

Entwicklung und Untersuchung von alternativen Dicalciumsilicat-Bindern auf der Basis von α -C₂SH

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

DR.-ING.

an der Fakultät Bauingenieurwesen der
Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von

Tim Link

geboren am 08. Januar 1985 in Rahden

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig (Mentor)

Prof. Dr. Dietmar A. Stephan

Prof. Dr. habil. Reinhard H. F. Trettin

Tag der Disputation: 20.11.2017

Diese Dissertation kann als Druckversion bezogen werden über:
Bauhaus-Universität Weimar
F.A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Professur Werkstoffe des Bauens
Direktor: Prof. Dr. Horst-Michael Ludwig
ISBN 978-3-00-058866-2

Danksagung

Ich bedanke mich bei meinem Mentor Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig für seine hervorragende, wissenschaftliche Unterstützung und die zielführenden Diskussionen. Besonderer Dank gilt außerdem Dr.-Ing. Frank Bellmann, der mich über die gesamte Bearbeitungszeit hin in wissenschaftlichen Fragen unterstützt hat und durch viele Hinweise und Diskussionen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat. Bei Dr. Christiane Rössler und Bettina Lohs bedanke ich mich für das kritische Lesen der Arbeit.

Meinen externen Gutachtern Herrn Prof. Dr. habil. Reinhard H. F. Trettin und Herrn Prof. Dr. Dietmar A. Stephan möchte ich für das Interesse an meiner Arbeit und für die Erstellung der Gutachten herzlich danken.

Weiterhin möchte ich dem Heidelberg Cement Technology Center (HTC) für die Finanzierung des Forschungsprojektes danken, welches die Bearbeitung dieses Themengebietes ermöglicht hat. Insbesondere möchte ich mich beim Forscherteam vom HTC bedanken, die in vielen Begegnungen geholfen haben, den Blick auf das Wesentliche zu fokussieren. Besonders hilfreich waren dabei die Hinweise von Frank Bullerjahn zur Erfassung des röntgenamorphen Anteils und von Dr. Mohsen Ben Haha zur Untersuchung der Interaktion von C_2S -Bindern mit zementären Komponenten.

Ganz herzlich möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Fingerinstituts bedanken, die für mich eine Vielzahl an Analysen durchgeführt haben. Bei Frau Schmiedel bedanke ich mich für die Messung von unzähligen Röntgendiffraktogrammen und BET-Oberflächen. Bei Frau David möchte ich mich für die Durchführung der Thermoanalysen bedanken. Bei dem Elektronenmikroskopie-Team, bestehend aus Herrn Dr. Möser, Christian Matthes, Renate Michalke und Angelika Schuchat, möchte ich mich für die Durchführung von vielen REM-Untersuchungen, der Probenpräparation und hilfreichen Diskussionen bedanken. Bei Steffen Hildemann bedanke ich mich für die Durchführung der Korngrößenanalysen.

Desweiteren möchte ich mich bei Christoph Nabern für die In-Situ-XRD Analysen und bei Dr. Jørgen Skibsted für die Durchführung der NMR-Analysen bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei meinen Kollegen aus der Arbeitsgruppe bedanken. Die Treffen in der Teeküche haben nicht nur zum allgemeinen Verständnis der Zementchemie beigetragen, sondern auch für Motivation und Durchhaltevermögen gesorgt.

Danken möchte ich auch Freya Gehrke für die sprachliche Überarbeitung dieser Arbeit.

Ganz besonders bedanke ich mich bei dir, Antje, und auch bei Ida und Lena. Ihr habt mich immer unterstützt, meine schlechte Laune, die häufiger durch die Bearbeitung dieser Arbeit entstanden ist, ertragen und mich wieder motiviert und ermutigt.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| Kurzfassung..... | 1 |
| Formelzeichen..... | 3 |
| Abkürzungsverzeichnis | 3 |
| 1 Einleitung..... | 5 |
| 2 Stand des Wissens..... | 7 |
| 2.1 C ₂ S-Polymorphe..... | 7 |
| 2.2 Hydratationsverhalten von Dicalciumsilicat..... | 11 |
| 2.2.1 Einfluss des C ₂ S-Polymorphs auf das Hydratationsverhalten | 14 |
| 2.3 Alternative Zemente | 16 |
| 2.3.1 Aktiver Belitzement..... | 16 |
| 2.3.2 Belit-Sulfoaluminat-Zement | 17 |
| 2.3.3 Herstellung von Dicalciumsilicatbindern durch thermische Aktivierung eines Zwischenprodukts | 19 |
| 2.3.3.1 Flugasche-Belitzement (FABC)..... | 20 |
| 2.3.3.2 β-C ₂ S aus Hillebrandit..... | 21 |
| 2.3.3.3 β-C ₂ S aus C-S-H | 22 |
| 2.3.3.4 C ₂ S aus α-C ₂ SH | 22 |
| 2.3.4 Celitement | 25 |
| 2.3.5 Bewertung der vorgestellten alternativen Bindemittelkonzepte und Auswahl einer Vorzugsvariante zur näheren Untersuchung..... | 28 |
| 3 Methoden | 33 |
| 3.1 Hydrothermalsynthese | 33 |
| 3.2 Thermische Aktivierung..... | 34 |
| 3.3 Mahlung | 34 |
| 3.4 Röntgen-Phasenanalyse | 34 |
| 3.5 Elektronenmikroskopie | 36 |
| 3.6 Wärmeflusskalorimetrie | 37 |
| 3.7 Elektrische Leitfähigkeit | 37 |
| 3.8 Simultane TGA/DSC | 37 |
| 3.9 Stickstoffadsorption | 38 |
| 3.10 Partikelgrößenverteilung..... | 38 |
| 3.11 Helium-Pycnometer | 38 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 3.12 | Bestimmung der inneren Porosität | 38 |
| 3.13 | Bestimmung des Wasseranspruchs | 39 |
| 3.14 | Bestimmung der Festigkeit | 39 |
| 3.15 | Quecksilber-Hochdruckporosimetrie | 39 |
| 3.16 | ²⁹ Si-MAS- und ²⁹ Si- ¹ H-CP/MAS-NMR-Spektroskopie | 39 |
| 4 | Herstellung hochreaktiver Dicalciumsilicat-Binder | 41 |
| 4.1 | Einleitung | 41 |
| 4.2 | Synthese von α -C ₂ SH | 42 |
| 4.2.1 | Versuchsdurchführung | 42 |
| 4.2.2 | Materialien | 43 |
| 4.2.3 | Ergebnisse | 45 |
| 4.2.4 | Zusammenfassung und Diskussion | 53 |
| 4.3 | Thermische Aktivierung von α -C ₂ SH | 55 |
| 4.3.1 | Thermodynamische Betrachtung des Übergangs von α -C ₂ SH zu C ₂ S | 59 |
| 4.3.2 | Einfluss der Brenntemperatur auf die Bindemittel | 62 |
| 4.3.2.1 | Versuchsdurchführung und Materialien | 62 |
| 4.3.2.2 | Ergebnisse | 62 |
| 4.3.2.3 | Diskussion | 64 |
| 4.3.3 | Einfluss des α -C ₂ SH-Typs auf den Phasenbestand der daraus hergestellten Bindemittel | 65 |
| 4.3.3.1 | Versuchsdurchführung und Materialien | 65 |
| 4.3.3.2 | Ergebnisse | 65 |
| 4.3.3.3 | Diskussion | 67 |
| 4.3.4 | Versuch der Vermeidung von Dellait durch Variation der Brenntemperatur | 68 |
| 4.3.4.1 | Versuchsdurchführung und Materialien | 68 |
| 4.3.4.2 | Ergebnisse | 68 |
| 4.3.4.3 | Diskussion | 69 |
| 4.3.5 | Einfluss der Brenntemperatur bei optimierten Aufheizbedingungen auf die Bindemittel | 69 |
| 4.3.5.1 | Versuchsdurchführung und Materialien | 69 |
| 4.3.5.2 | Ergebnisse | 70 |
| 4.3.5.3 | Diskussion | 79 |
| 4.3.6 | Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks auf die Bindemittel | 81 |
| 4.3.6.1 | Versuchsdurchführung und Materialien | 81 |
| 4.3.6.2 | Ergebnisse | 82 |
| 4.3.6.3 | Diskussion | 84 |
| 4.3.7 | Einfluss der Brenndauer auf den Phasenbestand | 85 |
| 4.3.7.1 | Versuchsdurchführung und Materialien | 85 |
| 4.3.7.2 | Ergebnisse | 85 |
| 4.3.7.3 | Diskussion | 86 |
| 4.3.8 | Einfluss der Probenkühlung nach der thermischen Aktivierung auf den Phasenbestand | 86 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.3.8.1 | Versuchsdurchführung und Materialien | 86 |
| 4.3.8.2 | Ergebnisse | 87 |
| 4.3.8.3 | Diskussion | 87 |
| 4.3.9 | Einfluss eines Mahlprozesses vor der thermischen Aktivierung auf die Bindemittel | 88 |
| 4.3.9.1 | Versuchsdurchführung und Materialien | 88 |
| 4.3.9.2 | Ergebnisse | 89 |
| 4.3.9.3 | Diskussion | 92 |
| 4.3.10 | Einfluss eines Mahlprozesses nach der thermischen Aktivierung auf die Bindemittel | 93 |
| 4.3.10.1 | Versuchsdurchführung und Materialien | 93 |
| 4.3.10.2 | Ergebnisse | 93 |
| 4.3.10.3 | Diskussion | 94 |
| 4.3.11 | Einfluss eines Mahlprozesses auf α -C ₂ SH | 95 |
| 4.3.11.1 | Versuchsdurchführung und Materialien | 95 |
| 4.3.11.2 | Ergebnisse | 95 |
| 4.3.11.3 | Zusammenfassung und Diskussion | 97 |
| 4.4 | Zusammenfassung und Diskussion | 98 |
| 5 | Reaktivität von Dicalciumsilicat Bindern | 107 |
| 5.1 | Einleitung | 107 |
| 5.2 | Hydratation von hochreaktivem Dicalciumsilicat | 110 |
| 5.2.1 | Versuchsdurchführung und Materialien | 110 |
| 5.2.2 | Ergebnisse | 110 |
| 5.2.3 | Zusammenfassung und Diskussion | 119 |
| 5.3 | Einfluss des α -C ₂ SH-haltigen Vorprodukts auf das Hydratationsverhalten der daraus hergestellten Bindemittel | 122 |
| 5.3.1 | Versuchsdurchführung und Materialien | 122 |
| 5.3.2 | Ergebnisse | 122 |
| 5.3.3 | Zusammenfassung und Diskussion | 127 |
| 5.4 | Einfluss der Brenntemperatur | 129 |
| 5.4.1 | Versuchsdurchführung und Materialien | 129 |
| 5.4.2 | Ergebnisse | 129 |
| 5.4.3 | Zusammenfassung und Diskussion | 133 |
| 5.5 | Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks | 135 |
| 5.5.1 | Versuchsdurchführung und Materialien | 135 |
| 5.5.2 | Ergebnisse | 135 |
| 5.5.3 | Zusammenfassung und Diskussion | 136 |
| 5.6 | Einfluss eines Mahlprozesses vor der thermischen Aktivierung auf das Hydratationsverhalten der Bindemittel | 137 |
| 5.6.1 | Versuchsdurchführung und Materialien | 137 |
| 5.6.2 | Ergebnisse | 137 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.6.3 | Zusammenfassung und Diskussion | 139 |
| 5.7 | Einfluss eines Mahlprozesses nach der thermischen Aktivierung auf das Hydratationsverhalten | 141 |
| 5.7.1 | Versuchsdurchführung und Materialien..... | 141 |
| 5.7.2 | Ergebnisse | 141 |
| 5.7.3 | Zusammenfassung und Diskussion | 142 |
| 5.8 | Interaktion mit typischen zementären Komponenten | 143 |
| 5.8.1 | Versuchsdurchführung und Materialien..... | 143 |
| 5.8.2 | Ergebnisse | 144 |
| 5.8.3 | Zusammenfassung und Diskussion | 154 |
| 5.9 | Zusammenfassung und Diskussion der Untersuchungsergebnisse zur Reaktivität von Dicalciumsilicat-Bindern | 155 |
| 6 | Untersuchung der Festigkeitsentwicklung | 163 |
| 6.1 | Einleitung..... | 163 |
| 6.2 | Theoretische Betrachtungen zu w/b-Wert und Porosität..... | 163 |
| 6.3 | Herstellung der Bindemittel | 165 |
| 6.3.1 | Versuchsdurchführung und Materialien..... | 165 |
| 6.3.2 | Ergebnisse | 166 |
| 6.3.3 | Diskussion..... | 167 |
| 6.4 | Ermittlung von Druckfestigkeit und Porosität..... | 168 |
| 6.4.1 | Versuchsdurchführung | 168 |
| 6.4.2 | Ergebnisse | 168 |
| 6.5 | Diskussion..... | 170 |
| 7 | CO₂-Emissionen und Energiebedarf der Niedertemperatur-C₂S-Binder..... | 173 |
| 7.1 | Einleitung..... | 173 |
| 7.2 | Methoden..... | 174 |
| 7.3 | Ergebnisse..... | 175 |
| 7.3.1 | Energiebedarf der Herstellung von Niedertemperatur-C ₂ S-Binder | 175 |
| 7.3.1.1 | Theoretischer Energiebedarf..... | 175 |
| 7.3.1.2 | Praktischer Energieverbrauch | 176 |
| 7.3.2 | Energiebedarf Portlandzementherstellung..... | 178 |
| 7.3.3 | Energiebedarf Celitement-Herstellung..... | 179 |
| 7.3.4 | Energiebedarf zur Herstellung eines C ₂ S-Kompositbinders mit 40 % Substitutionsmaterial | 179 |
| 7.3.5 | Verwendung von Braunkohlenflugasche als Sekundärrohstoff | 179 |
| 7.3.6 | CO ₂ -Emissionen | 180 |
| 7.4 | Zusammenfassung und Diskussion | 181 |

| | | |
|----------|--------------------------------------|------------|
| 8 | Zusammenfassung | 185 |
| 9 | Ausblick | 191 |
| | Referenzen | 195 |
| | Abbildungsverzeichnis | 209 |
| | Tabellenverzeichnis | 217 |
| | Anhang | 219 |
| | Ehrenwörtliche Erklärung..... | 282 |

Kurzfassung

Um den Klimawandel zu begrenzen, müssen die CO₂-Emissionen drastisch gesenkt werden [100]. Bis 2050 soll bei der Herstellung von Zement eine Einsparung um 51–60 % auf 0,425–0,350 t_{CO₂}/t_{Zement} erfolgen [7]. Um dieses Ziel zu erreichen, sind alternative Bindemittelkonzepte notwendig [70].

Diese Arbeit widmet sich alternativen, hochreaktiven Dicalciumsilicat-Bindemitteln, die durch die thermische Aktivierung von α -Dicalcium-Silicat-Hydrat (α -C₂SH) erzeugt werden. Das α -C₂SH ist eine kristalline C-S-H-Phase, die im hydrothermalen Prozess, beispielsweise aus Branntkalk und Quarz, herstellbar ist. Die thermische Aktivierung kann bei sehr niedrigen Temperaturen erfolgen (>420 °C) und führt zu einem Multiphasen-C₂S-Binder. Als besonders reaktive Bestandteile können x-C₂S und röntgenamorphe Anteile enthalten sein. Weiterhin können β -C₂S, γ -C₂S und Dellait (Ca₆(SiO₄)(Si₂O₇)(OH)₂) entstehen.

Im Rahmen der Arbeit wird zunächst der Stand des Wissens zur Polymorphie und Hydratation von C₂S zusammengefasst. Es werden bekannte C₂S-basierte Bindemittelkonzepte vorgestellt und bewertet.

Die Herstellung von C₂S-Bindern wird experimentell im Labormaßstab untersucht. Dabei kommen unterschiedliche Autoklaven und ein Muffelofen zum Einsatz. Die Herstellungsparameter werden hinsichtlich Phasenbestand und Reaktivität optimiert. Die Bindemittel werden durch quantitative Röntgen-Phasenanalyse (QXRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM), N₂-Adsorption (BET-Methode), Heliumpycnometer, Thermoanalyse (TGA/DSC) und ²⁹Si-MAS- sowie ²⁹Si-¹H-CP/MAS-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Das Hydratationsverhalten der Bindemittel wird vorrangig mithilfe von Wärmeflusskalorimetrie untersucht. Weiterhin werden in situ und ex situ XRD-, TGA/DSC- und REM-Untersuchungen durchgeführt. Anhand von zwei Bindemitteln wird die Fähigkeit zur Erzielung hoher Festigkeiten demonstriert. Abschließend erfolgt eine Abschätzung zu Energiebedarf und CO₂-Emissionen für die Herstellung der untersuchten C₂S-Binder.

Die Ergebnisse zeigen, dass für eine hohe Reaktivität der Binder eine niedrige Brenntemperatur und ein geringer Wasserdampfpartialdruck während der thermischen Aktivierung entscheidend sind. Weiterhin muss das hydrothermal hergestellte α -C₂SH eine möglichst hohe spezifische Oberfläche aufweisen. Diese Parameter beeinflussen den Phasenbestand und die phasenspezifische Reaktivität. Brenntemperaturen von ca. 420–500 °C führen zu hochreaktiven Bindern, die im Rahmen dieser Arbeit als Niedertemperatur-C₂S-Binder bezeichnet werden. Temperaturen von ca. 600–800 °C führen zu Bindern mit geringerer Reaktivität, die im Rahmen dieser Arbeit als Hochtemperatur-C₂S bezeichnet werden. Höhere Brenntemperaturen (1000 °C) führen zu Bindemitteln, die innerhalb der ersten drei Tage keine hydraulische Aktivität zeigen.

Die untersuchten Bindemittel können sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeiten erreichen. Die Wärmeflusskalorimetrie deutet bei einigen Bindemitteln einen nahezu vollständigen Umsatz innerhalb von drei Tagen an. Durch XRD wurde für einen Binder der vollständige Verbrauch von x-C₂S innerhalb von drei Tagen nachgewiesen. Für einen mittels in-situ-XRD und Wärmeflusskalorimetrie untersuchten Binder wurde gezeigt, dass die Phasen vorrangig in der Reihenfolge röntgenamorph > x-C₂S > β -C₂S > γ -C₂S hydratisieren. Hydratationsprodukte sind nadelige C-S-H-Phasen und Portlandit.

Die Herstellung durch thermische Aktivierung von α -C₂SH führt zu tafeligen Bindemittelpartikeln, die teilweise Zwickelräume und Poren zwischen den einzelnen Partikeln einschließen. Um eine verarbeitbare Bindemittelpaste zu erzeugen, sind daher sehr hohe Wasser/Bindemittel-Werte (z. B. 1,4) erforderlich. Der Wasseranspruch kann durch Mahlung etwa auf das Niveau von Zement gesenkt werden.

Die Druckfestigkeitsentwicklung wurde an zwei Niedertemperatur-C₂S-Kompositbindern mit 40 % Kalksteinmehl bzw. 40 % Hüttensand untersucht. Aufgrund von theoretischen Betrachtungen zur Porosität in Abhängigkeit des w/b-Wertes wurde dieser auf 0,3 festgelegt. Durch Zugabe von PCE-Fließmittel wurde ein verarbeitbarer Mörtel erhalten. Die Festigkeitsentwicklung ist sehr schnell. Der Kalksteinmehl-Binder erreichte nach zwei Tagen 46 N/mm². Bis Tag 28 trat keine weitere Festigkeitssteigerung ein. Der Hüttensand-Binder erreichte nach zwei Tagen 62 N/mm². Durch die Hüttensandreaktion stieg die Festigkeit bis auf 85 N/mm² nach 28 Tagen an.

Für den Herstellungsprozess von Niedertemperatur-C₂S-Binder wurden Energieverbräuche und CO₂-Emissionen abgeschätzt. Es deutet sich an, dass, bezogen auf die Bindemittelmenge, keine wesentlichen Einsparungen im Vergleich zur Portlandzementherstellung möglich sind. Für die tatsächlichen Emissionen muss jedoch zusätzlich die Leistungsfähigkeit der Bindemittel berücksichtigt werden. Die Leistungsfähigkeit kann als erforderliche Bindemittelmenge betrachtet werden, die je m³ Beton eingesetzt werden muss, um bestimmte Festigkeits-, Dauerhaftigkeits- und Verarbeitungseigenschaften zu erreichen.

Aus verschiedenen Veröffentlichungen [94, 201, 206] wurde die These abgeleitet, dass die Leistungsfähigkeit eines Bindemittels maßgeblich von der C-S-H-Menge bestimmt wird, die während der Hydratation gebildet wird. Daher wird für NT-C₂S-Binder eine außergewöhnlich hohe Leistungsfähigkeit erwartet.

Auf Basis der Leistungsfähigkeitsthese verringern sich die abgeschätzten CO₂-Emissionen von NT-C₂S-Bindern, sodass gegenüber Portlandzement ein mögliches Einsparpotenzial von 42 % ermittelt wurde.

Formelzeichen

| | |
|---|---|
| n | Stoffmenge [mol] |
| p | Druck [Pa] |
| R | Universelle Gaskonstante 8,3144 [J/mol·K] |
| V | Volumen [m ³] |
| ρ | Dichte [g/cm ³] |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|--------------|---|
| A | Al ₂ O ₃ |
| AFm-Phase | Tricalcium-Aluminat-Ferrit-Monosulfathydrat-Phase |
| AFt-Phase | Tricalcium-Aluminat-Ferrit-Trisulfathydrat-Phase |
| BCSAF-Zement | eisenreiche Belit-Calcium-Sulfoaluminat-Zement |
| BCT-Zement | Ternesit-Belit-Sulfoaluminat-Ferrit-Zement |
| C | CaO |
| d | Tage |
| CSA-Zement | Calcium-Sulfoaluminat-Zement |
| GV | Glühverlust (zwischen 25 und 1000 °C) |
| FABC | Flugasche Belitzement ("fly ash belite cement") |
| h | Stunden |
| H | H ₂ O |
| HÜS | Hüttensand |
| HV | Hochvakuum |
| KGV | Korngrößenverteilung |
| KSM | Kalksteinmehl |
| KEV | Kumulierter Energieverbrauch |
| min | Minuten |
| NV | Niedrigvakuum |
| OPC | Portlandzement (ordinary Portland Cement) |
| p.a. | pro analysi (=für analytische Zwecke) |
| PM | Planetenkugelmühle |
| QXRD | Quantitative Röntgen-Phasenanalyse |
| REM | Rasterelektronenmikroskopie |

| | |
|-----------|---|
| REM-BSE | Rasterelektronenmikroskopie, Detektierung der Rückstreuelektronen |
| REM-SE | Rasterelektronenmikroskopie, Detektierung der Sekundärelektronen |
| RT | Raumtemperatur |
| S | SiO ₂ |
| s | Sekunden |
| SSM | Scheibenschwingmühle |
| \bar{S} | SO ₃ |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie |
| TGA | Thermogravimetrische Analyse |
| TGA/DSC | simultane Thermogravimetrie und Dynamische Differenzkalorimetrie |
| U/min | Umdrehungen pro Minute |
| w/b | Wasser-zu-Bindemittel-Verhältnis |
| w/f | Wasser-zu-Feststoff-Verhältnis |
| W/Z | Wasser-zu-Zement-Verhältnis |
| XRD | Röntgendiffraktometrie |

1 Einleitung

Der Weltklimarat (IPCC) [100] kommt in seinem 5. Sachstandsbericht zu dem Urteil, dass die Klimaerwärmung eine Tatsache ist, dass es sehr wahrscheinlich ist, dass der menschliche Einfluss die Hauptursache der beobachteten Erwärmung seit Mitte des 20. Jahrhunderts war, und dass die bereits heute eingetretenen Klimaänderungen weitreichende Auswirkungen auf Mensch und Natur haben. Zur Begrenzung der weiteren Erwärmung wird die massive Reduzierung der CO₂-Emissionen gefordert [100].

Die Zementherstellung trug 2014 mit ca. 9,5 % zu den weltweiten anthropogenen CO₂-Emissionen bei [163]. Trotzdem erweist sich Beton, der mit Zement als Bindemittel hergestellt wird, im Vergleich zu anderen Baustoffen als besonders energieeffizient und CO₂-emissionsarm. Werden Energieverbräuche und CO₂-Emissionen für Herstellung, Transport, Lagerung, Verkauf und Entsorgung zusammengefasst (Diese Werte werden als „Graue Energie“ bzw. „embodied energy“ und „embodied CO₂“ bezeichnet), ergibt sich, dass durch Beton (je kg) weniger CO₂ freigesetzt und weniger Energie verbraucht wird als für Stahl, Glas, Kunststoffe oder sogar Holz (ebenfalls je kg) [7]. Der enorme Beitrag zu den weltweiten CO₂-Emissionen resultiert daher aus der unvergleichlich großen Produktionsmenge von ca. 4 Mrd. Tonnen (2014) [221].

Um die Klimaerwärmung zu begrenzen, hat die Internationale Energieagentur (IEA) CO₂-Emissionsziele für die Zementherstellung für die Jahre 2030 und 2050 festgelegt [102]. Unter Berücksichtigung der steigenden Zementproduktion müssten zur Einhaltung dieses Ziels die CO₂-Emissionen von ca. 0,866 t_{CO2}/t_{Zement} [215] auf 0,425–0,350 t_{CO2}/t_{Zement} im Jahre 2050 gesenkt werden [7]. Das entspricht einer Reduzierung von 51–60 %.

Die aktuell angewendeten Maßnahmen zur Reduzierung der Emissionen bestehen vorrangig aus der Erhöhung der thermischen und elektrischen Effizienz in der Produktion [7, 101, 177, 178], der Verwendung von alternativen Brennstoffen [7, 101, 177, 224] und der Herstellung von Zementen mit Klinkerersatzmaterialien [7, 177, 224]. Schätzungen [101] gehen von einem Einsparpotenzial dieser Maßnahmen bis zum Jahr 2050 von -37 bis -47 % aus. Somit lassen sich allein auf dieser Basis die CO₂-Emissionen nicht um das angestrebte Maß reduzieren [101, 176].

Als mögliche Maßnahmen zur weiteren Reduzierung gelten die CO₂-Speicherung und die CO₂-Wiederverwertung [176]. Ob diese noch in der Entwicklung befindlichen Technologien tatsächlich für die Zementindustrie anwendbar sind, ist umstritten [176].

Daher ist es dringend erforderlich, neue Bindemittelkonzepte mit verringertem Energiebedarf und geringeren CO₂-Emissionen zu entwickeln.

Da das hauptsächliche Anwendungsgebiet von Zement die Betonherstellung ist, müssen alternative Bindemittel zur Herstellung von Betonen mit ausreichender Festigkeit, hoher Dauerhaftigkeit sowie einem alkalischen Milieu zur Passivierung von Bewehrungsstahl geeignet sein. Weiterhin sollten möglichst die vorhandenen Technologien zur Verarbeitung sowie vorhandene Zusatzmittel wie beispielsweise Fließmittel anwendbar sein. Daher sollte der Erfolgsraum konventioneller Zemente möglichst nicht verlassen werden.

Die Reduzierung von CO₂-Emissionen und Energieverbrauch im Vergleich zu Portlandzement ist prinzipiell durch die Senkung der Brenntemperaturen und die Verringerung der eingesetzten Kalksteinmengen möglich. Ein weiterer Faktor ist die Steigerung der Effizienz bzw. Leistungsfähigkeit.

Um Rückschlüsse auf optimale Bindemittelzusammensetzungen von möglichst effizienten Bindern ziehen zu können, wird im Folgenden ein kurzer Überblick über die Eigenschaften bekannter Zement-Hydratphasen gegeben.

Stark [201] vertritt die These, dass nur C-S-H-Phasen „aktiv“ zur Verfestigung von Zement beitragen. Allen anderen Hydratphasen (AFm-, AFt-Phasen, Portlandit) wird ein geringerer „passiver“ Beitrag zugeschrieben, welcher auf der Verdichtung des Gefüges beruht. Die übergeordnete Rolle von C-S-H-Phasen für die Ausbildung eines festen Gefüges wird durch experimentelle Untersuchungen [214] und numerische Simulationen [95] bestätigt.

Für eine dauerhafte Passivierung von Bewehrungsstahl scheint die Bildung einer geringen Menge Portlandit erforderlich zu sein [94, 201]. Portlandit wirkt als Puffer und verdichtet durch die Bildung von CaCO_3 das Gefüge, was zur Verlangsamung des Carbonatisierungsfortschritts führt.

Entsprechend diesen Ausführungen wird vor allem von reaktiven Belitbindern eine hohe Effizienz erwartet. Stöchiometrisch kann C_2S die größte C-S-H-Menge aller bekannten Zementphasen bilden. Da auch Portlandit gebildet wird, ist mit einer dauerhaften Stahlpassivierung zu rechnen.

Die vorliegende Arbeit gibt daher zunächst einen Überblick über verschiedenen Entwicklungen im Bereich der Belitzemente, das neuartige Bindemittel Celitement® sowie das Hydratationsverhalten von C_2S .

Auf dieser Basis wurde die Herstellung von C_2S durch die thermische Aktivierung von hydrothermal hergestellten $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ als eine erfolgversprechende Technologie identifiziert. Die vorliegende Arbeit untersucht die Herstellung, die Eigenschaften und das Hydratationsverhalten von solchen C_2S -Bindern. Es werden entscheidende Prozessparameter zur Erzeugung von hochreaktiven Bindemitteln identifiziert und optimiert. Da die Technologie im Rahmen dieser Arbeit nur im kleinen Labormaßstab angewendet werden konnte, kann die Festigkeitsentwicklung nur anhand von zwei Bindern demonstriert werden. Das Potenzial zur Einsparung an CO_2 und Energie wird unter Berücksichtigung der vermutlich besonders hohen Leistungsfähigkeit dieses Bindemitteltyps im Vergleich zu Portlandzement abgeschätzt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen wurden im Rahmen eines Forschungsprojekts in Zusammenarbeit mit dem Heidelberg Technology Center durchgeführt.

2 Stand des Wissens

2.1 C₂S-Polymorphe

Dicalciumsilicat tritt in mehreren Polymorphen auf. Die Hochtemperaturmodifikation ist α -C₂S. Mit sinkender Temperatur wandeln sich die Polymorphe in der Reihenfolge von α -, α'_H -, α'_L - und β - zu γ -C₂S um. Die Phasenübergänge lassen sich durch Hochtemperatur-XRD und Thermoanalyse bestimmen [37, 137, 145, 159, 169, 174, 179, 193, 218].

Eine schematische Darstellung dieser Übergänge findet sich in Abbildung 1.

Alle Polymorphe sind aus Ca⁺²- und SiO₄⁴⁻-Ionen aufgebaut, α -, α'_H -, α'_L - und β -C₂S zeigen eine große Ähnlichkeit in der Anordnung der Ionen [209]. Eine genauere Beschreibung der Kristallstrukturen findet sich bei Mumme [156, 157]. Eine Übersicht über Zellparameter, Dichte und Raumgruppe ist in Tabelle 1 dargestellt.

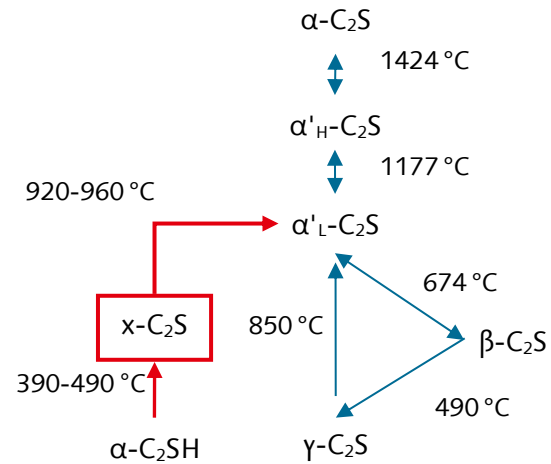


Abbildung 1: Phasenübergänge der C₂S-Polymorphe, modifiziert von [217]

Tabelle 1: Kristallparameter der C₂S-Polymorphe bei Raumtemperatur

| | Zellparameter | | | | Dichte [g/cm ³] | Raum- gruppe | Kristallsystem | ICSD |
|-----------------|---------------|---------|--------|---------|--------------------------------|----------------------|---------------------|--------|
| | a | b | c | β | | | | |
| α^1 | 5,42 | 5,42 | 7,027 | | 3,2 | P6 ₃ /mmc | Hexagonal | 81099 |
| $\alpha'_H{}^2$ | 6,7673 | 5,5191 | 9,3031 | | 3,29 | Pnma | Ortho- rhombisch | 81097 |
| $\alpha'_L{}^3$ | 20,5266 | 9,4963 | 5,5897 | | 3,15 | Pna2 ₁ | Ortho- rhombisch | 82996 |
| β^4 | 5,5121 | 6,7575 | 9,3138 | 94,581 | 3,31 | P12 ₁ /n1 | Monoklin | 81096 |
| γ | 5,0821 | 11,2237 | 6,7638 | | 2,96 | Pbnm | Ortho- rhombisch | 81095 |
| x | 8,2127 | 9,7930 | 9,7954 | 94,848 | 2,91 | P12 ₁ /c1 | Monoklin | 280995 |

¹Mit 10 Mol-% Ca₃(PO₄)₂ stabilisiert [157], ²mit 5 Mol-% Ca₃(PO₄)₂ stabilisiert [157], ³Hochtemperatur-XRD bei 1060 °C, ⁴mit 0,5 Masse-% Cr₂O₃ stabilisiert [157]

Das α -C₂S-Polymorph zeigt die höchste Symmetrie. Die Enthalpie beim Phasenübergang zu α'_H ist verhältnismäßig groß und beträgt etwa 14 kJ/mol [88].

Der strukturelle Unterschied zwischen α'_L - und α'_H -C₂S ist sehr gering. Die Hochtemperatur-Röntgendiffraktogramme sind nahezu gleich. Das α'_L -C₂S zeigt jedoch einige zusätzliche schwache Reflexe [169]. Die α'_L -Struktur lässt sich als Überstruktur von α'_H mit vergrößerter Elementarzelle beschreiben. Eine Strukturaufklärung bei Raumtemperatur für α'_L konnte nur für ein Präparat mit der Stöchiometrie Ca_{0,84}Sr_{1,16}SiO₄ durchgeführt werden, weshalb in Tabelle 1 nur die Kristallstrukturdaten einer reinen Probe

bei 1060 °C gelistet ist. Der Übergang beider Modifikationen lässt sich mithilfe von Thermoanalyse beobachten. Es zeigt sich ein kleiner thermischer Effekt zwischen 1120 und 1177 °C [51, 137, 145, 159] von ca. 0,7 kJ/mol. Bei anderen Untersuchungen mit Thermoanalyse wurde der thermische Effekt zwischen α'_L und α'_H nicht detektiert [179, 193]. Der Grund könnte in einer zu geringen Präzision der verwendeten Messgeräte liegen. Der geringe Enthalpieunterschied zwischen beiden Polymorphen spricht ebenfalls für eine sehr große strukturelle Ähnlichkeit.

Der Übergang von α'_L - zu β -C₂S ist erneut mit einem thermischen Effekt bei ca. 670 °C verbunden [137, 145, 179, 193]. Die Umwandlungsenthalpie beträgt etwa 1,5 kJ/mol.

Der Übergang von β - zu γ -C₂S führt zu einer starken Änderung der Kristallstruktur. Die γ -C₂S-Struktur unterscheidet sich grundlegend von den Hochtemperaturmodifikationen und lässt sich der Olivingruppe ((Mg, Fe)₂SiO₄) zuordnen. Die Dichte von γ -C₂S ist deutlich geringer als von β -C₂S. Dies führt zum bekannten Zerrieseln der Probe durch die Volumenausdehnung.

Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen ergeben sich aus den thermodynamischen Eigenschaften. Die Phase mit der geringsten freien Bildungsenthalpie bei einer bestimmten Temperatur (und einem bestimmten Druck) ist thermodynamisch stabil.

In Abbildung 2 sind die freien Bildungsenthalpien für γ -, β -, α' und α -C₂S dargestellt. Zur besseren Visualisierung wurden die freien Bildungsenthalpien aus den Oxiden anstatt aus den Elementen berechnet. Aus dem Diagramm geht hervor, dass γ -C₂S die bei Raumtemperatur stabile Phase ist. Das β -C₂S hat keinen eigenen Stabilitätsbereich, sondern ist über den gesamten Temperaturbereich metastabil. Die zuvor angesprochene Ähnlichkeit in der Kristallstruktur von β -, α' und α -C₂S spiegelt sich im ähnlichen Verlauf der freien Bildungsenthalpie über die Temperatur wieder. Im Gegensatz dazu unterscheidet sich der Verlauf von ΔG°_f von γ -C₂S deutlich.

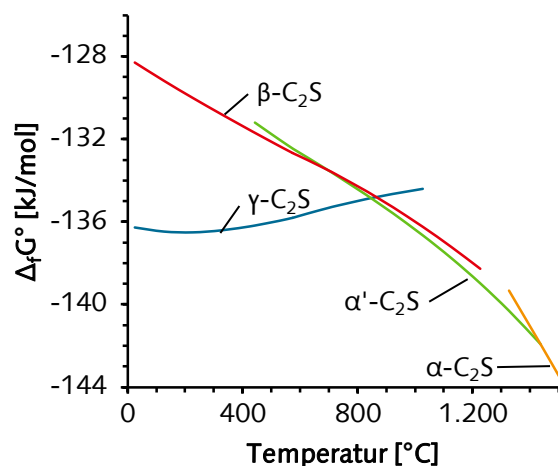


Abbildung 2: Freie Bildungsenthalpie aus den Oxiden für C₂S-Polymorphe nach Haas [88]

Neben den oben genannten fünf Polymorphen werden in anderen Veröffentlichungen weitere C₂S-Typen beschrieben.

Für das β -C₂S wird von Smith [193] die mögliche Existenz von β_L und β_H beschrieben, wobei die Röntgenreflexe im Wesentlichen identisch sind. Nach Niesel und Lehmann [137, 159] unterscheiden sich diese Modifikationen nicht in der Kristallstruktur, sondern im Umwandlungsverhalten zu γ -C₂S. Das β_H -C₂S ist grobkörnig und zerrieselt bei der Kühlung. Das β_L -C₂S ist feinkörnig und bleibt bei der Kühlung auf Raumtemperatur erhalten. In späteren Hochtemperatur-XRD-Untersuchungen [156, 169, 179] konnten keine unterschiedlichen β -C₂S Modifikationen identifiziert werden. Auch mittels Thermoanalyse konnte keine Unterscheidung erfolgen.

Migdley fand ein zusätzliches monoklines α'_m -Polymorph [145]. Es wurde durch Hochtemperatur-XRD bei 984–1252 K identifiziert. Die Stabilisierung bei Raumtemperatur

gelang mit 3,6 % K_2O und 15, 20, 25 % $NaPO_4$. Spätere Hochtemperatur-XRD-Untersuchungen konnten die Existenz nicht bestätigen [129, 169].

Chan [33] fand bei elektronenmikroskopischen Untersuchungen (REM und TEM) von C_2S mit Fremdionen auch amorphe Phasen. Diese amorphen Bereiche lagen sowohl zwischen den einzelnen C_2S -Körnern sowie auch als Einschluss vor. Ihre Zusammensetzung war reich an Fremdionen (K_2O , Al_2O_3). Da das C/S-Verhältnis jedoch deutlich von 2 abwich (bis zu C/S=1), handelt es sich offensichtlich nicht um ein amorphes C_2S . Über die Reaktivität dieser amorphen Phase ist nichts bekannt.

Eine relativ neue Entdeckung ist $x-C_2S$, das bisher nur bei der thermischen Entwässerung von $\alpha-C_2SH$ hergestellt wurde [111]. Das $x-C_2S$ bildet einen neuen strukturellen Typ unter den C_2S -Polymorphen [217]. Details zur Entstehung dieser Phase werden in Abschnitt 2.3.3.4 beschrieben. Der Vergleich mit dem Beugungsbild von α'_m-C_2S (bei RT, Stabilisierung mit K_2O) zeigt keine Übereinstimmung, sodass davon ausgegangen wird, dass es sich um zwei unterschiedliche Modifikationen handelt. $x-C_2S$ wandelt sich bei hohen Temperaturen ($>790^\circ C$) in $\alpha'-C_2S$ um [67, 111, 118] (siehe Abbildung 1). Dieses bildet bei anschließender Abkühlung $\beta-C_2S$. Derzeit ist nicht bekannt, ob $x-C_2S$ einen eigenen thermodynamischen Stabilitätsbereich besitzt oder ob es sich um eine metastabile Phase handelt.

Die Hochtemperaturmodifikationen β -, α'_L -, α'_H - und $\alpha-C_2S$ können durch Zugabe von Fremdionen und durch schnelle Kühlung bis auf Raumtemperatur stabilisiert werden [201]. Die Menge der erforderlichen Fremdionen steigt in der Reihenfolge $\beta \rightarrow \alpha-C_2S$ [209]. Schwiete et al. [179] geben an, dass α' - und $\alpha-C_2S$ prinzipiell mit den gleichen Ionen wie $\beta-C_2S$ stabilisiert werden können, die Menge jedoch erhöht werden muss. Es liegt eine große Anzahl an Veröffentlichungen über die stabilisierende Wirkung der unterschiedlichen Ionen vor [74, 131, 164, 166, 179, 193]. Dabei kann das Ca durch K, Na, Mg, Fe, Ba und Sr ersetzt werden. Die Substitution von Si kann durch Al, Fe, Ti, S, B, P und Cr erfolgen [129].

Ein besonders effektiver Stabilisator ist Phosphat (P_2O_5). Es kann in sehr großen Mengen in Form von Mischkristallen eingebaut werden. Dadurch wird die freie Bildungsenthalpie der Hochtemperaturphasen soweit verringert, dass β -, α' - und sogar $\alpha-C_2S$ bis auf Raumtemperatur thermodynamisch stabilisiert werden [54, 131, 173].

Ein anderer guter Stabilisator ist Borat (B_2O_3). Es wurde die Stabilisierung von $\beta-C_2S$ und $\alpha'-C_2S$ berichtet [40, 126]. Der Einfluss der Mischkristallbildung auf die thermodynamischen Eigenschaften ist jedoch nur für hohe Temperaturen untersucht worden [55]. Weiterhin sind keine systematischen Untersuchungen zum Einfluss der Kühlgeschwindigkeit auf den Phasenbestand bekannt. Es ist daher unklar, ob die Stabilisierung kinetischen (durch Unterkühlung) oder thermodynamischen Ursprungs ist. Der Einbau des Bors erfolgt zunächst auf den Siliciumplätzen. Bei weiter Zugabe wird zum Ladungsausgleich auch das Calcium substituiert [190, 191].

Ein weiterer Stabilisator für $\beta-C_2S$ ist Sulfat [76, 152, 195-197]. Dabei wird das Silicium vom Sulfat substituiert, wodurch das Ca/Si-Verhältnis bis auf 2,4–2,6 gesteigert wird. Außerdem wird der zusätzliche Einbau von Aluminium ermöglicht [195].

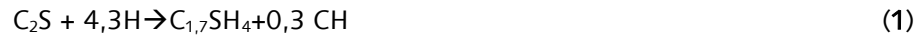
Eine häufig untersuchte Stabilisatorengruppe stellen die Alkalien dar [75, 120, 146, 153, 154, 198]. Durch den Einbau von ausreichend großen Mengen können die α' - und $\alpha-C_2S$ -Modifikationen erhalten werden. Dazu sind jedoch sehr hohe Kühlraten von über

1000 °C/min erforderlich [120]. Die β -C₂S-Modifikation wird auch bei langsamer Kühlung erhalten [131, 166]. Bei α' - und α -C₂S scheinen somit Unterkühlungseffekte für die Stabilisierung verantwortlich zu sein.

