasse keinen Einfluss auf das Kristallwachstum von Ettringit besitzen. Ausnahmen sind hier die Calcium-komplexierenden Carboxylate Citrat und Tartrat, welche – wie einige Lignosulfonate – sowohl die Nukleation (weniger Kristalle) als auch das Kristallwachstum (kleinere Kristalle) inhibieren. Im Gegensatz dazu bilden sich bei Anwesenheit von Casein in der Lösung sphärische Partikel, die aus kleinen, dünnen Kristallnadeln aufgebaut sind.

Auch die Zugabe anionischer Polymere beeinflusst die Ettringit-Kristallisation aus Lösung signifikant. So beschreiben *Moulin et al.* [134], dass sich – verglichen mit den langen, scharfkantigen Ettringit-Nadeln ohne Polymerzugabe – in Gegenwart eines Polykondensats auf Naphthalinsulfonat-Basis eine Kristallmasse mit undefinierbarer Morphologie gebildet hat. Im Gegensatz dazu führt die Anwesenheit eines Polycarboxylat-Fließmittels zur Bildung sehr kleiner, kurzer Ettringit-Kristalle. Zudem konnte gezeigt werden, dass dieses Polykondensat in größeren Mengen auf Ettringit adsorbiert als das verwendete Polycarboxylat.

Die hier aufgeführten Studien zeigen, dass zwar eine Vielzahl an Experimenten hinsichtlich des Einflusses von anorganischen Substanzen auf die Ettringit-Kristallisation durchgeführt wurde, jedoch konnte keine dieser Untersuchungen detaillierte Erklärungen liefern, warum ein bestimmtes Additiv die Kristallisation in einer bestimmten Weise beeinflusst. Insbesondere ein Zusammenhang mit der Struktur bzw. anionischen Ladung der Zusatzmittel konnte bisher nur in Ansätzen hergestellt werden.

3.5 Parabelflüge

Die Gravitationskraft F ist eine der vier Grundkräfte des Universums. Sie beschreibt die Anziehungskraft zweier Körper in Abhängigkeit von deren Masse (m_1 und m_2) sowie deren Abstand r zueinander. Unter Berücksichtigung der von *G. Cavendish* bestimmten Gravitationskonstante ($G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ Nm}^2/\text{kg}^2$) lässt sich für die Gravitationskraft zwischen zwei Körpern folgende Gleichung aufstellen [135]:

$$F = G \frac{m_1 m_2}{r^2} \quad (33)$$

Auf der Erde werden Objekte aufgrund ihrer enormen Masse mit einer Erdbeschleunigung von $9,8 \text{ m/s}^2$ (1 g) angezogen. Die Gravitationskraft der Erde wirkt senkrecht zum Erdmittelpunkt und ist nach Gleichung (33) indirekt proportional zum Quadrat des Abstands zu diesem [135].

Sollen nun Experimente in Schwerelosigkeit bzw. Mikrogravitation (μg) durchgeführt werden, existieren prinzipiell zwei Möglichkeiten. Die erste besteht darin, sich so weit von der Erde zu entfernen, dass sie keine Gravitationskraft mehr auf den jeweiligen Körper ausübt. Dies wäre in 6,37 Millionen Kilometern der Fall und damit 17 mal weiter entfernt als die Distanz zwischen Erde und Mond. Die zweite Möglichkeit ist, den Körper in den Zustand des freien Falls zu bringen. Da das Gewicht W eines Körpers auf der Erde durch das Produkt aus dessen Masse m und der Erdbeschleunigung g bestimmt wird, ist es möglich, dass im freien Fall ein Zustand der Schwerelosigkeit entsteht. In diesem Zustand entspricht die Beschleunigung des Körpers a der Erdbeschleunigung g und folglich ist das scheinbare Gewicht W_a des Körpers gleich Null [135]:

$$W_a = m(a - g) = m \left[-9,8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} - \left(-9,8 \frac{\text{m}}{\text{s}^2} \right) \right] = 0 \frac{\text{kg m}}{\text{s}^2} \quad (34)$$

In Abhängigkeit ihrer Anfangsgeschwindigkeit kann die Flugbahn freifallender Gegenstände vertikal linear (z.B. Fallturm) oder eine Parabel sein (bei Parabelflügen oder Höhenforschungsraketen). Speziell während eines Parabelflugs, dessen theoretische Grundlagen von *Haber & Haber* [136] bereits im Jahr 1950 beschrieben wurden, wird der Zustand des freien Falls dadurch erzeugt, dass das Flugzeug mit den Testobjekten eine parabelförmige Flugbahn abfliegt. Dies ist vergleichbar mit einer Wurfparabel beim Werfen eines Objekts. Bei einer Wurfparabel wirkt die Gravitationsbeschleunigung der Bewegungsrichtung des Körpers entgegen. Am obersten Punkt der Parabel ist die vertikale Bewegungsenergie auf Null reduziert und das Objekt wird nach unten weiter beschleunigt (vgl. Gleichung (34)). Somit ist an diesem Punkt die Summe aller Kräfte, die auf das Flugzeug einwirkt, mit Ausnahme der Gravitation gleich Null bzw. stark reduziert (Mikrogravitation; μg). Je größer die Parabel, desto länger bleibt das Objekt im Zustand des freien Falls. Die Dauer des freien Falls ist somit abhängig von der Anfangsgeschwindigkeit des Körpers sowie der Größe der durchgeführten parabelförmigen bzw. elliptischen Flugbahn [9, 10, 135].

Im Falle von Forschungsplattformen in der Erdumlaufbahn (Wiedereintrittskapsel, Space Shuttle, ISS) beschreibt deren Flugbahn einen Kreis oder eine Ellipse. Ein Space Shuttle beispielsweise befindet sich im Zustand eines kontinuierlichen freien Falls, wenn es eine Höhe von 320 Kilometern bei einer Geschwindigkeit von 27.740 km/h erreicht hat. Dessen „Fallweg“ entspricht unter diesen Bedingungen einer Flugbahn parallel zur Krümmung der Erdoberfläche [10, 135].

Zur Durchführung eines Parabelflug-Manövers mit einem Flugzeug (**Abb. 37**) wird aus horizontaler Flugposition ein steiler Steigflug eingeleitet. Hierbei herrschen für ca. 20 s 1,8 bis 2 g vor (Hypergravitationsphase). Bei einem Anstellwinkel von 47° wird der Schub der Triebwerke stark reduziert und so der freie Fall über das Parabelmaximum eingeleitet. Hierbei wird zunächst ein Übergangszustand durchschritten, in dem innerhalb von 4 s die Schwerkraft von $\sim 2 g$ auf $0 g$ abfällt. Daraufhin folgt für 20 - 22 s die μg -Phase. Nach dem Überschreiten des höchsten Punkts der Parabel wird das Flugzeug bei einem Neigungswinkel von 42° wieder abgefangen. Nach einem erneuten Durchschreiten der Übergangsphase (von μg auf 1,8 - 2 g in ca. 3 s) folgt die zweite Hypergravitationsphase ($\sim 2 g$ für 20 s), bis wieder eine horizontale Flugposition erreicht ist [137].

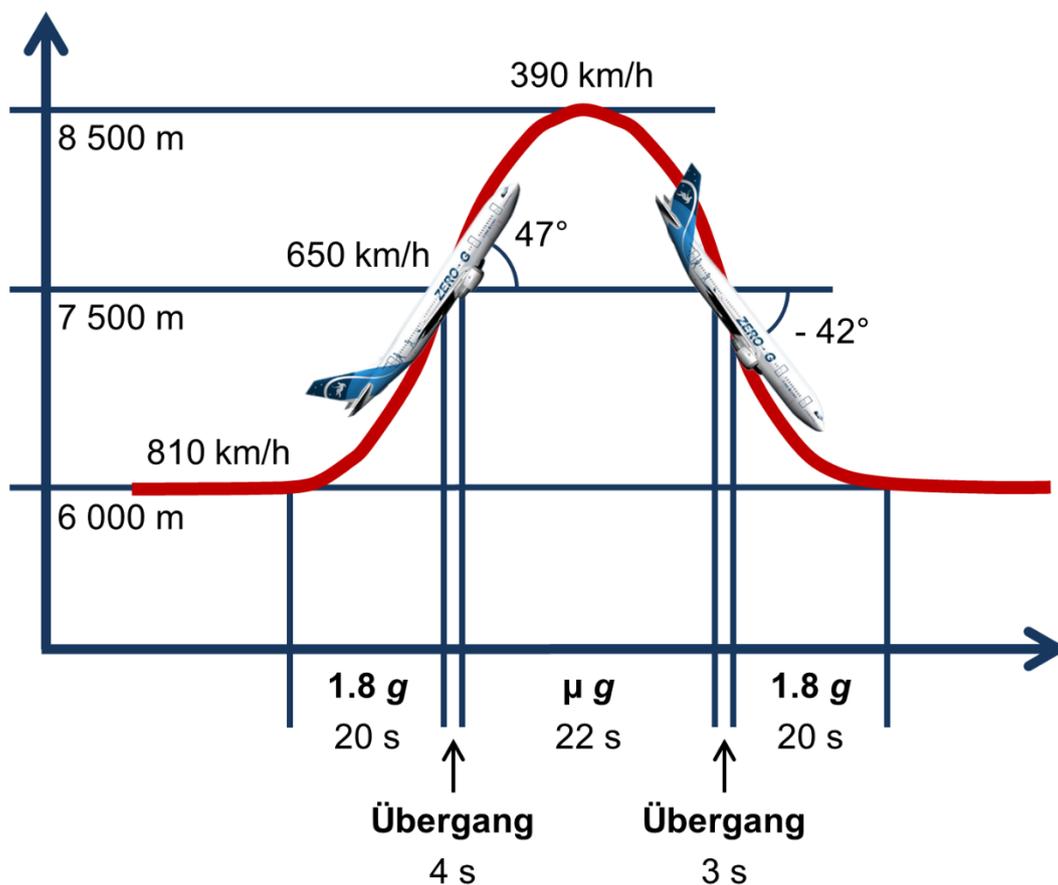


Abb. 37: Flugkurve eines Flugzeugs bei der Durchführung einer μg -Parabel (nach [9, 10, 137]).

Da auf das Flugzeug immer noch sog. Restbeschleunigungen (z.B. Luftverwirbelungen, etc.) wirken, kann bei Parabelflügen nie ein Zustand vollständiger Schwerelosigkeit (0 g) erreicht werden. Somit wirken während der Mikrogravitationsphase auf Objekte, die am Boden der Flugzeugkabine befestigt sind, Gravitationskräfte in der Größenordnung von 10^{-2} g , wohingegen auf frei schwebende Experimente oder Personen die Gravitation in der Kabine sogar auf 10^{-3} g absinkt [9, 10].

Für den Fall, dass andere Gravitationszustände erreicht werden sollen, wird der freie Fall über das Maximum der Parabel bereits bei einem Winkel von 42° für Mond-Gravitation ($0,16\text{ g}$) bzw. 38° für Mars-Gravitation ($0,38\text{ g}$) eingeleitet. Die Dauer dieser reduzierten Schwerkraft-Phasen beträgt 25 Sekunden (Mond) bzw. 32 Sekunden (Mars) [137].

4. Experimenteller Teil

4.1 Charakterisierung der verwendeten Materialien

Bei allen in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen wurde vollkommen entionisiertes Wasser aus einer *Barnstead Nanopure Diamond* Reinstwasseranlage (*Werner Reinstwassersysteme*, Leverkusen) verwendet.

4.1.1 Zemente

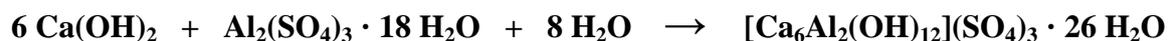
Die Hydratationsexperimente unter Schwerelosigkeit wurden mit fünf verschiedenen Portland-Zementen durchgeführt, die sich hinsichtlich ihres C_3A - und Sulfat-Gehalts grundlegend unterscheiden (**Tab. 2**). Da neben dem Einfluss der Schwerelosigkeit auch der des C_3A - und Sulfat-Gehalts auf die Bildung von Ettringit in Zement untersucht werden sollte, wurde bei der Auswahl der Zemente darauf geachtet, dass vor allem der C_3A -Gehalt ein möglichst breites Spektrum abdeckt (von ~1 Gew.-% bis ~10 Gew.-%). Der verwendete CEM I 32,5 R (Werk Rohrdorf) sowie der CEM I 52,5 N (Milke[®] „Classic“, Werk Geseke) wurden bei der *HeidelbergCement AG* (Heidelberg) hergestellt, wohingegen der CEM I 42,5 R (Werk Allmendingen) von der *Schwenk Zement KG* (Ulm) zur Verfügung gestellt wurde. Der sehr Aluminat-arme API Class G Tiefbohrzement (~1.7 Gew.-% C_3A) wurde von der Firma *Dyckerhoff* hergestellt (Werk Lengerich). Zusätzlich wurde zur Untersuchung des Einflusses der Polycarboxylat-Zugabe auf die Ettringit-Kristallisation ein CEM I 42,5 N der *Siam Cement Group* (Werk Saraburi, Thailand) verwendet. Die Analyse der Klinkerphasenzusammensetzung erfolgte mittels quantitativer Röntgendiffraktometrie (*Rietveld*-Verfeinerung).

Tabelle 2: Phasenzusammensetzung (in Prozent) der verwendeten Zemente CEM I 32,5 R, CEM I 42,5 N, CEM I 42,5 R, CEM I 52,5 N und API Class G (Tiefbohrzement).

Klinker-Phasen	CEM I 32,5 R	CEM I 42,5 R	CEM I 42,5 N	CEM I 52,5 R	API Class G
C ₃ S, monoklin	53,93	58,83	64,14	53,95	59,30
C ₂ S, monoklin	16,69	17,01	9,83	26,54	19,50
C ₃ A, kubisch	5,12	3,61	3,15	3,26	0,30
C ₃ A, orthorhomb.	4,73	1,60	1,15	4,24	1,40
C ₄ AF, orthorhomb.	8,57	9,43	13,56	2,44	14,10
Freikalk (<i>Rietveld</i>)	-	0,09	0,51	0,36	0,10
Freikalk (<i>Franke</i>)	0,97	0,06	0,43	0,14	0,10
Periklas	2,06	0,66	0,25	0,03	-
Anhydrit	2,15	1,83	0,08	2,63	-
Hemihydrat (TG)	2,00	0,27	2,98	1,20	0,20
Dihydrat (TG)	-	2,42	-	0,03	4,60
Calcit	3,04	2,80	3,38	3,59	0,40
Quartz	0,90	0,36	0,18	1,16	0,10
Arcanit	0,80	1,04	0,37	0,46	-
Summe	100,97	100,02	100,00	100,04	100,10

4.1.2 Ausgangsmaterialien zur Ausfällung von Ettringit aus Lösung

Die Ausfällung von Ettringit aus Lösung erfolgte nach einer Vorschrift von *L. Struble* [122]. Hierfür wurde zu einer gesättigten Ca(OH)₂-Lösung (1,7 g/L, 0,02 mol/L, *Merck KGaA*, Darmstadt) eine 0,04 molare Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O-Lösung (26 g/L, *Sigma-Aldrich*, St. Louis, USA) gegeben.



Die Reaktionsvorschrift wurde für die Anwendung in dem für die Parabelflüge entwickelten Versuchsaufbau modifiziert (siehe **4.2.1.2**). Beide Reagenzien wurden ohne eine weitere Aufreinigung eingesetzt.

4.1.3 Polycarboxylat-Fließmittel

Um den Einfluss der anionischen Ladungsmenge von PCE-Fließmitteln auf die Ettringit-Kristallisation zu untersuchen, wurden drei Methacrylatester (MPEG)-basierte Polycarboxylate mit gleicher Seitenkettenlänge (45 Ethylenoxid (EO)-Einheiten), aber unterschiedlich starker anionischer Ladung synthetisiert (45PC2 < 45PC6 < 45PC10). Der Einfluss der Seitenkettenlänge auf die Ettringitbildung wurde zusätzlich mit einem kurzkettigen MPEG-Polymer (25PC3, Seitenkettenlänge: 25 EO-Einheiten) sowie der Einfluss der chemischen Zusammensetzung mit einem Allylether (APEG)-basierten (APEG-34) und einem Isoprenylether (IPEG)-basierten Polycarboxylat untersucht. Die Molekülstruktur der genannten Polymere ist **Abbildung 38** zu entnehmen. Allgemein bezeichnet bei MPEG- und IPEG-Polycarboxylaten die erste Zahl der Polymernomenklatur die Anzahl an Ethylenoxid-Einheiten in der Seitenkette. Das APEG-Polymer (APEG-34) besitzt eine Seitenkettenlänge von 34 EO-Einheiten.

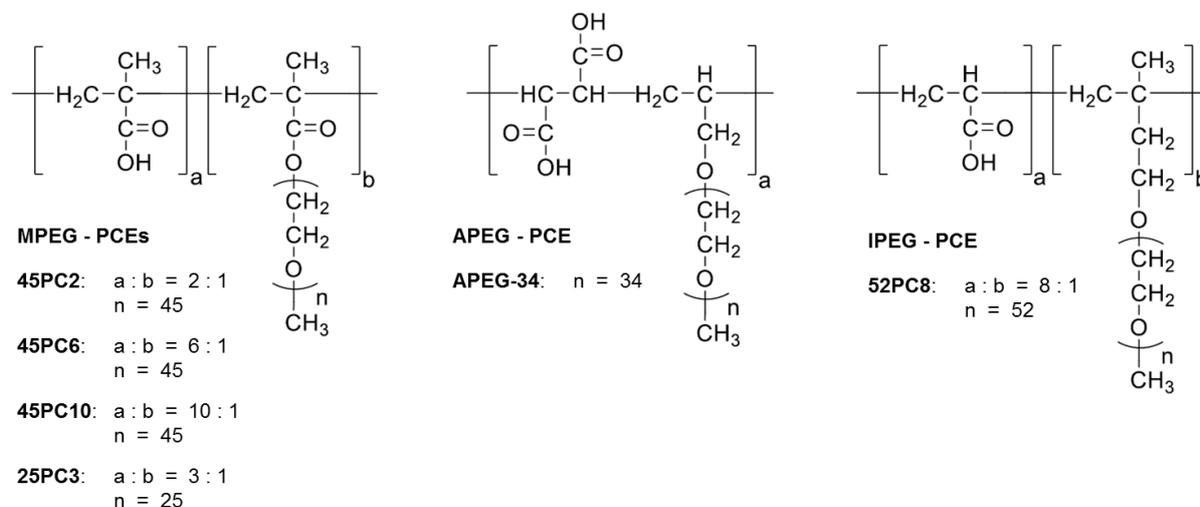


Abb. 38: Molekülstruktur und chemische Zusammensetzung der verwendeten MPEG-, APEG- und IPEG-basierten Polycarboxylate.

Die Synthese aller Polymere erfolgte über wässrige freie radikalische Copolymerisationsreaktion nach einer Vorschrift von *Lange et al.* [138]. Innerhalb der MPEG-Polymer-Serie mit 45er Seitenkettenlänge 45PC2, 45PC6 und 45PC10 wurde jeweils ein molares Verhältnis von

Methacrylsäure zu Methacrylatester von 2 : 1, 6 : 1 bzw. 10 : 1 eingesetzt (entspricht jeweils der hinteren Zahl der Polymernomenklatur). Folgerichtig wurde bei der Herstellung des MPEG-Polymers 25PC3 ein Molverhältnis von Säuregruppe zu Seitenkette von 3 : 1 eingesetzt. Im Falle des IPEG-basierten Polycarboxylats 52PC8 wurde ein Molverhältnis von Acrylsäure zu Isoprenoether von 8 : 1 verwendet, wobei die Kettenlänge des eingesetzten Makromonomers 52 EO-Einheiten beträgt.

Die Charakterisierung der Polycarboxylat-Fließmittel erfolgte mittels Gelpermeationschromatographie (GPC). Hierbei wurde ein *Waters 2695*-Separationsmodul mit einem Brechungsindexdetektor (2414 RI, *Waters*, Eschborn) und einem 3-Winkel-Lichtstreuendetektor (Dawn EOS, *Wyatt Technology*, Santa Barbara, USA) verwendet. Die Messung der anionischen Ladungsmenge durch Ladungstitration der PCEs gegen ein kationisches Polymer (Polydiallyldimethylammoniumchlorid, kurz: PolyDADMAC) erfolgte sowohl bei einem pH-Wert von 12,5 (eingestellt mit NaOH) als auch in synthetischer Zementporenlösung (SCPS). Alle Ergebnisse der Polymercharakterisierung sind in **Tabelle 3** zusammengefasst.

Tabelle 3: Charakteristische Eigenschaften der verwendeten MPEG-, APEG- und IPEG-basierten Polycarboxylate, bestimmt mittels GPC und Ladungstitration bei pH = 12,5 und in synthetischer Zementporenlösung (SCPS).

PCE-Probe	Umsatz	M _w	M _n	PDI	Spezifische anionische Ladungsmenge	
					@ pH = 12.5	in SCPS*
	[%]	[g / mol]	[g / mol]		[μeq / g]	[μeq / g]
MPEG - 45PC2	82	30.500	18.000	1,7	1.460	380
MPEG - 45PC6	90	28.500	16.000	1,8	3.630	820
MPEG - 45PC10	90	18.900	10.600	1,8	5.030	1.520
MPEG - 25PC3	93	64.000	31.000	2,1	2.550	400
APEG - 34	83	60.000	20.000	3,0	1.700	670
IPEG - 52PC8	87	24.000	12.000	2,0	3.240	200

* Herstellung der synthetischen Zementporenlösung nach *Habbaba & Plank* [139]

4.2 Durchführung der Experimente unter Mikrogravitation

4.2.1 Entwicklung eines geeigneten experimentellen Aufbaus

Ziel bei der Entwicklung des Versuchsaufbaus für die Durchführung von Zementhydratationsexperimenten sowie der Experimente zur Ettringit-Kristallisation aus Lösung während der Parabelflüge war es, das jeweilige System innerhalb des μg -Zeitfensters von 22 Sekunden in einem geschlossenen System zur Reaktion zu bringen und vor Einsetzen der Hypergravitation (2 g -Phase) wieder abzustoppen (**Abb. 39**), um zu verhindern, dass diese sich ebenfalls auf die Kristallisation von Ettringit auswirkt. Des Weiteren musste der Versuchsaufbau sowohl hinsichtlich der Kompatibilität mit den im Flugzeug vorhandenen Befestigungsmöglichkeiten als auch hinsichtlich der Sicherheit während des Fluges den Anforderungen der Betreiberfirma *NOVSPACE* (Bordeaux / Paris, Frankreich) für den Airbus A300-*Zero G* [140-142] und den Airbus A310-*Zero G* [143-145] genügen. Die erste absolvierte Parabelflug-Kampagne im Oktober 2014 (25. DLR Parabelflug-Kampagne) erfolgte noch mit dem A300-*Zero G*, die zweite Kampagne im September 2015 (27. DLR Parabelflug-Kampagne) mit dem A310-*Zero G*. In beiden Kampagnen wurde ein identischer Versuchsaufbau verwendet.

Zum Abstoppen der Hydratation der Zementschlämme sowie des Kristallisationsvorgangs von reinem Ettringit wurde eine Methode gewählt, die bereits in verschiedenen Studien Anwendung fand [146, 147]. Dem jeweiligen System wird zunächst über eine Filtration die Porenlösung bzw. die Mutterlauge entzogen und anschließend wird zum „Einfrieren“ des *status quo* und zur leichteren Trocknung der feuchten Proben Aceton zugegeben. Eine detaillierte Beschreibung des entwickelten Versuchsaufbaus sowie die Durchführung der Versuche wird in den folgenden Kapiteln gegeben.

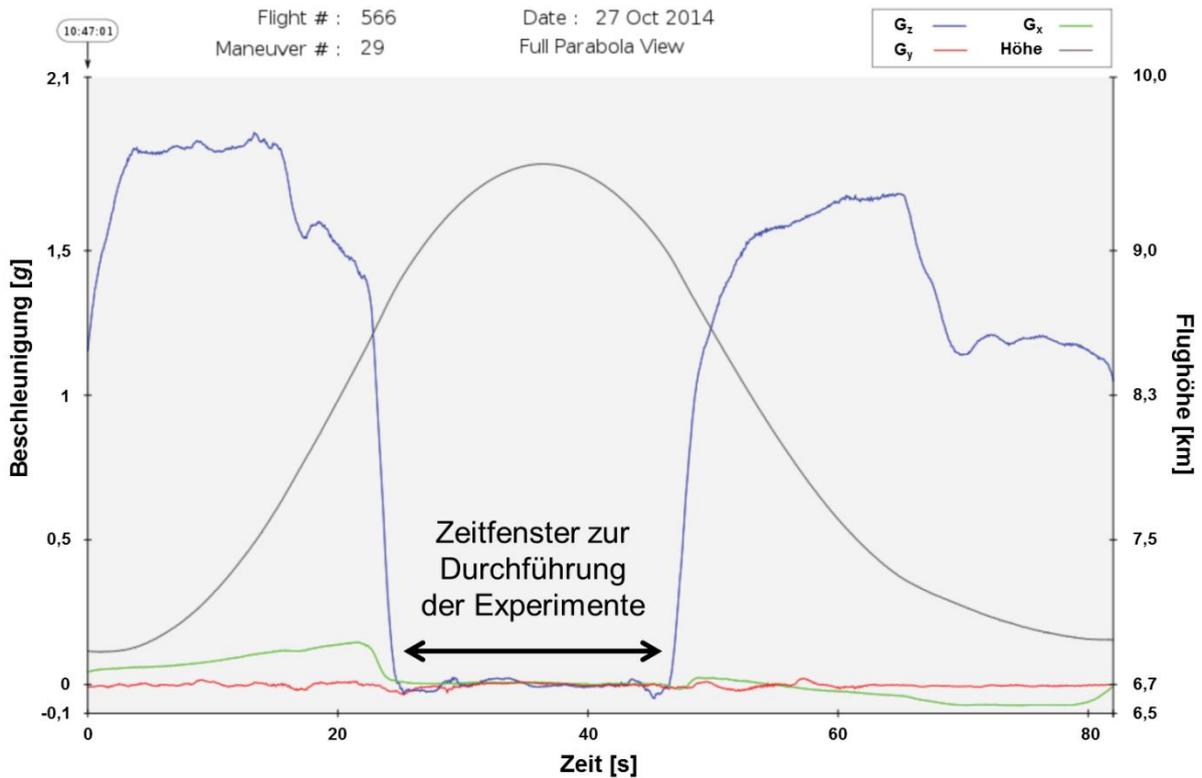


Abb. 39: Verlauf der Gravitationsbeschleunigung (**blau**) während eines Parabelflugmanövers (Flughöhe: **grau**); das Zeitfenster zur Durchführung der Experimente in der μg -Phase beträgt ca. 22 Sekunden.

4.2.1.1 Experimenteller Aufbau für die Zementhydratation

Der experimentelle Aufbau für die Zementhydratation unter μg besteht aus drei Spritzen (BD Discardit II 20 mL, *Becton Dickinson*, Franklin Lakes, New Jersey, USA), die über möglichst kurze Schläuche (Minimierung des Totvolumens) über einen Drei-Wege-Hahn miteinander verbunden sind (**Abb. 40**). Spritze #1 wird dabei als Reaktionsgefäß verwendet und mit einem Papierfilterkarton (MN520, Dicke: 1,5 mm, *Macherey-Nagel*, Düren) zum Abtrennen der Porenlösung ausgestattet. Die Spritzen #2 und #3 fungieren als Reservoir für das Anmachwasser bzw. das Aceton.

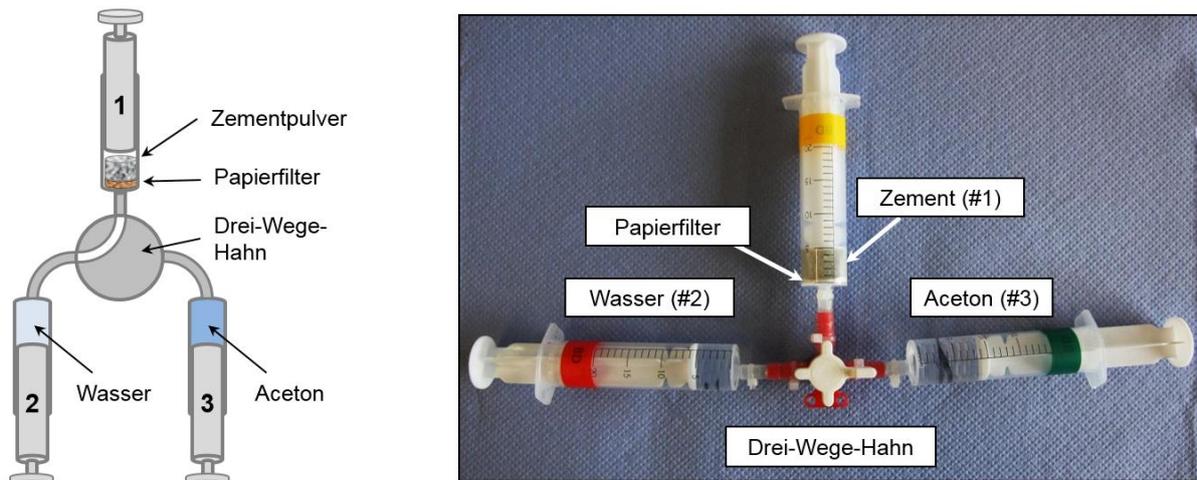


Abb. 40: Versuchsanordnung zur Durchführung der Zementhydratation während der μg -Phase im Parabelflug.

Vor Beginn des Flugs wurden in Spritze #1 5 g des jeweiligen Zements eingewogen sowie in Spritze #2 das Anmachwasser (6 mL, davon 1 mL Totvolumen durch Hahn und Schlauch) sowie in Spritze #3 das Aceton (10 mL) vorgelegt. Im Falle der Zugabe von PCE-Fließmitteln wurden diese stets im Anmachwasser gelöst (Dosierung: 0,05 %-bwoc). Voraussetzung für die Verwendung aller Materialien war eine Beständigkeit gegenüber Aceton. Um ein Abplatzen der Spritzen von den Schläuchen zu verhindern, wurde jede Verbindung durch Kabelbinder gesichert.

4.2.1.2 Experimenteller Aufbau für die Ausfällung von Ettringit

Bei den Versuchen zur Kristallisation des reinen Ettringits aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung wurde ein ähnlicher Versuchsaufbau verwendet, wie unter 4.2.1.1 für die Zementhydratation beschrieben. Anstelle eines Papierfilters erfolgte die Abtrennung der Ettringit-Kristalle über einen Spritzenvorsatzfilter (GD/X GMF, *GE Healthcare*, Little Chalfont, UK) mit Glasfasermembran (Porendurchmesser: 400 - 450 μm), der dem Versuchsaufbau zwischen Drei-Wege-Hahn und Spritze #1 hinzugefügt wurde (**Abb. 41**).

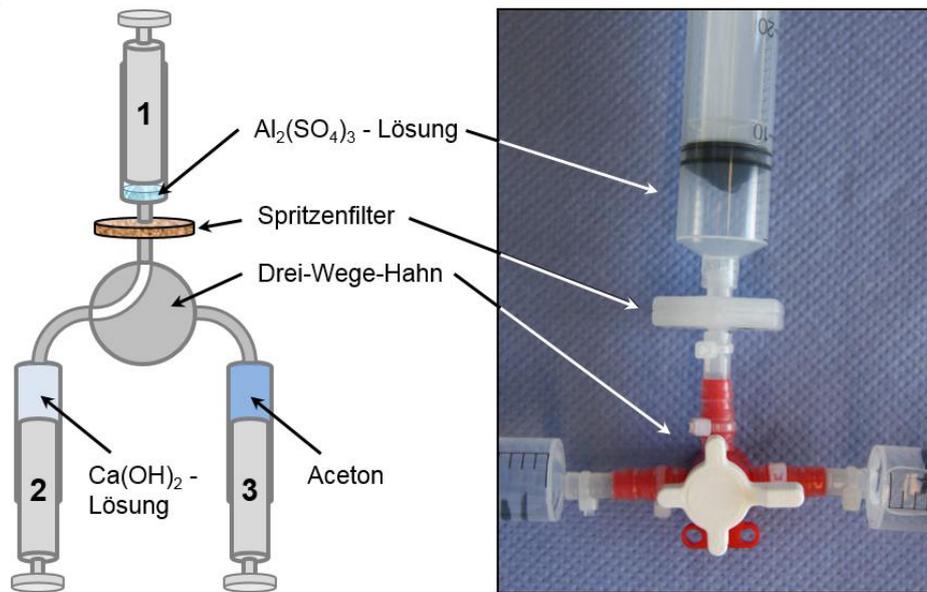


Abb. 41: Versuchsanordnung zur Durchführung der Ettringit-Kristallisation aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung während der μg -Phase im Parabelflug.

Anstatt Zement wurde in Spritze #1 1 mL $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung (26 g/L) vorgelegt und Spritze #2 mit 13 mL $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung (1,7 g/L) befüllt (davon 3 mL Totvolumen, hervorgerufen durch Hahn, Schlauch und Spritzenvorsatzfilter). Die Zugabe von PCE-Fließmitteln erfolgte über die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung, in der das jeweilige Polymer mit einer Konzentration von 0,5 g/L (entspricht 0,05 % bwoc) gelöst wurde. Spritze #3 enthielt wiederum 10 mL Aceton. Der pH-Wert nach Kombination der Lösungen betrug 12,0. Auch hier wurden die Schlauchverbindungen mit Kabelbindern gesichert, die Verbindung zwischen Spritze #1 (Injekt, *Luer Lock Solo*, 20 mL, *B. Braun*, Melsungen) und Vorsatzfilter erfolgte über ein *Luer-Lock*-Kunststoffgewinde.

4.2.2 Durchführung der Experimente während der Parabelflüge

Die Versuchsdurchführung während der μg -Phase ist dreigeteilt. In einem ersten Schritt wurde direkt nach dem Einsetzen der Mikrogravitation das Anmachwasser bzw. die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung aus Spritze #2 zum Zement bzw. zur $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung in Spritze #1 gepresst und durch ein- bis zweimaliges leichtes Schütteln homogenisiert (**Abb. 42, (a)**).

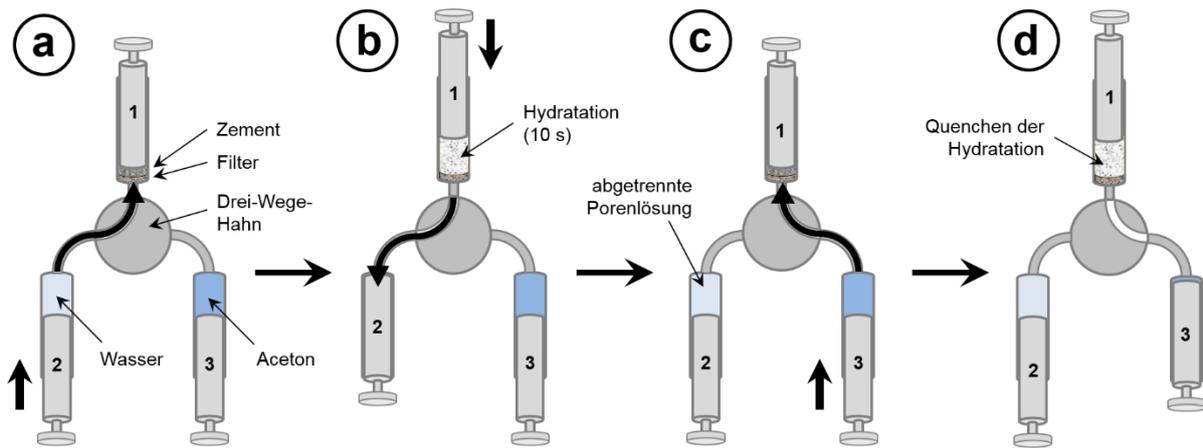


Abb. 42: Durchführung des Versuchs während der μg -Phase am Beispiel der Apparatur für die Zementhydratation: **(a)** Start der Hydratation durch Injektion des Anmachwassers in die Reaktionskammer (Spritze #1); **(b)** Abtrennung der Porenlösung nach 10 s Hydratation; **(c)** Umschalten auf Spritze #3 und Einleiten des Acetons in Spritze #1; **(d)** Abstoppen der Hydratation durch Dispergierung der Zementpartikel in Aceton.

Nach 10 s (das genaue Einhalten der Reaktionszeiten wurde vom zweiten Experimentator mittels einer Stoppuhr überwacht) wurde im zweiten Schritt die Suspension durch den jeweiligen Filter (Papier- oder Spritzenvorsatzfilter) gepresst (**Abb. 42, (b)**). Die Stellung des Drei-Wege-Hahns wurde dabei nicht verändert, sodass die Porenlösung bzw. Mutterlauge in Spritze #2 aufgefangen wurde. Anschließend wird in einem dritten Schritt der Drei-Wege-Hahn auf Spritze #3 umgestellt und das Aceton (Reinheit: > 99.9 %, Merck KGaA, Darmstadt) injiziert, um die Reaktion bzw. Kristallisation abzustoppen und die entstandenen Kristalle wieder von der Filteroberfläche zu waschen (**Abb. 42, (c)**). Die Lagerung des kurzzeitig hydratisierten Zements bzw. der gefällten Ettringit-Kristalle erfolgte bis zur Landung (maximal vier Stunden nach Durchführung der Experimente) dispergiert in Aceton (**Abb. 42, (d)**).

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde jeder Versuch jeweils mindestens dreimal wiederholt. Zum Vergleich zwischen 1 g und μg -Bedingungen wurden die Versuche unter 1 g ebenfalls mindestens dreimal in exakt gleicher Weise durchgeführt.

4.2.3 Sicherheitsvorkehrungen und Lagerung der Experimentiervorrichtungen während des Fluges

Um ein Austreten von Flüssigkeiten aus der geschlossenen Versuchsapparatur durch ein zu weites Herausziehen des Spritzenkolbens zu verhindern, wurde durch die Anbringung einer Schraube am oberen Rand jeder Spritze der Kolben mechanisch blockiert (**Abb. 43**, links). Für den Fall, dass trotz der Sicherheitsvorkehrungen, wie Kabelbinder und Schrauben, Flüssigkeit aus der Vorrichtung austritt, wurde jedes Experiment in einem verschlossenen „Zip-Lock“ PE-Beutel (Aceton-kompatibel) dicht verpackt (**Abb. 43**, rechts). Jeder PE-Beutel wurde zusätzlich mit einem mit Superabsorber (FAVOR[®], Evonik Industries AG, Essen) gefüllten Papierbeutel ausgestattet, der die eventuell austretenden wässrigen Flüssigkeiten absorbiert.

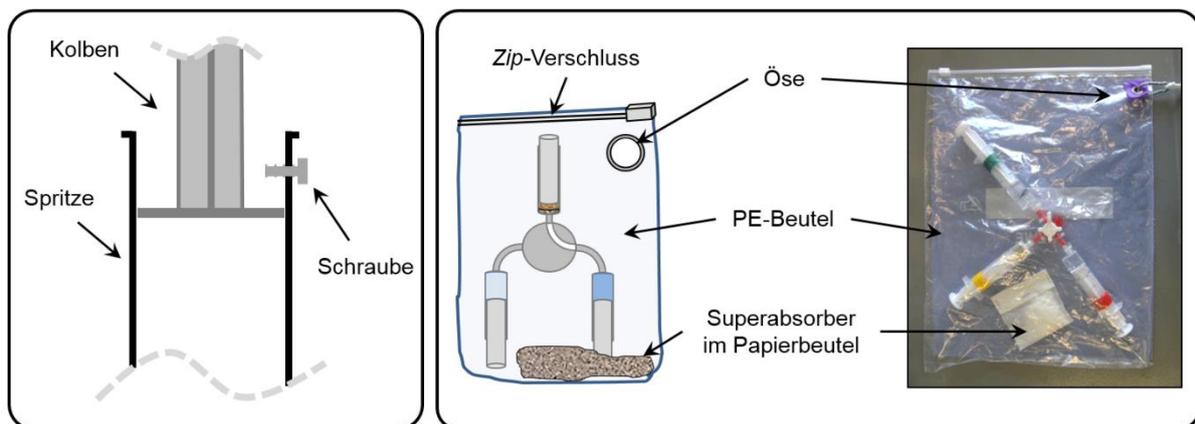


Abb. 43: Schraube am oberen Rand der Spritze zur mechanischen Sicherung des Spritzenkolbens (**links**) und Verpackung des Versuchsaufbaus in einem PE-Beutel für den Fall des Entweichens von Flüssigkeiten aus der geschlossenen Apparatur (**rechts**).

Da pro Versuch und Parabel je einer der beschriebenen Versuchsaufbauten benötigt wird, wurde für die Aufbewahrung der Experimente während des Fluges eine wasserdichte Aluminiumbox (Zarges-Box, 600 x 400 x 330 mm) verwendet (**Abb. 44**). Um eine ruhige und geordnete Lagerung der Experimentiervorrichtungen zu ermöglichen, wurde die Kiste mit einem Hartschaumblock mit Staufächern ausgestattet.

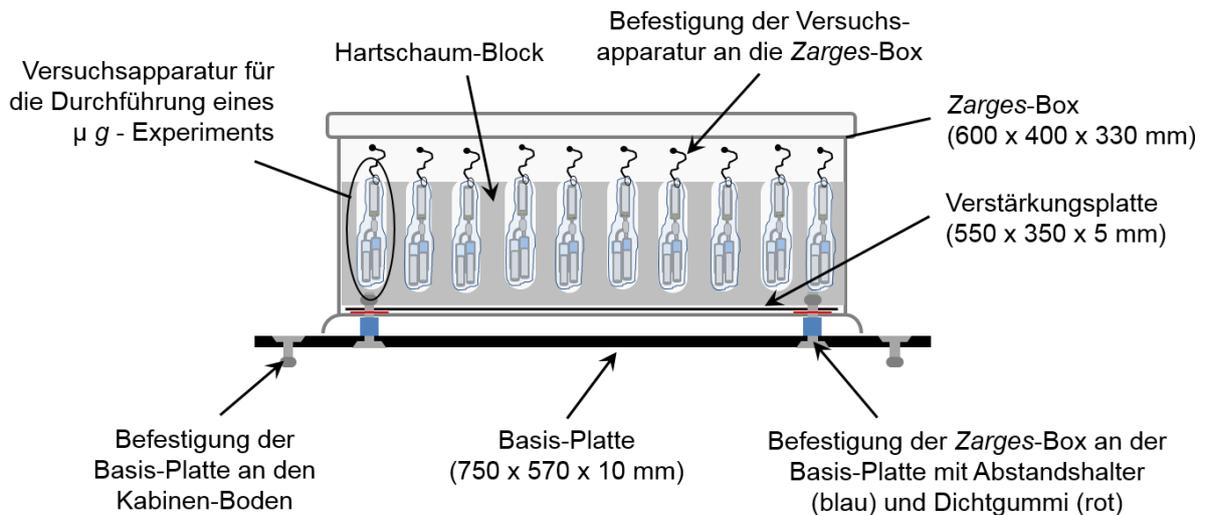


Abb. 44: Querschnitt durch die Aluminium (*Zarges*)-Box zur Aufbewahrung der Versuchsaapparaturen während der Parabelflüge.

Jeder PE-Beutel mit Versuchsaufbau wurde mit Hilfe einer Schnur (mit Karabinerhaken an beiden Enden) an der Aluminiumbox fixiert (**Abb. 44** und **45**). Hierfür wurden sowohl an den PE-Beuteln als auch an der Innenseite der Aluminiumbox Ösen angebracht (**Abb. 43**, rechts und **45**). Dies ist notwendig, um ein unkontrolliertes Umherfliegen der Experimentiervorrichtung in der Flugzeugkabine während der μg -Phase zu vermeiden. Vor Beginn jeder μg -Phase wurde der PE-Beutel mit dem jeweiligen Versuchsaufbau für das nächste Experiment aus der geschlossenen Box geholt und anschließend die Box wieder verschlossen. Dabei wurde die Schnur zwischen Box und Deckel eingeklemmt. Nach der Durchführung des Versuchs wie unter **4.2.2** beschrieben und nach dem Ende der $2 g$ -Phase wurde der benutzte Aufbau wieder zurück in die Aluminiumbox sortiert und der nächste Beutel für das darauf folgende Experiment vorbereitet.



Abb. 45: *Zarges-Box* befüllt mit zehn Versuchsproben, wasserdicht verpackt in PE-Beuteln, die über eine Schnur mit Karabinerhaken und Ösen an der Aluminiumbox befestigt werden.

Zur Verankerung der *Zarges-Box* an den Schienen entlang des Kabinenbodens im Flugzeug war es notwendig, die Box auf einer massiven Aluminium-Platte (750 x 570 x 10 mm) zu befestigen. Dafür wurden vier Senkkopfschrauben mit Muttern und Sprengringen verwendet. Zwischen der Basis-Platte und dem Boden der Box wurden Abstandshalter montiert. Da trotz des geringen Gesamtgewichts der *Zarges-Box* von 25 kg (inkl. allen Anbauten und Versuchsvorrichtungen) in der 2 g-Phase sehr starke Kräfte auf die Konstruktion wirken, wurde zur Verstärkung des vergleichsweise dünnen Aluminiumblechbodens der Box eine Aluminium-Platte (550 x 350 x 5 mm) im Inneren der Box verbaut (**Abb. 44**). Zur Gewährleistung der Dichtigkeit der Aluminiumkiste wurden zwischen Verstärkungsplatte und deren Bodenblech Gummidichtungen eingebaut. Insgesamt wurden zwei der beschriebenen Versuchskisten angefertigt und bei den Kampagnen verwendet. Die Verschraubung der Versuchskisten an den Befestigungsschienen im Flugzeug erfolgte durch vier Löcher an den jeweiligen Ecken der Basis-Platte. Die beiden Kisten wurden gegenüberliegend angeordnet (**Abb. 46**, oben), wobei dazwischen der Experimentator mit Gurten festgeschnallt wurde (**Abb. 46**, unten links).

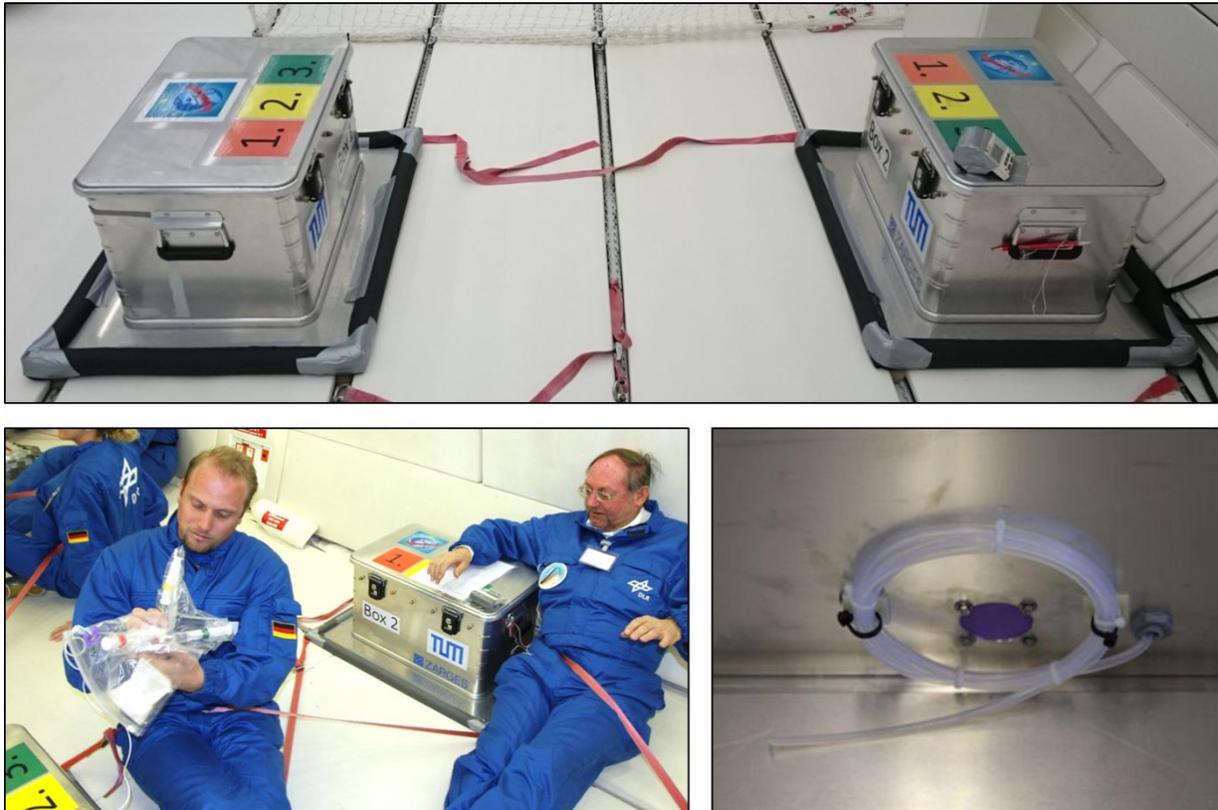


Abb. 46: Anordnung der Aufbewahrungskisten für die Versuchsaapparaturen (**oben**) und Position der Experimentatoren (**unten links**) im Experimentierbereich des Flugzeugs sowie die Druckausgleichsvorrichtung mit Gummimembran an der Rückwand jeder Kiste (**unten rechts**).

Da jede wasserdichte Aluminiumkiste ein Volumen von 60 Litern fasst, besteht die Möglichkeit, dass die Kisten bei einem plötzlichen Druckabfall in der Kabine platzen. Um dies zu verhindern, wurde an der Rückseite jeder Kiste eine Gummimembran mit 35 mm Durchmesser eingebaut, die als Berstscheibe dient (**Abb. 46**, unten rechts). Des Weiteren wurde, um kleinere Druckschwankungen während der Parabelflug-Manöver oder bei Start und Landung auszugleichen, ein 50 cm langer Kunststoffschlauch mit einem Innendurchmesser von 3 mm durch die Rückwand der Kisten geführt. Im Inneren der Kisten wurde dieser aufgewickelt, sodass trotz permanenter Öffnung nach außen eventuell austretende Flüssigkeiten nur schwer durch den Schlauch in die Flugzeugkabine gelangen können.

4.3 Aufbereitung der Proben nach Durchführung der Experimente

An jedem Flugtag wurde das Aceton sofort nach der Landung (maximal vier Stunden nach Durchführung der jeweiligen Experimente) von den jeweiligen Proben abgetrennt. Im Falle der Zementschlämme geschah dies durch Filtration über den in Spritze #1 eingebauten Papierfilter, die Abtrennung des Ettringit-Präzipitats erfolgte mittels Zentrifugation für 10 Minuten bei 8.500 U/min (Biofuge prima R, Heraeus, Hanau). Die noch Aceton-feuchten Proben wurden anschließend über Nacht in einem Trockenschrank bei 40 °C getrocknet. Bei diesen Bedingungen erfolgt noch keine Entwässerung des Ettringits [114, 117], sodass die Kristallstruktur bei der Trocknung erhalten bleibt. Überprüft wurde dies in Vorversuchen anhand verschiedener Trocknungsmethoden (im Exsikkator bei Raumtemperatur, im Gefriertrockner unter Vakuum und im Ofen bei 40 °C) und anschließender Analyse der Kristallstruktur mittels Röntgendiffraktometrie. Nur bei der Trocknung im Ofen blieb die Ettringit-Kristallstruktur erhalten. Die Lagerung der trockenen Zementproben erfolgte in Schnappdeckelgläschen. Die getrockneten Ettringit-Proben verblieben in den Zentrifugenröhrchen, die mit einem Schraubdeckel verschlossen wurden. Um den Zutritt von Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft zu vermeiden, wurden alle Proben gesammelt in Luft- und Wasser-dichten PE-Beuteln mit Superabsorber gelagert, bis deren Charakterisierung in den zwei bis drei Wochen nach der jeweiligen Kampagne erfolgte.

4.4 PCE-Adsorption auf Ettringit

4.4.1 Ausfällung des Ettringits aus Lösung

Für die Adsorptionsexperimente zur Messung der adsorbierten Polycarboxylat-Menge auf reinem Ettringit wurde dieser aus gesättigter $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung nach *Struble* [122] synthetisiert (pH = 12,0). Limitierender Faktor bei dieser Syntheseroute ist die relativ schlechte Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Wasser (1,7 g/L bei 20 °C [148]), was die Synthese in großen Ansätzen (3 L gesättigte $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung) erforderte. Zu dieser Lösung, vorgelegt in einem 5 L-Dreihalskolben, wurden unter ständigem Rühren und unter Stickstoff-

Atmosphäre 300 mL $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung (26 g/L) gegeben. Nach 3 Stunden Rühren bei Raumtemperatur konnte das Präzipitat für eine weitere Stunde sedimentieren, bevor es mit Hilfe eines Büchnertrichters mit Papierfilter abfiltriert wurde. Der weiße, kristalline Feststoff wurde anschließend über Nacht bei 40 °C getrocknet und mittels Pulver-XRD charakterisiert. Die Größenverteilung der Kristalle wurde näherungsweise mit einem Cilas 1064 Lasergranulometer (*Quantachrome*, Odelzhausen) nach 15-minütiger Dispergierung der Kristallagglomerate im Ultraschallbad bestimmt. Die durchschnittliche Ettringit-Ausbeute über alle Ansätze betrug 83 % (11.95 g).

4.4.2 Durchführung der Adsorptionsexperimente auf reinem Ettringit

Zur Quantifizierung der adsorbierten Fließmittelmenge wurden zu 1 g Ettringit 4 g Polymerlösung (Polymer gelöst in SCPS) unterschiedlicher Dosierung zugegeben und für 2 min homogenisiert. Anschließend wurde die Lösung über Zentrifugation (10 min / 8.500 U/min) wieder abgetrennt und deren Polymergehalt über den Gehalt an organischem Kohlenstoff (*Total Organic Carbon*, TOC) bestimmt. Vor der TOC-Analyse wurde der Überstand durch einen Spritzenfilter (0,2 μm , Polystyrol-Membran, FPS 250020, *DIA-Nielsen*, Düren) filtriert, um den Faktor 20 verdünnt und mit HCl (0,1 molar) angesäuert, um zu gewährleisten, dass kein anorganischer Kohlenstoff (beispielsweise in Form von Carbonaten) mehr in der Probe vorhanden ist. Durch Analyse der jeweiligen Referenzprobe (PCE-Ausgangskonzentration) kann die adsorbierte Polymermenge berechnet werden, indem der TOC-Gehalt des Überstands (nicht adsorbierte Polymermenge) vom TOC-Gehalt der Referenzprobe subtrahiert wird.

Die TOC-Analyse erfolgte mit einem Hochtemperatur-TOC-Analysator (highTOC II, *Elementar*, Hanau). Hierbei wird die Probe bei 1000 °C an einem Platin-Katalysator in synthetischer Luft oxidiert. Die Verbrennungsgase werden anschließend mit Phosphorpentoxid getrocknet und das entstandene CO_2 mittels eines NDIR-Detektors quantifiziert. Über eine Kalibrierung des Geräts mit den entsprechenden Standardlösungen wird daraus der TOC-Gehalt der Lösung bestimmt [149].

4.5 Analytische Methoden

In dieser Arbeit wurde eine Vielzahl an analytischen Methoden verwendet. Im Folgenden wird nur auf die für die Ettringit-Kristallisation wichtigen Analyse- und Quantifizierungsmethoden eingegangen. Alle weiteren verwendeten Geräte werden an anderer Stelle kurz beschrieben.

4.5.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Die Analyse der Probenzusammensetzung erfolgte mittels Pulver-Röntgendiffraktometrie. Hierfür wurde ein *D8 advance*-Gerät der Firma *Bruker AXS* (Karlsruhe) mit *Bragg-Brentano*-Geometrie, einer Feinfokusröhre mit Cu-Anode (Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung 60 kV, 2,2 kW, K $_{\beta}$ Filter) und einem PSD (Detektor der Fa. *Vantec*, USA) verwendet. Die Beschleunigungsspannung betrug jeweils 30 kV bei einem Röhrenstrom von 35 mA. Es wurde stets ein Winkelbereich von 5 bis 70 °2 θ mit einer Schrittweite von 0,01° abgefahren. Für die Zementproben wurde eine Messdauer pro Schritt von 0,5 Sekunden und für die ausgefällten Ettringit-Proben eine Messdauer pro Schritt von 2 Sekunden verwendet. Alle Proben wurden während der Messung mit 30 U/min rotiert. Aufgrund der sehr geringen Probenmengen im Falle der Ettringit-Ausfällung aus Ca(OH) $_2$ - und Al $_2$ (SO $_4$) $_3$ -Lösungen wurde die Probe jeweils in einer dünnen Schicht auf einem *Scotch-Tape*[®] ausgebreitet, welches anschließend auf dem Probenträger fixiert wurde. Das durch das röntgenamorphe Klebeband verursachte Hintergrundrauschen wurde durch Subtraktion mit einer Hintergrundmessung aus den Diffraktogrammen herausgerechnet.

4.5.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskop-Bilder wurden mit einem ESEM XL 30 FEG der Fa. *Fei* (Eindhoven, Niederlande) aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls betrug aufgrund der hohen Aufladung der Zement- und Ettringitproben nur 4 kV (Spot 2) bei einer *Working-Distance* von 6 bis 7 mm und einem *Tilt-Angle* von 20°. Zur

Aufnahme der Bilder wurde eine Scan-Geschwindigkeit von 0,42 Millisekunden pro Linie (968 Linien je Bild) verwendet, wobei jeweils 16 Scans für ein Bild integriert wurden. Für die Messung der Sekundärelektronen wurde ein SE-Detektor verwendet. Die Fixierung der Proben auf dem Probenträger erfolgte mit einer leitfähigen Graphit-Dispersion (Planocarbon N 650, *Plano GmbH*, Wetzlar).

4.5.2.1 Abmessung der Kristallgröße

Zur Untersuchung der Kristallgröße und Morphologie sowie des Aspektverhältnisses (Länge / Durchmesser) der Ettringit-Kristalle wurden REM-Aufnahmen an fünf zufällig ausgewählten Stellen jeder Probe bei 5.000-, 10.000-, 20.000- und 40.000-facher Vergrößerung aufgenommen. Um eine repräsentative Stichprobe zu erhalten, wurden pro untersuchtem System durchschnittlich ~ 150 Ettringit-Kristalle ausgewertet. Das Ausmessen (Längen und Breiten) der Kristalle erfolgte manuell mit der *XL-Doku*-Software (Version 3.1, *Soft Imaging System GmbH*, Münster). Für jedes untersuchte System wird stets das arithmetische Mittel der Längen, Breiten und Aspektverhältnisse über alle drei Proben angegeben.

4.5.2.2 Quantitative Analyse der Kristallmengen

Eine Quantifizierung der gebildeten Ettringit-Mengen mittels XRD ist nur bedingt möglich, da die Kristallgröße direkten Einfluss auf die Signalintensität des Beugungsreflexes hat (je kleiner die Kristalle, desto geringer die Reflexintensität). So kann beispielsweise durch eine größere Menge kleinerer Kristalle eine geringere Signalintensität hervorgerufen werden als von wenigen sehr großen Kristallen. Aufgrund dessen wurde die Menge der entstandenen Ettringit-Kristalle (sowohl in den Zementproben als auch bei reinem Ettringit) manuell durch Zählen der einzelnen Kristalle quantifiziert. Hierfür wurden Bilder bei 10.000-facher bzw. 40.000-facher Vergrößerung verwendet, sodass jeweils die Anzahl an Ettringit-Kristallen auf einer Fläche von $12 \times 9 \mu\text{m}$ bzw. $3,1 \times 2,3 \mu\text{m}$ erfasst wurde.

4.5.2.3 Statistische Auswertung

Die Signifikanz der Mittelwertunterschiede wurde mit Hilfe zweiseitiger T-Tests für unabhängige Stichproben berechnet [150]. Die zu überprüfende Hypothese lautet: „Die Mittelwerte der jeweiligen Kristalllängen, -breiten, -mengen oder Aspektverhältnisse unterscheiden sich bei Polymeradsorption oder unter μ g-Bedingungen von den Referenz-Proben“. Hierfür wurde ein Signifikanzniveau von 5 bzw. 1% gewählt (d.h. die Mittelwerte unterscheiden sich mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 bzw. 1% signifikant voneinander). Über die Berechnung des sogenannten kritischen t-Werts t_c sowie der Prüfgröße (t-Wert) kann entschieden werden, ob die Abweichung der Mittelwerte signifikant ist. So unterscheiden sich die Mittelwerte bei dem gewählten Signifikanzniveau voneinander, wenn der Betrag der Prüfgröße t zwischen dem Betrag des kritischen t-Werts t_c und $\pm \infty$ liegt.

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1 Kurzzeit-Zementhydratation (10 Sek.) unter dem Einfluss von Mikrogravitation in Gegenwart und Abwesenheit von Polycarboxylat-Fließmitteln

Der erste Teil der Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Zementhydratation unter μg . Hierfür wurde die Ettringitbildung auf der für 10 Sekunden hydratisierten Zementpartikeloberfläche untersucht. Mittels Rasterelektronenmikroskopie wurden die entstanden Kristalle hinsichtlich deren Länge, Durchmesser und Aspektverhältnis (Länge / Durchmesser) charakterisiert. Die Ergebnisse der unter μg hydratisierten Proben wurden mit den Ergebnissen unter 1 g verglichen.

5.1.1 Einfluss der Zementzusammensetzung und der Mikrogravitation auf die Ettringitbildung in den ersten Sekunden der Zementhydratation

Effect of Microgravity on Early Cement Hydration

Meier M. R., Rinkenburger A., Plank J.

in: Caijun Shi, Yan Yao (Eds.), ICCC 2015 Beijing –
The 14th International Congress on the Chemistry of Cement,
Abstract Book, Band 1, S. 139, Peking (China), **2015**.

Fullpaper: Proceedings CD, Section 2: Hydration of Portland Cement.

(Veröffentlichung #5)

In Zusammenarbeit mit dem Master-Studenten *A. Rinckenburger* [151] wurde die Ettringitbildung in vier kommerziell erhältlichen Portland-Zementen (CEM I 32,5 R, 42,5 R, 52,5 N und ein API Class G Tiefbohrzement) in Abhängigkeit von deren C_3A - und Sulfat-Gehalten nach 10 Sekunden Hydratation unter 1 g und μg untersucht. Es konnte dabei bestätigt werden, dass die Menge an gebildetem Ettringit mit dem C_3A -Gehalt im Zement korreliert.

Anhand der Versuche unter 1 g zeigte sich, dass die Ettringit-Morphologie maßgeblich von der Zementzusammensetzung beeinflusst wird. Hierbei spielt vor allem die Reaktivität der jeweiligen Zementbestandteile eine entscheidende Rolle. So wird beispielsweise die Länge der Ettringit-Kristalle vom Anteil an kubischem C_3A im Zement bestimmt. Je größer der Gehalt an kubischem C_3A , desto länger werden die gebildeten Ettringit-Kristalle (**Abb. 47**, oben). Ein hohes Verhältnis zwischen kubischem und orthorhombischem C_3A führt somit zu einem vergleichsweise hohen Aspektverhältnis.

