

Fremdionenstabilisierte Dicalciumsilikate: Synthese und hydraulische Reaktion

Dissertation
zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät III
Agrar- und Ernährungswissenschaften,
Geowissenschaften und Informatik

der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Frau Pöhler, Katharina
Geb. am 22.11.1986 in Merseburg/Saale

Gutachter:

Erstgutachter: Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann
Dr. P. Stemmermann

Zweitgutachter. Prof. Johan P.R. de Villiers

Tag der Verteidigung: 07.11.2016

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Danksagung	III
Nomenklatur und Abkürzungsverzeichnis	IV
Kurzzusammenfassung	V
Abstract	VI
1. Einleitung und Fragestellung	1
2. Kenntnisstand	2
3. Experimentelle Methoden	8
3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie	8
3.2. Oberflächenmessungen nach BET	9
3.3. Dichtemessungen	9
3.4. Ramanspektroskopie	9
3.5. Röntgenfluoreszenzanalyse	9
3.6. Freikalkbestimmung	9
3.7. Untersuchung des Hydratationsverhaltens	10
3.7.1. Wärmeflusskalorimetrie	10
3.7.2. Hydratationsversuche unter hydrothermalen Bedingungen: <i>ex situ</i>	11
3.7.3. Hydratationsversuche unter hydrothermalen Bedingungen: <i>in situ</i>	11
3.8. Rasterelektronenmikroskopie	12
4. Synthesemethode	13
5. Ergebnisse	16
5.1. Vorversuche	16
5.2. Ca_2SiO_4	17
5.3. Fremdioneneinbau in Ca_2SiO_4	23
5.3.1. Austausch von Calcium (Ca^{2+})	23
5.3.1.1. Natrium (Na^+)	23
5.3.1.2. Kalium (K^+)	26
5.3.1.3. Magnesium (Mg^{2+})	28
5.3.1.4. Strontium (Sr^{2+})	31
5.3.1.4.1. $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4$	33
5.3.1.5. Barium (Ba^{2+})	36
5.3.2. Austausch von Silizium (Si^{4+})	41
5.3.2.1. Aluminium (Al^{3+})	41
5.3.2.2. Eisen (Fe^{3+})	43
5.3.2.3. Schwefel (S^{6+})	45

5.3.3. Gekoppelte Substitution.....	47
5.3.3.1. Aluminium (Al ³⁺) und Kalium (K ⁺).....	47
5.3.3.2. Eisen (Fe ³⁺) und Kalium (K ⁺)	54
5.3.3.3. Eisen (Fe ³⁺) und Natrium (Na ⁺).....	55
5.3.3.4. Aluminium (Al ³⁺) und Natrium (Na ⁺).....	56
5.3.3.5. Aluminium (Al ³⁺) und Magnesium (Mg ²⁺)	57
5.3.3.6. Aluminium (Al ³⁺) und Strontium (Sr ²⁺).....	58
5.3.3.7. Aluminium (Al ³⁺) und Schwefel (S ⁶⁺).....	59
5.3.4. Kurzzusammenfassung	61
5.4. Hydratationsverhalten von C₂S und dem mit Fremdionen dotierten C₂S-Phasen	63
5.4.1. Wärmeflusskalorimetrie	63
5.4.1.1. C ₂ S – Hydratation bei verschiedenen Sintertemperaturen.....	64
5.4.1.2. Aluminium (Al ³⁺).....	65
5.4.1.3. Kalium (K ⁺).....	66
5.4.1.4. Eisen (Fe ³⁺).....	67
5.4.1.5. Natrium (Na ⁺).....	68
5.4.1.6. Strontium (Sr ²⁺).....	69
5.4.1.7. Barium (Ba ²⁺).....	70
5.4.1.8. Magnesium (Mg ²⁺)	71
5.4.1.9. Aluminium (Al ³⁺) und Kalium (K ⁺).....	72
5.4.1.10. Aluminium (Al ³⁺) und Natrium (Na ⁺).....	74
5.4.1.11. Eisen (Fe ³⁺) und Natrium (Na ⁺).....	75
5.4.1.12. Aluminium (Al ³⁺) und Schwefel (S ⁶⁺).....	76
5.4.2. Kurzzusammenfassung	79
5.5. Hydrothermale Hydratation.....	83
5.5.1. Hydratation der C ₂ S-Phasen unter hydrothermalen Bedingungen: <i>ex situ</i>	83
5.5.2. Hydratation der C ₂ S-Phasen unter hydrothermalen Bedingungen: <i>in situ</i>	91
5.5.3. Kurzzusammenfassung	98
6. Zusammenfassung und Diskussion	99
7. Ausblick	105
8. Literaturverzeichnis	107
9. Abbildungsverzeichnis	117
10. Tabellenverzeichnis	124
11. Anhang	125
Eidesstattliche Erklärung.....	150
Lebenslauf	151

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann für die Möglichkeit zur Promotion sowie für die zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen danken. Ebenso bedanke ich mich bei dem Zweitgutachter für seine Bereitschaft diese Aufgabe zu übernehmen.

Herrn Dr. Peter Stemmermann und der Celitement Arbeitsgruppe möchte ich besonderen Dank aussprechen für die Möglichkeit und Verwirklichung dieser Promotion.

Bei Herrn Dr. Krassimir Garbev möchte ich für die Unterstützung während der *in situ* Messungen an ANKA und den zahlreichen wissenschaftlichen Diskussionen bedanken. Mein Dank gilt auch der kompletten Arbeitsgruppe an der SUL-X Beamline, insbesondere Herrn Patrick Ullrich, die es ermöglicht haben die Untersuchungen mit großem Erfolg durchzuführen. Bei Herrn Patrick Ullrich und seiner Familie bedanke ich mich für die herzliche Aufnahme in der damals für mich noch fremden Stadt Karlsruhe.

Ich möchte zudem den Laborantinnen und technischen Mitarbeitern Fr. Gabriele Kummer und Fr. Diana Becher sowie Hr. Juri Buchantschenko und Hr. Gerald Berthold für die Unterstützung im Labor und bei der Reparatur von Geräten und dem stets freundschaftlichen Umgang miteinander herzlich danken. Ebenfalls möchte ich mich bei der kompletten Fachgruppe der Mineralogie für die zahlreichen Diskussionsrunden bedanken.

Auch bei Herrn Prof. Dr. Ian Lerche möchte ich mich bedanken für das Korrekturlesen von den in Englisch geschriebenen Publikationen.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie bedanken, für ihr Verständnis, sowie bei meinem Freund Bastian für seine Unterstützung.

Nomenklatur und Abkürzungsverzeichnis

S = SiO ₂	C = CaO	F = Fe ₂ O ₃	H = H ₂ O
N = Na ₂ O	Sr = SrO	B = BaO	K = K ₂ O
A = Al ₂ O ₃	f = FeO	s = SO ₃	M = MgO

Darüber hinaus wurden folgende Abkürzungen verwendet:

DIN	= Deutsches Institut für Normung e.V.
BET	= Brunauer-Emmett-Teller
EDX	= Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
ICDD	= International Centre for Diffraction Data
ICSD	= Inorganic Crystal Structure Database
REM	= Rasterelektronenmikroskopie
w/z-Wert	= Wasser/Zement-Wert bzw. Wasser/Feststoff-Wert
XRD	= X-ray Diffraction (Röntgenbeugung)
CWK	= Chemiewerke Bad Köstritz
AN B / AN L	= AkzoNobel Bindzil / AkzoNobel Levasil
RT	= Raumtemperatur (23°C)
KS	= Kristallsystem
RG	= Raumgruppe

Kurzzusammenfassung

Da die Zementindustrie einen Anteil von 8% am weltweiten CO₂-Ausstoß verursacht (OLIVIER *et al.*, 2012), ist die Produktion von nachhaltigem Zement in den letzten Jahren immer weiter in den Fokus von Forschung und Entwicklung gerückt. Vor allem im Bereich der Portlandzementherstellung wird intensiv an alternativen Rohstoffen sowie einer Prozessoptimierung geforscht, da für die Herstellung der Hauptkomponenten, der Calciumsilikate, C₃S (3CaO•SiO₂, Alit) und C₂S (2CaO•SiO₂, Belit), große Mengen an CaCO₃ (Kalkstein) verwendet werden und hohe Sintertemperaturen von ca. 1450°C notwendig sind. Eines der neuartig entwickelten Bindemittel ist das, auf hydraulischen Calciumhydroxysilikaten basierende Produkt Celitement, das aus industriell synthetisiertem alpha-Dicalciumsilikathydrat (α-C₂SH) gewonnen werden kann (STEMMERMANN P. *et al.*, 2010). Die Herstellung von α-C₂SH erfolgt unter hydrothermalen Bedingungen (200°C; 16 bar), wobei bisher als Rohstoff Mischungen von CaO oder Ca(OH)₂ mit SiO₂ im Verhältnis 2:1 oder alternativ C₂S-Polymorphe eingesetzt wurden. Die Frage, welche strukturellen und chemischen Eigenschaften von Calciumsilikaten wie C₂S eine schnelle und vollständige Umsetzung zu α-C₂SH erlauben, ist offen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden daher reaktive Calciumsilikate mit einem niedrigen CaO/SiO₂-Verhältnis hergestellt und charakterisiert. Um eine hohe Reaktivität zu gewährleisten, wurden niedrige Sintertemperaturen von 800°C angestrebt. Hauptaugenmerk lag dabei auf dem C₂S, mit einem CaO/SiO₂-Verhältnis von 2, welches durch den Einbau von Fremdionen auf < 2 reduziert werden kann. Durch den Einbau gelang es, die Hochtemperaturmodifikationen des C₂S (α_H'- und α-C₂S) zu stabilisieren, die im Vergleich zur β-Modifikation als hydraulisch reaktiver gelten.

Die Hydratationsversuche zur Bestimmung der Reaktivität der C₂S-Phasen unter Standarddruck- und Standardtemperaturbedingungen (1 bar, 23°C) zeigten, dass es bereits nach 100 Stunden bei einigen C₂S-Proben zu einem Umsatz in die C-S-H Phase (nicht stöchiometrisches Ca_{1,5}SiO_{3,5}•xH₂O) kommt. Es konnte festgestellt werden, dass eine Abhängigkeit zwischen der Ionengröße der Kationen Mg²⁺, Na⁺, Sr²⁺, K⁺ und Ba²⁺ (Substitution des Calciums) und dem Umsatz in die C-S-H Phase besteht. Die hydraulischen Reaktivitäten unter hydrothermalen Bedingungen (16 bar, 200°C) der C₂S-Proben wurden *in situ* an der Beamline SUL-X der Strahlenquelle für Synchrotronstrahlung in Karlsruhe (ANKA) sowie *ex situ* in Laborautoklaven untersucht. Durch die hydrothermale Behandlung der C₂S-Phasen konnte α-C₂SH hergestellt werden, das für die Produktion von Celitement geeignet ist.

Es konnte ebenfalls nachgewiesen werden, dass es während der hydrothermalen Hydratation von dem mit Fremdionen substituierten C₂S, zum Einbau von Kalium und Barium in die Struktur von α-C₂SH kommt, während Aluminium und Strontium nur begrenzt in das Gitter eingebaut werden können. Negative Auswirkungen der eingebrachten Fremdionen auf die

Herstellung von α -C₂SH, konnten nicht festgestellt werden. Damit steht für den Autoklavprozess während der Herstellung von Celitement eine breitere Rohstoffbasis zur Verfügung.

Abstract

The cement industry has a global share of about 8 % on the CO₂ emission [OLIVIER *et al.*, 2012]. Therefore, there is increased demand for research on new sustainable binding materials as well as on clinker substitute products. Due to the fact that the main components in Portland cement are calcium silicates, C₃S (3CaO•SiO₂, Alite) and C₂S (2CaO•SiO₂, Belite), large amounts of CaCO₃ (limestone) and high sintering temperatures of about 1450°C are necessary. Accordingly, research is concentrating on finding alternative raw materials and optimization of the production process. A newly developed binding material based on hydraulic calcium hydrosilicates is Celitement [STEMMERMANN *et al.*, 2010]. It is processed from industrially synthesized alpha dicalciumsilicate hydrate (α -C₂SH). The production of α -C₂SH phase takes place under hydrothermal conditions (200°C, 16 bar). As raw material, mixtures of CaO or Ca(OH)₂ with SiO₂ in the molar ratio 2:1 or C₂S phases can be used.

An important question is which structural and chemical properties of calcium silicates as C₂S allow for a rapid and complete conversion to α -C₂SH. Therefore this work aims on the production and characterization of highly reactive calcium silicates with a low CaO/SiO₂ ratio. In order to guarantee a high reactivity, low sintering temperatures (800°C) were used. The investigation focuses on the phase C₂S with a CaO/SiO₂ ratio of 2, which can be reduced to less than 2 by incorporation of foreign ions. With such the high temperature modifications of the C₂S (α' -H- und α -C₂S) can be stabilized, which are known to be more hydraulically reactive compared to the β -modification.

The hydration studies under standard conditions (1 bar, 23°C) show that in some samples C₂S converted into the C-S-H phase (Ca_{1.5}SiO_{3.5}•xH₂O) within 100 hours. A dependency between the sizes of ions Mg²⁺, Na⁺, Sr²⁺, K⁺ and Ba²⁺ (substituting for calcium) and the conversion into the C-S-H phase was established.

The hydraulic reactivity under hydrothermal conditions (16 bar, 200°C) was studied by means of XRD *in situ* using the beamline SUL-X at the synchrotron radiation facility in Karlsruhe (ANKA) as well as *ex situ* in laboratory autoclaves. The hydrothermal treatment of the C₂S samples produced α -C₂SH, suitable for the production of Celitement. Additionally, potassium and barium have been incorporated into the structure of α -C₂SH, whereas aluminium and strontium show limited or no incorporation. Negative effects from the presence of foreign ions on the formation of α -C₂SH were not observed, an important fact for the autoclaving process used for producing Celitement.

1. Einleitung und Fragestellung

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Technische Chemie (ITC) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT) und der ebenfalls in Karlsruhe ansässigen Firma, der Celitement GmbH, durchgeführt. Beide Partner entwickeln ein neuartiges, auf hydraulischen Calciumhydrosilikaten basierendes Bindemittel (Celitement), zu dessen Produktion zunächst α -C₂SH auf hydrothermalen Weg im Autoklaven hergestellt und anschließend mit einem SiO₂-haltigen Rohstoff vermahlen wird [STEMMERMANN *et al.*, 2010 und BEUCHLE *et al.*, 2007]. Der Vorteil des Produkts besteht neben den bautechnischen Eigenschaften insbesondere in der etwa halbierten CO₂-Emission. Die Herstellung von α -C₂SH kann aus unterschiedlichsten Rohstoffen erfolgen. Für eine industrielle Produktion eignen sich insbesondere zwei Varianten:

- 1: Hydrothermale Reaktion von CaO oder Ca(OH)₂ mit SiO₂ im Verhältnis 2:1 oder
- 2: durch die hydrothermale Reaktion von C₂S.

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Verbindung Dicalciumsilikat (C₂S) ohne und mit Zusatz von Fremdionen, die das Calcium und/oder Silizium in der Struktur ersetzen können, im Labor über die Pechini-Methode (PECHINI, 1967) synthetisiert und bezüglich des Hydratationsverhaltens unter Standarddruck- und Standardtemperaturbedingungen (23°C, 1 bar) und hydrothermalen (200°C, 16 bar) Bedingungen untersucht werden. Da die γ -Modifikation des Dicalciumsilikats als nicht hydraulisch reaktiv gilt, wird durch die Zugabe von Fremdionen versucht die β -Modifikation oder eine der anderen Hochtemperaturmodifikationen des C₂S bei Raumtemperatur zu stabilisieren. Anschließend soll geklärt werden, ob der Einbau und die damit zusammenhängende Stabilisierung einer Hochtemperaturmodifikation des C₂S sich bei Zugabe von Wasser unter Standardbedingungen positiv auf die Bildung von der C-S-H Phase, bzw. unter hydrothermalen Bedingungen auf die Bildung von α -C₂SH, auswirkt.

Zusätzlich soll untersucht werden, in wieweit sich die Fremdionen auch in die Hydratphase α -C₂SH einbauen und welchen Einfluss potenziell entstehende Nebenphasen auf das System bezüglich der Reaktivität von α -C₂SH haben.

2. Kenntnisstand

Nach TAYLOR (1997) existieren in einem Temperaturbereich von 20°C bis 1500°C fünf verschiedene Modifikationen des Dicalciumsilikats, die unterschiedliche hydraulische Eigenschaften besitzen (Abbildung 1, Tabelle 1). Es wird zwischen der γ -, β -, α'_H -, α'_L - und der α -Modifikation unterschieden, wobei das γ -C₂S unter atmosphärischen Bedingungen als nicht hydraulisch reaktiv gilt. Die im Portlandzementklinker dominierende metastabile Modifikation des Dicalciumsilikats ist das β -C₂S (Larnit) [KIM & HONG, 2004].

Eine weitere mittlerweile beschriebene C₂S-Modifikation, ein Entwässerungsprodukt aus C-S-H-Phasen bei 390°C-490°C, ist x -C₂S [TORAYA & YAMAZAKI, 2002]. In Abbildung 2 sind aus Strukturdaten berechnete Röntgendiagramme der C₂S-Modifikationen für CuK α -Strahlung dargestellt. Deutlich ist die Überlagerung der Hauptreflexe zu erkennen, was die Identifizierung einer Modifikation in einem Gemisch schwierig macht. Um die Modifikationen voneinander unterscheiden zu können, wurden einzelne, kleinere, Reflexe herangezogen, die so isoliert wie möglich auftreten und eine relativ hohe Intensität aufweisen. Für die β -Modifikation gilt das für den 3 0 1 Reflex an der Position 34,4 °2theta; für die α'_H -Modifikation ist es der Reflex 2 2 2 an der Position 46,7 °2theta; für die α'_L -Modifikation der 6 0 1 Reflex an der Position 30,6 °2theta und für die α -Modifikation ist der Reflex 1 1 4 an der Position 63,0 °2theta geeignet. Die α'_L -Modifikation des C₂S weist eine Superstruktur auf (Verdreifachung des a-Gitterparameters, Tabelle 1) und unterscheidet sich somit von α'_H -C₂S, welches eine Split-Modell-Struktur aufweist in der zwei Domänen mit der Raumgruppe Pn2₁a vorhanden sind, verbunden mit einer Spiegelebene m senkrecht zu b [YAMNOVA *et al.* 2011]. Durch bestimmte Verzerrungen können die Hochtemperaturmodifikationen α - und α'_H - und, durch Verdreifachung des Gitterparameters a, α'_L -C₂S nebeneinander existieren.

Die Basis der Struktur der C₂S-Modifikationen ist ein hetero-polyederartiges Netzwerk mit zwischengeschalteten Calciumatom und isolierten SiO₄-Tetraedern. In dem Gitter des β -C₂S ist die größte Verzerrung vorhanden; daher kommt es hier auch zu einer Symmetrierniedrigung von einem orthorhombischen zu einem monoklinen Kristallsystem. Die Umwandlung von β -C₂S zu γ -C₂S ist mit einer Symmetrienerhöhung und einer starken strukturellen Änderung verbunden, die auch eine Änderung der Anordnung der Calciumatome im Gitter zur Folge hat [YAMNOVA *et al.*, 2011]. Die Koordination der Ca-Atome im β -C₂S ist nach YAMNOVA *et al.* (2011) und MORI *et al.* (2006) unterschiedlich. Auf der M(2)-Position ist das Calcium 8-fach und auf der M(1)-Position 7-fach koordiniert. CATTI & IVALDI (1983a) geben an, dass die γ -Modifikation des C₂S 6-fach koordinierte Calciumatome, hingegen die β -Modifikation des C₂S 7-fach sowie 9-fach koordinierte Calciumatome beinhalten. Nach JOST *et al.* (1977) ist in der Struktur des β -C₂S ein Calciumatom 8-fach und das andere Calciumatom zwischen 6- und 9-fach koordiniert. Im α' -C₂S hingegen sind beide Calciumatom 8-fach koordiniert.

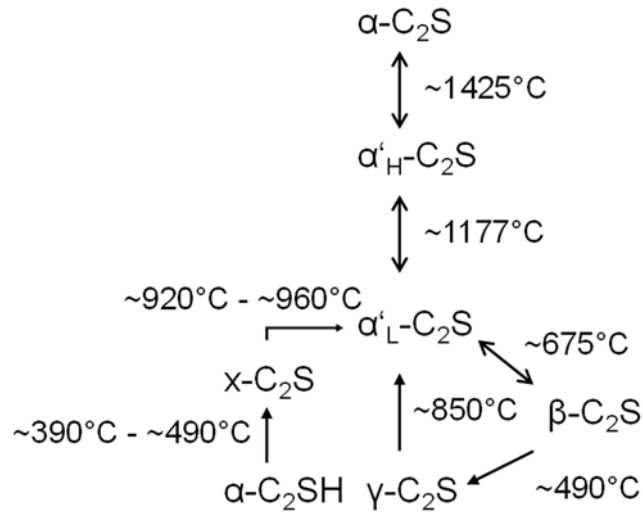


Abbildung 1: Umwandlungstemperaturen der C_2S -Modifikationen; modifiziert nach TORAYA & YAMAZAKI (2002); Angaben der Temperaturen von KRIVEN (1988) und ISHIDA et al. (1993)

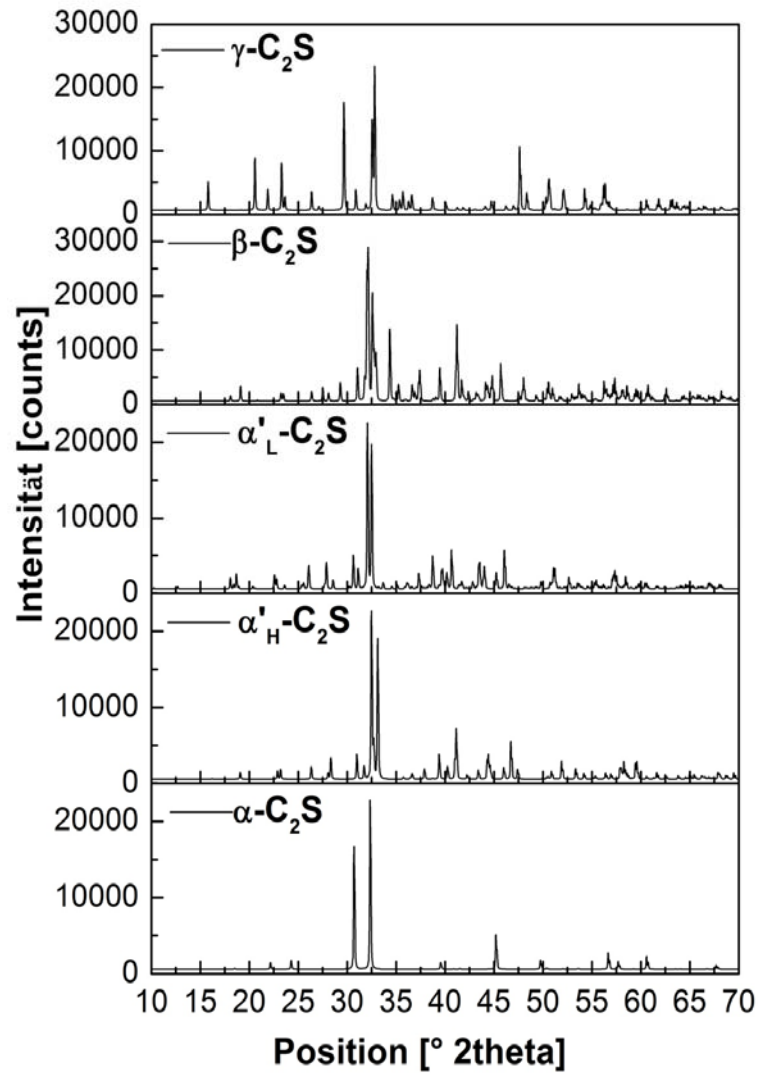


Abbildung 2: Theoretische Röntgendiagramme der C_2S -Modifikationen (CuK α -Strahlung); erstellt aus den Strukturdaten von MUMME et al. 1995 und 1996; dargestellt im Winkelbereich von 10 - 70 $^\circ 2\theta$

Tabelle 1: Übersicht der C₂S-Modifikationen nach MUMME *et al.* (1995 und 1996)

Modifikationen	Gitterkonstanten	Raumgruppe	Kristallsystem	ICSD-Nummer
β-C ₂ S	a = 5,5121 (1) Å b = 6,7575 (1) Å c = 9,3138 (1) Å β = 94,581 (1) °	P2 ₁ /n	Monoklin	81096
α' _H -C ₂ S	a = 6,8709 (4) Å b = 5,6010 (4) Å c = 9,5563 (7) Å	Pnma	Orthorhombisch	82997
α' _L -C ₂ S	a = 20,5266 (16) Å b = 9,4963 (7) Å c = 5,5897 (5) Å	Pna2 ₁	Orthorhombisch	82996
α-C ₂ S	a = 5,532 (9) Å b = 5,532 (9) Å c = 7,327 (11) Å γ = 120 °	P6 ₃ /mmc	Hexagonal	82998
γ-C ₂ S	a = 5,0778 (2) Å b = 11,2154 (3) Å c = 6,7574 (2) Å	Pbnm	Orthorhombisch	82995

Für die Herstellung von C₂S über die Festkörpersynthese sind hohe Sintertemperaturen (> 1200°C) sowie lange Sinterzeiten (mehreren Stunden bis Tagen) notwendig. Zudem sind dazwischenliegende Aufmahlprozesse von Nöten um die Phase möglichst reinphasig zu erhalten. Die Herstellung von C₂S bei niedrigeren Sintertemperaturen (< 1000°C) ist bereits von einigen Autoren beschrieben [GARBEV *et al.*, 2008, CHRYSAFI *et al.*, 2007, KIM & HONG, 2004 und HONG & YOUNG, 1999] und stellt eine einfachere, wenig aufwändigere Syntheseroute dar. Die Möglichkeit der Stabilisierung von Hochtemperaturmodifikationen des Dicalciumsilikats durch den Einbau von Fremdionen wurde ebenfalls bereits von vielen Autoren beschrieben [NEWMAN & WELLS, 1946, PRITTS & DAUGHTERY, 1976, XIUJI & SHIZONG, 1986, SCHWIETE *et al.*, 1968 & CHAN *et al.*, 1992]. In den meisten Fällen wurde unter dem Begriff Stabilisierung der Erhalt der β-Modifikation und damit die Verhinderung der Rückumwandlung in die γ-Modifikation verstanden. Im Anhang in Tabelle 12 ist eine vereinfachte Übersicht der bisher durchgeführten Stabilisierungsversuche mit den dabei verwendeten Fremdionen dargestellt. Eine detaillierte Auflistung der verwendeten Fremdionen und deren Konzentration sind in einer separaten Tabelle aufgeführt, die aus dem Buchrücken zu entnehmen ist. Man kann zwischen drei verschiedenen Ansätzen des Ionenaustauschs im C₂S unterscheiden:

1. Der Austausch von Calcium durch ein größeres Ion und Silizium durch ein kleineres Ion und umgekehrt;
2. Der Austausch von Silizium durch ein kleineres und ein größeres Ion (z.B. Aluminium und Schwefel (BONAFIOUS *et al.*, 1995) und
3. Der Austausch von Calcium durch ein kleineres und größeres Ion.

Abhängig von der gewählten Synthesemethode und dem Ausgangsmaterial sowie den Synthesebedingungen unterscheiden sich jedoch die Angaben über Stabilisierungserfolge und -misserfolge in der Literatur.

Neben der chemischen Stabilisierung (Einbau von Fremdelementen in die Struktur), kann eine Stabilisierung auch auf physikalischem Wege realisiert werden wie z.B. durch ein schnelles Abkühlen im Eiswasser nach dem Sinterprozess; durch eine hydrothermale Behandlung [CHATTERJEE, 1996] oder durch das Unterschreiten der kritischen Partikelgröße von 10 μm [CHAN *et al.*, 1992]. Eine ausführliche Zusammenfassung der Modifikationen des Dicalciumsilikats und der Stabilisierungsmöglichkeiten gibt GHOSH *et al.* (1979).

SCHWIETE *et al.* (1968) und PRITTS & DAUGHERTY (1976) erklären die stabilisierende Wirkung verschiedener Ionen durch die Größenverhältnisse der Ionen zu Calcium und Silizium und dem C/Rp-Wert (C = Ladung, Rp = Ionenradius nach Pauling) (Abbildung 3). Calcium kann demnach nur durch ein größeres Kation beziehungsweise Silizium nur durch ein kleineres Kation ausgetauscht werden. Der C/Rp-Wert darf für eine erfolgreiche Stabilisierung nicht größer sein als der des Ca^{2+} oder kleiner als der des Si^{4+} . XIUJI & SHIZONG (1986) stellten eine Theorie auf der Grundlage des C^2/Rp -Werts auf, wobei Kationen mit kleinerem C^2/Rp -Wert als Ca^{2+} beziehungsweise Kationen mit größerem C^2/Rp -Wert als Si^{4+} zu einer erfolgreichen Stabilisierung führen. DIETZEL & TSCHEISCHWILI (1953) erklären die Stabilisierungswirkung damit, dass Kationen die größer als Ca^{2+} und Anionenkomplexe die kleiner als das SiO_4^{4-} sind, in fester Lösung die Umwandlung in die γ -Modifikation verhindern.

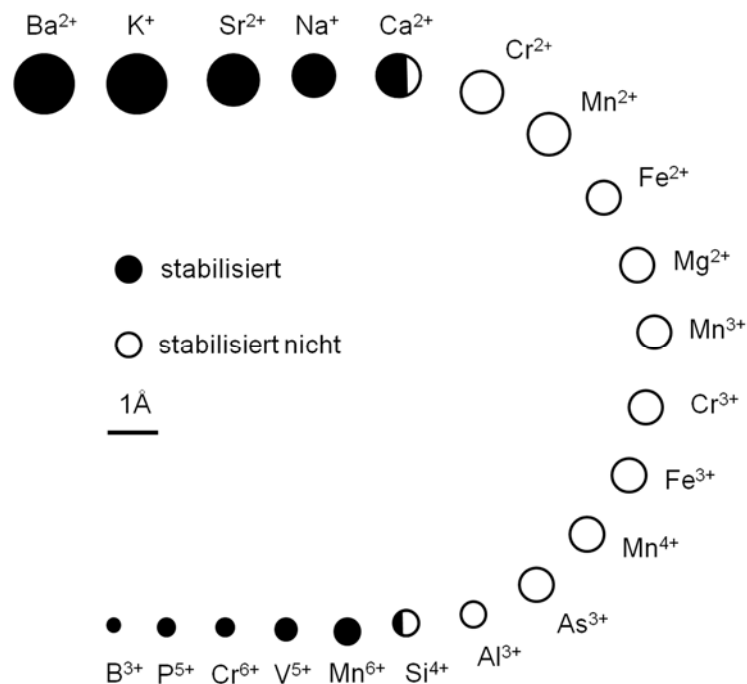


Abbildung 3 : Abhängigkeit des Erfolgs der Stabilisierung des Dicalciumsilikats vom Ionenradius des eingelagerten Fremdions [SCHWIETE *et al.*, 1968]

MÜLLER-HESSE & SCHWIETE (1956) erklären die verschiedenen Arten von Substitutionsvorgängen am Beispiel der Einlagerung von MgO in Zementklinkermineralien. Sie weisen darauf hin, dass zwischen Einlagerungsmischkristallen, die die Zwischengitterplätze besetzen, und Substitutionsmischkristallen, die die Hauptgitterplätze besetzen unterschieden werden muss. Ersteres kann, muss aber nicht zur Bildung einer festen Bindung führen. Wenn ein Kation durch ein anderes Kation im Gitter vollständig ersetzt werden kann, deutet dies auf eine lückenlose Mischkristallreihe hin (Substitutionsmischkristalle). Ist der Unterschied der Radien zu groß, findet die Einlagerung nur bis zu einem bestimmten Maß statt, bis es zur Zerstörung des Gitters kommt.

LAI *et al.* (1992) untersuchten die Möglichkeit der Stabilisierung von β -C₂S mit verschiedenen Ionen und halten allgemein fest, dass es einen Unterschied im Erfolg der Stabilisierung gibt, wenn Ca²⁺ oder Si⁴⁺ im Gitter ersetzt wird. Die Stabilisierung ist dabei erfolgreicher, wenn das Silizium durch ein anderes Fremdion ausgetauscht wird.

Nach JELENIC *et al.* (1978) beeinflussen Faktoren wie das Ausmaß der Verzerrungen des Gitters, Verkippungen von Tetraedern, Gitteraufweitungen oder -schrumpfungen und der Modifikationswechsel die hydraulische Reaktivität der C₂S-Phasen unter Standardbedingungen. GHOSE *et al.* (1983) und KIM & HONG (2004) fügten hinzu, dass auch der Ionentyp einen großen Einfluss auf die hydraulische Reaktivität der C₂S-Phase haben kann. Da die α' -Modifikationen des C₂S als hydraulisch reaktiver unter Standardbedingungen gelten (3-mal schnellere Hydratation als β -C₂S), sollte eine Stabilisierung dieser Hochtemperaturmodifikationen die hydraulische Reaktivität der Syntheseprodukte erhöhen [KIM & HONG, 2004, JELENIC *et al.*, 1978, HONG & YOUNG, 1999]. Durch den Einbau können zudem Baufehler im Kristallgitter erhöht werden, was sich positiv auf die Mahlbarkeit auswirken sollte [LEHMANN *et al.*, 1969].

KANTRO & WEISE (1979) stabilisierten β -C₂S bei verschiedenen Temperaturen und hydratisierten anschließend C₂S bei einem w/z-Wert von 0,45. Sie stellten fest, dass die allgemeine Reaktivität von dem Aufmahlgrad, der Sintertemperatur, der Kristallitgröße und der Art des Stabilisierungsions abhängt. HONG & YOUNG (1999) stellten β -C₂S über die Pechini-Methode her und erhielten je nach Temperatur zuerst α' -, β - und γ -C₂S. Bei der Hydratation der einzelnen Modifikationen stellten sie fest, dass nicht das Polymorph entscheidend für die Rate der Hydratation ist, sondern die Oberfläche, in der die jeweilige Modifikation vorliegt.

Während der Hydratation von C₂S unter Standardbedingungen (23°C, 1 bar) entstehen C-S-H Phasen, mit unterschiedlichen C/S Verhältnis, neben Ca(OH)₂ als Hydratationsprodukte (Reaktionsgleichung 1).



Die Art und Weise der Präparation hat keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der Hydratationsprodukte [KANTRO & WEISE, 1979].

Über die Bildung von α -C₂SH während der hydrothermalen Hydratation (200°C, 16 bar) von C₂S ist bisher nicht viel bekannt. Ebenso existieren nur wenige Angaben über den Einbau von Fremdionen in der Literatur. Auch die Angaben über die Bildungsbedingungen von α -C₂SH sind in der Literatur nicht konsistent [HELLER & TAYLOR, 1952; JERNEJČIČ *et al.*, 1977 und GARBEV *et al.*, 2008]. Die Struktur der Hydratphase wurde bereits von HELLER (1952) beschrieben und von MARSH (1994) gelöst. Die Ausbildung erfolgt in der Regel in rechtwinkligen Platten, mit der größten Platte senkrecht zur c-Achse. Eine prismatische Ausbildung wurde ebenfalls bereits beobachtet [GARBEV *et al.*, 2014]. Die Phase α -C₂SH ist eine Inselsilikat mit einem C/S Verhältnis von 2,0. Der Aufbau erfolgt durch 6-fach sowie 7-fach koordinierte Ca-Polyeder, die parallel zur (001) Ebene liegen. Die Verknüpfung der Ca-Polyeder erfolgt durch SiO₄-Tetraeder und Wasserstoffbrückenbindungen [MARSH, 1994 und YANO *et al.*, 1993].

Nach FUNK (1958) gelingt die Synthese von α -C₂SH nur mit Zugabe von α -C₂SH-Keimen. ULLRICH (2015) beschreibt ausführlich die hydrothermale Synthese von α -C₂SH aus SiO₂ und Ca(OH)₂ und geht dabei auf die Reaktionen und Mechanismen, die während der Kristallisation dieser Hydratphasen stattfinden, ein.

3. Experimentelle Methoden

3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Syntheseprodukte wurden mit einem Röntgenpulverdiffraktometer (X'Pert Pro System) mit Bragg-Brentano Geometrie und dem Hochgeschwindigkeitsdetektor X'Celerator der Firma PANalytical ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, Spannung/Strom = 45 kV / 40 mA (1800 Watt), Winkelbereich = $5 - 90^\circ 2\theta$, Schrittweite = $0,017^\circ 2\theta$ und Messzeit pro Schritt = 20 s) analysiert. Die Probenpräparation erfolgte mittels Back-Loading Verfahren. Aufgrund der Beschaffenheit der Hydratationsprodukte nach den Hydratationsuntersuchungen, konnten die Proben nicht mittels Back-Loading-Verfahrens präpariert werden sondern mussten nach dem Front-Loading Verfahren in den Probenträger überführt werden. Dadurch kann eine Vorzugsorientierung nicht ausgeschlossen werden.

Für die qualitative Auswertung und die PCA Clusteranalyse (Principle Component Analysis / Hauptkomponentenanalyse) wurde das Programm HighScore Plus 3.0 der Firma PANalytical verwendet. Die Hauptkomponentenanalyse erlaubt es komplizierte Datensätze zu strukturieren, zu vereinfachen und zu veranschaulichen. Die Diffraktogramme werden dabei in einer Korrelationsmatrix untereinander verglichen. Gesucht wird eine neue Basis, in der die ursprünglichen Daten eine maximale Varianz besitzen [ABDI & WILLIAMS, 2010]. Die Richtung mit der größten Varianz beschreibt die interessierende Dynamik des Systems. In den XRD-Aufnahmen wurden die Positionen der einzelnen Reflexe miteinander verglichen. Die Abstände der Punkte untereinander stellt die Ähnlichkeit der Röntgendiffraktogramme zueinander dar. Ist der Abstand größer, unterscheiden sich die Diagramme stärker voneinander und umgekehrt.

Für die Quantifizierung nach Rietveld [RIETVELD 1967 und 1969; LE SAOÛT *et al.* 2011], die Bestimmung des amorphen Anteils und die Bestimmung der Kristallitgrößen (kohärent streuenden Domänen) wurde das Programm TOPAS 3.0 der Firma Bruker verwendet. Für die Korrektur des Höhenfehlers (sample displacement) wurde ein Si-Standard zugemischt. Die Bestimmung des amorphen Anteils erfolgte durch die Zugabe eines internen Standards (50 Gew.-% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) nach folgender Gleichung:

$$\text{amorpher Anteil} = (1 - W_s/R_s) / (100 - W_s) \cdot 10000 \text{ [WESTPHAL } et al., 2009].$$

Die Hochtemperatur-XRD-Aufnahmen (HTK-XRD) erfolgten mit dem Röntgenpulverdiffraktometer Empyrean und dem Hochgeschwindigkeitsdetektor X'Celerator der Firma PANalytical ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, Spannung/Strom = 50 kV / 40 mA, Winkelbereich = $10 - 60^\circ 2\theta$, Schrittweite = $0,017^\circ 2\theta$ und Messzeit pro Schritt = 1 s), das mit einer Heizkammer von AntonPaar (HTK1200N) ausgestattet ist.

3.2. Oberflächenmessungen nach BET

Die Messung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer-Emmett-Teller (BRUNAUER *et al.*, 1938) wurde mit dem Flowsorb II 2300 (Micromeritics) durchgeführt. Die Proben wurden vor dem Versuch für 15 min bei 50°C getrocknet und entgast. Die Detektion der Adsorptions- und Desorptionswerte erfolgte während des Experiments mit N₂ bei ca. -196°C.

3.3. Dichtemessungen

Die Dichtemessungen wurden mit einem Multipyknometer MVP-D160-E (Quantachrome) an ausgewählten Syntheseprodukten durchgeführt. Mit dem Pyknometer ist es möglich auch mit geringen Probenmengen zerstörungsfreie Messungen durchzuführen. Die Dichte wird durch den Druckunterschied ermittelt, der entsteht, wenn eine bestimmte Menge Helium mit bekanntem Volumen (Referenzvolumen) in ein definiertes Volumen in dem sich die Probe befindet, strömt.

3.4. Ramanspektroskopie

Die Raman Messungen wurden mit einem Spektrometer ARAMIS (Horiba Jobin-Yvon), das mit einem 473 nm Laser (gemessene Leistung 11 mW) und einem Gitter 1800 l/mm und mit einem Mikroskop OLYMPUS BX41 (Objektive 50x und 100x), ausgestattet ist, durchgeführt. Dadurch wird eine spektrale Auflösung $< 1 \text{ cm}^{-1}$ und eine laterale Auflösung von 1-2 μm erreicht. Die Grundlinie wurde mit Hilfe der Impulsanalyse bestimmt, welche in der Software Origin 8G Pro implementiert ist.

Das in Abbildung 90 dargestellte Raman-Mapping wurde mit Hilfe eines Scans über den gesamten Pressling erstellt. Dabei wird ein Netz von Punkten, wobei in jedem Punkt eine Ramanspektrum gemessen wurde, aufgenommen. Die anschließende Abbildung der lateralen Verteilung der Verbindung erfolgt mit Hilfe von charakteristischen Banden der einzelnen Verbindungen, die aus dem Ramanspektrum ausgewählt wurden.

3.5. Röntgenfluoreszenzanalyse

Die chemischen Analysen wurden mit einem Röntgenfluoreszenzspektrometer SRS 3000 X der Firma Siemens durchgeführt. Dafür wurden Schmelztabletten aus 1 g Probe und 8 g Lithiumtetraborat hergestellt.

3.6. Freikalkbestimmung

Die nasschemische Bestimmung des Freikalks erfolgte nach der Methode von FRANKE (1941). Dabei wird 1 g der Probe mit 5 ml Acetylessigsäureethylester und 20 ml Isopropanol

versetzt und 1 Stunde gekocht. Nach dem Abkühlen und Abfiltrieren wird dem Rückstand 20 ml Methanol und 2 bis 3 Tropfen des Indikators Bromphenolblau zugegeben und mit 0,1 N Salzsäure von blau nach gelb titriert. Der Gehalt an freiem CaO und Ca(OH)₂ wird dabei wie folgt berechnet:

$$\text{CaO und Ca(OH)}_2 \text{ [Gew.-%]} = 0,2804 \cdot \text{Verbrauch 0,1 N HCl} / \text{Einwaage [g]}$$

3.7. Untersuchung des Hydratationsverhaltens

3.7.1. Wärmeflusskalorimetrie

Die kalorimetrischen Untersuchungen erfolgten mit einem Wärmeflusskalorimeter nach KUZEL (1984) und PÖLLMANN *et al.* (1991). Das Kalorimeter ist mit drei Messplätzen und einem Platz für den Referenztiegel (leerer Kupfertiegel) ausgestattet. In die Tiegel wurden jeweils 0,5 g bzw. 1 g Probe eingewogen. Die Zugabe von deionisiertem Wasser erfolgte über die Einspritzmethode (GOETZ-NEUNHOEFFER, 2006), bei der mit Hilfe einer Spritze das Wasser durch ein Loch im Deckel des Tiegels zugegeben wird. Die Messparameter sind in Tabelle 2 aufgelistet. Vor jeder Messung wurden die mit Wasser gefüllten Spritzen und die gefüllten Tiegel über Nacht im Kalorimeter gelagert, um ein Temperaturgleichgewicht einzustellen.

Der vom Gerät aufgenommene Wärmefluss wird für die Interpretation der Hydratationsreaktionen herangezogen. Durch Integration des Wärmeflusses über die Zeit kann die freiwerdende Hydratationswärme (J/g) berechnet werden.

Aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche der Syntheseprodukte ist es notwendig einen höheren w/z-Wert als üblich zu verwenden [HONG & YOUNG, 1999]. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde nach einigen Vorversuchen der w/z-Wert 3 ausgewählt um zu gewährleisten, dass bei allen Hydratationsversuchen von Anfang an genügend Wasser für eine vollständige Hydratation zur Verfügung steht.

Tabelle 2: Messparameter Wärmeflusskalorimetrie

Parameter	Wert
Integration	4 s
Intervall	16 s
Temperatur	23°C
Druck	1 bar
Zeit	100 h
w/z-Wert	3
Einwaage	0,5 g / 1 g

3.7.2. Hydratationsversuche unter hydrothermalen Bedingungen: *ex situ*

Die *ex situ* Hydrationsversuche unter hydrothermalen Bedingungen erfolgten mit einem Laborautoklaven (40 ml Füllvolumen) bei 200°C und 16 bar im Trockenschrank. Die Untersuchungen wurden mit verschiedenen w/z-Werten (2, 5 und 10) und verschiedenen Reaktionszeiten von einigen Stunden bis zu einem Monat bei einer Probenmenge von 0,5 g durchgeführt. Die Präparation erfolgte unter N₂-Atmosphäre in einer Glovebox, um Carbonatisierungserscheinungen an der Oberfläche der Proben zu vermeiden. Allen C₂S-Proben wurde 1 Gew.-% α-C₂SH Keime hinzugegeben, um den maximalen Gehalt an α-C₂SH zu erhalten. Einige Untersuchungen fanden auch ohne die Zugabe von Keimen statt, um herauszufinden welche anderen Hydratphasen unter diesen Bedingungen entstehen. Die Bestimmung der kristallinen Anteile der *ex situ* Hydrothermalversuche wurde näherungsweise, ohne internen oder externen Standard durchgeführt.

3.7.3. Hydratationsversuche unter hydrothermalen Bedingungen: *in situ*

Die *in situ* Hydratationsversuche unter hydrothermalen Bedingungen (w/z = 2) wurden mit zeitaufgelösten XRD-Messungen in Transmission an der X-ray Beamline SUL-X an ANKA (Angströmquelle Karlsruhe) durchgeführt. Für diese Untersuchungen stand eine speziell für diese Art von Tests konstruierte Reaktionszelle zur Verfügung [ULLRICH *et al.*, 2013]. Die Strahlenergie betrug 16 keV, die mit einem Doppelkristall-Monochromator Si (111) eingestellt wurde. Die genaue Bestimmung der Energie (Wellenlänge) erfolgte mittels LaB₆ befüllt in einem Kapillarröhrchen (Quarzglas, Durchmesser 0,3 µm) und montiert in der Fokussierungsebene der Reaktionszelle. Die Fokussierung der Röntgenstrahlung erfolgte auf einen Bereich von 150 µm x 300 µm mittels eines doppelt-konkaven Spiegelsystems. Die Detektion der gebeugten Strahlung erfolgte mit einem CCD-Detektor in einem Winkelbereich von 4 bis 30 °2theta. Die Kalibrierung der Wellenlänge sowie die Umrechnung der 2D Daten aus dem CCD Detektor in 1D Diffraktogramme erfolgte mit der Software FIT2D (HAMMERSLEY, 1996). Sofort nach der Zugabe von Wasser zur Probe (2,5 mg) wurde die Zelle geschlossen und in der Experimentierstation montiert. Der Temperaturverlauf wurde mit einem Eurotherm Regler gesteuert und kontrolliert, um eine schnelle Aufheizung von RT auf 200°C mit einer Rate von 20°C/min und eine gleichbleibende Temperatur von 200°C für einige Stunden zu erzielen. Die Präparation erfolgte unter N₂-Atmosphäre in einer Glovebox, um eine Carbonatisierung der Probe zu vermeiden. Um die gewünschte Hydratphase (α-C₂SH) unter hydrothermalen Bedingungen zu erhalten, wurde in allen Tests 1 Gew.-% α-C₂SH Keime zu den Proben hinzugegeben. Eine detaillierte Beschreibung der Probenpräparation und die Herstellung des Pulverpresslings, der Einbau in die Reaktionszelle sowie der Verlauf der Messung ist von ULLRICH (2015) beschrieben. Die Beschreibung des Normierungsverfahrens zur Korrektur der

im Verlauf der XRD-Aufnahmen auftretenden Strahlschwankungen ist ebenfalls von ULLRICH (2015) gegeben.

Die Bestimmung der kristallinen Anteile der Proben aus den *in situ* Messungen während der Hydrothermalversuche wurde im Batchverfahren mit der Software TOPAS 3.0 der Firma Bruker durchgeführt, analog zu den Ausführungen von ULLRICH (2015). Folgende Parameter wurden für die Quantifizierung festgelegt: Untergrund Chebyshev Polynom = 12. Ordnung; Lorentz Polarisationsfaktor = 90 (Synchrotronstrahlung); Probendickenminima = 0,1 mm und Probendickenmaxima = 1 mm (Absorptionskorrektur wurde berücksichtigt); Kristallitgrößenminima = 70 nm und Kristallitgrößenmaxima = 1000 nm. Als Linienprofilfunktion wurde die modifizierte Pseudo-Voigt Thompson-Cox-Hastings-Funktion (PV-TCHZ) verwendet. Folgende Strukturmodelle wurden für die Rietveldverfeinerung herangezogen:

Tabelle 3: Verwendete Strukturmodelle für die Rietveldverfeinerung der in situ hydrothermalen Hydrationsversuche

Phase	ICSD-Nummer
β -C ₂ S	81096
α' -H-C ₂ S	82997
Calcit	40112
Hydrogrossular (Katoit)	49772
Bariumcarbonat	15196
Bariumoxid	26961
Halbcarbonat	263124
α -C ₂ SH	75277
Strontiumcarbonat	15195
Portlandit	202227
Quarz	100345
Cristobalit	30269

3.8. Rasterelektronenmikroskopie

Nach der hydrothermalen Hydratation wurden einige Proben rasterelektronenmikroskopisch untersucht, um die Hydratphasen optisch zu identifizieren und charakterisieren. Zur Verfügung stand das Rasterelektronenmikroskop JEOL JSM 6300 mit einem Quantax XFlash 5010 EDX-Detektor der Firma Bruker und der Auswertesoftware Quantax 200. Die Proben wurden für die Untersuchungen mit Gold bedampft.

4. Synthesemethode

Die Synthesen des fremdionenfreien Dicalciumsilikats, sowie des mit Fremdionen substituierten Dicalciumsilikats, erfolgten mit Hilfe der Pechini-Methode [PECHINI, 1967]. Aufgrund der sehr guten Homogenisierung der Ausgangssubstanzen, die in Lösung gebracht werden, etablierte sich die Methode in den verschiedensten Anwendungsgebieten zur Synthese von oxidischen Verbindungen bei niedrigen Sintertemperaturen. Das Prinzip der Methode beruht auf der Vermischung von Zitronensäure mit wässrigen Lösungen von Oxiden oder Salzen und einer anschließenden Chelatisierung bzw. Komplexbildung. Der Komplex, bestehend aus einem Ligand (Chelator) und einem Zentralatom (meist Metall), das sich in der Lösung bildet. Durch Zugabe von Alkohol (z. Bsp. Ethylenglykol) und einer Temperaturerhöhung auf 120-200°C kommt es zur Polymerisation des Chelatkomplexes. Das Ethylenglykol und die Zitronensäure bilden einen Ester, der zum Aufbau eines Netzwerks von organischen Oligomeren führt. Die Metallionen sind in der organischen Matrix nur schwach eingebunden [CUSHING *et al.*, 2004].

Durch einen anschließenden Temperprozess bei höheren Temperaturen kommt es zur Zersetzung der organischen Oligomere und zur Bildung des pulverförmigen Syntheseprodukts. Die Berechnung der Einwaage in Mol erfolgte nach folgenden Bedingungen: $(Ca + Metall) / (Si + Metall) = 2$. Der Ladungsausgleich wurde dabei nicht mit einbezogen, so dass sich die Elektroneutralität über die Bildung von Sauerstoffleerstellen einstellt (z.B. bei der Substitution von Silizium mit Aluminium $Ca_2Si_{1-2x}Al_{2x}O_{4-x}\square_x$, vergleichbar mit CUESTA *et al.* (2014) oder bei der Substitution von Calcium mit Kalium $Ca_{2-2x}K_{2x}Si_1O_{4-x}\square_x$). Die Proben wurden bei 800°C für zwei bzw. fünf Stunden gesintert und anschließend röntgenographisch untersucht. Die verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 4 aufgelistet. Die durchgeführten Synthesen mit den in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 4: Verwendete Chemikalien

Verbindungsname	Formel	Reinheitsgrad	Hersteller
Calciumnitrat-Tetrahydrat	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	≥ 99 %	AppliChem
SiO ₂ -Sol (Ludox AS40)	$SiO_2 \cdot xH_2O$		W. R. Grace & Co.-Conn
Zitronensäure	$C_6H_8O_7$	≥ 99,5 %	AppliChem
Ethylenglykol	$C_2H_6O_2$	≥ 99,5 %	AppliChem
Aluminiumnitrat - Nonahydrat	$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	≥ 98,5 %	Sigma Aldrich
Eisennitrat –Nonahydrat	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	≥ 99 %	AppliChem
Kaliumnitrat	KNO_3	≥ 99 %	Merck
Magnesiumnitrat-Hexahydrat	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	≥ 99 %	AppliChem
Natriumnitrat	$NaNO_3$	≥ 99 %	AppliChem
Bariumnitrat	$Ba(NO_3)_2$	≥ 99%	Merck
Strontiumnitrat	$Sr(NO_3)_2$	≥ 99%	Merck
Ammoniumsulfat	$(NH_4)_2SO_4$	≥ 99 %	Merck

Tabelle 5: Übersicht der C₂S-Synthesen; theoretische chemische Zusammensetzung der Proben und die verwendete Abkürzung

Stabilisierungsion	Oxidkonzentration		theoretische chemische Zusammensetzung	Abkürzung		
	[Gew.-%]	[Mol]				
Keins			(Ca) ₂ (Si) ₁ O ₄	C ₂ S		
Na ⁺	1	0,028	(Ca _{0,972} Na _{0,028}) ₂ Si ₁ O _{3,97□0,03}	1Na		
Na ⁺	3	0,081	(Ca _{0,919} Na _{0,081}) ₂ Si ₁ O _{3,92□0,08}	3Na		
Na ⁺	5	0,134	(Ca _{0,866} Na _{0,134}) ₂ Si ₁ O _{3,87□0,13}	5Na		
Na ⁺	7	0,184	(Ca _{0,816} Na _{0,184}) ₂ Si ₁ O _{3,82□0,18}	7Na		
Na ⁺	10	0,257	(Ca _{0,743} Na _{0,257}) ₂ Si ₁ O _{3,74□0,26}	10Na		
K ⁺	1	0,018	(Ca _{0,982} K _{0,018}) ₂ (Si) ₁ O _{3,98□0,02}	1K		
K ⁺	3	0,055	(Ca _{0,945} K _{0,055}) ₂ (Si) ₁ O _{3,95□0,05}	3K		
K ⁺	5	0,091	(Ca _{0,909} K _{0,091}) ₂ (Si) ₁ O _{3,91□0,09}	5K		
K ⁺	7	0,126	(Ca _{0,874} K _{0,126}) ₂ (Si) ₁ O _{3,87□0,13}	7K		
K ⁺	10	0,179	(Ca _{0,821} K _{0,179}) ₂ (Si) ₁ O _{3,82□0,18}	10K		
Mg ²⁺	1	0,042	(Ca _{0,979} Mg _{0,021}) ₂ Si ₁ O ₄	1Mg		
Mg ²⁺	3	0,126	(Ca _{0,937} Mg _{0,063}) ₂ Si ₁ O ₄	3Mg		
Mg ²⁺	5	0,210	(Ca _{0,895} Mg _{0,105}) ₂ Si ₁ O ₄	5Mg		
Mg ²⁺	7	0,292	(Ca _{0,854} Mg _{0,146}) ₂ Si ₁ O ₄	7Mg		
Mg ²⁺	10	0,412	(Ca _{0,794} Mg _{0,206}) ₂ Si ₁ O ₄	10Mg		
Sr ²⁺	1	0,016	(Ca _{0,992} Sr _{0,008}) ₂ Si ₁ O ₄	1Sr		
Sr ²⁺	3	0,05	(Ca _{0,975} Sr _{0,025}) ₂ Si ₁ O ₄	3Sr		
Sr ²⁺	5	0,084	(Ca _{0,958} Sr _{0,042}) ₂ Si ₁ O ₄	5Sr		
Sr ²⁺	7	0,12	(Ca _{0,940} Sr _{0,060}) ₂ Si ₁ O ₄	7Sr		
Sr ²⁺	10	0,174	(Ca _{0,913} Sr _{0,087}) ₂ Si ₁ O ₄	10Sr		
Sr ²⁺	20	0,366	(Ca _{0,817} Sr _{0,183}) ₂ SiO ₄	20Sr		
Ba ²⁺	1	0,012	(Ca _{0,994} Ba _{0,006}) ₂ Si ₁ O ₄	1Ba		
Ba ²⁺	3	0,034	(Ca _{0,983} Ba _{0,017}) ₂ Si ₁ O ₄	3Ba		
Ba ²⁺	5	0,058	(Ca _{0,971} Ba _{0,029}) ₂ Si ₁ O ₄	5Ba		
Ba ²⁺	7	0,082	(Ca _{0,959} Ba _{0,041}) ₂ Si ₁ O ₄	7Ba		
Ba ²⁺	10	0,12	(Ca _{0,940} Ba _{0,060}) ₂ Si ₁ O ₄	10Ba		
Al ³⁺	1	0,017	Ca ₂ (Si _{0,966} Al _{0,034}) ₁ O _{3,98□0,02}	1Al		
Al ³⁺	3	0,051	Ca ₂ (Si _{0,899} Al _{0,101}) ₁ O _{3,95□0,05}	3Al		
Al ³⁺	5	0,084	Ca ₂ (Si _{0,833} Al _{0,167}) ₁ O _{3,92□0,08}	5Al		
Al ³⁺	7	0,117	Ca ₂ (Si _{0,766} Al _{0,234}) ₁ O _{3,88□0,12}	7Al		
Al ³⁺	10	0,166	Ca ₂ (Si _{0,668} Al _{0,332}) ₁ O _{3,83□0,17}	10Al		
Fe ³⁺	1	0,011	Ca ₂ (Si _{0,978} Fe _{0,022}) ₁ O _{3,99□0,01}	1Fe		
Fe ³⁺	3	0,033	Ca ₂ (Si _{0,935} Fe _{0,065}) ₁ O _{3,97□0,03}	3Fe		
Fe ³⁺	5	0,055	Ca ₂ (Si _{0,891} Fe _{0,109}) ₁ O _{3,95□0,05}	5Fe		
Fe ³⁺	7	0,077	Ca ₂ (Si _{0,846} Fe _{0,154}) ₁ O _{3,92□0,08}	7Fe		
Fe ³⁺	10	0,111	Ca ₂ (Si _{0,779} Fe _{0,221}) ₁ O _{3,89□0,11}	10Fe		
S ⁶⁺	0,8	0,018	(Ca) ₂ (Si _{0,982} S _{0,018}) ₁ O _{4,02}	0,8S		
S ⁶⁺	2,5	0,055	(Ca) ₂ (Si _{0,946} S _{0,055}) ₁ O _{4,05}	2,5S		
K ⁺ , Al ³⁺	1	1	0,018	0,017	(Ca _{0,982} K _{0,018}) ₂ (Si _{0,966} Al _{0,034}) ₁ O _{3,96□0,04}	1AIK
K ⁺ , Al ³⁺	3	3	0,054	0,05	(Ca _{0,946} K _{0,054}) ₂ (Si _{0,900} Al _{0,100}) ₁ O _{3,90□0,10}	3AIK
K ⁺ , Al ³⁺	5	5	0,090	0,083	(Ca _{0,910} K _{0,090}) ₂ (Si _{0,834} Al _{0,166}) ₁ O _{3,83□0,17}	5AIK
K ⁺ , Al ³⁺	7	7	0,125	0,117	(Ca _{0,875} K _{0,125}) ₂ (Si _{0,766} Al _{0,234}) ₁ O _{3,76□0,24}	7AIK
K ⁺ , Al ³⁺	10	10	0,176	0,163	(Ca _{0,824} K _{0,176}) ₂ (Si _{0,674} Al _{0,326}) ₁ O _{3,66□0,34}	10AIK

Fortsetzung Tabelle 5: Übersicht der C₂S-Synthesen; theoretische chemische Zusammensetzung der Proben und die verwendete Abkürzung

Stabilisierungs- ion	Oxidkonzentration		theoretische chemische Zusammensetzung		Abkürzung	
	[Gew.-%]	[Mol]				
K ⁺ , Fe ³⁺	1	1	0,018	0,011	(Ca _{0,982} K _{0,018}) ₂ (Si _{0,978} Fe _{0,022}) ₁ O _{3,97□0,03}	1FeK
K ⁺ , Fe ³⁺	3	3	0,055	0,033	(Ca _{0,945} K _{0,055}) ₂ (Si _{0,9352} Fe _{0,065}) ₁ O _{3,91□0,09}	3FeK
K ⁺ , Fe ³⁺	5	5	0,092	0,054	(Ca _{0,908} K _{0,092}) ₂ (Si _{0,892} Fe _{0,108}) ₁ O _{3,85□0,15}	5FeK
K ⁺ , Fe ³⁺	7	7	0,129	0,076	(Ca _{0,871} K _{0,129}) ₂ (Si _{0,848} Fe _{0,152}) ₁ O _{3,80□0,20}	7FeK
K ⁺ , Fe ³⁺	10	10	0,184	0,109	(Ca _{0,816} K _{0,184}) ₂ (Si _{0,783} Fe _{0,217}) ₁ O _{3,71□0,29}	10FeK
Na ⁺ , Fe ³⁺	1	1	0,028	0,011	(Ca _{0,972} Na _{0,028}) ₂ (Si _{0,979} Fe _{0,022}) ₁ O _{3,96□0,04}	1FeNa
Na ⁺ , Fe ³⁺	3	3	0,082	0,032	(Ca _{0,918} Na _{0,082}) ₂ (Si _{0,936} Fe _{0,064}) ₁ O _{3,89□0,11}	3FeNa
Na ⁺ , Fe ³⁺	5	5	0,135	0,053	(Ca _{0,865} Na _{0,135}) ₂ (Si _{0,895} Fe _{0,105}) ₁ O _{3,81□0,19}	5FeNa
Na ⁺ , Fe ³⁺	7	7	0,187	0,073	(Ca _{0,813} Na _{0,187}) ₂ (Si _{0,855} Fe _{0,145}) ₁ O _{3,74□0,26}	7FeNa
Na ⁺ , Fe ³⁺	10	10	0,263	0,102	(Ca _{0,737} Na _{0,263}) ₂ (Si _{0,796} Fe _{0,204}) ₁ O _{3,63□0,37}	10FeNa
Na ⁺ , Al ³⁺	1	1	0,028	0,017	(Ca _{0,972} Na _{0,028}) ₂ (Si _{0,967} Al _{0,034}) ₁ O _{3,96□0,04}	1AlNa
Na ⁺ , Al ³⁺	3	3	0,081	0,05	(Ca _{0,919} Na _{0,081}) ₂ (Si _{0,9015} Al _{0,099}) ₁ O _{3,87□0,13}	3AlNa
Na ⁺ , Al ³⁺	5	5	0,132	0,081	(Ca _{0,868} Na _{0,132}) ₂ (Si _{0,839} Al _{0,161}) ₁ O _{3,79□0,21}	5AlNa
Na ⁺ , Al ³⁺	7	7	0,182	0,111	(Ca _{0,818} Na _{0,182}) ₂ (Si _{0,779} Al _{0,221}) ₁ O _{3,71□0,29}	7AlNa
Na ⁺ , Al ³⁺	10	10	0,253	0,154	(Ca _{0,747} Na _{0,253}) ₂ (Si _{0,693} Al _{0,308}) ₁ O _{3,59□0,41}	10AlNa
Mg ²⁺ , Al ³⁺	1	1	0,042	0,017	(Ca _{0,979} Mg _{0,021}) ₂ (Si _{0,966} Al _{0,034}) ₁ O _{3,98□0,02}	1AlMg
Mg ²⁺ , Al ³⁺	3	3	0,126	0,05	(Ca _{0,937} Mg _{0,063}) ₂ (Si _{0,9} Al _{0,1}) ₁ O _{3,95□0,05}	3AlMg
Mg ²⁺ , Al ³⁺	5	5	0,208	0,082	(Ca _{0,896} Mg _{0,104}) ₂ (Si _{0,836} Al _{0,164}) ₁ O _{3,92□0,08}	5AlMg
Sr ²⁺ , Al ³⁺	1	1	0,016	0,017	(Ca _{0,992} Sr _{0,008}) ₂ (Si _{0,966} Al _{0,034}) ₁ O _{3,98□0,02}	1AlSr
Sr ²⁺ , Al ³⁺	3	3	0,05	0,052	(Ca _{0,975} Sr _{0,025}) ₂ (Si _{0,898} Al _{0,103}) ₁ O _{3,95□0,05}	3AlS
Sr ²⁺ , Al ³⁺	5	5	0,084	0,086	(Ca _{0,958} Sr _{0,042}) ₂ (Si _{0,829} Al _{0,172}) ₁ O _{3,91□0,09}	5AlSr
Sr ²⁺ , Al ³⁺	7	7	0,118	0,121	(Ca _{0,941} Sr _{0,059}) ₂ (Si _{0,759} Al _{0,241}) ₁ O _{3,88□0,12}	7AlSr
Sr ²⁺ , Al ³⁺	10	10	0,172	0,174	(Ca _{0,914} Sr _{0,086}) ₂ (Si _{0,652} Al _{0,348}) ₁ O _{3,83□0,17}	10AlSr
S ⁶⁺ , Al ³⁺	0,8	1	0,018	0,017	(Ca) ₂ (Si _{0,948} Al _{0,034} S _{0,018}) ₁ O ₄	1Al0,8S
S ⁶⁺ , Al ³⁺	1,7	1	0,036	0,017	(Ca) ₂ (Si _{0,93} Al _{0,034} S _{0,036}) ₁ O _{4,02}	1Al1,7S
S ⁶⁺ , Al ³⁺	3,4	1	0,073	0,017	(Ca) ₂ (Si _{0,893} Al _{0,034} S _{0,073}) ₁ O _{4,06}	1Al3,4S
S ⁶⁺ , Al ³⁺	0,8	3	0,018	0,051	(Ca) ₂ (Si _{0,881} Al _{0,101} S _{0,018}) ₁ O _{3,97□0,03}	3Al0,8S
S ⁶⁺ , Al ³⁺	1,7	3	0,036	0,051	(Ca) ₂ (Si _{0,862} Al _{0,102} S _{0,036}) ₁ O _{3,99□0,01}	3Al1,7S
S ⁶⁺ , Al ³⁺	3,4	3	0,073	0,051	(Ca) ₂ (Si _{0,825} Al _{0,102} S _{0,073}) ₁ O _{4,02}	3Al3,4S
S ⁶⁺ , Al ³⁺	4,2	5	0,091	0,086	(Ca) ₂ (Si _{0,739} Al _{0,171} S _{0,091}) ₁ O ₄	5Al4,2S
S ⁶⁺ , Al ³⁺	5,9	5	0,128	0,086	(Ca) ₂ (Si _{0,7} Al _{0,172} S _{0,128}) ₁ O _{4,04}	5Al5,9S
S ⁶⁺ , Al ³⁺	8,5	5	0,185	0,087	(Ca) ₂ (Si _{0,641} Al _{0,174} S _{0,185}) ₁ O _{4,10}	5Al8,5S

5. Ergebnisse

5.1. Vorversuche

Um phasenreines C_2S zu erhalten, wurden in Vorversuchen die optimalen Synthesebedingungen und Ausgangsmaterialien ermittelt. Dafür wurden eine Vielzahl von SiO_2 -Solen verschiedener Hersteller (AkzoNobel, Grace und Chemiewerke Bad Köstritz), bezüglich ihrer Eignung für die C_2S -Synthese untersucht. Als Calciumquelle diente Calciumnitrat (Tabelle 5). Die Bestimmung des Freikalkgehalts erfolgte neben der Quantifizierung mittels der Rietveld-Methode auch durch eine nasschemische Titration nach FRANKE (1941), da eine röntgenographische Bestimmung des Gehalts an freiem CaO durch Peaküberlagerungen des Hauptreflexes von CaO 2 0 0 bei ca. $37,35^\circ 2\theta$ ($CuK\alpha$ -Strahlung) mit Reflexen der C_2S -Modifikationen stark fehlerbehaftet ist.

KRALIJ *et al.* (1986) beschreiben die Herstellung von Dicalciumsilikat aus verschiedenen Ausgangsubstanzen und stellten fest, dass die Bildungsbedingungen des C_2S wesentlich von den Edukten abhängig ist. Stellschraube zur phasenreinen Synthese von C_2S ist nach KRALIJ *et al.* (1986) die Reaktivität des CaO. In ihren Untersuchungen verwiesen sie auch darauf, dass die Reaktivität der silikatischen Komponente mit zunehmender Partikelgröße und geringerer Oberfläche abnimmt. Sie beschreiben, dass bei hochreaktivem Silica, die Bildungsrate des C_2S mit der Bildungsrate des CaO korreliert und als Syntheseprodukt β - C_2S neben CaO entsteht. In den hier durchgeführten Synthesen wurde Calciumnitrat als CaO-Quelle verwendet. Für die Ermittlung der SiO_2 -Quelle wurden verschiedene SiO_2 -Solen untersucht, die in Frage kommen könnten. Dabei wiesen die verschiedenen SiO_2 -Solen unterschiedliche Partikelgrößen (< 5 nm bis 55 nm), Feststoffgehalt (von 15 Gew.-% bis 50 Gew.-%) und unterschiedliche Arten der Stabilisierung auf.

Es konnte dabei eine Abhängigkeit zwischen dem Freikalkgehalt im Syntheseprodukt und dem verwendeten SiO_2 -Sol nachgewiesen werden. Bei zu kleinen Partikelgrößen der SiO_2 -Sole kam es, entgegengesetzt zu den Aussagen von KRALIJ *et al.* (1986) zur Bildung von Freikalk, wobei bei größeren Partikelgrößen der SiO_2 -Sole eine phasenreine Synthese gelang. Die SiO_2 -Solen 10, 13, 14 und 15 (Tabelle 6) erwiesen sich daher als am geeignetsten bei der verwendeten Synthesemethode. Da die Solen 10 und 14 mit Natrium stabilisiert sind und dadurch Fremdionen dem System zugeführt werden würden, wurde das Sol Ludox AS40 (15) von Grace (mit NH_4^+ stabilisiert) für die folgenden Untersuchungen verwendet. In Tabelle 6 sind die untersuchten SiO_2 -Sole und ihre Eigenschaften aufgeführt.

Tabelle 6: Auflistung der Eigenschaften der SiO₂-Solen; AN = AkzoNobel; B = Bindzil und L = Levasil; CWK = Chemiewerke Bad Köstritz; K = Köstrosol; G = W. R. Grace & Co.-Conn; Lu = Ludox

Nr.	Hersteller	Name	Partikelgröße [nm]	Oberfläche [m ² /g]	Feststoffgehalt [Gew.-%]	Gegenion
1	AN	B 15/750	4*	750*	15*	Na ⁺⁺
2	CWK	K 0515	5*	460*	15*	Na ⁺⁺
3	AN	B 30/360	7*	360*	30*	Na ⁺⁺
4	G	Lu SM 30	7 [#]	335 [#]	30 [#]	Na ^{+#}
5	CWK	K 0830	8*	300*	30*	Na ⁺⁺
6	CWK	K 0830 AS	8*	300*	30*	NH ₄ ⁺⁺
7	AN	L 300/30	11*	250*	30*	Na ⁺⁺
8	AN	B 40/220	12*	220*	40*	Na ⁺⁺
9	CWK	K 1430	14*	230*	30*	Na ⁺⁺
10	CWK	K 1530	15*	185*	30*	Na ⁺⁺
11	AN	L 200/40	17*	160*	40*	Na ⁺⁺
12	AN	B 50/80	breit*	80*	50*	Na ⁺⁺
13	CWK	K 2040 AS	20*	155*	40*	NH ₄ ⁺⁺
14	G	Lu TM 50	22*	130*	50*	Na ⁺⁺
15	G	Lu AS 40	22 [#]	141 [#]	40 [#]	NH ₄ ^{+#}
16	CWK	K 3550	35*	80*	50*	Na ⁺⁺
17	G	Lu PW 50	36 [#]	86 [#]	50 [#]	Na ^{+#}
18	AN	L 50/50	55*	40*	50*	Na ⁺⁺

*Angaben aus dem Sicherheitsdatenblatt des Herstellers

[#]Angaben aus dem Analysenzertifikat des Herstellers

5.2. Ca₂SiO₄

Im Syntheseprodukt von fremdionenfreiem C₂S lagen nach 800°C für 2 h die kristallinen Bestandteile β-C₂S mit 94,7(5) % und α'_H-C₂S mit 5,3(5) % vor (Abbildung 4 und Abbildung 5). Die geringe Menge der α'_H-Modifikation des C₂S deutet bereits darauf hin, dass ohne Zusatz von Fremdionen unter Verwendung dieser Synthesemethode, eine Stabilisierung der Hochtemperaturmodifikation möglich ist.

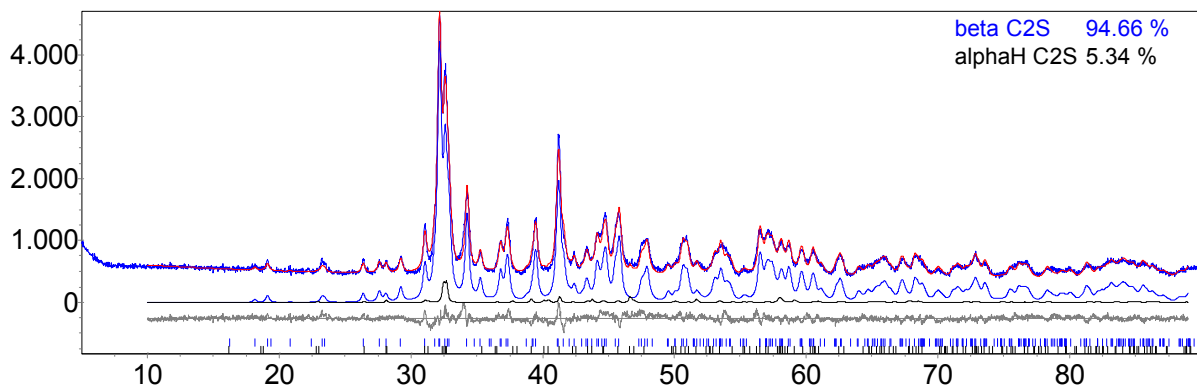


Abbildung 4: Plot & Differenzplot der Rietveldverfeinerung von Ca₂SiO₄; β-C₂S mit 94,7(5) % als Hauptphase neben α'_H-C₂S mit 5,3(5) %

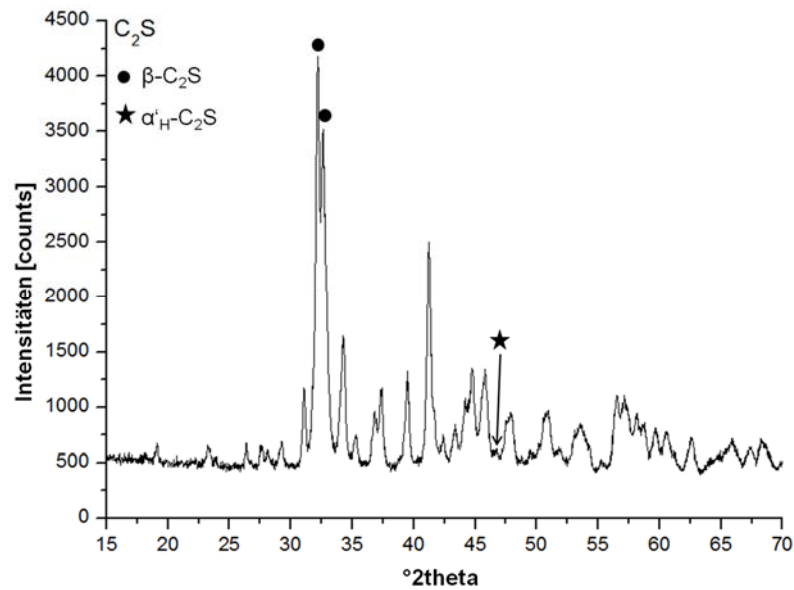


Abbildung 5: XRD Diagramm der fremdionenfrenie C_2S -Synthese; hergestellt bei $800^\circ C$ für 2h; $\beta-C_2S$ (Kreis) und α'_H-C_2S (Stern) liegen nebeneinander vor

Die Strukturdaten von MUMME *et al.* (1996) wurden als Startparameter zur Verfeinerung herangezogen. Die verfeinerten Gitterparameter von $\beta-C_2S$ und α'_H-C_2S sind:

$\beta-C_2S$: $a = 5,5071(3) \text{ \AA}$, $b = 6,7583(3) \text{ \AA}$, $c = 9,3095(4) \text{ \AA}$ und $\beta = 94,1627(4)^\circ$,
 Zellvolumen = $345,6(3) \text{ \AA}^3$, Kristallitgröße = $31,9(3) \text{ nm}$
 α'_H-C_2S : $a = 6,7399(3) \text{ \AA}$, $b = 5,5231(2) \text{ \AA}$, und $c = 9,450(4) \text{ \AA}$,
 Zellvolumen = $351,8(3) \text{ \AA}^3$ Kristallitgröße = $63(13) \text{ nm}$

In HTK-XRD-Aufnahmen von α'_H-C_2S konnte eine Zu- bzw. Abnahme des a, b und c-Gitterparameters beim Auf- bzw. Abkühlen im Temperaturbereich von $25^\circ C$ bis $1200^\circ C$ festgestellt werden (lineare thermische Ausdehnung) (Abbildung 6).