Zum Effekt der Kühlgeschwindigkeit sind nur wenig systematische Untersuchungen bekannt [120, 124, 199]. Die Modellvorstellung für die stabilisierende Wirkung ist, dass der Hochtemperatur-Zustand eingefroren wird. Dem Kristallgitter bleibt nicht die Zeit, sich neu zu ordnen und einen Gleichgewichtszustand einzunehmen. Die eingebauten Fremdionen werden nicht ausgeschieden, sondern bleiben in der Struktur enthalten [201]. Ein anderer Stabilisierungseffekt, unabhängig von Kühlgeschwindigkeit und Fremdoxiden, resultiert aus der Begrenzung der Kristallitgröße. Wenn diese kleiner als etwa 10 µm ist, bleibt β -C₂S bei Raumtemperatur erhalten [34, 37]. Die Stabilität des β -C₂S wird damit indirekt über die das Kristallwachstum beeinflussenden Brennparameter bestimmt. Dieses Verhalten führte vermutlich auch zur Unterscheidung in feinkörniges β_L - und grobkörniges β_H -C₂S [193].

2.2 Hydratationsverhalten von Dicalciumsilicat

Gartner [72] beschreibt die Hydratation von C_2S mit der Reaktionsgleichung



Die spezifische Hydratationsenthalpie für β - C_2S liegt bei 45 kJ/mol [209], das entspricht 261 J/g. Mithilfe der Bildungsenthalpien (ΔH°_f) lässt sich auch für die anderen Polymorphe die Reaktionsenthalpie berechnen. In Tabelle 2 sind die verfügbaren Daten der C_2S -Polymorphe sowie die berechneten Hydratationsenthalpien dargestellt. Da die Hochtemperaturmodifikationen α' - C_2S und α - C_2S in reiner Form nicht bei Raumtemperatur stabil sind, wurden die Bildungsenthalpien durch Extrapolation der Hochtemperaturdaten auf Raumtemperatur errechnet. Die Reaktionswärmen wurden unter der Verwendung der Daten für $C_{1,7}SH_{2,617}$ von Fujii und Kondo [59] berechnet. Es zeigt sich, dass die Hydratationsenthalpien von α' - C_2S und β - C_2S ähnlich sind (261–279 J/g). Der Wert für γ - C_2S liegt deutlich niedriger (218–241 J/g). Die Hydratationsenthalpie von α - C_2S (420 J/g) hingegen scheint erheblich höher zu sein. Wie der Einfluss der zur Stabilisierung notwendigen Fremdionen wäre, ist jedoch nicht bekannt. Die spezifische Hydratationswärme aller C_2S -Polymorphe ist deutlich geringer als die von C_3S (ca. 504 J/g [209])

Tabelle 2: Bildungsenthalpie und Hydratationswärme der C_2S -Polymorphe bei 25 °C.

| | Haas [88] | | Babuskin [6] | | Eriksson [50] | | Taylor [209] |
|--------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| | ΔH°_f [kJ/mol] | $\Delta H^{\circ}_{Hydr.}$ [J/g] | ΔH°_f [kJ/mol] | $\Delta H^{\circ}_{Hydr.}$ [J/g] | ΔH°_f [kJ/mol] | $\Delta H^{\circ}_{Hydr.}$ [J/g] | $\Delta H^{\circ}_{Hydr.}$ [J/g] |
| γ - C_2S | -2317±2 | 218±12 | -2313 | -241 | | | |
| β - C_2S | -2307±1 | 275±6 | -2308 | -265 | -2306 | -279 | -261 |
| α' - C_2S | -2311±7 | 253±41 | | | -2307 | -274 | |
| α - C_2S | | | | | -2282 | -420 | |

Der Hydratationsmechanismus, die Stadien der Kinetik und die Art der Hydratationsprodukte von C_2S ähneln denen des C_3S [188, 209]. Da die Literatur deutlich umfangreichere Kenntnisse zur C_3S -Hydratation liefert, werden im Folgenden auch relevante Untersuchungsergebnisse des C_3S vorgestellt. Ein Überblick über die Hydratation von C_2S und C_3S findet sich beispielsweise in Gartner et al. 2002 [72]. Neuere Erkenntnisse zur C_3S -Hydratation wurden z. B. in den Übersichtsartikeln von Bullard et al. [28] und Scrivener et al. [180] zusammengestellt.

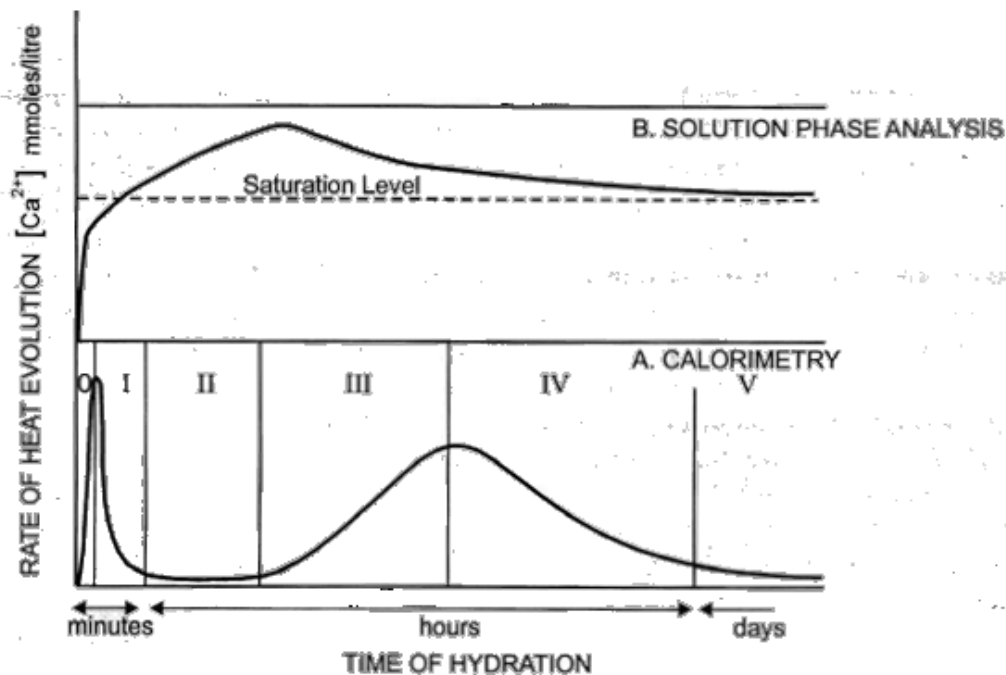


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Hydratationsprozesses von C_3S anhand von A) Wärmeflusskalorimetrie und B) der Lösungsphase. Einteilung in 5 Perioden: 0) initiale schnelle Reaktion, I) erste Decelerationsperiode, II) Induktionsperiode, III) Accelerationsperiode, IV) zweite Decelerationsperiode, V) finale langsame Reaktion [72].

Der Hydratationsprozess der silicatischen Klinkerminerale gliedert sich in verschiedene Perioden. Abbildung 3 zeigt diese Perioden anhand der Hydratationswärmeentwicklung von C_3S nach Gartner [72]. C_2S durchläuft prinzipiell die gleichen Stadien [72, 188]. Durch die in der Regel deutlich langsamere Reaktion und die niedrigere spezifische Hydratationswärme von C_2S ist die Erfassung mittels Wärmeflusskalorimetrie jedoch nur eingeschränkt möglich [72].

Grundsätzlich ist die Abgrenzung der Perioden voneinander nicht exakt definiert [28]. So werden die Perioden 0 und I auch häufig gemeinsam als Periode initieller Reaktion zusammengefasst [28, 122, 181].

Die Wärmefreisetzung in den ersten Minuten (Periode 0-I, Abbildung 3) ist für C_3S und C_2S ähnlich [220]. Die Wärme resultiert aus der Benetzung der Oberfläche und der beginnenden Auflösung. Untersuchungen an C_2S -Suspensionen und -Pasten zeigen, dass die „reine“ Auflösung zu Beginn sehr schnell ist [158]. Mit zunehmender Hydratationsdauer folgt jedoch ein verlangsamter Anstieg der Calciumionenkonzentration in der Lösung, bis es schließlich zum Ausfallen von Portlandit kommt. Die Siliciumionenkonzentration fällt hingegen innerhalb kurzer Zeit drastisch ab [8, 9, 60, 220]. Für C_3S wurden ähnliche Ergebnisse berichtet [11, 12]. Die Ionenkonzentrationen erreichen während der „reinen Auflösung“ Werte, die deutlich unter der Löslichkeit von C_2S bzw. C_3S liegen.

Es folgt eine Periode stark verminderter Reaktivität, die dormante Periode genannt wird (Periode II, Abbildung 3). Der Grund für die Verlangsamung der Reaktion ist noch nicht eindeutig geklärt und ist Gegenstand aktueller Forschung [14, 15, 122, 158]. In der Vergangenheit wurden dazu eine Vielzahl an Modellvorstellungen entwickelt. Ein Überblick dazu findet sich z. B. in [209]. Die breiteste Akzeptanz erfahren derzeit die Theorie der

reaktionshemmenden metastabilen Schicht [14-16] und die Theorie der langsamen Auflösung [122, 158].

Die Theorie der metastabilen Schicht besagt, dass die Reaktion von C_3S und C_2S durch eine oberflächliche, intermediäre Phase behindert wird. Die intermediäre Phase erreicht am Ende der initiellen Reaktion ein metastabiles Gleichgewicht mit der Lösung, das beim C_3S zur Ausbildung der Kurve B im C-S-H-Löslichkeitsdiagramm von Jennings [117] bzw. dem „associated path“ von Barret [11] führt. Der „associated path“ von C_2S [9] zeigt einen ähnlichen Verlauf. Die zugehörigen Konzentrationen sind jedoch geringer als beim C_3S . Die Existenz der intermediären Schicht auf C_3S wird durch ^{29}Si -NMR-Spektroskopie [14, 170] und durch Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie [16, 220] bekräftigt. Für C_2S liegen nur Belege aus Untersuchungen mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie [10, 220] vor.

Die Dauer der dormanten Periode ist variabel. Bei einigen Präparaten ist diese so kurz, dass sich anstatt eines Plateaus (siehe Periode II, Abbildung 3) nur ein Minimum in der Hydratationswärmeentwicklung ausbildet [72, 181]. Deutlich längere Induktionsperioden werden z. B. durch Zugabe von chemischen Verzögerern erreicht [15, 72, 181].

Die Theorie der langsamen Auflösung basiert auf einem geochemischen Ansatz von Lasaga [135] und geht davon aus, dass die Lösungsgeschwindigkeit vom Grad der Untersättigung abhängig ist [122]. Bei hoher Untersättigung ist eine ausreichend große Triebkraft zur Bildung von „Ätzgrübchen“ vorhanden, die einen schnellen Auflösungsprozess ermöglichen. Mit fortschreitender Hydratation steigen die Ionenkonzentrationen an, dadurch sinkt die thermodynamische Triebkraft. Der Lösungsmechanismus ändert sich. Die Auflösung ist nur noch an vorhandenen Stufen möglich („step retreated“ [122]), dadurch sinkt die Lösungsgeschwindigkeit drastisch [122, 181]. Die Fällung von C-S-H beginnt schon sehr früh.

Es wird vermutet, dass der Start der Accelerationsperiode in C_3S -Pasten mit dem Fällen von Portlandit verbunden ist. Durch den Entzug der Ca^{+2} -Ionen aus der Lösung ist eine erneute Beschleunigung der Auflösung und damit der Gesamtreaktion zu erwarten [180].

Weiterhin wurde ein Zusammenhang zwischen Kinetik und thermischer Vorbehandlung des C_3S gefunden [15, 53, 122]. Mit zunehmender Dauer, langsamer Kühlung oder einer Nachbehandlung bei 650 °C wird die Induktionsperiode verlängert. Es wird angenommen, dass durch längeres Brennen und langsame Kühlung weniger Kristalldefekte vorhanden sind, wodurch die Auflösung beschleunigt wird. Bellmann et al. [15] untersuchten den Einfluss von unterschiedlichen Brenn- und Kühlbedingungen bei der C_3S -Herstellung auf die Hydratationskinetik sowie auf verschiedene Arten von Kristalldefekten. Sie zeigten, dass die Brennbedingungen vorrangig die spezifische Oberfläche des C_3S beeinflussen. Daraus schlussfolgerten sie, dass Unterschiede in der Kinetik maßgeblich auf diese Änderungen der Oberfläche zurückzuführen sind. Sie nehmen an, dass die Brennbedingungen nur die Länge der Induktionszeit, nicht aber deren grundsätzliches Auftreten beeinflussen.

Für C_2S -Polymorphe variiert die Länge der dormanten Periode deutlich stärker und ist in der Regel länger [72]. Es ist zu erwarten, dass hier dieselben Mechanismen wirken wie beim C_3S .

Die dormante Periode lässt sich durch zusätzliche Oberflächen z. B. in Form von zugegebenem Kalksteinmehl [14] oder die Zugabe von Impfkernen verkürzen [133].

Während der Accelerationsperiode (Periode III, Abbildung 3) findet ein schnelles Wachstum von C-S-H und Portlandit statt. Die Hydratationsgeschwindigkeit wird von

diesem Wachstum bestimmt [180]. Für C_3S wurde gezeigt, dass die Hydratationsrate proportional zur C-S-H-Oberfläche ist [237] (zitiert nach [180]).

Während der Decelerationsperiode (Periode IV, Abbildung 3) verlangsamt sich der Hydratationsprozess zunehmend. Scrivener und Nonat [181] diskutieren verschiedene Versuchs- und Modellierungsergebnisse und kommen zu dem Schluss, dass die Verlangsamung durch die Ausfüllung der Partikelzwischenräume mit Hydratationsprodukten verursacht wird.

Generell wird vermutet, dass der wichtigste Grund für die langsamere Reaktion von C_2S im Gegensatz zu C_3S in den unterschiedlichen Kristallstrukturen liegt [188, 216, 220]. C_3S weist mehr O^{2-} -Ionen in der Struktur auf und ist daher leichter zu hydrolysieren. Weiterhin weist C_2S eine geringere Triebkraft auf. Es treten geringere Übersättigungen gegenüber Portlandit auf, was dessen Keimbildung erschwert. Experimente zeigen, dass in C_2S -Pasten größere Portlandit-Kristalle entstehen als üblicherweise in C_3S -Pasten [235].

Die Reaktivität hängt beim C_2S jedoch im besonders starkem Maße vom Herstellungsprozess ab [72, 209].

2.2.1 Einfluss des C_2S -Polymorphs auf das Hydratationsverhalten

Eine eindeutige Zuordnung zwischen Reaktivität und Polymorph ist nicht möglich. Häufig wird eine Abhängigkeit der Reaktivität in der Reihenfolge $\alpha > \alpha' > \beta > \gamma$ angenommen [201, 234]. Diese Reihenfolge gilt jedoch nur mit Einschränkungen.

Neben dem Polymorph bestimmen die spezifische Oberfläche [96], die Art und Menge der stabilisierenden Fremdionen [52, 126], Gitterdefekte, Kristallgrößen und interkristalline Imperfektionen [184] die Reaktivität. Diese Parameter werden unter anderem durch die Herstellungsparameter (Temperatur, Dauer, Kühlung) beeinflusst [124, 125]. Es ist derzeit keine Studie bekannt, die all diese Parameter umfassend berücksichtigt.

Übereinstimmend wird berichtet, dass die Reaktivität von γ - C_2S deutlich geringer ist als die der anderen Polymorphe [209]. Bensted [17] zeigte an einer über fünf Jahre hydratisierten Probe, dass die Hydratationsprodukte von γ - C_2S denen von β - C_2S entsprachen.

Intensivere Untersuchungen sind zur Reaktivität der β -Modifikation bekannt. Demnach kann β - C_2S , in Abhängigkeit der Herstellung und der spezifischen Oberfläche, sehr unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen.

Der Einfluss der spezifischen Oberfläche wurde von Hong [96] untersucht. Für β - C_2S , das mittels Pechini-Prozess hergestellt wurde, konnte gezeigt werden, dass die Reaktivität mit steigender Oberfläche sehr stark zunimmt (siehe Abbildung 4).

Für den Einfluss von Fremdionen auf die Reaktivität gibt es widersprüchliche Angaben. Pritts [166] berichtet, dass Fremdionen die Reaktivität des β - C_2S gegenüber einer reinen Probe verringern. Zwar wurde für diese Versuche die Feinheit nach Blaine einheitlich eingestellt, die Brennbedingungen (Temperatur, Dauer) der einzelnen Präparate unterschieden sich jedoch deutlich. Daher lassen sich die ermittelten Reaktivitäten nicht eindeutig auf die Fremdoxide beziehen.

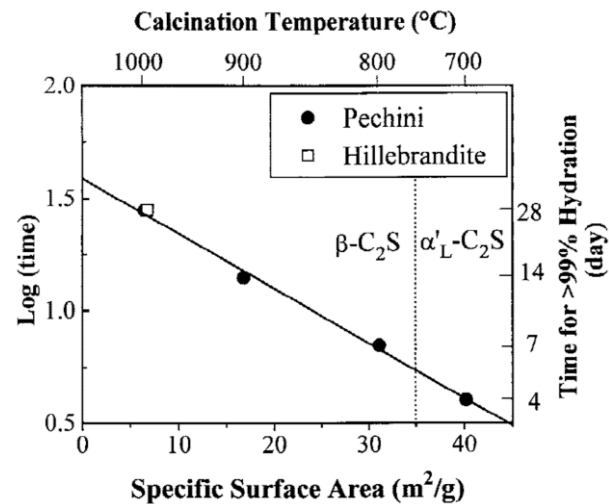


Abbildung 4: Zusammenhang zwischen spezifischer C_2S -Oberfläche und Dauer bis zum Erreichen eines Hydratationsgrades von 99% [96]

Andere Untersuchungen zeigen eine gesteigerte Reaktivität von β - C_2S durch die Zugabe von Fremdionen [184, 195-197]. Dabei bestimmt nicht nur die Menge der Fremdionen die Reaktivität, sondern auch die Art [72]. So weist B_2O_3 -stabilisiertes β - C_2S eine höhere Reaktivität auf als P_2O_5 -stabilisiertes α'_L - C_2S [74]. Werden jedoch die gleichen Fremdionen verwendet, weist α'_L - C_2S (α' hat einen höheren Anteil an Fremdionen) eine höhere Reaktivität als β - C_2S auf [116].

Der Einfluss von Kühlgeschwindigkeit und Fremdoxideinbau wurde mehrfach untersucht. So erzeugten Lampe et al. [132, 226] durch außergewöhnlich schnelle Kühlung (50000 K/min) hochreaktiven Belit. Dabei wurde ein spezielles β^* - C_2S erhalten, das sich im Röntgendiffraktogramm geringfügig von normalen β - C_2S unterscheidet. Es wurden relativ hohe Mörtelfestigkeiten von 13 N/mm² nach 3 d und 59 N/mm² nach 28 d ermittelt. Ähnliche Ergebnisse wurden jüngst von Kacimi et al. [124] berichtet, die Wasserkühlung und NaF als Mineralisierer einsetzten. Die erhöhte Reaktivität wurde durch eine stark gestörte Kristallstruktur erklärt.

Unter anderen Herstellungsbedingungen ist die Reaktivität von β - C_2S deutlich gemindert. Cuberos et al. [39] zeigen, dass das in einem aktiven Belitzement erhaltene β - C_2S nach 3 Monaten noch keinen signifikanten Umsatz zeigt. Im Gegensatz dazu zeigen die Hochtemperaturmodifikationen (α' - und α - C_2S) höhere Reaktivitäten.

Zum Zusammenhang von Kristallstruktur und Reaktivität wurden verschiedene Konzepte veröffentlicht. Jost und Ziemer [121] verglichen verschiedene Calciumsilicate miteinander und stellten fest, dass nur bei den reaktiven Mineralen die CaO_x -Polyeder durch gemeinsame Flächen verbunden sind. Bei den unreaktiven Mineralen sind die CaO_x -Polyeder durch Ecken und Kanten verknüpft. Es wurde angenommen, dass gemeinsame CaO_x -Polyederflächen die Auflösung und damit die Reaktion begünstigen.

Trettin [219] berichtete, dass die gemeinsamen CaO_x -Polyederflächen nicht der Grund für unterschiedliche Reaktivitäten sein können. Er begründet dies durch die Charakteristik von $CaAl_2O_3$ und CaO , die keine solchen Baueinheiten besitzen, trotzdem aber sehr reaktiv sind. Im Einklang mit Barret [12] sieht er den Transfer von Protonen aus der Lösung zu den

Sauerstoffatomen des Feststoffs als ersten Schritt der Hydratation. Es ist daher wahrscheinlicher, dass die Basizität der Sauerstoffatome der entscheidende Faktor für die Reaktivität ist. Eine starke Basizität im Sinne einer Brönsted-Base würde die Protonierung und damit die Hydratationsgeschwindigkeit begünstigen. Die Basizität und damit die Reaktivität steigt mit zunehmenden Ca/Si-Verhältnis der nächsten atomaren Nachbarn der Sauerstoffatome an.

Als weiteren Einfluss auf die Reaktivität von C_2S sieht Trettin [220] die Bildung von oberflächlichen reaktionshemmenden Schichten. Die Permeabilität dieser Schicht wird von der Lösungszusammensetzung beeinflusst. Es wurde gezeigt, dass die Reaktivität von trägem γ - C_2S durch die Zugabe von Ca-Komplexbildnern sehr stark erhöht werden kann. Diese Beschleunigung wird auf die Bildung einer calciumärmeren Schicht mit erhöhter Permeabilität und damit gesteigerter Reaktivität zurückgeführt [220].

Neuere Untersuchungen zur Klärung der unterschiedlichen Reaktivitäten von Calciumsilicaten basieren auf Modellierungen unter Verwendung der Dichte-Funktionaltheorie [47, 48, 229, 230]. Durgun et al. [48] untersuchten die C_3S - und β - C_2S -Strukturen und erklärten die höhere Reaktivität des C_3S mit stärker ionisierten Sauerstoffatomen. Diese bilden „reactive sites“, die gut mit Protonen (H^+) des Wassers reagieren (elektrophiler Angriff).

Wang [229] verglich die Strukturen von α'_L -, β - und γ - C_2S miteinander und führt die unterschiedlichen Reaktivitäten ebenfalls auf „active O atoms“ zurück. Die Polymorphe mit höherer Reaktivität (α'_L und β - C_2S) besitzen Sauerstoffionen mit höherer Ladungsdichte. In reaktionsträgem γ - C_2S fehlen diese aktiven Sauerstoffe vollständig. Das von Trettin [219] beschriebene Konzept der Basizität der Sauerstoffatome als Maß für die „Aufnahmefähigkeit“ von Protonen wurde damit bestätigt.

Spätere Modellierungen bezogen sich auf die Oberflächeneigenschaften von γ - und β - C_2S [230]. Es wurde ermittelt, dass auf der β - C_2S -Oberfläche mehr Stellen für die Adsorption von Wasser zur Verfügung stehen. Diese Stellen werden als „reactive sites“ bezeichnet [230]. Durch die geringere Anzahl von „reactive sites“ auf γ - C_2S wird die Löslichkeit vermindert und die Reaktivität sinkt.

2.3 Alternative Zemente

2.3.1 Aktiver Belitzement

Durch den Einbau von Fremdionen und eine sehr schnelle Klinkerkühlung lassen sich aktive Belitzemente herstellen.

Das CO_2 -Einsparpotenzial für aktiven Belitzement liegt bei 10–14 % [201]. Die Einsparung wird durch eine Verringerung des Kalkstandards (KST I von 95–98 auf 80–82) [201] und die Verringerung der Brenntemperatur um etwa 100–300 °C erreicht [195].

Im Vergleich zur Portlandzementklinker-Herstellung liegen die Vorteile in der Verwendbarkeit von Brennstoffen mit geringerem Heizwert und Rohstoffen mit geringerem Kalkgehalt (einschließlich Sekundärrohstoffen). Der Belitzement weist außerdem eine geringere spezifische Hydratationswärme und, nach ausreichend langer Hydratation, eine höhere Dichtigkeit auf. Nachteilig ist jedoch die meist geringere Reaktivität, die im Vergleich zu Portlandzement zu niedrigeren Früh-, jedoch höheren Endfestigkeiten führt. Weiterhin ist für Belitzement ein erhöhter Mahlaufwand notwendig [36].

Eine Vielzahl an Veröffentlichungen zu aktiven Belitzementen stammen aus den 1980er Jahren [75, 76, 132, 146, 153, 154, 199, 200, 226].

Müller und Stark [154] zeigten, dass aktive Belitzemente (KST ca. 80) mit ähnlichen Festigkeitsentwicklungen wie beim Portlandzement hergestellt werden können. So wurde über Festigkeiten von 16–22 N/mm² nach 3 Tagen und 50–60 N/mm² nach 28 Tagen berichtet. Um diese hohe Reaktivität zu erreichen ist jedoch im Temperaturbereich von 1300–900 °C eine schnelle Kühlung von mindestens 1000 °C/min erforderlich.

Seit etwa 2007 nahm die Forschungstätigkeit für Belitzemente infolge eines gesteigerten Interesses an nachhaltigen Zementen wieder deutlich zu. Dies spiegelt sich in einer erhöhten Anzahl an Veröffentlichungen wider. Dabei wurden meist die bekannten Methoden zur Stabilisierung der Hochtemperaturmodifikationen α' - und α -C₂S (Einbau von Fremdoxiden und schnelle Kühlung) eingesetzt [39, 40, 150, 151].

Ein neues Konzept beschreibt die Aktivierung von belitreichen Zementen durch den Einbau von Sulfat und Aluminium [195-197] unter Verwendung gewöhnlicher Abkühlgradienten¹. Der Einbau von Schwefel und Aluminium in die Kristallstruktur des Dicalciumsilicats bewirkt eine Steigerung des Ca/Si-Verhältnisses und führt zu β -C₂S mit vergrößerter Elementarzelle und erhöhter Reaktivität. Die Festigkeitsverläufe eines solchen Zements sind mit denen eines aktiven Belitzements von Müller und Stark [154] vergleichbar (11–32 N/mm² nach 2 d und 47–66 N/mm² nach 28 d). Die hohe Frühfestigkeit scheint jedoch im Wesentlichen auf einer Steigerung der Reaktivität des ebenfalls enthaltenen Alits zu beruhen.

Aus energetischer Sicht scheint eine schnelle Kühlung im Klinkerherstellungsprozess problematisch zu sein. Bei der Portlandzementklinker-Herstellung wird ein Großteil der Wärme, die im heißen Klinkermaterial enthalten ist, im Kühler zurückgewonnen und in den Prozess zurückgeführt. Klein und Hönig [128] geben für einen optimalen „Modellprozess“, der die „besten verfügbaren Technologien“ [178] berücksichtigt, einen Kühlerwirkungsgrad von 73 % an. Beim Einsatz sehr schneller Kühltechnologien wie beispielsweise der Wasserkühlung scheint die Rückgewinnung nicht mehr in diesem hohen Maße möglich zu sein. Das zur Kühlung verwendete Wasser kann unter Atmosphärendruck höchstens eine Temperatur von 100 °C erreichen und ist somit nicht mehr zur Vorwärmung des Rohmehls geeignet.

Die Größenordnung des zu erwartenden Energieverlustes durch eine Wasserkühlung ergibt sich aus der spezifischen Wärmekapazität. Für β -C₂S [88] und eine Temperaturdifferenz von 1300 °C ergibt sich eine Energiemenge von ca. 1300 kJ/kg, die nicht mehr zur Rückgewinnung genutzt werden kann. Im Vergleich liegt der chemisch erforderliche Energiebedarf für die Belitklinkerbildung bei ca. 1650 kJ/kg ([201] KST I = 80).

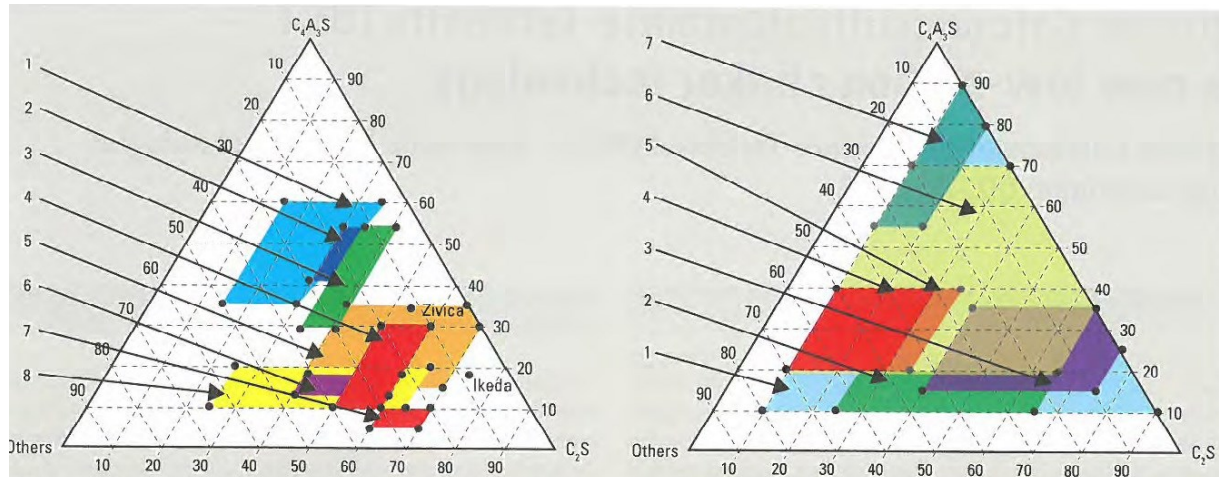
Folglich ist die Energiemenge, die dem Prozess bei der schnellen Kühlung verloren gehen könnte, so groß, dass der Gesamtwirkungsgrad der Klinkerherstellung im erheblichen Maße verringert würde.

2.3.2 Belit-Sulfoaluminat-Zement

In Belit-Sulfoaluminat-Zementen wird die langsame Reaktion des Belits durch schnell reagierende Sulfoaluminatkomponenten kompensiert. Insbesondere eisenreiche Belit-Calcium-Sulfoaluminat-Zemente (BCSAF) sind eine vielversprechende Entwicklung zur

¹ Die Information über die Kühlgeschwindigkeit ist eine persönliche Mitteilung von T. Staněk.

Reduzierung von CO_2 -Emissionen und des Energieverbrauchs. Hauptbestandteile des Klinkers sind etwa 55 % C_2S , 25 % $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ (Ye'elimit) und 15 % C_4AF . Der Al_2O_3 -Gehalt liegt bei etwa 14–17 % und der SO_3 -Gehalt bei ca. 3,5–4,5 % [4]. Die Herstellung des Klinkers erfordert Temperaturen von ca. 1250–1300 °C [228] und kann in konventionellen Drehrohröfen erfolgen [73]. Der Zement entsteht schließlich durch Mahlen und Mischung des Klinkers mit 10–15 % Calciumsulfat [4] in Form von Gips [4, 38] oder Anhydrit [228]. Abbildung 5 zeigt die Patentsituation und gibt einen Überblick über mögliche Zusammensetzungen von Belit-Calcium-Sulfoaluminat-Zementen.



1. Wang et al. 8th ICCI (1986), 2. Sudoh et al. 7th ICCI (1980), 3. Ikeda & Tashiro (1981), 4. Janotka et al. (2000, 2002), 5. Kravchenko et al. (2001), 6. Sahu & Majling (1994), 7. Mojumdar & Janotka (2002), 8. Mehta (1980)

1. Klein US325701 (1964), 2. Mehta US4036657 (1977), 3. Lafarge EP1781579 (2009), 4. Cemex EP0812811 (2003), 5. Ost US3860433 (1975), 6. JP 57-200252 (1982), 7. Italcementi EP130356 A1 (2003)

Abbildung 5: Zusammensetzung von Belit-Calcium-Sulfoaluminat Zementen, links Literatur, rechts Patente [45]

Das Einsparpotenzial an CO_2 wird mit etwa 25–30 % im Vergleich zu Portlandzement angegeben [4, 73]. Die Festigkeitsentwicklung kann der von Portlandzement entsprechen [228]. Als weiterer Vorteil wird eine gute Mahlbarkeit des Klinkers angegeben [4].

Die Forschungstätigkeit der Zementindustrie im Bereich der BCSAF-Technologie [71, 228] zeigt, dass ein großes Potenzial zum praktischen Einsatz erwartet wird.

Zemente, die zusätzlich die Phase Ternesit ($\text{C}_5\text{S}_2\bar{\text{S}}$) enthalten, werden als Ternesit-Belit-Sulfoaluminat-Ferrit-Zemente (BCT) [30, 45] bezeichnet. Die Herstellung dieser Zemente wird ebenfalls gegenwärtig durch die Zementindustrie erforscht [30, 45].

Die Hydratationsprodukte von BCSAF-Zement unterscheiden sich von Portlandzement. Ye'elimit reagiert mit Sulfat zu Ettringit und amorphem AH_3 -Gel. Diese Reaktion ist sehr schnell. Nach etwa einem Tag stellte Cuberos [38] Hydratationsgrade von 50–88 % fest. Die Ettringitbildung resultiert in hohen Frühfestigkeiten (z. B. 30 N/mm² nach 1 d [228]). In Abhängigkeit des Sulfatangebots bilden sich auch AFm-Phasen. Der weitere Festigkeitszuwachs resultiert aus der Reaktion von C_2S und C_4AF . C_2S reagiert zunächst mit AH_3 zu C_2ASH_8 (Strätlingit). Erst wenn AH_3 verbraucht ist, werden auch C-S-H-Phasen gebildet. Die Ferrit-Phase bildet zusammen mit C_2S Katoit. Nach 3 Monaten Hydratationszeit wurde an Labor-Klinkern die Bildung von bis zu 1 % Portlandit bestimmt [38]. Auch durch thermodynamische Modellierungen der Hydratation von BCT-Zementen wurde die mögliche Bildung sehr geringer Mengen Portlandits ermittelt. [44].

Um eine stetige Festigkeitsentwicklung nach der Ye'elimitreaktion zu erreichen, kann der enthaltene Belit aktiviert werden. Von der industriellen Forschung wird die Stabilisierung

von α' - C_2S mithilfe von Bor [228] berichtet. Ob spezielle Kühlgradienten eingehalten wurden, ist nicht bekannt. Es wird ein Hydratationsgrad des C_2S von 60 % nach 28 d angegeben. Eine andere Möglichkeit ist die Stabilisierung mit Bor und Natrium. Cuberos [38] zeigte, dass durch diese Fremdoxide, in Kombination mit einer schnelle Klinkerkühlung mittels Luftstrom, das im BCSAF-Klinker enthaltene C_2S in der α' -Modifikation stabilisiert wird.

Für ein Massenprodukt wie Zement ist die Bereitstellung von ausreichend Borat möglicherweise problematisch. Die Deutsche Explorations-Förderrichtlinie [99] stuft es als kritischen Rohstoff ein. Borat muss zu 100 % importiert werden.

Beim BCT-Zement soll eine stetige Festigkeitsentwicklung nach der initialen Ettringitbildung durch die Reaktion von C_4AF und Ternesit gewährleistet werden. C_2S liegt in der β -Modifikation vor und ist reaktionsträge. Für einen im Labor hergestellten Zement wurde nach 28 Tagen noch kein Umsatz des β - C_2S beobachtet [30].

Da BCSAF-Zemente im Gegensatz zu Portlandzementen einen höheren Aluminiumgehalt aufweisen, muss die Rohmehlmischung verändert werden. Die für Calcium-Sulfoaluminat-Zement (CSA) übliche Verwendung von Bauxit führt jedoch zu hohen Kosten (Kosten für Bauxit „refractory grade“ $>87\%$ Al_2O_3 : 485 US\$/t [99]). Zudem ist das Vorkommen weltweit ungleich verteilt, sodass man in Deutschland auf Importe angewiesen ist [99]. Für kosteneffiziente Produktion ist daher die Verwendung von preisgünstigeren und verfügbaren Rohstoffen wie z. B. Sekundärrohstoffen und Aschen erforderlich. Aranda [4] nimmt an, dass es möglich ist, BCSAF-Zemente herzustellen, die nur geringfügig teurer sind als Portlandzement.

Da die Reaktion des Ye'elimits, in Abhängigkeit des Eisen-Gehalts [29], sehr schnell erfolgen kann [38], ist für BCSAF-Zemente vermutlich eine Abbinderegelung notwendig. Durch die Zugabe von Sulfat wird keine ausreichende Verzögerung erreicht. Daher kann der Einsatz von „chemischen“ Abbindereglern wie beispielsweise Borax notwendig sein [192]. Dies bedingt zusätzliche Kosten. Außerdem sind Maßnahmen zum homogenen Eintrag des Verzögerers entweder als Lösung im Anmachwasser oder als Trockenbestandteil des Zements notwendig.

Aufgrund der veränderten Hydratphasenzusammensetzung dieser Bindersysteme im Vergleich zu Portlandzement können keine eindeutigen Rückschlüsse bezüglich der Dauerhaftigkeit gezogen werden. Es ist daher erforderlich, die Dauerhaftigkeit der BCSAF-Zemente experimentell zu ermitteln. Umfassende Untersuchungen hierzu fehlen derzeit jedoch noch [142].

2.3.3 Herstellung von Dicalciumsilicatbindern durch thermische Aktivierung eines Zwischenprodukts

Es existieren eine Reihe von Ansätzen, bei denen die Herstellung von Belit durch thermische Aktivierung eines Zwischenprodukts erfolgt [46, 96, 104, 111, 119, 123, 130, 162, 206]. Das Zwischenprodukt kann hydrothermal hergestellt werden [46, 96, 104, 111, 119, 123, 130, 162, 206]. Das Prinzip dahinter ist, dass Ca- und Si-Ionen in wässriger Lösung mobil sind. Aus den in den Rohstoffen räumlich getrennt vorliegenden Ca- und Si-Atomen bildet sich eine Hydratphase, in der Ca- und Si-Einheiten direkt benachbart sind. Der anschließende thermische Prozess muss nur noch das Wasser austreiben und evtl. geringfügig die Anordnung der Atome ändern. Die Belitbildung erfolgt daher schneller und bei niedrigeren Temperaturen als auf herkömmlichen Weg. Es resultieren Belite mit hoher

spezifischer Oberfläche und Störungen in der Kristallstruktur, die zu einer hohen Reaktivität führen [104]. Als nachteilige Eigenschaft hat sich der erhöhte Wasseranspruch der hydrothermal hergestellten Belite erwiesen [130]. Für Bindemittel, die durch die thermische Aktivierung von hydrothermalen Zwischenprodukten entstehen, sind keine Energie- oder CO₂-Bilanzen bekannt.

Eine andere Möglichkeit besteht in der Herstellung des Zwischenprodukts beispielsweise im Sol-Gel-Verfahren [46, 168, 172, 207] oder im Pechini-Prozess [96, 168]. Mit diesen Methoden können sehr hohe spezifische Oberflächen und hohe Reaktivitäten erreicht werden. Diese Techniken sind jedoch nicht für die massenhafte Zementproduktion geeignet, da als Rohstoffe z. B. Silica-Sole und Calciumnitrat benötigt werden. Deren Verfügbarkeit und Preis beschränken die Anwendung dieser Konzepte.

Die bekannten Belit-Synthesemethoden mit hydrothermaletem Zwischenschritt werden im Folgenden vorgestellt.

2.3.3.1 Flugasche-Belitzement (FABC)

Das Konzept des „fly-ash-belite“-Zements (FABC) wurde erstmals 1992 von Jiang und Roy beschrieben [119]. Sie mischten Flugasche mit Branntkalk im Ca/Si-Verhältnis von 2 mit Wasser. Die Suspension wurde zunächst bei 80 °C für 10 h gerührt und anschließend im Autoklav bei 200 °C für 4 h behandelt. Das so hergestellte Zwischenprodukt enthielt im Wesentlichen faseriges C-S-H-Gel und C₃AH₆. Durch anschließende thermische Aktivierung bei Temperaturen von 500–900 °C entstand ein hydraulisches Bindemittel mit den Hauptbestandteilen β-C₂S und C₁₂A₇ (Mayenit). Bis zu 14 d wurde von keiner signifikanten Festigkeitsentwicklung an Mörtelprismen berichtet. Nach 28 Tagen wurden ca. 21 N/mm² angegeben. Angaben zum verwendeten W/Z-Wert, der spezifischen Oberfläche des Zements, Verdichtungsmaßnahmen und Verarbeitbarkeit wurden nicht gemacht.

Eine Vielzahl an Veröffentlichungen zu FABC jüngerer Zeit stammen aus einer Forschergruppe um Guerrero und Goñi [79, 80, 83-85]. Sie übernahmen, mit Ausnahme der Suspensionsbehandlung bei 80 °C, die oben beschriebenen Herstellungsparameter und stellten FABC aus Flugasche mit niedrigerem [79, 80, 83-85] und hohem Ca-Gehalt [78] her.

In Abhängigkeit der Rohstoffe bestand das hydrothermal erzeugte Zwischenprodukt aus Katoit, α-C₂SH, Calcit, Portlandit, Tobermorit und röntgenamorphen C-S-H-Phasen [79]. Als optimale Aktivierungstemperatur wurde 800 °C bestimmt. [79, 80]. Das bei dieser Temperatur aktivierte Bindemittel bestand aus α'- und β-C₂S, C₃AS₃, C₁₂A₇ und C₃A [79]. Quantitative Phasenzusammensetzungen wurden für das Zwischen- und Endprodukt nicht angegeben. Die spezifische Oberfläche sinkt mit steigender Brenntemperatur und liegt zwischen 4 und 7 m²/g [78, 84]. Die kumulierte Hydratationswärmeentwicklung nach 40 h betrug etwa 80 J/g [84]. Ob dies auf die Reaktion der Aluminate oder des C₂S zurückzuführen ist, wurde nicht berichtet. Der semiquantitativ bestimmte Hydratationsgrad vom C₂S lag nach 28 Tagen bei ca. 70 %. Über das Erstarrungsverhalten des Systems sind keine Angaben bekannt. Nach Goñi et al. [78] ist eine Abbindeergelung der Aluminate nicht erforderlich, da ausreichend Sulfat in den Aschen vorhanden ist. Für Mörtel mit einem W/Z-Wert von 0,75 werden Festigkeiten von 30 N/mm² nach 28 d [85] angegeben.

Die Gruppe um Goñi und Guerrero erforschten weiterhin die Erzeugung von FABC aus kalkreichen Flugaschen ohne zusätzliche Kalkzugabe [77, 82, 86]. Die Phasenzusammensetzung der Bindemittel ändert sich in Abhängigkeit der Aschenzusammensetzung und der Lösungsphase (Wasser oder NaOH-Lösung).

Hauptbestandteile sind α' - C_2S , C_2AS , CaO , $C_{12}A_7$, Anhydrit, Calcit und Zeolit [78, 86]. Die Bindemittel müssen jedoch mit einem hohen W/Z-Wert von 1,25 und 1,5 verarbeitet werden. Die Festigkeiten sind dementsprechend ausgesprochen gering (max. 6,7 N/mm² nach 28 d). Trotz Fließmittelzugabe und Wärmebehandlung (W/Z = 1,05) erreichten die Bindemittel keine für Portlandzement üblichen Festigkeiten (max. 15 N/mm² nach 28 d). Konkrete Angaben zum Einsparpotenzial an CO_2 und Energie sind derzeit nicht bekannt.

2.3.3.2 β - C_2S aus Hillebrandit

Intensive systematische Untersuchungen zur thermischen Aktivierung von Hillebrandit ($Ca_2(SiO_3)(OH)_2$) und zu den Eigenschaften des daraus entstehenden β - C_2S wurden von Ishida et al. durchgeführt [104-110, 161, 175].

Hillebrandit wurde in einem Laborautoklav mit Röhreinrichtung hergestellt. Rohmaterialien waren Quarz mit einer mittleren Partikelgröße von 8 μm oder Kieselsäure und CaO . Reines Hillebrandit wurde bei 200 °C nach 10 h und bei 250 °C nach 2 h erhalten [104]. Ishida weist darauf hin, dass bei ungenügender Homogenisierung auch Killalait, Xonotlit und C_3SH gebildet werden können [105].

