

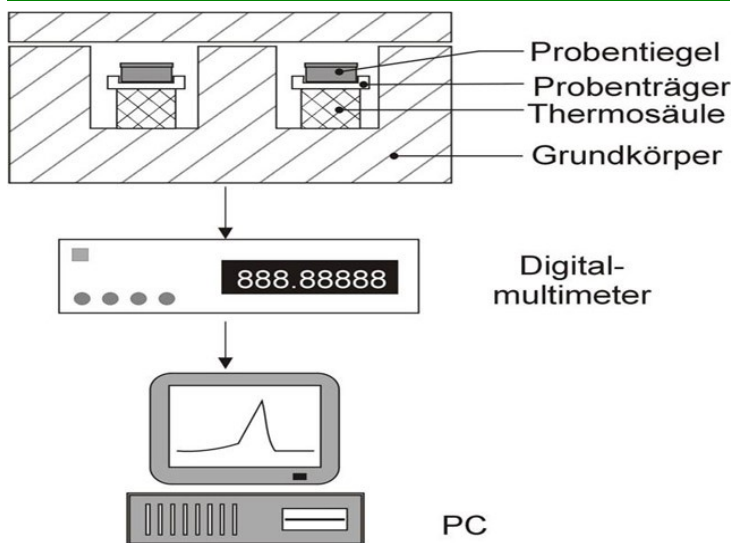
## „©Analytik in Forschung & Entwicklung: Wärmeflusskalorimetrie zur Untersuchung von Kinetik und Reaktionswärmern von Baustoffen“

Daniel Jansen und Friedlinde Götz-Neunhoeffer

In der Bauchemie werden unterschiedlichste physikalische und chemische Untersuchungsmethoden eingesetzt, um das *Abbinden der Baustoffprodukte untersuchen* zu können. Das Abbinden beschreibt die Reaktion eines Pulvers (Zement, Stuckgips, Fliesenkleber, Spachtelmasse etc.) mit Wasser zu einem Festkörper mit definierten Festigkeiten und Eigenschaften.



**Abbildung 1:** links: Klimatisierter Kalorimeterraum mit zwei Kalorimetern  
rechts: Messstelle mit Referenz und drei Messplätzen



**Abbildung 2:** Schematischer Aufbau eines Wärmeflusskalorimeters

Die *Wärmeflusskalorimetrie* ist eine einfache und schnelle Untersuchungsmethode, die sich in den vergangenen Jahren anstelle der Lösungskalorimetrie etabliert hat. Dabei wird der Sachverhalt ausgenutzt, dass die Hydratationsreaktion von bauchemischen Produkten (z.B. zementbasierte Formulierungen, Gipsprodukte) exotherm verläuft. Mit Hilfe der Wärmeflusskalorimetrie lässt sich die entstehende Wärme quantitativ und zeitaufgelöst erfassen und die *Kinetik der Hydratationsreaktion* aufzeichnen. Sowohl in den Forschungseinrichtungen als auch in den Laboren zur Qualitätssicherung kommen Wärmeflusskalorimeter zum Einsatz.

Für den Versuch wird das abbindefähige Produkt mit einer definierten Menge an Wasser gemischt und in einen Probentiegel überführt, der anschließend zur Messung in ein Kalorimeter (Abb. 1) eingesetzt wird.

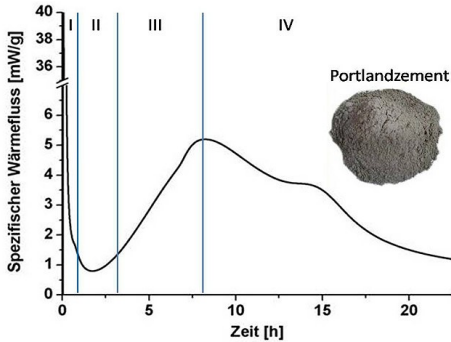
Den *schematischen Aufbau eines Wärmeflusskalorimeters* zeigt Abbildung 2. Im Ausgangszustand haben Probe, Grundkörper und Referenz die gleiche

Temperatur. Der Tiegel mit der Probe wird zur Messung auf einen Probenträger gesetzt, welcher auf einer Thermosäule (Peltierelement) befestigt ist.