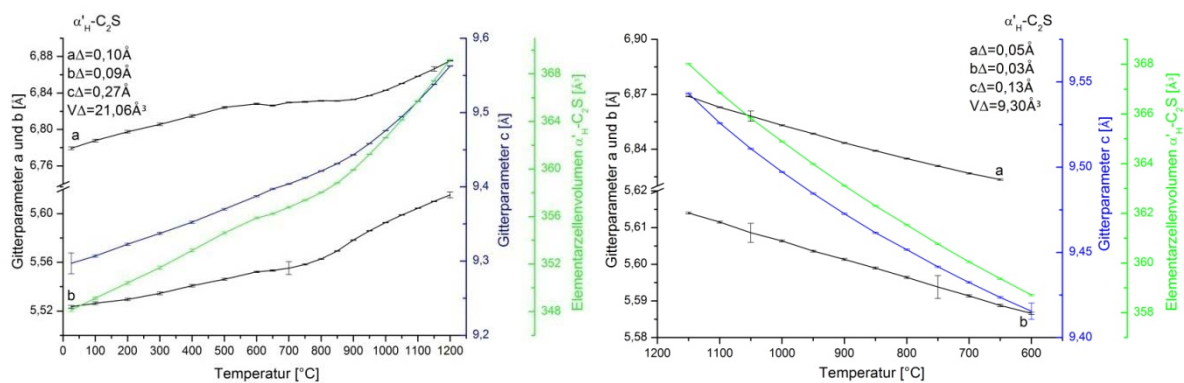


Abbildung 6: Gitterparameter von α'_H-C_2S während des Aufheizens von $25^\circ C$ auf $1200^\circ C$ (links) und während des Abkühlens von $1200^\circ C$ auf $600^\circ C$ (rechts); C_2S vorgetempert bei $600^\circ C$ für 2 h zur Zersetzung des Polymers

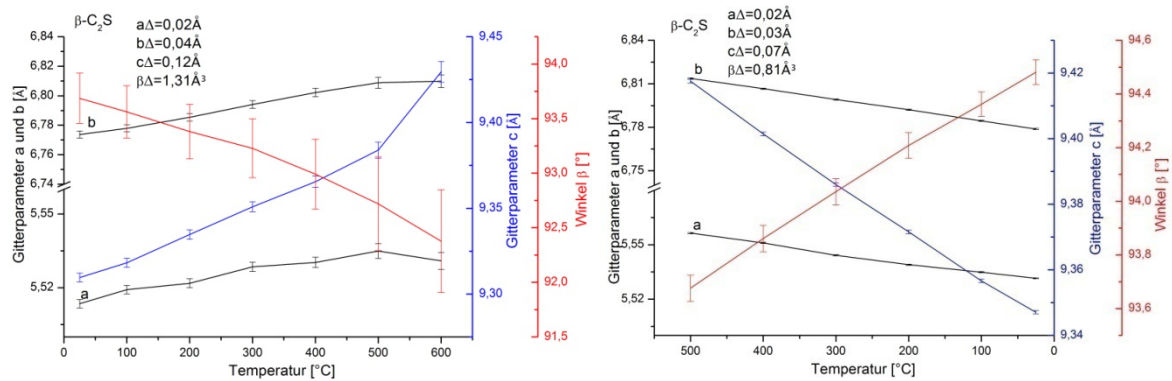


Abbildung 7: Gitterparameter von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ während des Aufheizens von 25°C auf 600°C (links) und des Abkühlens von 500°C auf 25°C (rechts); C_2S vorgetempert bei 600°C für 2 h zur Zersetzung des Polymers

Während des Aufheizens kommt es zwischen 500°C und 600°C zur Umwandlung von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ in $\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$, deutlich erkennbar an dem abnehmenden Winkel β (monoklin \rightarrow orthorhombisch) und an der sprunghaften Änderung der Gitterkonstanten (Abbildung 7). Ursache für den kleiner werdenden Winkel ist nach BARNES *et al.* (1980) die Rotation der SiO_4 -Tetraeder. Durch die Verzerrung des Gitters bei der Umwandlung, kommt es auch zu Änderungen der Gitterparameter a und b , die ihre Aufstellung ändern (Abbildung 8). Die Hochtemperaturmodifikation $\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$ ist oberhalb 600°C stabil, bis es beim Abkühlen zu einer Rückumwandlung in die β -Modifikation bei Temperaturen $< 600^\circ\text{C}$ kommt (Abbildung 9). Während des Aufheizens und Abkühlens konnte ein Reflex bei $\sim 33,3^\circ 2\theta$ beobachtet werden, der nicht durch die Struktur von $\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$ sowie $\alpha'_\text{L}\text{-C}_2\text{S}$ oder einer möglichen Fremdphase erklärt werden kann. Vermutlich kommt es in diesem kurzen Temperaturbereich zu einer veränderten Aufstellung der Elementarzelle, durch die der Peak zu erklären wäre (Abbildung 9).

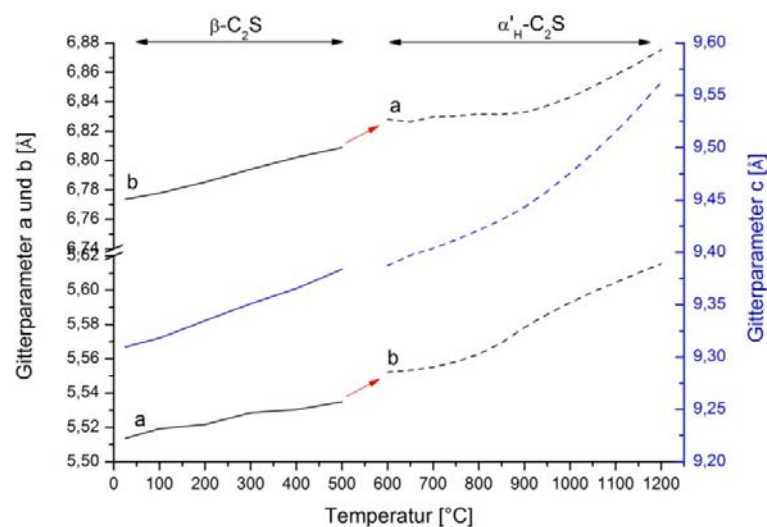


Abbildung 8: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung der Gitterparameter der C_2S -Modifikationen $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und $\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$ während des Aufheizens von 25°C auf 1200°C; durch die Verzerrung des monoklinen Gitters ändern a und b ihre Aufstellung

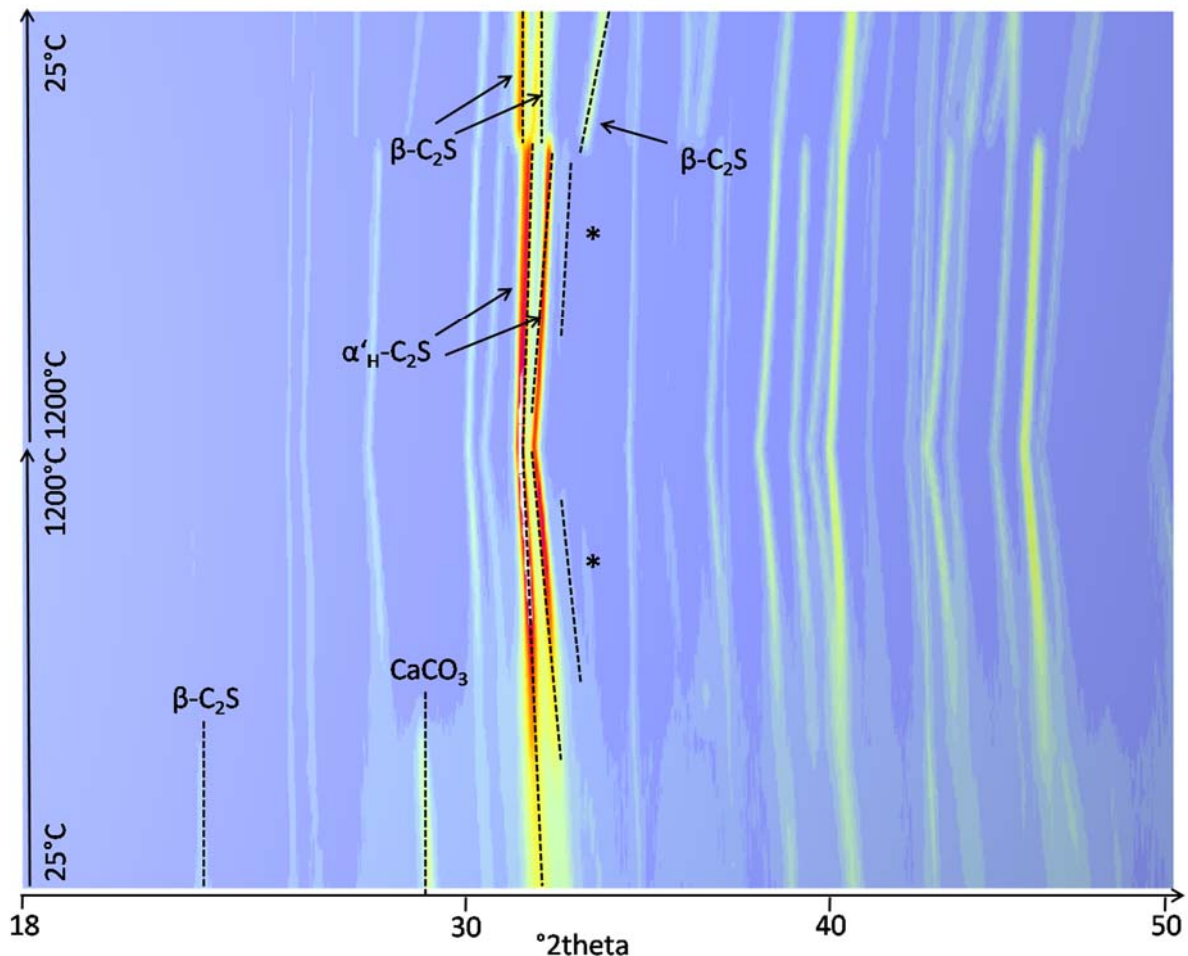


Abbildung 9: Isolinien-Plot der HTK-XRD-Aufnahme ($\text{CuK}\alpha \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), von C_2S ; $25^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}$; die Probe wurde vorgetempert bei 600°C für 2 h zur Zersetzung des Polymers; * = Reflex bei $\sim 33,3^\circ 2\theta$

Raman Untersuchungen von fremdionenfreiem C_2S (800°C für 2 h) haben gezeigt, dass in einem Wellenzahlenbereich von 150 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} 20 Banden unterschiedlicher Intensität auftreten (Abbildung 11). Verglichen mit den in der Literatur bestimmten Positionen der Banden stimmen diese gut überein (Anhang Tabelle 14). Auffällig bei dieser Probe waren dunkle punktuelle Bereiche neben hellen Bereichen, die sich in der ganzen Probe fein verteilt befanden. Daher wurden gezielt an dunklen und hellen Stellen Punktmessungen durchgeführt. Die Raman Spektren sind in Abbildung 12 dargestellt. Es konnten dabei in den helleren Bereichen deutlich höhere Intensitäten festgestellt werden, was auf eine höhere Kristallinität schließen lässt. Neben den Punktmessungen, wurde auch ein Mapping aufgenommen, repräsentativ für die Verteilung der Verbindungen in der Probe. Dabei wurde der Bereich so gewählt, dass das Mapping über einen hellen und dunklen Teil der Probe verläuft. Ein Mapping mit dem Ramanmikroskop stellt die Verteilung der Intensitäten von verschiedenen Banden dar. Aufgrund dessen ist es entscheidend welche Banden für die Darstellung des Mappings ausgewählt und verwendet werden. Um eine möglichst realitätsnahe Abbildung der

Probenoberfläche zu erhalten, wurden die drei Banden so ausgewählt, dass es zu keiner Überhöhung bzw. Dominanz einer Farbe im Bild kommt. Für die Darstellung wurden die Banden bei 858 cm^{-1} für $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (blau); der Bereich von ca. 1100 cm^{-1} bis 1670 cm^{-1} für organische Bestandteile (rot) und die Bande bei 1079 cm^{-1} repräsentativ für Carbonate (grün) ausgewählt. Deutlich zu erkennen ist, dass der schwarze Bereich in der Probe nahezu 100 % aus organischen Bestandteilen besteht und möglicherweise schlecht kristallinem bzw. amorphen C_2S , bedingt durch die niedrigen Sintertemperaturen und der gewählten Synthesemethode. Die weißen Bereiche in der Probe hingegen bestehen aus kristallinem C_2S (β -Modifikation) (Abbildung 10).

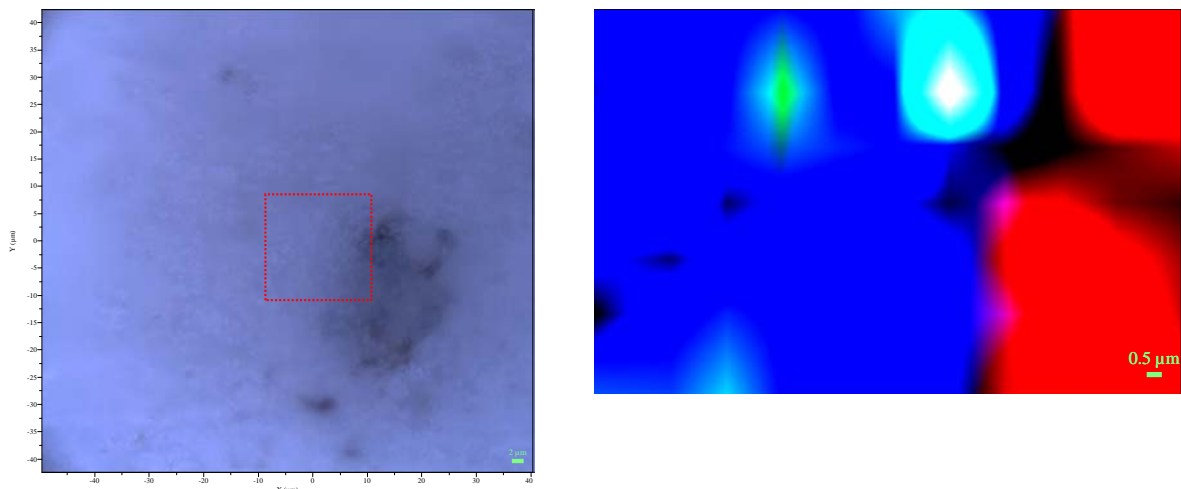


Abbildung 10: Links: Abbildung der Probenoberfläche vor dem Mapping; zu erkennen ist ein dunkler und ein heller (dominierender) Bereich, rotes Viereck: Bereich des Mappings (Fläche von $10 \cdot 10\ \mu\text{m}$; 100-fache Vergrößerung); rechts: eingefärbtes Bild nach dem Mapping, blau = $\beta\text{-C}_2\text{S}$; rot = organische Bestandteile; grün = Carbonate

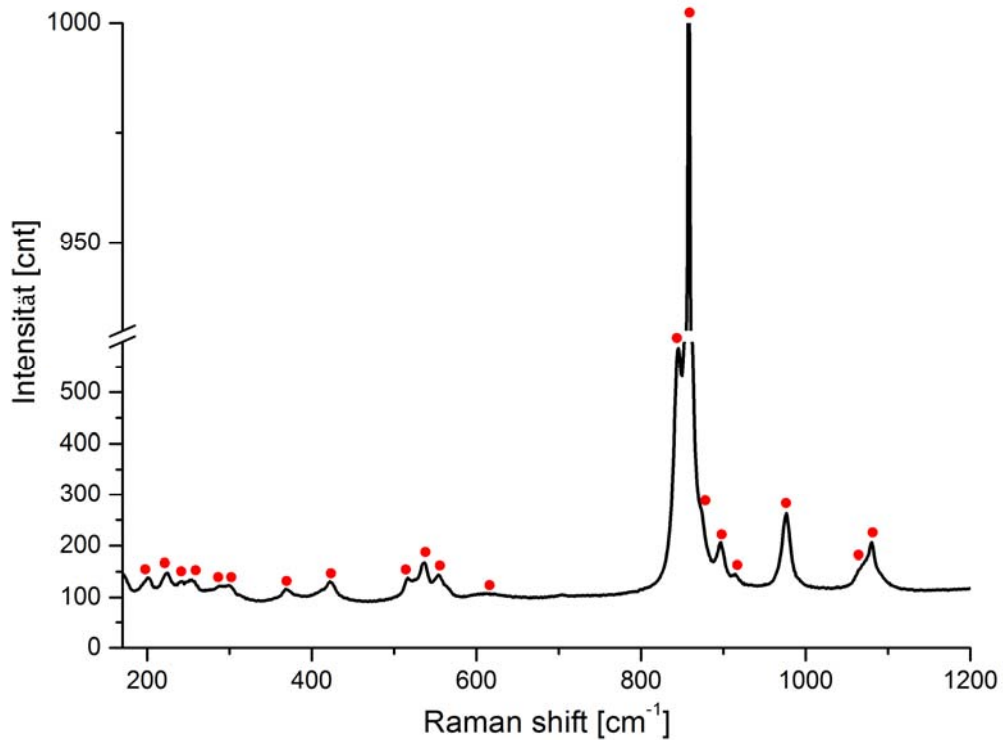


Abbildung 11: Raman Spektrum von fremdionenfreiem C₂S im Bereich von 150 cm⁻¹ bis 1200 cm⁻¹: die roten Punkte markieren die Stellen, an denen Banden auftreten bzw. detektiert wurden; die Aufnahme erfolgte mit 50-facher Vergrößerung

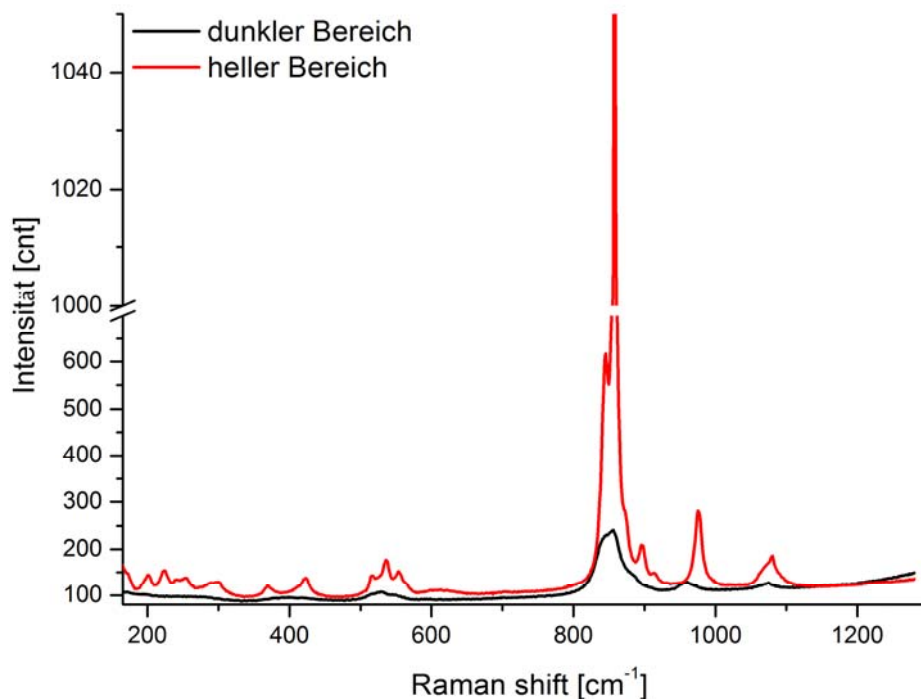


Abbildung 12: Vergleich der Raman Spektren, aufgenommen an einem hellen (rot) und dunklen (schwarz) Bereich in der Probe; man sieht den deutlichen Unterschied in den Intensitäten, verursacht durch den höheren Anteil an organischen Bestandteilen im dunklen Bereich; Messungen mit 50-facher Vergrößerung

5.3. Fremdioneneinbau in Ca_2SiO_4

5.3.1. Austausch von Calcium (Ca^{2+})

Die Substitution von Calcium erfolgte durch die Elemente Kalium, Natrium, Magnesium, Strontium, Barium und Eisen(II). Die Synthesen wurden nach folgender chemischer Zusammensetzung durchgeführt:

- $\text{Ca}_{2-2x}\text{K}_{2x}\text{Si}_1\text{O}_{4-x}\square_x$
- $\text{Ca}_{2-2x}\text{Na}_{2x}\text{Si}_1\text{O}_{4-x}\square_x$
- $\text{Ca}_{2-2x}\text{Mg}_{2x}\text{Si}_1\text{O}_4$
- $\text{Ca}_{2-2x}\text{Sr}_{2x}\text{Si}_1\text{O}_4$
- $\text{Ca}_{2-2x}\text{Ba}_{2x}\text{Si}_1\text{O}_4$

Durch die Bildung von Sauerstoffvakanzten, kommt es zur Einstellung der Elektroneutralität.

5.3.1.1. Natrium (Na^+)

Literaturüberblick:

ZHANG *et al.* (2009 und 2011) führten Untersuchungen im System $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ durch und beschrieben 5 unterschiedliche kristalline Phasen in diesem System: α -CS, C_3S_2 , NCS, C_2S und NC_3S_2 . Die Strukturen von $\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ (NC_2S_3) und $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$ (NCS_2) sind von OHSATO & TAKEUCHI (1990) und OHSATO & MAKI (1985) beschrieben. GOTTI *et al.* (2007) untersuchten den Einfluss von Na_2O auf die Zusammensetzung von Klinkern und stellten fest, dass bei 0,75 und 1,0 Gew.-% Na_2O neben der β -Modifikation auch die α' - und α -Modifikationen existiert. JOST *et al.* (1988) berichten ebenfalls von der stabilisierenden Wirkung von Na_2O auf die Hochtemperaturmodifikationen des C_2S . FUKUDA & ITO (1999), NETTLESHIP *et al.* (1992), SMITH *et al.* (1961) und LAI *et al.* (1992) stabilisierten die β -Modifikation des C_2S mit Na_2O nach $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}$. SEGNI (1953) führte Untersuchungen im System $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ und stellte fest, dass bei geringen Mengen (max. 2,7 Gew.-%) an Na_2O nur die α -Modifikation vorliegt. Nach NEWMAN & WELLS (1946) ist die maximale Löslichkeit von Na_2O im Gitter des α - C_2S 1,3 Gew.-% und im Gitter der β -Modifikation 0,4 Gew.-%. FUNK & THILO (1955) berichten über den Einbau von Na_2O in das Gitter des C_2S bis zu 5 Mol.-%. Bei höheren Na_2O -Gehalten kommt es zur Bildung von $\text{CaNa}_2\text{SiO}_4$ (NCS). Dabei tritt die Stabilisierung der β -Modifikation erst ab 850°C ein; unterhalb dieser Temperatur liegt die γ -Modifikation vor. Nach Ihnen sind mehr Gitterstörungen notwendig, um α' - C_2S zu stabilisieren.

Ergebnisse:

Das Ergebnis der Quantifizierung der C_2S -Synthesen mit verschiedenen Konzentrationen an Natrium zeigt, dass bei einer Erhöhung des Na_2O -Gehalts der Gehalt an β - C_2S abnimmt und der Gehalt an α'_H - C_2S zunimmt (Abbildung 13). Freikalk konnte nur im Bereich von 1 Gew.-% bis 5 Gew.-% Na_2O nachgewiesen werden. Ab 3 Gew.-% Na_2O kommt es zur Bildung von Natrium-Calcium-Silikat mit der Zusammensetzung $Na_2Ca_3Si_2O_8$ (NC_3S_2), das in der Quantifizierung aufgrund der noch nicht beschriebenen Struktur nicht mit dargestellt ist. Durch die Betrachtung der Intensitäten der Reflexe kann jedoch die Aussage getroffen werden, dass der Gehalt der Phase mit zunehmendem Na_2O -Gehalt steigt. Die verfeinerten Gitterparameter der Phase NC_3S_2 ausgehend von den Daten aus der ICDD-Karte 23-0670 lieferten folgende Ergebnisse: KS = monoklin; RG = $P2_1/a$; $a = 10,99 \text{ \AA}$, $b = 7,33 \text{ \AA}$, $c = 9,01 \text{ \AA}$ und $\beta = 107,75^\circ$. Die XRD-Aufnahmen der Syntheseprodukte sind im Anhang in Abbildung 92 dargestellt.

Das Elementarzellenvolumen von β - C_2S und α'_H - C_2S nimmt mit steigendem Natriumgehalt ab. Bei einer Konzentration von > 3 Gew.-% Na_2O konnte ein Anstieg im Elementarzellenvolumen von α'_H - C_2S beobachtet werden, was auf einen Einbau von Natrium hindeutet.

Die Verbindung NC_2S_2 , die im System CaO - Na_2O - SiO_2 auf der Verbindungsgeraden zwischen C_2S und NS liegt (Abbildung 14), konnte in den Syntheseprodukten nicht nachgewiesen werden; dafür jedoch die Verbindung NC_3S_2 , die auf der Linie zwischen den Endgliedern C_2S und NCS liegt. Das Endglied NS konnte erfolgreich im Labor bei $800^\circ C$ für 2 h hergestellt und mit der Struktur von MCDONALD & CRUICKSHANK (1976) verfeinert werden. Die röntgenographische Analyse der Verbindung NC_2S_2 (hergestellt bei $800^\circ C$ für 2 h) ergab: NC_2S_2 mit den Nebenphasen NCS (ICDD 35-0123) und $Na_2Ca_6(Si_2O_7)(SiO_4)_2$ (ICDD 80-1296; annähernd NC_3S_2).

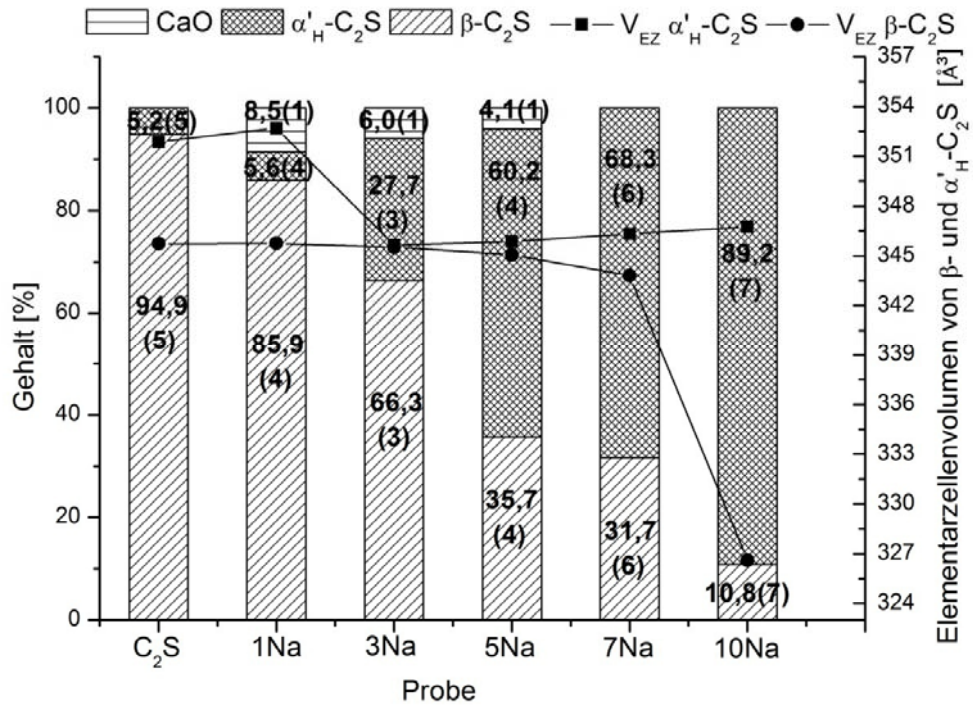


Abbildung 13: Ergebnis der Quantifizierung der mit Natrium substituierten C₂S-Synthesen; rechte y-Achse Elementarzellenvolumen von β - und α'_H -C₂S; ab 3 Gew.-% Na₂O tritt Na₂Ca₃Si₂O₈ mit auf

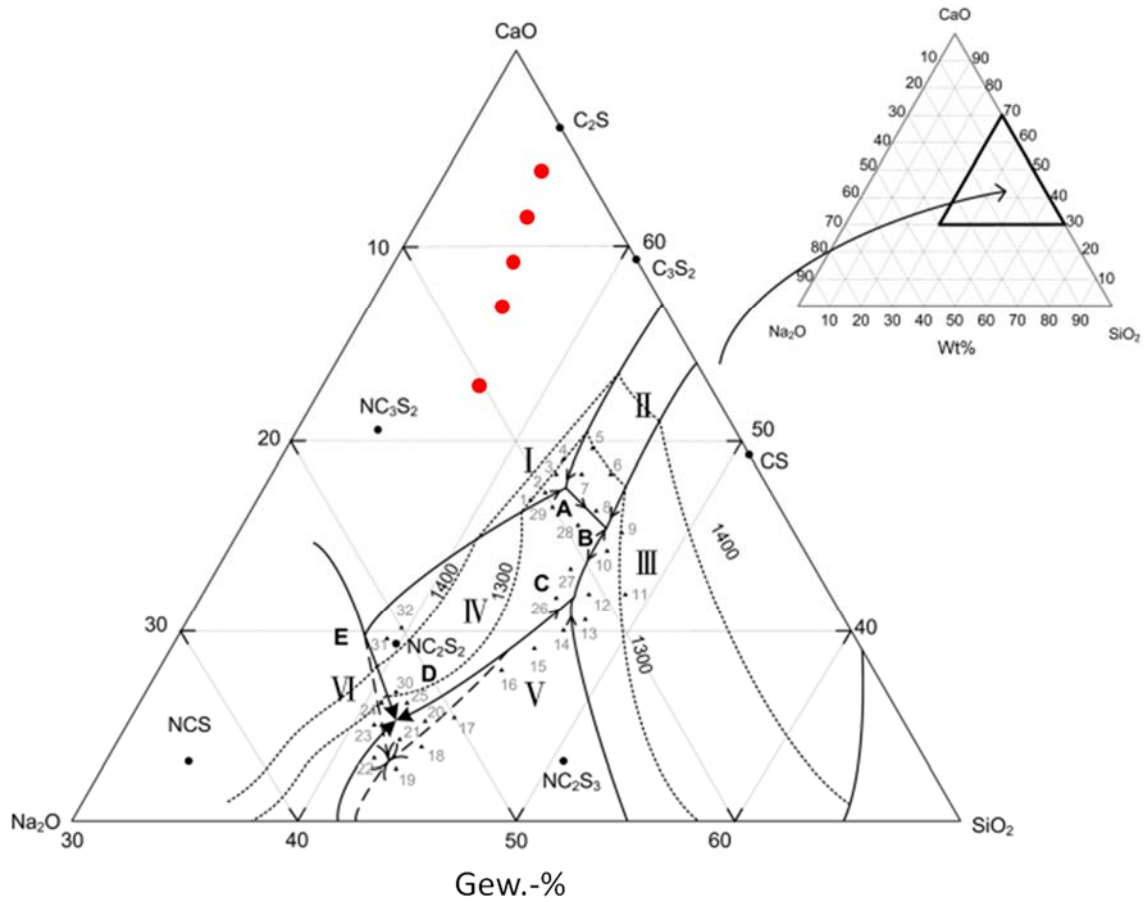


Abbildung 14: Ternäres Diagramm CaO-Na₂O-SiO₂ [ZHANG et al., 2011]; rote Punkte entsprechen der theoretischen Zusammensetzung der eigenen Synthesen

5.3.1.2. Kalium (K⁺)

Literaturüberblick:

KIM & HONG (2004) stellten C₂S über die Pechini-Methode her und substituierten das Calcium durch geringe Mengen an Kalium (1-12 Mol-% K⁺) mit dem Verhältnis (Ca + K) / Si = 2. Sie zeigten, dass die β-Modifikation bei einer Konzentration von 6 Mol-% bei 1000°C und 1400°C stabilisiert werden kann. Bei höheren Konzentration konnte neben der β-Modifikation auch α'-C₂S nachgewiesen werden. CHAN *et al.* (1988) und CHAN *et al.* (1992) stabilisierten C₂S mit unterschiedlichen Mengen an K₂O nach $2K^+ \leftrightarrow Ca^{2+}$ und unterschiedlicher Ca / Si-Stöchiometrie (Ca / Si = 1,8, 2,0 und 2,2). Die zugesetzten Konzentrationen von K₂O waren: 0,2, 0,5, 1,0 und 1,5 Gew.-%.

Bei einer Konzentration von 1,5 Gew.-% K₂O entstand Rankinit. SMITH *et al.* (1961) konnten β-C₂S durch die Zugabe von 0,5 Gew.-% K₂O stabilisieren und damit eine Rückumwandlung in die γ-Modifikation verhindern. SUZUKAWA (1956) stellten KC₂₃S₁₂ her und bestätigten, dass es sich bei dieser Verbindung um mit K₂O (ca. 2 Gew.-%) stabilisiertes α'-C₂S handelt. CHATTERJEE (2003) stabilisierten die α-Modifikation des C₂S durch die Zugabe von K₂O. Nach SUZUKAWA (1956) müsste theoretisch während der Zugabe von K₂O nach $x\text{C}_2\text{S} + \text{K} \rightarrow \text{KC}_{2-x}\text{S}_x + \text{C}$ der Freikalkgehalt zunehmen.

Ergebnisse:

Die XRD-Aufnahmen der Syntheseprodukte sind im Anhang in Abbildung 93 dargestellt. Anhand der Quantifizierung ist festzustellen, dass der Gehalt der α'-H-Modifikation des C₂S mit zunehmender Kaliumkonzentration zunimmt und der Gehalt der β-Modifikation abnimmt (Abbildung 15). Ab 3 Gew.-% K₂O tritt ein Kalium-Calcium-Silikat mit der Zusammensetzung K₂Ca₂Si₂O₇ mit auf. K₂Ca₂Si₂O₇ mit 34,4 Gew.-% CaO, 36,8 Gew.-% SiO₂ und 28,9 Gew.-% K₂O befindet sich in der Mitte der Linie Ca₂SiO₄ – K₄Si₂O₆ (äquivalent zum System CaO - Na₂O - SiO₂). Da der Siedepunkt von Kalium unter 800°C (ca. 760°C) liegt, muss davon ausgegangen werden, dass geringe Mengen an Kalium während des Sintervorgangs abdampfen. RFA-Untersuchungen nach einem Sinterschritt von 800°C für 2 h zeigen jedoch, dass das Kalium nahezu vollständig im Syntheseprodukt vorhanden ist (Tabelle 7).

Tabelle 7: Ergebnis der RFA-Analyse der Syntheseprodukte; Oxide in Gew.-%

Probe	CaO	SiO ₂	K ₂ O
C ₂ S	65,1	34,9	
1K	62,6	36,4	1,0
5K	58,4	36,8	4,8
10K	53,5	36,7	9,9

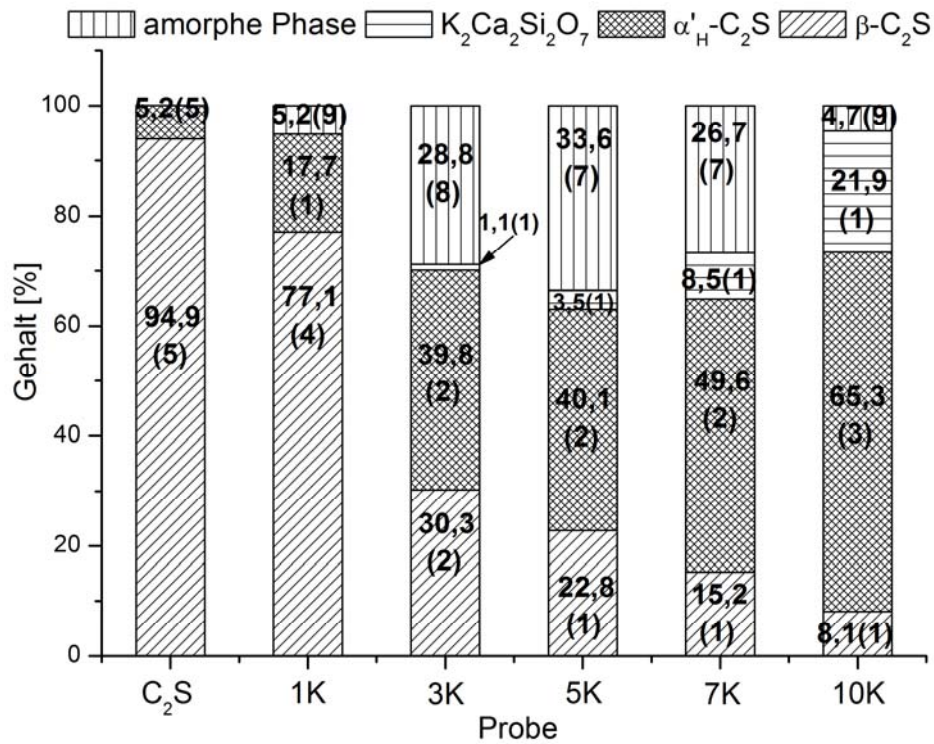


Abbildung 15: Ergebnis der Quantifizierung der mit Kalium substituierten C₂S-Synthesen

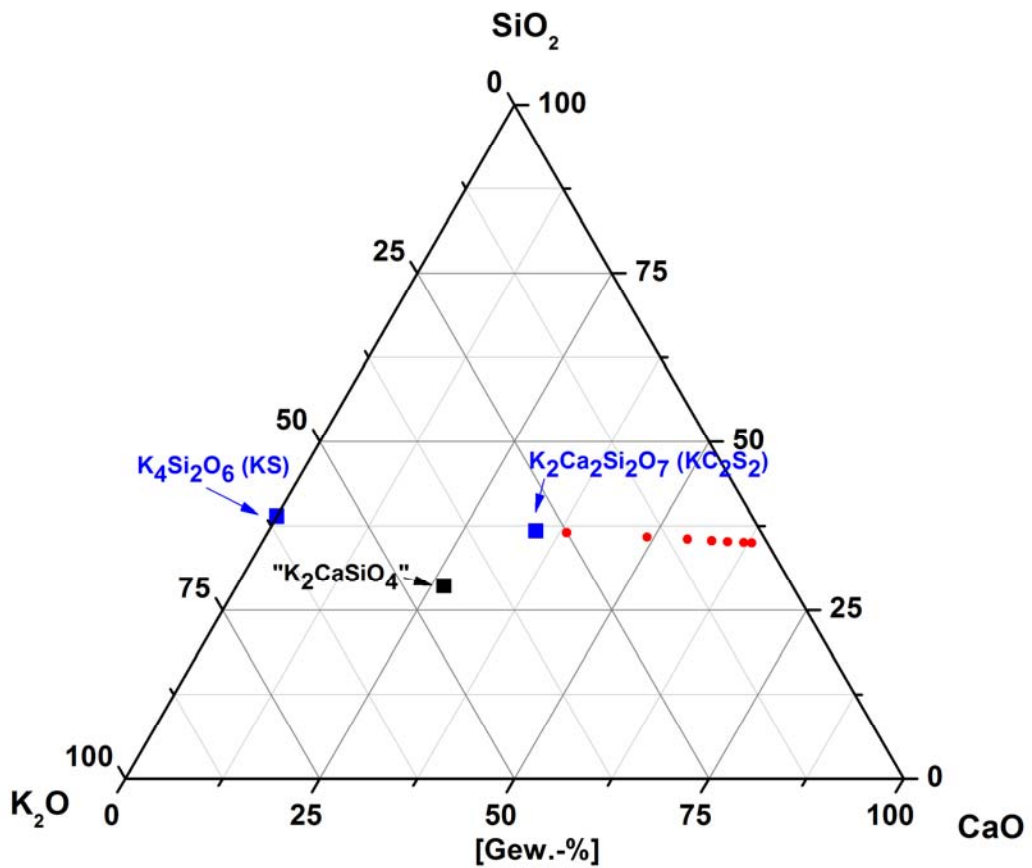


Abbildung 16: Ternäres Diagramm CaO-K₂O-SiO₂; rote Punkte entsprechen der theoretischen Zusammensetzung der eigenen Synthesen; blaue Vierecke entsprechen auf der Synthesereihe liegende Verbindungen aus der Literatur mit dem Endglied KS

5.3.1.3. Magnesium (Mg^{2+})

Literaturüberblick:

LAI *et al.* (1992), SMITH *et al.* (1961) und THILO & FUNK (1953) konnten keinen stabilisierenden Effekt von Magnesium auf die β - C_2S -Modifikation feststellen. NEWMAN & WELLS (1946) und MÜLLER-HESSE & SCHWIETE (1956) berichten, dass 0,5 Gew.-% MgO in das Gitter des C_2S eingebaut werden kann. ZHAO *et al.* (2013) synthetisierten C_2S mit verschiedenen Konzentrationen an MgO und stellten fest, dass der Gehalt an Freikalk im Syntheseprodukt zunächst bis zu einer Konzentration von 4 Gew.-% MgO abnimmt. Höhere MgO-Gehalte führen wieder zu einem Anstieg des Freikalkgehalts im Syntheseprodukt; 8 Gew.-% MgO entsprachen einem CaO-Gehalt von $\sim 6,5$ Gew.-%. Durch den Einbau von MgO in das Gitter des C_2S konnten Sie die Modifikationen β -, α' - und α - C_2S stabilisieren. Thermogravimetrische Untersuchungen zeigten auch, dass durch die Zugabe von MgO der Beginn der Zersetzung von $CaCO_3$ bei niedrigeren Temperaturen stattfindet und bei höheren Temperaturen beendet ist [ZHAO *et al.*, 2013].

Nach der Theorie von SCHWIETE *et al.* (1968) sowie DIETZEL & TSCHEISCHWILI (1953) ist es nur möglich die β -Modifikation zu stabilisieren, wenn das Calcium durch ein größeres Kation ausgetauscht wird. Da Magnesium einen kleineren Ionenradius besitzt, ist es demnach nicht möglich die β -Modifikation durch den Einbau von Magnesium zu stabilisieren. Dies wird bestätigt durch Untersuchungen von LAI *et al.* (1992), SMITH *et al.* (1961) und THILO & FUNK (1953). Sie konnten keinen stabilisierenden Effekt von Magnesium auf die β - C_2S -Modifikation feststellen. NEWMAN & WELLS (1946) und MÜLLER-HESSE & SCHWIETE (1956) berichten hingegen, dass geringe Mengen (0,5 Gew.-%) MgO in das Gitter des C_2S eingebaut werden kann.

Ergebnisse:

In den C_2S -Syntheseprodukten mit verschiedenen Konzentrationen an Magnesium tritt die β -Modifikation des C_2S als Hauptphase bei einer Konzentration von 1 und 3 Gew.-% MgO auf. Ab 5 Gew.-% MgO sind die Reflexe des β - C_2S kaum noch detektierbar. Ab 5 Gew.-% MgO konnte Bredigit mit der Zusammensetzung $Ca_{1,7}Mg_{0,3}SiO_4$ (ICDD 35-0260) nachgewiesen werden. Periklas (MgO) (ICDD 01-078-0430) und Merwinit ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$) (ICDD 25-0161) sind bei einem Zusatz von 10 Gew.-% MgO nachzuweisen. Eine Stabilisierung der α'_H -Modifikation des C_2S konnte nicht beobachtet werden (Abbildung 17).

Merwinit und Bredigit lassen sich röntgendiffraktometrisch schwer unterscheiden, da sich ihre intensitätsstärksten Reflexe überlagern [SCHWIETE *et al.*, 1968]. Zwischen 5 Gew.-% MgO und 10 Gew.-% MgO ist es daher schwierig zu unterscheiden, welche der beiden Phasen als Hauptphase vorliegt. Von der theoretisch berechneten stöchiometrischen Formel anhand der Einwaage, ist die Synthese mit 10 Gew.-% MgO ($(Ca_{0,794}Mg_{0,206})_2Si_1O_4$) näher an der

Stöchiometrie des Merwinit und die Synthese mit 7 Gew.-% MgO ($(\text{Ca}_{0,854}\text{Mg}_{0,146})_2\text{Si}_1\text{O}_4$) näher am Bredigit. Das Auftreten von Bredigit und Merwinit ist nachvollziehbar, da diese auf der Linie zwischen C_2S und Monticellit (CaMgSiO_4) mit dem Endglied Forsterit ($\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)$) liegen (Abbildung 18).

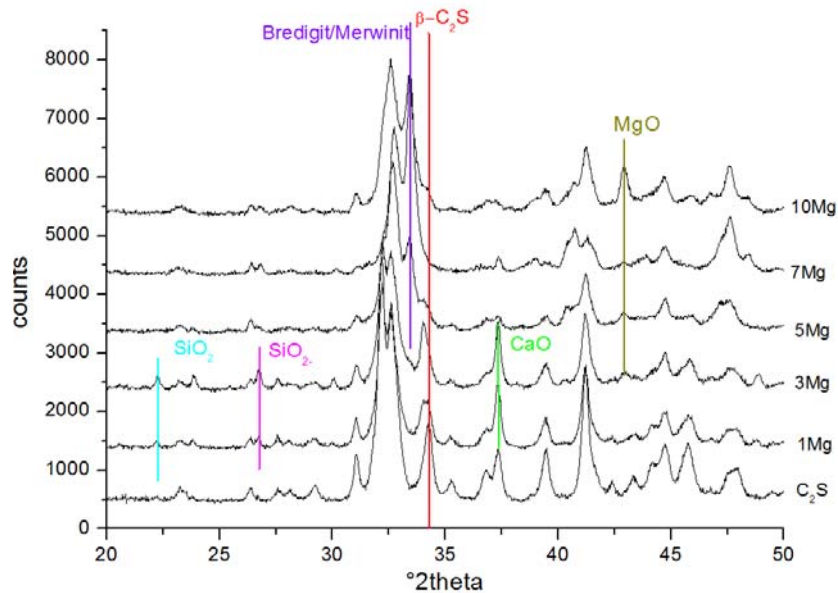


Abbildung 17: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C_2S mit verschiedenen Gehalten an MgO

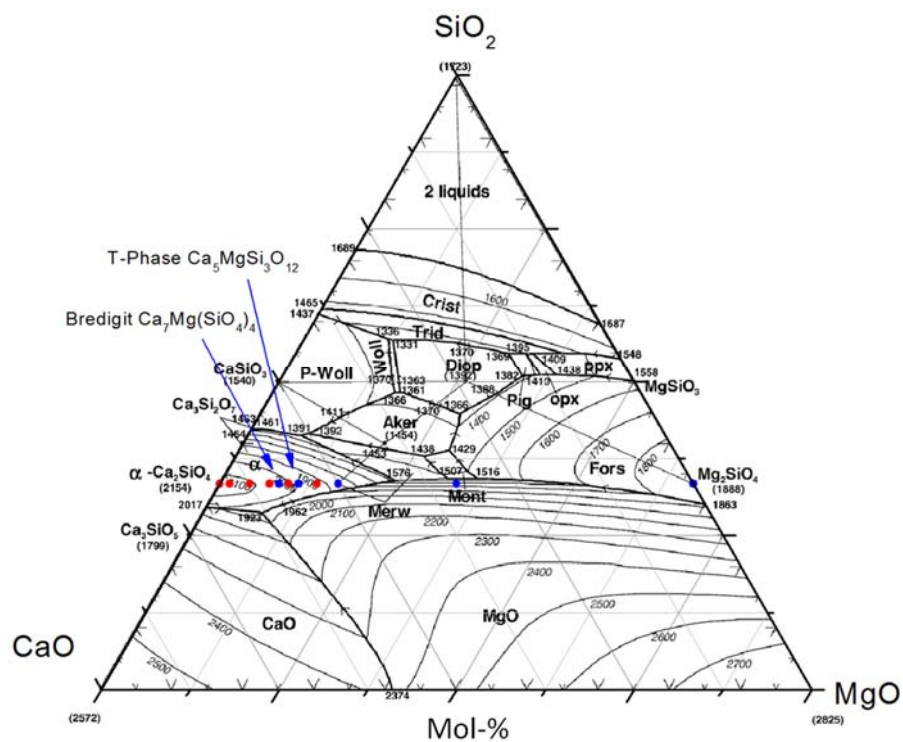


Abbildung 18: Ternäres Diagramm $\text{CaO} - \text{MgO} - \text{SiO}_2$ [JUNG et al., 2005]; rote Punkte entsprechen der theoretischen Zusammensetzung der eigenen Synthesen; blaue Punkte entsprechen anderen existierenden Verbindungen; Merw = Merwinit; Mont = Monticellit und Fors = Forsterit

Der strukturelle Zusammenhang zwischen den C_2S -Modifikationen und den Ca-Mg-Silikaten wurde in der Literatur bereits an einigen Stellen diskutiert (LUMPKIN & RIBBE, 1983a und 1983b, YAMNOVA *et al.*, 2011 und ESSENE 1980). Nach LUMPKIN & RIBBE (1983a) kristallisieren die meisten Verbindungen des Typs A_2BX_4 in der Olivinstruktur, wobei A ein oktaedrisch koordiniertes Kation, B ein tetraedrisch koordiniertes Kation und X einem vielfach koordinierten Anion entspricht.

Das γ - C_2S ist das Calcium-dominante Endglied der Olivingruppe und wird auch als Calcio-Olivin bezeichnet. Neben den Endgliedern γ - C_2S und Forsterit im System $Ca_2SiO_4 - Mg_2SiO_4$ existieren in dieser Reihe die Verbindungen Bredigit ($Ca_7Mg(SiO_4)_4$), Monticellit ($CaMgSiO_4$) und Merwinit ($Ca_3Mg(SiO_4)_2$) [OSBORN, 1943]. Eine weitere weniger in der Literatur beschriebene Verbindung ist die T-Phase ($Ca_5MgSi_3O_{12}$), die der Stöchiometrie des Bredigits ähnelt [SARKAR & JEFFREY, 1979]. GUTT (1961) gibt die Elementarzelle mit $a = 10,795(28) \text{ \AA}$, $b = 18,838(48) \text{ \AA}$ und $c = 6,803(18) \text{ \AA}$ und der Raumgruppe Pmcn für diese Verbindung an. In der Literatur wurde bereits eine Unterteilung des System $Ca_2SiO_4 - Mg_2SiO_4$ in $Ca_2SiO_4 - CaMgSiO_4$ und $CaMgSiO_4 - Mg_2SiO_4$ vorgenommen, da Forsterit und Monticellit sich strukturell sehr ähnlich sind und daher eine vollständige Mischbarkeit angenommen werden kann [HUANG *et al.*, 1995].

In Abbildung 19 sind die Gitterparameter der Verbindungen in der Reihe $Ca_2SiO_4 - Mg_2SiO_4$ dargestellt. Sie zeigen, dass es mit zunehmendem Calciumgehalt zur Vergrößerung der Gitterparameter kommt (die Gitterparameter von γ - C_2S wurden für diese Darstellung verdoppelt), verursacht durch den Austausch von einem kleineren Magnesiumion durch ein größeres Calciumion. Zusätzlich ist Magnesium stärker elektronegativer als Calcium und beansprucht daher stärker das gemeinsame Elektronenpaar. Aufgrund dessen müsste es zur „Schrumpfung“ des Hohlraums des Oktaeders kommen, was wiederum zu einer Volumenabnahme der Elementarzelle führen würde.

Diese Gemeinsamkeiten bzw. die Verwandtschaft der Gitterparameter veranlassten viele Autoren dazu Merwinit und Bredigit sowie Monticellit als ein mit Magnesium stabilisiertes C_2S zu beschreiben. ESSENE (1980) gibt an, dass Bredigit ein α' -Polymorph des C_2S ist. YAMNOVA *et al.* (2011) deuten darauf hin, dass die Struktur des Bredigits den Modifikationen des orthorhombischen und monoklinen C_2S sehr ähnlich ist. MOORE & ARAKI (1976) geben wiederum an, dass Bredigit ein geordnetes Ca-Mg-Silikat ist, dessen Struktur sich von α'_L - C_2S unterscheidet. MOORE & ARAKI (1972) definieren, dass Merwinit nicht als ein mit Magnesium stabilisiertes Polymorph von C_2S betrachtet werden kann, da die kristallographischen Daten wie Gitterkonstanten und Raumgruppe zu verschieden sind. YAMNOVA *et al.* (2011) deuten wiederum darauf hin, dass Merwinit ein verzerrtes Analogon von α - C_2S ist, wobei die Ca-Atome in der M(1)-Position durch Magnesium ersetzt sind. BREDIG (1950) hingegen gibt an, dass Merwinit ein mit Magnesium stabilisiertes α' - C_2S angesehen werden kann.

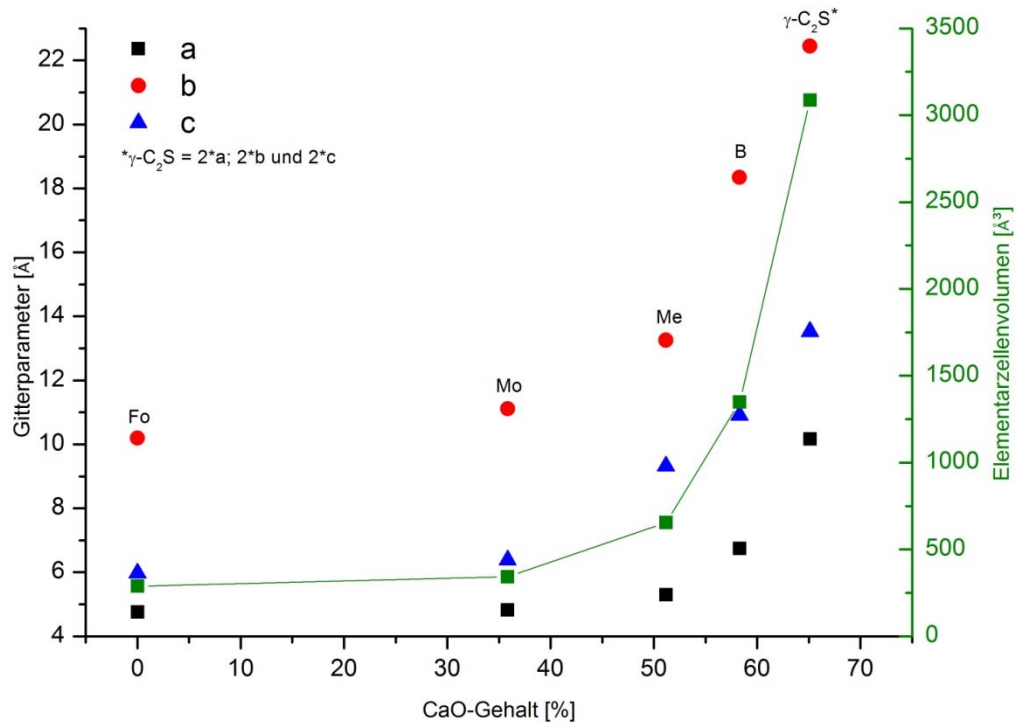


Abbildung 19: Abhängigkeit der Gitterparameter und des Elementarzellenvolumens (grün) von dem CaO-Gehalt; Forsterit (Fo; ICSD 26374), Monticellit (Mo; ICSD 31106), Merwinit (Me; ICSD 26002), Bredigit (B; ICSD 9828) und γ -C₂S (ICSD 82995); die Gitterparameter von γ -C₂S wurden für diese Darstellung verdoppelt; der monokline Winkel von Merwinit ist hier nicht mit dargestellt

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden Bredigit und Merwinit als eigenständige Verbindungen angesehen, da der Unterschied zu den Strukturen der C₂S-Modifikationen zu groß ist. Auch die Annahme, dass Bredigit als ein Analogon von α' -C₂S zu sehen ist, konnte nicht bestätigt werden.

5.3.1.4. Strontium (Sr²⁺)

Literaturüberblick:

Ein Überblick über die in der Literatur angegebenen Synthesen von Strontium-haltigen C₂S ist in Kapitel 5.3.1.4.1 gegeben.

Ergebnisse:

Bei der Synthese von C₂S mit Strontium wurde im Gegensatz zu den anderen Synthesen ein höherer Anteil (> 90 %) an den Polymerbildnern Ethylenglykol und Zitronensäure verwendet, da durch einen zu geringen Anteil SrCO₃, SrO und SrSiO₃ im Syntheseprodukt als Nebenprodukte entstehen könnten [NETTLESHIP *et al.*, 1993]. Zusätzlich wurde die Sinterdauer von 2 h auf 5 h erhöht. Der Einbau von Strontium führt wie in Abbildung 20 ersichtlich zur Stabilisierung des α' -C₂S und zur Abnahme des Gehalts an β -C₂S. Die XRD-Aufnahmen der

Syntheseprodukte sind im Anhang in Abbildung 94 dargestellt. Mit zunehmendem Strontiumgehalt kommt es zunächst zur Verkleinerung des Elementarzellenvolumens von $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$; ab 3 Gew.-% SrO jedoch wieder zu einer Vergrößerung, was auf einen Einbau von Strontium hindeutet (Abbildung 20). Die Abnahme des Elementarzellenvolumens von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ab 7 Gew.-% SrO ist auf die starke Abnahme des Gehalts dieser Modifikation zurückzuführen, da die Anpassung mit abnehmendem Gehalt ungenauer wird.

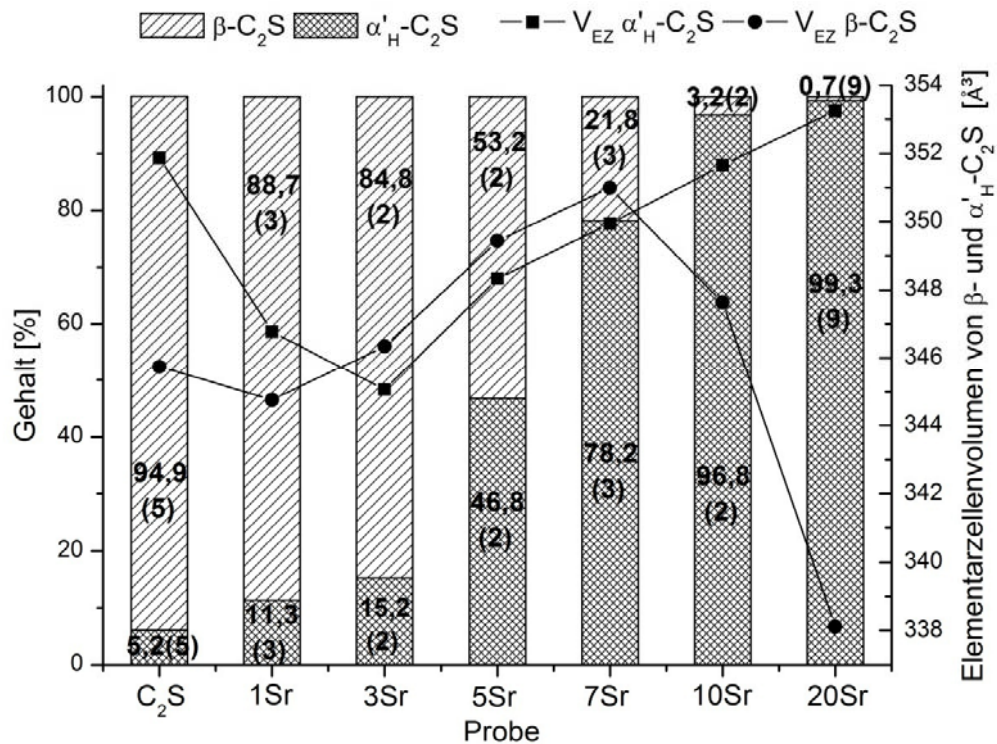


Abbildung 20: Ergebnis der Quantifizierung der mit Strontium substituierten C_2S -Synthesen; rechte y-Achse Elementarzellenvolumen von β - und $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$

HTK-XRD-Aufnahmen der Proben 5Sr und 10Sr (hergestellt bei 800°C für 5 h) (Anhang Abbildung 95) zeigen, dass sich während des Aufheizens bis 1200°C in beiden Proben die β -Modifikation in die α'_H -Modifikation des C_2S umwandelt. Eine zwischenzeitliche Umwandlung in die α'_L -Modifikation konnte nicht beobachtet werden. Die Umwandlung von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ in $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ findet bei der Probe 10Sr bereits bei 300°C statt; bei der Probe 5Sr bei 500°C , bei dem fremdionenfremen C_2S ist hingegen eine Temperatur von 650°C notwendig. Zusätzlich kommt es in den Proben C_2S und 5Sr während des Abkühlens von 1200°C auf RT zu einer Rückumwandlung von der α'_H - in die β -Modifikation, hingegen bei der Probe 10Sr keine Rückumwandlung stattfindet, was darauf hindeutet, dass in der Probe 5Sr nicht genügend Fremdionen vorhanden sind um die Hochtemperaturmodifikation auch nach dem Abkühlprozess auf RT zu erhalten. Da keine strontiumhaltige Nebenphase detektiert werden konnte, ist von einem vollständigen Einbau auszugehen.

5.3.1.4.1. Ca_2SiO_4 – Sr_2SiO_4

Da im System Ca_2SiO_4 - Sr_2SiO_4 eine lückenlose Mischbarkeit besteht, wurden ebenfalls Synthesen nach der Zusammensetzung $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ mit $x = 0; 0,1; 0,25; 0,3; 0,4; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6; 0,7; 0,75; 0,9$ und $1,0$ durchgeführt. Alle Syntheseprodukte wurden bei 1200°C für 4 h getempert.

Literaturüberblick:

Das Endglied Sr_2SiO_4 (Sr_2S) tritt in zwei verschiedenen Modifikationen auf: β - und α' - Sr_2SiO_4 . Die β -Modifikation des Sr_2SiO_4 ist isotyp mit β - Ca_2SiO_4 und die α -Modifikation isotyp mit α'_H - Ca_2SiO_4 . Die Umwandlungstemperatur zwischen den beiden Sr_2SiO_4 -Modifikationen liegt bei $\sim 85^\circ\text{C}$ und ist damit deutlich niedriger als die der C_2S -Modifikationen [CATTI *et al.* 1983a]. Die generellen Unterschiede zwischen den beiden Modifikationen sind zum einen, dass in der monoklinen Modifikation die Bindungslängen im Strontium-Polyeder verschieden lang sind und zum anderen die SiO_4 -Tetraeder in der orthorhombischen Modifikation ungewöhnlich klein sind. Die unterschiedlichen Bindungslängen sind vermutlich der kontrollierende Faktor für die Umwandlung zwischen α' - und β - Sr_2S [CATTI *et al.*, 1983b]. CATTI *et al.* (1983b) geben ebenfalls an, dass es bei der Umwandlung von der α' - zur β -Modifikation des Sr_2SiO_4 zu einer Rotation des SiO_4 -Tetraeders kommt. BARBIER & HYDE (1985) postulieren, dass es während der Umwandlung zwischen diesen beiden Modifikationen zur Kippung der Tetraeder, ähnlich wie im System Ca_2SiO_4 , kommt.

FUKUDA *et al.* (1996a) synthetisierten über die Festkörpersynthese einige Verbindungen in der Mischkristallreihe Ca_2SiO_4 – Sr_2SiO_4 mit $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ ($x = 0,02$ bis $0,08$) und geben an, dass die Gitterparameter zunehmen und der Winkel β mit steigendem Strontiumgehalt abnimmt. Der Einbau erfolgt dabei vorwiegend auf der M(1) Position. CATTI *et al.* (1984) geben übereinstimmend an, dass sich mit zunehmenden Strontiumgehalt das Elementarzellen-volumen vergrößert. In allen Fällen wird die α' -Modifikation des Sr_2SiO_4 stabilisiert. NETTLESHIP *et al.* (1993) stellten α' - Sr_2SiO_4 über die Pechini-Methode bei 800°C her und stellten eine kontinuierliche Umwandlung zur β -Modifikation durch eine Erhöhung der Sinter Temperatur auf 1400°C fest.

LAI *et al.* (1992) stabilisierten β - Ca_2SiO_4 mit 0,06 mol und 0,2 mol Strontium. FUKUDA & KUOHAWA (2010) stellten α'_L - $\text{Ca}_{1,7}\text{Sr}_{0,3}\text{SiO}_4$ -Einkristalle her und stellten fest, dass der Unterschied zwischen α'_L - und α'_H - C_2S in der Verdreifachung der a-Achse (Bildung von einer Superstruktur) liegt.

Ergebnisse:

Ohne den Zusatz von Strontium liegt bei einem Sinterschritt 1200°C für 4 h β - C_2S als Hauptphase neben γ - C_2S vor. Steigende Strontiumkonzentrationen führen zur Stabilisierung

von $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ und $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ und zur Bildung von Calcium-Strontium-Silikaten mit orthorhombischem Kristallsystem (Abbildung 21 und Abbildung 22). Im Syntheseprodukt des Endglieds Sr_2SiO_4 liegt $\alpha'\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ als Hauptphase neben $\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ und geringen Mengen an SrSiO_3 vor. Die Ergebnisse der Gitterkonstantenverfeinerung (LeBail-Methode) zeigen, dass alle Ca-Sr-Silikate im orthorhombischen System mit der Raumgruppe Pnma auskristallisieren. Mit zunehmendem Strontiumgehalt nehmen die Gitterparameter a, b und c sowie das Elementarzellenvolumen zu, wobei die Zunahme des Gitterparameters c am stärksten ist, was einen Einbau von Strontium in c-Richtung vermuten lässt.

Für die Verfeinerung der Synthesen Ca_2SiO_4 , $(\text{Sr}_{0,1}\text{Ca}_{0,9})_2\text{SiO}_4$, $(\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,75})_2\text{SiO}_4$ und $(\text{Sr}_{0,3}\text{Ca}_{0,7})_2\text{SiO}_4$ wurden die von MUMME *et al.* (1996) bestimmten Gitterparameter für $\beta\text{-C}_2\text{S}$, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ und $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ als Ausgangswerte verwendet. Für die Verbindung $(\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{0,6})_2\text{SiO}_4$ wurden die Gitterparameter aus der ICSD Karte 39203 von IL'INETS *et al.* (1990) herangezogen. Die Aufstellung der Elementarzelle ist hier $a = 20,863(2) \text{ \AA}$, $b = 9,500(1) \text{ \AA}$ und $c = 5,601(1) \text{ \AA}$ mit der Raumgruppe Pna2₁. Um für die Verfeinerung die Raumgruppe Pnma (Standardaufstellung) zu verwenden, wurden die Gitterparameter folgendermaßen umgestellt:

$$\text{Pna}2_1 \text{ mit } a = 20,863(2) \text{ \AA}, b = 9,500(1) \text{ \AA} \text{ und } c = 5,601(1) \text{ \AA} \rightarrow$$

$$\text{Pnma} \text{ mit } a = 20,863(2) \text{ \AA}, b = 5,601(1) \text{ \AA} \text{ und } c = 9,500(1) \text{ \AA}$$

Nach diesem Prinzip wurden die Verfeinerungen der Synthesen $(\text{Sr}_{0,45}\text{Ca}_{0,55})_2\text{SiO}_4$, $(\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})_2\text{SiO}_4$, $(\text{Sr}_{0,55}\text{Ca}_{0,45})_2\text{SiO}_4$ und $(\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4})_2\text{SiO}_4$ durchgeführt. Die Verbindungen $(\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})_2\text{SiO}_4$ und $(\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25})_2\text{SiO}_4$ wurden mit den Gitterparametern aus der ICSD Karte 49660 (CATTI *et al.*, 1984) verfeinert. Um auch hier mit der Standardaufstellung Pnma die Verfeinerung durchzuführen wurden die Gitterparameter aus der ICSD Karte folgendermaßen umgestellt:

$$\text{Pmnb} \text{ mit } a = 5,605(1) \text{ \AA}, b = 6,962(1) \text{ \AA} \text{ und } c = 9,483(1) \text{ \AA} \rightarrow$$

$$\text{Pnma} \text{ mit } a = 6,962(1) \text{ \AA}, b = 5,605(1) \text{ \AA} \text{ und } c = 9,483(1) \text{ \AA}$$

Die Verbindungen $(\text{Sr}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SiO}_4$ und Sr_2SiO_4 wurden mit den in den ICDD Karten (38-0271 und 39-1256) angegebenen Gitterparametern für β - und $\alpha'\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$ verfeinert. In der Abbildung 22 sind die jeweiligen Hauptphasen, die im Syntheseprodukt vorlagen, aufgetragen. Mit $x = 0$ das monokline $\beta\text{-C}_2\text{S}$, mit steigendem Strontiumgehalt das sich bildende $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ und $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$, übergehend in orthorhombische Calcium-Strontium-Silikate und mit $x = 0,9$ und $x = 1,0$ das sich bildenden orthorhombischen Sr_2SiO_4 . Im Anhang in Tabelle 13 sind die verfeinerten Gitterparameter der Verbindungen tabellarisch aufgeführt.

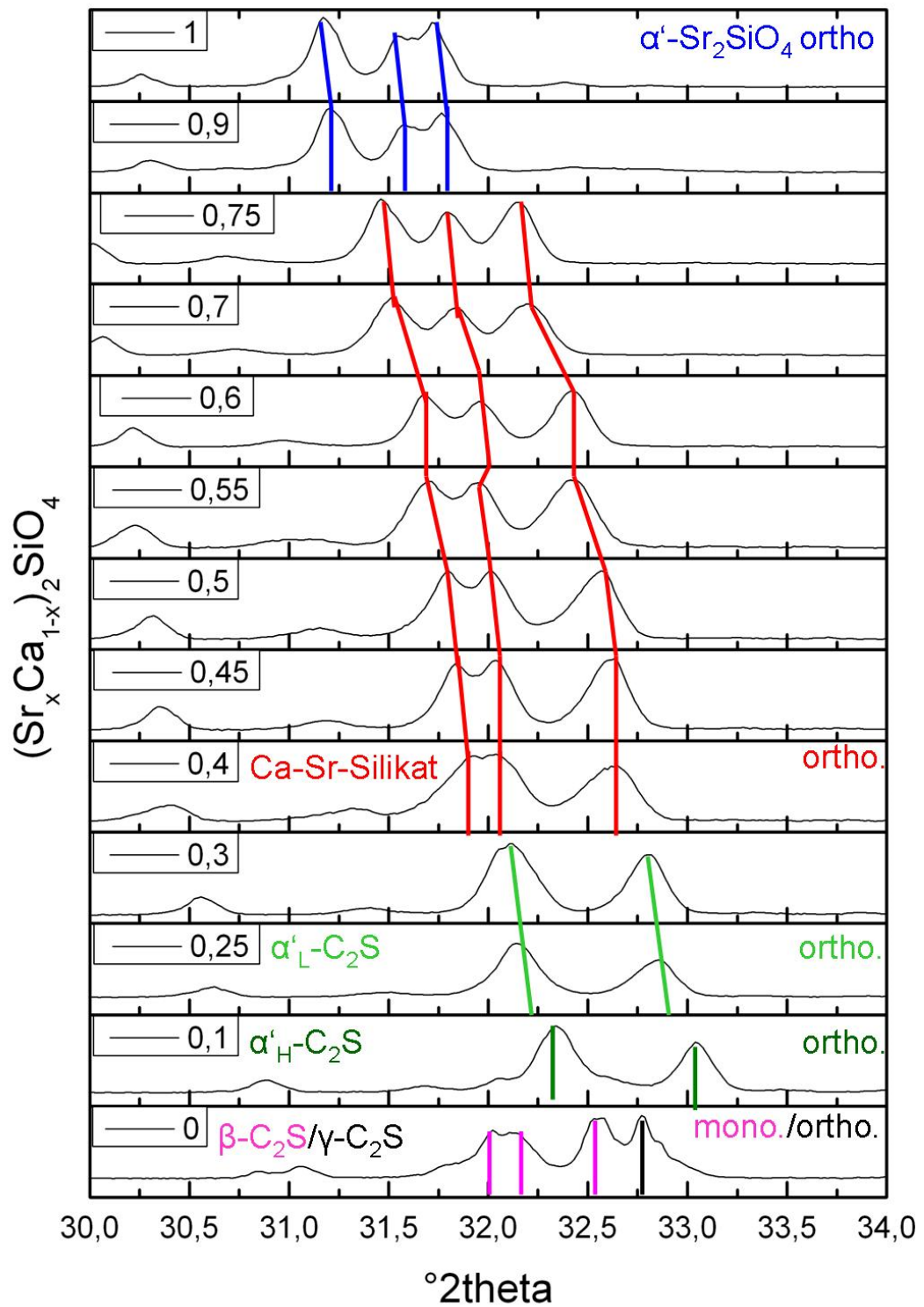


Abbildung 21: Darstellung der Hauptreflexe der Synthesen der Mischkristallreihe $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{SiO}_4$; 30 - 34 $^\circ 2\theta$; mono. = monoklines KS ; ortho. = orthorhombisches KS

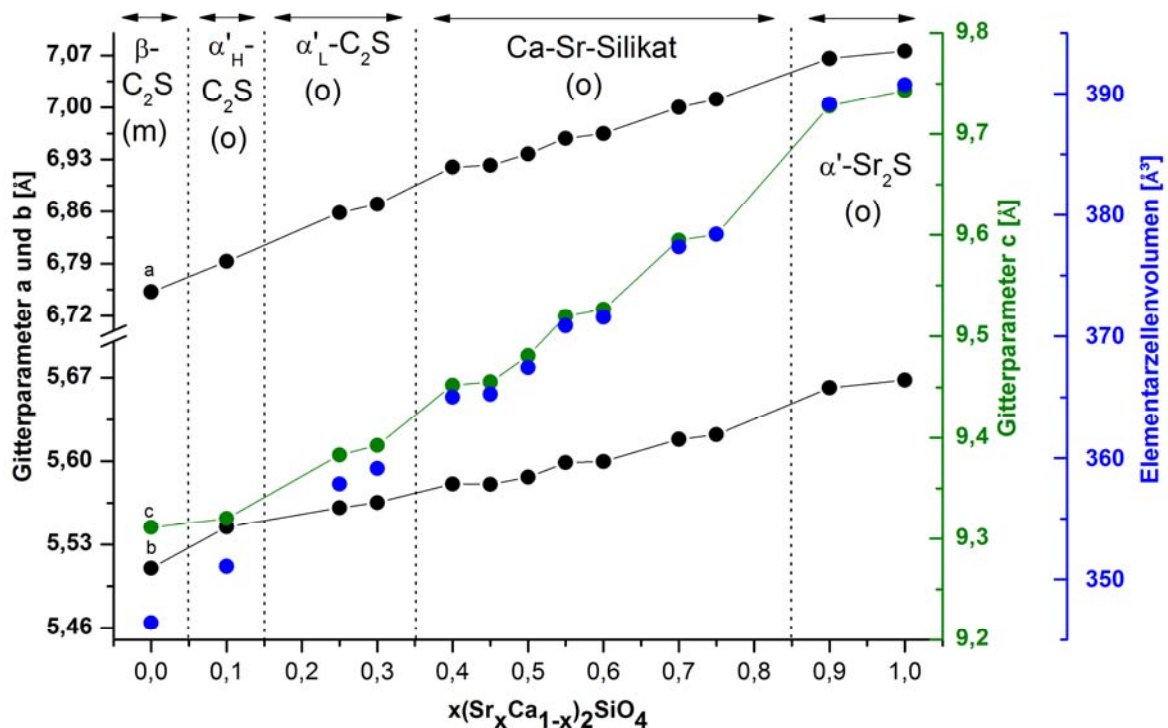


Abbildung 22: Ergebnis der Gitterkonstantenverfeinerung $(Sr_xCa_{1-x})_2SiO_4$ mit $x = 0; 0,1; 0,25; 0,3; 0,4; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6; 0,7; 0,75; 0,9$ und $1,0$; dargestellt sind hier die jeweiligen Hauptphasen im Syntheseprodukt; o = orthorhombisch; m = monoklin; mit zunehmenden Strontiumgehalt nehmen die Gitterparameter a , b und c zu und das Volumen der Elementarzelle wird größer; die Darstellung des Gitterparameters a erfolgt ab $x = 0,45$ nach $a/3$

5.3.1.5. Barium (Ba^{2+})

Literaturüberblick:

MATKOVIC *et al.* (1986) substituierten CaO mit 4,33; 12,31; 33,62 und 67,03 Gew.-% BaO und detektierten die Phasen $\beta-C_2S$; die α' -Modifikation des C_2S ; die orthorhombische „X-Phase“ ($Ba_{0,48}Ca_{1,52}SiO_4$) und die hexagonale „T-Phase“ ($Ba_{1,31}Ca_{0,69}SiO_4$). Die „X-Phase“ entspricht einer intermediären Phase zwischen $\alpha'-C_2S$ und der „T-Phase“. Die „T-Phase“ besitzt eine chemische Zusammensetzung zwischen $Ca_{0,8}Ba_{1,2}SiO_4$ und $Ca_{0,45}Ba_{1,55}SiO_4$. Die α' -Modifikation des C_2S konnte mit 21,31 Gew.-% BaO und die β -Modifikation mit 4,33 Gew.-% BaO stabilisiert werden. GHOSE *et al.* (1983) stabilisierten die β -Modifikation mit 2,19 Gew.-% BaO und die α' -Modifikation mit 11,21 Gew.-% BaO analog zu JELENIC & BEZJAK (1981). REMY *et al.* (1997) stabilisierten α'_L-C_2S mit 12,31 Gew.-% BaO und PUERTAS & TRIVINO (1985) mit ca. dem doppelten Gehalt von 22,84 Gew.-% BaO. FUKUDA *et al.* (2002) stabilisierten $\beta-C_2S$ mit 3,48 Gew.-% BaO, NEWMAN & WELLS (1946) hingegen mit 10 und 20 Gew.-% BaO und DIETZEL & TSCHWIL (1953) erhielten $\beta-C_2S$ mit 8, 10 und 20 Gew.-% BaO.