Hillebrandit ist ein Kettensilicat. Die Kristallstruktur wurde von Dai et al. beschrieben [41]. Es zeigt einen nadeligen [187] oder leistenförmigen Habitus [104] mit Ausdehnung in b-Richtung. Die Längen der von Ishida et al. [104] hergestellten Kristalle liegen bei 20–30 μm , die Breiten bei 200–400 nm und die Dicken bei 20–40 nm. Die Dreierketten aus Silicattetraedern sind in b-Richtung orientiert. Die BET-Oberfläche lag bei 6–7 m²/g.

Im Temperaturbereich von 490–665 °C zersetzt sich Hillebrandit und bildet β - C_2S . Dieses β - C_2S bleibt auch beim Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten. Aus der XRD- und ²⁹Si-MAS-NMR-Peakverbreiterung sowie dem DTA-Signal beim Übergang von β - zu α' - C_2S wurden Rückschlüsse auf die Kristallinität abgeleitet. β - C_2S zeigt bei niedrigen Brenntemperaturen eine geringe Kristallinität. Diese steigt dann aber mit der Brenntemperatur an. Untersuchungen mittels Elektronenbeugung (selected area electron diffraction, SAED) zeigten, dass keine amorphe Phase vorhanden ist. Die spezifische Oberfläche bleibt nach der Aktivierung bei 600 °C nahezu unverändert erhalten, sinkt dann mit steigender Brenntemperatur aber deutlich ab.

Auf diese Weise hergestelltes C_2S hat einen hohen Wasseranspruch. Bei der Verwendung eines W/Z-Werts von 0,50 wurde keine verarbeitbare Paste erhalten [107].

Die Hydratationsgeschwindigkeit von β - C_2S aus Hillebrandit ist sehr hoch. Bei einem W/Z-Wert von 0,50 wurde nach 28 d mittels XRD ein vollständiger Umsatz beobachtet. Die Geschwindigkeit nimmt mit steigendem W/Z-Wert (oder Erhöhung der Packungsdichte durch zusammenpressen) noch weiter zu, sodass bei einem W/Z-Wert von 1 schon nach 14 d ein vollständiger Umsatz erreicht wurde [107]. Weiterhin wird die Reaktionsgeschwindigkeit von der Brenntemperatur bestimmt [175]. Steigende Brenntemperaturen führen zu sinkenden spezifischen Oberflächen und Reaktionsgeschwindigkeiten. Okada et al. [161] nehmen an, dass die Hydratationsgeschwindigkeit über die gesamte Hydratationsdauer nur von der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit bestimmt wird. Eine Kontrolle durch Diffusion infolge dichter Hydratschichten erfolgt nur bei β - C_2S mit niedrigeren BET-Oberflächen und höheren Hydratationsgraden.

Das Ca/Si-Verhältnis der C-S-H-Phasen ist ebenfalls abhängig vom W/Z-Wert. Bei W/Z = 0,5 liegt das Ca/Si-Verhältnis bei 1,95–2,00 [107]. Mit steigendem W/Z-Wert (2, 5, 10) wurden Ca/Si-Werte von $1,8 \pm 0,1$ und dementsprechend mehr Portlandit bestimmt [161]. TEM-Untersuchungen mit W/Z=0,5 zeigen, dass die C-S-H-Phasen eine faser-/leistenförmige Morphologie aufweisen, die etwa der Morphologie des Ausgangs- β -C₂S entspricht. SAED-Messungen zeigen ein Beugungsmuster, das für einen relativ hohen Ordnungsgrad des C-S-H spricht.

Okada et al. [161] begründen den Einfluss des W/Z-Werts auf die Hydratationsgeschwindigkeit und auf das Ca/Si-Verhältnis mit der Ausbildung einer außergewöhnlich dünnen Wasserschicht auf der C₂S-Oberfläche. Durch die hohe Oberfläche und die nadelige Morphologie des β -C₂S erfolgt für einen sonst üblichen W/Z-Wert von 0,5 nicht mehr die Füllung aller Räume zwischen den Partikeln. Das Wasser reicht zwar zur vollständigen Hydratation aus, ein Ca- und Si-Ionentransport findet aber nur sehr begrenzt statt. Die Hydratation geschieht daher an Ort und Stelle („in situ“).

Auch zu diesem Bindemitteltyp werden keine Angaben zu Energieverbräuchen und CO₂-Emissionen gemacht.

2.3.3.3 β -C₂S aus C-S-H

Kurdowski et al. [130] und Okada et al. [162] zeigten, dass auch die thermische Aktivierung von hydrothermal hergestellten röntgenamorphen C-S-H-Phasen zur Bildung von β -C₂S führt.

Sie synthetisierten im Autoklav aus Portlandit und Kieselsäure oder amorphem Silica (Ca/Si = 2) ein Zwischenprodukt aus C-S-H-Phasen und Portlandit. Okada et al. schreiben, dass die Umwandlung in β -C₂S graduell verläuft und von der vorherigen Autoklavtemperatur abhängt. Durch TGA-DSC wurde gezeigt, dass ein bei 200 °C hergestelltes Zwischenprodukt ab ca. 660 °C vollständig entwässert ist. Durch ²⁹Si-NMR-Spektroskopie wurde gezeigt, dass die Umwandlung der im C-S-H enthaltenen Q¹- und Q²-Si-Tetraeder etwa bei 300 °C beginnt. Nach der Behandlung bei 800 °C liegen nur noch Q⁰-Tetraeder vor [162].

Die spezifische Oberfläche des β -C₂S hängt auch bei diesem Binder von der Brenntemperatur ab. Kurdowski et al. [130] berichten von sehr großen Oberflächen zwischen 11 und 20 m²/g (Aktivierung bei 800 und 900 °C). Der Wasseranspruch dieser Binder ist hoch. Leimprismen konnten deshalb nur mit einem W/Z-Wert von 1,0 hergestellt werden.

Diese Herstellungsvariante stellt besondere Herausforderungen an die Überwachung des Prozesses, da das Zwischenprodukt nicht zielführend mittels XRD analysiert werden kann. Es wären aufwendigere Verfahren wie beispielsweise NMR-Spektroskopie notwendig. Außerdem wird angenommen, dass röntgenamorphes C-S-H im Autoklav (150–200 °C) thermodynamisch nicht stabil ist. Änderungen der Rohstoffe oder Verunreinigung mit Impfkernen könnten so zu kristallinen C-S-H-Phasen führen.

Zu diesem Bindemitteltyp werden ebenfalls keine Angaben zu Energieverbräuchen und CO₂-Emissionen gemacht.

2.3.3.4 C₂S aus α -C₂SH

Über die hydrothermale Synthese von α -C₂SH wurde mehrfach berichtet [23, 61, 67, 90, 92, 111, 212, 233]. Unter hydrothermalen Bedingungen im Temperaturbereich von 95–200 °C bildet sich relativ schnell α -C₂SH [210]. So berichtet Ishida [111] über die Synthese

von nahezu reinem α -C₂SH nach zwei Stunden bei 200 °C. Rohmaterialien waren dabei Kieselsäure und CaO. Weitere Rohmaterialien können C₂S-Polymorphe, Ca(OH)₂, amorphes SiO₂ und Quarz sein. Impfkern sind für die Synthese sehr förderlich [61].

Die Kristallstruktur von α -C₂SH wurde erstmals 1952 beschrieben [90]. 1993 und 1994 folgten Verfeinerungen des Modells [143, 233]. In dieser Arbeit wird für die Rietveld-Verfeinerungen das Strukturmodell von Marsh [143] verwendet. Demnach ist α -C₂SH orthorhombisch und gehört zur Raumgruppe Pbca. Die Silicattetraeder liegen voneinander isoliert vor (Inselsilicat). Sie sind jeweils an drei Sauerstoffatome und eine OH-Gruppe gebunden.

Untersuchungen über einen möglichen thermodynamischen Stabilitätsbereich von α -C₂SH sind widersprüchlich. Hong [96] weist in einem Phasendiagramm (Satttdampfatosphäre) einen Stabilitätsbereich für Temperaturen über 210 °C aus. Dem widersprechen Untersuchungen [97], die die Umwandlung von α -C₂SH in Hillebrandit oder Dellait bei längerer hydrothermalen Behandlung bei über 180 °C ergaben. Blanc et al. [24] erstellten ein Phasendiagramm (ebenfalls Satttdampfatosphäre) aus thermodynamischen Daten, die mittels Näherungsverfahren abgeschätzt wurden. Das α -C₂SH besitzt darin einen Stabilitätsbereich zwischen 100 und 150 °C. Experimente von Heller [92] zeigten jedoch, dass sich α -C₂SH auch bei 140 °C zersetzt, wenn die Behandlungsdauer länger als 12 Tage beträgt. Es ist daher davon auszugehen, dass, wenn α -C₂SH einen eigenen thermodynamischen Stabilitätsbereich besitzt, dieser bei Temperaturen von unter 140 °C liegt.

Über die thermische Entwässerung von α -C₂SH sind bereits einige Untersuchungen veröffentlicht. Die Zersetzung ist ein komplexer Prozess, bei dem eine oder mehrere verschiedene Phasen entstehen können. Im Folgenden wird eine Zusammenfassung des veröffentlichten Wissensstands gegeben.

Nach dem Brennen bei 500 °C fand Heller mittels Röntgenbeugung [90] ausschließlich γ -C₂S als Zersetzungsprodukt. Später berichtet er [91], dass ab 600 °C β -C₂S und manchmal γ -C₂S entstehen. Butt [32] fand nach dem Brennen bei 400–450 °C eine Zwischenphase, die nicht näher beschrieben wurde. Ab 500 °C wurde diese zu γ -C₂S umgewandelt.

Jernejic et al. [118] synthetisierten unterschiedliche α -C₂SH-Proben aus verschiedenen Rohstoffen. Die Untersuchungen mit TGA/DSC und Hochtemperatur-XRD zeigten, dass die Proben ein unterschiedliches Dehydratationsverhalten besitzen. Aus der Hochtemperatur-XRD ging hervor, dass γ -C₂S unmittelbar aus α -C₂SH entsteht und damit nicht durch den Zerfall von zuvor möglicherweise gebildetem β -C₂S. Die Röntgendiffraktogramme zeigten zusätzlich bei einigen Proben schwache Reflexe, die keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnten. Aus den angegebenen Daten ist nicht ersichtlich, ob es sich dabei um x-C₂S (siehe unten) handelt.

Ishida [111] untersuchte α -C₂SH sowie die Zersetzungsprodukte durch TGA/DSC, XRD, Hochtemperatur-XRD, Elektronenmikroskopie, BET-Methode und ²⁹Si-NMR.

Die Hochtemperatur-XRD-Messungen (in situ) wurden bei 390–493 und 920–960 °C durchgeführt und zeigten eine bis dahin unbekannte ?-C₂S Phase (im Folgenden wird diese Phase als x-C₂S bezeichnet) sowie geringe Anteile γ -C₂S. Die Ex-situ-XRD zeigte, dass x-C₂S auch nach dem Abkühlen erhalten bleibt.

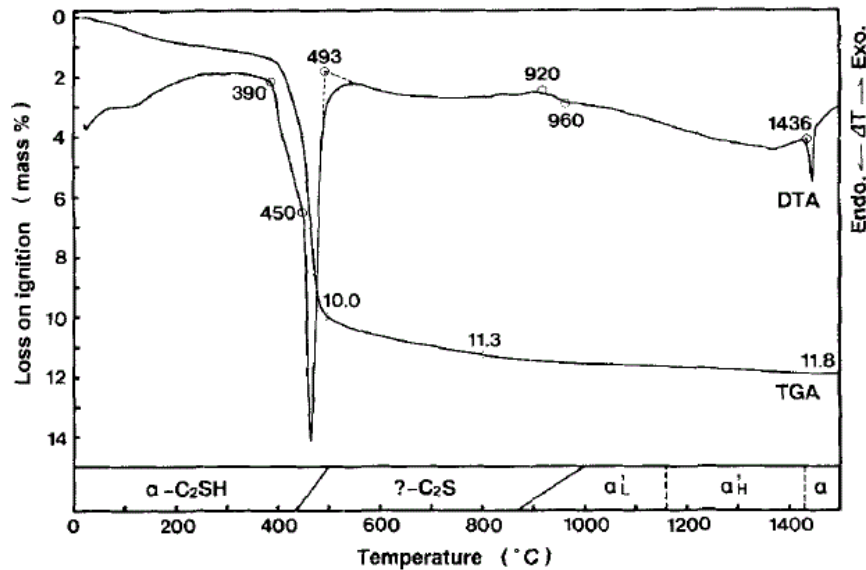


Abbildung 6: Thermoanalyse von α -C₂SH [111]

Die Thermoanalyse (siehe Abbildung 6) zeigt einen starken Masseverlust (ca. 8 %) zwischen 390 und 493 °C. Oberhalb von 500 °C schließt sich ein leichter gradueller Masseverlust an [111]. Nach thermischer Behandlung von α -C₂SH bei 430 °C zeigte das ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum nur ein schwaches, breites Q⁰-Signal, was auf eine ungeordnete Struktur hindeutet.

Nach der Behandlung bei 580 °C wurden im ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum zwei scharfe Maxima bei -72,0 und -74,4 ppm entdeckt. Die geringen Halbwertsbreiten werden als Hinweis für eine hohe Ordnung im Kristall gedeutet. Das Kreuz-Polarisations-Spektrum (²⁹Si-MAS/CP-NMR) ergab ein Maximum bei -72,4 ppm. Daher wird vermutet, dass die Probe sowohl protonierte als auch unprotonierte Silicattetraeder enthält.

Die BET-Oberfläche des α -C₂SH beträgt zunächst etwa 12 m²/g. Mit steigender Brenntemperatur verändert sich die Oberfläche. Zwischen 600 und 1200 °C findet ein starker Abfall von ca. 13 auf 2 m²/g statt.

Untersuchungen mittels Elektronenmikroskopie zeigen, dass α -C₂SH einen tafeligen Habitus hat. Bis zu Brenntemperaturen von 780 °C konnte keine Veränderung der Morphologie beobachtet werden. Höhere Temperaturen führen zu Versinterungen.

Die Kristallstruktur von x-C₂S wurde später [147, 232] mittels Beugung von Röntgen- und Elektronen- sowie Synchrotronstrahlung untersucht. Es wird erstmals die Bezeichnung x-C₂S eingeführt, die auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wird. Das x-C₂S ist monoklin und gehört der Raumgruppe P2₁/c an. Eine vollständige Aufklärung der Struktur wurde schließlich 2002 veröffentlicht [217].

Weitere Untersuchungen zur thermischen Zersetzung von α -C₂SH wurden in jüngster Zeit durchgeführt [66-68]. Auch sie beobachteten die Bildung von x-C₂S. Zusätzlich wurde in einigen Proben die Bildung von Dellait (Ca₆[Si₂O₇][SiO₄](OH)₂) festgestellt.

Dellait ist ein Calciumsilicat-Hydrat mit SiO₄-Inseln und Si₂O₇-Gruppen. Es ist nach Della M. Roy benannt. Sie synthetisierte diese Phase [171] bei 350–800 °C und nannte sie zunächst „Phase Y C₆S₃H“. Dellait ist bei diesen Temperaturen vermutlich auch thermodynamisch stabil [210]. Weitere Bezeichnungen von vermutlich identischen synthetischen Mineralen

sind [213]: $C_6S_3H_2$ [56], C_2SH-D [25] und $C_2SH_{0,5}$ [61, 112]. TGA/DTA-Untersuchungen zeigen, dass Dellait bei etwa 650 °C dehydriert [43], dieser Vorgang ist endotherm. Nach Abkühlen bildet sich $\beta-C_2S$ [43].

Zur genaueren Untersuchung der Bildung von Dellait bei der thermischen Behandlung von $\alpha-C_2SH$ wurde ein $\alpha-C_2SH$ -Einkristall (Größe: 20 x 25 x 3 μm , zugehörig den Kristallrichtungen a, b, c) mittels IR-Mikrospektroskopie mit Synchrotron-IR-Strahlung untersucht [68]. Nach einer Behandlung bei 310–400 °C wurde die Entstehung von Dellait vornehmlich im Kern des Kristalls gemessen. $\alpha-C_2SH$ blieb vorrangig am Rand erhalten. Nach der Behandlung bei 400 °C koexistieren $x-C_2S$ und Dellait, wobei $x-C_2S$ hauptsächlich am Rand zu finden war. Als mögliche Faktoren, die den strukturellen Ablauf der Entwässerungsrouten bestimmen, werden die Wachstumskinetik und Kristallgröße von $\alpha-C_2SH$ sowie die Heizrate genannt [68].

Zur Hydratation der in diesem Kapitel beschriebenen Materialien ist sehr wenig bekannt. Ishida [111] zeigte, dass $x-C_2S$ innerhalb eines Tages vollständig hydratisieren kann ($W/Z=1$; 25 °C). Dieses Ergebnis deutet an, dass $x-C_2S$ die höchste Reaktivität aller bekannten C_2S -Varianten besitzen könnte.

Auch zu diesem Bindemitteltyp sind keine Angaben zu Energieverbräuchen und CO_2 -Emissionen bekannt. Da die Aktivierungstemperatur niedriger ist als bei den zuvor vorgestellten Herstellungsmethoden (Kapitel 2.3.3.1–2.3.3.3), sind im Vergleich zu diesen ein niedrigerer Energieverbrauch und entsprechend geringere CO_2 -Emissionen zu erwarten.

2.3.4 Celitement

Celitement ist eine Familie neuartiger Bindemittel variabler Zusammensetzung auf C-S-H-Basis. Die Entwicklung erfolgte am Karlsruher Institut für Technologie in Kooperation mit Schwenk Zement KG.

Celitement wird in einem zweistufigen Prozess hergestellt. Zunächst werden in einem Autoklav aus geeigneten Rohmaterialien C-S-H-Phasen gezüchtet (z. B. $\alpha-C_2SH$). In einem zweiten Schritt werden diese gemeinsam mit einem Silicatträger (z. B. Quarz oder Hüttensand) durch energieintensives Mahlen mechanochemisch aktiviert [206].

Das Herstellungs-konzept befindet sich derzeit im „Upscaling“-Prozess. Seit 2011 ist ein Pilot-Autoklav mit einer Kapazität von 100 kg/Tag in Betrieb. 2013 wurde das zugehörige Aktivierungssystem fertiggestellt. Für 2018 ist eine Industrieanlage mit einer jährlichen Produktion von 50.000 t geplant [205].

Celitement ist durch eine Gruppe von Patenten geschützt [19-22].

Der hydrothermale Prozessschritt ist mit dem zuvor genannten Hydrothermal-Prozeduren (Kapitel 2.3.3.1–2.3.3.3) vergleichbar. Als möglicher Temperaturbereich wird 150–210 °C [206] angegeben. Die typische Synthesedauer beträgt 6 h [203, 205]. Die im Celitement-Prozess verwendeten Rohstoffe sind Quarz und $Ca(OH)_2$ [65, 203, 205] im molaren Verhältnis 1:2. Als weitere potenzielle Rohstoffe werden z. B. Feldspäte, Tone, Gläser, „hot meal“¹ und Branntkalk (CaO) genannt [206]. Die Nutzung von $Ca(OH)_2$ ist energetisch nachteilig, da die Enthalpie des Kalklöschens nicht genutzt werden kann.

Stemmerman et al. [205] untersuchten auch die Herstellung eines belithaltigen Vorprodukts als Rohstoff zur Autoklavsynthese. Durch eine Kombination aus

¹ Zwischenstufe bei der Portlandzementklinker-Herstellung

Mineralisatoren und erhöhtem CO_2 -Partialdruck entstehen Eutektika, die schon bei Temperaturen von $< 1000\text{ }^\circ\text{C}$ zur Bildung von Schmelzen führen. Dadurch erfolgt die C_2S -Bildung besonders schnell. Als Vorteile dieses Konzepts werden die hohe Homogenität des Belits und der schnellere Umsatz zu $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ genannt. Weiterhin sind Sekundärrohstoffe verwendbar, die ansonsten nicht für den Autoklavprozess geeignet wären. Die angegebene Ausbeute an $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ liegt jedoch nur bei max. 53 %.

In den Veröffentlichungen werden als Zielphase der Hydrothermalsynthese $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ oder kalkärmeres $\text{C}_{1,25}\text{SH}$ angegeben [64, 65, 202-204, 206]. Das Patent [19] nennt weiterhin $\text{Ca}_{1,5}\text{SiO}_3(\text{OH})\cdot 0,5$, Poldervaarit ($\text{Ca}_{1,5}\text{SiO}_3(\text{OH})\cdot 0,5\text{CaF}$), Na(CaSiO_3)(OH), Afwillit ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_3\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Bulfonteinit ($\text{Ca}_3(\text{SiO}_3(\text{OH}))_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}\cdot \text{CaF}_2$), Mozartit ($\text{MnCaO}(\text{SiO}_3(\text{OH}))$), Rosenhahnit ($\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2]$) und Suolunit ($\text{Ca}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2]\cdot \text{H}_2\text{O}$) als geeignete Zwischenprodukte.

Die mechanochemische Aktivierung erfolgt durch gemeinsames Vermahlen mit Quarz oder Hüttensand im Verhältnis 1:1 in einer Mühle [202, 203, 206]. Im Labormaßstab wurden dazu Scheibenschwingmühlen [19] oder Planetenkugelmühlen [203] verwendet. Welche Mühlentypen für Industrieprozesse geeignet sind, ist nicht veröffentlicht.

Durch die Mahlung wird das hydrothermale Zwischenprodukt in ein aktives amorphes Calciumhydrosilicat-Hydrat (CHSH) umgewandelt. Dieses enthält 6–8 % Wasser in Form von Ca-OH, Si-OH und H_2O [63]. Die reaktiven, stark ungeordneten Bruchstücke lagern sich unter Teilkondensation an die silicatische Oberfläche der zweiten Komponente (z. B. Quarz) an [203].

Abbildung 7 zeigt die Variabilität des Ca/Si-Verhältnisses von Celitement. Dies ergibt sich aus der Art des hydrothermalen Zwischenprodukts (z. B. α -C₂SH oder C_{1,25}SH) und der Art der silicatischen Komponente (z. B. Quarz oder Hüttensand). Die angegebene Zusammensetzung schließt auch die inerten Komponenten wie Quarz mit ein. Das Ca/Si-Verhältnis des reaktiven Binderanteils kann daher deutlich höher ausfallen als in Abbildung 7 angegeben.

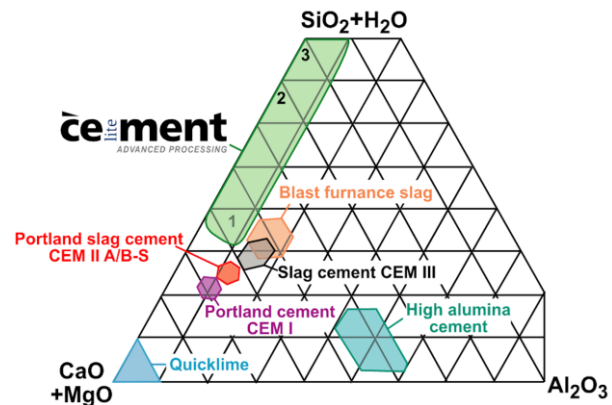


Abbildung 7: Zusammensetzung von Celitement® nach [202]

Es wird angegeben, dass Celitement die gleiche Menge C-S-H-Phasen bilden kann wie Portlandzement. Daher wird Celitement auch die gleiche Leistungsfähigkeit zugeschrieben. Dabei wird allerdings vernachlässigt, dass Hydratphasen im Portlandzement (AFm, AFt etc.) durch Bindung von Wasser die Dichtigkeit der Matrix erhöhen und damit auch zur Festigkeit und Leistungsfähigkeit beitragen.

Die Entwickler geben weiterhin an, dass Celitement im Misch-, Erstarrungs- und Erhärtungsverhalten den OPC-basierten Zementen ähnelt [203]. Bei der Aushärtung bilden sich ausschließlich C-S-H-Phasen [148]. Es wird angegeben, dass die Hydratationswärmeentwicklung generell geringer ist als bei Portlandzement [203]. Die Festigkeitsentwicklung erfolgt sehr schnell. Für Celitement aus α -C₂SH und Hüttensand wird nach 2 Tagen bereits eine Festigkeit von 34 N/mm² angegeben [65]. Nach 28 d wird von Festigkeiten im Bereich 61–80 N/mm² [65, 202] berichtet. Für kalkarme Celitement-Typen (Bereich 2 und 3 in Abbildung 7) sind keine Werte bekannt.

Es werden keine Angaben zum chemischen Wasseranspruch dieser Bindemittel gemacht. Da Celitement bereits Wasser enthält und große Anteile inerten Materials (z. B. 50 % Quarz) vorhanden sein können, ist davon auszugehen, dass der chemische Wasseranspruch einiger Celitement-Typen sehr gering ist. Es wird vermutet, dass der physikalische Wasseranspruch für die Erzeugung verarbeitbarer Mörtel bzw. Pasten im ähnlichen Bereich liegt wie bei Portlandzement. Unter dieser Annahme ergibt sich eine größere Lücke zwischen chemischem und physikalischem Wasseranspruch als bei gewöhnlichen Zementen. Es ist daher zu erwarten, dass Celitement grundsätzlich mit Fließmitteln verarbeitet werden muss.

Jüngst wurden mögliche Modifikationen im Celitement-Prozess beschrieben. Garbev et al. stellen 2014 [63] ein Verfahren vor, bei dem nach der mechanochemischen Aktivierung von α -C₂SH und Quarz ein zusätzlicher thermischer Prozess für 6 h bei 360–420 °C erfolgt. TGA-Untersuchungen zeigen, dass die Entwässerung durch die vorherige Mahlung bereits ab etwa 100 °C beginnt (die Entwässerung von ungemahlenem α -C₂SH beginnt ab etwa 350 °C). Das neue Verfahren senkt den Wassergehalt auf etwa 2,5 %. Das neu gebildete Binder-Material wird als „Calcium-Oxide-Hydroxide-Silicate“ C-CH-S bezeichnet. Das hydrothermale Zwischenprodukt ist vollständig röntgenamorph.

Durch Brennen bei Temperaturen ab 440 °C kristallisieren, je nach verwendeter Mühle, x-, γ - oder α' -C₂S aus. Die Ursache hierfür wird in den unterschiedlichen strukturellen

Eigenschaften der amorphen Phase infolge unterschiedlicher Mahlbeanspruchung gesehen [63].

Das resultierende Material ist sehr reaktiv. Es wurde eine maximale Hydratationswärme von 150 J/g (nach 70 h) durch Aktivierung bei 420 °C erreicht. Bezieht man dies auf das ursprünglich eingesetzte α -C₂SH, wurden 300 J/g _{α -C₂SH} Wärme freigesetzt.

Zur Dauerhaftigkeit von Celitement sind noch keine Versuchsergebnisse veröffentlicht. Es wird berichtet, dass Celitement zwar kein Portlandit bildet [65, 148], die geringe Kapillarporosität der Cabonatisierung jedoch entgegenwirkt [206]. Die Stahlbewehrung in einem Celitement-Beton soll somit auch ohne Ca(OH)₂ dauerhaft vor Korrosion geschützt sein [206]. Im Schwindverhalten und bei den Frost/Tau-Wechsel-Beanspruchungen sollen keine Unterschiede zu genormten Zementen auftreten [206].

2010 wurden Schätzungen zum Energiebedarf und zu CO₂-Emissionen veröffentlicht [206].

Für kalkreichen Celitement (aus 50 % α -C₂SH und 50 % Quarz hergestellt) werden ein Primärenergiebedarf von 3150 kJ/kg und ein CO₂-Ausstoß von 483 kg/t angegeben.

Der abgeschätzte thermische Energiebedarf setzt sich aus der Bildungsenthalpie von 2CaO·SiO₂·H₂O und den Literaturdaten [3, 128] für Trocknung, Kalksteinentsäuerung und Betrieb des Autoklavs zusammen. Daraus wird ein thermischer Wirkungsgrad für die α -C₂SH-Synthese von ca. 50 % berechnet.

Für den elektrischen Energiebedarf wird angenommen, dass die Energie für die Mahlung der Rohstoffe und zur Anlagensteuerung etwa den Werten der Zementherstellung entspricht. Für die Reaktivmahlung wird geschätzt, dass der 3-fache Energiebedarf besteht wie bei der Zementmahlung.

Für kalkarmen Celitement (20 % CaO) wird der Primärenergiebedarf sogar mit nur 2170 kJ/kg angegeben. Die Mahlergie soll in diesem Fall der Energie für die Zementmahlung entsprechen.

2.3.5 Bewertung der vorgestellten alternativen Bindemittelkonzepte und Auswahl einer Vorzugsvariante zur näheren Untersuchung

Um ein Bindemittel zur näheren experimentellen Untersuchung auszuwählen, werden die wichtigsten Eigenschaften der vorgestellten Konzepte in Tabelle 3 verglichen. Zusätzlich werden in Abbildung 8 die Phasenbestände der hydratisierten Binder graphisch dargestellt. Entsprechende Reaktionsgleichungen und Annahmen zu Klinkerzusammensetzungen und Hydratationsprodukten sind in Anhang I aufgeführt. Für die Berechnung wurden Hydratationsgrade von 100 % angenommen. Die praktisch häufig unvollständig auftretende Reaktion insbesondere der C₂S-Komponenten in Belit-Sulfoaluminat-Zement bleibt dabei folglich unberücksichtigt. Bei den Mehrphasenbindern wurde die Hydratzusammensetzung durch Minimierung der freien Bildungsenthalpie der Hydratationsprodukte erhalten. Die in der Berechnung berücksichtigten Hydratphasen sind ebenfalls in Anhang I gelistet.

Ausgehend von der (Klinker-) Zusammensetzung wurden für ausgewählte Phasen bzw. Binder die rohstoffbedingten CO₂-Emissionen berechnet (Abbildung 9). Bei den sulfathaltigen Phasen wurde unterschieden, ob das Calciumsulfat aus natürlichen Lagerstätten stammt und somit keine rohstoffbedingten Emissionen verursacht oder ob es beispielsweise aus der Rauchgasentschwefelung stammt, bei der je mol CaSO₄ auch ein mol CO₂ frei wird.

Um die These der maßgeblich durch C-S-H-Phasen bestimmten Leistungsfähigkeit mit in die Bewertung einfließen zu lassen, wurden in Abbildung 9 zusätzlich die rohstoffbedingten CO₂-Emissionen je t C-S-H berechnet (Hydratationsgrad ebenfalls 100 %).

Tabelle 3: Vergleich von alternativen Bindemitteln

| | Aktiver Belitzement | Belit-Sulfoaluminat-Zement | Flugasche-Belitzement | β -C ₂ S aus Hillebrandit | β -C ₂ S aus C-S-H | x-C ₂ S aus α -C ₂ SH | Celitement® (α -C ₂ SH +50 % Quarz) |
|-----------------------------|---|--|---|--|-------------------------------------|--|--|
| CO ₂ -Einsparung | 10–14 % | 25–30 % | ? | ? | ? | ? | 50 % |
| Herstellungstemperatur | 1150–1350 °C | 1250–1300 °C | 500–900 °C | > 600 °C | > 660 °C | > 500 °C | mechanochemische Aktivierung |
| Hydraulisch aktive Phasen | α -, α' -, β -C ₂ S, C ₃ S, C ₃ A, C ₄ AF | α' -, β -C ₂ S, C ₄ A ₃ \bar{S} , C ₅ S ₂ \bar{S} , C ₄ AF, | α' -, β -C ₂ S, C ₁₂ A ₇ , C ₃ AS ₃ , C ₂ AS, C ₃ A | α' - und β -C ₂ S | β -C ₂ S | x-C ₂ S | Calciumhydrosilicat-Hydrat CHSH, Calcium-Oxide-Hydroxide-Silicate C-CH-S |
| Hydratationsprodukte | C-S-H, AFm, AFt, CH | Strätlingit, AFm, AFt, C-S-H, (CH) | C-S-H, Aluminatphasen, CH | C-S-H, CH | C-S-H, CH | C-S-H, CH | C-S-H |
| Festigkeit | ++ | ++ | - | nicht bekannt | | | ++ |
| Dauerhaftigkeit | ++ | +? | nicht bekannt | | | | +? |
| Verarbeitbarkeit | +? | +? | --? | --? | --? | -? | + |
| Mahlbarkeit | - | ++ | Unbekannt, prozessbedingt evtl. gar nicht erforderlich | | | | nicht vergleichbar |
| Besonderheit | sehr schnelle Klinkerkühlung, energieintensive Mahlung | für die Steuerung der Erhärtung ggf. Verzögerer notwendig, geringe C ₂ S-Reaktivität, bestehende Drehrohröfen nutzbar | mehrstufiger Prozess, Teilprozesse aus anderen Industriezweigen bekannt (z.B. Kalksandsteinindustrie, Calciumsulfat- α -Halbhydrat-Herstellung, Calcinierung von Gips) | | | | vermutlich sehr hohe Mahlenergie erforderlich, erhöhter technischer Entwicklungsaufwand für mechanochemische Aktivierung |

Legende: ++ sehr gut, + gut, - schlecht, -- sehr schlecht, ? Angabe basiert auf Vermutungen

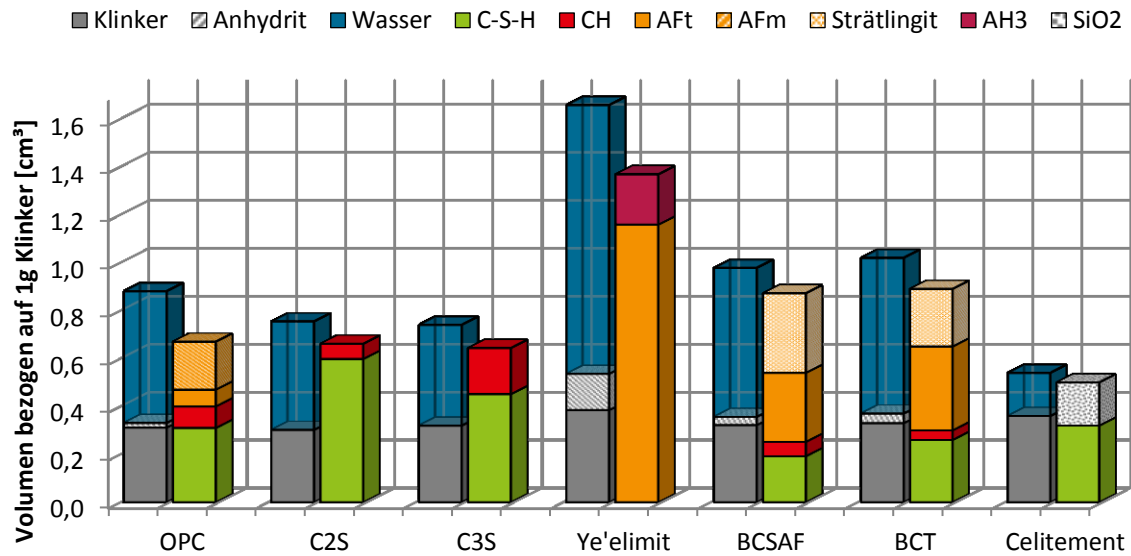


Abbildung 8: Hydratphasenvolumen von jeweils 1 g Portlandzement (OPC), C₂S, C₃S, Ye'elimit, BCSAF- und BCT-Zementen. Hydratationsgrad jeweils 100 %.

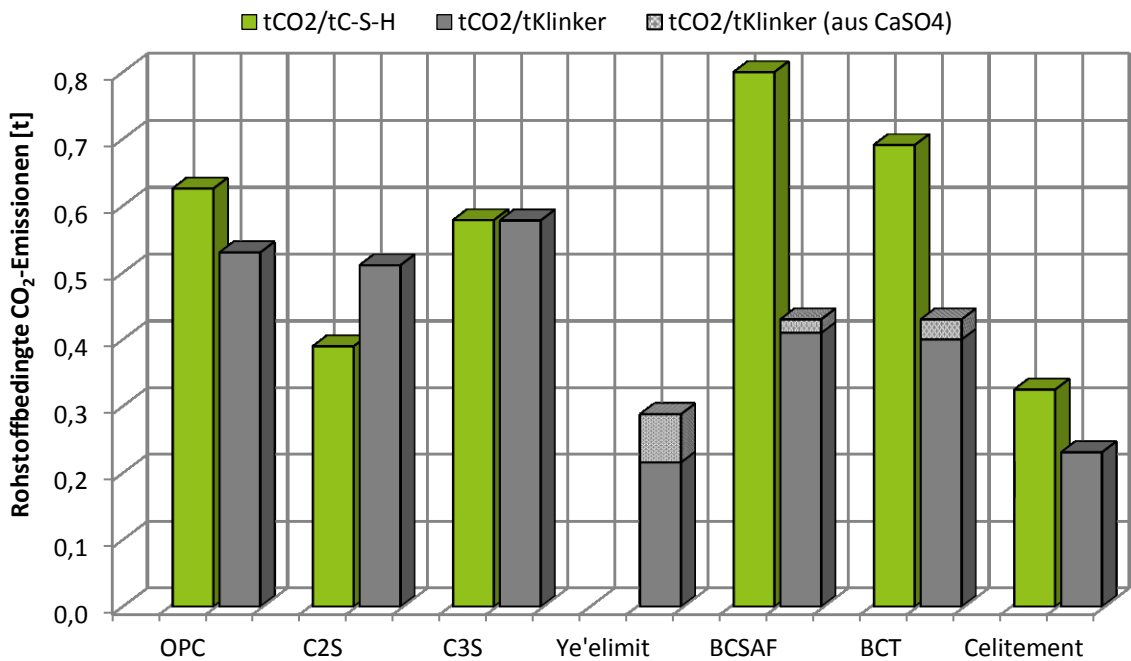


Abbildung 9: Rohstoffbedingte CO₂-Emissionen von OPC, C₂S, C₃S, Ye'elimit, BCSAF- und BCT-Zementen je t Klinker und je t C-S-H, die gebildet werden kann.

Der Vergleich der rohstoffbedingten CO₂-Emissionen je Tonne „Klinker“ zeigt, dass ye'elimit-haltige Bindemittel (BCSAF und BCT) und Celitement das größte Einsparpotenzial haben. Ausgehend von der These, dass die Leistungsfähigkeit maßgeblich durch die C-S-H-Phasen bestimmt wird, weisen jedoch auch reine C₂S-Binder ein hohes Einsparpotenzial auf und erreichen annähernd das Niveau von Celitement.

Betrachtet man die Prozesstemperaturen, ist durch C_2S -Binder, die durch thermische Aktivierung eines hydrothermalen Zwischenprodukts entstehen, sowie durch Celitement das größte Einsparpotenzial zu erwarten. Die thermisch aktivierten Produkte haben zudem den Vorteil, dass sie prozessbedingt bereits sehr fein sind. Das sollte den Mahlaufwand des calcinierten Produkts reduzieren oder möglicherweise ganz verzichtbar machen.

In Zusammenarbeit mit dem Heidelberg Technology Center (HTC) wurde daher die Herstellung von $x-C_2S$ aus $\alpha-C_2SH$ als aussichtsreiche Variante ausgewählt. Die zu erwartenden Herstellungstemperaturen sind mit $500\text{ }^\circ\text{C}$ sehr gering. Durch das außergewöhnlich hohe Reaktionsvermögen von $x-C_2S$ sollte das berechnete Potenzial zur Bildung von C-S-H im Gegensatz zu Belit-Sulfoaluminat-Zementen voll ausgeschöpft werden können.

Gegenüber Celitement wird die Bildung von Portlandit als großer Vorteil erachtet. Durch das Portlandit wird eine dauerhaftere Passivierung von Bewehrungsstahl erwartet. Weiterhin erscheint eine thermische Aktivierung technisch deutlich einfacher möglich zu sein als eine mechanochemische Aktivierung. Für die thermische Aktivierung könnten technische Anlagen aus anderen Industriezweigen wie beispielsweise der Calcinierung von Gips oder Ton geeignet sein. Für die mechanochemische Aktivierung ist mit erhöhtem Entwicklungsaufwand für die entsprechenden Aggregate zu rechnen. Deshalb ist derzeit auch keine sichere Prognose über die tatsächlichen Energieverbräuche für diese Technologie möglich.

Ungewiss sind die Verarbeitungseigenschaften von thermisch aktiviertem $\alpha-C_2SH$. Die plattige Morphologie der Partikel könnte den physikalischen Wasseranspruch negativ beeinflussen.

3 Methoden

3.1 Hydrothermalsynthese

Die Synthese von α -C₂SH fand in Hochdruckreaktoren (Autoklaven) statt. Für diese Arbeit wurden 3 verschiedene Autoklave verwendet. Für die meisten Versuche kam ein temperaturgesteuerter Edelstahlautoklav mit Rührwerk und 700 ml Volumen zum Einsatz (BR 700, Berghof GmbH, Abbildung 10). Pro Tag war eine Synthesemenge von 60 g möglich.

Um größere Synthesemengen zu erzeugen, wurde weiterhin ein Autoklav ohne Röhreinrichtung mit einem Volumen von 7,8 l verwendet (Hochdruckautoklav für Mörtelprismen 25 bar, Testing Blum und Feuerherd GmbH, Abbildung 11). Dieser Autoklav wird über den Druck gesteuert. Der Zusammenhang zwischen Sättigungsdampfdruck und Temperatur ist im Anhang in Abbildung A 1 graphisch dargestellt (200 °C entsprechen etwa 15 Bar). Die Synthese erfolgte in einem Edelstahlbehälter mit lose aufliegendem Deckel, der im Autoklav im Wasserbad positioniert wurde (siehe Abbildung 11). Mit dieser Anordnung konnten Synthesemengen von 300 g pro Tag hergestellt werden.

Um ausreichend Binder für Festigkeitsuntersuchungen zu produzieren, wurde α -C₂SH vom HeidelbergCement Technology Center bezogen. Die Herstellung dieses Materials erfolgte in einem Reaktor mit 2 l Volumen (BR 2000, Berghof GmbH) und Rührwerk.



Abbildung 10: Autoklav BR 700 mit Rührfunktion.

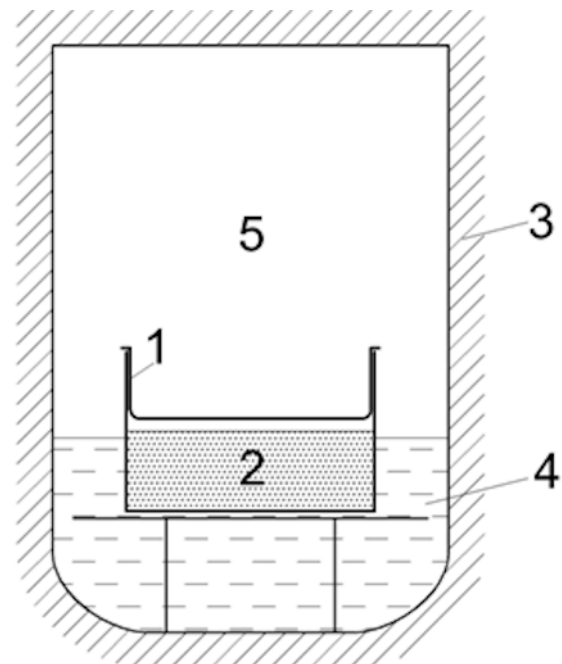


Abbildung 11: Statischer Autoklav.
1) Edelstahlpotf mit Deckel, 2) Synthesematerial, 3) Autoklavwandung, 4) Wasserbad, 5) Autoklavatmosphäre.

3.2 Thermische Aktivierung

Die thermische Aktivierung der unterschiedlichen α -C₂SH-haltigen Vorprodukte wurde in einem Muffelofen (Linn, Deutschland) durchgeführt.

Um eine korrekte Steuerung des Ofens zu überprüfen, wurde zu Beginn der Untersuchungen eine Reihe von Temperaturmessungen mit Thermoelementen durchgeführt (siehe dazu Anhang III.II). Es wurde eine Programmierung entwickelt, die ein Übersteuern der Ofentemperatur bei schnellem Aufheizen verhindert. Die gemessenen Ofentemperaturen lagen im Mittel etwa 5 °C über der Ofeneinstellung. Die Temperatur oszilliert außerdem um etwa 5 °C.