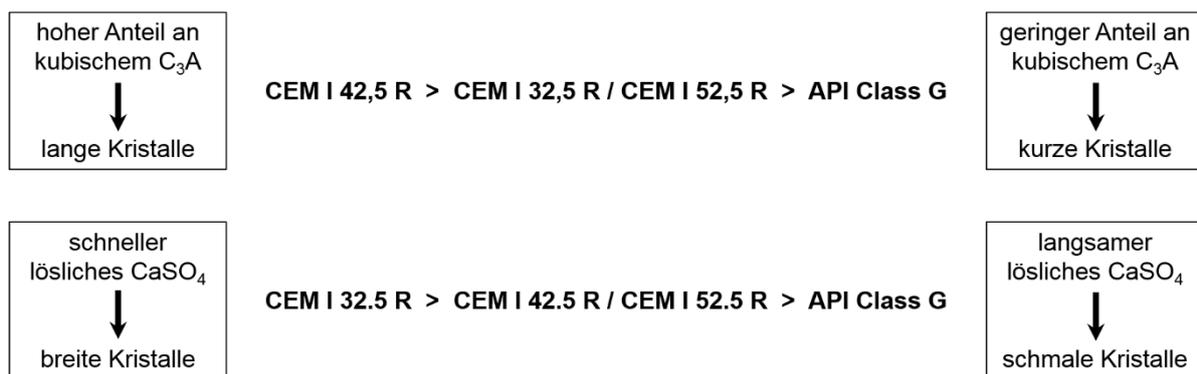


Abb. 47: Zusammenhang zwischen der Ettringit-Morphologie und dem Gehalt an kubischem C_3A (**oben**) sowie dem Anteil leicht löslicher Calciumsulfate (**unten**) im jeweiligen Zement.

Des Weiteren wurde beobachtet, dass der Durchmesser der Ettringit-Kristalle von Menge und Art des eingesetzten Sulfatträgers und dessen Auflösungs geschwindigkeit beeinflusst wird. Ein hoher Anteil an schneller löslichen Sulfaten im Zement führt zu einer schnelleren Sättigung der Porenlösung mit Sulfationen [152]. Zudem weisen Halbhydrat ($CaSO_4 \cdot 0,5 H_2O$) und Anhydrit ($CaSO_4$) eine bessere Löslichkeit in Wasser auf als Gips

($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) [36]. Letztendlich zeigte sich, dass bei höherem Anteil leicht löslicher Sulfate der Durchmesser der Ettringit-Kristalle auf der Oberfläche der Zementpartikel zunimmt (**Abb. 47**, unten).

Anhand der Versuche unter 1 g konnte weiterhin gezeigt werden, dass sich innerhalb von Sekunden nach dem Kontakt der Zementpartikeloberfläche mit Wasser eine ionenübersättigte Porenlösung bildet. Da es sich bei der Aluminat-Phase sowie den Sulfatträgern um die reaktivsten Phasen handelt, sind in der entstehenden Porenlösung vorrangig Ca^{2+} -, SO_4^{2-} - und $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -Ionen gelöst. Hinsichtlich der Art und Weise der Ettringit-Entstehung in Zementschlämmen lässt sich aus diesem Verhalten ableiten, dass das sofortige Ausfällen des Ettringits durch eine homogene Nukleation aus übersättigter Zementporenlösung stattfindet. Anschließend lagern sich die in Lösung gebildeten Kristalle auf der Partikeloberfläche ab und bleiben dort haften. Ein topochemisches Wachstum über eine heterogene Nukleation aus C_3A auf der Partikeloberfläche kommt aufgrund unserer Beobachtungen für die meisten Zemente nicht in Frage. Ausnahme war hierbei der CEM I 32,5 R, bei dem topochemisches Ettringit-Wachstum aus der Partikeloberfläche heraus festgestellt werden konnte. Da es sich bei diesem Zement um eine vergleichsweise alte Probe handelt (Herstellung: 2006), liegt der Schluss nahe, dass sich auf dessen Oberflächen bereits nanoskalige Ettringit-Kristalle aufgrund von Alterungserscheinungen gebildet hatten, die als Impfkristalle wirken und so ein topochemisches Kristallwachstum einleiten (vgl. Studien zur Zementalterung [153, 154]).

Die Zementproben, die unter μ g hydratisiert wurden, wiesen alle kleinere Ettringit-Kristalle auf, wobei in Zementen mit hohem C_3A -Gehalt dieser Unterschied deutlicher ausgeprägter ist (z.B. CEM I 42,5 R) als im API Class G-Zement mit einem sehr geringen C_3A -Gehalt von 1,7 Gew.-% (**Abb. 48**). Grund für die reduzierte Kristallgröße unter μ g ist der verlangsamte Ionentransport zur wachsenden Kristalloberfläche, der durch die Abwesenheit der Konvektion diffusionsgesteuert abläuft. Die Ionen in der Bulk-Lösung tragen somit in geringerem Ausmaß zum Kristallwachstum bei. Daher wird auch das Ettringit-Wachstum von Zementen mit geringem C_3A -Gehalt weniger beeinflusst als bei Zementen mit hohem C_3A -Gehalt. Letztendlich tragen unter μ g zunächst nur die Ionen in direkter Nachbarschaft der wachsenden Oberfläche zum Kristallwachstum bei (vgl. Konzept der Verarmungsschicht unter Punkt **3.3.4**). Dabei spielt die Höhe der Ausgangsübersättigung, die primär über den Anteil an C_3A und leicht löslichen Calciumsulfaten bestimmt wird, eine untergeordnete Rolle.

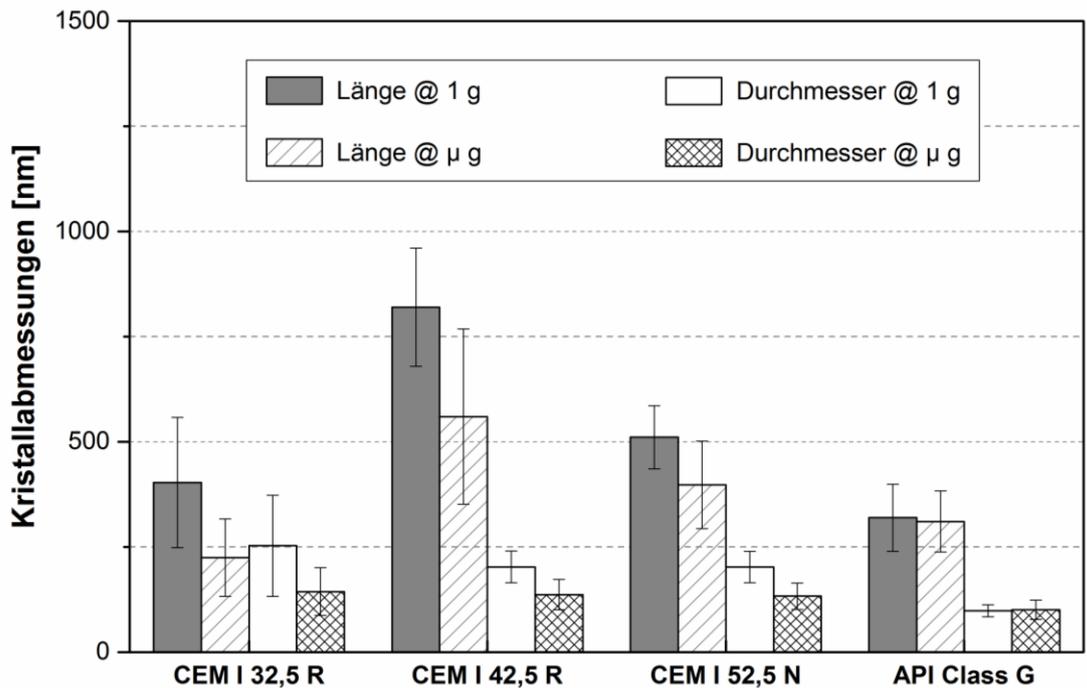


Abb. 48: Vergleich der mittleren Längen und Durchmesser der Ettringit-Kristalle nach 10 Sekunden Zementhydratation unter 1 g und μ g.

Die Aspektverhältnisse der 1 g- und μ g-Proben sind vergleichbar, sodass davon ausgegangen werden kann, dass alle Kristalloberflächen gleichermaßen von der langsameren Versorgung mit weiteren Wachstumsbausteinen betroffen sind und auch bei langsamerem Kristallwachstum keine Präferenz für eine bestimmte Oberfläche existiert. Des Weiteren konnte bei allen Zementen, die unter μ g hydratisiert wurden, eine höhere Anzahl an Ettringit-Kristallen gefunden werden. Dies kann mit der längeren Übersättigung der Bulk-Lösung und der dadurch verstärkten homogenen Nukleation erklärt werden. Hinsichtlich des Einsatzes von Zusatzmitteln mit adsorptivem Wirkmechanismus ist diese Beobachtung dahingehend entscheidend, dass durch eine größere Anzahl kleinerer Kristalle die spezifische Oberfläche der hydratisierenden Zementpartikel stark ansteigt, was sich deutlich auf die Adsorption und Wirksamkeit der Zusatzmittel auswirkt.

Effect of Microgravity on Early Cement Hydration

Markus R. Meier, Alexander Rinkenburger, Johann Plank*

Technische Universität München, Chair for Construction Chemistry, 85748 Garching, Germany

Abstract

Cement hydration constitutes a complex process whereby mostly crystalline phases precipitate from an oversaturated solution. XRD and ESEM investigations reveal that ettringite, a prominent cement hydrate and the main anchoring phase for most concrete admixtures including superplasticizers, precipitates almost instantaneously (i.e. within 10 s) when cement gets in contact with water. Such early ettringite crystals exhibit lengths of several hundred nanometers and appear highly disordered.

In this study, the crystallization of ettringite both from cement and from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions was investigated under ambient and microgravity conditions. To achieve microgravity conditions, a series of parabolic flights organized by Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) were performed. For this purpose, a special apparatus was designed which allowed to mix cement with water for 10 s, followed by immediate dehydration of the sample and subsequent flushing with acetone to prevent any further reaction. The experiments were performed at TU Munich as well as on the "Zero-G" flights in exactly the same manner. Three cement samples (CEM I 32.5 R, CEM I 42.5 R and CEM I 52.5 N) and an API Class G oil well cement were tested. The OPC samples were selected to cover a range of C_3A content from ~1 wt.-% to ~10 wt.-%. To study ettringite crystallization in a pristine environment, a combination of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (no cement present) was tested as well.

Under ambient conditions it was found that (1) the length of the ettringite crystals is controlled by the amount of cubic C_3A ; (2) the diameter of the ettringite crystals is controlled by the speed of dissolution of the sulfates; (3) a high $\text{C}_3\text{A}_{\text{cub}} / \text{C}_3\text{A}_{\text{orth}}$ ratio leads to a high aspect ratio of the crystals; (4) cements possessing high hemihydrate / anhydrite contents relative to gypsum form broader crystals. For the combination of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, only few and large crystals (length ~3.8 μm) were detected.

The microgravity experiments revealed that under those conditions, generally smaller ettringite crystals are formed. Furthermore, the absence of convection leads to a slower crystal growth which is diffusion limited. However, the aspect ratios of the ettringite crystals are quite comparable to those under terrestrial gravity conditions. This signifies that in the absence of convection, no preference relative to the ion transport to the different faces of the crystals exists.

Originality

So far, surprisingly few experiments on crystallization under microgravity conditions have been performed, probably because of the high cost of such experiments. Those performed include crystallization of NaCl and of proteins. For the latter, much more homogeneous and defect-free crystals were obtained. This was attributed to the absence of convection. Under zero gravity, crystal growth only relies on ion transport via diffusion and thus the growth is slower. In our experiments we hoped to produce more regular, defect-free ettringite crystals as a result of more controlled growth conditions instead of the flash precipitation which occurs in the earth's gravity field.

Ettringite presents the main anchoring site for superplasticizers. To understand its crystal growth and surface properties is the key to clarify the interaction of such polymers with ettringite and to determine the factors influencing their performance more profoundly. Here, using parabolic flights which produce microgravity conditions for 22 s, crystal growth and morphology of ettringite crystals were compared with those crystallized in the earth's gravity field. From those experiments it was hoped to obtain a better understanding of cement-admixture interaction.

Keywords: Ettringite; crystallization; nucleation; microgravity; morphology

*Corresponding author: sekretariat@bauchemie.ch.tum.de, Tel +49-89-28913151, Fax +49-89-28913152

1. Introduction

The high temperature solid-state synthesis of Portland cement clinker at around 1450 °C produces a mixture of different calcium silicates (C_3S / C_2S) and aluminates (C_3A_c / C_3A_o / C_4AF) (Hewlett P., 2003; Odler I., 2000). The dissolution kinetics of these clinker phases in water differs significantly. For example, the calcium silicates dissolve in water only slowly. As a consequence, formation of calcium silicate hydrates starts to occur after two hours of cement hydration (Stark J. et al., 2001). In contrast, the calcium aluminate phase dissolves immediately. Thus, significant amounts of calcium and aluminate ions are solved in the pore solution, forming instantaneously calcium aluminate hydrates (C-A-H phases of different compositions) which precipitate from solution. These hydrate phases overgrow the pore space between the cement particles and lead to an undesired “flash set” (Taylor H.F.W., 1997). To avoid this negative effect, deceleration of the early C_3A hydration is necessary. Such inhibition of C-A-H formation is achieved using calcium sulfates. The calcium sulfates are added to the Portland cement clinker by physical blending in the cement mill. When sulfate ions are present in the pore solution, the mineral ettringite $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12 H_2O]_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 2 H_2O$ precipitates which forms needle-shaped hexagonal crystals. In the columnar structure of ettringite $Al(OH)_6$ octahedrons are located in the center surrounded by CaO_8 polyhedrons. In the outer sphere, stacks of sulfate anions and water molecules are arranged (Wells A.F., 1984).

Generally, the process of nucleation and crystallization of e.g. minerals can be described by two divergent theories – the “nucleation theory” (Gibbs J.W., 1876; Frenkel J., 1939; Zeldovich J.B., 1943) and the more current “cluster theory” (Vekilov P.G., 2010a, 2010b; Galkin O. *et al.*, 2007). Key parameter of the classical “nucleation theory” is the “critical radius” of an early metastable nucleus. This radius is reached when the volume energy of a nucleus is larger than its surface energy. Only nuclei possessing a larger radius than the critical radius can grow, whereas nuclei with a smaller radius dissolve again. The “cluster theory” postulates a mechanism involving “precritical clusters” or “pseudo phases” which act as a precursor. Contrary to the “nucleation theory”, these phases are assumed to be stable and already exhibit the final crystal structure. After additional aggregation “postcritical nuclei” are built which form the basis for further crystal growth. Under normal gravity, the necessary transport of building units (ions or molecules) occurs via diffusion and convection processes. In case of zero gravity the convection phenomenon disappears and crystal growth becomes diffusion controlled.

As a consequence of manned space missions, studies on crystal growth under zero gravity became a focus of attention, especially of proteins. Until now, around 200 different protein samples were studied on 39 Space Shuttle missions (DeLucas L.J. *et al.*, 2002). Due to the absence of convection and the resulting slower crystal growth under 0 g conditions, these proteins have been found to form more defect-free crystals. The occurrence of osteoporosis among astronauts performing long term space missions raised the question, whether calcium phosphate ($Ca_5(PO_4)_3OH$) crystallizes differently under zero gravity. Studies on this topic revealed that the bone demineralization encountered for astronauts is caused by the formation of metastable octacalcium dihydrogenphosphate $Ca_8H_2(PO_4)_6 \cdot 5 H_2O$ (Lundager Madsen H.E., 1995a, 1995b). Besides that, only few inorganic salts including NaCl (Fontana P. *et al.*, 2011) and thermoelectric $Bi_2Se_{0.21}Te_{2.79}$ (Zhou Y.F. *et al.*, 2010) were studied under zero gravity. Regarding cement, in 1994 a Space Shuttle mission was performed relating to this research topic (Bury M.A. *et al.*, 1995). During this experiment, the cement sample was hydrated in space for 11 days, but due to an equipment failure during the Shuttle lift-off the cement had prehydrated already and had become inhomogeneous. Nevertheless, the sample exhibited some crystalline hydration products which showed a more uniform crystal size distribution.

In this work, the crystallization of ettringite both from cement and from combined $Ca(OH)_2$ / $Al_2(SO_4)_3$ solutions was investigated on parabolic flights, whereby a zero gravity period of 22 seconds is achieved. The parabolic flight campaign was organized by *Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR)*. Due to the short time period, the experiments were focussed on the crystal

growth of ettringite. As mentioned above, this mineral precipitates immediately after contact of cement with water. The amount of ettringite produced depends on the C_3A content of the respective cement. Three cement samples (CEM I 32.5 R, EM I 42.5 R and CEM I 52.5 N) and an API Class G oil well cement were selected to cover a range of C_3A content from ~1 wt.-% to ~10 wt.-%.

For the experiments, a special apparatus was designed. This setup allowed mixing cement with water for 10 s, followed by subsequent filtration of the sample and immediate flushing with acetone to prevent any further hydration or crystal growth. Analysis of the size, aspect ratio, quantity and morphology of the ettringite crystals formed was performed via X-ray diffraction and scanning electron microscopy on samples that were brought back to the ground. To compare the zero gravity results with those from 1 g, identical experiments were performed in our laboratory. The experiments were expected to provide a more broad understanding of the crystallization of inorganic salts under microgravity. Furthermore, we aimed to contribute to the fundamental understanding of early cement hydration and the crystallization processes involved which ultimately determine the properties of hardened concrete or mortar.

2. Experimental

2.1. Raw Materials

For conducting the cement hydration experiments, four different Portland cement samples possessing a broad range of C_3A content (from ~1 to 10 wt.-%) were used. Additionally, an API Class G oil well cement (1.7 wt.-% C_3A , Dyckerhoff, Lengerich plant, Germany) was utilized. The CEM I 32.5 R (Rohrdorf plant, Germany) and the CEM I 52.5 N (Milke® “classic”, Geseke plant, Germany) were produced by HeidelbergCement AG (Heidelberg, Germany) while the CEM I 42.5 R sample was provided by Schwenk Zement KG (Ulm, Germany) from their Allmendingen plant. The phase composition of the cement samples presented in Table I was obtained by using quantitative X-ray diffraction (*Rietveld* method).

Table I Phase composition of the cement samples (CEM I 32.5 R, 42.5 R, 52.5 N and API Class G oil well cement), as determined via quantitative XRD analysis.

Phases	CEM I 32.5 R	CEM I 42.5 R	CEM I 52.5 R	API Class G
C_3S , m	53.93	58.83	53.95	59.30
C_2S , m	16.69	17.01	26.54	19.50
C_3A , c	5.12	3.61	3.26	0.30
C_3A , o	4.73	1.60	4.24	1.40
C_4AF , o	8.57	9.43	2.44	14.10
Free lime, Rietveld	-	0.09	0.36	0.10
Free lime, Franke	0.97	0.06	0.14	0.10
Periclase	2.06	0.66	0.03	-
Anhydrite	2.15	1.83	2.63	-
Hemihydrate (TG)	2.00	0.27	1.20	0.20
Dihydrate (TG)	-	2.42	0.03	4.60
Calcite	3.04	2.80	3.59	0.40
Quartz	0.90	0.36	1.16	0.10
Arcanite	0.80	1.04	0.46	-
Sum	100.97	100.02	100.04	100.10

Crystallization of pure ettringite was performed based on an experimental procedure from *J. Struble* (Struble J., 1987). This synthesis route was modified for use under zero gravity conditions. In the experiment, ettringite was precipitated from combined aqueous solutions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (1.7 g/L, Merck KGaA, Darmstadt / Germany) and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (26 g/L, Sigma-Aldrich, St. Louis, USA). Deionized water used for preparation of the aqueous solutions and cement hydration experiments was obtained from a Barnstead™ Nanopure™ Diamond device (Werner Reinstwassersysteme, Leverkusen, Germany). To stop crystallization as well as cement hydration, reagent grade acetone (> 99.9 %, Merck KGaA, Darmstadt / Germany) has been used.

2.2. Experimental Procedures

The 0 g cement hydration experiments were conducted onboard a modified Airbus A-300 aircraft conducting parabolic flight maneuvers. The parabolic flight campaign (in total 5 flight days, 31 parabolas per day) was initiated by *Deutsches Zentrum für Luft und Raumfahrt (DLR)*. For the experiments presented in this work 15 parabolas were needed. The trajectory and the different gravity periods which occur during one parabola are illustrated in Figure 1. The parabola starts with the plane ascending from an altitude of around 6,000 m up to 9,000 m within ~ 24 seconds. This hypergravity period can be divided into two gravity phases. The 1.8 g phase ends, when a gradient angle of 30° is reached. After this, 1.8 to 1.5 g occur. When the plane achieves a gradient angle of 47°, the hypergravity period ends. At this angle (pilot audio command: “injection”) a transition period is reached where the gravitational force drops from 1.5 g to 0 g within ~ 4 seconds. During the following 22 seconds of microgravity period, the experiments were conducted. After the top of parabola is reached, the aircraft descends and again accelerates strongly. At an inclination angle of 30°, the “pull-out” (pilot audio command) takes place until the plane is reaching a horizontal position. In this section again 1.8 g occur; it also lasts around 22 seconds.

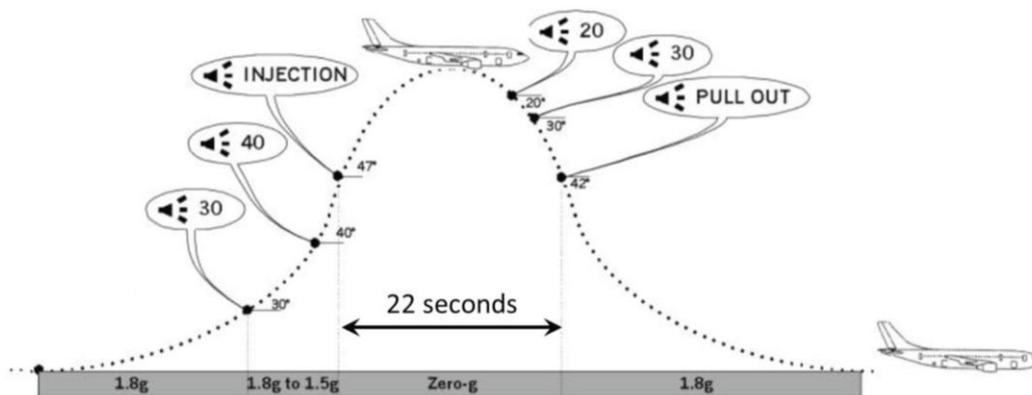


Figure 1 Flight pattern performed by the aircraft during one parabola; illustrations: courtesy of Novespace, Paris, France

The device developed for conducting the cement hydration experiments onboard consists of three syringes (BD Discardit II 20 mL, Becton Dickinson, Franklin Lakes, New Jersey, USA) connected with a three-way valve (Figure 2, left side). The dead volume was minimized (1 mL) by keeping the pipe length as short as possible. Syringe #1 was used as reaction container holding the cement (5 g), whereas syringe #2 contained the mixing water (6 mL, w/c = 1, 1 mL death volume). Syringe #3 contained the acetone (10 mL) to stop hydration reaction. All syringes were loaded at the ground laboratories before the flight. To separate the pore solution and to hold back cement particles, syringe #1 was equipped with a filter paper (MN520, thickness 1.5 mm, Macherey-Nagel, Düren, Germany).

For conducting the ettringite crystallization experiments under microgravity, a similar experimental device was used. However, to separate the ettringite crystals between syringe #1 and the three-way valve a special syringe filter (GD/X GMF, GE Healthcare, Little Chalfont, UK) possessing a glass fiber membrane with a pore size of 0.4 - 0.45 μm was installed (Figure 2, left side). Prior to the flight, syringe #1 was loaded with 1 mL aluminum sulfate solution while syringe #2 was loaded with the calcium hydroxide solution (13 mL). Syringe #3 contained acetone (10 mL).

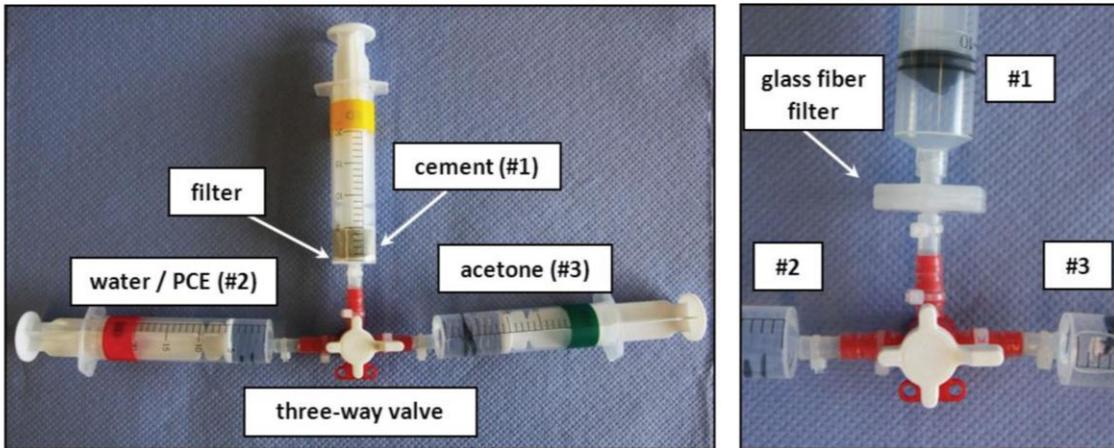


Figure 2 Experimental devices used to perform the cement hydration experiments (left), and modification with an additional syringe filter for conducting the ettringite crystallization experiments (right).

The general experimental procedure is visualized in Figure 3. The hydration reaction was started by pressing the mixing water from syringe #2 into syringe #1. This was performed at the beginning of the 0 g period at the pilot's audio command "injection". After 10 seconds of homogenization of the slurry by manual shaking, the pore solution was removed via filtration (pushing of syringe #1). To stop hydration completely, the three-way valve was then switched and acetone was added from syringe #3 into syringe #1. This entire procedure had to be finished within 22 seconds before the hypergravity period started. A second experimenter was always present to ensure proper timing and to record observations.

Ettringite crystallization was performed in the same way. After adding the calcium hydroxide solution to the aluminum sulfate solution present in syringe #1, instantaneous ettringite precipitation could be observed. The ettringite crystals were separated from the mother liquor by filtration (the water was removed from syringe #1 through the filter). Thereafter, acetone was added to stop crystal growth and to remove the crystals from the filter membrane.

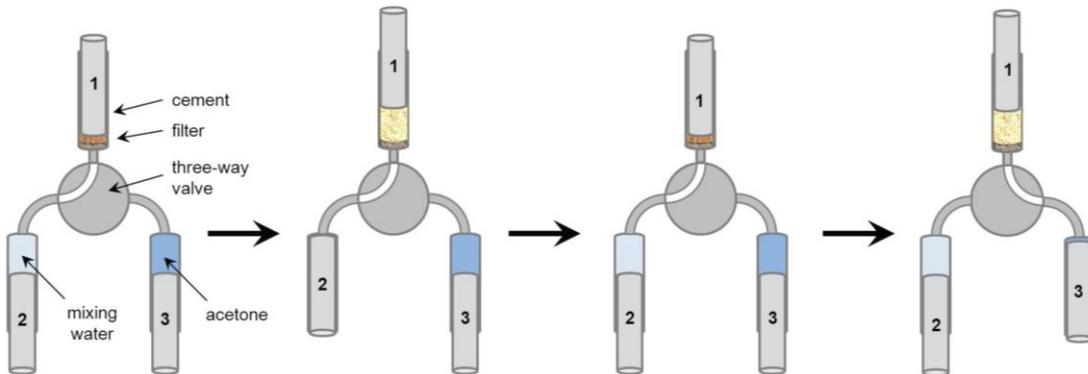


Figure 3 Illustration of the experimental procedure performed within 22 seconds.

Each of the samples was packed in an acetone resistant zip-lock bag (polyethylene, REWE, Cologne, Germany), containing a superabsorbent polymer (20 g, sodium polyacrylate, FAVOR[®], Evonik Industries AG, Essen / Germany) which absorbs liquids in case of leakage. To prevent the experimental devices from free floating in the cabin during the 0 g period, the bags were tied to the boxes by cords.

Immediately after the flights, the acetone was removed from the hydrated cement samples by using the filter in syringe #1. Afterwards, the wet samples were crushed with a spatula and moved to petri dishes. To remove residual acetone, drying of the samples was conducted in an oven over night at 40 °C. The dry samples were transferred into 10 mL glass bottles.

The ground procedure for the ettringite samples obtained by precipitation from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ solutions started with separation of the dispersed crystals from acetone. The suspension was centrifuged for 10 minutes at 8,500 rpm (Biofuge prima R, Heraeus, Hanau / Germany). The solids received were kept in the centrifuge tubes and dried in an oven at 40 °C over night.

The ettringite samples in the centrifuge tubes as well as the hydrated cement samples in the glass bottles were stored in zip-lock plastic bags containing superabsorber to protect them from further hydration.

For comparison of crystal sizes, quantities and morphologies, identical experiments were performed in our laboratory at terrestrial gravity. Each experiment onboard as well as on ground was conducted three times to check repeatability.

Formation of ettringite was proven via powder X-ray diffraction. A Bruker AXS D8 Advance instrument (Bruker, Karlsruhe, Germany) with Bragg-Brentano geometry and Cu K α -source (30 kV, 35 mA) was used. Cement samples were scanned in the range of 5 – 70 °2 θ , for the precipitated ettringite samples a range of 5 – 30 °2 θ was looked at.

To analyze the ettringite crystals on the hydrated cement surfaces as well as the crystals obtained via precipitation, SEM imaging was performed, with a focus on crystal size and morphology. Images of at least five different parts of each sample were taken (10 000 x, 20 000 x, 40 000 x and 5 000 x magnification) to obtain a representative overview of the respective sample. For comparing the ettringite quantities formed at 0 g and 1 g, images from representative surface areas of cement (12 x 9 μm) at a magnification of 10,000 x were looked at. The amount of ettringite formed at 1 g was used as reference (100 %).

3. Results and Discussion

3.1. Hydration of cement samples

Evaluation of the SEM images revealed that in each sample even after the very short hydration period of 10 seconds numerous, nano-sized ettringite crystals were formed. The crystals showed the typical hexagonal prismatic shape and were statistically distributed across the surface of the cements. XRD analysis revealed that at 1 g and 0 g conditions, no other cement hydrate has been formed apart from ettringite.

Compared with the cement samples hydrated under ambient conditions, the ettringite crystals grown under 0 g exhibit different dimensions (Figure 4). Ettringite grown on the surface of CEM I 42.5 R forms the longest crystals, whereas the shortest ones were found from the API Class G sample. The crystal lengths in the CEM I 32.5 R and CEM I 52.5 N samples were comparable. Regarding the width of the crystals, the API Class G cement also exhibited crystals with the smallest diameter. The cement which formed the broadest crystals was CEM I 32.5 R while the crystal diameters in CEM I 42.5 R and CEM I 52.5 N samples were comparable. To conclude, the smallest ettringite crystals could be observed on the surfaces of the API Class G cement, whereas the largest crystals were found in the CEM I 42.5 R samples.

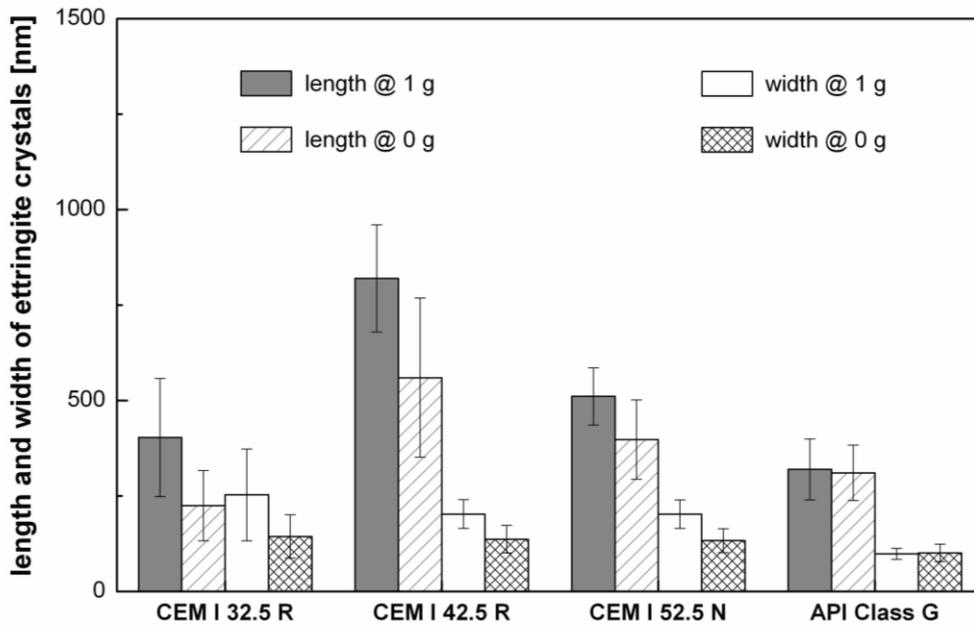


Figure 4 Average length and width of ettringite crystals obtained from CEM I 32.5 R, CEM I 42.5 R, CEM I 52.5 N and API Class G samples after 10 s of hydration at 1 g and zero g, respectively.

To characterize the crystal morphology, also the aspect ratio (the ratio between crystal length and width) were looked at. The higher the aspect ratio, the longer and slimmer the crystals are and vice versa. The CEM I 42.5 R sample exhibited the highest aspect ratio (4.3), whereas in CEM I 32.5 R ettringite possesses a more cubic appearance with an aspect ratio of 1.7 only (Figure 5).

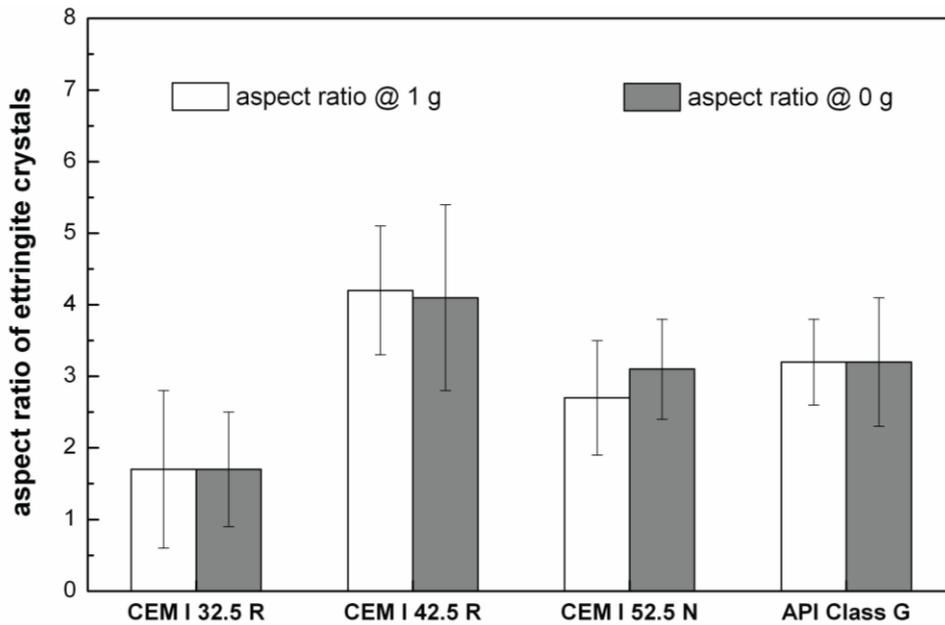
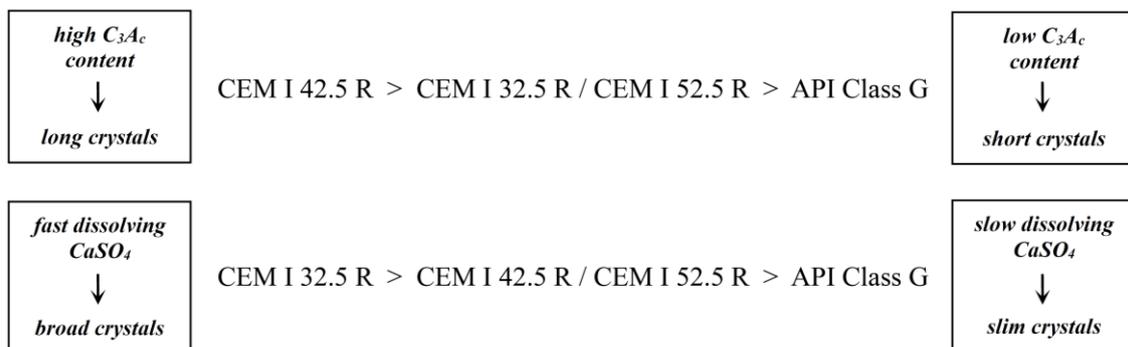


Figure 5 Average aspect ratios of ettringite crystals obtained from CEM I 32.5 R, CEM I 42.5 R, CEM I 52.5 N and API Class G samples after 10 s of hydration at 1 g and zero g, respectively.

As all conditions during the hydration experiments were comparable at 1 g, the different crystal appearances have to be caused by the different phase compositions of the cements. In the formation of ettringite, the C_3A phases (cubic and orthorhombic) as well as the calcium sulfates (anhydrite, hemihydrate and gypsum) are crucial. C_3A represents the most reactive of all clinker phases, therefore the aluminate and especially Ca^{2+} concentration is determined by this phase. The higher the C_3A content in the cement, the more ettringite should be formed.

For the calcium sulfates, the decisive parameter is their dissolution kinetics. Thus, compared to gypsum, hemihydrate promotes ettringite nucleation due to its higher solubility (Pourchet S. *et al.*, 2009). A high hemihydrate content should lead to a higher amount of ettringite in the sample. Also the dissolution kinetics of anhydrite is higher than that of gypsum. Therefore, the degree of dissolution of the sulfates (SO_4^{2-}) can be derived from the ratio of (hemihydrate + anhydrite) to gypsum.

Based on the dependencies mentioned above, the following correlations between crystal morphology and cement composition can be established:



As a consequence it can be concluded that a high ratio of C_3A_c / C_3A_o leads to a high aspect ratio of the crystals, whereas cements possessing high hemihydrate and anhydrite contents compared to the amount of gypsum form broader crystals.

The CEM I cement samples hydrated under microgravity generally produced smaller ettringite crystals (Figure 4). There, both the length as well as the width of the crystals decreased significantly. When comparing 1 g and 0 g, the biggest change in crystal size was observed for the CEM I 42.5 R sample (Figure 7). However, dimensions of the ettringite crystals obtained from the API Class G cement were the same at 1 g and 0 g. In all cements samples (CEM I and oil well cement), the aspect ratios did not change much (Figure 5).

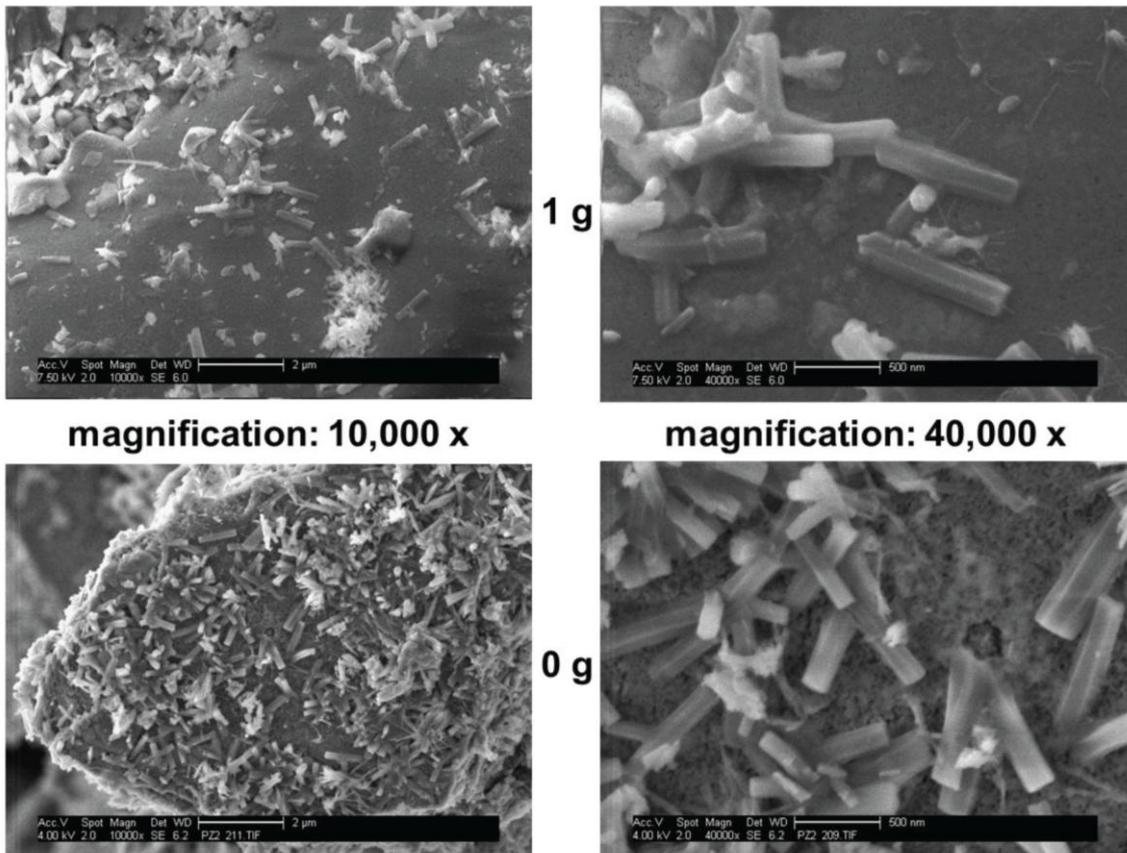


Figure 6 SEM images of CEM I 42.5 R sample hydrated for 10 s under terrestrial (top) and zero gravity (bottom) conditions.

SEM imaging also revealed that cement hydration under microgravity generally leads to a higher number of crystals formed on the surfaces of cement (Figure 6 and 7). Surprisingly, the biggest alteration was observed for the API Class G samples. Solubility of the clinker phases and hence the chemical composition of the pore solution should not change under microgravity. Thus, in 0 g as well as 1 g comparable amounts of ettringite with respect so their “crystal volume” should be formed. Therefore, under microgravity more nuclei are formed right at the beginning of the hydration, whereas under terrestrial conditions the number of nuclei formed is lower. Thus, ettringite crystals grown in microgravity are significantly smaller than crystals formed at 1 g.

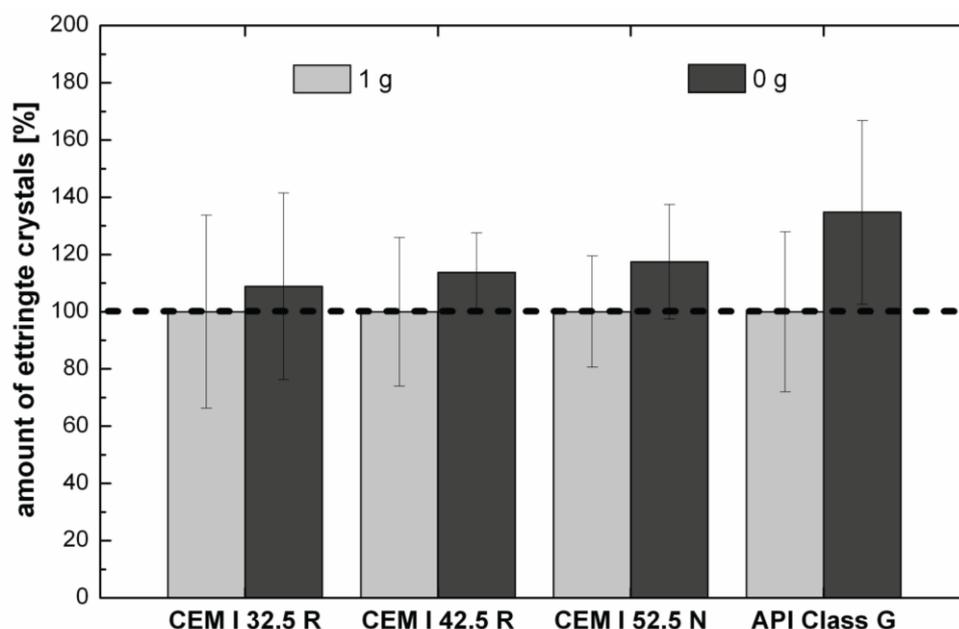


Figure 7 Amounts of ettringite formed from CEM I 32.5 R, CEM I 42.5 R, CEM I 52.5 N and API Class G samples at 1 g and zero g conditions, as evidenced from SEM imaging; 100 % corresponds to the amount of ettringite formed by the neat cement at 1 g

The cement hydration experiments performed under microgravity allow to conclude that smaller ettringite crystals are formed there. The reason behind this is the limitation of crystal growth by diffusion, due to the absence of convection in 0 g. The comparable aspect ratios obtained at 1 g and 0 g signify that in the absence of convection, no preference relative to the ion transport to the different faces of the crystals exists. Furthermore, a higher number of smaller ettringite crystals results in a higher surface area than when only fewer large crystals are present.

3.2. Crystallization of pure ettringite

Formation of ettringite from the combine of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions was verified via powder X-ray diffraction. The results show that in all samples ettringite was formed, but also some gypsum was observed (Figure 8). The formation of gypsum can be explained by the short reaction time. After 10 seconds, small ettringite crystals are formed, but for further growth a lot of ions (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Al^{3+}) remain in solution. After removing the mother liquor by filtration and flushing with acetone, the ions in the remaining aqueous solution (in the dead volume of the three-way valve and the filter) can precipitate instantaneously, forming the thermodynamically most stable product which is gypsum.

The relative amounts of ettringite and gypsum in a sample depend on the crystallization rate of ettringite right after mixing the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions. Further studies from our group reveal that, for example, the crystallization of ettringite in the absence of any admixture is much slower than in the presence of an isoprenolether-based superplasticizer (IPEG-PCE). Therefore, the intensity of the ettringite signals in the XRD pattern of ettringite precipitated without PCE is much smaller, compared to the intensity of the gypsum signals (Figure 8). In contrast, the intensities of the ettringite and gypsum signals received in the presence of PCE superplasticizers are comparable.

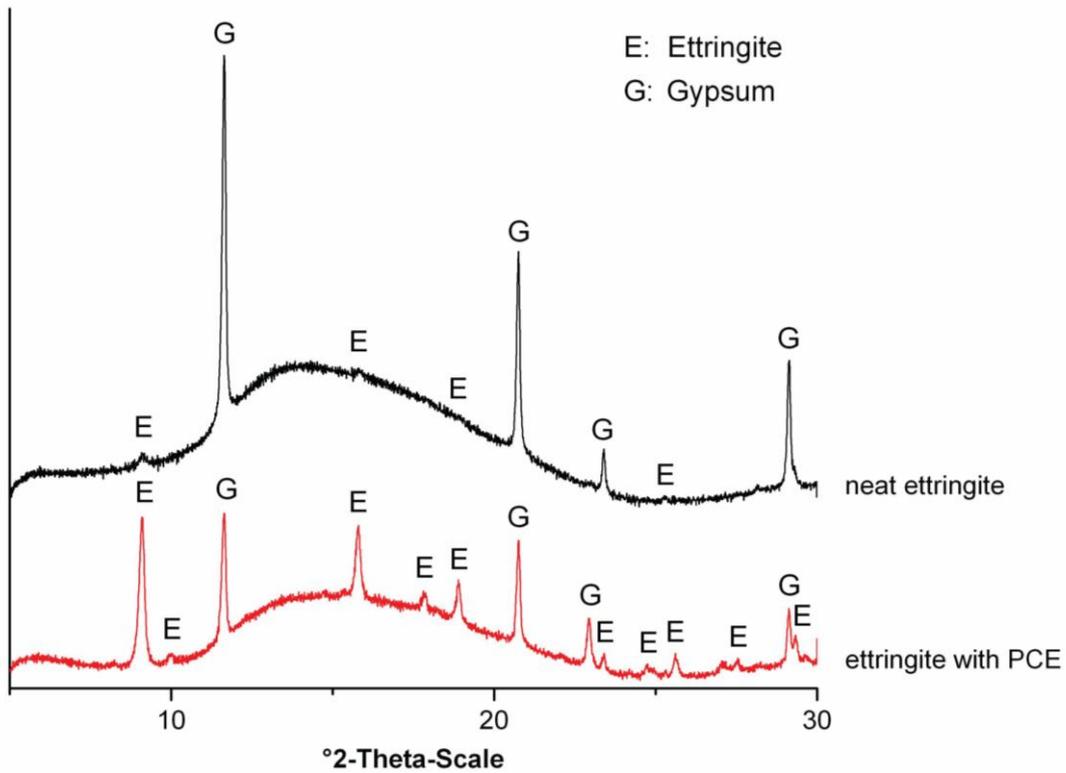


Figure 8 X-ray diffractograms of ettringite samples precipitated from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions after 10 s at 0 g in the presence and absence of an IPEG-PCE superplasticizer.

SEM imaging (Figure 9) revealed that due to the very short reaction time of 10 seconds only, numerous, but large (in the range of several μm) ettringite crystals were formed. At terrestrial conditions, these ettringite crystals exhibit the typical hexagonal prismatic shape and show several crystal defects on their surfaces (Figure 9, top) while crystals precipitated in 0 g did not exhibit sharp edges, but they were more round (Figure 9, bottom). No differences in the amount of crystal defects under 1 g and 0 g were found. Besides ettringite also gypsum crystals were observed, showing their typical twin structure. Furthermore, many other undefined minerals were found in the samples which are assumed to result from the fast precipitation after the addition of acetone.

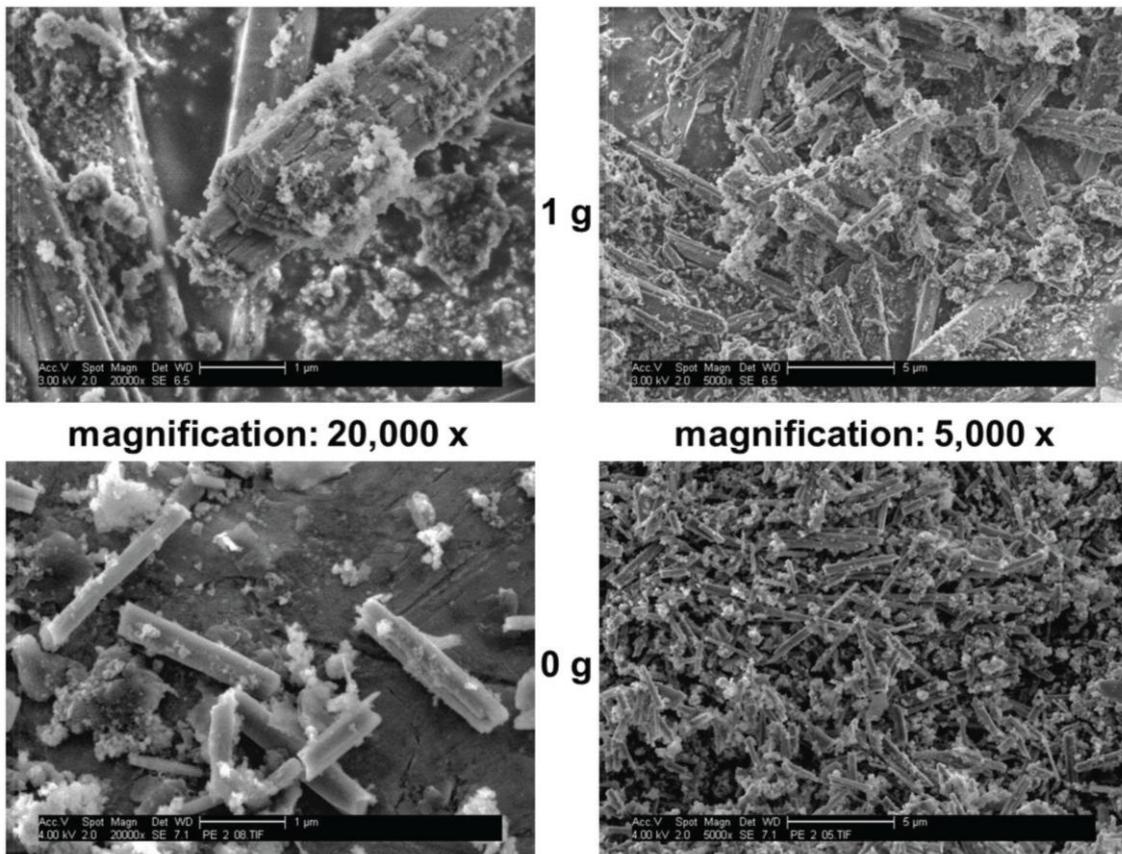


Figure 9 SEM images of ettringite crystals obtained from combined $\text{Ca(OH)}_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions after 10 s under terrestrial (top) and zero gravity (bottom) conditions.

Analysis of the SEM images showed that the crystal sizes were different when formed in 0 g (Table II). Compared to terrestrial conditions, the crystal lengths as well as crystal widths decreased significantly, whereas the aspect ratio did not alter significantly (~ 5.4). In particular it was observed, that the size distribution in all samples (1 g and 0 g) was broad. However, it was particularly broad under microgravity conditions. For example, the lengths for the 0 g samples were in the range of 0.6 μm to 5.2 μm . Furthermore, a semi-quantitative comparison of the number of ettringite crystals resulting from 1 g and 0 g conditions revealed that under microgravity conditions, the amount of crystals tripled.

Table II Average length, width, aspect ratios and amounts of ettringite crystals obtained from the combined $\text{Ca(OH)}_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions after 10 s at 1 g and zero g; 100 % corresponds to the amount of ettringite formed at 1 g

Gravity Condition	Length [μm]	Width [μm]	Aspect Ratio	Amount [%]
1 g	3.8 ± 1.9	0.70 ± 0.33	5.3 ± 1.3	100 ± 55
0 g	2.9 ± 2.3	0.51 ± 0.26	5.5 ± 2.7	299 ± 191

A comparison between the precipitated pure ettringite and the ettringite crystals formed on the surface of cement particles as described in section 3.1 showed the same trend. In both cases, at 0 g generally smaller ettringite crystals are observed which can be explained by the absence of convection. There, the transport of ions to the crystal surface is facilitated by diffusion only, with the consequence that the supply rate is less than under normal gravity (Cody A.M. *et al.*, 2004). The aspect ratios are not affected by this effect and thus remain constant. Furthermore, like in the cement samples, the number of ettringite crystals increased when nucleation took place in microgravity, which leads to a higher surface area of ettringite.

4. Conclusions

In this study, four industrial cements (CEM I 32.5 R, 42.5 R, 52.5 N and an API Class G oil well cement) were hydrated for 10 seconds in the presence and absence of gravity. The focus was on the crystallization of ettringite. Additionally, ettringite crystals were grown via precipitation using combined $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions.

In the presence of gravity, it was found that ...

1. ... the length of the ettringite crystals is controlled by the amount of cubic C_3A .
2. ... the diameter of the ettringite crystals is controlled by the dissolution kinetics of the sulfates.
3. ... a high $\text{C}_3\text{A}_c / \text{C}_3\text{A}_0$ ratio leads to a high aspect ratio of the crystals.
4. ... cements possessing high hemihydrate / anhydrite contents relative to gypsum form broader crystals.

The crystals precipitated from aqueous $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions under terrestrial conditions were only few but large (length $\sim 3.8 \mu\text{m}$). Moreover, the surfaces of these crystals exhibited plenty defects.

Under microgravity conditions, the ettringite crystals generally become smaller. This is caused by the absence of convection which decelerates crystal growth. The growth rate of the crystals is then limited by diffusion. The aspect ratios of crystals formed in 0 g are quite comparable to those under terrestrial gravity. This signifies that no preference relative to the ion transport to the different faces of the crystals exists. Furthermore, a higher number of smaller ettringite crystals was observed at 0 g. This causes higher surface areas which might have a significant influence on the adsorption and effectiveness of admixtures.

The study also reveals that when cement is mixed with water, then within seconds the pore solution becomes oversaturated (Ca^{2+} , SO_4^{2-} and $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ions). Due to this effect, ettringite is formed in an immediate precipitation reaction. This suggests that the ettringite crystals are formed by homogeneous nucleation from the oversaturated solution which then precipitate onto the cement particles surfaces. No topochemical ettringite formation via heterogeneous nucleation from C_3A present on the surface of the cement grain was detected in our experiments, with the exception of CEM I 32.5 R. There, topochemical ettringite formation was observed at very few surface areas as a result of its high C_3A content.

In future studies, the zero gravity experiments should be performed using research capsules such as the Russian Foton capsules. They can provide up to 12 hours of microgravity which would be suitable to extend the period of cement hydration time in microgravity. During this time, the growth of ettringite could be observed over the entire workability period of concrete, and more information on the development of the microstructure of hardened cement can be retrieved. Furthermore, studies on the impact of admixtures including PCE superplasticizers on the first seconds of the crystal growth of ettringite would be interesting.

Acknowledgements

The authors are most grateful to DLR for sponsoring the parabolic flight campaign which allowed them to perform these experiments. In this respect, the support received from Dr. Ulrike Friedrich and Dr. Rainer Forke is especially acknowledged. Our thanks also go to Frederic Gai from Novespace, Bordeaux whose advice on the experimental design with respect to feasibility on the aircraft was invaluable.

References

- Bury M.A. *et al.*, 1995. Taking Concrete to the Outer Limits. *Concrete Construction*, 10, 1 – 3.
- Cody A.M., *et al.*, 2004. The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$. *Cement and Concrete Research*, 34, 869-881.
- DeLucas L.J. *et al.*, 2002. Protein crystal growth in space, past and future. *Journal of Crystal Growth*, 237, 1646-1650.
- Fontana P. *et al.*, 2011. Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity. *Journal of Crystal Growth*, 324, 297-211.
- Frenkel J., 1939. A General Theory of Heterophase Fluctuations and Pretransition Phenomena. *The Journal of Chemical Physics*, 7, 7 538-547.
- Galkin O. *et al.*, 2007. Two-Step Mechanism of Homogeneous Nucleation of Sickle Cell Hemoglobin Polymers. *Biophysical Journal*, 93, 3 902-903.
- Gibbs J.W., 1876. Equilibrium of Heterogeneous Substances. *Trans. Connect. Acad. Sci.*, 3, 108-248.
- Hewlett P.C., 2003. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Lundager Madsen H.E. *et al.*, 1995a. Calcium phosphate crystallization under terrestrial and microgravity conditions. *Journal of Crystal Growth*, 152, 3 191-202.
- Lundager Madsen H.E. *et al.*, 1995b. Crystallization of calcium phosphate in microgravity. *Advances in Space Research*, 16, 8 65-68.
- Odler I., 2000. *Special Inorganic Cements (Modern Concrete Technology)*. London: Routledge Chapman & Hall.
- Pourchet S. *et al.*, 2009. Early C_3A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate. *Cement and Concrete Research*, 39, 11 989-996.
- Struble J., 1987. Synthesis and Characterization of Ettringite and Related Phases. *8th International Congress on the Chemistry of Cement*, 6, 1 582-588.
- Stark J. *et al.*, 2001. New approaches to cement hydration, part 2. *ZKG International*, 54, 2 114-119.
- Taylor H.F.W., 1997. *Cement Chemistry*. 2nd ed. London: Thomas Telford Publishing.
- Vekilov P.G., 2010a. Nucleation. *Crystal Growth & Design*, 10, 12 5007-5019.
- Vekilov P.G., 2010b. The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution. *Nanoscale*, 2, 11 2346-2357.
- Wells A.F., 1984. *Structural Inorganic Chemistry*. 5th ed. Oxford: University Press.
- Zeldovich J.B., 1943. On the theory of new phase formation: cavitation. *Acta Physicochim. URSR*, 18, 1-22.
- Zhou Y.F. *et al.*, 2010. Comparison of space- and ground-grown $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ thermoelectric crystals. *Journal of Crystal Growth*, 312, 6 775-780.

- 5.1.2 Einfluss der Mikrogravitation auf die Ettringitbildung in den ersten Sekunden der Zementhydratation bei Anwesenheit eines IPEG-basierten PCE-Fließmittels

*Early Hydration of Portland Cement Studied
Under Microgravity Conditions*

Meier M. R., Sarigaphuti M., Sainamthip P., Plank J.

Construction and Building Materials 93, **2015**, 877 – 883

(Veröffentlichung #1)

Der für die Untersuchungen des Einflusses eines IPEG-basierten Polycarboxylat-Fließmittels auf die Ettringit-Bildung unter 1 g und μ g verwendete CEM I 42,5 N (OPC Typ I, Marke „Elephant“, *Siam Cement Group*, Thailand) stellt hinsichtlich seines für einen CEM I enorm hohen Anteils der Klinkerphase C_4AF (~ 14 Gew.-%) bei einem vergleichsweise niedrigen C_3A -Gehalt von ca. 4,3 Gew.% (kubisch und orthorhombisch) einen sehr ungewöhnlichen Zement dar. Die Unterschiede in der Phasenzusammensetzung, verglichen mit den weiteren in dieser Arbeit verwendeten Zementen können herangezogen werden, um die zu den Versuchen unter Punkt **5.1.1** abweichenden Ergebnisse mit diesem Zement zu erklären.

Es konnte gezeigt werden, dass dieser Zement sehr kleine, gedrungene hexagonale Ettringit-Kristalle (Länge: ~ 180 nm; Durchmesser: ~ 250 nm) mit einem sehr niedrigem Aspektverhältnis von 0,8 bildet (**Abb. 49, (a)**). Die Größe der Ettringit-Kristalle unterscheidet sich zwischen 1 g- und μ g-Bedingungen nur geringfügig. Die durchschnittliche Kristalllänge steigt unter μ g zwar leicht an (auf ~ 213 nm), wohingegen der Durchmesser der Kristalle stark sinkt (auf ~ 166 nm). Dies hat zur Folge, dass anders als bei den bereits beschriebenen Versuchen mit Zement das Aspektverhältnis durch die μ g-Bedingungen stark verändert wird (von $\sim 0,8$ unter 1 g auf $\sim 1,4$ unter μ g). Eine mögliche Erklärung ist, dass aufgrund des hohen C_4AF -Gehalts und der damit verbundenen dritten kationischen Spezies (Fe^{3+}) in der Porenlösung die Ettringit-Morphologie durch den Einbau der Fe-Ionen stark beeinflusst wird. Die Unterschiede zwischen 1 g und μ g deuten daher auf eine Änderung des Auflösungsverhaltens von C_4AF und C_3A hin. So kann ein verlangsamter Ionentransport durch die Abwesenheit der Konvektion nicht nur das Kristallwachstum, sondern auch die Auflösengeschwindigkeit der Klinkerphasen stark reduzieren und so die Zusammensetzung der Porenlösung deutlich verändern.

Nach Zugabe des IPEG-basierten PCE-Fließmittels wurden unter 1 g längere, aber dafür leicht schmälere Ettringit-Kristalle (Länge: ~ 326 nm; Durchmesser: ~ 222 nm) mit einem mittleren Aspektverhältnis von 1,7 gebildet (**Abb. 49, (b)**). Es zeigt sich somit, dass dieses Polymer bevorzugt auf den Seitenflächen der Kristallkeime adsorbiert, sodass in dieser Richtung der Zutritt der Ionen zur wachsenden Kristalloberfläche verhindert und so das Breitenwachstum der Kristalle blockiert wird. Dieser Effekt verstärkt das Wachstum in Längsrichtung, was zu langen, schmalen Kristallen führt.

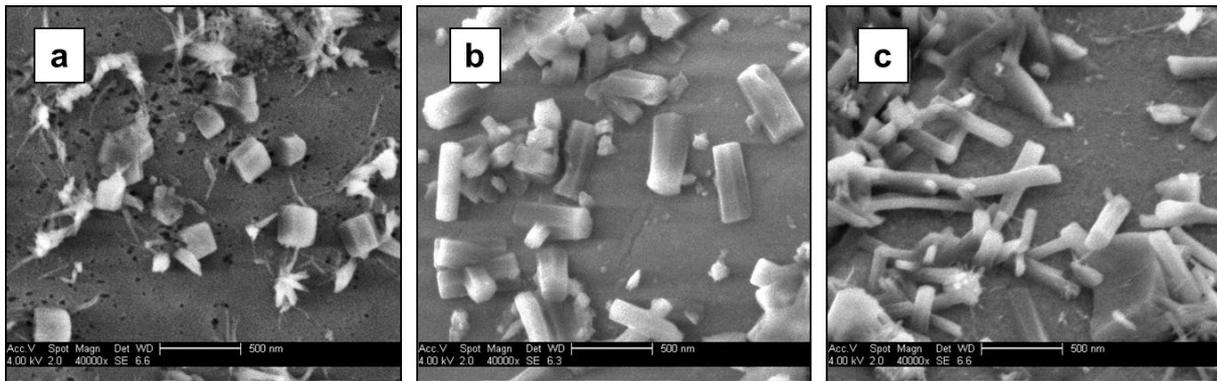


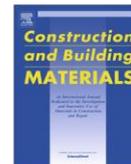
Abb. 49: Vergleich der Ettringit-Morphologie nach 10 Sekunden Zementhydratation des CEM I 42,5 N (a) unter 1 g ohne Polymerzugabe und (b) unter 1 g mit IPEG-52PC8 sowie (c) unter μg mit IPEG-52PC8; Maßstab: 500 nm.