FUKUDA *et al.* (1992) synthetisierten $(Ba_xCa_{1-x})_2SiO_4$ mit $x = 0,075; 0,15; 0,24; 0,30$ und $0,65$

bei einer Sintertemperatur von 1500°C für 10 Tage. Alle Syntheseprodukte kristallisierten im orthorhombischen Kristallsystem. Zusätzlich stellten Sie fest, dass es zur Vergrößerung der Elementarzelle mit zunehmender Bariumkonzentration kommt. FUKUDA *et al.* (2007 und 2010) untersuchten die Struktur von $\alpha'_{\text{H}}(\text{Ba}_{0,24}\text{Ca}_{0,76})_2\text{SiO}_4$ und geben an, dass die Barium- und Calcium-Atome eine positionelle Unordnung im Kristallgitter aufweisen. RODRIGUES (2003) synthetisierte verschiedene Calcium-Barium-Silikate mit einem $(\text{Ca} + \text{Ba}) / \text{Si}$ Verhältnis von 1,8; 1,9 und 1,95. Die β -Modifikation des C_2S wurde bei einem stöchiometrischen Verhältnisses von 1,95 mit der chemischen Zusammensetzung von $\text{Ca}_{1,87}\text{Ba}_{0,08}\text{SiO}_4$ und $\text{Ca}_{1,83}\text{Ba}_{0,12}\text{SiO}_4$ erhalten.

ZHAO *et al.* (2013) stellten fest, dass der Gehalt an Freikalk bis zu einer Konzentration von 5,5 Gew.-% BaO zunimmt (entspricht einem Freikalk-Gehalt von ~5,5 Gew.-%). Wird die BaO-Konzentration weiter erhöht, ändert sich der Freikalkgehalt nicht mehr wesentlich, was auf eine Einbaugrenze von BaO im C_2S bei 5,5 Gew.-% BaO hindeutet. Durch den Einbau von BaO in das Gitter von C_2S konnten Sie die Modifikationen β -, α' - und α - C_2S stabilisieren, beobachteten aber weiterhin den „dusting effect“, der charakteristisch ist für γ - C_2S . Thermogravimetrische Untersuchungen zeigten auch, dass mit zunehmendem BaO-Gehalt der Beginn der Zersetzung von CaCO_3 bei niedrigeren Temperaturen stattfindet und bei höheren Temperaturen beendet ist (analog zu den Untersuchungen mit MgO).

Ergebnisse:

Die C_2S -Synthesen mit verschiedenen Bariumkonzentrationen wurden analog zur den C_2S Synthesen mit Strontium durchgeführt. Die Ergebnisse der Synthesen zeigen, dass bei 1,0 Gew.-% BaO die β -Modifikation des C_2S als Hauptphase vorliegt; daneben konnte Freikalk und geringe Mengen der α'_{H} -Modifikation nachgewiesen werden. Mit zunehmenden Bariumgehalt nimmt die α'_{H} -Modifikation zu und der Freikalkgehalt ab (vergleichbar mit den Ergebnissen von ZHAO *et al.* (2013)) (Abbildung 23). Das Elementarzellenvolumen von $\alpha'_{\text{H}}\text{-C}_2\text{S}$ und $\beta\text{-C}_2\text{S}$ nimmt mit zunehmendem BaO-Gehalt zu, was auf einen Einbau von Barium hindeutet. Die sprunghafte Abnahme des Elementarzellenvolumens von $\alpha'_{\text{H}}\text{-C}_2\text{S}$ von 1 Gew.-% auf 3 Gew.-% ist auf die ungenaue Anpassung dieser Modifikation zurückzuführen, da die Gehalte sehr gering sind. Ab 3 Gew.-% BaO konnte die Verbindung $\text{Ca}_{0,7}\text{Ba}_{1,3}\text{SiO}_4$ („T-Phase“ ICDD 48-0210) nachgewiesen werden, die mit steigendem BaO-Gehalt zunimmt. Die Verbindung kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem, vergleichbar mit dem des $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ mit dem Unterschied, dass die c-Achse von $\text{Ca}_{0,7}\text{Ba}_{1,3}\text{SiO}_4$ den doppelten Wert aufweist. Die XRD-Aufnahmen der Syntheseprodukte sind im Anhang in Abbildung 96 dargestellt. Die Ergebnisse von ZHAO *et al.* (2013) konnten hier bestätigt werden, da hier ebenfalls bis zu einer Konzentration von 5 Gew.-% Freikalk nachgewiesen werden konnte. Höhere Konzentrationen führen zur Bildung von $\text{Ca}_{0,7}\text{Ba}_{1,3}\text{SiO}_4$ und Freikalk konnte nicht mehr nachgewiesen werden.

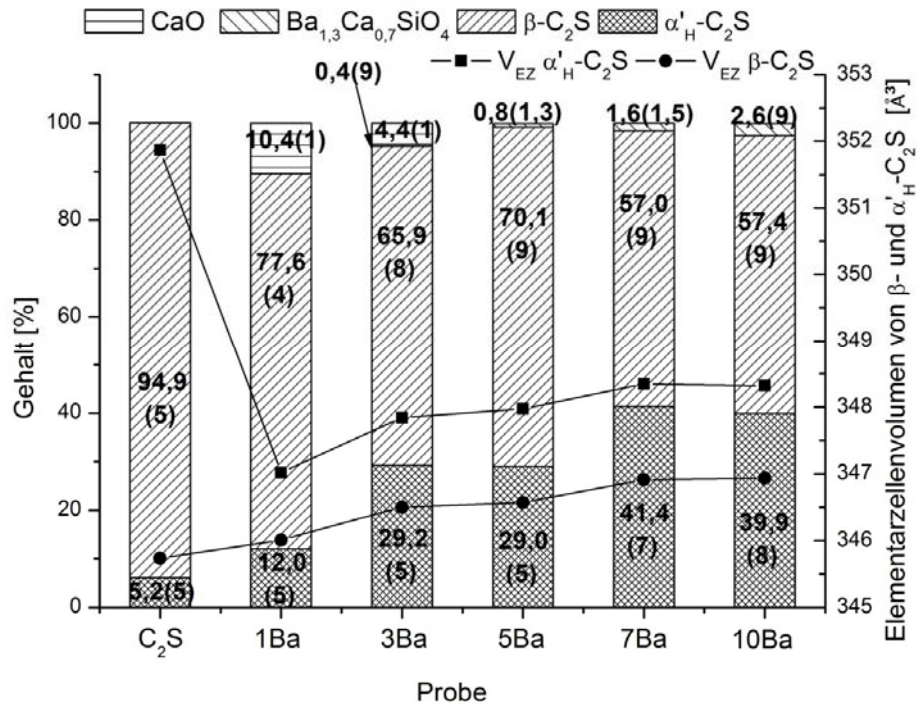


Abbildung 23: Ergebnis der Quantifizierung der mit Barium substituierten C₂S-Synthesen; rechte y-Achse Elementarzellenvolumen von β- und α'-C₂S

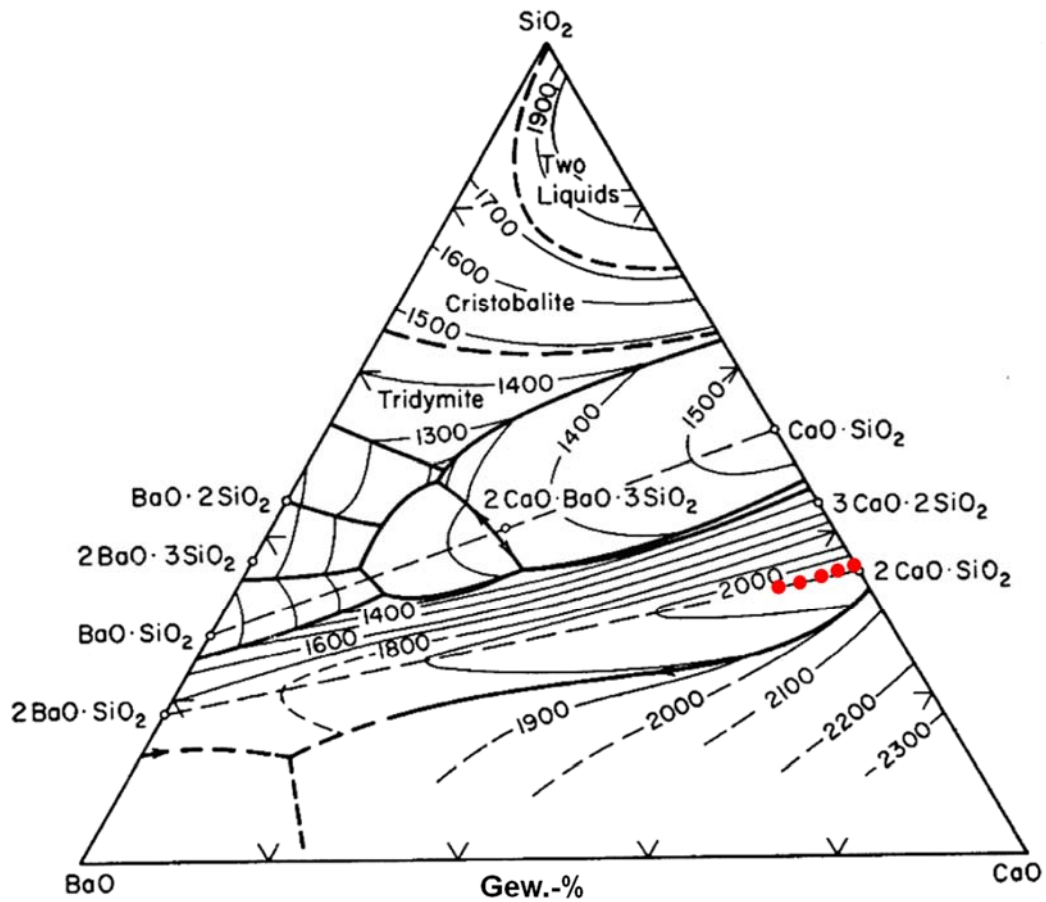


Abbildung 24: Ternäres Diagramm CaO - BaO - SiO₂ nach TOROPOV et al. (1956); rote Punkte entsprechen der theoretischen Zusammensetzung der eigenen Synthesen

HTK-XRD Aufnahmen der Proben 5Ba und 10Ba (hergestellt bei 800°C für 5 h) (Anhang Abbildung 97) zeigen, dass es zur Umwandlung von β -C₂S in α' _H-C₂S mit zunehmender Temperatur kommt, erkennbar durch den abnehmendem Winkel β . Ursache hierfür ist nach BARNES *et al.* (1980) die Rotation der SiO₄-Tetraeder während der Umwandlung von der monoklinen in die orthorhombische Form. Die α' _H-Modifikation ist bis zum Versuchsende in beiden Proben existent. Bei der Probe 5Ba konnte während der Abkühlung auf RT eine Rückumwandlung in β -C₂S beobachtet werden, bei der Probe 10Ba hingegen ist dies nicht der Fall (analog zum System Ca₂SiO₄ – Sr₂SiO₄). Im Temperaturbereich von 25°C bis 1100°C während des Aufheizens und in dem Temperaturbereich von 950°C bis 25°C während des Abkühlens konnte in der Probe 10Ba die Verbindung Ba_{1,3}Ca_{0,7}SiO₄ (ICDD 48-0210) detektiert werden. Bei der Probe 5Ba konnte diese Verbindung ebenfalls während des Aufheizens bis 950°C nachgewiesen werden. Das Barium-Calcium-Silikat besitzt ein hexagonales Kristallsystem mit dem Gitterparameter $a = 5,7505(1) \text{ \AA}$ und $c = 14,6706(2) \text{ \AA}$ (RG = P3m1) (ICSD 245686) und ist der Struktur des α -C₂S von MUMME *et al.* (1996) mit $a = 532(9) \text{ \AA}$ und $c = 7,327(11) \text{ \AA}$ (RG = P63/mmc) sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich in der Verdopplung der c-Achse und der Aufstellung der Raumgruppe. Daher kann man auch von einer mit Barium stabilisierten Hochtemperaturmodifikation des C₂S sprechen. In dem dazwischenliegenden Temperaturbereich von 1150°C bis 1200°C und von 1200°C bis 1000°C konnte α -C₂S bei der Probe 10Ba detektiert werden (Anhang Abbildung 97). Die Abwesenheit von Ba_{1,3}Ca_{0,7}SiO₄ in diesem Temperaturbereich wurde anhand des Fehlens des 1 0 2 Reflexes bei $21,56^\circ 2\theta$, ausgemacht. Die Hochtemperaturmodifikation α -C₂S konnte bei der Probe 5Ba nicht detektiert werden.

Die Berechnung des Anteils an BaO im Ba_{1,3}Ca_{0,7}SiO₄ und im α' _H-C₂S ist in Abbildung 25 dargestellt und zeigt, dass bei der Probe 10Ba zu Versuchsbeginn bei RT 1,7 Gew.-% von 10 Gew.-% BaO in der Verbindung Ba_{1,3}Ca_{0,7}SiO₄ vorliegen und 8,3 Gew.-% BaO im α' _H-C₂S eingebaut sind, da keine weitere kristalline bariumhaltige Verbindung detektiert werden konnte und angenommen wird, dass kein amorpher Anteil vorliegt (Abbildung 25) (Erklärung der Berechnung siehe unten). Eine Temperaturerhöhung auf 1200°C hätte zur Folge, dass der Gehalt an BaO im α' _H-C₂S auf 9,5 Gew.-% steigt. Das bedeutet, dass während des Aufheizens der Probe 10Ba, der Gehalt an BaO im C₂S zunimmt. Am Ende des Versuchs (nach Abkühlung auf RT) befinden sich 9,6 Gew.-% im α' _H-C₂S. Analoge Berechnungen für die Probe 5Ba ergaben, dass zu Versuchsbeginn bei RT 4,5 Gew.-% BaO im α' _H-C₂S und bei 950°C 4,3 Gew.-% BaO im α' _H-C₂S eingebaut sind.

Erklärung zur Berechnung des Anteils BaO im $Ba_{1,3}Ca_{0,7}SiO_4$ bzw. C_2S :

$$\frac{M(BaO) \left[\frac{g}{mol} \right]}{M(Ba_{1,3}Ca_{0,7}SiO_4) \left[\frac{g}{mol} \right]} * 100\% = 66,74\%$$

Quantifizierung bei RT zu Beginn des Versuches bei der Probe 10Ba ergab 2,56 % $Ba_{1,3}Ca_{0,7}SiO_4$:

$$\frac{2,56\%}{100\%} * 66,74\% = 1,7\% BaO$$

$$10\% - 1,7\% = 8,3\% BaO$$

daraus ergibt sich folgende Stöchiometrie für C_2S (theoretische $(Ca_{0,94}Ba_{0,06})_2SiO_4$ mit $M = 183,896 \text{ g/mol}$):

$$\frac{M(BaO) \cdot x \left[\frac{g}{mol} \right]}{M(10Ba) 183,894 \left[\frac{g}{mol} \right]} * 100\% = 8,3\%$$

$$x \left[\frac{g}{mol} \right] = \frac{8,3\% * 183,896 \left[\frac{g}{mol} \right]}{100\%} = 15,26 \frac{g}{mol}$$

$$y * M(Ba) 137,33 \left[\frac{g}{mol} \right] + y * M(O) 15,99 \left[\frac{g}{mol} \right] = 15,26 \frac{g}{mol}$$

$$y \left(137,33 \frac{g}{mol} + 15,99 \frac{g}{mol} \right) = 15,26 \frac{g}{mol} \rightarrow y \left(153,329 \frac{g}{mol} \right) = 15,26 \frac{g}{mol}$$

$$y \left(153,329 \frac{g}{mol} \right) = 15,26 \frac{g}{mol} \rightarrow y = 0,1$$

neue Stöchiometrie $\rightarrow (Ca_{0,95}Ba_{0,05})_2SiO_4$

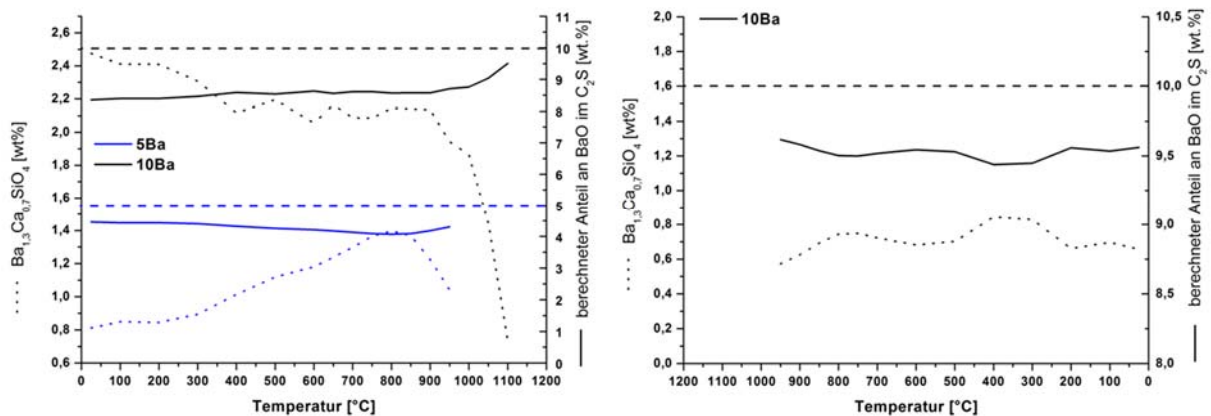


Abbildung 25: Konzentration von $Ba_{1,3}Ca_{0,7}SiO_4$ gegen den berechneten Anteil von BaO im C_2S während des Aufheizens von RT auf 1200°C (links) und des Abkühlens von 1200°C auf RT (rechts) der Proben 5Ba und 10Ba

5.3.2. Austausch von Silizium (Si⁴⁺)

Die Substitution von Silizium erfolgte durch die Elemente Aluminium und Eisen(III) und Schwefel. Die Synthesen wurden nach folgender chemischer Zusammensetzung durchgeführt:

- $\text{Ca}_2\text{Si}_{1-2x}\text{Al}_{2x}\text{O}_{4-x}\square_x$
- $\text{Ca}_2\text{Si}_{1-2x}\text{Fe}_{2x}\text{O}_{4-x}\square_x$
- $(\text{Ca})_2(\text{Si}_{1-x}\text{S}_x)\text{O}_{4-x}\square_x$

Durch die Bildung von Sauerstoffvakanz, kommt es zur Einstellung der Elektroneutralität.

5.3.2.1. Aluminium (Al³⁺)

Literaturüberblick:

THILO & FUNK (1953) gelang es mit 1 Gew.-% Al₂O₃ die β-Modifikation zu stabilisieren. NEWMAN & WELLS (1946) berichten von einer maximalen Löslichkeit von Al₂O₃ im Gitter des C₂S von 0,5 Gew.-%. KIM & HONG (2004), CHAN *et al.* (1988) und CHAN *et al.* (1992) berichten von auftretenden Nebenphasen wie C₃A bzw. C₂AS, beim Versuch der β-C₂S Stabilisierung. Beide Arbeitsgruppen stabilisierten die β-Modifikation mit geringen Mengen an Al₂O₃ (0,5 Gew.-% und 3 Gew.-%). Bei CHAN *et al.* (1988) lagen bei einer Konzentration von 2,3 Gew.-% Al₂O₃ die β- und die γ-Modifikation nebeneinander vor. LAI *et al.* (1992) stabilisierten die β-Modifikation des C₂S ebenfalls durch die Zugabe von Al₂O₃. SMITH *et al.* (1961) hingegen konnten keinen stabilisierenden Effekt durch die Zugabe Al₂O₃ feststellen. In ihren Untersuchungen kam es zur Umwandlung in die γ-Modifikation während des Abkühlprozesses von 1400°C auf Raumtemperatur. SCHWIETE *et al.* (1986) konnten ebenfalls keinen stabilisierenden Effekt von Aluminium auf die β-Modifikation feststellen. FUKUDA & ITO (1999) stellten C₂S mit Al₂O₃ in Kombination mit Na₂O und Fe₂O₃ bei 1500°C her und konnten in allen Proben die β-Modifikation stabilisieren.

Ergebnisse:

Die hier durchgeführten Syntheseveruche erfolgten anhand folgender Einwaage:

$\text{Ca}_2\text{Si}_{1-2x}\text{Al}_{2x}\text{O}_{4-x}\square_x$ (vergleichbar mit CUESTA *et al.*, 2014). Durch den Einbau von Aluminium nimmt mit steigender Al₂O₃-Konzentration der Gehalt der α'_H-Modifikation zu und der β-Modifikation ab. Ab 7 Gew.-% Al₂O₃ tritt die Nebenphase C₃A auf (Abbildung 26). In der Probe 7Al sind daher 3,9 % Al₂O₃ im C₂S eingebaut (Erklärung der Rechnung siehe unten). Vermutlich liegt die Verbindung C₃A bereits bei der Zugabe von 5 Gew.-% Al₂O₃ röntgenamorph vor da in allen Proben ein röntgenamorpher Anteil mit bis zu 23(1) Gew.-% festgestellt

werden konnte.

HTK-XRD-Aufnahmen der Proben 1Al, 5Al und 10Al (hergestellt bei 800°C für 2 h) zeigen, dass es in allen drei Proben zu einer Rückumwandlung in die β -Modifikation während der Abkühlung kommt (Anhang Abbildung 98). Während des Aufheizens ist die β -Modifikation am längsten existent in der Probe 1Al. Die Nebenphase C_3A konnte in den Proben 5Al ab 1100°C und in der Probe 10Al zu Versuchsbeginn detektiert werden, was auf einen limitierten Einbau von Aluminium im C_2S hindeutet.

Erklärung zur Berechnung des Al_2O_3 -Anteils im C_3A bzw. C_2S in der Probe 7Al:

$$\frac{M(Al_2O_3) \left[\frac{g}{mol} \right]}{M(C_3A) \left[\frac{g}{mol} \right]} = \frac{101,961 \text{ g/mol}}{270,192 \text{ g/mol}} * 100\% = 37,74\% Al_2O_3$$

$$\frac{8,3\%}{100\%} * 37,74\% = 3,1\% Al_2O_3 - 7\% Al_2O_3 = 3,87\% Al_2O_3$$

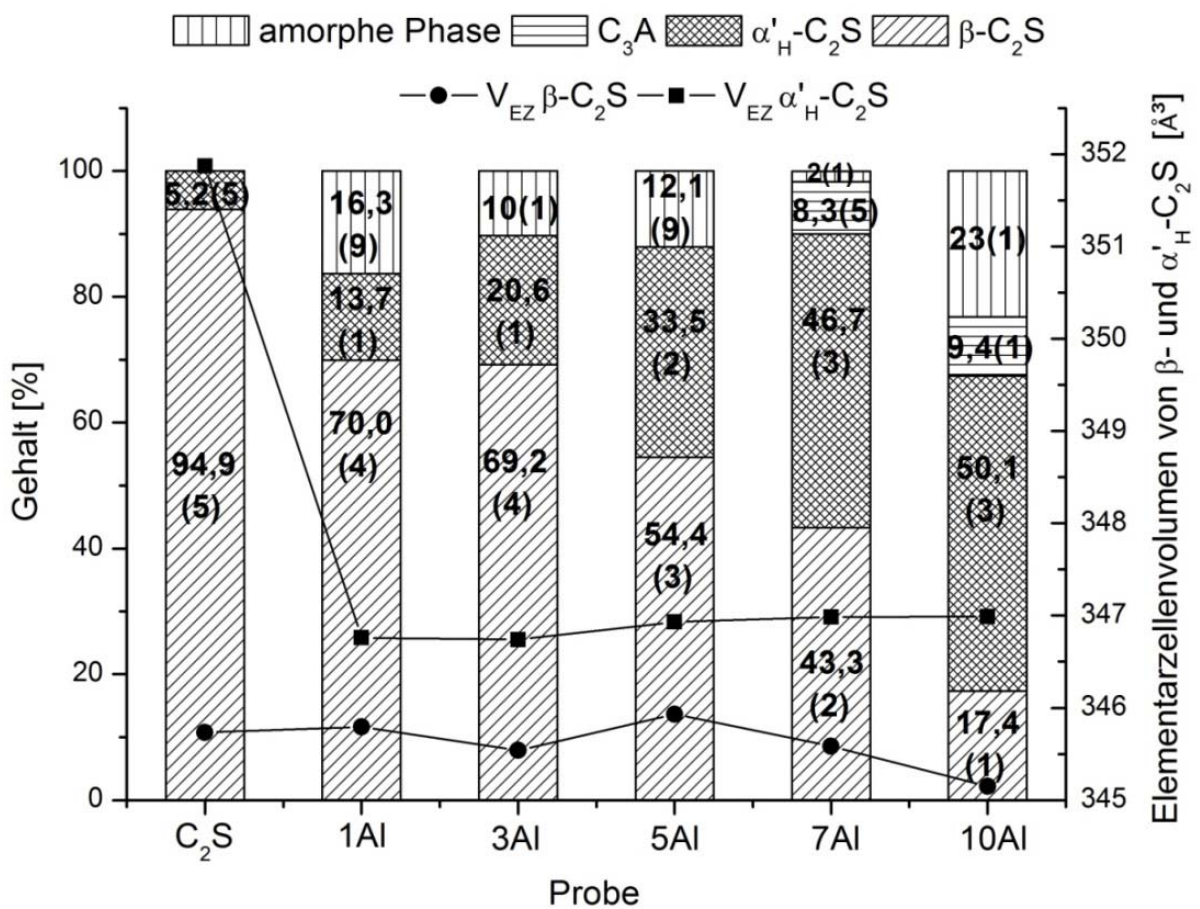


Abbildung 26: Quantitative Analyse der C_2S -Proben mit unterschiedlichen Gehalten an Aluminium; rechte y-Achse Elementarzellenvolumen von β - und α'_H-C_2S

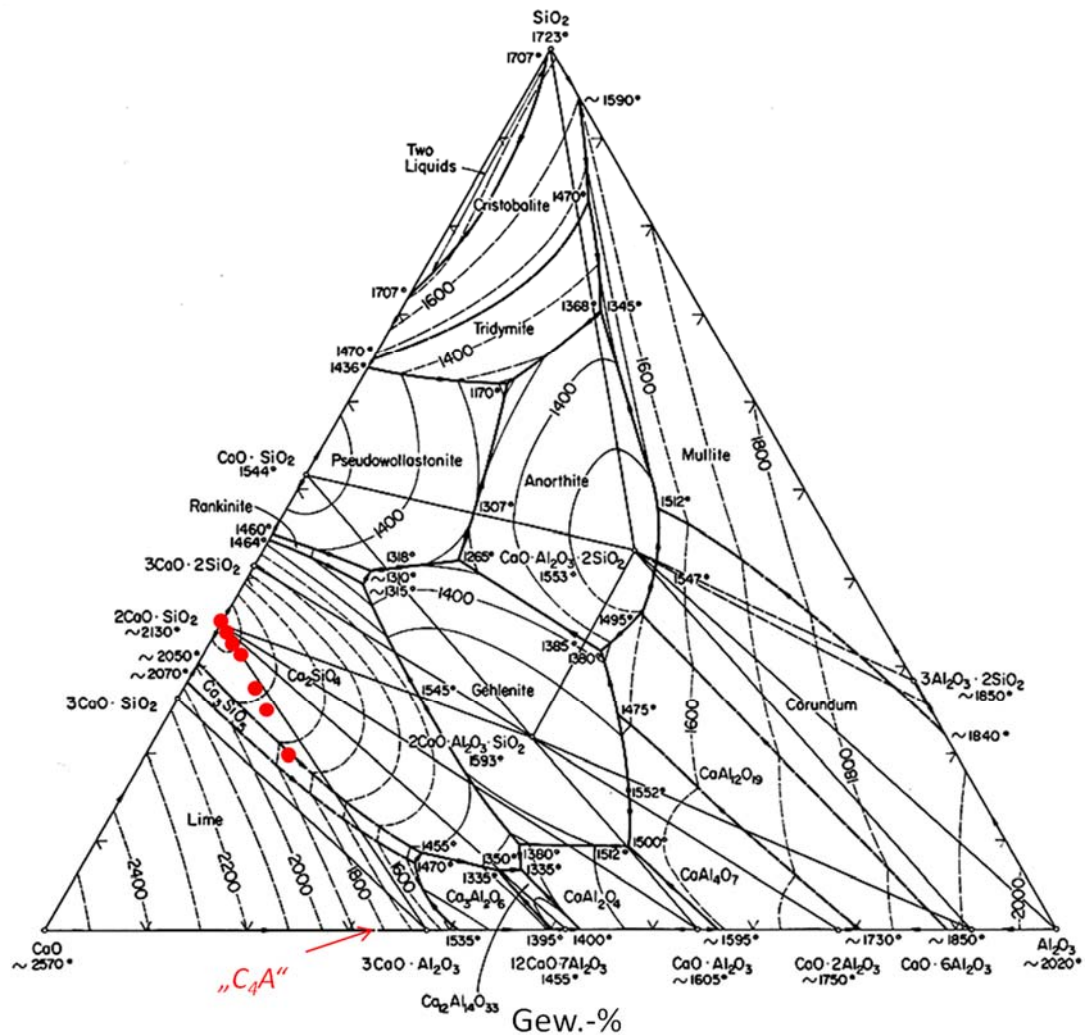


Abbildung 27: Ternäres Diagramm CaO-Al₂O₃-SiO₂ nach OSBORN & MUAN (1960); rote Punkte entsprechen der theoretischen Zusammensetzung der eigenen Synthesen; das theoretische Endglied der Synthesereihe wäre „C₄A“

5.3.2.2. Eisen (Fe³⁺)

Literaturüberblick:

BURDICK (1940) berichtet von der Einbaugrenze von 0,5 Gew.-% Eisenoxid im C₂S. NEWMAN & WELLS (1946) hingegen berichten von einer maximalen Löslichkeit von 1 Gew.-% Fe₂O₃ im Gitter des C₂S. SCHWIETE *et al.* (1968) und SMITH *et al.* (1961) konnten keinen stabilisierenden Effekt von FeO oder Fe₂O₃ auf die β-Modifikation feststellen. FUKUDA *et al.* (1996b) und FUKUDA & ITO (1999) stabilisierten β-C₂S mit geringen Mengen an Fe₂O₃ in Kombination mit Na₂O, Al₂O₃. KIM & HONG (2004) stabilisierten die β-Modifikation bei 1000°C durch die Zugabe von 2 und 4 Mol-% Fe₂O₃. Eine Erhöhung der Eisenkonzentration und/oder der Temperatur führt zur Bildung der γ-Modifikation. Bei einer Konzentration von 6 Mol-% Fe₂O₃ kommt es zur Bildung von der Nebenphase CaFe₂O₄.

Ergebnisse:

Die Ergebnisse der C_2S -Synthesen mit verschiedenen Gehalten an Eisen zeigen, dass bei einer Konzentration von 1 Gew.-% Fe_2O_3 die β - und α'_H -Modifikation des C_2S neben Freikalk vorliegen. Ab 3 Gew.-% Fe_2O_3 treten CS (Wollastonit; ICDD 76-0925) und C_2F (Srebrodolskit; ICDD 71-2264) als Nebenphasen mit auf (Abbildung 28). Eine Erhöhung des Eisengehalts führt nicht zur vermehrten Bildung der α'_H -Modifikation. Die Substitution von Silizium durch Eisen hat somit keine stabilisierende Wirkung auf diese Hochtemperaturmodifikation; da bereits bei niedrigen Eisenkonzentrationen die Verbindung C_2F , welches das Endglied der Reihe $C_2S - C_2F$ darstellt (Abbildung 29), auftritt.

KIM & HONG (2004) berichten von dem Auftreten der Verbindung CF während der Substitution von Fe^{3+} mit Silizium. Diese Verbindung konnte hier nicht nachgewiesen werden. Die XRD-Aufnahmen der Syntheseprodukte sind im Anhang in Abbildung 96 dargestellt.

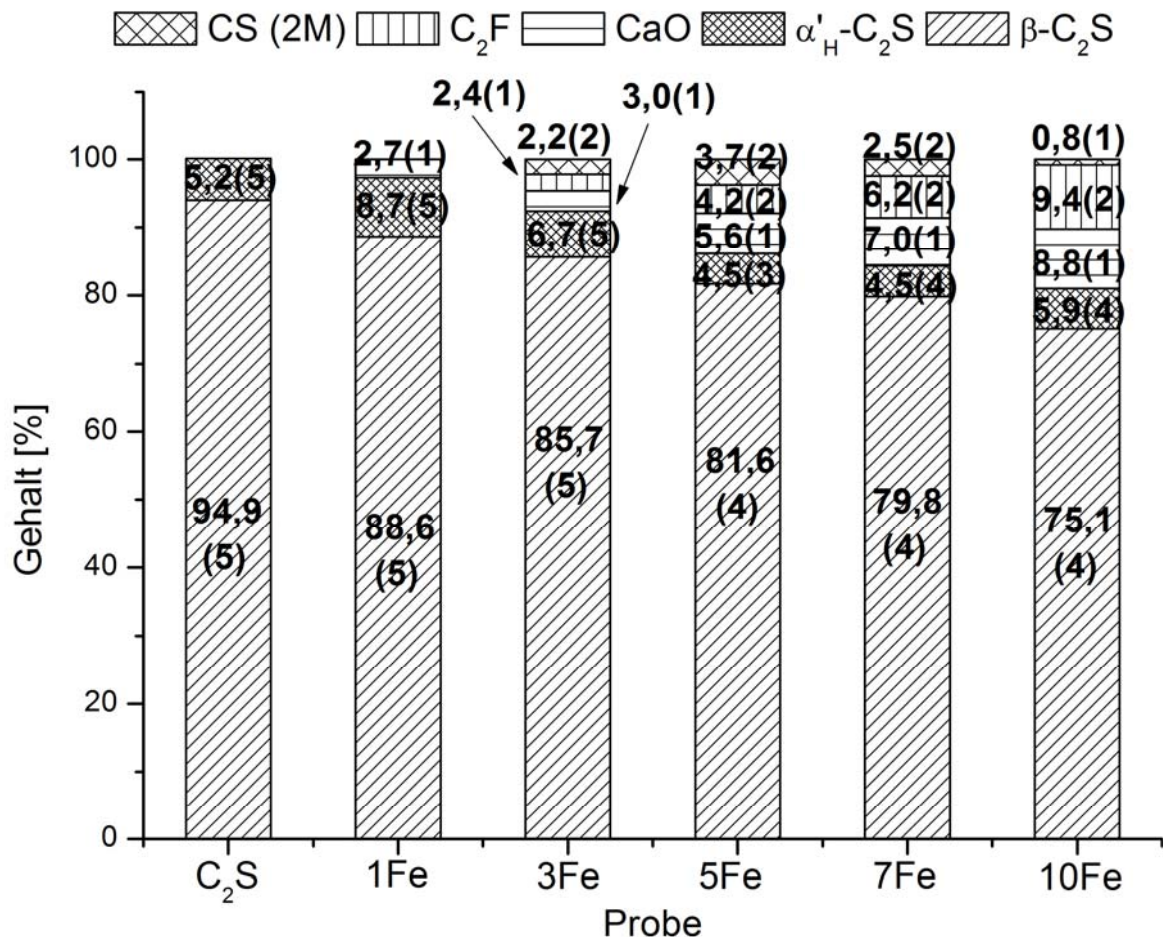


Abbildung 28: Quantitative Analyse der C_2S -Proben mit unterschiedlichen Gehalten an Eisen

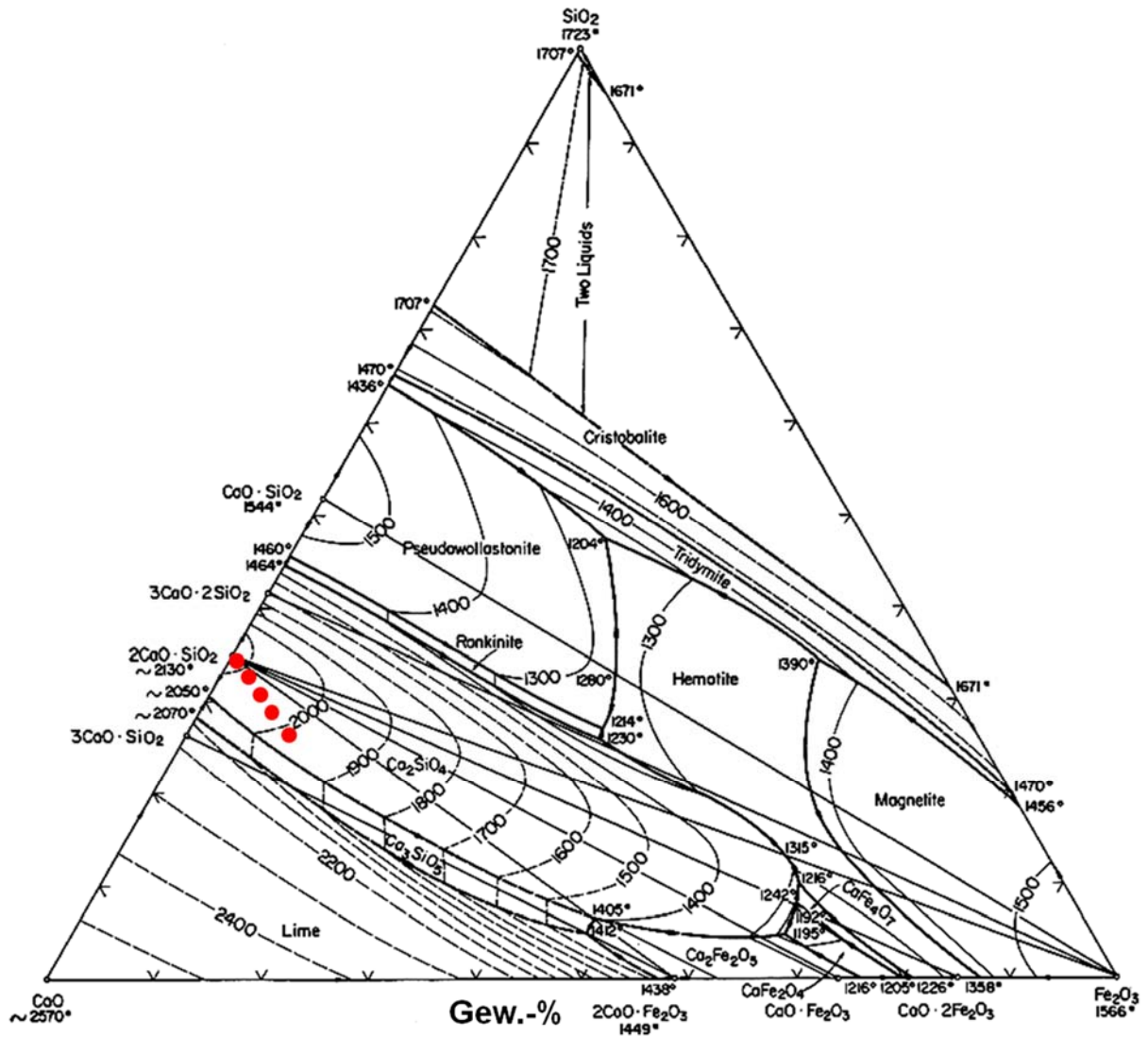


Abbildung 29: Ternäres Diagramm $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nach OSBORN & MUAN (1960) rote Punkte entsprechen der theoretischen Zusammensetzung der eigenen Synthesen

5.3.2.3. Schwefel (S^{6+})

Literaturüberblick:

MORSLI *et al.* (2007) berichten, dass eine Stabilisierung der α -Modifikation mit SO_3 nicht möglich ist. Nach MARCHI *et al.* (2014) wird die Bildung von β - C_2S begünstigt, wenn der SO_3 -Gehalt erhöht wird. Als Einbaugrenze für SO_3 im Belit geben STANĚK & Sulovský (2012) 4,4 Gew.-% an. STANEK *et al.* (2011) berichten, dass SO_3 im Belit einen signifikanten Einfluss auf die hydraulische Reaktivität hat. Das Volumen der Elementarzelle von Belit nimmt zu, wenn SO_3 anwesend ist [MORSLI *et al.*, 2007]. ZHAO *et al.* (2013) synthetisierten C_2S mit verschiedenen SO_3 -Gehalten und stellten fest, dass der Gehalt an Freikalk im Syntheseprodukt bis zu einer Konzentration von 2 Gew.-% SO_3 abnimmt; bei höheren SO_3 -Konzentration (4 Gew.-% SO_3) steigt der Freikalkgehalt auf $\sim 0,8$ Gew.-% an.

Ergebnisse:

Das Ergebnis der Quantifizierung bestätigt, dass SO_3 auch mittels der Pechini-Synthese keine stabilisierende Wirkung auf die Hochtemperaturmodifikation $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ hat. Die Zugabe von SO_3 führt zur Bildung von CaO und Anhydrit (Abbildung 30). Die XRD-Aufnahmen der Syntheseprodukte sind im Anhang in Abbildung 100 dargestellt. Es konnte eine geringfügige Abnahme des Elementarzellenvolumens von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ festgestellt werden, was den Angaben von MORSLI *et al.* (2007), bezogen auf $\beta\text{-C}_2\text{S}$, widerspricht. Eine mögliche Ursache der Abnahme könnte der kleinere Ionenradius von Schwefel verglichen mit Silizium sein.

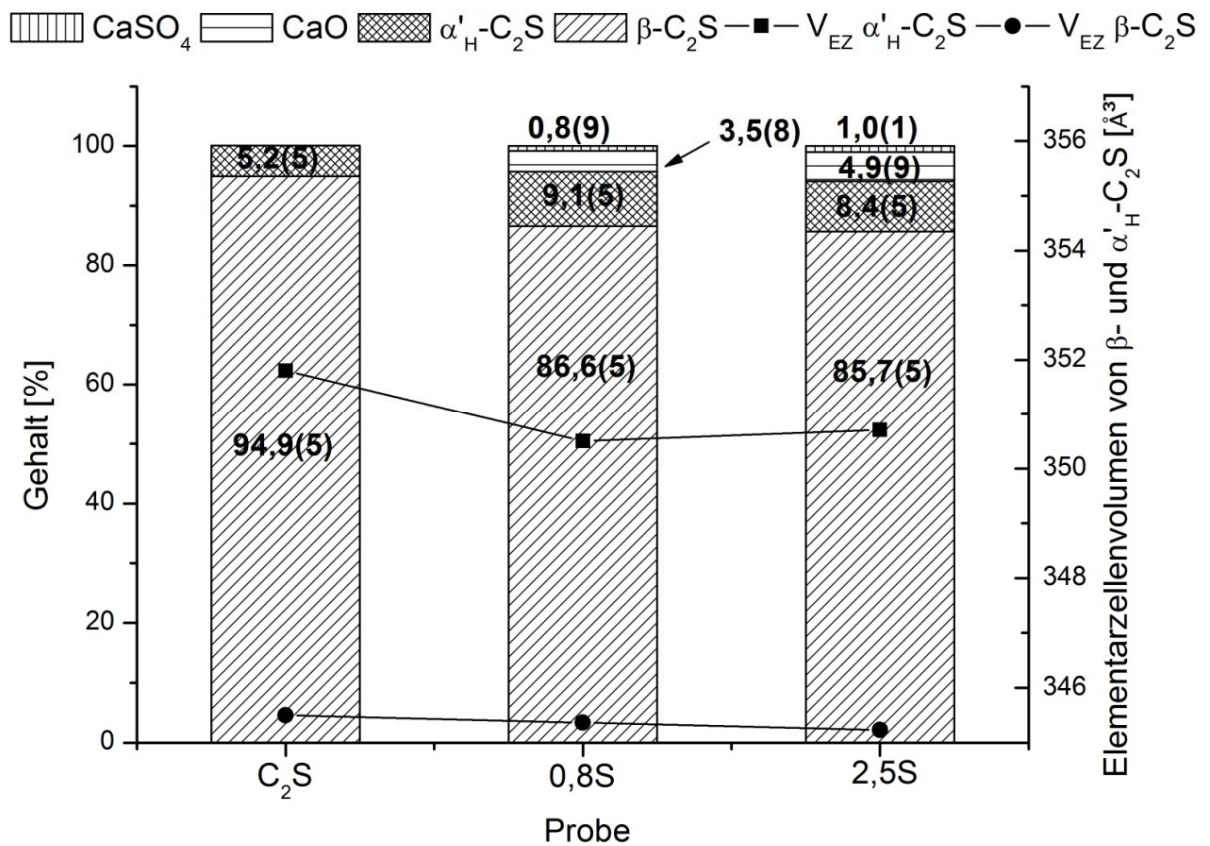


Abbildung 30: Quantitative Analyse der C_2S -Proben mit unterschiedlichen Gehalten an Schwefel; rechte y-Achse Elementarzellenvolumen von β - und $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$

5.3.3. Gekoppelte Substitution

Die gekoppelte Substitution von Silizium und Calcium durch fremde Elemente erfolgte nach folgender Formel:

- $(Ca_{2-x}K_x)(Si_{1-x}Al_x)O_{4-x}\square_x$
- $(Ca_{2-x}Na_x)(Si_{1-x}Fe_x)O_{4-x}\square_x$
- $(Ca_{2-x}Na_x)(Si_{1-x}Al_x)O_{4-x}\square_x$
- $(Ca_{2-x}Mg_x)(Si_{1-x}Al_x)O_{4-x}\square_x$
- $(Ca_{2-x}Sr_x)(Si_{1-x}Al_x)O_{4-x}\square_x$
- $(Ca)_2(Si_{1-(x+y)}Al_xS_y)O_{4-x}\square_x$

Die Auswahl der Fremdelemente für die gekoppelte Substitution erfolgte anhand der in der Literatur vorhandenen Daten und den in natürlichen Rohstoffen vorkommenden Verunreinigungen; wie z.B. dem Kalkstein. Im Kalkstein können nach RAMEZANIANPOUR (2014) folgende Oxide als Verunreinigungen auftreten: Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , K_2O , SO_3 und Na_2O .

5.3.3.1. Aluminium (Al^{3+}) und Kalium (K^+)

Durch den Einbau von Aluminium und Kalium für Silizium und Calcium, kann die Hochtemperaturmodifikation des Dicalciumsilikats α'_H-C_2S stabilisiert werden (Abbildung 31). Die Einwaage erfolgte nach $(Ca_{2-x}K_x)(Si_{1-x}Al_x)O_{4-x}\square_x$, so dass die Elektroneutralität durch die Bildung von Sauerstoffvakanzan gewährleistet wird [BELYAKO, 1999]. Im Vergleich zu den Substitutionsprozessen mit nur einem Fremdion (Aluminium oder Kalium), ist die gekoppelte Substitution bezüglich der Bildung von α'_H-C_2S am erfolgreichsten (Abbildung 32). Als Nebenphasen treten C_3A und in geringen Mengen K_2CO_3 auf.

Um den Kaliumgehalt in den Syntheseprodukten zu verifizieren, wurden RFA Messungen durchgeführt (Tabelle 8). Trotz einer Sintertemperatur von $800^\circ C$ für 2 h konnte kein Abdampfen des Kaliums festgestellt werden.

Tabelle 8: Ergebnis der RFA-Analyse der Syntheseprodukte; Oxide in Gew.-%

Probe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O
C ₂ S	65,12	34,88		
1AlK	64,16	33,88	1,0	1,0
5AlK	60,35	29,03	5,0	5,01
10AlK	55,0	25,3	10,2	9,39

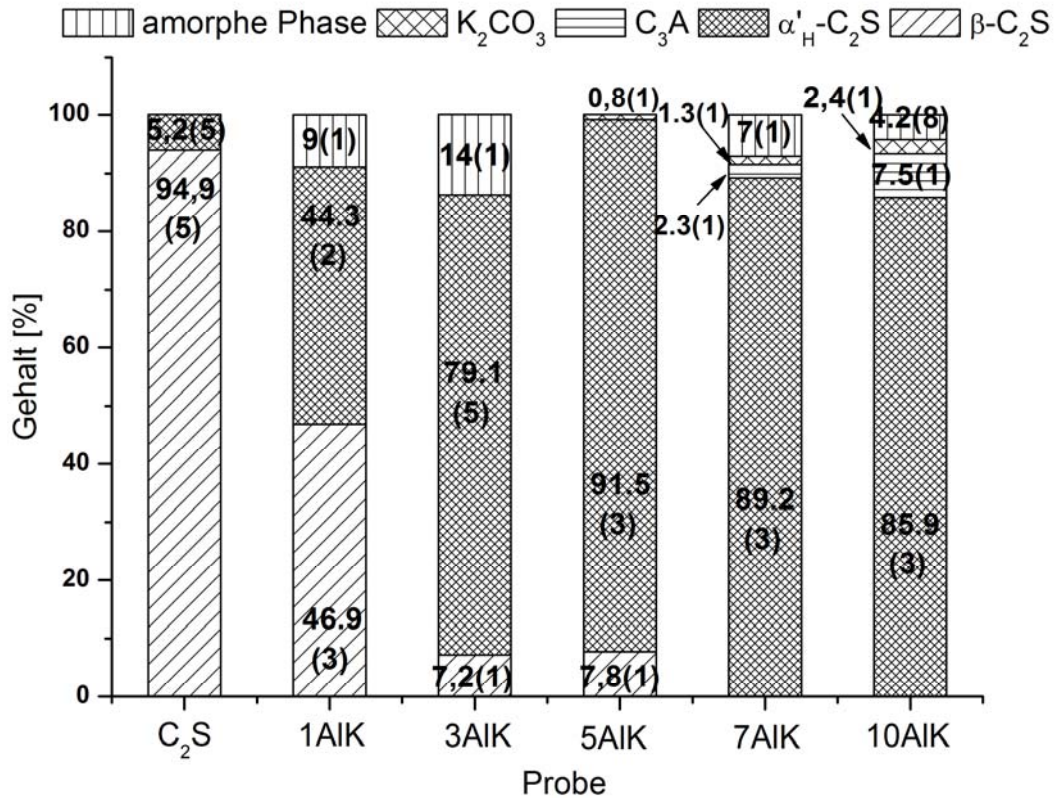


Abbildung 31: Quantitative Analyse der C₂S-Proben mit unterschiedlichen Gehalten an Aluminium und Kalium

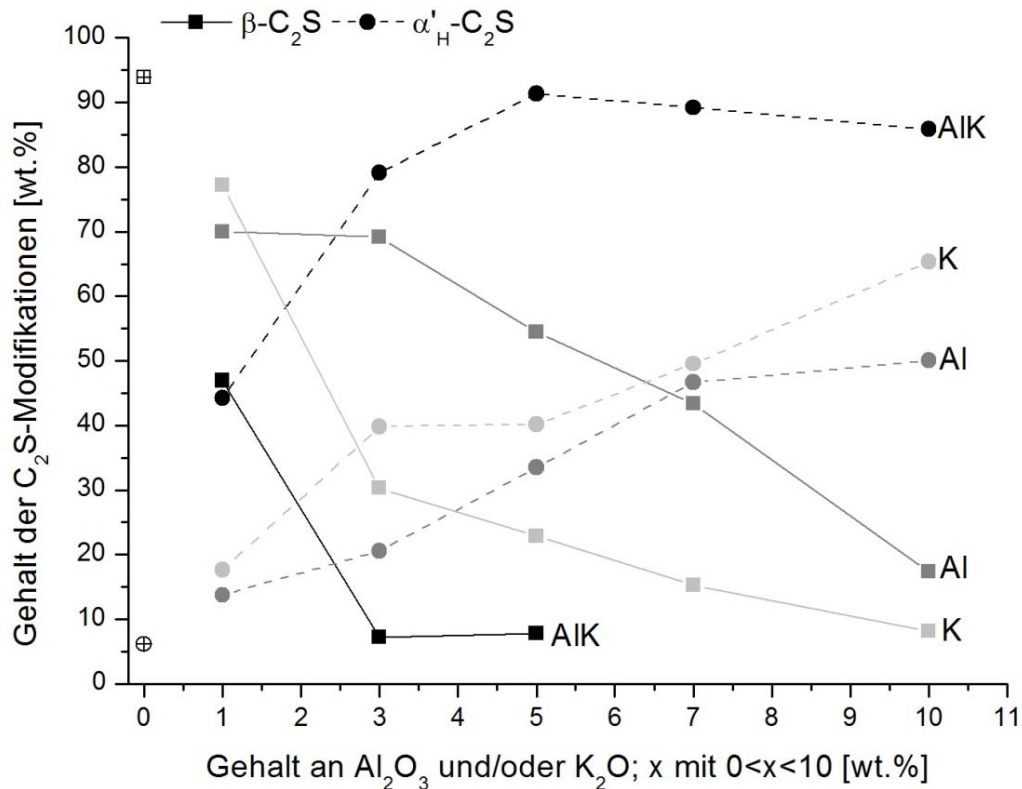


Abbildung 32: Vergleich der Bildung der C₂S-Modifikationen in Abhängigkeit vom Fremdionengehalt; schwarz = Al₂O₃ und K₂O, dunkelgrau = Al₂O₃ und hellgrau = K₂O

Die Verfeinerungen der Gitterparameter der Verbindungen des α'_H - und β -C₂S ergaben, dass mit zunehmendem Gehalt an Al₂O₃ und K₂O das Elementarzellenvolumen von α'_H -C₂S zunimmt, hingegen das Elementarzellenvolumen von β -C₂S abnimmt (Abbildung 33), was auf einen bevorzugten Einbau der Fremdoxide in α'_H -C₂S hindeutet. Vergleicht man das Ergebnis mit der reinen Substitution durch Aluminium, kann festgestellt werden, dass sich die gekoppelte Substitution stärker auf das Volumen der Elementarzelle von α'_H -C₂S auswirkt als die Substitution nur mit Al₂O₃ (Abbildung 33).

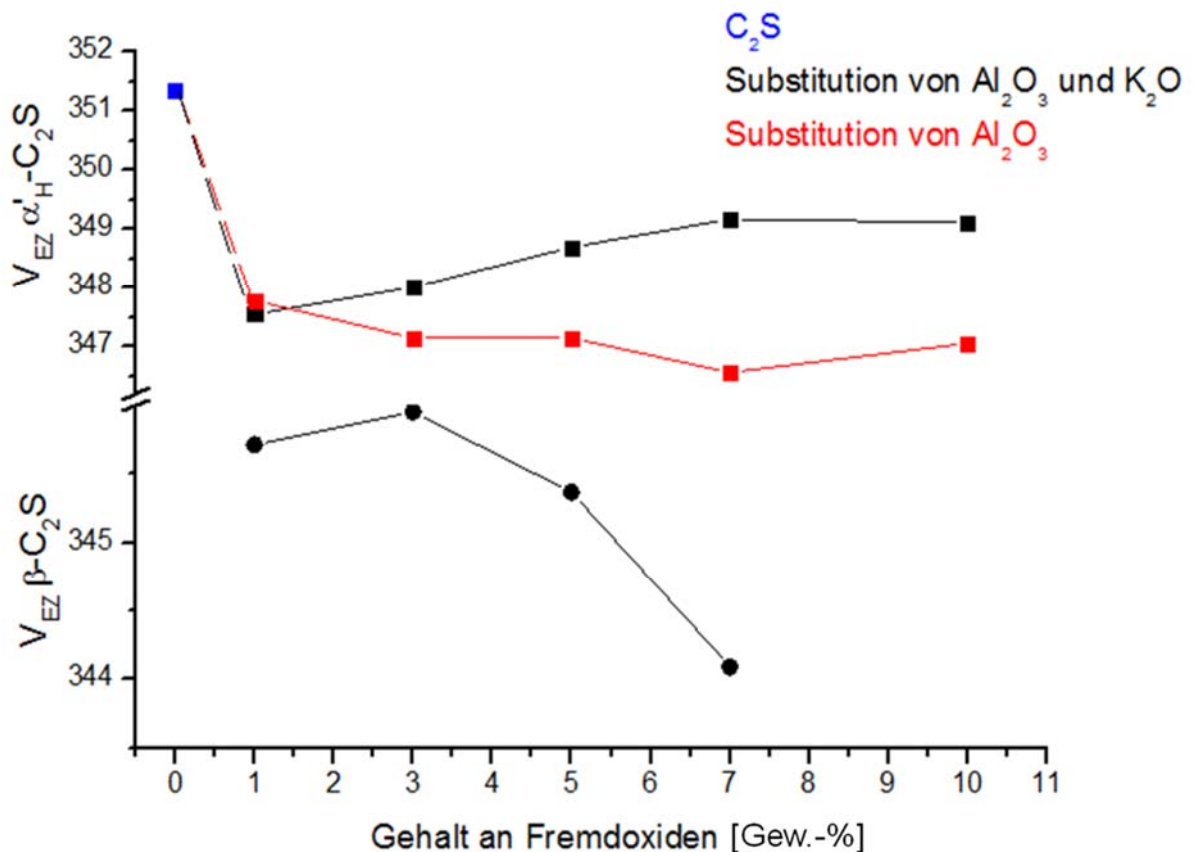


Abbildung 33: Elementarzellenvolumina von α'_H - und β -C₂S; schwarz = gekoppelte Substitution von Al₂O₃ und K₂O; rot = Substitution mit Al₂O₃; Punkt = β -C₂S; Viereck = α'_H -C₂S

BET-Untersuchungen der Proben zeigen, dass es zur Abnahme der Dichte und der spezifischen Oberfläche, mit steigendem Fremdionengehalt kommt. Zusätzlich wurde die theoretische Röntgengichte anhand der theoretischen Zusammensetzung berechnet. Die Abweichung von der berechneten zur gemessenen Röntgengichte, resultiert daher, dass im Syntheseprodukt mehr Fehlstellen vorhanden sind (Abbildung 34).

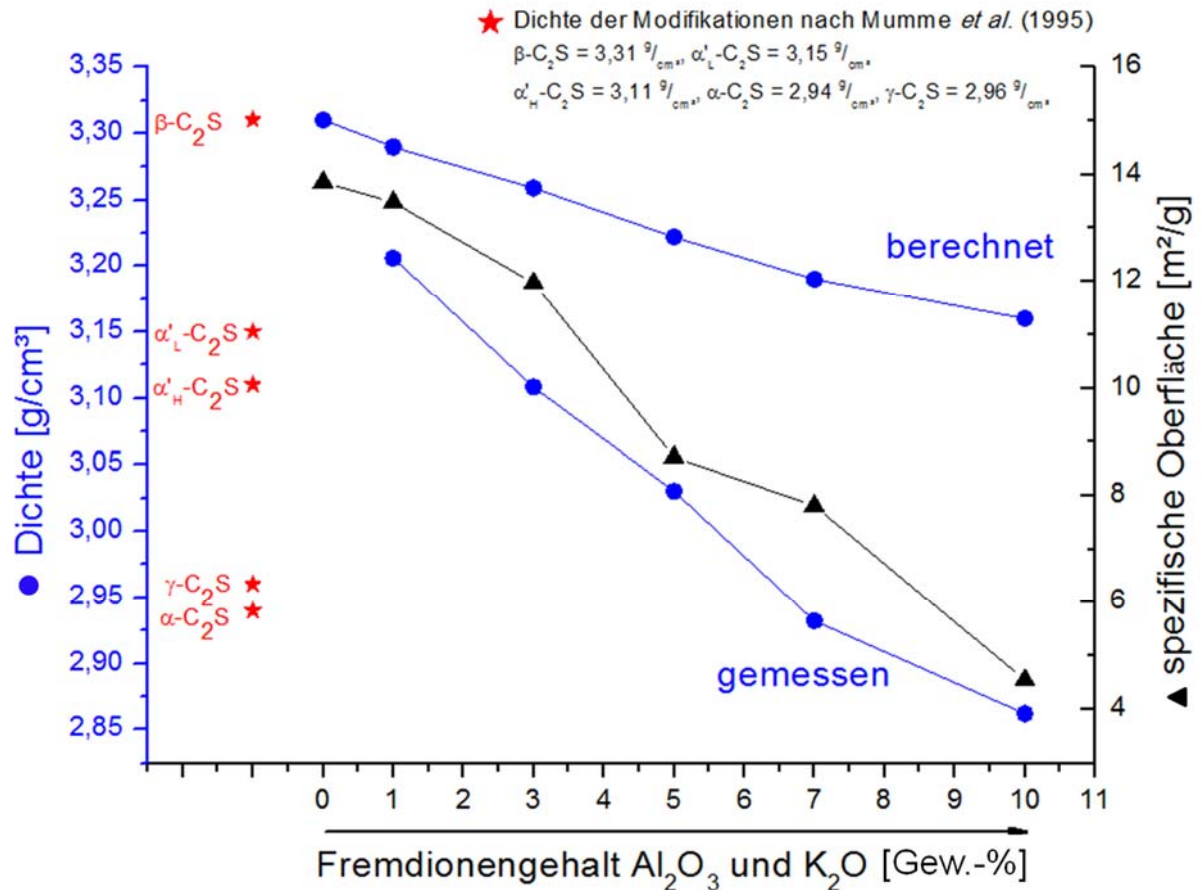


Abbildung 34: Abhängigkeit der Dichte und der spezifischen Oberfläche der Syntheseprodukte von C_2S mit verschiedenen Konzentrationen an Al_2O_3 und K_2O

Raman Untersuchungen der Proben C_2S , 1AIK, 3AIK, 5AIK, 7AIK und 10AIK zeigen, dass die Intensitäten der Banden im Bereich von 830 cm^{-1} bis 870 cm^{-1} (charakteristische Banden des $\beta\text{-C}_2\text{S}$; symmetrische Streckschwingung von Si-O in isolierten Si-Tetraedern) mit zunehmendem Anteil an Fremdionen abnehmen (Abbildung 35), was auf eine Abnahme der β -Modifikation hindeutet. Röntgenographische Untersuchungen bestätigen dies. In Tabelle 9 sind die detektierten Banden in Abhängigkeit der Fremdionenkonzentration aufgenommen dargestellt. Nach REMY *et al.* (1997) weist die α' - C_2S Modifikation, die mit BaO und B_2O_3 stabilisiert ist, eine Bande bei 966 cm^{-1} bzw. 965 cm^{-1} (Tabelle 10) auf. Dies kann in den eigenen Untersuchungen bestätigt werden, da die Bande bei 975 cm^{-1} (zu $\beta\text{-C}_2\text{S}$ gehörend) mit steigendem Fremdionengehalt abnimmt und ab 7 Gew.-% Fremdoxidgehalt eine Bande bei 966 cm^{-1} bzw. 965 cm^{-1} auftritt (Tabelle 9); diese Banden sind somit ein Indiz für $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$.

Da die Bande bei ca. 1102 cm^{-1} bzw. 1101 cm^{-1} keiner Carbonatverbindung oder einer anderen Verbindung zugeordnet werden konnte, ist eine Zugehörigkeit zur α'_H -Modifikation des C_2S zu vermuten.

FUJIMORI *et al.* (2002) nahmen Ramanspektren in Abhängigkeit von der Temperatur auf. Sie zeigten, dass die Ramanspektren von α'_L -, α'_H - und $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ sehr ähnlich sind und sich nur durch

das Auftreten weniger unterschiedlicher Banden, resultierend aus unterschiedlichen Orientierungen der SiO_4 -Tetraeder und kleinen Bewegungen der Ca-Ionen, unterscheiden lassen. Sie stellten fest, dass es mit zunehmender Temperatur zu einer Verbreiterung der Banden kommt. In diesen Untersuchungen konnte ebenfalls eine Verbreiterung der Banden mit steigendem Anteil an Fremdionen festgestellt werden. Analoge Ergebnisse wurden von CONJEAUD & BOYER (1980) bei Alit festgestellt. Sie erklärten die Verbreiterung der Banden durch die Verzerrung des Gitters. PUERTAS & TRIVINO (1985) untersuchten die Polymorphe des C_2S mit Hilfe der IR-Spektroskopie und geben an, dass es zu einer Abnahme der Intensität der Banden kommt, wenn es zu einer Symmetrieerhöhung der Elementarzelle von monoklin zu orthorhombisch kommt.

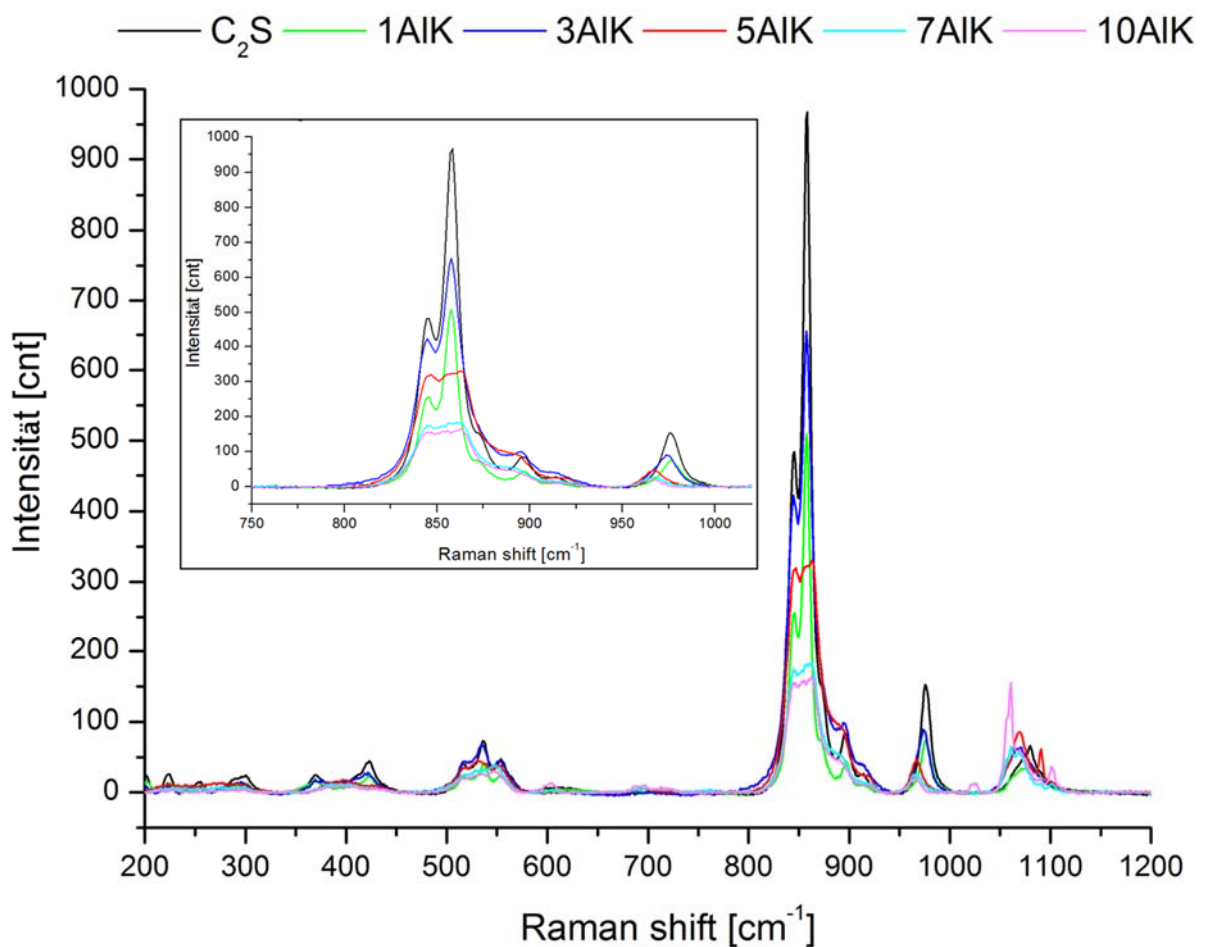


Abbildung 35: Vergleich der Raman Spektren in Abhängigkeit vom Fremdionengehalt; alle Aufnahmen (außer C_2S ohne Fremdionen) wurden mit 100-facher Vergrößerung aufgenommen; Darstellung im Bereich von 200 cm^{-1} bis 1200 cm^{-1} ; zusätzliche Detailabbildung im Bereich von 750 cm^{-1} bis 1050 cm^{-1} (charakteristische Banden des C_2S)

Tabelle 9: Beobachtete Banden in cm^{-1} bei den C_2S -Proben mit einer gekoppelten Substitution von Aluminium und Kalium; s = stark; ms = mittel stark; w = schwach

C_2S		1AlK		3AlK		5AlK		7AlK		10AlK	
						179	w	178	w	179	w
205	ms	202	ms	201	ms						
224	ms	225	ms	222	ms	223	w	220	w	227	w
240	w	244	w	247							
253	w	255	w								
						268	w	275	w	276	w
290	w	289	w	291	w			293	w		
301	w	300	w								
370	ms	368	ms	369	ms						
						397	ms	394	w	394	w
423	ms	423	ms	422	ms	426	ms	430	w	425	w
517	s	517	s	518	ms	518	ms	518	ms	515	ms
537	s	537	s	534	ms	531	ms	528	ms	534	ms
554	s	555	s	553	ms	551	ms	547	ms	547	ms
614	w							604	w	604	ms
										687	w
						695	w	701	w	697	w
										713	w
								761	w		
845	s	845	s	845	s	847	s	845	s	845	s
858	s	858	s	858	s	856	s	857	s	853	s
872	w	872	w					863	s	863	s
						883	s	890	w	891	w
896	ms	897	ms	895	w	892	w				
914	w	915	w	914	w	920	w	922	w	921	w
								966	ms	965	ms
975	s	977	ms	974	ms	976	ms				
										1022	w
										1025	w
								1056	ms	1056	s
								1061	ms	1061	s
				1069	ms	1069	ms	1069	ms	1070	s
1079	ms	1077	w								
						1091	ms	1090	w	1090	ms
								1102	w	1101	ms

In der Abbildung 36 sind die Banden der ν_4 -Schwingung von Calcium- sowie Kaliumcarbonate ersichtlich. Die Banden bei 687 cm^{-1} und 697 cm^{-1} sowie bei 1025 cm^{-1} und bei 1061 cm^{-1} sind dem K_2CO_3 zuzuordnen; die Banden bei 713 cm^{-1} und bei 1080 cm^{-1} sind dem Calcit zuzuordnen. Die Banden bei 1091 cm^{-1} und 1069 cm^{-1} könnten dem Vaterit zugewiesen werden. Die Bande bei 1101 cm^{-1} konnte keiner Carbonatverbindung oder einer anderen Verbindung zugeordnet werden. Es könnte sich daher hierbei auch um eine Bande von $\alpha'_\text{H-C}_2\text{S}$ handeln. Da röntgendiffraktometrisch keine Modifikation von CaCO_3 oder K_2CO_3 nachgewiesen werden

konnte, könnte es sich um einen amorphen Überzug von Calcium- oder Kaliumcarbonat handeln.

Tabelle 10: Beobachtete Banden in cm^{-1} von α' - C_2S nach REMY et al. (1997); s = stark

stabilisiert mit BaO	stabilisiert mit B_2O_3
966	965
892	909
855 (s)	853 (s)
533	531
396	394
269	265
211	
174	

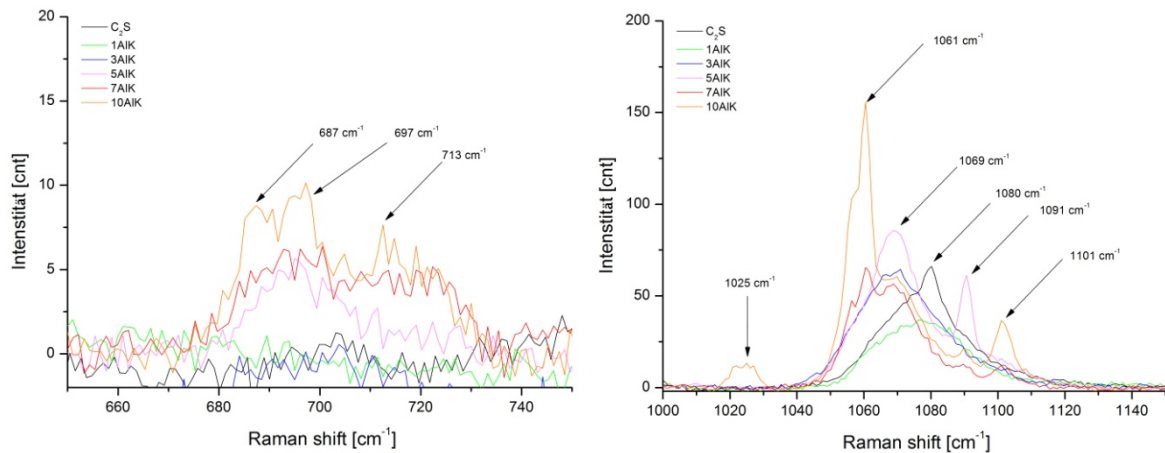


Abbildung 36: Raman Banden der Carbonate; der ν_1 -Schwingung (rechts); ν_4 -Schwingung (links); alle Aufnahmen (außer C_2S ohne Fremdionen) wurden mit 100-facher Vergrößerung aufgenommen

Zudem konnten bei Wellenzahlen $>3000 \text{ cm}^{-1}$ die Bande von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bei 3618 cm^{-1} , die die symmetrische O-H-Streckschwingung repräsentiert und Banden bei 3643 cm^{-1} und 3548 bzw. 3549 cm^{-1} , die auf ein Gemisch von Mono- und Halbcarbonat hindeuten, detektiert werden. Die charakteristischen $\nu_1[\text{CO}_3^{2-}]$ -Schwingungen, die ihre Bande bei 1067 cm^{-1} für Monocarbonat und bei 1060 cm^{-1} für Halbcarbonat besitzen, konnten ebenfalls detektiert werden (Tabelle 9). Erklärung hierfür könnte die beginnende Hydratation mit der Feuchtigkeit aus der Luft durch die hohe spezifische Oberfläche des Syntheseprodukts ($4,5 \text{ m}^2/\text{g}$) sein. Auch die detektierte Bande bei 534 cm^{-1} , welche charakteristisch für die $\nu_1[\text{AlO}_4^{5-}]$ -Schwingung ist, weist auf eine Anwesenheit von Mono- und/oder Halbcarbonat hin. Eine Übersicht der detektierten Ramanbanden und die Zuordnung zu den jeweiligen Verbindungen ist im Anhang in Tabelle 15 gegeben.

5.3.3.2. Eisen (Fe^{3+}) und Kalium (K^+)

Die XRD-Aufnahmen der Syntheseprodukte sind im Anhang in Abbildung 101 dargestellt. Anhand der Ergebnisse der Quantifizierung (Abbildung 37) ist erkennbar, dass die gekoppelte Substitution mit Eisen für Silizium und Kalium für Calcium zur Zunahme von $\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$ und zur Abnahme von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ führt. Bei 1 Gew.-% beider Fremdoxide sind geringe Mengen der Nebenphase CaO und CS (2M) detektierbar. Höhere Gehalte (ab 5 Gew.-%) führen zur Bildung der Verbindung KFeO_2 (ICDD 01-083-2153), analog zu dem System $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ mit der Verbindung $\text{Na}_{-1}(\text{FeSi})_{-1}\text{O}_2$. Das Elementarzellenvolumen von $\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$ nimmt mit zunehmenden Fremdionenanteil zu, während das Elementarzellenvolumen von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ zunächst zunimmt, ab 5FeK jedoch wieder abnimmt, was auf den sinkenden Gehalt der β -Modifikation zurückzuführen ist.