Prinzipiell erfolgten die Brennversuche immer im vortemperierten Muffelofen. Wenn nicht anders angegeben, wurde die Probe in einen Probenbehälter gegeben und für eine Stunde behandelt. Die Abkühlung erfolgte durch Herausnehmen aus dem Ofen und Lagerung bei Raumtemperatur. Waren für die anschließenden Untersuchungen größere Probenmengen notwendig, erfolgten mehrere Brennvorgänge unter den gleichen Bedingungen. Die resultierenden Materialien wurden homogenisiert.

3.3 Mahlung

Als Mahlaggregate kamen eine Scheibenschwingmühle (Retsch, Deutschland) mit Zirkonoxid-Mahlkörper und eine Planetenkugelmühle (Fritsch Pulverisette 5, Deutschland) mit 5-mm-Stahlkugeln zum Einsatz.

3.4 Röntgen-Phasenanalyse

Die Messungen der Röntgendiffraktogramme erfolgten an einem Siemens-Diffraktometer D5000 mit Bragg-Brentano-Geometrie und einem energiedispersiven Sol-X-Detektor. Die Röntgenstrahlung wurde mit einer Kupferanode unter einer Beschleunigungsspannung von 40 kV und 40 mA erzeugt. Die Schrittweite wurde auf 0.02° festgelegt. Der Standard-Winkelbereich lag bei 12 bis 90°. Wenn Reflexe im niedrigeren Winkelbereich erwartet wurden, wurde der Messbereich bis 4° erweitert. Die Zählzeit betrug 6 s. Es wurden Sollerblenden mit einem Winkel von 2,5° eingesetzt. Der Detektorspalt betrug 0,2 mm. Die Divergenzbreite war variabel, um eine bestrahlte Probenlänge von 20 mm zu gewährleisten. Für die quantitative Auswertung der Röntgendiffraktogramme mittels Rietveld-Verfeinerung wurde das Programm AutoQuan (Version 2.7.0.0, Agfa NDT Pantak Seifert GmbH & Co. KG, Deutschland) verwendet.

Um auch röntgenamorphe Gehalte quantifizieren zu können, wurde ein externer Standard verwendet. Vorteile eines externen gegenüber einem internen Standard sind eine deutlich schnellere Probenvorbereitung und höhere Intensitäten der Reflexe, da keine Verdünnung der Probe stattfindet. Dies ermöglicht vor allem die genauere Bestimmung bei geringen Phasengehalten. Ein weiterer Nachteil der Methode des internen Standards ist, dass bei geringen röntgenamorphen Anteilen die Quantifizierung stark fehlerbehaftet ist [231]. Zur ausreichenden Begrenzung des Fehlers sind mindestens 50 % Standardzugabe erforderlich [231].

Die Methode des externen Standards wurde ursprünglich von O'Connor entwickelt [160] und findet in neuester Zeit zunehmend Anwendung in der Zementforschung (siehe z. B. [93, 113-115]). Mit Formel (2) lässt sich der absolute Gehalt der Phase j in [Masse-%] berechnen [115]. Die Software Autoquan liefert als Ergebnis anstatt des üblichen Skalierfaktors das „Gewicht“ der Phase. Dieser Wert entspricht bereits dem Produkt

$s_j \cdot \rho_j \cdot V_j^2$, das in Formel (2) eingeht. Diese vereinfacht sich damit zu (3). Sind die absoluten Gehalte aller kristallinen Bestandteile einer Probe bestimmt, ergibt sich der röntgenamorphe Anteil als Differenz der Summe aller dieser Bestandteile zu 100 %.

$$C_j = \frac{s_j \cdot \rho_j \cdot V_j^2 \cdot mac_{Probe}}{G} \quad (2)$$

$$C_j = \frac{"Gewicht" \cdot mac_{Probe}}{G} \quad (3)$$

$$G = \frac{s_{Zin} \cdot \rho_{Zin} \cdot V_{Zin}^2 \cdot mac_{Zin}}{C_{Zin}} \quad (4)$$

| | |
|---------------|---|
| C_j | Absoluter Gehalt der Phase j [%] |
| S_j | Skalierfaktor der Phase j, aus der Rietveld-Verfeinerung |
| ρ_j | Dichte der Phase j |
| V_j^2 | Volumen der Einheitszelle der Phase j |
| mac_{Probe} | Massenabsorptionskoeffizient der Probe |
| mac_{Zin} | Massenabsorptionskoeffizient von Zinkit (48,674 cm ² /g) |
| G | Kalibrierfaktor |

Der benötigte Kalibrierwert G wird mit Formel (4) berechnet. Als externer Standard wurde Zinkit eingesetzt. Es wurde angenommen, dass der verwendete Zinkit-Standard zu 100 % kristallin ist. Da sich der G-Wert über die Zeit ändert [114], wurde der maximale zeitliche Abstand der Messungen von Probe und externen Standards auf maximal 2 Tage begrenzt.

Die Massenabsorptionskoeffizienten (mac) der Proben wurden mithilfe der Daten vom NIST [98] aus der chemischen Zusammensetzung berechnet. Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Proben ergibt sich prinzipiell aus Ca₂SiO₄ (93,83 cm²/g) und den spezifischen H₂O- und Carbonat-Gehalten. Da die mac-Werte von H₂O (10,2 cm²/g) und CO₂ (9,6 cm²/g) sehr ähnlich sind, wurden beide Anteile zusammengefasst und mit einem mittleren mac-Wert von 10 cm²/g berücksichtigt. Diese Näherung ermöglichte die Bestimmung des H₂O + CO₂-Anteils aus dem Gesamtmasseverlust (GV) der TGA-Analyse. Aufgrund der sehr großen Probenanzahl und der begrenzten Messzeiten an der simultanen TGA/DSC wurden für einige Proben die Gesamtmasseverluste aus dem Vergleich zu ähnlichen Proben abgeschätzt. Die entstehende Unsicherheit ist sehr gering (maximal ca. 2 %). Sie wird für jede Probe berechnet und zur angenommenen Unsicherheit der Rietveld-Verfeinerung von 1 % addiert. Der angenommene GV und dessen Schwankungsbreite werden für jede Probe im Anhang angegeben.

Die angewendete Rietveld-Verfeinerungsstrategie ist restriktiv. Die Atomparameter der Strukturen (Atomlagen, Debye-Waller-Faktoren, Besetzungswahrscheinlichkeit) werden grundsätzlich nicht verfeinert. Der Schwankungsbereich der Gitterparameter wird auf ± 1 % begrenzt.

Vorzugsorientierungen werden im ersten Schritt nicht berücksichtigt. In wenigen Fällen, in denen sich die Notwendigkeit ergab, wurden Vorzugsorientierungen in einem weiteren Berechnungsschritt mithilfe von „spherical harmonics“-Funktionen des maximal 4. Grades berechnet.

Peak-Verbreiterungen werden durch Kristallitgröße und Mikrospannung angepasst.

Der mit dieser Methode berechnete röntgenamorphe Gehalt bezieht sich auf die verwendete Röntgenmethode einschließlich der gewählten Verfeinerungsparameter (Untergrund, Peak-Verbreiterung).

Die Ergebnisse (R_{wp} , R_{exp} , Gitterparameter, Kristallitgrößen, Mikrospannungen und Phasengehalte) sowie die Eingangsparameter (G-Wert, mac , ggf. abgeschätzter GV) sind im Anhang II.I und III.III gelistet.

Eine Aufstellung der in dieser Arbeit berücksichtigten Kristallstrukturen findet sich in Tabelle 4.

Tabelle 4: Verwendete Kristallstrukturen

| Phase | Formel | Quelle/ ICSD-Nummer |
|-----------------------------|---|------------------------------|
| α -C ₂ SH | Ca ₂ (HSiO ₄)(OH) | Marsh [143] / ICSD 75277 |
| β -C ₂ S | Ca ₂ (SiO ₄) | Mumme [157] / ICSD 81096 |
| γ -C ₂ S | Ca ₂ (SiO ₄) | Mumme [157] / ICSD 81095 |
| χ -C ₂ S | Ca ₂ (SiO ₄) | Toraya [217] / ICSD 280995 |
| Calcit | CaCO ₃ | ICSD 100676 |
| Scawtit | Ca ₇ (Si ₆ O ₁₈)(CO ₃)(H ₂ O) ₂ | ICSD 2502 |
| Portlandit | Ca(OH) ₂ | ICSD 15471 |
| Quarz | SiO ₂ | ICSD 34636 |
| Zinkit | ZnO | ICSD 34477 |
| Killalait | Ca _{6,32} H _{3,36} Si ₄ O ₁₆ | Armbruster [5] / amcsd 18997 |
| Dellait | Ca ₆ (SiO ₄)(Si ₂ O ₇)(OH) ₂ | ICSD 20148 |

Für die Untersuchung der verschiedenen α -C₂SH- und Binder-Proben erfolgte die Aufbereitung aufgrund der sehr kleinen und relativ gleichmäßigen Partikelgrößen (in der Regel <10 μ m) nur durch leichte Bearbeitung im Handmörser. Um eine ausreichende Deagglomeration der Partikel zu gewährleisten, wurden die Proben zusätzlich durch ein 32- μ m-Sieb gestrichen.

Für die Untersuchung von hydratisierten Proben wurde die Hydratation auf einer vorgewärmten Messingplatte durch Trocknen bei 40 °C für maximal 1 Stunde abgestoppt. Die anschließende Aufbereitung erfolgte wie zuvor beschrieben (Handmörser, Sieb <32 μ m). Die Analyse der hydratisierten Proben erfolgte nur qualitativ, da eine zufriedenstellende Rietveld-Anpassung nicht möglich war.

In-situ-Messungen während der Hydratation wurden in Erlangen an der Friedrich-Alexander-Universität in der Arbeitsgruppe von Prof. J. Neubauer von Chrisoph Naber durchgeführt und mittels Rietveld-Methode ausgewertet. Details zur Methode wurden von Jansen et al. [113] beschrieben. Die während der Hydratation gebildeten C-S-H-Phasen werden mithilfe der PONKCS-Methode quantifiziert [18].

3.5 Elektronenmikroskopie

Für die Untersuchungen mit der Rasterelektronenmikroskopie kamen drei unterschiedliche Geräte zum Einsatz.

Hochauflösende REM-Abbildungen von α -C₂SH-Proben, Bindern und hydratisierten Bindern wurden bei niedriger Beschleunigungsspannung mit einem Nova NanoSEM 230

(FEI) mit Feldemissionskathode (FEG) erstellt. Elementanalysen (EDX) wurden mit einem energiedispersiven Röntgenspektrometer Apollo 40 (EDAX/ AMETEK) durchgeführt.

Die Probenpräparation erfolgte bei α -C₂SH und den entsprechenden Bindern durch Aufstreuen auf selbstklebende Probenhalter. Hydratisierte Proben wurden zuvor durch Mischen mit Isopropanol im Mörser abgestoppt, filtriert und bei 40 °C getrocknet.

Des Weiteren wurden auch Anschliffe hergestellt. Bei den α -C₂SH-haltigen Vorprodukten wurden die Pulver in Epoxidharz eingestreut. Bei hydratisierten Proben wurde zuvor die Hydratation durch Trocknung eines Bruchstücks von ca. 1 cm Durchmesser bei 40 °C für 24 Stunden abgestoppt. Das Bruchstück wurde ebenfalls in Epoxidharz eingebettet. Anschließend folgten Schleifen und Polieren in verschiedenen Stufen mit Diamantit (30, 15, 5,3, 0,25 μ m). Alle Anschliffe wurden mit Gold bedampft.

Für die Untersuchung der Morphologie der α -C₂SH-Kristalle in den verschiedenen α -C₂SH-haltigen Vorprodukten kamen weiterhin ein sogenanntes „environmental“ REM (ESEM XL30, FEI) mit FEG und Sekundärelektronendetektor (GSED) sowie ein konventionelles Hochvakuum-REM (S-2700LB, Hitachi) zum Einsatz. Für die Untersuchung im ESEM XL30 erfolgte die Probenpräparation wie beim NanoSEM durch Aufstreuen auf selbstklebende Probenhalter. Weil im konventionellen Hochvakuum-REM nur mit hohen Beschleunigungsspannungen gearbeitet werden kann, wurden hierfür alle Proben mit Gold bedampft.

3.6 Wärmeflusskalorimetrie

Die Reaktivität der ausgewählten Binder wurde mittels Wärmeflusskalorimetrie (ToniCal Trio, Toni Technik) bestimmt. Die zeitliche Erfassung der Wärmefreisetzung erlaubt die Untersuchung der Hydratationskinetik. Die Berechnung der Gesamtwärmefreisetzung ermöglicht Rückschlüsse auf den Reaktionsfortschritt und auf den Umsatzgrad. Die Messungen erfolgten für eine Hydratationsdauer von 72 h. Der w/b-Wert wurde für die jeweilige Probe festgelegt und lag zwischen 0,5 und 1,8. Die Wiederholgenauigkeit lag bei ± 10 J/g.

3.7 Elektrische Leitfähigkeit

Die Hydratationskinetik eines ausgewählten Binders („S-F1-S 420“) wurde mithilfe der elektrischen Leitfähigkeit über einen Zeitraum von 24 h untersucht. Als Elektrode wurde die InLab 731 (Mettler-Toledo) eingesetzt. Bindemittel und Wasser wurden vor der Messung auf 25 °C konditioniert. Die Elektrode wurde unmittelbar nach dem Anmischen in der Bindemittelpaste (w/b=1,4) platziert. Die Messung erfolgte bei 25 °C. Um die Wiederholgenauigkeit abzuschätzen, fand eine Doppelbestimmung statt.

Die Leitfähigkeit stellt ein Maß für die Menge der gelösten Ionen dar. Durch die kontinuierliche Messung soll der Zeitpunkt der Portlandit-Fällung, der durch einen Abfall der Ca-Konzentration gekennzeichnet ist, ermittelt werden.

3.8 Simultane TGA/DSC

Für TGA/DSC-Messungen kam die SDT Q600 von TA Instruments zum Einsatz. Der Messbereich lag zwischen 25 und 1000 °C. Die Aufheizrate betrug 10 K/min. Als Spülgas wurde N₂ mit einem Durchfluss von 100 ml/min verwendet.

Für die Untersuchung der pulverförmigen α -C₂SH- und Binder-Proben erfolgte eine Vorbereitung durch leichte Deagglomeration im Handmörser.

Hydratisierte Proben wurden vor der Untersuchung wie im Kapitel 3.4 beschrieben abgestoppt. Auch hier erfolgte eine leichte Deagglomeration im Handmörser.

3.9 Stickstoffadsorption

Die spezifische Oberfläche von α -C₂SH und den Bindern wurde durch Messung der Stickstoff-Adsorptionsisothermen (BET-Methode) mit dem SA 3100 S (Coulter) bestimmt.

3.10 Partikelgrößenverteilung

Partikelgrößenverteilungen von α -C₂SH und den Bindern wurden mittels Laserbeugung mit dem LS 230 (Coulter) bestimmt. Die Pulver wurden dazu in Isopropanol gegeben und mit Ultraschall dispergiert.

3.11 Helium-Pycnometer

Die Dichte ausgewählter Bindemittel wurde mithilfe des Helium-Pycnometers AccuPyc 1330 (micromeritics) bestimmt. Die Geräteeinstellungen waren: relativer Überdruck von 136,9 kPa, 10 Spülgänge, 10 Einzelmessungen, Equilibrierrate 0,34 kPa/min. Je untersuchte Probe wurden zwei vollständige Messvorgänge durchgeführt.

3.12 Bestimmung der inneren Porosität

Die Porosität ergibt sich prinzipiell nach Formel (5). Das zur Berechnung erforderliche Hohlraumvolumen ergibt sich aus Gleichung (6).

Das Gesamtvolumen wurde mithilfe des Helium-Pycnometers bestimmt (siehe 3.11). Im Pycnometer umhüllt das Gas die Festkörper und dringt in die zugänglichen Poren ein. Geschlossene Poren oder Poren, die kleiner sind als etwa 2,6–2,7 Å (entspricht dem kinetischen Durchmesser von Helium), werden nicht gefüllt und tragen zum Gesamtvolumen bei.

Das Volumen des porenfreien Feststoffs wurde aus den Kristallstrukturen der kristallinen Bestandteile bestimmt. Da für die Röntgendichte der röntgenamorphen Phase keine Angaben bekannt sind, wurde ein Schätzwert bestimmt. Als unterer Grenzwert wurde angenommen, dass bei der Entwässerung das Volumen des α -C₂SH erhalten bleibt und die Masse sich um den Kristallwasseranteil verringert. Als oberer Grenzwert wurde die Dichte von x-C₂S angenommen. Daraus ergibt sich ein Mittelwert von 2,69 g/cm³ mit einer Schwankungsbreite von $\pm 0,23$ g/cm³. Die Schwankung in der Röntgendichte der kristallinen Komponenten wurde vernachlässigt.

Daraus ergibt sich mithilfe der Gleichung (7) Formel (8), nach der die Porosität aus den Messgrößen „Heliumdichte“ und „Röntgendichte“ berechnet werden kann.

$$\text{Porosität} = \frac{\text{Hohlraumvolumen}}{\text{Gesamtvolumen}} \cdot 100 \% \quad (5)$$

$$\text{Hohlraumvolumen} = (\text{Gesamtvolumen} - \text{Volumen des porenfreien Feststoffs}) \quad (6)$$

$$\text{Dichte } \rho = \frac{\text{Masse}}{\text{Volumen}} \quad (7)$$

$$\text{Porosität} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{Helium}}}{\rho_{\text{Röntgen}}} \right) \cdot 100\% \quad (8)$$

Um den Einfluss der Schwankungsbreiten der Dichten auf die Porosität zu erfassen, wurde das Gaußsche Fehlerfortpflanzungsgesetz angewendet.

3.13 Bestimmung des Wasseranspruchs

Aufgrund der begrenzten Materialmengen konnte der Wasseranspruch der hergestellten Binder nicht durch normierte Verfahren untersucht werden (Normsteife nach DIN EN 196-3). Daher wurde ein einfaches Verfahren entwickelt, das den Vergleich der Bindemittel untereinander ermöglicht. Dem Bindemittel wird so lange tröpfchenweise Wasser zugegeben, bis durch Rühren mit einem Spatel eine Paste entsteht. Aus den Massen von Wasser und Bindemittel wird ein $w/b_{\text{erforderlich}}$ -Wert berechnet. Die Wiederholgenauigkeit liegt nach 5 Versuchen bei $\pm 0,05$ (Wäge-Genauigkeit $\pm 0,0001$, Masse des Binders 2 g). Der Einfluss der subjektiven Begutachtung des Prüfers wird auf etwa $\pm 0,1$ geschätzt.

3.14 Bestimmung der Festigkeit

Für die Untersuchung der Druckfestigkeitsentwicklung wurde die Prüfvorschrift der DIN EN 1961 modifiziert. Die Probengröße wurde auf 4-cm-Würfel reduziert. Für die Prüftermine nach 2, 7 und 28 d wurden jeweils zwei Würfel hergestellt und geprüft. Der w/b -Wert wurde mithilfe von Fließmitteln auf 0,30 eingestellt.

3.15 Quecksilber-Hochdruckporosimetrie

Jene Mörtel, die zur Untersuchung der Festigkeit dienten, wurden zusätzlich hinsichtlich ihrer Porosität begutachtet. Dazu wurden nach der Druckprüfung augenscheinlich unbeschädigte Bruchstücke ausgewählt, zu Prüfkörpern von ca. 1 cm³ aufbereitet und getrocknet (45 °C). Die Porosität wurde mit dem Quecksilber-Porosimeter Autopore IV (micromeritics) bestimmt. Der Druckbereich lag bei 0,0035–206 N/mm². Damit konnte ein Porenbereich von 3,6 nm bis 218 µm erfasst werden.

3.16 ²⁹Si-MAS- und ²⁹Si-¹H-CP/MAS-NMR-Spektroskopie

Die ²⁹Si-MAS- und ²⁹Si-¹H-CP/MAS-NMR-Spektren wurden mit einem 300-MHz-Spektrometer von Varian mit einem 7-mm-Rotor aufgenommen. Die Drehgeschwindigkeit betrug 7 kHz. Die Relaxationszeit bei den MAS-Experimenten betrug 60 s, bei den ²⁹Si-¹H-CP/MAS-Experimenten waren es 4 s.

Die Messungen wurden von Jørgen Skibsted an der Aarhus Universität in Dänemark durchgeführt.

4 Herstellung hochreaktiver Dicalciumsilicat-Binder

4.1 Einleitung

Das in dieser Arbeit untersuchte Verfahren zur Herstellung hochreaktiver C_2S -Binder besteht mindestens aus den folgenden zwei Teilschritten: 1. der Autoklavsynthese eines α - C_2SH -haltigen Vorprodukts und 2. der thermischen Aktivierung dieses Vorprodukts.

Um den Binder mit einem ausreichend niedrigen w/b-Wert verarbeiten zu können, ist weiterhin ggf. eine Optimierung der Partikelform durch Mahlung notwendig. Die Mahlung kann entweder am Zwischenprodukt (α - C_2SH) oder nach der Aktivierung erfolgen. Eine grafische Übersicht über den Prozess ist in Abbildung 12 gegeben.

In dieser Arbeit sollen grundlegende Einflussgrößen auf den Herstellungsprozess erfasst werden. Um das zu erreichen, wurden Rohmaterialien gewählt, von denen ein möglichst vollständiger Umsatz zu α - C_2SH im Autoklav erwartet wurde (z.B. nano-Silica und β - C_2S). Alle Rohmaterialien waren chemisch rein (p.a.). In einem großtechnischen Betrieb wären diese Materialien vermutlich nicht wirtschaftlich einsetzbar, die Eignung entsprechender Materialien (z. B. Sekundärrohstoffe wie Flugaschen, Schlacken oder Hüttensand) muss daher in weiteren Studien untersucht werden.

Als Zielparame-ter bei der Herstellung der Bindemittel diente der Phasenbestand (nach QXRD). Der Binder sollte möglichst geringe Gehalte an reaktionsträgem γ - C_2S oder inerten Bestandteilen wie Dellait enthalten.

Über die Untersuchungen der Reaktivität und damit den Zusammenhang zwischen Herstellungsbedingungen und Reaktivität wird in Kapitel 4 berichtet.

Untersuchungen zur Festigkeitsentwicklung finden sich in Kapitel 6.

Als wichtigste Einflussgrößen auf den Phasenbestand der C_2S -Binder erwiesen sich die Brenntemperatur, der Wasserdampfpartialdruck während der Aktivierung und die spezifischen Partikeleigenschaften des α - C_2SH . Weiterhin wurden die Einflüsse von Brenndauer, Kühlgeschwindigkeit und Mahlprozessen vor und nach der Aktivierung untersucht.

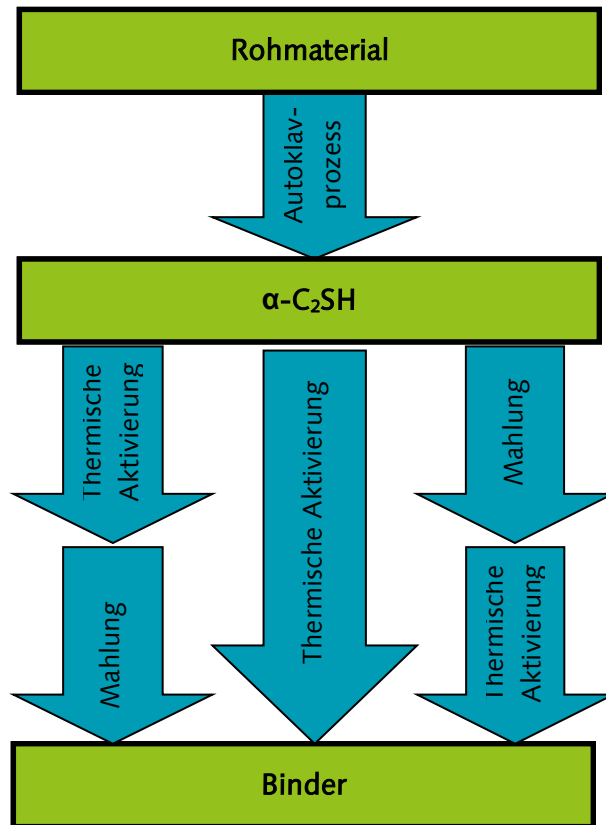


Abbildung 12: Schema der Herstellung hochreaktiver C_2S -Binder

4.2 Synthese von α -C₂SH

Die Herstellung des α -C₂SH-haltigen Vorprodukts ist der erste Schritt in der Binderproduktion. Ziel ist die Bereitstellung von Vorprodukten mit hohem α -C₂SH-Gehalten. Die Bedingungen für die Autoklavsynthese wurden zunächst in Anlehnung an die Ergebnisse der Literaturrecherche (siehe Kapitel 2.3.3.4) festgelegt. Es zeigte sich, dass mit den gewählten Parametern α -C₂SH in zufriedenstellender Reinheit hergestellt werden konnte. Daher wurde auf eine Optimierung der Autoklavparameter (Dauer und Temperatur) verzichtet.

Die Herstellung des α -C₂SH stellt das Nadelöhr für die Binderherstellung im Labormaßstab dar. Zunächst starteten die Versuche mit einem Autoklav mit Rührereinrichtung. Damit konnten jedoch nur 60 g α -C₂SH pro Tag hergestellt werden. Um im weiteren Verlauf der Untersuchungen ausreichend Material zur Verfügung zu stellen, wurde auch ein größerer Autoklav ohne Rührereinrichtung erprobt sowie α -C₂SH vom HeidelbergCement Technology Center bezogen.

Insgesamt wurden für diese Arbeit 10 Typen von α -C₂SH-haltigen Vorprodukten hergestellt. Die Herstellung unterschied sich in der Art des Rohmaterials, den Impfkernen, dem Autoklavtypen und dem w/f-Verhältnis.

4.2.1 Versuchsdurchführung

Die Synthesen wurden bei 200 °C für 16 Stunden durchgeführt. Dies ist die maximal mögliche Dauer, wenn eine Synthese pro Tag erfolgen soll.

Die Rohstoffe wurden jeweils trocken in einem Taumelmischer homogenisiert, dann mit entionisiertem Wasser zu einer Suspension bzw. Paste verarbeitet und anschließend in den Autoklav gegeben.

Im gerührten Autoklav wurden Suspensionen mit einem w/f-Wert von 10 verwendet. Die Rührgeschwindigkeit betrug 200 U/min. Die ständige Bewegung der Suspension sollte einen guten Umsatz sowie ein homogenes Syntheseprodukt bewirken.

Im nicht gerührten Autoklav wurden Rohstoffpasten verwendet (w/f=2,5).

Nach der Synthese wurden die Autoklaven auf unter 100 °C abgekühlt. Das Syntheseprodukt wurde entnommen, filtriert und getrocknet.

Beispielhafte Temperaturmessungen für den kleinen, gerührten und den großen, statischen Autoklav sind in Anhang I dargestellt. Der kleine Autoklav heizt innerhalb etwa einer Stunde auf fast 200 °C. Nachdem nach 16 Stunden keine Heizenergie mehr zugeführt wird, kühlt der Autoklav innerhalb von etwa 2 Stunden auf 100 °C ab. Demnach liegen für etwa 18 Stunden hydrothermale Bedingungen vor. Der größere, statische Autoklav erreicht die Zieltemperatur etwa eine Stunde später. Die Abkühlung ist hingegen schneller, sodass für etwa 16 Stunden hydrothermale Bedingungen vorliegen.

Die synthetisierten Proben wurden mittels quantitativer Röntgen-Phasenanalyse, TGA/DSC, Partikelgrößenverteilung und N₂-Adsorption (BET-Methode) untersucht.

Die Morphologie von α -C₂SH, die räumliche Anordnung und Verteilung der Partikel sowie die Kristallgrößen wurden mithilfe von REM-Abbildungen analysiert. Die Untersuchung erfolgte sowohl an den Pulvern als auch an Anschliffen. An ausgewählten Stellen wurden zusätzlich EDX-Analysen durchgeführt. Die Kristallgrößen wurden durch Ausmessen an den REM-Aufnahmen der Anschliffe ermittelt. Die Dicken wurden an mindestens 100 Partikeln

bestimmt. Längen und Breiten konnten nicht unterschieden werden. Hier wurden mindestens 150 Messungen durchgeführt. Aus den Einzelwerten wurden Mittelwerte berechnet. Die Streubreite wird als Standardabweichung angegeben.

4.2.2 Materialien

Für die α -C₂SH-Synthese wurden verschiedene Rohmaterialien verwendet. Grundsätzlich wurde ein molares Verhältnis von Calcium zu Silicium von 2:1 eingehalten, entsprechend der Stöchiometrie von α -C₂SH. Eine Übersicht über die Materialien, die w/f-Werte und die verwendeten Autoklaven findet sich in Tabelle 5.

Tabelle 5: Rohstoffe und Synthesebedingungen der α -C₂SH-haltigen Vorprodukte

| Probe | Rohstoff | Keim-Typ | w/f | Autoklav |
|---------|---|-------------------|-----|------------------------|
| S-0-G | Ca(OH) ₂ + nano-SiO ₂ | ohne | 10 | BR700, gerührt |
| S-F-G | Ca(OH) ₂ + nano-SiO ₂ | fein (Charge I) | 10 | BR700, gerührt |
| S-G-G | Ca(OH) ₂ + nano-SiO ₂ | grob (Charge I) | 10 | BR700, gerührt |
| S-F1-S | Ca(OH) ₂ + nano-SiO ₂ | fein (Charge II) | 2,5 | Testing, nicht gerührt |
| S-F2-S | Ca(OH) ₂ + nano-SiO ₂ | fein (Charge III) | 2,5 | Testing, nicht gerührt |
| S-G2-G2 | Ca(OH) ₂ + nano-SiO ₂ | grob (Charge III) | 10 | BR 2000, gerührt |
| B-M-G | β -C ₂ S | mittel | 10 | BR700, gerührt |
| B-G-G | β -C ₂ S | grob (Charge II) | 10 | BR700, gerührt |
| B-F-G | β -C ₂ S | fein (Charge IV) | 10 | BR700, gerührt |
| Q-0-G | Ca(OH) ₂ + Quarz | ohne | 10 | BR700, gerührt |
| Q-F-G | Ca(OH) ₂ + Quarz | fein (Charge I) | 10 | BR700, gerührt |

Die Benennung der Proben besteht aus folgenden drei Kennzeichen für den Rohstoff, die eingesetzten Keime und den verwendeten Autoklav. Ein entsprechendes Beispiel folgt in Abbildung 13.

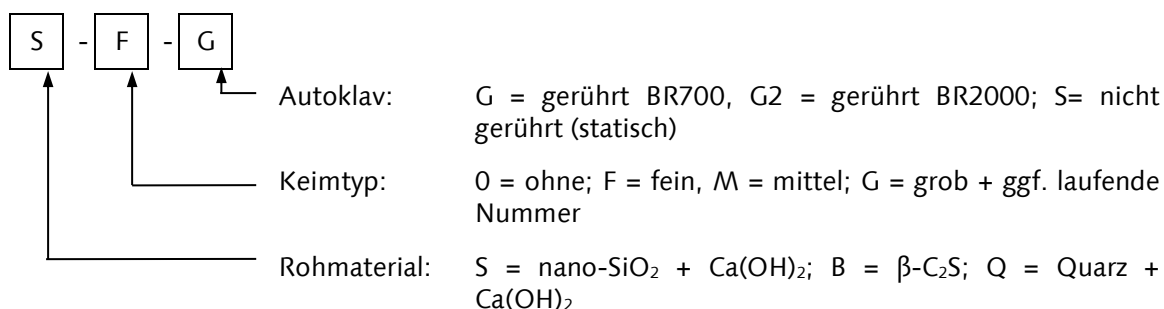


Abbildung 13 Probenbezeichnung der α -C₂SH-haltigen Zwischenprodukte.

Das verwendete nano-SiO₂ (PhEur, Merck Millipore) ist amorph und weist eine spezifische Oberfläche von 200 m²/g (nach BET) auf. Da an der Oberfläche immer etwas Wasser adsorbiert ist, wurde vor der Einwaage eine Trocknung bei 150 °C durchgeführt. Nano-Silica wurde verwendet, weil durch die hohe Oberfläche und kleine Partikelgröße ein schneller Umsatz erwartet wurde. Aufgrund der hohen Materialkosten ist nano-SiO₂ jedoch nur in diesem frühen Entwicklungsstadium der Technologie im kleinen Maßstab sinnvoll einzusetzen.

Als eine Alternative für nano-SiO₂ wurde Quarz getestet. Quarz ist deutlich günstiger und somit ein Rohstoff, der auch in einer industriellen Produktion eingesetzt werden könnte. Die Experimente mit Quarz sollten lediglich die prinzipielle Eignung dieses Rohstoffs überprüfen. Auf eine Optimierung des Prozesses mit Quarz wurde deshalb verzichtet. Das Quarzmehl wurde durch Mahlung in der Scheibenschwingmühle aufbereitet, die Korngrößenverteilung ist in Abbildung 14 dargestellt. Rund 20 % des Materials haben eine Korngröße von >20 µm. Die Röntgendiffraktometrie zeigte keine weiteren Verunreinigungen. Die chemische Analyse ergab einen SiO₂-Gehalt von 99,58 %. Des Weiteren waren geringe Verunreinigungen mit Fe₂O₃ (0,2 %), Al₂O₃ (0,1 %), TiO₂ (0,09 %) und K₂O (0,03 %) enthalten.

Der Vergleich der Löslichkeiten von Quarz und nano-Silica zeigt (siehe Abbildung 15), dass durch nano-SiO₂ deutlich höhere Si-Konzentrationen in der Lösungsphase zu erwarten sind. Um die Löslichkeit des Quarzes zu erhöhen, wurde verdünnte NaOH-Lösung zugegeben. Die gelöste Menge Natrium im Anmachwasser betrug etwa 1 Mol-% vom Quarz.

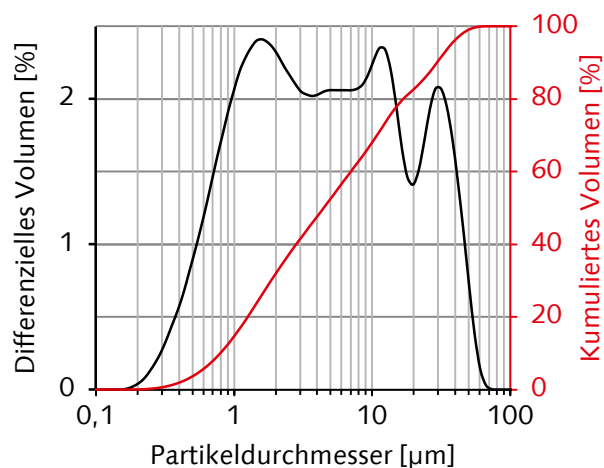


Abbildung 14: Korngrößenverteilung Quarzmehl

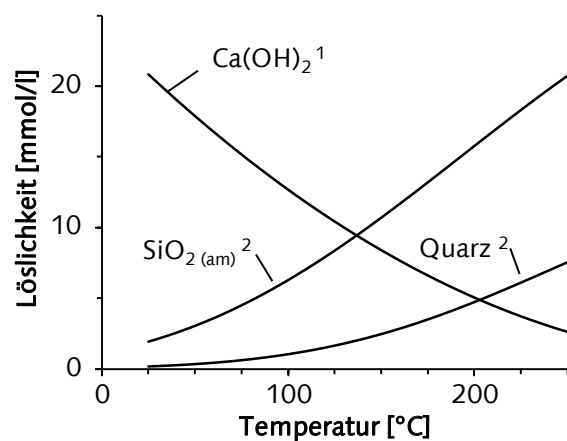


Abbildung 15: Löslichkeit von Ca(OH)₂, SiO_{2(am)} und Quarz. ¹⁾ ab 100 °C Löslichkeit bei 500 bar [182]; ²⁾ Löslichkeit bei Sättigungsdruck [87].

Als Calcium-Quelle wurde Calciumhydroxid (Ca(OH)₂) (zur Analyse, Merck Millipore) verwendet. Der Vorteil von Calciumhydroxid gegenüber Branntkalk (CaO) ist die sicherere und einfachere Handhabung. Branntkalk müsste für eine korrekte Einwaage immer frisch hergestellt werden, da er mit Luftfeuchtigkeit Ca(OH)₂ bildet. Weiterhin besteht beim Kalklöschens durch die Wärmefreisetzung die Gefahr des Verspritzens von ätzender Kalklauge. Ein gemeinsamer Nachteil von Branntkalk und Calciumhydroxid ist, dass bei der Lagerung meist ein gewisser Anteil carbonatisiert. Der Gehalt an Calcit wurde deshalb bei jeder Charge überprüft. Er lag stets unter 3 % (QXRD). Für einen energieeffizienten großtechnischen Herstellungsprozess wäre jedoch Branntkalk zu bevorzugen, da so die Energie des Kalklöschens für den Autoklavprozess genutzt werden könnte.

Zusätzlich wurde β-C₂S als Rohmaterial getestet. β-C₂S wurde gewählt, weil dadurch sehr hohe Reinheiten des α-C₂SH erwartet wurden. Da C₂S deutlich langsamer carbonatisiert als Ca(OH)₂, sollte der Carbonatgehalt des hydrothermalen Zwischenprodukts gesenkt werden. Des Weiteren liegen durch die kristalline Ordnung des β-C₂S Ca und Si optimal verteilt vor. Inhomogenitäten in der Rohstoffzusammensetzung werden daher ausgeschlossen.

Die Untersuchungen mit β -C₂S sollen weiterhin als Grundlage für eine mögliche spätere großtechnische Herstellung auf der Basis C₂S-haltiger Sekundärrohstoffe wie z. B. Stahlwerksschlacke dienen.

Das β -C₂S wurde aus CaCO₃ (gefällt, p. a., Merck Millipore) und nano-SiO₂ (s. o.) im molaren Verhältnis von 2:1 bei 1400 °C ohne Stabilisatoren synthetisiert. Die quantitative Röntgen-Phasenanalyse zeigte außer β -C₂S keine weiteren Bestandteile.

Als Impfkern wurde unterschiedlich aufbereitetes α -C₂SH verwendet. Die Aufbereitung erfolgte entweder durch Deagglomeration mit dem Handmörser (Typ: grob) oder durch Mahlung in der Scheibenschwingmühle bei 1440 U/min für 1 min (Typ: mittel) oder 2 min (Typ: fein). Durch die aufwendige Synthese in kleinen Chargen reichten die erzeugten Mengen α -C₂SH nicht aus, um über den gesamten Untersuchungszeitraum identisches Ausgangsmaterial für die Herstellung der Keime zu verwenden. So entstanden mehrere Chargen des gleichen Keim-Typs. Entsprechende Korngrößenanalysen dieser Chargen befinden sich im Anhang (Abbildung A 10). Die Zugabemenge der Keime betrug immer 5 Masse-% bezogen auf die Feststoff-Einwaage.

Für die Proben „S-F-G“, „S-F1-S“, „S-F2-S“ und „S-G2-G2“ wurden mehrere Synthesedurchgänge mit gleichen Parametern und Materialien durchgeführt. Das Produkt wurde anschließend homogenisiert. Alle angegebenen Untersuchungen wurden an diesen Mischungen durchgeführt.

Von den Proben „Q-0-G“, „Q-F-G“, „B-M-G“, „B-G-G“, „B-F-G“ und „S-G-G“ wurde jeweils eine Charge à 60 g hergestellt.

4.2.3 Ergebnisse

Insgesamt wurden 10 verschiedene Syntheseprodukte hergestellt. Die Probenbezeichnungen und die zugehörigen Rohstoffe, die Art der Impfkern, die w/f-Werte und die verwendeten Autoklaven sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Die Charakterisierung der hydrothermalen Proben gliedert sich anhand der Untersuchungsmethoden.

Bestimmung der Phasenbestände der hydrothermalen Produkte mittels QXRD

Die berechneten Phasenbestände der hydrothermal hergestellten Proben sind in Abbildung 16 aufgeführt. Die verfeinerten Gitterparameter, berechneten Mikrospannungen und Kristallitgrößen von α -C₂SH sowie die Güteparameter der Verfeinerung sind im Anhang in Tabelle A 2 zusammengefasst.

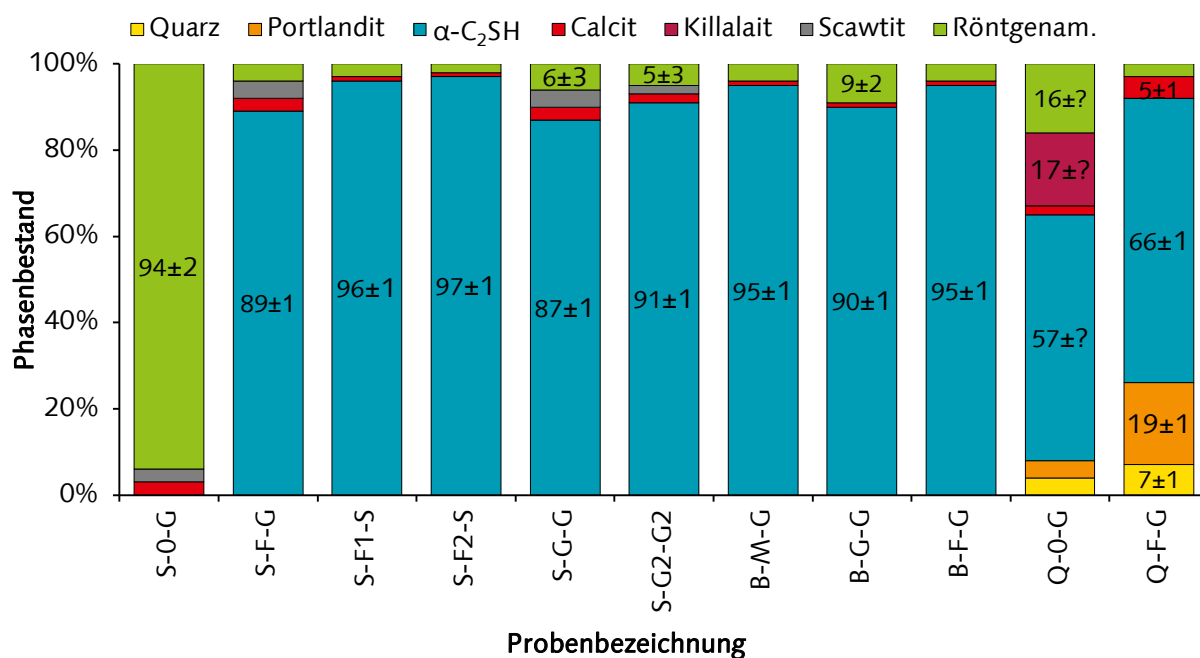


Abbildung 16: Phasenbestand der hydrothermal hergestellten Proben nach QXRD.

Die Synthese von α -C₂SH aus nano-SiO₂ und Ca(OH)₂ ohne die Zugabe von Impfkernen war unter den verwendeten Bedingungen nicht möglich (Probe „S-0-G“). Diese Probe wurde daher von allen weiteren Untersuchungen ausgeschlossen.

Unter der Verwendung von Keimen weisen alle Proben, bei denen nano-SiO₂ und Ca(OH)₂ als Rohstoffe dienten („S-F-G“, „S-F1-S“, „S-F2-S“, „S-G-G“ und „S-G2-G2“), hohe Gehalte an α -C₂SH von ca. 87–98 % auf. Das zugegebene Portlandit wurde vollständig umgesetzt. Weitere Bestandteile waren röntgenamorphes Material, Scawtit und Calcit. Exemplarisch ist das grafische Ergebnis der Rietveld-Anpassung von Probe „S-F1-S“ in Anhang II.I abgebildet.