Der Effekt des IPEG-PCEs wird durch die Mikrogravitation sogar noch verstärkt. Zwar bleibt die mittlere Ettringit-Länge zwischen 1 g und μg nahezu identisch, jedoch verringert sich der mittlere Durchmesser der Kristalle um weitere 100 nm auf ~ 131 nm (Abb. 49, (c)). Grund hierfür ist das Zusammenwirken der Polymeradsorption auf den Kristallseitenflächen einerseits und dem langsameren Kristallwachstum unter μg andererseits.



Contents lists available at ScienceDirect

Construction and Building Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/conbuildmat

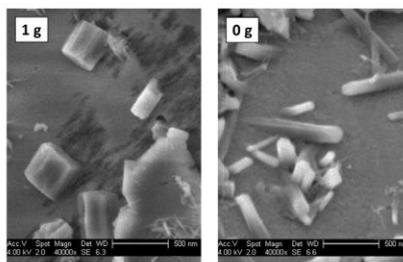
Early hydration of Portland cement studied under microgravity conditions

Markus R. Meier^a, Manasit Sarigaphuti^b, Prinya Sainamthip^b, Johann Plank^{a,*}^a Technische Universität München, Chair for Construction Chemistry, Lichtenbergstr. 4, 85747 Garching, Germany^b Siam Research and Innovation Co., Ltd., 51 Moo 8, Tub Kwang, Kaeng Khoi, Saraburi 18260, Thailand

HIGHLIGHTS

- Portland cement CEM I 42.5 N hydrated for 10 s only.
- Nano-sized ettringite crystals are detected on cement surface.
- Ettringite growth was compared under terrestrial and micro gravity.
- Under microgravity, more crystals at higher aspect ratio are formed.
- Similar effect was observed when PCE superplasticizer was admixed.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 January 2015

Received in revised form 31 March 2015

Accepted 1 May 2015

Available online 28 May 2015

Keywords:

Crystal growth

Nucleation

Microgravity

Portland cement

Hydration

Ettringite

ABSTRACT

Early ettringite formation from an industrial CEM I 42.5 N hydrated for 10 s at terrestrial and micro gravity conditions was studied in the presence and absence of a polycarboxylate (PCE) superplasticizer. The cement produced very tiny hexagonal ettringite crystals (1 ~ 180 nm, d ~ 250 nm). The microgravity resulted in ~25% more crystals at slightly higher aspect ratio (1.4 versus 0.8 at 1 g). In the presence of PCE, generally larger ettringite crystals (1 ~ 325 nm, d ~ 225 nm) were formed. Microgravity seems to hinder the growth of ettringite on the lateral faces.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Ordinary Portland cement (OPC) constitutes a physical blend of cement clinker fabricated in a high temperature solid-state reaction at ~1450 °C and a calcium sulfate (gypsum, hemihydrate or anhydrite) [1]. In the cement mill both components are finely interground resulting in the well-known, dry OPC powder [2].

* Corresponding author at: Chair for Construction Chemistry, Technische Universität München, Lichtenbergstr. 4, 85747 Garching, Germany. Tel.: +49 (0) 89 289 13 151; fax: +49 (0) 89 289 13 152.

E-mail address: sekretariat@bauchemie.ch.tum.de (J. Plank).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.05.074>

0950-0618/© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

The addition of calcium sulfate aims at decelerating the early hydration of the clinker phase tricalcium aluminate, C₃A, the most reactive of all clinker phases. When mixed with water, this phase dissolves instantaneously (i.e. within less than one second) whereby significant amounts of Al(OH)₄⁻ are leached into the aqueous phase to form hydrates whose composition differ, depending on the presence or absence of sulfates. In the latter case, micrometer-sized, large platy crystals of C₂AH₈ and C₄AH₁₃ result which immediately overgrow the pore space between the cement particles and produce an unwanted “flash set” [3]. Whereas in the presence of calcium sulfates, such phenomenon is avoided by

the formation of initially only nanometer-sized, needle-shaped crystals of ettringite, a mineral represented by the formula $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Ettringite possesses a columnar structure whereby $\text{Al}(\text{OH})_6$ octahedrons situated in the center are surrounded by CaO_8 polyhedrons. Stacks of sulfate anions and water molecules are present in the outer sphere of this pillar [4]. Ettringite can be synthesized easily by combining aqueous solutions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. There, within 1 s only, nanosized ($1 < 50 \text{ nm}$) colloidal crystals of ettringite not visible for the eye, but precipitate from the solution as evidenced by occurrence of a light scattering phenomenon (Tyndall effect) [5]. After $\sim 5 \text{ s}$, a white crystalline precipitate starts to occur and the suspension becomes increasingly cloudy. Precipitation is practically complete after $\sim 20 \text{ s}$ only. Under the scanning electron microscope, the characteristic needles of ettringite exhibiting hexagonal shape and aspect ratios of ~ 10 – 20 are observed.

Currently, two different concepts exist which describe the mechanism of nucleation and crystallization of inorganic minerals. The early model (“nucleation theory”) which is based on the works of Gibbs, Frenkel, Zeldovich and others [6–8] presents that crystal growth occurs when an early nucleus reaches a radius where the volume energy is larger than the surface energy. Nuclei which are smaller than the “critical radius” dissolve again whereas those which are larger can grow. More recent work suggests however a more complicated mechanism involving so-called “precritical clusters” [9]. According to this theory, crystal growth starts from metastable aggregates (“pseudo phases”) which may or may not exhibit the structure of the final crystal [10,11]. Further growth of those early seeds occurs through diffusion and convection enhanced transport of ions/molecules.

Microgravity presents a particular environment for crystal growth because there, convection is absent. So far, almost all experiments relating to crystal growth under microgravity have been performed with proteins (~ 200 different samples on 39 US Space Shuttle flights). Contrary to normal gravity, highly regular crystals resulting from slower growth were obtained and in many cases it was possible to determine the crystal structure via single crystal X-ray diffraction [12,13]. Interestingly, the growth of only very few inorganic minerals has been studied so far in microgravity environment, among them NaCl [14], thermoelectric $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ [15] and calcium phosphate, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ [16]. For the latter it was found that under microgravity a second new phase, octacalcium dihydrogenphosphate $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ is formed which could explain the demineralization and osteoporosis common among astronauts who experienced extended stays in space [17]. In 1994, a US consortium intended to study cement hydration of a large sample ($\sim 1 \text{ kg}$) on the International Space Station (ISS) [18]. Unfortunately, already during the lift-off of Space Shuttle “Columbia” the equipment was damaged as a result of extreme acceleration, and practically no useful data were obtained as a consequence of premature mixing of cement and water under hypergravity (up to 3 g).

In this work, we report about the short-term (10 s) hydration of a conventional, commercial Portland cement CEM I 42.5 N under microgravity conditions. The experiments were carried out on parabolic flights whereby a zero gravity period of 22 max. is achieved. Owing to this short time period, we focused on the crystal growth of ettringite which precipitates immediately upon contact of cement with water, as presented above. More specific, at the beginning of the 0 g period water was injected into a syringe holding the cement powder, mixed to yield a paste and hydrated for 10 s. Thereafter, the suspension was dehydrated by filtering off the cement and quenching with acetone to stop hydration entirely. The resulting samples were brought back to the ground, analyzed via X-ray diffraction and scanning electron microscope imaging

to retrieve information on the morphology, size, aspect ratio and overall amount of ettringite crystals formed. The data were compared with those obtained from comparative experiments conducted under terrestrial gravity (1 g) conditions in our laboratory. Furthermore, the impact of microgravity on ettringite grown from the same cement sample in the presence of a PCE superplasticizer was studied. From the experiments it was hoped to gain more insight into the crystallization process of ettringite, the prominent mineral occurring in early cement hydration which not only impacts the workability and set behavior of cement, but also provides the anchoring site for most admixtures such as e.g. superplasticizers, and thus is indispensable for their function [19]. Finally, we aimed to contribute to a more thorough understanding of the crystallization of inorganic salts under microgravity, as to this date only so few examples are reported in the literature.

2. Experimental

2.1. Cement sample

A CEM I 42.5 N (OPC Type I) sample produced by Siam Cement Group at the Saraburi plant, Thailand and commercialized under the brand name “Elephant cement” was utilized. Its phase composition as determined via Q-XRD using Rietveld refinement is exhibited in Table 1. Average particle size (d_{50} value) was $12 \pm 1.5 \mu\text{m}$ (Laser granulometer Cilas 1064, Cilas, Marseille, France) and density was 3.19 g/cm^3 (Helium pycnometry). Its specific surface area according to Blaine’s method was $3.443 \text{ cm}^2/\text{g}$.

2.2. Chemicals

As mixing water, deionized water obtained from Millipore Synergy UV was used while reagent grade acetone ($>99.9\%$, Merck KGaA, Darmstadt, Germany) was applied to quench cement hydration.

As superplasticizer, a polycarboxylate (PCE) based on isoprenol poly(ethylene glycol) macromonomer was synthesized via aqueous free radical copolymerization involving 2-mercapto propionic acid as chain transfer agent and sodium peroxodisulfate as initiator. The detailed experimental procedure is described in [5]. In preparation, 30 mL DI water are placed in a three neck-round bottom flask which is heated to 80°C under a stream of N_2 . Then a solution of 85.0 g of IPEG-2400 macromonomer (Liaoning Oxiranchem, Inc., Liaoyang, China), 15 g acrylic acid (Merck KGaA, Darmstadt, Germany), 1.0 g 2-mercapto propionic acid (EGA – Chemie KG, Heidenheim, Germany) and 85 mL DI water are fed continuously into the flask over 3 h using a peristaltic pump. At the same time, a solution of 1.0 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Merck KGaA) in 30 mL DI water is added over 4 h. The mixture is stirred for another hour before it is cooled to room temperature and used as is.

The chemical structure and characteristic properties of this PCE sample are exhibited in Fig. 1.

2.3. Experimental procedures

2.3.1. Parabolic flight sequence

The experiments were conducted under the sponsorship of Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), Cologne during a parabolic flight campaign from October 27–31, 2014 using an Airbus A-300 aircraft. The general flight pattern of

Table 1

Phase composition of the CEM I 42.5 N sample (Siam Cement Group, Saraburi plant, Thailand), as determined via quantitative XRD analysis.

Phases	Content (wt.%)
C_3S , m	64.14
C_2S , m	9.83
C_3A , c	3.15
C_3A , o	1.15
C_4AF , o	13.56
Free lime, Rietveld	0.51
Free lime, Franke	0.43
Periclase	0.25
Anhydrite	0.08
Hemihydrate (TG)	2.98
Dihydrate (TG)	0.00
Calcite	3.38
Quartz	0.18
Arcanite	0.37
Sum	100.00

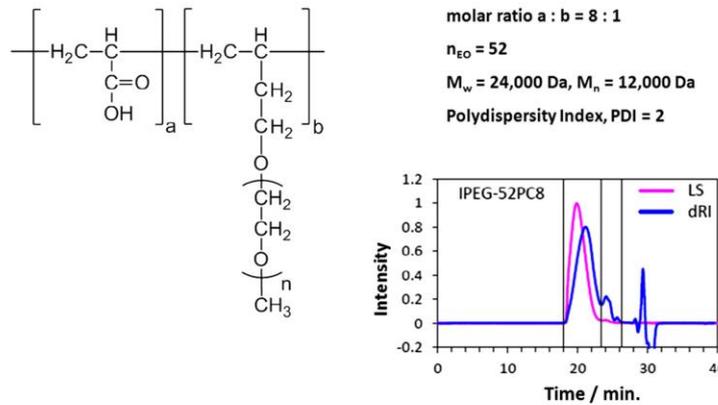


Fig. 1. Chemical structure, characteristic properties and GPC spectrum of PCE sample IPEG 52PC8.

a parabola is exhibited in Fig. 2. At time point zero, the airplane starts to climb (“pull-up”) from 6100 m to ~9000 m (this takes ~20 s) at an increasing angle whereby ~1.8 g occur in the passengers cabin. As soon as angle of 47° inclination is reached, the engines are brought to idle and the plane floats for 22 s performing a parabola, with 0 g in the cabin. When in the descent a 42° angle is reached, then the airplane accelerates strongly and pulls out of the parabola until it flies horizontally again. During the “pull-out” period, again forces of about 2 g occur for ~20 s.

During a one day flight campaign a total of 31 parabolas were performed. For the experiments described here a total of 12 parabolas was required.

2.3.2. Conducting the experiment onboard

The experimental device used onboard is shown in Fig. 3. It consists of three syringes (BD Discardit II 20 mL, Becton Dickinson, Franklin Lakes, New Jersey, USA) whereby one is filled with 5 g cement, another one with 5 mL DI water and the third one with 10 mL acetone. Thus, the water-to-cement (w/c) ratio of the resulting cement paste was 1.0. The syringe holding the cement contained a filter paper (MN520, thickness 1.5 mm, Macherey-Nagel, Düren, Germany) to hold back the cement particles when filtering off the water. For safety reasons and to prevent any spill, the device was packaged in an acetone resistant plastic zip-lock bag

(polyethylene, REWE, Cologne, Germany) which contained ~20 g superabsorbent polymer to soak up any leaked water. Furthermore, the bags were tied with a cord to the storage box to avoid that it might float away under zero gravity condition.

In experiment, at the pilot’s command “injection” which indicates the beginning of 0 g, water was injected into the syringe holding the cement, and the suspension was homogenized by slight shaking. After 10 s, water was pressed out from the slurry, the valve was turned and acetone was injected and mixed with the dehydrated cement to quench its hydration. The entire procedure had to be finished within 20 s before hypergravity commenced. A second experimenter was always present to provide information on proper timing and to record any deviation from the test protocol or observations on the samples made.

Generally, all experiments were repeated thrice to confirm the results. Samples where equipment failure had occurred or when the experiment could not be finished on time or a parabola had not been 100% accurate (this was announced later on the ground) were discarded.

2.3.3. Comparative experiments at 1 g

For comparison, the same experiments as under 0 g conditions were performed in our laboratory.

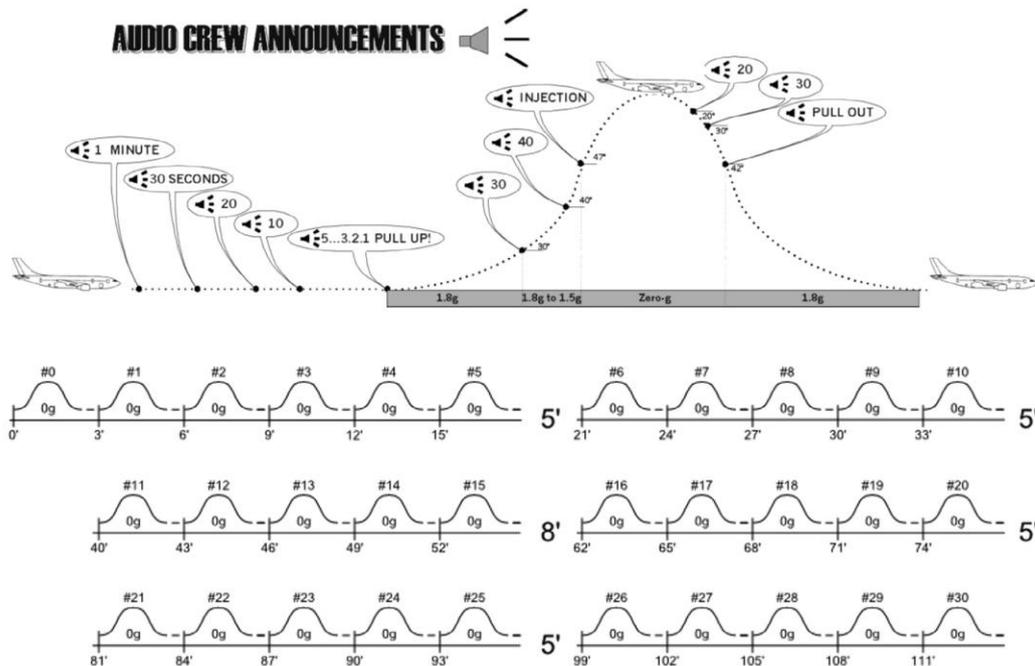


Fig. 2. Flight pattern performed by the aircraft on a parabola (top) and sequence of flights occurred during a one day flight campaign (bottom); illustrations: courtesy of Novespace, Paris, France.

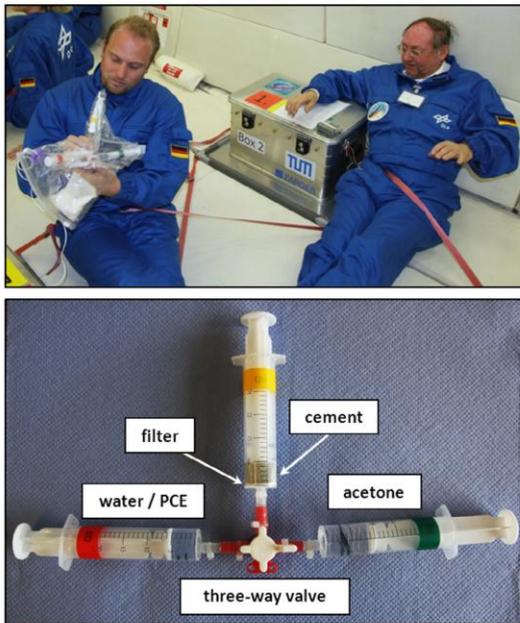


Fig. 3. Conducting the experiments onboard the aircraft (top) and combination of syringes used to perform the hydration experiments with cement (bottom).

2.4. Analysis of samples

2.4.1. Post-flight treatment

Immediately after touch-down, the samples were brought to a laboratory at Novespace's facility located at Bordeaux Airport. There, the shortly hydrated cement was filtered off from acetone, removed from the syringe, quickly crushed using a spatula, filled into a petri plate and dried in an oven over night at 40 °C to remove residual acetone. The dried samples were then filled into 10 mL glass bottles and stored in a box holding several bags of superabsorbent.

2.4.2. SEM imaging

This technique was applied to quantify the amount of ettringite formed on the surface of cement, its morphology and crystal size. For each sample, about 30 images from different areas of the cement particles ($12 \times 9 \mu\text{m}$) at a magnification of 10,000 \times were taken, and the amount of ettringite formed from the neat cement at 1 g was set as 100% (reference).

2.4.3. X-ray diffraction

Samples were analyzed in the range of 5–70° 2 θ using a Bruker AXS D8 Advance instrument (Bruker, Karlsruhe, Germany) with Bragg-Brentano geometry and Cu K α -source (30 kV, 35 mA).

For quantification of the amount of ettringite formed, a method described in the literature for clay minerals was taken [20]. Here, the characteristic ettringite reflection at 9° 2 θ was analyzed with a polynomial of 2nd order and smoothed using a 15 point Savitzky-Golay filter. The data were then subjected to an impulse analysis. The average intensity from three independent measurements was reported as final value.

3. Results and discussion

3.1. Cement hydrated without PCE

At first, the pristine cement hydrated for 10 s at a w/c ratio of 1.0 was looked at.

SEM imaging (Fig. 4) revealed that in spite of the very short reaction time of 10 s only, numerous, nano-sized ettringite crystals had formed and are distributed across the surface of cement. Generally, all ettringite crystals exhibited the typical hexagonal shape. Unusual, and very characteristic for this specific cement sample, is the stocky appearance (low aspect ratio of ~1) of the crystals, even at terrestrial gravity conditions. Obviously, in this cement the growth of ettringite crystals along the c-axis is somehow impeded, compared to those from other common cements [21]. This finding bears significance because apart from the total amount of ettringite formed, its specific surface area determines the amount (i.e. the dosage) of superplasticizer admixture required to achieve high fluidity for a concrete prepared from this cement. Compared to the common needle-shaped crystals with aspect ratios of ~5–10, the stocky crystals observed here suggest that this cement can be fluidized relatively easy and behaves more similar like a cement with low (<3%) C₃A content.

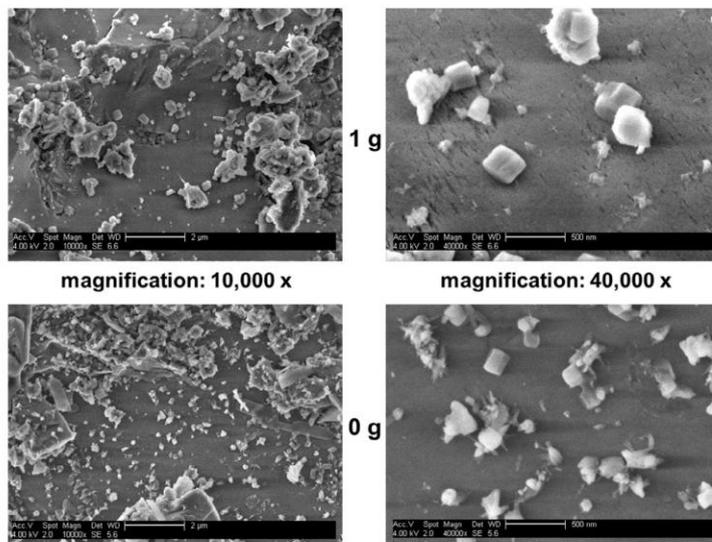


Fig. 4. SEM images of CEM I 42.5 N ("Elephant" brand, Siam Group, Thailand) hydrated for 10 s under terrestrial (top) and zero gravity (bottom) conditions.

Another observation from the SEM images is that in all cases the ettringite crystals are evenly distributed across the surface of cement, suggesting that they have been formed by homogeneous nucleation and precipitation from an oversaturated solution of Ca^{2+} , $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ and SO_4^{2-} ions. No ettringite formed topochemically via heterogeneous nucleation from C_3A present on the surface of the cement grain was detected.

Quantification of the amount of ettringite formed utilizing XRD technique revealed that about 46% more ettringite had grown at 0 g, compared to terrestrial conditions. Furthermore, SEM analysis revealed that their sizes and aspect ratios are different (Table 2). Under 0 g conditions, on average the crystals formed exhibit a higher aspect ratio (1.41 vs. 0.8). However, the size distribution is much broader than under terrestrial gravity conditions.

This signifies that under zero gravity, the crystal growth along the c-axis which for some reasons is severely impeded in this cement becomes more “normal”, i.e. it can grow more in this direction. Moreover, the overall smaller size of the ettringite crystals at 0 g can be explained by the absence of convection. There, the transport of ions to the crystal surface is facilitated by diffusion only and the supply rate is less than under normal gravity [22].

XRD analysis revealed that apart from ettringite, no other cement hydrate had been formed, both at 1 g and 0 g conditions (Fig. 5).

The experiments allow to conclude that for this cement sample, the growth of ettringite is not much altered by zero gravity conditions. The crystals are slightly longer, exhibit a slightly higher

aspect ratio and are more numerous compared to those grown under terrestrial gravity. However, these changes are relatively minor, compared to other cement samples which have been tested during the same flight campaign [23]. This suggests that the cement studied here represents a relatively robust sample with respect to its early C_3A hydration.

3.2. Cement hydrated with PCE

It is well established that the crystal growth and morphology of ettringite can be much impacted by different solutes. For example, Goetz-Neunhoeffer et al. present that when this mineral is precipitated from a clear solution, then at pH = 9.5 long needles with an aspect of ~20 result whereas under the same conditions at pH = 12.5, very stocky crystals (aspect ratio 4.5) are formed [24]. Similar effects have been described for many admixtures including sugar [25], phosphonates [26] and superplasticizers [27]. Especially for polycarboxylate-based superplasticizers it has been described recently that they can act as strong morphological catalyst for ettringite, and that they can impact the size as well as the aspect ratio of the crystals [28]. This effect greatly depends on the PCE kind and structure whereby isoprenolether-based (IPEG) PCEs were found to produce relatively long and small crystals. Still, these effects of different PCEs are not fully understood.

By performing such ettringite crystallization in the presence of PCE under more controlled conditions as is the case at zero gravity, it was hoped to gain more insight into this phenomenon. Accordingly, the impact of PCE sample IPEG 52 PC8, a highly anionic polycarboxylate which is commonly used in the precast concrete industry, was studied and the results obtained at 1 g and 0 g respectively were compared.

SEM imaging revealed that in both cases, abundant amounts of characteristic hexagonal shaped ettringite are distributed across the surface of cement (Fig. 6). Again, the overall amount of ettringite crystals seems to be higher under zero gravity conditions. This observation was confirmed via quantitative XRD evaluation which indicated about 46% more ettringite grown at 0 g condition.

More significant is, however, the impact of this PCE on the size of ettringite. Under normal gravity, the ettringite crystals exhibit

Table 2
Average length, width and aspect ratios of ettringite crystals obtained from CEM I 42.5 N (OPC Type I) sample after 10 s of hydration at 1 g and 0 g, in the absence and presence of a PCE superplasticizer.

Sample	Gravity condition	Length (nm)	Width (nm)	Aspect ratio
CEM I 42.5 N	1 g	181 ± 61	249 ± 71	0.8 ± 0.2
	0 g	213 ± 98	166 ± 54	1.4 ± 0.7
CEM I 42.5 N + PCE	1 g	326 ± 133	222 ± 102	1.7 ± 0.9
	0 g	324 ± 155	131 ± 54	2.9 ± 1.7

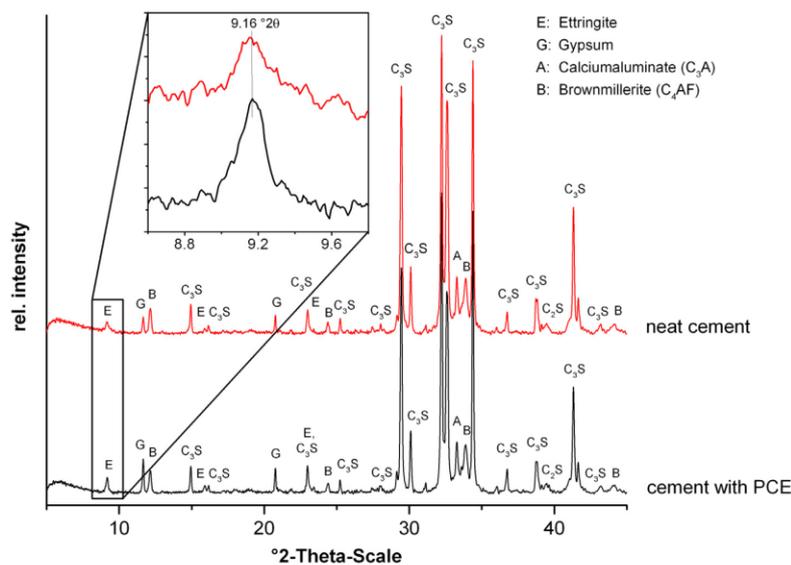


Fig. 5. X-ray diffractograms of CEM I 42.5 N sample hydrated for 10 s at 0 g in the presence and absence of PCE superplasticizer (w/c = 1.0).

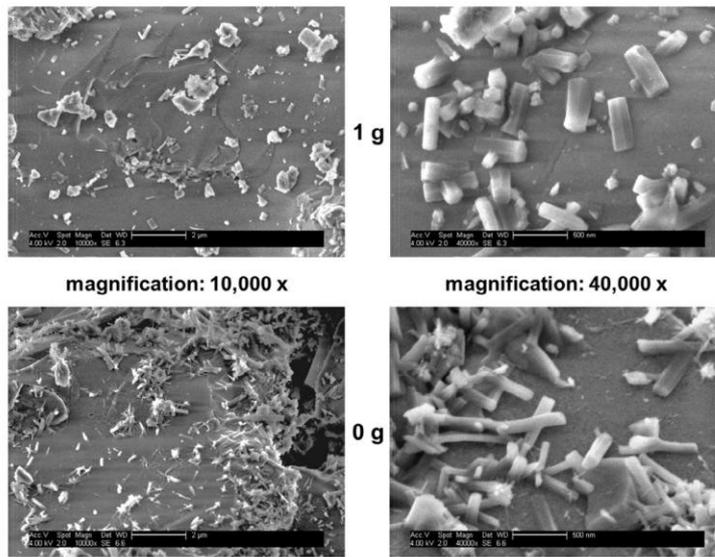


Fig. 6. SEM images of CEM I 42.5 N sample hydrated for 10 s in the presence of 0.05% by weight of cement of IPEG PCE sample 52 PC 8 at terrestrial (top) and zero gravity (bottom).

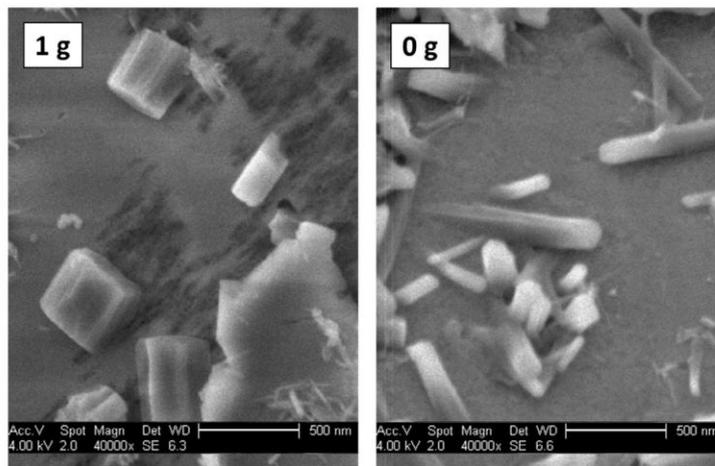


Fig. 7. Comparison of ettringite morphology obtained under terrestrial (left) and micro gravity (right) after ~10 s. of hydration of CEM I 42.5 N cement sample admixed with PCE polymer IPEG 52 PC 8 (magnification: 40,000×).

an average length of ~500 nm which is practically twice of that of the neat cement hydrated in the absence of PCE. Contrary to this, the widths of the crystals are comparable and lie at ~250 nm (Table 2). As a result, the aspect ratio of the crystals grown in the presence of the PCE are ~2.0 and more than twice as much as those for the neat cement (~0.8).

Furthermore, the dimensions of crystals grown under zero gravity are again different from those produced at 1 g. Under microgravity, the width of the crystals decreases significantly (about 50%), resulting in slimmer crystals and a higher aspect ratio (see Table 2 and Fig. 7). This finding suggests that the growth of ettringite relative to the *a*- and *b*-axes is hindered by the PCE polymer. A potential explanation for this effect is that the PCE molecules preferably adsorb onto the lateral faces of the initial nuclei or

clusters. This way, they partially block these surfaces from taking up more ions from the solution. The question remains why this effect does not occur at normal gravity. One can assume that under 1 g conditions, convection facilitates a stronger delivery of ions to the surface which overrides the negative effect of a partially occupied crystal surface.

4. Conclusion

An industrial CEM I 42.5 N (OPC Type I, “Elephant” brand, Siam Cement Group, Thailand) sample was hydrated for 10 s in the presence and absence of an IPEG PCE superplasticizer and the impact of terrestrial and microgravity conditions on ettringite crystallization

was studied. It was found that for the neat cement, gravity had practically no significant effect on the crystal growth of ettringite. However, in the presence of PCE, generally larger crystals exhibiting a higher aspect ratio result, especially under microgravity conditions. The results suggest that this specific PCE polymer preferably occupies the lateral faces of the early ettringite crystals and thus decelerate the growth in this direction. A potential reason for the more pronounced effect of 0 g is the absence of convection there.

The study reveals that when cement is mixed with water, then the pore solution instantaneously (i.e. within seconds) becomes so oversaturated with Ca^{2+} , SO_4^{2-} and $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ions that ettringite is formed in a flash precipitation. In view of this, the regularity of the hexagonal ettringite crystals is surprising, as almost no defects and practically no intergrowth can be observed.

In future research, the experiments under zero gravity should be extended to longer time periods, e.g. by using research capsules such as Foton-M3 which provided up to 12 h of microgravity. Under such conditions, the growth of ettringite could be observed over the entire workability period of concrete, and more information on the development of the microstructure of hardened cement can be retrieved. Furthermore, other studies should elaborate on the impact of chemically different PCE superplasticizers on the crystal growth of ettringite which presents a model for the so far rather poorly investigated mineralization of inorganic compounds under zero gravity.

Acknowledgement

The authors are most grateful to *Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt* (DLR) for sponsoring the parabolic flight campaign which allowed us to perform these experiments. In this respect, the support received from Dr. Ulrike Friedrich and Dr. Rainer Forke is especially acknowledged. Our thanks also go to Frederic Gai from Novespace, Bordeaux whose advice on the experimental design with respect to feasibility on the aircraft was invaluable.

References

- [1] Hewlett PC, editor. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Elsevier Science and Technology; 2003.
- [2] Odler I. *Special inorganic cements (modern concrete technology)*. London: Routledge Chapman & Hall; 2000.
- [3] Taylor HFW. *Cement chemistry*. London: Thomas Telford; 1997.
- [4] Wells AF. *Structural inorganic chemistry*. 5th ed. Oxford University Press; 1984.
- [5] Lange A, Plank J. Unpublished results. 2014.
- [6] Gibbs JW. Equilibrium of heterogeneous substances. *Trans Connect Acad Sci* 1876;3:108–248.
- [7] Frenkel J. A general theory of heterophase fluctuations and pretransition phenomena. *J Chem Phys* 1939;7(7):538–47.
- [8] Zeldovich JB. On the theory of new phase formation: cavitation. *Acta Physicochim URSS* 1943;18:1–22.
- [9] Vekilov PG. Nucleation. *Cryst Growth Des* 2010;10(12):5007–19.
- [10] Galkin O, Pan W, Filobelo L, Hirsch E, Nagel RL, Vekilov PG. Two-step mechanism of homogeneous nucleation of sickle cell hemoglobin polymers. *Biophys J* 2007;93(3):902–3.
- [11] Vekilov PG. The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution. *Nanoscale* 2010;2(11):2346–57.
- [12] McPherson A. Virus and protein crystal growth on earth and in microgravity. *J Phys D: Appl Phys* 1993;26(8):104–12.
- [13] DeLucas LJ, Moore KM, Long MM, Rouleau R, Bray T, Crysel Weise L. Protein crystal growth in space, past and future. *J Cryst Growth* 2002;237:1646–50.
- [14] Fontana P, Schefer J, Pettit D. Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity. *J Cryst Growth* 2011;324:207–11.
- [15] Zhou YF, Li X, Bai S, Chen L. Comparison of space- and ground-grown $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ thermoelectric crystals. *J Cryst Growth* 2010;312(6):775–80.
- [16] Lundager Madsen HE, Christensson F, Polyak LE, Suvorova EI, Kliya MO, Chernov AA. Calcium phosphate crystallization under terrestrial and microgravity conditions. *J Cryst Growth* 1995;152(3):191–202.
- [17] Lundager Madsen HE, Christensson F, Chernov AA, Polyak LE, Suvorova EI. Crystallization of calcium phosphate in microgravity. *Adv Space Res* 1995;16(8):65–8.
- [18] Bury MA, Jalbert L, Mustaikis S. Taking concrete to the outer limits. *Concr Constr* 1995;10:1–3.
- [19] Plank J, Chatziagorastou P, Hirsch C. New model describing distribution of adsorbed superplasticizer on the surface of hydrating cement grain. *J Build Mater (China)* 2007;10:7–13.
- [20] Bhaskar R, Li J, Xu L. A comparative study of particle size dependency of IR and XRD methods for quartz analysis. *Am Ind Hyg Assoc J* 1994;55(7):605–9.
- [21] Lange A, Plank J. A Study on the Cement Compatibility of PCE Superplasticizers. In: 11th International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (CANMET/ACI), July 12–15, 2015, Ottawa (ON/Canada), Proceedings. in print.
- [22] Cody AM, Lee H, Cody RD, Spry PG. The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$. *Cem Concr Res* 2004;34:869–81.
- [23] Meier MR, Rinkenburger A, Plank J. Unpublished results. 2014.
- [24] Goetz-Neunhoeffler F, Neubauer J, Schwesig P. Mineralogical characteristics of Ettringites synthesized from solutions and suspensions. *Cem Concr Res* 2006;36:65–70.
- [25] Struble IJ. Synthesis and characterization of ettringite and related phases. In: Proc. of VIIIth International Congress on the Chemistry of Cement, vol. VI. 1987. p. 582–8.
- [26] Coveney PV, Davey RJ, Griffin JLW, Whiting A. Molecular design and testing of organophosphonates for inhibition of crystallisation of ettringite and cement hydration. *Chem Commun* 1998:1467–8.
- [27] Moulin E, Sabio S, Broyer V. Effect of SP type on ettringite morphology and on the rheology of Portland cement mortars as a function of type of added calcium sulfates. In: Proceeding of the Twenty-Third International Conference on Cement Microscopy, Albuquerque, New Mexico, 2001, p. 43–57.
- [28] Lange A, Plank J. Formation of nano-sized ettringite crystals identified as root cause for cement incompatibility of PCE superplasticizers. In: Fifth International Symposium on Nanotechnology in Construction (NICOM 5), May 24–26, 2015, Chicago (USA).

5.2 Ausfällung von Ettringit aus Lösung unter Einfluss von Mikrogravitation in Abwesenheit und Gegenwart Polycarboxylat-basierter Fließmittel

Die unter Punkt **5.1** beschriebenen Ergebnisse mit Zement zeigen, dass die Ettringitbildung nicht nur von den äußeren Faktoren (Gravitationsbedingungen und PCE-Zugabe) abhängig ist, sondern auch von der Zusammensetzung der Zemente selbst und im Zuge dessen von der Zusammensetzung der jeweiligen Porenlösung beeinflusst wird. Um zu verlässlichen Aussagen hinsichtlich des Einflusses von Gravitation und PCE-Zugabe auf Nukleation und Kristallwachstum zu kommen, wurde Ettringit aus wässrigen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen kristallisiert. Hierdurch wird erstens der Einfluss der Klinkerphasenzusammensetzung der Zemente und zweitens der Einfluss der Auflösungskinetik der jeweiligen Klinkerphasen auf die Ettringitbildung umgangen, sodass die erhaltenen Ergebnisse allein auf den jeweiligen Gravitationszustand bzw. das jeweils zugegebene anionische Polymer zurückzuführen sind.

5.2.1 Einfluss PCE-basierter Fließmittel auf die frühe Ettringit-Kristallisation

5.2.1.1 Adsorption von PCE-Kammpolymeren auf Ettringit

Da die Adsorption der Polycarboxylate als Ursache für die Beeinflussung des Kristallwachstums von Ettringit vermutet wird, wurde das Adsorptionsvermögen verschiedenster PCEs auf synthetischem Ettringit ($d_{50} = 4,98 \mu\text{m}$) untersucht und mit deren anionischer Ladungsmenge in Bezug gesetzt. Hierfür wurden vier MPEG-basierte PCEs (45PC2, 45PC6, 45PC10, 25PC3) sowie ein APEG-basiertes (APEG-34) und ein IPEG-basiertes (IPEG-52PC8) PCE verwendet. Ihre jeweilige anionische Ladungsmenge bei $\text{pH} = 12,5$ und in synthetischer Zementporenlösung (SCPS) ist **Tabelle 3** zu entnehmen.

Die Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen zeigen, dass im Falle der MPEG- und des APEG-PCEs eine klare Abhängigkeit zwischen der anionischen Ladungsmenge und der adsorbierten Polymermenge bei Sättigung der Oberfläche vorliegt (**Abb. 50**). Die Reihenfolge der Polymere, geordnet von der höchsten adsorbierten Menge hin zur geringsten, lautet somit:

MPEG-45PC10 > MPEG-45PC6 > APEG-34 > MPEG-25PC3 > MPEG-45PC2

Eine Ausnahme stellt das IPEG-basierte Polymer dar, dessen adsorbierte Menge bei Sättigung vergleichsweise hoch ist (~ 3,7 mg/g; **Abb. 50**), was durch seine hohe anionische Ladungsmenge bei pH = 12,5 zu erklären ist. Die Ladungsmenge sinkt in SCPS besonders stark ab (vgl. **Tabelle 3**), was auf das Vorliegen von Acrylsäure-Blöcken im Polymer und der dadurch möglichen starken Komplexbildung mit Ca²⁺-Ionen schließen lässt.

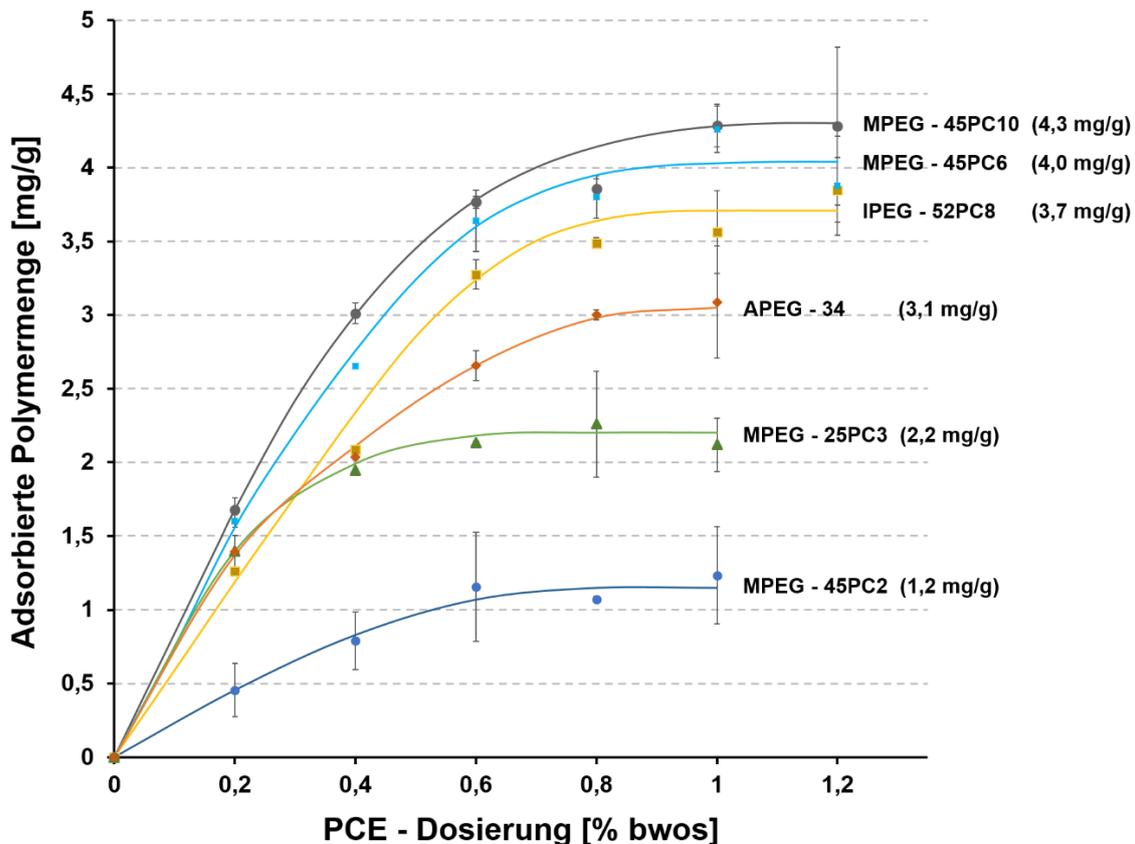


Abb. 50: Adsorptionsisothermen der MPEG-PCEs sowie der Polymere APEG-34 und IPEG-52PC8 auf synthetischem Ettringit ($d_{50} = 4,98 \mu\text{m}$), gemessen in synthetischer Zementporenlösung; in Klammern: adsorbierte Polymermenge bei Oberflächensättigung bezogen auf die Ettringit-Masse [mg/g].

Aufgrund der Ergebnisse aus den Adsorptionsuntersuchungen wird erwartet, dass Polymere mit höherer anionischer Ladung die Ettringit-Kristallisation stärker inhibieren. So ist davon auszugehen, dass in Gegenwart eines stärker adsorbierenden Polymers kleinere Ettringit-Kristalle entstehen und umgekehrt.

5.2.1.2 Ettringit-Kristallisation in Abhängigkeit der anionischen Ladungsdichte PCE-basierter Fließmittel

*Impact of Different Types of Polycarboxylate
Superplasticizers on Spontaneous Crystallization
of Ettringite*

Meier M. R., Rinkenburger A., Plank J.

Advances in Cement Research 28, **2016**, 310 – 319

(Veröffentlichung #2)

Zur Untersuchung des Einflusses anionischer, Polycarboxylat-basierter Polymere auf die Nukleation und das Kristallwachstum von Ettringit wurde dieser für 10 Sekunden aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen kristallisiert. Hierfür wurde die Versuchsanordnung genutzt, die für die Durchführung der Kristallisationsversuche bei den Parabelflügen entwickelt wurde. Neben Ettringit entstanden in allen so durchgeführten Kristallisationsversuchen auch Gips und in manchen Fällen Bassanit als Nebenprodukte. Die Untersuchungen dienten zudem als Referenz für die darauffolgenden Experimente unter Schwerelosigkeit. Der Einfluss der anionischen Ladungsmenge bei gleicher chemischer Zusammensetzung der Polymere wurde anhand der Reihe MPEG-45PC2, -45PC6, -45PC10 untersucht (Reihenfolge in zunehmender Ladung). Der Einfluss einer veränderten Polymerstruktur sowie der chemischen Zusammensetzung der Polymere auf die gebildeten Ettringit-Kristalle wurde mit Hilfe der Polycarboxylate MPEG-25PC3, APEG-34 und IPEG-52PC8 überprüft.

Ohne Zugabe eines der Polymere wurden nach 10 Sekunden große, hexagonal-prismatische Ettringit-Kristalle mit einer durchschnittlichen Länge von $3,8 \mu\text{m}$ gefunden. Die Oberflächen dieser Kristalle wiesen eine große Anzahl an Defekten, wie Ätzgruben, Überwachsungen und Risse auf. Letztere können eventuell auch durch das Abstoppen mit Aceton hervorgerufen werden, da das Aceton die Wassermoleküle in der Kristallstruktur des Ettringits verdrängt und sich dadurch Spannungsrisse bilden können [155]. Im Gegensatz dazu führte die Gegenwart von Polycarboxylat-Fließmitteln zu einer signifikanten Veränderung der Nukleations- und Wachstumsprozesse des Ettringits. Es zeigte sich im Falle der MPEG-PCEs mit gleicher chemischer Zusammensetzung, dass die Größe (sowohl Länge als auch Durchmesser) der Ettringit-Kristalle mit steigender Ladungsmenge statistisch signifikant abnimmt (**Abb. 51**). So führt die höhere Affinität der stärker negativ geladenen Polymere zu einer stärkeren Inhibierung des Kristallwachstums. Mit sinkender Kristallgröße steigt gleichzeitig die Anzahl der Kristalle an, sodass von einer verstärkten Kristallkeimbildung ausgegangen werden muss. Die geringere Menge an Oberflächendefekten bei Anwesenheit von PCEs kann auf die allgemein kleinere Kristallgröße zurückgeführt werden.

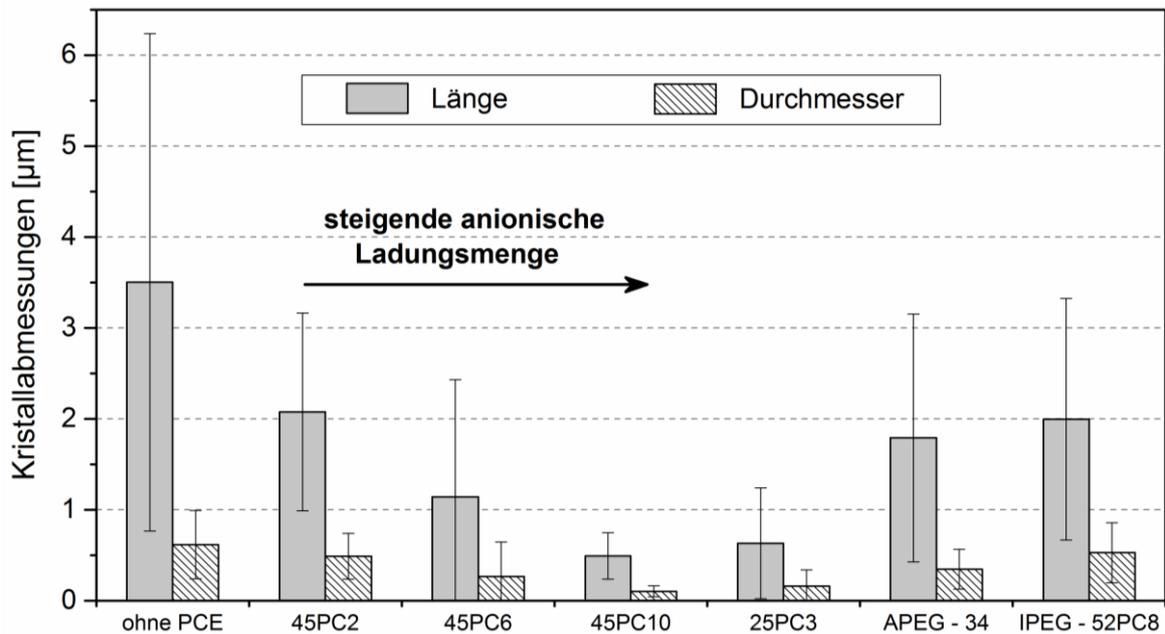


Abb. 51: Vergleich der mittleren Längen und Durchmesser der Ettringit-Kristalle nach Kristallisation für 10 Sekunden aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen bei Anwesenheit verschiedener PCE-Fließmittel mit unterschiedlicher anionischer Ladungsmenge und chemischer Zusammensetzung.

Verglichen mit den MPEG-basierten PCEs besitzen APEG- und IPEG-PCEs trotz ihrer vergleichsweise hohen Affinität zur Ettringit-Oberfläche nur einen geringen Einfluss auf die Größe der gebildeten Ettringit-Kristalle. Neben der anionischen Ladung wirkt sich somit auch die chemische Zusammensetzung der Polymere entscheidend auf das frühe Stadium der Ettringit-Kristallisation aus. Des Weiteren konnte für die PCEs MPEG-25PC3 und IPEG-52PC8 festgestellt werden, dass bei Anwesenheit dieser Polymere das Aspektverhältnis der Ettringit-Kristalle signifikant sinkt. So erfolgt die Adsorption der beiden Polymere unter den Bedingungen dieses Experiments scheinbar bevorzugt an den Kristallenden.

Der in dieser Arbeit gefundene Zusammenhang zwischen Größe und Menge der Kristalle in Abhängigkeit der anionischen Ladungsmenge bestätigt die Theorie von *Cody et al.* [118], dass es bei Anwesenheit von Additiven zu einer verstärkten Nukleation kommen kann. Die hier gewonnenen Erkenntnisse lassen sich zudem in einem Modell für die Nukleation und das Kristallwachstum des Ettringits bei Anwesenheit anorganischer Polymere zusammenfassen

(Abb. 52). Die generell geringere Kristallgröße sowie die veränderte Morphologie der Kristalle kann durch die Adsorption der Polymerketten auf die jeweilige Kristalloberfläche erklärt werden. Hierbei kommt es erstens zur Blockierung der Anbindungsstellen auf der wachsenden Oberfläche und zweitens zu einer Abschirmung der Ionen aus der umgebenden Mutterlauge, die somit als Wachstumsbausteine nicht zur Verfügung stehen. Dieser Effekt ist abhängig von der Anionizität und damit der Affinität der Polymere für die jeweilige Kristalloberfläche.

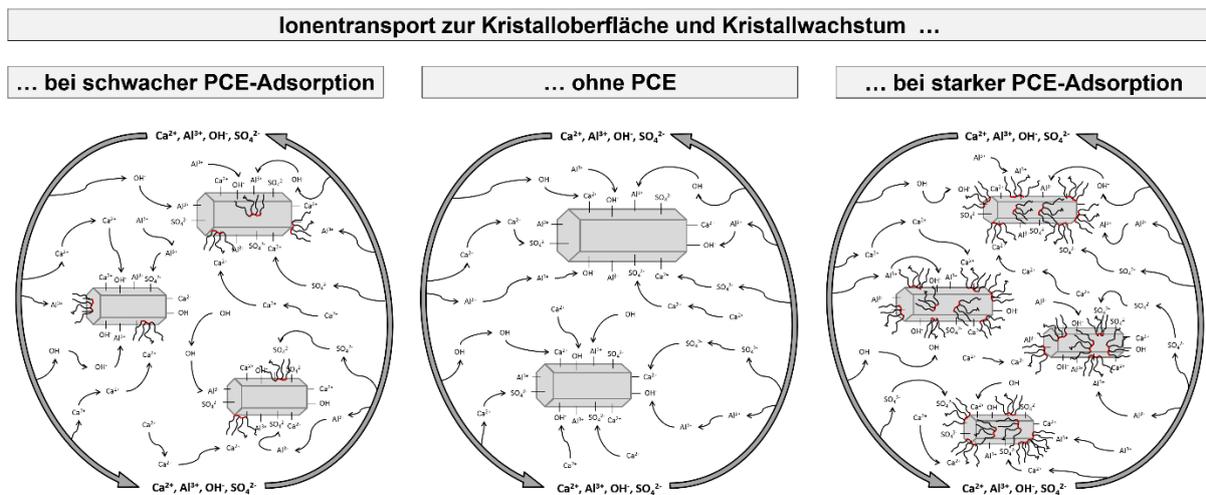


Abb. 52: Modell zum Antransport neuer Ionen zur wachsenden Kristalloberfläche ohne (**Mitte**) und in Anwesenheit schwach (**links**) und stark (**rechts**) adsorbierender anionischer Polymere; dicke graue Pfeile: Ionentransport mittels Konvektion; dünne schwarze Pfeile: Ionentransport mittels Diffusion.

Die mit sinkender Größe der Kristalle gleichzeitig steigende Anzahl an Kristallen kann mit einer länger anhaltenden Übersättigung der Mutterlauge erklärt werden, da durch das langsamer ablaufende Wachstum die Ionen in der Lösung nicht verbraucht werden – es kommt zu einer verstärkten homogenen Nukleation in der Bulk-Lösung. Eine zweite mögliche Erklärung für die verstärkte Nukleation ist ein für Calcit-Kristalle postulierter Nukleationsmechanismus [129]. Dieser besagt, dass aufgrund der hohen Calcium-Aufnahmekapazität der Polycarboxylate die resultierenden Ca-PCE-Komplexe als Template für eine Kristallkeimbildung aus übersättigter Lösung wirken können und so bereits von Beginn an mehr, aber kleinere Kristalle entstehen.

Advances in Cement Research
Volume 28 Issue 5

Impact of different types of polycarboxylate superplasticisers on spontaneous crystallisation of ettringite
Meier, Rinckenburger and Plank

Advances in Cement Research, 2016, 28(5), 310–319
<http://dx.doi.org/10.1680/jadcr.15.00114>

Paper 1500114

Received 29/10/2015; revised 20/01/2016; accepted 20/01/2016
Published online ahead of print 26/02/2016

Keywords: admixtures/electron microscopy/solution chemistry

ICE Publishing: All rights reserved

ice
Institution of Civil Engineers
publishing

Impact of different types of polycarboxylate superplasticisers on spontaneous crystallisation of ettringite

Markus R. Meier

PhD student, Technische Universität München, Chair for Construction Chemistry, Garching, Germany

Alexander Rinckenburger

Master student, Technische Universität München, Chair for Construction Chemistry, Garching, Germany

Johann Plank

Professor, Technische Universität München, Chair for Construction Chemistry, Garching, Germany
(corresponding author: sekretariat@bauchemie.ch.tum.de)

The spontaneous crystallisation of ettringite from combined calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) and aluminium sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) solutions was investigated in the presence and absence of three different kinds of polycarboxylate superplasticisers. The crystallisation period was limited to 10 s only to study the initial crystals, which provide the anchoring sites for most admixtures in cement. It was found that, in the absence of polycarboxylate polymers, only few, but large ($\sim 3\text{--}5\ \mu\text{m}$), hexagonal, prismatic ettringite crystals exhibiting numerous defects on their surfaces were formed. However, when polycarboxylate polymers were present during the crystallisation, then the crystal sizes decreased to $\sim 0.5\text{--}2.1\ \mu\text{m}$. Generally, crystal sizes were found to decrease with increasing specific anionic charge of the same kind of polycarboxylate polymer. Apparently, polymers exhibiting a higher affinity to the crystal surfaces of ettringite inhibit its growth more strongly and produce smaller crystals. Furthermore, the specific chemistry (base monomers) of the polycarboxylate also has an impact on the size of ettringite crystals.

Introduction

Calcium aluminate trisulfate hydrate, $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mineralogically also denominated as ettringite, presents one of the most prominent cement hydrates. It is formed instantaneously when water comes into contact with cement (Hewlett, 2003; Taylor, 1997) involving complex dissolution, oversaturation and crystallisation processes. Pure ettringite can be synthesised from combined solutions of aluminium sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) and calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) (Struble, 1986). There, it crystallises within a few seconds owing to its extremely low solubility product of $10^{-44\text{--}8}$ at $\text{pH} \geq 9$ (Perkins and Palmer, 1999; Skoblinkaya *et al.*, 1975), forming characteristic hexagonal prismatic needles up to $5\ \mu\text{m}$ long (Lange and Plank, 2015b). This flash precipitation leads to numerous defects, which can be detected on the crystal surfaces by scanning electron microscopy (SEM).

Generally, ettringite crystals possess a positive surface charge, as is evidenced by zeta potential measurements (Yoshioka *et al.*, 2002) and therefore provide the anchoring sites for chemical admixtures such as, for example, polycarboxylate (PCE) superplasticisers, which are used to fluidise concrete. The synthetic ettringite crystallised from calcium hydroxide/aluminium

sulfate solutions can adsorb up to 25 mg/g of methacrylate ester (MPEG)-based PCE polymers, for example (Hirsch, 2005). However, from adsorption measurements it is not possible to derive which specific crystal faces are occupied by the polymer molecules, and whether a preference for certain faces exists.

A recent study provided clear evidence that such adsorbed polymeric admixtures can significantly influence the crystal size and morphology of cement hydrates (Lange and Plank, 2015b). This came as no surprise because previous reports had revealed that organic polymers including polycarboxylates and polyaspartate can strongly affect the crystallisation process and the crystal morphology of calcite (Didymus *et al.*, 1995; Rieger, 2007). Another study found that, in the presence of PCE comb polymers, at first nano-sized spherulites of calcium carbonate (CaCO_3) meso crystals are formed, which then grow to peanut, dumbbell, mushroom and finally spherically shaped particles (Keller and Plank, 2013).

In relation to ettringite, it has been reported that this mineral is particularly affected when superplasticisers, which present anionic polyelectrolytes, adsorb on its positively charged

crystal surfaces (Hirsch, 2005). It is also well established that some PCE superplasticisers, besides their fluidising effect, can retard cement hydration; according to the literature this can be attributed to the following mechanisms: (a) adsorption of superplasticiser molecules on the initial nuclei of hydrates – especially ettringite – with the consequence that their further crystal growth is impeded ('nucleation poisoning') (Jansen *et al.*, 2012; Kreppelt *et al.*, 2002); (b) complexation of calcium ions present in the pore solution by the anionic PCE polymers and subsequent depletion of Ca^{2+} (Jansen *et al.*, 2012). The influence of superplasticiser polymers on the crystal growth and morphology of the hydrates – especially ettringite – presents a key factor for the macroscopic properties of cement pastes including workability, setting behaviour and development of the microstructure (Zingg *et al.*, 2008).

Cody *et al.* (2004) proposed three potential scenarios regarding how admixtures can affect the crystal growth of ettringite: (a) no effect on nucleation and/or crystal growth occurs; (b) nucleation is affected, either through *prevention of nucleation*, which results in fewer crystals or other stable minerals, or through *enhanced nucleation*, which leads to more, but smaller crystals; (c) crystal growth is impacted whereby one or more crystal faces are preferentially occupied by way of adsorption and are prevented from further growth, which can lead to a completely different morphology and to defects or overgrowths.

Several studies have already elaborated on the impact of organic, negatively charged polymers present in cement on ettringite crystallisation and morphology. For example, a sulfonated melamine-formaldehyde (MFS) polycondensate superplasticiser was found to result in larger ettringite crystals than without such a polymer (Yilmaz and Glasser, 1989). In contrast, PCE superplasticisers seem to impede crystal growth, resulting in significantly smaller crystal sizes, from several micrometres without PCE to less than 500 nm in the presence of PCE (Dalas *et al.*, 2015; Lange and Plank, 2015a; Pourchet *et al.*, 2006). This effect strongly depends on the type of PCE, as is reported by Lange and Plank (2015a): APEG- and IPEG-type PCEs were found to have less influence, whereas MPEG-type PCEs strongly impact the crystal size of ettringite. So far, no study has been performed to investigate the impact of the specific anionic charge of PCE polymers on the growth of ettringite. However, apart from its chemical type, the specific anionic charge represents the most important property of a PCE molecule, because it greatly affects its adsorption behavior on cement and hence its dispersing ability in concrete (Zingg *et al.*, 2008).

In this work, the influence of PCE anionicity on very early ettringite crystallisation (~10 s) was investigated by comparing the effect of six chemically and charge-wise different PCE polymers (four methacrylate ester-, one allyl ether- and one isoprenyl ether-based PCE). The crystals were synthesised from

combined calcium hydroxide and aluminium sulfate solutions in strongly alkaline environment as occurs in cementitious systems (pH of calcium hydroxide solution: 12.7; pH of combined calcium hydroxide/aluminium sulfate solution: 12.0) whereby the PCE polymer was dissolved in the calcium hydroxide solution (PCE concentration 0.5 g/l). Crystallisation was allowed for 10 s only and then was stopped by flushing with acetone to preserve the very first ettringite crystals. For this purpose, a special experimental set-up including three syringes was designed. Crystal size, aspect ratio, quantity and morphology of the ettringite crystals obtained in the presence and absence of the PCE samples were compared by means of SEM and powder X-ray diffraction (XRD). From these experiments it was hoped to develop a better understanding of the impact of the molecular structure of PCE superplasticisers on the growth of ettringite crystals.

Materials and methods

Chemicals

Calcium hydroxide (Merck KGaA, Darmstadt/Germany), aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO/USA) and acetone (>99.9%, Merck KGaA, Darmstadt/Germany) were used without any purification. Deionised water was obtained from a Barnstead Nanopure Diamond device (Werner Reinstwassersysteme, Leverkusen, Germany).

Polycarboxylate samples

Four different methacrylate ester-based PCE samples (denominated as 45PC2, 45PC6, 45PC10 and 25PC3), one allyl ether-based PCE (APEG-34) and one isoprenyl ether-based PCE (IPEG-52PC8) were utilised. Their molecular structures are shown in Figure 1. Generally, in the sample designations the first number refers to the number of ethylene oxide (EO) units present in the monomer (unsaturated ester or ether) which introduces the side chain into the comb polymer. For example, PCE polymer APEG-34 possesses a side chain made of 34 ethylene oxide units.