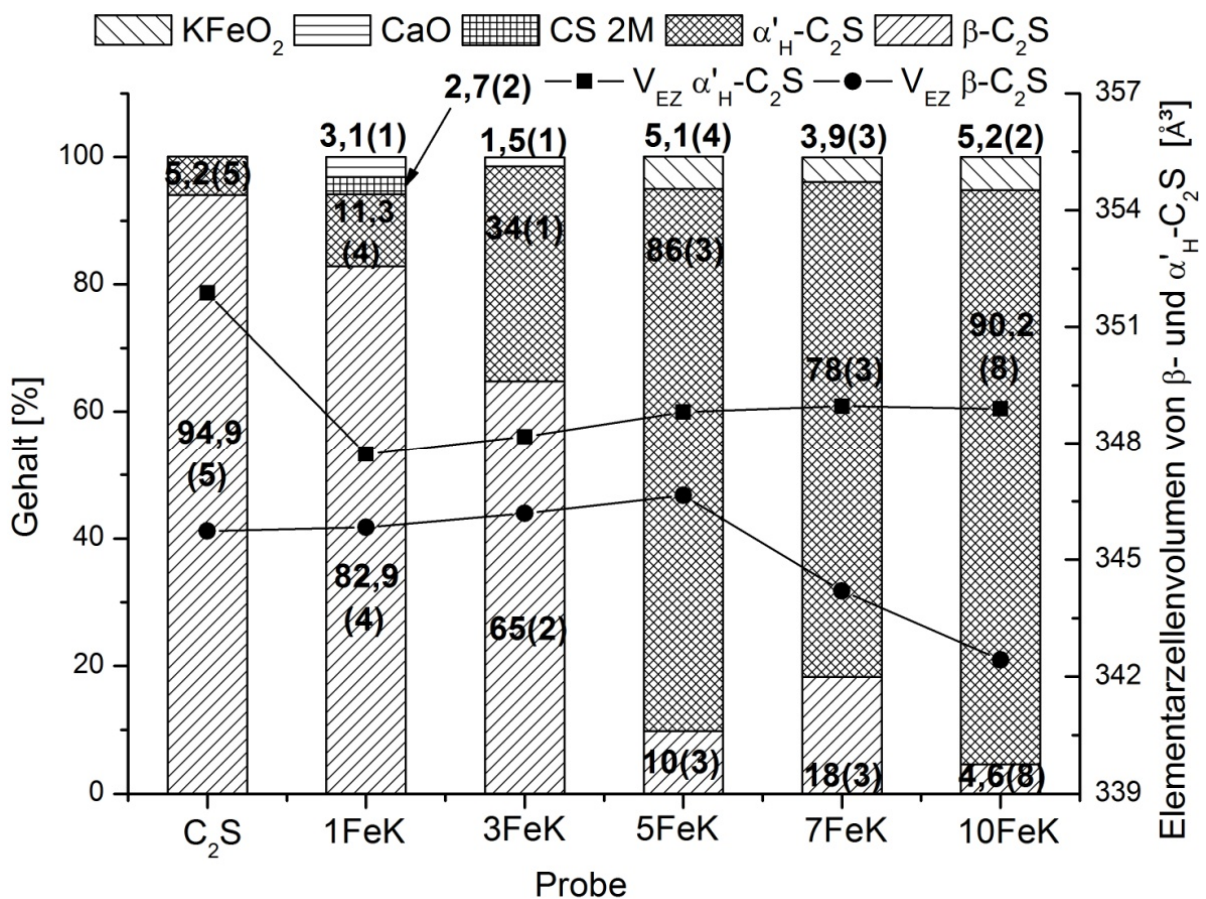


Abbildung 37: Ergebnis der Quantifizierung der mit Eisen und Kalium substituierten C_2S -Synthesen; rechte y-Achse Elementarzellenvolumen von β - und $\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$

5.3.3.3. Eisen (Fe^{3+}) und Natrium (Na^+)

Die gekoppelte Substitution mit Eisen für Silizium und Natrium für Calcium zeigt, dass der Anteil an $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ mit zunehmenden Fremdionenanteil steigt. Bei 1 Gew.-% bei der Fremdoxide entsteht zusätzlich $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ (Combeit), in geringen Mengen auch SiO_2 und CaO . Ab 5 Gew.-% beider Fremdoxide sind nur noch die zwei C_2S -Modifikation neben $\text{Na}_{-1}(\text{Fe},\text{Si})_{-1}\text{O}_2$ (ICDD 01-080-1161), analog dem System mit Fe_2O_3 und K_2O , nachweisbar (Abbildung 38). Analog zu dem System $\text{CaO-Na}_2\text{O-SiO}_2$ entsteht auch hier ab 3 Gew.-% Fremdoxide die Verbindung NC_3S_2 , welches in dem Ergebnis der Quantifizierung nicht mit dargestellt ist, da die Reflexe über einen LeBail-Fit angepasst wurden. Der Gehalt der Phase steigt jedoch mit zunehmendem Na_2O Gehalt. Die XRD-Aufnahmen der Syntheseprodukte sind im Anhang in Abbildung 102 dargestellt. Die Elementarzellvolumina von β - und $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ nehmen mit zunehmendem Fremdionenanteil ab, was darauf hindeutet, dass sich Eisen und Natrium ausschließlich in den Nebenphasen befinden und nicht in das C_2S eingebaut wird.

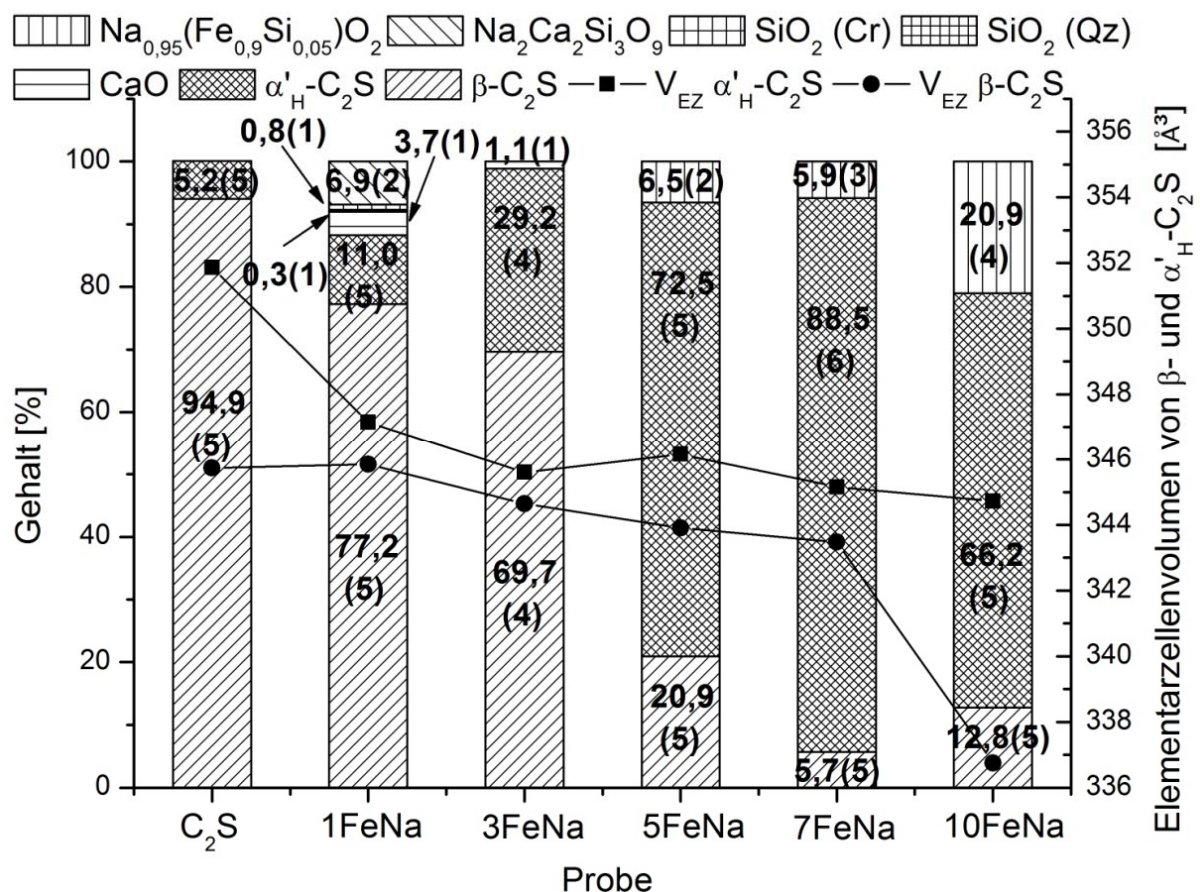


Abbildung 38: Ergebnis der Quantifizierung der mit Eisen und Kalium substituierten C_2S -Synthesen; rechte y-Achse Elementarzellvolumen von β - und $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$; ab 3 Gew.-% entsteht zusätzlich die Verbindung NC_3S_2 , die über einen LeBail-Fit angepasst wurde; $\text{SiO}_2(\text{Cr})$ = Cristobalit; $\text{SiO}_2(\text{Qz})$ = Quarz

5.3.3.4. Aluminium (Al^{3+}) und Natrium (Na^+)

Die gekoppelte Substitution mit Aluminium für Silizium und Natrium für Calcium zeigt, dass es möglich ist die α'_H -Modifikation des C_2S zu stabilisieren (Abbildung 39). Bei 1 Gew.-% beider Fremdoxide entstehen neben CaO geringe Mengen an $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_3\text{O}_9$, analog dem System mit Natrium. Bei 10 Gew.-% beider Fremdoxide entsteht ein Aluminium-Natrium-Silikat $\text{Al}_{1,95}(\text{Na}_{1,95}\text{Si}_{0,05})\text{O}_4$ ($\text{Al}_{-2}(\text{NaSi})_2\text{O}_4$) (ICDD 49-0003); die β -Modifikation ist nicht mehr detektierbar. Die Elementarzellvolumina von β - und α'_H - C_2S nehmen mit zunehmender Fremdionenkonzentration ab, was darauf hindeutet, dass sich Aluminium und Natrium nicht gemeinsam in die Strukturen einbauen lassen; die Anwesenheit von aluminium- und natriumreichen Phase belegen dies. Die XRD-Aufnahmen der Syntheseprodukte sind im Anhang in Abbildung 103 dargestellt.

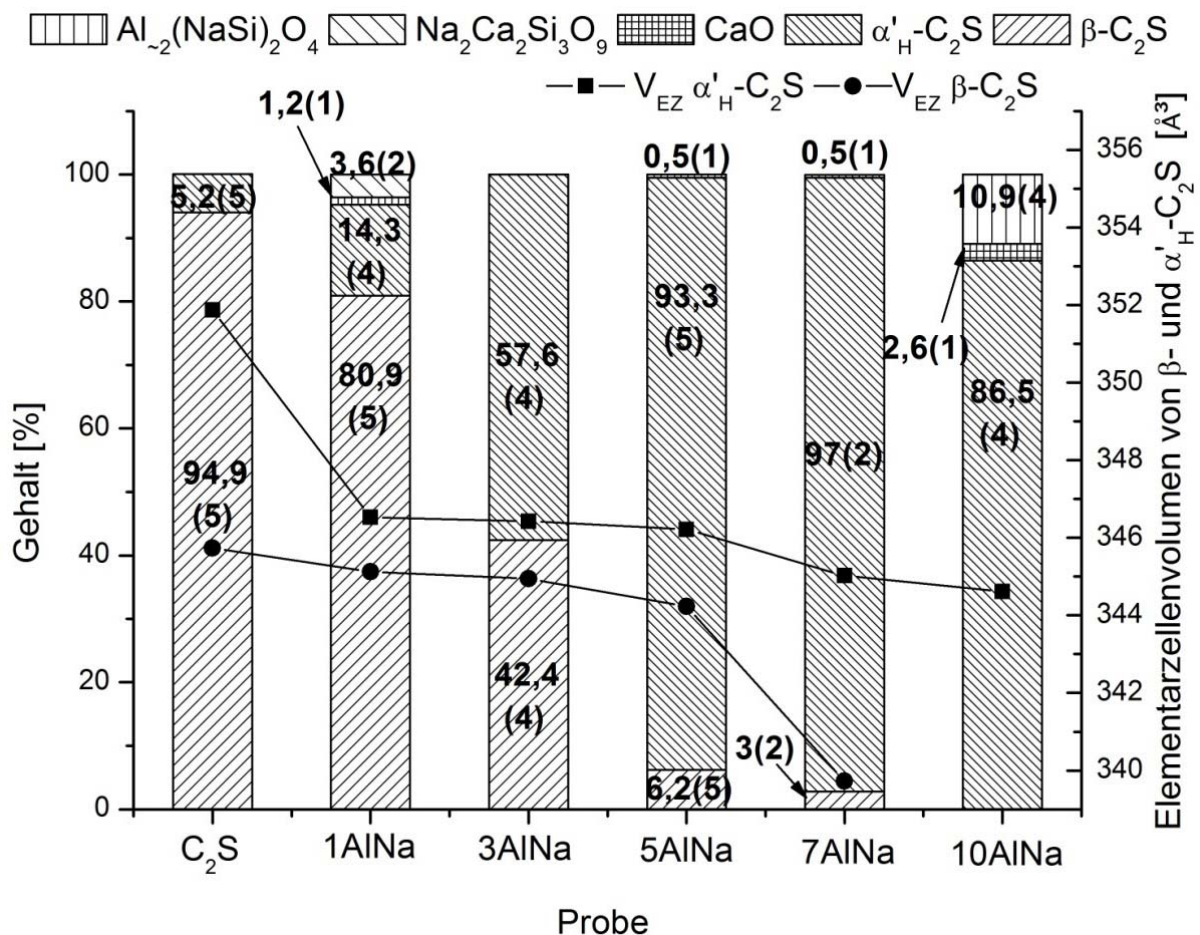


Abbildung 39: Ergebnis der Quantifizierung der mit Aluminium und Natrium substituierten C_2S -Synthesen; rechte y-Achse: Elementarzellvolumen von β - und α'_H - C_2S

5.3.3.5. Aluminium (Al^{3+}) und Magnesium (Mg^{2+})

Die gekoppelte Substitution mit Aluminium für Silizium und Magnesium für Calcium zeigt, dass es möglich ist die Hochtemperaturmodifikation $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ zu stabilisieren (Abbildung 40). In der Probe 3AlMg und 5AlMg konnten die Reflexe der α'_H -Modifikation sowie dem Bredigit zugeordnet werden. Die Anpassung der Reflexlagen und Reflexintensitäten waren jedoch unzureichend. Eine gute Übereinstimmung gelang mit einem LeBail-Fit ausgehend von den Daten aus der ICDD-Karte 32-1053, mit der angegebenen Zusammensetzung von $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$. Das Natrium-Calcium-Phosphat-Silikat besitzt ein orthorhombisches Kristallsystem mit der Raumgruppe Pmcn und dem Gitterparameter $a = 5,467 \text{ \AA}$; $b = 9,257 \text{ \AA}$ und $c = 6,795 \text{ \AA}$ und ist damit der Struktur des $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ sehr ähnlich. Bezogen auf diese Proben ist Magnesium anstelle von Natrium und Aluminium anstatt Phosphor nach $\text{Mg}_2\text{Ca}_4(\text{AlO}_4)_2\text{SiO}_4$ bzw. $\text{Mg}_2\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{SiO}_{11}\square_1$ in der Verbindung vorhanden. Das Verhältnis von Kation:Anion entspricht auch hier 2:1 (6:3) nach $(\text{Mg,Ca})_6(\text{Al,Si})_3\text{O}_{11}\square_1$. Daher kann man von einer mit Magnesium und Aluminium stabilisierten α'_H -Modifikation sprechen, wobei diese lediglich eine andere Aufstellung der Elementarzelle aufweist und ein Sauerstoffdefizit besitzt, da Phosphor fünfwertig und Aluminium dreiwertig vorliegt. Eine Koexistenz von $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ und $\text{Na}_2\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$ wurde bereits von KAPRÁLIK & HANIC (1977) im System $\text{C}_2\text{S} - \text{C}_2\text{NP}$ beschrieben.

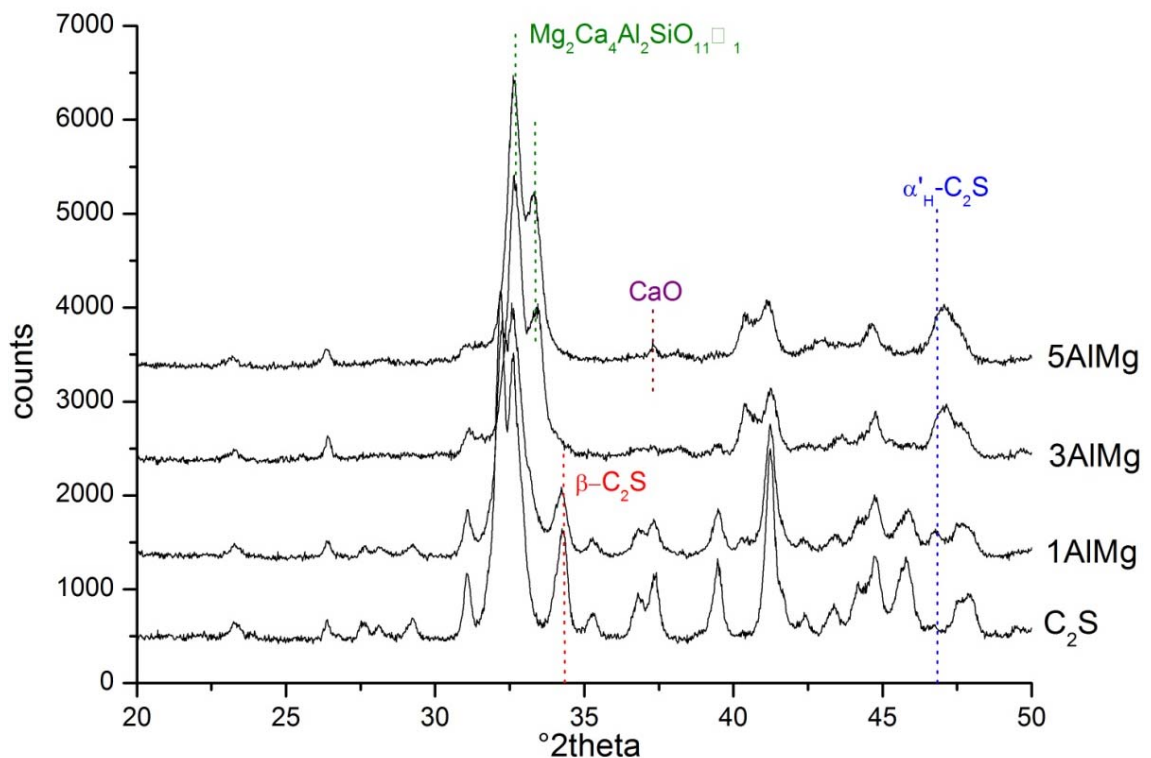


Abbildung 40: Qualitative Auswertung der röntgenographischen Untersuchungen der Syntheseprodukte C_2S mit verschiedenen Gehalten an Al_2O_3 und MgO

5.3.3.6. Aluminium (Al^{3+}) und Strontium (Sr^{2+})

Die gekoppelte Substitution mit Aluminium für Silizium und Strontium für Calcium zeigt, dass es durch den Einbau von Al_2O_3 und SrO zur Stabilisierung des $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ kommt. Parallel dazu nimmt der Gehalt der β -Modifikation ab (Abbildung 41). Neben der Bildung von Freikalk ab 1 Gew.-% Fremdoxidgehalt konnte C_3A ab 3 Gew.-% Fremdoxidgehalt als Nebenphasen detektiert werden. Die XRD-Aufnahmen der Syntheseprodukte sind im Anhang in Abbildung 104 dargestellt. Das Elementarzellvolumen von $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$ nimmt mit zunehmenden Fremdoxidgehalt zu, was auf einen Einbau von Strontium hindeutet, da Aluminium im C_3A gebunden ist.

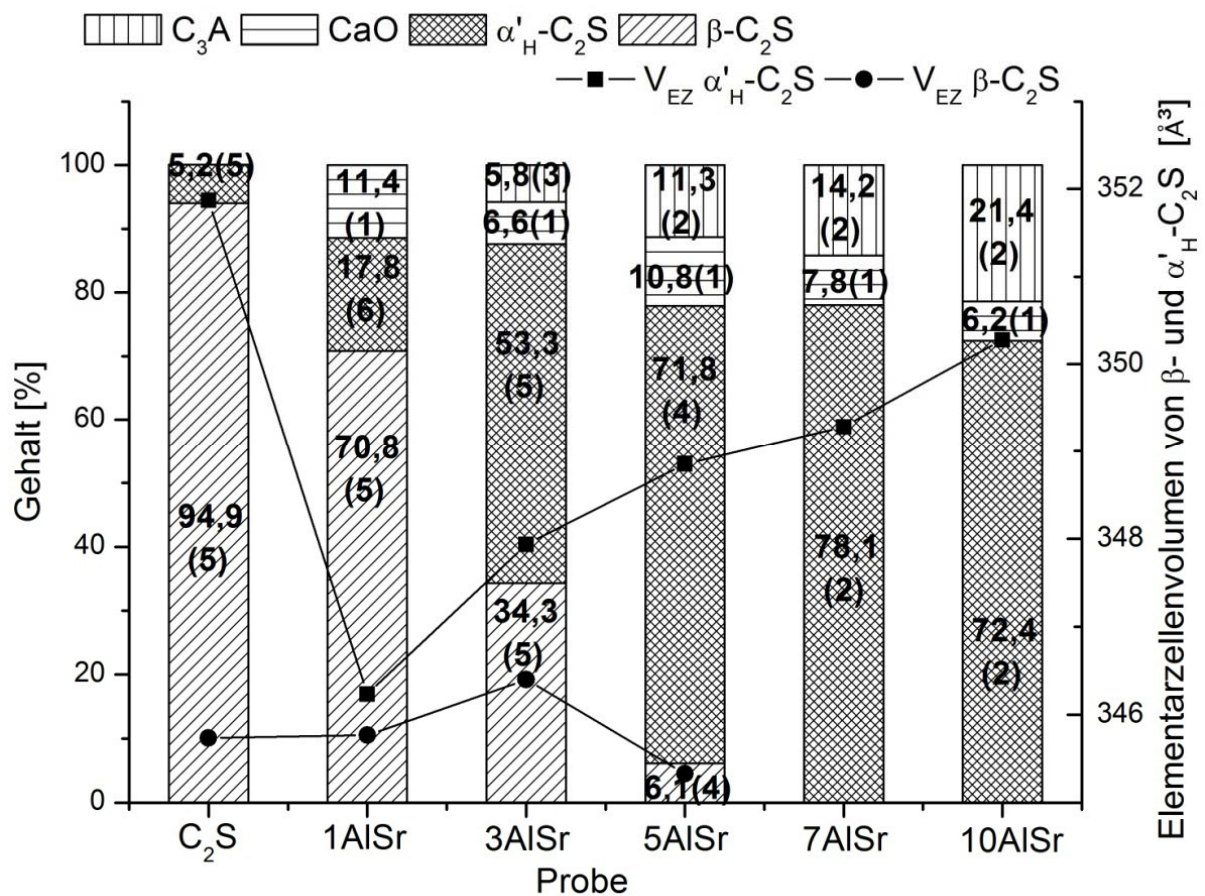


Abbildung 41: Ergebnis der Quantifizierung der mit Aluminium und Strontium substituierten C_2S -Synthesen; rechte y-Achse Elementarzellvolumen von β - und $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$

5.3.3.7. Aluminium (Al^{3+}) und Schwefel (S^{6+})

Literaturüberblick:

Nach GARBEV (2004) ist es möglich die β -Modifikation des C_2S durch den kombinierten Einbau von Aluminium und Schwefel zu stabilisieren. BONAFOUS *et al.* (1995) berichten, dass Belit hydraulisch reaktiver ist wenn CaSO_4 und Aluminium in Kombination anwesend sind.

Ergebnisse:

Die Quantifizierung zeigt, dass durch den Einbau von Aluminium und Schwefel die α'_H -Modifikation stabilisiert werden kann. Geringe Mengen stabilisieren die β -Modifikation, was mit den Angaben in der Literatur gut übereinstimmt. Bei gleichbleibendem Aluminiumgehalt und steigendem Schwefelgehalt nimmt der Anteil der Hochtemperaturmodifikation zu (3Al und 5Al). Zu niedrige Aluminiumkonzentrationen (1Al) führen zur Abnahme der α'_H -Modifikation mit zunehmendem Schwefelgehalt. Ist die Schwefelkonzentration konstant und der Aluminiumgehalt steigt (0,8S und 1,7S) nimmt der Anteil der Hochtemperaturmodifikation ebenfalls zu. Zusätzlich entstehen als Nebenphasen Anhydrit (CaSO_4) und Freikalk (CaO); bei hohen Aluminiumkonzentrationen (5 Gew.-%) entsteht C_3A als Nebenphase (Abbildung 42). Die XRD-Aufnahmen der Syntheseprodukte sind im Anhang in Abbildung 105 dargestellt.

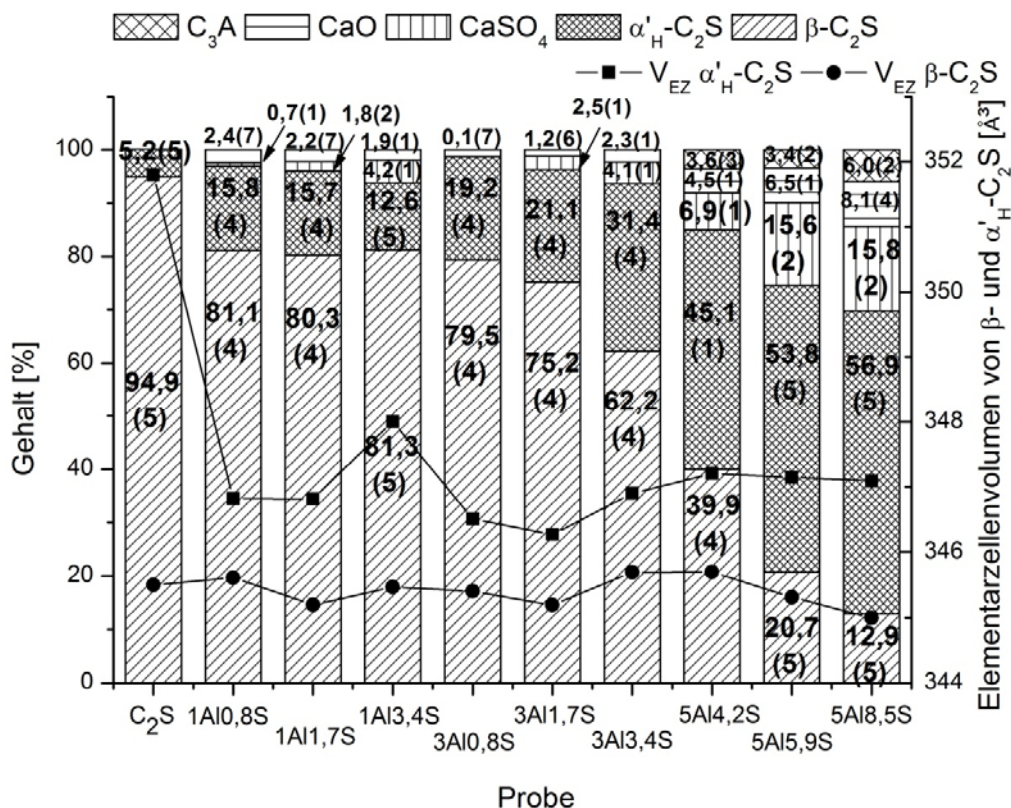


Abbildung 42: Ergebnis der Quantifizierung der Syntheseprodukte in Abhängigkeit von Schwefel und Aluminium; rechte y-Achse Elementarzellvolumen von β - und $\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$

Die Elementarzellenvolumina von α' -H- und β -C₂S zeigen, dass mit zunehmendem Schwefelgehalt, das Volumen der Elementarzelle von α' -H-C₂S bei niedrigen Al₂O₃-Gehalten (1Al und 3Al) zunimmt, was auf einen Einbau von Schwefel oder Aluminium im α' -H-C₂S hindeutet (Abbildung 42). Bei höheren Aluminiumkonzentrationen (5Al) verkleinern sich die Volumina, was mit den berechneten Werten in Abbildung 43 korreliert.

Das Volumen der Elementarzelle von β -C₂S sinkt mit zunehmendem Schwefelgehalt bei gleichbleibenden Aluminiumgehalt (5Al) (Tetraedergröße wird kleiner durch den Ersatz von Silizium durch Schwefel). Bei konstantem Schwefelgehalt (3,4S) und steigendem Aluminiumgehalt nimmt die Elementarzelle von β -C₂S zu (Tetraedergröße nimmt zu durch den Ersatz von Silizium mit Aluminium); parallel dazu nimmt der absolute Gehalt dieser Modifikation ab. Der Anteil von Al₂O₃ und SO₃ im Gitter der C₂S-Modifikationen wurde für die Synthesen anhand des Ergebnisses der Quantifizierung berechnet. Es zeigt sich, dass bei hohen Gehalten an Al₂O₃ (5Al) kein Schwefel in das Gitter der C₂S-Modifikationen eingebaut werden kann, hingegen bei geringen Konzentrationen an Aluminium, Schwefel eingebaut wird. Die größte Menge an Schwefel kann bei Abwesenheit von Aluminium in das Gitter eingelagert werden (Abbildung 43). Bei gleichbleibenden Aluminiumgehalt (1Al) steigt die Menge an Schwefel im Gitter der C₂S-Modifikationen mit steigendem Anteil an Schwefel im Syntheseprodukt. Aluminium kann ebenfalls zu größeren Mengen in das Gitter der C₂S-Modifikationen eingebaut werden (Abbildung 43). Steigt hier die Konzentration an Schwefel, sinkt der Anteil an Aluminium, der in das C₂S eingebaut werden kann. Da bei höheren Aluminiumkonzentrationen (5Al) kein Einbau von Schwefel in das Gitter der C₂S-Modifikationen stattfindet, ist davon auszugehen, dass die Anwesenheit von Aluminium den Einbau von Schwefel in das C₂S hemmt.

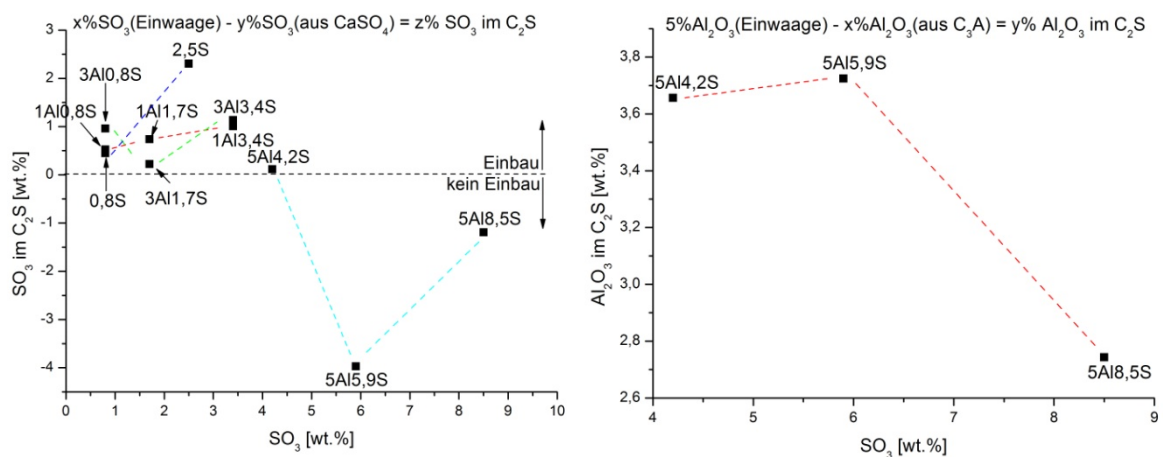


Abbildung 43: Einbau von SO₃ in das Gitter der C₂S-Modifikation in Abhängigkeit der Schwefelkonzentration (links); Einbau von Al₂O₃ in das Gitter des C₂S in Abhängigkeit der Schwefelkonzentration (rechts)

5.3.4. Kurzzusammenfassung

Die Ergebnisse der C_2S -Synthesen, substituiert mit verschiedenen Konzentrationen an Fremdionen zeigen, dass es möglich ist die Modifikationen β -, α'_H - und α - C_2S zu stabilisieren. Durch die verwendete Synthesemethode, gelingt es bereits die β -Modifikation als Hauptphase sowie geringe Mengen an α'_H - C_2S ohne den Zusatz von Fremdelementen zu stabilisieren. Erhöht man die Konzentration von Fremdionen kann der Gehalt an α'_H - C_2S deutlich erhöht werden. Nach Überschreiten der Einbaugrenzen treten die Nebenphasen im jeweiligen System auf, da diese ihr Stabilitätsfeld erreichen. Das erste Auftreten der Nebenphasen kann daher als Indikator für die Einbaugrenze herangezogen werden. Für das System $CaO - SiO_2 - K_2O$ wäre das die Verbindungen $K_2Ca_2Si_2O_7$; für das System $CaO - SiO_2 - Na_2O$ die Verbindung $Na_2Ca_3Si_2O_8$; C_3A für das System in dem Aluminium vorkommt; die Verbindung C_2F für $CaO - SiO_2 - Fe_2O_3$ und Anhydrit bei der Anwesenheit von Schwefel. Die Substitution von Calcium durch Strontium und Barium ist gesondert zu betrachten, da diese eine lückenlose Mischkristallreihe mit C_2S besitzen. Die Verbindung $Ba_{1,3}Ca_{0,7}SiO_4$ die ab 3 Gew.-% BaO auftritt, ist dabei nicht als Nebenphase zu sehen, da sie der Struktur des α - C_2S sehr ähnlich ist. Man kann bei dieser Verbindung von einem mit Barium stabilisierten α -Dicalciumsilikat sprechen. Analog gilt dies für das System $CaO - SiO_2 - SrO$, wobei hier keine Verbindung im hexagonalen Kristallsystem kristallisiert.

Vergleicht man die Stöchiometrie der Verbindung $K_2Ca_2Si_2O_7$ mit Ca_2SiO_4 , fällt auf, dass sie sich nur in der Anzahl der Sauerstoffatome unterscheiden ($(K,Ca)_2Si_1O_{3,5}$), da Kalium weniger Sauerstoffatome als Calcium als Bindungspartner braucht. Strukturell betrachtet, ist die Verbindung $K_2Ca_2Si_2O_7$ dem α - C_2S sehr ähnlich, da beide im hexagonalen Kristallsystem auskristallisieren mit dem Unterschied der Aufstellung der Raumgruppe $P6_3/m$ (für C_2S) $P6_3/mmc$ (für $K_2Ca_2Si_2O_7$) und der damit zusammenhängenden unterschiedlichen Anzahl an Spiegelebenen. Die Größe der Elementarzelle von $K_2Ca_2Si_2O_7$ ist nahezu doppelt so groß wie die des α - C_2S , da $K_2Ca_2Si_2O_7$ fast doppelte so große Gitterparameter besitzt. Man könnte daher bei der Verbindung $K_2Ca_2Si_2O_7$ von einem mit Kalium stabilisierten α -Dicalciumsilikat sprechen, welches sich nur in der Aufstellung der Raumgruppe geringfügig unterscheidet.

Aufgrund der Annahme einer Analogie zwischen den Systemen $CaO - SiO_2 - K_2O$ und $CaO - SiO_2 - Na_2O$ sollte die Verbindung $Na_2Ca_2Si_2O_7$ auftreten und die gleichen kristallographischen Merkmale wie $K_2Ca_2Si_2O_7$ besitzen. Dies konnte in diesen Untersuchungen nicht bestätigt werden, unabhängig davon, dass KAHLENBERG & HÖSCH (2002) die Struktur von $Na_2Ca_2Si_2O_7$ als „gemischtes-Anion-Silikat“ mit Eigenschaften von Defektperovskiten beschreiben.

Vergleich man den Einbau von Strontium, Barium, Kalium und Natrium, kann festgestellt werden, dass bei der Zugabe von 1 Gew.-% Fremdoxid, das Kation mit den größeren Ionenradius $K > Ba > Sr > Na$ effektiver für die α'_H - C_2S -Stabilisierung ist.

Während der gekoppelten Substitution von Aluminium und Kalium konnte ab 7 Gew.-% beider Fremdoxide kein β -C₂S mehr detektiert werden, während hingegen bei der Substitution mit nur einem Fremdelement β -C₂S über den ganzen Konzentrationsbereich nachgewiesen werden konnte. Die gekoppelte Substitution wirkt sich demnach günstiger auf die Stabilisierung von α' _H-C₂S aus.

Während der gekoppelten Substitution von Aluminium mit Strontium ist Freikalk in allen Syntheseprodukten nachweisbar und C₃A konnte bereits bei 3 Gew.-% der Fremdoxide detektiert werden, hingegen im System mit Aluminium, C₃A erst ab 7 Gew.-% Al₂O₃ kristallisiert. Die Anwesenheit von Strontium führt daher zu einer früheren Kristallisation von C₃A und zur Bildung von Freikalk, während dieser nach Substitution mit Aluminium oder Strontium nicht detektiert werden konnte. Analog dem System mit Al₂O₃ und K₂O, konnte auch hier die β -Modifikation bei einer Konzentration von 7 Gew.-% beider Fremdoxide nicht mehr detektiert werden, was darauf hindeutet, dass auch diese gekoppelte Substitution sich positiver auf die Bildung von α' _H-C₂S auswirkt als die Substitution mit nur einem Fremdelement.

Vergleicht man die Substitutionsreihen Al₂O₃ – K₂O, Al₂O₃ – Na₂O und Al₂O₃ – SrO, kann festgestellt werden, dass mit abnehmender Größe der Kationen nach K > Sr > Na, der Gehalt der β -Modifikation im Syntheseprodukt bei gleicher Konzentration zunimmt. Folglich ist β -C₂S bei dem System mit Natrium am längsten existent.

Die Substitution von Silizium durch Eisen(III) hat keinen positiven Effekt auf die Stabilisierung der Hochtemperaturmodifikation α' _H-C₂S, da über den ganzen Konzentrationsbereich Nebenphasen entstehen und der Gehalt der C₂S-Modifikationen sich unwesentlich verändert. Hingegen die Substitution von Eisen(III) und Natrium sowie Eisen(III) und Kalium für Silizium und Calcium sich positiv auf die Stabilisierung von α' _H-C₂S auswirken. In beiden Substitutionsvorgängen entsteht zwar eine Nebenphase ab 3 Gew.-% der Fremdoxide, der Gehalt an α' _H-C₂S steigt aber dennoch kontinuierlich während der Gehalt an β -C₂S fällt.

Bei gleicher Fremdionenkonzentration ist der absolute Gehalt an α' _H-C₂S im System Al₂O₃ – K₂O größer als im System Fe₂O₃ – K₂O, was bedeutet, dass sich Aluminium im Vergleich zu Eisen(III) positiver auf die Stabilisierung der Hochtemperaturmodifikation auswirkt.

In dem System CaO – SiO₂ – Al₂O₃ – SO₃, wo beide Fremdelemente das Silizium in der Struktur ersetzen, konnte festgestellt werden, dass durch die Anwesenheit von hohen Aluminiumkonzentrationen (5 Gew.-%) und die parallele Anwesenheit von Schwefel die Stabilisierung der α' _H-Modifikation des C₂S gefördert wird. Parallel hemmen die hohen Aluminiumkonzentrationen den Einbau von Schwefel in das α' _H-C₂S.

5.4. Hydratationsverhalten von C₂S und dem mit Fremdionen dotierten C₂S-Phasen

5.4.1. Wärmeflusskalorimetrie

Die Hydratationsversuche sollen klären, in wieweit sich der Einbau bzw. die Anwesenheit von Fremdionen auf die hydraulische Reaktion und die Bildung von Hydratphasen auswirkt. Durch den Einbau von Fremdionen und der Stabilisierung von den Hochtemperaturmodifikationen α'_H -C₂S und α -C₂S, sollten diese C₂S-Modifikation Unterschiede in der hydraulischen Reaktivität aufweisen, da diese unter Standarddruck- und Standardtemperaturbedingungen (23°C, 1 bar) als hydraulisch reaktiver gelten verglichen mit β -C₂S [KIM & HONG, 2004, JELENIĆ *et al.*, 1978, HONG & YOUNG, 1999]. Untersucht wurden dabei folgende Verbindungen mittels isothermer Wärmeflusskalorimetrie:

- fremdionenfrees C₂S (hergestellt bei unterschiedlichen Sintertemperaturen)
- C₂S-Phasen mit verschiedenen Konzentrationen an
 - Natrium, Magnesium, Strontium, Barium, Kalium, Aluminium und Eisen(III)
- C₂S-Phasen, bei denen eine gekoppelte Substitution stattfand
 - Aluminium und Kalium
 - Aluminium und Natrium
 - Eisen(III) und Natrium
 - Aluminium und Schwefel

Durch die gewählte Synthesemethode, weisen die C₂S-Phasen eine hohe spezifische Oberfläche auf. Für fremdionenfrees C₂S wurde eine Oberfläche von 13,86 m²/g ermittelt. Damit sind die Oberflächen der C₂S-Phasen, hergestellt über die Pechini Methode deutlich größer als der C₂S-Phasen, die mit der Festkörpersynthese hergestellt wurden (0,45 m²/g für β -C₂S BRUNAUER *et al.* (1958)). Auf einen zusätzlichen Aufmahlprozess vor den Hydratationsversuchen wurde daher verzichtet. Die hier allgemein stattfindenden Reaktionen während der Hydratation und die Ergebnisse aus bisher in der Literatur durchgeführten Hydratationsversuchen von C₂S-Modifikationen sind in Kapitel 2 aufgeführt. Für die Reaktionsenthalpie von C₂S wird 250 J/g angegeben [STARK & WICHT, 2000]. Da die entstehende Haupthydratphase, das C-S-H Gel, eine C-S-H Phase mit der ungefähren stöchiometrischen Zusammensetzung von Ca_{1,5}SiO_{3,5}•xH₂O (im Folgenden als C-S-H Phase bezeichnet), nur drei charakteristische Reflexe besitzt (3,04 Å; 2,79 Å und 1,82 Å) und diese sich mit den Reflexen der C₂S Modifikationen und dem Calcit stark überlagern, werden für die Interpretation zusätzlich die Zunahme und Abnahme der Ausgangssubstanzen während der Hydratation und die Anwesenheit und Abwesenheit von Nebenphasen mit herangezogen.

5.4.1.1. C₂S – Hydratation bei verschiedenen Sintertemperaturen

Die hydraulische Reaktivität des fremdionenfremen C₂S, hergestellt bei verschiedenen Sintertemperaturen von 700°C, 800°C, 900°C und 1100°C, wurde kalorimetrisch untersucht. Das Ergebnis zeigt, dass die hydraulischen Reaktivität und auch der Umsatz in die C-S-H Phase stark abhängig von der vorhergehenden Temperaturbehandlung sind. Der größte Reaktionsumsatz in die C-S-H Phase, bei der auch die größte Wärmemenge freigesetzt wurde, konnte nach einer Sintertemperatur von 700°C (2 h) festgestellt werden (Abbildung 44). Eine Erhöhung der Sintertemperatur hat tendenziell einen niedrigeren Reaktionsumsatz zur Folge (Abbildung 45). Ursache hierfür ist, die mit der Sintertemperatur steigende Korn- und Kristallitgröße des C₂S-Pulvers und die damit einhergehende abnehmende spezifische Oberfläche.

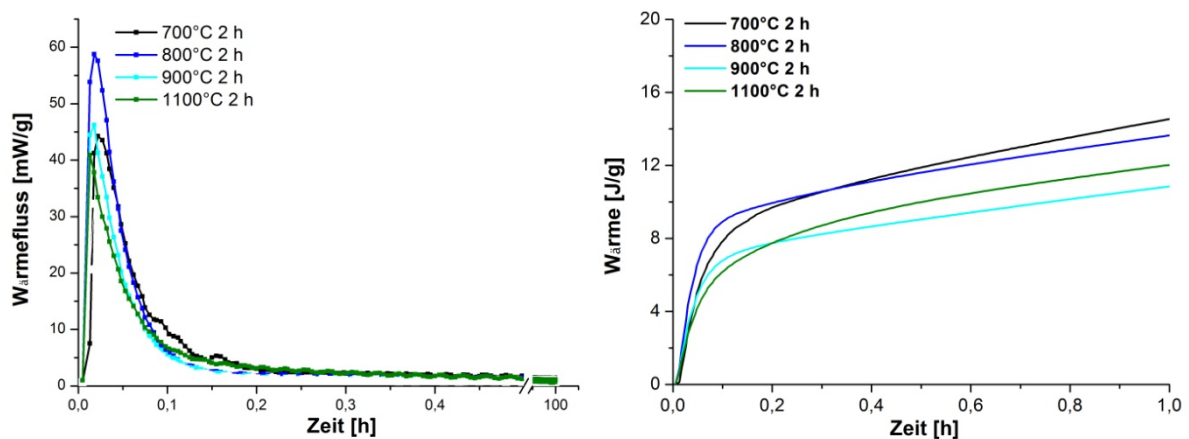


Abbildung 44: Wärmeflusskurven (links) und die freier werdende Wärmemenge (rechts) von C₂S, hergestellt bei verschiedenen Sintertemperaturen (700°C, 800°C, 900°C und 1100°C für 2 h, w/z = 3, 23°C, 1 bar, 0 - 100 h bzw. 0 - 1 h)

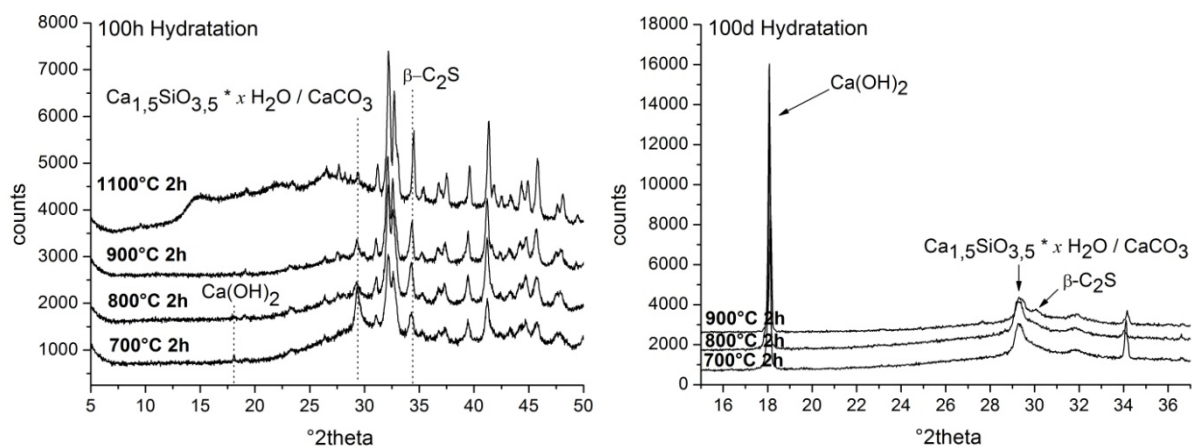


Abbildung 45: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von C₂S, hergestellt bei verschiedenen Sintertemperaturen; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; C₂S, hergestellt bei 1100°C 2 h, nach 100 h Hydratation wurde im Transmissionsträger gemessen, da nur eine geringe Probenmenge vorhanden war, Messung nach 100 Tagen Hydratation war nicht möglich

Eine zweite Reaktion bei der Reaktionswärme freigesetzt wurde konnte nicht beobachtet werden. Röntgenographische Untersuchungen der Hydratationsprodukte nach 100 Tagen zeigen, dass auch das bei höherer Temperatur hergestellte C_2S nahezu vollständig umgesetzt ist (Abbildung 45).

5.4.1.2. Aluminium (Al^{3+})

Nach 100-stündiger Hydratation der Proben 1Al, 5Al und 10Al, konnten die Hydratphasen Halbcarbonat $Ca_4Al_2O_6(CO_3)_{0,5}(OH) \cdot 11,5H_2O$ (Hc; ICDD 41-0221), die C-S-H Phase (ICDD 33-0306) und $Ca(OH)_2$ (ICDD 01-081-2040) detektiert werden (Abbildung 47); geringe Mengen α'_H - und β - C_2S sind ebenfalls noch nachweisbar. In Abbildung 46 ist ersichtlich, dass mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt der initiale Wärmefluss zunimmt, mit einem Maximum bei dem höchsten Anteil an Aluminium (2,4 W/g).

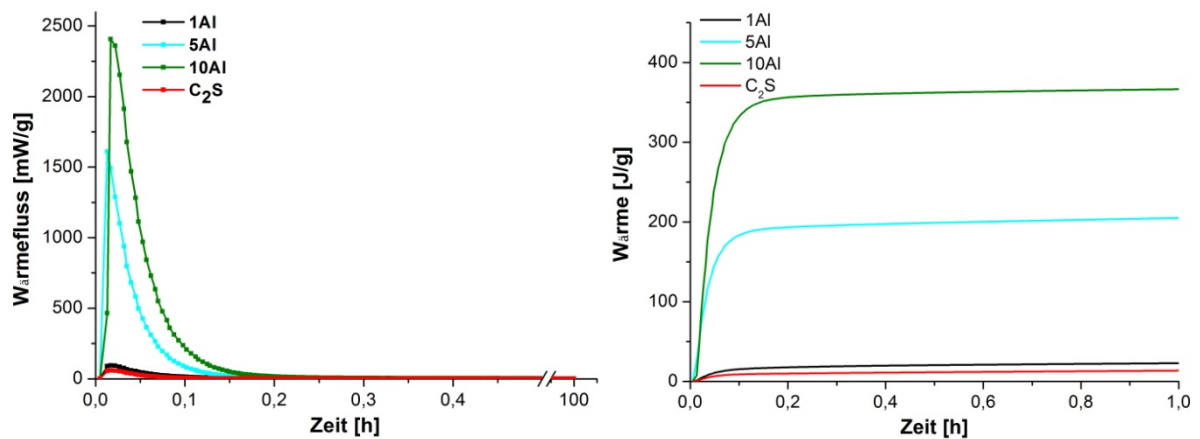


Abbildung 46: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C_2S , 1Al, 5Al und 10Al ($w/z = 3$; $T = 23^\circ C$, 1 bar, 0 - 100 h bzw. 0 - 1 h)

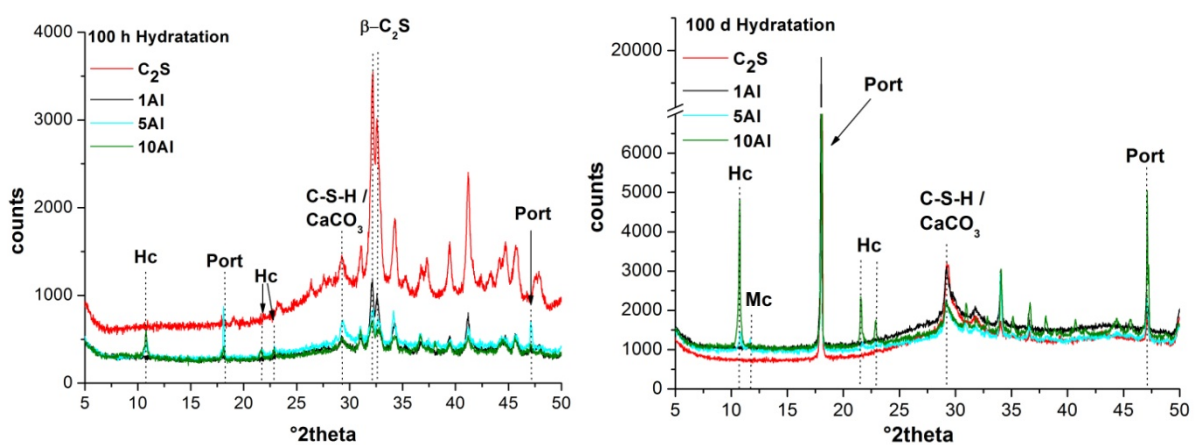


Abbildung 47: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von C_2S , 1Al, 5Al und 10Al; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; Hc = Halbcarbonat, Mc = Monocarbonat, Port = $Ca(OH)_2$

Ursache hierfür ist der steigende Anteil des C_3A -Gehalts im Syntheseprodukt. Verglichen zu fremdionenfremem C_2S ist der Wärmefluss deutlich erhöht aufgrund der deutlich höheren Reaktionsenthalpie von C_3A (1340 J/g; STARK & WICHT 2000). Analoge Ergebnisse erhielt STEPHAN (2011), der die Hydratation von C_3S , dotiert mit Aluminium, untersuchte. Auch hier konnte keine weitere zweite Reaktion, bei der Reaktionswärme freigesetzt wurde, festgestellt werden. Nach 100 Tagen Hydratationszeit konnte keine Ausgangssubstanzen mehr detektiert werden. Die Syntheseprodukte haben sich komplett zu Halb- und Monocarbonat (Mc, ICDD 41-0219) sowie in die C-S-H Phase und $Ca(OH)_2$ umgesetzt (Abbildung 47).

5.4.1.3. Kalium (K^+)

Die mit Kalium substituierten Dicalciumsilikate, zeigen nach 100 h Hydratationszeit die C-S-H Phase neben den Ausgangssubstanzen α'_H - und β - C_2S und $K_2Ca_2Si_2O_7$. Nach 100-tägiger Hydratation sind nur noch die C-S-H Phase und $Ca(OH)_2$ detektierbar (Abbildung 49).

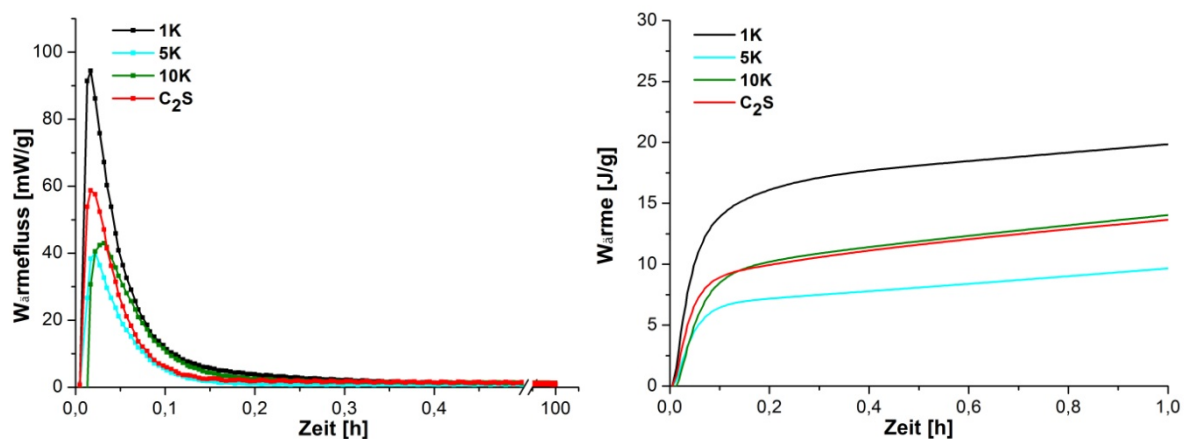


Abbildung 48: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C_2S , 1K, 5K und 10K ($w/z = 3$; $T = 23^\circ C$, 1 bar, 0 - 100h bzw. 0 - 1 h)

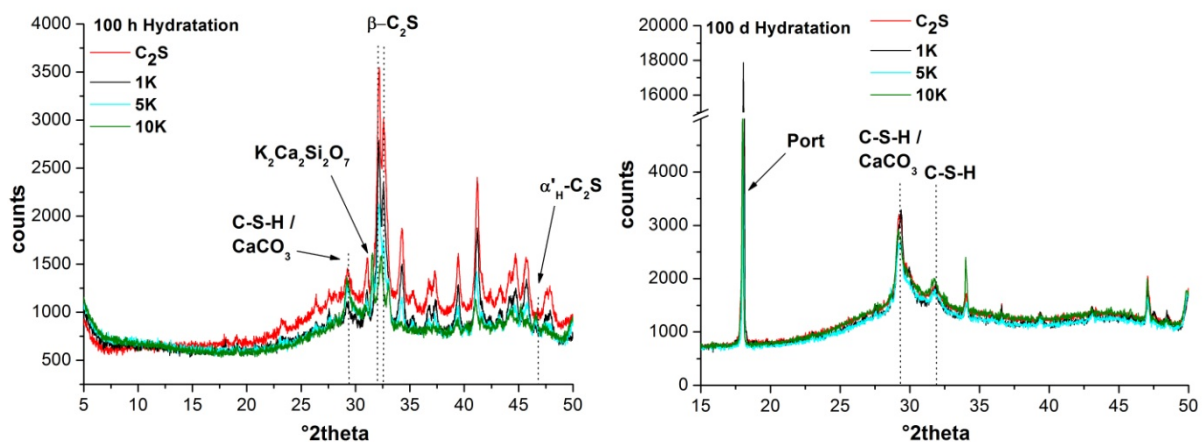


Abbildung 49: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von C_2S , 1K, 5K und 10K; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; Port = $Ca(OH)_2$

Der höchste initiale Wärmefluss wurde bei der Probe 1K detektiert und nimmt mit steigendem Kaliumgehalt ab (Abbildung 48). Demnach begünstigen niedrige Kaliumkonzentrationen zunächst den Auflösungsprozess; höhere Konzentrationen hemmen ihn wiederum. Eine zweite Reaktion, bei der Wärme freigesetzt wird, konnte nicht beobachtet werden.

5.4.1.4. Eisen (Fe^{3+})

In den C_2S -Proben mit verschiedenen Konzentrationen an Fe_2O_3 konnten nach 100 h Hydratationszeit neben $\beta\text{-C}_2\text{S}$ die Hydratphasen $3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{CaCO}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ („Eisen-Monocarbonat“; FeMc; ICDD 43-0480) (in der Probe 5Fe und 10Fe), analog zum System mit Al_2O_3 , sowie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ detektiert werden (Abbildung 51). In der Probe 1Fe konnte bereits nach 100 h Reaktionszeit geringe Mengen der C-S-H Phase nachgewiesen werden. Der Reflex bei $\sim 16,8^\circ$ theta in der Probe 5Fe konnte keiner kristallinen Phase zugeordnet werden. Nach 100 Tagen Hydratation konnten FeMc (in den Proben 5Fe und 10Fe), $\text{Ca}(\text{OH})_2$, die C-S-H Phase und geringe Mengen an CaCO_3 sowie Fe_3O_4 (10Fe) nachgewiesen werden. Die Ausgangssubstanzen konnten nicht mehr detektiert werden. DILNESA *et al.* (2011) berichten, dass der Umsatz von C_2F mit CaCO_3 und CaO in FeMc bei 20°C nur langsam stattfindet (Reaktionszeit 1 Jahr oder länger), hingegen in diesen Untersuchungen FeMc bereits in den Proben 5Fe und 10Fe nach 100 h Reaktionszeit detektiert werden konnte und keine Reflexe von C_2F mehr vorhanden waren. Der höchste Wärmefluss nach der Startreaktion wurde bei der Probe 10Fe (~ 70 mW/g) detektiert und wird mit abnehmendem Eisengehalt geringer (Abbildung 50). Der Wärmefluss wird vermutlich verursacht durch die Bildung von „Eisen-Monocarbonat“ oder durch die Reaktion von CaO zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Der initiale Wärmefluss ist, verglichen zu phasenreinen C_2S , höher, was vermuten lässt, dass die Anwesenheit von Eisen die Anfangsreaktion begünstigt.

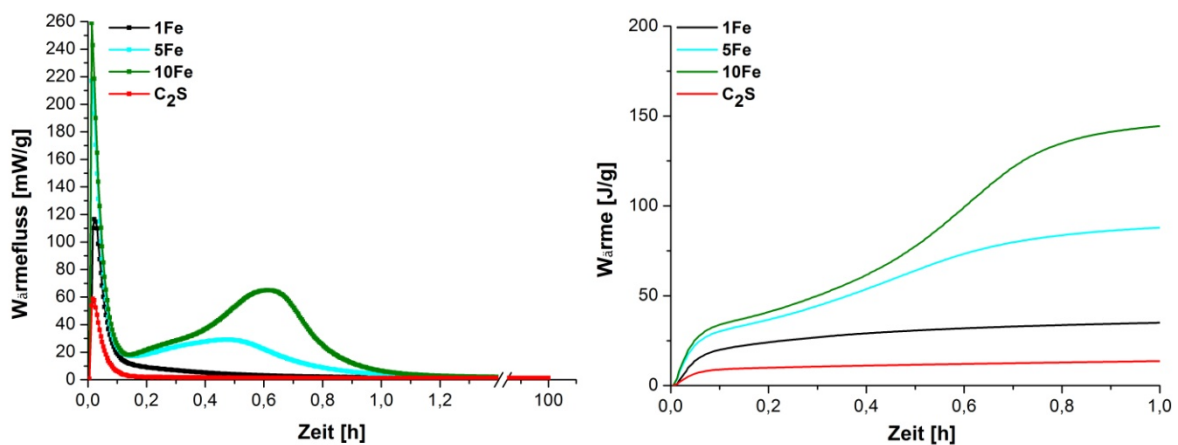


Abbildung 50: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C_2S , 1Fe, 5Fe und 10Fe ($w/z = 3$; $T=23^\circ\text{C}$, 1 bar, 0 - 100h bzw. 0 - 1 h)

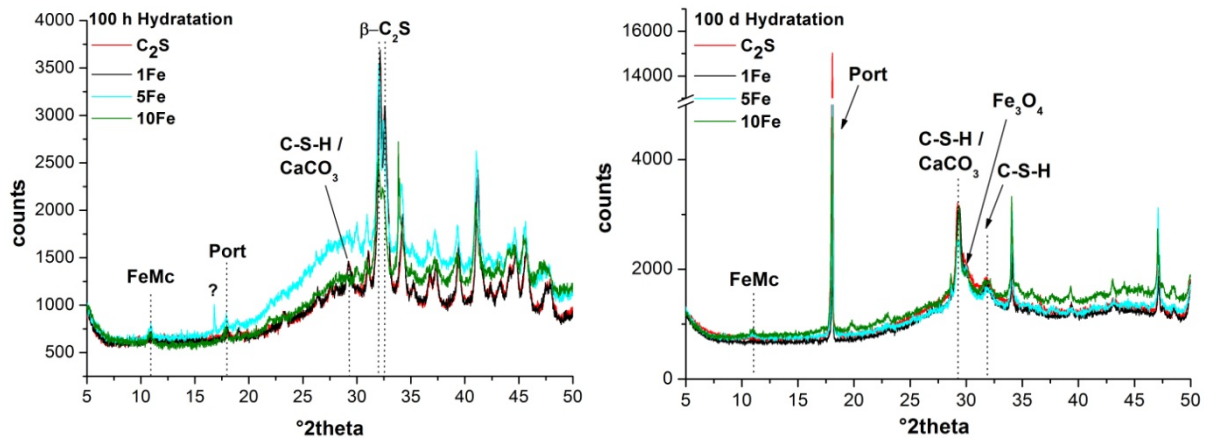


Abbildung 51: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von C_2S , 1Fe, 5Fe und 10Fe; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; FeMc = „Eisen-Monocarbonat“, Port = $Ca(OH)_2$

5.4.1.5. Natrium (Na^+)

Die Hydratation der Probe 10Na unterscheidet sich insofern von den anderen Proben, da hier bereits nach 100 h Reaktionszeit ein relativ großer Umsatz in die C-S-H Phase stattfindet. Geringe Mengen an NC_3S_2 (ICDD 23-0670), NC_2S_2 (ICDD 01-080-1296), α' -H- und β - C_2S (Ausgangssubstanzen) sind nach 100 h Hydratation noch existent (Abbildung 53). Nach 100 Tagen Hydratation sind die Ausgangssubstanzen nicht mehr detektierbar. Zusätzlich tritt Calcit (in den Proben 1Na und 5Na) auf sowie $Ca(OH)_2$, der mit fallendem Fremdionengehalt zunimmt (Abbildung 53). Der höchste initiale Wärmefluss ist bei der Probe 1Na zu beobachten und nimmt mit steigendem Na_2O -Gehalt ab (vermutlich der Reaktion CaO zu $Ca(OH)_2$ zuzuordnen), analog dem System mit Kalium. Niedrige Natriumkonzentrationen begünstigen den Auflösungsprozess und höhere Konzentrationen hemmen ihn. Eine weitere Reaktion innerhalb der ersten Stunde, konnte bei der Probe 1Na mit einem maximalen Wärmefluss von 37 mW/g beobachtet werden.

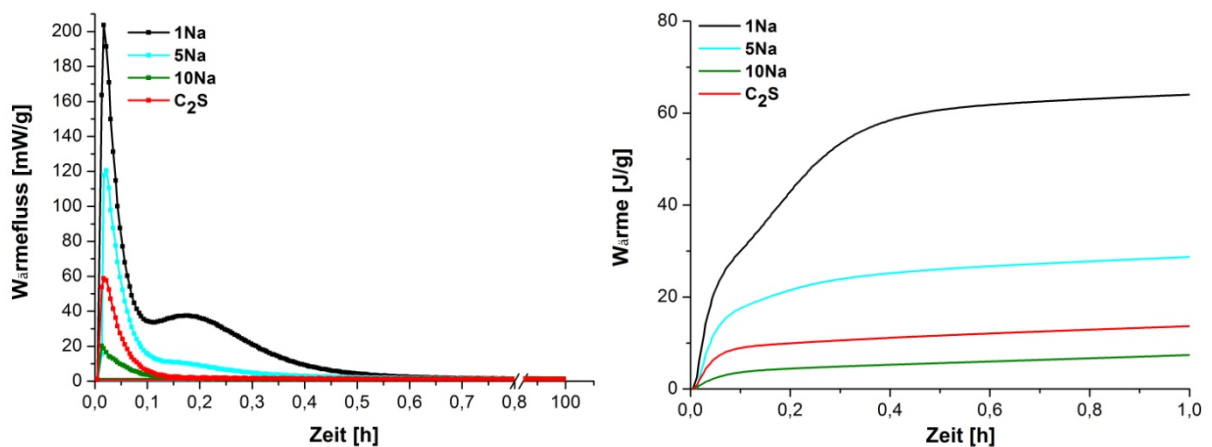


Abbildung 52: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C_2S , 1Na, 5Na und 10Na ($w/z = 3$; $T = 23^\circ C$, 1 bar, 0 - 100h bzw. 0 - 1 h)

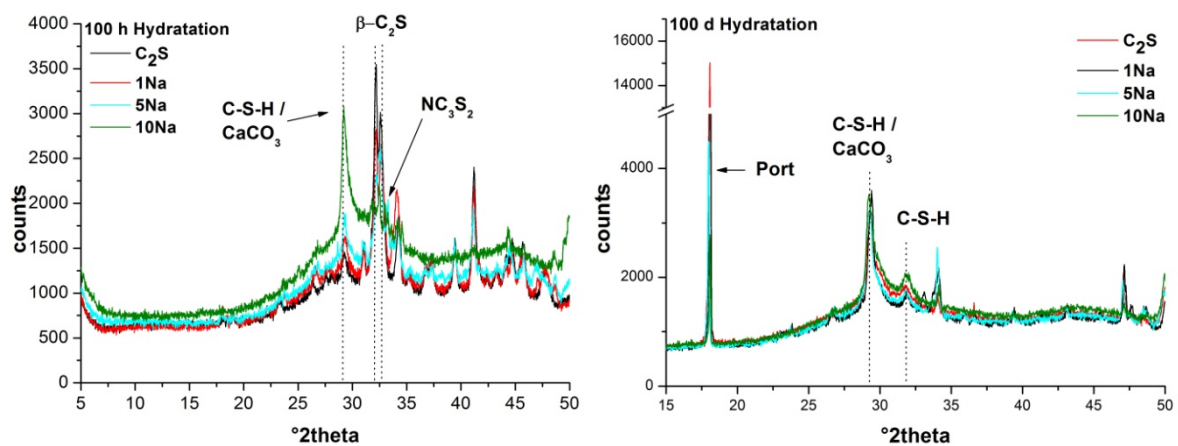


Abbildung 53: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von C_2S , 1Na, 5Na und 10Na; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; Port = $Ca(OH)_2$

5.4.1.6. Strontium (Sr^{2+})

Nach 100 h Hydratationszeit konnte röntgendiffraktometrisch ab der Probe 10Sr die C-S-H Phase detektiert werden. In allen Proben sind die Ausgangssubstanzen α'_H - und $\beta-C_2S$ noch existent (Abbildung 55). Nach 100 Tagen Hydratationszeit konnten die C-S-H Phase und $Ca(OH)_2$ neben Strontiumcarbonat (ab 5Sr) sowie Calcit (bei der Probe 1Sr) nachgewiesen werden (Abbildung 55). Die Ausgangssubstanzen konnten nicht mehr detektiert werden.

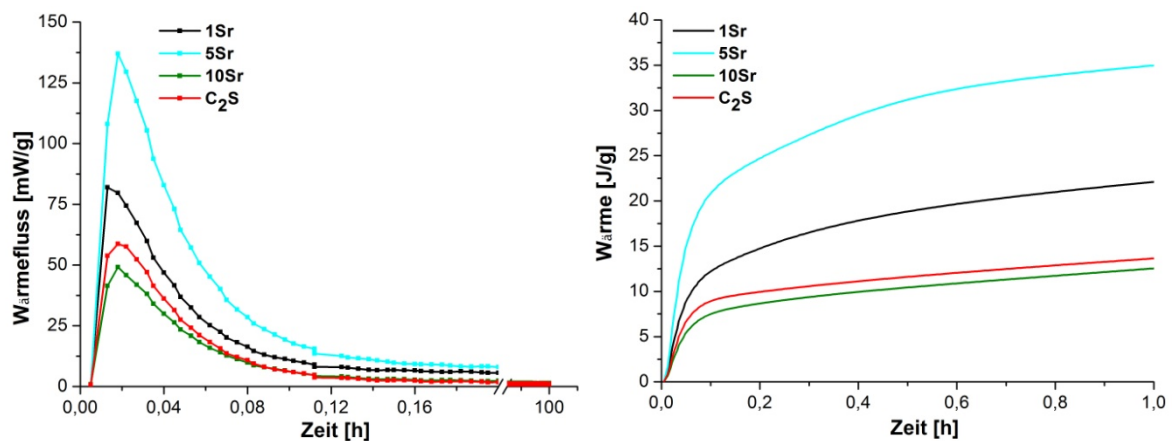


Abbildung 54: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C_2S , 1Sr, 5Sr und 10Sr ($w/z = 3$; $T = 23^\circ C$, 1 bar, 0 - 100 h bzw. 0 - 1 h)

Der initiale Wärmefluss nimmt zunächst zu und bei der Probe 10Sr wieder ab. Analog zu dem System mit Kalium und Natrium fördern niedrige Konzentrationen zunächst die Anfangsreaktion; hohe Strontiumkonzentrationen (10Sr) hemmen diese Reaktion wiederum. Eine weitere zweite Reaktion, bei der Wärme freigesetzt wird, konnte nicht festgestellt werden.

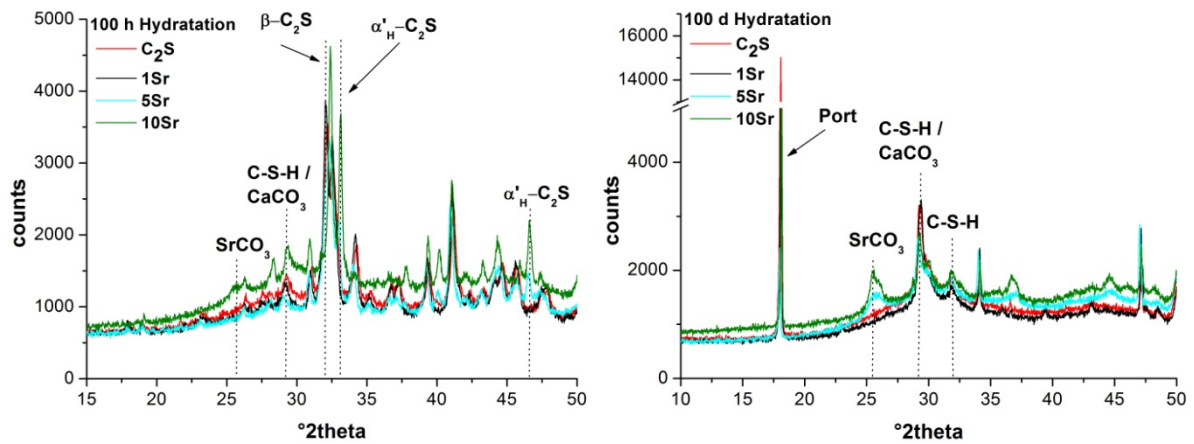


Abbildung 55: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von C_2S , 1Sr, 5Sr und 10Sr; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; Port = $Ca(OH)_2$

5.4.1.7. Barium (Ba^{2+})

Die Hydratationsprodukte der C_2S -Synthesen mit verschiedenen Konzentrationen an Barium weisen nach 100 h Hydratation die Phasen $Ca(OH)_2$, ein Barium-Calciumcarbonat (Benstonit) und die C-S-H Phase neben den Ausgangsverbindungen $\beta-C_2S$ und α'_H-C_2S auf (Abbildung 57). Nach 100-tägiger Hydratationszeit sind die Ausgangssubstanzen komplett umgesetzt. Der Wärmefluss der initialen Anfangsreaktion nimmt mit steigenden Fremdionengehalt ab (Abbildung 56); ist dabei aber trotzdem größer als bei phasenreinen C_2S . Eine zweite Reaktion, bei der Wärme freigegeben wird, konnte bei der Probe 1Ba detektiert werden.

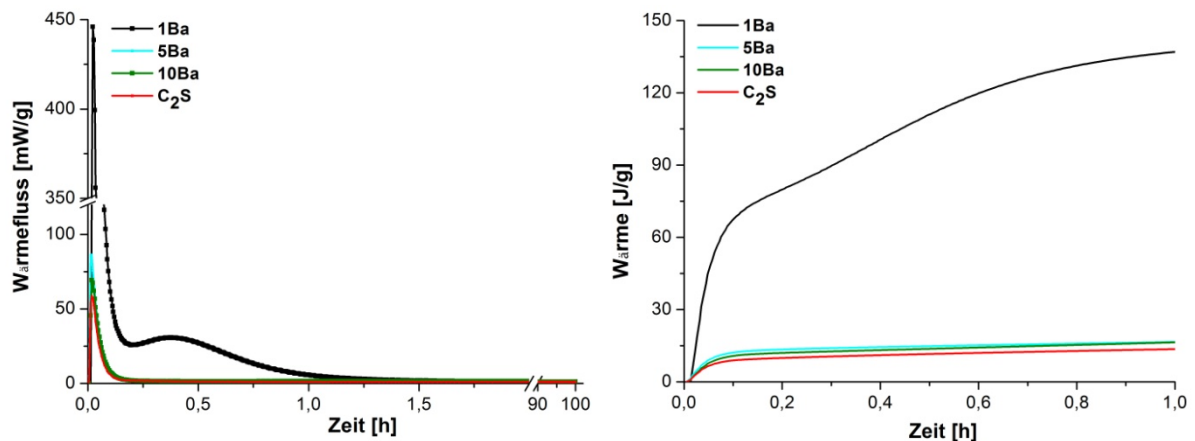


Abbildung 56: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C_2S , 1Ba, 5Ba und 10Ba ($w/z = 3$; $T = 23^\circ C$, 1 bar, 0 - 100 h bzw. 0 - 1 h)

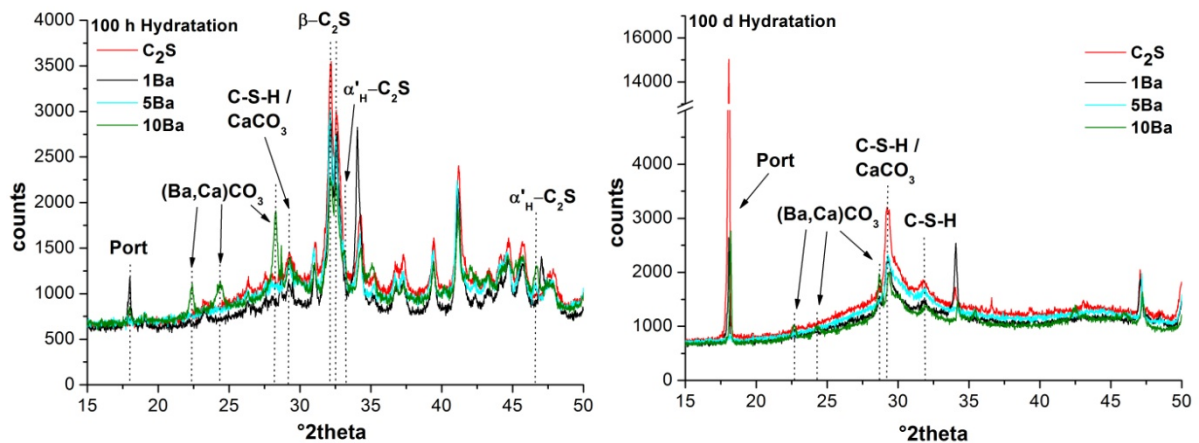


Abbildung 57: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von C₂S, 1Ba, 5Ba und 10Ba; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; Port = Ca(OH)₂

5.4.1.8. Magnesium (Mg²⁺)

Nach 100 h Hydratation der C₂S-Phasen mit unterschiedlicher Konzentration an MgO kommt es bereits bei allen Proben zu einem geringen Umsatz in die C-S-H Phase. Daneben konnten röntgendiffraktometrisch Ca(OH)₂ (bei 1Mg), Brucit (ab 5Mg; Mg(OH)₂) sowie die Ausgangsphasen Merwinith und β-C₂S, die in den Syntheseprodukten vorhanden waren, nachgewiesen werden (Abbildung 59).

Nach 100 Tagen Hydratation konnten bei allen Proben die Verbindungen Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, CaCO₃ sowie die C-S-H Phase detektiert werden. Bei den Proben mit 5Mg und 10Mg konnte zusätzlich noch Merwinith detektiert werden. Der Wärmefluss der initialen Anfangsreaktion nimmt zunächst bis 5Mg zu, wobei er bei der Probe 1Mg am höchsten ist und anschließend wieder abnimmt; analog zum System mit Kalium, Natrium und Strontium (Abbildung 58). Eine zweite Reaktion, bei der Wärme freigesetzt wird, konnte innerhalb der ersten 30 Minuten bei der Probe 1Mg beobachtet werden.