Die Proben „Q-0-G“ und „Q-F-G“, bei denen Quarz als Ausgangsmaterial diente, weisen deutlich geringere α -C₂SH-Gehalte (57–66 %) auf. Die Zugabe von α -C₂SH-Keimen konnte den Umsatz verbessern. Die Verunreinigungen bestehen aus nicht umgesetztem Portlandit, Quarz und röntgenamorphen Bestandteilen. Im Röntgendiffraktogramm von „Q-0-G“ wurde zusätzlich ein Maximum bei 31,5° identifiziert, das vermutlich von Killalait verursacht wird. Killalait ist eine C-S-H-Phase, die in der Natur selten vorkommt [62] und deren Bildung unter hydrothermalen Bedingungen (165 °C) im CaO-SiO₂-System beobachtet wurde (als „Phase F“ bezeichnet) [1]. Die Beschreibung der Killalait-Struktur (Ca₆₋₇[Si₂O₆(OH)]₂(OH)₂) wurde von Taylor [211] (ICSD 200124) und Armbruster [5] (AMCSD 18997) durchgeführt. Für die Rietveld-Verfeinerung wurde die Struktur von Armbruster verwendet [5]. Da nur das relativ breite Maximum bei 31,5° ohne Überlagerungen vorliegt und die Intensität verhältnismäßig gering ist, ist die Quantifizierung mit einer erhöhten Unsicherheit zu bewerten. Details zur Rietveld-Verfeinerung von „Q-0-G“ sind in Anhang II.I in den Abbildung A 4 und A 5 angegeben.

Die Proben, die aus β -C₂S hergestellt wurden, zeigen ebenfalls hohe α -C₂SH-Gehalte von 92–95 %. β -C₂S wurde während der Synthese vollständig umgesetzt. Der Calcit-Anteil ist bei allen Proben sehr gering. Dies ist auf den calcitfreien Rohstoff zurückzuführen.

Charakterisierung der α -C₂SH-haltigen Vorprodukte mit TGA/DSC

Die Ergebnisse der Thermoanalysen (TGA/DSC) finden sich im Anhang II.II (Abbildungen A 6 bis A 13). Exemplarisch wird in Abbildung 17 die Analyse von α -C₂SH „S-F1-S“ dargestellt.

Alle Proben mit hohem α -C₂SH-Anteil zeigen einen ähnlichen Gesamtmasseverlust von 10,4–11,2 %. Damit liegt im Vergleich zum stöchiometrischen Wassergehalt des α -C₂SH (9,47 %) eine Erhöhung vor. Ursachen dafür könnten adsorbiertes Wasser oder die Verunreinigungen mit röntgenamorphen C-S-H-Phasen oder Carbonaten sein.

Den höchsten Gesamtmasseverlust weist die Probe „Q-F-G“ mit 13,8 % auf. Dies ist vor allem durch den röntgenografisch bestimmten Rückstand von Portlandit (19 %) und den Calcitanteil (5 % nach QXRD) begründet.

Der Verlauf des Masseverlustes über die Temperatur ist für alle Proben sehr ähnlich. Bei etwa 450 °C zeigt sich ein sehr starker Masseverlust, der von einem endothermen Wärmesignal begleitet wird. Zwischen 500 und 600 °C schließt sich bei allen Proben ein stetiger, aber geringer Masseverlust an. Ab 600 °C zeigen alle Proben einen erneuten stärkeren Masseverlust, der ab 700 °C wieder in einen stetigen sehr geringen Masseverlust übergeht. Diese stetige Periode dauert bis etwa 1000 °C an.

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die thermische Zersetzung von α -C₂SH ein mehrstufiger Prozess ist. Der andauernde Masseverlust nach der „Hauptentwässerung“ von α -C₂SH bei 450 °C deutet auf Rückstände von OH-Gruppen in der Struktur hin. Temperaturgleich findet auch die Zersetzung von Portlandit statt. Deshalb ist eine Quantifizierung des Portlanditgehalts in α -C₂SH-haltigen Proben mittels TGA/DSC nicht möglich.

Die Entsäuerung von Calcit findet unter den verwendeten Geräteeinstellungen im Temperaturbereich zwischen 600 und 750 °C und damit temperaturgleich mit dem verstärkten Masseverlust ab 600 °C statt. Ein eindeutiges, für die Entsäuerung typisches endothermes Wärmesignal wurde jedoch nur bei „Q-F-G“ gemessen (höchster Calcitgehalt aller Proben, 5 % nach QXRD). Dementsprechend ist eine Trennung zwischen der Abspaltung der restlichen OH-Gruppen und der Entsäuerung von möglicherweise enthaltenem Carbonat mit der verwendeten Methode nicht eindeutig möglich.

Bestimmung der Korngrößenverteilungen der α -C₂SH-haltigen Vorprodukte

Die Ergebnisse der Korngrößenanalyse sind in Anhang II.III in Abbildungen A11–A14 abgebildet. Die Korngrößenverteilungen der α -C₂SH-haltigen Vorprodukte aus dem dynamischen Autoklav liegen im Bereich von 0,1–70 μ m. Die Proben „S-F1-S“ und „S-F2-S“ aus dem statischen Autoklav weisen auch größere Partikel von 150–200 μ m auf.

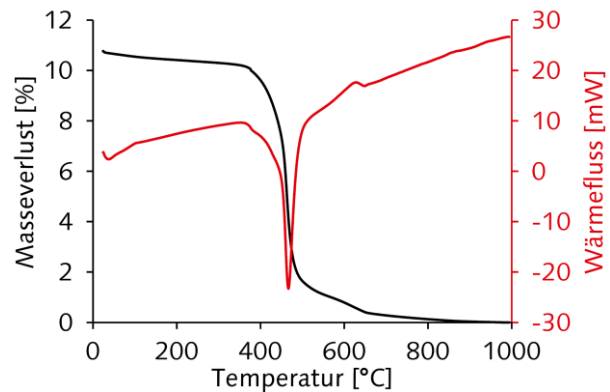


Abbildung 17: TGA/DSC-Analyse α -C₂SH „S-F1-S“

Bestimmung der BET-Oberflächen der α -C₂SH-haltigen Vorprodukte

Die spezifische Oberfläche der α -C₂SH-haltigen Vorprodukte wurde durch N₂-Adsorption nach der BET-Methode bestimmt. Die Proben „Q-0-G“ und „Q-F-G“ wurden aufgrund des hohen Anteils an Verunreinigungen (nach QXRD) nicht untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Die spezifischen Oberflächen der Proben liegen zwischen 1,9 und 6,3 m²/g.

Tabelle 6: BET-Oberflächen der α -C₂SH-haltigen Vorprodukte [m²/g]

| S-F-G | S-G-G | S-F1-S | S-F2-S | S-G2-G2 | B-M-G | B-G-G | B-F-G |
|-------|-------|--------|--------|---------|-------|-------|-------|
| 4,1 | 6,3 | 5,2 | 3,7 | 5,0 | 3,0 | 1,9 | 3,4 |

Charakterisierung der α -C₂SH-haltigen Vorprodukte mittels Elektronenmikroskopie

Die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung an den Pulvern sind in Abbildungen 18–20 dargestellt. Aufnahmen der Anschliffe sind in unterschiedlichen Vergrößerungen im Anhang II.IV abgebildet.

α -C₂SH hat in allen Proben einen tafeligen Kristallhabitus. Dabei unterscheiden sich jedoch die Größen und die Verhältnisse von Länge zu Dicke zwischen den Proben. Die Mittelwerte der Größenmessungen sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Proben „S-F1-S“¹, „S-F2-S“¹, „S-F-G“, „B-M-G“, „B-F-G“ und „Q-F-G“, bei denen feine oder mittlere Keime eingesetzt wurden, weisen im Wesentlichen sehr kleine Kristalle von unter 0,4 x 3 μ m auf. Die Proben „S-G-G“, „S-G2-G2“ und „B-G-G“, bei denen grobe Keime eingesetzt wurden, bestehen im Mittel aus größeren Kristallen von ca. (0,4–0,8) x (8–11) μ m. Die größten Kristalle wurden bei der Probe „Q-0-G“ beobachtet, die ohne den Einsatz von Keimen synthetisiert wurde. Tendenziell sind die Kristalle der Proben „S-F1-S“, „S-F2-S“, „S-F-G“, „B-M-G“, „B-F-G“ und „Q-F-G“ gedrungener als die der Proben „S-G-G“, „S-G2-G2“ und „B-G-G“.

Der Vergleich der Proben „S-F-G“ und „S-G-G“, „B-M-G“ und „B-G-G“ sowie „Q-F-G“ und „Q-0-G“ zeigt, dass die Kristallgröße maßgeblich von den Keimen bestimmt wird. Die Proben wurden jeweils unter gleichen Bedingungen mit den gleichen Rohstoffen hergestellt. Die Unterschiede lassen sich folglich ausschließlich auf die Keime zurückführen. Feinere Keime führen demnach zu kleineren α -C₂SH-Kristallen.

¹ Es wurde nur der aus gleichmäßigen Kristallen bestehende homogene Bereich ausgewertet.

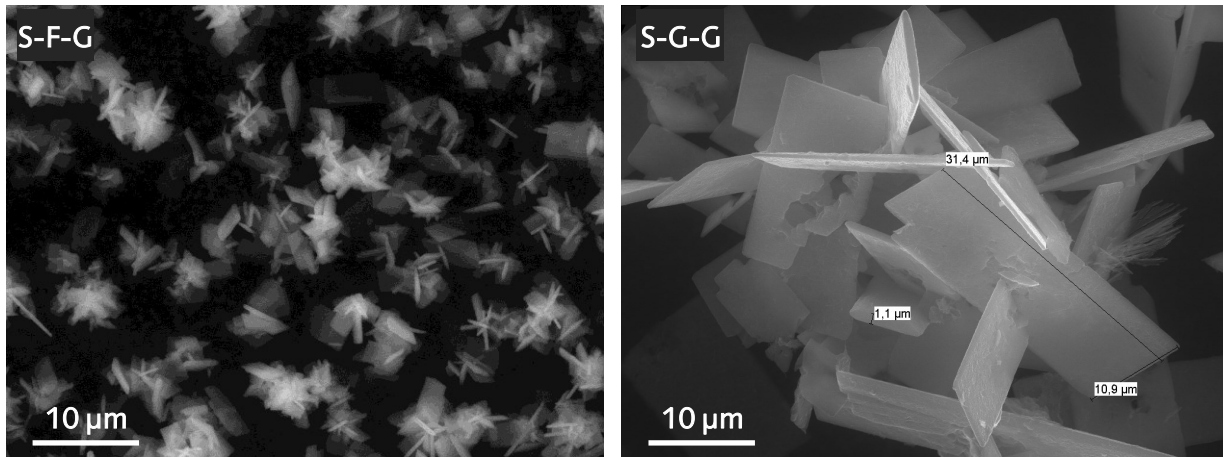


Abbildung 18: REM-SE-Abbildungen von α -C₂SH „S-F-G“ und „S-G-G“ (ESEM, NV, 25 kV).

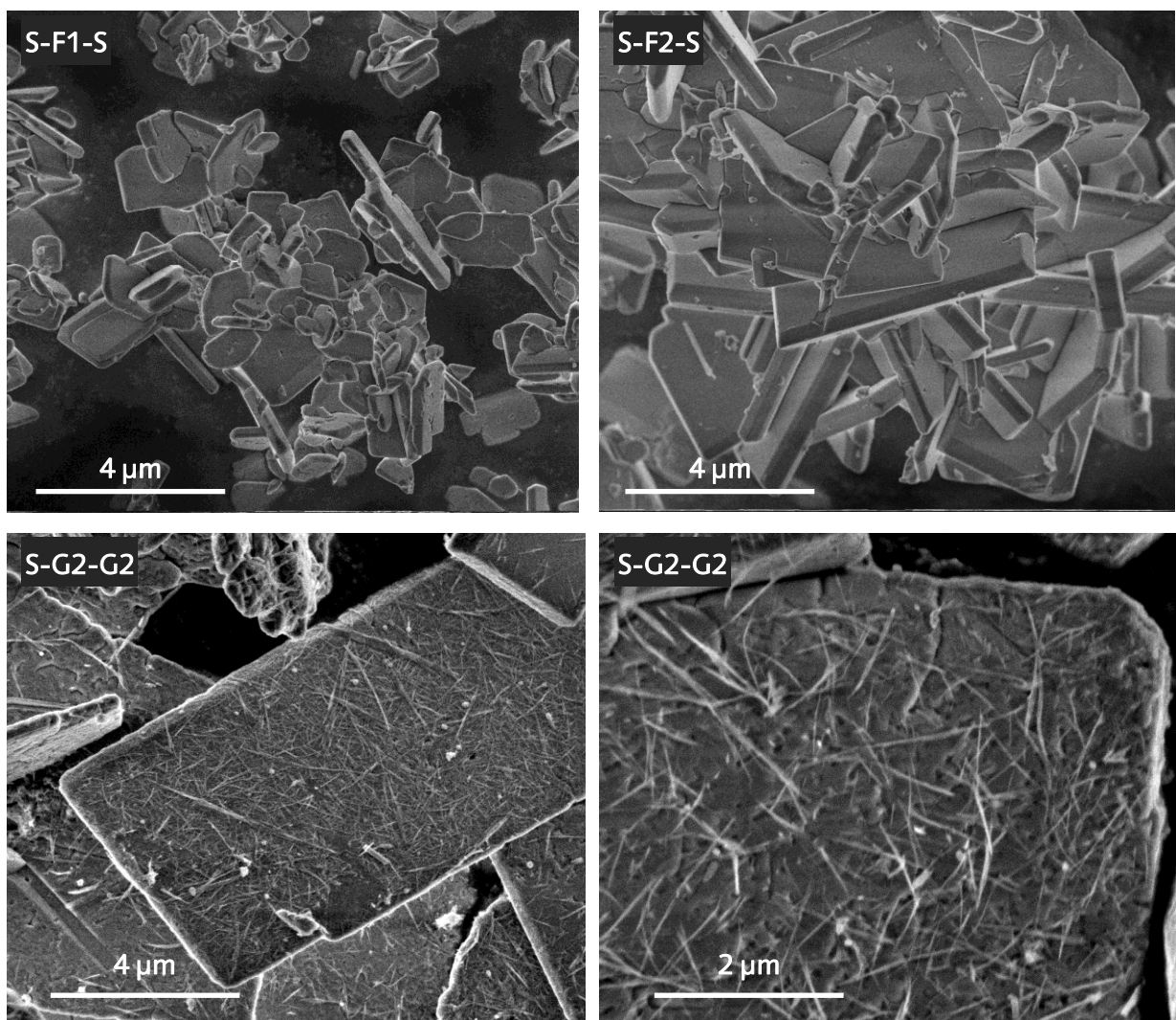


Abbildung 19: REM-SE-Abbildungen von α -C₂SH „S-F1-S“, „S-F2-S“ und „S-G2-G2“ (NanoSEM, HV, 2 kV).

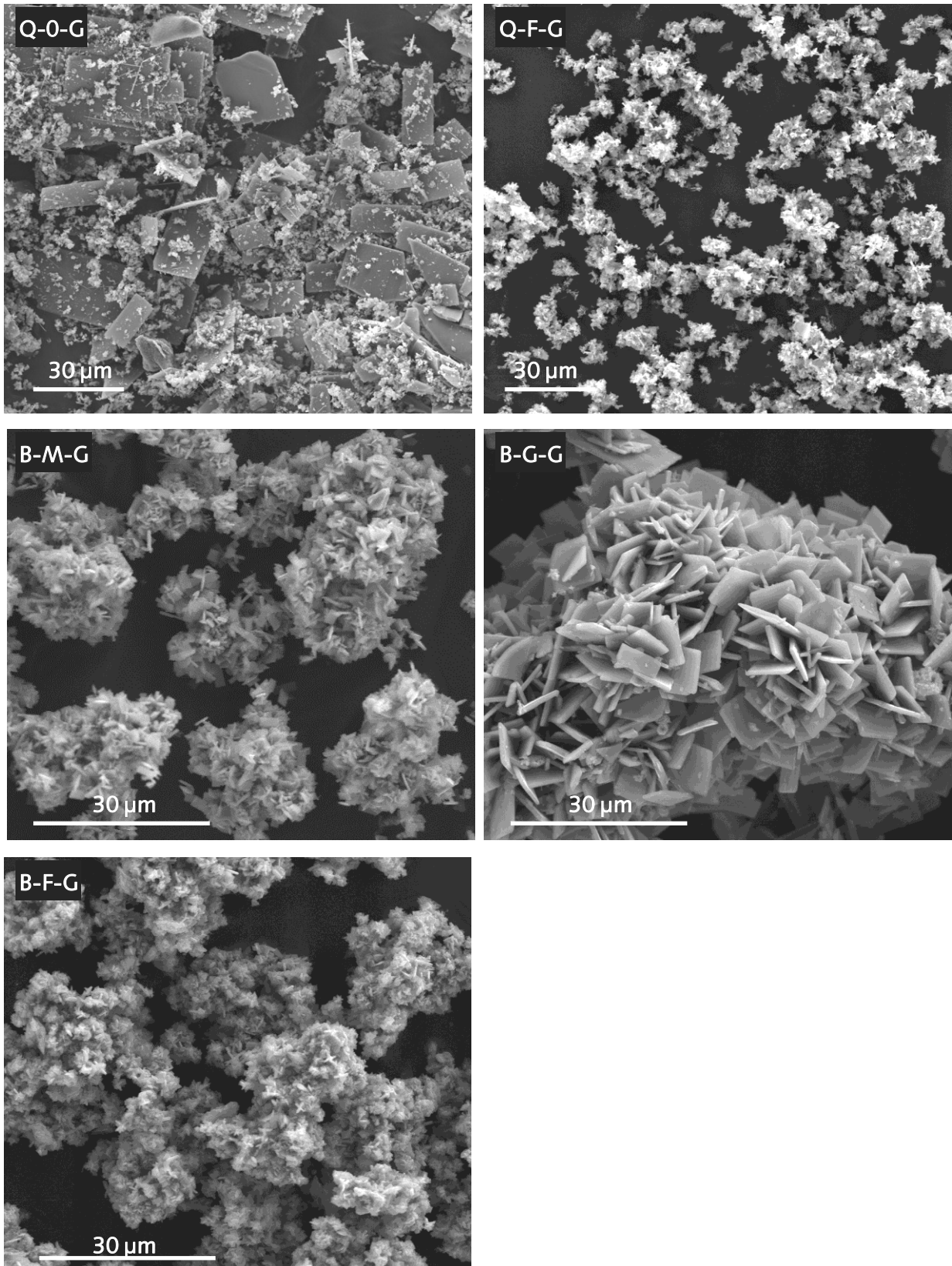


Abbildung 20: REM-SE-Abbildungen von α -C₂SH „Q-0-G“, „Q-F-G“, „B-M-G“, „B-G-G“ und „B-F-G“ (konventionelles HV-REM, 15 kV, Probe mit Gold bedampft).

Tabelle 7: Mittlere Kristallgrößen des α -C₂SH der verschiedenen Vorprodukte. Die Breite der Größenverteilung wird durch die Standardabweichung σ angegeben.

| Probe | Dicke | | Länge | | Länge/Dicke | |
|---------------------|------------|----------|------------|----------|-------------|----------|
| | [μ m] | σ | [μ m] | σ | [-] | σ |
| S-F-G | 0,30 | 0,08 | 2,87 | 1,19 | 10 | 5 |
| S-G-G | 0,63 | 0,10 | 10,97 | 8,26 | 17 | 13 |
| S-F1-S ¹ | 0,30 | 0,05 | 1,38 | 0,42 | 5 | 2 |
| S-F2-S ¹ | 0,42 | 0,10 | 2,66 | 0,98 | 6 | 3 |
| B-G-G | 0,44 | 0,08 | 8,48 | 6,02 | 19 | 14 |
| B-F-G | 0,27 | 0,07 | 1,16 | 0,32 | 4 | 2 |
| S-G2-G2 | 0,80 | 0,17 | 9,86 | 5,02 | 12 | 7 |
| Q-0-G | 1,13 | 0,27 | 24,88 | 15,52 | 22 | 15 |
| Q-F-G | 0,31 | 0,07 | 1,97 | 0,88 | 6 | 3 |

¹Es wurde nur der aus gleichmäßigen Kristallen bestehende homogene Bereiche ausgewertet

Die räumliche Anordnung der einzelnen Kristalle und die eingeschlossenen Porenräume zwischen den Kristallen unterscheiden sich recht stark zwischen den Proben.

Bei Probe „S-G-G“, bei der ungemahlene, „große“ Keime verwendet wurden, liegen die α -C₂SH-Tafeln relativ einzeln vor.

Bei Probe „S-F-G“ liegen die meisten Kristalle in kleinen Agglomeraten vor. Die α -C₂SH-Tafeln innerhalb eines Agglomerats orientieren sich sternartig, sodass Zwickel, aber keine geschlossenen Hohlräume entstehen. Die eingesetzten Keime wurden durch Mahlung hergestellt, sodass von Bruchflächen in unterschiedlichen Kristallebenen ausgegangen werden kann. Es wird vermutet, dass die sternförmige Anordnung durch Aufwachsen von α -C₂SH auf diese Bruchflächen entsteht.

Bei Probe „S-G2-G2“ ist die Anordnung ähnlich. Es liegen jedoch tendenziell mehr einzelne Kristalle vor. Diese Probe weist als einzige fädchenartige Verunreinigungen auf. Die Fädchen befinden sich auf allen α -C₂SH-Oberflächen. Aufgrund ihrer geringen Dicken konnte eine Identifizierung weder mit XRD noch mit EDX erfolgen. Auffällig ist, dass die Oberfläche der α -C₂SH-Partikel nicht eben ist. Im Unterschied zu den anderen Vorprodukten zeigen sich kleine Löcher und Vertiefungen in der α -C₂SH-Oberfläche.

Die Anordnung der Kristalle in „Q-0-G“ ist vollkommen anders. Die Untersuchungen an den Anschliffen zeigen, dass die großen Platten häufig parallel oder mit geringem Winkel zueinander vorliegen. Sternförmige Aggregate kommen seltener vor.

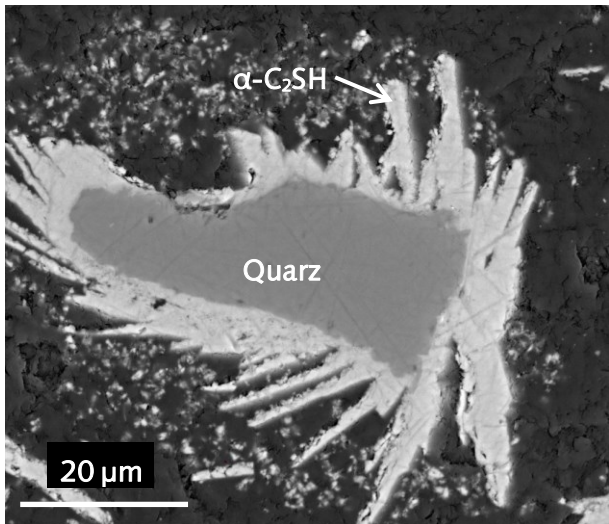


Abbildung 21: α -C₂SH aufgewachsen auf Quarz „Q-0-G“ (NanoSEM, BSE, 12 kV, HV, Anschliff mit Gold bedampft)

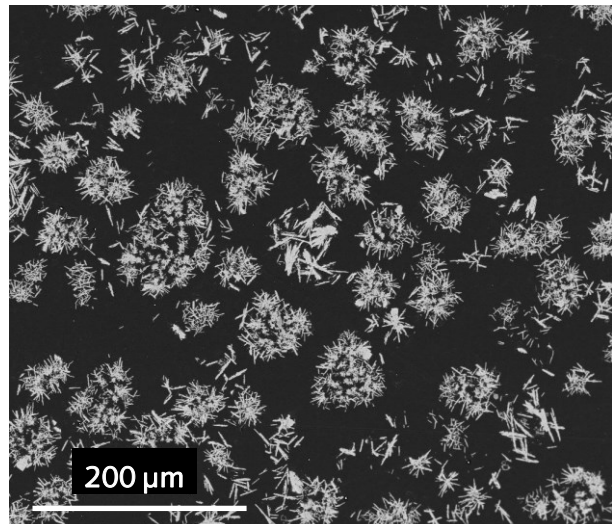


Abbildung 22: α -C₂SH-Agglomerate „B-G-G“ (NanoSEM, BSE, 12 kV, HV, Anschliff mit Gold bedampft)

In Probe „Q-0-G“ wurden weiterhin dichte, mit α -C₂SH bewachsene Flächen gefunden (siehe Abbildung 21). EDX-Analysen zeigten, dass diese Flächen aus SiO₂ (Quarz) bestehen. Quarz scheint daher als Keim für die α -C₂SH-Bildung dienen zu können. Vermutlich begrenzt die aufgewachsene Schicht ein weiteres Auflösen der Quarzkristalle im Autoklav.

Die Proben aus β -C₂S bilden sehr poröse Agglomerate. Besonders ausgeprägt ist dies bei der Probe „B-G-G“ (siehe Abbildung 22). Die Agglomerate erreichen Größen von bis zu 80 μ m. Zwischen den einzelnen großen Kristallen wird viel Porenraum eingeschlossen. Die Hohlräume sind teilweise so dicht geschlossen, dass in der Anschliff-Ebene keine Verbindung zur Umgebung zu erkennen ist (siehe dazu auch Abbildung A 16 und Abbildung A 17 im Anhang).

Da diese Form der Agglomeratbildung nur bei Proben aus β -C₂S zu beobachten ist, scheint es eine direkte Ursache des Rohmaterials zu sein.

Die Proben „S-F1-S“ und „S-F2-S“ sind inhomogener als die Proben aus dem dynamischen Autoklav („S-F-G“, „S-G-G“ und „S-G2-G2“). Es finden sich Bereiche, die aus sehr gleichmäßigem α -C₂SH aufgebaut sind. Diese Bereiche ähneln der Probe „S-F-G“, die Kristalle sind jedoch etwas gedrungener als bei den Proben aus dem dynamischen Autoklav. Zusätzlich finden sich aber auch nicht näher identifizierte Verunreinigungen und Hohlräume.

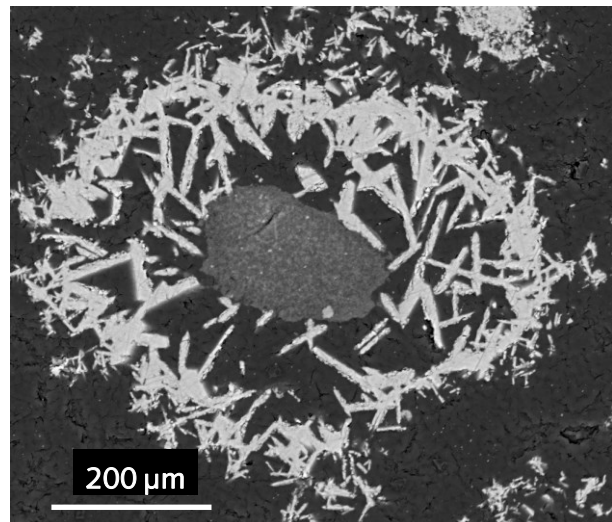


Abbildung 23: α -C₂SH-„Hohlraum“ in Probe „S-F2-S“ (NanoSEM, BSE, 12 kV, HV, Anschliff mit Gold bedampft).

Die Hohlräume haben einen dichten Saum aus α -C₂SH (siehe Abbildung 23). Die Kristalle des Saums sind gegenüber dem homogenen Bereich deutlich vergrößert. Die Anzahl an Verunreinigungen und Hohlräumen ist bei „S-F2-S“ größer als bei „S-F1-S“.

Tabelle 8: chemische Analyse der α -C₂SH-haltigen Vorprodukte [Masse-%]

| Probe | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | SO ₃ | MnO | TiO ₂ |
|---------|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|------|------------------|
| S-F-G | 65,54 | 34,05 | 0,21 | 0,20 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| S-G-G | 65,62 | 34,03 | 0,18 | 0,17 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| S-F1-S | 65,97 | 33,63 | 0,19 | 0,21 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| S-F2-S | 65,37 | 34,30 | 0,15 | 0,17 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| B-M-G | 65,23 | 34,38 | 0,20 | 0,13 | 0 | 0,06 | 0 | 0 |
| B-G-G | 65,25 | 34,34 | 0,21 | 0,12 | 0 | 0,08 | 0 | 0 |
| B-F-G | 66,12 | 33,38 | 0,35 | 0,08 | 0 | 0,07 | 0 | 0 |
| S-G2-G2 | 64,37 | 33,93 | 0,47 | 0,11 | 0,98 | 0,11 | 0,03 | 0 |
| Q-0-G | 64,30 | 34,49 | 0,25 | 0,18 | 0,63 | 0,05 | 0,02 | 0,08 |
| Q-F-G | 64,12 | 34,41 | 0,38 | 0,15 | 0,78 | 0,08 | 0,03 | 0,06 |

4.2.4 Zusammenfassung und Diskussion

α -C₂SH konnte bei 200 °C aus allen Rohstoffen synthetisiert werden. Für ausreichend hohe Ausbeuten an α -C₂SH ist jedoch das Impfen mit α -C₂SH-Keimen erforderlich. Unter Verwendung von Nano-Silica und Calciumhydroxid sowie von β -C₂S wurden sehr hohe α -C₂SH-Gehalte von 87–96 % erreicht. Es wurde gezeigt, dass eine ständige Homogenisierung der Rohstoffsuspension im Autoklav nicht notwendig ist. Für eine mögliche großtechnische Umsetzung der Technologie könnten daher auch Rohstoffpasten in nicht gerührten Autoklaven eingesetzt werden.

Der Einsatz von Quarzmehl führte zu deutlich geringeren α -C₂SH-Gehalten (57–66 %). Die Proben „Q-0-G“ und „Q-F-G“ enthielten Rückstände von Quarz und Portlandit. Die Synthese war zwar ohne Keime möglich, die Zugabe von Keimen erhöhte jedoch den Umsatzgrad und vermied die Bildung einer zusätzlichen Phase (vermutlich Killalait). Die Ursache des geringen Umsatzes ist vermutlich eine zu geringe Mahlfineinheit des Quarzmehls. REM-Aufnahmen an Anschliffen haben gezeigt, dass der Quarz von α -C₂SH bewachsen werden kann und so vermutlich der vollständige Reaktionsumsatz behindert wird. Eine Möglichkeit zur Optimierung liegt daher in der Verwendung eines feineren Quarzmehls mit Korngrößen von unter 20 μ m. Die Herstellung dieses Quarzmehls könnte auch durch Nassmahlung erfolgen, da für die Autoklavierung ohnehin Wasser zugegeben wird. Eine energieintensive Trocknung des Mehls wäre nicht notwendig, zudem kann durch trockene Mahlung gesundheitsschädlicher Quarzstaub abgegeben werden. Eine zweite Möglichkeit zur Optimierung liegt in einer Senkung des Ca/Si-Verhältnisses, sodass nur Quarz, aber kein Portlandit zurückbleibt. Portlandit ist in der Herstellung viel energieintensiver als Quarzmehl und würde bei unvollständiger Nutzung zu einer deutlich verschlechterten Energiebilanz führen. Außerdem wird Portlandit bei der anschließenden thermischen Aktivierung in Freikalk umgewandelt, der sich negativ auf die Bindereigenschaften auswirken kann.

Das α -C₂SH ist bei allen Proben sehr fein. Die BET-Oberflächen liegen im Bereich von 1,9–6,3 m²/g. Der Habitus des α -C₂SH ist tafelig. Die Kristallgrößen wurden an elektronenmikroskopischen Abbildungen bestimmt, die mittleren Dicken liegen zwischen 0,3 und 1,1 μ m, die mittleren Längen zwischen 1,2 und 25 μ m. Die Kristallgröße kann

durch die Größe der zugegebenen Keime gesteuert werden. Große Keime führen zu großen α -C₂SH-Kristallen und kleinere Keime zu kleineren Kristallen. Die größten Kristalle entstanden bei der Probe „Q-0-G“, bei der keine Impfkeime aus α -C₂SH zugegeben wurden.

Die mikroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die α -C₂SH-Tafeln ein sehr haufwerksporiges Gefüge bilden. Bei Probe „S-G-G“ liegen die α -C₂SH-Kristalle relativ vereinzelt vor. Alle anderen Proben bestehen aus porösen α -C₂SH-Agglomeraten, die in Abhängigkeit von den Rohstoffen unterschiedlich aufgebaut sind. Die Proben aus β -C₂S zeigen besonders deutlich abgegrenzte Agglomerate. Vor allem bei Probe „B-G-G“ sind relativ dicht geschlossene Zwischenräume innerhalb der Agglomerate zu erkennen.

Bei Proben „S-F-G“, „S-G2-G2“ und „Q-F-G“ sind die Agglomerate tendenziell kleiner und bestehen aus wenigen, sternförmig angeordneten α -C₂SH-Platten, deren Zwickelräume zur Umgebung geöffnet sind.

Die Proben „S-F1-S“ und in ausgeprägterem Maße „S-F2-S“ aus dem statischen Autoklav sind deutlich inhomogener. Die meisten α -C₂SH-Partikel darin sind klein und bilden Bereiche mit sehr gleichmäßiger Struktur ohne dicht geschlossene Zwischenräume zwischen den Platten. Andere Bereiche zeigen Hohlräume, die von einem dichten Saum aus größerem α -C₂SH umschlossen sind. Diese Hohlräume könnten infolge einer unzureichenden Homogenisierung der Rohstoffe oder aus dichten Rohstoff-Agglomeraten entstanden sein.

4.3 Thermische Aktivierung von α -C₂SH

Die thermische Aktivierung ist der zweite Schritt in der Herstellung der Binder (siehe Abbildung 12). Die Literaturrecherche hatte gezeigt, dass sich durch die thermische Aktivierung von α -C₂SH die C₂S-Polymorphe x -C₂S, γ -C₂S und β -C₂S sowie die C-S-H-Phase Dellait bilden können [67, 111]. Aus bereits veröffentlichten Untersuchungen des Autors, die im Rahmen dieses Forschungsprojekts entstanden, ist weiterhin bekannt, dass auch röntgenamorphe Anteile entstehen können [139]. Eine umfassende, systematische Untersuchung, unter welchen Umständen welche Phasen entstehen, liegt bisher nicht vor.

Es ist davon auszugehen, dass sich die Reaktivitäten der unterschiedlichen Phasen sehr stark unterscheiden. Für x -C₂S wurde die höchste Reaktivität der kristallinen Polymorphe berichtet [111]. Vom röntgenamorphen Anteil ist aus vorherigen Untersuchungen bekannt, dass dieser ebenfalls eine sehr hohe Reaktivität aufweisen kann [139]. Untersuchungen an β -C₂S, das durch die thermische Aktivierung von Hillebrandit erzeugt wurde, zeigen eine geringere Reaktivität, trotzdem kann innerhalb von 28 Tagen ein vollständiger Umsatz erreicht werden [107]. Das γ -C₂S gilt hingegen als sehr reaktionsträge [209]. Dellait ist eine kristalline C-S-H-Phase [171] und weist damit aller Wahrscheinlichkeit nach keine hydraulische Aktivität auf.

Für die Erzeugung hochreaktiver Binder wird damit ein Phasenbestand mit einem hohen Gehalt an x -C₂S und röntgenamorphem Material angestrebt. Die Gehalte an γ -C₂S und Dellait sollten minimiert werden. Das β -C₂S kann in mittleren bis geringen Anteilen enthalten sein.

Um den gewünschten Phasenbestand gezielt steuern zu können, werden in diesem Kapitel die Einflussfaktoren der Herstellung und der Rohstoffe systematisch untersucht.

Zunächst werden die thermodynamischen Rahmenbedingungen für den Übergang von α -C₂SH zu C₂S evaluiert.

Im zweiten Abschnitt wird der Einfluss der Brenntemperatur auf den Phasenbestand untersucht. Ziel ist es, die minimal erforderliche sowie die hinsichtlich des Phasenbestands optimale Brenntemperatur zu ermitteln.

In einem dritten Abschnitt wird der Einfluss der verschiedenen α -C₂SH-haltigen Vorprodukte auf den Phasenbestand des Binders untersucht. Dabei wird die in Abschnitt drei ermittelte optimale Brenntemperatur angewendet. Es wird überprüft, ob verschiedene α -C₂SH-Proben, welche sich in den Rohmaterialien, den Impfkernen, dem verwendeten Autoklavtypen und dem w/f-Wert unterscheiden, bei gleichartiger thermischer Aktivierung zu gleichen Phasenbeständen führen. Eine umfassende Diskussion zum Einfluss der α -C₂SH-Eigenschaften auf den Phasenbestand des Bindemittels erfolgt erst in der abschließenden Diskussion in Kapitel 4.3.11 auf Basis aller ermittelten relevanten Einflussgrößen.

In einem vierten Abschnitt wird an Probe „Q-0-G“, die als Einzige nach der Aktivierung bei 420 °C Dellait enthielt, untersucht, ob die Dellait-Bildung durch höhere Brenntemperaturen vermieden werden kann.

Im fünften Abschnitt wird anhand der vorherigen Ergebnisse ein optimiertes Aufheizverfahren zur Verbesserung des Phasenbestands abgeleitet. Es wird untersucht, wie sich verschiedene Brenntemperaturen unter Einhaltung der optimierten Aufheizbedingungen auf den Phasenbestand, die Partikel-Morphologie, die spezifische Oberfläche, den Glühverlust und die Porosität auswirken. Diese physikalischen Parameter sollen im Kapitel 4 für die Interpretation der gemessenen Reaktivitäten der Binder genutzt

werden. Zur näheren Charakterisierung der röntgenamorphen Anteile werden ^{29}Si -MAS-NMR-Messungen durchgeführt.

Im sechsten Abschnitt wird der Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks während der thermischen Aktivierung auf den Phasenbestand, die Partikelmorphologie, die innere Porosität und die spezifische Oberfläche untersucht. Zusätzlich wurden zur näheren Charakterisierung des röntgenamorphen Anteils ^{29}Si -MAS- und MAS/CP-NMR-Messungen durchgeführt. Der Wasserdampfpartialdruck ist ein Maß für die Luftfeuchtigkeit. Diese Untersuchung ist relevant, weil durch die thermische Zersetzung des $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ immer Wasserdampf freigesetzt wird. Die $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Partikel, die sich zeitlich zuerst zersetzen, reichern die Ofenatmosphäre mit Wasserdampf an. Die Zersetzung der übrigen Partikel findet dann unter erhöhtem Wasserdampfpartialdruck statt.

Im siebten Abschnitt wird die Untersuchung der Brenndauer vorgestellt. Es soll zum einen die erforderliche Dauer zum vollständigen Umsatz von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ bestimmt werden. Zum anderen soll die Beständigkeit des Phasenbestands bei besonders langer Brenndauer ermittelt werden.

Im achten Abschnitt erfolgt die Untersuchung der Kühlgeschwindigkeit. Aus der Zementherstellung ist bekannt, dass für eine gute Klinkerqualität eine schnelle Kühlung erforderlich ist. Durch schnelles Kühlen sollen die bei Raumtemperatur thermodynamisch nicht stabilen Phasen erhalten bleiben. Bei der konventionellen Klinker- bzw. Belit-Herstellung wird durch schnelle Kühlraten insbesondere die Zerrieselung zu $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ vermieden.

Als letzte Einflussgröße werden Mahlprozesse untersucht. Dies geschieht, da durch die spezielle Partikelmorphologie der Binder ein ungünstig hoher Wasseranspruch vermutet wird. Es soll untersucht werden, ob durch die Mahlung die Packungsdichte erhöht und dadurch der Wasseranspruch gesenkt werden kann. In diesem Abschnitt wird untersucht, wie sich sowohl eine Mahlung von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ vor der thermischen Aktivierung als auch eine Mahlung des bereits aktivierten Produkts auf den Phasenbestand auswirken. Weiterhin wurde der Einfluss der Mahlung auf die spezifischen Oberflächen, die Korngrößenverteilungen und den Wasseranspruch untersucht.

Eine Übersicht über die verwendeten $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -haltigen Vorprodukte und die daran durchgeführten Untersuchungen findet sich in Tabelle 9. Die Kriterien für die Auswahl der Proben für die jeweilige Untersuchung werden in den folgenden Unterkapiteln vorgestellt.

Tabelle 9: Auflistung der durchgeführten Untersuchungen je α -C₂SH-Typ

| Einflussgröße | Herstellungsbedingungen | S-O-G | S-F-G | S-F1-S | S-F2-S | S-G-G | S-G2-G2 | B-M-G | B-G-G | B-F-G | Q-O-G | Q-F-G | Untersuchungsmethode |
|--|---|-------|-------|--------|--------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| Brenntemperatur | 400, 412, 450, 475, 500, 600, 800 °C | | x | | | | | | | | | | QXRD, TGA/DSC |
| α -C ₂ SH-Variante | 420 °C | | x | x | x | x | x | x | x | x | x | x | QXRD, TGA/DSC |
| Brenntemperatur | 375, 400, 420, 450, 500, 700 °C | | | | | | | | | | x | | QXRD |
| Brenntemperatur, optimiertes Aufheizregime | 375, 400, 420, 420–450, 420–475, 420–500, 420–600, 420–700, 420–800, 420–900, 420–1000 °C | | | x | | | | | | | | | QXRD, TGA/DSC, Porosität, BET |
| | 420–450, 420–475, 420–500, 420–800 °C | | x | | | | | | | | | | QXRD |
| | 420, 420–500, 420–700, 420–900, 420–1000 °C | | | x | | | | | | | | | REM |
| | 420, 420–500, 420–800 °C | | | x | | | | | | | | | ²⁹ Si-NMR |
| Wasserdampf-partialdruck p(H ₂ O) | 500 °C, niedriger, mittlerer, hoher p(H ₂ O) | | x | | | | | | | | | | QXRD |
| | 450, 475, 500, 420–500 °C, hoher p(H ₂ O) | | | x | | | | | | | | | QXRD |
| | 420–500 °C, hoher p(H ₂ O) | | | x | | | | | | | | | REM, Porosität, BET, TGA/DSC, ²⁹ Si-NMR |
| Brenndauer | 420 °C, 2, 5, 10, 30, 60 min | | | x | | | | | | | | | QXRD, TGA/DSC |
| | 420 °C, 24 h | | x | | | | | | | | | | QXRD |
| | 500 °C, 5, 60 min | | | x | | | | | | | | | QXRD, TGA/DSC |
| Kühlung | schnell (Messingplatte), sehr schnell (flüssiger N ₂) | | x | | | | | | | | | | QXRD |

| Einflussgröße | Herstellungsbedingungen | S-0-G | S-F-G | S-F1-S | S-F2-S | S-G-G | S-G2-G2 | B-M-G | B-G-G | B-F-G | Q-0-G | Q-F-G | Untersuchungsmethode |
|----------------------------------|---|-------|-------|--------|--------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|---------------------------------------|
| Mahlung vor der th. Aktivierung | 1, 2, 5, 10, 20 min Mahlung (SSM) und Aktivierung bei 420 °C | | | | x | | | | | | | | QXRD, BET, Wasseranspruch |
| | 1 min Mahlung (SSM) und Aktivierung bei 420 °C | | | | | | | | x | | | | QXRD, REM |
| | 3 min Mahlung (PM) und Aktivierung bei 420 °C | | | | | | x | | | | | | QXRD |
| Mahlung nach der th. Aktivierung | Aktivierung bei 420 °C, anschließende Mahlung (SSM) für 1, 2, 5 min | | | | x | | | | | | | | QXRD, BET, Wasseranspruch |
| Mahlung ohne th. Aktivierung | 1, 2, 5, 10, 20 min Mahlung (SSM) | | | | x | | | | | | | | QXRD, TGA/DSC, Wärmeflusskalorimetrie |

4.3.1 Thermodynamische Betrachtung des Übergangs von α -C₂SH zu C₂S

In diesem Kapitel wird der Übergang von α -C₂SH zu C₂S thermodynamisch betrachtet. Ziel ist es, den Energiebedarf für die thermische Aktivierung abzuschätzen sowie den zu erwartenden Temperaturbereich zu ermitteln, in dem die Aktivierung stattfinden kann. Des Weiteren soll untersucht werden, ob mit einem Einfluss des freiwerdenden Wasserdampfs auf die thermische Aktivierung zu rechnen ist.