All polymers were synthesised by way of the aqueous free radical copolymerisation technique, as described in the literature (Lange *et al.*, 2014). Within the series of methacrylate (MPEG)-PCE samples 45PC2, 45PC6 and 45PC10, the molar ratios of methacrylic acid: methacrylate ester monomer were 2:1, 6:1 and 10:1, while the side chain length remained constant at 45 ethylene oxide units for all polymers. Additionally, another MPEG-PCE sample labelled as 25PC3 was studied. Its side chain was made of 25 EO units, and the molar ratio between the acid group and the side chain was 3:1. For the isoprenyl (IPEG) PCE sample 52PC8, a molar ratio of acrylic acid: isoprenol ether of 8:1 and a side chain made of 52 EO units was used. The characteristic properties and the specific anionic charge amounts of the polymer samples are shown in Table 1.

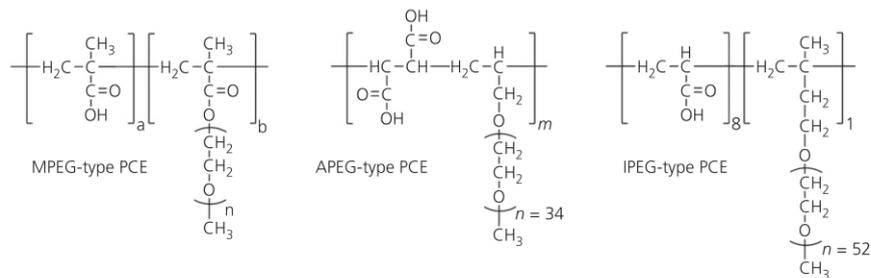


Figure 1. Chemical structures of the MPEG- (45PC2, 45PC6, 45PC10, 25PC3), APEG- (APEG-34) and IPEG-type (IPEG-52PC8) PCE polymers used in this study

PCE sample	Conversion of monomers: %	M_w : g/mol	M_n : g/mol	PDI	Specific anionic charge amount	
					at pH = 12.5: $\mu\text{eq/g}$	in SCPS: $\mu\text{eq/g}$
MPEG-45PC2	82	30 500	18 000	1.7	1460	375
MPEG-45PC6	90	28 500	16 000	1.8	3630	816
MPEG-45PC10	90	18 900	10 600	1.8	5030	1522
MPEG-25PC3	93	64 000	31 000	2.1	2550	402
APEG-34	83	60 000	20 000	3.0	1700	668
IPEG-52PC8	87	24 000	12 000	2.0	3240	198

Table 1. Characteristic properties of the MPEG-, APEG- and IPEG-type PCE polymers used in this study, as determined by size exclusion chromatography and charge titration (at pH = 12.5 and in synthetic cement pore solution (SCPS))

Experimental procedures

Crystallisation of ettringite for ~ 10 s was performed by injecting a saturated aqueous calcium hydroxide solution (concentration 1.6 g/l, corr. to 0.02 mol/l) into an aluminium sulfate solution (concentration 26 g/l, corr. to 0.04 mol/l). When PCE polymers were engaged they were dissolved in the calcium hydroxide solution at a concentration of 0.5 g/l (corr. to a dosage of 0.05% by weight of cement in a cementitious system). The experimental set-up consisted of three syringes (BD Discardit II 20 ml, Becton Dickinson, Franklin Lakes, New Jersey, USA) connected to a three-way valve (Figure 2). To filter off the ettringite crystals formed, a filter (pore size: 0.4–0.45 μm , GD/X GMF, GE Healthcare, Little Chalfont, UK) with a glass fibre membrane was placed between syringe number 1 and the three-way valve. Crystallisation occurred in syringe number 1, which was charged with 1 ml of the aluminium sulfate solution. Syringe number 2 was loaded with 13 ml (10 ml for reaction + 3 ml dead volume) of saturated calcium hydroxide solution, whereas syringe number 3 contained 10 ml of acetone.

Precipitation was initiated by injecting the calcium hydroxide solution (optionally mixed with PCE) into syringe number 1 to react there with aluminum sulfate. Homogenisation was supported by slight shaking for 1–2 s. After 10 s of reaction time the opaque suspension was filtered off to separate the ettringite crystals from the mother liquor. Subsequently, acetone was injected to stop crystallisation and to wash off the crystals from the filter; these were then suspended in acetone (Figure 2). The crystals were separated from acetone by centrifugation for 10 min at 8500 r/min (Biofuge prima R, Heraeus, Hanau/Germany). The solid residue was dried overnight at 40°C in an oven and stored in sealed centrifuge tubes. Each experiment was repeated three times to ensure universality of the results.

Analysis of samples

Scanning electron microscopy imaging

Scanning electron microscopy (SEM) was used to determine the morphology, crystal size and amount of ettringite formed.

From each sample, at least five different sample regions were looked at to ensure that only representative images were evaluated. Generally, images were captured at magnifications of 5000 ×, 10 000 ×, 20 000 × and 40 000 ×. For assessment of the number of ettringite crystals formed, representative images taken at a magnification of 40 000 × were used. For each system (no PCE and each polymer) an average amount of ~150 crystals were evaluated.

Powder X-ray diffraction

To identify the precipitate, all samples were scanned in the range of 5–70° 2θ using a D8 Advance instrument (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany) with Bragg–Brentano geometry and Cu K_α source (30 kV, 35 mA). Owing to the very small amount of sample received after 10 s of precipitation, the crystalline precipitates were spread out on Scotch tape in a thin layer. The tape was then fixed onto the sample holder.

Results and discussion

Crystallisation of ettringite

The XRD patterns of all crystalline precipitates revealed the presence of ettringite as well as of calcium sulfates (gypsum/bassanite) (Figure 3). Occurrence of the calcium sulfates was explained by separate experiments. There it was found that especially gypsum always precipitates when acetone is injected into syringe number 1 holding the aluminium sulfate solution. Also, from the fluid contained in the dead volume of the valve and the filter gypsum is precipitated when mixed with acetone. Apart from ettringite and the calcium sulfates, no other crystalline phases were detected in the XRD diagrams.

The SEM imaging revealed that the samples crystallised without PCE mostly exhibit the hexagonal prismatic morphology characteristic for ettringite (Figure 4). Average length of the ettringite crystals was ~3.5 ± 2.7 μm (Figure 5). On their surfaces numerous defects, especially etch pits and overgrowths, were visible.

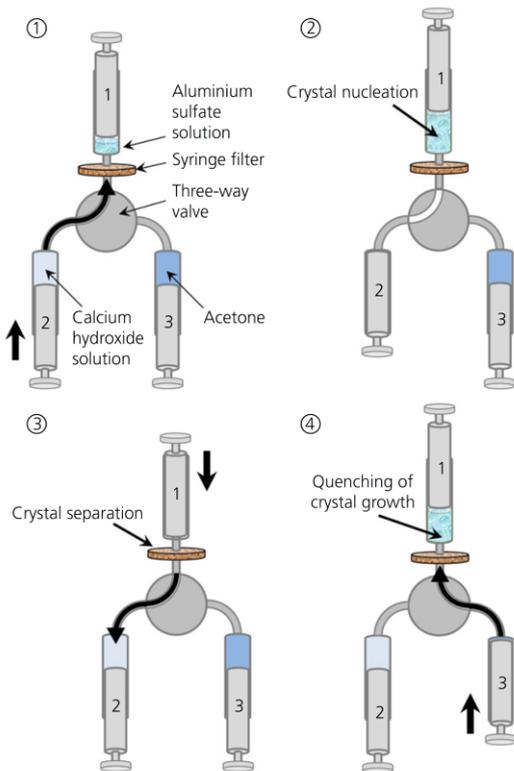


Figure 2. Illustration of the experimental procedure engaged to precipitate ettringite from combined calcium hydroxide/aluminium sulfate solutions allowing 10 s of crystallisation

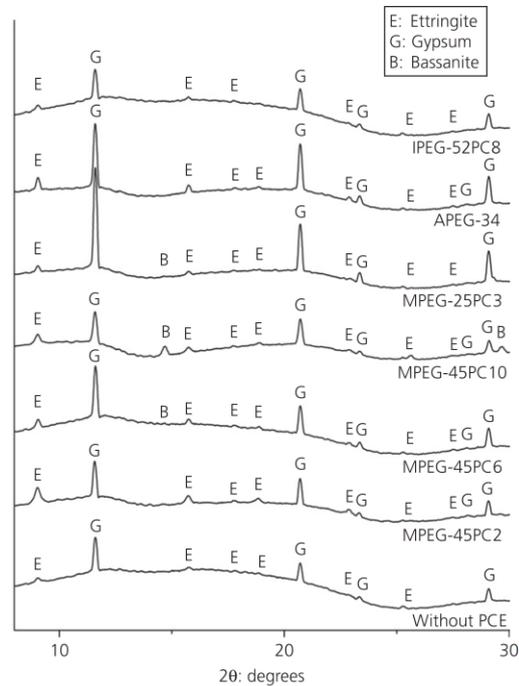


Figure 3. Powder XRD patterns of the precipitates obtained from combined calcium hydroxide and aluminium sulfate solutions after 10 s of reaction in the presence and absence of polycarboxylate comb polymers

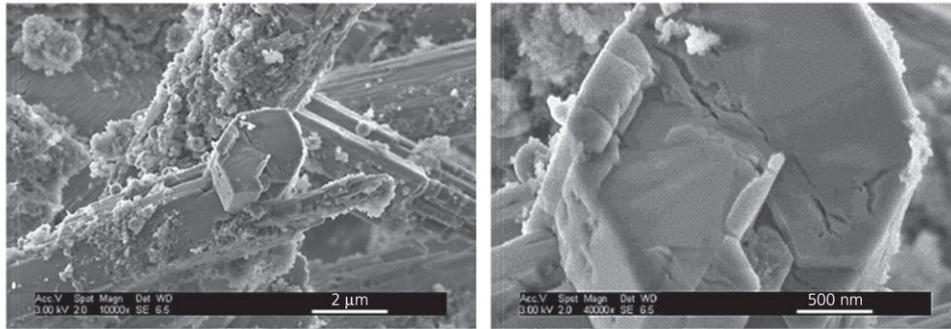


Figure 4. SEM images of ettringite obtained from combined calcium hydroxide/aluminium sulfate solutions (pH ~ 12.0) after 10 s of crystallisation; no PCE present

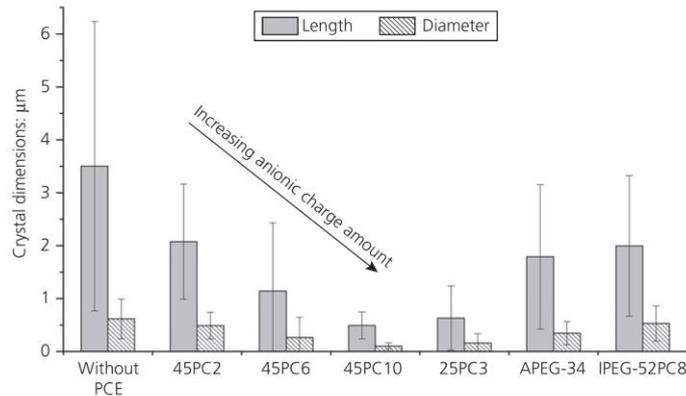


Figure 5. Average length and diameter of ettringite crystals obtained from combined calcium hydroxide/aluminium sulfate solutions after 10 s, in the presence and absence of various PCE samples

Ettringite crystallisation in presence of PCEs

When crystallised in the presence of polycarboxylates, the ettringite prisms maintained their characteristic morphology, but generally exhibited smaller sizes (Figures 6 and 7). Using SEM imaging, the lengths and diameters of ~150 ettringite crystals from each sample (no PCE and each polymer) were evaluated. For all samples (grown with and without PCE) the size distribution of the crystals was very broad (Figure 5). This effect can presumably be attributed to the flash precipitation and is characteristic for extremely oversaturated solutions.

The analysis revealed that the crystal dimensions are strongly polymer dependent (Figure 5). Generally, the crystal size (length and diameter) decreased when ettringite was

precipitated in the presence of polycarboxylates. To support this finding, statistical significance was confirmed by performing two-tailed *t*-tests for independent samples, and a significance level of 1% was chosen. According to this analysis, for all polymer samples the mean values for crystal lengths and diameters of the ettringite precipitated differed statistically significantly from the mean value of neat ettringite. The exception was the sample from the IPEG-PCE which did not show a statistically significant difference regarding the mean diameter of the neat ettringite crystals.

Furthermore, the specific anionic charge and hence the adsorption ability of the PCE copolymers strongly influenced the crystal size. Within the series 45PC2, 45PC6 and 45PC10,

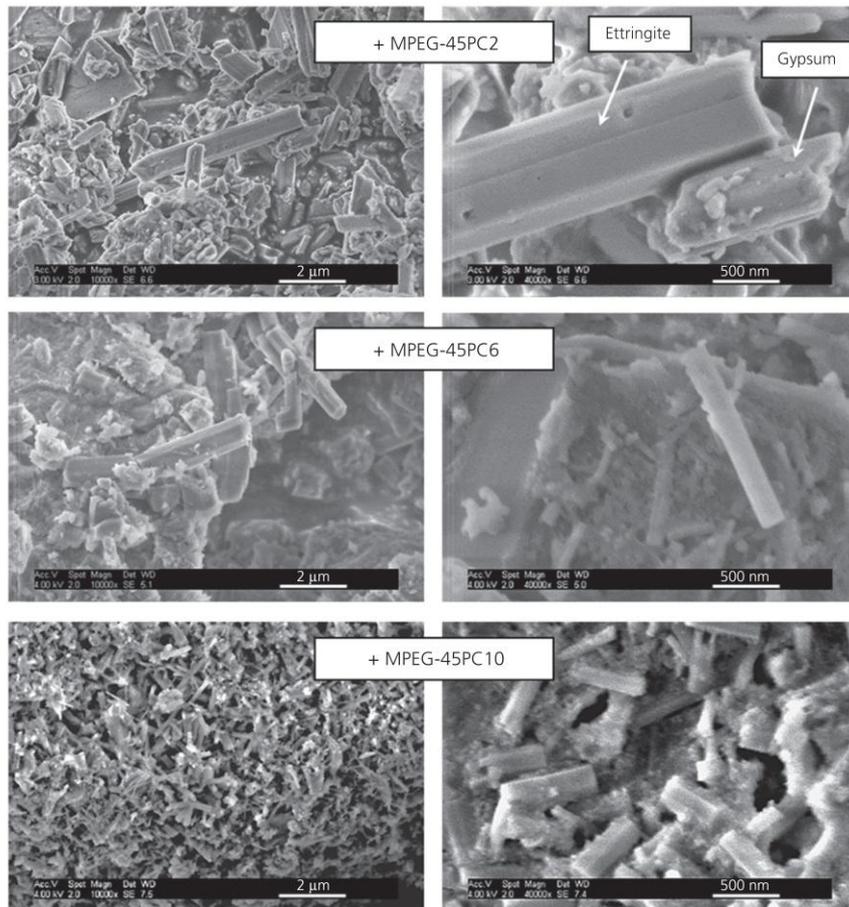


Figure 6. SEM images of the precipitate obtained from combined calcium hydroxide/aluminium sulfate solutions (pH ~ 12.0) after 10 s of crystallisation in the presence of various MPEG-type polycarboxylate comb polymer samples

polymers possessing a higher anionic charge (see Table 1) always produce much smaller crystals than the less anionic ones (Figure 5). To confirm this second observation, the mean values (crystal lengths and diameters) for the samples obtained from MPEG polymers 45PC2, 45PC6 and 45PC10 were compared with each other one on one (45PC2–45PC6, 45PC2–45PC10 and 45PC6–45PC10) using two-tailed *t*-tests. In all cases, the mean values for the lengths and diameters differed statistically significantly. Contrarily, the aspect ratios of neat ettringite crystals did not differ statistically significantly when 45PC2, 45PC6 or 45PC10 polymers were present (Table 2). From these observations it can be concluded that these

polymers adsorb on the same surfaces in similar quantities and thus the aspect ratio is not affected. Also, the polymers exhibiting a higher anionic charge (45PC10 > 45PC6 > 45PC2) adsorb in much higher quantity (Hanehara and Yamada, 1999) and therefore inhibit crystal growth more effectively than less anionic polymers (e.g. 45PC2). This effect leads to distinctly smaller crystals.

An interesting case is presented by polymer 25PC3. According to its anionic charge of 2550 μeq/g at pH = 12.5 (Table 1), which lies between that of 45PC6 (3630 μeq/g) and 45PC2 (1460 μeq/g), it was expected that crystals ~1.7 μm long

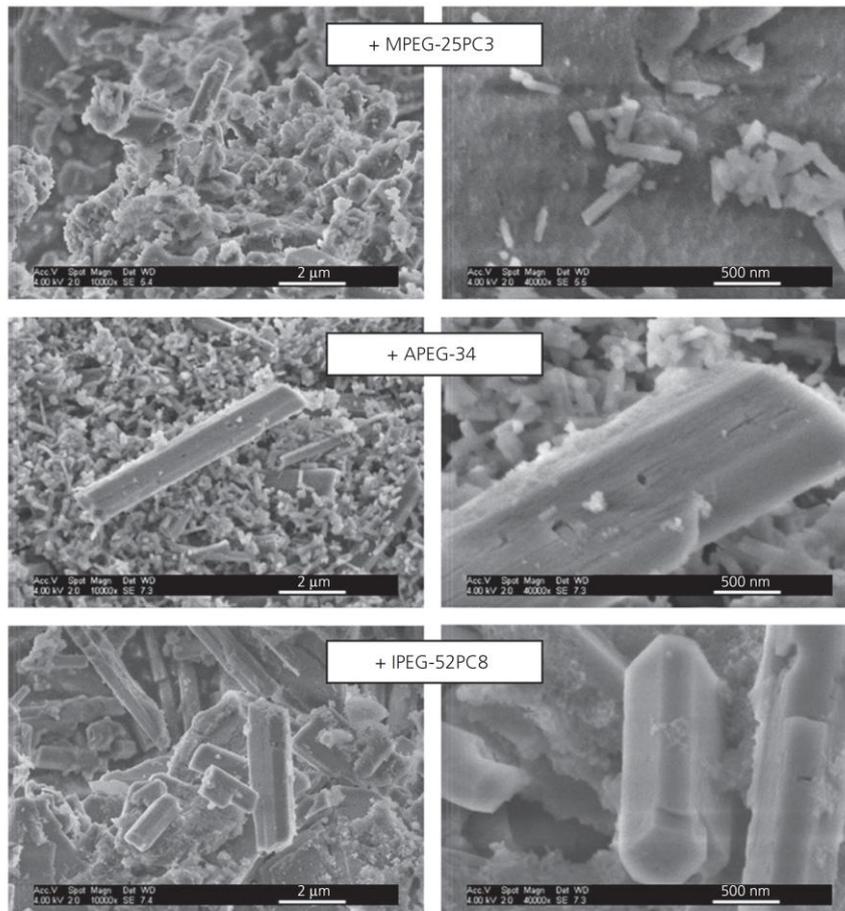


Figure 7. SEM images of the precipitate obtained from combined calcium hydroxide/aluminium sulfate solutions (pH ~ 12.0) after 10 s of crystallisation in the presence of a MPEG-, APEG- and an IPEG-type polycarboxylate polymer

would be observed. However, as is shown in Figures 5 and 7, very tiny crystals with an average length of ~600 nm only were found. This makes it possible to conclude that the rule on the effect of anionicity of PCEs on the size of ettringite is applicable only within exactly the same series of polymers, that is, the side chain length needs to be comparable.

In the presence of the APEG-type PCE the size of ettringite also decreased (Figure 5 and Table 2). This polymer possesses a similar anionic charge amount to the MPEG 45PC2 polymer. Apparently, both polymers adsorb only weakly on ettringite crystals due to their relatively low anionic charge.

Therefore, crystal growth is less affected than when highly anionic PCE polymers are present. Again, aspect ratio and morphology did not change statistically significantly when the APEG-type PCE was present.

Furthermore, PCE sample IPEG 52PC8 also reduces the size of the ettringite crystals (Figures 5 and 7), although not as much as expected considering its relatively high anionic charge (3240 μeq/g at pH = 12.5). This example demonstrates again that the crystal growth of ettringite not only depends on the anionicity of the polymer, but also on the kind of PCE chemistry. Apparently, the chemical nature of the polymer

PCE sample	Aspect ratio: length/diameter	Average amount of ettringite crystals: per SEM image: $2.3 \times 3.1 \mu\text{m}$
No PCE present	5.8 ± 2.8	1.8 ± 1.1
MPEG-45PC2	4.7 ± 2.4	2.0 ± 1.5
MPEG-45PC6	6.2 ± 3.6	4.9 ± 4.4
MPEG-45PC10	5.3 ± 2.1	12.1 ± 6.0
MPEG-25PC3	4.2 ± 1.6	4.8 ± 6.5
APEG-34	5.1 ± 2.2	3.3 ± 2.6
IPEG-52PC8	4.4 ± 2.5	2.2 ± 2.0

Table 2. Aspect ratio and average amount of ettringite crystals per SEM image ($2.3 \times 3.1 \mu\text{m}$) produced from combined calcium hydroxide/aluminium sulfate solutions after 10 s, in the presence and absence of various PCE comb polymers

determines the level of potential impact of a PCE on the growth of ettringite, and within the same kind of polymer, the effect increases at higher anionicity.

Nucleation and growth mechanism

The SEM analysis revealed that the crystal sizes were inversely proportional to the amount of ettringite formed. Thus, the smaller the crystals, the more ettringite is formed. For example, MPEG polymer 45PC2 produces fewer, but larger crystals than polymer 45PC6, which decreased the crystal size as a result of its higher specific anionic charge amount (Figure 5 and Table 2). MPEG polymer 45PC10 produces the largest amount of ettringite crystals, but of extremely small size, whereas the number of crystals formed in the presence of the APEG and IPEG polycarboxylates was quite comparable

to that of polymer 45PC2, which also exhibited similar dimensions for the ettringite crystals.

The correlation observed here between crystal size, quantity and charge density of the polymers confirms the *enhanced nucleation* theory proposed by Cody *et al.* (2004). According to this concept, the adsorption of polymers inhibits crystal growth, thus the crystals remain small. Such inhibition attributable to polymer adsorption is mainly caused by the shielding of the ions in solution from the surfaces of the nuclei (Figure 8).

The growth-inhibiting effect of the polymers also prolongs the period during which oversaturation exists in the solution. This effect increases the number of nuclei formed. Furthermore, as it is well established that polycarboxylate polymers chelate calcium ions in solution (Keller and Plank, 2013), the possibility exists that such PCE-calcium complexes act as templates for initial clusters from which the nuclei can form.

According to SEM imaging, the amount of defects on the crystal surfaces decreases with decreasing crystal size. A plausible explanation for this effect is the adsorption of polymers and the associated deceleration of crystal growth. In such a case, the ions are assembled in a more ordered manner.

Conclusion

In this work, the spontaneous crystallisation of ettringite (10 s) resulting from combined calcium hydroxide and aluminium sulfate solutions was studied in the presence and absence of chemically different polycarboxylate comb polymers. As PCEs, four MPEG-, one APEG- and one IPEG-type PCE were used.

Without PCEs, ettringite crystallised in large hexagonal prisms with an average length of about $3.8 \mu\text{m}$ and numerous surface

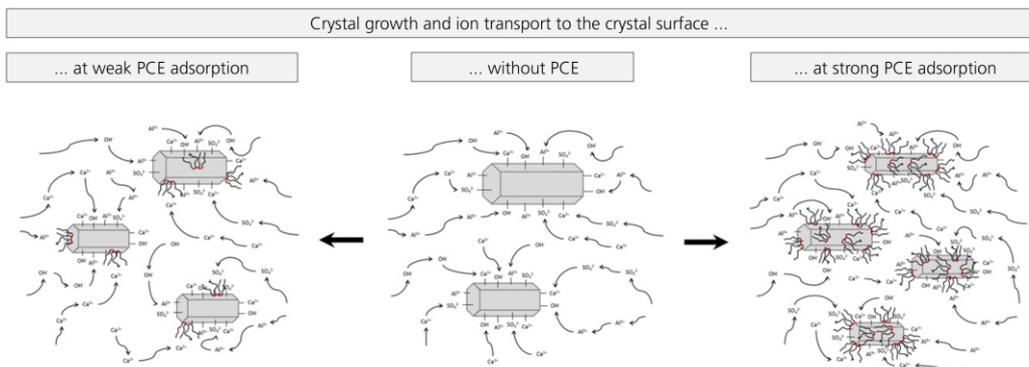


Figure 8. Conceptual sketch of the impact of PCE polymer adsorption on the ion transport to the surfaces of initial ettringite nuclei

defects. When PCEs were present, however, crystal size and morphology of ettringite were affected, and the effect varied with the anionicity and the chemical composition of the comb polymer. A comparison of differently charged MPEG-PCEs revealed that PCE polymers possessing higher anionic charge decrease the crystal size significantly more than those exhibiting low anionic character. Apparently, the higher the affinity of a polymer to the crystal surfaces, the stronger is its growth inhibiting effect. Consequently, in the presence of highly anionic PCE polymers, smaller but more numerous crystals are formed. Compared to MPEG-PCEs, APEG- and IPEG-PCEs exhibit a less pronounced influence on crystal size. Furthermore, some PCE samples (MPEG-25PC3 and IPEG-52PC8) seem to adsorb preferentially at the top and bottom faces of the crystals, thus leading to statistically significant lower aspect ratios when compared to those of neat ettringite crystals, as was evidenced by performing *t*-tests.

The study reveals that the anionic charge of a PCE polymer plays a pivotal role with respect to the very early growth of ettringite crystals. Furthermore, the specific molecular structure of PCE superplasticisers also has an impact on the size and morphology of ettringite crystals in the order: MPEG-PCE > APEG-PCE ~ IPEG-PCE.

The formation of smaller and more abundant ettringite crystals bears consequences for the application of superplasticising polymers in concrete. First, such crystals will increase superplasticiser dosages, because a higher positive surface area has to be covered by the polymer. Additionally, a larger amount of ettringite reduces the workability of the fresh concrete and leads to a higher water demand to wet those surfaces. Furthermore, such small and very long ettringite needles will also negatively affect the workability of concrete, because of an interlocking effect on the cement particles.

In future studies, the time-dependent crystal growth of ettringite in the absence and presence of chemically different PCE superplasticisers should be investigated.

REFERENCES

Cody AM, Lee H, Cody RD and Spry PG (2004) The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[Ca_3Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26 H_2O$. *Cement and Concrete Research* **34**(5): 869–881.

Dalas F, Pourchet S, Rinaldi D et al. (2015) Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early $C_3A-CaSO_4$ hydration. *Cement and Concrete Research* **69**: 105–113.

Didymus JM, Mann S, Benton WJ and Collins IR (1995) Interaction of poly(α , β -aspartate) with octadecylamine monolayers: adsorption behavior and effects on $CaCO_3$ crystallization. *Langmuir* **11**(8): 3130–3136.

Hanehara S and Yamada K (1999) Interaction between cement and chemical admixture from the points of cement hydration, admixture adsorption and paste rheology. *Cement and Concrete Research* **29**(8): 1159–1165.

Hewlett PC (2003) *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th edn. Elsevier Science and Technology, Oxford, UK.

Hirsch C (2005) *Untersuchungen zur Wechselwirkung Zwischen Polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der Frühen Zementhydratation*. PhD thesis, Technische Universität München, Munich, Germany.

Jansen D, Neubauer J, Goetz-Neunhoeffer F, Haerzschel R and Hergeth WD (2012) Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer – calculation of heat flow curves from XRD data. *Cement and Concrete Research* **42**(2): 327–332.

Keller H and Plank J (2013) Mineralisation of $CaCO_3$ in the presence of polycarboxylate comb polymers. *Cement and Concrete Research* **54**: 1–11.

Kreppelt F, Weibel M, Zampini D and Romer M (2002) Influence of solution chemistry on the hydration of polished clinker surfaces – a study of different types of polycarboxylic acid-based admixtures. *Cement and Concrete Research* **32**(2): 187–198.

Lange A and Plank J (2015a) Formation of nano-sized ettringite crystals identified as root cause for cement incompatibility of PCE superplasticizers. In *Nanotechnology in Construction – Proceedings of NICOM5, Chicago, IL, USA* (Sobolev K and Shah SP (eds)). Springer International Publishing, Cham, Switzerland, pp. 55–63.

Lange A and Plank J (2015b) A study on the cement compatibility of PCE superplasticizers. In *Proceedings of the 11th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Ottawa, Canada* (Malhotra VM, Gupta PR and Holland TC (eds)). American Concrete Institute, Farmington Hills, MI, USA, ACI SP-302, pp. 401–414.

Lange A, Hirata T and Plank J (2014) Influence of the HLB value of polycarboxylate superplasticizers on the flow behavior of mortar and concrete. *Cement and Concrete Research* **60**: 45–50.

Perkins R and Palmer C (1999) Solubility of ettringite $(Ca_6[Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26 H_2O)$ at 5–75°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(13/14): 1969–1980.

Pourchet S, Comparet C, Nonat A and Maitresse P (2006) Influence of three types of superplasticizers on tricalcium aluminate hydration in presence of gypsum. In *Proceedings of the 8th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Sorrento, Italy* (Malhotra VM (ed.)). American Concrete Institute, Farmington Hills, MI, USA, ACI SP-239, pp. 151–167.

Rieger J (2007) Precursor structures during crystallization of $CaCO_3$ and control by polyelectrolytes. *PMSE Preprints* **96**: 125–126.

Skoblinkskaya NN, Krasilnikov KG, Nikitina LV and Varlamov VP (1975) Changes in crystal structure of ettringite on

Advances in Cement Research
Volume 28 Issue 5

Impact of different types of polycarboxylate superplasticisers on spontaneous crystallisation of ettringite
Meier, Rinkenburger and Plank

-
- dehydration. 2. *Cement and Concrete Research* **5(5)**: 419–431.
- Struble LJ (1986) Synthesis and characterization of ettringite and related phases. *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, Brazil*, pp. 582–588.
- Taylor HFW (1997) *Cement Chemistry*, 2nd edn. Thomas Telford, London, UK.
- Yilmaz VT and Glasser FP (1989) Influence of sulfonated melamine formaldehyde superplasticizer on cement hydration and microstructure. *Advances in Cement Research* **2(7)**: 111–119.
- Yoshioka K, Tazawa E, Kawai K and Enohata T (2002) Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. *Cement and Concrete Research* **32(10)**: 1507–1513.
- Zingg A, Holzer L, Kaech A *et al.* (2008) The microstructure of dispersed and non-dispersed fresh cement pastes – new insight by cryo-microscopy. *Cement and Concrete Research* **38(4)**: 522–529.

WHAT DO YOU THINK?

To discuss this paper, please submit up to 500 words to the editor at journals@ice.org.uk. Your contribution will be forwarded to the author(s) for a reply and, if considered appropriate by the editorial panel, will be published as a discussion in a future issue of the journal.

5.2.2 Einfluss der Mikrogravitation auf die frühe Ettringit-Kristallisation

***Crystal Growth of $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12 H_2O]_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 2 H_2O$
(Ettringite) Studied Under Microgravity Conditions***

Meier M. R., Rinckenburger A., Plank J.

Journal of Wuhan University of Technology –
Materials Science Edition, **2016**, im Review-Verfahren

(Veröffentlichung #4)

Die Experimente zur Ettringit-Kristallisation unter μg -Bedingungen wurden in den dafür entwickelten Versuchsapparaturen aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen innerhalb eines Zeitfensters von 22 Sekunden durchgeführt (Netto-Kristallisationszeit je Versuch: ~ 10 s). Die Referenzprobe zum Vergleich der Kristalllänge, -breite und -menge sowie des Aspektverhältnisses zwischen 1 g und μg wurde bereits unter 5.2.1.2 beschrieben. Zusammengefasst wurden unter 1 g und ohne Polymerzugabe bei einem pH-Wert von $\sim 12,0$ große Ettringit-Kristalle mit hexagonalem Querschnitt mit einer mittleren Länge von ca. $3,5 \mu\text{m}$ gefunden, die eine Vielzahl an Oberflächendefekten (Ätzgruben, Auf- und Überwachsungen, Risse sowie Stufen) aufwiesen (Abb. 53, links).

Die unter μg kristallisierten Ettringit-Kristalle sind mit Längen von durchschnittlich ca. $2,9 \mu\text{m}$ kleiner im Vergleich zu den Proben unter 1 g und wiesen aufgrund des langsameren Kristallwachstums und der geringeren Größe etwas weniger Oberflächendefekte (v.a. Risse und Ätzgruben) auf (Abb. 53, rechts). Des Weiteren wurde beobachtet, dass der während den Parabelflügen kristallisierte Ettringit entweder einen hexagonalen Querschnitt mit eher abgerundeten Kanten bzw. in einigen Fällen eine annähernd zylindrische Morphologie besitzt. Wie auch bei den Hydratationsversuchen mit Zement unter Schwerelosigkeit (vgl. 5.1.1) wurde unter diesen Bedingungen eine höhere Anzahl an Kristallen gezählt.

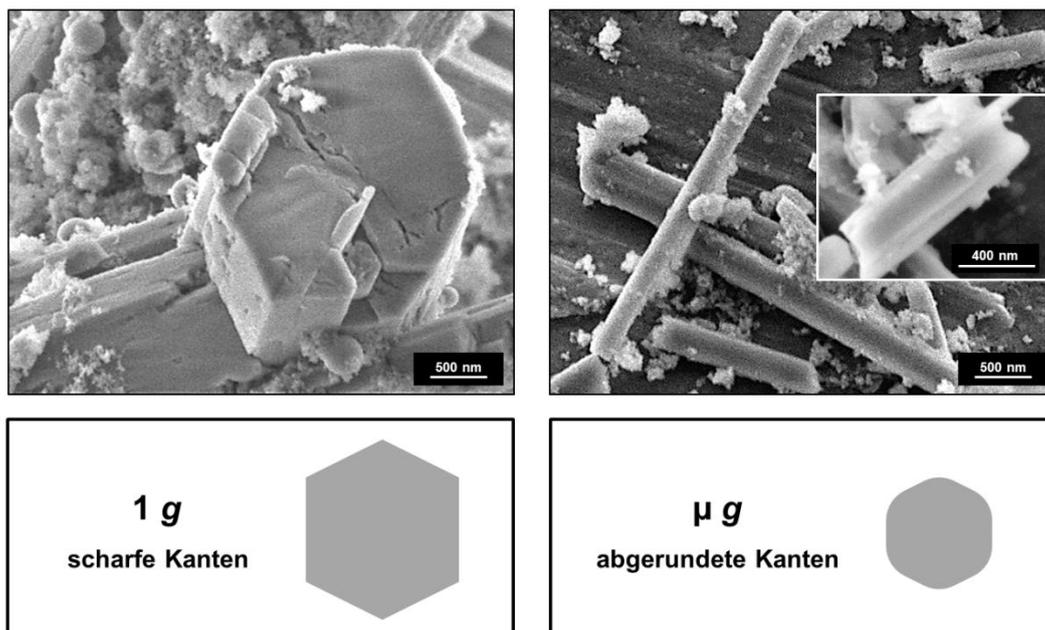


Abb. 53: Vergleich der Ettringit-Morphologie nach Kristallisation für 10 Sekunden aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen unter 1 g (**links**) und unter μg (**rechts**).

Es kann von folgendem Ablauf der Kristallisation auf molekularer Ebene ausgegangen werden: Aufgrund der starken Übersättigung beim Zusammentreffen der beiden Salzlösungen kommt es schlagartig zur Bildung einer Vielzahl an Kristallkeimen durch homogene Nukleation. Unter 1 g werden im Folgenden weitere Ionen als Wachstumsbausteine durch Konvektion und Diffusion zur Grenzschicht zwischen wachsender Kristalloberfläche und Bulk-Lösung transportiert, sodass die Kristalle weiter wachsen (**Abb. 54**, rechts). Dies erfolgt solange, bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen dem chemischen Potenzial der Mutterlauge (hervorgerufen durch die Übersättigung) und dem chemischen Potenzial des wachsenden Kristalls (Energiegewinn durch Anbinden des Ions in die Kristallstruktur) eingestellt hat. In diesem Gleichgewicht zwischen Kristallwachstum und -auflösung entspricht der Ionenstrom hin zur Kristalloberfläche dem Ionenstrom von der Oberfläche weg (vgl. 3.3.2.2; [70]).

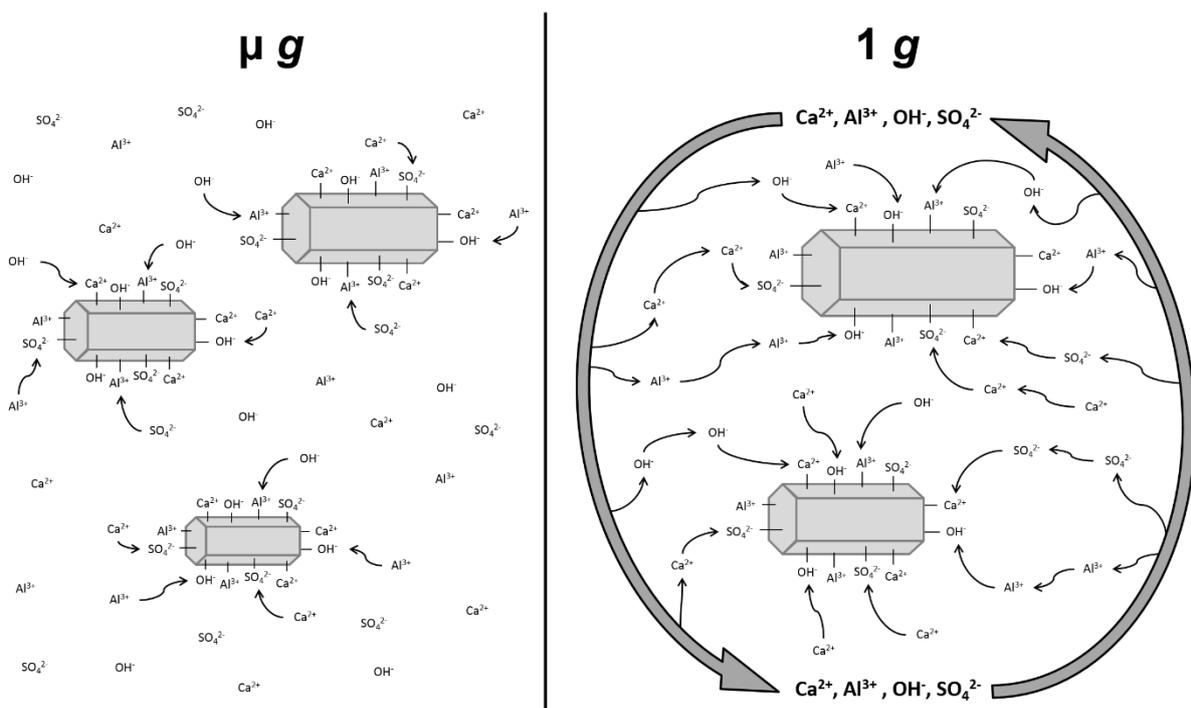


Abb. 54: Modell zum Antransport neuer Ionen zur wachsenden Kristalloberfläche unter μg allein durch Diffusion (**links**) und unter 1 g durch Diffusion sowie Konvektion (**rechts**); dicke graue Pfeile: Ionentransport mittels Konvektion; dünne schwarze Pfeile: Ionentransport mittels Diffusion.

Im Falle des Ettringit-Wachstums unter μg findet zunächst ebenfalls homogene Nukleation aus übersättigter Lösung statt, doch kommt es aufgrund der Abwesenheit der Konvektion unter Schwerelosigkeit zu einer Verlangsamung des Ionen transports aus der Bulk-Lösung zur wachsenden Kristalloberfläche (**Abb. 54**, links). In diesem Fall tragen nur die Ionen in direkter Nachbarschaft zur Oberfläche zum Kristallwachstum bei, sodass die Ionenkonzentration in der Grenzschicht zwischen fester und flüssiger Phase stark abnimmt (vgl. **3.3.4**). Dies führt zwar zu einem stärkeren Konzentrationsgefälle und damit zu einer verstärkten Diffusion der Ionen zur Kristalloberfläche, doch wiegt dieser Prozess den Beitrag der fehlenden Konvektion nicht auf. Es entstehen daher kleinere – und auch mehr – Kristalle, da aufgrund des diffusionslimitierten Ionen transports die Bulk-Lösung für einen längeren Zeitraum übersättigt bleibt und sich mehr Kristallkeime in der Lösung durch homogene Nukleation bilden können. Dieser Effekt ist offenbar für alle Kristalloberflächen gleich, sodass sich das Aspektverhältnis der Ettringit-Kristalle unter μg nicht ändert.

**Crystal Growth of $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Ettringite)
Studied Under Microgravity Conditions**

M. R. Meier, A. Rinkenburger, J. Plank*

*Technische Universität München, Chair for Construction Chemistry, 85747 Garching,
Lichtenbergstraße 4, Germany*

* Corresponding author
Tel.: +49 (0)89 289 13151
Fax.: +49 (0)89 289 13152
E-mail address: sekretariat@bauchemie.ch.tum.de (J. Plank).

Abstract

On parabolic flights the growth of ettringite, $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, a major reaction product of cement with water which forms instantaneously, was crystallized under microgravity conditions and studied. In the experiments, $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions were combined and reacted for 10 s, followed by immediate filtration of the suspension and subsequent quenching with acetone. For the ettringite crystals, the size, aspect ratios, quantity and morphology were determined and the results were compared with those from identical experiments performed under terrestrial gravity.

Under microgravity, generally smaller crystals (1 ~ 2.9 μm) precipitated in larger amount than under normal gravity (1 ~ 3.5 μm). The aspect ratios of the crystals grown under terrestrial or microgravity condition were comparable at ~ 5.6. It is assumed that the reason for the smaller ettringite crystals is the absence of convection leading to more initial nuclei, but slower crystal growth which is diffusion limited. Apparently, no preference relative to the ion transport to the different faces of the crystals exists.

The results contribute to the understanding of the mineralization of inorganic salts under microgravity conditions for which hitherto only a handful of examples were reported.

Key Words:

Crystallization; Ettringite; Microgravity; Morphology; Nucleation

1. Introduction

Cement hydration represents a complex interplay of dissolution, oversaturation and crystallization processes which ultimately result in a solid matrix made up of intergrown crystals. While the reactions occurring during cement hydration take months and even years to complete, the first hydrates form instantaneously, i.e. within seconds after cement has come in contact with water. The most prominent of these initial hydrates is ettringite, $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, a mineral which precipitates immediately (i.e. within ~ 5 s) when cement is mixed with water [1] or from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions [2]. For example, when a saturated solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is poured into a 0.04 mol/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution, then within seconds copious amounts of micrometer sized ettringite needles ($1 \sim 5 \mu\text{m}$) precipitate and crystallization is practically finished after ~ 20 seconds only [3]. This instantaneous crystallization is caused by the extremely low solubility of ettringite in water (solubility product at $\text{pH} \geq 9$: $10^{-44.8}$) [4, 5]. SEM images of such precipitated ettringite reveal a characteristic hexagonal prismatic morphology, often showing numerous surface defects.

The crystal structure of ettringite is columnar, with $\text{Al}(\text{OH})_6$ in the center which is coordinated by CaO_8 polyhedrons situated in the outer sphere of the pillar. This calcium aluminate column is surrounded by stacks of sulfate anions and water molecules [6]. Ettringite exhibits a highly positive surface charge, therefore it presents the main anchoring site for chemical admixtures used in concrete [7].

Several studies have shown that the absence of gravity can dramatically impact the crystallization process. For example, because of the absence of convection crystal growth is decelerated [8] and no preference for the ion transport to the different crystal faces exists, thus resulting in more uniform crystals possessing a more homogeneous particle size distribution [9, 10]. Furthermore, crystals grown under microgravity were found to show less defects in their crystal structure and on their surface [11]. This effect is not only owed to the lack of convection, but also to the non-occurrence of sedimentation which allows more uniform crystal growth in all directions [12]. To summarize, crystallization under microgravity condition is the result of a diffusion controlled process and produces more regular crystals.

So far, most experiments on crystallization under microgravity were focused on proteins with the goal to achieve larger, defect-free crystals for structural analysis [8, 11, 12]. *DeLucas et al.* [11] report about 39 US Space Shuttle Missions where proteins have been found to form larger crystals. Also, *Kundrot et al.* [12] report that the crystal structures of more than 200 proteins could be determined from large and essentially defect-free crystals grown under 0 g conditions. In spite of these successes, surprisingly only a very limited number of inorganic minerals has been studied including sodium chloride [13] and calcium phosphates [14-16]. For example, some of the NaCl crystals grown onboard the ISS exhibited the unusual morphology of 2 D disks which differ completely from the well-known cubic shape of NaCl crystals. Whereas other characteristic properties like cell parameters and the general lattice structure of NaCl remained unchanged under zero gravity [13]. On manned space missions, demineralization of the human bones represents a severe problem. For this purpose, the crystal growth of hydroxyapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ being the main mineral in bones, was investigated in several zero g experiments [10, 14-16]. The results suggest that the slower crystal growth under zero gravity promotes the formation of octacalcium phosphate, a novel metastable calcium phosphate phase which appears to be responsible for the osteoporosis problem which often beleaguers former astronauts [15].

Etringite presents a key mineral phase of early cement hydration, because it provides the main anchoring site for chemical admixtures on cement and enables them to become effective [7]. Earlier work on ettringite crystallization has shown that its morphology is highly dependent on the environmental conditions. For example, *Götz-Neunhöffer et al.* [17] revealed a strong dependence of the aspect ratio of ettringite crystals from the solution pH. At pH = 9.5, long needles (aspect ratio 20) were observed while at high pH values ettringite forms more stocky crystals (for example, at pH = 12.5 the aspect ratio was 4.5). Similarly, it has been found that superplasticizers can greatly impact the morphology of ettringite. As such, polycondensates generally lead to significantly shorter crystals [18] while the effect of polycarboxylate superplasticizers differs with their chemical composition [19]. For example, methacrylate ester (MPEG) - based PCEs can reduce the length of ettringite crystals formed after ~ 10 min of cement hydration to 600 - 900 nm while in the presence of isoprenol ether (IPEG) - based PCEs, the length of the ettringite crystals remains unchanged at ~ 2 μm [1]. All this suggests that ettringite crystallization is highly sensitive to environmental conditions.

The aim of this study was to determine the influence of microgravity (μg) on the crystal growth of ettringite. Crystallization was studied in a pristine system resulting from combined solutions of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ at $\text{pH} = 12.0$ after ~ 10 s of crystallization time. The μg experiments were carried out on parabolic flights and their results were compared with those performed under terrestrial gravity in the laboratories of TU München. A suitable test protocol was developed which allowed manual performance of the experiments during the flight. All samples were analyzed via X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) to compare size, aspect ratio, quantity and morphology of crystals obtained under $1 g$ and μg conditions. From the experiments it was hoped to broaden the understanding of inorganic salt crystallization under microgravity conditions in general and of ettringite, a key phase in early cement hydration, in particular.

2. Materials and Methods

2.1 Chemicals

Calcium hydroxide, acetone $> 99.9\%$ (both from Merck KGaA, Darmstadt / Germany) and aluminum sulfate, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO / USA) were used as is. Deionized water was obtained from a BarnsteadTM NanopureTM Diamond device (Werner Reinstwassersysteme, Leverkusen, Germany).

2.2 Experimental procedures

2.2.1 Parabolic flight sequence

The microgravity experiments were conducted during a parabolic flight campaign in October 2014 sponsored by *Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt* (DLR), Cologne. For this study, experiments were performed on a total of 6 parabolas onboard a modified Airbus A-300 aircraft. The trajectory during one parabola is exhibited in **Figure 1**. The airplane flies horizontally at an altitude of 6,100 m and then within ~ 24 seconds ascends to $\sim 9,000$ m. During this period, hypergravity ($\sim 1.8 g$) exists. After reaching an ascending angle of 47° , the plane floats for ~ 22 seconds and performs a parabola whereby μg exists in the cabin. Upon descending, at an inclination angle of 42° the airplane accelerates strongly and within 22 sec. pulls out of the parabola (gravity in the cabin $1.8 g$) until a horizontal position is attained again.

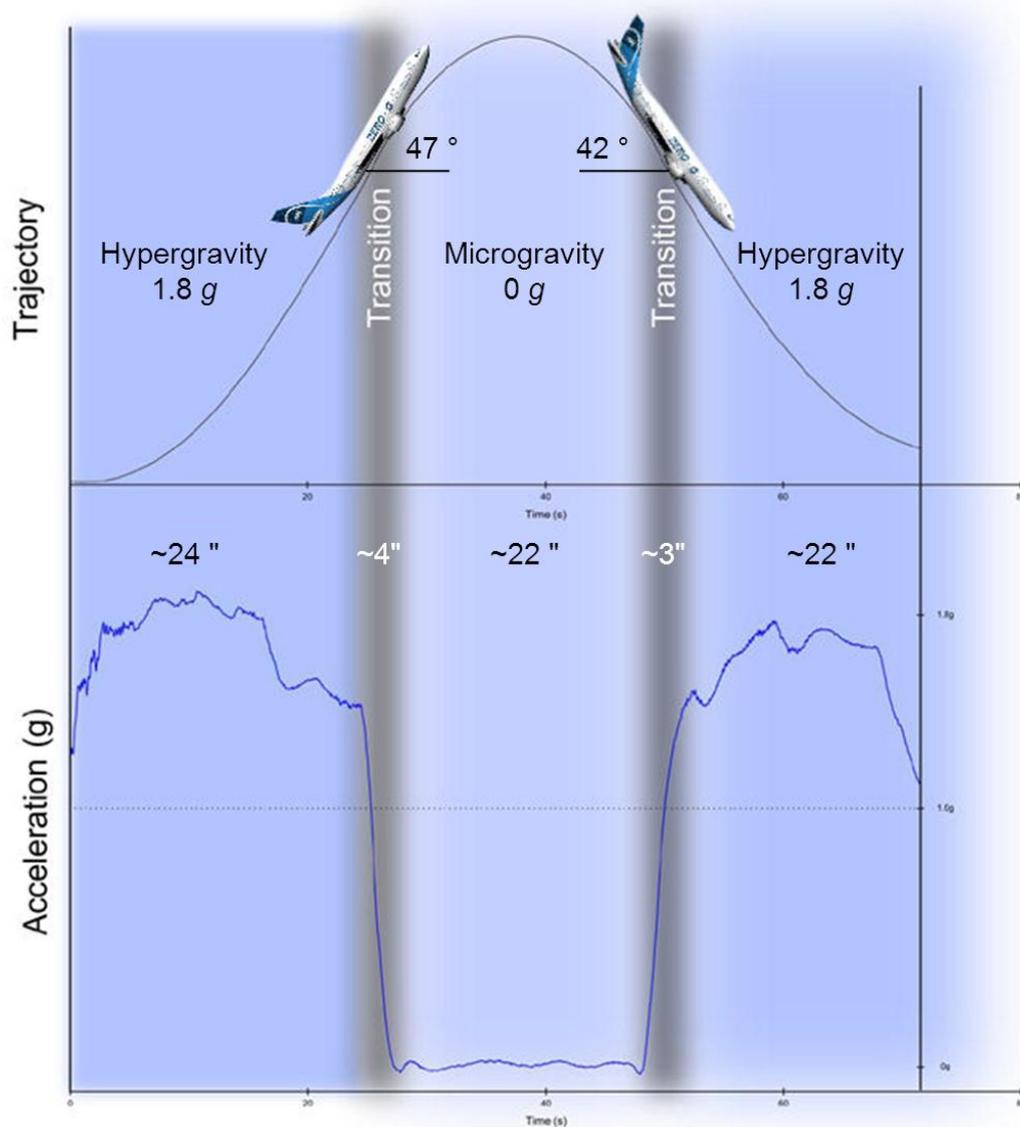


Figure 1: Trajectory performed by the aircraft (top) and acceleration (bottom) during one parabola; illustration: courtesy of NOVESPACE, Paris, France.

2.3.2. Conducting the experiment onboard

The synthesis of ettringite via precipitation from aqueous $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions was based on a description by *L. Struble* [2]. It was modified to suit the conditions onboard the parabolic flights. The entire setup is shown in **Figure 2**. It consists of three syringes (BD Discardit II 20 mL, Becton Dickinson, Franklin Lakes, New Jersey, USA) connected to a three-way valve. Syringe #1 was used as reactor. Between syringe #1 and the three-way valve, a syringe filter (GD/X GMF, GE Healthcare, Little Chalfont, UK) possessing a glass fiber

membrane with a pore size of 0.4 - 0.45 μm was installed to retain the ettringite crystals. Prior to the flight, syringe #1 was loaded with 1 mL of aluminum sulfate solution (concentration 26 g / L, corr. to 0.04 mol / L). Moreover, syringe #2 was charged with 13 mL (dead volume included) of a saturated calcium hydroxide solution (concentration 1.6 g / L, or 0.02 mol / L) whereas syringe #3 contained 10 mL of acetone. The dead volume (~ 3 mL in total from hoses, three-way valve and syringe filter) was minimized by keeping the lengths of the connecting hoses as short as possible.

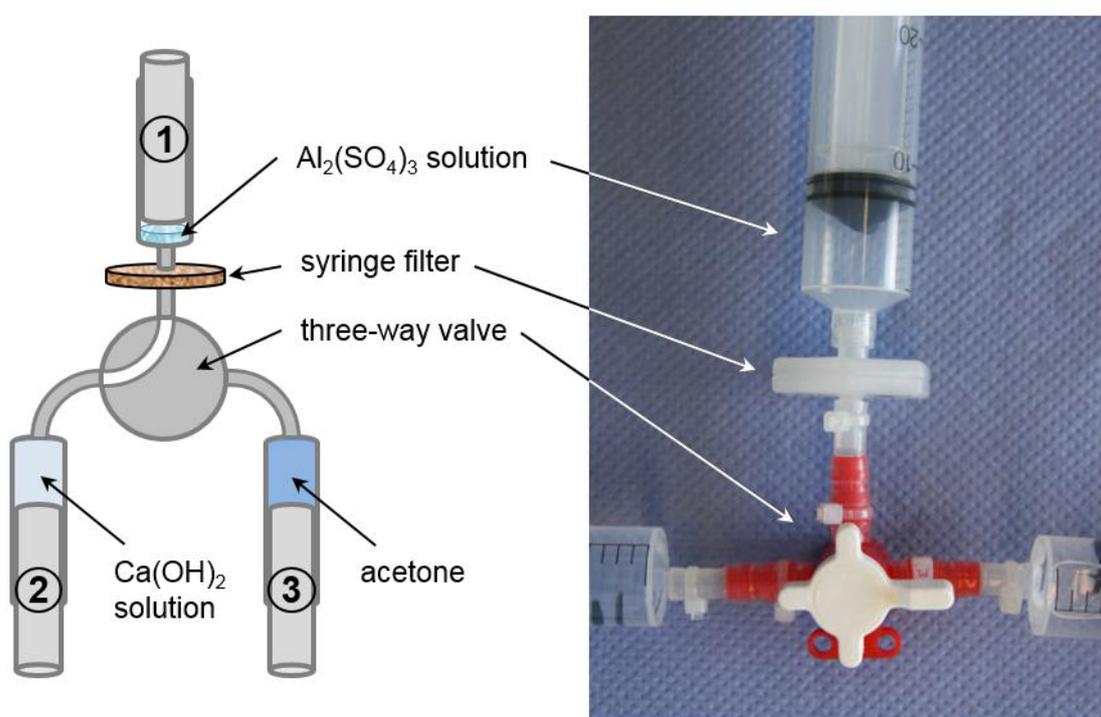


Figure 2: Experimental device used to perform the ettringite crystallization experiments.

Ettringite crystallization was initiated at the pilot's command "injection" (beginning of the μg period) by feeding the calcium hydroxide solution into syringe #1 holding the $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution which immediately became opaque as a result of ettringite precipitation. After a reaction time of 10 seconds and homogenization by slight shaking, the ettringite crystals were separated via filtration at syringe #1 and the three-way valve was switched to allow injection of acetone into syringe #1. The entire procedure is illustrated in **Figure 3**. Note that disturbance of the system which is unavoidable during injection of the liquid and

homogenization was limited to 1 - 2 seconds only, to allow crystal growth essentially under non-disturbed conditions. The experimental procedure had to be finished before hypergravity commenced (overall microgravity period: 22 seconds). For accurate timing and recording of observations, a second experimenter seconded the main experimenter operating the valves. Each experiment was repeated three times to check repeatability of the results.

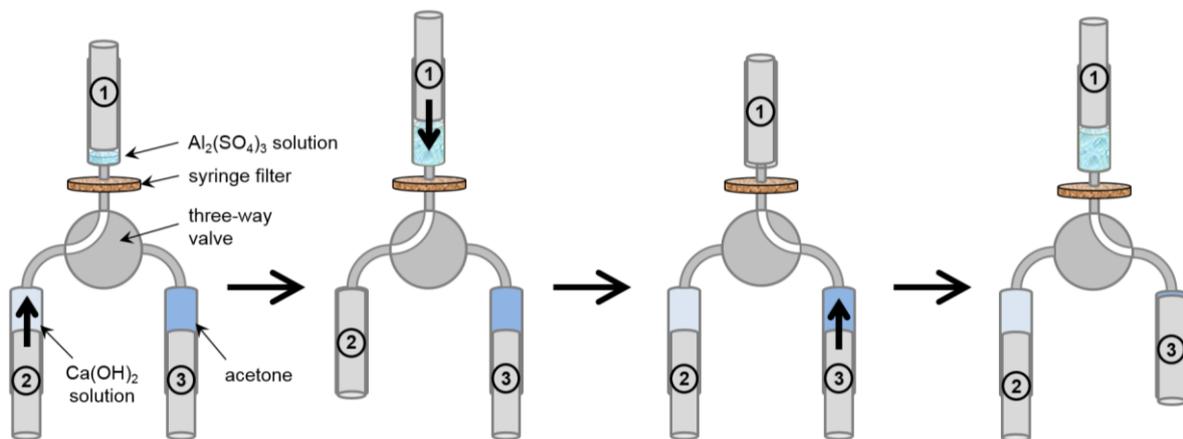


Figure 3: Illustration of the experimental procedure performed to precipitate ettringite from $\text{Ca(OH)}_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions; total operating time: 22 seconds.

To avoid any spillage the experimental setup shown in **Figure 2** was enclosed in PE zip-lock bags containing 20 g of a superabsorbent polymer. Furthermore, to prevent the device from free floating during the μg period, the zip-lock bags had to be tied to boxes via cords.

2.3.3. Comparative experiments at 1 g

Experiments identical to those under μg conditions (injection & homogenization, 10 seconds reaction time, filtration and flushing with acetone) were performed in our laboratory. There, each experiment was also repeated three times. Prior to the μg flights, experiments were performed at 1 g to check whether variations of a few seconds in the reaction time influence the crystal growth. It was found that between 10 and 30 seconds the morphology and amount of the ettringite crystals did not change, whereas after 1 minute of reaction time an increase of

the crystal size was observed. This result was confirmed on selected experiments during the parabolic flights where after a reaction time of 15 sec instead of 10 sec, no differences between the crystals (morphology, size and quantity) were detected.

2.3.4. Post-flight treatment

Immediately after the flight, the ettringite crystals dispersed in acetone were recovered in the laboratory of NOVESPACE, Bordeaux (~ 4 hours after performing the experiment). The acetone holding the precipitate was removed from the syringe and centrifuged (Biofuge prima R, Heraeus, Hanau / Germany) for 10 minutes at 8,500 rpm. The centrifugate was then dried overnight at 40 °C in an oven. The acetone-dry ettringite samples were stored in centrifuge tubes and transported to the laboratory in Munich where they were analysed within one week.

2.4. Analysis of samples

2.4.1. SEM imaging

This technique was applied to determine the morphology, crystal size and amount of ettringite formed. From each experiment, at least five different samples were looked at to ensure that only representative images were evaluated. Generally, images were captured at magnifications of 5,000 x, 10,000 x, 20,000 x and 40,000 x. For comparison of the amount of ettringite formed at μ g and 1 g, representative images were taken at a magnification of 10,000 x, and the amount of ettringite formed at 1 g was set as 100 % (reference).

2.4.2. X-ray diffraction

Samples were analyzed in the range of 5 - 70 ° 2 θ using a Bruker AXS D8 Advance instrument (Bruker, Karlsruhe, Germany) with *Bragg-Brentano* geometry and Cu K α source (30 kV, 35 mA).

3. Results and Discussion

The precipitate from the combine of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions obtained under 1 g was analyzed at first via RAMAN spectroscopy ($\lambda = 514 \text{ nm}$, Renishaw Series 1000 spectrometer equipped with a 50x objective and a 2.41 eV Ar - laser). From this measurement, formation of ettringite and gypsum even after the short reaction time of 10 seconds only was proven (**Figure 4**). Other products such as e.g. $\text{Al}(\text{OH})_3$ were not detected in the precipitate.

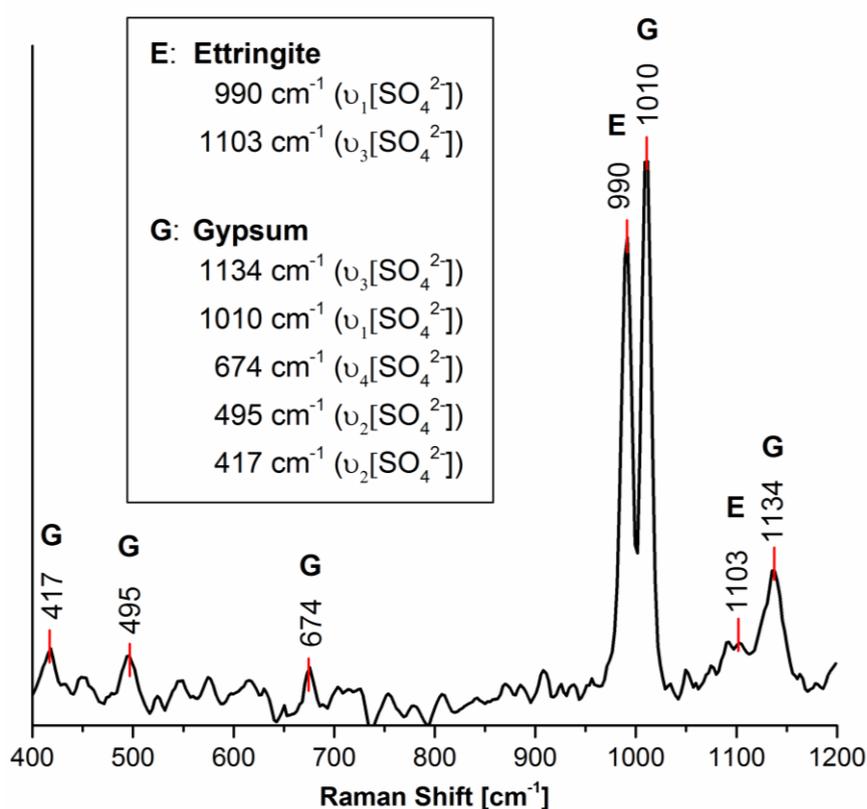


Figure 4: RAMAN spectrum of the precipitate obtained from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions after 10 s at 1 g and the characteristic band positions [cm^{-1}] of sulfate in ettringite and gypsum [20].

Also, the XRD diagrams revealed that in all samples ettringite was present (**Figure 5**). Furthermore, a large amount of gypsum was found. Occurrence of gypsum precipitate was explained by a separate experiment whereby acetone was pumped into the liquid contained in the dead volume of the valve, resulting in strong precipitation of gypsum. Besides ettringite and gypsum, no other crystalline phases were detected.