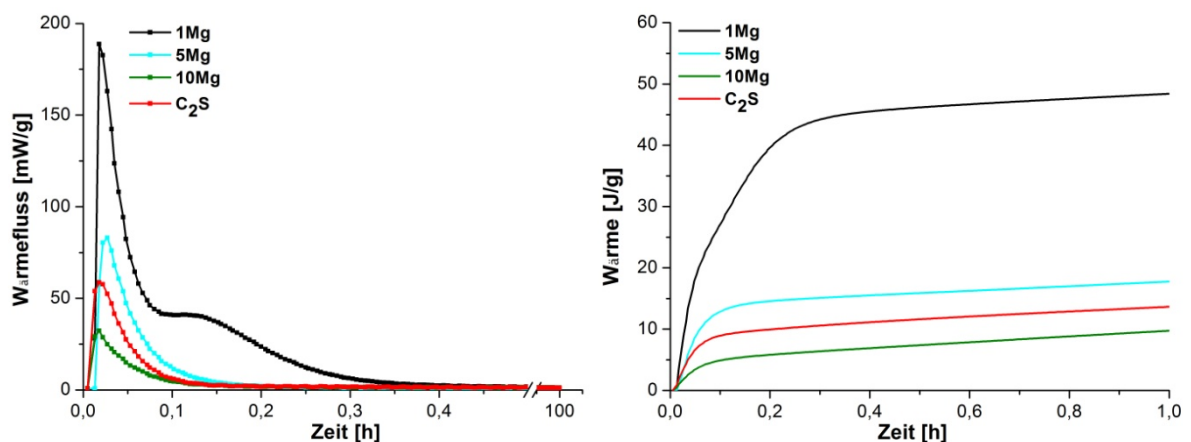


Abbildung 58: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C₂S, 1Mg, 5Mg und 10Mg (w/z = 3; T = 23°C, 1 bar, 0 - 100 h bzw. 0 - 1 h)

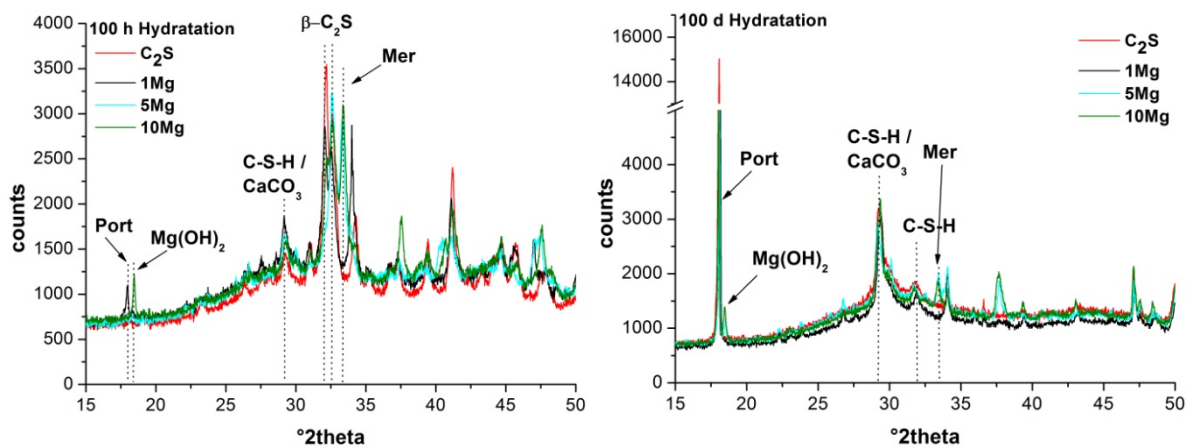


Abbildung 59: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von C₂S, 1Mg, 5Mg und 10Mg; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; Port = Ca(OH)₂, Mer = Merwinitt

5.4.1.9. Aluminium (Al³⁺) und Kalium (K⁺)

Nach 100 h Hydratationszeit konnten in den C₂S-Proben, stabilisiert mit Aluminium und Kalium, Halbcarbonat und die C-S-H Phase sowie geringe Mengen an Ca(OH)₂ nachgewiesen werden. Bei hohen Gehalten (7AIK und 10AIK) ist die C-S-H Phase mittels XRD nicht mehr zu detektieren. In Abbildung 60 ist ersichtlich, dass mit steigendem Fremdoxidgehalt die initiale Anfangsreaktion bzw. der initiale Wärmefluss sowie die Menge an freiwerdender Wärme zunimmt; wobei den maximalen Wärmefluss die Probe 7AIK mit ~550 mW/g aufweist (höhere Reaktionsenthalpie von C₃A). Der initiale Wärmefluss ist in diesem System damit deutlich niedriger als in dem System, das nur Al₂O₃ oder K₂O enthält. Die starke initiale Anfangsreaktion im Al₂O₃-System wird daher geschwächt durch die Anwesenheit von Kalium. Eine weitere Reaktion, bei der Wärme freigesetzt wird, konnte nicht beobachtet werden.

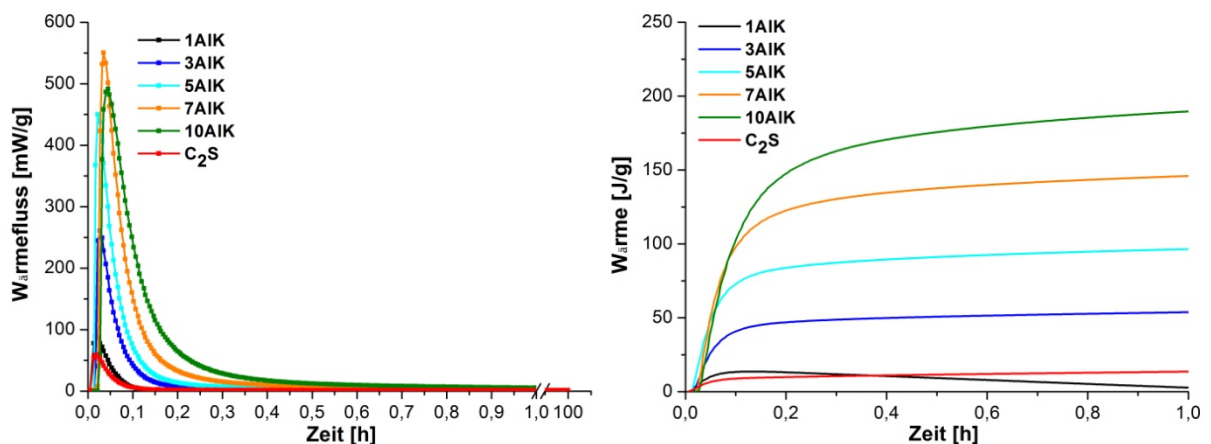


Abbildung 60: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C₂S, 1AIK, 3AIK, 5AIK, 7AIK und 10AIK; BET-Werte der Proben: 1AIK = 13,5 m²/g, 3AIK = 12,0 m²/g, 5AIK = 8,7 m²/g, 7AIK = 7,8 m²/g und 10AIK = 4,5 m²/g (w/z = 3; T = 23°C, 1 bar, 0 - 100 h bzw. 0 - 1 h)

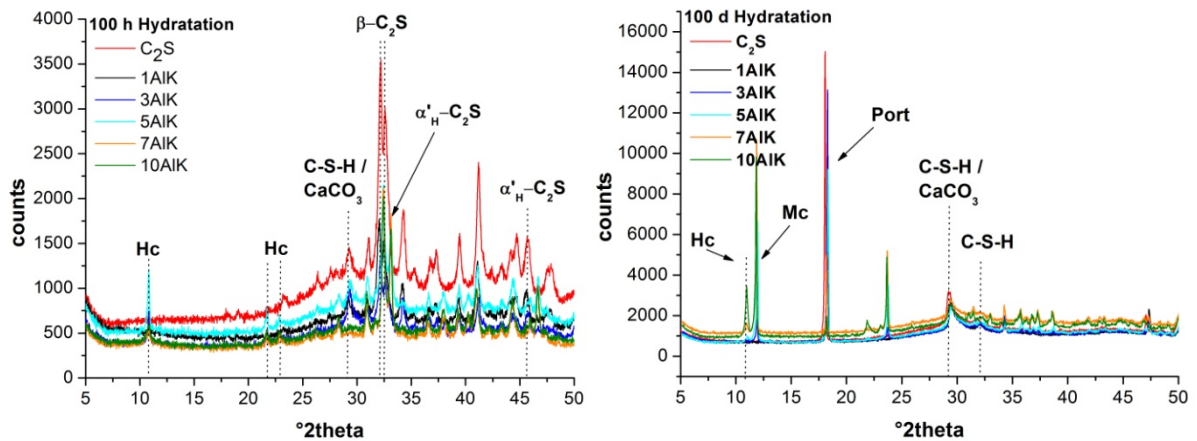


Abbildung 61: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von den Proben C_2S , 1AIK, 3AIK, 5AIK, 7AIK und 10AIK; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; Port = $Ca(OH)_2$, Hc = Halbcarbonat und Mc = Monocarbonat

In den XRD-Aufnahmen nach 100-tägiger Hydratationszeit konnten die Hydratphasen Halbcarbonat und Monocarbonat (analog dem System mit Al_2O_3), $Ca(OH)_2$ und die C-S-H Phase detektiert werden. Die Intensitäten der Halb- und Monocarbonatreflexe nehmen dabei mit zunehmenden Fremddionengehalt zu. Eine erneute röntgenographische Untersuchung nach 350 Tagen Hydratationszeit zeigt, dass sich Halbcarbonat vollständig zu Monocarbonat umgesetzt hat (Abbildung 62).

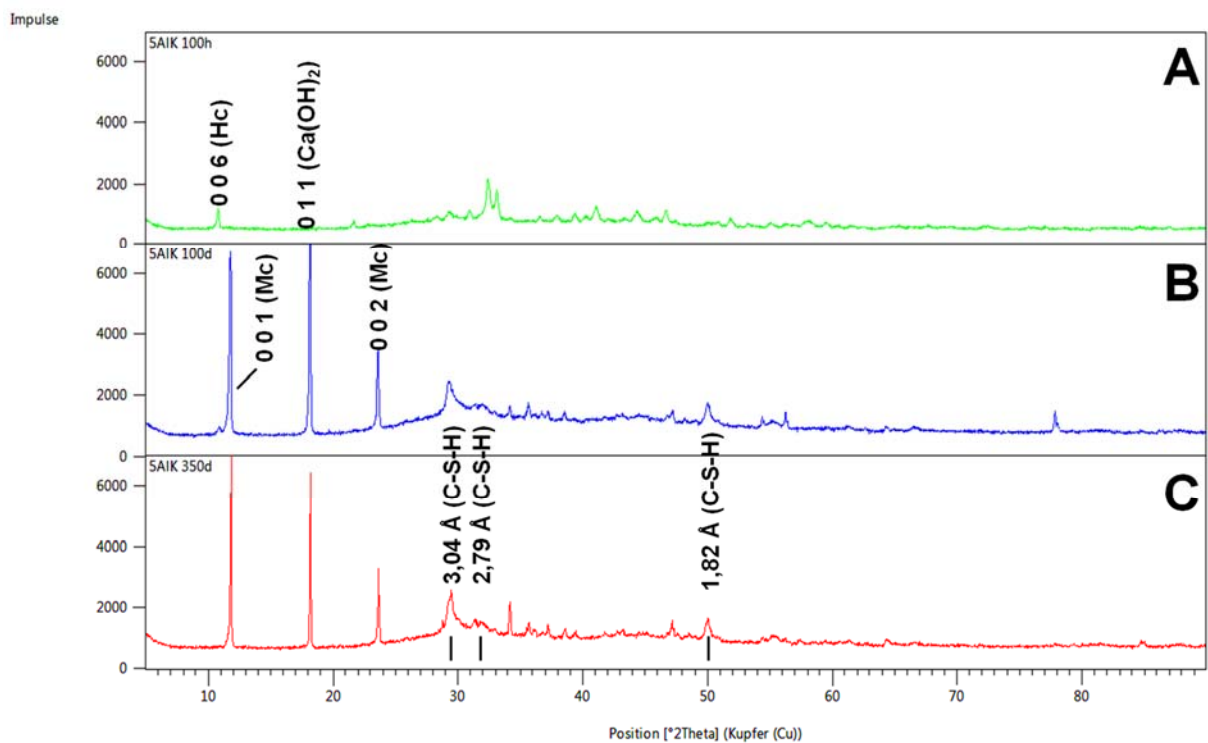


Abbildung 62: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von der Probe 5AIK; A = nach 100 h; B = nach 100 Tagen und C = nach 350 Tagen Hydratationszeit ($w/z = 3$, $T = 23^\circ C$, 1 bar)

5.4.1.10. Aluminium (Al^{3+}) und Natrium (Na^+)

In den Hydratationsprodukten der C_2S -Synthesen mit verschiedenen Aluminium- und Natriumkonzentrationen konnten nach 100 h Hydratationszeit die C-S-H Phase, Halbcarbonat (ab 5AlNa), Monocarbonat (in der Probe 10AlNa), Strätlingit (St, ab 5AlNa, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ICDD 29-0285) detektiert werden (Abbildung 64). In allen Proben sind nach 100 h Hydratation noch Ausgangssubstanzen nachweisbar. Nach 100-tägiger Hydratationszeit konnten keine Ausgangssubstanzen mehr nachgewiesen werden (Abbildung 64). Ebenso ist Strätlingit nicht mehr röntgenografisch nachweisbar.

Da Strätlingit weder in dem System mit Al_2O_3 noch im System mit Al_2O_3 und K_2O detektiert werden konnte, ist davon auszugehen, dass die Anwesenheit von Natrium die Bildung dieser Hydratphase begünstigt. Nach WINNEFELD & LOTHENBACH (2010) und LI *et al.* (2007) bildet sich Strätlingit während der Hydratation von Calciumsulfoaluminatzementen, wenn $\beta\text{-C}_2\text{S}$ anwesend ist. Dabei kann der Strätlingit in geringen Mengen Natrium einbauen, was die Anwesenheit dieser Hydratphase in diesem System erklären würde.

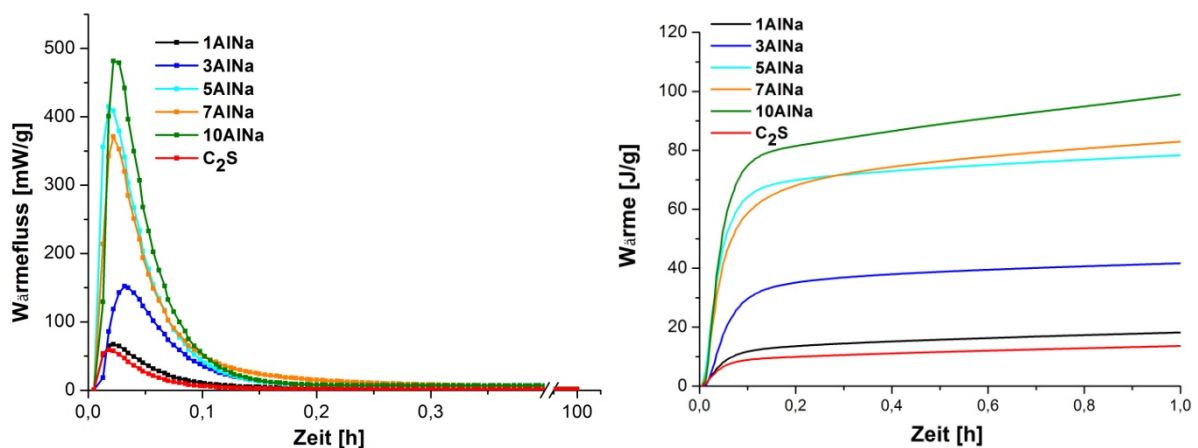


Abbildung 63: Wärmeflusskurven (links) und die freierwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C_2S , 1AlNa, 3AlNa, 5AlNa, 7AlNa, und 10AlNa ($w/z = 3$; $T = 23^\circ\text{C}$, 1 bar, 0 - 100 h bzw. 0 - 1 h)

Der initiale Wärmefluss nimmt mit steigendem Fremdionengehalt zu und hat ein Maximum von ~ 480 mW/g bei der Probe 10AlNa (Abbildung 63), was auf eine Anwesenheit von Aluminaten wie z.B. C_3A hindeutet, die in den Syntheseprodukten jedoch nicht röntgenografisch nachgewiesen werden konnten. Die starke initiale Anfangsreaktion im Al_2O_3 -System wird hier geschwächt durch die Anwesenheit von Natrium, analog zu dem System mit Kalium. Eine weitere Reaktion, bei der Wärme freigesetzt wird, konnte nicht beobachtet werden.

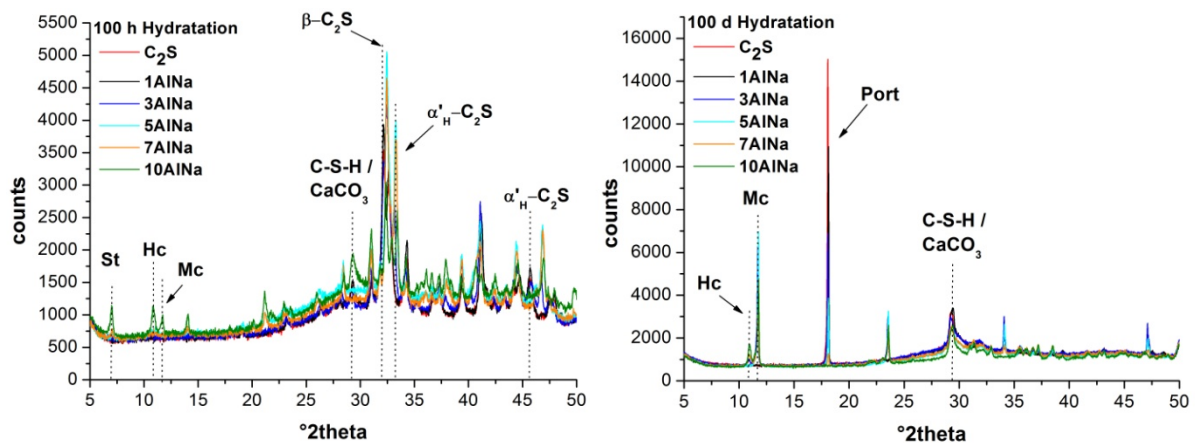


Abbildung 64: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von den Proben C₂S, 1AlNa, 3AlNa, 5AlNa, 7AlNa und 10AlNa; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; Port = Ca(OH)₂, Hc = Halbecarbonat, Mc = Monocarbonat und St = Strätlingit

5.4.1.11. Eisen (Fe³⁺) und Natrium (Na⁺)

Die XRD-Aufnahmen der Dicalciumsilikate mit verschiedenen Konzentrationen an Eisen und Natrium, zeigen nach 100 h Hydratationszeit kaum Unterschiede in den XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte verglichen zu den XRD-Aufnahmen der Syntheseprodukte. Die Ausgangssubstanzen sind in allen Proben nachweisbar. Der initiale Wärmefluss ist bei der Probe 1FeNa mit ~140 mW/g am höchsten und nimmt mit steigendem Fremdionengehalt ab (Abbildung 65). Analog gilt dies für die freiwerdende Wärme während der 100 stündigen Hydratation. Eine weitere Reaktion, bei der Wärme freigesetzt wird, konnte bei den Proben 1FeNa und 3FeNa beobachtet werden.

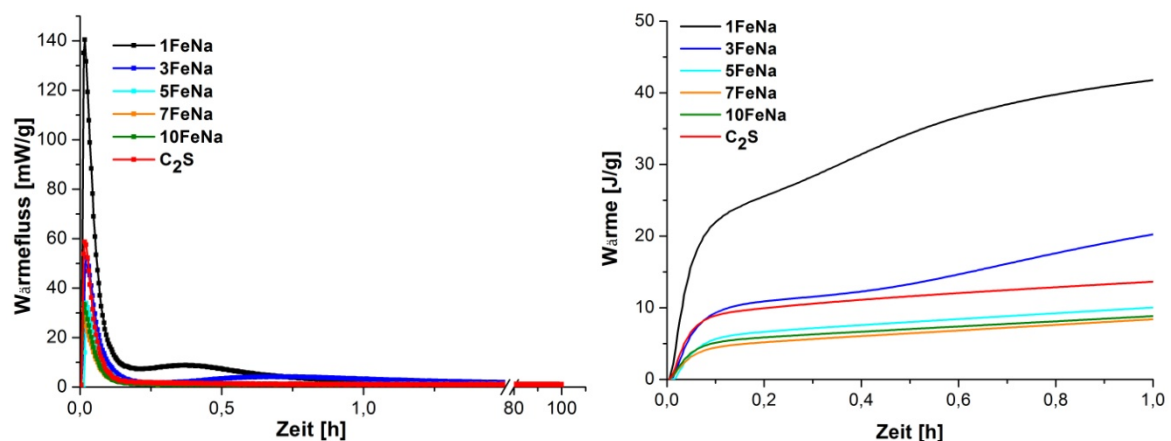


Abbildung 65: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C₂S, 1FeNa, 3FeNa, 5FeNa, 7FeNa und 10FeNa (w/z = 3; T = 23°C, 1 bar, 0 - 100 h bzw. 0 - 1 h)

Nach 100 Tagen Hydratationszeit konnte keine Ausgangssubstanz mehr in den Proben detektiert werden. Es konnten die C-S-H Phase und Ca(OH)₂, sowie geringe Mengen an Calcit nachgewiesen werden. Zusätzlich konnte „Eisen-Monocarbonat“ (ab der Probe 3FeNa) und

Fe_3O_4 (bei der Probe 10FeNa), analog dem System mit Fe_2O_3 , detektiert werden. Da das „Eisen-Monocarbonat“ in dem System mit Fe_2O_3 bereits nach 100 h Hydratationszeit detektiert werden konnte, ist davon auszugehen, dass die Bildung dieser Phase durch die Anwesenheit von Natrium gehemmt wird.

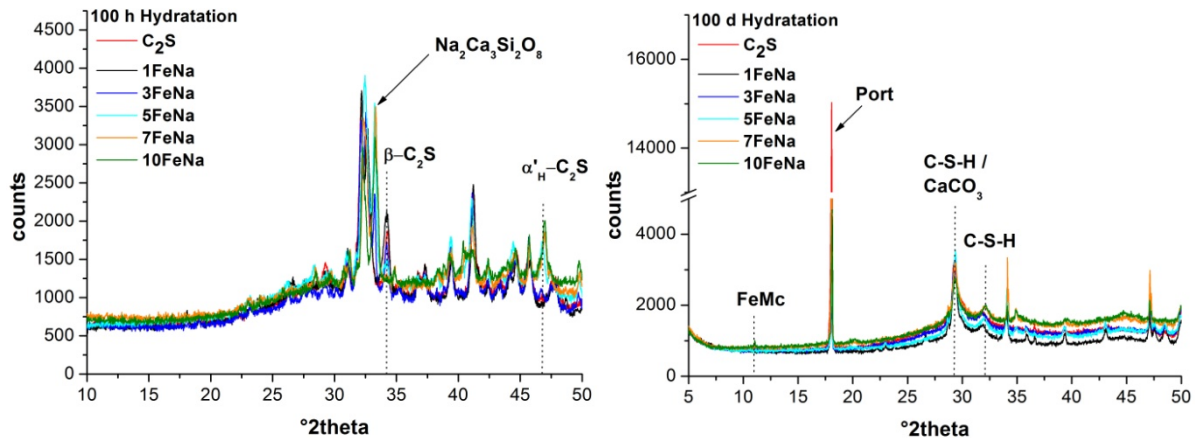


Abbildung 66: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von den Proben C₂S, 1FeNa, 3FeNa, 5FeNa, 7FeNa und 10FeNa; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; FeMc = Eisen-Monocarbonat, Port = $\text{Ca}(\text{OH})_2$

5.4.1.12. Aluminium (Al^{3+}) und Schwefel (S^{6+})

Die Untersuchungen der hydraulischen Reaktivitäten der C₂S-Phasen mit verschiedenen Gehalten an Aluminium und Schwefel ergab, dass nach 100 h Hydratationszeit bei allen C₂S-Proben die C-S-H Phase entsteht. Durch die Anwesenheit von SO_3 und Al_2O_3 , entsteht zusätzlich Ettringit $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (ICDD 41-1451) als Hydratationsprodukt, dessen Konzentration erwartungsgemäß mit zunehmendem Schwefelgehalt steigt. Geringe Mengen an Calcit konnten ebenfalls in allen XRD-Aufnahmen nachgewiesen werden. Die Umwandlung von C₂S in die Hydratphasen erfolgte am deutlichsten bei den Proben mit dem höchsten Gehalt an Al_2O_3 (5 Gew.-%) und hohen Gehalten an SO_3 (4,2, 5,9 und 8,5 Gew.-%). Niedrigere Fremdionenkonzentrationen führen zu einer geringeren Reaktivität (Abbildung 67). Der höchste initiale Wärmefluss konnte bei der Probe 5Al8,5S mit ~1,3 W/g detektiert werden und nimmt mit fallendem Aluminium- und Schwefelgehalt ab. Die freiwerdende Wärme während der Hydratation nimmt ebenfalls mit fallendem Aluminium- und Schwefelgehalt in folgender Reihenfolge ab: Al8,5S > 5Al5,9S > 5Al4,2S > 3Al3,4S > 3Al1,7S > 1Al0,8S > 1Al1,7S > 1Al3,4S (Abbildung 69), da hohe Schwefelgehalte zu einer vermehrten Bildung von Ettringit führen. Zudem ist eine um das ca. fünffache (1258 J/g) größere Reaktionsenthalpie, durch die Reaktion von C₃A zu Ettringit, verglichen mit der Reaktionsenthalpie des C₂S (250 J/g) zu erwarten [STARK & WICHT, 2000]. Bei den C₂S Proben mit 5 Gew.-% Al_2O_3 wird das Maximum des Wärmeflusses zu einem früheren Zeitpunkt erreicht, verglichen mit Proben

bei einer Substitution von 3 Gew.-% Al_2O_3 . Dies deutet darauf hin, dass eine höhere Aluminiumkonzentration bei paralleler Anwesenheit von Schwefel zu einer schnelleren hydraulischen Reaktion führt bzw. die Reaktion beschleunigt, was mit den Untersuchungen von BONAFIOUS *et al.* (1995) korreliert.

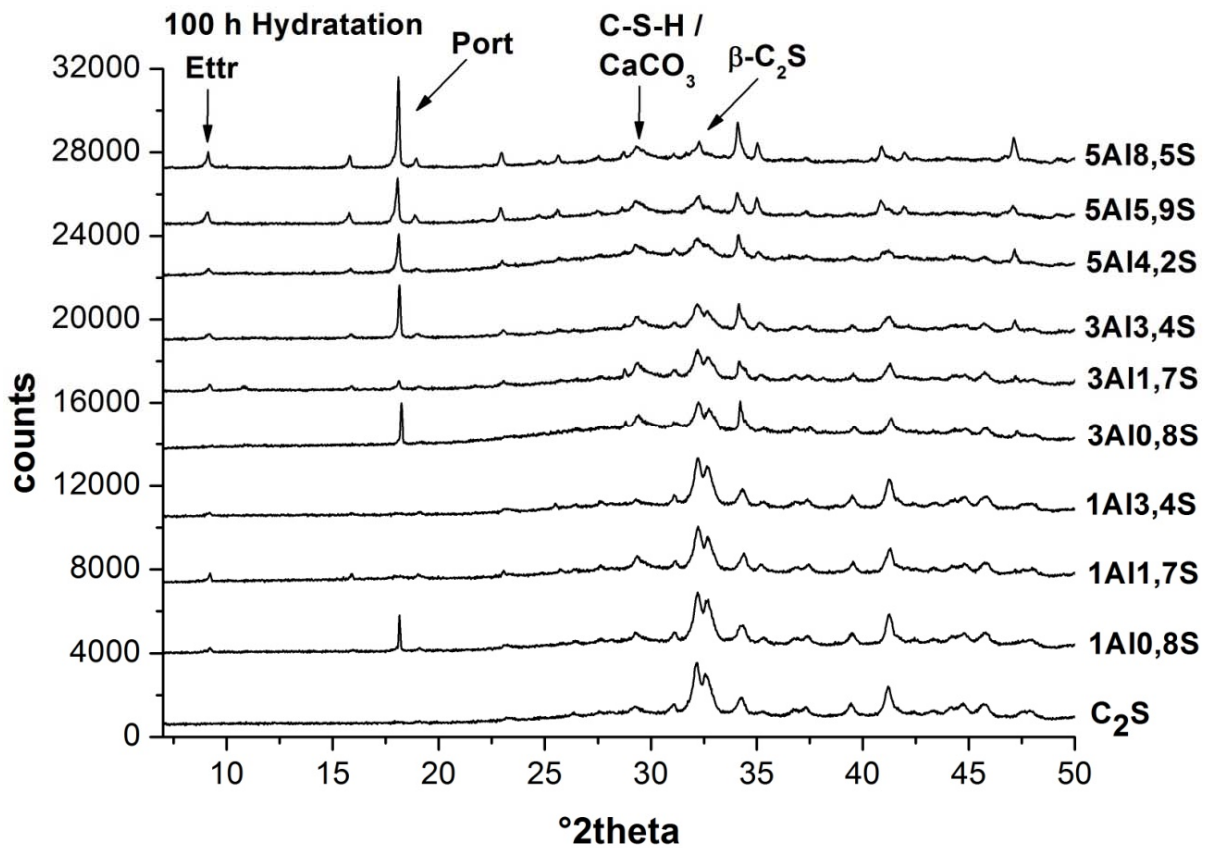


Abbildung 67: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte nach 100 h Hydratation der C_2S -Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen an Al_2O_3 und SO_3 ; Ettr = Ettringit, Port = $\text{Ca}(\text{OH})_2$

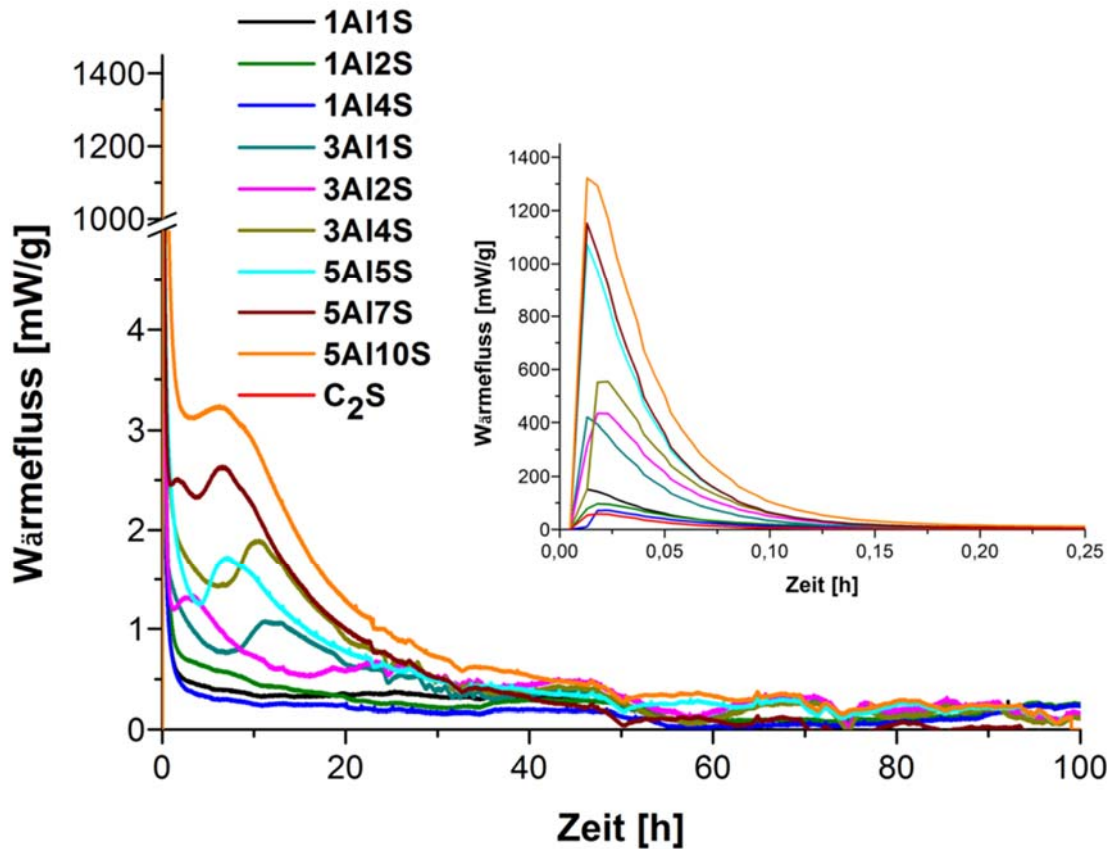


Abbildung 68: Wärmeflusskurven von C_2S mit verschiedenen Konzentrationen an Aluminium und Schwefel ($w/z = 3$, $T = 23^\circ C$, 1bar, 0 - 100 h)

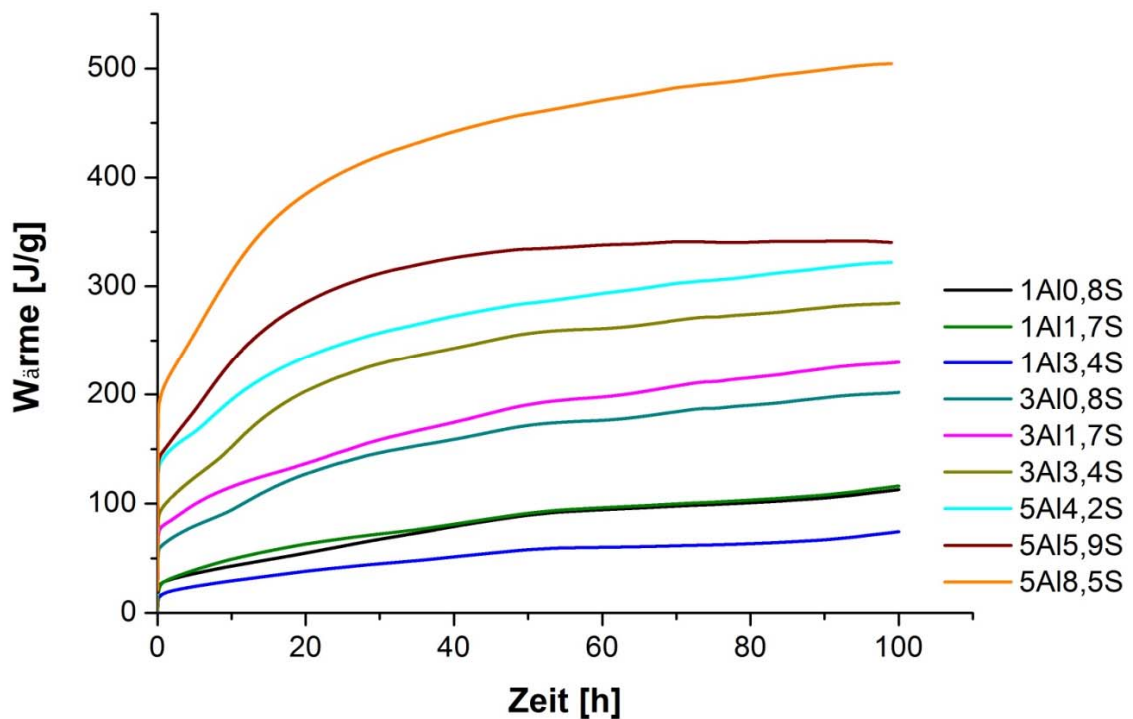


Abbildung 69: Freiwerdende Wärmemenge von C_2S mit verschiedenen Konzentrationen an Aluminium und Schwefel ($w/z = 3$, $T = 23^\circ C$, 1 bar, 0 - 100 h)

5.4.2. Kurzzusammenfassung

Die Hydratationsversuche unter Standarddruck- und Standardtemperaturbedingungen (1 bar, 23°C), ergaben, dass die Bildung der C-S-H Phase deutlich von der Größe des Fremdions abhängig ist. Es konnte festgestellt werden, dass nach 100 Stunden Hydratationszeit in den C₂S-Proben mit 1 Gew.-% Fremdoxidanteil, mit zunehmender Ionengröße der Kationen nach Mg²⁺ < Na⁺ < Sr²⁺ < Ba²⁺ < K⁺ (ersetzen das Calcium in der Struktur), die Intensität und Fläche des Reflexes der C-S-H Phase bei ~29,36 °2theta (d = 3,04 Å) abnimmt (Abbildung 70). Der nach PRITTS & DAUGHTERY (1976) postulierte Zusammenhang zwischen dem C/R-Verhältnis und dem Grad der Hydratation, bei dem der Grad der Hydratation abnimmt wenn das C/R-Verhältnis zunimmt, konnte hier nicht bestätigt werden.

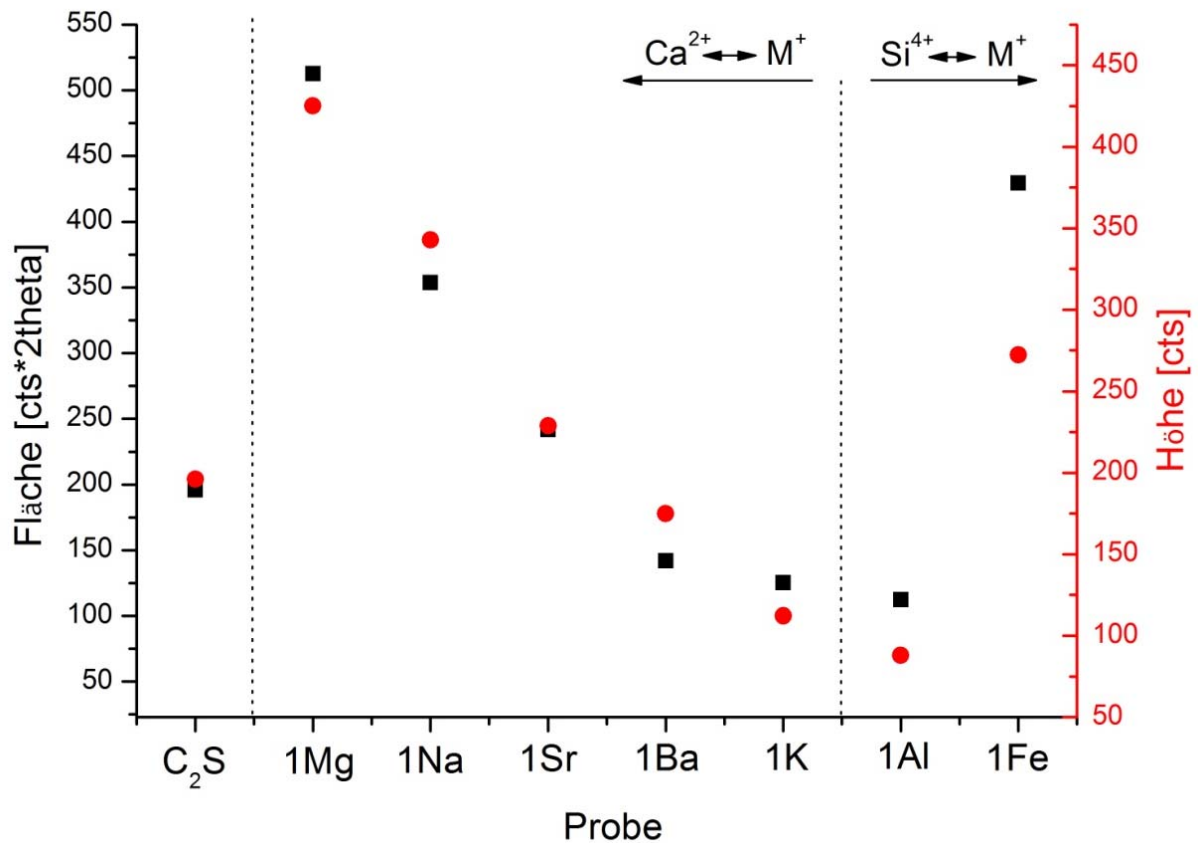


Abbildung 70: Fläche und Höhe des Reflexes bei ~29,36 °2theta (3,04 Å) der C-S-H Phase; bestimmt durch einen Profil-Fit

Demnach haben kleinere Kationen einen positiven Einfluss auf die Bildung der C-S-H Phase unter der Annahme von vergleichbaren spezifischen Oberflächen. Ein analoges Verhalten konnte bei den C₂S-Proben mit 5 Gew.-% und 10 Gew.-% Fremdoxidanteil festgestellt werden. Ein gegenläufiger Trend konnte beobachtet werden, wenn Silizium in der Struktur ersetzt wird. Hier hat das größere Kationen einen positiveren Einfluss auf die Bildung der C-S-H Phase, da

die Intensität und Fläche des Reflexes bei $\sim 29,36^\circ 2\theta$ ($d = 3,04 \text{ \AA}$) höhere Werte aufweisen (Abbildung 70).

In den XRD-Aufnahmen der C_2S -Proben, bei denen eine gekoppelte Substitution stattfand, konnte nach 100 Stunden Hydratationszeit festgestellt werden, dass auch hier die kleineren Kationen einen größeren Umsatz in die C-S-H Phase in folgender Reihenfolge verursachen: $Al^{3+} + K^+ < Al^{3+} + Na^+$. In den röntgenographischen Aufnahmen der C_2S -Proben nach 100 Tagen Hydratationszeit konnten kaum Unterschiede im Phasengehalt festgestellt werden. In allen Proben ist die C-S-H Phase neben $Ca(OH)_2$ als Hydratationsprodukte existent. Weitere entstandene Hydratationsprodukte nach 100 Stunden sowie 100 Tagen Reaktionszeit sind Brucit (im System mit MgO), Halbcarbonat und Monocarbonat (im System mit Al_2O_3), „Eisen-Monocarbonat“ (im System mit Fe_2O_3), Strätlingit (im System mit Al_2O_3 und Na_2O) und Ettringit (im System mit Al_2O_3 und SO_3).

Die Auswertung der maximalen Wärmeflüsse innerhalb der initialen Anfangsreaktion zeigen, dass mit zunehmenden Fremdionengehalt bei der Substitution von Silizium durch Aluminium und Eisen, unter der Annahme der theoretischen Zusammensetzung der Proben, der initiale Wärmefluss steigt. Der gleiche Trend konnte für die zweite (Hauptreaktion), innerhalb der ersten Stunde, beobachtet werden (Abbildung 71). Bei der Substitution mit Aluminium bewirken geringe Mengen an C_3A bereits eine Erhöhung der Wärmefreisetzung während der Anfangsreaktion.

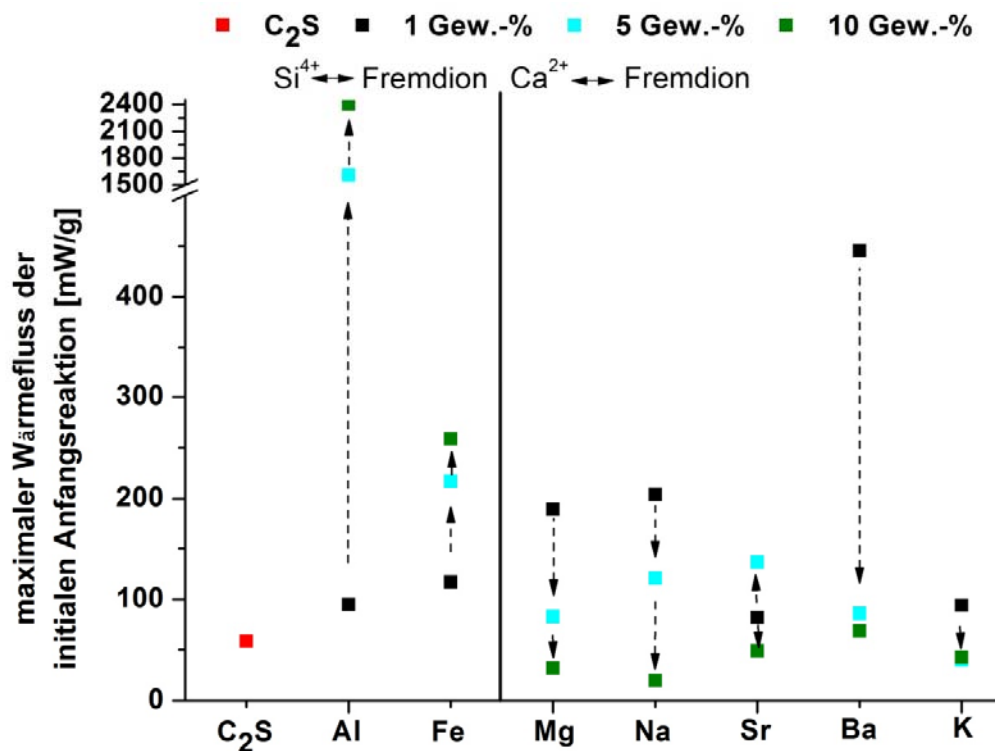


Abbildung 71: Maximaler Wärmefluss der Anfangsreaktion [mW/g]; rot = C_2S ; schwarz - cyan - oliv = 1 Gew.-% - 5 Gew.-% - 10 Gew.-% Fremdoxid

Genau entgegengesetzt verhält es sich bei der Substitution von Calcium durch die Kationen Kalium, Natrium, Barium und Magnesium. Hier nimmt der maximale initiale Wärmefluss während der Anfangsreaktionen mit steigendem Fremdionengehalt ab. Einzige Ausnahme ist die Hydratation von C_2S mit verschiedenen Konzentrationen an Strontium (Abbildung 71).

Hier nimmt die initiale Anfangsreaktion zunächst zu, bei höheren Strontiumkonzentrationen jedoch wieder ab. Die Hydratationsversuche der Proben, bei denen eine gekoppelte Substitution stattfand zeigen, dass mit steigender Aluminiumkonzentration, egal ob Natrium oder Kalium mit anwesend sind, der initiale Wärmefluss zunimmt. Hingegen die initialen Wärmeflüsse bei den C_2S -Proben mit steigender Eisen- und Natriumkonzentration durch die Anwesenheit von Natrium abnehmen (Abbildung 72).

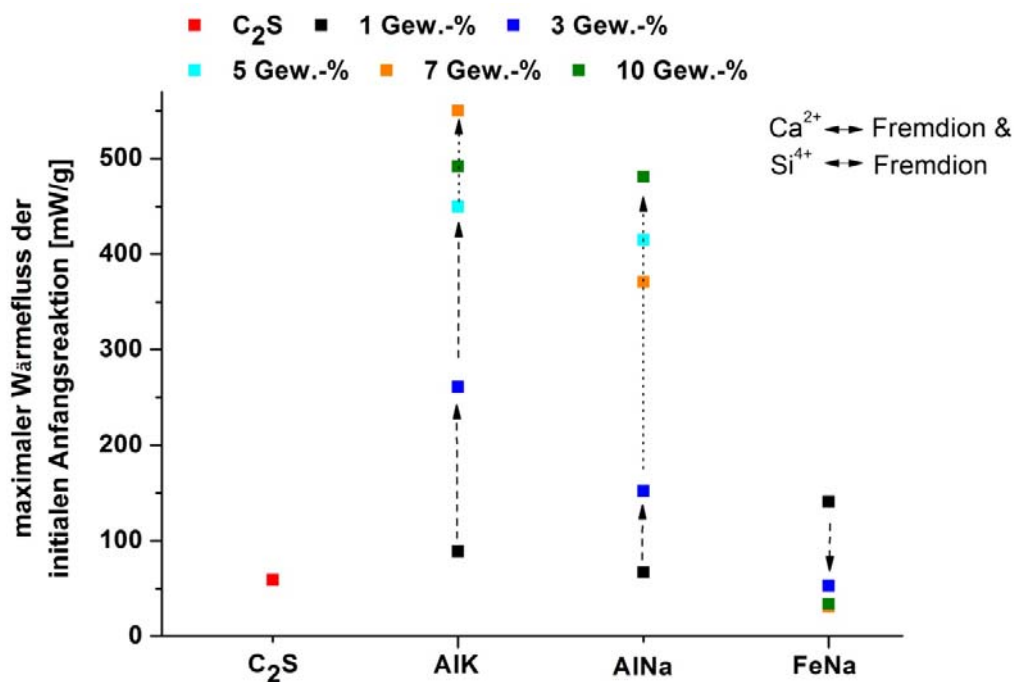


Abbildung 72: Maximaler Wärmefluss der Anfangsreaktion [mW/g]; rot = C_2S ; schwarz - blau - cyan - orange - oliv = 1 Gew.-% - 3 Gew.-% - 5 Gew.-% - 7 Gew.-% - 10 Gew.-% Fremdoxid

Durch den Einbau von Fremdionen in das Gitter von C_2S und der damit zusammenhängenden Stabilisierung der Hochtemperaturmodifikationen des C_2S (Kapitel 5.3), kann theoretisch eine höhere hydraulische Reaktivität erwartet werden, da der Gehalt an den hydraulisch reaktiveren Phasen α'_H-C_2S und $\alpha-C_2S$ zunimmt. Dies konnte in diesen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Die Stabilisierung und damit die Erhöhung des Anteils von α'_H-C_2S im Syntheseprodukt hat in den eigenen Untersuchungen keinen positiven Einfluss auf die Bildung der C-S-H Phase, da der zunehmende Anteil an α'_H-C_2S in der Reihenfolge $1Na < 1Sr < 1Ba < 1K$ sowie $1Al < 1Fe$ einen abnehmenden Anteil an der Hydratphase zur Folge hat. Unter den in dieser Arbeit gewählten experimentellen Bedingungen hat eine Stabilisierung der

Hochtemperaturmodifikation α'_H -C₂S über den Einbau von Fremdionen einen untergeordneten Einfluss auf die hydraulische Reaktivität, anders als dies in der Literatur GHOSE *et al.* (1983) und KIM & HONG (2004) beschrieben ist. Der Umsatz von C₂S in die C-S-H Phase mit der ungefähren stöchiometrischen Zusammensetzung von Ca_{1,5}SiO_{3,5}•xH₂O wird demnach vorwiegend von anderen physikalische Faktoren kontrolliert.

5.5. Hydrothermale Hydratation

Um die Reaktivitäten unter hydrothermalen Bedingungen (16 bar, 200°C) der unterschiedlichen C₂S-Synthesen zu untersuchen, wurden *in situ* Messungen an der Beamline SUL-X der Strahlenquelle für Synchrotronstrahlung in Karlsruhe (ANKA) sowie *ex situ* hydrothermale Hydratationsversuche in Laborautoklaven durchgeführt. Zum einen soll überprüft werden, ob es zu einer Erhöhung der Reaktivität kommt, wenn ein größerer Anteil der Hochtemperaturmodifikation α'_H -C₂S nach dem Einbau von Fremdionen vorliegt. Zum anderen soll untersucht werden, ob sich Fremdionen in die Hydratphase α -C₂SH einbauen lassen und damit die Reaktivität dieser Hydratphase beeinflusst werden kann.

5.5.1. Hydratation der C₂S-Phasen unter hydrothermalen Bedingungen: *ex situ*

Um die Bildung von α -C₂SH aus reinem C₂S *ex situ* unter hydrothermalen Bedingungen zu untersuchen, wurden die C₂S-Proben bei einer Temperatur von 100°C, 150°C, 200°C und 250°C für 3 h mit einem w/z-Wert von 2 hydrothermal hydratisiert. Die Ergebnisse zeigen, dass es bereits nach einer Temperaturerhöhung von 100°C auf 150°C zur Bildung von α -C₂SH kommt, was mit den Ergebnissen der Untersuchungen von HELLER & TAYLOR (1952) und THORDVALDSON & SHELTON (1929) übereinstimmt. Nach einer weiteren Temperaturerhöhung auf 200°C (3 h) konnte als einziges kristallines Hydratationsprodukt α -C₂SH (Abbildung 73) detektiert werden.

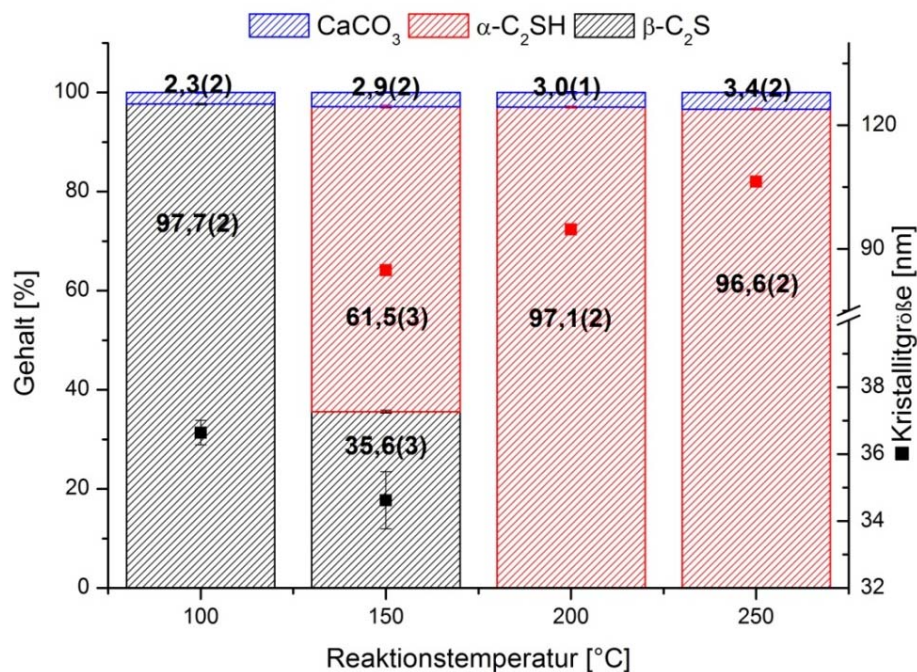


Abbildung 73: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der C₂S-Proben (w/z = 2; Reaktionszeit = 3 h) in Abhängigkeit von der Temperatur bei 100°C, 150°C, 200°C und 250°C

Geringe Mengen an Calcit ($< 3,5\%$) konnte in den Hydratationsprodukten nachgewiesen werden, da eine Carbonatisierung der Oberfläche bereits eingesetzt hat. Die XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte sind im Anhang in Abbildung 107 dargestellt. Neben der Reaktions-temperatur wurde der Einfluss von unterschiedlichen w/z-Werten auf die hydrothermale Hydratation von C_2S untersucht. Dafür wurden die C_2S -Proben mit einem w/z-Wert von 2, 5 und 10 für jeweils 6 h und 24 h bei $200^\circ C$ hydrothermal behandelt. Die Ergebnisse zeigen, dass bei einem w/z-Wert von 2 genügend Wasser vorhanden ist, um C_2S in $\alpha-C_2SH$ umzuwandeln. Das Ergebnis der Quantifizierung zeigt, dass eine längere Reaktionszeit eine Erhöhung des Calcitgehalts zur Folge hat (Abbildung 74).

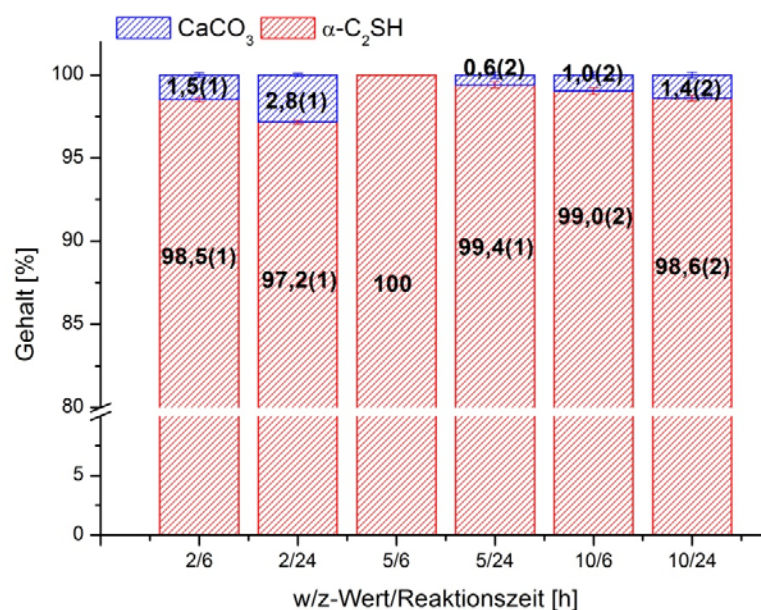


Abbildung 74: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der C_2S -Proben bei $200^\circ C$ in Abhängigkeit von dem w/z-Wert (2, 5 und 10) und der Reaktionszeit von 6 h und 24 h

Der Einfluss von unterschiedlichen Reaktionszeiten auf die Bildung von $\alpha-C_2SH$, bei der Temperatur von $200^\circ C$, wurde an C_2S -Proben nach 1 h, 2 h und 3 h hydrothormaler Hydratation bei einem w/z-Wert von 2 untersucht. Bereits nach 1 h Reaktionszeit kommt es zur Bildung von $\alpha-C_2SH$. Nach 3 h Reaktionszeit ist die Ausgangssubstanz C_2S vollständig umgesetzt (Abbildung 75 A und Abbildung 76). Eine Reaktionszeit von 3 h ist daher ausreichend um $\alpha-C_2SH$ als einziges kristallines Produkt zu erhalten. Eine erneute röntgenographische Untersuchung der Hydratationsprodukte nach 120 Tagen unter Standarddruck- und Standardtemperaturbedingungen ($23^\circ C$, 1 bar) zeigt, dass auch die C_2S -Probe, die zuvor nur 1 h unter hydrothermalen Bedingungen hydratisiert wurde, kristallines $\alpha-C_2SH$ und Portlandit aufweist und keine Ausgangssubstanzen mehr detektiert werden konnten (Abbildung 75B und Abbildung 76).

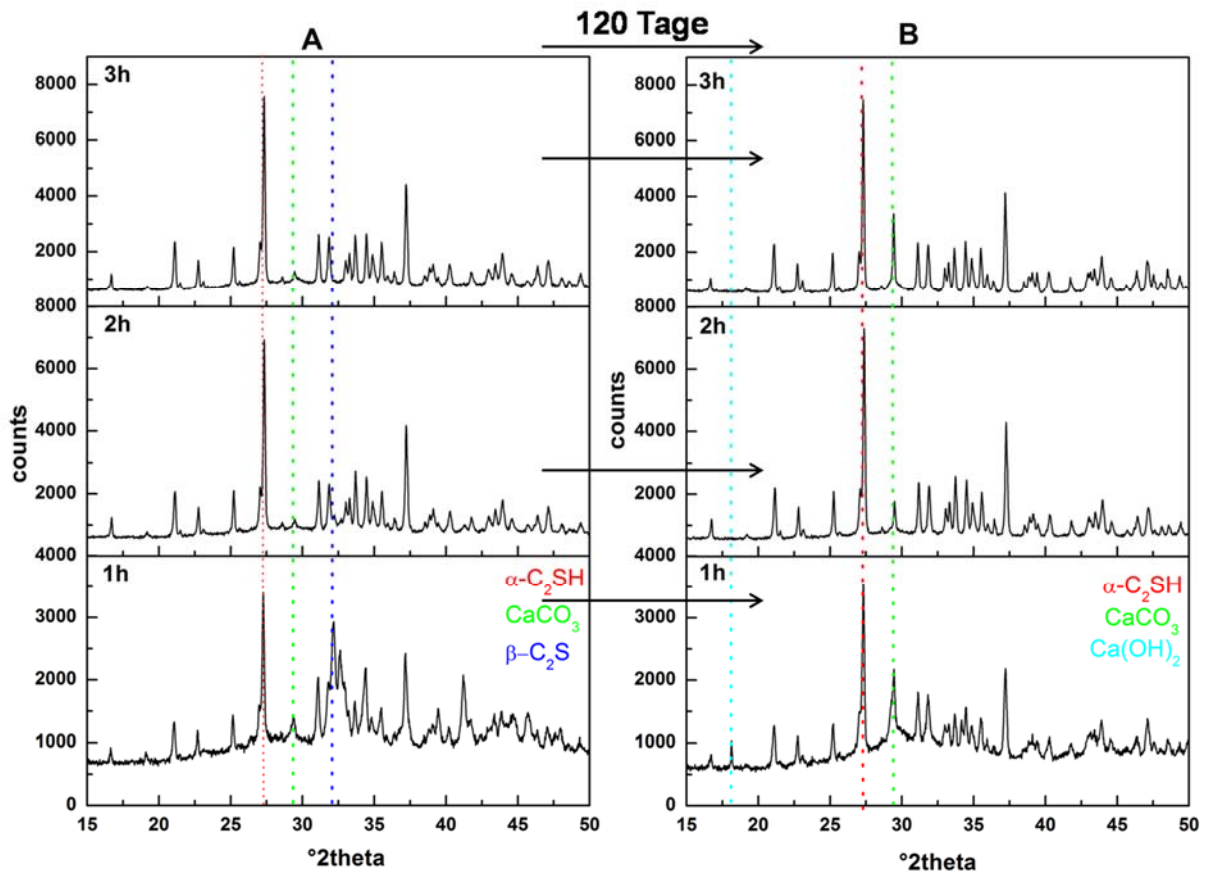


Abbildung 75: A: XRD-Aufnahmen der hydrothermal hydratisierten C₂S-Proben mit unterschiedlicher Hydratationszeit von 1 h - 2 h - 3 h (von unten nach oben); w/z = 2; B: XRD-Aufnahmen derselben Proben nach einer weiteren Hydratation von 120 Tage bei Standardbedingungen

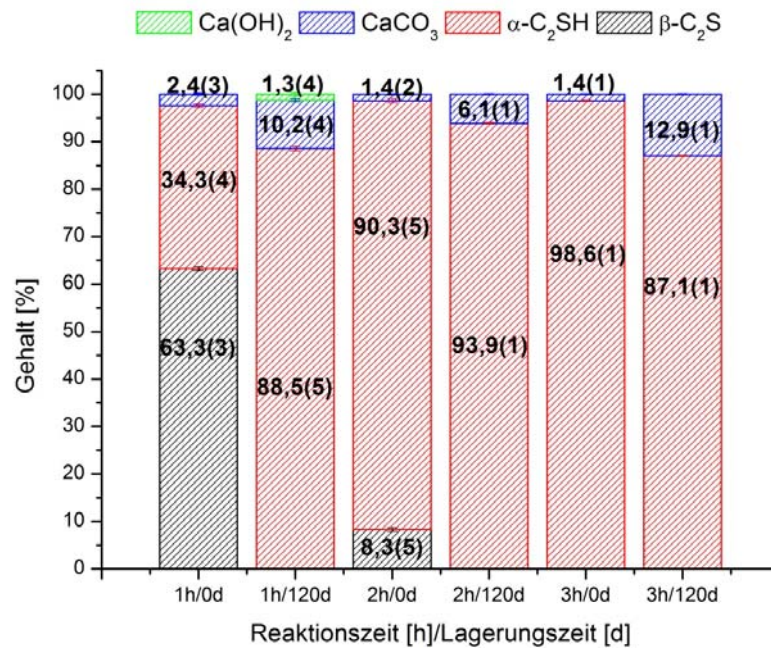


Abbildung 76: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der C₂S-Proben bei 200°C in Abhängigkeit von Reaktionszeit (1 - 3 h) und der Lagerungszeit (0 und 120 Tage) (w/z = 2)

Da der Einbau von Fremdionen in das C_2S zur Stabilisierung der Hochtemperaturmodifikation α'_H-C_2S führte (Kapitel 5.3), soll untersucht werden welchen Einfluss die bestehende Modifikation oder die Anwesenheit von Fremdionen auf die Bildung von $\alpha-C_2SH$ hat. Dafür wurden C_2S -Proben untersucht, die unterschiedliche Gehalte an Aluminium und Kalium (gekoppelte Substitution) sowie Strontium und Barium besitzen und dabei auch hohe Gehalte der Hochtemperaturmodifikation aufwiesen.

Die Quantifizierung der XRD-Aufnahmen der Probe 1AlK und 5AlK zeigen nach einer hydrothermalen Reaktionszeit von 30 Tagen ($w/z = 2$) die Hydratphase $\alpha-C_2SH$ neben geringen Mengen an Calcit. Höhere Konzentrationen an Aluminium und Kalium (5AlK) führen zur Bildung von $Ca(OH)_2$ und $Ca_3Al_2(SiO_4)_x(OH)_{12-(4x)}$ (Hydrogrossular) (Abbildung 78). Durch die Verfeinerung der Gitterparameter und den in Abbildung 77 dargestellten Zusammenhang zwischen dem SiO_4^{4-} -Gehalt und dem Wert des Gitterparameters a , kann die chemische Zusammensetzung des Hydrogrossulars in den Proben ermittelt werden [KYRITSIS *et al.*, 2009]. Da keine kristalline kaliumhaltige Verbindung nachgewiesen werden konnte, ist davon auszugehen, dass Kalium in der amorphen Phase vorliegt oder in die Hydratphase eingebaut werden kann. Die Zunahme des Elementarzellvolumens von $\alpha-C_2SH$ deutet darauf hin, dass Kalium in die Hydratphase $\alpha-C_2SH$ eingebaut werden kann (Abbildung 78).

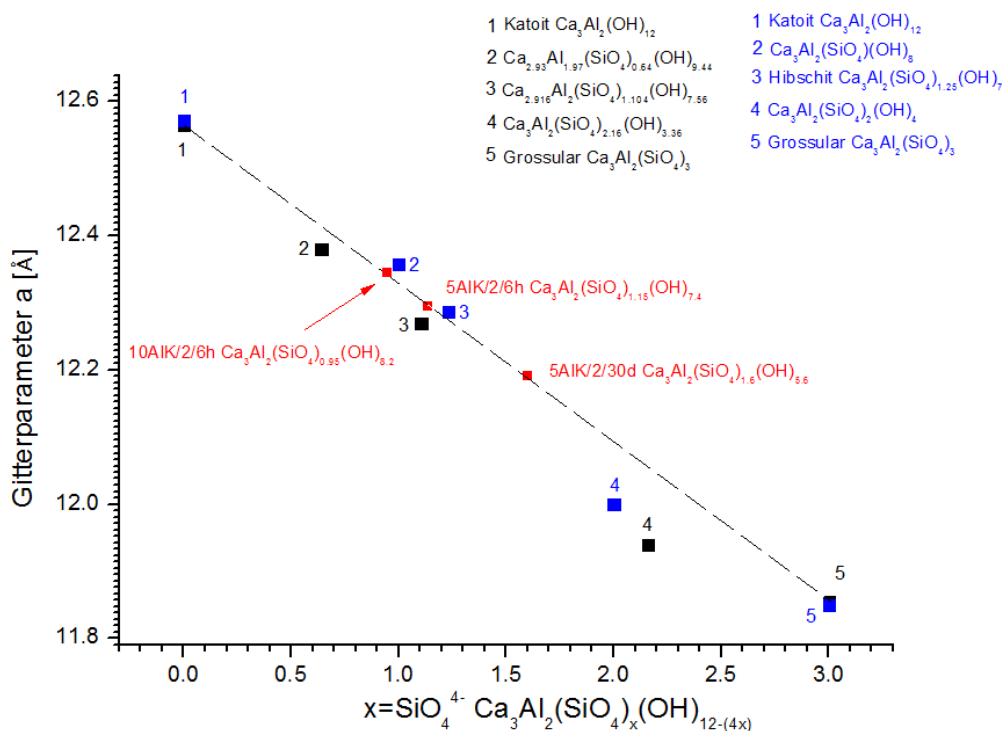


Abbildung 77: Entwicklung des Gitterparameters a in der Mischkristallreihe Katoit - Grossular in Abhängigkeit vom SiO_4^{4-} und $(OH)_4^{4-}$ Gehalt; schwarze Datenpunkte entsprechen den Werten des Gitterparameters aus der Literatur (ICSD Nummern: 202315, 49772, 172077, 15380, 26798); blaue Datenpunkte entsprechen den Angaben nach GÖSKE *et al.* (1995) und PÖLLMANN (2010); rote Datenpunkte entsprechen den verfeinerten Gitterparametern in dieser Arbeit; Nomenklatur der Proben: $a/b/c = \text{Probe}/w/z\text{-Wert}/\text{Reaktionszeit [h]}$

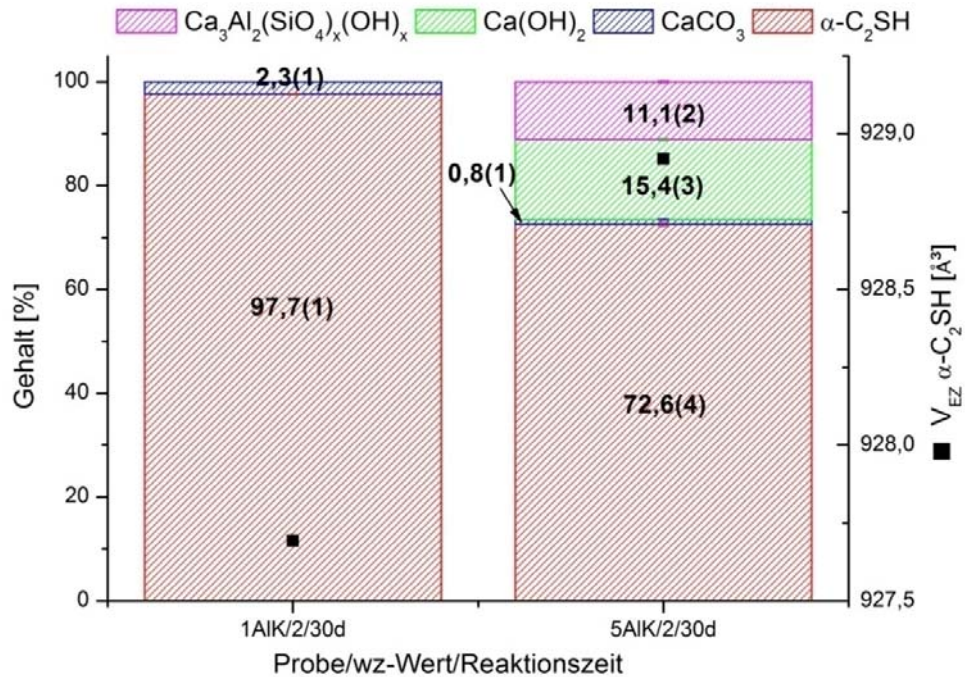


Abbildung 78: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der Proben 1AIK und 5AIK bei 200°C und einer Reaktionszeit von 30 Tagen (w/z = 2); chemische Zusammensetzung vom Hydrogrossular in der Probe 5AIK = $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1,6}(\text{OH})_{5,6}$

Die Proben 5AIK und 10AIK weisen nach einer Hydratationszeit von 6h (w/z = 2) die Hydratphasen $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ und Hydrogrossular neben Calcit auf. In der Probe 5AIK ist die chemische Zusammensetzung von Hydrogrossular $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1,15}(\text{OH})_{7,4}$ (~Hibschit); in der Probe 10AIK entspricht die Zusammensetzung der Formel $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0,95}(\text{OH})_{8,2}$. Das bedeutet, dass ein abnehmender Anteil an Aluminium und Kalium einen siliziumreicheren Hydrogrossular zur Folge hat. Erhöht man die Reaktionszeit auf 30 Tage ist der Hydrogrossular noch siliziumreicher (Abbildung 77).

In der Probe 10AIK konnte neben Hydrogrossular die Hydratphase Jaffeit ($\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$) detektiert werden. Ein paralleles Auftreten der beiden Hydratphasen wurde ebenfalls von KYRITSIS *et al.* (2009) beschrieben. Die Bildung von Jaffeit erklären HELLER & TAYLOR (1952) durch die Reaktion von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ zu $\text{Ca}_6\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_6$ und einem gewissen Anteil an Wasser. Vergleicht man das Elementarzellenvolumen von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ bei den Proben 5AIK und 10AIK, die unter den gleichen Bedingungen hydrothermal hydratisiert wurden, kann eine Abnahme des Elementarzellenvolumens mit zunehmender Fremdionenkonzentration festgestellt werden, was nicht auf einen Einbau der Fremdionen Aluminium und Kalium in das $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ hindeutet. Möglich wäre auch, dass die Einbaugrenze für $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ mit 5 Gew.-% Fremdoxide bereits erreicht wurde oder dass die Größe und Ordnung der kohärent streuenden Domänen zunimmt [SPIESS *et al.*, 2009] (Abbildung 79).

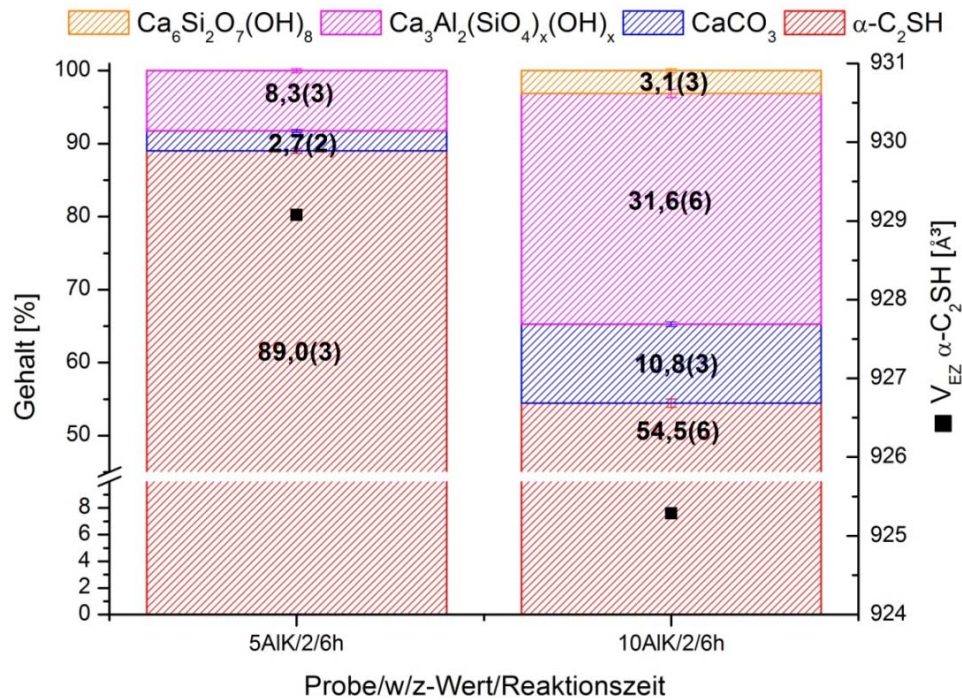


Abbildung 79: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der Proben 5AIK und 10AIK bei 200°C und einer Reaktionszeit von 6 h (w/z = 2)

Nach der hydrothermalen Hydratation der Proben 1Ba, 3Ba und 5Ba (6 h, w/z-Wert = 2), konnte $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ als Haupthydratationsphase nachgewiesen werden (Abbildung 80). Bei geringen BaO-Gehalten (1Ba) treten CaCO_3 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit auf. Bei höheren BaO-Konzentrationen (3Ba und 5Ba) tritt als Nebenphase BaCO_3 mit auf, was darauf schließen lässt, dass Barium nicht oder nur in geringen Mengen in das Gitter des $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ eingelagert werden kann (Abbildung 80). Das Auftreten von Bariumcarbonat, ähnlich wie Calciumcarbonat, deutet auch hier auf eine beginnende Carbonatisierung der Oberfläche hin. Die XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte sind im Anhang in Abbildung 108 dargestellt. Eine Erhöhung der Hydratationszeit oder des w/z-Wertes, bei gleichbleibender Bariumkonzentration, hat keinen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung. Calcit, Bariumcarbonat und $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ liegen in etwa in den gleichen Gehalte vor (Abbildung 81). Das Volumen der Elementarzelle von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ weist jedoch eine geringere Größe nach 30 Tagen Reaktionszeit auf, verglichen zu einer Reaktionszeit von 6 h, da die Kristallitgrößen größer werden und die Zunahme der strukturellen der kohärenten streuenden Domänen zunimmt.

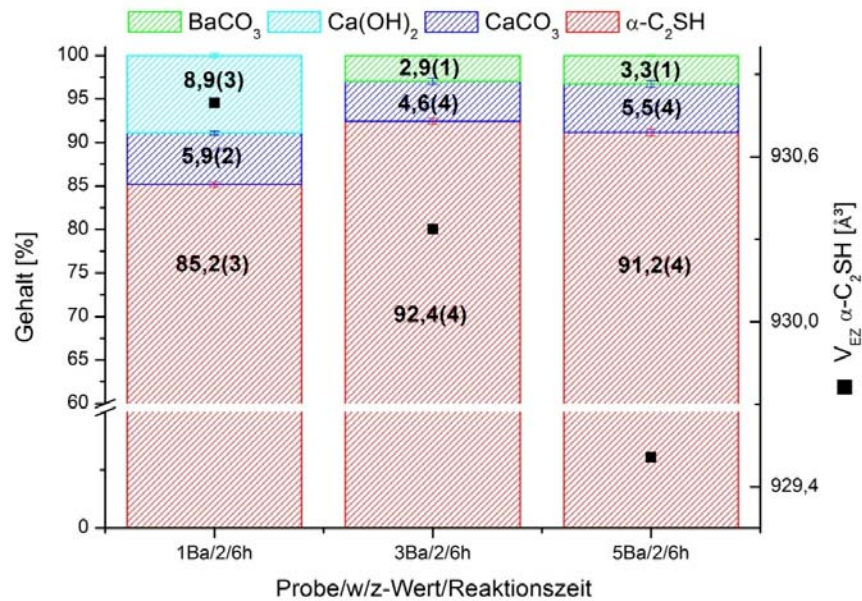


Abbildung 80: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der Proben 1Ba, 3Ba und 5Ba bei 200°C und einer Reaktionszeit von 6 h (w/z = 2)

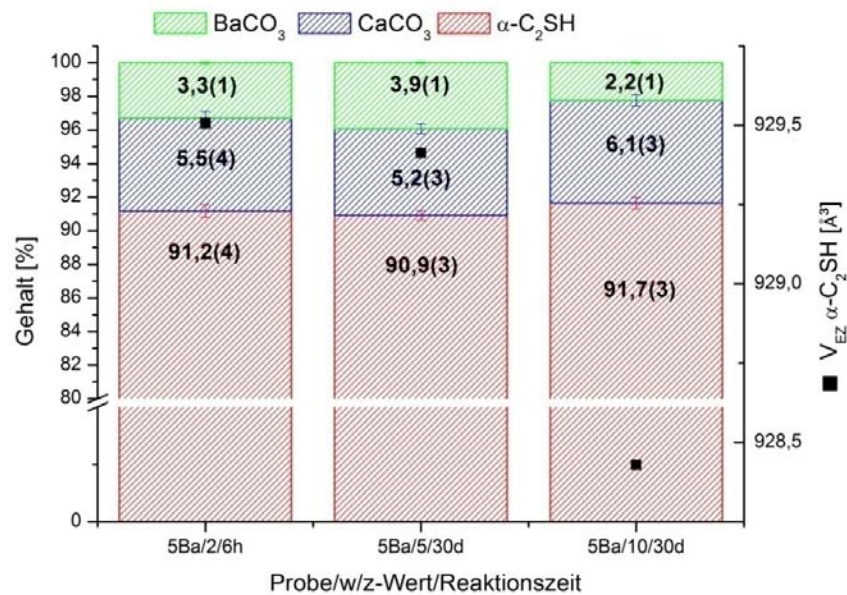


Abbildung 81: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der Probe 5Ba bei 200°C in Abhängigkeit von dem w/z-Wert (2, 5 und 10) und der Reaktionszeit (6 h und 30 Tage)

Während der hydrothermalen Behandlung der C_2S -Proben 1Sr, 3Sr und 5Sr (6 h, w/z = 2) kam es zur Bildung von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ neben geringen Mengen an Calcit. Bei höheren Strontiumkonzentrationen (5Sr) entsteht zusätzlich SrCO_3 (Abbildung 82). Das Elementarzellvolumen von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ vergrößert sich mit steigendem Strontiumgehalt, was auf einen Einbau von Strontium in die Hydratphase $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ hindeutet.