Um den Phasenübergang von α -C₂SH zu den C₂S-Polymorphen zu untersuchen, müssen zunächst entsprechende thermodynamische Daten bereitgestellt werden. Um aus den tabellierten Daten bei Standardbedingungen (T=298,15 K) die erforderlichen Daten bei erhöhten Temperaturen zu berechnen, wurden die Formeln (9) bis (11) verwendet.

$$\Delta_f G^\circ_T = \Delta_f H^\circ_T - T \cdot \Delta S^\circ_T \quad (9)$$

$$\Delta_f S^\circ_T = \int_{298}^T \frac{C_P}{T} dT \quad (10)$$

$$\Delta_f H^\circ_T = \int_{298}^T C_P dT \quad (11)$$

Für x-C₂S und den röntgenamorphen Anteil sind keine Daten vorhanden. Stellvertretend werden daher die Daten für β - und γ -C₂S von Haas verwendet [88]. Für α -C₂SH sind nur Daten bei Standardbedingungen (298,15 K) bekannt [24, 138] (siehe Anhang, Tabelle A 4). Die für Formel (10) und (11) erforderliche temperaturabhängige Wärmekapazität C_p ist nicht tabelliert. Um trotzdem Enthalpie und freie Enthalpie bei höheren Temperaturen abschätzen zu können, wurde die Wärmekapazität in den Temperaturbereich bis 700 °C extrapoliert (siehe dazu Anhang III.I). Dadurch sind die Daten für α -C₂SH mit einer erhöhten

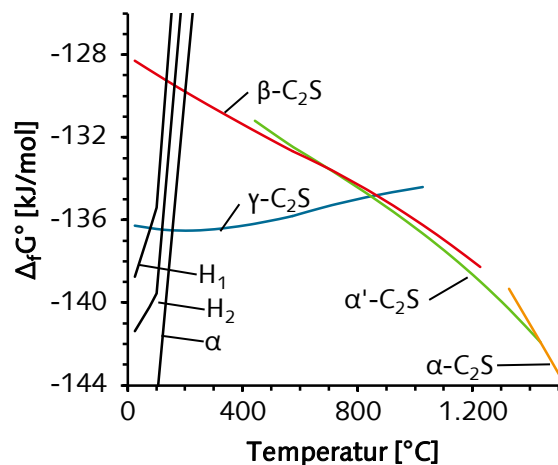


Abbildung 24 Freie Bildungsenthalpie aus den Oxiden für C₂S-Polymorphe [88], Hillebrandit (H1 [6], H2 [24]) und α -C₂SH (α [138]), Druck 1 bar.

Unsicherheit behaftet. Um die Ergebnisse auf Plausibilität zu kontrollieren, werden ergänzend die Daten für Hillebrandit verwendet, für das die Wärmekapazität in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt ist [6, 24].

Die Temperatur des Phasenübergangs von α -C₂SH zu C₂S ergibt sich aus der freien Bildungsenthalpie $\Delta_f G^\circ$. Die Phase mit der geringeren freien Bildungsenthalpie ist die thermodynamisch stabile (zweiter Hauptsatz der Thermodynamik). Der (thermodynamisch mögliche) Phasenübergang liegt bei jener Temperatur, bei der $\Delta_f G^\circ$ von α -C₂SH und C₂S gleich ist. Die Übergangstemperatur von α -C₂SH zu γ -C₂S und β -C₂S ergibt sich daraus mit 158 und 205 °C. Es ist anzunehmen, dass ein Übergang zu x-C₂S in einem ähnlichen Temperaturbereich liegt. Eine grafische Darstellung der freien Bildungsenthalpien aus den Oxiden findet sich in Abbildung 24. Der vergleichbare Verlauf der freien Bildungsenthalpie von α -C₂SH und Hillebrandit zeigt, dass die Größenordnung der Näherungsrechnung für α -C₂SH plausibel ist. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die thermische Aktivierung von

α -C₂SH bereits bei deutlich geringeren Temperaturen stattfinden könnte als von Ishida [111] beschrieben (390–490 °C).

Die Energie, die für die thermische Aktivierung notwendig ist, lässt sich aus der Enthalpiedifferenz von α -C₂SH zu C₂S + H₂O_(g) abschätzen. Für die jeweilige Gleichgewichtstemperatur (158 und 205 °C) und einen Wasserdampfpartialdruck von 1 Bar beträgt $\Delta_r H^\circ$ +63 kJ/mol für γ -C₂S und +73 kJ/mol für β -C₂S.

Um den Einfluss des freigesetzten Wasserdampfs zu ermitteln, wird zunächst abgeschätzt, mit welchen Wasserdampfpartialdrücken während der Aktivierung zu rechnen ist.

Das Volumen des Wasserdampfs, der von 1 g α -C₂SH freigesetzt wird, ergibt sich aus der Zustandsgleichung für ideale Gase (12).

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \quad (12)$$

p = Druck (100 · 10³ Pa)

V = Volumen (m³)

n = Stoffmenge (5,256 · 10⁻³ mol)

R = Universelle Gaskonstante (8,31451 J/mol K)

T = Temperatur (693,15 K)

Es wird dafür angenommen, dass eine vollständige Entwässerung des α -C₂SH stattfindet. Aus einem Gramm α -C₂SH entstehen bei 200 °C ca. 200 cm³ Wasserdampf. Bei 500 °C steigt das Volumen auf ca. 300 cm³ an. Der ausgetretene Wasserdampf nimmt damit ca. das 600- bis 1000-fache Volumen des ursprünglichen α -C₂SH ein (für 200–500 °C). Damit würden rechnerisch ca. 10–20 g α -C₂SH ausreichen, um den verwendeten Ofen mit Wasserdampf auszufüllen. Es ist daher davon auszugehen, dass während der thermischen Aktivierung Wasserdampfpartialdrücke von bis zu einem Bar entstehen könnten.

Der Wasserdampfpartialdruck beeinflusst die Temperatur des Phasenübergangs von α -C₂SH zu C₂S und H₂O_(g). Die Abhängigkeit der Übergangstemperatur vom Wasserdampfpartialdruck wird aus der Gleichgewichtskonstante berechnet. Ausgangspunkt ist die chemische Reaktionsgleichung (13). Mit Formel (14) wird die freie Reaktionsenthalpie ($\Delta_r G^\circ$) dieses Vorgangs bei der betrachteten Temperatur berechnet. Aus dieser freien Reaktionsenthalpie lässt sich die Gleichgewichtskonstante log(k) berechnen (15). Formel (16) gibt schließlich die Abhängigkeit des Gleichgewichts vom Wasserdampfpartialdruck wieder.



$$\Delta_R G^T = \Delta_F G^T \text{C}_2\text{S}_{(s)} + \Delta_F G^T \text{H}_2\text{O}_{(g)} - \Delta_F G^T \alpha\text{-C}_2\text{SH}_{(s)} \quad (14)$$

$$\log(k) = \frac{\Delta_R G^T}{R \cdot T \cdot \ln(10)} \quad (15)$$

$$\log(k) = p(\text{H}_2\text{O}) \quad (16)$$

Die berechnete Übergangstemperatur von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ zu $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ und $\beta\text{-C}_2\text{S}$ in Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdrucks ist in Abbildung 25 dargestellt. Für den thermischen Aktivierungsprozess lässt sich daraus schlussfolgern, dass die Aktivierungstemperatur abhängig vom Wasserdampfpartialdruck ist. Durch Verringerung des Wasserdampfpartialdrucks, beispielsweise durch Luftzufuhr, könnte die Aktivierungstemperatur gesenkt werden. Umgekehrt könnte die Aktivierung in geschlossenen „Räumen“ zu einer Erhöhung der erforderlichen Aktivierungstemperatur führen.

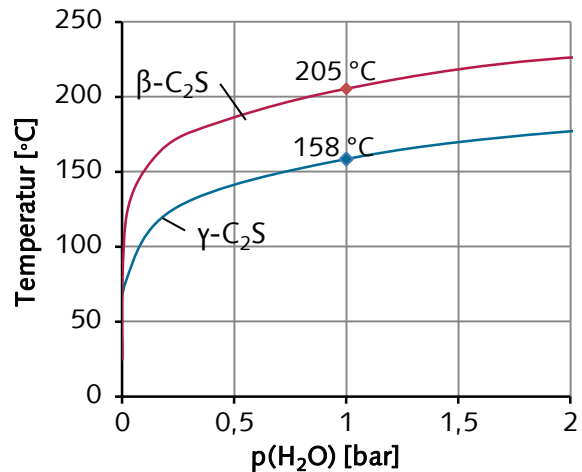


Abbildung 25: Thermodynamische Übergangstemperatur von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ zu $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ und $\beta\text{-C}_2\text{S}$ in Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdrucks.

Zusammenfassend deuten die Berechnungen darauf hin, dass eine thermische Aktivierung von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ bereits bei deutlich niedrigeren Temperaturen möglich sein könnte als in der Literatur beschrieben (390–490 °C [111]). Wegen unzureichender thermodynamischer Daten kann jedoch keine exakte Umwandlungstemperatur angegeben werden. Die erforderliche Energie für die Aktivierung liegt vermutlich im Bereich von ca. 63–73 kJ/mol. Der austretende Wasserdampf nimmt ein 600- bis 1000-faches Volumen des $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ein und kann dadurch in Anhängigkeit der Brennaggregat-Architektur erhebliche Steigerungen des Wasserdampfpartialdrucks hervorrufen. Die Umwandlungstemperatur steigt mit steigendem Wasserdampfpartialdruck an bzw. kann durch schnelle Abführung des austretenden Dampfs gesenkt werden.

4.3.2 Einfluss der Brenntemperatur auf die Bindemittel

In diesem Abschnitt wird die optimale Brenntemperatur ermittelt. Als optimal wird eine Temperatur erachtet, die zur Einsparung an Energie möglichst gering ist und dabei einen Phasenbestand erzeugt, von dem eine hohe Reaktivität erwartet wird.

4.3.2.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Die Untersuchungen wurden am α -C₂SH-haltigen Vorprodukt „S-F-G“ durchgeführt.

Jeweils 15 g α -C₂SH wurden in einer Platinschale bei 400, 412, 420, 450, 475, 500, 600 und 800 °C in den vorgeheizten Ofen gegeben und für eine Stunde behandelt. Diese Proben werden als „S-F-G [Brenntemperatur]“ benannt. Die Untersuchungen starteten bei 400 °C, weil aus TGA-Untersuchungen von Ishida [111] bekannt ist, dass die Zersetzung in diesem Temperaturbereich beginnt. Zwischen 400 und 500 °C wurden die Intervalle der untersuchten Temperaturen besonders eng gewählt, da in diesem Bereich die größten Änderungen im Phasenbestand erwartet wurden. Weiterhin sind niedrige Brenntemperaturen für die Herstellung von CO₂- und energiesparenden Bindemitteln besonders relevant.

Um die Temperaturentwicklung während der thermischen Aktivierung innerhalb des Vorprodukts zu erfassen, wurden während der Brennvorgänge bei 420 und 500 °C Temperaturmessungen durchgeführt. Dazu wurden Ni-CrNi-Thermofühler mittig in der α -C₂SH-Probe sowie über der Probe im Ofenraum positioniert.

4.3.2.2 Ergebnisse

Die Phasenbestände der Bindemittel, die bei unterschiedlichen Temperaturen aus α -C₂SH „S-F-G“ hergestellt wurden, sind in Abbildung 26 dargestellt. Eine tabellarische Zusammenfassung der Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung ist im Angang in Tabelle A 10 dargestellt.

Es zeigt sich, dass die Brenntemperatur einen großen Einfluss auf den Phasenbestand hat. Durch Temperung bei 400 °C wurden bereits etwa 40 % des α -C₂SH in röntgenamorphes Material umgewandelt. Nach der Behandlung bei 412 °C sind x- und γ -C₂S als erste kristalline, neugebildete Phasen vorhanden.

Nach der Behandlung bei 420 °C hat sich α -C₂SH vollständig zersetzt. Der röntgenamorphe Anteil erreicht ein Maximum von 54 %. Der γ -C₂S-Anteil ist mit nur 7 % sehr gering.

Mit zunehmender Temperatur steigt der γ -C₂S-Anteil bis auf maximal 39 % an. Gleichzeitig verringert sich der röntgenamorphe Anteil. Nach der Behandlung bei 800 °C sinkt dieser auf 5 %. Das zeigt, dass der röntgenamorphe Anteil mit steigender Temperatur zunehmend kristallisiert. Der x-C₂S-Anteil schwankt bei dieser Versuchsserie zwischen 23 und 41 %. Ab der Brenntemperatur von 600 °C entsteht als zusätzlicher Bestandteil β -C₂S.

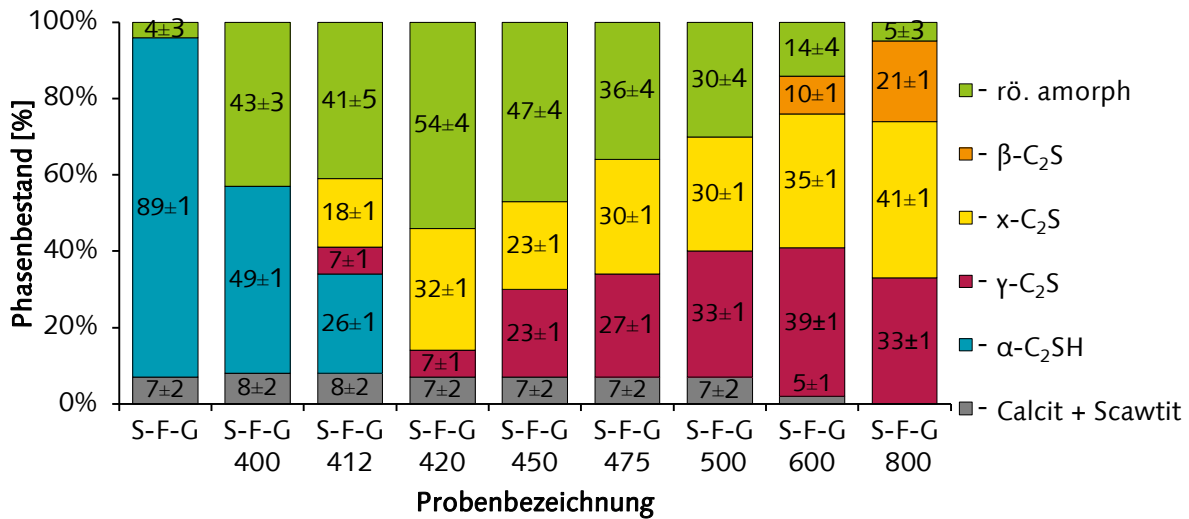


Abbildung 26: Einfluss der Brenntemperatur auf den Phasenbestand des Binders (α -C₂SH-haltiges Vorprodukt „S-F-G“).

Die zeitliche Entwicklung der Temperatur innerhalb des α -C₂SH-Haufwerks ist in Abbildung 27 dargestellt.

Die Temperatur im α -C₂SH-Haufwerk steigt in Abhängigkeit der Ofentemperatur schnell an. Bei einer Brenntemperatur von 500 °C liegt die Heizrate zwischen 100 und 400 °C etwa bei 100 K/min. Bei ca. 440 °C ist ein Plateau im Temperaturanstieg zu beobachten. Die Probentemperatur bleibt für einige Minuten in diesem Bereich und steigt dann auf die Zieltemperatur von 500 °C an. Dieser Effekt erklärt sich durch den endothermen Zersetzungsprozess von α -C₂SH, der Energie verbraucht (siehe Kapitel 4.3.1). Die Temperatur kann erst nach der Umwandlung weiter ansteigen.

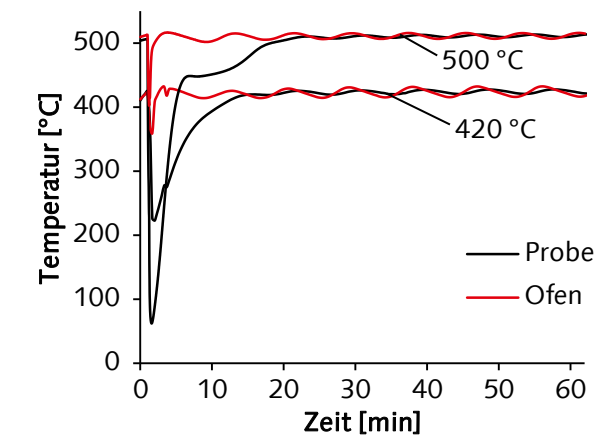


Abbildung 27: Proben- und Ofentemperatur bei 420 und 500 °C.

Die Dauer des Plateaus ist ein Indiz für die Zeit, die für die α -C₂SH-Umwandlung erforderlich ist. Diese liegt bei 500 °C bei etwa 6 min.

Die Heizrate bei einer Brenntemperatur von 420 °C ist geringer. Sie liegt im Temperaturbereich zwischen 220 und 400 °C im Mittel bei 20 K/min. Die Umwandlung des α -C₂SH findet bei niedrigeren Temperaturen statt. Die Dauer lässt sich aus der Messung jedoch nicht abschätzen.

Ein Übersteuern der Temperatur findet in beiden Fällen nicht statt. Die Zieltemperatur wurde in etwa eingehalten. Bei der Brenntemperatur von 420 °C lag die Temperatur innerhalb der Probe („S-F-G 420“) bei 423 °C ± 3 °C. Bei der Brenntemperatur von 500 °C lag die Temperatur innerhalb der Probe („S-F-G 500“) bei 510 °C ± 2 °C. Die Ofentemperatur und damit vermutlich auch der äußere Bereich des α -C₂SH-Haufwerks schwankt jedoch stärker (± 8 °C bei 420 °C und ± 4 °C bei 500 °C).

4.3.2.3 Diskussion

Die Untersuchungen zeigen einen starken Einfluss der Brenntemperatur auf den Phasenbestand. Als optimale Brenntemperatur wurde 420 °C identifiziert. Innerhalb einer Stunde wird α -C₂SH vollständig umgewandelt, gleichzeitig ist der Gehalt an reaktionsträgem γ -C₂S minimal. Der Gehalt an x-C₂S ist hoch, der röntgenamorphe Anteil erreicht ein Maximum.

Die Ergebnisse deuten an, dass zur Vermeidung von γ -C₂S möglichst niedrige Brenntemperaturen angewendet werden sollten. Es wird vermutet, dass durch einen optimierten Aufheizprozess, bei dem eine Haltezeit bei etwa 420 °C eingehalten wird, der γ -C₂S-Anteil auch bei höheren Temperaturen gesenkt werden kann. Dadurch könnte der Anteil an x-C₂S maximiert werden. Diese These wird in Kapitel 4.3.5 überprüft.

4.3.3 Einfluss des α -C₂SH-Typs auf den Phasenbestand der daraus hergestellten Bindemittel

4.3.3.1 Versuchsdurchführung und Materialien

In diesem Kapitel wird überprüft, ob verschiedene α -C₂SH-Proben, welche sich in den Rohmaterialien, den Impfkeimen, dem verwendeten Autoklavtypen und dem w/f-Wert unterscheiden, bei gleichartiger thermischer Aktivierung zu gleichen Phasenbeständen führen.

Für diese Untersuchung wurden alle in Kapitel 4.2 beschriebenen α -C₂SH-haltigen Vorprodukte verwendet (siehe Tabelle 5).

Die thermische Aktivierung erfolgte bei allen Proben bei 420 °C. Diese Temperatur wurde zuvor (Kapitel 4.3.2) als optimal für einen möglichst reaktiven Phasenbestand identifiziert. Die Proben wurden in den vorgeheizten Muffelöfen gegeben und für eine Stunde behandelt. Als Probenbehälter wurden Platintiegel mit einer Füllmenge von 5 g verwendet. Die Benennung der Proben erfolgt durch den Namen des α -C₂SH-haltigen Vorprodukts gefolgt von der Brenntemperatur (z. B. „S-F-G 420“).

4.3.3.2 Ergebnisse

Die Phasenbestände der bei 420 °C aktivierten Proben sind in Abbildung 28 zusammengestellt. Die grafischen Darstellungen der Rietveld-Anpassung sowie die verfeinerten Gitterparameter, Kristallitgrößen, Mikrospannungen und Phasengehalte sind in Anhang III.III aufgeführt.

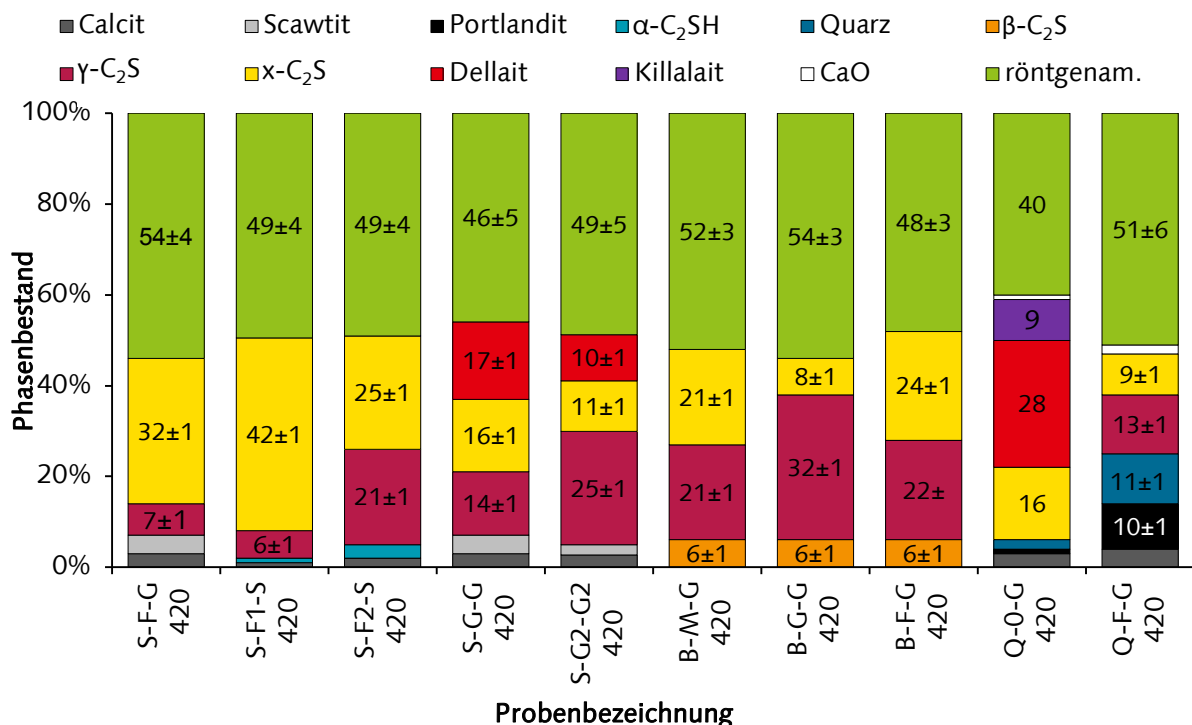


Abbildung 28: Phasenbestand der bei 420 °C aktivierten Proben.

Durch die thermische Behandlung wandelte sich das α -C₂SH bei allen Proben in mehrere Bestandteile um. Der Phasenbestand wies in Abhängigkeit von der Probe deutliche Unterschiede auf. Die neugebildeten Bestandteile waren x-, γ - und β -C₂S sowie Dellait. Alle Röntgendiffraktogramme zeigen relativ geringe Peakintensitäten und einen hohen

Untergrund, was auf röntgenamorphe Anteile hindeutet. Die Quantifizierung mithilfe des externen Standards ergab für alle Proben röntgenamorphe Anteile von 40–54 %.

Die Probe „S-F1-S 420“ hat mit 49 % röntgenamorphem Material und 42 % $x\text{-C}_2\text{S}$ in Summe den höchsten Gehalt an vermutlich sehr reaktiven Bestandteilen. Der $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ -Anteil ist sehr gering. Die Rückstände von etwa 2 % $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ zeigen, dass die Umsetzung noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Exemplarisch wird für diesen Binder in Abbildung 29 das Ergebnis der Rietveld-Anpassung vorgestellt.

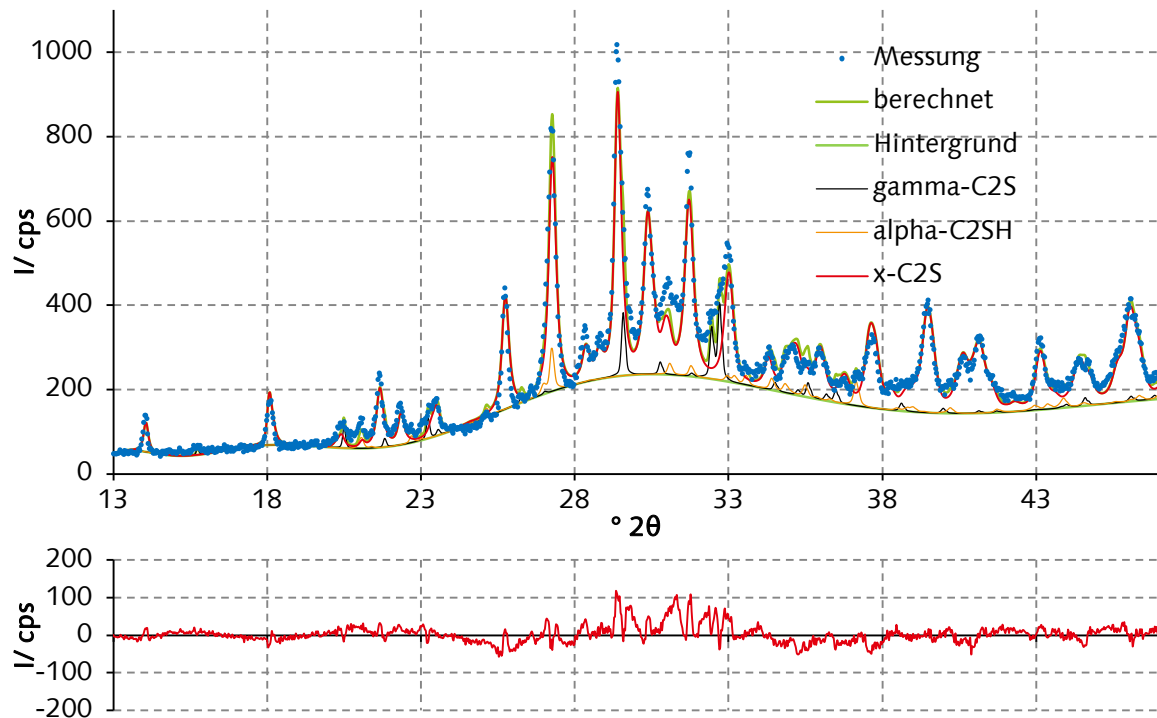


Abbildung 29: Ausschnitt der Rietveld-Verfeinerung von „S-F1-S 420“. $R_{wp} = 6,97$, $R_{exp} = 3,03$.

Einen ähnlich hohen Anteil von $x\text{-C}_2\text{S}$ und röntgenamorphem Material zeigt Probe „S-F-G 420“. Der Unterschied der Ausgangsmaterialien „S-F-G“ und „S-F1-S“ lag im Autoklavprozess (siehe Tabelle 5). Die Ergebnisse zeigen daher, dass sich sowohl Synthesebedingungen mittels einer gerührten Suspension („S-F-G“) als auch mittels Paste („S-F1-S“) für die Herstellung von Bindemitteln mit einem nach den Zielsetzungen dieser Arbeit wünschenswerten Phasenbestand eignen.

Bei den übrigen Proben ist der als reaktiv einzustufende Anteil verringert. Der $x\text{-C}_2\text{S}$ -Anteil liegt stets unter 25 %. Die $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ -Anteile liegen (mit Ausnahme von „Q-0-G 420“) zwischen 13 % („Q-F-G 420“) und 32 % („B-G-G 420“).

Bei den Proben „S-G-G 420“, „Q-0-G 420“ und „S-G2-G2 420“ ist Dellait entstanden.

Bei den Proben „B-M-G 420“, „B-G-G 420“ und „B-F-G 420“ wurde die Bildung von geringen Mengen $\beta\text{-C}_2\text{S}$ festgestellt. Da vor der Aktivierung kein $\beta\text{-C}_2\text{S}$ in den $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ Proben nachgewiesen wurde, muss das $\beta\text{-C}_2\text{S}$ während der Aktivierung entstanden sein und kann kein Rückstand des ursprünglich als Rohstoff eingesetzten $\beta\text{-C}_2\text{S}$ sein.

Die Röntgendiffraktogramme der Proben „S-F-G“, „S-F2-S“, „S-G2-G2“ und in weniger ausgeprägter Form auch von „S-G-G“ zeigen zusätzliche Peaks mit geringer Intensität bei $2\theta = 28,3^\circ$ und $31,5^\circ$, die bei der Rietveld-Verfeinerung nicht vollständig angepasst werden

können. Der Phasenbestand dieser Proben ist daher mit einer erhöhten Unsicherheit zu bewerten.

Die berechneten Kristallitgrößen und Mikrospannungen von $x\text{-C}_2\text{S}$ und $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ liegen bei allen Proben unter 100 nm bzw. erreichen maximal etwa 0,6 %.

4.3.3.3 Diskussion

Die Ergebnisse zeigen einen großen Einfluss des $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -haltigen Vorprodukts auf den Phasenbestand der Binder. Der röntgenamorphe Anteil der Bindemittel ist relativ konstant und damit unabhängig von dem verwendeten Vorprodukt. Die Anteile von $x\text{-C}_2\text{S}$ und $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ schwanken jedoch stark.

Bei den Proben „S-G-G 420“, „S-G2-G2 420“ und „Q-0-G 420“ tritt als weiterer Bestandteil Dellait auf. Die Untersuchungen in Kapitel 4.2 haben gezeigt, dass diese Proben die größten $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Kristalle aufweisen (Dicke 0,6–0,8 μm , Länge 9,86–10,97 μm). Dellait scheint sich daher, übereinstimmend mit der Auffassung von Garbev [67], nur aus großen $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Kristallen bilden zu können.

Unerwartet ist, dass auch gleiche Synthesebedingungen von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, wie bei „S-F1-S“ und „S-F2-S“, zu sehr unterschiedlichen x - und $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ -Anteilen führen. Diese $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -haltigen Vorprodukte unterschieden sich in der Herstellung nur durch unterschiedliche Chargen der Impfkeme.

Der Einfluss von Phasenbestand, Kristallgröße, BET-Oberfläche und Morphologie der $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -haltigen Vorprodukte auf den Phasenbestand wird in Kapitel 4.3.11 auf Basis aller relevanten Ergebnisse zur thermischen Aktivierung diskutiert.

4.3.4 Versuch der Vermeidung von Dellait durch Variation der Brenntemperatur

4.3.4.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Um die Entstehung und Zersetzung von Dellait näher zu untersuchen, wurde eine Untersuchungsserie an „Q-0-G“ durchgeführt. Diese Probe zeigte nach der zuvor untersuchten Aktivierung bei 420 °C den größten Dellaitgehalt aller Proben. Die Herstellung und Eigenschaften von „Q-0-G“ sind in Kapitel 4.2 beschrieben. Die Synthese erfolgte aus Quarzmehl und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ohne Impfküme im dynamischen Autoklav (siehe Tabelle 5). Die $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Kristalle waren im Vergleich zu den anderen Proben sehr groß und hatten mittlere Abmessungen von ca. $1 \times 25 \mu\text{m}$. Der Gehalt an $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ war jedoch mit nur 57 % im Vergleich zu den anderen Proben sehr gering (Abbildung 16).

Die untersuchten Brenntemperaturen betragen 375, 400, 450, 500 und 700 °C. Aufgrund der begrenzten Menge „Q-0-G“ wurden jeweils nur 5 g aktiviert (ebenfalls im Platintiegel). Die Brenndauer betrug wie zuvor eine Stunde.

4.3.4.2 Ergebnisse

Der Einfluss der Brenntemperatur auf den Phasenbestand von „Q-0-G“ (Rohmaterial Quarz) ist in Abbildung 30 dargestellt.

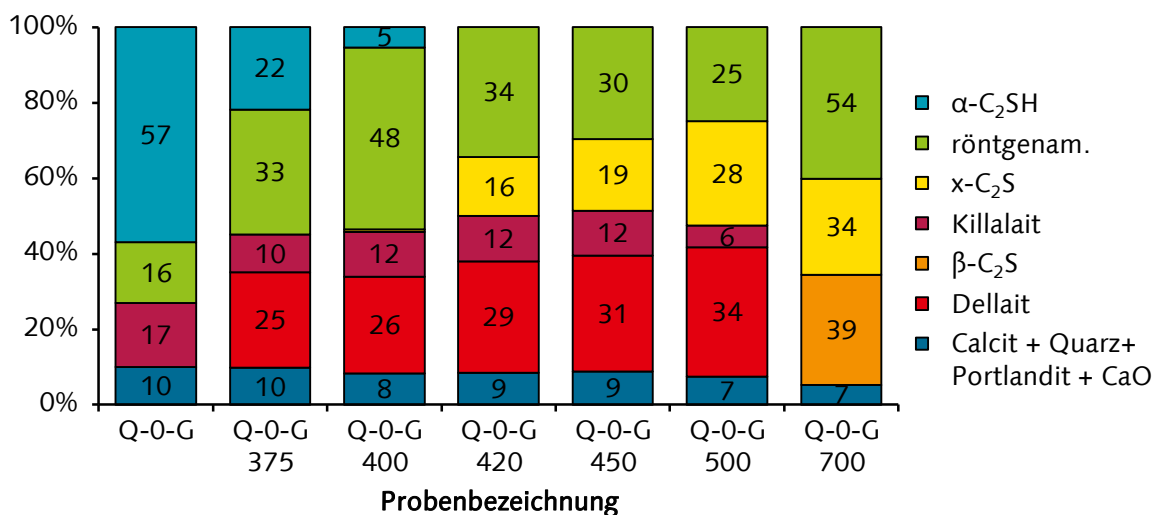


Abbildung 30: Einfluss der Brenntemperatur auf den Phasenbestand von „Q-0-G“.

Es zeigt sich, dass die Entstehung von Dellait bei niedrigeren Temperaturen erfolgt als die Entstehung von $x\text{-C}_2\text{S}$. Der Dellait-Anteil nimmt mit steigender Brenntemperatur geringfügig zu und erreicht nach der Behandlung bei 500 °C ein Maximum von 35 %. Zwischen 500 und 700 °C wandelt sich Dellait in $\beta\text{-C}_2\text{S}$ um.

Killalait scheint sich mit steigender Brenntemperatur sukzessive zu zersetzen und ist bei der 700 °C-Probe nicht mehr nachweisbar.

Wie bei der Untersuchungsserie an Probe „S-F-G“ (siehe Kapitel 4.3.2, Abbildung 26) sinkt der röntgenamorphe Anteil mit steigender Brenntemperatur. Der Anteil an $x\text{-C}_2\text{S}$ nimmt mit steigender Brenntemperatur zu und erreicht bei 700 °C den maximalen Wert von ca. 34 %. Auch die „Q-0-G“-Serie deutet an, dass $x\text{-C}_2\text{S}$ aus dem röntgenamorphen Anteil kristallisiert.

Durch die Berücksichtigung der Phase Killalait in der Rietveld-Verfeinerung sind die Phasenbestände mit einer erhöhten Unsicherheit zu bewerten. Wie bereits in Kapitel 4.2

diskutiert wird die Anpassung der Phase Killalait durch geringe Intensitäten, Überlagerungen und breite Reflexe erschwert. Die Ergebnisse hängen daher besonders stark von den gewählten Grenzwerten von Mikrospannung und Kristallitgröße ab.

4.3.4.3 Diskussion

Die Untersuchungen an Probe „Q-0-G“ zeigen, dass sich Dellait bereits bei niedrigeren Temperaturen bildet als $x\text{-C}_2\text{S}$. im Gegensatz zu $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ kann der Dellait-Anteil daher nicht durch besonders niedrige Brenntemperaturen gesenkt werden. Es ist hingegen möglich, Dellait durch Brennen bei Temperaturen zwischen 500 und 700 °C zu vermeiden. Vermutlich bildet sich die Phase zwar zunächst durchaus, wandelt sich aber bei weiterer Erwärmung in $\beta\text{-C}_2\text{S}$ um.

4.3.5 Einfluss der Brenntemperatur bei optimierten Aufheizbedingungen auf die Bindemittel

4.3.5.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Aus den Ergebnissen der ersten Untersuchungsserie an „S-F-G“ (Kapitel 4.3.2) wurde ein verbessertes Aufheizregime abgeleitet. Es wurde vermutet, dass durch einen zweistufigen Brennprozess mit Haltezeit bei Temperaturen im Bereich von 412–420 °C und anschließendem Aufheizen zu höheren Temperaturen ein gesteigerter $x\text{-C}_2\text{S}$ -Gehalt erzeugt werden kann.

Um diese These zu überprüfen, wurde ein optimiertes Aufheizregime entwickelt. Die optimierte thermische Behandlung setzt sich aus einer einstündigen Behandlung im vorgeheizten Ofen bei 420 °C und anschließendem Aufheizen auf die gewünschte Zieltemperatur sowie weiterer Behandlung für eine Stunde zusammen. Das Aufheizen geschah unter maximaler Heizleistung des Ofens. Die mittleren Heizraten lagen etwa bei 30 K/min.

Um die Ergebnisse mit den vorangegangenen Untersuchungen vergleichen zu können, wurden wieder das Ausgangsmaterial „S-F-G“, Platintiegel und eine Probenmenge von 15 g verwendet. Zieltemperaturen waren 450, 475, 500 und 800 °C. Die Proben werden als „S-F-G 420-[Zieltemperatur]“ benannt.

Aufgrund der begrenzten $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Menge vom Typ „S-F-G“ war es nicht möglich, weitere Brenntemperaturen zu erproben und weitergehende Untersuchungen am hergestellten Bindemittel durchzuführen. Daher wurden im Anschluss Versuche mit dem $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -haltigen Vorprodukt „S-F1-S“ durchgeführt. Als Brenntemperaturen wurden 375, 400, 412, 420, 450, 500, 600, 700, 800, 900 und 1000 °C ausgewählt. Die zusätzlichen Brenntemperaturen sollen Hinweise für die Beständigkeit von $x\text{-C}_2\text{S}$ liefern. Für Brenntemperaturen oberhalb von 420 °C wurde das optimierte Aufheizregime angewendet. Die Probenmenge wurde auf 30 g erhöht. Um die größeren Mengen zu fassen, wurden bis 700 °C Stahlbleche, bei höheren Temperaturen Platinschalen verwendet.

Das Benennungs-Konzept aus Serie „S-F-G“ wurde weitergeführt. Um den Einfluss der optimierten Aufheizbedingung auf diesen $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Typen zu erfassen, wurde zusätzlich ein Brennversuch bei 500 °C ohne Haltezeit bei 420 °C durchgeführt („S-F1-S 500“).

4.3.5.2 Ergebnisse

Die Phasenbestände der Bindemittel, die aus „S-F-G“ unter optimierten Aufheizbedingungen mit Haltezeit bei 420 °C hergestellt wurden, sind in Abbildung 31 dargestellt. Details zur Rietveld-Verfeinerung finden sich im Anhang in Tabelle A 11.

Die veränderten Aufheizbedingungen können den Phasenbestand über den gesamten Temperaturbereich verbessern. Der γ -C₂S-Anteil wurde auf maximal 12 % begrenzt. Der x-C₂S-Gehalt wurde auf bis zu 61 % gesteigert. Der Gehalt an röntgenamorphem Material der Proben „S-F-G 420-475“, „S-F-G 420-500“ und „S-F-G 420-800“ wurde von den veränderten Aufheizbedingungen nicht beeinflusst. Nur bei „S-F-G 420-450“ wird durch die geänderten Bedingungen ein etwas geringerer röntgenamorpher Anteil bestimmt.

Der Vergleich von „S-F-G 420“ (Abbildung 26) und „S-F-G 420-450“ (Abbildung 31) zeigt, dass x-C₂S aus dem röntgenamorphen Anteil kristallisiert.

Die Phasenbestände der Bindemittel aus der „S-F1-S“-Serie in Abhängigkeit von den Brenntemperaturen sind in Abbildung 32 dargestellt. Details zur Rietveld-Verfeinerung finden sich im Anhang in Tabelle A 12. Eine Übersicht der Röntgendiffraktogramme dieser Serie ist in Abbildung A 31 des Anhangs dargestellt.

Die „S-F1-S“-Temperaturserie zeigt die gleichen Trends wie die „S-F-G“-Serie. Die Zersetzung des α -C₂SH hat bereits bei 375 °C begonnen. Auch hier bildet sich zuerst ein röntgenamorpher Anteil aus. Maximale Gehalte von 46–52 % werden durch Brennen bei 400–450 °C erreicht. Im Unterschied zu „S-F-G“ ist die Umwandlung von α -C₂SH bei 420 °C noch nicht ganz vollständig. Es finden sich noch geringe Rückstände von 2 % α -C₂SH. Der γ -C₂S-Gehalt ist über den gesamten Temperaturbereich sehr gering. Im Gegensatz dazu sind die x-C₂S-Gehalte mit bis zu 71 % sehr hoch. Im Unterschied zu „S-F-G“ wurde bereits bei Brenntemperaturen von 500 °C β -C₂S detektiert. Der Anteil steigt mit steigender Brenntemperatur an. Durch Brenntemperaturen zwischen 800 und 900 °C findet eine vollständige Umwandlung von x- und γ -C₂S zu β -C₂S statt.

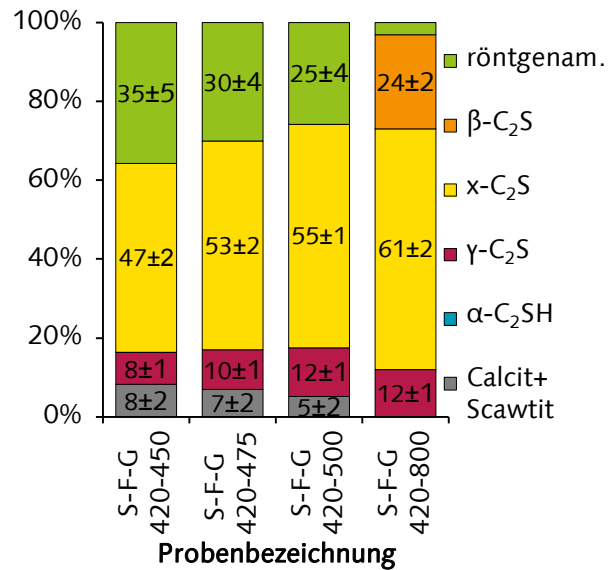


Abbildung 31: Einfluss der Brenntemperatur unter optimierten Aufheizbedingungen auf den Phasenbestand des Binders (α -C₂SH-haltiges Vorprodukt „S-F-G“).

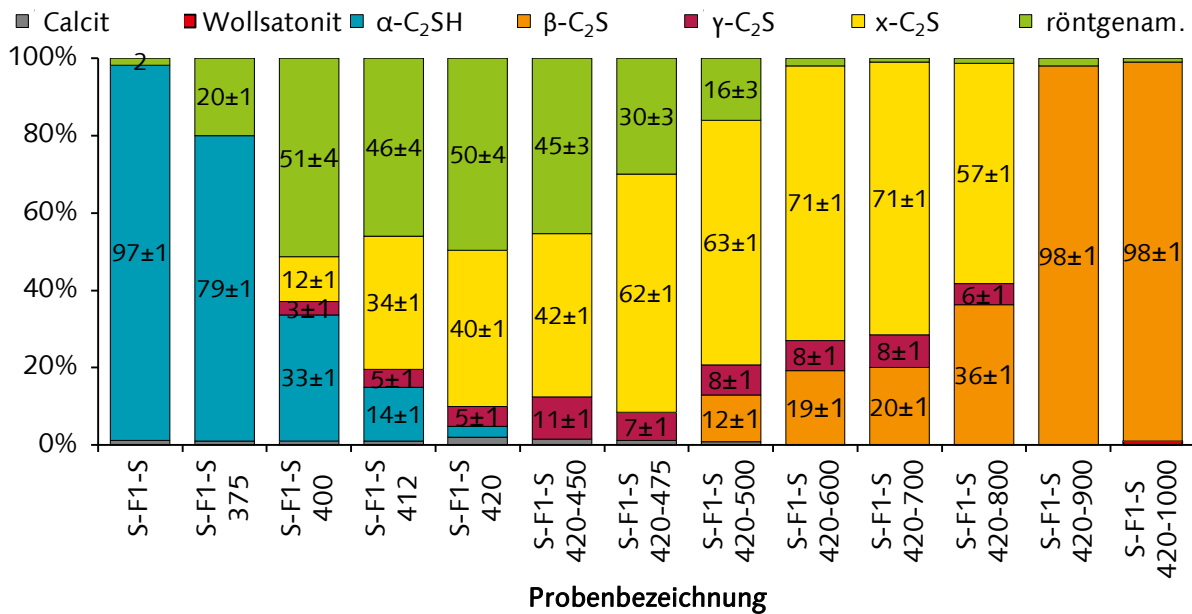


Abbildung 32: Einfluss der Brenntemperatur auf den Phasenbestand des Binders. α-C₂SH-haltiges Vorprodukt „S-F1-S“. Optimierte Aufheizbedingungen mit Haltezeit von einer Stunde bei 420 °C.