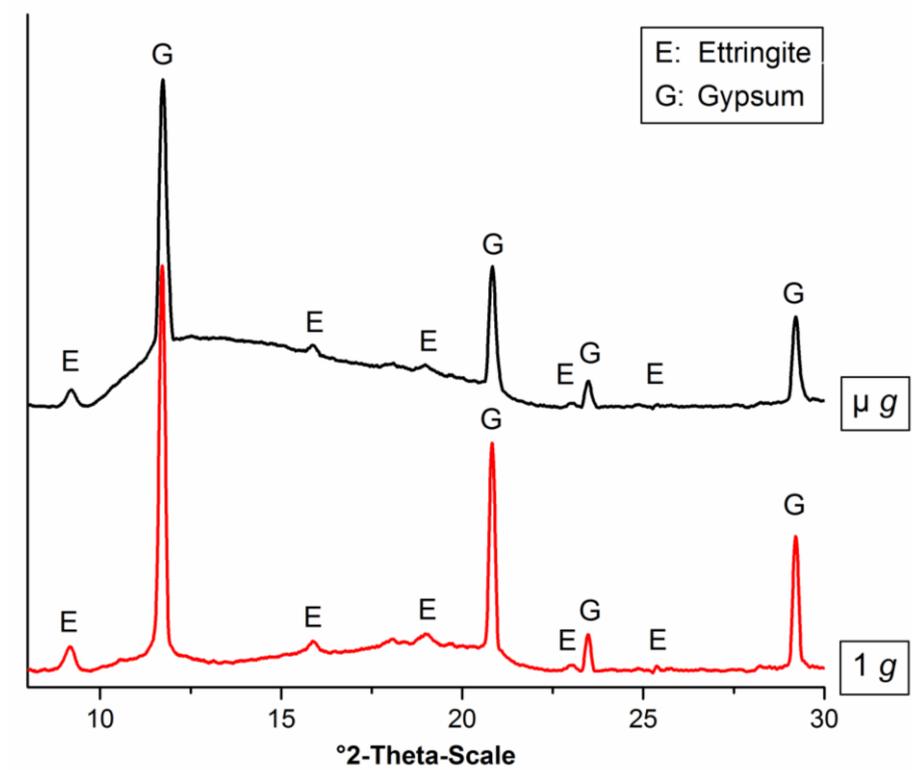
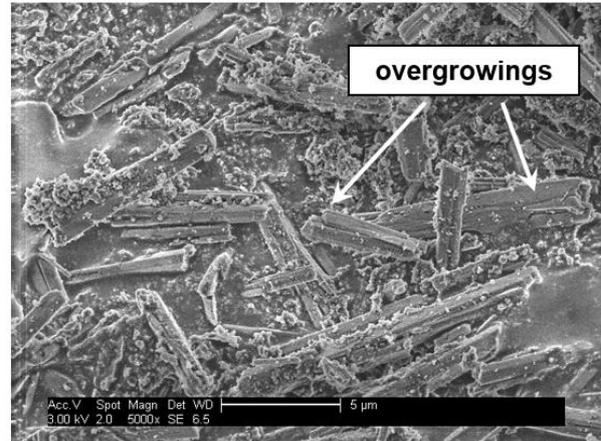
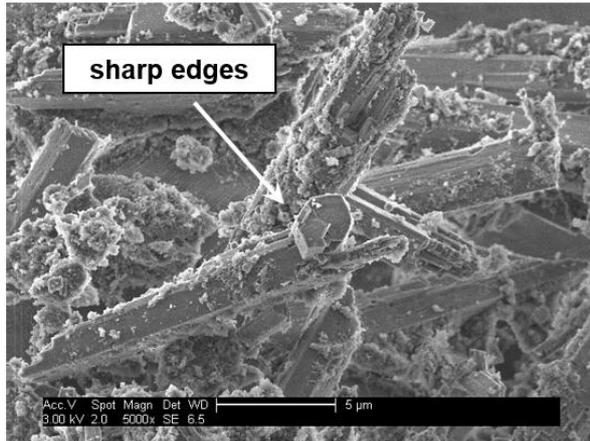


Figure 5: X-ray diffractograms of the precipitate obtained from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions after 10 s at 1 g and μg , respectively.

SEM imaging revealed that under terrestrial conditions, large ettringite crystals are formed within 10 seconds of reaction time. They exhibit the typical hexagonal prismatic morphology and their lengths are in the range of several μm . Furthermore, multiple defects, including etch pits, steps and overgrowing can be observed on their crystal surfaces (**Figure 6**). Generally, etch pits indicate that during the crystallization the growth conditions have changed to a dissolution regime while overgrowings might be explained by separate precipitations in this highly oversaturated system where abundant nuclei for crystallization are present.

Ettringite crystallized at 1 g

magnification: 5,000 x



magnification: 20,000 x

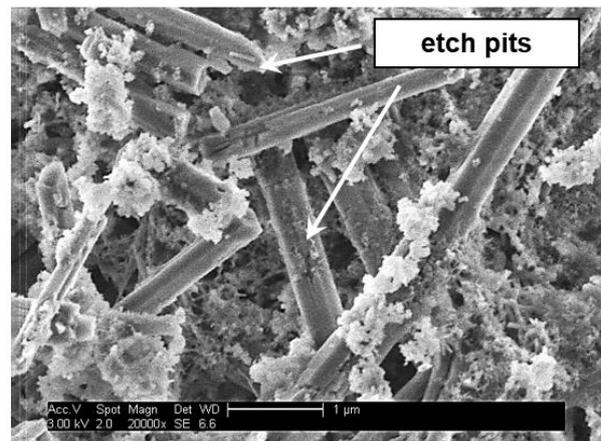
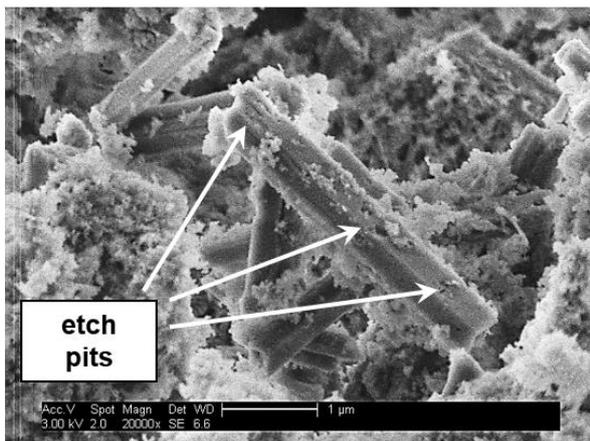
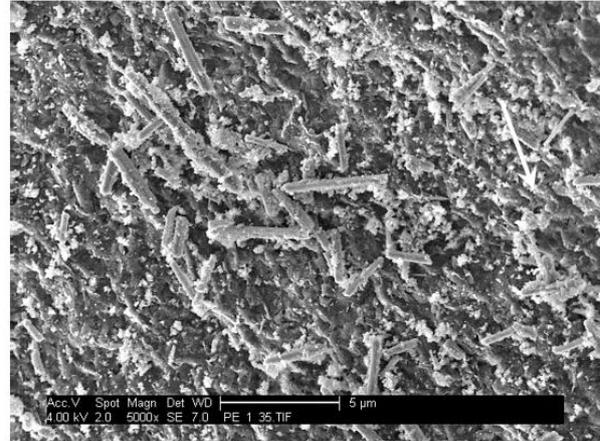
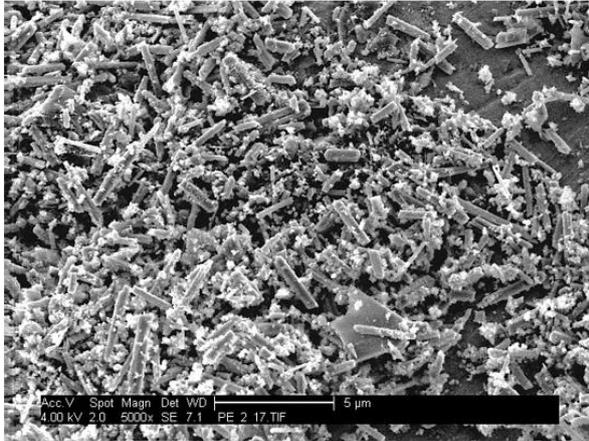


Figure 6: SEM images of ettringite crystals obtained from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions (pH ~ 12.0) after 10 s of crystallization under terrestrial gravity.

Ettringite crystallized at μg

magnification: 5,000 x



magnification: 20,000 x

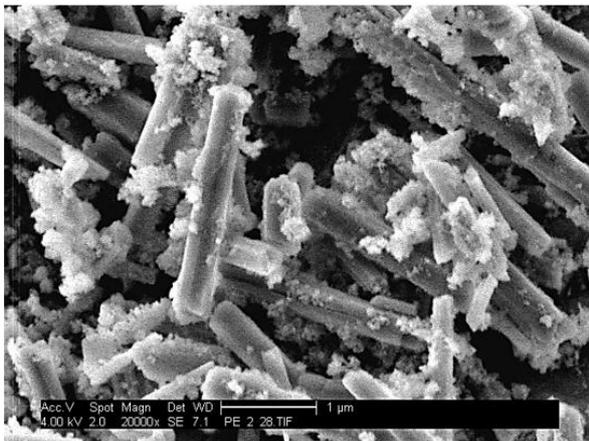


Figure 7: SEM images of ettringite crystals obtained from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions (pH \sim 12.0) after 10 s of crystallization under microgravity conditions.

Contrary to this, the ettringite crystals precipitated at μg condition are considerably smaller and therefore exhibit much fewer defects on their surfaces (**Figure 7**). The observation of a smaller crystal size was surprising because in earlier literature, mostly larger crystals have been reported for proteins [11] or simple inorganic salts [21]. So far, the formation of smaller crystals under 0 g was found only in experiments performed at ISS for hydroxy apatite [16], and for CaCO_3 [10] and silica spheres [22] grown during parabolic flights. The reason for these differences could be a much slower crystal growth due to the absence of convection in combination with the very short time period for the crystallization (\sim 10 seconds only).

Furthermore, it was observed that most crystals did not exhibit the sharp edges (**Figure 8**, left) which are characteristic for terrestrially grown ettringite, but instead developed a more round shape (**Figure 8**, right). Also, fewer surface defects were detected for the μg samples. All ettringite crystals were covered with other mineral precipitates resulting from the injection of acetone. Some were identified as gypsum, also because of the appearance as twin crystals which are characteristic for gypsum.

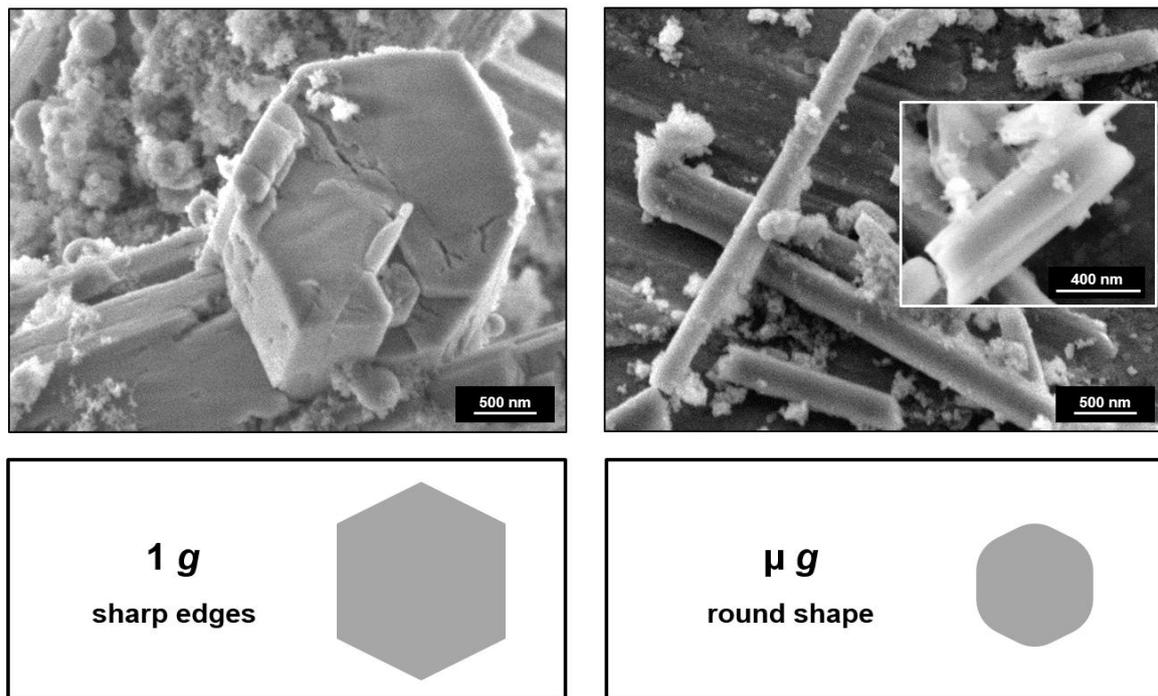


Figure 8: Detail SEM images showing the characteristic habitus of ettringite crystals obtained under $1 g$ (left) and μg (right) conditions (top), and schematic illustration of characteristic cross section and typical diameter of the crystals (bottom) (magnification: 20,000 x).

Analysis of the crystal size of precipitated ettringite performed via SEM imaging (about 250 crystals evaluated) revealed that the average crystal lengths as well as the diameters had decreased statistically significantly (in some cases by up to 90 %) when the mineral was precipitated under microgravity (**Fig. 9**). For the aspect ratio (~ 5.6), however, no statistically significant difference between both conditions was found (**Fig. 10**, left). Statistical significance of the results was proven by performing two-tailed T-tests for independent samples using a significance level of 5 % for crystal length, diameter and aspect ratio.

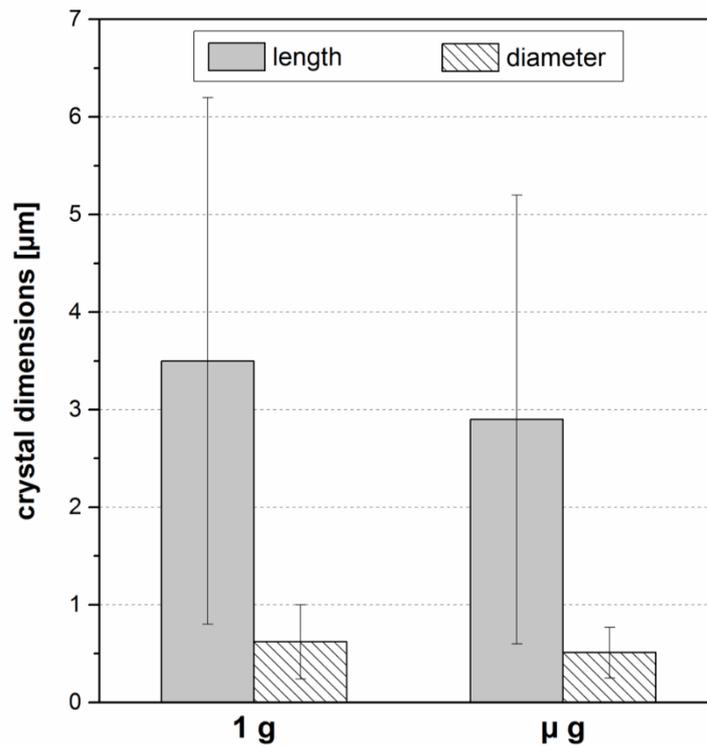


Figure 9: Average length and diameter of ettringite crystals obtained from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions after 10 s at 1 g and μg .

Furthermore, it was observed that in all samples (1 g and μg) the size distribution of the crystals was very broad. This effect is characteristic for extremely oversaturated solutions and the resulting flash precipitation. For example, the lengths of the ettringite crystals obtained from μg experiments varied between 0.6 and 5.2 μm . A quantitative analysis of SEM images reveals that the average number of ettringite crystals formed under microgravity conditions was slightly higher as under terrestrial gravity and differed statistically significant when a significance level of 25% was chosen (**Fig. 10**, right). This allows to conclude that under microgravity conditions more yet smaller ettringite crystals are formed with slightly different morphology and fewer surface defects, yet their aspect ratio is the same as for crystals grown under normal gravity.

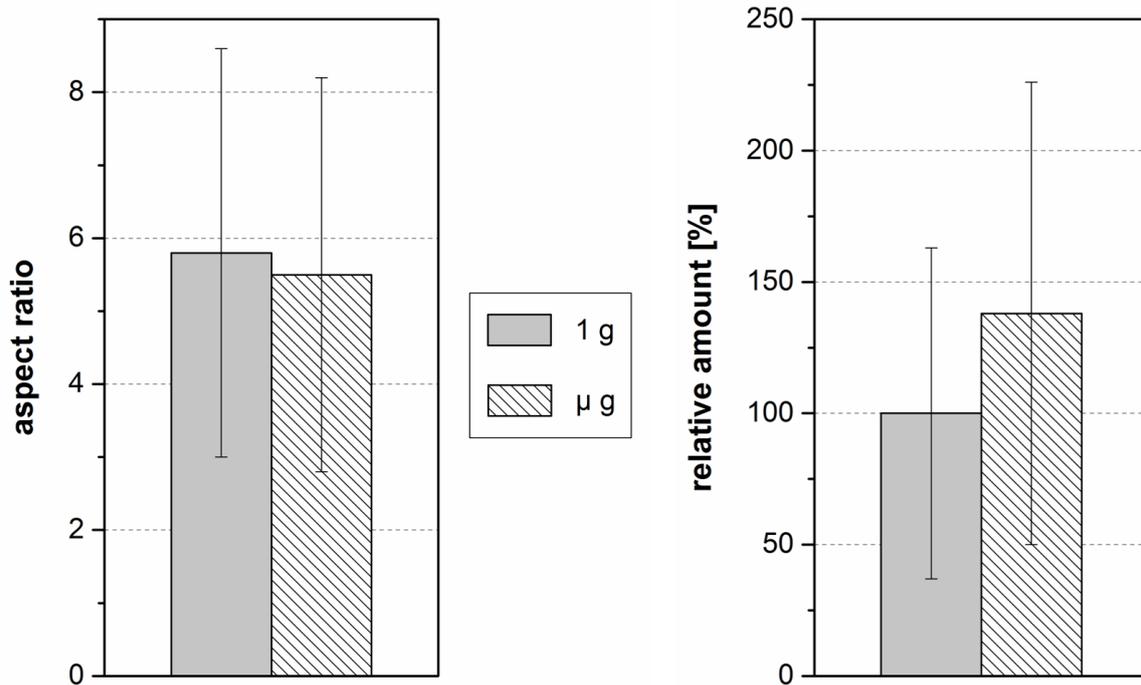


Figure 10: Average aspect ratios and amounts of ettringite crystals obtained from combined $\text{Ca(OH)}_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions after 10 s at 1 g and μ g; note that 100 % corresponds to the amount of ettringite formed at 1 g.

The generally smaller size of the ettringite crystals observed under microgravity conditions can be explained by the altered transport of ions to the crystal surfaces. Resulting from the absence of convection at μ g, the ion transport is facilitated by diffusion only, with the consequence that the supply rate is much less than under normal gravity [8, 10, 12, 14, 22]. In this case, only the ions present in direct vicinity to the nucleus contribute to its growth. Thus, ettringite crystals grown in microgravity are slightly smaller than crystals formed at 1 g. The absence of convection also explains the higher number, yet smaller size of the crystals obtained at μ g: There, more nuclei are formed because when the supply of ions to the very first nuclei is slow, then the bulk solution remains oversaturated for a longer period of time. According to common theories on nucleation and crystallization [23-26], this effect leads to an enhanced homogeneous nucleation in the bulk solution. **Figure 11** schematically illustrates this difference.

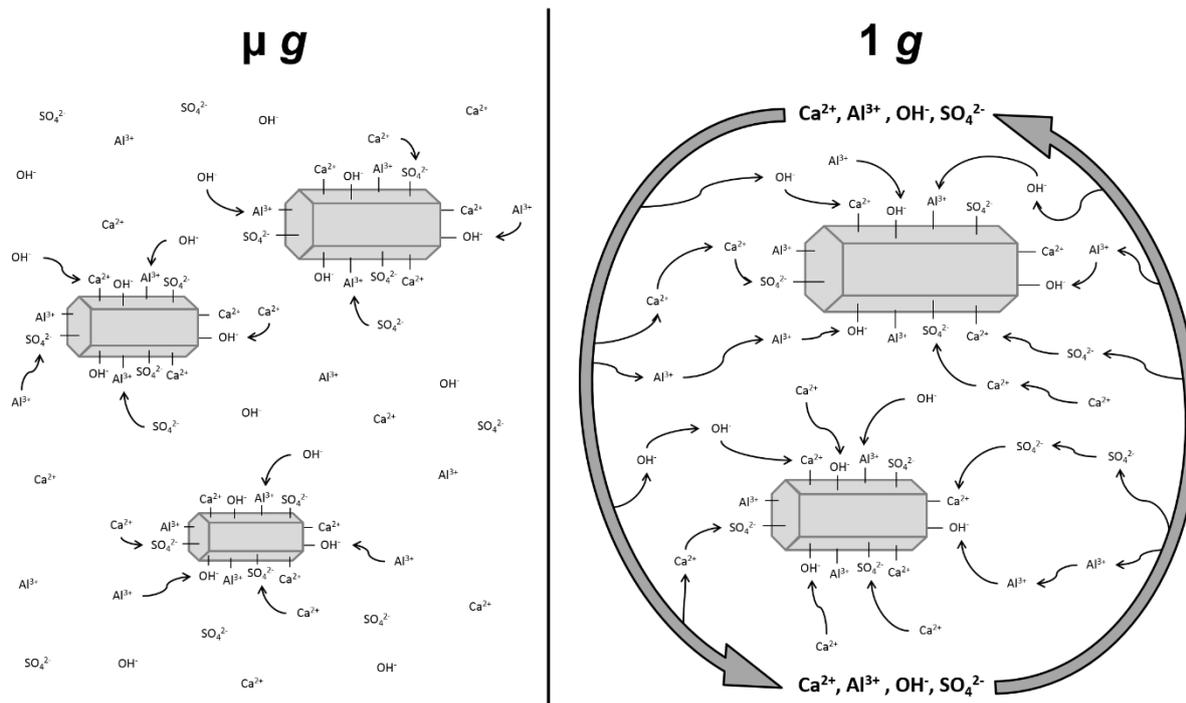


Figure 11: Schematic illustration of the gravity-dependent ion transport to the surfaces of an ettringite nucleus: under μg , transport occurs only via diffusion (left); while under $1 g$, a combined transport of ions via diffusion and convection occurs (right).

Apparently, the effects caused by the absence of convection affect all crystal faces equally. Therefore, the aspect ratios remain constant. This allows to conclude that in the case of ettringite, no preference relative to the affinity of ions to the different faces of the crystal exists.

4. Conclusion

In this study, the crystallization of ettringite over a period of 10 seconds in the presence and absence of gravity was looked at. The ettringite crystals were obtained via flash precipitation from a combine of $Ca(OH)_2$ and $Al_2(SO_4)_3$ solutions at $pH \sim 12.0$. Under terrestrial gravity, few but large crystals (average length $\sim 3.5 \mu m$) form which exhibit numerous surface defects.

Under microgravity conditions, however, the size of the ettringite crystals is generally smaller (average length $\sim 2.9 \mu\text{m}$) which is caused by the absence of convection and a concomitant deceleration of the crystal growth. Under such conditions, crystal growth essentially is diffusion limited. Moreover, it was found that no preference for the ions to assemble on the different faces of the ettringite crystal exists. This conclusion was derived from the observation that the aspect ratio of crystals formed under μg and $1 g$ are comparable.

The results presented here add another example to the very short list of inorganics whose mineralization has been studied under microgravity. Furthermore, they bear significance for the use of chemical admixtures such as e.g. superplasticizers in potential future space projects using crystallizing binders such as Portland cement for construction there. The effect that under μg , more yet smaller ettringite crystals are formed translates directly into higher admixture dosages, because a higher surface area needs to be covered via adsorption of these admixtures. The findings also suggest that in future experiments, the crystal growth of ettringite should be studied in the presence of chemical admixtures such as e.g. PCE superplasticizers which can act as morphological catalyst for ettringite.

5. Acknowledgement

The authors are most grateful to DLR for sponsoring the parabolic flight campaign in October 2014 which allowed them to perform these experiments. In this respect, the support received from Dr. Ulrike Friedrich and Dr. Rainer Forke is especially acknowledged. Our thanks also go to Frédéric Gai from NOVESPACE, Bordeaux whose advice on the experimental design with respect to feasibility on the aircraft was invaluable.

6. References

- [1] Lange A, Plank J. Formation of Nano-Sized Ettringite Crystals Identified as Root Cause for Cement Incompatibility of PCE Superplasticizers. *in: Nanotechnology in Construction – Proceedings of NICOM5, (Eds: Sobolev K, Shah SP), Chicago, 2015: 55*
- [2] Struble LJ. Synthesis and Characterization of Ettringite and Related Phases. *8th International Congress on the Chemistry of Cement, 1986, 6: 582*

- [3] Lange A, Plank J., A Study on the Cement Compatibility of PCE Superplasticizers. *in: 11th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Proceedings)*, (Eds: Malhotra VM, Gupta PR, Holland TC), ACI, Ottawa, 2015: 401
- [4] Skoblinskaya NN, Krasilnikov KG, Nikitina LV, *et al.* Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 2. *Cem. Concr. Res.*, 1975, 5: 419
- [5] Perkins R, Palmer C. Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$) at 5-75 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63: 1969
- [6] Wells AF. *Structural Inorganic Chemistry. 5th ed.*, Oxford University Press, Oxford, 1984
- [7] Yoshioka K, Tazawa E, Kawai K, *et al.* Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals. *Cem. Concr. Res.*, 2002, 32: 1507
- [8] McPherson A. Virus and Protein Crystal-Growth on Earth and in Microgravity. *J. Phys. D Appl. Phys.*, 1993, 26: 104
- [9] Zhou YF, Li XY, Bai SQ, *et al.* Comparison of space- and ground-grown $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ thermoelectric crystals. *J. Cryst. Growth*, 2010, 312: 775
- [10] Liu XY. Effect of microgravity on Ca mineral crystallization and implications for osteoporosis in space. *Appl. Phys. Lett.*, 2001, 79: 3539
- [11] DeLucas LJ, Moore KM, Long MM, *et al.* Protein crystal growth in space, past and future. *J. Cryst. Growth*, 2002, 237: 1646
- [12] Kundrot CE, Judge RA, Pusey ML, *et al.* Microgravity and Macromolecular Crystallography. *Cryst. Growth Des.*, 2001, 1: 87
- [13] Fontana P, Schefer J, Pettit D. Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity. *J. Cryst. Growth*, 2011, 324: 207
- [14] Lundager Madsen HE, Christensson F, Polyak LE, *et al.* Calcium phosphate crystallization under terrestrial and microgravity conditions. *J. Cryst. Growth*, 1995, 152: 191

- [15] Lundager Madsen HE, Christensson F, Chernov AA, *et al.* Crystallization of calcium phosphate in microgravity. *Adv. Space Res.*, 1995, 16: 65
- [16] Sinha A, Gupta AK, Pramanick AK, *et al.* Mimicking biomineralization under microgravity, *Mat. Sci. Eng. C*, 2009, 29: 779
- [17] Goetz-Neunhoeffler F, Neubauer J, Schwesig P. Mineralogical characteristics of Ettringites synthesized from solutions and suspensions, *Cem. Concr. Res.*, 2006, 36: 65
- [18] Hirsch C. Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation, *PhD-Thesis, Tech. Univ. München*, 2005
- [19] Dalas F, Pourchet S, Rinaldi D, *et al.* Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C₃A–CaSO₄ hydration. *Cem. Concr. Res.*, 2015, 69: 105
- [20] Black L. Raman spectroscopy of cementitious materials. *Spectrosc. Prop. Inorg. Organomet. Compd.*, 2009, 40: 72
- [21] Frates RA, Nelson DJ, Friedrich C, *et al.* Formation of Inorganic Precipitates in Microgravity on the STS-40, *Proceedings of the Oklahoma Academy of Science*, 1996, 76: 75
- [22] Okubo T, Tsuchida A, Okuda T, *et al.* Kinetic analyses of colloidal crystallization in microgravity – aircraft experiments. *Coll. Surf. A Physiochem. Eng. Asp.*, 1999, 153: 515
- [23] Frenkel J. A General Theory of Heterophase Fluctuations and Pretransition Phenomena. *J. Chem. Phys.*, 1939, 7: 538
- [24] Zeldovich JB. On the theory of new phase formation: cavitation, *Acta Physicochim. URSR*, 1943, 18: 1
- [25] Vekilov PG. Nucleation. *Cryst. Growth Des.*, 2010, 10: 5007
- [26] Vekilov PG. The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution, *Nanoscale* 2010, 2: 2346

5.2.3 Einfluss der Mikrogravitation auf die frühe Ettringit-Kristallisation unter Anwesenheit verschiedener PCE-Fließmittel

*Crystal Growth of $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12 H_2O]_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 2 H_2O$
(Ettringite) Under Microgravity: On the Impact of Anionicity of
Polycarboxylate Comb Polymers*

Meier M. R., Plank J.

Journal of Crystal Growth, **2016**, im Druck

(Veröffentlichung #3)

Als Weiterführung der Versuche hinsichtlich des Einflusses von anionischen Polymeren sowie Mikrogravitation auf das Kristallwachstum von Ettringit wurde in einem nächsten Schritt die Kombination dieser beiden Effekte auf die Ettringit-Kristallisation untersucht. Hierfür wurden die gleichen Versuchsbedingungen und -vorrichtungen verwendet, wie in den Kapiteln zuvor beschrieben. Als Polycarboxylate wurden wiederum die drei MPEG-basierten Polymere 45PC2, 45PC6 und 45PC10 mit – in dieser Reihenfolge – steigender anionischer Ladungsmenge verwendet. Darüber hinaus wurde das Kristallwachstum noch in Anwesenheit des MPEG-Polymers 25PC3 (mit einer kürzeren Seitenkette) sowie des IPEG-PCEs 52PC8 untersucht, welches sich sowohl bezüglich der Seitenkettenlänge als auch bezüglich der chemischen Zusammensetzung von den anderen Polymeren unterscheidet.

Wie unter **5.2.1.2** bereits dargelegt, wird das Ettringit-Wachstum unter 1 g durch die Gegenwart aller PCE-Polymere inhibiert, sodass allgemein kleinere (Länge und Durchmesser) Kristalle beobachtet wurden. Das Ausmaß dieses Effektes korreliert dabei mit der anionischen Ladungsmenge der Polymere (innerhalb einer Polymerreihe mit gleicher Molekülstruktur), doch wirken sich darüber hinaus auch die Seitenkettenlänge und die Molekülstruktur aus. Vor allem eine hohe Anionizität der Polymere führt dabei zu einer stärkeren Adsorption auf den positiv geladenen Kristalloberflächen und verlangsamt so das Kristallwachstum vergleichsweise stark, mit der Folge, dass sehr kleine Ettringit-Kristalle entstehen (**Abb. 55**, 1 g). Ist die Affinität der Polymere zur Kristalloberfläche gering, ist dieser Effekt nicht so stark ausgeprägt und die Inhibierung des Wachstums ist geringer.

Die Kombination aus Schwerelosigkeit und der Anwesenheit von PCEs ergibt, dass sich die Effekte gegenseitig ergänzen bzw. verstärken (**Abb. 55**). So ist zwar bei stark adsorbierenden Polymeren, die bereits unter 1 g einen starken Einfluss auf die Ettringit-Kristallisation ausüben, unter μ g keine weitere signifikante Änderung der Kristallgrößen erkennbar („starker PCE-Effekt“; vgl. **Abb. 56**, unten rechts). Im Gegensatz dazu wurde beobachtet, dass in Gegenwart von schwach adsorbierenden Polymeren mit geringer Anionizität, die unter 1 g nur einen schwachen Einfluss auf die Ettringit-Kristallisation ausüben, unter μ g jedoch sehr kleine und eine höhere Anzahl an Kristallen gebildet werden. In diesem Fall scheint der „ μ g-Effekt“ der dominante Einfluss bei der Ettringit-Kristallisation zu sein (**Abb. 56**, oben links).

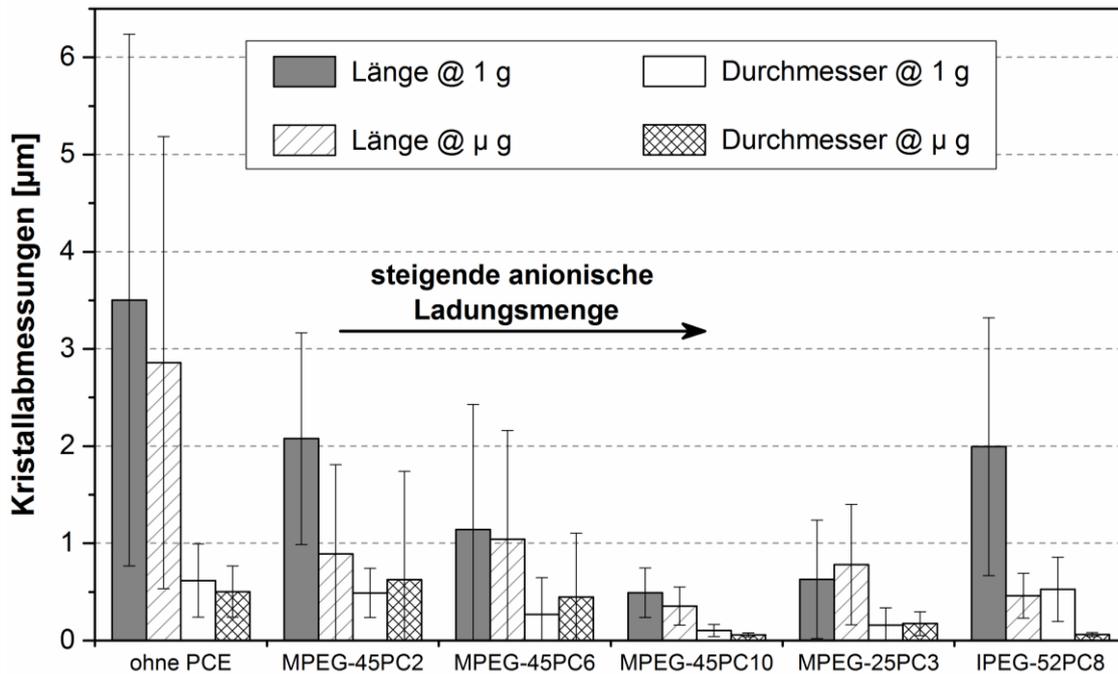


Abb. 55: Vergleich der mittleren Längen und Durchmesser der Ettringit-Kristalle nach Kristallisation für 10 Sekunden aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen in Anwesenheit verschiedener PCE-Fließmittel unter 1 g und μ g.

Im Falle der kombinierten Einflüsse aus PCE-Zugabe und μ g-Bedingungen können beide postulierten Kristallisationsmechanismen (für PCE: vgl. 5.2.1.2; für μ g: vgl. 5.2.2) für sich stehen bleiben und in einem mechanistischen Gesamtmodell zusammengeführt werden (Abb. 56). In beiden Fällen kommt es beim Zusammentreffen der $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen zu einer sehr starken Übersättigung, sodass als Folge davon zu Beginn eine hohe Anzahl an Kristallisationskeimen gebildet wird. Ist nun ein stark adsorbierendes Polymer vorhanden, so schirmt dieses die Kristalloberfläche vor dem Zutritt neuer Ionen aus der Bulk-Lösung ab und es kommt zu einem langsameren Kristallwachstum und einer länger anhaltenden Übersättigung in der Mutterlauge. Aufgrund dessen werden weitere Kristallkeime gebildet und dadurch die Anzahl an Kristallen erhöht („starker PCE-Effekt“). Ist dies der Fall, so besitzt die zusätzliche Diffusionslimitierung des Ionentransports unter μ g keinen weiteren signifikanten Einfluss auf die Größe und Anzahl der Kristalle („schwacher μ g-Effekt“). Im Gegensatz dazu wird der Effekt der schwach adsorbierenden Polymere („schwacher PCE-

Effekt“) durch die Abwesenheit der Konvektion unter μg verstärkt („starker μg -Effekt“). Hierbei wird zusätzlich zu der Abschirmung der Ionen von der wachsenden Kristalloberfläche der Ionentransport von der Bulk-Lösung der Grenzschicht aufgrund der Abwesenheit von Konvektion verlangsamt und die Ionenkonzentration in der Bulk-Lösung länger auf einem hohen Niveau gehalten. Aus diesem Grund ist in Gegenwart von Polymeren mit niedriger Affinität zur Ettringit-Oberfläche die Mikrogravitation der wachstumsbestimmende Schritt.

Eine weitere Schlussfolgerung dieser Studie ist, dass sich das Adsorptionsverhalten einiger Polymere unter Schwerelosigkeit grundlegend ändert. So wurden beispielsweise in Gegenwart des IPEG-PCEs unter μg extrem lange und dünne Ettringit-Nadeln beobachtet (mittleres Aspektverhältnis: $\sim 7,5$), wohingegen die Kristalle unter $1 g$ ein mittleres Aspektverhältnis von ca. 4,4 aufwiesen. Dieses Verhalten wurde ebenfalls in den Hydratationsexperimenten mit dem CEM I 42,5 N (vgl. 5.1.2) beobachtet – auch hier sind bei Anwesenheit des IPEG-PCEs unter μg extrem dünne und lange Ettringit-Nadeln entstanden. Die Tatsache, dass sich die Morphologie der unter μg und in Anwesenheit von PCEs entstandenen Kristalle grundlegend von der Kristallmorphologie unter $1 g$ unterscheidet, spricht dafür, dass unter μg bestimmte Kristalloberflächen bevorzugt adsorbiert werden. Aus Beobachtungen bei der Kristallisation von Proteinen unter Schwerelosigkeit ist bekannt, dass deren Antransport zur wachsenden Kristalloberfläche aufgrund der hohen Molekülmasse um ein Vielfaches stärker verlangsamt wird als dies bei Atomen oder Ionen der Fall ist (vgl. 3.3.4 und [25]). Da PCEs ebenfalls hohe Molekülmassen aufweisen, ist denkbar, dass durch den verlangsamt Antransport der Polymere durch die Bulk-Lösung und der damit verbundenen geringeren Sättigung der Grenzschicht zwischen Kristalloberfläche und Bulk-Lösung unter μg andere Oberflächen energetisch für die Polymeradsorption bevorzugt werden als unter $1 g$. Dies wäre vergleichbar mit den unter Punkt 3.3.2.1 für das Kristallwachstum gezeigten Berechnungen, die besagen, dass bestimmte Anbindeplätze auf der Kristalloberfläche energetisch und thermodynamisch bevorzugt werden – vor allem wenn eine niedrige Übersättigung bzw. ein langsamer Stofftransport zur wachsenden Kristalloberfläche vorliegt [70].

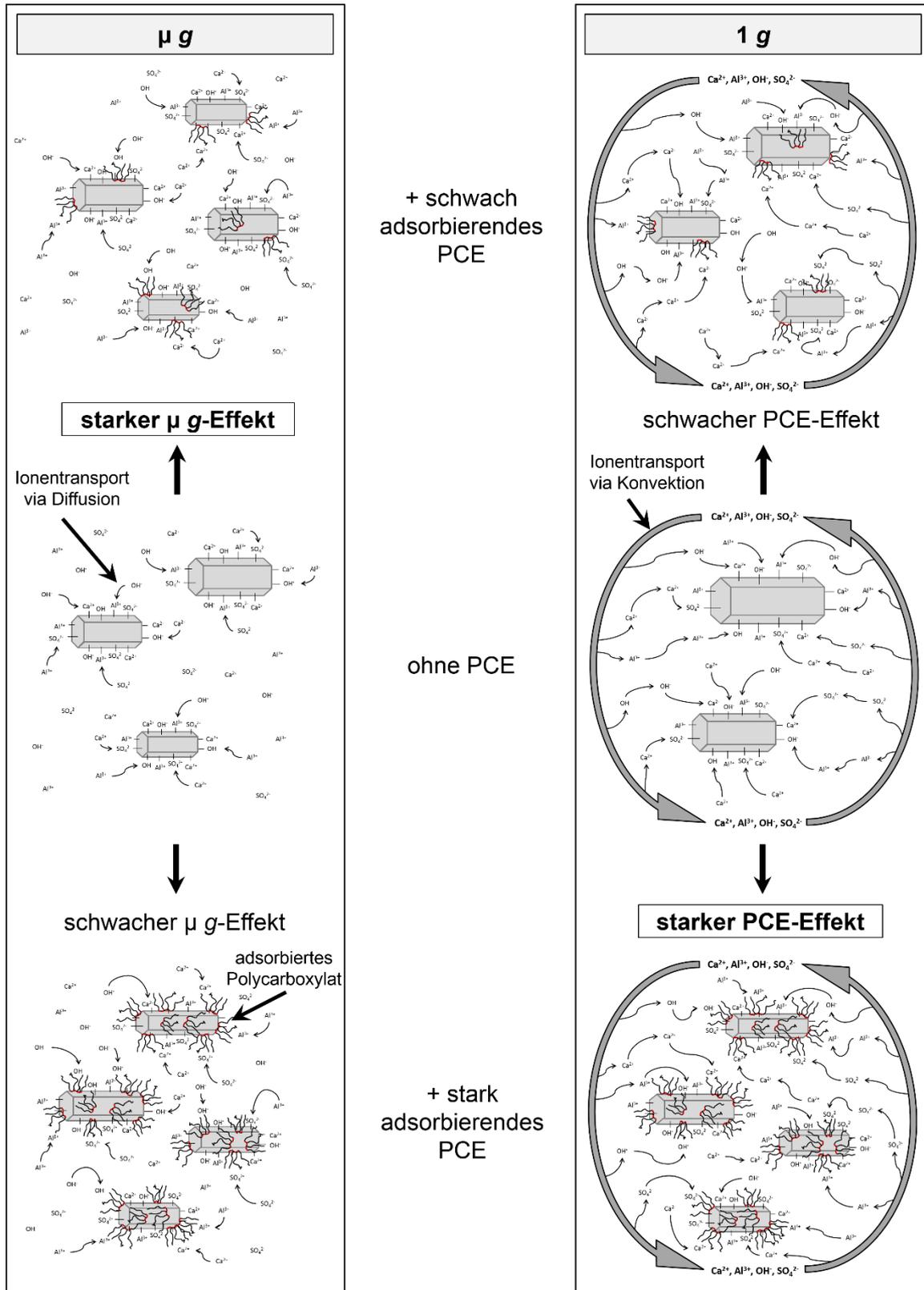


Abb. 56: Modell zum Antransport neuer Ionen zur wachsenden Kristalloberfläche unter μg und $1 g$ sowie in Gegenwart schwach und stark adsorbierender anionischer Polycarboxylat-basierter Polymere.

Crystal Growth of
[Ca₃Al(OH)₆ · 12 H₂O]₂ · (SO₄)₃ · 2 H₂O (Ettringite) Under Microgravity:
On the Impact of Anionicity of Polycarboxylate Comb Polymers

M. R. Meier, J. Plank*

*Technische Universität München, Chair for Construction Chemistry, 85747 Garching,
Lichtenbergstraße 4, Germany*

* Corresponding author
Tel.: +49 (0)89 289 13151
Fax.: +49 (0)89 289 13152
E-mail address: sekretariat@bauchemie.ch.tum.de (J. Plank).

Abstract

The crystallization of ettringite at very early stage (~10 seconds crystallization time) prepared by combining Ca(OH)_2 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions holding different polycarboxylate (PCE) comb polymers was investigated under microgravity (μg) condition occurring on parabolic flights. The aim was to achieve a more controlled environment for the crystallization than under terrestrial conditions. For all experiments, the crystal size, aspect ratio, morphology and amount of ettringite crystals formed under μg were determined.

It was observed that due to the absence of convection at μg , crystal growth was generally decelerated as evidenced by the smaller size of the ettringite crystals. Highly anionic and thus strongly adsorbing PCE polymers show a strong impact on the crystal size of ettringite under both 1 g and μg conditions. Whereas less anionic, weakly adsorbing PCE polymers exhibit a pronounced effect on ettringite growth only under μg conditions. For them, the diffusion-limited ion transport presents the parameter which determines the crystal size. Another remarkable observation is that under microgravity, some of the polymers change their affinity to specific crystal faces which leads to different aspect ratios compared to terrestrial gravity.

Key Words:

B1. Ettringite; B1. Inorganic salt; A1. Crystal morphology; A.2 Growth from solutions; A2. Microgravity conditions; B1. Polycarboxylate comb polymer

1. Introduction

Ettringite, calcium aluminate trisulfate hydrate ($[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), presents a naturally occurring mineral [1] which is known especially among cement chemists. In cement, ettringite is responsible for the workability (“open time”), set behavior and early strength development of mortar or concrete [2]. There, ettringite forms instantaneously (i.e. within seconds) when cement gets in contact with water [3]. Furthermore, ettringite plays a pivotal role for the functionality of admixtures such as e.g. superplasticizers (used to fluidize concrete), retarders, water-retention agents etc., because its positively charged surface presents the main anchoring site for the adsorption of those admixtures [4, 5].

Crystalline ettringite can be prepared easily by combining aqueous $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions, e.g. as described by *Struble* [6]. From there, crystalline ettringite precipitates immediately because of its extremely low solubility product ($\log K_{\text{SP, ettringite}} = -44.8$ at $\text{pH} \geq 9$ [7, 8]). Ettringite crystals obtained from this method already exhibit their characteristic hexagonal prismatic shape [9].

It is well established that the crystallization of ettringite and its morphology are strongly impacted by environmental conditions. For example, *Yan et al.* [10] reported on the temperature dependency of ettringite formation. They found that 70 °C represents the threshold temperature above which ettringite formation is inhibited, or if already present in the system, ettringite then decomposes into amorphous meta ettringite. This metastable phase possesses less water than ettringite and has been described extensively by *Glasser et al.* [11]. Moreover, *Kreppelt et al.* [12] elaborated on the influence of the cement pore solution composition on ettringite morphology using polished cement clinker surfaces. After 24 hours of hydration they found that short and broad ettringite crystals of low aspect ratio are formed when a cement pore solution of $\text{pH} > 13$, a sulfate ion concentration of 14 g / L and a calcium concentration of 0.77 g / L were applied. Whereas, when cement clinker was exposed to a pore solution loaded with less ions ($\text{pH} = 12.5$, SO_4^{2-} concentration 1 g / L, Ca^{2+} concentration 1.36 g / L), the aspect ratio of the ettringite crystals became much larger. *Goetz-Neunhoeffer et al.* [9] also studied the pH dependency of ettringite crystals from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2$ / $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions. Their experiments confirmed that the aspect ratio of ettringite crystals increases significantly (from 4.5 to 20) when the pH value is decreased from 12.5 to 9.5. Yet no explanation for this effect is provided in the literature.

The crystallization of inorganic salts has been studied extensively and models describing this process have been proposed. According to the classical *nucleation theory* which is based on the works of several researchers including *Gibbs*, *Frenkel* and *Zeldovich*, crystallization can be divided into a nucleation and a crystal growth step [13-15]. These authors proposed that oversaturation in the mother liquor leads to the formation of nuclei, but only nuclei which reach the critical radius are stable and can grow further whereas smaller nuclei dissolve again. Beyond the critical radius the volume enthalpy of the nucleus exceeds the counteracting surface enthalpy, thus crystal growth thermodynamically becomes favorable [16]. To achieve continued growth of the stable nucleus, at first building units (ions, atoms, molecules, ...) are transported from the bulk solution to the interface between the solid and the liquid phase. This process is mainly controlled by the concentration gradient between these two phases and thus by the oversaturation of the solution [16]. After successful incorporation of the building units into the crystal lattice, in a third step the solvent molecules are transported back into the liquid. This step is accompanied by a heat release [17]. Under 0 g, convection is suppressed and therefore the transportation kinetics of the building units decelerates. This particularly affects the first and the third step of the crystal growth model described above. As a consequence, crystal growth can be expected to become slower under 0 g than under terrestrial gravity [17, 18].

For proteins, a very large number of crystallization experiments (~ 250) have been performed under 0 g on several space shuttle and ISS missions [19-21]. There, in most cases larger and more defect-free protein crystals with more uniform particles were obtained. Surprisingly, so far only very few inorganic salts (< 20) have been crystallized under microgravity or 0 g conditions, among them calcium carbonate [22], calcium phosphate (the main constituent of human bones) [23-25] and sodium chloride [26]. For calcium phosphate and sodium chloride, occurrence of another polymorph exhibiting different morphology compared to the crystals grown under terrestrial conditions was observed. The differences in the crystal size were explained by the absence of convection which under terrestrial conditions, promotes the ion transportation to the initial nuclei, clusters or crystal surfaces [19, 21-23]. Some researchers also reported that the absence of sedimentation promotes a more regular crystal growth [21]. Furthermore, *Li et al.* [17] demonstrated that a variation of convection induced by various gravities influences the spiral step growth of CdI₂ crystals. Using parabolic flights these

authors observed that during the microgravity periods the step growth was significantly reduced.

The pronounced influence of polycarboxylate superplasticizers (PCEs) on the crystallization of several cement hydrates has been shown in several works. For example, *Jansen et al.* [27] studied ettringite formation at the very beginning of cement hydration. They observed that at this early point in the hydration a higher amount of ettringite precipitates when PCE was present. Moreover, *Dalas et al.* [28] report that in the presence of conventional PCE superplasticizers, particularly small ettringite crystals exhibiting a huge specific surface area are formed. However, *Lange and Plank* [29] showed that this effect depends on the chemical composition of the PCE superplasticizer.

The present work continues the study from above on the impact of structurally different polycarboxylate (PCE) comb polymers on ettringite crystallization. Here, the impact of microgravity on crystal size, aspect ratio, quantity and morphology of the ettringite crystals formed in the presence of PCEs was studied and compared with results from previous experiments conducted under terrestrial gravity [30]. Ettringite crystallization was allowed for 10 seconds from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions ($\text{pH} = 12.0$) under microgravity conditions established on parabolic flights. Crystallization was stopped using acetone. The influence of the anionicity of the PCE polymers was investigated by applying three chemically identical methacrylate ester (MPEG)-based PCE polymers whereby only their anionic charge amount differed. A fourth MPEG-PCE possessing a shorter side chain and an isoprenyl ether (IPEG)-based PCE polymer was also included in the study to elucidate the effect of different molecular design and chemical composition. From these experiments it was hoped to better understand the processes involved in the nucleation and crystallization of ettringite, because of presumably decelerated kinetics.

2. Materials and Methods

2.2 Chemicals

Deionized water obtained from a Barnstead NanopureTM Diamond device (Werner Reinstwassersysteme, Leverkusen, Germany) was used. Calcium hydroxide (Merck KGaA, Darmstadt / Germany), hydrous aluminum sulfate, $(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O})$, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO / USA) and acetone (> 99.9 %, Merck KGaA, Darmstadt / Germany) were used as purchased.

2.2 Polycarboxylate samples

The polymer samples were synthesized via aqueous free radical copolymerization as described in the literature [31]. Three methacrylate ester (MPEG)-based PCEs (denominated as 45PC2, 45PC6 and 45PC10) exhibiting a side chain made of 45 ethylene oxide units and possessing different anionic charge amounts, and one MPEG-based PCE sample (denominated as 25PC3) with a shorter side chain made of 25 ethylene oxide units were prepared. For the MPEG-PCE samples 45PC2, 45PC6 and 45PC10 possessing the same pendant groups, the molar ratios of methacrylic acid : methacrylate ester macromonomer were varied between 2 : 1, 6 : 1 and 10 : 1 to achieve polymers of different anionicity. Whereas in PCE polymer 25PC3, the molar ratio was 3 : 1. Furthermore, an isoprenyl ether-based PCE (labelled as IPEG-52PC8) was synthesized from acrylic acid and isoprenyl MPEG ether at a molar ratio of 8 : 1. Its side chain was composed of 52 ethylene oxide units. The molecular structures of all PCE polymer samples used are displayed in **Figure 1**, and their chemical and physical properties are presented in **Table 1**.

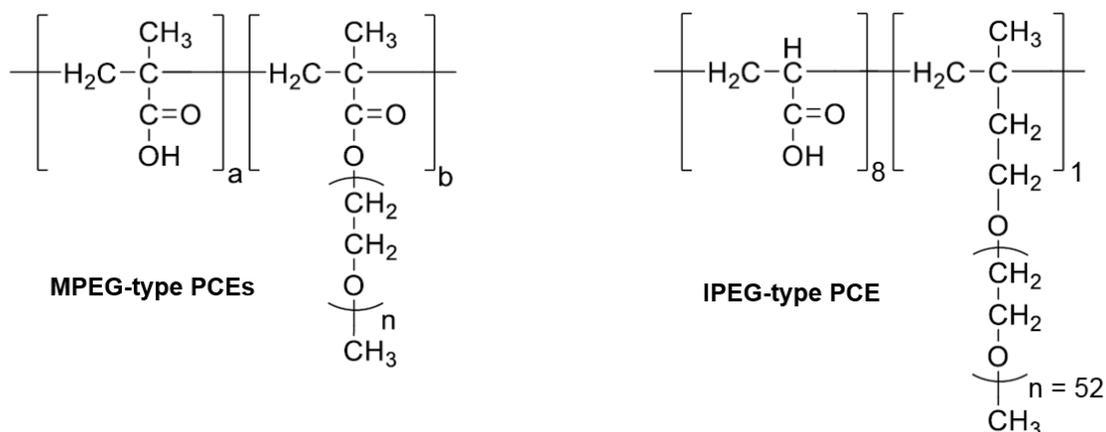


Figure 1: Chemical structures of the MPEG- (45PC2, 45PC6, 45PC10, 25PC3) and the isoprenyl ether - based (IPEG-52PC8) PCE comb polymers used in this study.

Table 1: Chemical and physical properties of the MPEG ester - (45PC2, 45PC6, 45PC10, 25PC3) and isoprenyl ether - based (IPEG-52PC8) PCE comb polymers utilized in this work, as determined by SEC separation and charge titration measurements.

PCE type & sample designation	Conversion of monomers [%]	M_w [g / mol]	M_n [g / mol]	PDI	Specific anionic charge amount @ pH = 12.5 in SCPS* [μeq / g] [μeq / g]	
MPEG - 45PC2	82	30,500	18,000	1.7	1,460	375
MPEG - 45PC6	90	28,500	16,000	1.8	3,630	816
MPEG - 45PC10	90	18,900	10,600	1.8	5,030	1,522
MPEG - 25PC3	93	64,000	31,000	2.1	2,550	402
IPEG - 52PC8	87	24,000	12,000	2.0	3,240	198

* synthetic cement pore solution according to [32]

2.3 Experimental procedures

The microgravity experiments were performed onboard a modified Airbus A-300 aircraft during a parabolic flight campaign sponsored by *Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt* (DLR), Cologne. An illustration of the trajectory during one parabola is shown in **Figure 2** (top). During the ascent of the plane, a hypergravity period (~ 1.8 g) occurs for around 22 seconds. When an ascending angle of 47 ° is reached, the plane floats and microgravity (± 0.05 g) sets in for ~ 22 seconds. Thereafter, the airplane pulls out of the parabola to regain a horizontal flight position whereby hypergravity (~1.8 g) occurs again for ~ 20 seconds. For the experiments described in this work, a total number of 18 parabolas was performed. This implies that each experiment was conducted thrice to ensure reproducibility.

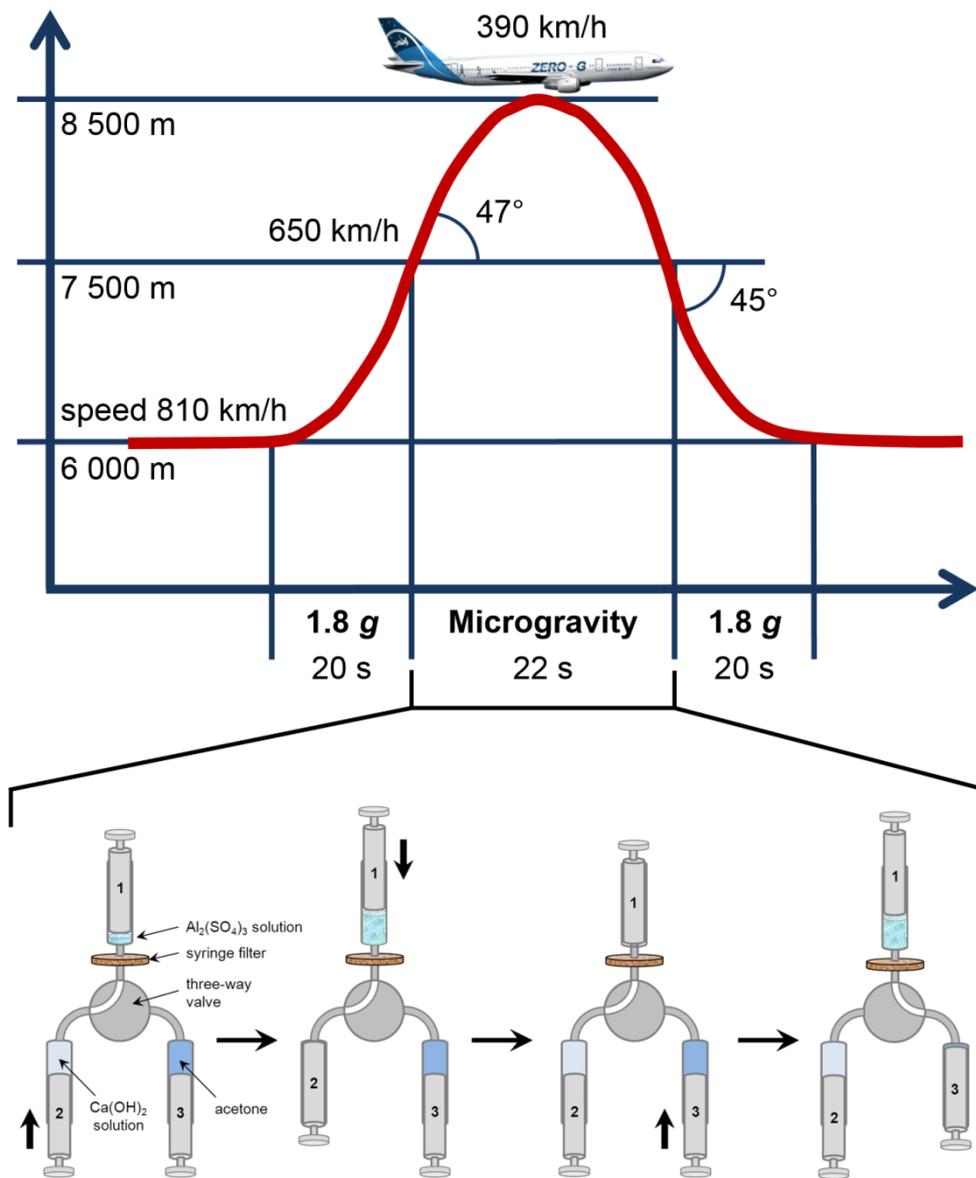


Figure 2: Trajectory performed by the aircraft when flying a parabola (top) and illustration of the experimental procedure engaged to crystallize ettringite from combined $\text{Ca(OH)}_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions for 10 sec (bottom).

Crystallization of ettringite was performed by combining a saturated aqueous Ca(OH)_2 solution (concentration 1.6 g / L, corr. to 0.02 mol / L) with an $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution (concentration 26 g / L, corr. to 0.04 mol / L) [6]. Where PCE polymers were engaged, they were dissolved in the Ca(OH)_2 solution. The PCE concentration in the solution was 0.5 g/L, reflecting realistic dosages (~ 0.05 % by weight of cement) used in concrete. For performing the experiments onboard the *ZeroG* aircraft a closed system made of three syringes (BD

Discardit II 20 mL, Becton Dickinson, Franklin Lakes, New Jersey, USA) and a three-way valve was utilized. The syringes were connected with silicone pipes (**Fig. 2**, bottom). Between syringe #1 and the three-way valve, a filter (pore size: 0.4 - 0.45 μm , GD/X GMF, GE Healthcare, Little Chalfont, UK) holding a glass fiber membrane was installed to allow separation of the ettringite crystals from the mother liquor. Syringe #1 was loaded with 1 mL of the aluminum sulfate solution and syringe #2 contained 13 mL (10 mL for reaction + 3 mL dead volume) of the saturated calcium hydroxide solution. In syringe #3 10 mL of acetone were placed to stop the crystallization at the end of the μg period.

In a typical experiment, at the beginning of the 0 g period the calcium hydroxide solution (optionally mixed with PCE) was swiftly injected into syringe #1 by pressing the piston of syringe #2 (**Fig. 2**, bottom). After 10 seconds reaction time (homogenization was performed by one or two very slight shakes during the first 1-2 seconds), the suspension of crystals was filtered off to separate the ettringite crystals. Subsequently, acetone was injected from syringe #3 to wash off the crystals from the filter and to stop any further crystallization. The crystals remained suspended in acetone until the airplane had landed. Each system was tested three times to check repeatability of the experiments. Comparative experiments at 1 g had been performed before in exactly the same way in our laboratory.

2.4. Post-flight treatment

Immediately after the airplane had landed which occurred ~ 2 hours after the last experiment had been performed the crystals were isolated from acetone. For this purpose, the suspensions were centrifuged for 10 minutes at 8,500 rpm (Biofuge prima R, Heraeus, Hanau / Germany). The solid residue was then dried overnight in an oven at 40 $^{\circ}\text{C}$, stored in sealed centrifuge tubes and brought to our laboratories where they were analyzed within one week.

2.5. Analysis of samples

2.5.1. SEM imaging

To investigate the crystal size, morphology and the amount of ettringite formed, scanning electron microscopy (SEM) was applied. Generally, images were captured at magnifications of 5,000 x, 10,000 x, 20,000 x and 40,000 x from at least five different sample regions of each

experiment to ensure that only representative images were analyzed and that the number of samples was sufficient with respect to the universality of the results. For each system, ~ 150 crystals were looked at and evaluated regarding their aspect ratios.

2.5.2. Powder X-ray diffraction

Sample composition was analyzed by using powder X-ray diffraction. All samples were scanned in the range of $5 - 70^\circ 2\theta$ using a Bruker AXS D8 Advance instrument (Bruker, Karlsruhe, Germany) with *Bragg-Brentano* geometry and Cu K_α source (30 kV, 35 mA). For preparing the samples the crystalline precipitates were spread out in a thin layer on a Scotch[®] tape which was then fixed onto the sample holder. This preparation method was chosen to account for the very small amount of sample (~ 20 mg) obtained from each experiment.

2.6 PCE Adsorption on ettringite

For the adsorption measurements, ettringite was synthesized in large batches from combined solutions of $Al_2(SO_4)_3$ (300 mL, 26 g / L) and $Ca(OH)_2$ (3 L, 1.6 g/L) under nitrogen atmosphere. After 3 hours of crystallization, the crystalline product was filtered off, dried in an oven (40 °C) overnight and its purity was conformed via XRD. The average crystal length was $2.91 \pm 1.43 \mu m$ while the average diameter of the needles was at $0.278 \pm 0.134 \mu m$, as obtained from SEM imaging.

Superplasticizer adsorption was determined according to the depletion method. Different dosages of polymer were added to ettringite (water / solid ratio (w/s) = 4) which were stirred for 2 min and then centrifuged for 10 min at 8,500 rpm. For quantitation of the organic carbon content in the filtrates, a High TOC II apparatus (Elementar, Hanau / Germany) was used. All samples were diluted in DI water (20:1 v/v) and inorganic carbonates were removed by adding 0.1 N HCl. The adsorbed amount of superplasticizer was obtained by subtracting the concentration of polymer determined in the centrifugate from the initial superplasticizer concentration existing prior to contact with ettringite.

3. Results and Discussion

3.1 Ettringite crystallization under terrestrial gravity

In previous work performed under terrestrial gravity we have found that in the presence of PCE comb polymers, the crystal size of ettringite is almost always decreased (average length $\sim 0.5 - 2.1 \mu\text{m}$ versus $\sim 3.5 \mu\text{m}$ for the sample without PCE) [30]. This effect was found to be directly proportional to the anionicity of PCE polymers which were composed of the same structural units. For example, MPEG-PCEs possessing the same side chain length, but higher anionic charge amount (in the order $45\text{PC}10 > 45\text{PC}6 > 45\text{PC}2$; see **Table 1**) produced significantly smaller crystals than PCEs exhibiting low anionic charge (see **Fig. 3**, 1 g).