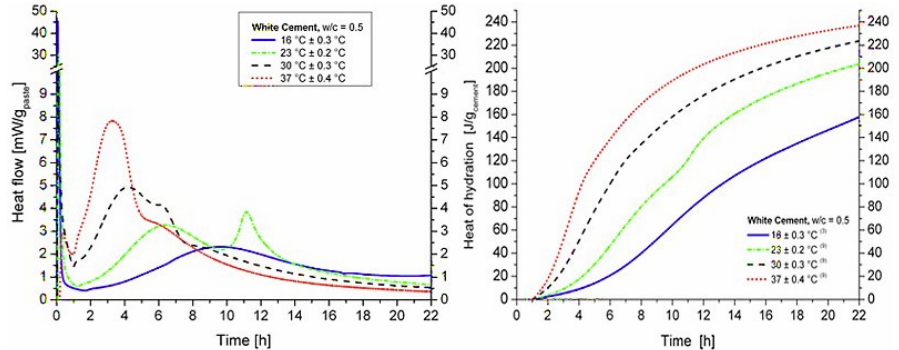
Durch die Reaktion des Bindemittels mit dem Anmachwasser entsteht eine Temperaturdifferenz zwischen Probe und Umgebung. Die während des Abbindens der Probe entstehende Wärme wird durch die Thermosäule in den Grundkörper abgeführt. Dadurch entsteht ein Messsignal, das *mit dem Messsignal einer nicht reaktiven (inerten) Referenz verglichen* wird. Der Wärmestrom fließt durch die Thermosäule in den

Grundkörper solange, bis sich wieder isotherme Verhältnisse eingestellt haben. Die Signale werden über ein Digitalmultimeter registriert und aufgezeichnet. Es kann genau detektiert werden, welche Wärme zu welchem Zeitpunkt in der Probe entsteht.

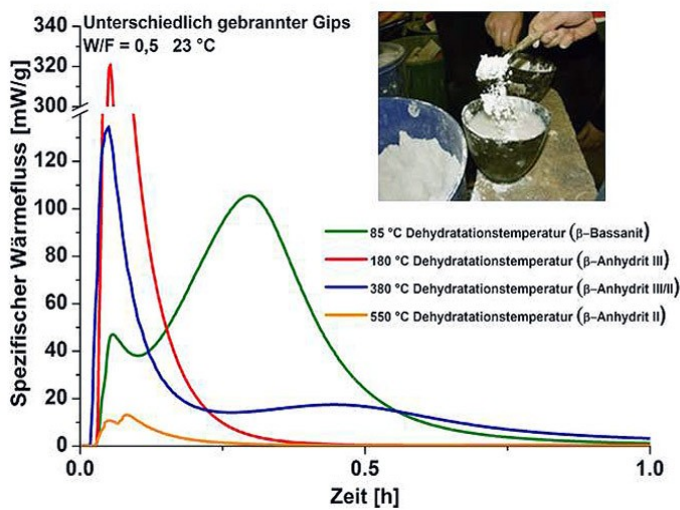
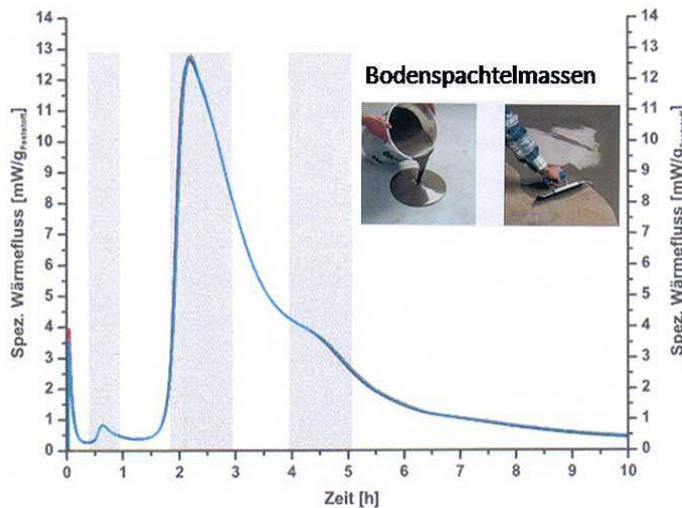
Der Anwender erhält als Ergebnis eine Kurve, welche den *Wärmefluss gegen die Zeit aufgetragen* zeigt. Viel Wärmefluss bedeutet dabei, dass in der Probe eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit zu verzeichnen ist.