Die Temperung des α-C₂SH-haltigen Vorprodukts „S-F1-S“ bei 500 °C ohne zusätzliche Haltezeit bei 420 °C führte zu einem Phasenbestand von 7 % γ-C₂S, 17 % β-C₂S, 58 % x-C₂S und 18 % röntgenamorphem Material. Die Ergebnisse entsprechen damit in etwa dem Phasenbestand des Binders mit Haltezeit. Im Unterschied zur Probe „S-F-G“ lässt sich die Probe „S-F1-S“ folglich auch ohne eine Haltezeit bei 420 °C in ein Bindemittel mit hohem x-C₂S- und geringem γ-C₂S-Anteil überführen.

Abbildung 33 zeigt den Einfluss der Brenntemperatur auf die Morphologie und Oberflächenstruktur von Bindemitteln der „S-F1-S“-Serie anhand von REM-Abbildungen. Obwohl im Inneren der Partikel eine Umwandlung der Kristallstruktur von α-C₂SH hin zu verschiedenen C₂S-Polymorphen stattfindet, führen Brenntemperaturen bis 700 °C zu keiner Änderung der äußeren Partikelformen. Die Oberfläche ist eben und zeigt keine Beläge. Einige Partikel zeigen jedoch ab Brenntemperaturen von 500 °C kleine Löcher in der Oberfläche. Diese Löcher sind rund, mit einem Durchmesser von < 100 nm. Die Anzahl der Löcher steigert sich mit steigender Brenntemperatur.

Nach Brennen bei 900 °C ist eine deutliche Veränderung der Morphologie zu erkennen. Die ursprünglich scharfen Kanten der Partikelflächen sind nun leicht abgerundet. Die Oberfläche ist nicht mehr eben, sondern wellig. Weiterhin teilen flusstalartige Einkerbungen einige Partikel in Segmente auf. Die Anzahl der kleinen Löcher ist erneut gesteigert.

Das Brennen bei 1000 °C verändert das Aussehen der Partikel ein weiteres Mal. Das Material ist zusammengesintert. Die kleinen Löcher sind verschwunden. Die Segmente der Partikel sind stärker ausgeprägt. Vermutlich entsprechen die einzelnen Segmente β-C₂S-Kristalliten und die „Flusstäler“ den Kristallgrenzen.

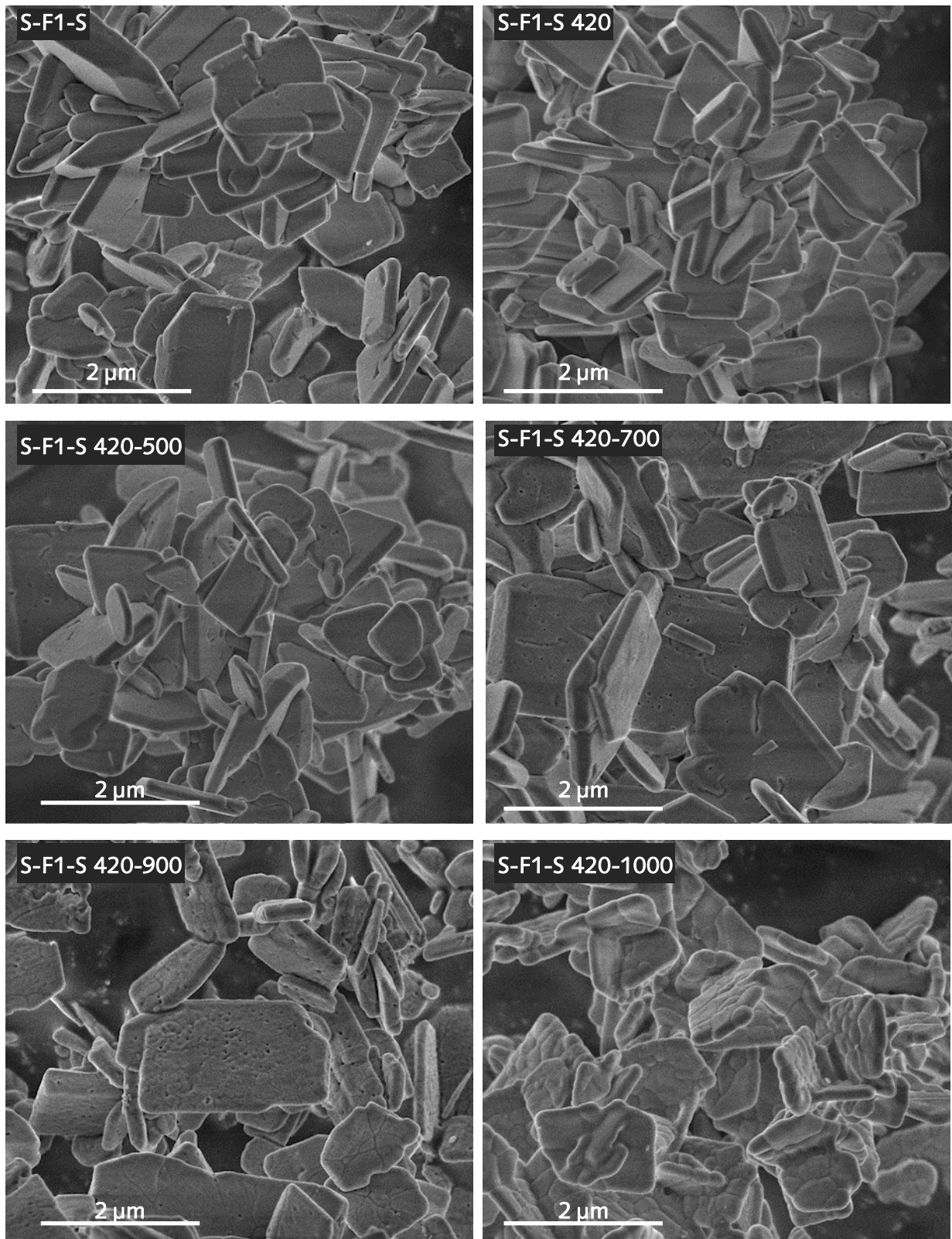


Abbildung 33: REM-SE-Abbildungen von α -C₂SH „S-F1-S“ und den thermisch aktivierten Bindemitteln „S-F1-S 420“, „S-F1-S 420-500“, „S-F1-S 420-700“, „S-F1-S 420-900“ und „S-F1-S 420-1000“ (NanoSEM, 2 kV, HV).

Die mittels BET-Methode bestimmten spezifischen Oberflächen der „S-F1-S“-Binderserie ist in Abbildung 34 dargestellt. Ergänzend dazu werden auch die BET-Oberflächen der Bindemittel der „S-F-G“-Serie angegeben (ohne Haltezeit bei 420 °C, siehe 4.3.5). Bei beiden Serien steigt die Oberfläche durch Brennen bei niedrigen Temperaturen bis 450 °C

nur geringfügig an (um maximal 20 %). Steigende Brenntemperaturen führen zu einem deutlichen Anstieg der BET-Oberfläche. Die maximale Oberfläche wird nach Brennen bei 600 °C erreicht. Eine weitere Erhöhung der Brenntemperatur führt zur Verringerung der Binderoberfläche. Nach Brennen bei 800 °C ist in etwa die Oberfläche der Ausgangsprodukte („S-F1-S“ bzw. „S-F-G“) erreicht. Nach Behandlung bei 1000 °C wird eine Verringerung gegenüber dem Ausgangsprodukt um ca. 40 % beobachtet (nur bei Serie „S-F1-S“ bestimmt).

Der Anstieg der BET-Oberfläche ist möglicherweise mit der Entstehung einer inneren, offenen Porosität verbunden. Dies passt zu den Beobachtungen auf den REM-Abbildungen (Abbildung 33), die zunächst die Bildung von „Löchern“ und bei höheren Temperaturen das Zusammensintern zeigten.

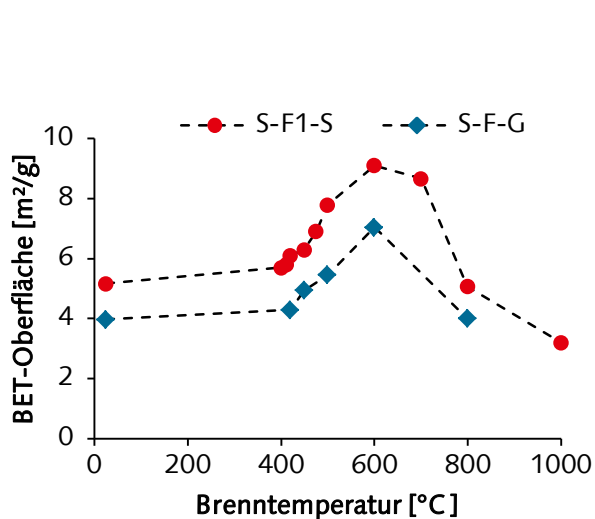


Abbildung 34: Einfluss der Brenntemperatur auf die BET-Oberfläche der C₂S-Binder der Serien „S-F1-S“ und „S-F-G“.

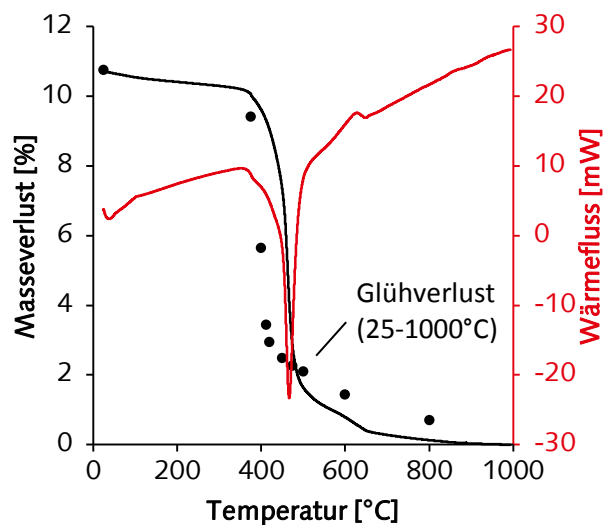


Abbildung 35: TGA/DSC-Analyse von α -C₂SH „S-F1-S“ sowie Glühverluste der Binderserie „S-F1-S“ in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

Die TGA/DSC-Analysen der Bindemittel aus der „S-F1-S“-Serie sind im Anhang in Abbildung A 33 dargestellt. In Abbildung 35 wurden die Glühverluste (25–1000 °C), die sich aus diesen Analysen ergaben, in die TGA/DSC-Analyse der α -C₂SH-Probe „S-F1-S“ eingetragen.

Die Glühverluste der Binder liegen zwischen 2,95 % bei „S-F1-S 420“ und 0,7 % bei „S-F1-S 420-800“. Da die Röntgenanalysen dieser Proben kein Scawtit und nur 0–1 % Calcit ergaben, wird angenommen, dass die Masseverluste im Wesentlichen auf Dehydroxylierung zurückzuführen sind.

Es zeigt sich, dass während des Brennvorgangs im Ofen die Entwässerung des α -C₂SH schon bei etwa 50 °C niedrigeren Temperaturen stattfindet als in der Thermoanalyse. Dieser Unterschied ist deutlich größer als die Temperaturschwankung im Ofen (ca. 10 °C). Es wird vermutet, dass er der längeren Verweilzeit der Proben im Ofen von mindestens 1 h geschuldet ist. Das Temperaturfenster von 400 bis 450 °C wird in der Thermoanalyse hingegen innerhalb von nur 5 Minuten durchlaufen (siehe dazu auch Kapitel 4.3.7).

Die Glühverluste der Binder „S-F1-S 420-600“ bzw. „S-F1-S 420-800“ sind größer, als es die Thermoanalyse des α -C₂SH erwarten lässt. Begründet ist dies vermutlich in einer erneuten Bindung von Wasser nach der Temperung. Ein Hinweis darauf sind die TGA/DSC-

Analysen, welche für alle Bindemittel einen Masseverlust im Temperaturbereich von 25–300 °C zeigen (siehe Anhang, Abbildung A 33).

Die im Heliumpycnometer gemessenen Dichten sowie die berechneten Röntgendichten der Serie „S-F1-S“ in Abhängigkeit von der Brenntemperatur sind in Abbildung 36 oben dargestellt. Helium- und Röntgendichte verlaufen bis zur Brenntemperatur von 500 °C etwa gleich. Die Unsicherheit des Schätzwerts der Röntgendichte der röntgenamorphen Phase wird durch große Fehlerbalken im Temperaturbereich 420–500 °C deutlich. Über 500 °C umschließen Helium- und Röntgendichte einen Bereich (grün markiert), der eine innere, nicht durch Helium zugängliche Porosität widerspiegelt. Bei 1200 °C erreicht die gemessene Dichte wieder die berechnete.

Die Abbildung 36 unten zeigt den Verlauf der berechneten Porosität mit steigender Brenntemperatur. Ab 500 °C ergibt sich eine innere Porosität, die auf maximal 6 % zwischen 800 und 900 °C ansteigt. Nach der Behandlung bei 1200 °C ist das Material so stark zusammengesintert, dass keine Poren mehr messbar sind.

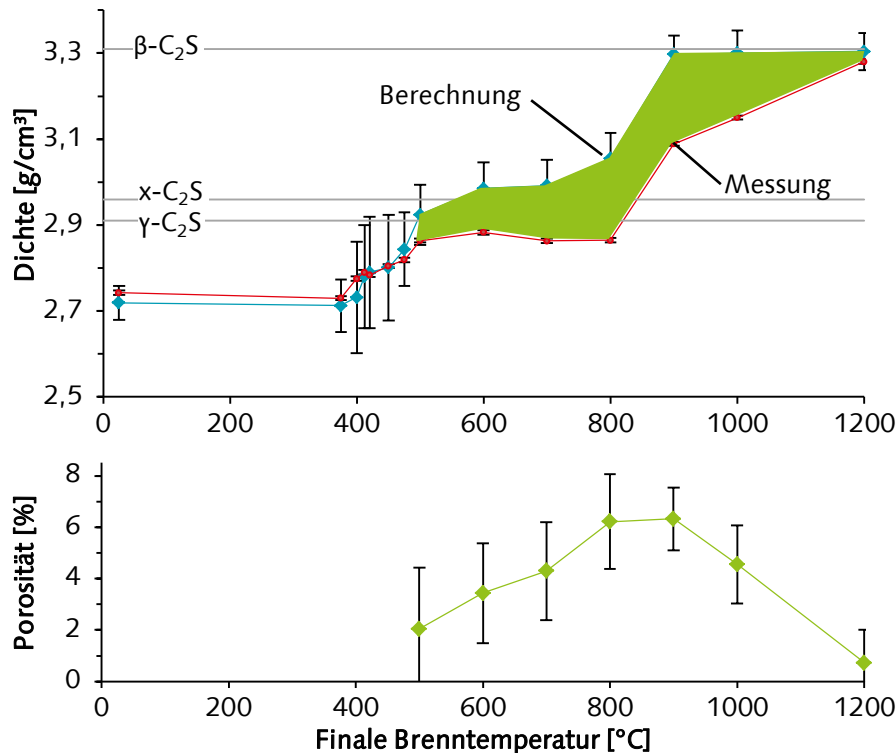


Abbildung 36: Oben: Aus Röntgendichte berechnete Reindichte und mittels Heliumpycnometer gemessene Rohdichte der Binderserie „S-F1-S“ in Abhängigkeit von der Brenntemperatur. Unten: Berechnete Porosität in Abhängigkeit von der Brenntemperatur.

Die ^{29}Si -MAS- und ^{29}Si - ^1H -CP/MAS-NMR-Spektren (siehe Abbildung 37) der Probe „S-F1-S“ zeigen eine scharfe Resonanz bei der chemischen Verschiebung von -72,2 ppm, die sich $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ zuordnen lässt. In der Literatur [89, 111, 144] werden ähnliche Werte für $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ berichtet. Meducin et al. [144] und Hansen et al. [89] geben mit -72,4 ppm und $72,7\pm 0,1$ ppm eine etwas größere und Ishida et al. [111] mit -71,9 ppm eine etwas geringere chemische Verschiebung an. Da nur ein Resonanzbereich vorliegt, wird bestätigt, dass $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ in hoher Reinheit vorliegt und keine Verunreinigungen mit anderen silicatischen Phasen wie nano-Silica, Scawtit oder C-S-H vorhanden sind.

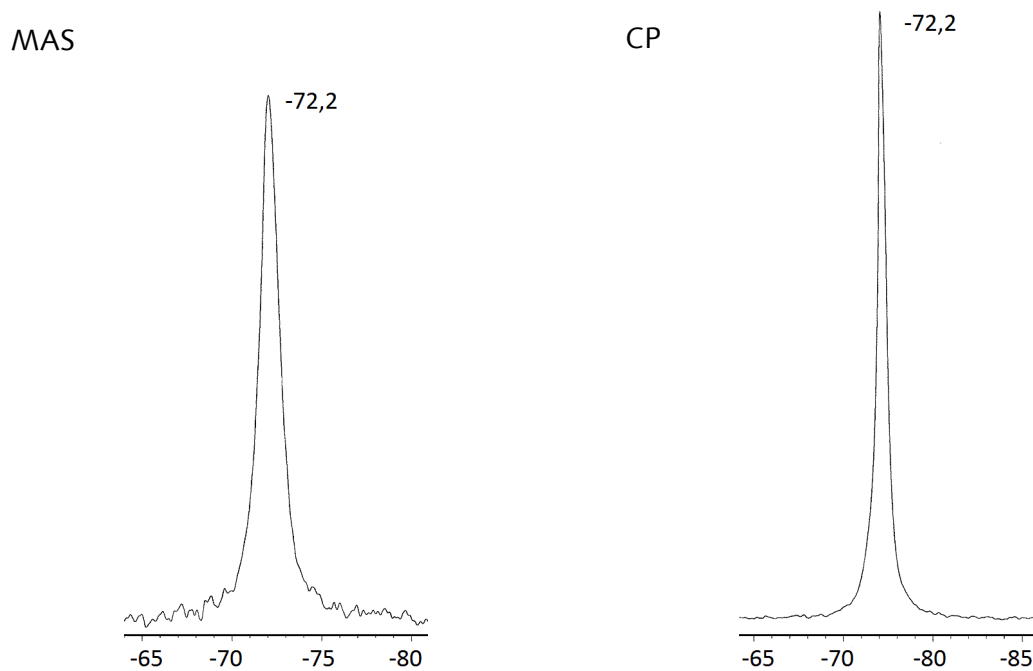


Abbildung 37: ^{29}Si -MAS- (links) und ^{29}Si - ^1H -CP/MAS-NMR-Spektren (rechts) von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ „S-F1-S“

Die Messergebnisse der Proben „S-F1-S 420“, „S-F1-S 420-500“ und „S-F1-S 420-800“ sind in Abbildungen 38 bis 40 dargestellt. Die Beschreibung und Interpretation der Ergebnisse startet mit „S-F1-S 420-800“ und setzt sich dann zu niedrigeren Brenntemperaturen hin fort. Diese Reihenfolge ermöglicht eine bessere Auslegung der Ergebnisse hinsichtlich der mit sinkender Brenntemperatur wachsenden röntgenamorphen Anteile.

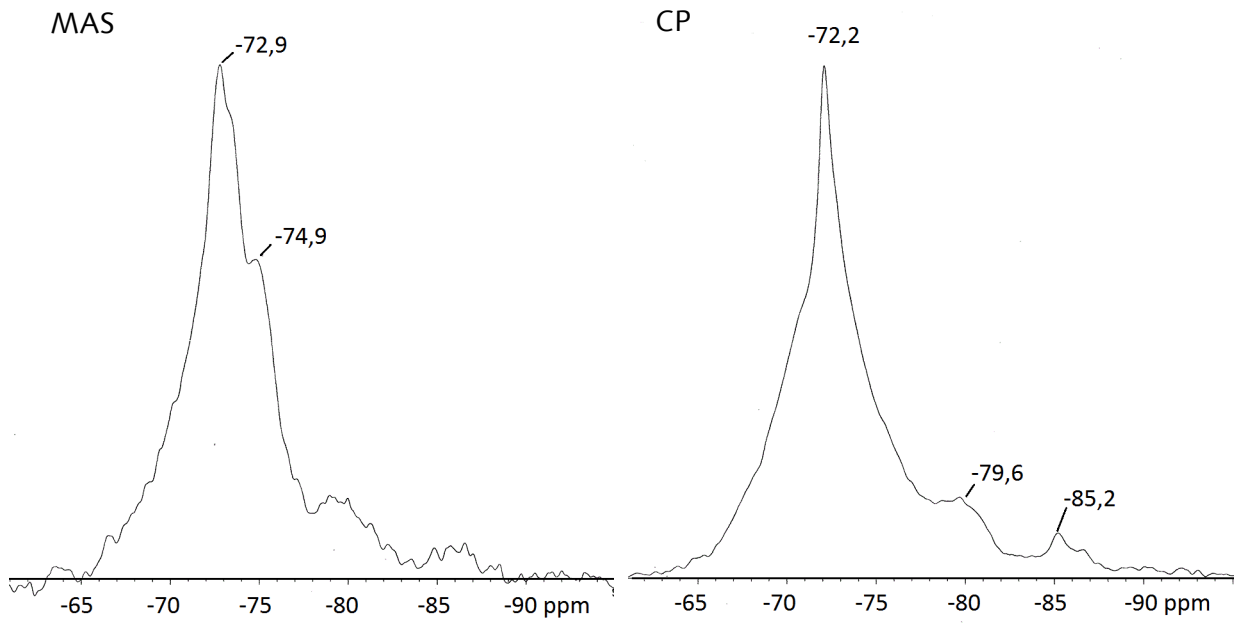


Abbildung 38: ^{29}Si -MAS- (links) und ^{29}Si - ^1H -CP/MAS-NMR-Spektren (rechts) von „S-F1-S 420“

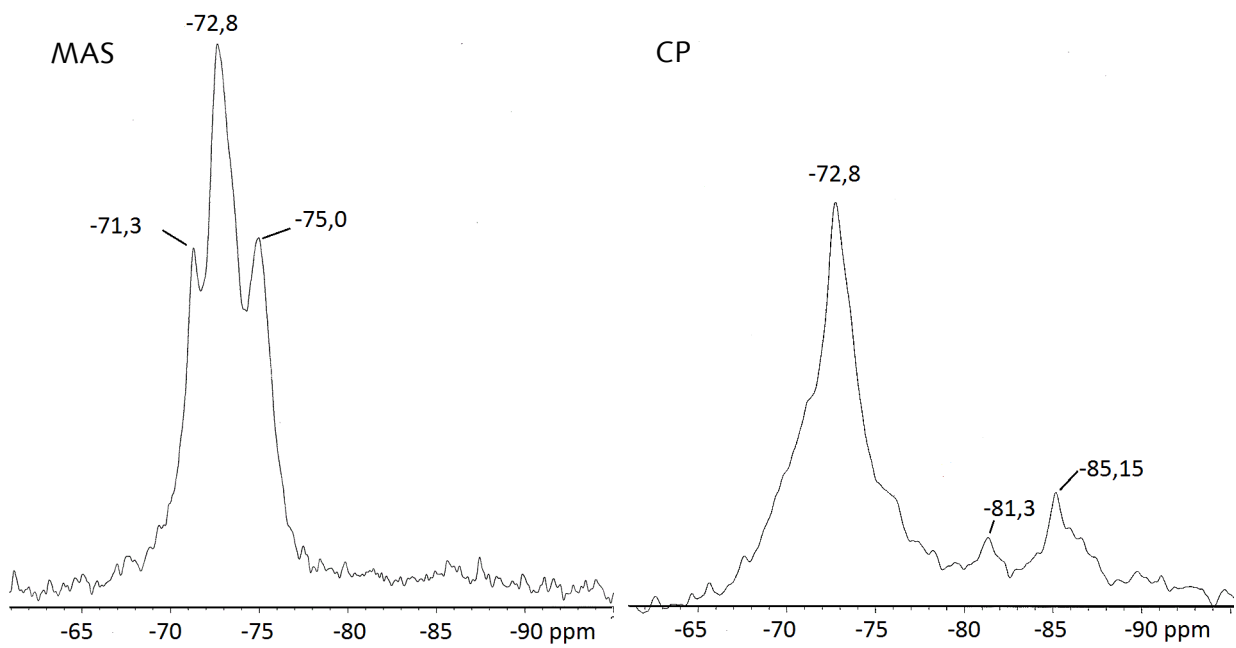


Abbildung 39: ^{29}Si -MAS- (links) und ^{29}Si - ^1H -CP/MAS-NMR-Spektren (rechts) von „S-F1-S 420-500“

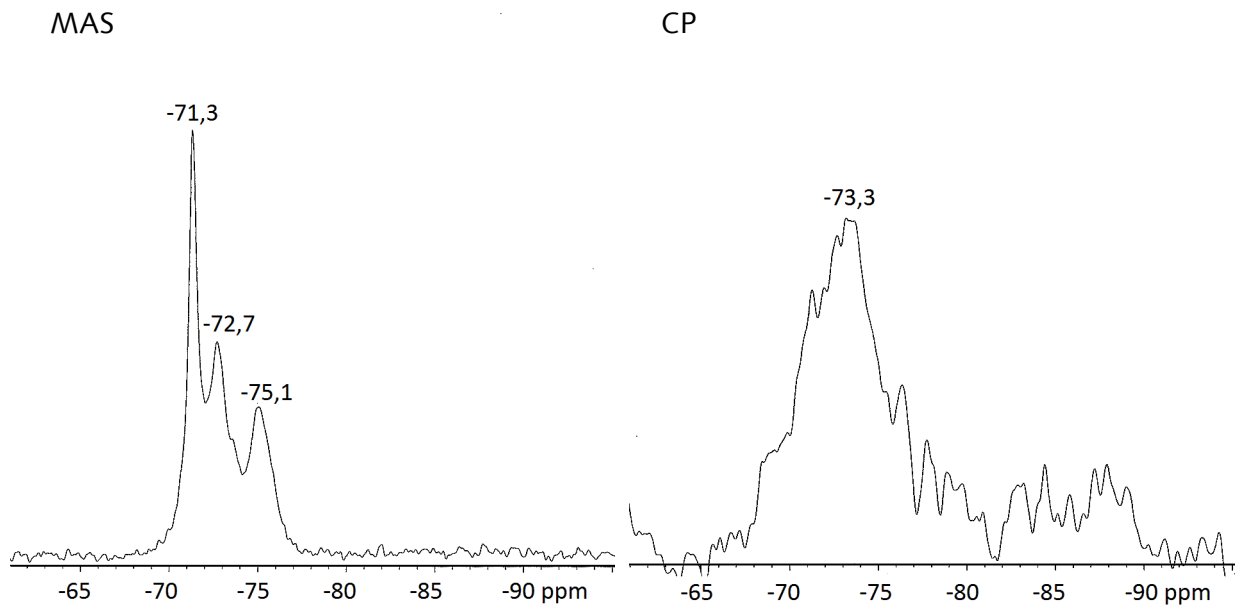


Abbildung 40: ^{29}Si -MAS- (links) und ^{29}Si - ^1H -CP/MAS-NMR-Spektren (rechts) von „S-F1-S 420-800“

Nach Brennen bei 800 °C zeigt das ^{29}Si -MAS-Spektrum (Abbildung 40) Resonanzen im Bereich von -70 bis -77 ppm. Es treten drei Maxima auf, deren Resonanzen von Q^0 -Gruppen¹ verursacht werden [127]. Durch den Vergleich mit Literaturangaben lassen sich die Maxima weiterhin den enthaltenen C_2S -Polymorphen zuordnen (Phasenbestand nach QXRD siehe Abbildung 32). Die chemische Verschiebung bei -71,3 ppm stimmt mit Literaturangaben für β - C_2S überein [81, 89]. Die Maxima bei -72,7 und -75,1 ppm lassen sich α - C_2S zuordnen. Das Auftreten von zwei unterschiedlichen chemischen Verschiebungen von α - C_2S passt zur Strukturbeschreibung von Toraya [217], die zwei unterschiedliche Si-Positionen beinhaltet. Auch Ishida et al. [111] fanden zwei unterschiedliche Resonanzbereiche, deren chemische Verschiebungen mit -72,0 und -74,4 ppm allerdings etwas geringer waren. Die kleine Erhebung in der rechten Flanke des mittleren Maximums lässt sich γ - C_2S zuordnen. Diese Verschiebung entspricht den Angaben der Literatur für γ - C_2S von -73,5 ppm [81] bzw. -73,7 ppm [89, 189].

Das ^{29}Si - ^1H -CP/MAS-Spektrum zeigt nahezu keine Resonanzen. Das bedeutet, dass nahezu keine Protonen mehr in der Si-Umgebung vorhanden sind. Dieses Ergebnis passt zur TGS/DSC-Untersuchung, die eine fast vollständige Entwässerung zeigte (siehe Abbildung 35). Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die C_2S -Polymorphe, welche bei 800 °C gebrannt wurden, keine oder zumindest nur sehr wenige Protonen in ihrer Struktur beinhalten.

Das ^{29}Si -MAS-Spektrum der Probe „S-F1-S 420-500“ ist in Abbildung 39 dargestellt. Der Resonanzbereich beginnt bereits bei -66 ppm und liegt damit ca. 4 ppm weiter links als bei „S-F1-S 420-800“. Dies ist ein Hinweis auf eine geringere Ordnung der Si-Struktur im Vergleich zur Probe „S-F1-S 420-800“. Die drei Maxima, die nach dem Brennen bei 800 °C vorhanden waren, liegen auch in dieser Probe vor. Die Röntgen-Phasenanalyse zeigt, dass diese Probe neben α - C_2S (63 %), β - C_2S (12 %) und γ - C_2S (8 %) weiterhin einen röntgenamorphen Anteil von 16 % aufweist.

¹ Der Exponent gibt den Grad der Kondensation der Si-Atome an siehe dazu z.B. [89]

Die geringere Intensität der Verschiebung von -71,3 ppm passt zum verringerten β -C₂S-Gehalt, der mittels XRD ermittelt wurde. Die Resonanz bei -73,7 ppm, die infolge des γ -C₂S-Anteils erwartet wurde, wird nicht deutlich. Das liegt vermutlich am geringen γ -C₂S-Anteil und der Überlagerung mit α -C₂S. Da der Resonanzbereich genau wie bei „S-F1-S 420-800“ bis -77 ppm reicht, wird vermutet, dass auch „S-F1-S 420-500“ vorrangig aus Q⁰-Gruppen aufgebaut ist.

Das ²⁹Si-¹H-CP/MAS-Spektrum von „S-F1-S 420-500“ zeigt eindeutig die Anwesenheit von Protonen in der Probe. Der Resonanzbereich erstreckt sich von -65 bis -87 ppm und ist damit deutlich breiter als beim ²⁹Si-MAS-Spektrum. Die kleineren Maxima bei -81,3 und -85,2 ppm deuten an, dass es in geringem Umfang zur Bildung von Q¹- und möglicherweise Q²-Verknüpfungen gekommen ist [127]. Die Tatsache, dass die Siliciumatome in Wechselwirkung mit Wasserstoff treten, deutet auf C-S-H-Phasen-ähnliche Bereiche der Probe hin.

Das ²⁹Si-MAS-Spektrum der Probe „S-F1-S 420“ ist in Abbildung 38 dargestellt. Diese Probe enthielt nach QXRD im wesentlichen α -C₂S (40 %) und röntgenamorphes Material (50 %) (siehe Abbildung 32). Die Brenntemperatur von 420 °C führt zu Resonanzen im Bereich von -65 ppm bis -87 ppm. Damit wurden Resonanzen bei nochmals geringeren chemischen Verschiebungen detektiert als bei den 500- und 800-°C-Proben. Die Intensität im Bereich von -65 bis -72 ppm ist im Vergleich zur 500-°C-Probe erhöht. Die Maxima, die α -C₂S zugeordnet werden können, sind deutlich geringer ausgeprägt. Entsprechend den Erwartungen aus der Röntgen-Phasenanalyse wird kein für β -C₂S typisches Signal gemessen. Im Unterschied zur Probe „S-F1-S 420-500“ werden die Resonanzen bei -80 und -85 ppm, die Q¹- und Q²-Gruppen zugeordnet werden, auch im MAS-Spektrum detektiert. Dies deutet an, dass der Anteil dieser Gruppen bei „S-F1-S 420“ etwas größer ist als bei „S-F1-S 420-500“. Da diese Resonanzen auch im CP-Spektrum auftreten, lassen sich auch bei dieser Probe C-S-H-Phasen-ähnliche Strukturbereiche vermuten. Insgesamt weist das breite ²⁹Si-MAS-NMR-Spektrum auf eine nochmals verringerte Nahordnung der Si-Atom-Umgebung im Vergleich zu den bei höheren Temperaturen gebrannten Proben hin.

Das ²⁹Si-¹H-CP/MAS-Spektrum zeigt, dass auch dieses Bindemittel Protonen enthält. Das Maximum liegt bei -72,2 ppm. Gegenüber dem Hauptmaximum der Probe „S-F1-S 420-500“ liegt damit eine Verlagerung hin zu einer etwas größeren chemischen Verschiebung vor.

Um Rückschlüsse auf die Struktur des röntgenamorphen Anteils zu ziehen, werden die NMR-Spektren der Proben „S-F1-S 420“ und „S-F1-S 420-500“ näher betrachtet. Da beide ²⁹Si-MAS-Spektren keine unidentifizierten Maxima zeigen, ist der Resonanzbereich des röntgenamorphen Anteils nicht unmittelbar aus den Messungen ersichtlich. Er ergibt sich jedoch indirekt aus den Differenzen der ²⁹Si-MAS-Spektren von „S-F1-S 420“ und „S-F1-S 420-500“ und den jeweiligen Spektren der kristallinen Bestandteile. Aufgrund der nicht quantitativen Messung ist eine mathematische Dekonvolution allerdings nicht möglich. Dennoch zeigt der Vergleich von „S-F1-S 420“ und „S-F1-S 420-500“ mit „S-F1-S 420-800“, dass der Bereich der chemischen Verschiebung von -65 bis ca. -70 ppm dem röntgenamorphen Anteil zugeordnet werden kann. Inwieweit der röntgenamorphe Anteil auch Resonanzen bei höheren chemischen Verschiebungen hervorruft, lässt sich jedoch nicht ableiten.

Eine nähere Beschreibung des röntgenamorphen Anteils ist ausgehend von den ²⁹Si-¹H-CP/MAS-Spektren möglich. Da „S-F1-S 420-800“ nahezu keine Resonanzen im

^{29}Si - ^1H -CP/MAS-Spektrum zeigt, wird die These aufgestellt, dass β - C_2S und x - C_2S keine oder nur sehr geringe Mengen Protonen in den Kristallstrukturen enthalten. Wenn diese These auch für niedrige Herstellungstemperaturen stimmt, müssen die Protonen, die in den Bindemitteln „S-F1-S 420“ und „S-F1-S 420-500“ nachgewiesen wurden, vorrangig im röntgenamorphen Anteil lokalisiert sein. Dementsprechend müssen die ^{29}Si - ^1H -CP/MAS-Spektren von „S-F1-S 420“ und „S-F1-S 420-500“ vorrangig die Silicium-Atome des röntgenamorphen Anteils anzeigen. Da das Maximum des Spektrums von „S-F1-S 420“ bei $-72,2$ ppm liegt und nach dem Brennen bei 500°C hin zu $-72,8$ ppm wandert, ist zu vermuten, dass sich der strukturelle Aufbau des röntgenamorphen Anteils in Abhängigkeit von der Brenntemperatur ändert. Das Auftreten der maximalen Resonanz von „S-F1-S 420“ (siehe Abbildung 38) bei der gleichen chemischen Verschiebung wie bei α - C_2SH (siehe Abbildung 37) zeigt, dass hier die Nahordnung dem α - C_2SH ähnelt. Die Verschiebung der maximalen Resonanz zu $-72,8$ ppm nach dem Brennen bei 500°C weist darauf hin, dass sich die Struktur des röntgenamorphen Anteils ändert. Es erscheint unwahrscheinlich, dass die Resonanz bei $-72,8$ ppm von x - C_2S verursacht wird. Anderenfalls wäre auch die Resonanz der zweiten Silicium-Position zu erwarten.

4.3.5.3 Diskussion

Die Untersuchungen zeigen deutlich, dass durch die optimierten Aufheizbedingungen der Phasenbestand der Bindemittel der „S-F-G“-Serie verbessert werden kann. Die γ - C_2S -Gehalte werden gesenkt, im Gegenzug steigen die x - C_2S -Gehalte.

Der Vergleich der „S-F1-S“-Probe, die bei 500°C mit und ohne Haltezeit gebrannt wurde, zeigt, dass bei diesem Ausgangsmaterial der Vorteil des optimierten Aufheizregimes deutlich geringer ausgeprägt ist. Beide Aktivierungsvarianten führen zu ähnlichen γ - C_2S -Gehalten im Binder. Der Nutzen eines optimierten Aufheizregimes hängt daher von den spezifischen Eigenschaften des verwendeten α - C_2SH ab. Diese Eigenschaften werden in Kapitel 4.3.11 im Zusammenhang mit weiteren Versuchsergebnissen diskutiert.

Die Brennversuche an „S-F-G“ (mit und ohne Haltezeit) und an „S-F1-S“ zeigen, dass der Gehalt an röntgenamorphem Material maßgeblich von der Brenntemperatur abhängt. Die größten Gehalte von rund 50 % werden bei niedrigen Brenntemperaturen von 400 – 450°C erhalten. Mit steigender Brenntemperatur kristallisiert dieser Anteil zunehmend aus. Ab 600 – 700°C ist er nahezu vollständig verschwunden.

Ausgehend von den ^{29}Si -MAS- und ^{29}Si - ^1H -CP/MAS-Messungen lassen sich für den röntgenamorphen Anteil folgende Thesen aufstellen: Der röntgenamorphe Anteil ist vorrangig aus Q^0 -Gruppen aufgebaut und enthält Protonen. Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von über -80 ppm in den ^{29}Si - ^1H -CP/MAS- und ^{29}Si -MAS-Spektren deuten an, dass er in geringer Konzentration auch C-S-H-ähnliche Anteile mit Q^1 - und Q^2 -Gruppen enthält. Nach Brennen bei 420°C lässt die Lage der maximalen Resonanz des ^{29}Si -CP/MAS-Spektrums bei $-72,2$ ppm vermuten, dass vorrangig eine ähnliche Struktur wie im α - C_2SH vorliegt. Die große Breite des Resonanzbereichs weist auf jedoch auf eine hohe Unordnung hin. Nach Brennen bei 500°C wandert die Lage der maximalen Resonanz des ^{29}Si - ^1H -CP/MAS zu $-72,8$ ppm. Auch hier weist die Breite der Resonanzen auf eine hohe Unordnung hin. Da keine Q^3 - oder Q^4 -Gruppen identifiziert wurden, ist der röntgenamorphe Anteil kein Glas im Sinne der Netzwerkhypothese von Zachariasen [236]. Gegen einen glasigen Zustand spricht weiterhin, dass Glasphasen durch Abkühlen einer Schmelze entstehen, was in diesem Falle nicht geschieht. Es wird vermutet, dass die

Struktur des röntgenamorphen Anteils in Abhängigkeit von der Brenntemperatur mehr oder weniger einem stark gestörten α -C₂S ähnelt.

Die Zunahme des x-C₂S-Anteils bei steigender Brenntemperatur und konstantem γ -C₂S-Gehalt zeigt, dass x-C₂S aus dem röntgenamorphen Anteil kristallisiert. Da der röntgenamorphe Anteil die erste Neubildung ist (siehe „S-F-G 400“ und „S-F1-S 375“), wird vermutet, dass die x-C₂S-Bildung immer über ein röntgenamorphes Zwischenprodukt erfolgt.

Die Bildung von β -C₂S wird ebenfalls von der Temperatur bestimmt. Das β -C₂S bildet sich ab 500 °C. Der Anteil steigt mit steigender Brenntemperatur. Oberhalb von 800 °C findet eine vollständige Umwandlung von γ - und x-C₂S in β -C₂S statt. Aus dem Phasendiagramm in Abbildung 41 ist ersichtlich, dass ab 850 °C α' -C₂S die stabile Modifikation ist. Es ist daher davon auszugehen, dass zumindest bei Temperaturen von 900 und 1000 °C zunächst α' -C₂S entsteht, welches sich während der Kühlung in β -C₂S umwandelt.

Der Anstieg der β -C₂S-Menge zwischen „S-F1-S 420-700“ und „S-F1-S 420-800“ zeigt, dass x-C₂S gegenüber β -C₂S (bzw. α' -C₂S) im Temperaturbereich von 700–800 °C nicht stabil ist. Daraus lassen sich Rückschlüsse auf die Lage von x-C₂S im Phasendiagramm CaO-SiO₂ ziehen. Wenn x-C₂S zwischen 700 und 800 °C in β -C₂S übergeht, muss die x-C₂S-Kurve (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 41) im Phasendiagramm zumindest in diesem Temperaturbereich über dem β -C₂S-Graphen liegen. Die experimentellen Daten lassen jedoch keine Rückschlüsse auf die Neigung und Krümmung der x-C₂S-Kurve zu. Unter der Annahme, dass bei Raumtemperatur γ -C₂S tatsächlich die

stabile Phase ist, muss davon ausgegangen werden, dass x-C₂S im reinen CaO-SiO₂-System kein eigenes Stabilitätsfenster hat. Eine Herstellung von x-C₂S-basierten Bindemitteln durch Brennen von reinem CaCO₃ und SiO₂ ohne die Verwendung von α -C₂SH scheint daher nicht möglich zu sein. Es ist jedoch davon auszugehen, dass Fremdoxide, wie sie in natürlichen Rohstoffen immer vorkommen, die Phasenbeziehung verändern würden. Der Einbau von Fremdoxiden verringert die freie Bildungsenthalpie einer Phase. Wenn sich Ionen bevorzugt in der x-C₂S-Struktur einbauen würden, könnte damit möglicherweise ein thermodynamischer Stabilitätsbereich entstehen. Auf Grundlage dieser These könnte auch eine Feststoffsynthese von x-C₂S ohne hydrothermalen Zwischenschritt möglich sein.

Untersuchungen mit hochauflösender Elektronenmikroskopie und N₂-Adsorption (BET-Methode) zeigten, dass Brenntemperaturen bis 420 °C zu keiner Veränderung der Partikel-Morphologie und einer nahezu unveränderten spezifischen Oberfläche führen.

Mit steigender Brenntemperatur wurde jedoch bei beiden Serien „S-F-G“ und „S-F1-S“ ein Anstieg der spezifischen Oberfläche beobachtet. Maximale Werte wurden nach Brennen bei 600 °C gemessen. Es lagen Steigerungen von 40–75 % gegenüber dem Ausgangsmaterial vor. Mit weiter steigender Brenntemperatur sank die Oberfläche wieder.