Nach der hydrothermalen Hydratation der Probe 10Sr mit verschiedenen Reaktionszeiten

(24 h, 48 h, 72 h und 30 Tagen, w/z-Wert = 2) konnte anhand der Quantifizierung kein signifikanter Unterschied in der Zusammensetzung der kristallinen Hydratationsprodukte festgestellt werden (Abbildung 83). Die Anwesenheit von $\text{Sr}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ deutet darauf hin, dass kein Einbau von Strontium in $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ stattfindet oder die Einbaugrenze bereits überschritten ist. Das Elementarzellvolumen von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ist nach 30 Tagen jedoch deutlich kleiner, vermutlich durch eine bessere strukturelle Ordnung und die Zunahme der strukturellen der kohärenten streuenden Domänen.

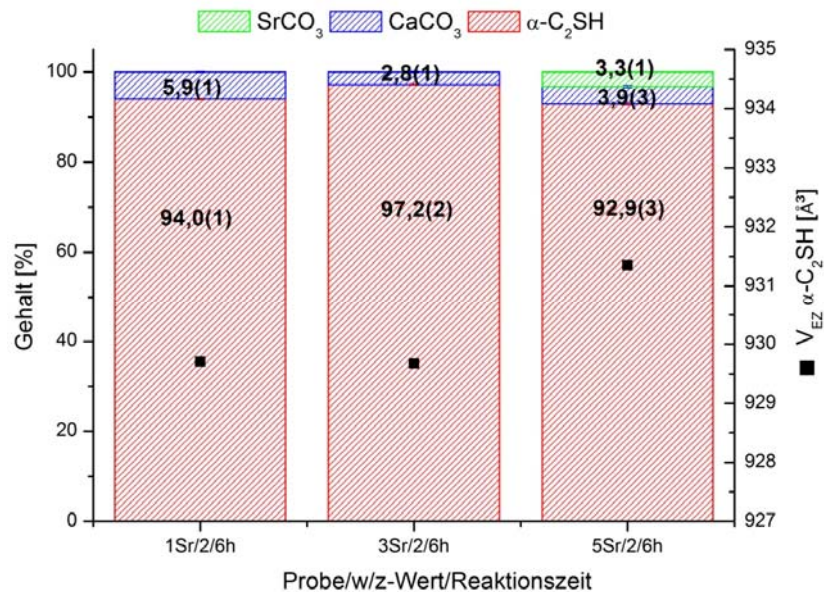


Abbildung 82: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der Proben 1Sr, 3Sr und 5Sr bei 200°C und einer Reaktionszeit von 6 h (w/z = 2)

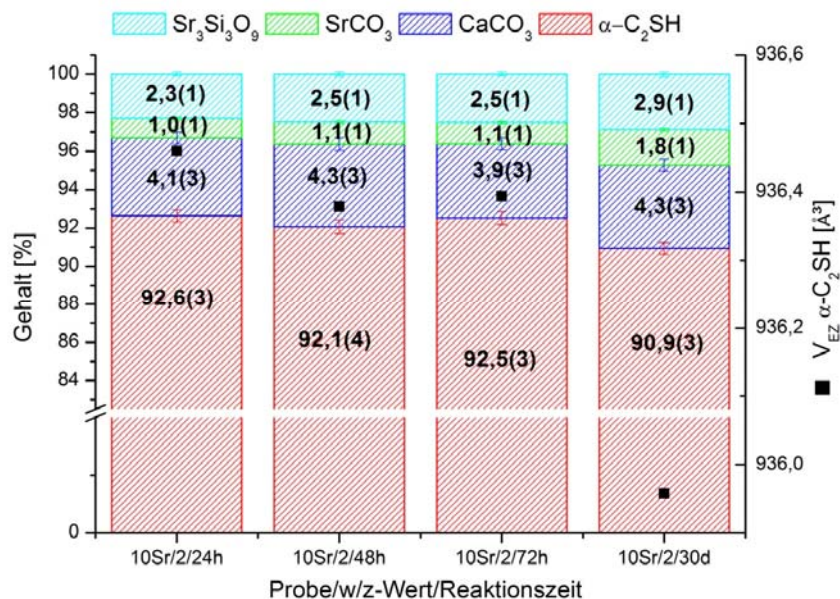


Abbildung 83: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der Probe 10Sr bei 200°C in Abhängigkeit der Reaktionszeit von 24 h, 48 h, 72 h und 30 Tagen (w/z = 2)

5.5.2. Hydratation der C₂S-Phasen unter hydrothermalen Bedingungen: *in situ*

Um die Bildung der kristallinen Hydratationsprodukte genauer untersuchen zu können, wurden *in situ* Hydratationsversuche mit einem w/z-Wert von 2 an der Beamline SUL-X in Karlsruhe (ANKA) durchgeführt. Untersucht wurden die Proben C₂S, 1Al, 1AlK, 5AlK, 3Sr und 3Ba. Der Phasenverlauf, die Auflösung der Ausgangskomponenten und die Bildung von neuen Phasen, während der Hydratation ist in Abbildung 84 dargestellt. Ergebnisse zur Quantifizierung (Abbildung 109 - Abbildung 114) sowie zur Änderung der Gitterparameter (Abbildung 115 - Abbildung 120) sind im Anhang dargestellt.

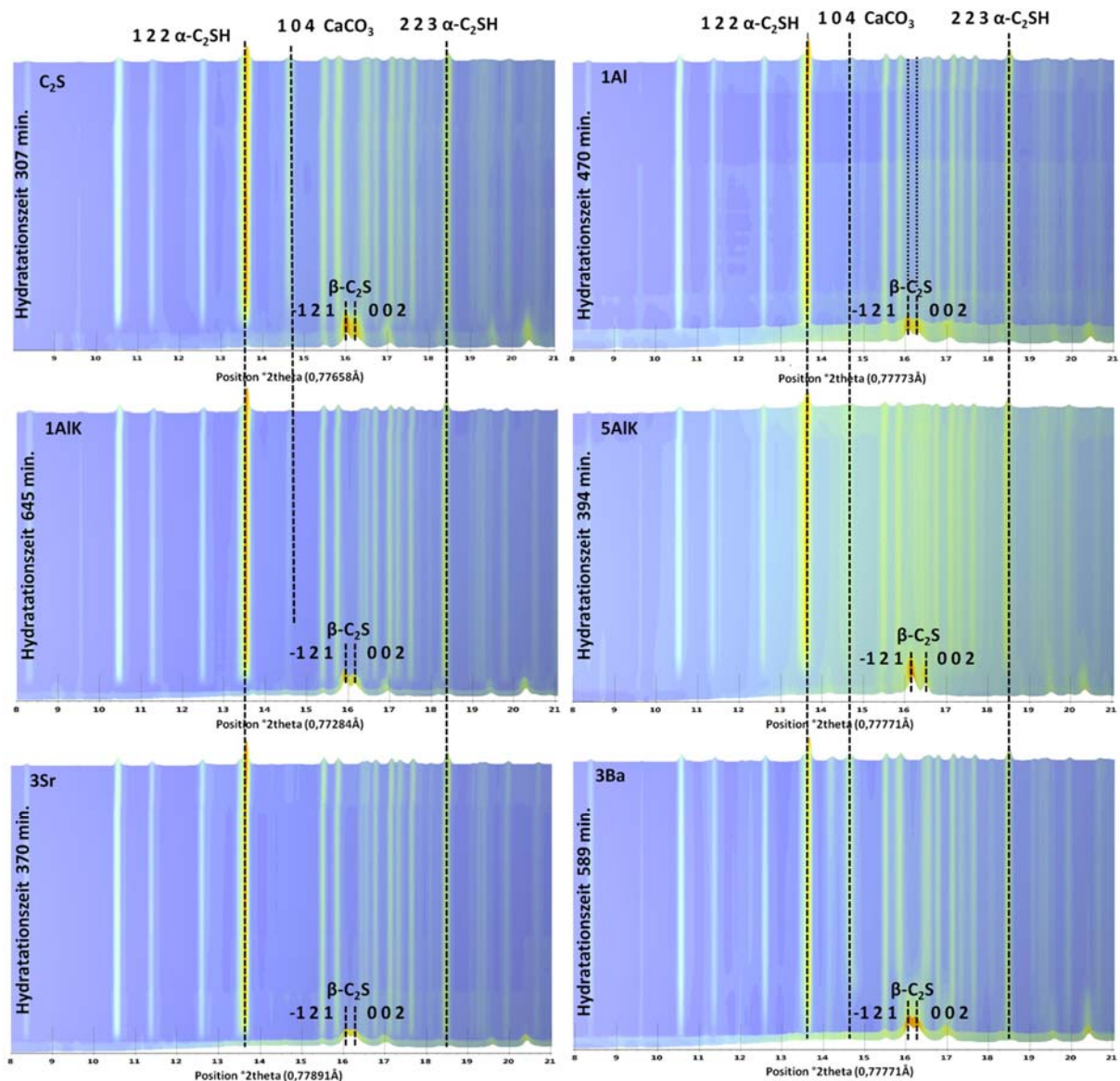


Abbildung 84: Isolinen Ansicht der *in situ* XRD-Diagramme in Abhängigkeit der Zeit von 8 °2theta bis 21 °2theta

Zu beachten ist, dass mit abnehmendem Gehalt einer Verbindung, d.h. beim Auflösen der Phasen β -C₂S und α' _H-C₂S, die Beugungsreflexe in den Untergrund laufen und damit ein röntgenographischer Nachweis dieser Phasen erschwert wird. Nach Ausschluss dieser Phasen aus der Quantifizierung kommt es zu einem kleinen „Sprung“ in den angegebenen Gehalten der noch existierenden Verbindungen. Dies beruht darauf, dass die Flächen der Reflexe der noch existierenden Verbindungen sprunghaft zunehmen und dadurch auch der prozentuale Gehalt dieser Verbindungen zunimmt. Es handelt sich also hier nur um einen rechnerischen Effekt, der im Rahmen der Messunsicherheit liegt. Die beginnende Auflösung einer Phase ist auch an der Änderung der Gitterkonstanten erkennbar, da sich diese an ihre vorher festgelegten Minimal- und Maximalwerte annähern und in Folge dessen der Fehlerwert größer wird. Änderungen der Gitterkonstanten zu Versuchsbeginn und -ende sind auf die thermische Ausdehnung zurückzuführen.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei allen Proben die Hydratphase α -C₂SH während der hydrothermalen Hydratation entsteht. Bei den mit Fremdionen substituierten C₂S-Synthesen entstanden während der Hydratation Nebenphasen. Zu diesen Nebenphasen gehören Witherit (Substitution mit Barium) sowie Strontianit (Substitution mit Strontium), Halbcarbonat und Hydrogrossular (Substitution mit Aluminium); analog zu den Ergebnissen aus den *ex situ* Hydratationsversuchen.

Während der hydrothermalen Hydratation von C₂S haben sich die Ausgangskomponenten β - und α' _H-C₂S nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten aufgelöst und konnten nicht mehr röntgenographisch nachgewiesen werden; parallel setzt die Bildung der Hydratphase α -C₂SH ein (Abbildung 84). Bei den Proben 1AIK und 5AIK kommt es durch die Anwesenheit von Aluminium zur Bildung von Hydrogrossular und Halbcarbonat; der bei der Probe 1AIK einen maximalen Wert von 0,9 % erreicht. Bei der Probe 5AIK erhöht sich der Wert auf 10,6 %, bedingt durch den höheren Anteil an Aluminium. Eine Temperaturerhöhung auf 200°C, führt zur Auflösung dieser Verbindung. Die Anwesenheit von aluminiumhaltigen Hydratphasen, deutet darauf hin, dass das Aluminium nicht oder in nur sehr geringen Mengen in das Gitter von α -C₂SH eingelagert werden kann, analog zu den *ex situ* Versuchen. Dies stimmt mit den Beobachtungen von PARDAL *et al.* (2009) überein, die angeben das Aluminium sich nur in eine C-S-H Phase einbauen kann, wenn das Verhältnis von Ca/Si < 1 ist.

Die Auswertung der Gitterkonstanten des Hydrogrossulars ergab, dass sich der Gitterparameter *a* von Hydrogrossular während der Hydratation bei der Probe 5AIK verkleinert (Abbildung 117 Anhang). Zu Beginn lag der Wert des Gitterparameters bei 12,540(3) Å und am Ende des Versuchs bei 12,291(2) Å. Bei der Probe 1AIK erreicht der Wert für den Gitterparameter nach 650 Minuten Hydratationszeit einen Wert von *a* = 12,340(2) Å (Abbildung 116 Anhang). Durch die Beziehung zwischen dem Gehalt an SiO₄⁴⁻ und dem Gitterparameter *a* kann der Zusammensetzung des Hydrogrossulars ermittelt werden (Abbildung 77) [KYRITSIS

et al., 2009]. Demnach hatte der Hydrogrossular in der Probe 5AIK zu Beginn des Versuches eine chemische Zusammensetzung von $\sim \text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0,12}(\text{OH})_{11,52}$ (\sim Katoit) und am Ende des Versuches $\sim \text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{1,2}(\text{OH})_{9,2}$ (\sim Hibscht), was auch in der Raman-Untersuchung des Presslings nach der hydrothermalen Behandlung bestätigt wird (Abbildung 90). Das bedeutet, dass während der hydrothermalen Hydratation der Probe 5AIK der Hydrogrossular reicher an SiO_4^{4-} (10-fach) und zur selben Zeit ärmer an $(\text{OH})_4^{4-}$ geworden ist. Das freigewordene $(\text{OH})_4^{4-}$ bildete zusammen mit Calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, was ebenfalls durch Raman-Untersuchungen des Presslings bestätigt wird (Abbildung 90). Die Konzentration an $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist jedoch zu gering für einen röntgendiffraktometrischen Nachweis. Der Hydrogrossular in der Probe 1AIK hat zum Ende des Versuchs eine Zusammensetzung von $\sim \text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{0,7}(\text{OH})_{9,2}$ und liegt demnach zwischen dem Chemismus von Katoit und Hibscht.

REM-Aufnahmen der Hydratationsprodukte der Probe 5AIK zeigen, dass der Hydrogrossular Merkmale einer ikositetraedrischen Form aufweist, vergleichbar mit den Untersuchungen von KYRITSIS *et al.* (2009) (Abbildung 86). Da auch hier keine kaliumhaltigen Nebenphasen detektiert werden konnten, ist davon auszugehen, dass sich Kalium in das Gitter von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ einbauen lässt, was auch der Vergleich der Elementarzellvolumina von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ bestätigt. $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, gebildet aus dem mit Aluminium und Kalium substituierten C_2S ist um $2,5 \text{ \AA}^3$ größer als das $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, gebildet aus fremdionenfremem C_2S .

Bei der Probe 1AI ist $\beta\text{-C}_2\text{S}$ über den ganzen Versuchszeitraum nachweisbar (Abbildung 84), was bei keiner anderen Probe beobachtet werden konnte; demnach kam es hier zu keiner vollständigen Auflösung der Ausgangskomponenten.

Während der hydrothermalen Hydratation der Probe 3Sr kommt es nach 15 min zur Bildung der Nebenphase SrCO_3 und zur Auflösung von $\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$. Dies lässt vermuten, dass Strontium durch den Auflösungsprozess von $\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$ freigesetzt wird und somit für die Bildung von Strontianit zur Verfügung steht (Abbildung 119 Anhang). Im Vergleich zur Hydratation der Probe 3Ba setzt die Bildung von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ hier früher ein, was darauf hindeutet, dass Strontium einen positiven Einfluss auf Reaktivität unter hydrothermalen Bildungsbedingungen hat.

Unter der allgemeinen Auffassung das $\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$ hydraulisch reaktiver ist als $\beta\text{-C}_2\text{S}$, müssten die C_2S Synthesen mit den größeren Gehalt an der α'_H -Modifikation auch hydraulisch reaktiver sein, d.h. die Ausgangssubstanzen sollten sich schneller auflösen und $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ sollte sich schneller bilden. Der Auflösungsprozess von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ist am schnellsten bei der Probe 1AIK; am längsten dauert es bei der Probe 3Ba; bei der Probe 1AI ist $\beta\text{-C}_2\text{S}$ sogar bis zum Ende des Versuchs detektierbar. Die Phase $\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$ konnte nur bei den Proben C_2S , 5AIK und 3Sr während der Hydratation detektiert werden. Hier ist der Auflösungsprozess von $\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$ bei der Probe 3Sr am schnellsten gefolgt von C_2S und der Probe 5AIK, unter der Annahme von gleichen spezifischen Oberflächen. Die Auflösungsgeschwindigkeit der α'_H -Modifikation nimmt somit mit zunehmenden C/S-Verhältnis von 3Sr (C/S = 1,95) < C_2S (C/S = 2,0) < 5AIK (C/S =

2,18) ab. Parallel zur Auflösung der C_2S -Modifikationen setzt in allen Proben die Bildung der Hydratphase $\alpha-C_2SH$ ein. Die Bildung der nichtstöchiometrischen C-S-H Phase konnte nicht beobachtet werden. Bei der Probe 3Sr und 1Al setzt die Bildung von $\alpha-C_2SH$ zuerst ein, gefolgt von der Probe 3Ba und dem fremdionenfreien C_2S . Am spätesten setzt die Bildung von $\alpha-C_2SH$ bei der Probe 5AlK gefolgt von 1AlK ein. Nach STADE (1989) wirkt sich Kalium negativ auf die Keimbildung von C-S-H Phasen aus, was auch in diesen Untersuchungen die Ursache für die späte Bildung von $\alpha-C_2SH$ sein könnte, trotz der parallelen Zugabe an $\alpha-C_2SH$ -Keimen.

Reines C_2S reagiert bei diesen Untersuchungen schneller als mit Fremdionen substituiertes C_2S , unabhängig von der gebildeten Modifikation. Dies könnte an der höheren spezifischen Oberfläche von C_2S liegen oder das mit Fremdionen substituierte C_2S ist zunächst resistenter gegenüber dem Auflösungsprozess, d.h. die Aufspaltung der Bindungen durch Wassermoleküle wird hier erschwert. Möglicherweise kam es durch den Einbau von Fremdionen zu Verkürzung von Bindungslängen und damit einhergehend zu einer Erhöhung des kovalenten Charakters der Bindung, da nach SHUZHEN & HANTANG (1992) die Metall-Sauerstoff-Bindungen anfälliger für die Aufspaltung durch Wasser sind, die einen stärkeren ionischen Charakter besitzen.

Die Clusteranalyse der *in situ* XRD-Diagramme veranschaulicht die Unterschiede im Phasenverlauf während der Hydratation (Abbildung 85). Vergleicht man den Beginn der Hydratation von allen Proben bis zu einer Reaktionszeit von 90 min (Abbildung 85 I) und den darauffolgenden Abschnitt bis 190 min (Abbildung 85 II), ist deutlich zu erkennen, dass bei der Probe 3Ba noch Änderungen in der Phasenzusammensetzung während der Hydratation stattfinden. In allen anderen Proben konnten keine signifikanten Unterschiede in den XRD-Aufnahmen mit fortschreitender Hydratation festgestellt werden, was darauf hindeutet, dass die Reaktion nach einer Hydratationszeit von 90 min vergleichbar verläuft. Vergleicht man die XRD-Aufnahmen zu Beginn der Hydratation zwischen C_2S , 1AlK und 5AlK wird deutlich, dass die C_2S -Proben mit Aluminium und Kalium eine langsamere Auflösung der C_2S -Modifikationen beziehungsweise eine spätere Bildung von $\alpha-C_2SH$ aufweisen (Abbildung 85 I).

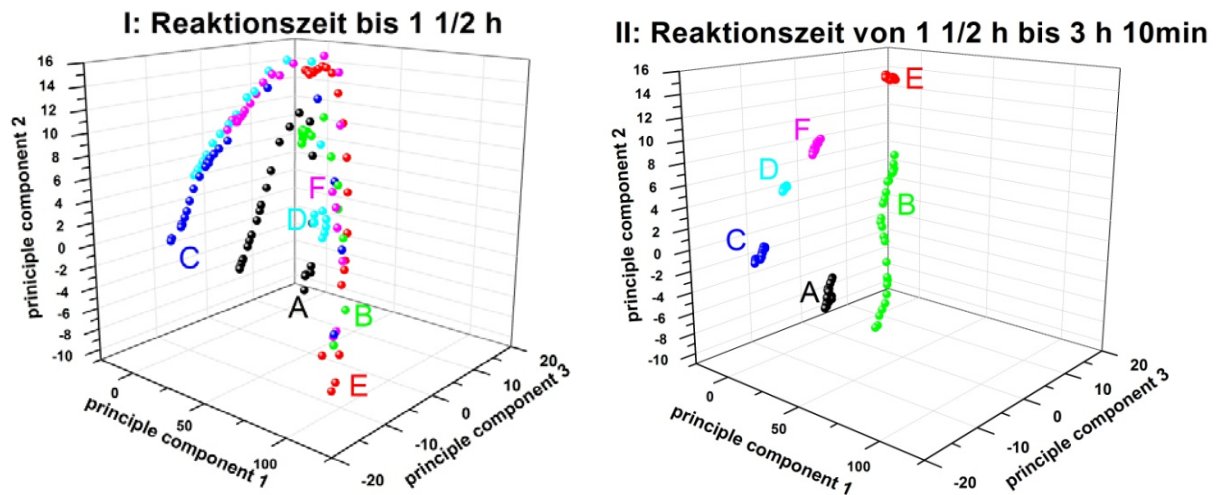


Abbildung 85: PCA-Grafik (Principle Component Analysis = Hauptkomponentenanalyse) der XRD-Aufnahmen der *in situ* hydrothermalen Hydratationsversuche; I: bis zu einer Reaktionszeit von 90 min; II: von 90 min bis 190 min; A(schwarz) = C_2S , B(grün) = 3Ba, C(blau) = 3Sr, D(cyan) = 1AlK, E(rot) = 5AlK und F(rosa) = 1Al

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Hydratationsprodukte zeigen, dass die α - C_2SH Kristalle als flache rechtwinklige Platten ausgebildet sind. Ein Unterschied bezüglich der Größe der α - C_2SH Kristalle zwischen den verschiedenen Proben konnte nicht festgestellt werden. In den Proben 3Ba und 5AlK konnte eine kryptokristalline Masse zwischen den α - C_2SH beobachtet werden. Die durchgeführten EDX-Analysen in diesem Bereich in der Probe 5AlK, zeigten Aluminium, Calcium, Silizium und geringe Mengen an Kalium. Der Unterschied zu EDX-Spektren von den α - C_2SH Kristallen, ist der höhere Gehalt an Aluminium, welches ebenfalls belegt das vorwiegend Kalium und nicht Aluminium im α - C_2SH eingebaut werden kann (Abbildung 89).

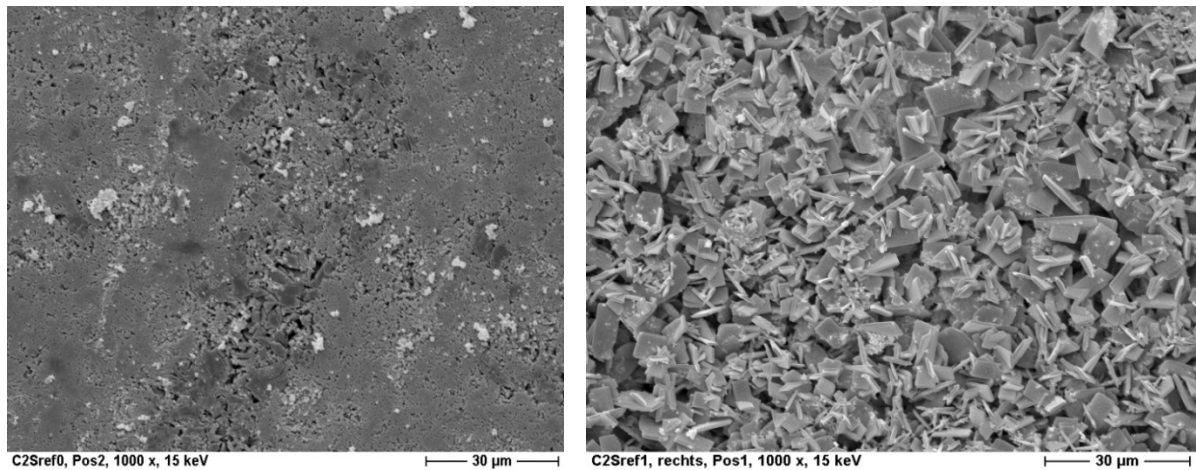


Abbildung 86: REM Bilder der Probe C₂S vor der hydrothermalen Hydratation (links) und nach der hydrothermalen Hydratation (rechts); deutlich erkennbar sind die plattenartig ausgebildete α-C₂SH Kristalle; 1000-fache Vergrößerung

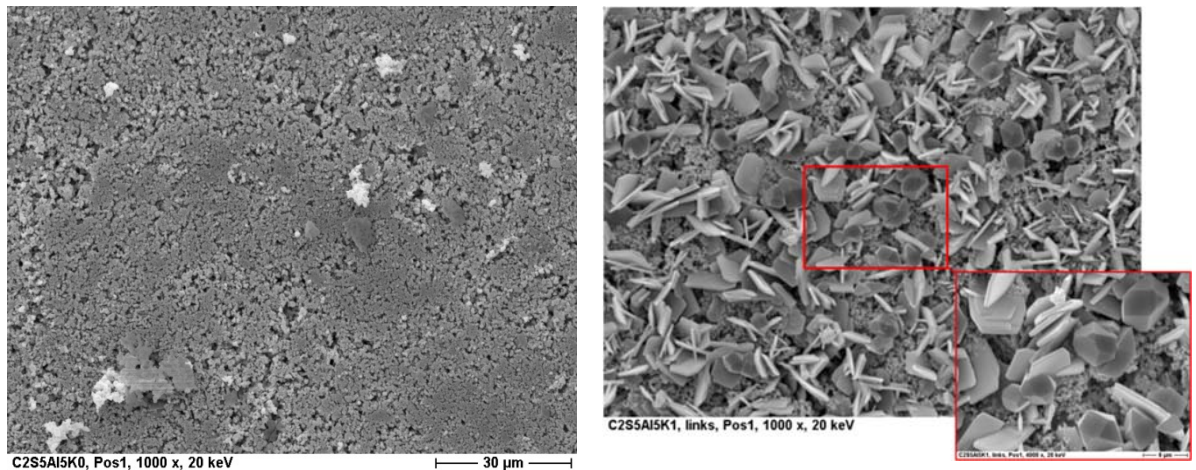


Abbildung 87: REM Bilder der Probe 5AlK vor der hydrothermalen Hydratation (links); nach der hydrothermalen Hydratation (rechts); zwischen den plattenartig ausgebildeten α-C₂SH Kristallen ist Hydrogrossular erkennbar (Kristalle besitzen Merkmale einer oktaedrischen und ikositetraedrischen Form); 1000-fache Vergrößerung

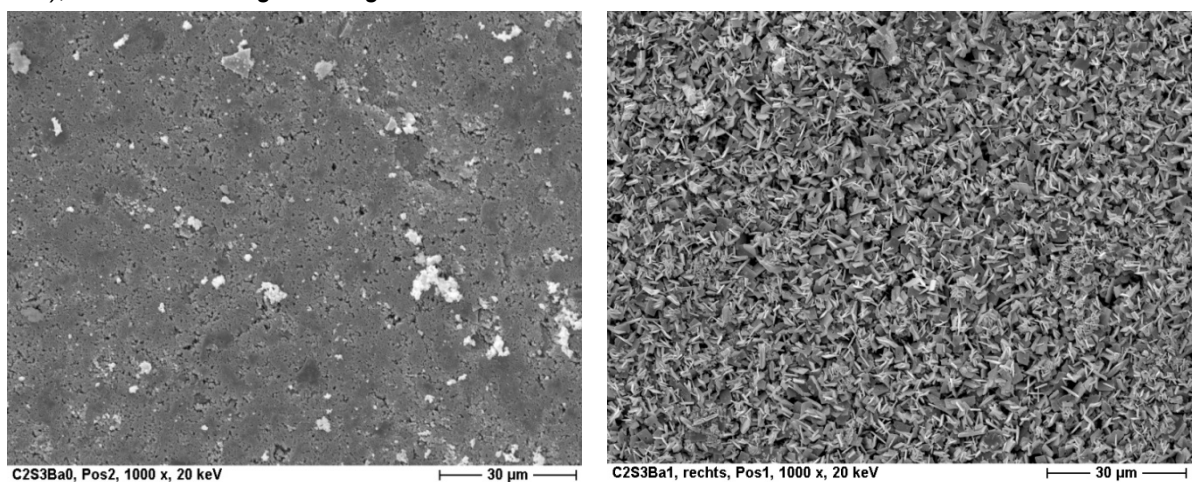


Abbildung 88: REM Bilder der Probe 3Ba vor der hydrothermalen Hydratation (links) und nach der hydrothermalen Hydratation (rechts); deutlich erkennbar sind die plattenartig ausgebildete α-C₂SH Kristalle; 1000-fache Vergrößerung

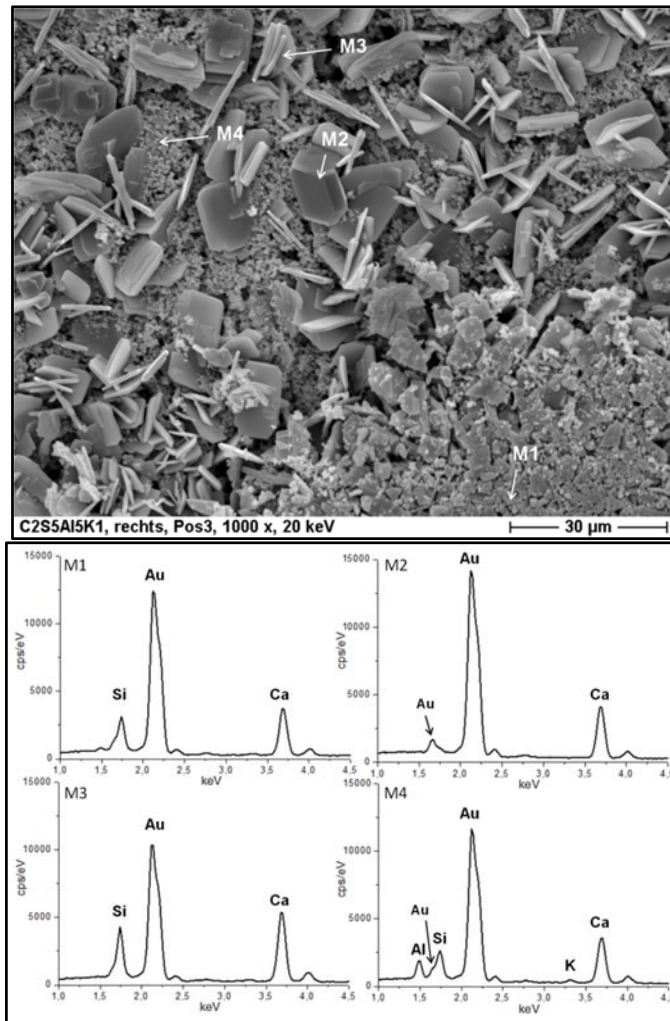


Abbildung 89: EDX Spektren der Probe 5AlK; Positionen M1, M2, M3 und M4; M2 = $\text{Ca}(\text{OH})_2$; M1 und M3 = verschieden geformte $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ Kristalle; Aluminium wurde nur an der Position M4 detektiert (kryptokristalline Phase); Spektren dargestellt von 1 keV bis 4,5 keV; REM-Bild mit 1000-facher Vergrößerung

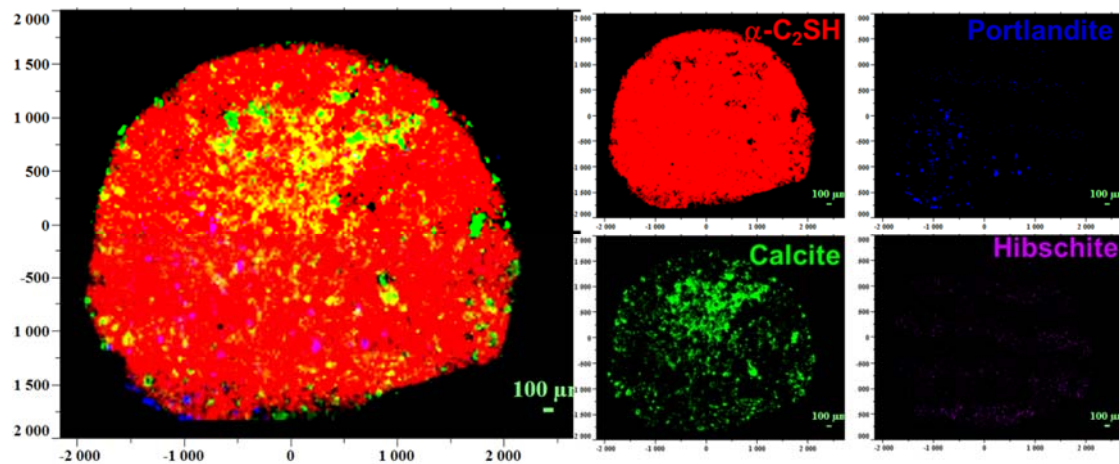


Abbildung 90: Raman Aufnahmen des Presslings der Probe 5AlK nach der hydrothermalen Behandlung (links); Verteilung der Einzelkomponenten (rechts); rot= $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ (ν_1 Si-O₄ bei $\sim 850\text{ cm}^{-1}$); grün = CaCO_3 (ν_1 C-O₃ bei 1085 cm^{-1}); blau = $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (ν_1 O-H bei 3618 cm^{-1}) und magenta = Hydrogrossular (Hibschit; ν_1 O-H bei 3650 cm^{-1})

5.5.3. Kurzzusammenfassung

Die hydrothermalen Hydratationsversuche zeigen, dass nach einer Hydratationszeit von 3 h bei 200°C (w/z-Wert = 2), C₂S komplett in die Hydratphase α-C₂SH umgewandelt werden kann. Versuche mit variablen Reaktionszeiten (1 h, 2 h und 3 h) ergaben, dass sich nach einer Reaktionszeit von 1 h bereits geringe Mengen an α-C₂SH bildeten und die C₂S-Probe nach weiteren 120 Tagen Hydratationszeit unter Standarddruck- und Standardtemperaturbedingungen (23°C, 1 bar) vollständig umgesetzt ist. Die Bildung von α-C₂SH beginnt bereits bei einer Temperatur von 150°C, was mit den Ergebnissen von HELLER & TAYLOR (1952), die die Hydratphase bereits bei einer Temperatur von 140°C (nach 5 bis 12 Tagen) und THORDVALDSON & SHELTON (1929), die die Hydratphase ebenfalls bei 150°C nachweisen konnten, übereinstimmt.

Die Anwesenheit von Aluminium im C₂S führt zur Bildung von Hydrogrossular, abhängig vom Aluminiumangebot mit verschiedener chemischer Zusammensetzung, was auf einen begrenzten Einbau von Aluminium in die α-C₂SH Phase hindeutet. Kalium hingegen, kann unter reiner Betrachtung des Elementarzellenvolumens von α-C₂SH, eingebaut werden.

In den *in situ* Hydratationsversuchen konnte festgestellt werden, dass sich die Auflösungsgeschwindigkeit der C₂S-Modifikationen und der Einsatz der α-C₂SH-Bildung in den Proben unterscheiden, was auf eine unterschiedliche Reaktivität der Proben hindeutet oder auf eine unterschiedliche Bildungsgeschwindigkeit der Hydratationsprodukte. Es konnte festgestellt werden, dass die Auflösungsgeschwindigkeit der Hochtemperaturmodifikation mit zunehmenden Verhältnis von Ca/Si: 3Sr (1,95) < C₂S (2,0) < 5AlK (2,18) abnimmt. Der Vergleich der Elementarzellenvolumina zeigte, dass Barium und Kalium in das Gitter von α-C₂SH eingelagert werden können, hingegen Aluminium und Strontium nicht in das Gitter eingebaut vorliegen. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Hydratationsprodukte zeigen, dass es keinen Unterschied in den Größen der α-C₂SH Kristalle innerhalb der Proben gibt, was ungewöhnlich ist, da ein Fremdioneneinbau morphologische Effekte zeigen sollte. Der Hydrogrossular, in der Probe 5AlK wies Merkmale einer oktaedrischen Form sowie Merkmale von einer ikositetraedrischen Form auf, analog zu den Untersuchungsergebnissen von KYRITSIS *et al.* (2009), wobei in diesen Untersuchungen der Aluminiumgehalt im Hydrogrossular 13,2 % beträgt und erst ab einen Aluminiumgehalt von ca. 25 % der Hydrogrossular eine ikositetraedrische Form aufweist.

6. Zusammenfassung und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass Dicalciumsilikat unter Verwendung der Pechini-Methode bei einer Sintertemperatur von 800°C für 2 h hergestellt werden kann. Die verwendete Synthesemethode, bei der die Ausgangsstoffe in Form von Lösungen vorliegen, hat den entscheidenden Vorteil, dass verglichen zur Festkörpersynthese, eine bessere Homogenisierung der Ausgangssubstanzen gewährleistet wird.

Bereits bei der Synthese von phasenreinen C₂S lag die β -Modifikation als Hauptphase neben geringen Mengen an α' -C₂S vor. Am geeignetsten für die Synthese erwies sich die SiO₂-Sole Ludox AS 40 (W. R. Grace & Co.-Conn), die kein Natrium als Stabilisator besitzt und deren Partikelgröße bei ca. 22 nm liegt. SiO₂-Solen mit kleineren Partikelgrößen führten zur Bildung von Freikalk im Syntheseprodukt. Raman-Untersuchungen des phasenreinen C₂S zeigten, dass in dem Wellenzahlenbereich von 150 cm⁻¹ bis 1100 cm⁻¹ 20 Banden unterschiedlicher Intensität auftreten, die mit dem bereits in der Literatur bestimmten und beschriebenen Positionen von β -C₂S-Banden sehr gut übereinstimmen. Zusätzlich konnte festgestellt werden, dass es Teilbereiche in der Probe gibt, die schlecht kristallin oder amorph sind, bedingt durch die verwendete Synthesemethode und den niedrigen Sintertemperaturen.

HTK-Aufnahmen von C₂S von 25°C bis 1200°C zeigten, dass es in dem Temperaturbereich zwischen 500°C und 600°C zur Umwandlung vom monoklinem β -C₂S in das orthorhombische α' -C₂S kommt, erkennbar durch den abnehmenden Winkel β der Elementarzelle. Die Hochtemperaturmodifikation α' -C₂S ist dann über den Temperaturbereich bis 1200°C stabil und wandelt sich erst während des Abkühlens bei Temperaturen < 600°C zurück in β -C₂S um. Während des Aufheizens und des Abkühlens erscheint ein Reflex an der Position bei $\sim 33,3^\circ 2\theta$, der nicht durch eine Modifikation des C₂S erklärt werden kann und auch zu keiner erwartenden Fremdphase gehört. Vermutlich kommt es in diesem kurzen Temperaturbereich zu einer Änderung in der Aufstellung der Elementarzelle, durch die der Peak zu erklären wäre.

Um die Hochtemperaturmodifikationen des C₂S zu stabilisieren wurde der Einbau mit verschiedenen Fremdionen in unterschiedlichen Konzentrationen untersucht. Dabei erfolgte der Einbau einzeln sowie gekoppelt für Calcium und/oder Silizium. Durch den Einbau von Fremdionen in die Struktur des C₂S gelang es den Gehalt der Hochtemperaturmodifikation α' -C₂S deutlich zu erhöhen und parallel den Gehalt der β -Modifikation zu erniedrigen. Durch die Zugabe von Barium oder Kalium konnte zudem die α -Modifikation des C₂S stabilisiert werden. Eine Umwandlung in die γ -Modifikation konnte in keinem Syntheseprodukt beobachtet werden. Der Begriff der Stabilisierung ist daher hier nicht als eine Verhinderung der Rückumwandlung in die γ -Modifikation zu sehen, sondern als Beitrag zur Erhöhung des Gehalts der Hochtemperaturmodifikationen α' - und α -C₂S. Ist die Fremdionenkonzentration zu

hoch und die Einbaukapazität des C_2S erreicht, entstehen Nebenphasen in dem jeweiligen System, die ihr Stabilitätsfeld erreichen. Das erste Auftreten der Nebenphase kann daher in einem bestmöglichen homogenen System als Indikator für die Einbaugrenze herangezogen werden.

Bei der Substitution von Calcium durch die Kationen Barium, Strontium, Kalium und Natrium konnte festgestellt werden, dass bei der Zugabe von 1 Gew.-% Fremdoxid, das Kation mit dem größeren Ionenradius $K > Ba > Sr > Na$ effektiver für die α'_H-C_2S -Stabilisierung ist. Bei der Substitution von Calcium durch Kalium entsteht die Verbindung $K_2Ca_2Si_2O_7$ ($(K,Ca)_2Si_1O_{3,5}$), die als ein mit Kalium stabilisiertes $\alpha-C_2S$ betrachtet werden kann, da sie sich lediglich in der Anzahl der Sauerstoffatome und in der Aufstellung der Raumgruppe unterscheiden.

Die Substitution von Silizium durch Al^{3+} hatte einen positiven Effekt auf die Stabilisierung von α'_H-C_2S ; die Substitution von Fe^{3+} hingegen nicht. Sind in dem System mit Fe^{3+} zusätzlich Alkalien (Natrium oder Kalium) anwesend, wirkt sich dies wiederum positiv auf die Stabilisierung von α'_H-C_2S aus.

Bei der gekoppelten Substitution von Calcium durch ein Fremdion und Aluminium für Silizium konnte in den Systemen $Al_2O_3 - K_2O$, $Al_2O_3 - Na_2O$ und $Al_2O_3 - SrO$ festgestellt werden, dass mit abnehmender Größe der Kationen nach $K > Sr > Na$, der Gehalt der β -Modifikation im Syntheseprodukt bei gleicher Konzentration zunimmt. Folglich ist $\beta-C_2S$ bei dem System mit Natrium auch bei hohen Konzentrationen noch existent.

Die Substitution von Calcium durch Barium und Strontium ist besonders zu betrachten, da Ba_2SiO_4 und Sr_2SiO_4 mit Ca_2SiO_4 eine lückenlose Mischkristallreihe bilden. Die Verbindungen $Ba_{1,3}Ca_{0,7}SiO_4$, die ab 3 Gew.-% BaO auftritt, entspricht dabei einem mit Barium stabilisiertem $\alpha-C_2S$.

Bei der Substitution von Calcium durch Magnesium tritt ab 5 Gew.-% MgO Bredigit auf und bei einem Zusatz von 10 Gew.-% ist Merwinit im Syntheseprodukt vorhanden. Eine Stabilisierung der α'_H -Modifikation des C_2S konnte nicht beobachtet werden. Durch den strukturellen Zusammenhang zwischen den C_2S -Modifikationen und den Ca-Mg-Silikaten, kann vermutet werden, dass es sich bei Bredigit und Merwinit um mit Magnesium stabilisierte Dicalciumsilikate handelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden jedoch die beiden Ca-Mg-Silikate als eigenständige Verbindungen angesehen, da der Unterschied zu den C_2S -Modifikationen zu groß ist. Auch die Bezeichnung, dass Bredigit ein Analogon von α'_H-C_2S ist, konnte nicht bestätigt werden.

In dem System $CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - SO_3$, wo beide Fremdoxide das Silizium in der Struktur ersetzen, konnte festgestellt werden, dass durch die Anwesenheit von hohen Al_2O_3 -Konzentrationen (5 Gew.-%) und die parallele Anwesenheit von SO_3 die Stabilisierung der α'_H -Modifikation des C_2S gefördert wird. Parallel dazu, hemmen die hohen Aluminiumkonzentrationen den Einbau von Schwefel in das α'_H-C_2S .

Die Raman-Untersuchungen der C_2S -Synthesen mit unterschiedlichen Konzentrationen an Al_2O_3 und K_2O zeigten, dass sich die Spektren in ihrer Intensität in Abhängigkeit vom Fremdionengehalt unterscheiden. Die intensitätsstarken Banden im Bereich von 830 cm^{-1} bis 870 cm^{-1} , charakteristisch für $\beta\text{-}C_2S$, nehmen mit zunehmendem Anteil an Fremdionen ab. Dies deutet auf eine Abnahme der β -Modifikation hin, was die röntgenographischen Untersuchungen bestätigen. Die zusätzlichen Banden bei 966 cm^{-1} bzw. 965 cm^{-1} , die nach REMY *et al.* (1997) auf die Hochtemperaturmodifikation $\alpha'\text{-}C_2S$ hindeuten, konnten hier ebenfalls beobachtet werden. Zusätzlich konnte die Bande bei ca. 1102 cm^{-1} dem $\alpha'\text{-}C_2S$ zugeordnet werden. Mit zunehmendem Fremdionenanteil konnte zudem eine Verbreiterung der Banden in den Spektren festgestellt werden, das auf einen Wechsel der Modifikationen von $\beta\text{-}C_2S$ (monoklin) zu $\alpha'\text{-}C_2S$ (orthorhombisch) hindeutet. Gleiche Ergebnisse erhielten FUJIMORI *et al.* (2002) für C_2S und CONJEAUD & BOYER (1980) für C_3S .

Während der Hydratation der C_2S -Phasen unter Standardbedingungen (23°C , 1 bar) entstanden die C-S-H Phase (nicht stöchiometrisches $Ca_{1,5}SiO_{3,5}\cdot xH_2O$) und $Ca(OH)_2$ als Hydratationsprodukte. Dabei konnte festgestellt werden, dass die Bildung der C-S-H Phase deutlich von der Größe des Fremdions abhängig ist. Mit zunehmender Ionengröße der Kationen nach $Mg^{2+} < Na^+ < Sr^{2+} < Ba^{2+} < K^+$ (Austausch gegen Calcium) nimmt die Intensität und Fläche des Reflexes bei $\sim 29,36^\circ 2\theta$ ($d = 3,04\text{ \AA}$) ab, was darauf hindeutet, dass kleinere Kationen einen positiven Einfluss auf die Bildung und Kristallinität der C-S-H Phase haben. Wenn Silizium in der Struktur des C_2S ersetzt wurde, verhielt es sich entgegengesetzt. Hier hat das größere Kationen Fe^{3+} im Vergleich zu Al^{3+} einen positiveren Einfluss auf die Bildung der C-S-H Phase, da die Intensität und Fläche des Reflexes bei $\sim 29,36^\circ 2\theta$ ($d = 3,04\text{ \AA}$) höhere Werte aufweisen. In den XRD-Aufnahmen der hydratisierten C_2S -Proben, bei denen eine gekoppelte Substitution stattfand, konnte nach 100 Stunden Hydratationszeit festgestellt werden, dass auch hier die kleineren Kationen einen größeren Umsatz in die C-S-H Phase in folgender Reihenfolge $Al^{3+} + K^+ < Al^{3+} + Na^+$ verursachen.

Neben der C-S-H Phase und $Ca(OH)_2$ konnten nach 100 Stunden sowie 100 Tagen Hydratationszeit die Nebenphasen $Mg(OH)_2$ (im System mit MgO), Halbcarbonat und Monocarbonat (im System mit Al_2O_3), „Eisen-Monocarbonat“ (im System mit Fe_2O_3), Strätlingit (im System mit Al_2O_3 und Na_2O) und Ettringit (im System mit Al_2O_3 und SO_3) detektiert werden. Das Auftreten von Strätlingit im System $Al_2O_3 - Na_2O$, deutet darauf hin, dass die Anwesenheit von Natrium die Bildung dieser Hydratphase begünstigt, da diese Verbindung bei der Hydratation der C_2S -Phasen, substituiert mit Aluminium, nicht nachgewiesen werden konnte.

Durch den Einbau von Fremdionen in das Gitter von C_2S und der damit zusammenhängenden Stabilisierung der Hochtemperaturmodifikationen des C_2S , kann theoretisch eine höhere hydraulische Reaktivität erwartet werden, da der Gehalt an den hydraulisch reaktiveren Phasen $\alpha'\text{-}C_2S$ bzw. $\alpha\text{-}C_2S$ zunimmt. Zudem kommt es durch den Einbau von Fremdionen zu

Verzerrungen des Gitters und der Bildung von Sauerstoffvakanz, die ebenfalls die hydraulische Reaktivität positiv beeinflussen sollten [z.B. KIM & HONG, 2004, JELENIĆ *et al.*, 1978, HONG & YOUNG, 1999, SHUZHEN & HANTANG, 1992]. Diese Thesen konnte in diesen Untersuchungen nicht bestätigt werden. Die Stabilisierung und damit die Erhöhung des Anteils von α' -C₂S im Syntheseprodukt hat einen untergeordneten Einfluss auf die Bildung der C-S-H Phase unter Standardbedingungen. Der Umsatz von C₂S in die C-S-H Phase wird demnach vorwiegend von physikalischen Faktoren, wie zum Beispiel der spezifischen Oberfläche, gesteuert.

Die *ex situ* hydrothermalen Hydratationsversuche (200°C, 16 bar) der C₂S-Phasen zeigten, dass sich die Hydratphase α -C₂SH bereits bei einer Temperatur von 150°C nach einer Reaktionszeit von 3 h anfängt zu bilden, was mit den Untersuchungen von HELLER & TAYLOR (1952) und THORDVALDSON & SHELTON (1929) übereinstimmt. Erhöht man die Temperatur auf 200°C ist die Hydratphase α -C₂SH, neben geringen Mengen an Calcit, als kristalline Phase detektierbar. Bei einer Reaktionszeit von nur 1 h unter hydrothermalen Bedingungen kommt es zwar zur Bildung von α -C₂SH, die Ausgangssubstanzen sind jedoch noch vorhanden. Nach weiteren 120 Tagen Hydratationszeit unter Standardbedingungen (23°C, 1 bar) konnten die kristallinen Phasen α -C₂SH und Ca(OH)₂ detektiert werden. Die Ausgangssubstanzen konnten nicht mehr nachgewiesen werden.

Durch die Anwesenheit von Al₂O₃ konnten neben α -C₂SH die Hydratphasen Hydrogrossular, mit variabler chemischer Zusammensetzung, Jaffeit (Ca(OH)₂ mit α -C₂SH) und Halbcarbonat detektiert werden, das auf einen beschränkten Einbau von Aluminium in α -C₂SH hindeutet. Dies korreliert mit den Untersuchungen von PARDAL *et al.* (2009), die berichten, dass Aluminium nur in eine C-S-H Phase eingebaut werden kann, wenn das Verhältnis von Ca/Si < 1 ist. Die Bildung von SrCO₃ (System mit SrO) und BaCO₃ (System mit BaO) während der Hydratation lassen ebenfalls vermuten, dass Strontium und Barium sich nicht in das Gitter von α -C₂SH einlagern können (Tabelle 11).

Der Vergleich der Elementarzellvolumina von α -C₂SH, gebildet aus verschiedenen C₂S-Phasen zeigte, dass sich Kalium in das Gitter von α -C₂SH einbauen kann (Abbildung 91).

Tabelle 11: Einbau der Fremdionen in eigene kristalline Phasen während der hydrothermalen Hydratation

Fremdion	Nebenphase
Al ³⁺	Hydrogrossular, Jaffeit
Sr ²⁺	Strontiumcarbonat
Ba ²⁺	Bariumcarbonat
K ⁺	-

In situ hydrothermale Hydratationsversuche an der Synchrotronquelle in Karlsruhe (ANKA) ergaben, dass sich die Auflösungsgeschwindigkeit der C₂S-Phasen und die Bildung von α -C₂SH in den Proben unterschieden, was auf unterschiedliche Reaktivitäten hindeutet. Dabei

nahm die Auflösungsgeschwindigkeit der Hochtemperaturmodifikation in den Proben mit zunehmendem Verhältnis von Ca/Sr: 3Sr (1,95) < C₂S (2,0) < 5AlK (2,18) ab.

Unabhängig von der vorliegenden Modifikation der C₂S-Phase, lösen sich in den untersuchten Proben die Ausgangskomponenten schneller bei fremdionenfreiem C₂S als bei dem mit Fremdionen substituierten C₂S. Schlussfolgernd daraus, ist das mit Fremdionen substituierte C₂S zunächst resistenter gegenüber dem Auflösungsprozess, d.h. die Aufspaltung der Bindungen durch Wassermoleküle wird hier erschwert oder die Verbindung weist eine höhere spezifische Oberfläche auf.

Um die Unterschiede in der hydraulischen Reaktivität im Zusammenhang mit der Ionizität feststellen zu können, wurde der Anteil der ionischen Bindungskomponente an einer Metall-Sauerstoff-Bindungen berechnet [JOST & ZIEMER, 1984; GAWLICKI, 1992 und MADAN 2011]. Bei der Bindung Al-O ist der größte Anteil an kovalentem Bindungscharakter zu erwarten, da die Bindung den geringsten ΔEN -Wert aufweist, was die hydraulische Aktivität reduzieren sollte. Zudem findet hier eine Substitution auf dem Tetraederplatz statt, bei der nach GAWLICKI (1992) die Resistenz gegenüber dem Lösungsprozess von C₂S erhöht wird. In diesen Untersuchungen würde das die Beständigkeit der β -Modifikation in der Probe 1Al bis zum Ende des Hydratationsversuchs erklären. Die Wärmefreisetzung in dem Hydratationsversuch unter Standardbedingungen wäre demnach verursacht von Fremdphasen (C₃A).

Der Anteil anionischem Charakter der Metall-Sauerstoff-Bindung nimmt in folgender Reihenfolge zu: Ca-O (59,9 %) < Sr-O (61,5 %) < Ba-O (63,6 %) < K-O (65,9 %). Das bedeutet, dass die Bindung K-O den stärksten ionischen Anteil hat und sich demnach am schnellsten lösen müsste. Die zusätzliche Anwesenheit von Aluminium, kompensiert jedoch den positiven Einfluss auf die hydraulische Reaktivität. Einen negativen Effekt auf die hydraulische Reaktivität durch die Anwesenheit von Fremdionen im C₂S konnte nicht festgestellt werden, was für den Autoklavprozess während der Herstellung von Celitement entscheidend ist.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten, dass die α -C₂SH-Kristalle in Form von flachen rechtwinkligen Platten ausgebildet sind. Unterschiede in der Größe der Kristalle innerhalb der Proben konnten nicht beobachtet werden. Beobachtet werden konnte jedoch, dass der Hydrogrossular Merkmale einer oktaedrischen und ikositetraedrischen Form aufwies; analog zu den Untersuchungen von KYRITSIS *et al.* (2009). Eine kryptokristalline Masse zwischen den α -C₂SH Kristallen konnte in den Proben 3Ba und 5AlK nach der hydrothermalen Hydratation beobachtet werden, wobei die EDX-Aufnahmen der letzteren Probe zeigen, dass der Aluminiumgehalt in der kryptokristallinen Masse größer als in den α -C₂SH Kristallen ist, was ebenfalls auf die Abwesenheit von Aluminium im α -C₂SH hindeutet. Der Vergleich der Elementarzellenvolumina zeigte, dass Barium und Kalium in das Gitter von α -C₂SH eingelagert werden können, Aluminium und Strontium hingegen nicht eingebaut werden können (Abbildung 91).

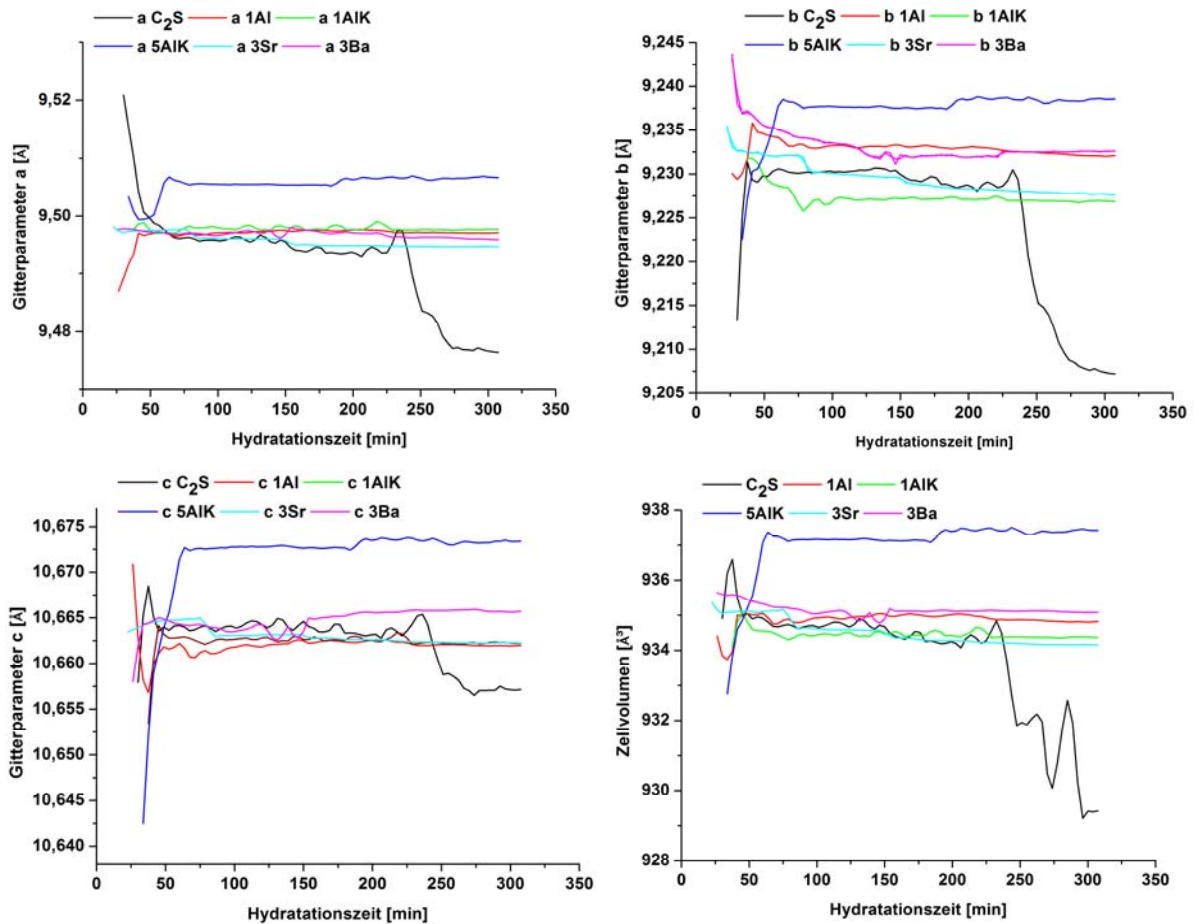


Abbildung 91: Übersicht der Entwicklung der Gitterparameter a , b und c sowie das Zellvolumen von α - C_2SH , hergestellt aus unterschiedlichen C_2S -Proben, während der *in situ* hydrothermalen Hydratation

Die Unterschiede zwischen den *ex situ* und *in situ* Versuchen sind am deutlichsten in der Bildungsgeschwindigkeit von α - C_2SH . Während eine nahezu vollständige Umwandlung von C_2S in α - C_2SH in den *ex situ* Versuchen nach 3 h stattgefunden hat, ist die Umwandlung in den *in situ* Versuchen deutlich schneller (< 1 h). Grund dafür ist der Temperaturgradient im Versuchsaufbau bei den *ex situ* Versuchen; es wird mehr Zeit benötigt bis die Probe eine Zieltemperatur von $200^\circ C$ erreicht hat.

7. Ausblick

Die hier gewonnenen Daten über den Einbau von Fremdionen in die Struktur des C_2S verdeutlicht die Komplexität dieser Systeme. Der Vergleich mit den bereits publizierten Daten über Stabilisierungserfolge ist jedoch nicht zu 100 % realisierbar, da die Bedingungen während der Synthese, die verwendeten Ausgangsstoffe und die Definition des Wortes Stabilisierung an sich, zu verschieden sind. In den meisten Fällen wird der Begriff der Stabilisierung als ein Erhalt der β -Modifikation und parallel eine Verhinderung der Umwandlung in die γ -Modifikation verstanden. In dieser Arbeit jedoch wird er unter dem Bezug der Erhöhung des Gehalts der Hochtemperaturmodifikationen α'_H-C_2S und $\alpha-C_2S$ verwendet.

„Moderne“ Synthesemethoden, wie die Pechini-Methode, ermöglichen es die Phasen des Dicalciumsilikats außerhalb ihrer Stabilitätsbereiche bei Raumtemperatur zu erhalten. Daher können die bisher allgemein verwendeten Stabilitätsdiagramme nicht Eins zu eins übertragen werden. Vielmehr müssten neue Stabilitätsfelder und -bereiche der Modifikationen definiert werden. Zudem muss, durch die Verwendung von niedrigen Sintertemperaturen, in Betracht gezogen werden, dass die C_2S -Pulver immer einen bestimmten Anteil an röntgenamorpher Phase besitzen können, in der auch Fremdionen, sowie CaO und SiO_2 vorliegen können. Für eine exaktere Beschreibung der kristallinen Phasen sollte daher, wenn möglich, der Anteil der amorphen Phase bestimmt und, wenn möglich, auch quantifiziert werden. Eine Erhöhung der Sintertemperatur führt ebenfalls zur Erniedrigung des amorphen Anteils, dabei könnte und würde man aber auch die Stabilitätsbereiche von α'_H-C_2S , α'_L-C_2S und $\alpha-C_2S$ zum Teil oder komplett verlassen.

Da die Ergebnisse in der Arbeit zeigten, dass durch eine kristallchemische Stabilisierung die Hochtemperaturmodifikationen des C_2S erhalten werden können, aber die vorliegenden Modifikationen eher einen untergeordneten Einfluss auf die hydraulische Reaktivität hatten, ist es zusätzlich notwendig die physikalischen Parameter, wie die spezifische Oberfläche zu bestimmen. Dabei muss auch in Betracht gezogen und neu überdacht werden, ob und inwieweit die Hochtemperaturmodifikationen tatsächlich hydraulisch reaktiver sind – verglichen zu $\beta-C_2S$.

Angaben über Raman-Banden von C_2S sind in der Literatur und in den Datenbanken bisher nur geringfügig bzw. gar nicht vorhanden, da die Ramanspektroskopie hauptsächlich bei organischen Materialien angewandt wird. Daher ist es sinnvoll zusätzliche Spektren von C_2S -Phasen und anderen Phasen des Portlandzements aufzunehmen, um diese Methodik zur Identifizierung von Modifikationen und damit zur Qualitätsüberprüfung der Klinker zusätzlich heranziehen zu können.

Da es bisher wenigen Angaben über die hydraulische Reaktivität von C_2S -Phasen unter hydrothermalen Bedingungen gibt, sollten zusätzliche Experimente unter diesen Bedingungen

stattfinden. Bei höheren Temperaturen von über 250°C, sind die gewonnen Daten umso relevanter, da es hier wichtig ist Aussagen über die Stabilität der entstehenden Hydratphasen treffen zu können. Datensätze dieser Art sind nach MILESTONE *et al.* (1992) entscheidend für die Beständigkeit von Betonmischungen unter geothermalen Bedingungen.

8. Literaturverzeichnis

- ABDI, H. & WILLIAMS, L.J. (2010): *Principal component analysis*. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics, 2, 433 - 459
- BARBIER, J. & HYDE, B.G. (1985): *The Structure of the Polymorphs of Dicalcium Silicate, Ca₂SiO₄*. Acta Crystallographica Section C, B41, 6, 383 - 390
- BARNES, P., FENTINAMN, C.H. & JEFFREY, J.W. (1980): *Structurally related Dicalcium Silicate Phases*. Acta Crystallographica, A 36, 353 - 356
- BELYAKOV, A.V. (1999): *Stabilization of polymorphic phases in oxides. oxygen vacancies*. Glass and Ceramics, 56, 3 - 4, 85 - 88
- BENSTED, J. (1976): *Uses of Raman Spectroscopy in Cement Chemistry*. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 59, Nr. 3 - 4, 140 - 143
- BEUCHLE, G., GARBEV, K., SCHWEIKE, U. & STEMMERMANN, P. (2007): *Verfahren zur Herstellung von Belit-Bindemitteln*. DE-OS 10 2005 037 771 (22.2.2007) DE-PS 10 2005 037 771 (30.8.2007) WO-OS 2007/17422 (17.2.2007)
- BONAFOUS, L., BESSADA, C., MASSIOT, D., COUTURES, J.-P., ROLLAND, B.L. & COMBOLET, P. (1995): *²⁹Si MAS NMR Study of Dicalcium Silicate: The structural Influence of Sulfate and Alumina Stabilizers*. Journal of the American Ceramic Society, 78, 10, 2603 - 2608
- BONEN, D., JOHNSON, T.J. & SARKAR, S.L. (1994): *Characterization of principle clinker minerals by FT-Raman Microspectroscopy*. Cement and Concrete Research, Vol 24, 5, 959 - 965
- BREDIG, M.A. (1950): *Polymorphism of Calcium Orthosilicate*. Journal of the American Ceramic Society, 33, 6, 188 - 192
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. & TELLER, E. (1938): *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Ceramic Society, 60, 309 - 319
- BRUNAUER, S., KANTRO, D.L. & COPELAND, L.E. (1958): *The Stoichiometry of the Hydration of β -Dicalcium Silicate and Tricalcium Silicate at Room Temperature*. Journal of the American Chemical Society, 80, 4, 761 - 767
- BURDICK, M.D. (1940): *System Lime-Ferric Oxide-Silica*. National Bureau Standards, 25, 4, 475 - 488
- CATTI, M., GAZZONI, G. & IVALDI, G. (1984): *Order-Disorder in the a' -(Ca, Sr)₂SiO₄ Solid Solution: a Structural and Statistical-Thermodynamic Analysis*. Acta Crystallographica, B40, 537 - 544
- CATTI, M. & IVALDI, G. (1983a): *Charge Distribution from Least-Energy Structure in Ca-Mg Orthosilicates*. Physics and Chemistry of Minerals. Vol. 9, 160 - 166
- CATTI, M., GAZZONI, G. & IVALDI, G. (1983b): *Structures of Twinned β -Sr₂SiO₄ and of a' -Sr_{1,9}Ba_{0,1}SiO₄*. Acta Crystallographica, C, 39, 1, 29 - 34
- CHAN, C.-J., KRIVEN, W.M. & YOUNG, J.F. (1988): *Analytical Electron Microscopic Studies of Doped Dicalcium Silicates*. Journal of the American Ceramic Society, 71, 9, 713 - 719
- CHAN, C.-J., KRIVEN, W.M. & YOUNG, J.F. (1992): *Physical Stabilization of the $\beta \rightarrow \gamma$ Transformation in Dicalcium Silicate*. Journal of the American Ceramic Society, 75, 6, 1621 - 1627
- CHATTERJEE, A.K. (2003): *High Belite Portland Cement - An Update on Development, Characterization and Application*. 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban/South Africa
- CHATTERJEE, A.K. (1996): *High Belite Cements - Present status and future technological options*. Cement and Concrete Research, 26, 8, 1213 - 1225

- CHROMY, S. (1970): *The inversion of the $\beta \rightarrow \gamma$ modification of dicalcium silicate*. Zement Kalk Gips, 23, 382 - 389.
- CHRYSAFI, R., PERRAKI, T. & KAKALI, G. (2007): *Sol-gel preparation of $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$* . Journal of the European Ceramic Society, 27, 2-3, 1707 - 1710
- CONJEAUD, M. & BOYER, H. (1980): *Some possibilities of Raman microprobe in cement chemistry*. Cement and Concrete Research, 10, 1, 61 - 70
- GOTTI, E., MARCHI, M. & COSTA, U. (2007): *Influence of Alkalis and Sulphates on the Mineralogical Composition of Clinker*. 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal/Canada
- CUESTA, A., ARANDA, M.A.G., SANZ, J., DE LA TORRE, A.G. & LOSILLA, E.R. (2014): *Mechanism of stabilization of dicalcium silicate solid with aluminium*. Dalton Transaction, 43, 2176 - 2182
- CUSHING, B.L., KOLESNICHENKO, V.L. & O'CONNOR, C.J. (2004): *Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles*. Chemical Reviews, 104, 3893 - 3946
- DENG, C.-S., BREEN, C., YARWOOD, J., HABESCH, S., PHIPPS, J., CRASTER, B. & MAITLAND, G. (2002): *Ageing of oilfield cement at high humidity: a combined FEG-ESEM and Raman microscopic investigation*. Journal of Material Science, Vol. 12, 3105 - 3112
- DIETZEL, A. & TSCHESCHWILI, L. (1953): *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 30, 151 - 154
- DILNESA, B.Z., LOTHENBACH, B., LE SAOUT, G., RENAUDIN, G., MESBAH, A., FILINCHUK, Y., WICHSER, A. & WIELAND, E. (2011): *Iron in carbonate containing AFm phases*. Cement and Concrete Research, 41, 311 - 323
- EL-DIDAMONY, H., SHARARA, A.M., HELMY, I.M. & EL-ALEEN, S.A. (1996): *Hydration characteristics of $\beta\text{-C}_2\text{S}$ in the presence of some accelerators*. Cement and Concrete Research, 26, 8, 1179 - 1187
- ESSENE, E. (1980): *The Stability of Bredigite and other Ca-Mg-Silicates*. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 63, 7 - 8, 464 - 466
- FIERENS, P. & TIRLOCQ, J. (1983): *Effect of synthesis temperature and cooling conditions of beta-dicalcium silicate on its hydration rate*. Cement and Concrete Research, 13, 41 - 48
- FRANKE, B. (1941): *Bestimmung von Calciumoxyd und Calciumhydroxyd neben wasserfreiem und wasserhaltigem Calciumsilikat*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 247, 180 - 184
- FUJIMORI, H., KOMATSU, H., IOKU, K. & GOTO, S. (2002): *Anharmonic lattice mode of Ca_2SiO_4 : Ultraviolet laser Raman spectroscopy at high temperatures*. Physical Review, B, 66, 6, 064306-1 - 064306-5
- FUKUDA, K. & MAKI, I. (1989): *Transitional Phase of Ca_2SiO_4 Solid Solution with Incommensurate Superstructure*. Journal of the American Ceramic Society, 72, 11, 2204 - 2207
- FUKUDA, K., MAKI, I. & ADACHI, K. (1992): *Structure Change of Ca_2SiO_4 Solid Solutions with Ba Concentration*. Journal of the American Ceramic Society, 75, 4, 884 - 888
- FUKUDA, K., MAKI, I., ITO, S., YOSHIDA, H. & AOKI, K. (1994): *Structure and Microtexture Changes in Phosphorous-Bearing Ca_2SiO_4 Solid Solutions*. Journal of the American Ceramic Society, 77, 10, 2615 - 2619
- FUKUDA, K., MAKI, I., ITO, S. & TOYODA, K. (1995): *Kinetics of remelting reaction in Ca_2SiO_4 Solid Solutions*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 103, 5, 444 - 448
- FUKUDA, K., MAKI, I. & ITO, S. (1996a): *Structure Change in Strontium Oxide-Doped Dicalcium*

- Silicates*. Journal of the American Ceramic Society, 79, 10, 2577 - 2581
- FUKUDA, K., MAKI, I. & ITO, S. (1996b): *Thermoelastic Behavior in Ca₂SiO₄ Solid Solutions*. Journal of the American Ceramic Society, 79, 11, 2925 - 2928
- FUKUDA, K., MAKI, I. & ITO, S. (1996c): *Thermal Hysteresis for the $\alpha'_L \leftrightarrow \beta$ Transformation in Strontium Oxide-Doped Dicalcium Silicates*. Journal of the American Ceramic Society, 79, 11, 2969 - 2970
- FUKUDA, K. & TAGUCHI, H. (1999): *Hydration of α'_L - and β -dicalcium silicate with identical concentration of phosphorus oxide*. Cement and Concrete Research, 29, 503 - 506
- FUKUDA, K. & ITO, S. (1999): *Highly Reactive Remelted Belite*. Journal of the American Ceramic Society, 82, 3, 637 - 640
- FUKUDA, K., TAKEDA, A. & YOSHIDA, H. (2001): *Remelting reaction of α -Ca₂SiO₄ solid solution confirmed in Ca₂SiO₄ - Ca₁₂Al₁₄O₃₃ pseudobinary system*. Cement and Concrete Research, 31, 1185 - 1189
- FUKUDA, K., TAGUCHI, H. & FUKUDA, T. (2002): *Effect of Substituent Ions on Martensitic Transformation Temperatures in Dicalcium Silicate Solid Solutions*. Journal of the American Ceramic Society, 85, 7, 1804 - 1806
- FUKUDA, K., HASEGAWA, A., IWATA, T. & HASHIMOTO, S. (2007): *Structural Disorder and Intracrystalline Microtexture of α'_H -(Ba_{0.24}Ca_{0.76})₂SiO₄*. Journal of the American Ceramic Society, 90, 3, 925 - 931
- FUKUDA, K. & KUROKAWA, D. (2010): *Morphology of α'_L -Ca₂SiO₄ Solid Solution Crystals*. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 93, Nr. 2, 353 - 355
- FUNK, H. & THILO, E. (1955): *Chemische Untersuchungen von Silikaten XVIII: Alkaliverbindungen als Stabilisatoren für Dicalciumsilicatmodifikationen, insbesondere für das β -Ca₂SiO₄*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 281, 37 - 43
- FUNK, H. (1958): *Chemische Untersuchung von Silikaten XXII: Über Produkte der Wassereinwirkung auf verschiedene Formen des Ca₂SiO₄ bei 120°C bis 350°C und ihre Bildungsbedingungen*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 297, 103 - 120
- GARBEV, K., GASHAROVA, B., BEUCHLE, G., KREISZ, S. & STEMMERMANN, P. (2008): *First Observation of α -Ca₂[SiO₃(OH)](OH) - Ca₆[Si₂O₇][SiO₄](OH)₂ Phase Transformation upon Thermal Treatment in Air*. Journal of the American Ceramic Society, 91, 1, 263 - 271
- GARBEV, K. (2004): *Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen)*. Dissertation Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft, Wissenschaftliche Berichte FZKA 6877
- GARBEV, K., GASHAROVA, B. & STEMMERMANN, P. (2014): *A Modular Concept of Crystal Structure Applied to the Thermal Transformation of α -C₂SH*. Journal of the American Ceramic Society 97, 7, 2286 - 2297
- GARG, N. (2012): *Raman Spectroscopy for Characterizing and Determining the Pozzolan Reactivity of Fly Ashes*. MSc. Arbeit, Iowa State Universität
- GAWLICKI, M. (1992): *Studies of barium addition on the β -Ca₂SiO₄ Hydration*. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi/Indien, 4, 449 - 453
- GHOSE, A., CHOPRA, S. & YOUNG, J.F. (1983): *Microstructural characterization of doped dicalcium silicate polymorphs*. Journal of Material Science, 18, 10, 2905 - 2914
- GHOSH, S.N., RAO, P.B., PAUL, K. & RAINA, K. (1979): *Review: The chemistry of dicalcium silicate mineral*. Journal of Material Science, 14, 12, 1554 - 1566
- GLASSER, F.P. & OSBORN, E.F. (1958): *Phase Equilibrium Studies in the system CaO-Cr₂O₃-*