**Abbildung 3:** Wärmeflusskurve eines Portlandzements



**Abbildung 4:** links: Wärmefluss und rechts: Hydratationswärmen von Portlandzement in Abhängigkeit der Temperatur



**Abbildung 5:** Beispiele für Wärmeflusskurven von Bodenspachtelmassen und Stuckgipsen

Abbildung 3 zeigt die Wärmeflusskurve eines handelsüblichen Portlandzements, welcher z.B. in bauchemischen Produkten eingesetzt wird. Dabei wird die Reaktion während der ersten 24 Stunden in Phasen verschiedener Reaktivität aufgeteilt. In der *Initialperiode (I)* wird viel Wärme freigesetzt. Danach kann eine *Induktionsperiode (II)* mit wenig freigesetzter Wärme detektiert werden. Diese ist erwünscht, um die Verarbeitbarkeit des Zementleimes zu gewährleisten. In der *Beschleunigungsperiode (III)* nimmt die freiwerdende Wärme bis zu einem Maximum zu und klingt danach in der *Abklingperiode (IV)* wieder ab. Mit Beginn der Beschleunigungsperiode wird der beginnende Festigkeitsaufbau korreliert. Diese vier Perioden weist jeder Portlandzement auf, allerdings ist die Ausprägung der verschiedenen Perioden zum Beispiel auch abhängig von der Art der Herstellung, der Rohstoffmischung, dem dazu gemahlene Calciumsulfat, der Menge an Anmachlösung oder der Hydratationstemperatur.




Die umgesetzte *Hydratationswärme* lässt sich für ein Zeitintervall  $t_1$  bis  $t_2$  durch die Berechnung des Integrals des Wärmeflusses ermitteln. In Abbildung 4 sind Wärmeflüsse und daneben Hydratations-

wärmen eines eisenfreien Portlandzements in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

Bauchemische Produkte wie Fliesenkleber, Putze, Betone, Bodenspachtelmassen, usw. zeigen jeweils *produkttypische Wärmeflusskurven*, da entweder die Reaktion der Portlandzemente in den Produkten durch die Zugabe von Hilfsmitteln gewollt modifiziert wird oder andere Bindemittel wie Calcium-Aluminat-Zemente oder Calciumsulfate eingesetzt werden.

Abbildung 5 zeigt die Wärmeflusskurven für zwei verschiedene bauchemische Produkte stellvertretend für eine enorme Anzahl an verschiedenen Stoffgemischen. Die zum Teil komplexe Zusammensetzung der Produkte führt zu sehr *unterschiedlichen Reaktionen der Produkte* und deshalb auch zu verschiedenen Wärmeflusskurven. Bodenspachtelmassen werden zum Beispiel eingesetzt, um auf einem Fundament eine ebene, horizontale Oberfläche herzustellen. Gebrannte Gipse finden Anwendung als Gipskartonplatten im Trockenbau und als Rohstoffe für verschiedene Putze im Innenbereich.

Aus den Wärmeflusskurven kann der erfahrene Anwender sehr viel über die Reaktion der bauchemischen Produkte ablesen und *Anwendungseigenschaften prognostizieren*. Obwohl die Methode sehr sensibel ist und geübte Anwender voraussetzt, kann sie vergleichsweise schnell durchgeführt und ausgewertet werden und ist deshalb so interessant für die Bauchemie.

Kontakt:		Schlauer Fuchs
	<b>Daniel Jansen</b> Angewandte Mineralogie GeoZentrum Nordbayern FAU Erlangen-Nürnberg Schlossgarten 5a 91056 Erlangen Tel.: +49 (0)9131 8525780	Unsere Schlaue-Fuchs-Frage zu diesem Beitrag lautete:  Wie lange fließt ein Wärmestrom durch die Thermosäule in den Grundkörper?
	<a href="http://www.gzn.uni-erlangen.de/angewandte-geowissenschaften/mitarbeiter/akademische-mitarbeiter/goetz-neunhoeffer/">http://www.gzn.uni-erlangen.de/angewandte-geowissenschaften/mitarbeiter/akademische-mitarbeiter/goetz-neunhoeffer/</a>	
	<b>Friedlinde Götz-Neunhoeffer</b> Angewandte Mineralogie GeoZentrum Nordbayern FAU Erlangen-Nürnberg Schlossgarten 5a 91056 Erlangen Tel.: +49 (0)9131 8525780 E-Mail: <a href="mailto:friedlinde.goetz@gzn.uni-erlangen.de">friedlinde.goetz@gzn.uni-erlangen.de</a>	
Literatur:		
[1] W.F. Hemminger & H.K. Cammenga: "Methoden der Thermischen Analyse", Springer-Verlag, Berlin, 1989		
[2] L. Wadsö: Anwendung der isothermen Wärmeflusskalorimetrie zur Untersuchung der Zementhydratation, Cement International, 2005, Vol.3, 5, S. 95-101		