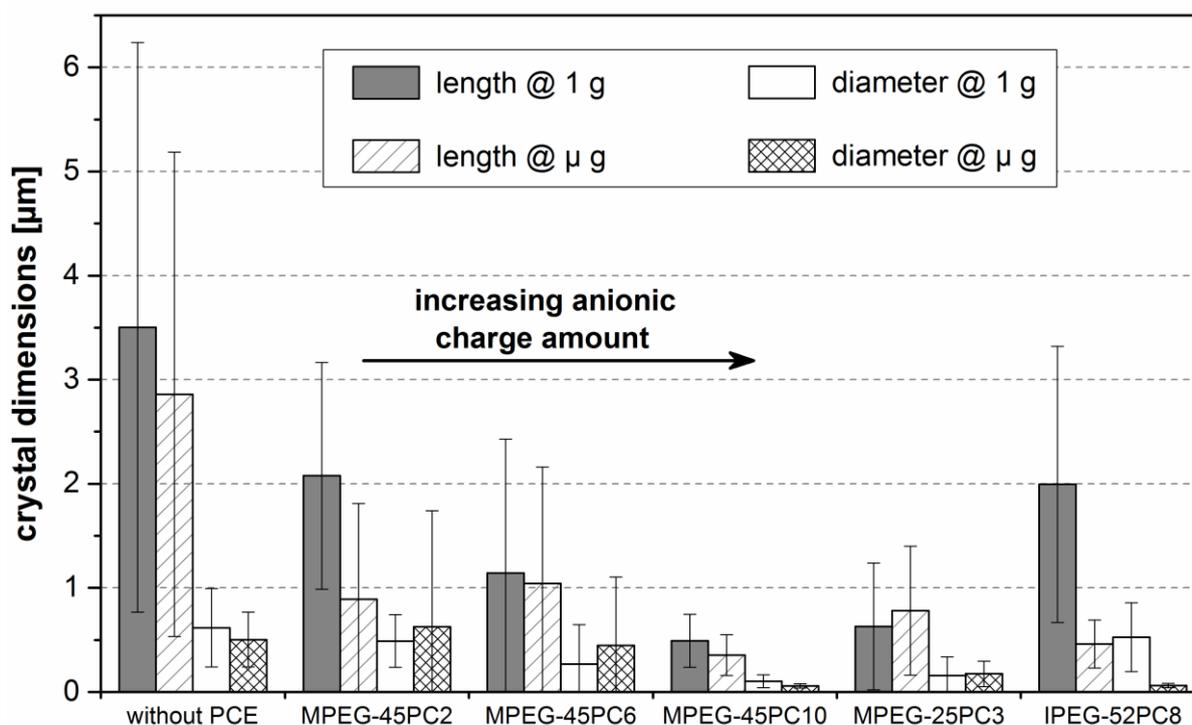


Figure 3: Average lengths and diameters of ettringite crystals obtained from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions after 10 s at 1 g and μg respectively in the absence and presence of various polycarboxylate comb polymers, as obtained from SEM images.

3.2 PCE adsorption on ettringite

To elucidate the reason behind the growth-controlling effect of PCEs on ettringite, their adsorption on this mineral phase was quantified and correlated with their anionic character. The results for the adsorption measurements are displayed in **Figure 4**. Apparently, for the

MPEG-PCEs their adsorption clearly correlates with their anionicity in NaOH (**Table 1**) which is in the order of 45PC10 > 45PC6 > 25PC3 > 45PC2. The same order was established for the saturated adsorbed amounts. Similarly, also the highly anionic PCE polymer IPEG-52PC8 exhibited high adsorbed amounts, with a saturation plateau at ~ 3.7 mg/g ettringite.

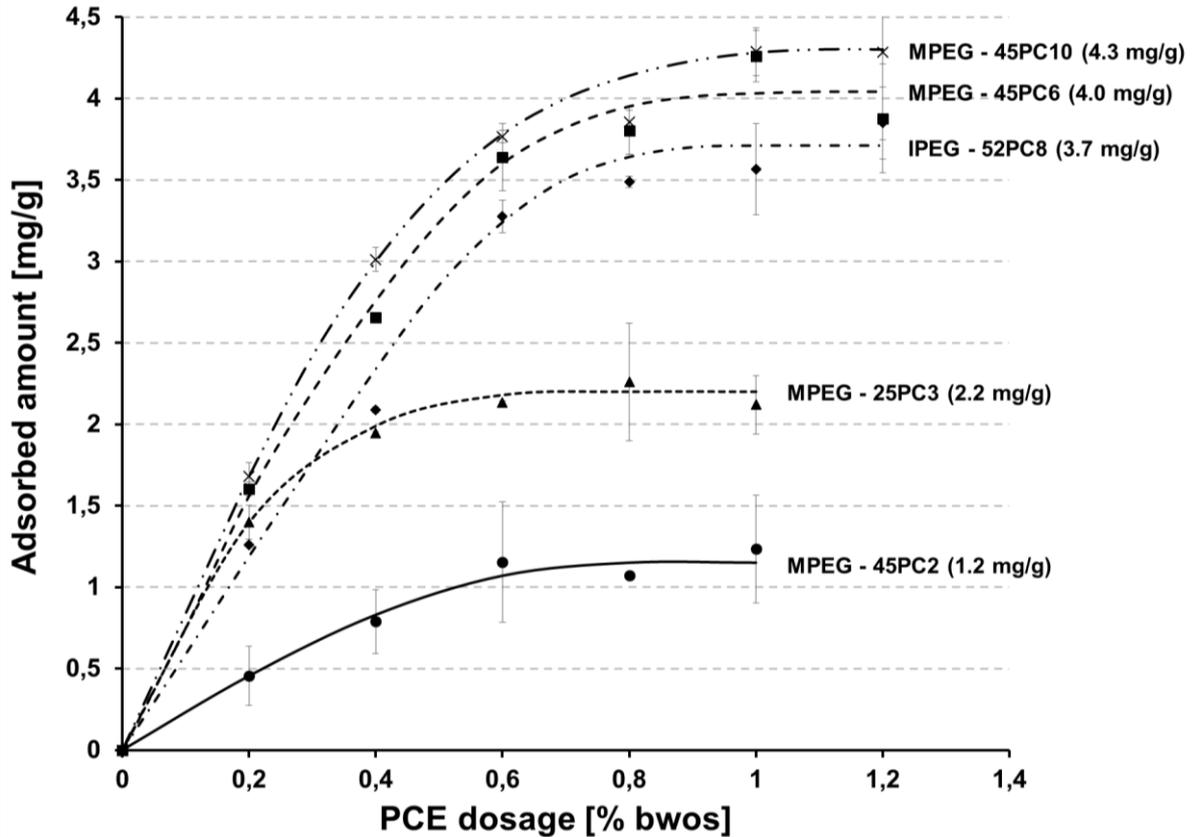


Figure 4: Adsorption isotherms for the MPEG-PCE samples and IPEG-52PC8 on synthetic ettringite ($l = \sim 3 \mu\text{m}$), measured in SCPS (saturated adsorbed amounts for the PCEs are shown in brackets).

The experiments confirm that (a) all PCE polymers occupy the surfaces of ettringite, albeit in different quantities, and that (b) the surface occupation is clearly dependent on the anionic character of the PCE polymer. There, more negatively charged polymers occupy the crystal surface of ettringite in larger parts or more densely and vice versa.

Furthermore, it was found that anionicity is not the only parameter which influences crystal growth. Also the specific molecular structure of the comb polymers has significant impact on

the size and morphology of the ettringite crystals. For MPEG-25PC3 exhibiting an anionic charge of 402 $\mu\text{eq/g}$ in SCPS, crystals lengths of $\sim 1.7 \mu\text{m}$ were expected based on the anionic charges of the other MPEG-PCEs as displayed in **Table 1**. However, much smaller ones at $\sim 600 \text{ nm}$ were found (**Fig. 3**). This result suggests that also the side chain length can impact the crystallization of ettringite. Moreover, it was observed that MPEG-based PCEs seem to inhibit the crystal growth more than the IPEG-based polymer 52PC8.

3.3 Ettringite crystallization under microgravity

XRD analysis of the precipitate obtained from the combined $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO})_3$ solutions under microgravity condition revealed that besides ettringite, also gypsum and bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$) had formed as crystalline products (**Fig. 5**). This result was similar to terrestrial conditions [30]. Under microgravity, the signal intensity of the ettringite reflections generally was higher than under terrestrial gravity [30], suggesting that under μg a larger amount of ettringite crystals was formed (**Fig. 5**).

The same result was obtained when the number of ettringite crystals observed on each SEM image ($2.3 \times 3.1 \mu\text{m}$) was counted (**Fig. 6**). For μg condition, the average amount of ettringite crystals consistently was higher than under terrestrial condition.

Furthermore, it was found that ettringite crystallized at μg exhibited less surface defects (etch pits, accretions, overgrowings etc.) and that the edges of the hexagonal prismatic crystals became less sharp. These differences in the overall appearance of crystals obtained under terrestrial and microgravity conditions with respect to crystal size, shape and surface defects are exemplified in **Figure 7**.

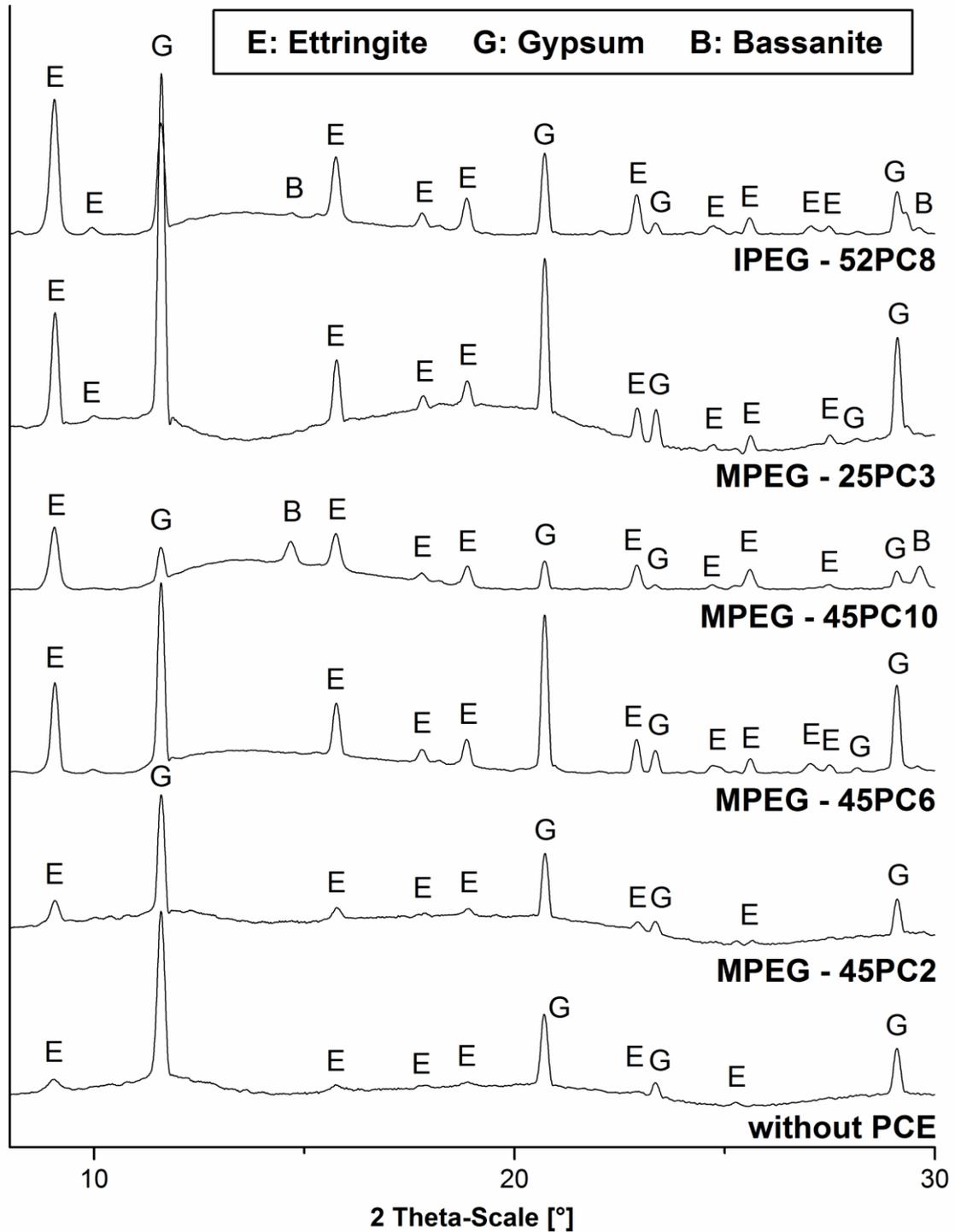


Figure 5: Powder XRD patterns of the crystallites obtained from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions after 10 s of crystallization under microgravity condition in the presence and absence of various PCE comb polymers.

A similar reduction in crystal size was observed for ettringite crystallized at μg in the presence of PCE comb polymers (Figs. 8 and 9). The strongest influence of microgravity on ettringite morphology was observed for MPEG-PCE sample 45PC2 (Fig. 8, middle). Under 1 g, this polymer had not much affected the crystal morphology, due to its low specific anionic charge [30]. However, under μg the crystal size had decreased considerably (crystal length from $\sim 2.0 \mu m$ to $\sim 900 \text{ nm}$, Fig. 3) and the characteristic hexagonal shape had shifted to a more cylindrical one. Furthermore, the small ettringite needles produced in the presence of MPEG-PCE sample 45PC6 presented hexagonal prisms with rounded edges and almost no surface defects (Fig. 8, bottom insert).

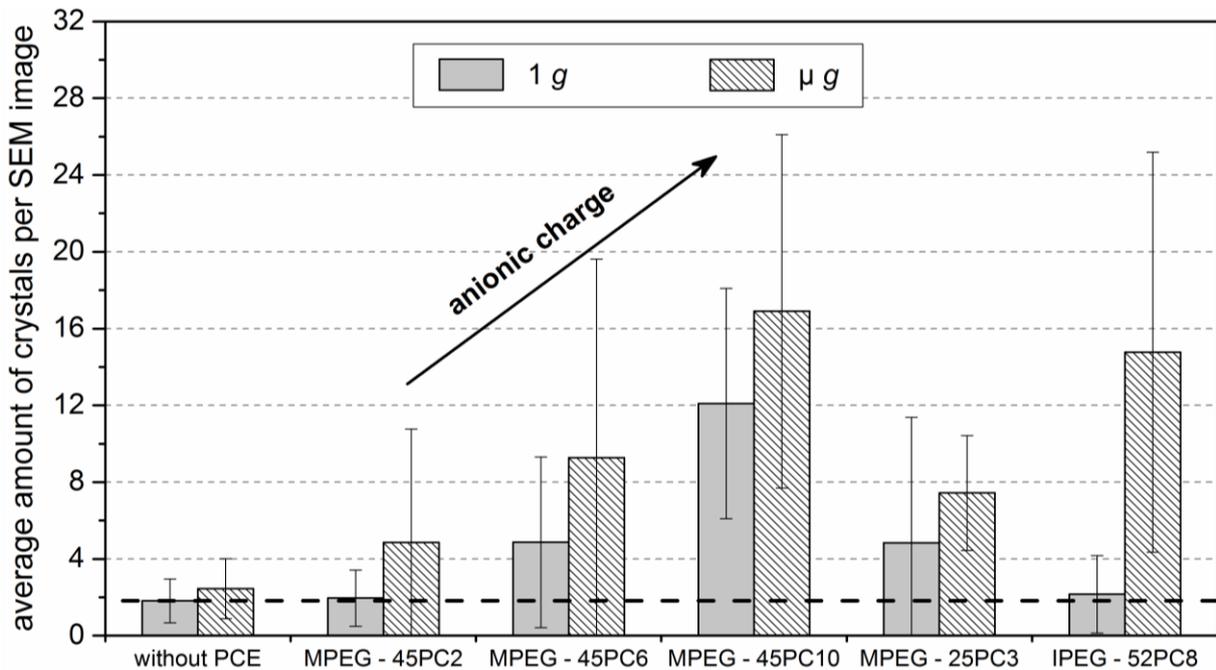


Figure 6: Average amount of ettringite crystals per SEM image ($2.3 \times 3.1 \mu m$) produced from combined $\text{Ca(OH)}_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions after 10 s at 1 g and μg respectively in the absence and presence of various PCE comb polymers.

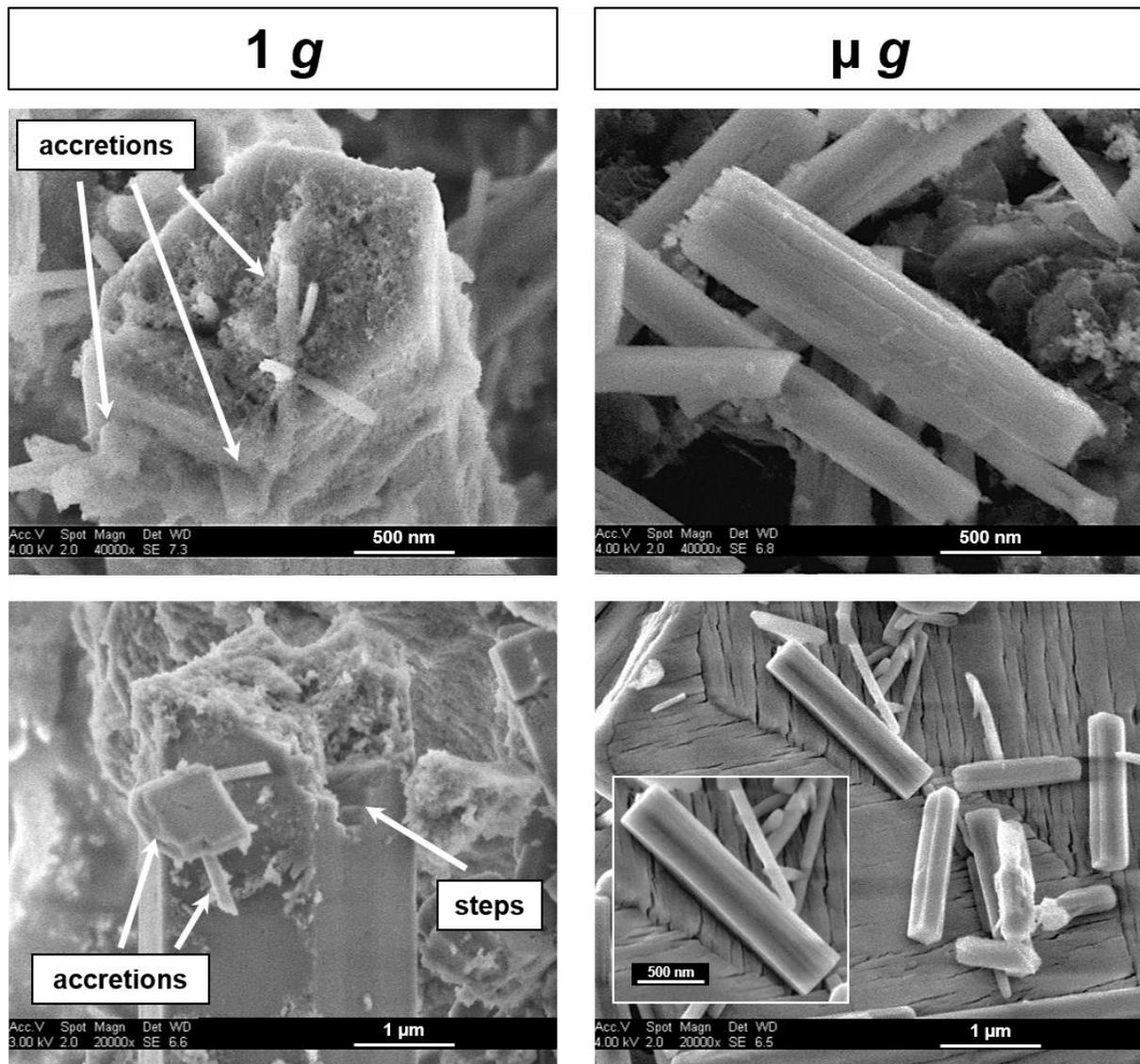


Figure 7: SEM images of ettringite crystals obtained from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions (pH ~ 12.0) in the presence of PCE polymers after 10 s of crystallization under terrestrial (left) and microgravity conditions (right), illustrating the differences in surface appearance.

When MPEG polymers 45PC10 and 25PC3 were present, at both terrestrial and microgravity conditions always very small crystals were observed (**Fig. 3**), most of them exhibiting a cylindrical morphology (**Fig. 9**, top and middle). Remarkably, under microgravity the most anionic PCE polymer 45PC10 produces by far the smallest ettringite crystals (1 ~ 360 nm only).

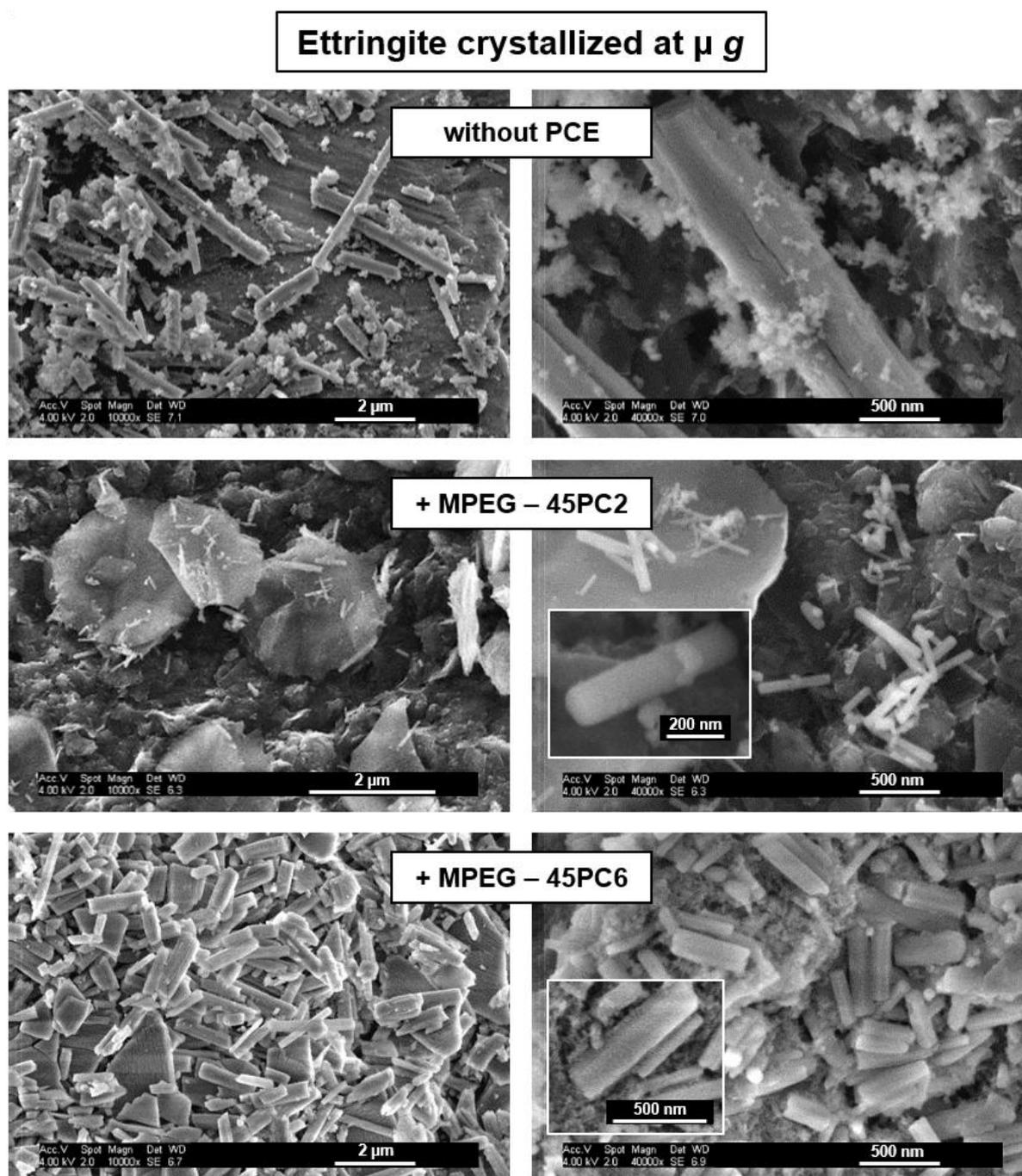


Figure 8: SEM images of ettringite crystals obtained from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions after 10 s of crystallization under μg in the absence and presence of various polycarboxylate comb polymers.

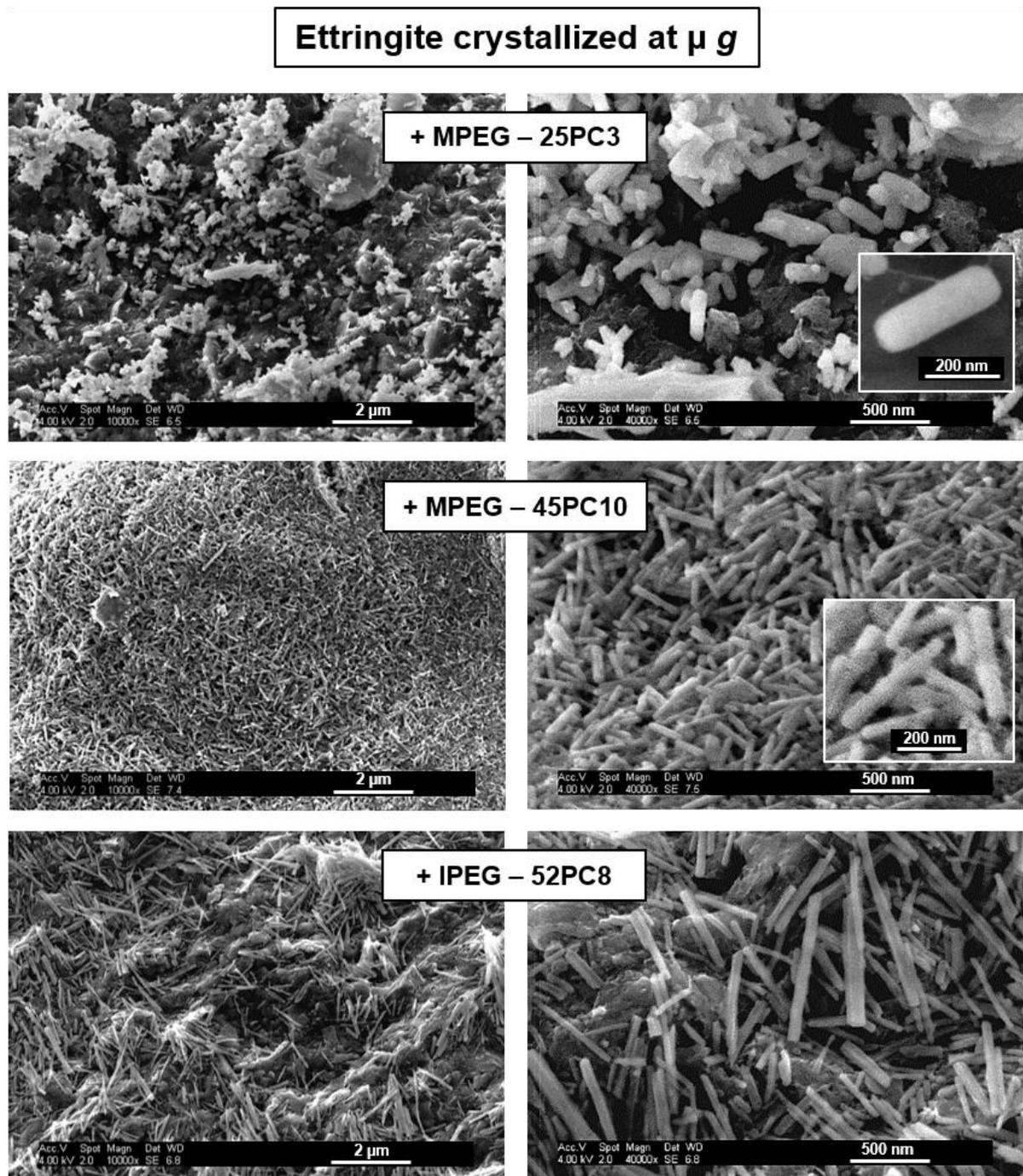


Figure 9: SEM images of ettringite crystals obtained from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions after 10 s of crystallization under μg in the presence of various polycarboxylate comb polymers.

The strong impact of chemically different PCE polymers on ettringite morphology is exemplified by IPEG-PCE sample 52PC8 and MPEG-PCE samples 45PC10 and 25PC3. Under terrestrial conditions, ettringite crystals produced in the presence of IPEG-PCE 52PC8 exhibit a more stocky shape, with a relatively low aspect ratio (~ 4.4) [30]. However, when crystallized under microgravity they form very long and slim needles with an aspect ratio of ~ 7.5 (**Figs. 9**, bottom and **10**). One potential explanation for this effect is that adsorption of the IPEG polymer had changed such that whereas under terrestrial gravity the preferred anchoring sites for the PCE are the top and bottom faces of the crystals, thus allowing more lateral growth while under microgravity the lateral faces had become preferred, resulting in more pronounced longitudinal growth.

Statistical significance of the results displayed in **Figure 10** was confirmed by performing two-tailed T-tests for independent samples, with a significance level of 5 % chosen. According to this analysis, the mean values for the aspect ratios of crystals precipitated under μg in the presence of MPEG-45PC6, MPEG-45PC10 and IPEG-PCE 52PC8 differed statistically significantly from the mean values of the samples obtained under 1 g. For neat ettringite and the other PCE samples 45PC2 and 25PC3 no statistically significant difference for the mean values of the aspect ratios was found. The same statistical analysis (two-tailed T-tests with a significance level of 5 %) was performed for the crystal lengths obtained at 1 g and μg (**Fig. 3**). It was found that for all polymer samples except MPEG-45PC6 and MPEG-25PC3 the mean values for the crystal lengths of ettringite precipitated under microgravity were statistically significant different from the mean value of ettringite precipitated under 1 g.

The extremely strong impact of the different PCE polymers on the size of ettringite crystals is very clearly visualized in **Figure 9**. There, the short crystals obtained from MPEG-PCE sample 25PC3 compare with the much longer crystals from the IPEG-PCE polymer 52PC8 while MPEG-PCE 45PC10 produces particularly numerous and tiny crystals, both in length and diameter. This result is significant because the haptic and number of crystals influences the total surface area of the ettringite crystals which can be occupied by the PCE polymers via adsorption, and this could lead to significantly different dosages required when such PCE polymers are applied to achieve a fluid concrete.

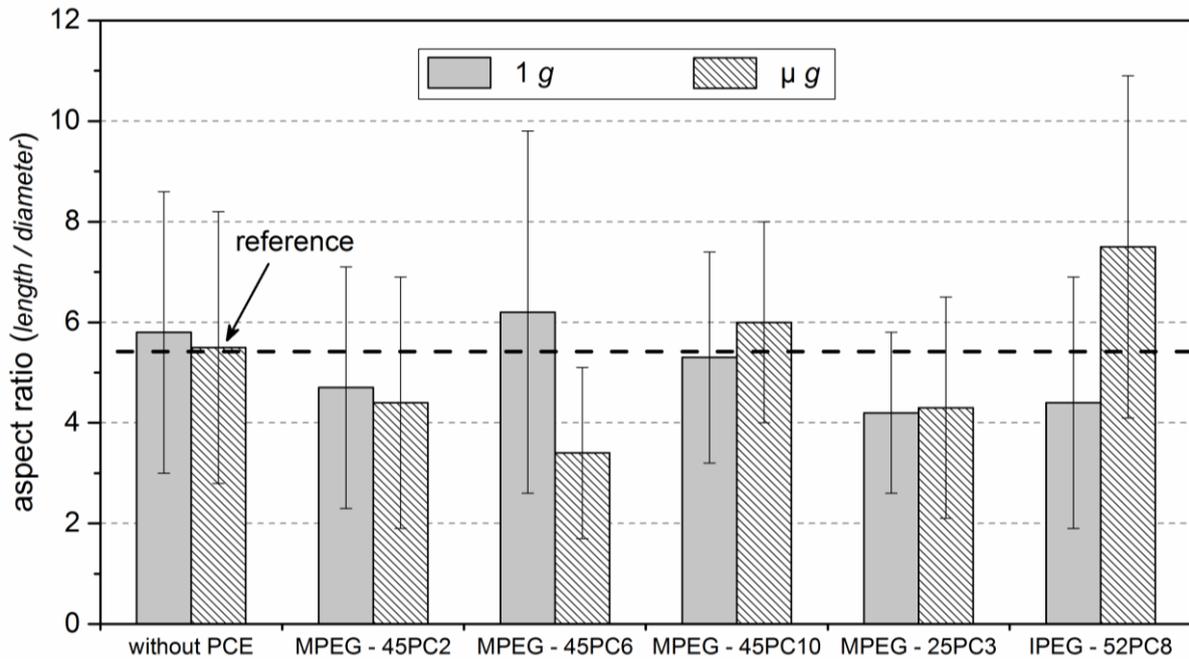


Figure 10: Aspect ratio of ettringite crystals obtained from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions after 10 s at 1 g and μg in the absence and presence of various polycarboxylate comb polymers, as determined via SEM imaging.

To conclude, a comparison of the crystal sizes obtained under terrestrial and microgravity conditions (**Fig. 3**) reveals that in μg the presence of PCE influences ettringite crystallization much more strongly. Polymers which already under 1 g produce very small ettringite crystals (as is the case for MPEG-PCE samples 45PC6, 45PC10, 25PC3) decrease the crystal size only slightly more at μg . Whereas, for polymers which at 1 g show only a small impact on the crystal size (such as MPEG-45PC2 and IPEG-52PC8) the crystal size decreases particularly strong under microgravity.

3.3 Nucleation and growth mechanism

Generally, in highly oversaturated salt solutions such as from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, at first and instantaneously a high amount of crystal nuclei is formed which in a second stage start to grow. As a result of this process, ions from the interface layer between the crystal surface and the bulk solution are depleted, and the replenishment of ions from the bulk solution to the interface layer which became less oversaturated occurs via both diffusion and convection. Under microgravity, no convection exists and some literatures from experiments performed in space explain the reduced growth rate of crystals under μg with the

absence of convection and sedimentation. In such case, the ion transport to the crystal surface is controlled exclusively by diffusion [19, 21-23]. As a consequence, only ions present in the direct vicinity of the nucleus which are attracted by the electrostatic force field and an osmotic effect can contribute to crystal growth. Therefore, the supply rate of ions to the growing crystal surface is limited. Here, this effect should result in an overall slower crystal growth of ettringite and consequently, in smaller crystal sizes after only 10 seconds of crystallization. Because of this mechanism, no statistically significant change in the aspect ratio of ettringite occurs when PCE superplasticizers are not present (**Fig. 10**).

The absence of convection can also explain the formation of smaller, yet more abundant crystals at μg . Resulting from the slower ion transport to the crystal surface and the reduced crystal growth, the bulk solution remains oversaturated for a longer period of time. Consequently, at μg homogeneous nucleation continues over a longer period of time, and more seeds are formed. However, these nuclei cannot grow much due to the rapidly decreasing oversaturation. Therefore, the average size of the crystals decreases.

The experiments performed under μg in the presence of PCEs revealed that for specific polymers (45PC6 and 52PC8) the aspect ratios can significantly change, suggesting that specific crystal faces become partially blocked from growth through adsorption of those PCE polymers. A plausible explanation is that the PCE polymers now occupy different surfaces in different amounts.

Under microgravity, the effect of all PCEs – even from those with low anionic charge – on the crystal growth of ettringite generally is strong whereas under 1 g, only those polymers possessing high anionicity show a strong impact. Consequently, PCEs of low anionic charge impact the size of ettringite more in the absence of gravity and display a “strong 0 g effect”, as is illustrated schematically in **Figure 11** (top). Whereas PCEs which adsorb strongly on ettringite can inhibit its crystal growth significantly under both terrestrial and microgravity conditions. There, the additional effect of microgravity has no major influence on the kinetics of crystal growth which already is decelerated by strong polymer adsorption (“strong PCE effect”, **Fig. 11** bottom). Moreover, the crystal size inversely relates to the quantity of crystals formed in the samples. These observations are in perfect agreement with the *enhanced nucleation* theory from *Cody et al.* [33] who propose that the inhibition of crystal growth is owed to polymer adsorption (and, in our case, to the limited ion transport via diffusion).

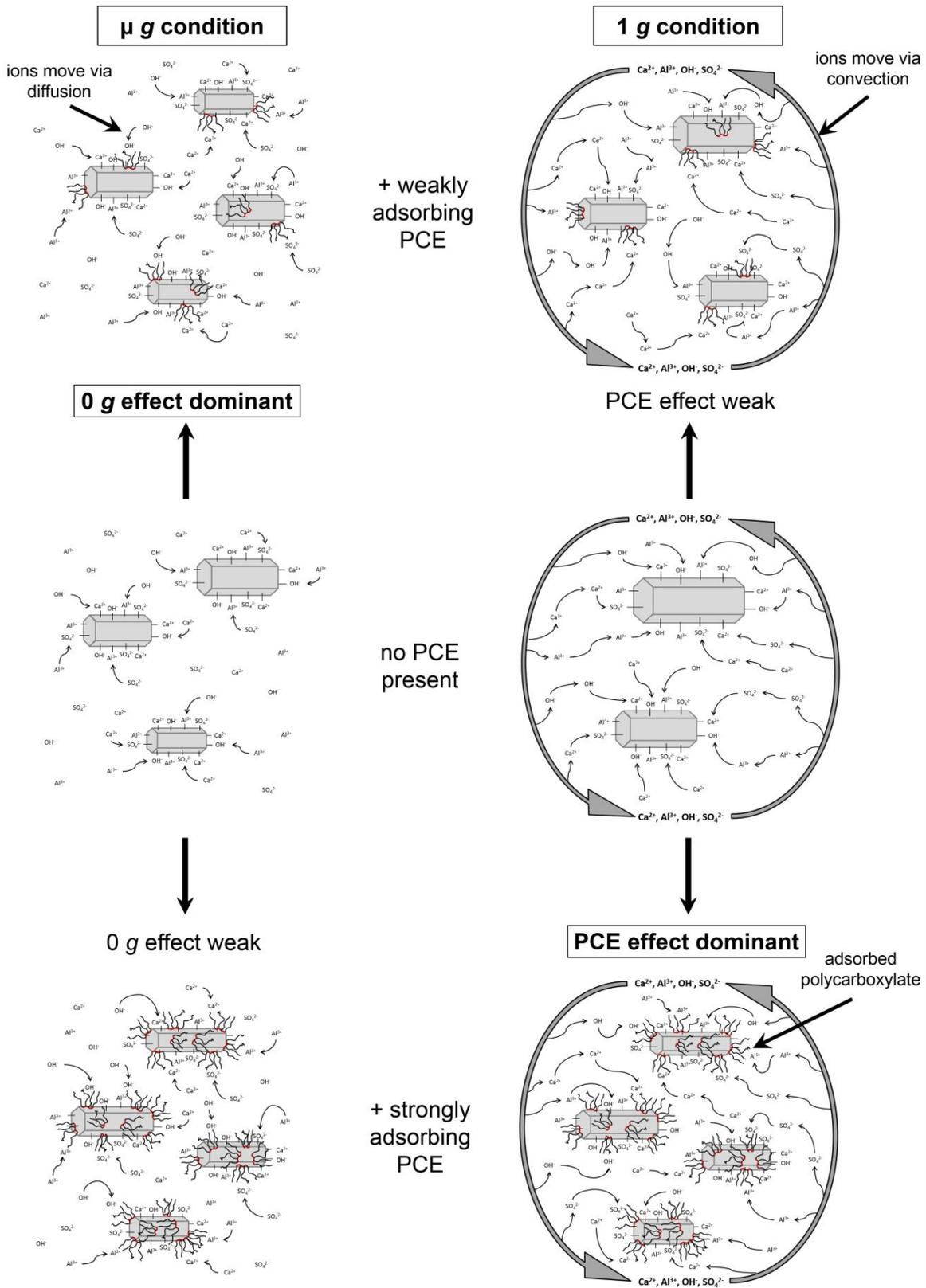


Figure 11: Illustration of the impact of gravity and polycarboxylate polymer adsorption on the ion transport to the surfaces of ettringite nuclei: under μg , ion supply occurs only via diffusion (left); at 1 g, ion supply results from a combination of diffusion and convection (right).

4. Conclusion

In this work, the influence of various PCE comb polymers on the nucleation and crystal growth of ettringite under microgravity conditions was studied. Ettringite was precipitated within 10 seconds from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solutions in the absence and presence of three MPEG-based PCE polymers possessing ascending anionic charge amounts, but the same side chain lengths. Furthermore, another MPEG-type PCE exhibiting a shorter side chain and chemically different IPEG-type PCE were studied.

Under terrestrial conditions, in a previous study all PCE comb polymers were found to reduce the crystal sizes of ettringite. However, the effect varies and correlates with the anionicity of the polymers. Particularly small crystals were obtained when the polymers exhibited a high anionic charge and, consequently, high adsorption ability on the crystal surfaces. In contrast, less anionic polymers exhibited a relatively weak effect on the crystal size of ettringite. Apparently, the higher the affinity of a polymer to the crystal surfaces, the stronger is its inhibiting effect on the growth, thus emphasizing the important influence of polymer adsorption on crystal growth.

However, those PCE polymers of low anionicity which at 1 g had shown only a minor effect on crystal size and morphology produced a strong effect on ettringite growth under microgravity conditions. At μg , these weakly adsorbing PCE polymers characterized by a low anionic charge reduced the crystal size of ettringite much more significantly than at 1 g. This observation is explained by a slower crystal growth caused by the absence of convection and the more abundant formation of nuclei. Thus, after the initial nucleation, the ion transport to the crystal surface becomes diffusion limited and hence it decelerates and smaller crystals are formed. Apparently, under microgravity and in the presence of poorly adsorbing PCEs, the diffusion-limited ion transport becomes the crystal size determining effect.

These conclusions support earlier studies on the crystal growth under reduced gravity conditions which show a significant reduction of ion transportation kinetics under μg [17, 18]. As a consequence, the interface layer between the crystal and the liquid phase becomes undersaturated and incorporation of ions into the crystal lattice slows down. Opposite to this, the bulk solution remains more oversaturated for a longer period of time which explains the formation of a larger number of crystals via homogeneous nucleation. This

confirms earlier reports by *Liu* [22] from parabolic flights who crystallized CaCO_3 as model substrate for the biomineralization of human bones. For this system he postulated that homogeneous nucleation is promoted under microgravity whereas heterogeneous nucleation decreases.

The study also demonstrated that under μg , the adsorption behavior of the PCE polymers changes. Apparently, under microgravity other crystal faces now become more preferred for their adsorption, thus leading to different aspect ratios and a slightly changed morphology (hexagonal vs. cylindrical).

The results described in this study add to the few examples of inorganic salts crystallized under microgravity conditions. Additionally, the experiments provide a first insight into how crystallizing binders such as Portland cement will behave under extraterrestrial (e.g. lunar) gravity condition. In future space programs, the construction of shelters for humans might be necessary and crystallizing binder materials might be utilized there. Therefore, the crystallization of other cement hydrate phases, e.g. of the calcium silicate hydrates (C-S-H) which control the physical and mechanical properties of hardened cement, should be investigated in further microgravity experiments.

5. Acknowledgement

The authors are most grateful to *Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt* (DLR) for sponsoring the parabolic flight campaign in October 2014 which allowed them to perform these experiments. In this respect, the support received from Dr. Ulrike Friedrich and Dr. Rainer Forke is especially acknowledged. Our thanks also go to Frédéric Gai from NOVESPACE, Bordeaux whose advice on the experimental design with respect to feasibility on the aircraft was invaluable. Furthermore, we like to thank our Ph.D. candidates Lei Lei and Manuel Ilg as well as our undergraduate students Alexander Rinkenburger and Aqila Rosli for their assistance in the ground experiments.

6. References

- [1] J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh, M.C. Nichols (Eds.), *Handbook of Mineralogy*, Vol. 5, Mineral Data Publishing, Chantilly (Virginia), 2003.
- [2] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, Thomas Telford, London, 1997.
- [3] *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th Edition, P.C. Hewlett (Ed.), Elsevier Science and Technology, 2003.
- [4] K. Yoshioka, E. Tazawa, K. Kawai, T. Enohata, Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals, *Cement and Concrete Research*, 32 (2002) 1507–1513.
- [5] C. Hirsch, J. Plank, Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption, *Cement and Concrete Research* 37 (2007) 537–542.
- [6] L.J. Struble, Synthesis and Characterization of Ettringite and Related Phases, 8th International Congress on the Chemistry of Cement, Rio de Janeiro, 1986, 582–588.
- [7] N.N. Skoblinskaya, K.G. Krasilnikov, L.V. Nikitina, V.P. Varlamov, Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 2, *Cement and Concrete Research* 5 (1975) 419–431.
- [8] R. Perkins, C. Palmer, Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$) at 5–75 °C, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63 (1999), 1969–1980.
- [9] F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, P. Schwesig, Mineralogical characteristics of Ettringites synthesized from solutions and suspensions, *Cement and Concrete Research*, 36 (2006) 65–70.
- [10] P. Yan, X. Qin, W. Yang, J. Peng, The semiquantitative determination and morphology of ettringite in pastes containing expansive agent cured in elevated temperature, *Cement and Concrete Research*, 31 (2001) 1285–1290.
- [11] Q. Zhou, E.E. Lachowski, F.P. Glasser, Metaettringite, a decomposition product of ettringite, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 703–710.

- [12] F. Kreppelt, M. Weibel, D. Zampini, M. Romer, Influence of solution chemistry on the hydration of polished clinker surfaces - A study of different types of polycarboxylic acid-based admixtures, *Cement Concrete Research*, 32 (2002) 187–198.
- [13] J.W. Gibbs, Equilibrium of Heterogeneous Substances, *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, 3 (1876) 108–248.
- [14] J. Frenkel, A General Theory of Heterophase Fluctuations and Pretransition Phenomena, *The Journal of Chemical Physics*, 7 (1939) 538–547.
- [15] J.B. Zeldovich, On the theory of new phase formation: cavitation, *Acta physicochimica URSS*, 18 (1943) 1–22.
- [16] K.-W. Benz, W. Neumann, *Introduction to Crystal Growth and Characterization*, 1st Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
- [17] C. Li, K. Tsukamoto, H. Satoh, The reduction and recovery of step velocity in crystal growth induced by convection variation under various gravities, *Journal of Crystal Growth*, 277 (2005) 560–565.
- [18] A.A. Chernov, Crystallization in solutions: Effects of Microgravity Conditions, in: *Materials and Fluids Under low Gravity, Lecture Notes in Physics*, Vol. 464, L. Ratke, H. Walter, B. Feuerbacher (Eds.), Springer-Verlag, Heidelberg, 1996, p. 137–154.
- [19] A. McPherson, Virus and Protein Crystal-Growth on Earth and in Microgravity, *Journal of Physics D - Applied Physics*, 26 (1993) 104–112.;
- [20] L. J. DeLucas, K. M. Moore, M. M. Long, R. Rouleau, T. Bray, W. Crysel, L. Weise, Protein crystal growth in space, past and future, *Journal of Crystal Growth*, 237 (2002) 1646–1650.
- [21] C. E. Kundrot, R. A. Judge, M. L. Pusey, E. H. Snell, Microgravity and Macromolecular Crystallography, *Crystal Growth & Design*, 1 (2001) 87–99.
- [22] X. Y. Liu, Effect of microgravity on Ca mineral crystallization and implications for osteoporosis in space, *Applied Physics Letters*, 79 (2001) 3539–3541.

- [23] H. E. Lundager Madsen, F. Christensson, L. E. Polyak, E. I. Suvorova, M. O. Kliya, A. A. Chernov, Calcium phosphate crystallization under terrestrial and microgravity conditions, *Journal of Crystal Growth*, 152 (1995) 191–202.
- [24] H. E. Lundager Madsen, F. Christensson, A. A. Chernov, L. E. Polyak, E. I. Suvorova, Crystallization of calcium phosphate in microgravity, *Advances in Space Research*, 16 (1995) 65-68.
- [25] A. Sinha, A. K. Gupta, A. K. Pramanick, S. Nayar, M. K. Gunjan, T. Mishra, N. C. Bhatt, N. Vishwanath, S. Das, Mimicking biomineralization under microgravity, *Materials Science and Engineering: C*, 29 (2009) 779–784.
- [26] P. Fontana, J. Schefer, D. Pettit, Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity, *Journal of Crystal Growth*, 324 (2011) 207–211.
- [27] D. Jansen, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler, R. Haerzschel, W.D. Hergeth, Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer - Calculation of heat flow curves from XRD data, *Cement and Concrete Research*, 42 (2012) 327–332.
- [28] F. Dalas, S. Pourchet, D. Rinaldi, A. Nonat, S. Sabio, M. Mosquet, Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early $C_3A-CaSO_4$ hydration, *Cement and Concrete Research*, 69 (2015) 105–113.
- [29] A. Lange, J. Plank, A Study on the Cement Compatibility of PCE Superplasticizers, in: Malhotra V.M., Gupta P.R., Holland T.C. (Eds.), 11th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Proceedings), ACI SP-302, Ottawa (Canada), 2015, 401 – 414.
- [30] M. R. Meier, A. Rinkenburger, J. Plank, Impact of Different Types of Polycarboxylate Superplasticizers on Spontaneous Crystallization of Ettringite, *Advances in Cement Research*, 2016, in press.
- [31] A. Lange, T. Hirata, J. Plank, Influence of the HLB value of polycarboxylate superplasticizers on the flow behavior of mortar and concrete, *Cement and Concrete Research*, 60 (2014) 45–50.

- [32] A. Habbaba, J. Plank, Surface chemistry of ground granulated blast furnace slag in cement pore solution and its impact on the effectiveness of polycarboxylate superplasticizers, *Journal of the American Ceramic Society*, 95 (2012) 768–775.
- [33] A. M. Cody, H. Lee, R. D. Cody, P. G. Spry, The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, *Cement and Concrete Research*, 34 (2004) 869–881.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Erstes Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines Versuchsaufbaus zur Erforschung der Hydratationsreaktion von Zementen sowie der Kristallisation von Ettringit aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen innerhalb der 22 Sekunden langen Schwerelosigkeitsphase bei Parabelflügen. Hierfür wurde eine Versuchsanordnung, bestehend aus drei Spritzen verbunden mit einem Drei-Wege-Hahn, entwickelt. Eine der drei Spritzen fungiert dabei als Reaktionskammer, in welcher der Zement bzw. die $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösung vorgelegt wird, wobei die anderen beiden Spritzen als Reservoir für das Anmachwasser bzw. die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung (ggf. mit Polymerzusatz) sowie für das Aceton zum Abstoppen der Reaktion am Ende der μg -Phase dienen. Das Abtrennen der Porenlösung von der Zementschlämme erfolgt bei den Zementversuchen über einen Papierfilter, der am Auslass der Reaktionsspritze eingebaut wurde. Im Falle der Ettringit-Kristallisationsversuche wurde die Mutterlauge mit Hilfe eines Spritzenvorsatzfilters, der zwischen Drei-Wege-Hahn und Reaktionsspritze positioniert wurde, abgetrennt.

Versuche mit Zementpulvern:

Anhand von Kurzzeit-Hydratationsversuchen mit Zementen unterschiedlicher Zusammensetzung **unter 1 g** konnte gezeigt werden, dass ...

- die Ettringit-Morphologie und -Menge entscheidend vom Anteil an Aluminat-Phase sowie leicht löslichem Sulfatträger beeinflusst wird.
- sich nach Wasserzugabe sofort (d.h. in wenigen Sekunden) eine Übersättigung der Porenlösung einstellt, aus der nanoskalige, hexagonale Ettringit-Kristalle durch homogene Nukleation auskristallisieren und anschließend auf die Zementpartikeloberfläche herabsinken.
- topochemisches Ettringit-Wachstum nur dann auftritt, wenn sich aufgrund von Alterungserscheinungen des Zements bereits kleinste Ettringit-Kristalle auf der Oberfläche gebildet haben, die als Impfkristalle wirken, ansonsten erfolgt stets homogene Nukleation von Ettringit in der Porenlösung.

- ein Zement mit sehr hohem C_4AF -Gehalt Ettringit-Kristalle mit einem Aspektverhältnis von unter 1 ausbildet, wohingegen bei Anwesenheit eines IPEG-PCE durch die bevorzugte Adsorption dieses Polymers auf den Kristallseitenflächen schmale, lange Ettringit-Kristalle entstehen.

Die Vergleichsversuche mit Zementproben **unter μg** zeigten, dass ...

- abhängig vom C_3A -Gehalt des jeweiligen Zements kleinere, aber deutlich mehr Ettringit-Kristalle als unter 1 g entstehen.
- sich Größe und Anzahl der Ettringit-Kristalle bei Zementen mit geringem C_3A -Gehalt zwischen μg und 1 g nur geringfügig unterscheiden.
- die Länge der Ettringit-Kristalle im Falle von Zementen mit sehr hohem C_4AF -Gehalt leicht ansteigt, wohingegen der mittlere Durchmesser der Kristalle stark sinkt.
- unter μg die Effekte auf die Ettringit-Bildung bei IPEG-PCE-Zugabe verstärkt werden (deutlicher Anstieg des Aspektverhältnisses).

Aus diesen Beobachtungen wurde anhand der klassischen Nukleationstheorie ein Kristallisationsmodell für die Hydratation von Zement unter Mikrogravitation erarbeitet. Laut klassischer Nukleationstheorie stellen die Nukleation und das weitere Wachstum eines stabilen kritischen Nukleus zwei getrennt voneinander ablaufende Prozesse dar, die sich jedoch gegenseitig beeinflussen können (vgl. 3.3 und [70]). Das Kristallwachstum wiederum besteht aus dem Antransport des Wachstumsbausteins hin zur Phasengrenzfläche, dessen Anbindung an das vorhandene Kristallgitter sowie dem Rücktransport des Lösungsmittels in die Lösung. Zahlreiche frühere Untersuchungen zeigen, dass vor allem der Stofftransport unter 0 g bzw. μg stark verlangsamt wird, wodurch das Kristallwachstum zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Kristallisation wird (vgl. 3.3.4 und [25, 26]). Übertragen auf die Versuche zur Zementhydratation unter Mikrogravitation bedeutet dies, dass die unter μg auf nahezu Null reduzierte Konvektion und die damit verbundene Verlangsamung des Ionentransports zur wachsenden Kristalloberfläche ein Grund für die Bildung kleinerer Ettringit-Kristalle ist. Der Ionentransport ist unter diesen Bedingungen diffusionslimitiert, sodass nur Ionen in direkter Nachbarschaft zur Kristalloberfläche zum Wachstum beitragen können. Zudem gilt: Je höher die Übersättigung der Lösung, desto mehr stabile Kristallkeime

werden gebildet und desto schneller läuft das Kristallwachstum ab [70, 80, 91]. Da ein langsames Kristallwachstum zu einem geringeren Verbrauch der Wachstumsbausteine führt, bleibt die Zementporenlösung über einen längeren Zeitraum stärker übersättigt. Die länger übersättigte Porenlösung führt zur Bildung weiterer Kristallisationskeime durch homogene Nukleation mit der Konsequenz, dass eine größere Anzahl an Kristallen gebildet wird. Ist nun – wie im Falle der Zemente mit geringem C_3A -Anteil – keine oder nur eine geringe Menge an schnelllöslicher Zementklinkerphase anwesend, stellt sich eine Übersättigung der Porenlösung bei diesen Zementen langsamer ein. Durch eine geringere Übersättigung in der Phasengrenzschicht werden zunächst die Anbindungsstellen am Kristallgitter besetzt, die energetisch bevorzugt sind [70], was die Änderung des Aspektverhältnisses im Falle des Zements mit hohem C_4AF -Gehalt erklärt.

Versuche zur Kristallisation von reinem Ettringit:

Für eine genauere Untersuchung der Effekte von PCE-Zugabe und Mikrogravitation wurde reiner Ettringit aus kombinierten $Ca(OH)_2$ - und $Al_2(SO_4)_3$ -Lösungen kristallisiert ($pH = 12,0$). Vorteil hierbei ist, dass keine weiteren Ionen sowie Konzentrationsunterschiede aufgrund unterschiedlicher Zementzusammensetzung die Ettringit-Kristallisation beeinflussen.

Unter 1 g zeigte sich, dass ...

- bereits nach 10 Sekunden Kristallisationszeit ohne PCE-Zugabe wenige Mikrometergroße, hexagonale Ettringit-Kristalle mit zahlreichen Oberflächendefekten entstanden sind.
- die Größe und Menge der entstehenden Ettringit-Kristalle vor allem von der anionischen Ladungsmenge dieser Polymere abhängig ist: Je höher die Anionizität des MPEG-basierten Polymers, desto kleiner die Kristalle und desto mehr Kristalle werden gebildet.
- auch die jeweilige Molekülstruktur des PCE einen Einfluss auf das Ettringit-Wachstum besitzt: APEG- und IPEG-PCEs beeinflussen die Kristallgröße nur in geringem Maße, wohingegen die MPEG-Polymere einen stärkeren Einfluss besitzen.

Der Grund, dass bei Anwesenheit von PCE kleinere und eine größere Anzahl an Ettringit-Kristallen gebildet werden, ist die Adsorption der anionischen Polymere auf der positiv geladenen Oberfläche des Ettringits. Anhand von Adsorptionsuntersuchungen auf syn-

thetischem Ettringit konnte gezeigt werden, dass in den meisten Fällen die anionische Ladungsmenge direkt mit der adsorbierten Polymermenge und folglich mit der Affinität des jeweiligen Polymers zur Ettringit-Oberfläche korreliert. Wird die Kristalloberfläche mit Polymeren belegt, kommt es zu einer Blockierung des Anbaus weiterer Ionen an die wachsende Kristalloberfläche, wodurch das weitere Wachstum beeinträchtigt wird. Ähnlich wie beim Einfluss von Mikrogravitation auf das Ettringit-Wachstum in Zementen verbleibt dadurch die Bulk-Lösung länger in einem Zustand höherer Übersättigung, was zur Bildung einer höheren Anzahl an Kristallkeimen führt.

Die Ergebnisse **unter μg ohne PCE-Zugabe** ergaben, dass ...

- die Kristallgröße (Länge und Durchmesser) allgemein sinkt, wenn keine Gravitation und somit keine Konvektion auf die Nukleation und das Kristallwachstum einwirken.
- sich unter Mikrogravitation das Aspektverhältnis der Kristalle nicht signifikant verändert sowie eine höhere Anzahl an Kristallen entsteht (vergleichbar mit den Zementhydratationsversuchen unter μg).
- sich die Häufigkeit von Defekten wie Ätzgruben und Risse auf den Kristalloberflächen im Vergleich zu $1 g$ verringert und sich statt der charakteristischen hexagonalen Ettringit-Nadeln hexagonale Kristalle mit abgerundeten Ecken bzw. zylinderförmige, lange Kristalle bilden.

Das für die Kristallisation von Ettringit aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen entwickelte Nukleations- und Kristallisationsmodell sieht ebenfalls die Abwesenheit von Konvektion als Ausgangspunkt für einen langsamer ablaufenden Wachstumsprozess vor – der Ionentransport ist dabei diffusionslimitiert. Bei der Kristallisation des reinen Ettringits aus Lösung werden zwar zunächst, sowohl unter $1 g$ als auch unter μg , direkt beim Zusammentreffen der beiden Salzlösungen durch deren starke Übersättigung eine Vielzahl an Kristallkeimen gebildet. Im weiteren Verlauf der Kristallisation wird jedoch aufgrund der Diffusionslimitierung unter μg das Wachstum der vorhandenen Kristalle verlangsamt – es entstehen kleinere Kristalle. Als Konsequenz bleibt die Bulk-Lösung unter μg länger übersättigt und es werden weitere Kristallkeime über homogene Nukleation gebildet. Die vergleichbaren Aspektverhältnisse zwischen $1 g$ und μg zeigen, dass dieser Effekt sich auf alle Kristalloberflächen annähernd

gleich auswirkt. Auch die Verringerung der Oberflächendefekte und die veränderte Kristallmorphologie kann der kleineren Kristallgröße und damit dem verlangsamten Kristallwachstum bei Abwesenheit der Konvektion zugeschrieben werden. Durch eine geringere Übersättigung an der Phasengrenzfläche (vgl. Konzept der Verarmungsschicht bei der Kristallisation von Proteinen unter μg [16, 25]) ist das Kristallwachstum von geringerer Übersättigung kontrolliert. Damit findet erstens ein geordneterer und langsamerer Wachstumsprozess statt (weniger Oberflächendefekte) [16, 25] und zweitens werden andere Anbindungsstellen energetisch bevorzugt (Änderung der Morphologie) [70].

Die Experimente **unter μg mit PCE-Fließmitteln** zeigten, dass ...

- die Verlangsamung des Kristallwachstums unter μg keinen weiteren Einfluss auf das Ettringit-Wachstum hat, wenn stark adsorbierende Polymere bereits zu sehr kleinen Kristallen geführt haben („starker PCE-Effekt“).
- die Kristallgröße bei schwächer adsorbierenden Polymeren unter μg im Vergleich zu $1 g$ deutlich sinkt („starker μg -Effekt“).
- sich bei Zugabe bestimmter Polymere die Aspektverhältnisse zwischen $1 g$ und μg stark unterscheiden, was auf ein verändertes Adsorptionsverhalten dieser Polymere auf der Kristalloberfläche zurückzuführen ist.

Die Beobachtungen aus den Experimenten zur Ettringit-Kristallisation unter μg mit PCE-Fließmitteln ermöglichten es, die zuvor aufgestellten Theorien hinsichtlich des Einflusses von anionischen Polymeren sowie der Mikrogravitation auf die Ettringit-Kristalle zu verbinden. Bei Anwesenheit von stark adsorbierenden Polymeren werden die Ionen für das weitere Kristallwachstum abgeschirmt und durch die höhere Übersättigung der Bulk-Lösung entstehen mehr Kristallisationskeime. Die Verlangsamung des Kristallwachstums aufgrund des diffusionskontrollierten Ionentransports unter μg spielt in diesem Fall nur eine untergeordnete Rolle. Im Gegensatz dazu schirmen die schwach adsorbierenden Polymere die Ionen in der Bulk-Lösung in geringerem Maße von der wachsenden Kristalloberfläche ab, da nicht die gesamte Kristalloberfläche mit Polymeren blockiert ist. Durch die Abwesenheit von Konvektion unter μg wird der Ionentransport zu den Anbindungsstellen jedoch zusätzlich erheblich verlangsamt – die Ettringit-Kristalle werden unter μg deutlich kleiner.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können wie folgt zusammengefasst werden:

1. Durch die Anwesenheit von PCE-Fließmitteln entstehen stets kleinere Ettringit-Kristalle, wobei der Einfluss der PCEs mit steigender anionischer Ladungsmenge zunimmt.
2. Ursache ist die stärkere Adsorption hochgeladener PCEs, welche die Oberflächen von Ettringit besetzen und so den Zustrom neuer Ionen zur wachsenden Kristalloberfläche blockieren.
3. Auch unter μg entstehen durch die Abwesenheit der Konvektion kleinere Ettringit-Kristalle aufgrund des verlangsamten Ionentransports zur Kristalloberfläche.
4. Das langsamere Kristallwachstum bedingt eine geringere Anzahl an Oberflächen-defekten auf den Kristallen.
5. Sowohl die Abschirmung der Ionen durch adsorbierte Polymere als auch der langsamere diffusionskontrollierte Stofftransport der Ionen zur Kristalloberfläche führen zu einer höheren Übersättigung der Bulk-Lösung über einen längeren Zeitraum und damit zu einer verstärkten homogenen Nukleation.
6. Der geringe Einfluss schwach adsorbierender PCEs auf die Kristallgröße und Menge wird durch den langsameren Ionentransport unter μg verstärkt.
7. Bei stark adsorbierenden PCE-Polymeren hat die Mikrogravitation keinen signifikanten Einfluss.

