

Modellprojekt zum Jahresthema *Naturwissenschaft und Technologie in der Denkmalpflege*
Bildgebende Ramanmikroskopie als Schlüssel zur Herstellungstechnologie von Roman- und Portlandzementen des 19. Jahrhunderts

Projektdurchführung (01-12/2016)

Dr. Petra Dariz, Berner Fachhochschule, Hochschule der Künste Bern

Projektpartner

Dr. Thomas Schmid, Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Berlin
Prof. Dr. Jürgen Neubauer, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Prof. Dr. Friedlinde Götz-Neunhoffer, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Beim Brand von Romazement werden im 19. Jahrhundert Mergelsteine in etwa faustgrossen Stücken in alternierenden Lagen mit dem Feuerungsmaterial in den Schachtofen geschichtet. Im Gegensatz zu Portlandzement, einer definierten künstlichen Mischung von Kalkstein und Ton, divergiert die effektive Zusammensetzung des Brenngutes damit je nach geologischem Vorkommen. Die einen kontinuierlichen Betrieb verumöglichenden Schachtöfen, das langsame Aufheizen und langsame Abkühlen sowie die inhomogene Temperaturverteilung im Ofenraum lassen sich an der heterogenen Mineralphasenzusammensetzung des Klinkers dieser frühen hochhydraulischen Mörtelbinder ablesen. Analytischen Zugang hierzu bot im Rahmen des einjährigen Forschungsprojektes die titelgebende Ramanmikroskopie, die als Kombination von Bildgebung und spektroskopischer Analyse aufgrund der kurzen Wellenlängen der eingesetzten Laser und der Mikroskopoptiken eine Auflösung im Bereich von fünfhundert Nanometern und damit eine präzise Unterscheidung benachbarter, auch polymorpher Mineralphasen in reliktsch erhaltenen Klinkerkörnern erlaubt. Durch das flächige Abrastern ausgewählter Probenbereiche mit dem zur Anregung eingesetzten Laserfokus sowie die Aufzeichnung eines Ramanspektrums per Bildpunkt zur Erstellung von Verteilungskarten werden dabei auch kleine Kristalle erfasst, die bei punktuellen Analysen leicht übersehen werden.

Da die Identifizierung von nicht hydratisierten Zementklinkerphasen nur über den Vergleich der an historischen Mörtelproben gewonnenen Ramanspektren mit Referenzspektren von Reinphasen erfolgen kann, wurden am Lehrstuhl für Mineralogie der Universität Erlangen-Nürnberg Klinkerphasen definierter Zusammensetzung synthetisiert; die derzeit über öffentliche Datenbanken oder Publikationen zugänglichen Spektren decken nämlich nicht die mineralogische Mannigfaltigkeit der historischen Roman- und Portlandzemente ab. Dies ermöglichte eine feinere Differenzierung der hochhydraulischen Mörtelbinder über die drei Calciumaluminatphasen als anhand der bisher hierfür üblicherweise herangezogenen Polymorphe der Calciumsilikatphasen Alit und Belit. Erstere eignen sich insbesondere als Markerphasen, da ihre Bildungs- und Stabilitätsbereiche den für die technischen Möglichkeiten der Bindemittelproduktion im 19. Jahrhundert typischen Temperaturbereich zwischen 550 und 1300°C abbilden: Tricalciumaluminat C_3A entsteht bei Calcinierung des Brenngutes über 1300°C und kristallisiert nach Erreichen der Sintertemperatur beim Kühlen des Klinkers unter 1350°C zusammen mit Calciumaluminatferrit aus der Schmelze aus. Monocalciumaluminat CA tritt während der Erzeugung von Zementklinker bereits ab etwa 550°C, aber nur als intermediäre Phase auf, da ab 1000°C die Umsetzung mit Calciumoxid zu Tricalciumaluminat bzw. mit CF zu Gliedern der Ferritmischkristallreihe $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ erfolgt. Mayenit $C_{12}A_7$ wird ebenfalls als zu einem unterbrannten Klinker gehörige Neubildung klassiert, da frühes Reaktionsprodukt zwischen Aluminium- und Calciumoxid bei Brenntemperaturen zwischen 900 und 1200°C.