- SiO₂. Journal of the American Ceramic Society, 41, 9, 358 - 367
- GOETZ-NEUNHOEFFER, F. (2006): *Modelle zur Kinetik der Hydratation von Calciumaluminatzement mit Calciumsulfat aus kristallchemischer und mineralogischer Sicht*. Habilitation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
- GÖSKE, J., PÖLLMANN, H. & DICKSCHAS, D. (1995): *Hibschit, Perovskit und Ellestadit - Seltene Minerale in einem Xenolith im Basalt des Zeilbergs bei Maroldsweisach/Unterfranken*. Der Aufschluss, 46, 69 - 74
- GOTTI, E., MARCHI, M. & COSTA, U. (2007): *Influence of Alkalis and Sulphates on the Mineralogical Composition of Clinker*. 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal/Canada
- GREEN, K.T. (1944): *Dicalcium Silicate solid solutions*. Journal Research National Bureau Standards. 32, 1, 1 - 10
- GUTT, W. (1961): *A new Calcium Magnesiosilicate*. Nature, 190, 4773, 339 - 340
- HAMMERSLEY, A.P., SVENSSON, S.O., HANFLAND, M., FITCH, A.N. & HÄUSERMANN, D. (1996): *Two-Dimensional Detector Software: From Real Detector to Idealised Image or Two-Theta Scan*. High Pressure Research, 14, 235 - 248
- HELLER, L. & TAYLOR, H.F.W. (1952): *Hydrated Calcium Silicates. Part IV Hydrothermal Reactions: Lime:Silica Ratios 2:1 and 3:1*. Journal of the Chemical Society, 2535 - 2541
- HELLER, L. (1952): *The Structure of Dicalcium Silicate α -Hydrate*. Acta Crystallographica, 5, 724 - 728
- HELLER, L. & TAYLOR, H.F.W. (1956): *Crystallographic data for the calcium silicates*. London, Her Majesty's Stationery Office
- HONG, S.-H. & YOUNG, F.F. (1999): *Hydration Kinetics and Phase Stability of Dicalcium Silicate Synthesized by the Pechini Process*. Journal of the American Ceramic Society, 82, 7, 1681 - 1686
- HUANG, W., MATS, H. & WANG, X. (1995): *Thermodynamic Assessment of the CaO-MgO-SiO₂ System*. Metallurgical and Materials Transactions A, 26A, 2293 - 2310
- IBÁÑEZ, J., ARTÚS, R., CUSCÓ, R., LÓPEZ, Á., MENÉNDEZ, E. & ANDRADE, M. (2007): *Hydration and carbonation of monoclinic C₂S and C₃S studied by Raman spectroscopy*. Journal of Raman Spectroscopy, Vol. 38, 61 - 67
- IL'INETTS, A.M. & BIKBAU, M.YA. (1990): *Structural Mechanism of polymorphic transitions of Dicalcium Silicate, Ca₂SiO₄. Part II: Refinement of crystal structure of high temperature α' modification of dicalcium silicate Ca₂SiO₄*. Soviet Physics - Crystallography, 35, 1, 54 - 56
- ISHIDA, H., SASAKI, K. & MITSUDA, T. (1992): *Highly reactive β -Dicalcium Silicate: I, Hydration Behavior at Room Temperature*. Journal of the American Ceramic Society, 75, 2, 353 - 358
- ISHIDA, H., YAMAZAKI, S., SASASAKI, K., OKADA, Y. & MITSUDA, T. (1993): *α -Dicalcium Silicate Hydrate: Preparation, Decomposed Phase, and its Hydration*. Journal of the American Ceramic Society, 76, 7, 1707 - 1712
- JELENIC, I. & BEZJAK, A. (1981): *On the Hydration Kinetics of α' and β -modifications of Dicalcium Silicate*. Cement and Concrete Research, 11, 467 - 471
- JELENIC, I., BEZJAK, A. & BUJAN, M. (1978): *Hydration of B₂O₃-stabilized α' - and β -modifications of dicalcium silicate*. Cement Concrete Research, 8, 2, 173 - 180
- JELENIC, I., BEZJAK, A. & BUJAN, M. (1978): *A reply to J. Bensted's Discussion on "Hydration of B₂O₃ - stabilized α' - and β -modifications of dicalcium silicate"*. Cement Concrete Research, 8, 783 - 786

- JERNEJČIČ, J., VENE, N. & ZAJC, A. (1977): *Thermal decomposition of α -dicalcium silicate hydrate*. *Thermochimica Acta*, 20, 2, 237 - 247
- JOST, K.-H., SEYDEL, R., MÜLLER, A. & STARK, J. (1988): *Zusammenhang zwischen Phasenzusammensetzung und Na_2O -Gehalt in Belitklinkern*. *Zement Kalk Gips*, 4, 169 - 170
- JOST, K.H., ZIEMER, B. & SEYDEL, R. (1977): *Redetermination of the Structure of β -Dicalcium Silicate*. *Acta Crystallographica Section B*, 33, 6, 1696 - 1700
- JOST, K.H. & ZIEMER, B. (1984): *Relations between the crystal structures of calcium silicates and their reactivity against water*. *Cement and Concrete Research*, 14, 2, 177 - 184
- JUNG, I.-H., DECTEROV, S.A. & PELTON, A.D. (2005): *Critical thermodynamic evaluation and optimization of the CaO-MgO-SiO_2 system*. *Journal of the European Ceramic Society* 25, 313 - 333
- KAHLENBERG, V. & HÖSCH, A. (2002): *The crystal structure of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - a mixed anion silicate with defect perovskite characteristics*. *Zeitschrift für Kristallographie*, 217, 4, 155 - 163
- KANTRO, D.L. & WEISE, C.H. (1979): *Hydration of Various β -Dicalcium Silicate Preparations*. *Journal of the American Ceramic Society*, 62, 11 - 12, 621 - 626
- KAPRÁLIK, I. & HANIC, F. (1977): *Polymorphism and solid solutions in the system 2CaO-SiO_2 - $2\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$* . *Transaction and Journal of the British Ceramic Society*, 76, 126 - 133
- KIM, Y.-M. & HONG, S.-H. (2004): *Influence of Minor Ions on the Stability and Hydrations Rates of β -Dicalcium Silicate*. *Journal of the American Ceramic Society*, 87, 5, 900 - 905
- KRALJ, D., MATKOVIC, B. & TROJKO, R. (1986): *Preparation of Dicalcium Silicate at 950°C* . *Journal of the American Ceramic Society*, 69, 8, C - 170 - 172
- KRIVEN, W.M. (1988): *Possible Alternative Transformation Tougheners to Zirconia: Crystallographic Aspects*. *Journal of the American Ceramic Society*, 71, 12, 1021 - 1030
- KUZEL, H.-L. (1984): *Ein leistungsfähiges Wärmeleitungs-Kalorimeter*. *TIZ-Fachberichte*, 108, 1, 46 - 50
- KYRITSIS, K., MELLER, N. & HALL, C. (2009): *Chemistry and Morphology of Hydrogarnets formed in cement-based CASH Hydroceramics cured at 200°C to 350°* . *Journal of the American Ceramic Society*, 92, 5, 1105 - 1111
- LAI, G.-C., NOJIRI, T. & NAKANO, K. (1992): *Studies of the stability of β - Ca_2SiO_4 doped by minor ions*. *Cement and Concrete Research*, 22, 743 - 754
- LAMPE, F. (1985): *Phasen-, Wertigkeits- und Reaktivitätsänderungen von Mn-dotiertem Ca_2SiO_4 bei thermischer Behandlung*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 524, 177 - 184
- LEHMANN, H., NIESEL, K. & THORMANN, P. (1969): *Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen des Dicalciumsilikats*. *Tonindustrie Zeitung*, 93, 6, 197 - 209
- LE SAOÛT, G., KOCABA, V. & SCRIVENER, K. (2011): *Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement*. *Cement and Concrete Research*, 41, 133 - 148
- LI, G.S., WALENTA, G. & GARTNER, E.M. (2007): *Formation and hydration of low CO_2 cements based on belite, calcium sulfoaluminate and calcium aluminoferrite*. 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal/Canada
- LUMPKIN, G.R. & RIBBE, P.H. (1983a): *Composition, orderdisorder and lattice parameters of olivines: relationships in silicate, germanate, beryllate, phosphate and borate olivines*. *American Mineralogist*, 68, 164 - 176
- LUMPKIN, G.R. & RIBBE, P.H. (1983b): *Composition, orderdisorder and lattice parameters of*

- olivines: determinative methods for Mg-Mn and Mg-Ca silicate olivines.* American Mineralogist, 68, 1174 - 1182
- MADAN, R.D. (2011): *Satya Prakash's Modern Inorganic Chemistry.* S. Chand & Company LTD.
- MARCHI, M., SEGATA, M. & SCOTTI, F. (2014): *Effect of minor elements on clinker mineralogy and reactivity.* 36th International Conference on Cement Microscopy, Milano/Italy, 48 - 70
- MARSH, R. E. (1994): *A Revised Structure for α -Dicalcium Silicate Hydrate.* Acta Crystallographica, C, 50, 996 - 997
- MARTINEZ-RAMIREZ, S, FRIAS, M. & DOMINGO, C. (2006): *Micro-Raman spectroscopy in white portland cement hydration: long-term study at room temperature.* Journal of Raman Spectroscopy, 37, 555 - 561
- MATKOVIC, B., POPOVIC, S. & GRZETA, B. (1986): *Phases in the System Ba_2SiO_4 - Ca_2SiO_4 .* Journal of the American Ceramic Society, 69, 2, 132 - 134
- MCDONALD, W.S. & CRUICKSHANK, D.W.J. (1976): *A Reinvestigation of the Structure of Sodium Metasilicate, Na_2SiO_3 .* Acta Crystallographica, 22, 37 - 43
- MEMON, K.M., SHUKER, M.T., TUNIO, S.Q., LASHARI, A.A., ABBASS, G. (2013): *Investigating Rheological Properties of High Performance Cement System for Oil Wells.* Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology, 6, 3865 - 3870
- MIDGLEY, C.M. (1952): *The Crystal Structure of β Dicalcium Silicate.* Acta Crystallographica, 5, 3, 307 - 312
- MILESTONE, N.B., BAXTER, N.I. & GAINSFORD, A.R. (1992): *Hydrothermal Stability of Calcium Silicate Hydrates between 250°C and 400°C.* 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi/Indien
- MORI, K., KIYANNAGI, R., YONEMURA, M., IWASE, K., SATO, T., ITOH, K., SUGIYAMA, M., KAMIYAMA, T. & FUKUNAGA, T. (2006): *Charge states of Ca atoms in β -dicalcium silicate.* Journal of Solid State Chemistry, 179, 3286 - 3294
- MOORE, P.B. & ARAKI, T. (1972): *Atomic Arrangement of Merwinite, $Ca_3Mg[SiO_4]_2$, an unusual dense-packed structure of geophysical interest.* American Mineralogist, 57, 1355 - 1374
- MOORE, P.B. & ARAKI, T. (1976): *The crystal structure of bredigite and the genealogy of some alkaline earth orthosilicates.* American Mineralogist, 61, 74 - 87
- MORSLI K., DE LA TORRE, A.G., ZAHIR, M. & ARANDA, M.A.G. (2007): *Mineralogical phase analysis of alkali and sulfate bearing belite rich laboratory clinkers.* Cement and Concrete Research, 37, 639 - 646
- MOSELEY, D. & GLASSER, F.P. (1981): *Identity, Composition and Stability of Bredigite and Phase T.* Cement and Concrete Research, 11, 559 - 565
- MÜLLER-HESSE, H. & SCHWIETE, H. E. (1956): *Über die Einlagerung von MgO in einige Zementklinkermineralien.* Zement Kalk Gips, 09, 386 - 389
- MUMME, W., CRANSWICK, L. & CHAKOUMAKOS, B. (1996): *Rietveld crystal structure refinements from high temperature neutron powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate.* Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 170, 2, 171 - 188
- MUMME, W., HILL, R.J., BUSHNELL-WYE, G. & SEGNET, E.R. (1995): *Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases.* Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 169, 1, 35 - 68
- NETTLESHIP, I., SLAVICK, K.G., KIM, Y.J. & KRIVEN, W.M. (1992): *Phase Transformations in Dicalcium Silicate: I, Fabrication and Phase Stability of Fine-Grained b Phase.* Journal of

- the American Ceramic Society, 75, 9, 2400 - 2406
- NETTLESHIP, I., SHULL, J.L. & KRIVEN, W.M. (1993): *Chemical Preparation and Phase Stability of Ca_2SiO_4 and Sr_2SiO_4 Powders*. Journal of the European Ceramic Society, 11, 291 - 298
- NEWMAN, S.P., CLIFFORD, S.J., COVENEY, P.V., GUPTA, V., BLANCHARD, J.D., SERAFIN, F., BEN-AMOTZ, D. & DIAMOND, S. (2005): *Anomalous fluorescence in near-infrared Raman spectroscopy of cementitious materials*. Cement and Concrete Research, 35, 1620 - 1628
- NEWMAN, E.S. & WELLS, L.S. (1946): *Effect of some added materials on dicalcium silicate*. National Bureau Standards, 36, 137 - 158
- OHSATO, H. & TAKEUCHI, Y. (1990): *Structural Study of the Phase Transition of $\text{Na}_4\text{Ca}_4[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$* . Acta Crystallographica B, 46, 125 - 131
- OHSATO, H. & MAKI, I. (1985): *Structure of $\text{Na}_2\text{CaSi}_2\text{O}_6$* . Acta Crystallographica, C, 41, 1575 - 1577
- OLIVIER, J.G.J., JANSSENS-MAENHOUT, G. & PETERS, J.A.H.W. (2012): *Trends in global CO_2 emissions: 2012 report: background studies*. PBL Netherlands Environmental Assessment Agency The Hague/Bilthoven
- OSBORN, E.F. (1943): *The compound Merwinite ($3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$) and its stability relations within the system CaO-MgO-SiO_2 (preliminary report)*. Journal of the American Ceramic Society, 26, 10, 321 - 332
- OSBORN, E.F. & MUAN, A. (1960): *The System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$* . In: E.M. Levin, C.M. Robins & H.F. McMurdie: Phase Diagrams for Ceramists Volume 1 (1985). The American Ceramic Society, Columbus/Ohio
- PARDAL, X., POCHARD, I. & NONAT, A. (2009): *Experimental study of Si-Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions*. Cement and Concrete Research, 39, 637 - 643
- PECHINI, M.P., U. S. P. Office, (1967): *Method of preparing Lead and Alkaline Earth Titanites and Niobates and Coating Method using the same to Form a Capacitor*. 3,330,697,
- PIRIOU, B. & MCMILLAN, P. (1983): *The high vibrational spectra of vitreous and crystalline orthosilicates*. American Mineralogist, 68, 726 - 443
- PÖLLMANN, H., KUZEL, H.-J. & MEYER, H.W. (1991): *Heat-flow calorimetry in cement chemistry Construction and Application of a low cost high sensitive calorimeter*. 13th International Conference on Cement Microscopy, Florida/USA, 303 - 313
- PÖLLMANN, H. (2010): *Mineralisation of Wastes and Industrial Residues*. Shaker Verlag, Aachen
- PRITTS, I.M. & DAUGHTERY, K.E. (1976): *The effect of stabilizing agents on the hydration rate of $\beta\text{-C}_2\text{S}$* . Cement and Concrete Research, 6, 6, 783 - 795
- PUERTAS, F. & TRIVINO, F. (1985): *Examinations by infra-red spectroscopy for the polymorphs of dicalcium silicate*. Cement and Concrete Research, 15, 127 - 133
- RAMEZANIANPOUR, A.A. (2014): *Cement Replacement Materials. Properties, Durability, Sustainability*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- REMY, C., REYNARD, B. & MADON, M. (1997): *Raman Spectroscopy Investigations of Dicalcium Silicate: Polymorphs and High-Temperature Phase*. Journal of the American Ceramic Society, 80, 2, 413 - 423
- RIETVELD, H.M. (1967): *Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*. Acta Crystallographica, 22, 151 - 152
- RIETVELD, H.M. (1969): *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography, 2, 65 - 71

- RODRIGUES, F.A. (2003): *Synthesis of chemically and structurally modified dicalcium silicate*. Cement Concrete Research, 33, 6, 823 - 827
- SARASWAT, I.P., MATHUR, V.K. & AHULWALIA, S.C. (1986): *Thermal studies of Cr₂O₃ doped CaCO₃-SiO₂ (2:1) system*. Journal of Material Science, 21, 1939 - 1942
- SARKAR, S.L. & JEFFREY, J.W. (1979): *A Review of the T-Phase*. Journal of the American Ceramic Society, Discussions and Notes, 62, 11-12, 630 - 631
- SASAKI, T. & SUZUKAWA, Y. (1964): *Über den Einfluss von Eisenoxyd auf die β - γ -Umwandlungstemperatur von Dicalcium-Silikat*. Zement Kalk Gips, 05, 196 - 198
- SCHWIETE, H.E., KRÖNERT, W. & DECKERT, K. (1968): *Existenzbereiche und Stabilisierung von Hochtemperaturmodifikationen des Dicalciumsilicates*. Zement Kalk Gips, 9, 359 - 366
- SEGNIT, E.R. (1953): *Further Data on the System Na₂O-CaO-SiO₂*. American Journal of Science, 251, 586 - 601
- SHIBATA, S., ITO, S., SHIBATA, S. & FUJII, N. (1984): *Preparation and Hydration of β -C₂S without stabilizer*. Cement and Concrete Research, 14, 323 - 328
- SHUZHEN, Y., & HANTANG, S. (1992): *The structure and properties of hydration of doped dicalcium silicates*. 9th International Congress on the Chemistry of Cement (New Delhi), National Council for Cement and Building Materials, 391 - 396
- SINGH, N.B., RAI, S. & SINGH, N. (2002): *Highly Reactive β -Dicalcium Silicate*. Journal of the American Ceramic Society, 85, 9, 2171 - 2176
- SMITH, D.K., MAJUMDAR, A.J. & ORDWAY, F. (1961): *Re-Examination of the Polymorphism of Dicalcium Silicate*. Journal of the American Ceramic Society, 44, 8, 405 - 411
- SMITH, D.K., MAJUMDAR, A. & ORDWAY, F. (1965): *The Crystal Structure of γ -Dicalcium Silicate*. Acta Crystallographica Section B, 18, 4, 787 - 795
- SORRENTINO, F. (2011): *Chemistry and engineering of the production process: State of the art*. Cement and Concrete Research, 41, 616 - 623
- SPIESS, L., TEICHERT, G., BEHNKEN, H., GENZEL, C. & SCHWARZER, R. (2009): *Moderne Röntgenbeugung*. Vieweg + Teubner Verlag, GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden
- STADE, H. (1989): *On the Reaction of CSH (Di, Poly) with Alkali Hydroxides*. Cement Concrete Research 12, 802 - 810
- STANĚK, T. & SULOVSKÝ, P. (2012): *Dicalcium silicate doped with sulfur*. Advances in Cement Research, 24, 4, 233 - 238
- STANĚK, T., SULOVSKÝ, P. & VŠIANSKÝ, D. (2011): *Active Belite Clinker doped with SO₃*. 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid/Spainien
- STARK, J. & WICHT, B. (2000): *Zement und Kalk – Der Baustoff als Werkstoff*. F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar (Hrsg.), Basel, Boston, Berlin: Birkhäuser
- STEMMERMANN, P., SCHWEIKE, U., GARBEV, K. & BEUCHLE, G. (2010): *Celitement – a sustainable prospect for the cement industry*. Cement International, 5, 8, 52 - 66
- STEPHAN, D. (2011): *Nanomaterialien im Bauwesen. Stand der Technik, Herstellung, Anwendung und Zukunftsperspektiven*. Schriftenreihe Baustoffe und Massivbau, Heft 16, Habilitationsschrift, Universität Kassel, kassel university press GmbH
- SUZUKAWA, Y. (1956): *Die Alkaliphasen im Portlandzement: II. Die Kaliumphase*. Zement Kalk Gips, 09, 390 - 396
- TAYLOR, H.F.W. (1997): *Cement Chemistry - Second Edition*. Thomas Telford, London
- THILO, E. & FUNK, H. (1953): *Chemische Untersuchungen von Silicaten. XVI: Über die*

- ausschlaggebende Bedeutung kleiner Mengen von Alkali bei der $\beta \leftrightarrow \gamma$ -Umwandlung des Ca_2SiO_4 .* Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 273, 28 - 40
- THOMPSON, J.G., WITHERS, R.L. & HYDE, B.G. (1987): *Further Consideration of Phases in the System Ba_2SiO_4 - Ca_2SiO_4 .* Journal of the American Ceramic Society, 70, 12, 383 - 386
- THORVALDSON, T. & SHELTON, G.R. (1929): *Steam Curing of Portland Cement Mortars. A New Crystalline Substance.* Canadian Journal of Research 1, 2, 148 - 154
- TONG, H.S. & YOUNG, J.F. (1977): *Composition of Solutions in Contact with Hydrating β - Dicalcium Silicate.* Journal of the American Ceramic Society, 60, 7 - 8, 321 - 323
- TONG, H.S., DU, H. & FEI, L. (1990): *CP/MAS NMR studies of the initial hydration processes of activated and ordinary beta-dicalcium silicates.* Cement and Concrete Research, 20, 986 - 991
- TORAYA, H. & YAMAZAKI, S. (2002): *Simulated annealing structure solution of a new phase of dicalcium silicate Ca_2SiO_4 and the mechanism of structural changes from α -dicalcium silicate hydrate to α' -dicalcium silicate via the new phase.* Acta Crystallographica, B, 58, 613 - 621
- TOROPOV, N.A., GALAKHOV, F.YA. & BONDAR, I.A. (1956), Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk, 6, 642
- ULLRICH, P., STEMMERMANN, P., GARBEV, K. & GASHAROVA, B. (2013): *Development and application of reaction cells for synchrotron-based IR and XRD in situ investigation: Hydrothermal synthesis of calcium silicate hydrates.* Building Material Analysis, Halle/Saale
- ULLRICH, P. (2015): *Untersuchung von Mechanismen und Kinetik des hydrothermalen Herstellungsprozesses von α - C_2SH .* Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
- WALIGORA, J., BULTEEL, D., DEGRUGILLIERS, P., DAMIDOT, D., POTDEVIN, J.L. & MEASSON, M. (2010): *Chemical and mineralogical characterizations of LD converter steel slags: A multi-analytical techniques approach.* Material Characterization, 61, 39 - 48
- WELCH, J.H. & GUTT, W. (1960): *The Effect of Minor Components on the Hydraulicity of the Calcium Silicates.* Proceedings of the International Symposium Cement. 4th, Washington, D.C., 59 - 68
- WESTPHAL, T., FÜLLMANN, T. & PÖLLMANN, H. (2009): *Rietveld quantification of amorphous portions with an internal standard-mathematical consequences of the experimental approach.* Powder Diffraction, 24, 3, 239 - 243
- WINNEFELD, F. & LOTHENBACH, B. (2010): *Hydration of calcium sulfoaluminate cements - Experimental findings and thermodynamic modelling.* Cement and Concrete Research, 40, 1239 - 1247
- XIUJI, F. & SHIZONG, L. (1986): *Investigation of the effect of minor ions on the stability of β - C_2S and the mechanism of stabilization.* Cement and Concrete Research, 4, 16, 587 - 601
- XIUJI, F. & SHIZONG, L. (1987): *Research of positron annihilation and hydration of doped β - C_2S .* Cement and Concrete Research, 17, 532 - 538
- YAMAGUCHI, G., MIYABE, H., AMANO, K. & KOMATSU, S. (1957): *Synthesis of each modification of $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ and their certification.* Journal of the Ceramic Society Japan, 65, 737, 99 - 104
- YAMAGUCHI, G., ONO, Y., KAWAMURA, S. & SODA, Y. (1963): *Synthesis of the modifications of Ca_2SiO_4 and the Determination of their Powder X-ray Diffraction Patterns.* Journal of the Ceramic Association Japan, 71, 2, 21 - 26
- YAMNOVA, N.A., ZUBKOVA, N.V., EREMIN, N.N. ZADOV, A.E. & GAZEEV, V.M. (2011): *Crystal*

- Structure of Larnite β -Ca₂SiO₄ and Specific Features of Polymorphic Transitions in Dicalcium Orthosilicate.* Crystallography Reports, 56, 2, 210 - 220
- YANO, T., URABE, K., IKAWA, H., TERAUSHI, T., ISHIZAWA, N. & UDAGAWA, S. (1993): *Structure of α -Dicalcium Silicate Hydrate.* Acta Crystallographica, C, 49, 1555 - 1559
- ZHANG, Z., XIAO, Y., YANG, Y., BOOM, R. & VONCKEN, J. (2009): *Vitrified bottom ash slag from municipal solid waste incinerators – phase relations of CaO-SiO₂-Na₂O-Oxide systems.* Tagungsband VIII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts – MOLTEN 2009, Chile
- ZHANG, Z., XIAO, Y., VONCKEN, J., YANG, Y., BOOM, R., WANG, N. & ZOU, Z. (2011): *Phase Equilibria in the Na₂O–CaO–SiO₂ System.* Journal of the American Ceramic Society, 94, 9, 3088 - 3093
- ZHAO, Y., LU, L., WANG, S., GONG, C. & HUANG, Y. (2013): *Modification of Dicalcium Silicates Phase Composition by BaO, SO₃ and MgO.* Journal of Inorganic Organometallic Polymers, 23, 930 - 936

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Umwandlungstemperaturen der C ₂ S-Modifikationen; modifiziert nach TORAYA & YAMAZAKI (2002); Angaben der Temperaturen von KRIVEN (1988) und ISHIDA et al. (1993)	3
Abbildung 2: Theoretische Röntgendiagramme der C ₂ S-Modifikationen (CuK α -Strahlung); erstellt aus den Strukturdaten von MUMME et al. 1995 und 1996; dargestellt im Winkelbereich von 10 - 70 $^{\circ}$ 2theta	3
Abbildung 3 : Abhängigkeit des Erfolgs der Stabilisierung des Dicalciumsilikats vom Ionenradius des eingelagerten Fremdions [SCHWIETE et al., 1968]	5
Abbildung 4: Plot & Differenzplot der Rietveldverfeinerung von Ca ₂ SiO ₄ ; β -C ₂ S mit 94,7(5) % als Hauptphase neben α' -C ₂ S mit 5,3(5) %	17
Abbildung 5: XRD Diagramm der fremdionenfrie C ₂ S-Synthese; hergestellt bei 800°C für 2h; β -C ₂ S (Kreis) und α' -C ₂ S (Stern) liegen nebeneinander vor	18
Abbildung 6: Gitterparameter von α' -C ₂ S während des Aufheizens von 25°C auf 1200°C (links) und während des Abkühlens von 1200°C auf 600°C (rechts); C ₂ S vorgetempert bei 600°C für 2 h zur Zersetzung des Polymers	18
Abbildung 7: Gitterparameter von β -C ₂ S während des Aufheizens von 25°C auf 600°C (links) und des Abkühlens von 500°C auf 25°C (rechts); C ₂ S vorgetempert bei 600°C für 2 h zur Zersetzung des Polymers	19
Abbildung 8: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung der Gitterparameter der C ₂ S-Modifikationen β -C ₂ S und α' -C ₂ S während des Aufheizens von 25°C auf 1200°C; durch die Verzerrung des monoklinen Gitters ändern a und b ihre Aufstellung	19
Abbildung 9: Isolinien-Plot der HTK-XRD-Aufnahme (CuK α λ = 1,5418 Å), von C ₂ S; 25°C - 1200°C - 25°C; die Probe wurde vorgetempert bei 600°C für 2 h zur Zersetzung des Polymers; * = Reflex bei \sim 33,3 $^{\circ}$ 2theta	20
Abbildung 10: Links: Abbildung der Probenoberfläche vor dem Mapping; zu erkennen ist ein dunkler und ein heller (dominierender) Bereich, rotes Viereck: Bereich des Mappings (Fläche von 10•10 μ m; 100-fache Vergrößerung); rechts: eingefärbtes Bild nach dem Mapping, blau = β -C ₂ S; rot = organische Bestandteile; grün = Carbonate	21
Abbildung 11: Raman Spektrum von fremdionenfreiem C ₂ S im Bereich von 150 cm ⁻¹ bis 1200 cm ⁻¹ : die roten Punkte markieren die Stellen, an denen Banden auftreten bzw. detektiert wurden; die Aufnahme erfolgte mit 50-facher Vergrößerung	22
Abbildung 12: Vergleich der Raman Spektren, aufgenommen an einem hellen (rot) und dunklen (schwarz) Bereich in der Probe; man sieht den deutlichen Unterschied in den Intensitäten, verursacht durch den höheren Anteil an organischen Bestandteilen im dunklen Bereich; Messungen mit 50-facher Vergrößerung	22
Abbildung 13: Ergebnis der Quantifizierung der mit Natrium substituierten C ₂ S-Synthesen; rechte y-Achse Elementarzellenvolumen von β - und α' -C ₂ S; ab 3 Gew.-% Na ₂ O tritt Na ₂ Ca ₃ Si ₂ O ₈ mit auf	25
Abbildung 14: Ternäres Diagramm CaO-Na ₂ O-SiO ₂ [ZHANG et al., 2011]; rote Punkte entsprechen der theoretischen Zusammensetzung der eigenen Synthesen	25
Abbildung 15: Ergebnis der Quantifizierung der mit Kalium substituierten C ₂ S-Synthesen	27
Abbildung 16: Ternäres Diagramm CaO-K ₂ O-SiO ₂ ; rote Punkte entsprechen der theoretischen Zusammensetzung der eigenen Synthesen; blaue Vierecke entsprechen auf der Syntheserieihe liegende Verbindungen aus der Literatur mit dem Endglied KS	27
Abbildung 17: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C ₂ S mit verschiedenen Gehalten an MgO	29
Abbildung 18: Ternäres Diagramm CaO - MgO - SiO ₂ [JUNG et al., 2005]; rote Punkte entsprechen der theoretischen Zusammensetzung der eigenen Synthesen; blaue Punkte entsprechen anderen existierenden Verbindungen; Merw = Merwinitt; Mont = Monticellit und Fors = Forsterit	29
Abbildung 19: Abhängigkeit der Gitterparameter und des Elementarzellenvolumens (grün) von dem	

CaO-Gehalt; Forsterit (Fo; ICSD 26374), Monticellit (Mo; ICSD 31106), Merwinit (Me; ICSD 26002), Bredigit (B; ICSD 9828) und γ -C ₂ S (ICSD 82995); die Gitterparameter von γ -C ₂ S wurden für diese Darstellung verdoppelt; der monokline Winkel von Merwinit ist hier nicht mit dargestellt.....	31
Abbildung 20: Ergebnis der Quantifizierung der mit Strontium substituierten C ₂ S-Synthesen; rechte	32
Abbildung 21: Darstellung der Hauptreflexe der Synthesen der Mischkristallreihe Sr ₂ SiO ₄ - Ca ₂ SiO ₄ ; 30 - 34 °2theta; mono. = monoklines KS; ortho. = orthorhombisches KS.....	35
Abbildung 22: Ergebnis der Gitterkonstantenverfeinerung (Sr _x Ca _{1-x}) ₂ SiO ₄ mit x = 0; 0,1; 0,25; 0,3; 0,4; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6; 0,7; 0,75; 0,9 und 1,0; dargestellt sind hier die jeweiligen Hauptphasen im Syntheseprodukt; o = orthorhombisch; m = monoklin; mit zunehmenden Strontiumgehalt nehmen die Gitterparameter a, b und c zu und das Volumen der Elementarzelle wird größer; die Darstellung des Gitterparameters a erfolgt ab x = 0,45 nach a/3.....	36
Abbildung 23: Ergebnis der Quantifizierung der mit Barium substituierten C ₂ S-Synthesen; rechte y-Achse Elementarzellenvolumen von β - und α' -C ₂ S.....	38
Abbildung 24: Ternäres Diagramm CaO - BaO - SiO ₂ nach TOROPOV et al. (1956); rote Punkte entsprechen der theoretischen Zusammensetzung der eigenen Synthesen.....	38
Abbildung 25: Konzentration von Ba _{1,3} Ca _{0,7} SiO ₄ gegen den berechneten Anteil von BaO im C ₂ S während des Aufheizens von RT auf 1200°C (links) und des Abkühlens von 1200°C auf RT (rechts) der Proben 5Ba und 10Ba.....	40
Abbildung 26: Quantitative Analyse der C ₂ S-Proben mit unterschiedlichen Gehalten an Aluminium; rechte y-Achse Elementarzellenvolumen von β - und α' -C ₂ S.....	42
Abbildung 27: Ternäres Diagramm CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ nach OSBORN & MUAN (1960); rote Punkte entsprechen der theoretischen Zusammensetzung der eigenen Synthesen; das theoretische Endglied der Synthesereihe wäre „C ₄ A“.....	43
Abbildung 28: Quantitative Analyse der C ₂ S-Proben mit unterschiedlichen Gehalten an Eisen.....	44
Abbildung 29: Ternäres Diagramm CaO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ nach OSBORN & MUAN (1960) rote Punkte entsprechen der theoretischen Zusammensetzung der eigenen Synthesen.....	45
Abbildung 30: Quantitative Analyse der C ₂ S-Proben mit unterschiedlichen Gehalten an Schwefel; rechte y-Achse Elementarzellenvolumen von β - und α' -C ₂ S.....	46
Abbildung 31: Quantitative Analyse der C ₂ S-Proben mit unterschiedlichen Gehalten an Aluminium und Kalium.....	48
Abbildung 32: Vergleich der Bildung der C ₂ S-Modifikationen in Abhängigkeit vom Fremdionengehalt; schwarz = Al ₂ O ₃ und K ₂ O, dunkelgrau = Al ₂ O ₃ und hellgrau = K ₂ O.....	48
Abbildung 33: Elementarzellenvolumina von α' - und β -C ₂ S; schwarz = gekoppelte Substitution von Al ₂ O ₃ und K ₂ O; rot = Substitution mit Al ₂ O ₃ ; Punkt = β -C ₂ S; Viereck = α' -C ₂ S.....	49
Abbildung 34: Abhängigkeit der Dichte und der spezifischen Oberfläche der Syntheseprodukte von C ₂ S mit verschiedenen Konzentrationen an Al ₂ O ₃ und K ₂ O.....	50
Abbildung 35: Vergleich der Raman Spektren in Abhängigkeit vom Fremdionengehalt; alle Aufnahmen (außer C ₂ S ohne Fremdionen) wurden mit 100-facher Vergrößerung aufgenommen; Darstellung im Bereich von 200 cm ⁻¹ bis 1200 cm ⁻¹ ; zusätzliche Detailabbildung im Bereich von 750 cm ⁻¹ bis 1050 cm ⁻¹ (charakteristische Banden des C ₂ S).....	51
Abbildung 36: Raman Banden der Carbonate; der ν_1 -Schwingung (rechts); ν_4 -Schwingung (links); alle Aufnahmen (außer C ₂ S ohne Fremdionen) wurden mit 100-facher Vergrößerung aufgenommen.....	53
Abbildung 37: Ergebnis der Quantifizierung der mit Eisen und Kalium substituierten C ₂ S-Synthesen; rechte y-Achse Elementarzellenvolumen von β - und α' -C ₂ S.....	54
Abbildung 38: Ergebnis der Quantifizierung der mit Eisen und Kalium substituierten C ₂ S-Synthesen; rechte y-Achse Elementarzellenvolumen von β - und α' -C ₂ S; ab 3 Gew.-% entsteht zusätzlich die Verbindung NC ₃ S ₂ , die über einen LeBail-Fit angepasst wurde; SiO ₂ (Cr) = Cristobalit; SiO ₂ (Qz) = Quarz.....	55
Abbildung 39: Ergebnis der Quantifizierung der mit Aluminium und Natrium substituierten C ₂ S-	

Synthesen; rechte y-Achse: Elementarzellenvolumen von β - und α' - C_2S	56
Abbildung 40: Qualitative Auswertung der röntgenographischen Untersuchungen der Syntheseprodukte C_2S mit verschiedenen Gehalten an Al_2O_3 und MgO	57
Abbildung 41: Ergebnis der Quantifizierung der mit Aluminium und Strontium substituierten C_2S -Synthesen; rechte y-Achse Elementarzellenvolumen von β - und α' - C_2S	58
Abbildung 42: Ergebnis der Quantifizierung der Syntheseprodukte in Abhängigkeit von Schwefel und Aluminium; rechte y-Achse Elementarzellenvolumen von β - und α' - C_2S	59
Abbildung 43: Einbau von SO_3 in das Gitter der C_2S -Modifikation in Abhängigkeit der Schwefelkonzentration.....	60
Abbildung 44: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) von C_2S , hergestellt bei verschiedenen Sintertemperaturen ($700^\circ C$, $800^\circ C$, $900^\circ C$ und $1100^\circ C$ für 2 h, w/z = 3, $23^\circ C$, 1 bar, 0 - 100 h bzw. 0 - 1 h).....	64
Abbildung 45: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von C_2S , hergestellt bei verschiedenen Sintertemperaturen; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; C_2S , hergestellt bei $1100^\circ C$ 2 h, nach 100 h Hydratation wurde im Transmissionsträger gemessen, da nur eine geringe Probenmenge vorhanden war, Messung nach 100 Tagen Hydratation war nicht möglich.....	64
Abbildung 46: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C_2S , 1Al, 5Al und 10Al (w/z = 3; T = $23^\circ C$, 1 bar, 0 - 100 h bzw. 0 - 1 h).....	65
Abbildung 47: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von C_2S , 1Al, 5Al und 10Al; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; Hc = Halbcarbonat, Mc = Monocarbonat, Port = $Ca(OH)_2$	65
Abbildung 48: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C_2S , 1K, 5K und 10K (w/z = 3; T = $23^\circ C$, 1 bar, 0 - 100h bzw. 0 - 1 h).....	66
Abbildung 49: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von C_2S , 1K, 5K und 10K; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; Port = $Ca(OH)_2$	66
Abbildung 50: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C_2S , 1Fe, 5Fe und 10Fe (w/z = 3; T= $23^\circ C$, 1 bar, 0 - 100h bzw. 0 - 1 h).....	67
Abbildung 51: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von C_2S , 1Fe, 5Fe und 10Fe; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; FeMc = „Eisen-Monocarbonat“, Port = $Ca(OH)_2$	68
Abbildung 52: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C_2S , 1Na, 5Na und 10Na (w/z = 3; T = $23^\circ C$, 1 bar, 0 - 100h bzw. 0 - 1 h).....	68
Abbildung 53: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von C_2S , 1Na, 5Na und 10Na; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; Port = $Ca(OH)_2$	69
Abbildung 54: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C_2S , 1Sr, 5Sr und 10Sr (w/z = 3; T = $23^\circ C$, 1 bar, 0 - 100 h bzw. 0 - 1 h).....	69
Abbildung 55: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von C_2S , 1Sr, 5Sr und 10Sr; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; Port = $Ca(OH)_2$	70
Abbildung 56: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C_2S , 1Ba, 5Ba und 10Ba (w/z = 3; T = $23^\circ C$, 1 bar, 0 - 100 h bzw. 0 - 1 h).....	70
Abbildung 57: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von C_2S , 1Ba, 5Ba und 10Ba; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; Port = $Ca(OH)_2$	71
Abbildung 58: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C_2S , 1Mg, 5Mg und 10Mg (w/z = 3; T = $23^\circ C$, 1 bar, 0 - 100 h bzw. 0 - 1 h).....	71
Abbildung 59: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von C_2S , 1Mg, 5Mg und 10Mg; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; Port = $Ca(OH)_2$, Mer = Merwinit.....	72
Abbildung 60: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C_2S , 1AlK, 3AlK, 5AlK, 7AlK und 10AlK; BET-Werte der Proben: 1AlK = $13,5 \text{ m}^2/\text{g}$, 3AlK = $12,0 \text{ m}^2/\text{g}$,	

5AIK = 8,7 m ² /g, 7AIK = 7,8 m ² /g und 10AIK = 4,5 m ² /g (w/z = 3; T = 23°C, 1 bar, 0 - 100 h bzw. 0 - 1 h).....	72
Abbildung 61: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von den Proben C ₂ S, 1AIK, 3AIK, 5AIK, 7AIK und 10AIK; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; Port = Ca(OH) ₂ , Hc = Halbcarbonat und Mc = Monocarbonat	73
Abbildung 62: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von der Probe 5AIK; A = nach 100 h; B = nach 100 Tagen und C = nach 350 Tagen Hydratationszeit (w/z = 3, T = 23°C, 1 bar)	73
Abbildung 63: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C ₂ S, 1AlNa, 3AlNa, 5AlNa, 7AlNa, und 10AlNa (w/z = 3; T = 23°C, 1 bar, 0 - 100 h bzw. 0 - 1 h).....	74
Abbildung 64: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von den Proben C ₂ S, 1AlNa, 3AlNa, 5AlNa, 7AlNa und 10AlNa; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; Port = Ca(OH) ₂ , Hc = Halbcarbonat, Mc = Monocarbonat und St = Strätlingit	75
Abbildung 65: Wärmeflusskurven (links) und die freiwerdende Wärmemenge (rechts) der Proben C ₂ S, 1FeNa, 3FeNa, 5FeNa, 7FeNa und 10FeNa (w/z = 3; T = 23°C, 1 bar, 0 - 100 h bzw. 0 - 1 h).....	75
Abbildung 66: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von den Proben C ₂ S, 1FeNa, 3FeNa, 5FeNa, 7FeNa und 10FeNa; links: nach 100 h Hydratation; rechts: nach 100 Tagen Hydratation; FeMc = Eisen-Monocarbonat, Port = Ca(OH) ₂	76
Abbildung 67: XRD-Aufnahmen der Hydratationsprodukte nach 100 h Hydratation der C ₂ S-Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen an Al ₂ O ₃ und SO ₃ ; Ettr = Ettringit, Port = Ca(OH) ₂	77
Abbildung 68: Wärmeflusskurven von C ₂ S mit verschiedenen Konzentrationen an Aluminium und Schwefel (w/z = 3, T = 23°C, 1bar, 0 - 100 h)	78
Abbildung 69: Freiwerdende Wärmemenge von C ₂ S mit verschiedenen Konzentrationen an Aluminium und Schwefel (w/z = 3, T = 23°C, 1 bar, 0 - 100 h)	78
Abbildung 70: Fläche und Höhe des Reflexes bei ~29,36 °2theta (3,04 Å) der C-S-H Phase; bestimmt durch einen Profil-Fit.....	79
Abbildung 71: Maximaler Wärmefluss der Anfangsreaktion [mW/g]; rot = C ₂ S; schwarz - cyan - oliv = 1 Gew.-% - 5 Gew.-% - 10 Gew.-% Fremdoxid.....	80
Abbildung 72: Maximaler Wärmefluss der Anfangsreaktion [mW/g]; rot = C ₂ S; schwarz - blau - cyan - orange - oliv = 1 Gew.-% - 3 Gew.-% - 5 Gew.-% - 7 Gew.-% - 10 Gew.-% Fremdoxid	81
Abbildung 73: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der C ₂ S-Proben (w/z = 2; Reaktionszeit = 3 h) in Abhängigkeit von der Temperatur bei 100°C, 150°C, 200°C und 250°C	83
Abbildung 74: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der C ₂ S-Proben bei 200°C in Abhängigkeit von dem w/z-Wert (2, 5 und 10) und der Reaktionszeit von 6 h und 24 h.....	84
Abbildung 75: A: XRD-Aufnahmen der hydrothermal hydratisierten C ₂ S-Proben mit unterschiedlicher Hydratationszeit von 1 h - 2 h - 3 h (von unten nach oben); w/z = 2; B: XRD-Aufnahmen derselben Proben nach einer weiteren Hydratation von 120 Tage bei Standardbedingungen	85
Abbildung 76: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der C ₂ S-Proben bei 200°C in Abhängigkeit von Reaktionszeit (1 - 3 h) und der Lagerungszeit (0 und 120 Tage) (w/z = 2)	85
Abbildung 77: Entwicklung des Gitterparameters a in der Mischkristallreihe Katoit - Grossular in Abhängigkeit vom SiO ₄ ⁴⁻ und (OH) ₄ ⁴⁻ Gehalt; schwarze Datenpunkte entsprechen den Werten des Gitterparameters aus der Literatur (ICSD Nummern: 202315, 49772, 172077, 15380, 26798); blaue Datenpunkte entsprechen den Angaben nach GÖSKE et al. (1995) und PÖLLMANN (2010); rote Datenpunkte entsprechen den verfeinerten Gitterparametern in dieser Arbeit; Nomenklatur der Proben: a/b/c = Probe/w/z-Wert/Reaktionszeit [h].....	86
Abbildung 78: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der Proben 1AIK und 5AIK bei 200°C und einer Reaktionszeit von 30 Tagen (w/z = 2); chemische Zusammensetzung vom Hydrogrossular in der Probe 5AIK = Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) _{1,6} (OH) _{5,6}	87

- Abbildung 79: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der Proben 5AlK und 10AlK bei 200°C und einer Reaktionszeit von 6 h (w/z = 2)..... 88
- Abbildung 80: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der Proben 1Ba, 3Ba und 5Ba bei 200°C und einer Reaktionszeit von 6 h (w/z = 2)..... 89
- Abbildung 81: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der Probe 5Ba bei 200°C in Abhängigkeit von dem w/z-Wert (2, 5 und 10) und der Reaktionszeit (6 h und 30 Tage)..... 89
- Abbildung 82: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der Proben 1Sr, 3Sr und 5Sr bei 200°C und einer Reaktionszeit von 6 h (w/z = 2)..... 90
- Abbildung 83: Quantitative Phasenanalyse (ohne Standard) der kristallinen Bestandteile nach der hydrothermalen Hydratation der Probe 10Sr bei 200°C in Abhängigkeit der Reaktionszeit von 24 h, 48 h, 72 h und 30 Tagen (w/z = 2)..... 90
- Abbildung 84: Isolinien Ansicht der in situ XRD-Diagramme in Abhängigkeit der Zeit von 8 °2theta bis 21 °2theta 91
- Abbildung 85: PCA-Grafik (Principle Component Analysis = Hauptkomponentenanalyse) der XRD-Aufnahmen der in situ hydrothermalen Hydratationsversuche; I: bis zu einer Reaktionszeit von 90 min; II: von 90 min bis 190 min; A(schwarz) = C₂S, B(grün) = 3Ba, C(blau) = 3Sr, D(cyan) = 1AlK, E(rot) = 5AlK und F(rosa) = 1Al 95
- Abbildung 86: REM Bilder der Probe C₂S vor der hydrothermalen Hydratation (links) und nach der hydrothermalen Hydratation (rechts); deutlich erkennbar sind die plattenartig ausgebildete α-C₂SH Kristalle; 1000-fache Vergrößerung..... 96
- Abbildung 87: REM Bilder der Probe 5AlK vor der hydrothermalen Hydratation (links); nach der hydrothermalen Hydratation (rechts); zwischen den plattenartig ausgebildeten α-C₂SH Kristallen ist Hydrogrossular erkennbar (Kristalle besitzen Merkmale einer oktaedrischen und ikositetraedrischen Form); 1000-fache Vergrößerung..... 96
- Abbildung 88: REM Bilder der Probe 3Ba vor der hydrothermalen Hydratation (links) und nach der hydrothermalen Hydratation (rechts); deutlich erkennbar sind die plattenartig ausgebildete α-C₂SH Kristalle; 1000-fache Vergrößerung..... 96
- Abbildung 89: EDX Spektren der Probe 5AlK; Positionen M1, M2, M3 und M4; M2 = Ca(OH)₂; M1 und M3 = verschieden geformte α-C₂SH Kristalle; Aluminium wurde nur an der Position M4 detektiert (kryptokristalline Phase); Spektren dargestellt von 1 keV bis 4,5 keV; REM-Bild mit 1000-facher Vergrößerung..... 97
- Abbildung 90: Raman Aufnahmen des Presslings der Probe 5AlK nach der hydrothermalen Behandlung (links); Verteilung der Einzelkomponenten (rechts); rot=α-C₂SH (ν₁ Si-O₄ bei ~850 cm⁻¹); grün = CaCO₃ (ν₁ C-O₃ bei 1085 cm⁻¹); blau = Ca(OH)₂ (ν₁ O-H bei 3618 cm⁻¹) und magenta = Hydrogrossular (Hibschit; ν₁ O-H bei 3650cm⁻¹) 97
- Abbildung 91: Übersicht der Entwicklung der Gitterparameter a, b und c sowie das Zellvolumen von α-C₂SH, hergestellt aus unterschiedlichen C₂S-Proben, während der in situ hydrothermalen Hydratation 104
- Abbildung 92: Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen der Syntheseprodukte C₂S mit verschiedenen Gehalten an Na₂O; hier dargestellt der Bereich von 20 bis 50 °2theta..... 127
- Abbildung 93: Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen der Syntheseprodukte C₂S mit verschiedenen Gehalten an K₂O; hier dargestellt der Bereich von 20 bis 50 °2theta..... 127
- Abbildung 94: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C₂S mit verschiedenen Gehalten an SrO; hier dargestellt der Bereich von 23 bis 50 °2theta..... 128
- Abbildung 95: Isolinien Ansicht der XRD-Diagramme der HTK-Aufnahmen (CuKα λ = 1,5418 Å) der Proben 5Sr (oben) und 10Sr (unten)..... 129
- Abbildung 96: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C₂S mit verschiedenen Gehalten an BaO; hier

dargestellt der Bereich von 15 bis 50 °2theta.....	131
Abbildung 97: Isolinien Ansicht der XRD-Diagramme der HTK-Aufnahmen (CuK α λ = 1,5418 Å) der Proben 5Ba (oben) und 10Ba (unten)	132
Abbildung 98: Isolinien-Plot der HTK-XRD-Aufnahmen (CuK α λ = 1,5418 Å) der Proben 1Al (oben), 5Al (Mitte) und 10Al (unten); 25°C - 1200°C - 25°C; die Proben wurde hergestellt bei 800°C für 2 h	133
Abbildung 99: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C ₂ S mit verschiedenen Gehalten an Fe ₂ O ₃ ; hier dargestellt der Bereich von 20 bis 50 °2theta.....	134
Abbildung 100: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C ₂ S mit verschiedenen Gehalten an SO ₃ ; hier dargestellt der Bereich von 20 bis 50 °2theta.....	134
Abbildung 101: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C ₂ S mit verschiedenen Gehalten an Fe ₂ O ₃ und K ₂ O; hier dargestellt der Bereich von 15 bis 50 °2theta	137
Abbildung 102: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C ₂ S mit verschiedenen Gehalten an Fe ₂ O ₃ und Na ₂ O; hier dargestellt der Bereich von 20 bis 50 °2theta.....	137
Abbildung 103: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C ₂ S mit verschiedenen Gehalten an Al ₂ O ₃ und Na ₂ O; hier dargestellt der Bereich von 20 bis 50 °2theta.....	138
Abbildung 104: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C ₂ S mit verschiedenen Gehalten an Al ₂ O ₃ und SrO; hier dargestellt der Bereich von 15 bis 50 °2theta	138
Abbildung 105: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C ₂ S mit verschiedenen Gehalten an Al ₂ O ₃ und SO ₃ ; hier dargestellt der Bereich von 20 bis 50 °2theta	139
Abbildung 106: XRD-Aufnahmen der ex situ hydrothermal hydratisierten C ₂ S-Proben mit unterschiedlichen w/z-Werten (2, 5 und 10) Hydratationstemperatur = 200°C; A: Hydratationszeit = 6 h; B: Hydratationszeit = 24 h; von unten nach oben w/z-Wert von 2-5-10.....	139
Abbildung 107: XRD-Aufnahmen der ex situ hydrothermal hydratisierten C ₂ S-Proben (w/z = 2); Hydratationszeit = 3 h; Temperatur: von unten nach oben 100°C - 150°C - 200°C - 250°C	140
Abbildung 108: XRD-Aufnahmen der ex situ hydrothermal hydratisierten Proben C ₂ S mit 1 Gew.-%, 3 Gew.-% und 5 Gew.-% BaO; w/z = 2; Hydratationszeit = 6 h	141
Abbildung 109: Ermittelte Anteil der kristallinen Phasen während der hydrothermalen Hydratation (in situ) von C ₂ S; schwarz = Temperaturverlauf (w/z = 2).....	142
Abbildung 110: Ermittelte Anteil der kristallinen Phasen während der hydrothermalen Hydratation (in situ) von 1AlK; schwarz = Temperaturverlauf (w/z = 2); Hg = Hydrogrossular; Hc = Halbcarbonat	142
Abbildung 111: Ermittelte Anteil der kristallinen Phasen während der hydrothermalen Hydratation (in situ) von 5AlK; schwarz = Temperaturverlauf (w/z = 2); Hg = Hydrogrossular; Hc = Halbcarbonat	143
Abbildung 112: Ermittelte Anteil der kristallinen Phasen während der hydrothermalen Hydratation (in situ) von 1Al; schwarz = Temperaturverlauf (w/z = 2).....	143
Abbildung 113: Ermittelte Anteil der kristallinen Phasen während der hydrothermalen Hydratation (in situ) von 3Sr; schwarz = Temperaturverlauf (w/z = 2).....	144
Abbildung 114: Ermittelte Anteil der kristallinen Phasen während der hydrothermalen Hydratation (in situ) von 3Ba; schwarz = Temperaturverlauf (w/z = 2); Cr = Cristobalit; Qz = Quarz	144
Abbildung 115: Änderung der Gitterparameter der kristallinen Phasen während der in situ hydrothermalen Hydratation (w/z = 2) von C ₂ S; A = β -C ₂ S; B = α' -C ₂ S; C = Calcit und D = α -C ₂ SH	145
Abbildung 116: Änderung der Gitterparameter der kristallinen Phasen während der in situ hydrothermalen Hydratation (w/z = 2) von 1AlK; A = β -C ₂ S; B = CaCO ₃ ; C = α -C ₂ SH und D = Hydrogrossular (Hg)	145
Abbildung 117: Änderung der Gitterparameter der kristallinen Phasen während der in situ hydrothermalen Hydratation (w/z = 2) von 5AlK; A = β -C ₂ S; B = α' -C ₂ S; C = α -C ₂ SH, D = Calcit; E	

= Halbcarbonat (Hc) und F = Hydrogrossular (Hg)	146
Abbildung 118: Änderung der Gitterparameter der kristallinen Phasen während der in situ hydrothermalen Hydratation (w/z = 2) von 1Al; A = β -C ₂ S; B = Ca(OH) ₂ ; C = CaCO ₃ und D = α -C ₂ SH	147
Abbildung 119: Änderung der Gitterkonstanten der kristallinen Phasen während der in situ hydrothermalen Hydratation (w/z = 2) von 3Sr; A = β -C ₂ S; B = α' -C ₂ S; C = CaCO ₃ , D = Ca(OH) ₂ ; E = SrCO ₃ und F = α -C ₂ SH	148
Abbildung 120: Änderung der Gitterkonstanten der kristallinen Phasen während der in situ hydrothermalen Hydratation (w/z = 2) von 3Ba (dargestellt sind die Phasen mit einem Anteil \geq 5 %); A = β -C ₂ S; B = Ca(OH) ₂ ; C = α -C ₂ SH und D = CaCO ₃	149

10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der C ₂ S-Modifikationen nach MUMME et al. (1995 und 1996).....	4
Tabelle 2: Messparameter Wärmeflusskalorimetrie.....	10
Tabelle 3: Verwendete Strukturmodelle für die Rietveldverfeinerung der in situ hydrothermalen Hydratationsversuche.....	12
Tabelle 4: Verwendete Chemikalien.....	13
Tabelle 5: Übersicht der C ₂ S-Synthesen; theoretische chemische Zusammensetzung der Proben und die verwendete Abkürzung.....	14
Tabelle 6: Auflistung der Eigenschaften der SiO ₂ -Solen; AN = AkzoNobel; B = Bindzil und L = Levasil; CWK = Chemiewerke Bad Köstritz; K = Köstrosol; G = W. R. Grace & Co.-Conn; Lu = Ludox ...	17
Tabelle 7: Ergebnis der RFA-Analyse der Syntheseprodukte; Oxide in Gew.-%.....	26
Tabelle 8: Ergebnis der RFA-Analyse der Syntheseprodukte; Oxide in Gew.-%.....	47
Tabelle 9: Beobachtete Banden in cm ⁻¹ bei den C ₂ S-Proben mit einer gekoppelten Substitution von Aluminium und Kalium; s = stark; ms = mittel stark; w = schwach.....	52
Tabelle 10: Beobachtete Banden in cm ⁻¹ von α'-C ₂ S nach REMY et al. (1997); s = stark.....	53
Tabelle 11: Einbau der Fremdionen in eigene kristalline Phasen während der hydrothermalen Hydratation.....	102
Tabelle 12: vereinfachte Literaturübersicht über die verwendeten Fremdionen für die Stabilisierung von C ₂ S; Detailübersicht als extra Tabelle zum Herausnehmen im Buchrücken.....	125
Tabelle 13: Ergebnis der Gitterkonstantenverfeinerung von den Synthesen (Sr _x Ca _{1-x}) ₂ SiO ₄ mit x = 0; 0,1; 0,25; 0,3; 0,4; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6; 0,7; 0,75; 0,9 und 1,0.....	130
<i>Tabelle 14: Raman Banden in cm⁻¹ von β-C₂S ohne und mit Fremdionen; s = stark und w = schwach; Vergleich mit Daten aus der Literatur: 0 diese Arbeit, 1 PIRIOU & MCMILLAN (1983), 2 BENSTED (1976), 3 BONEN et al. (1994), 4 REMY et al. (1997), 5 DENG et al. (2002), 6 NEWMAN et al. (2005), 7 MARTINEZ-RAMIREZ et al. (2006), 8 IBÁÑEZ et al. (2007), 9 WALIGORA et al. (2010), 10 GARG (2012) und 11 CONJEAUD & BOYER (1980); OPC = Ordinary Portland Cement.....</i>	135
Tabelle 15: Ergebnis nach Interpretierung der beobachteten Raman Banden im Bereich von 160 bis 1200 cm ⁻¹ in cm ⁻¹ ; s = stark; ms = mittel stark; w = schwach; Schwarz: Banden von β-C ₂ S; Lila: Banden von α' _H -C ₂ S; Hellgrün: Banden von K ₂ CO ₃ ; Dunkelgrün: mögliche Banden von Halbcarbonat; Blau: Banden von Calcit; Rot: Banden von Vaterit; Cyan: Banden der ν ₁ [AlO ₄ ⁵⁻]-Schwingung; Orange: mögliche Banden von Monocarbonat.....	136

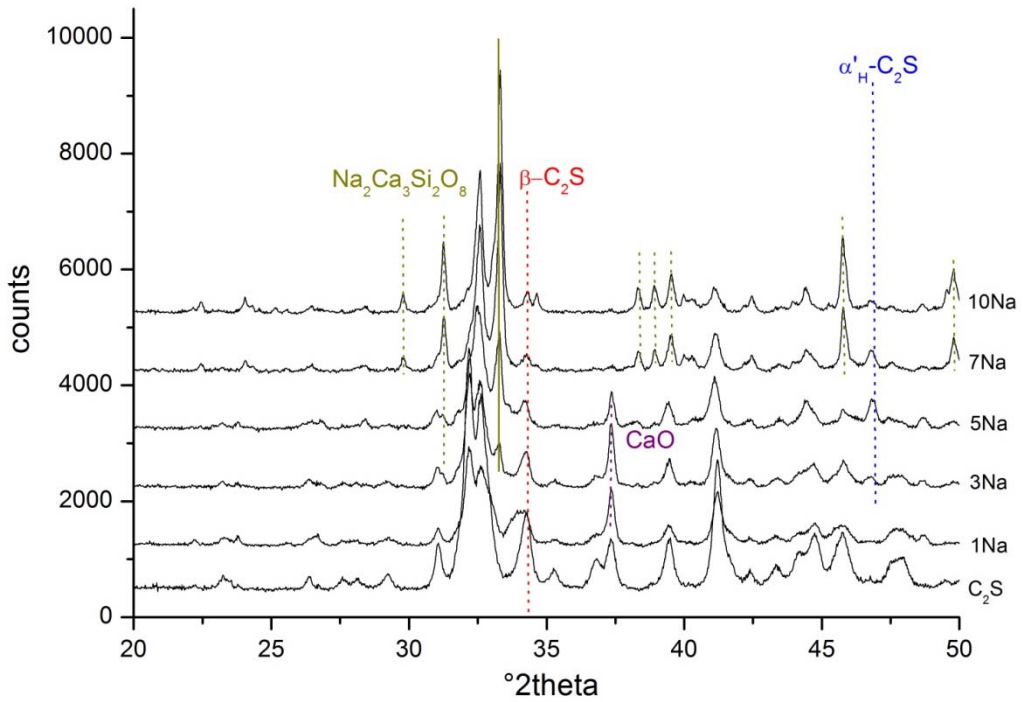


Abbildung 92: Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen der Syntheseprodukte C₂S mit verschiedenen Gehalten an Na₂O; hier dargestellt der Bereich von 20 bis 50 °2theta

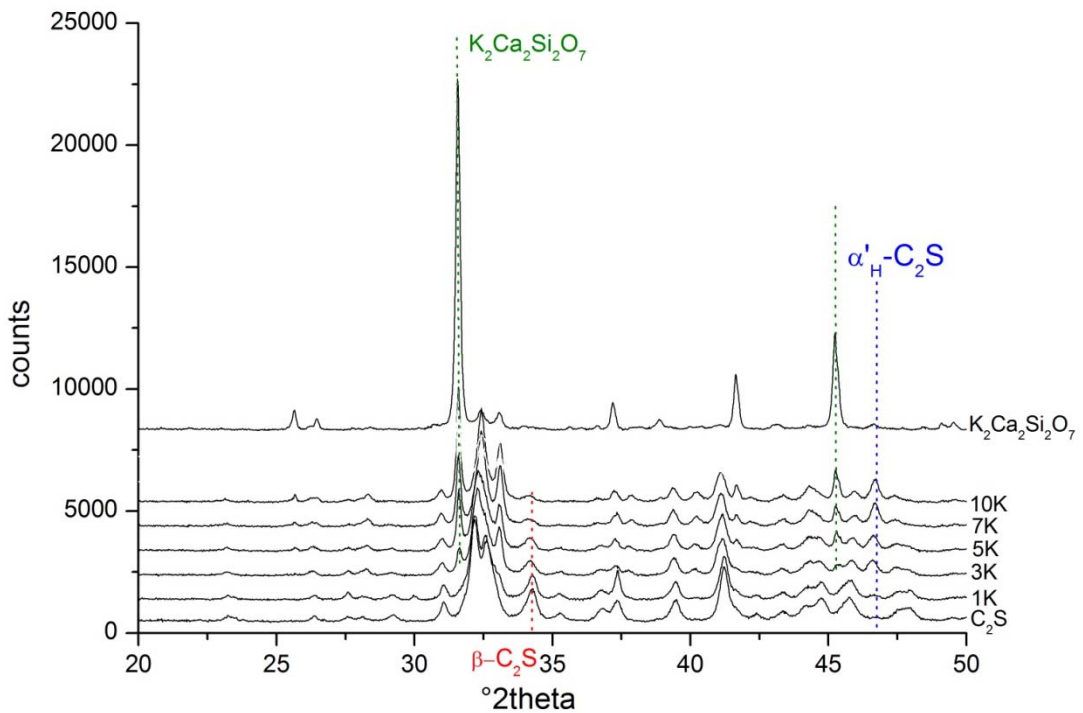


Abbildung 93: Ergebnis der röntgenographischen Untersuchungen der Syntheseprodukte C₂S mit verschiedenen Gehalten an K₂O; hier dargestellt der Bereich von 20 bis 50 °2theta

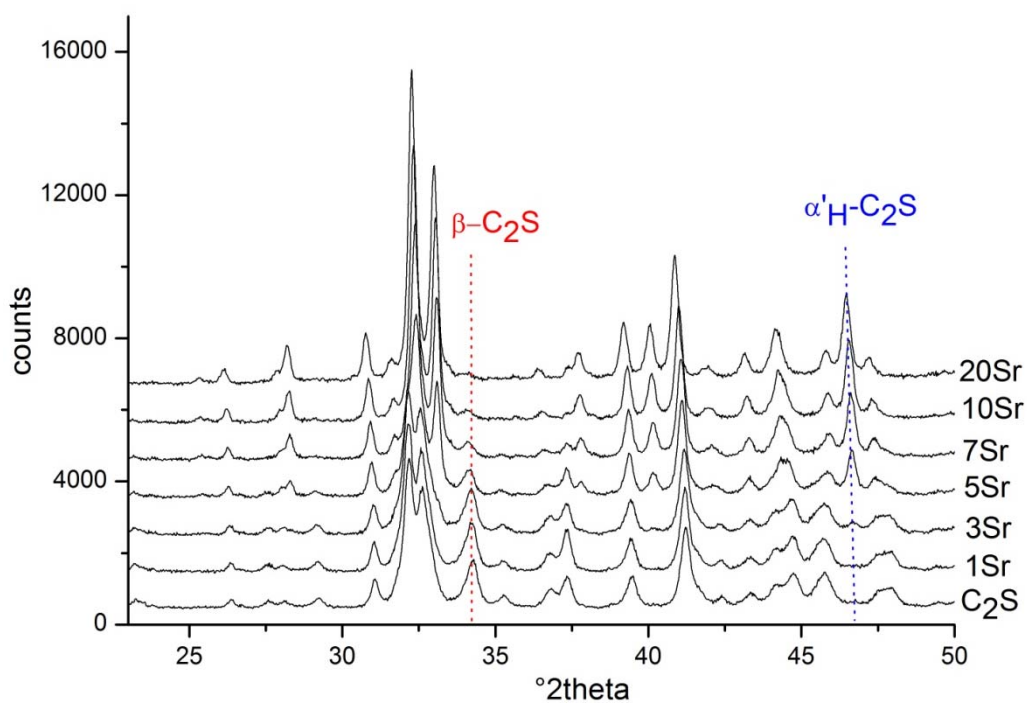


Abbildung 94: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C₂S mit verschiedenen Gehalten an SrO; hier dargestellt der Bereich von 23 bis 50 °2theta

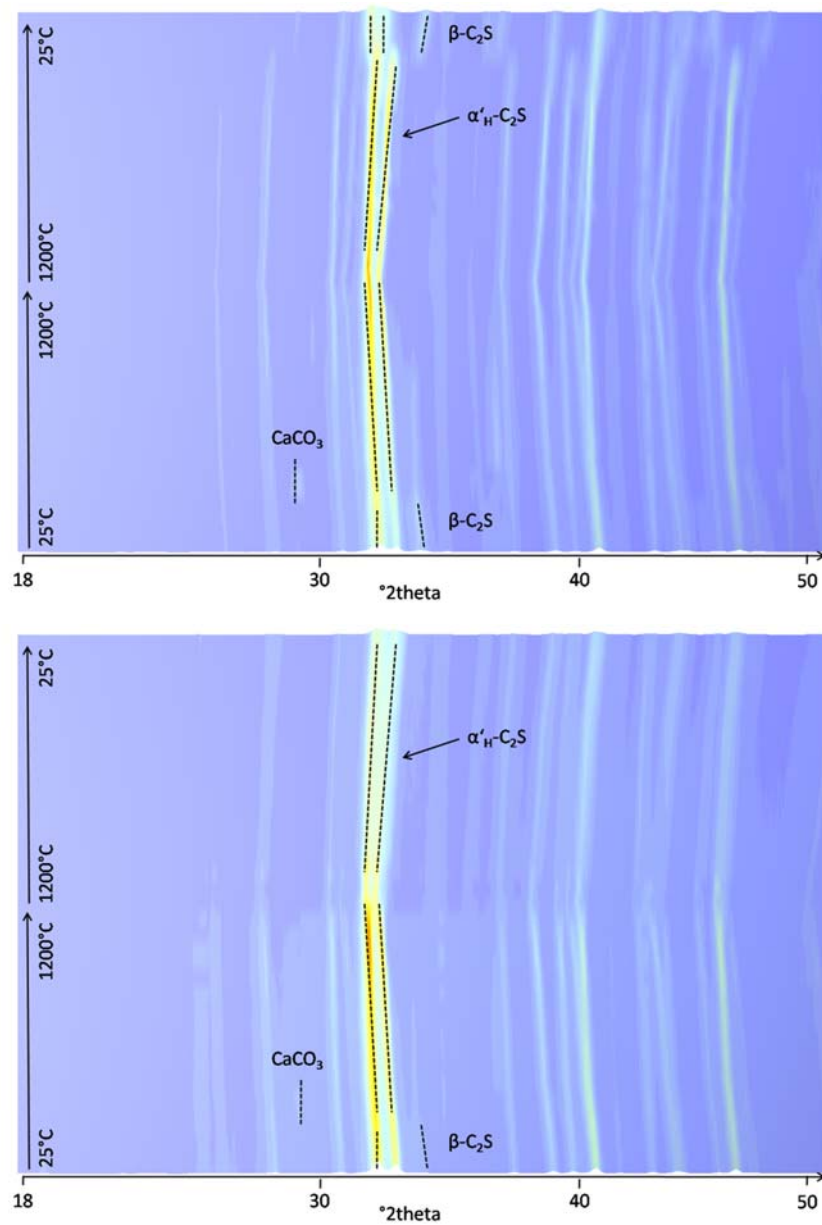


Abbildung 95: Isolinien Ansicht der XRD-Diagramme der HTK-Aufnahmen ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) der Proben 5Sr (oben) und 10Sr (unten)

Tabelle 13: Ergebnis der Gitterkonstantenverfeinerung von den Synthesen $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{SiO}_4$ mit $x = 0; 0,1; 0,25; 0,3; 0,4; 0,45; 0,5; 0,55; 0,6; 0,7; 0,75; 0,9$ und $1,0$

Synthese	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β	GOF	
Ca_2SiO_4	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	P2 ₁ /n	5,5099(1)	6,7522(2)	9,3113(2)	94,541(2)	1,49
	$\gamma\text{-C}_2\text{S}$	Pbnm	5,07942(9)	11,2205(2)	6,7606(1)		
$(\text{Sr}_{0,1}\text{Ca}_{0,9})_2\text{SiO}_4$	$\beta\text{-C}_2\text{S}$	P2 ₁ /n	5,4748(4)	6,8082(5)	9,379(1)	94,193(7)	1,53
	$\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$	Pnma	6,7932(2)	5,5446(2)	9,3202(2)		
$(\text{Sr}_{0,25}\text{Ca}_{0,75})_2\text{SiO}_4$	$\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$	Pnma	6,8585(2)	5,5610(2)	9,3831(3)		1,99
	CaO	Fm-3m	4,8116(2)				
$(\text{Sr}_{0,3}\text{Ca}_{0,7})_2\text{SiO}_4$	$\alpha'_\text{H}\text{-C}_2\text{S}$	Pnma	6,8702(2)	5,5654(1)	9,3925(2)		1,74
$(\text{Sr}_{0,4}\text{Ca}_{0,6})_2\text{SiO}_4$	01-077-0474	Pnma	6,9198(4)	5,5810(4)	9,4519(5)		2,32
	CaO	Fm-3m	4,8136(2)				
$(\text{Sr}_{0,45}\text{Ca}_{0,55})_2\text{SiO}_4$	01-077-0474	Pnma	20,7670(4)	5,5806(1)	9,4541(2)		1,54
$(\text{Sr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5})_2\text{SiO}_4$	01-077-0474	Pnma	20,8125(6)	5,5866(1)	9,4807(3)		1,68
$(\text{Sr}_{0,55}\text{Ca}_{0,45})_2\text{SiO}_4$	01-077-0474	Pnma	20,8758(5)	5,5987(1)	9,5194(3)		1,75
$(\text{Sr}_{0,6}\text{Ca}_{0,4})_2\text{SiO}_4$	01-072-2260	Pnma	20,8951(3)	5,5997(1)	9,5263(2)		1,54
$(\text{Sr}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})_2\text{SiO}_4$	01-077-1619	Pnma	7,0025(2)	5,6183(1)	9,5946(2)		1,92
$(\text{Sr}_{0,75}\text{Ca}_{0,25})_2\text{SiO}_4$	01-077-1619	Pnma	7,0110(1)	5,6216(1)	9,6055(2)		1,61
	$\alpha'\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$	Pnma	7,126(2)	5,803(2)	9,546(3)		
$(\text{Sr}_{0,9}\text{Ca}_{0,1})_2\text{SiO}_4$	$\alpha'\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$	Pnma	7,0660(1)	5,6612(1)	9,7278(2)		1,83
	$\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$	P2 ₁ /n	9,780(5)	6,944(2)	5,591(3)	93,40(3)	
Sr_2SiO_4	$\alpha'\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$	Pnma	7,07601(8)	5,66784(9)	9,7430(1)		2,0
	$\beta\text{-Sr}_2\text{SiO}_4$	P2 ₁ /n	9,7856(5)	7,0833(2)	5,6526(2)	92,876(3)	

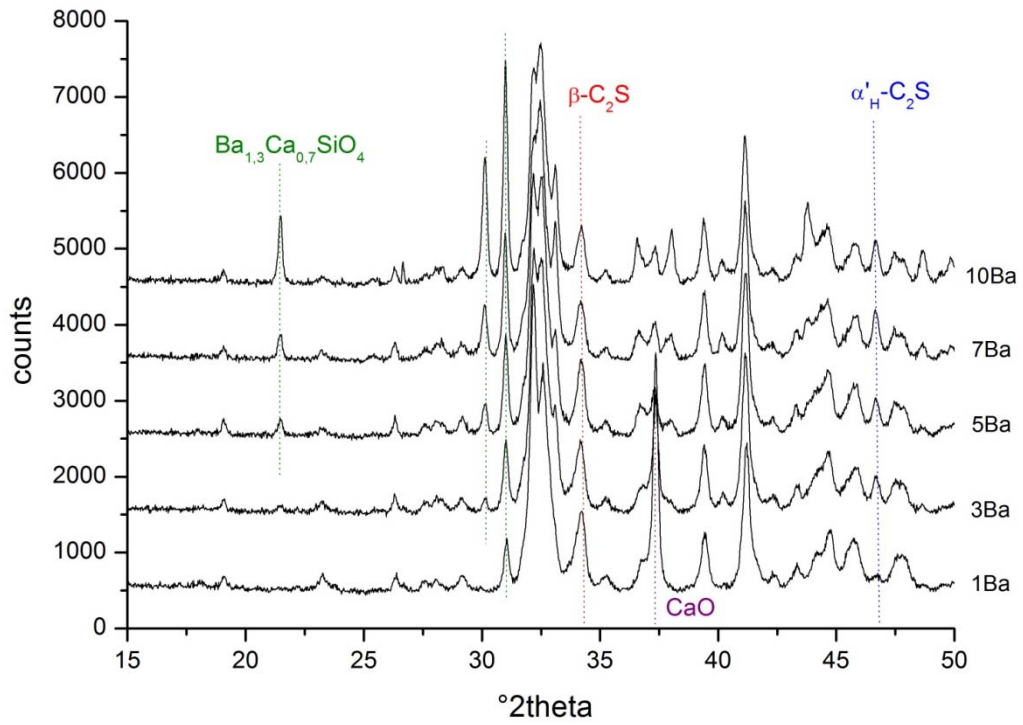


Abbildung 96: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C_2S mit verschiedenen Gehalten an BaO; hier dargestellt der Bereich von 15 bis 50 °2theta

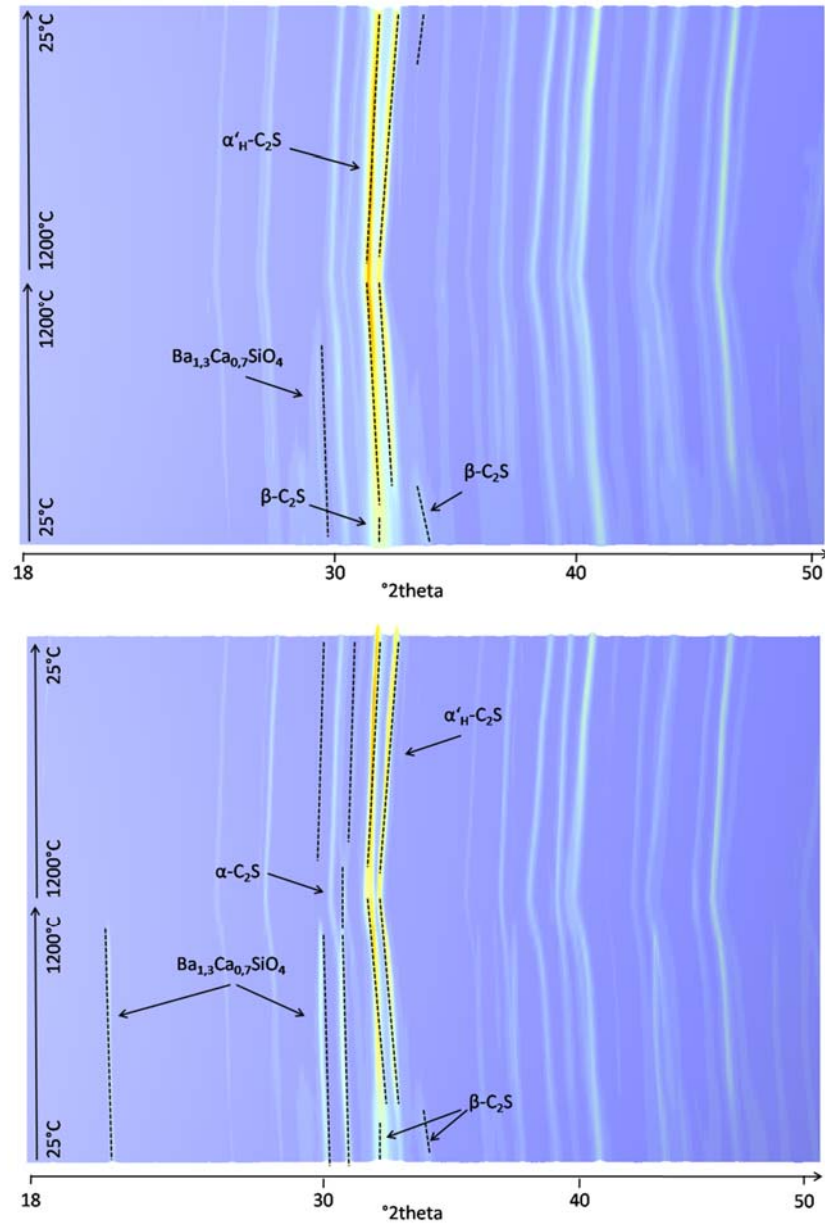


Abbildung 97: Isolinen Ansicht der XRD-Diagramme der HTK-Aufnahmen ($\text{CuK}\alpha \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) der Proben 5Ba (oben) und 10Ba (unten)