Die in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse fügen sich in die eingangs vorgestellten Studien zur Nukleation und zum Kristallwachstum von Ettringit ein. So zeigen die Ergebnisse, dass bei der Auskristallisierung von Ettringit in Gegenwart anionischer PCE-Polymere die von *Cody et al.* [118] aufgestellte Theorie der verstärkten Nukleation gilt. Zudem konnte der von *Zingg et al.* [130] und *Dalas et al.* [132] bei der Zementhydratation beobachtete Zusammenhang zwischen der Anwesenheit von PCEs und der Größe und Menge der entstandenen Ettringit-Kristalle bestätigt werden. Darauf aufbauend wird ein Kristallisationsmodell für Ettringit bei Anwesenheit von stark und schwach adsorbierenden Polymeren vorgestellt. Hinsichtlich des Einflusses der Mikrogravitation auf das Ettringit-Kristallwachstum kommt diese Studie zu vergleichbaren Schlussfolgerungen wie frühere Untersuchungen zur

Kristallisation anorganischer Stoffe bei Parabelflügen. So konnten *Li et al.* [26] ebenfalls über bildgebende Analysemethoden zeigen, dass in den 22 Sekunden Schwerelosigkeit eine über das Lichtmikroskop sichtbare Veränderung bei der Kristallisation von CdI_2 -Kristallen erfolgt. Auch *Okubo et al.* [27] und *Liu* [22] kamen bei Parabelflugexperimenten zu dem Ergebnis, dass Kristallisationsvorgänge dort langsamer ablaufen. Hierbei entwickelte *Liu* [22] ein Kristallisationsmodell, welches mit dem in dieser Arbeit entwickelten Modell vergleichbar ist: Auf Basis der geringeren Übersättigung an der Grenzschicht zwischen CaCO_3 -Kristall und Mutterlauge postuliert er die Möglichkeit einer bevorzugten homogenen Nukleation auf Kosten der heterogenen Nukleation als Folge einer höheren Übersättigung in der Bulk-Lösung. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit unterstützen diese Theorie.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche zeigen, dass die Kristallisation von Ettringit unter Einwirkung von reduzierter Gravitation stark beeinflusst wird. Aus der Bildung kleinerer Ettringit-Kristalle kann abgeleitet werden, dass allgemein unter μg ein verändertes Zementsteingefüge ausgebildet wird (v.a. im Hinblick auf die Ergebnisse mit dem stark C_4AF -haltigen Zement). So kommt es bei der Bildung kleinerer Ettringit-Nadeln erstens zu einer schwächeren Verwachsung der Kristalle, sodass davon auszugehen ist, dass sich die Frühfestigkeit dieser zementgebundenen Baustoffe reduzieren wird. Zweitens wird der Porenraum zwischen den Zementkörnern zunächst nur schwach bzw. nicht überbrückt, was zu größeren Zementporen und damit auch zu einer reduzierten Endfestigkeit führen kann.

Hinsichtlich der rheologischen Eigenschaften der Zementschlämme sind vor allem die sehr langen, dünnen Nadeln problematisch, wie sie beispielsweise durch die Anwesenheit des IPEG-PCEs unter Schwerelosigkeit entstehen. Zementpartikel, auf deren Oberflächen sich ein dichtes Netz dieser langnadeligen Kristalle bildet, können sich ineinander verhaken und so zu einem schlechteren Fließverhalten der Zementschlämme führen. Die Tatsache, dass als Konsequenz der kleineren Ettringit-Kristalle generell mehr Kristalle gebildet werden (hervorgehoben entweder durch Polymerzugabe oder Schwerelosigkeit oder einer Kombination aus beidem), ist von großer Bedeutung in Anbetracht der Zugabe bauchemischer Zusatzmittel. Diese wirken meist über einen adsorptiven Wirkmechanismus. Vor allem Fließmittel adsorbieren bevorzugt auf den positiv geladenen Ettringit-Kristallen und können nur so eine Verflüssigung hervorrufen. Sind nun kleine Kristalle in hoher Anzahl vorhanden, führt dies zu einem drastischen Anstieg der spezifischen Oberfläche, die durch Fließmittelmoleküle besetzt

werden muss. Es wird daher erwartet, dass sich bei Anwesenheit kleinerer, aber zahlreicherer Ettringit-Kristalle auf den Partikeloberflächen die Fließwirkung der Polymere stark reduziert bzw. eine höhere Fließmitteldosierung eingesetzt werden muss, um eine vergleichbar gute Fließwirkung zu erreichen.

Für weiterführende Experimente ist es unerlässlich, Zement für längere Zeit unter Schwerelosigkeit hydratisieren und aushärten zu lassen – denn nur so kann die tatsächliche Entwicklung der Mikrostruktur bzw. des Gefüges unter diesen Bedingungen untersucht werden. Es ist durchaus denkbar, dass im Gegensatz zu den in dieser Arbeit gefundenen kleineren Kristallen über einen längeren Zeitraum durch Sammelkristallisation am Ende größere Kristalle entstehen – ähnlich wie bei den Versuchen zur Proteinkristallisation in den Space Shuttle-Experimenten [14-16, 100]. Zur Durchführung solcher Versuche im All ist es nötig, ein für die jeweiligen Versuchsbedingungen (Forschungsrakete, Wiedereintrittskapsel, ISS) angepasstes experimentelles Setup zu verwenden. So ist denkbar, für die Versuche zur reinen Ettringit-Kristallisation aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ -Lösungen die von *Lundager Madsen et al.* [23, 24] für die Langzeit-Kristallisation von Hydroxyapatit verwendete, unter Punkt **3.3.4.2** beschriebene *ESA Solution Growth Facility* (SGF, vgl. **Abb. 27**) zu verwenden. Die beiden Lösungen wären hierbei in den zwei Reservoirkammern am Ende zu platzieren, durch das Öffnen der Ventile können die Ionen aus diesen Kammern in die mittlere Kammer (gefüllt mit einem geeigneten Medium) diffundieren, in der die Kristallisation stattfindet. Vor der Rückkehr zur Erde werden dann die Ventile wieder verschlossen, sodass kein weiteres Kristallwachstum durch den Antransport neuer Ionen stattfinden kann.

Für Versuche zur Hydratation von Zementpulver im All ist es nötig, die Zementschlämme nach dem Homogenisieren zu komprimieren, um eine zusammenhängende Zementsteinprobe zu erhalten. Hierfür wäre ein System denkbar, das aus einer zylinderförmigen Kammer besteht, die eine Trennwand mit elektrischem Ventil enthält (**Abb. 57**). Eine der Kammern ist die Reaktionskammer, in der das Zementpulver vorgelegt wird. Diese Kammer ist mit einem Rührer ausgestattet. Die andere Kammer ist das Reservoir für das Anmachwasser. In dieser Kammer ist noch ein Stempel ähnlich dem einer Spritze eingebaut. Die Kammer mit dem Zementpulver wird evakuiert, sodass beim Start des Versuchs, d.h. beim Öffnen des elektrischen Ventils, das Wasser von der Reservoirkammer in die Reaktionskammer fließt. Dabei muss das Wasser exakt das identische Volumen wie das evakuierte Volumen in der

Reaktionskammer besitzen. Der Stempel wird (durch den Sog bzw. auch durch aktives Drücken) soweit nach unten gedrückt, bis die Zementschlämme einen zusammenhängenden, komprimierten Block bildet. In diesem Zustand härtet der Zement aus – Rührer und Ventil werden dabei einzementiert und gehen verloren. Die Erhärtungsperiode der Zementprobe sollte dabei mindestens 6 Monate, idealerweise sogar 1 Jahr betragen, sodass die bei der Hydratation auskristallisierte Zementsteinmatrix so stabil ist, dass die beim Wiedereintritt in die Erdatmosphäre wirkenden Kräfte keine Veränderungen in der Probe hervorrufen.

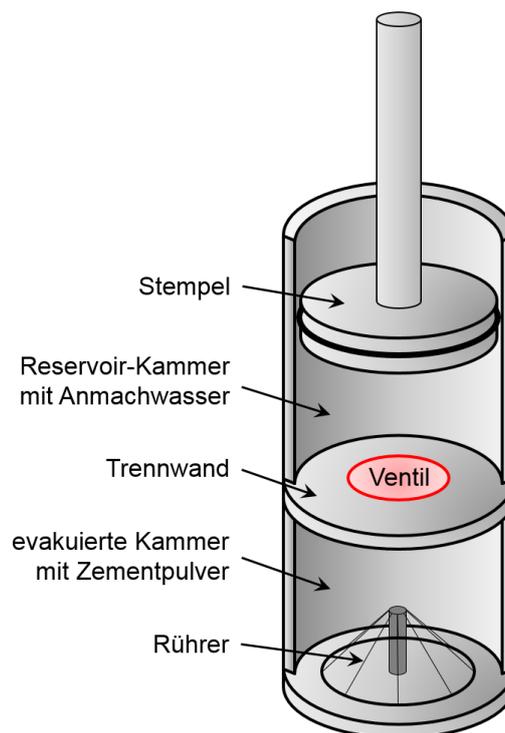


Abb. 57: Querschnitt eines möglichen Versuchsaufbaus für die Zementhydratation im All.

Letztendlich konnte diese Arbeit am Beispiel der Ettringit-Kristallisation erste Hinweise darüber geben, wie zementgebundene Bindemittel unter reduzierter Gravitation hydratisieren und sich deren Gefüge ausbilden wird. Hinsichtlich einer möglichen Verwendung als Baustoff auf Mond oder Mars müssen jedoch noch andere Faktoren geklärt werden, beispielsweise die stark schwankenden Oberflächentemperaturen (auf dem Mond beträgt der Unterschied zwischen Tag und Nacht ca. 290 °C !) sowie die Handhabung von Wasser unter diesen Bedingungen.

7. Summary

In the first part of this study, different commercial cements with various C_3A and sulfate contents were hydrated for 10 seconds under terrestrial gravity and microgravity (μg). The focus was on the crystallization of the cement hydrate phase ettringite $[Ca_3Al(OH)_6 \cdot 12 H_2O]_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot 2 H_2O$, which crystallizes within seconds from oversaturated cement pore solution and presents the main anchoring site for chemical admixtures such as e.g. superplasticizers. Microgravity conditions were obtained by performing parabolic flights. To conduct the experiments onboard the aircraft, a special apparatus was developed which allowed the mixing of cement with water for 10 seconds, followed by immediate dehydration of the sample by means of filtration and subsequent flushing with acetone to prevent any further crystallization.

The study revealed that **under 1 g** ...

- the length and the diameter of the ettringite crystals is controlled by the phase compositions of the respective cement – especially the ratio between cubic and orthorhombic C_3A as well as the solubility of the sulfates influence ettringite crystal growth most strongly.
- within seconds the pore solution becomes oversaturated after adding the water to the dry cement powder; consequently, ettringite is formed instantaneously by homogeneous nucleation; it precipitates onto the surfaces of the cement particles.
- topochemical ettringite formation via heterogeneous nucleation from C_3A only occurred in a relatively old cement sample, possibly due to its aged surface exhibiting already tiny ettringite crystals and its high C_3A content.
- a cement which exhibits a very high C_4AF content forms particularly stocky ettringite crystals (aspect ratio below 1) whereas the presence of an IPEG-PCE during hydration of this cement leads to the formation of generally longer, but slimmer crystals (the polymer preferably adsorbs on the lateral faces of the early ettringite crystals).

When hydrated **under microgravity** ...

- in the most cases, the ettringite crystals were smaller and the number of ettringite crystals increased with decreasing crystal size.
- only a minor effect was observed when cements with low C_3A content were hydrated.
- the cement with high C_4AF content forms slightly longer, but thinner ettringite crystals; this effect was even more pronounced in the presence of the IPEG-PCE polymer.

To explain these findings, a model for the crystallization of ettringite was developed according to the *classical nucleation theory* which divides the crystallization into a nucleation (formation of a stable critical nucleus) and a crystal growth step [70]. For the crystal growth to occur, at first the building units have to be transported of from the bulk solution to the interface between the crystal surface and the liquid phase. In a second step the building units are incorporated into the crystal lattice and the solvent molecules are transported back into the bulk liquid. When crystallization is performed under microgravity, convection is suppressed and thus, the transportation process described above decelerates [25, 26]. According to this theory, the smaller ettringite crystals under microgravity observed in this study are explained by the decelerated crystal growth caused by the diffusion-limited ion transport to the crystal surface. As a result of the slower crystal growth, the pore solution remains higher oversaturated for a longer period of time and therefore, homogeneous nucleation of ettringite increases and a higher number of crystals is formed. For cements with a low content of highly reactive C_3A , the pore solution becomes slower oversaturated and therefore, under μg crystal growth is not much affected by a slower ion transport to the crystal surface. Low oversaturation could also be the reason for the higher aspect ratio observed for the cement with high C_4AF content. The lower the oversaturation in the interface layer, the more building units become attached to energetically favored crystal lattice positions which could lead to different crystal morphologies under μg . Moreover, in the presence of the IPEG-PCE sample the adsorption of the polymer leads to an even slower crystal growth of the occupied lateral faces, thus the increasing aspect ratio under microgravity becomes even more pronounced.

In the second part of this work, the short-time crystallization of pure ettringite (10 seconds) from combined $Ca(OH)_2$ and $Al_2(SO_4)_3$ solutions was studied in the presence and absence of chemically different polycarboxylate comb polymers. As PCEs, four MPEG-, one APEG- and

one IPEG - type PCE were used. Moreover, the impact of gravity conditions on ettringite crystallization was studied (with and without polymer addition). For these tests, the experimental equipment used for cement hydration during parabolic flights had to be modified.

Under 1 g ...

- without PCE polymers, large hexagonal-prismatic ettringite crystals with an average length of about 3.8 μm and numerous surface defects were observed.
- the crystal size of ettringite was significantly smaller when polymers exhibiting higher anionic charge were added than when those with low anionic character were present. Moreover, the number of the ettringite crystals increased with decreasing crystal size.
- the effect of PCE polymers on the crystal size and amount also depends on the chemical composition of the polymer (APEG- and IPEG-PCEs exhibited a less pronounced influence on crystal size compared to the MPEG-PCEs).

By performing adsorption measurements, the crucial influence of polymer adsorption on crystal growth was demonstrated: The higher the affinity of a polymer to the crystal surfaces, the stronger is its inhibiting effect on the crystal growth (the polymers prevent the ions from binding to the crystal surfaces). Thus, crystal growth decelerates and smaller crystals are formed. Consequently, the bulk solution remains oversaturated for a longer period of time and therefore, a higher number of nuclei is formed by homogeneous nucleation.

The experiments **under μg without PCE** reveal that ...

- the size of the ettringite crystals is generally smaller (average length $\sim 2.9\ \mu\text{m}$).
- the aspect ratio of crystals formed under μg and 1 g are comparable, whereas the number of crystals formed under μg increases.
- less surface defects than under 1 g occur. Furthermore, the ettringite crystals exhibit a more rounded hexagonal prismatic or even a cylindrical shape.

The nucleation and crystal growth mechanism for ettringite crystallization in cement paste can also be applied for ettringite crystallization from combined $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2$ solutions. Here, the first ettringite nuclei are formed directly from the oversaturated solution

immediately after their combination. The further crystal growth of the stable nuclei is decelerated due to the absence of convection and the associated deceleration of the ion transport from the bulk solution to the crystal surface which leads to generally smaller crystal sizes under microgravity. The therefore longer oversaturated bulk solution causes the formation of more nuclei due to enhanced homogeneous nucleation. Consequently, a larger number of ettringite crystals occurs. A lower oversaturation of the interface layer between the solid and the liquid phase under μg may also be the reason for the less defects on the crystal surfaces and the changed crystal shape. When the oversaturation is lower, firstly the crystal growth becomes slower and thus more ordered (compare results for protein crystallization under microgravity [16, 25]) and secondly only the surfaces with the energetically most favorable binding positions grow further (compare [70]).

The experiments **under μg and in presence of different PCE polymers** reveal that ...

- the highly anionic polymers which at 1 g had shown a major effect on crystal size and morphology (“PCE-effect”), under microgravity conditions exhibited only a minor effect on ettringite growth.
- the crystal size of ettringite was reduced significantly more under μg than 1 g when weakly adsorbing PCE polymers possessing a low anionic charge were present.
- the adsorption behavior of some PCE polymers changes under μg leading to different aspect ratios and changed morphologies (as in the case of proteins, the transport of the polymers through the bulk solution to the surface is highly decelerated under μg [16, 25]; consequently, it is possible that for a low polymer saturation in direct vicinity to the crystal surface, only the energetically most favorable positions are adsorbed).

All, these observations can be explained by a slower crystal growth due to a decelerated ion transport (under microgravity) or polymer adsorption (in presence of PCEs). For strongly adsorbing PCEs, the adsorbed polymers on the growing crystal surfaces become the growth determining effect – the additional μg conditions then only have a minor influence. Under microgravity and in the presence of weakly adsorbing PCEs, the polymers show only a small influence on crystal growth, whereas the decelerated ion transport to the crystal surface due to the absence of convection becomes the crystal size determining effect.

Generally, the results of this work can be summarized as follows:

1. The presence of polycarboxylate superplasticizers leads to smaller ettringite crystals, whereby the crystal size decreases with increasing anionicity of the polymer.
2. Polymers with a high negative charge amount strongly adsorb on the growing ettringite crystals and prevent the ions in the bulk solution from binding to the surface.
3. Under μg , crystal growth is decelerated due to reduced convection and decelerated ion transport to the crystal surface which leads to smaller crystals.
4. The slower crystal growth under μg causes a more ordered crystal growth resulting in less defects on the crystal surfaces.
5. The shielding effect of the adsorbed polymers as well as the decelerated ion transport from the bulk solution to the growing crystal surface leads to a longer oversaturated bulk solution which promotes enhanced homogeneous nucleation.
6. In the presence of weakly adsorbing polymers, microgravity effect becomes the determining effect for the crystal size and amount („ μg effect“).
7. In the presence of strongly adsorbing polymers, microgravity has no significant effect on crystal size and number of crystals („PCE effect“).

The conclusions presented here support earlier studies on the crystal growth of ettringite in the presence of anionic additives and under reduced gravity. It could be demonstrated that for PCE polymers the *enhanced nucleation theory* proposed by *Cody et al.* [118] is valid. Furthermore, with this work the nucleation model proposed by *Liu* [22] was confirmed. For crystallizing CaCO_3 as model substrate for the biomineralization of human bones using parabolic flights he postulated that homogeneous nucleation in the bulk solution is promoted under microgravity whereas heterogeneous nucleation decreases.

The experiments presented in this study provide a first glance into how crystallizing binders such as Portland cement will behave under extraterrestrial gravity conditions (e.g. on Moon or Mars). Regarding potential future space projects using crystallizing binders similar to Portland cement, the results on polymer addition and microgravity condition on ettringite crystallization presented in this work is highly relevant. Firstly, small and very long ettringite

needles, as formed for example in the presence of the IPEG-PCE especially under μg , will negatively impact the rheological behavior of concrete or mortar pastes as long ettringite needles will cause an interlocking effect on the cement particles. Secondly, more yet smaller ettringite crystals obtained under μg cause a higher specific surface area and therefore reduce the workability of fresh cement pastes due to the higher water demand to wet these surfaces. Moreover, the higher specific surface area which needs to be covered via adsorption, directly leads to increased superplasticizer dosages to obtain the same workability.

To gain further information about the hardening process as well as the physical and mechanical properties of hardened cementitious building materials under microgravity, the crystallization of other cement hydrate phases, e.g. of calcium silicate hydrates (C-S-H), would be the next step to continue these investigations. In the end, the most reliable way for performing these experiments would be long term study applying actual mortar or concrete on the *International Space Station* (ISS).

8. Literaturverzeichnis

- [1] F. Schätzing, *Limit*, ungekürzte Lizenzausgabe der RM Buch und Medien Vertrieb GmbH, Verlag Kiepenheuer & Witsch, Köln, **2009**.
 - [2] www.faz.net/aktuell/feuilleton/f-a-z-leseprobe/limit/rezension-der-neue-schaetzing-sex-auf-dem-mond-1873364.html, Homepage der *Frankfurter Allgemeinen Zeitung*, Rubrik: Feuilleton, Abgerufen im November **2015**.
 - [3] M.A. Bury, L. Jalbert, S. Mustaikis, *Taking Concrete to the Outer Limits*, *Concrete Construction*, 10, **1995**, 1-3.
 - [4] P.C. Chen, M.E. Van Steenberg, R.J. Oliverson, *Moondust Telescopes, Solar Concentrators, and Structures*, 212th Meeting of the American Astronomical Society, St. Louis, **2008**, #25-07, BAAS 40, p. 223.
 - [5] www.esa.int/ger/ESA_in_your_country/Germany/ESA_testet_3D-Drucker_fuer_den_Bau_einer_Mondbasis, Homepage der *Europäischen Weltraumorganisation (ESA)*, Abgerufen im November **2015**.
 - [6] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, 2. Edition, Thomas Telford, London, **1997**.
 - [7] *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4. Edition, P.C. Hewlett (Ed.), Butterworth-Heinemann, Oxford, **2003**.
 - [8] www.dlr.de/rd/desktopdefault.aspx/tabid-8283/14189_read-35895/, Homepage des *Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrt (DLR)*, Rubrik: Forschung unter Welt-raumbedingungen, Abgerufen im Dezember **2015**.
 - [9] *Die DLR-Parabelflüge - Forschen in Schwerelosigkeit*, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Raumfahrt-Agentur, Bonn, **2009**.
 - [10] V. Pletser, S. Rouquette, U. Friedrich, J.-F. Clervoy, T. Gharib, F. Gai, C. Mora, *European parabolic flight campaigns with Airbus ZERO-G: Looking back at the A300 and looking forward to the A310*, *Advances in Space Research*, 56, **2015**, 1003-1013.
 - [11] www.zarm.uni-bremen.de/drop-tower.html, Homepage des *Center of Applied Space Technology and Microgravity*, Rubrik: Drop Tower, Abgerufen im Dezember **2015**.
-

-
- [12] www.esa.int/spaceinimages/Images/2014/10/Zero-G_Airbus_A300, Homepage der *Europäischen Weltraumorganisation (ESA)*, Rubrik: Space in Images, Abgerufen im Dezember **2015**.
- [13] www.esa.int/spaceinimages/Images/2011/06/The_International_Space_Station_with_ATV-2_and_Endavour10, Homepage der *Europäischen Weltraumorganisation (ESA)*, Rubrik: Space in Images, Abgerufen im Dezember **2015**.
- [14] L.J. DeLucas, K.M. Moore, M.M. Long, R. Rouleau, T. Bray, W. Crysel, L. Weise, *Protein crystal growth in space, past and future*, Journal of Crystal Growth, 237, **2002**, 1646-1650.
- [15] A. McPherson, *Virus and Protein Crystal-Growth on Earth and in Microgravity*, Journal of Physics D-Applied Physics, 26, **1993**, 104-112.
- [16] C.E. Kundrot, R.A. Judge, M.L. Pusey, E.H. Snell, *Microgravity and Macromolecular Crystallography*, Crystal Growth & Design, 1, **2001**, 87-99.
- [17] R.A. Schlagheck, B.L. Trach, *Microgravity research results and experiences from the NASA/MIR space station program*, Acta Astronautica, 53, **2003**, 983-996.
- [18] T. Okutani, H. Ono, H. Nagai, M. Mamiya, *Effect of μG quality on unidirectional solidification of iron-rich Sm-Fe magnetostrictive alloys*, International Journal of Transport Phenomena, 12, **2011**, 273-282.
- [19] Y. Zhou, X. Li, S. Bai, L. Chen, *Comparison of space- and ground-grown $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ thermoelectric crystals*, Journal of Crystal Growth, 312, **2010**, 775-780.
- [20] S. Varma, S.E. Prasad, A. Ahmad, T.A. Wheat, *Effect of microgravity on optical degradation in heavy metal fluoride glasses processed on the CSAR-II sounding rocket*, Journal of Materials Science, 37, **2002**, 2591-2596.
- [21] P.R. Cavanagh, A.A. Licata, A.J. Rice, *Exercise and pharmacological countermeasures for bone loss during long-duration space flight*, Gravitational and Space Biology, 18, **2005**, 39-58.
- [22] X.Y. Liu, *Effect of microgravity on Ca mineral crystallization and implications for osteoporosis in space*, Applied Physics Letters, 79, **2001**, 3539-3541.
-

- [23] H.E. Lundager Madsen, F. Christensson, A.A. Chernov, L.E. Polyak, E.I. Suvorova, *Crystallization of calcium phosphate in microgravity*, Advances in Space Research, 16, **1995**, 65-68.
- [24] H.E. Lundager Madsen, F. Christensson, L.E. Polyak, E.I. Suvorova, M.O. Kliya, A.A. Chernov, *Calcium phosphate crystallization under terrestrial and microgravity conditions*, Journal of Crystal Growth, 152, **1995**, 191-202.
- [25] A.A. Chernov, *Crystallization in solutions: Effects of Microgravity Conditions*, in: Materials and Fluids Under low Gravity, Lecture Notes in Physics, Band 464 (Eds.: L. Ratke, H. Walter, B. Feuerbacher), Springer-Verlag, Heidelberg, **1996**, p. 137-154.
- [26] C. Li, K. Tsukamoto, H. Satoh, *The reduction and recovery of step velocity in crystal growth induced by convection variation under various gravities*, Journal of Crystal Growth, 277, **2005**, 560-565.
- [27] T. Okubo, A. Tsuchida, T. Okuda, K. Fujitsuna, M. Ishikawa, T. Morita, T. Tada, *Kinetic analyses of colloidal crystallization in microgravity – aircraft experiments*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 153, **1999**, 515-524.
- [28] A. Sinha, A.K. Gupta, A.K. Pramanick, S. Nayar, M.K. Gunjan, T. Mishra, N.C. Bhatt, N. Vishwanath, S. Das, *Mimicking biomineralization under microgravity*, Materials Science and Engineering: C, 29, **2009**, 779-784.
- [29] R.A. Frates, D.J. Nelson, C. Friedrich, M. Rubowitz, C. Collins, *Formation of Inorganic Precipitates in Microgravity on the STS-40*, Proceedings of the Oklahoma Academy of Science, 76, **1996**, 75-81.
- [30] P. Fontana, J. Schefer, D. Pettit, *Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity*, Journal of Crystal Growth, 324, **2011**, 207-211.
- [31] A.J. Forty, *Growth of cadmium iodide crystals. I. Dislocations and spiral growth*, Philosophical Magazine, 43, **1952**, 72-81.
- [32] K. Tsukamoto, *In Situ observation of mono-molecular growth steps on crystals growing in aqueous solution. I*, Journal of Crystal Growth 61, **1983**, 199-209.
-

-
- [33] A.F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, 5. Edition, Oxford University Press, Oxford, **1984**.
- [34] K. Yoshioka, E. Tazawa, K. Kawai, T. Enohata, *Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals*, Cement and Concrete Research, 32, **2002**, 1507-1513.
- [35] C. Hirsch, *Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen polymeren Fließmitteln und Zementen bzw. Mineralphasen der frühen Zementhydratation*, Dissertation, Technische Universität München, **2005**.
- [36] J. Plank, D. Stephan, C. Hirsch, *Bauchemie*, in: Chemische Technik - Prozesse und Produkte, Band 7: Industrieprodukte (Eds.: Winnacker, Küchler), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [37] J. Stark, B. Wicht, *Zement und Kalk - Der Baustoff als Werkstoff*, Birkhäuser Verlag, Berlin, **2000**.
- [38] J. Stark, B. Möser, A. Echart, *Neue Ansätze zur Zementhydratation, Teil 2*, ZKG, 54, **2001**, 114-119.
- [39] F.W. Locher, W. Richartz, S. Sprung, W. Rechenberg, *Erstarren von Zement, Teil 2: Einfluss des Calciumsulfatzusatzes*, ZKG, 33, **1980**, 271-277.
- [40] J. Plank, *PCE Superplasticizers – Chemistry, Applications and Perspectives*, 18. Internationale Baustofftagung (ibausil), Tagungsband 1, Bauhaus-Universität Weimar, Weimar, **2012**, 91-102.
- [41] J. Plank, C. Tiemeyer, D. Büllichen, N. Recalde Lummer, *A Review of Synergistic and Antagonistic Effects Between Oilwell Cement Additives*, SPE Drilling & Completion, 28, **2013**, 398-404.
- [42] J. Plank, *Applications of Biopolymers in Construction Engineering*, in: Biopolymers, Band 10: General Aspects and Special Applications (Ed.: A. Steinbüchel), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [43] A. Malinin, *Development of PCE in Russia*, 2nd International Symposium on PCE Technology, TUM Center for Advanced PCE Studies, Technische Universität München, **2015**, Vortrag.
-

- [44] H. Uchikawa, D. Sawaki, S. Hanehara, *Influence of kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste*, Cement and Concrete Research, 25, **1995**, 353-364.
- [45] D. Bonen, S.L. Sarkar, *The superplasticizer adsorption capacity of cement pastes, pore solution composition, and parameters affecting flow loss*, Cement and Concrete Research, 25, **1995**, 1423-1434.
- [46] J. Plank, C. Schröfl, M. Gruber, *Fließmittel für ultra-hochfesten Beton: Molekülstrukturen und Wirkmechanismen*, in: Nachhaltiges Bauen mit Ultra-Hochfestem Beton – Ergebnisse des Schwerpunktprogrammes 1182 (Eds.: M. Schmidt, E. Fehling, S. Fröhlich, J. Thiemicke), Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Vol. 22, Kassel University Press, Kassel, **2014**, 93-114.
- [47] J. Plank, *Current Developments on Concrete Admixtures in Europe*, in: Proceedings of the Symposium "Chemical Admixtures in Concrete", Dalian (China), **2004**, 13-17.
- [48] T. Hirata, *Cement dispersant*, japanisches Patent: JP 842,022 (S59-018338), **1981**.
- [49] J. Plank, E. Sakai, C.W. Miao, C. Yu, J.X. Hong, *Chemical Admixtures – Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability*, Cement and Concrete Research, 78, **2015**, 81-99.
- [50] E. Sakai, A. Ishida, A. Ohta, *New Trends in the Development of Chemical Admixtures in Japan*, Journal of Advanced Concrete Technology, 4, **2006**, 211-223.
- [51] M. Yamamoto, T. Uno, Y. Onda, H. Tanaka, A. Yamashita, T. Hirata, N. Hirano, *Copolymer for cement admixtures and its production process and use*, US-amerikanisches Patent: US 6,727,315, **2004**.
- [52] K. Nagare, *Storage and/or transportation method of polyalkylene glycol monomers*, US-amerikanisches Patent: US 7030282 B2, **2006**.
- [53] D. Hamada, F. Yamato, T. Mizunuma, H. Ichikawa, *Zumischung für eine hydraulische Zusammensetzung*, deutsches Patent: DE 10,048,139 A1, **2001**.
- [54] Z.M. Wang, Y. Xu, H. Wu, X. Liu, F.Y. Zheng, H.Q. Li, S.P. Cui, M.Z. Lan, Y.L. Wang, *Room temperature synthesis method for polycarboxylate superplasticizer*, chinesisches Patent: CN 101974135 B, **2013**.
-

-
- [55] I.B. Pecur, N. Stirner, *Compatibility of Polycarboxylate Superplasticizers with Cement*, in: 8th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and other Chemical Admixtures in Concrete, Sorrento (Italien), Supplementary Papers (Ed.: M. Venturino), ACI, **2006**, 213-225.
- [56] A. Lange, J. Plank, *A Study on the Cement Compatibility of PCE Superplasticizers*, in: 11th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Ottawa (Canada), Proceedings (Eds.: V.M. Malhotra, P.R. Gupta, T.C. Holland), ACI, Farmington Hills (MI/USA), **2015**, SP-302-30, 401-414.
- [57] Y.R. Zhang, X.M. Kong, *Correlations of the dispersing capability of NSF and PCE types of superplasticizer and their impacts on cement hydration with the adsorption in fresh cement pastes*, Cement and Concrete Research, 69, **2015**, 1-9.
- [58] D. Jansen, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffler, R. Haerzschel, W.D. Hergeth, *Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer - Calculation of heat flow curves from XRD data*, Cement and Concrete Research, 42, **2012**, 327-332.
- [59] M. Mosquet, Y. Chevalier, S. Brunel, J. P. Guicquero, P. P. Le, *Polyoxyethylene diphosphonates as efficient dispersing polymers for aqueous suspensions*, Journal of Applied Polymer Science, 65, **1997**, 2545-2555.
- [60] C.A.J. Winter, *Untersuchungen zur Verträglichkeit von Polycarboxylaten mit den Hydratationsverzögerern Citrat und Tartrat und zur Wirkung der Caseinfraktionen α -, β - und κ - Casein im ternären Bindemittelsystem Portlandzement-Tonerdeschmelz-zement-Synthetischer Anhydrit*, Dissertation, Technische Universität München, **2007**.
- [61] S.M. Baueregger, *Selektive Adsorption von Fließmitteln an Feinstoffoberflächen von ultra-hochfestem Beton (UHPC)*, Bachelor's Thesis, Technische Universität München, **2009**.
- [62] K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, A. Kitahara, *Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete*, Journal of the American Ceramic Society, 80, **1997**, 2667-2671.
-

- [63] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank, *Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements*, Journal of Colloid and Interface Science, 347, **2010**, 15-24.
- [64] J. Plank, C. Hirsch, *Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption*, Cement and Concrete Research, 37, **2007**, 537-542.
- [65] A. Lange, J. Plank, *Formation of Nano-Sized Ettringite Crystals Identified as Root Cause for Cement Incompatibility of PCE Superplasticizers*, in: Nanotechnology in Construction – Proceedings of NICOM5 (Eds.: K. Sobolev, S.P. Shah), Chicago (USA), **2015**, 55-63.
- [66] T. Sugiyama, A. Ohta, T. Uomoto, *The dispersing mechanism and applications of polycarboxylate-based superplasticizers*, 11th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Durban (Südafrika), **2003**, 560-568.
- [67] T. Nawa, *Effect of Chemical Structure on Steric Stabilization of Polycarboxylate-based Superplasticizer*, Journal of Advanced Concrete Technology, 4, **2006**, 225-232.
- [68] C. Schröfl, *w-Methoxypoly(ethylenoxid)-Methacrylsäureester-co-Methacrylsäure-co-Methallylsulfonsäure-Polycarboxylate als Fließmittel für ultra-hochfesten Beton*, Dissertation, Technische Universität München, **2010**.
- [69] K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara, *Working Mechanism of Poly-b-Naphthalene Sulfonate and Polycarboxylate Superplasticizer Types from Point of Cement Paste Characteristics*, in: 6th CANMET/ACI International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Nizza (Frankreich), Proceedings (Ed.: V.M. Malhotra), ACI, Farmington Hills (MI/USA), **2000**, SP-195-23, 367-382.
- [70] K.-W. Benz, W. Neumann, *Introduction to Crystal Growth and Characterization*, 1. Edition, Wiley-VCH, Weinheim, **2014**.
- [71] J. Nývlt, O. Söhnel, M. Matuchova, M. Broul, *The Kinetics of Industrial Crystallization*, Academia Praha, **1985**.
- [72] J.W. Gibbs, *Equilibrium of Heterogeneous Substances*, Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences, 3, **1876**, 108-248.
-

-
- [73] R. Becker, W. Döring, *Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen*, Annalen der Physik, 416, **1935**, 719-752.
- [74] M. Volmer, A. Weber, *Keimbildung in übersättigten Gebilden*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 119, **1925**, 277-301.
- [75] J. Frenkel, *A General Theory of Heterophase Fluctuations and Pretransition Phenomena*, The Journal of Chemical Physics, 7, **1939**, 538-547.
- [76] J. B. Zeldovich, *Theory of new phase formation: cavitation*, Acta physicochimica URSS, 18, **1943**, 1-22.
- [77] M. Volmer, *Kinetik der Phasenbildung*, Steinkopf, Leipzig, **1939**.
- [78] D. Gebauer, *Wie bilden sich Kristalle?*, Nachrichten aus der Chemie, 61, **2013**, 1097-1100.
- [79] D. Gebauer, M. Kellermeier, J.D. Gale, L. Bergstrom, H. Cölfen, *Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation*, Chemical Society Reviews, 43, **2014**, 2348-2371.
- [80] I.V. Markov, *Crystal Growth for Beginners: Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth, and Epitaxy*, 1. Edition, World Scientific, Singapore, **1995**.
- [81] M. Volmer, *Über gerichtetes Kristallwachstum*, Zeitschrift für Physik, 9, **1922**, 193-196.
- [82] W. Kossel, *Zur Theorie des Kristallwachstums*, Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse, **1927**, 135-143.
- [83] I.N. Stranski, *Zur Theorie des Kristallwachstums*, Zeitschrift für physikalische Chemie, 136, **1928**, 259-278.
- [84] W.K. Burton, N. Cabrera, F.C. Frank, *The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of their Surfaces*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A, 243, **1951**, 299-358.
- [85] P. Hartmann, W.G. Perdok, *On the relations between structure and morphology of crystals. II*, Acta Crystallographica, 8, **1955**, 521-524.
-

- [86] P. Hartmann, W.G. Perdok, *On the relations between structure and morphology of crystals. III*, Acta Crystallographica, 8, **1955**, 525-529.
- [87] K.A. Jackson, *Actual Concepts of Interface Kinetics*, in: Crystal Growth – from Fundamentals to Technology (Ed.: G. Müller, J.-J. Metois, P. Rudolph), Elsevier B.V., **2004**, 27-54.
- [88] D.E. Tempkin, in: Crystallization Processes, Consultant Bureau, New York, **1966**, 15.
- [89] L.A.M.J. Jetten, H.J. Human, P. Bennema, J.P. van der Eerden, *On the observation of the roughening transition of organic crystals, growing from solution*, Journal of Crystal Growth, 68, **1984**, 503-516.
- [90] F.C. Frank, *The influence of dislocations on crystal growth*, Discussions of the Faraday Society, 5, **1949**, 48-54.
- [91] R.A. Laudise, *Kinetics of Hydrothermal Quartz Crystallization 1*, Journal of the American Chemical Society, 81, **1959**, 562-566.
- [92] F.C. Meldrum, R.P. Sear, *Now You See Them*, Science, 322, **2008**, 1802-1803.
- [93] P.G. Vekilov, *Nucleation*, Crystal Growth & Design, 10, **2010**, 5007-5019.
- [94] P.G. Vekilov, *The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution*, Nanoscale, 2, **2010**, 2346-2357.
- [95] D. Gebauer, H. Cölfen, *Prenucleation clusters and non-classical nucleation*, Nano Today, 6, **2011**, 564-584.
- [96] A. Dey, P.H.H. Bomans, F.A. Müller, J. Will, P.M. Frederik, G. de With, N.A.J.M. Sommerdijk, *The role of prenucleation clusters in surface-induced calcium phosphate crystallization*, Nature Materials, 9, **2010**, 1010-1014.
- [97] P.J. Flory, *Molecular Size Distribution in Linear Condensation Polymers 1*, Journal of the American Chemical Society, 58, **1936**, 1877-1885.
- [98] R. Demichelis, P. Raiteri, J.D. Gale, D. Quigley, D. Gebauer, *Stable prenucleation mineral clusters are liquid-like ionic polymers*, Nature Communications, 2, **2011**, 590-598.
-

-
- [99] D. Gebauer, A. Völkel, H. Cölfen, *Stable Prenucleation Calcium Carbonate Clusters*, Science, 322, **2008**, 1819-1822.
- [100] L.J. DeLucas, M.M. Long, K.M. Moore, W.M. Rosenblum, T.L. Bray, C. Smith, M. Carson, S.V.L. Narayana, M.D. Harrington, et al., *Recent results and new hardware developments for protein crystal growth in microgravity*, Journal of Crystal Growth, 135, **1994**, 183-195.
- [101] E. Giachetti, F. Ranaldi, A. Fiusco, M. Tacconi, R. Veratti, P. Falciani, P. Vanni, *Enzyme kinetic parameters are not altered by microgravity*, Microgravity Science and Technology, 12, **1999**, 36-40.
- [102] R.-C. Bi, L.-L. Gui, Q. Han, F.-L. Shen, K. Shi, Y.-P. Wang, S.-Z. Chen, Y.-L. Hu, X.-T. Niu, et al., *Protein crystallization in space*, Microgravity Science and Technology, 7, **1994**, 203-206.
- [103] L. Sjölin, A. Wlodawer, G. Bergqvist, P. Holm, K. Loth, H. Malmström, J. Zaar, L.A. Svensson, G.L. Gilliland, *Protein crystal growth of Ribonuclease A and Pancreatic Trypsin Inhibitor aboard the MASER 3 rocket*, Journal of Crystal Growth, 110, **1991**, 322-332.
- [104] R.K. Strong, B.L. Stoddard, A. Arrott, G.K. Farber, *Long duration growth of protein crystals in microgravity aboard the MIR space station*, Journal of Crystal Growth, 119, **1992**, 200-204.
- [105] M. Riès-Kautt, I. Broutin, A. Ducruix, W. Shepard, R. Kahn, N. Chayen, D. Blow, K. Paal, W. Littke, B. Lorber, A. Thèobald-Dietrich, R. Giegé, *Crystallogensis studies in microgravity with the Advanced Protein Crystallization Facility on SpaceHab-01*, Journal of Crystal Growth, 181, **1997**, 79-96.
- [106] S.D. Trakhanov, A.I. Grebenko, V.A. Shirokov, A.V. Gudkov, A.V. Egorov, I.N. Barmin, B.K. Vainstein, A.S. Spirin, *Crystallization of protein and ribosomal particles in microgravity*, Journal of Crystal Growth, 110, **1991**, 317-321.
- [107] H.H. Willard, N.H. Furman, *Elementary Quantitative Analysis: Theory and Practice*, 3. Edition, D. Van Nostrand Company, Inc., New York, **1940**, 296-300.
-

- [108] D. Aquilano, L. Pastero, M. Bruno, M. Rubbo, *{1 0 0} and {1 1 1} forms of the NaCl crystals coexisting in growth from pure aqueous solution*, Journal of Crystal Growth, 311, **2009**, 399-403.
- [109] T. Okubo, *Phase Diagram of Ionic Colloidal Crystals*, in: Macro-ion Characterization – From Dilute Solutions to Complex Fluids (Ed.: K.S. Schmitz), Band 548, American Chemical Society, Washington DC, **1994**, 364-380.
- [110] T. Okubo, *Microscopic observation of ordered colloids in sedimentation equilibrium and important role of Debye-screening length. I. Heavy and monodispersed polystyrene type spheres (specific gravity=1.50) in aqueous and aqueous methanol suspensions*, The Journal of Chemical Physics, 86, **1987**, 2394-2400.
- [111] T. Okubo, S. Okada, A. Tsuchida, *Kinetic Study on the Colloidal Crystallization of Silica Spheres in the Highly Diluted and Exhaustively Deionized Suspensions as Studied by Light-Scattering and Reflection Spectroscopy*, Journal of Colloid and Interface Science, 189, **1997**, 337-347.
- [112] X.Y. Liu, *A new kinetic model for three-dimensional heterogeneous nucleation*, The Journal of Chemical Physics, 111, **1999**, 1628-1936.
- [113] *Handbook of Mineralogy*, Vol. 5, J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh, M.C. Nichols (Eds.), Mineral Data Publishing, Chantilly (Virginia), **2003**.
- [114] L.G. Baquerizo, T. Matschei, K.L. Scrivener, *Impact of water activity on the stability of ettringite*, Cement and Concrete Research, 79, **2016**, 31-44.
- [115] A.E. Moore, H.F.W. Taylor, *Crystal structure of ettringite*, Nature, 218, **1968**, 1048-1049.
- [116] A.E. Moore, H.F.W. Taylor, *Crystal structure of ettringite*, Acta Crystallographica, 26, **1970**, 386-393.
- [117] Q. Zhou, E.E. Lachowski, F.P. Glasser, *Metaettringite, a decomposition product of ettringite*, Cement and Concrete Research, 34, **2004**, 703-710.
- [118] A.M. Cody, H. Lee, R.D. Cody, P.G. Spry, *The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite $[Ca_3Al(OH)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 26H_2O$* , Cement and Concrete Research, 34, **2004**, 869-881.
-

-
- [119] J. Stark, K. Bollmann, *Delayed ettringite formation in concrete*, Nordic Concrete Research-Publications, 23, **1999**, 4-28.
- [120] N.N. Skoblinskaya, K.G. Krasilnikov, L.V. Nikitina, V.P. Varlamov, *Changes in crystal structure of ettringite on dehydration. 2*, Cement and Concrete Research, 5, **1975**, 419-431.
- [121] R. Perkins, C. Palmer, *Solubility of ettringite ($\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 26 \text{H}_2\text{O}$) at 5-75 °C*, Geochimica et Cosmochimica Acta, 63, **1999**, 1969-1980.
- [122] L.J. Struble, *Synthesis and Characterization of Ettringite and Related Phases*, 8th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Rio de Janeiro (Brasilien), **1986**, 582-588.
- [123] P. Yan, X. Qin, W. Yang, J. Peng, *The semiquantitative determination and morphology of ettringite in pastes containing expansive agent cured in elevated temperature*, Cement and Concrete Research, 31, **2001**, 1285-1290.
- [124] L. Baquerizo, T. Matschei, K. Scrivener, *Stability of ettringite as function of temperature and relative humidity*, 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Peking (China), **2015**, Proceedings CD: FSN_1204.
- [125] F. Kreppelt, M. Weibel, D. Zampini, M. Romer, *Influence of solution chemistry on the hydration of polished clinker surfaces - A study of different types of polycarboxylic acid-based admixtures*, Cement Concrete Research, 32, **2002**, 187-198.
- [126] F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, P. Schwesig, *Mineralogical characteristics of Ettringites synthesized from solutions and suspensions*, Cement and Concrete Research, 36, **2006**, 65-70.
- [127] J.M. Didymus, S. Mann, W.J. Benton, I.R. Collins, *Interaction of Poly(α,β -aspartate) with Octadecylamine Monolayers: Adsorption Behavior and Effects on CaCO_3 Crystallization*, Langmuir, 11, **1995**, 3130-3136.
- [128] J. Rieger, *Precursor structures during crystallization of CaCO_3 and control by polyelectrolytes*, PMSE Preprints, 96, **2007**, 125-126.
- [129] H. Keller, J. Plank, *Mineralisation of CaCO_3 in the presence of polycarboxylate comb polymers*, Cement and Concrete Research, 54, **2013**, 1-11.
-

- [130] A. Zingg, L. Holzer, A. Kaech, F. Winnefeld, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, *The microstructure of dispersed and non-dispersed fresh cement pastes - New insight by cryo-microscopy*, Cement and Concrete Research, 38, **2008**, 522-529.
- [131] V.T. Yilmaz, F.P. Glasser, *Influence of sulfonated melamine formaldehyde superplasticizer on cement hydration and microstructure*, Advances in Cement Research, 2, **1989**, 111-119.
- [132] F. Dalas, S. Pourchet, D. Rinaldi, A. Nonat, S. Sabio, M. Mosquet, *Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C₃A–CaSO₄ hydration*, Cement and Concrete Research, 69, **2015**, 105-113.
- [133] S. Pourchet, C. Comparet, A. Nonat, P. Maitrasse, *Influence of three types of superplasticizers on tricalcium aluminate hydration in presence of gypsum*, American Concrete Institute, SP-239, **2006**, 151-168.
- [134] E. Moulin, S. Sabio, V. Broyer, *Effect of SP type on ettringite morphology and on the rheology of portland cement mortars as a function of type of added calcium sulfates*, Proceedings of the 23rd International Conference on Cement Microscopy, Albuquerque (New Mexiko, USA), **2001**, 43-57.
- [135] M.J.B. Rogers, G.L. Vogt, M.J. Wargo, *Microgravity – A Teacher’s Guide With Activities in Science, Mathematics, and Technology*, National Aeronautics and Space Administration (NASA), EG-1997-08-110-HQ, **1997**.
- [136] F. Haber, H. Haber, *Possible methods of producing the gravity-free state for medical research*, Journal of Aviation Medicine, 21, **1950**, 395-400.
- [137] V. Pletser, S. Rouquette, U. Friedrich, J.-F. Clervoy, T. Gharib, F. Gai, *Two Joint European Partial-g Parabolic Flight Campaigns for science and exploration at Moon and Mars gravity levels*, 64th International Astronautical Congress, Peking (China), September **2013**, IAC-13.A2.3.11.
- [138] A. Lange, T. Hirata, J. Plank, *Influence of the HLB value of polycarboxylate superplasticizers on the flow behavior of mortar and concrete*, Cement and Concrete Research, 60, **2014**, 45-50.
-

-
- [139] A. Habbaba, J. Plank, *Surface chemistry of ground granulated blast furnace slag in cement pore solution and its impact on the effectiveness of polycarboxylate superplasticizers*, Journal of the American Ceramic Society, 95, **2012**, 768-775.
- [140] *A300 ZERO-G – Experiment Design Guidelines*, NOVESPACE, **2014**, GDL-2014-2_Guidelines_EN.
- [141] *A300 ZERO-G – Interfaces Document*, NOVESPACE, **2014**, ITF-2014-2_Interfaces_EN.
- [142] *A300 ZERO-G – Experiment Requirements*, NOVESPACE, **2014**, RQ-2014-2_Requirements.
- [143] *Experiment Design Guidelines in Parabolic Flight*, NOVESPACE, **2014**, GDL-2014-6_Guidelines_EN.
- [144] *A310 ZERO-G – Interfaces Document*, NOVESPACE, **2014**, ITF-2014-8_Interfaces_EN.
- [145] *Experiment Design Requirements in Parabolic Flight*, NOVESPACE, **2015**, RQ-2015-1_Requirements.
- [146] L.D. Mitchell, J.C. Margeson, *The Effects of Solvents on C–S–H as Determined by Thermal Analysis*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 86, **2006**, 591-594.
- [147] T. Echt, L. Ertel, J. Plank, *Influence of Temperature and Pressure on the Hydration of Oil Well Cement*, 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), Peking (China), **2015**, Proceedings CD: FSN_966.
- [148] *Sicherheitsdatenblatt Calciumhydroxid*, Merck KGaA, Darmstadt, Version 13.1, **30.06.2014**.
- [149] J. Plank, C. Winter, *Competitive adsorption between superplasticizer and retarder molecules on mineral binder surface*, Cement and Concrete Research, 38, **2008**, 599-605.
- [150] <http://eswf.uni-koeln.de/lehre/stathome/statcalc/v2401.htm>, Homepage der *Universität Köln*, Abgerufen im Januar **2016**.
-

- [151] A. Rinckenburger, *Studien zur frühen Ettringitbildung bei der Hydratation von Zementen unter normaler Schwerkraft und Schwerelosigkeit*, Master's Thesis, Technische Universität München, **2015**.
- [152] S. Pourchet, L. Regnaud, J.P. Perez, A. Nonat, *Early C₃A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate*, *Cement and Concrete Research*, 39, **2009**, 989-996.
- [153] M.R. Meier, Plank J., *Effect of Cement Aging on the Performance of PCE Superplasticizers and Retarders*, 1st International Conference on the Chemistry of Construction Materials, Berlin, GDCh-Monographie, 46, **2013**, 275-278.
- [154] M.R. Meier, Plank J., *Einfluss von Feuchteexposition reiner Klinkerphasen auf das Adsorptionsverhalten von Polycarboxylat-Fließmitteln*, Tagung der GDCh-Fachgruppe Bauchemie, Kassel, GDCh-Monographie, 47, **2014**, 224-227.
- [155] J. Plank, persönliche Mitteilung nach Telefonat mit Dr. Yilmaz Sakalli (Institut für Bau- und Werkstoffchemie, Universität Siegen) am **26.02.2016**.

9. Anhang

9.1 Veröffentlichung #6

*Early Hydration of Portland Cement Admixed with
Polycarboxylates Under Microgravity Conditions*

Lei L., **Meier M. R.**, Rinkenburger A., Zheng B., Fu L., Plank J.

Journal of Advanced Concrete Technology 14, **2016**, 102 – 107

Scientific paper

Early Hydration of Portland Cement Admixed with Polycarboxylates Studied Under Terrestrial and Microgravity ConditionsLei Lei¹, Markus R. Meier², Alexander Rinkenburger³, Zheng Baicun⁴, Fu Lefeng⁵ and Johann Plank^{6*}

Received 9 October 2015, accepted 10 March 2016

doi:10.3151/jact.14.102

Abstract

The crystallization of ettringite at very early cement hydration (hydration period ~ 10 s) was studied under normal and zero gravity condition utilizing SEM microscopy. Furthermore, the impact of two polycarboxylate superplasticizers (one methacrylate ester-, one methallyl ether - based) on ettringite crystallization was investigated. It was found that under microgravity attained on parabolic flights, generally smaller, but a larger amount of ettringite crystals is formed resulting from the absence of convection and ion diffusion limited crystal growth. Furthermore, the PCE polymers were found to act as morphological catalysts for ettringite even under zero gravity condition.

1. Introduction

The process of nucleation and crystallization of minerals is described by two divergent theories – the “nucleation theory” and the more current “cluster theory” (Gibbs 1876; Frenkel 1939; Zeldovich 1943; Vekilov 2010a). Key parameter of the classical “nucleation theory” is the “critical radius” of an early metastable nucleus. This radius is reached when the volume energy of a nucleus becomes larger than its surface energy. Only nuclei possessing a radius larger than the critical radius can grow, whereas nuclei with a smaller radius dissolve again. The “cluster theory” postulates a mechanism involving “precritical clusters” or “pseudo phases” which act as a precursor. Contrary to the “nucleation theory”, these phases are assumed to be stable and already exhibit the final crystal structure. After additional aggregation “postcritical nuclei” are built which form the basis for further crystal growth (Galkin *et al.* 2007; Vekilov 2010b). Under normal gravity, the necessary transport of the building units (ions or molecules) occurs via diffusion and convection. In case of zero gravity, the convec-

tion phenomenon disappears and crystal growth becomes diffusion controlled only.

So far, surprisingly few experiments on crystallization under microgravity conditions have been performed, probably because of the high cost of such experiments. They were performed at the international space station (ISS) and include the crystallization of NaCl and of a large number of proteins and viruses (Fontana *et al.* 2011; McPherson 1993). For the latter, much more homogeneous and defect-free crystals were obtained. This was attributed to the absence of convection. Under zero gravity, crystal growth only relies on ion transport via diffusion and thus the growth becomes slower.

Ettringite presents the main anchoring site for superplasticizers (Plank *et al.* 2007). To understand its crystal growth and surface properties constitutes a key to clarify the interaction of such polymers with ettringite and to determine the factors influencing their performance more profoundly. Here, on parabolic flights which produce microgravity conditions for 22 s, the crystal growth and morphology of ettringite crystals were compared with those crystallized in the earth’s gravity field. Using ordinary Portland cement admixed with two different PCE superplasticizers based on methacrylate ester and methallyl ether macromonomers we hoped to produce more regular, defect-free ettringite crystals as a result of better controlled growth conditions instead of the flash precipitation which occurs under terrestrial conditions. Furthermore, from these experiments it was hoped to obtain a better understanding of cement-admixture interaction.

2. Methods and Materials**2.1 Materials****2.1.1 Cement samples**

The cement used in this study was an ordinary Portland

¹PhD Candidate, Chair for Construction Chemistry, Technische Universität München, Garching, Germany.

²PhD Candidate, Chair for Construction Chemistry, Technische Universität München, Garching, Germany.

³Master of Science, Chair for Construction Chemistry, Technische Universität München, Garching, Germany.

⁴Professor, Shanghai Sunrise Polymer Materials Co., Ltd Shanghai, China.

⁵PhD, Shanghai Sunrise Polymer Materials Co., Ltd. Shanghai, China.

⁶Professor, Chair for Construction Chemistry, Technische Universität München, Garching, Germany.

*Corresponding author,

E-mail: sekretariat@bauchemie.ch.tum.de

cement CEM I 42.5 R provided by Schwenk Zement KG (Ulm, Germany) from their Allmendingen plant. Its phase composition as determined via Q-XRD using *Rietveld* refinement is exhibited in **Table 1**. In the experiments on cement hydration, a water-to-cement ratio of 1.0 was utilized.

2.1.2 Superplasticizer samples

In this study, two commercially available polycarboxylate (PCE) based superplasticizers (“Vivid[®] 500 A” and “Vivid[®] 500 C”, provided by Shanghai Sunrise Polymer Materials Co., Ltd.) were utilized. These samples were selected because they represent highly effective and commonly used PCE products.

Vivid[®] 500 A constitutes a MPEG type PCE based on ω -methoxypoly(ethylene glycol) methacrylate ester possessing mixed side chains of MPEG - 1000 ($n_{EO} = 23$) and MPEG - 2000 ($n_{EO} = 45$). The molar ratio of MPEG - 1000 to MPEG - 2000 was 0.8:1 while the molar ratio of methacrylic acid to ω -methoxypoly (ethylene oxide) methacrylate ester was 3.6:1. This sample was designated as S1.

Vivid[®] 500 C is a HPEG type PCE based on α -methallyl- ω -methoxypoly(ethylene glycol) ether possessing a side chain of HPEG - 2400 ($n_{EO} = 54$). The molar ratio of acrylic acid to the HPEG macromonomer was 3.2:1. Henceforth, this sample will be labelled as S2.

The molecular properties of the two polymers are presented in **Table 2** and the SEC spectra are shown in **Fig. 1**.

2.2 Experimental methods

The 0 g cement hydration experiments were conducted onboard a modified Airbus A 300 aircraft conducting parabolic flight maneuvers. The parabolic flight campaign was initiated by Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR, German Aerospace Center). For the

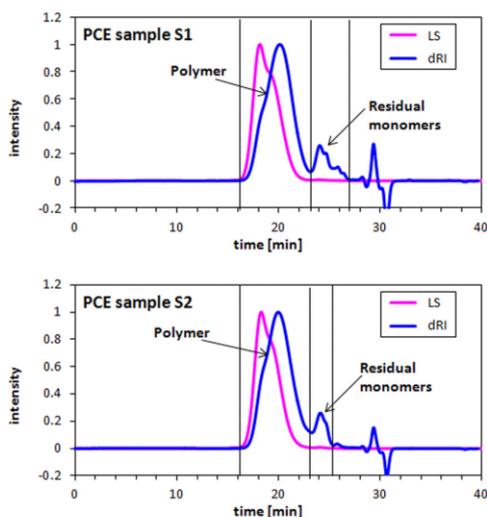


Fig. 1 SEC spectra of the PCE samples S1, S2.

Table 1 Phase composition of the CEM I 42.5 R sample as determined by Q-XRD analysis.

Phases	CEM I 42.5 R
C ₃ S, m	58.83
C ₂ S, m	17.01
C ₃ A, c	3.61
C ₃ A, o	1.60
C ₄ AF, o	9.43
Free lime, <i>Rietveld</i>	0.09
Free lime, <i>Franke</i>	0.06
Periclase	0.66
Anhydrite	1.83
Hemihydrate (TG)	0.27
Dihydrate (TG)	2.42
Calcite	2.80
Quartz	0.36
Arcanite	1.04
Sum	100.02

experiments presented in this work, 15 parabolas were needed. The trajectory and the different gravity periods which occur during one parabola are illustrated in **Fig. 2**. The parabola starts with the plane ascending from an altitude of around 6,000 m to 8,500 m. During this period which last ~ 24 seconds hypergravity occurs in two phases. In the “pull - up” phase, gravity is 1.8 g until the airplane reaches an ascending angle of 30°. After this, gravity drops to 1.5 g. The hypergravity period ends when the plane achieves a gradient angle of 47°. At this angle (pilot audio command: “injection”), a transition period commences where the gravitational force drops from 1.5 g to 0 g within ~ 4 seconds. During the following 22 seconds microgravity conditions exist and the experiments were conducted. After the top of the parabola is reached, the aircraft descends and again accelerates strongly whereby hypergravity occurs again. At an inclination angle of 30°, the “pull-out” (pilot audio command) takes place until the plane is reaching a horizontal position. In this section which also lasts around 22 seconds, gravity again becomes ~ 1.8 g.

The device developed for conducting the cement hydration experiments onboard consists of three syringes (BD Discardit II 20 mL, Becton Dickinson, Franklin Lakes, New Jersey, USA) connected with a three-way valve (**Fig. 3**). The dead volume was minimized (1 mL) by keeping the pipe lengths as short as possible. Syringe #1 was used as reactor holding the cement (5 g) whereas

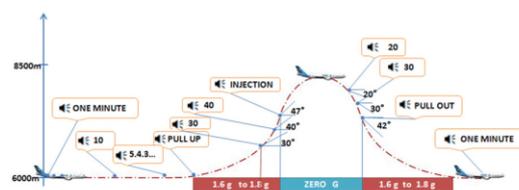


Fig. 2 Flight pattern performed by the air-craft during one parabola.

Table 2 Characteristic properties of the PCE samples S1, S2.

Sample	Yield [%]	M _w [g mol ⁻¹]	M _n [g mol ⁻¹]	PDI -	Anionic charge density [μeq g ⁻¹]
S1 MPEG PCE	87	75,000	31,000	2.4	2,958
S2 HPEG PCE	90	75,000	30,000	2.5	2,024

Table 3 Average length, width and aspect ratio of ettringite crystals obtained from CEM I 42.5 R sample, hydrated for 10 s, 30 s and 60 s under terrestrial condition.

Hydration time	Gravity Condition	Length [nm]	Width [nm]	Aspect Ratio
10 s	1 g	676 ± 185	192 ± 42	3.6 ± 0.9
30 s	1 g	698 ± 144	191 ± 29	3.6 ± 0.9
60 s	1 g	758 ± 206	206 ± 67	3.8 ± 0.6

syringe #2 contained the mixing water including the PCE (6 mL, w/c = 1, 1 mL death volume). Syringe #3 contained acetone (10 mL) to stop the hydration reaction. All syringes were loaded at the ground laboratories prior to the flight. To separate the pore solution and retain the cement particles, syringe #1 was equipped with a filter paper (MN520, thickness 1.5 mm, Macherey-Nagel, Düren, Germany).

Figure 4 shows how the experiments were conducted onboard the aircraft, with two experimenters operating the devices and the third one controlling the timing. As the experiments were performed manually it was expected that reaction times might vary at ± 1 sec between different samples. To ensure that such deviations did not impact the results, tests were performed in the laboratory including hydration times of 5 sec, 10 sec, 20 sec, 30 sec, 45 sec and 1 min. There it was found that between 5 sec and 1 min the crystal sizes were the same. There it was found that between 5 sec and 1 min the crystal sizes and amounts were comparable. As examples, Table 3 presents the data on the crystal dimensions observed after 10 sec, 30 sec and 1 min reaction time. Apparently, ettringite crystallizes instantaneously because of its extreme low solubility (solubility product $L = 10^{-44} \text{ g}^{-3} \text{ L}^{-3}$) and then enters a dormant period.

2.3 Analysis of samples

2.3.1 SEM imaging

This technique was applied to determine the amount of ettringite present on the surface of the cement particles and its morphology as well as crystal size of ettringite present on the surface of the cement particles. SEM images were recorded on a FEI 30 FEG environmental scanning electron microscope from FEI/ Philips, Eindhoven/NL. Each experiment was repeated three times (on parabolic flights) or six times (in the laboratory at 1 g) to ensure universality of the results. Furthermore, from every sample at least five different parts were looked at to ensure that only representative images were evaluated. All samples were fixed on the sample holder by using a carbon dispersion. Imaging was carried out at an accelerating voltage of 4 kV (spot size 2) and at working distances of 6 - 7 mm and a tilt angle of 20°. Generally, images were captured at 10,000 x, 20,000 x and 40,000 x

magnification.