Die verwachsene kristalline Grundmasse des Zementklinkers, die die Zwickel zwischen den Calciumsilikatkristallen füllenden Calciumaluminat- und Calciumaluminatferritphasen, sind aufgrund der kleinen Korngrößen und überlappender Korngrenzen mittels Polarisationsmikroskopie in einem Dünnschliffpräparat kaum zu differenzieren. Die Bestimmung der einzelnen Mischkristallglieder in der Reihe zwischen Dicalciumferrit C_2F und C_6A_2F ist hiermit ebenfalls nicht gangbar, weshalb diese gewöhnlich unter dem Mineralnamen Brownmillerit und damit unter der stöchiometrischen Zusammensetzung Ca_2AlFeO_5 subsumiert werden. Wie sich gezeigt hat, gestattet die Ramanmikroskopie genauere Aussagen zu Stöchiometrie und Verteilung der verschiedenen Ferritphasen in einem Klinkerkorn und damit Rückschlüsse auf das Tonerdemodul (Al_2O_3/Fe_2O_3 -Verhältnis) des Brenngutes. Auch die Sensibilität dieses analytischen Verfahrens für isomorphe

Substitution im Kristallgitter der Zementklinkerphasen oder anderer eisenhaltiger Mineralneubildungen lässt sich für die vertiefte Charakterisierung der frühen hochhydraulischen Bindemittel nutzen. So äussert sich beispielsweise der Einbau von Fremdionen in das Hämatitgitter $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ in einer konzentrationsabhängigen Verschiebung der Ramanbanden zu höheren Schwingungsfrequenzen bzw. Wellenzahlen und einer gleichzeitigen Linienverbreiterung infolge des Verlustes an Kristallinität.

Die Ramanmikroskopie erwies sich generell als geeignete Herangehensweise zur Abbildung der chemischen und mineralogischen Heterogenität der im 19. Jahrhundert erbrannten Roman- und Portlandzementklinker. Neben den für das moderne Pendant typischen Hauptphasen liessen sich im Laufe des Projektes in im gealterten Bindemittelgefüge reliktsch erhaltenen Klinkerpartikeln nämlich zahlreiche hydraulisch nicht reaktive Minerale erfassen, deren prozentualer Gehalt unter der Nachweisgrenze von bulk-Methoden liegt und die deshalb im Zuge der bisherigen Forschungsarbeiten nicht detektiert werden konnten. Beim Anmachen der Mörtelmischung wirkten die Klinkerkörner damit nicht nur aufgrund ihrer durch die noch mangelhaften Aufbereitungsmöglichkeiten bedingten Grobkörnigkeit, sondern auch infolge ihrer Phasenzusammensetzung als quasi inerte, magernde Sandzuschlag. Angeführt seien hier als Indikatoren der historischen Herstellungsparameter die beiden Granate Grossular $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ und Almandin $\text{Fe}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$, die Pyroxenminerale Esseneit CaFeAlSiO_6 , Klinoferrosilit FeSiO_3 und Augit $(\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ sowie der Pyroxenoid Ferrobustamit (Vogtit) $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$; die Eisen in unterschiedlicher Valenz enthaltenden Phasen reflektieren eisenreiches Brenngut, die Hochtemperaturbildungen Esseneit und Ferrobustamit zusätzlich lokale Hotspots im Schachtofen.

Da während der einjährigen Projektlaufzeit nur Oberflächenproben entnommen und damit einzig bereits carbonatisierte Zementsteine untersucht werden konnten, blieben die Hydratationsprodukte der Klinkerphasen unberücksichtigt. Bei entsprechenden Experimenten an Dünnschliffpräparaten früher Zementmörtelproben könnten insbesondere bei Vorliegen einer porösen Bindemittelmatrix interferierende Ramansignale des Einbettungsmediums Schwierigkeiten bei Messung als auch Auswertung verursachen, d.h. die geeignete Probenpräparation könnte parallel zur Charakterisierung von Bindemittelrelikten in anderen historischen Mörteltypen einen Schwerpunkt zukünftiger Forschungsarbeiten auf diesem materialwissenschaftlichen und kunsttechnologischen Feld bilden.

Aus der Projektarbeit resultierende Publikationen:

Schmid, Thomas; Dariz, Petra: Chemical imaging of historical mortars by Raman microscopy. In: Construction and Building Materials 114 (2016), S. 506-516

Dariz, Petra; Neubauer, Jürgen; Goetz-Neunhoeffler, Friedlinda; Schmid, Thomas: Clinker remnants in 19th century cement mortars indicating burning conditions – Comparing the Raman spectra of historic samples and modern synthesised calcium aluminates. In: European Journal of Mineralogy 28 (2016), S. 907-914

Dariz, Petra; Schmid, Thomas: Ferruginous phases in 19th century lime and cement mortars: a Raman microspectroscopic study. In: Materials Characterization 129 (2017), S. 9-17