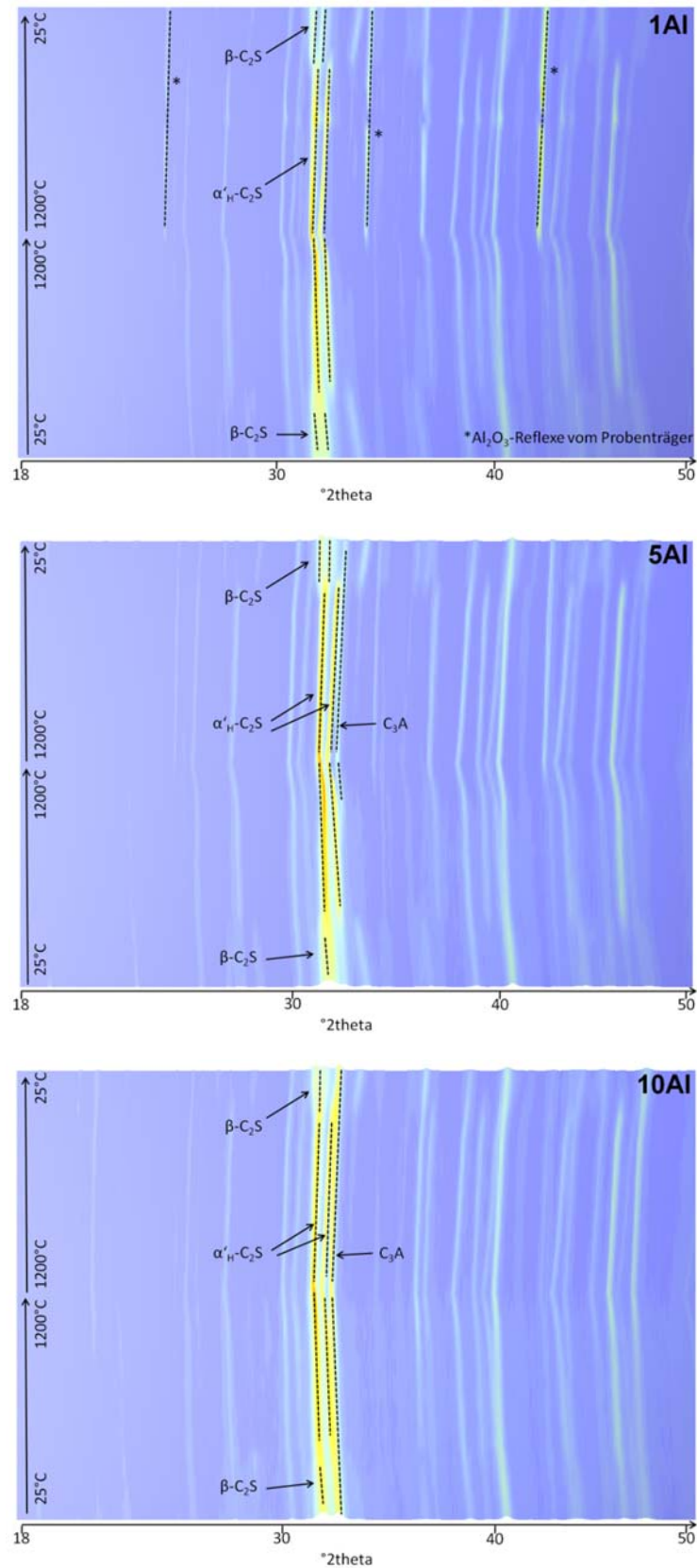


Abbildung 98: Isolinen-Plot der HTK-XRD-Aufnahmen ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) der Proben 1AI (oben), 5AI (Mitte) und 10AI (unten); 25°C - 1200°C - 25°C; die Proben wurde hergestellt bei 800°C für 2 h

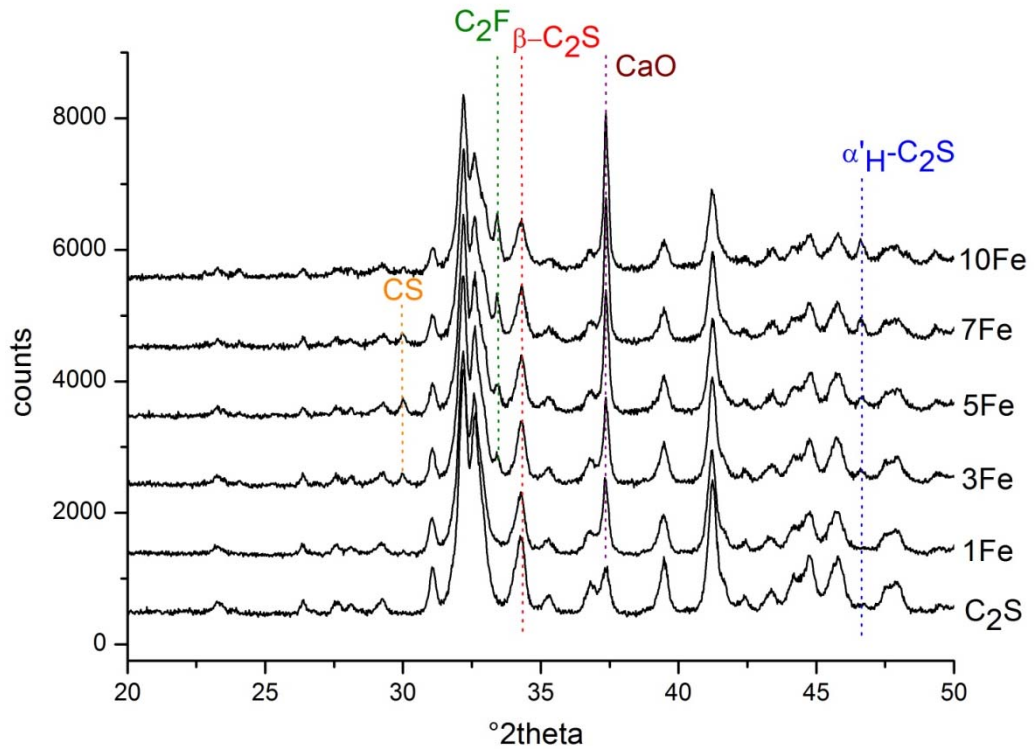


Abbildung 99: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C₂S mit verschiedenen Gehalten an Fe₂O₃; hier dargestellt der Bereich von 20 bis 50 °2theta

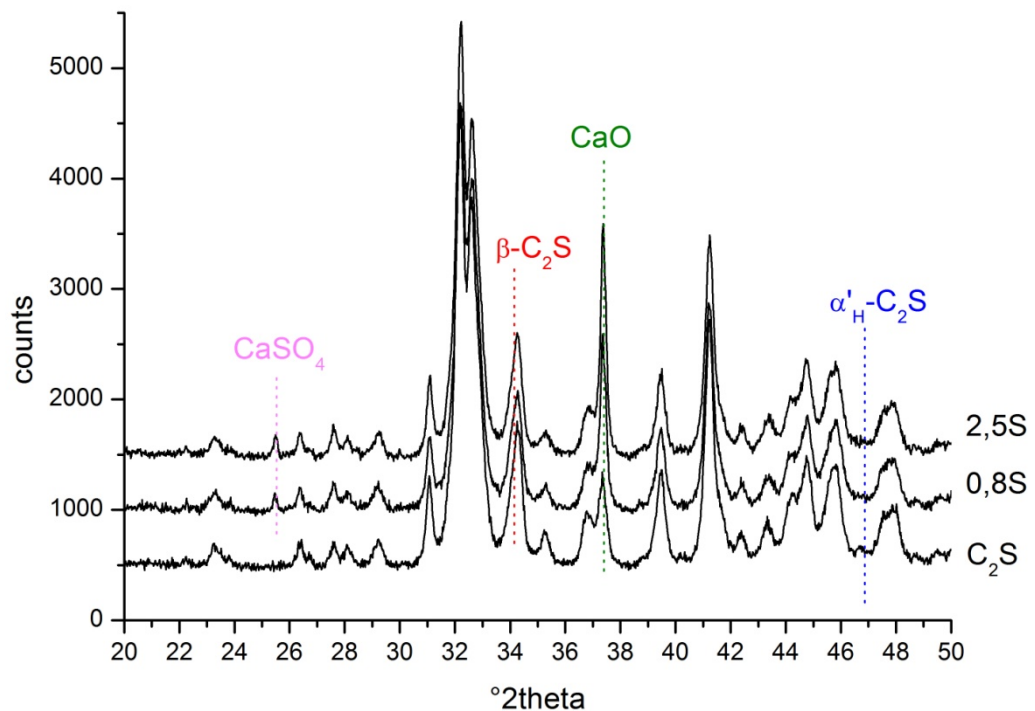


Abbildung 100: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C₂S mit verschiedenen Gehalten an SO₃; hier dargestellt der Bereich von 20 bis 50 °2theta

Tabelle 14: Raman Banden in cm^{-1} von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ohne und mit Fremdionen; s = stark und w = schwach; Vergleich mit Daten aus der Literatur: 0 diese Arbeit, 1 PIRIOU & MCMILLAN (1983), 2 BENSTED (1976), 3 BONEN et al. (1994), 4 REMY et al. (1997), 5 DENG et al. (2002), 6 NEWMAN et al. (2005), 7 MARTINEZ-RAMIREZ et al. (2006), 8 IBÁÑEZ et al. (2007), 9 WALIGORA et al. (2010), 10 GARG (2012) und 11 CONJEAUD & BOYER (1980); OPC = Ordinary Portland Cement

0	1	2	3	4	4	5	6	7	8	9	10	11	11	11	11
					stabilisiert mit B_2O_3	stabilisiert mit Al_2O_3 und MgO			stabilisiert mit 0,5 Gew.-% B_2O_3			stabilisiert mit 1 Gew.-% B_2O_3	Beit aus Weißzement	Beit aus OPC	Beit nach intensivem Mahlen
	100			104											
				116	116										
	146			149	148					148					
	163			168	164					168					
				176	170										
				197	197										
205	200			205	203										
224	220			226	226										
240	237			245	243										
253	253			258	257										
				277	274										
290	285			291	289										
301	297			303	302										
369	362			371	369					372		368	360	370	
				406	409										
423	419			424	424	422		420		426	424	421	424		
											494				
517	511			520	517	516					517	512	522		520
537	530			538	536	536				540	537	535	540		544
	546														
554				556	555	554							556	558	
				567											
614															
			722												
			799					805						749	
845	846,8			845	845				843	848	845	848	848	848	848
858	860,7	864s 852w		858	858	857		851	857	857	860	860	860	860	860
872	876			874	874				876						888
															888
896	899			896	897				897		899	900	900		
914	916,5			913	912				915						
975	978			977	976	976		972	974	978	977		979		
														989	
1079			1016								1087				
			1116					1121							

Tabelle 15: Ergebnis nach Interpretierung der beobachteten Raman Banden im Bereich von 160 bis 1200 cm^{-1} in cm^{-1} ; s = stark; ms = mittel stark; w = schwach; Schwarz: Banden von $\beta\text{-C}_2\text{S}$; Lila: Banden von $\alpha\text{-H-C}_2\text{S}$; Hellgrün: Banden von K_2CO_3 ; Dunkelgrün: mögliche Banden von Halbcarbonat; Blau: Banden von Calcit; Rot: Banden von Vaterit; Cyan: Banden der $\nu_1[\text{AlO}_4^{5-}]$ -Schwingung; Orange: mögliche Banden von Monocarbonat

Ohne Fremdionen		1AIK Gew.-%		3AIK Gew.-%		5AIK Gew.-%		7AIK Gew.-%		10AIK Gew.-%	
						179	w	178	w	179	w
205	ms	202	ms	201	ms						
224	ms	225	ms	222	ms	223	w	220	w	227	w
240	w	244	w	247							
253	w	255	w								
						268	w	275	w	276	w
290	w	289	w	291	w			293	w		
301	w	300	w								
370	ms	368	ms	369	ms						
						397	ms	394	w	394	w
423	ms	423	ms	422	ms	426	ms	430	w	425	w
517	s	517	s	518	ms	518	ms	518	ms	515	ms
537	s	537	s	534	ms	531	ms	528	ms	534	ms
554	s	555	s	553	ms	551	ms	547	ms	547	ms
614	w							604	w	604	ms
										687	w
						695	w	701	w	697	w
										713	w
								761	w		
845	s	845	s	845	s	847	s	845	s	845	s
858	s	858	s	858	s	856	s	857	s	853	s
872	w	872	w					863	s	863	s
						883	s	890	w	891	w
896	ms	897	ms	895	w	892	w				
914	w	915	w	914	w	920	w	922	w	921	w
								966	ms	965	ms
975	s	977	ms	974	ms	976	ms				
										1022	w
										1025	w
								1056	ms	1056	s
								1061/1061	ms	1061/1061	s
				1069	ms	1069	ms	1069	ms	1070	s
1079	ms	1077	w								
						1091	ms	1090	w	1090	ms
								1102	w	1101	ms

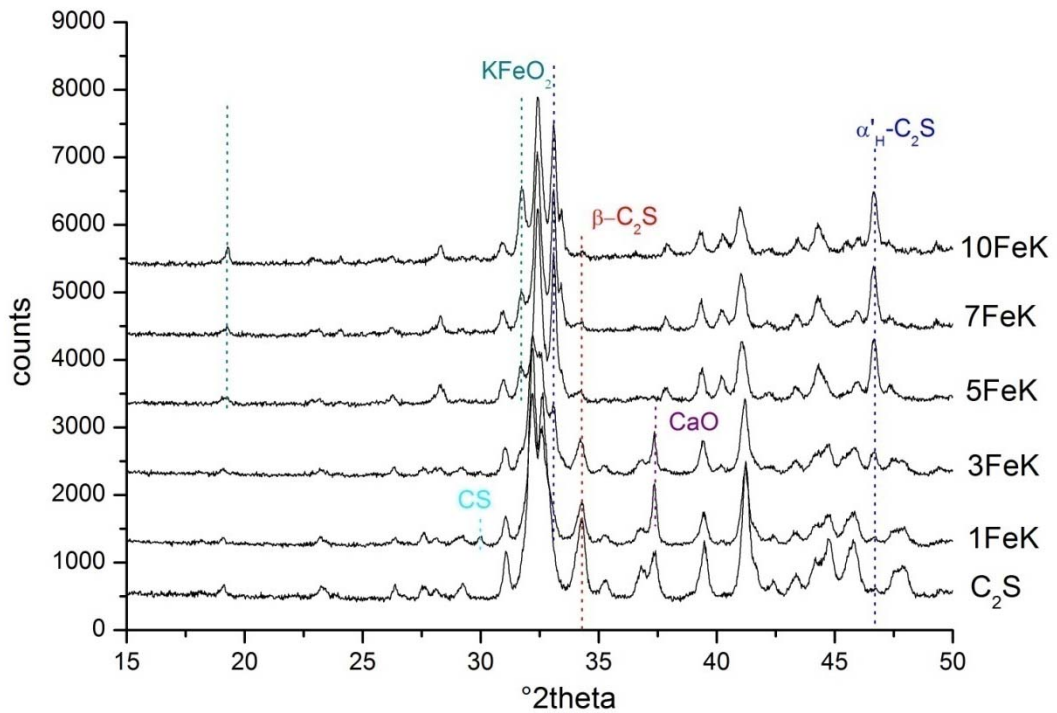


Abbildung 101: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C₂S mit verschiedenen Gehalten an Fe₂O₃ und K₂O; hier dargestellt der Bereich von 15 bis 50 °2theta

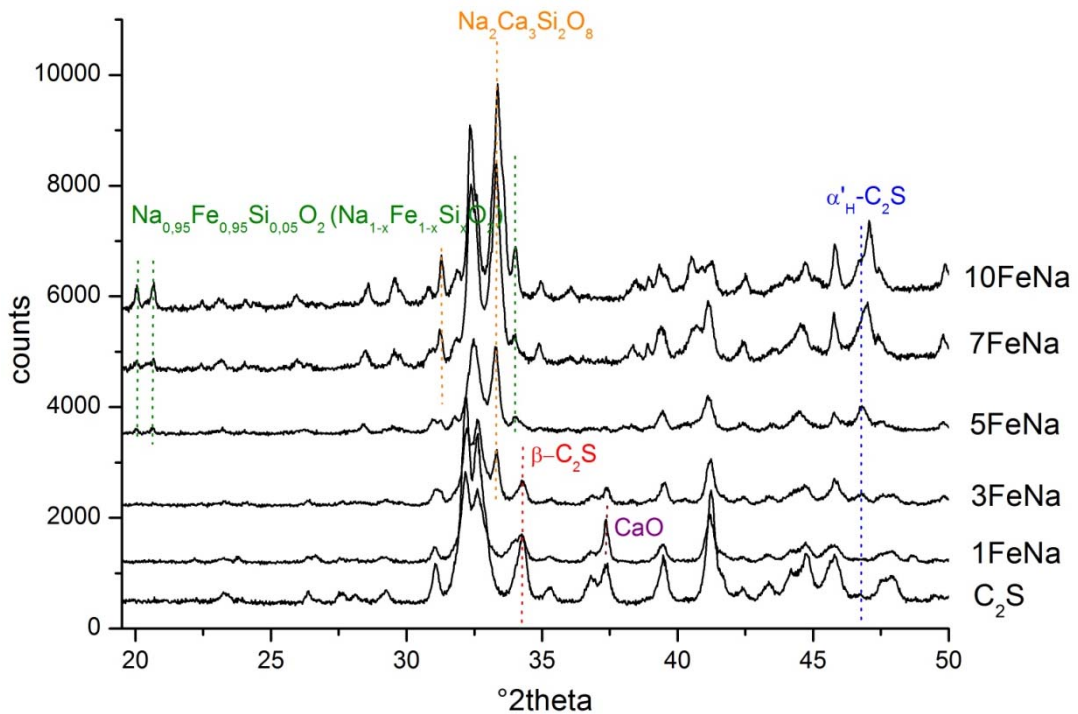


Abbildung 102: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C₂S mit verschiedenen Gehalten an Fe₂O₃ und Na₂O; hier dargestellt der Bereich von 20 bis 50 °2theta

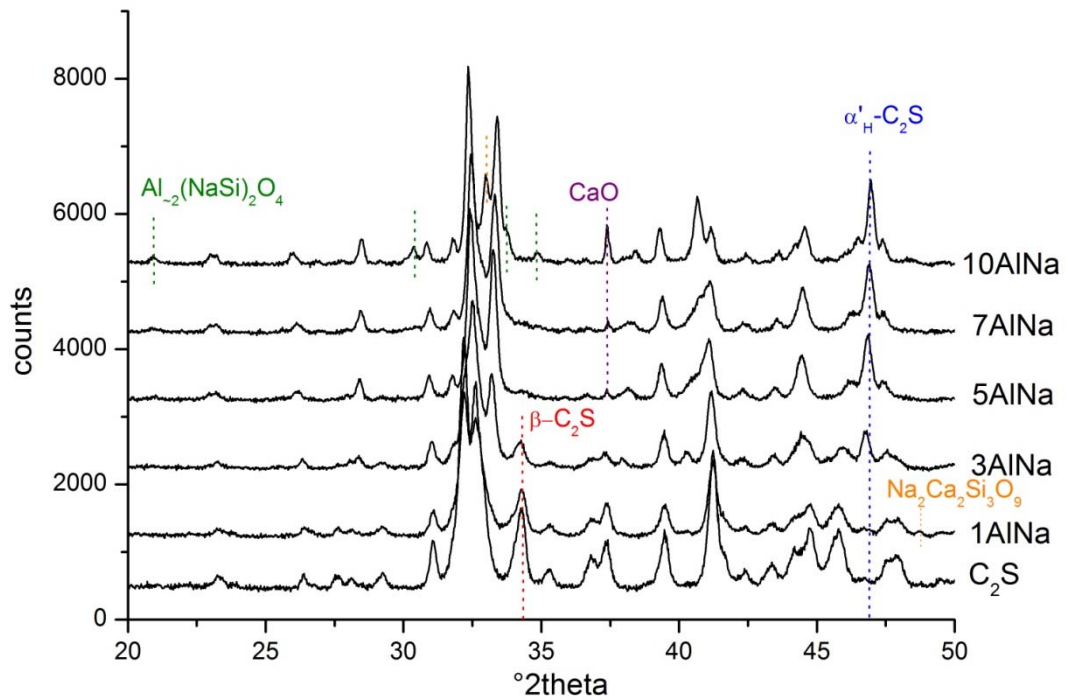


Abbildung 103: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C₂S mit verschiedenen Gehalten an Al₂O₃ und Na₂O; hier dargestellt der Bereich von 20 bis 50 °2theta

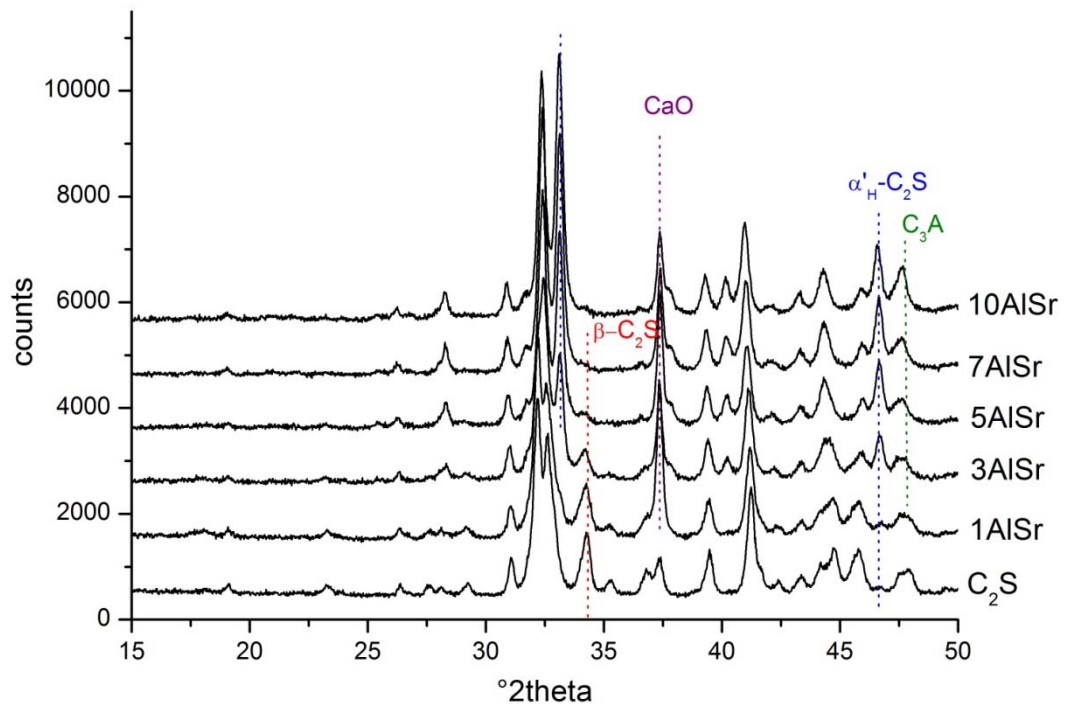


Abbildung 104: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C₂S mit verschiedenen Gehalten an Al₂O₃ und SrO; hier dargestellt der Bereich von 15 bis 50 °2theta

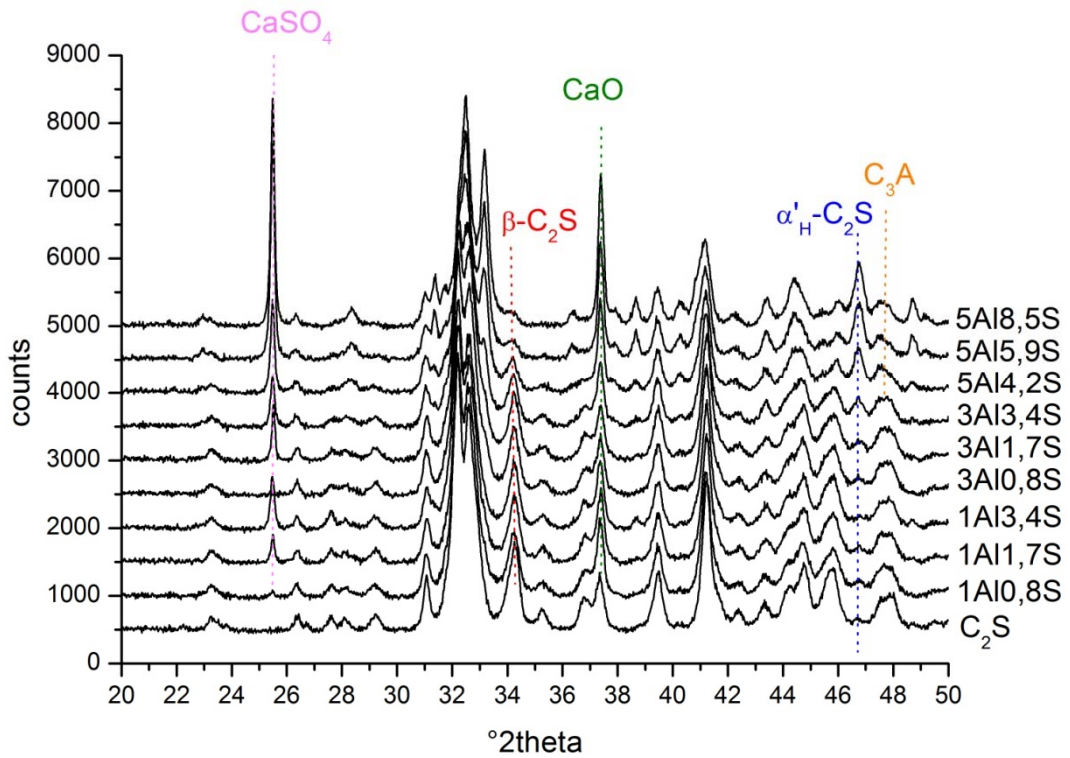


Abbildung 105: XRD-Diagramme der Syntheseprodukte C_2S mit verschiedenen Gehalten an Al_2O_3 und SO_3 ; hier dargestellt der Bereich von 20 bis 50 $^\circ 2\theta$

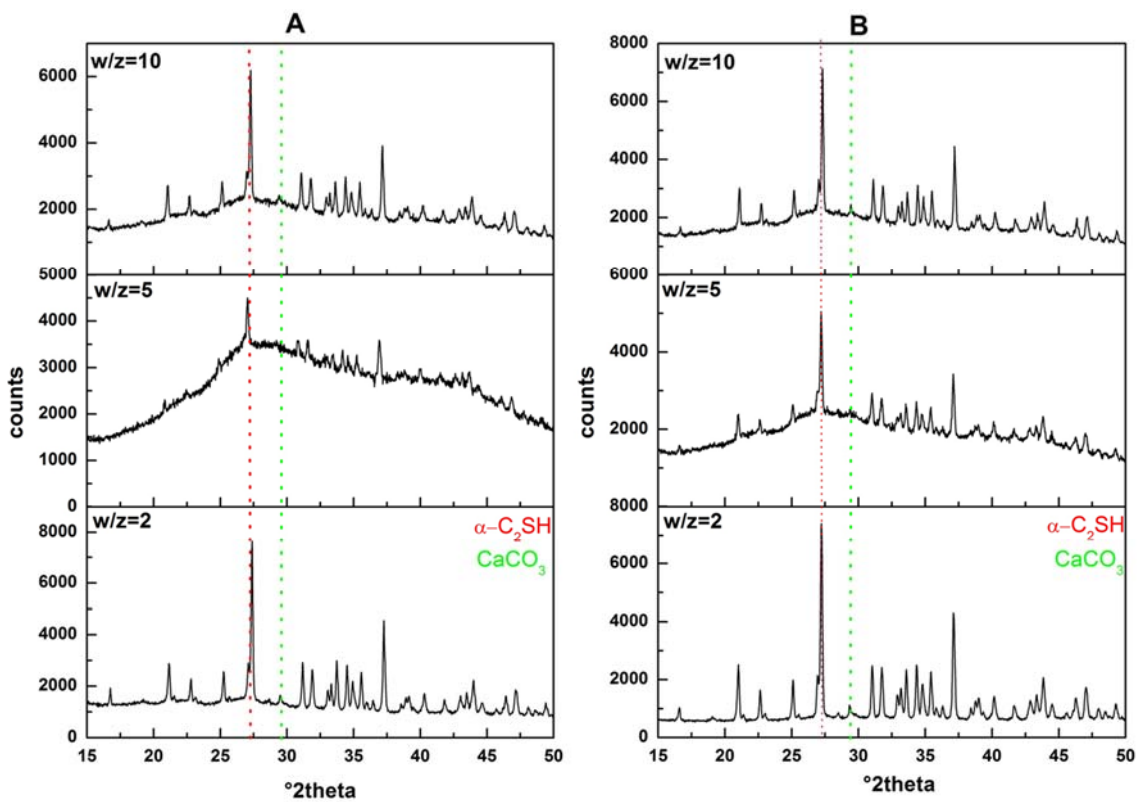


Abbildung 106: XRD-Aufnahmen der *ex situ* hydrothermal hydratisierten C_2S -Proben mit unterschiedlichen w/z-Werten (2, 5 und 10) Hydratationstemperatur = 200°C; A: Hydratationszeit = 6 h; B: Hydratationszeit = 24 h; von unten nach oben w/z-Wert von 2-5-10

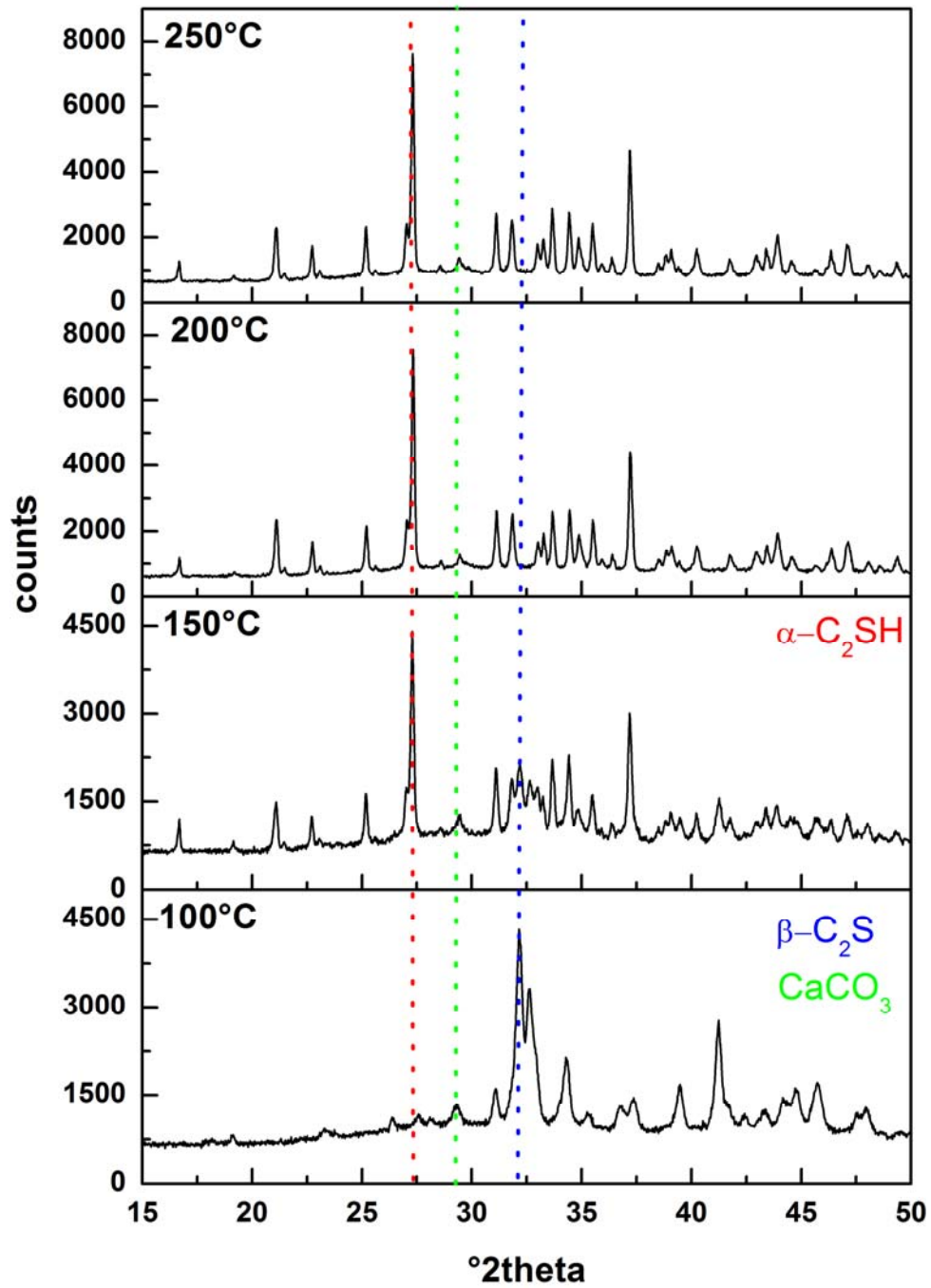


Abbildung 107: XRD-Aufnahmen der ex situ hydrothermal hydratisierten C_2S -Proben ($w/z = 2$); Hydratationszeit = 3 h; Temperatur: von unten nach oben 100°C - 150°C - 200°C - 250°C

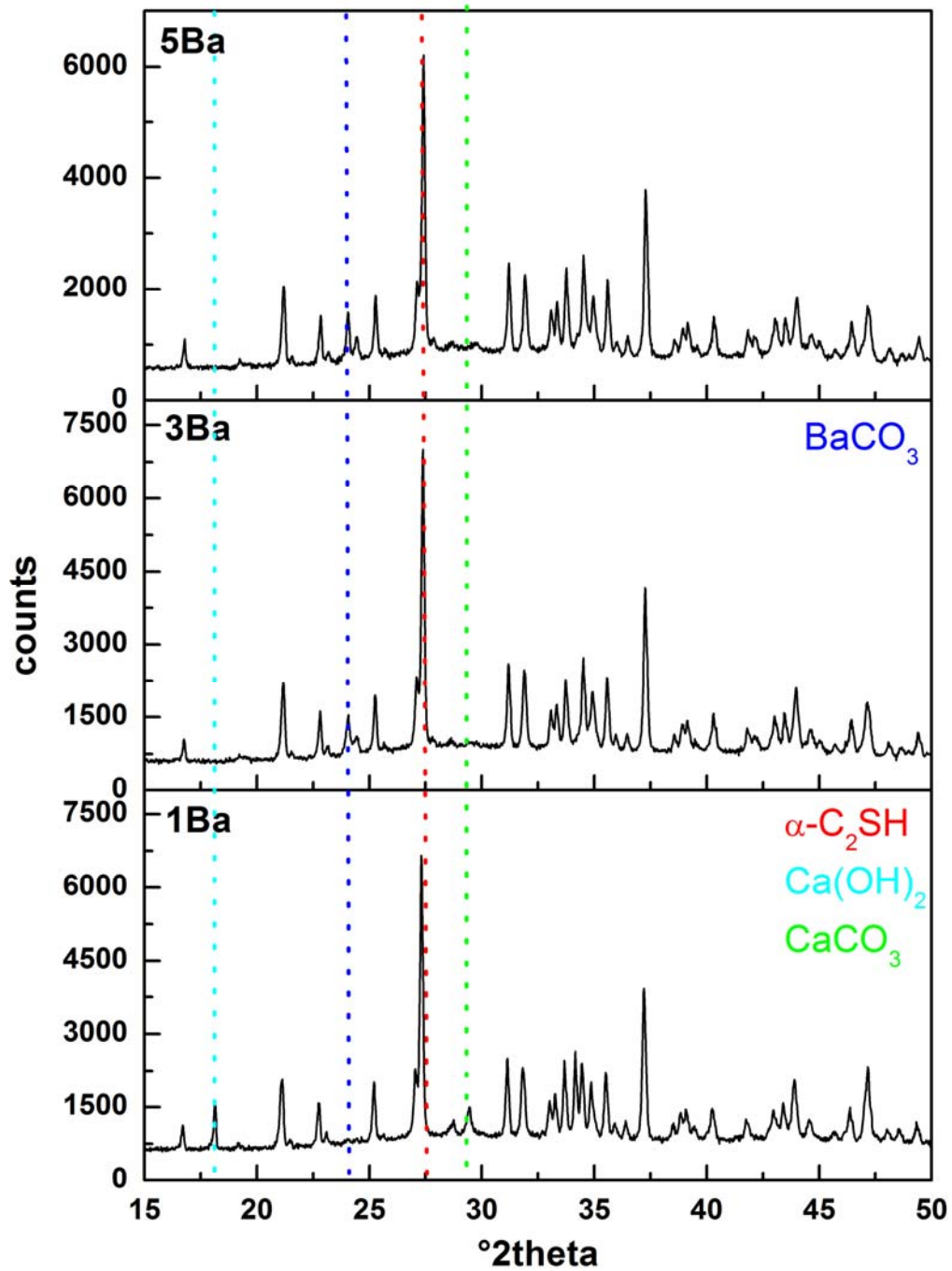


Abbildung 108: XRD-Aufnahmen der ex situ hydrothermal hydratisierten Proben C_2S mit 1 Gew.-%, 3 Gew.-% und 5 Gew.-% BaO ; $w/z = 2$; Hydratationszeit = 6 h

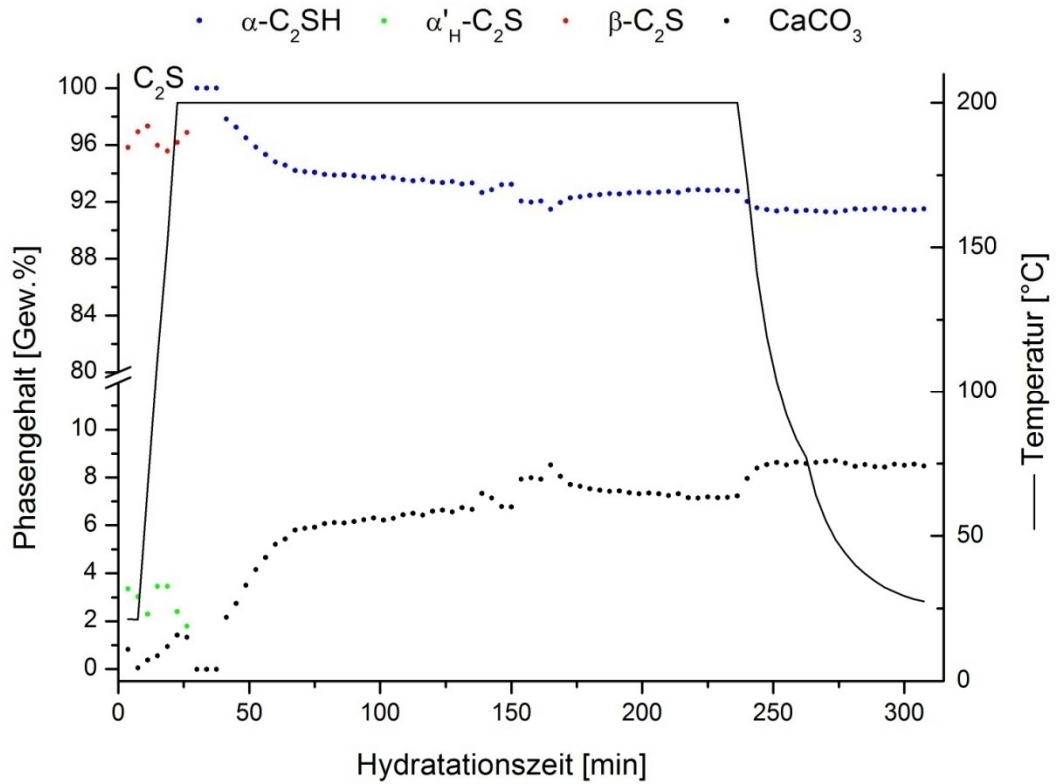


Abbildung 109: Ermittelter Anteil der kristallinen Phasen während der hydrothermalen Hydratation (in situ) von C_2S ; schwarz = Temperaturverlauf ($w/z = 2$)

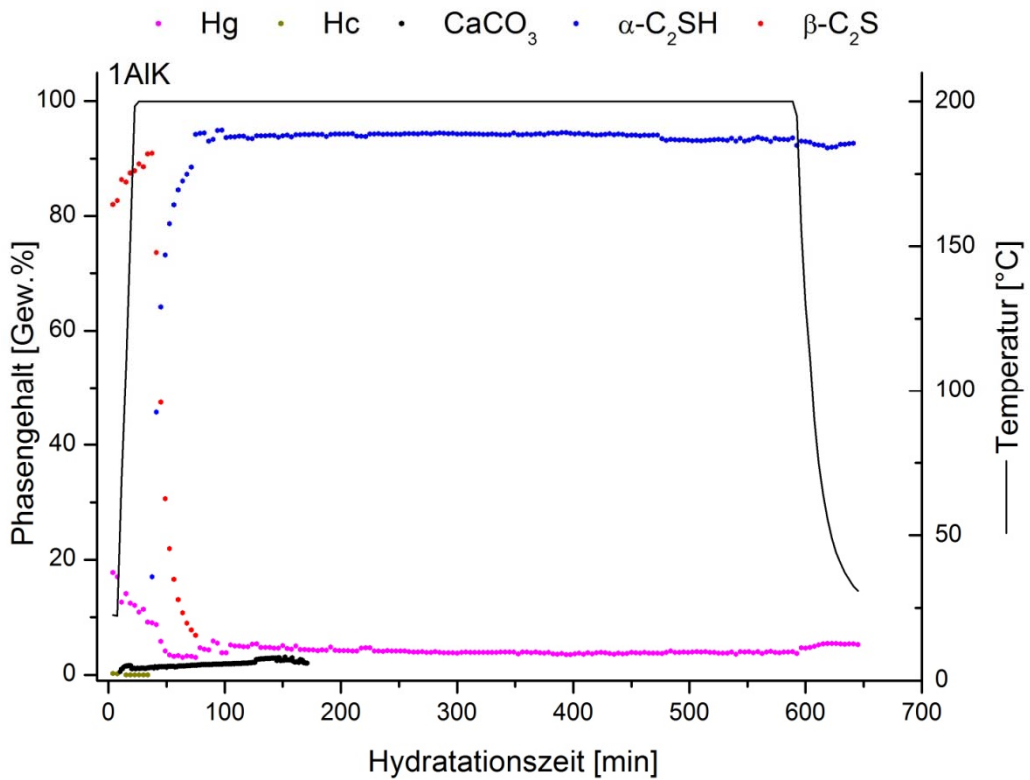


Abbildung 110: Ermittelter Anteil der kristallinen Phasen während der hydrothermalen Hydratation (in situ) von 1AlK; schwarz = Temperaturverlauf ($w/z = 2$); Hg = Hydrogrossular; Hc = Halbcarbonat

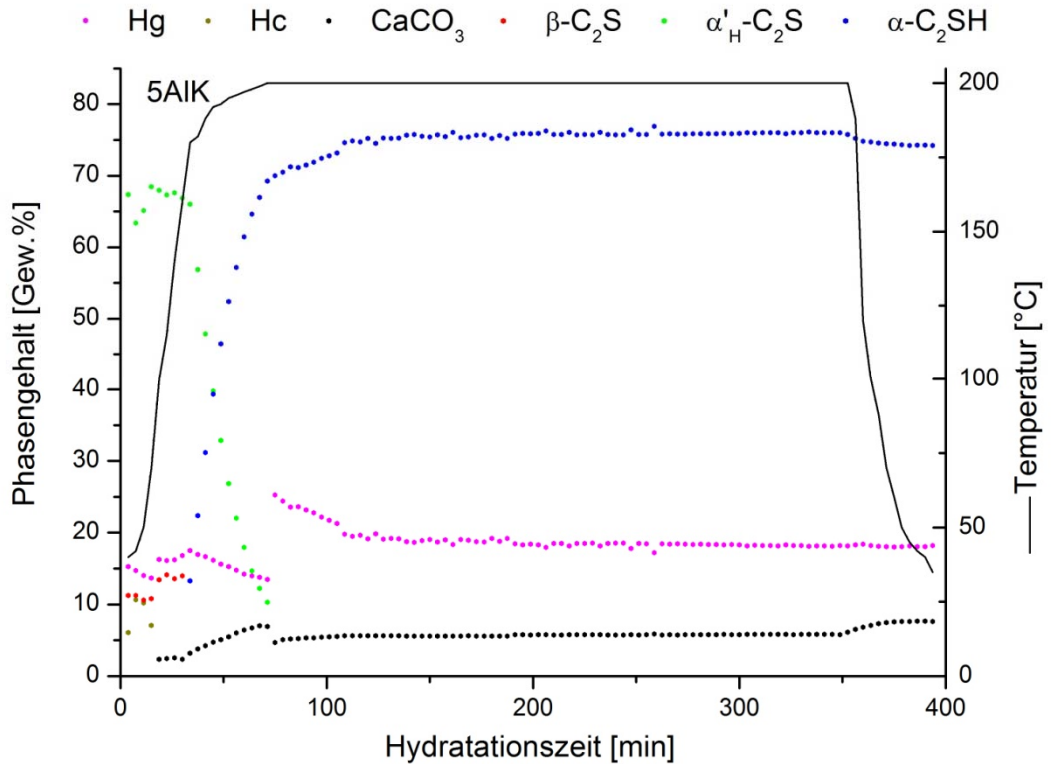


Abbildung 111: Ermittelter Anteil der kristallinen Phasen während der hydrothermalen Hydratation (in situ) von 5AIK; schwarz = Temperaturverlauf ($w/z = 2$); Hg = Hydrogrossular; Hc = Halbcarbonat

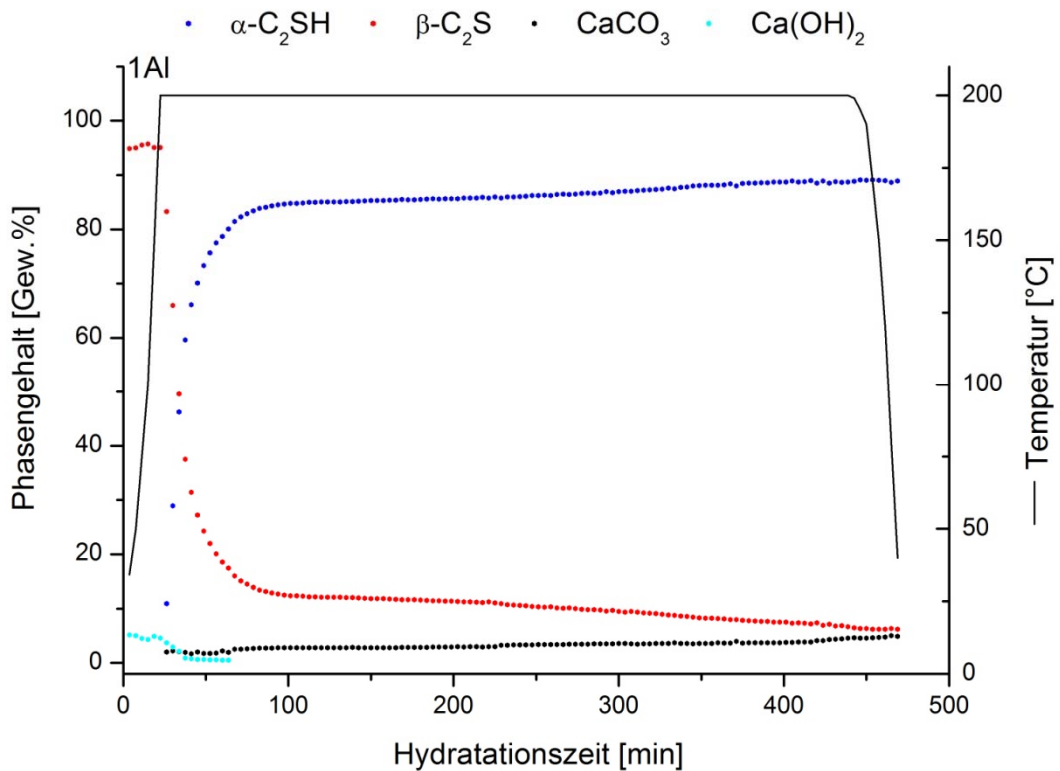


Abbildung 112: Ermittelter Anteil der kristallinen Phasen während der hydrothermalen Hydratation (in situ) von 1AI; schwarz = Temperaturverlauf ($w/z = 2$)

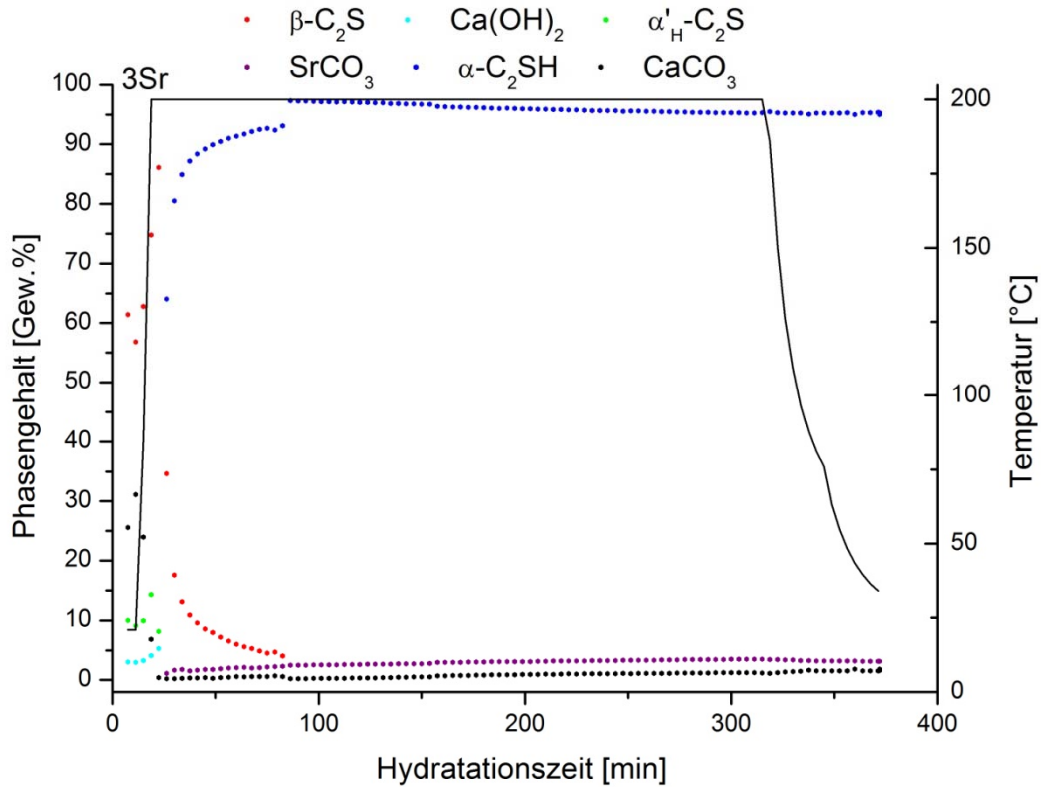


Abbildung 113: Ermittelter Anteil der kristallinen Phasen während der hydrothermalen Hydratation (in situ) von 3Sr; schwarz = Temperaturverlauf (w/z = 2)

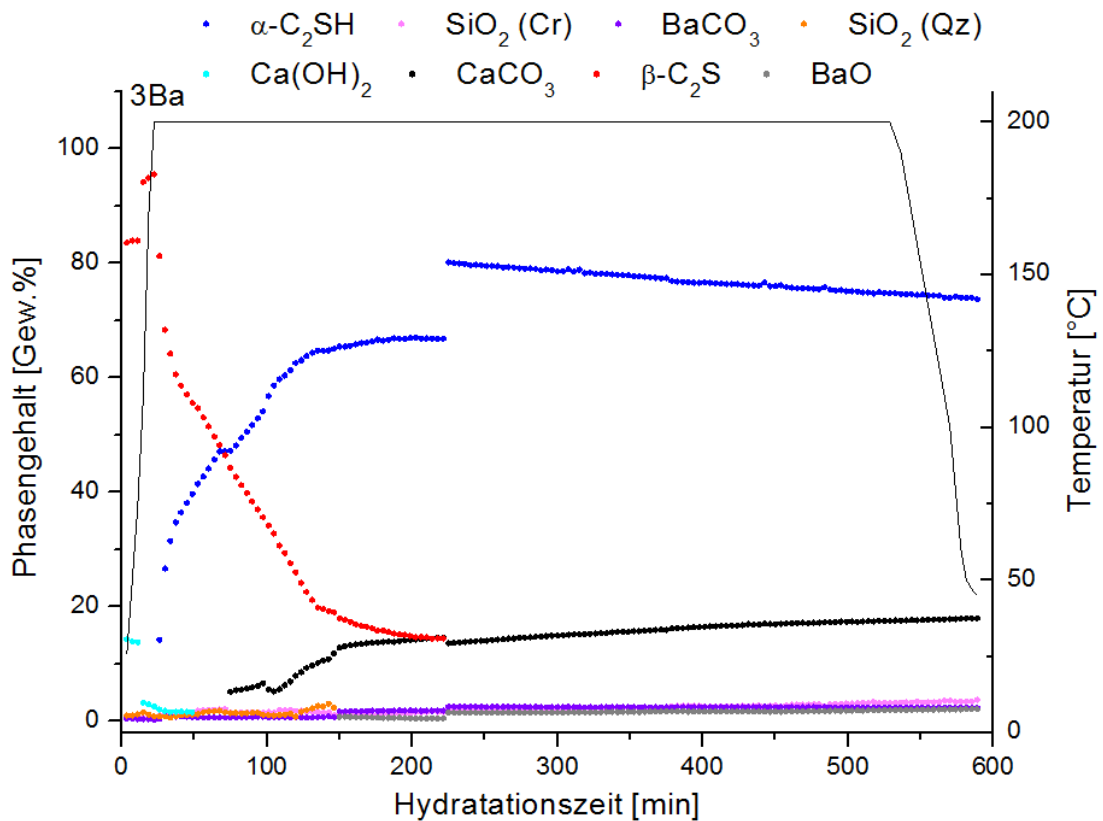


Abbildung 114: Ermittelter Anteil der kristallinen Phasen während der hydrothermalen Hydratation (in situ) von 3Ba; schwarz = Temperaturverlauf (w/z = 2); Cr = Cristobalit; Qz = Quarz

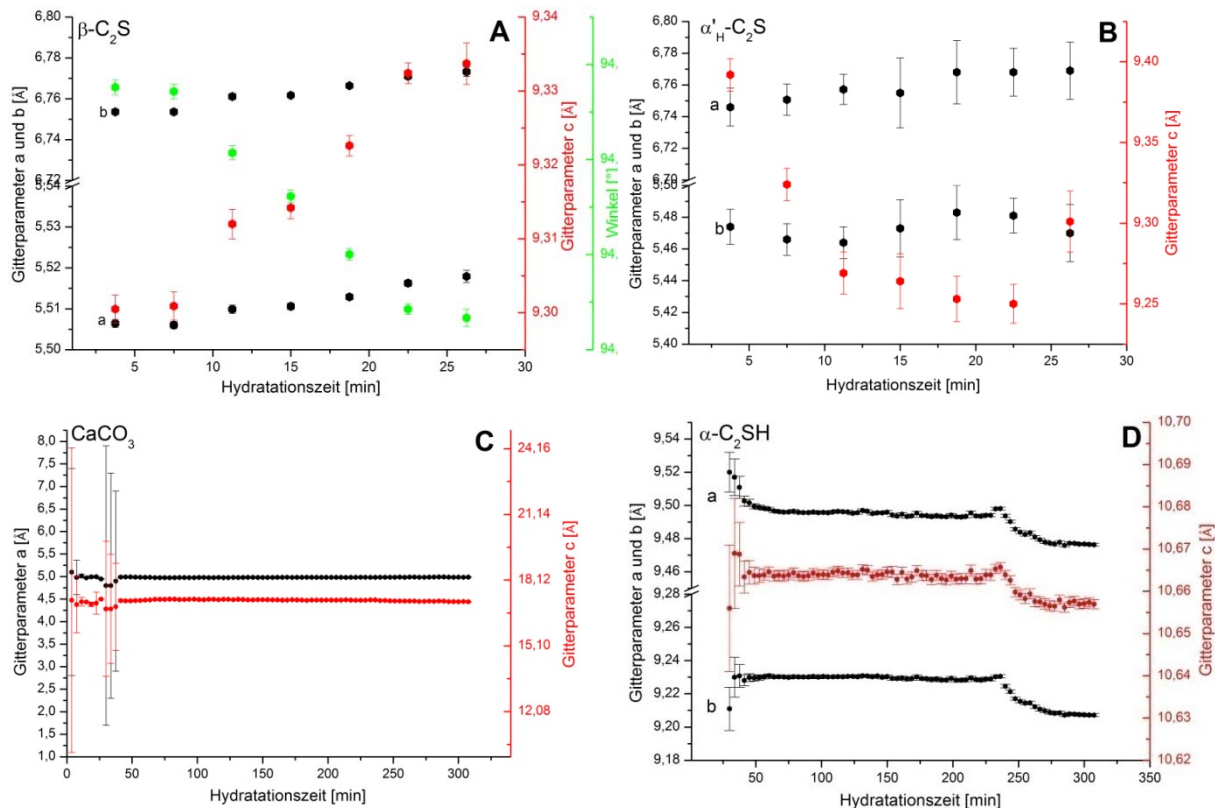


Abbildung 115: Änderung der Gitterparameter der kristallinen Phasen während der in situ hydrothermalen Hydratation (w/z = 2) von C_2S ; A = $\beta-C_2S$; B = α'_H-C_2S ; C = Calcit und D = $\alpha-C_2SH$

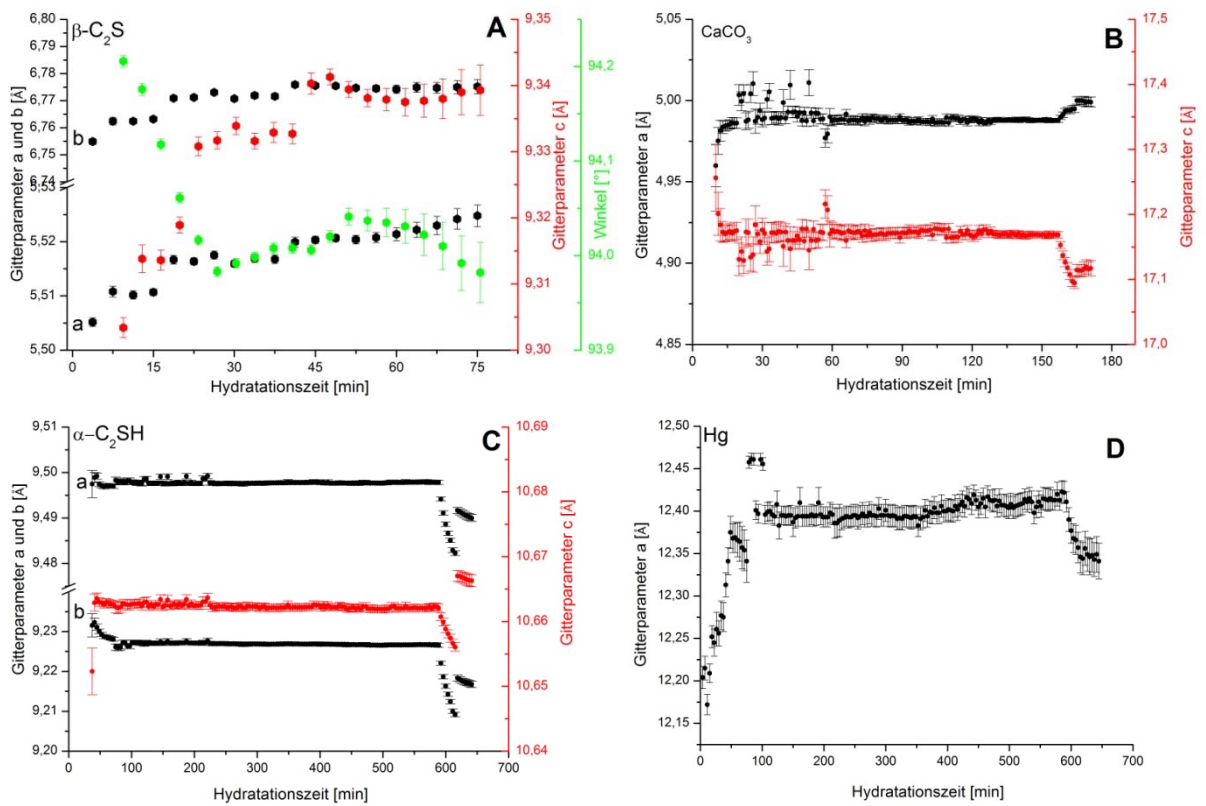


Abbildung 116: Änderung der Gitterparameter der kristallinen Phasen während der in situ hydrothermalen Hydratation (w/z = 2) von 1AIK; A = $\beta-C_2S$; B = $CaCO_3$; C = $\alpha-C_2SH$ und D = Hydrogrossular (Hg)

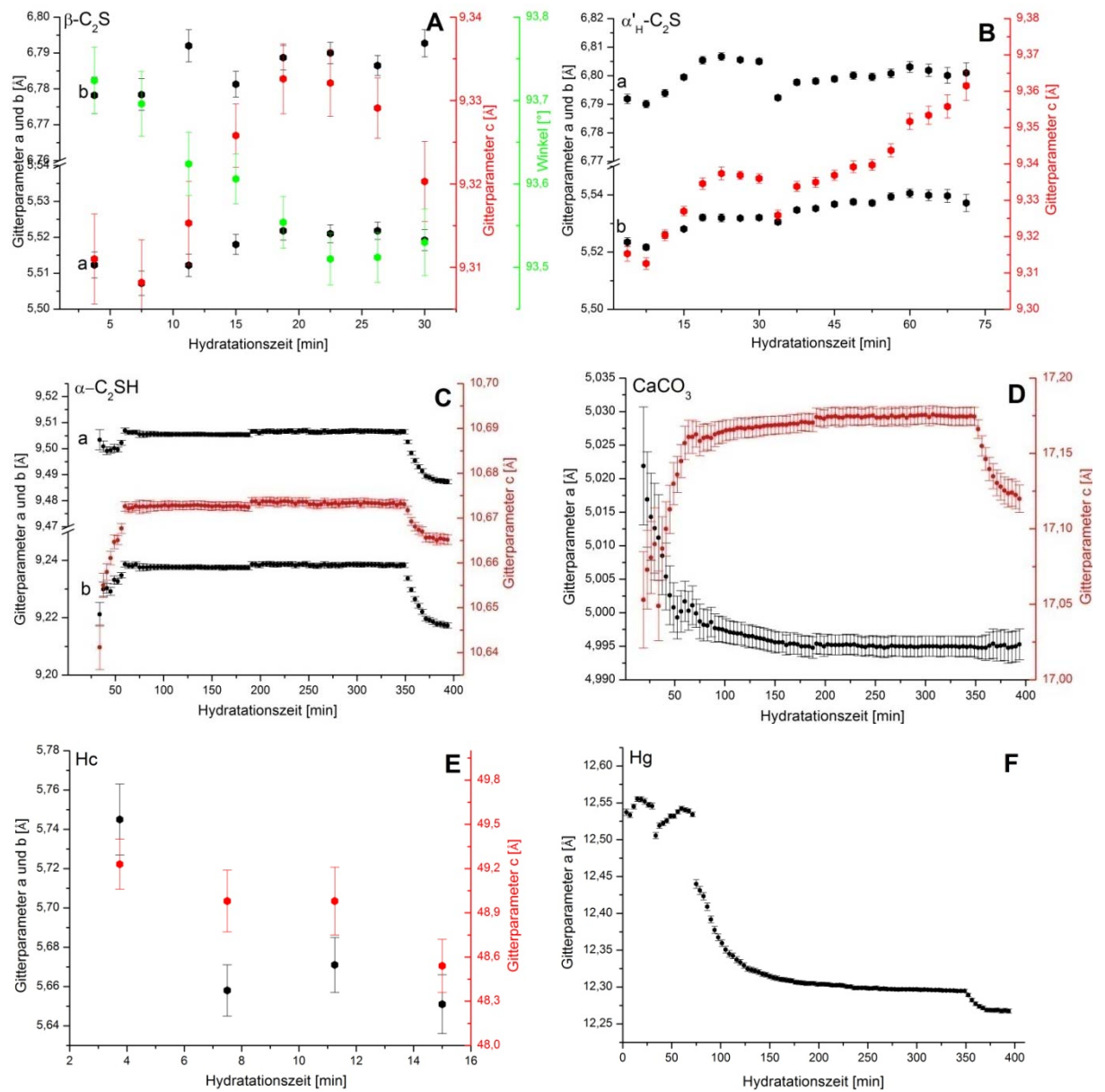


Abbildung 117: Änderung der Gitterparameter der kristallinen Phasen während der in situ hydrothermalen Hydratation (w/z = 2) von 5AlK; A = β -C₂S; B = α' _H-C₂S; C = α -C₂SH, D = Calcit; E = Halbcarbonat (Hc) und F = Hydrogrossular (Hg)

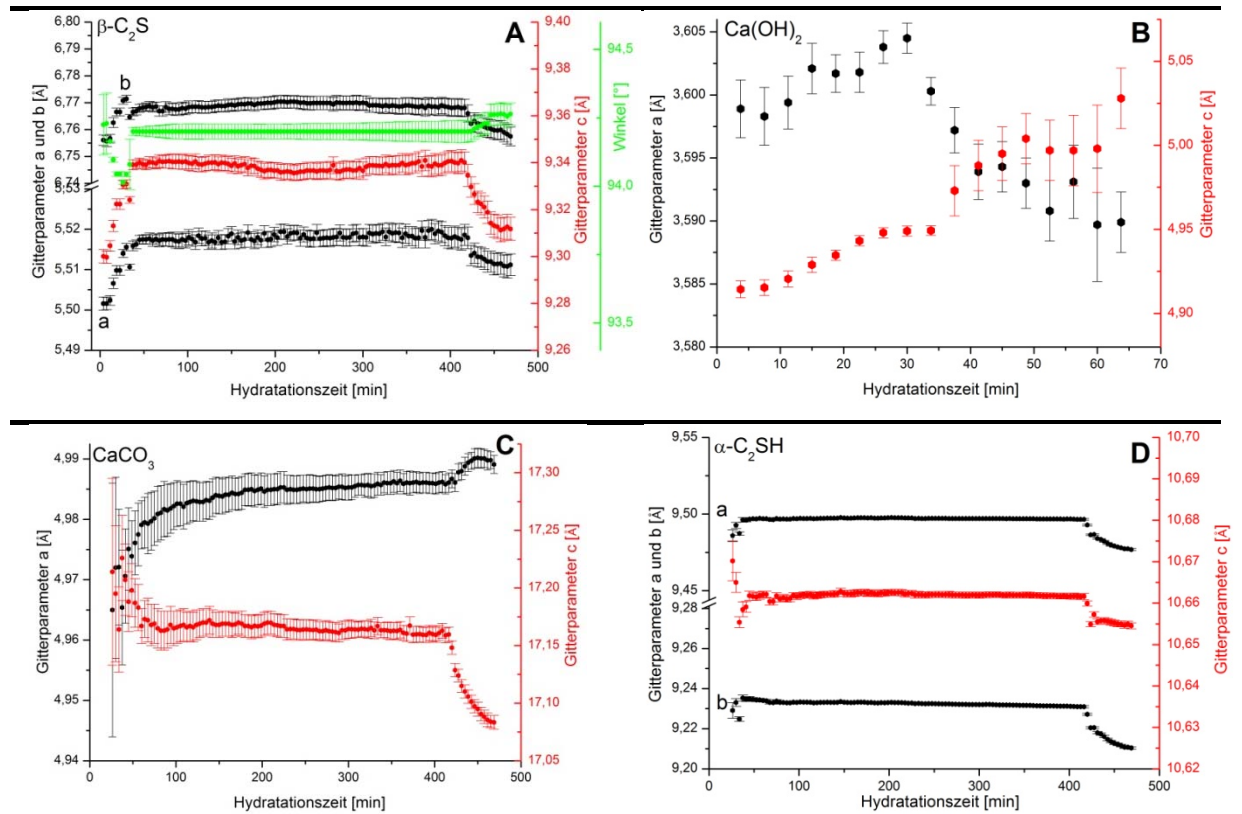


Abbildung 118: Änderung der Gitterparameter der kristallinen Phasen während der *in situ* hydrothermalen Hydratation ($w/z = 2$) von 1A; A = $\beta\text{-C}_2\text{S}$; B = Ca(OH)_2 ; C = CaCO_3 und D = $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$

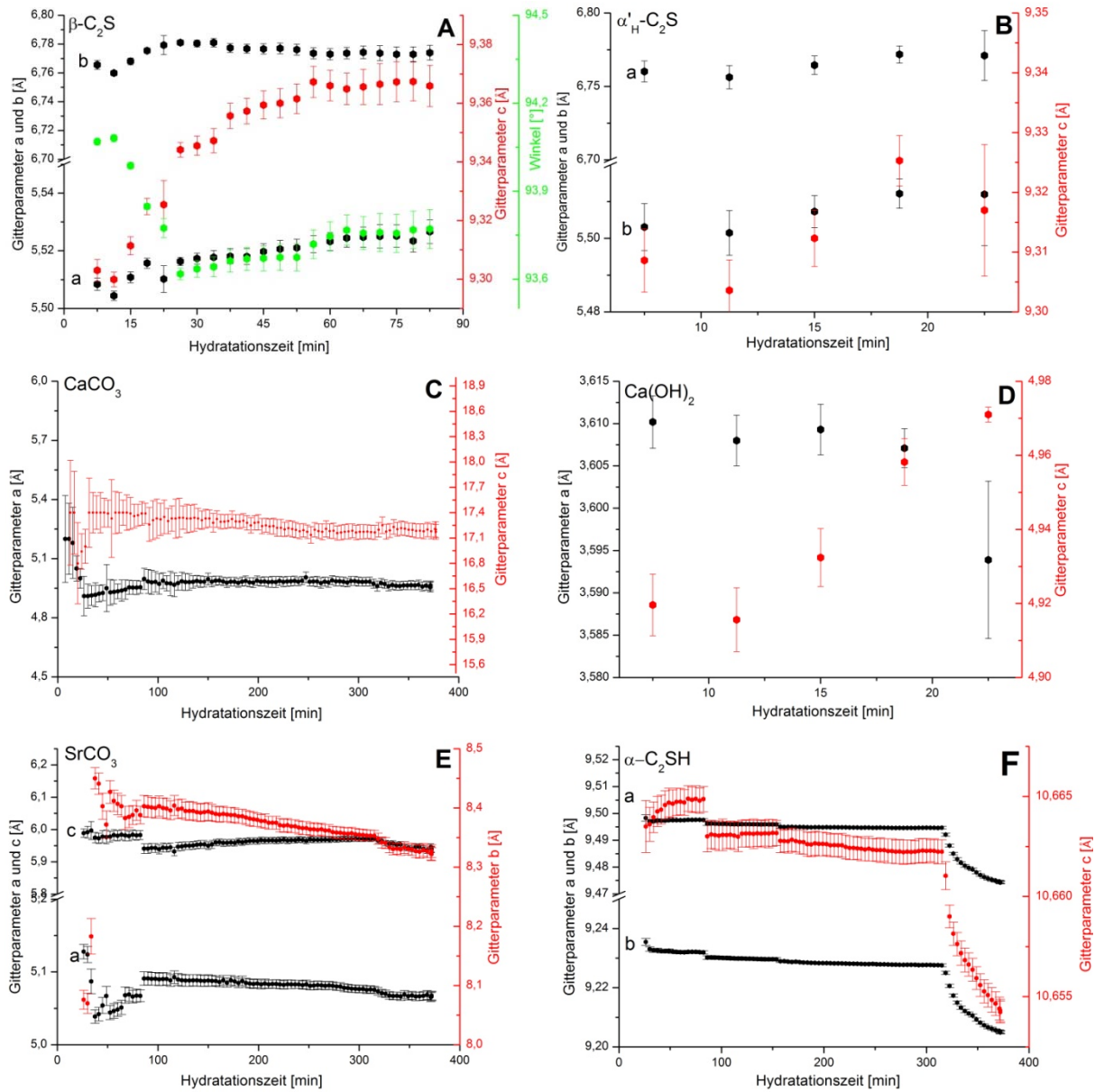


Abbildung 119: Änderung der Gitterkonstanten der kristallinen Phasen während der *in situ* hydrothermalen Hydratation ($w/z = 2$) von 3Sr; A = $\beta\text{-C}_2\text{S}$; B = $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$; C = CaCO_3 ; D = Ca(OH)_2 ; E = SrCO_3 und F = $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$

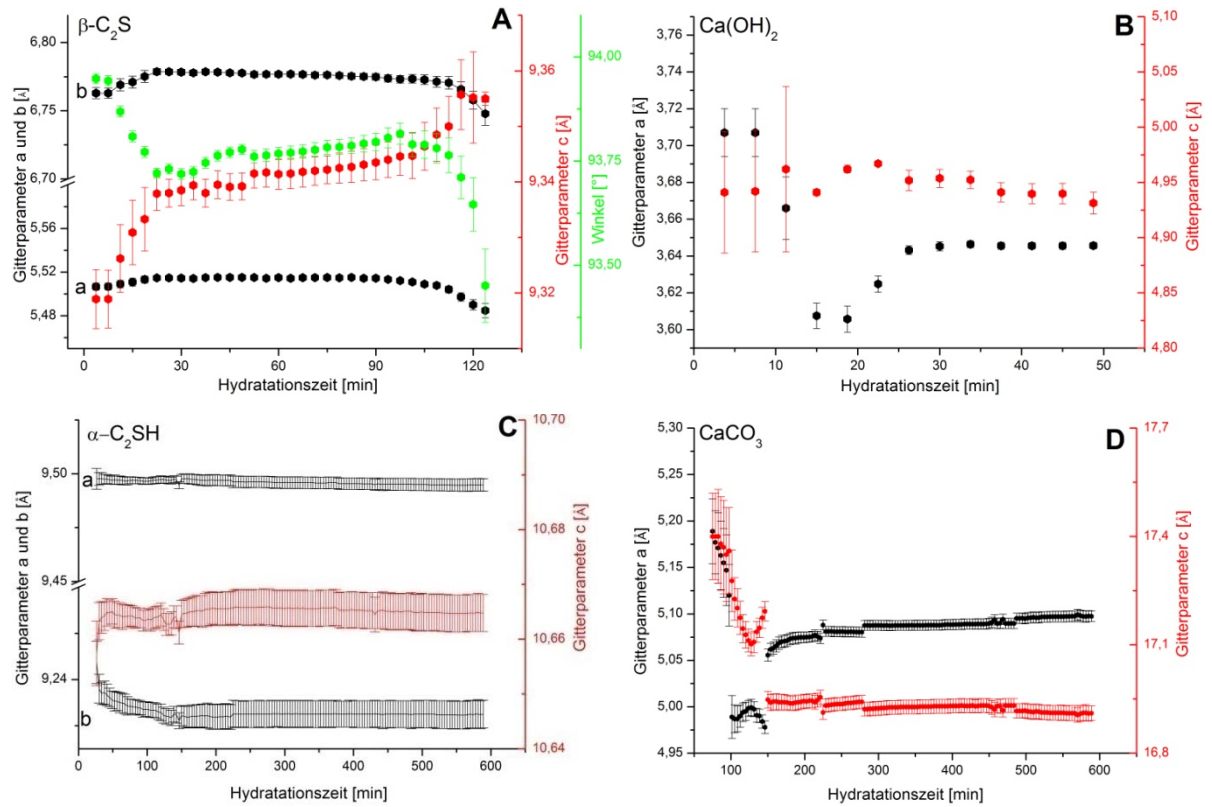


Abbildung 120: Änderung der Gitterkonstanten der kristallinen Phasen während der in situ hydrothermalen Hydratation (w/z = 2) von 3Ba (dargestellt sind die Phasen mit einem Anteil $\geq 5\%$); A = $\beta\text{-C}_2\text{S}$; B = $\text{Ca}(\text{OH})_2$; C = $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ und D = CaCO_3

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Datum

Unterschrift

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Katharina Pöhler
Geburtsdatum: 22.11.1986
Geburtsort: Merseburg/Saale
Familienstand: ledig

Schulbildung

1993 – 1995 Grundschule „Am Niedersachsenplatz“ Halle/Saale
1995 – 1997 Grundschule „Am Schötener Grund“ Apolda
1997 – 2005 Gymnasium „Bergschule“ Apolda

Hochschulstudium

2005 – 2008 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut: Geowissenschaften und Geographie
Abschluss: Bachelor of Science (BSc.)
2008 – 2010 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut: Geowissenschaften und Geographie
Abschluss: Master of Science (MSc.)
2012 – 2015 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut: Geowissenschaften und Geographie
Promotionsstudium

Berufliche Tätigkeit

2011 – 2011 Zentrum für Werkstoffanalytik Lauf GmbH
Wissenschaftlicher Mitarbeiterin
seit 2015 Max Bögl
Leiterin der Materialtechnologie in der Produktentwicklung

Ort, Datum, Unterschrift