For quantification of the amount of ettringite formed, images from representative surface areas of cement (12 × 9 μm) at a magnification of 10,000 × were taken, and the amount of ettringite formed from the neat cement at 1 g was set as 100 % (reference).

2.3.2 X-ray diffraction

Samples were analyzed in the range of 5 - 70° 2θ using a Bruker AXS D8 Advance instrument (Bruker, Karlsruhe, Germany) with Bragg-Brentano geometry and Cu Kα source (30 kV, 35 mA).

For quantification of the amount of ettringite formed, a

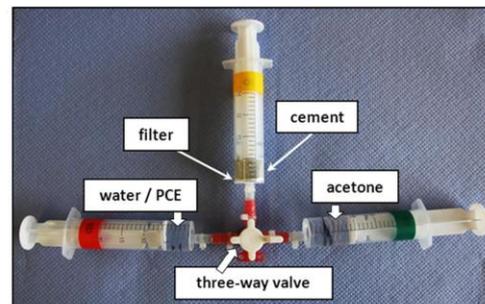


Fig. 3 Experimental device used to perform the cement hydration experiments.



Fig. 4 Conducting the experiment on early ettringite crystallization onboard the zero g airplane. Note that all experimenters are fixed to avoid free floating during the zero gravity period.

method described in the literature for clay minerals was adopted (Bhaskar *et al.* 1994). Here, the characteristic ettringite reflection at $9^\circ 2\theta$ was analyzed with a polynomial of 2nd order and smoothed using a 15 point Savitzky-Golay filter. The data were then subjected to an impulse analysis. The average intensity from three independent measurements was reported as final value.

3. Results and discussion

3.1 Cement hydrated without PCE

Evaluation of the SEM images revealed that on the surface of the cement sample, even after the very short hydration period of 10 seconds, numerous nano-sized ettringite crystals had formed (Fig. 5). The crystals showed the typical hexagonal prismatic shape and were statistically distributed across the surface of the cement particles. XRD analysis (Fig. 6) revealed that at 1 g and 0 g conditions, no other crystalline cement hydrate has been formed apart from ettringite.

Furthermore, by integrating the peak areas in the XRD spectra as described in section 2.3.2, the amount of ettringite produced at 1 g and 0 g condition revealed that under microgravity, ~ 15 % more crystals were

formed (Fig. 7).

To characterize the crystal morphology, also the aspect ratio (the ratio between crystal length and width) were looked at (Fig. 8). At 0 g, both the length as well as the diameter of the crystals decreased significantly (Fig. 8, left). However, the aspect ratios did not change much (Fig. 8, right).

3.2 Cement hydrated in the presence of PCEs

Recently it has been described that polycarboxylate-based superplasticizers can act as strong morphological catalyst for ettringite, and that they can impact the size as well as the aspect ratio of the crystals (Large and Plank 2015a; Large and Plank 2015b; Dalas *et al.* 2015). In the first work, the authors present that this effect greatly depends on the PCE type and structural specifics. To account for such differences, in this study one ω -methoxypoly(ethylene glycol) methacrylate (MPEG) ester based PCE (sample S1) and one α -methallyl- ω -methoxypoly (ethylene glycol) (HPEG) ether based PCE (sample S2) were selected.

SEM imaging revealed that under normal gravity, the ettringite crystals obtained from the cement paste admixed with polymer S1 exhibit an average length of ~ 600 nm which is smaller than that from the neat cement hydrated in the absence of PCE (~ 800 nm) (Figs. 9, 11). The diameters of the crystals lie at ~ 130 nm which

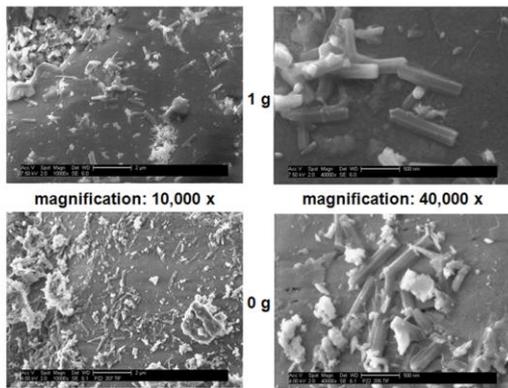


Fig. 5 SEM images of CEM I 42.5 R sample hydrated for 10 s under terrestrial (top) and zero gravity (bottom) conditions.

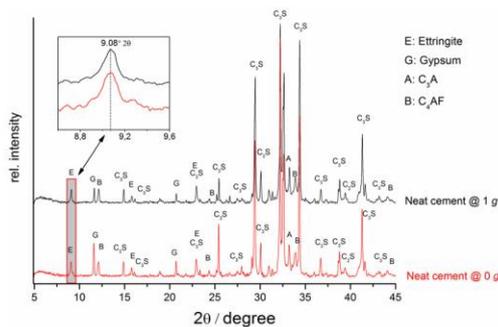


Fig. 6 X-ray diffractograms of CEM I 42.5 R sample, hydrated for 10 s at 1 g and 0 g (w/c = 1.0).

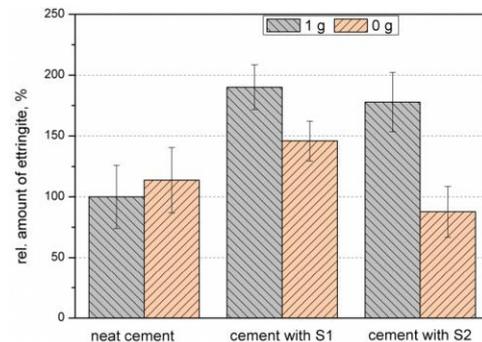


Fig. 7 Relative amounts of ettringite formed from CEM I 42.5 R sample in the absence and presence of the PCE samples S1 and S2, respectively at 1 g and 0 g condition; 100 % corresponds to the amount of ettringite formed by the neat cement at 1 g.

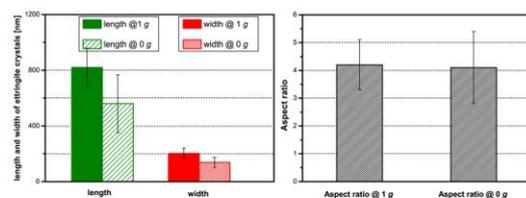


Fig. 8 Average length, width (left) and aspect ratio (right) of ettringite crystals obtained from CEM I 42.5 R under 1 g and zero g, respectively.

compares with ~ 200 nm for those from the neat cement paste. It is obvious that in the presence of PCE polymers, much smaller ettringite crystals are generated. Similar results were obtained for polymer S2 (Figs. 10, 11). There, both the length and width decreased compared to that grown in the neat cement paste. The experiments suggest that both PCE polymers act as morphological catalyst and reduce the size (length, diameter) of the ettringite crystals by 25 - 30 %.

Similar results were found under zero gravity. The size of ettringite crystals obtained from the cement paste admixed with polymer S1/ S2 decreases compared to the ones grown on the surface of the neat cement paste.

Another observation from SEM imaging was that at zero gravity and in the presence of the PCE polymers, the ettringite crystals became more stocky than those under terrestrial gravity, thus suggesting that the aspect ratio had decreased.

Furthermore, compared to 1 g, the amount of ettringite produced at 0 g decreased when the PCE polymers were present, as is illustrated in Fig. 7. This observation was

confirmed by quantitative XRD analysis (spectra not shown here).

The experiments allow to conclude that under zero gravity, the presence of PCE polymers generally leads to smaller ettringite crystals as compared to terrestrial gravity.

Also, under microgravity the aspect ratio of the crystals grown in the presence of the PCE polymers (S1/S2) had decreased compared to terrestrial condition. In other words, the ettringite crystals became more stocky (Fig. 12).

Whereas for the neat cement, under different gravity conditions, the aspect ratio had remained nearly constant (Fig. 12). Furthermore, in the presence of PCE polymers the amount of ettringite formed at zero gravity is always less than of terrestrial gravity, as is illustrated in Fig. 7. All this points to the fact that PCE polymers can impact the crystal growth of early ettringite which presents the main anchoring site for most concrete admixtures. Apparently, because at zero gravity condition convection and sedimentation are absent, the transport of PCE

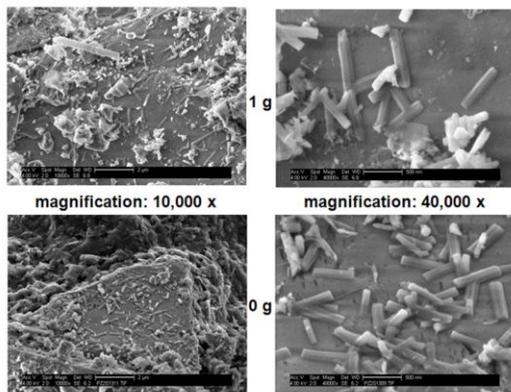


Fig. 9 SEM images of CEM I 42.5 R sample admixed with PCE polymer S1, hydrated for 10 s under terrestrial (top) and zero gravity (bottom) conditions.

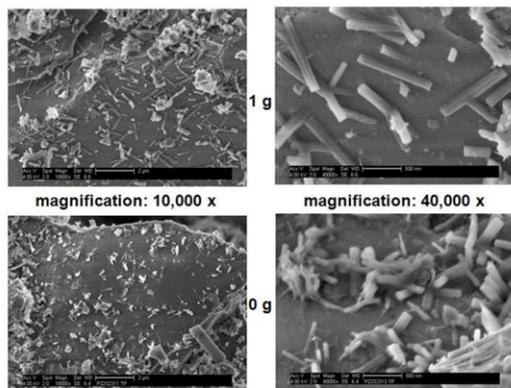


Fig. 10 SEM images of CEM I 42.5 R sample admixed with PCE polymer S2, hydrated for 10 s under terrestrial (top) and zero gravity (bottom) conditions.

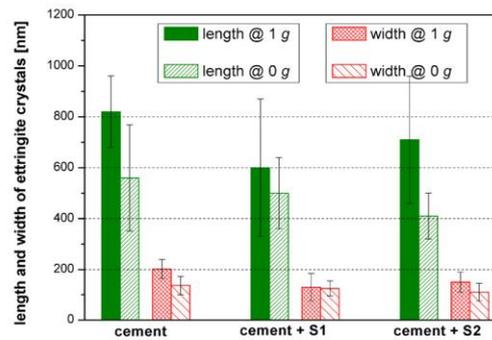


Fig. 11 Average length, width of ettringite crystals obtained from CEM I 42.5 R admixed with PCE polymers S1 or S2 grown under 1 g and zero g conditions, respectively.

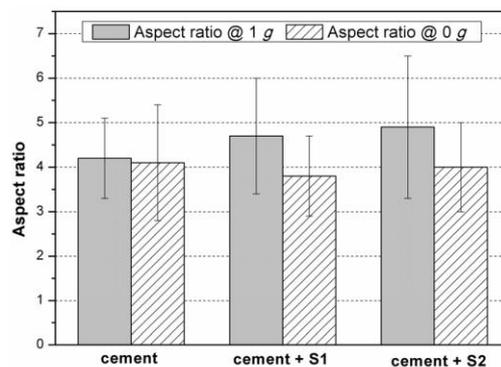


Fig. 12 Average aspect ratios of ettringite crystals obtained from CEM I 42.5 R admixed with PCE polymers S1 or S2, grown under 1 g and zero g conditions, respectively.

polymers to the surface of the ettringite nuclei is strictly diffusion controlled and therefore crystal growth is decelerated.

It should be noted that the results reported here are linked to the specific cement sample tested. Other cement samples may produce different ion concentrations and pH values in the pore solution which influences the growth of ettringite (Goetz-Neunhoeffler *et al.* 2006). However, the principle findings relative to the difference between the terrestrial and micro gravity conditions have been confirmed in a recent flight campaign for other cement samples as well.

4. Conclusions

The impact of polycarboxylate superplasticizers possessing different chemical compositions on ettringite crystallization during early hydration of a CEM I 42.5 R sample was investigated under terrestrial and microgravity conditions.

For the neat cement it was found that under microgravity conditions, the ettringite crystals generally become smaller. This is caused by the absence of convection which decelerates crystal growth. The growth rate of the crystals is then limited by ion diffusion. However, for neat cement the aspect ratio of crystals formed at 0 g is quite comparable to that under terrestrial gravity.

PCE polymers cause a particularly strong effect on the morphology of ettringite crystals, which can be summarized as follows:

1. PCE polymers always (independent of gravity condition) act as morphological catalyst and reduce the size (length, diameter) of ettringite crystals.
2. The aspect ratio of ettringite crystals obtained from the cement paste admixed with PCE polymers under microgravity conditions decreases compared to that from 1 g. The ettringite crystals became more stocky.

The results signify that if mankind ever considers to construct on moon or mars by using a crystallizing binder, then experiments investigating the effect of reduced gravity conditions on the microstructure and the mechanical properties of the hardened material need to be checked.

Acknowledgement

The authors are most grateful to DLR for sponsoring the parabolic flight campaign which allowed us to perform these experiments. In this respect, the support received from Dr. Ulrike Friedrich and Dr. Rainer Forke is especially acknowledged. Our thanks also go to Frederic Gai from Novespace, Bordeaux whose advice on the experimental design with respect to feasibility on the aircraft was invaluable. Furthermore, L. Lei wishes to thank the Jürgen Manchot Foundation for generously providing a scholarship to finance her research at TU München.

References

- Bhaskar, R., Li, J. and Xu, L., (1994). "A Comparative Study of Particle Size Dependency of IR and XRD Methods for Quartz Analysis." *American Industrial Hygiene Association Journal*, 55(7), 605-609.
- Dalac, F., Pourchet, S., Rinaldi, D., Nonat, A., Sabio, S. and Mosquet M., (2015). "Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C₃A-CaSO₄ hydration." *Cement and Concrete Research*, 69, 105-113.
- Fontana, P., Schefer, J. and Pettit, D., (2011). "Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity." *Journal of Crystal Growth*, 324, 297-211.
- Frenkel, J., (1939). "A general theory of heterophase fluctuations and pretransition phenomena." *The Journal of Chemical Physics*, 7(7), 538-547.
- Galkin, O., Pan, W., Filobelo, L., Hirsch, E., Nagel, R. L. and Vekilov P. G., (2007). "Two-step mechanism of homogeneous nucleation of sickle cell hemoglobin polymers." *Biophysical Journal*, 93(3), 902-903.
- Gibbs, J. W., (1876). "Equilibrium of Heterogeneous Substances." *Trans. Connect. Acad. Sci.*, 3, 108-248.
- Goetz-Neunhoeffler, F., Neubaue,r J. and Schwesig, P., (2006). "Mineralogical characteristics of ettringites synthesized from solutions and suspensions." *Cement and Concrete Research*, 36, 65-70.
- Lange, A. and Plank, J., (2015a). "Formation of nano-sized ettringite crystals identified as root cause for cement incompatibility of PCE superplasticizers." In: Sobolev K, Shah, S. P. (Eds.), *Nanotechnology in Construction - Proceedings of NICOM5*, Chicago (USA), 55-63.
- Lange, A. and Plank, J., (2015b). "A study on the cement compatibility of PCE superplasticizers." In: Malhotra, V. M., Gupta, P. R., Holland, T. C. (Eds.), *11th CANMET/ACI Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete (Proceedings)*, ACI SP-302, Ottawa (Canada), 401-414.
- McPherson A., (1993). "Virus and protein crystal growth on earth and in microgravity." *Journal of Physics D - Applied Physics*, 26(8), 104-112.
- Plank, J., Chatziagorastou, P., Hirsch, C., (2007). "New model describing distribution of adsorbed superplasticizer on the surface of hydrating cement grain." *Journal of Building Materials (China)* 10, 7-13.
- Vekilov, P. G., (2010a). "Nucleation." *Crystal Growth & Design*, 10(12), 5007-5019.
- Vekilov, P. G., (2010b). "The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution." *Nanoscale*, 2(11), 2346-2357.
- Zeldovich, J. B., (1943). "On the theory of new phase formation: cavitation." *Acta Physicochim. URSR*, 18, 1-22.

9.2 Veröffentlichung #7

*Einfluss von Mikro-Gravitation auf die ersten Sekunden
der Zement-Hydratation*

Meier M. R., Rinkenburger A., Plank J.

in: 19. ibausil, Tagungsband 1, Bauhaus-Universität Weimar,
2015, 545 – 552

Meier, M. R., Rinkenburger, A., Plank, J.

Einfluss von Mikro-Gravitation auf die ersten Sekunden der Zement-Hydratation

1. Einleitung

Die Zementhydratation besteht aus einer komplexen Abfolge chemischer Reaktionen, in deren Folge die Zementhydratphasen aus übersättigter Lösung auskristallisieren. Hierbei unterscheiden sich die Auflösungsgeschwindigkeiten der verschiedenen Klinkerphasen signifikant. So lösen sich die Calcium-Aluminate sofort nach Wasserzugabe [1]. Die dadurch mit Calcium- und Aluminat-Ionen übersättigte Lösung führt zu einer sofortigen Auskristallisation von Calcium-Aluminat-Hydraten unterschiedlicher Zusammensetzung. Um diesen sog. „flash set“ zu vermeiden, wird der Zementklinker mit Calcium-Sulfaten (z.B. Gips, Anhydrit oder Halbhydrat) vermahlen, wodurch Ettringit, $[\text{Ca}_3\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}]_2 \cdot (\text{SO}_4)_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, auskristallisiert. Untersuchungen ergaben, dass sich Ettringit bereits innerhalb weniger Sekunden nach Wasserzugabe auf den Klinkeroberflächen bildet [2]. Diese frühen Ettringitkristalle sind $\sim 500 \text{ nm} - 2 \mu\text{m}$ lang und zeigen unter dem Elektronenmikroskop die für Ettringit charakteristische hexagonal-prismatische Morphologie [3]. Da Zusatzmittel mit einem adsorptiven Wirkmechanismus wie z.B. Polycarboxylat-Fließmittel (PCE) bevorzugt auf Ettringit adsorbieren, kann deren Adsorptionsverhalten signifikant durch eine geänderte Morphologie beeinflusst werden. Die Morphologie wird von verschiedenen Parametern, darunter pH-Wert [4], Anwesenheit von Polymeren [2] und auch der Schwerkraft bestimmt. Diese sorgt durch die auf den Erdmittelpunkt gerichtete Beschleunigung für eine Agglomeration der Teilchen und verstärkt so die Tendenz zur Bildung größerer Einheiten.

In der Literatur wird der Nukleationsprozess von Kristallen sowie deren Kristallisation von zwei gegenläufigen Theorien erklärt. Zum einen existiert bereits seit Anfang des zwanzigsten Jahrhundert die sog. „Nukleationstheorie“ [5] sowie die erst kürzlich aufgestellte „Clustertheorie“ [6, 7]. Beiden Theorien gemein ist, dass die Anlieferung der für die Bildung der Kristalle notwendigen Bausteine (Ionen oder Moleküle) über Diffusion und Konvektion erfolgt. Letztere findet bei Abwesenheit von Gravitation nicht statt, sodass unter Schwerelosigkeit die Kristallisation diffusionsgesteuert ist. Dieser Effekt konnte bereits experimentell in zahlreichen Kristallisationsversuchen unter Schwerelosigkeit, z.B. an Proteinen [8], nachgewiesen werden. Als Folge des allein von der Diffusion abhängigen Stofftransports wurde unter 0 g ein langsames Kristallwachstum festgestellt. Die Kristalle wiesen zudem weniger Defektstellen auf als die auf der Erde gezüchteten. Neben diesen zahlreichen organischen Substanzen wurde nur eine sehr geringe Anzahl anorganischer Stoffe – darunter $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ [9], NaCl [10] sowie $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.21}\text{Te}_{2.79}$ [11] – unter 0 g kristallisiert. Zement wurde nur ein einziges Mal bei einer Space-Shuttle-Mission 1994 untersucht [12]. Dieses Experiment schlug jedoch fehl, da die Mischvorrichtung beim Start des Shuttles beschädigt und der Zement bereits während der Startphase mit Wasser vermischt wurde.

In der vorliegenden Studie wurde die Ettringitbildung sowohl in Zementschlämmen als auch aus $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - Lösungen unter Normalbedingungen und in Schwerelosigkeit untersucht. Zur Simulation der Mikro-Gravitation wurde eine Reihe von Parabelflügen durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde eine Experimentier Vorrichtung entwickelt, die es ermöglicht, das Zementpulver in der Schwerelosigkeit mit Wasser für 10 Sekunden anzumischen, das Wasser danach sofort abzutrennen und anschließend

die Hydratation durch Zugabe von Aceton abzustoppen. Da die Größe und Form der Hydrat-Phasen die mechanischen Eigenschaften des erhärteten Betons bestimmen, sollen die Untersuchungen unter Schwerelosigkeit einen Beitrag zum fundamentalen Verständnis des Gefügebau bei der frühen Zement-Hydratation leisten.

2. Versuchsdurchführung

2.1. Ausgangsmaterial

Die Hydratationsexperimente wurden mit einem CEM I 32,5 R (HeidelbergCement AG), einem CEM I 42,5 R (Schwenk Zement KG), einem CEM I 52,5 N (HeidelbergCement AG) und einem Tiefbohrzement API Class G (Dyckerhoff) durchgeführt. Da für Bildung von Ettringit sowohl der C₃A-Gehalt als auch die Menge der verschiedenen Sulfat-Träger in den Zementen entscheidend ist, wurden die Zementproben dahingehend gewählt, dass ein möglichst breites Spektrum an C₃A- (~1 Gew.-% bis ~10 Gew.-%) und CaSO₄-Gehalten abgedeckt wurde (**Tab. 1**).

Tab. 1: C₃A- und Sulfat-Gehalte der verwendeten Zemente CEM I 32.5 R, CEM I 42.5 R, CEM I 52.5 N und Tiefbohrzement API Class G

Klinker- bzw. CaSO ₄ - Phase	CEM I 32.5 R	CEM I 42.5 R	CEM I 52.5 R	API Class G
	[Gehalt in Gew.-%]			
C ₃ A, c	5.12	3.61	3.26	0.30
C ₃ A, o	4.73	1.60	4.24	1.40
Anhydrit	2.15	1.83	2.63	-
Halbhydrat (TG)	2.00	0.27	1.20	0.20
Dihydrat (TG)	-	2.42	0.03	4.60

TG = thermogravimetrisch bestimmt

Die Ausfällung von reinem Ettringit aus Lösung erfolgte nach einer Vorschrift von *L. Struble* [13] aus einer gesättigten Ca(OH)₂-Lösung (0,02 mol/L, Merck KGaA, Darmstadt) nach Zugabe einer 0,04 molaren Al₂(SO₄)₃ · 18 H₂O - Lösung (Sigma-Aldrich, St. Louis, USA). Diese Methode wurde zur Anwendung in dem für die Parabelflüge entwickelten Versuchsaufbau modifiziert.

2.2. Durchführung

Die Kristallisationsversuche unter Schwerelosigkeit wurden bei Parabelflügen in einem umgebauten Flugzeug vom Typ Airbus A 300 durchgeführt. Dessen Flugbewegungen sowie die verschiedenen Schwerkraftphasen während einer Parabel sind in **Abbildung 1** (links) dargestellt. Nach dem Einleiten des steilen Steigfluges bis zu einem Anstellwinkel von 47° herrscht in der Kabine eine Schwerkraft von 1,8 g. Anschließend wird ein Übergangszustand durchschritten, in dem innerhalb von 4 Sekunden die Schwerkraft von 1,8 auf 0 g fällt. Während der folgenden 22 Sekunden Schwerelosigkeit erfolgte die Durchführung des jeweiligen Hydratations- bzw. Kristallisationsexperiments. Nach dem Überschreiten des höchsten Punkts der Parabel wird das Flugzeug bei einem Neigungswinkel von 42° wieder abgefangen (1,8 g), bis erneut eine horizontale Flugposition erreicht ist.

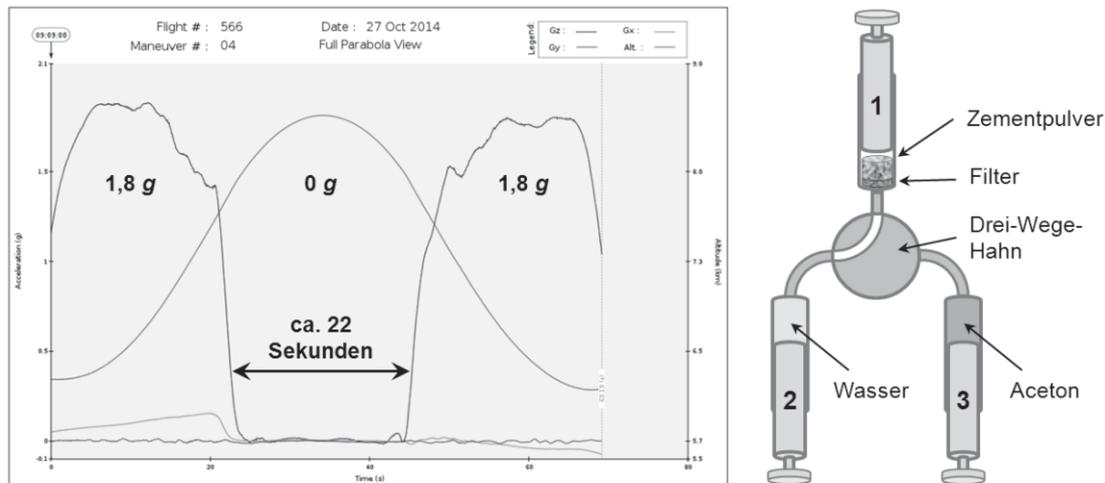


Abb. 1: Verlauf der Schwerkraft während einer Parabel (links) und Apparatur zur Durchführung der Zementhydratation im Parabelflug (rechts)

Der Versuchsaufbau zur Hydratation der Zementproben sowie der Ausfällung von Ettringit aus Lösung während der 0 g - Phase besteht aus drei Spritzen (BD Discardit II 20 mL, Becton Dickinson, Franklin Lakes, New Jersey, USA), welche mit einem Drei-Wege-Hahn verbunden sind (**Abb. 1**, rechts). Vor den Flügen wurden der Zement (5 g; Spritze 1), das Anmachwasser (6 mL, davon 1 mL Totvolumen; Spritze 2) sowie Aceton (10 mL; Spritze 3) vorgelegt. Zur Abtrennung der Zementporenlösung wurde Spritze 1 mit einem Papierfilterkarton (MN520, Dicke: 1,5 mm, Macherey-Nagel, Düren) ausgestattet. Bei den Versuchen zur Kristallisation des reinen Ettringits aus $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - Lösungen wurde ein ähnlicher Versuchsaufbau verwendet. Die Abtrennung der Ettringitkristalle erfolgte anstatt mit Papierfilter über ein Spritzenvorsatzfilter (GD/X GMF, GE Healthcare, Little Chalfont, UK) mit Glasfasermembran (400 - 450 μm) zwischen Drei-Wege-Hahn und Spritze 1. Spritze 1 wurde mit 1 mL $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - Lösung und Spritze 2 mit 13 mL $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Lösung befüllt (davon 3 mL Totvolumen). Um ein Austreten von Flüssigkeiten während des Fluges zu vermeiden, wurde jedes Experiment in einem verschlossenem PE-Beutel mit Superabsorber (FAVOR®, Evonik Industries AG, Essen) dicht verpackt und mit einer Schnur an einer Aluminium-Box befestigt.

Bei der Durchführung des Versuchs wurde zunächst das Wasser bzw. die $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung aus Spritze 2 zum Zement bzw. zur $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - Lösung in Spritze 1 gepresst und durch leichtes Schütteln homogenisiert. Nach 10 s wurde die Suspension durch den Filter (Papier- oder Spritzenvorsatzfilter) gepresst, sodass die Porenlösung bzw. Mutterlauge in Spritze 2 aufgefangen wurde. Anschließend wurde der Drei-Wege-Hahn auf Spritze 3 umgestellt und Aceton injiziert, um die Reaktion / Kristallisation abzuhalten. Nach jedem Flugtag (maximal vier Stunden nach Durchführung der jeweiligen Experimente) wurde das Aceton entfernt. Im Falle der Zementschlämme geschah dies durch Filtration über einen Papierfilter, die Abtrennung des Ettringit-Präzipitats erfolgte mittels Zentrifugation. Die Trocknung erfolgte über Nacht bei 40 °C. Die Charakterisierung der Ettringitkristalle hinsichtlich Größe, Aspektverhältnis, Menge und Morphologie erfolgte mittels Röntgendiffraktometrie (D8 advance, Bruker AXS, Karlsruhe) und Rasterelektronenmikroskopie (XL30 ESEM FEG, Philips / FEI, Niederlande). Die Versuche unter normaler Schwerkraft wurden in den Laboratorien des Lehrstuhls für Bauchemie in gleicher Weise durchgeführt.

3. Ergebnisse und Diskussion

Die Auswertung der Röntgendiffraktogramme sowie der REM-Aufnahmen ergab, dass sich bei den Zementen erstens sowohl unter 1 g als auch unter 0 g nach 10 Sekunden Hydratation ausschließlich Ettringit als sichtbares Hydratationsprodukt gebildet hat, und zweitens die entstandenen nano-skaligen, hexagonalen Ettringitkristalle statistisch verteilt über die Oberfläche der Zementpartikel vorliegen (**Abb. 2**). Ein Vergleich der Abmessungen dieser Kristalle in den verschiedenen Zementen unter normaler Schwerkraft zeigt, dass die Probe CEM I 42,5 R die längsten Kristalle ausbildet, wohingegen die kürzesten auf den Oberflächen des Tiefbohrzements API Class G zu beobachten sind (**Abb. 3**). Letzterer bildet die Ettringitkristalle mit dem schmalsten Durchmesser. Die dicksten Kristalle werden vom Zement CEM I 32,5 R gebildet. Der Tiefbohrzement API Class G bildet somit generell die kleinsten Ettringitkristalle, der CEM I 42,5 R hingegen die größten Kristalle mit dem höchsten Aspektverhältnis (4,3). Die Kristalle mit dem niedrigsten Aspektverhältnis (1,7) konnten auf den Oberflächen des Zements CEM I 32,5 R beobachtet werden.

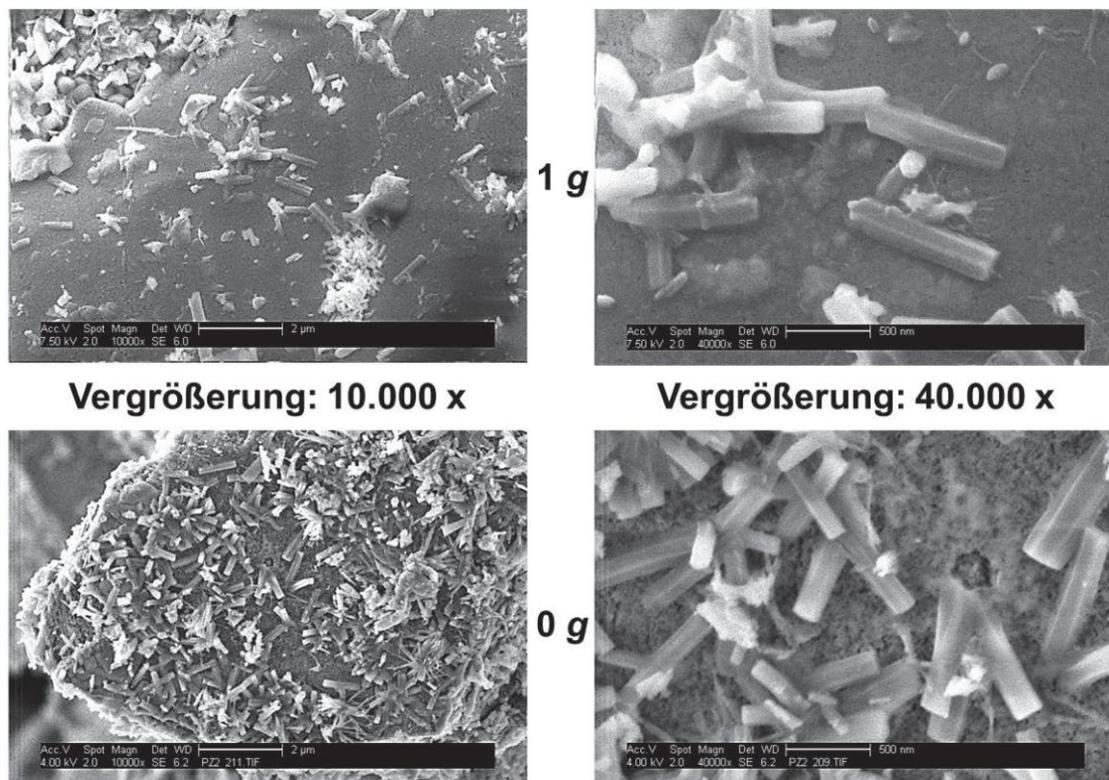


Abb. 2: Ettringitkristalle auf den Oberflächen des für 10 Sekunden unter 1 g (oben) und 0 g (unten) hydratisierten CEM I 42,5 R

Verantwortlich für diese unterschiedlichen Ergebnisse sind der C_3A -Gehalt (je mehr C_3A im Zement, desto mehr Ettringit wird gebildet) sowie der Anteil leichter löslicher Calciumsulfate wie Anhydrit und Halbhydrat, die durch ihre (im Vergleich zu Gips) höhere Löslichkeit die Nukleation der Ettringitkristalle begünstigen [14]. So konnte allgemein beobachtet werden, dass der Durchmesser der Ettringitkristalle von der Auflösengeschwindigkeit der Sulfatträger beeinflusst wird, welche durch das Verhältnis zwischen (Anhydrit + Halbhydrat) zu Gips bestimmt wird. Ein hoher Anteil an Anhydrit und Halbhydrat im Vergleich zum Gips-Gehalt scheint daher die Bedingung für die

Ausbildung von Kristallen mit großem Durchmesser zu sein. Im Gegensatz dazu wird die Länge des entstandenen Ettringits durch den Anteil an kubischem C_3A beeinflusst – ein hohes Verhältnis zwischen kubischem und orthorhombischem C_3A im Zement führt zu einem hohen Aspektverhältnis.

Bei den unter Schwerelosigkeit hydratisierten CEM I - Proben waren die Ettringitkristalle grundsätzlich kleiner (**Abb. 2** und **3**). Es konnten sowohl in der Länge als auch in der Breite verkürzte Kristalle beobachtet werden, wodurch die Aspektverhältnisse nahezu unverändert blieben (**Abb. 3**, unten). Die größte Veränderung bezüglich der Kristallgröße im Vergleich zu unter Einfluss von Schwerkraft gebildeten Kristallen wurde für CEM I 42,5 R beobachtet werden (**Abb. 2**). Im Gegensatz dazu waren bei den Kristallen des Tiefbohrzements API Class G nahezu keine Unterschiede zwischen 1 g und 0 g - Bedingungen festzustellen. Auch die Menge an gebildetem Ettringit wurde durch die Abwesenheit von Schwerkraft beeinflusst. So wurden für die einzelnen Zementproben bei 0 g zwischen 10 % (CEM I 32,5 R) und 35 % (API Class G) mehr Ettringitkristalle gezählt.

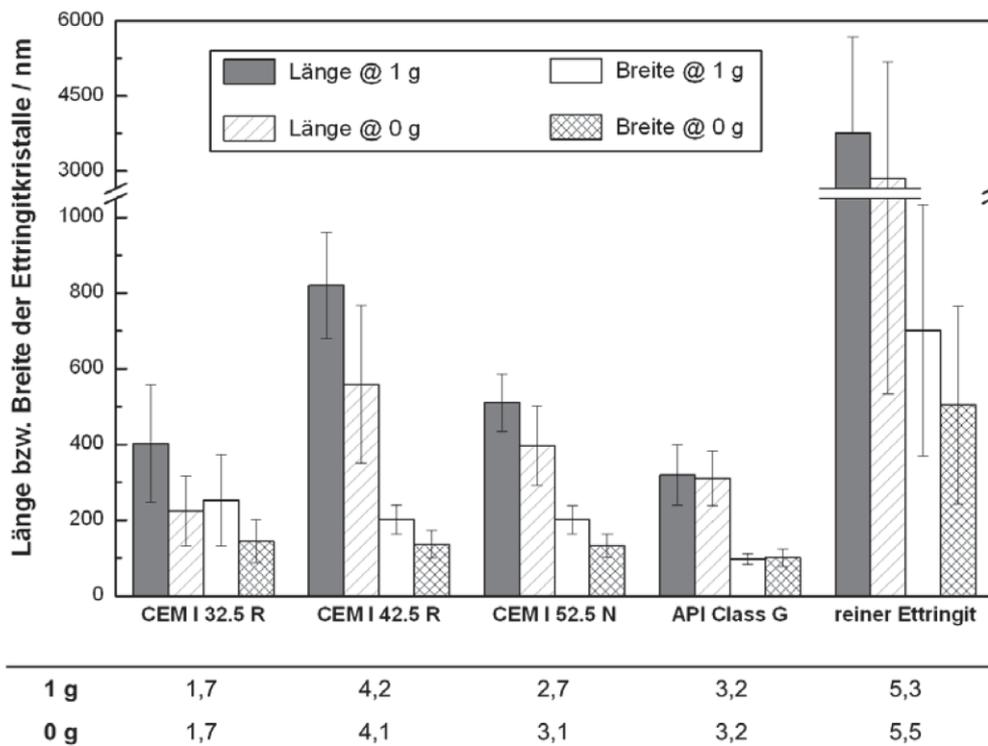


Abb. 3: Mittlere Längen und Breiten der Ettringitkristalle nach 10 Sekunden Zementhydratation sowie aus $Ca(OH)_2 / Al_2(SO_4)_3$ -Lösung, gebildet unter 1 g und 0 g; unten: Aspektverhältnisse

Auch die Ausfällung von Ettringit aus zusammengeführten $Ca(OH)_2$ - und $Al_2(SO_4)_3$ -Lösungen wurde mittels Röntgendiffraktometrie analysiert. Hierdurch konnte einerseits die Anwesenheit von Ettringit im Präzipitat gezeigt werden, andererseits wurde die Anwesenheit von Gips als weiterem Produkt nachgewiesen. Grund für die Gipsbildung ist die im Totvolumen der Versuchsanordnung verbleibende, mit Ionen gesättigte Lösung, aus der nach Zugabe von Aceton und der damit verbundenen plötzlichen Absenkung der Löslichkeit sofort Gips als das thermodynamisch stabilste Produkt ausfällt.

Die Morphologie des unter 1 g aus Lösung auskristallisierten Ettringits entspricht der für dieses Mineral typischen hexagonalen Form (**Abb. 4**, oben). Die Kristalle weisen allerdings eine hohe Anzahl an Defektstellen auf den Oberflächen auf. Die wenigen gebildeten Kristalle besitzen Längen zwischen 1,9 und 5,7 μm und zeigen somit eine sehr große Streuung. Diese nimmt bei Abwesenheit von Schwerkraft sogar noch zu. So konnten in den 0 g - Proben Ettringitkristalle mit Längen zwischen 0,6 und 5,2 μm beobachtet werden. Des Weiteren zeigte eine semi-quantitative Analyse mittels Elektronenmikroskopie, dass sich die Menge des in Schwerelosigkeit gebildeten Ettringits im Vergleich zu den 1 g - Experimenten verdreifacht. Zudem wurde beobachtet, dass die unter 0 g gewachsenen Kristalle zwar ebenfalls eine hexagonale Struktur ausbilden (**Abb. 4**, unten), jedoch sind die Kanten dieser Prismen abgerundeter und glatter als bei den unter 1 g gebildeten Kristallen. Die Anzahl der Defektstellen auf den Kristalloberflächen war hingegen weniger als erwartet reduziert, was auf die extreme Schwerlöslichkeit von Ettringit (Löslichkeitsprodukt bei $\text{pH} \geq 9$: $L = 10^{-44,8}$ [15]) und die daraus sich ergebende blitzartige Ausfällung zurückzuführen ist.

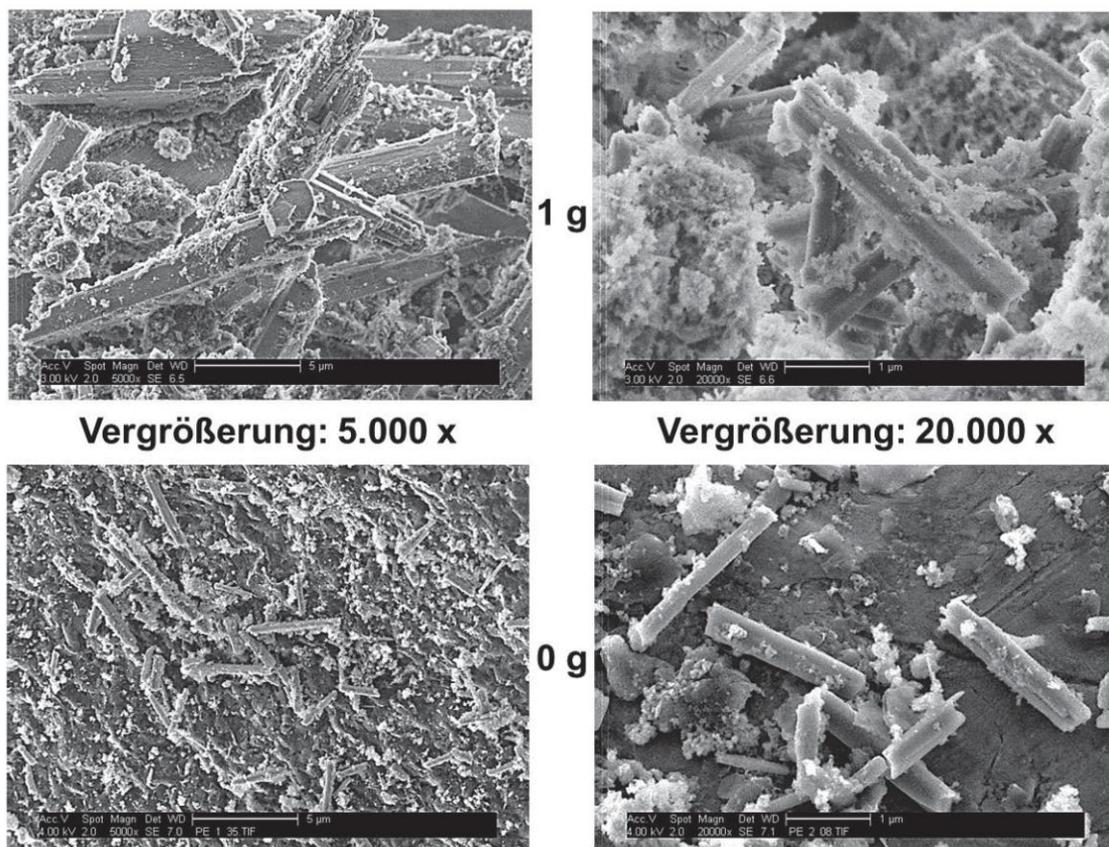
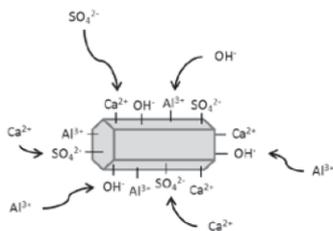


Abb. 4: Ettringit auskristallisiert nach 10 Sekunden aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ - Lösungen unter 1 g (oben) und 0 g (unten)

Allgemein zeigen sowohl die auf der Zementoberfläche als auch die aus Lösung auskristallisierten Ettringitkristalle die gleichen Abhängigkeiten bei 1 g - und 0 g - Bedingungen. So konnten unter Schwerelosigkeit stets kleinere Kristalle beobachtet werden, was durch die Abwesenheit von Konvektion und der damit verbundenen Limitierung des Ionentransports auf Diffusion erklärt werden kann (**Abb. 5**). Die so verringerte Geschwindigkeit des Antransports von Ionen zur Grenzfläche zwischen Kristall und Lösung verlangsamt das Kristallwachstum.

Ionentransport ...

... ohne Schwerkraft



... mit Schwerkraft

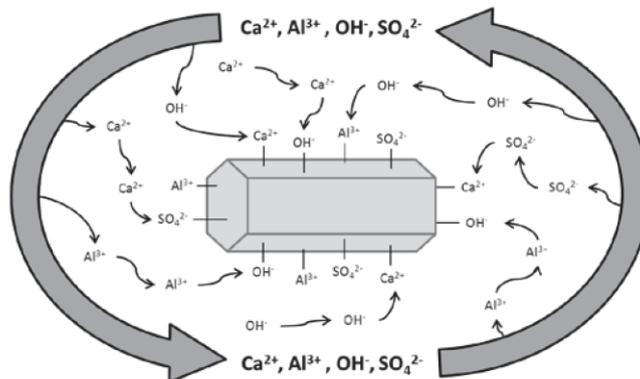


Abb. 5: Schematische Darstellung des Ionentransports zur Grenzfläche zwischen Kristall und übersättigter Lösung unter Schwerelosigkeit ausschließlich durch Diffusion (links) und bei Anwesenheit von Schwerkraft durch Diffusion und Konvektion (rechts)

Die Versuche legen den Schluss nahe, dass unter 0 g und 1 g keine Oberfläche beim Ionen-Antransport zu den Kristalloberflächen bevorzugt wird. Unter Schwerelosigkeit wachsen die Kristalle zudem langsamer, dafür entstehen mehr Kristalle. In Schwerelosigkeit werden die Reaktivitäten der Zemente und der beiden Lösungen nicht verändert. Dadurch bilden sich in Schwerelosigkeit gleich zu Beginn der Hydratation bei gleichem Übersättigungsgrad mehr Kristallisationskeime als unter normaler Schwerkraft.

4. Zusammenfassung

Es konnte gezeigt werden, dass bei Anwesenheit von Gravitation (1) die Menge an gebildeten Ettringitkristallen abhängig vom jeweiligen C_3A -Gehalt der Zemente ist; dass (2) die Länge der Ettringitkristalle zwischen 300 nm und 850 nm variiert, wobei in Zementen mit hohem Anteil an kubischem C_3A allgemein längere Kristalle entstehen und umgekehrt; dass (3) das Aspektverhältnis der Kristalle sich in einem Bereich zwischen 1,4 und 4,2 bewegt und demselben Trend wie unter (2) folgt. Demnach produzieren Zemente mit einem hohen Verhältnis zwischen kubischem und orthorhombischem C_3A Kristalle mit hohem Aspektverhältnis. Im Falle des reinen Ettringits entstehen nur einige wenige, jedoch relativ große Kristalle mit Längen zwischen 2 und 6 μm .

Unter Schwerelosigkeit bilden sich weniger und kleinere Ettringitkristalle, wobei deren Aspektverhältnis mit dem der unter Einfluss von Gravitation gebildeten Kristalle vergleichbar ist. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass auch bei Abwesenheit von Schwerkraft keine Präferenz des Ionentransports hinsichtlich einer bestimmten Kristalloberfläche vorliegt. Die geringere Größe der Kristalle unter 0 g ist auf die Abwesenheit von Konvektion zurückzuführen. Unter dem Elektronenmikroskop konnte zudem beobachtet werden, dass die Kristalle weniger kantig sind – vor allem im Falle des aus $\text{Ca}(\text{OH})_2 / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ auskristallisierten Ettringits. Auch die Ettringitmenge verändert sich bei Abwesenheit von Konvektion in Schwerelosigkeit und die damit einhergehende Bildung einer größeren Anzahl an Nukleationskeimen deutlich. Die unter 0 g entstehende größere Ettringitoberfläche könnte signifikanten Einfluss auf die Wirkung

adsorptiv wirkender Zement-Zusatzmittel ausüben, was weitere Experimente unter Einsatz von Zusatzmitteln sinnvoll erscheinen lässt.

Danksagung

Die Autoren bedanken sich beim Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR), insbesondere Dr. Ulrike Friedrich und Dr. Rainer Forke, für die großzügige Finanzierung der Parabelflüge.

Literatur

- [1] Stark, J.; Möser, B.; Eckart, A.: *New approaches to cement hydration, part 2*, ZKG International 54 (2001), S. 114-119
- [2] Lange, A.; Plank, J.: *Formation of Nano-Sized Ettringite Crystals Identified as Root Cause for Cement Incompatibility of PCE Superplasticizers*, 5th International Symposium on Nanotechnology in Construction (NICOM 5), Chicago, 2015
- [3] Wells, A.F.: *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Auflage, Oxford University Press, 1984
- [4] Goetz-Neunhoeffer, F.; Neubauer, J.; Schwesig, P.: *Mineralogical characteristics of Ettringites synthesized from solutions and suspensions*, Cement and Concrete Research 36 (2006), S. 65-70
- [5] Frenkel, J.: *A General Theory of Heterophase Fluctuations and Pretransition Phenomena*, The Journal of Chemical Physics 7 (1939), S. 538-547
- [6] Vekilov, P.G.: *Nucleation*, Crystal Growth & Design 10 (2010), S. 5007-5019
- [7] Vekilov, P.G.: *The two-step mechanism of nucleation of crystals in solution*, Nanoscale 2 (2010), S. 2346-2357
- [8] DeLucas, L.J.; Moore, K.M.; Long, M.M.; Rouleau, R.; Bray, T.; Crysel, W.; Weise, L.: *Protein crystal growth in space, past and future*, Journal of Crystal Growth 237 (2002), S. 1646-1650
- [9] Lundager Madsen, H.E.; Christensson, F.; Polyak, L.E.; Suvorova, E.I.; Kliya, M.O.; Chernov, A.A.: *Calcium phosphate crystallization under terrestrial and microgravity conditions*, Journal of Crystal Growth 152 (1995), S. 191-202
- [10] Fontana, P.; Schefer, J.; Pettit, D.: *Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity*, Journal of Crystal Growth 324 (2011), S. 207-211
- [11] Zhou, Y.F.; Li, X.Y.; Bai, S.Q.; Chen, L.D.: *Comparison of space- and ground-grown Bi₂Se_{0.21}Te_{2.79} thermoelectric crystals*, Journal of Crystal Growth 312 (2010), S. 775-780
- [12] Bury, M.A.; Jalbert, L.; Mustaikis, S.: *Taking Concrete to the Outer Limits*, Concrete Construction 10 (1995), S. 1-3
- [13] Struble, L.J.: *Synthesis and Characterization of Ettringite and Related Phases*, 8th International Congress on the Chemistry of Cement 6 (1987), S. 582-588
- [14] Pourchet, S.; Regnaud, L.; Perez, J.P.; Nonat, A.: *Early C₃A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate*, Cement and Concrete Research 39 (2009), S. 989-996
- [15] Perkins, R.; Palmer, C.: *Solubility of ettringite (Ca₆[Al(OH)₆]₂(SO₄)₃ · 26 H₂O) at 5-75 °C*, Geochimica et Cosmochimica Acta 63 (1999), S. 1969-1980

Ansprechpartner:

Prof. Dr. Johann Plank
 Technische Universität München
 Lichtenbergstr. 4
 85747 Garching b. München

sekretariat@bauchemie.ch.tum.de

9.3 Veröffentlichung #8

*Impact of Polycarboxylate Superplasticizers on Ettringite
Crystallization at Very Early Cement Hydration Stages
Under Zero Gravity*

Lei L., Plank J., **Meier M. R.**

in: New Developments in Polycarboxylate Superplasticizer and
Application Technology – 2015,
Proceedings of the 5th National Conference on Polycarboxylate
Superplasticizer and Application Technology, Peking (China),
Beijing Institute of Technology Press, **2015**, 45 – 49

零重力条件下 PCE 对水泥早期水化 产物钙矾石晶化形貌的影响

雷蕾, Johann Plank*, Markus R. Meier
(慕尼黑工业大学无机化学系, 德国慕尼黑)

摘要: 水泥水化是一个复杂的物理化学过程, 其中大部分结晶相是从过饱和溶液中沉淀出来的。作为水泥水化的重要产物和众多混凝土外加剂的主要锚固相, 钙矾石晶体在水泥水化的初始阶段 (10 s 内) 就已形成, 其形貌和晶体结构可以采用环境扫描和 X 射线衍射仪进行分析。本文对比了正常重力和零重力条件下聚羧酸减水剂对不同种类水泥早期水化阶段钙矾石晶体的形貌的影响。

关键词: 聚羧酸减水剂; 钙矾石; 水泥水化; 零重力条件

0 序言

晶体作用实质上是使质点从不规则排列到规则排列, 从而形成晶格的作用。任何晶体的生长均有晶核形成和晶核生长两个阶段, 二者受不同因素控制。晶核形成阶段热力学条件起决定性作用, 而晶核生长阶段则主要受动力学条件控制。

正常重力场, 晶体的生长机理为扩散控制及对流控制。而在零重力特定环境中, 对流现象缺失, 晶体的生长完全由扩散控制。目前, 关于零重力条件下晶体生长的研究大都与蛋白质有关 (39 次美国航天飞机飞行, 约 200 种不同样品)。仅有少量的零重力试验是针对无机材料的, 如 NaCl 及 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ 。

钙矾石是水泥水化最早形成的水化产物, 钙矾石的结晶过程是水泥水化进程中的一个重要反应。聚羧酸系高性能减水剂是阴离子型表面活性剂, 在水泥水化早期, 主要吸附在铝酸三钙 (C_3A) 和钙矾石表面, 通过空间位阻效应和静电斥力发挥分散作用, 提高混凝土拌合物的流动性。PCE 在 C_3A 和钙矾石表面的吸附会对 C_3A 的水化、溶解和钙矾石晶体的形成产生重要影响。本文对比了在正常重力和零重力条件下水泥样品的早期水化产物钙矾石晶体的形貌, 并且分析了聚羧酸减水剂对不同水泥样品的早期水化阶段产物钙矾石晶体的形貌的影响。

1 试验材料

1.1 水泥

试验分别采用了两种包含不同 C_3A 含量的普通硅酸盐水泥, 水泥熟料的化学成分及矿

* Johann Plank (1952.12—): 男, 教授, Lichtenbergstr. 4, Garching bei München, 85747, 电话: +49 89 289 13151。

物组成见表1。

表1 水泥熟料的化学成分及矿物组成

岩相	CEM I 32.5 R	CEM I 42.5 R
硅酸三钙, 单斜	53.93	58.83
硅酸二钙, 单斜	16.69	17.01
铝酸三钙, 立方	5.12	3.61
铝酸三钙, 斜方	4.73	1.60
铁铝酸四钙, 斜方	8.57	9.43
游离氧化钙, Rietveld 法	—	0.09
游离氧化钙, Franke 法	0.97	0.06
氧化镁	2.06	0.66
无水石膏	2.15	1.83
半水石膏 (热重法)	2.00	0.27
石膏 (热重法)	—	2.42
方解石	3.04	2.80
石英	0.90	0.36
单钾芒硝	0.80	1.04
共计	100.97	100.02

1.2 聚羧酸减水剂

实验室自主合成的 IPEG 型 PCE。其支链长度为 52EO 单元, 酸醚比为 8:1。试验所用聚羧酸减水剂样品信息见表 2。

表2 试验所用聚羧酸减水剂样品信息

样品	固含量/ %	M_w / ($g \cdot mol^{-1}$)	M_n / ($g \cdot mol^{-1}$)	PDI	阴离子电荷密度/ ($\mu eq \cdot g^{-1}$)
IPEG-52PC8	87	24 000	12 000	2.0	3 237

2 试验方法

所有微重力试验均是在执行抛物线飞行的空客 A300 飞机上完成的。抛物线飞行试验项目 (共飞行 5 d, 每天 31 次抛物线飞行) 由德国航空航天中心 (DLR) 资助。抛物线飞行轨迹如图 1 所示, 自 0 时刻起, 飞机加速上升, 此时机舱将出现持续大约 24 s 的 (1.5 ~ 1.8)g 重力环境, 即超重期。飞机达到 47° 的倾斜角度, 超重期结束, 转而进入到大约持续 22 s 的 0g 重力环境, 也即为零重力期, 此时试验人员在机舱内开始试验。达到抛物线的顶

部后，飞机开始下降，当倾斜角度达到 42° 时，飞机再次加速，零重力期结束，机舱中再次出现超重期，也持续约 22 s。

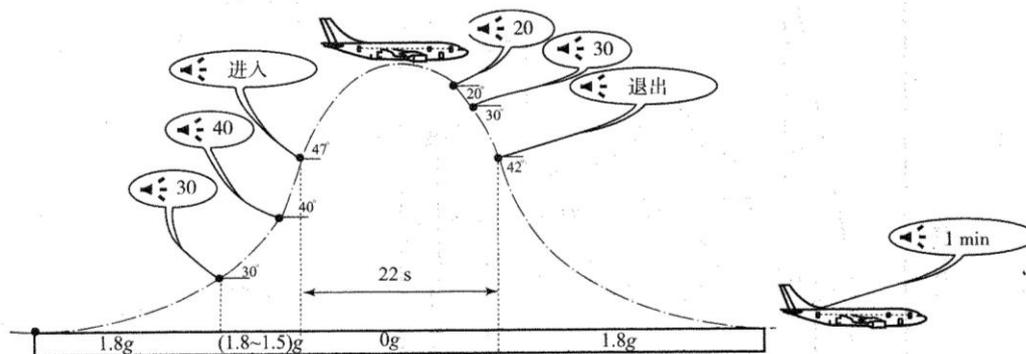


图1 抛物线飞行轨迹

3 结果与讨论

3.1 1g、0g 重力条件下水泥样品的早期水化产物分析

图2所示为1g和0g重力条件下CEM I 42.5 R早期水化产物钙矾石的SEM照片。可见，在非常短的水化时间（10 s）内，纳米尺寸的钙矾石晶体就已形成，晶体形貌为典型的六角柱状。图3中X射线衍射图谱分析表明，此阶段没有其他的水泥水化产物生成。对比不同重力条件下生成的钙矾石晶体发现，在零重力条件下生成的钙矾石数量明显增加，且晶体尺寸较小。此外，相对于正常重力下的钙矾石晶体，零重力情况下生成的钙矾石晶体其形貌并没有发生变化，也即纵横比不变。

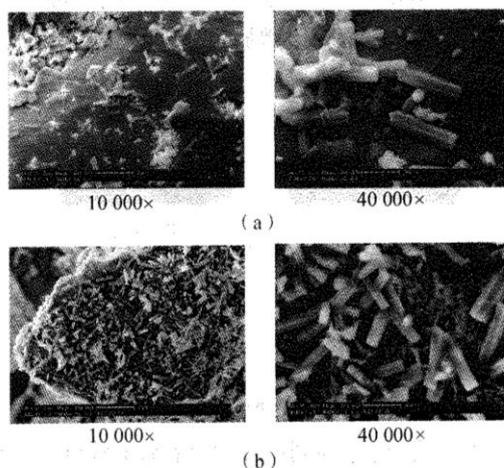


图2 1g和0g重力条件下CEM I 42.5 R早期水化产物钙矾石的SEM照片
(a) 1g; (b) 0g

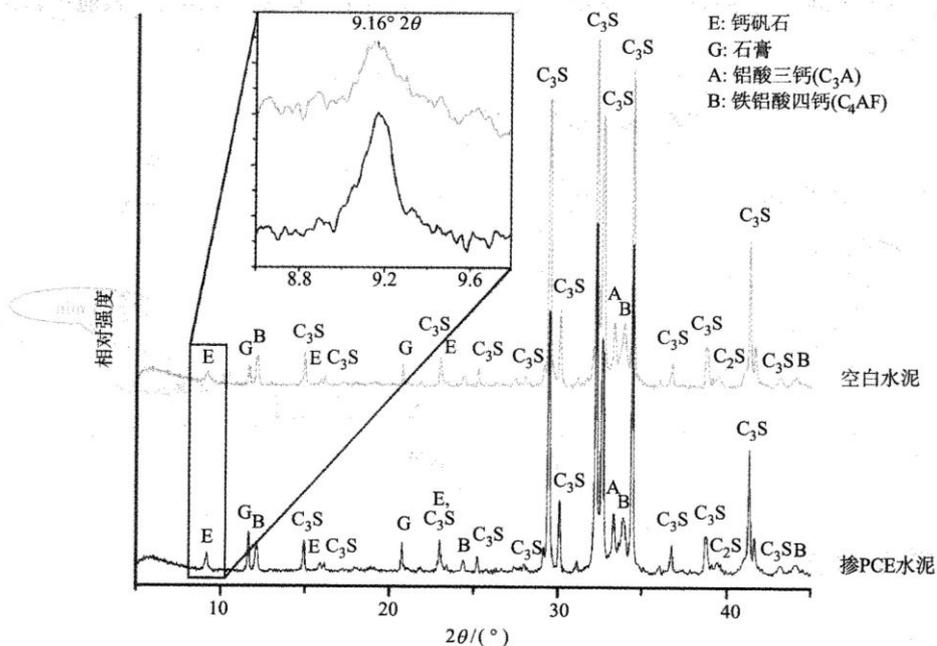


图3 零重力条件下, 空白水泥样品 (CEM I 42.5 R) 及掺 PCE 水泥样品 (CEM I 42.5 R) X 射线衍射图谱

3.2 1g, 0g 重力条件下掺聚羧酸减水剂水泥样品的早期水化产物分析

图4所示为1g和0g重力条件下掺IPEG聚羧酸减水剂CEMI 32.5 R水泥早期水化产物钙矾石的SEM照片。与空白水泥样品类似, 零重力条件下掺聚羧酸减水剂的水泥样品生成的钙矾石数量明显增加, 并且晶体尺寸也较小。更为重要的发现是, 在微重力情况下生成的钙矾石晶体形状发生了变化, 晶体的纵横比增加, 变得更狭长。

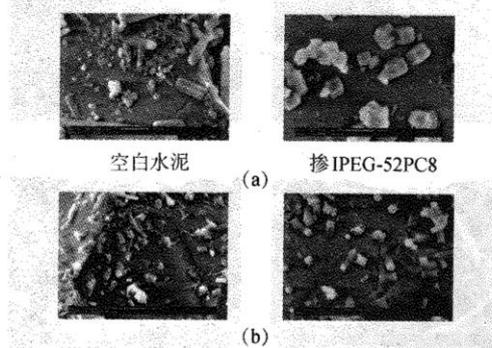


图4 1g和0g重力条件下掺IPEG聚羧酸减水剂CEMI 32.5 R水泥早期水化产物钙矾石的SEM照片
(a) 1g; (b) 0g

4 结论

(1) 钙矾石在水泥水化的初始阶段 (10 s 内) 就已形成, 可以采用环境扫描电镜和 X 射线衍射仪对其进行观测分析。

(2) 对于空白水泥样品, 零重力条件下生成的钙矾石数量比正常重力条件下明显增加, 但是晶体的形状并未发生变化。

(3) 对于掺加了聚羧酸减水剂的水泥样品, 零重力条件下生成的钙矾石不仅数量比正常重力条件下明显增加, 而且晶体的纵横比增加, 变得更狭长。

参考文献

- [1] 钱逸泰. 结晶化学导论 [M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 2005.
- [2] 赵旭. 无极晶体结晶过程研究 [D]. 大连理工大学, 2009.
- [3] McPherson A. Virus and Protein Crystal Growth on Earth and in Microgravity [J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 1993, 26 (8): 104 - 112.
- [4] DeLucas L J, Moore K M, Long M M, Rouleau R, Bray T, Crysel Weise L. Protein crystal grown in space, past and future [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 237: 1646 - 1650.
- [5] Fontana P, Schefer J, Pettit D. Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2011, 324: 297 - 211.
- [6] Lundager Madsen, H E, Christensson F, Polyak L E, Suvorova E I, Kliya M O, Chernov A A. Calcium phosphate crystallization under terrestrial and microgravity conditions [J]. *Journal of Crystal Growth*, 1995, 152 (3): 191 - 202.
- [7] 杨守磊, 伍勇华, 李国新. 高效减水剂对钙矾石结晶形成影响的研究进展 [J]. *四川建筑科学研究*, 2012, 38 (3): 237 - 241.