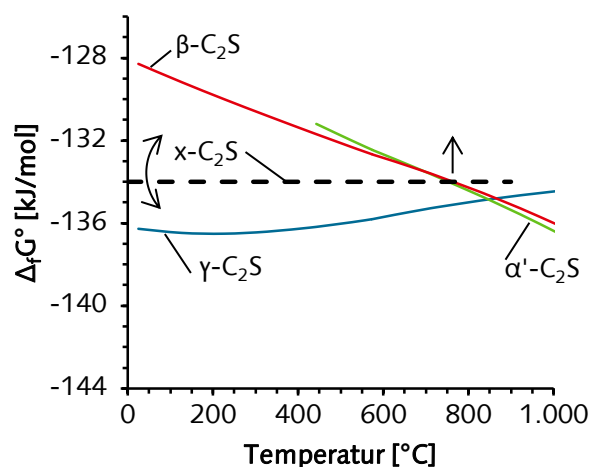


Abbildung 41: möglicher Verlauf der freien Bildungsenthalpie aus den Oxiden von x-C₂S im Vergleich zu β -, γ - und α' -C₂S. Die Pfeile deuten eine mögliche Verschiebung und Drehung des Kurvenverlaufs von x-C₂S an.

Die elektronenmikroskopischen Abbildungen zeigten einen ähnlichen Effekt. Ab 500 °C bildeten sich kleine Löcher in den Partikeln, deren Anzahl bis zu einer Temperatur von 900 °C zunahm. Die größte Anzahl wurde bei „S-F1-S 420-900“ gefunden. Durch Brennen bei 1000 °C sintert das Material zusammen und die Löcher verschwinden.

Der Anstieg der BET-Oberfläche und die löchrige Partikeloberfläche weisen auf die Entwicklung einer inneren Porosität infolge der Entwässerung des α -C₂SH hin.

Die Untersuchung mittels Heliumpycnometer und Röntgendiffraktion zeigt auch die Entwicklung einer inneren Porosität. Diese entsteht im Temperaturbereich von 500–1200 °C mit maximalen Werten von ca. 6 % zwischen 800 und 900 °C. Im Unterschied zur BET-Oberfläche zeigt diese Methode jedoch nur die geschlossene Porosität an.

Die TGA Analyse der aktivierten Proben zeigte, dass alle Binder einen Glühverlust haben. Für Brenntemperaturen von 420–800 °C lag dieser zwischen 2,9 und 0,7 %.

4.3.6 Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks auf die Bindemittel

4.3.6.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Um den Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks auf den Phasenbestand der Binder zu untersuchen, wurden für die Aktivierung verschiedene Probenbehälter und Probenmengen verwendet. Das Grundprinzip lag darin, den austretenden Wasserdampf während der Aktivierung entweder schnell abzuführen und so den Wasserdampfpartialdruck gering zu halten oder den austretenden Dampf durch geschlossene Gefäße in der unmittelbaren α -C₂SH Umgebung zu halten und so den Wasserdampfpartialdruck zu erhöhen. Es wurden Untersuchungen an den α -C₂SH-haltigen Vorprodukten „S-F-G“ und „S-F1-S“ durchgeführt. Eine Übersicht der durchgeführten Versuche ist in Tabelle 10 zusammengestellt.

Tabelle 10: Untersuchungen des Einflusses des Wasserdampfpartialdrucks

| α -C ₂ SH-Typ | angestrebter Wasserdampfpartialdruck | Probenpräparation | Temperatur [°C] | Probenbezeichnung |
|---------------------------------|--------------------------------------|---|-----------------|-----------------------------|
| S-F-G | niedrig | 2 g auf Stahlblech | 500 | S-F-G 500 (Platte) |
| | mittel | 15 g in Platintiegel | | S-F-G 500 (Tiegel) |
| | hoch | 15 g in Platintiegel mit Deckel | | S-F-G 500 (Tiegel + Deckel) |
| S-F1-S | niedrig | 30 g auf Stahlblech | 420-500 | S-F1-S 420-500 (Platte) |
| | mittel | 30 g in Platintiegel | 500 | S-F1-S 500 (Tiegel) |
| | hoch | 30 g in drei Lagen Aluminiumfolie eingerollt, Enden der Folie verdrillt | 420 | S-F1-S 420 (Alu) |
| | | | 450 | S-F1-S 450 (Alu) |
| | | | 475 | S-F1-S 475 (Alu) |
| | | | 500 | S-F1-S 500 (Alu) |
| | | | 420-500 | S-F1-S 420-500 (Alu) |

Die Herstellungsweise der Probe „S-F-G 500“, die im Platintiegel getempert wurde, entspricht der Herstellungsweise der Probe „S-F-G 500“ in Kapitel 4.3.2 und kann daher zur Bewertung der Reproduzierbarkeit verwendet werden.

Die Proben „S-F1-S 420-500“ und „S-F1-S 500“, die als Referenz für niedrigen und mittleren Wasserdampfpartialdruck dienen, wurden bereits in Kapitel 4.3.5 untersucht. Die Ergebnisse werden zum Vergleich erneut wiedergegeben.

4.3.6.2 Ergebnisse

Der Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks während der thermischen Aktivierung auf den Phasenbestand der Binder ist in Abbildung 42 dargestellt. Details zur Rietveld-Verfeinerung sind in Tabelle A 15 und Tabelle A 16 im Anhang angegeben.

Der Vergleich der bei 500 °C aktivierten Proben zeigt für beide untersuchten α -C₂SH-haltigen Vorprodukte übereinstimmend, dass es bei Verwendung geschlossener Probenbehälter und dem daraus resultierenden erhöhten Wasserdampfpartialdruck zu steigenden γ -C₂S-Gehalten kommt. Umgekehrt führt die Verringerung der Probenmengen und die daraus resultierende Verringerung des Wasserdampfpartialdruckes zu sinkenden γ -C₂S- und steigenden x -C₂S-Gehalten. Der röntgenamorphe Gehalt wird hingegen nicht von der Art der Probenverpackung und damit dem Wasserdampfpartialdruck beeinflusst.

Daraus lässt sich schließen, dass ein schnelles Abführen des Wasserdampfs und die Einhaltung geringer Wasserdampfpartialdrücke ein entscheidender Parameter ist, um geringe γ -C₂S- und hohe x -C₂S-Gehalte zu produzieren.

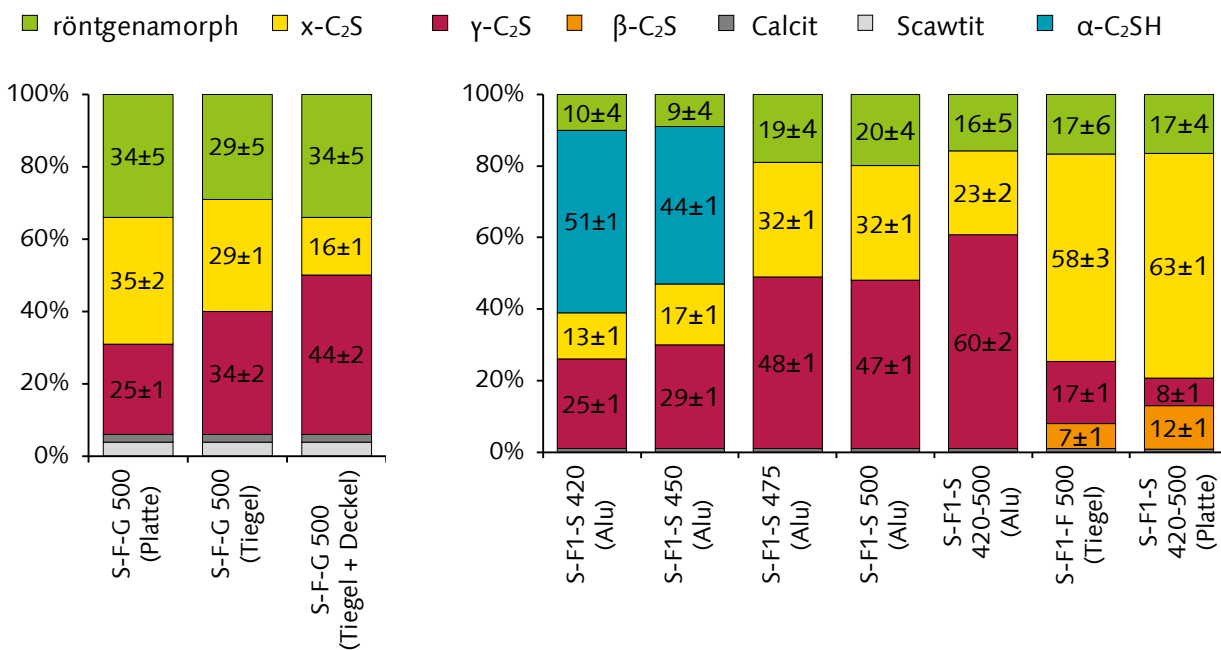


Abbildung 42: Einfluss unterschiedlicher Wasserdampfpartialdrücke $p(H_2O)$ während der thermischen Aktivierung auf den Phasenbestand der Binder.

Durch die Verpackung des α -C₂SH in Aluminiumfolie während der Aktivierung findet eine vollständige Zersetzung des α -C₂SH erst bei höheren Temperaturen statt als ohne Verpackung. Das Brennen im offenen Gefäß führte schon bei 420 °C zur vollständigen bzw. nahezu vollständigen Umwandlung des α -C₂SH (siehe Abbildung 32). Durch die Aluminiumfolie steigt die erforderliche Temperatur um mindestens 50 °C auf den Bereich zwischen 450 und 475 °C an.

Die Ergebnisse der TGA/DSC-Analysen der Serie „S-F1-S (Alu)“ sind im Anhang III.III.III in Abbildung A 34 dargestellt. Die Ergebnisse bestätigen, dass α -C₂SH durch das Brennen in Aluminiumverpackung bei 420 und 450 °C noch nicht vollständig umgewandelt ist.

Von der Untersuchung in offenen Probengefäßen war bekannt, dass eine Haltezeit bei 420 °C den γ -C₂S-Gehalt senkt (siehe 4.3.5). Bei der Verwendung von Aluminiumverpackungen führt ein Aufheizregime mit Haltezeit bei 420 °C („S-F1-S 420-500 (Alu)“) hingegen zur Steigerung des γ -C₂S-Gehalts. Möglicherweise entstehen durch diesen Aufheizprozess besonders hohe Wasserdampfpartialdrücke in der Folienverpackung.

Die weitergehende Untersuchung der Probe mit dem höchsten γ -C₂S-Gehalt, „S-F1-S 420-500 (Alu)“, zeigt, dass neben dem Phasenbestand und der Zersetzungstemperatur auch die Oberflächenstruktur und die spezifische Oberfläche des Binders beeinflusst werden. Durch die Erhöhung des Wasserdampfpartialdrucks in der Aluminiumverpackung ist die Oberfläche des Binders deutlich aufgeraut (Abbildung 43) und zeigt viele Löcher. Die Referenzprobe „S-F1-S 420-500“, die in einem offenen Gefäß getempert wurde, zeigte bei gleicher Brenntemperatur lediglich bei einigen Partikeln wenige Löcher (Abbildung 33). Ansonsten war die Oberfläche der Referenz eben.

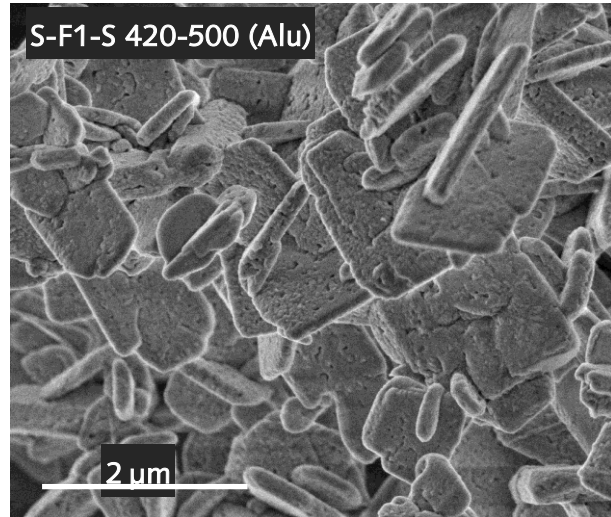


Abbildung 43: Aufgeraute Oberflächenstruktur infolge eines erhöhten Wasserdampfpartialdrucks während der Temperung („S-F1-S 420-500 (Alu)“).

Die veränderte Oberflächenstruktur spiegelt sich auch einer erhöhten BET-Oberfläche von 10,37 m²/g wieder. Die Referenz „S-F1-S 420-500“ weist eine Oberfläche von 7,8 m²/g auf.

Die mittels Heliumpycnometer gemessene Dichte lag bei 2,82 g/cm³. Damit liegt kein Hinweis auf eine gesteigerte geschlossene Porosität vor.

Die ²⁹Si-MAS- und ²⁹Si-¹H-CP/MAS-NMR-Spektren der Probe „S-F1-S 420-500 (Alu)“ sind in Abbildung 44 dargestellt. Diese Spektren unterscheiden sich deutlich von denen der Probe „S-F1-S 420-500“, die bei gleicher Temperatur, aber niedrigerem Wasserdampfpartialdruck hergestellt wurde (siehe Abbildung 39).

Das MAS-Spektrum wird von einem starken Maximum bei -73,6 ppm dominiert, welches γ -C₂S zugeordnet werden kann. Die leichte Wölbung an der linken Flanke der γ -C₂S-Resonanz bei etwa -72,8 ppm und die „Schulter“ bei -75 ppm deuten auf geringe Mengen α -C₂S hin. Qualitativ wird damit das Ergebnis der Röntgen-Phasenanalyse bestätigt. Das kleine Maximum bei -80 ppm deutet auch bei dieser Probe auf geringe Anteile mit Q¹-Gruppen hin. Insgesamt weist die geringe Breite des Resonanzbereichs auf eine im Vergleich zu „S-F1-S 420“ (Abbildung 38) und „S-F1-S 420-500“ (Abbildung 39) höhere Ordnung der Probe hin. Da der röntgenamorphe Anteil bei den Proben „S-F1-S 420-500“ und „S-F1-S 420-500 (Alu)“ (siehe Abbildung 42) gleich war, deutet das auch auf eine höhere Ordnung des röntgenamorphen Anteils hin.

Das CP-Spektrum zeigt, dass auch dieses Bindemittel Protonen enthält. Es zeigt sich ein relativ scharf ausgeprägtes Maximum bei -72,8 ppm. Die Lage entspricht damit dem Maximum von „S-F1-S 420-500“. Die Wölbung der rechten Flanke bei etwa -73,6 ppm deutet an, dass auch Siliciumatome, deren Nahordnung der des γ -C₂S entspricht, mit Wasserstoff wechselwirken. Auch im CP-Spektrum deutet die geringe Breite des Signals auf eine deutlich höhere Ordnung der Probe im Vergleich zu „S-F1-S 420-500“ hin.

Insbesondere im Bereich von -65 bis -72 ppm sind die Resonanzen weniger stark ausgeprägt. Die Maxima bei -79,7 und -85,1 ppm weisen auch bei dieser Probe auf C-S-H-Phasen-ähnliche Anteile des Bindemittels hin.

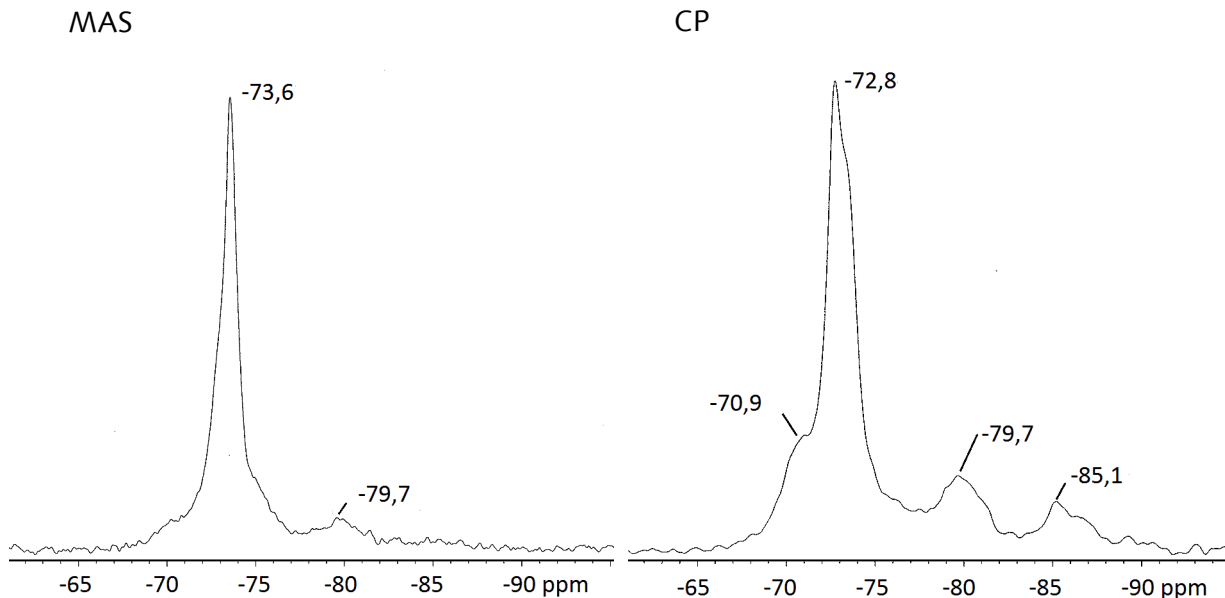


Abbildung 44: ^{29}Si -MAS- und ^{29}Si - ^1H -CP/MAS-NMR-Spektren von „S-F1-S 420-500 (Alu)“

4.3.6.3 Diskussion

Der Wasserdampfpartialdruck während der thermischen Aktivierung ist ein entscheidender Parameter für den Phasenbestand der Bindemittel. Dabei wirkt er sich auf das Verhältnis von α - zu γ - C_2S aus. Wird ein schnelles Abführen des Wasserdampfs ermöglicht, sind die γ - C_2S -Gehalte deutlich geringer und die α - C_2S -Gehalte im Gegenzug höher. Der Anteil an röntgenamorphem Material wird nicht beeinflusst.

Ob die Erhöhung der Zersetzungstemperatur, die bei der Verwendung von Aluminiumverpackungen beobachtet wurde, ausschließlich auf den Wasserdampfpartialdruck zurückzuführen ist oder ob auch ein Einfluss infolge einer veränderten Temperaturbeanspruchung vorlag, konnte nicht geklärt werden. Möglicherweise führt die Verpackung zu einer erhöhten Wärmeisolierung und verursacht dadurch einen langsameren Temperaturanstieg. Eine Temperaturmessung innerhalb der geschlossenen Probenverpackung war technisch unter den verwendeten Bedingungen jedoch nicht möglich.

Die ^{29}Si -MAS und ^{29}Si - ^1H -CP/MAS-NMR-Messungen zeigen, dass ein erhöhter Wasserdampfpartialdruck während der thermischen Aktivierung zu einem verhältnismäßig stark strukturierten Bindemittel führt und dass ein Großteil der Resonanzen dem γ - C_2S zugeordnet werden kann. Auch die Aktivierung unter erhöhtem Wasserdampfpartialdruck führt zu Protonen in der Bindemittelstruktur, die vermutlich bevorzugt im röntgenamorphen Anteil lokalisiert sind.

4.3.7 Einfluss der Brenndauer auf den Phasenbestand

4.3.7.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Zur Ermittlung der Brenndauer, die für eine vollständige Umwandlung von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ erforderlich ist, wurde die Probe „S-F1-S“ verwendet. Diese Probe wurde gewählt, weil sich daraus ein Bindemittel mit hohem $x\text{-C}_2\text{S}$ - und niedrigem $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ -Anteil erzeugen lässt (siehe Kapitel 4.3.3). Da eine Temperaturabhängigkeit der erforderlichen Brenndauer zu erwarten ist, wurden die Temperaturen 420 und 500 °C untersucht. Getestete Brenndauern waren 2, 5, 10 und 30 Minuten bei 420 °C und 5 Minuten bei 500 °C.

Die $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Probenmenge je Brennvorgang betrug 5 g. Das $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ wurde auf ein vorgeheiztes Stahlblech in den vorgeheizten Ofen gegeben. Damit sollte eine schnelle Wärmeübertragung auf das $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ erfolgen, ohne dass zunächst ein Probenträger von Raumtemperatur auf Ofentemperatur aufgewärmt werden musste.

Zur Überprüfung der Beständigkeit des Phasenbestands, insbesondere des röntgenamorphen Anteils, wurde ein Brennvorgang über 24 h bei 420 °C mit dem $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -haltigen Vorprodukt „S-F-G“ durchgeführt.

4.3.7.2 Ergebnisse

Der Einfluss der Brenndauer bei 420 °C auf den Phasenbestand der Probe „S-F1-S“ ist in Abbildung 45 dargestellt. Es zeigt sich, dass $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ bei 420 °C nur langsam umgewandelt wird. Für eine fast vollständige Umwandlung werden etwa 30 Minuten benötigt. Der Anteil an röntgenamorphem Material steigt zu Beginn schneller an als der $x\text{-C}_2\text{S}$ -Anteil. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die Bildung von $x\text{-C}_2\text{S}$ über den Zwischenschritt des röntgenamorphen Materials erfolgt. Die TGA/DSC-Analysen sind im Anhang in Abbildung A 35 aufgeführt. Sie bestätigen die Ergebnisse der Röntgenanalyse.

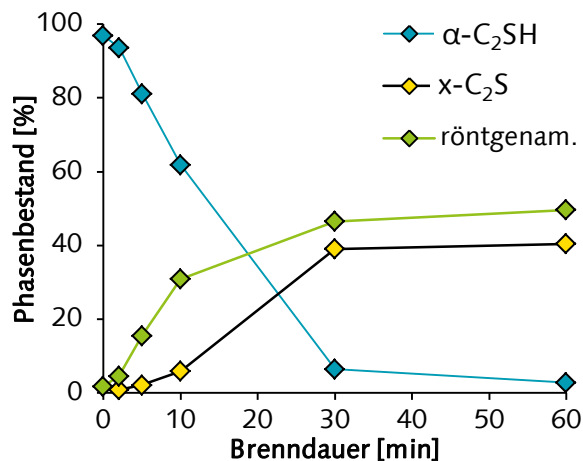


Abbildung 45: Einfluss der Brenndauer bei 420 °C auf den Phasenbestand von „S-F1-S“

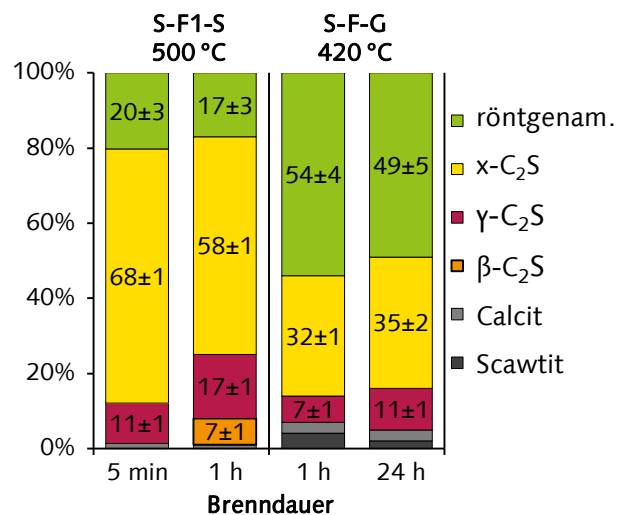


Abbildung 46: Einfluss der Brenndauer auf den Phasenbestand der Proben „S-F1-S“ (links) und „S-F-G“ (rechts)

Bei einer Temperatur von 500 °C (siehe Abbildung 46) ist die Umwandlung deutlich schneller. Bereits nach 5 Minuten wurde ein vollständiger Umsatz von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ beobachtet. Im Vergleich zur einstündigen Behandlung (der Phasenbestand wurde aus Kapitel 4.3.5 Seite 71 entnommen) zeigen sich jedoch kleine Unterschiede im Phasengehalt. Dort wurde zusätzlich eine geringe Menge $\beta\text{-C}_2\text{S}$ detektiert. Weiterhin ist der $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ -Gehalt in der für

eine Stunde bei 500 °C behandelten Probe etwas höher und der x-C₂S Gehalt geringer. Die Änderung im Verhältnis von x- zu γ-C₂S könnte in den unterschiedlichen Brennbedingungen begründet sein. Der Brennvorgang von einer Stunde erfolgte mit einer 30-g-Probe im Tiegel. Der Brennvorgang von 5 Minuten erfolgte mit nur 5 g α-C₂SH auf einem Stahlblech. Beim einstündigen Brennvorgang ist daher mit einem höheren Wasserdampfpartialdruck zu rechnen, der zu höheren γ- und geringeren x-C₂S-Gehalten führen kann (siehe 4.3.6). Der Anteil an röntgenamorphem Material zeigt im Rahmen der Genauigkeit der Analyse keine Änderung.

Abbildung 46 zeigt ebenso die Phasenbestände nach einer ein- und 24-stündigen Behandlung von „S-F-G“ bei 420 °C. Beide Proben zeigen nahezu den gleichen Phasenbestand (der Phasenbestand der für eine Stunde gebrannten Probe „S-F-G 420“ ist Abbildung 26 entnommen). Dies deutet darauf hin, dass x-C₂S und der röntgenamorphe Anteil bei dieser Temperatur relativ stabil sind.

4.3.7.3 Diskussion

Die benötigte Dauer für das Erreichen einer thermischen Aktivierung ist stark temperaturabhängig. Unter den verwendeten Versuchsparametern ist bei der Temperatur von 420 °C eine mindestens 30-minütige Behandlung erforderlich. Bei 500 °C reichen bereits weniger als 5 Minuten Behandlungsdauer aus.

Es ist zu vermuten, dass die erforderliche Dauer weiterhin von der Probenmenge, der Wärmeübertragung und dem Wasserdampfpartialdruck abhängt. Durch geringe Probenmengen, eine verbesserte Wärmeübertragung (beispielsweise in einer Wirbelschicht) und verringerten Wasserdampfpartialdruck sollte die erforderliche Brenndauer (bei gleichbleibender Temperatur) gesenkt werden können.

Die Entdeckungen, dass bei 500 °C mit zunehmender Brenndauer β-C₂S entsteht und der röntgenamorphe Anteil gleichzeitig annähernd konstant bleibt, sind Hinweise darauf, dass x-C₂S gegenüber β-C₂S bei dieser Temperatur instabil sein könnte.

4.3.8 Einfluss der Probenkühlung nach der thermischen Aktivierung auf den Phasenbestand

4.3.8.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Um den Einfluss der Kühlgeschwindigkeit auf den Phasenbestand der C₂S-Binder zu untersuchen, wurden verschiedene Kühlgeschwindigkeiten getestet. Ziel war es, zu ermitteln, ob der γ-C₂S-Gehalt durch eine schnellere Probenkühlung gesenkt werden kann.

Als Untersuchungsmaterial wurde daher die α-C₂SH-Probe „S-F-G“ gewählt, die nach Brennen bei 500 °C und „langsamer“ Kühlung im Tiegel einen γ-C₂S-Gehalt von 33 % aufwies (siehe Kapitel 4.3.2).

Um den Einfluss schnellerer Kühlgeschwindigkeiten zu untersuchen, wurde der Brennversuch mit 5 g des gleichen Ausgangsmaterials („S-F-G“) wiederholt.

Eine schnellere Kühlrate wurde anschließend durch Auskippen der heißen Probe auf eine ca. 20 °C warme Messingplatte erreicht.

Um eine noch schnellere Kühlung zu erreichen, erfolgte in einem weiteren Versuch die Überführung der heißen Probe in flüssigen Stickstoff. Das Stickstoff-Binder-Gemisch wurde anschließend filtriert.

4.3.8.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der quantitativen Röntgen-Phasenanalyse sind in Abbildung 47 angegeben. Details der Rietveld-Anpassung sind in Tabelle A 18 im Anhang zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die untersuchten Kühlgeschwindigkeiten keinen nennenswerten Einfluss auf den Phasenbestand haben. Eine Umwandlung von x- zu γ -C₂S wird nicht beobachtet.

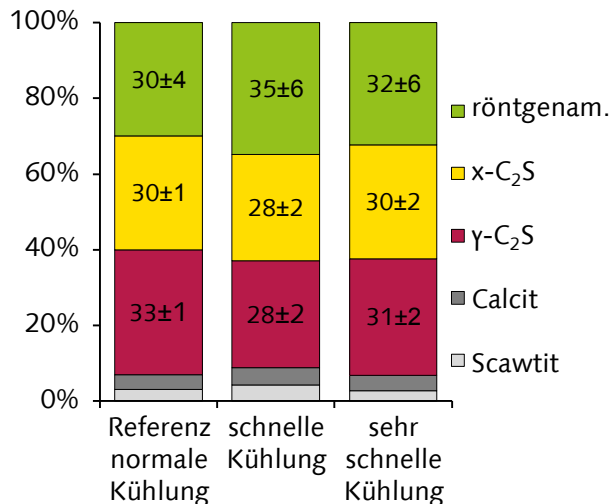


Abbildung 47 Einfluss der Kühlgeschwindigkeit nach Brennen bei 500 °C auf den Phasenbestand der Probe „S-F-G“.

4.3.8.3 Diskussion

Die Untersuchung hat gezeigt, dass die γ -C₂S-Bildung durch eine beschleunigte Kühlung nicht verhindert werden kann.

Da die untersuchte Aktivierungstemperatur (500 °C) im thermodynamischen Stabilitätsbereich von γ -C₂S liegt (siehe Abbildung 2), ist es sehr wahrscheinlich, dass sich γ -C₂S bereits während der Behandlung bei 500 °C bildet. Damit scheint es keine Möglichkeit zu geben, den Phasenbestand durch eine hohe Kühlgeschwindigkeit zu verbessern.

4.3.9 Einfluss eines Mahlprozesses vor der thermischen Aktivierung auf die Bindemittel

In Kapitel 4.3.5 wurde gezeigt, dass die Morphologie des α -C₂SH durch Brennen bei niedrigen Temperaturen (<500 °C) nicht verändert wird. Deshalb bleiben der plattige Habitus und die kartenhausartige räumliche Anordnung der α -C₂SH-Partikel auch im Bindemittel erhalten. Aus dieser speziellen Morphologie resultieren eine schlechte Verarbeitbarkeit und ein hoher physikalischer Wasseranspruch der Bindemittel. Um die Bindemittel in Mörteln oder Betonen verarbeiten zu können muss der physikalische Wasseranspruch verringert werden. Es wird vermutet, dass dies kann durch eine Mahlung erreicht werden kann.

Prinzipiell ist es sowohl möglich den Mahlprozess am thermisch aktivierten Produkt oder bereits am α -C₂SH haltigen Zwischenprodukt durchzuführen. Um die jeweiligen Vorteile zu ermitteln werden beide Varianten untersucht.

In diesem Kapitel wird die Mahlung von α -C₂SH mit anschließender thermischer Aktivierung untersucht. Neben dem Einfluss auf den Wasseranspruch und die spezifische Oberfläche wird zusätzlich der Einfluss des Mahlprozesses auf den Phasenbestand des letztendlich resultierenden Binders ermittelt. Es wird vermutet, dass durch die Änderung der Partikelcharakteristik des α -C₂SH die γ - und χ -C₂S Anteile des Binders beeinflusst werden könnten. Ein Hinweis darauf waren die stark schwankenden Gehalte dieser Polymorphen in den verschiedenen bei 420 °C aktivierten Proben (siehe Kapitel 4.3.3). Die für die Aktivierung eingesetzten α -C₂SH Proben unterscheiden sich zum Teil sehr deutlich in der Partikelcharakteristik (Kristallgröße, räumlichen Anordnung und spezifischen Oberfläche).

Die Untersuchung der Mahlung nach der thermischen Aktivierung wird im anschließenden Kapitel vorgestellt.

4.3.9.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Die Untersuchungen wurden zunächst an Probe „S-F2-S“ durchgeführt. Die Herstellung von „S-F2-S“ erfolgte im statischen Autoklav als Paste (siehe Kapitel 4.2 und Tabelle 5). Die thermische Aktivierung bei 420 °C führte zu einem hohen γ -C₂S-Gehalt von 21 % (siehe Abbildung 28).

Jeweils 30 g wurden in der Scheibenschwingmühle bei 1400 U/min für 1, 2, 5, 10 und 20 Minuten gemahlen. Bei 10 und 20 min Gesamtmahldauer wurde der Mahlvorgang nach jeweils 5 Minuten unterbrochen und die Mühle auf Raumtemperatur abgekühlt. Das anhaftende Mahlgut wurde von den Wandungen gelöst, um eine gleichmäßige Mahlbeanspruchung zu ermöglichen.

Die gemahlten Proben wurden bei 420 °C für eine Stunde im vorgeheizten Ofen aktiviert. Anschließend wurden die Binder hinsichtlich Phasenbestand, BET-Oberfläche, Wasseranspruch und Korngrößenverteilung untersucht.

Um zu überprüfen, ob die ermittelten Effekte im gleichen Maße auf andere α -C₂SH-Typen zutreffen, wurde weiterhin die Probe „B-G-G“ untersucht. „B-G-G“ wurde aus β -C₂S und „grogen“ Keimen hergestellt (siehe Tabelle 5). Diese Probe wurde wegen des sehr hohen γ -C₂S-Gehalts von 32 % nach der Aktivierung bei 420 °C (siehe Abbildung 28) gewählt. Aufgrund der Erkenntnisse aus den Mahlexperimenten von „S-F2-S“ wurde eine Mahldauer von einer Minute angewendet. Die Aktivierung erfolgt in gleicher Weise wie zuvor.

Als drittes wurde α -C₂SH vom Typ „S-G2-G2“ untersucht. Dieses Material wurde vom HeidelbergCement Technology Center aus Ca(OH)₂ und nano-SiO₂ im gerührten Autoklav

hergestellt (siehe Tabelle 5) und ist Ausgangsstoff für die Herstellung der Kompositbinder, die zur Untersuchung der Festigkeit verwendet wurden (siehe Kapitel 6). Die Mahlbedingungen wurden an die Herstellung der Bindemittel für die Festigkeitsuntersuchungen angepasst. Deshalb erfolgte die Mahlung in einer Planetenkugelmühle für 3 Minuten bei 300 U/min.

4.3.9.2 Ergebnisse

Der Phasenbestand der gemahlten und anschließend thermisch aktivierten Proben („S-F2-S“) ist in Abbildung 48 dargestellt. Details zur Rietveld-Verfeinerung sind im Anhang in Tabelle A 20 gelistet. Die Mahlung des α -C₂SH vor der Aktivierung führt zur Verringerung des γ -C₂S-Anteils der Binder. Durch einen Mahlprozess von einer Minute wird der γ -C₂S-Anteil von 21 auf 5 % gesenkt. Der x-C₂S-Anteil ist hingegen von 25 auf 35 % gesteigert worden. Längere Mahldauern führen zu keiner weiteren Verbesserung des Verhältnisses von x-C₂S zu γ -C₂S. Der röntgenamorphe Anteil nimmt mit steigender Mahldauer bis auf 84 % nach 20 Minuten zu. Aus Sicht des Phasenbestands scheint eine kurze Mahldauer von einer Minute in der Scheibenschwingmühle ausreichend zu sein, um den Anteil an reaktionsträgem γ -C₂S zu senken.

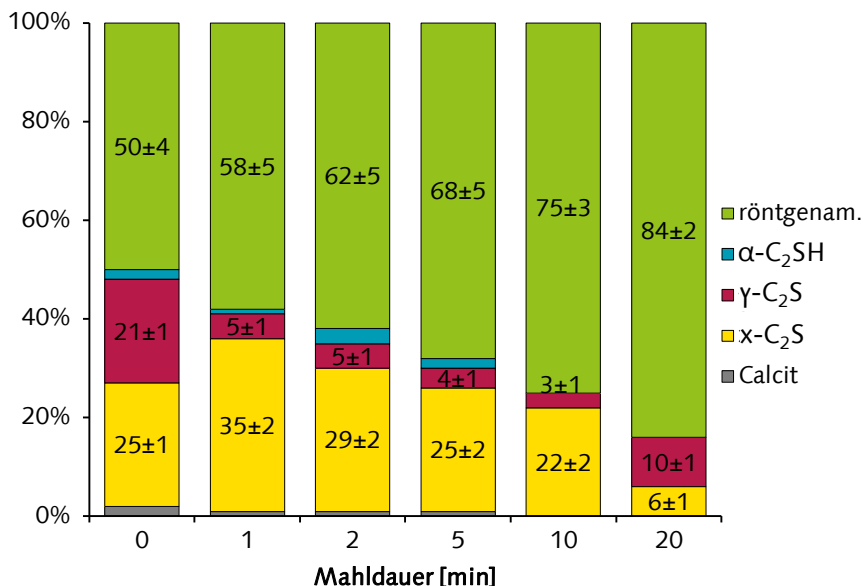


Abbildung 48: Einfluss der Mahlung des α -C₂SH „S-F2-S“ auf den Phasenbestand des anschließend bei 420°C aktivierten Binders.

Der w/b-Wert, der erforderlich ist, um eine verarbeitbare Paste herzustellen, wird durch die Mahlung sehr stark verringert (siehe Abbildung 49). Ohne Mahlung ist ein w/b-Wert von etwa 1,2 erforderlich. Die Mahlung für eine Minute reduziert diesen auf 0,4. Längere Mahldauern zeigen keine weiteren Veränderungen. Auch hinsichtlich der Verarbeitbarkeit ist damit eine Mahldauer von 1 Minute ausreichend.

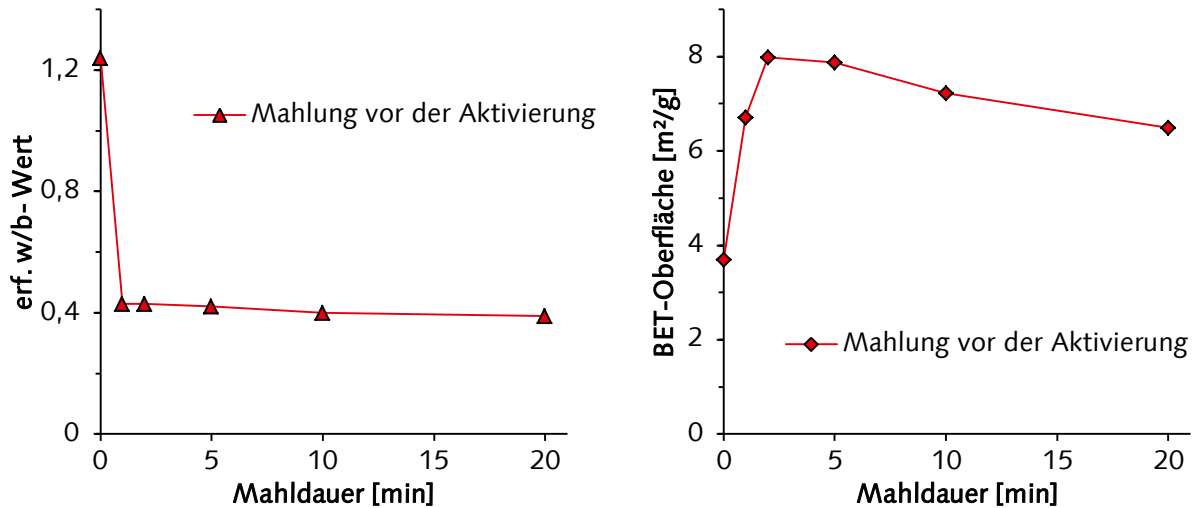


Abbildung 49: Einfluss der Mahldauer vor der Aktivierung auf den erforderlichen w/b-Wert (links) und die BET-Oberfläche (rechts).

Die BET-Oberfläche (siehe Abbildung 49) nimmt mit steigender Mahldauer zunächst zu und erreicht nach 2 Minuten ein Maximum. Anschließend fällt die spezifische Oberfläche leicht ab. Das ungewöhnliche Phänomen von fallendem w/b-Wert mit steigender spezifischer Oberfläche lässt sich durch die Änderung der Partikelform und die Verringerung von Zwischenräumen und Zwickeln erklären.

Die Partikelgrößenverteilungen der gemahlene und ungemahlene Probe „S-F2-S“ sind in Abbildung 50 dargestellt. Die Mahldauern sind in den Diagrammen in Minuten angegeben und führen alle zu ähnlichen Ergebnissen. Die Partikelgrößenverteilung wird stetiger. Es ist sowohl eine Anhäufung von Partikeln mit Durchmessern von unter $5 \mu m$ als auch eine größere Menge größerer Partikel von 20 bis zu $200 \mu m$ zu beobachten.

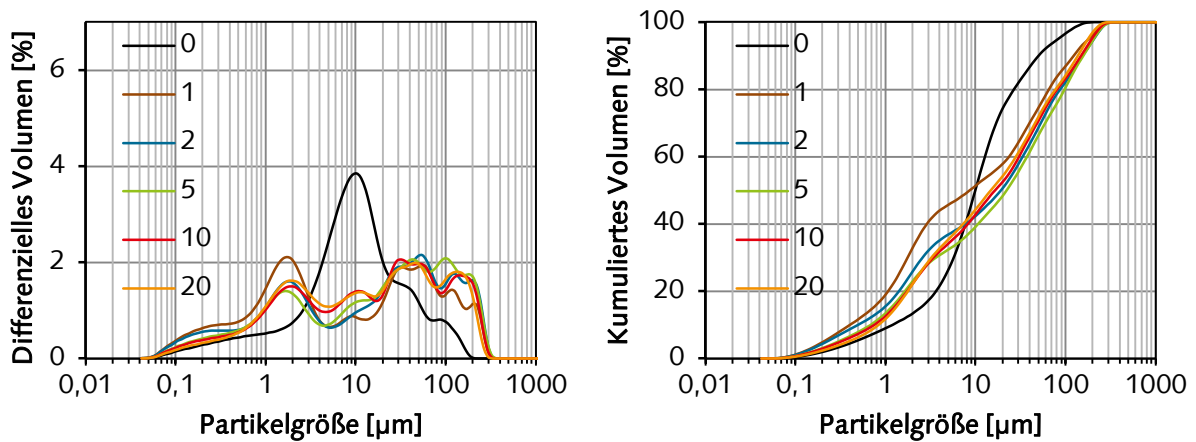


Abbildung 50: Einfluss unterschiedlicher Mahldauern (in Minuten) von „S-F2-S“ auf die Korngrößenverteilung.

Der Einfluss der Mahlung des Zwischenprodukts „B-G-G“ auf den Phasenbestand der resultierenden Binder ist in Abbildung 51 dargestellt. Die Mahlung vor der thermischen Aktivierung führt, wie bei der Probe „S-F2-S“, zu einer Steigerung des α -C₂S-Anteils und einer Senkung des γ -C₂S-Gehalts.

Der Einfluss der Mahlung auf die Partikelmorphologie ist in Abbildung 52 dargestellt. Die büschelartigen Agglomerate aus α -C₂SH-Kristallen sind nach der Mahlung verschwunden. Der erforderliche w/b-Wert sinkt von 1,85 auf 0,45. Die BET-Oberfläche steigt von 2,5 auf 4,6 m²/g.

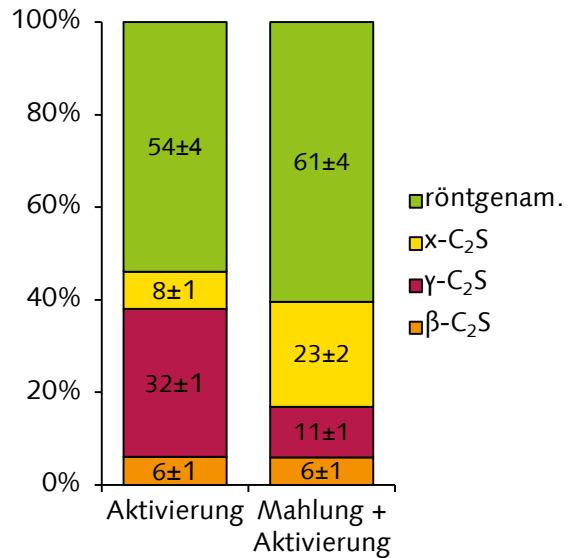


Abbildung 51: Einfluss der Mahlung vor der Aktivierung bei 420 °C auf den Phasenbestand von „B-G-G“

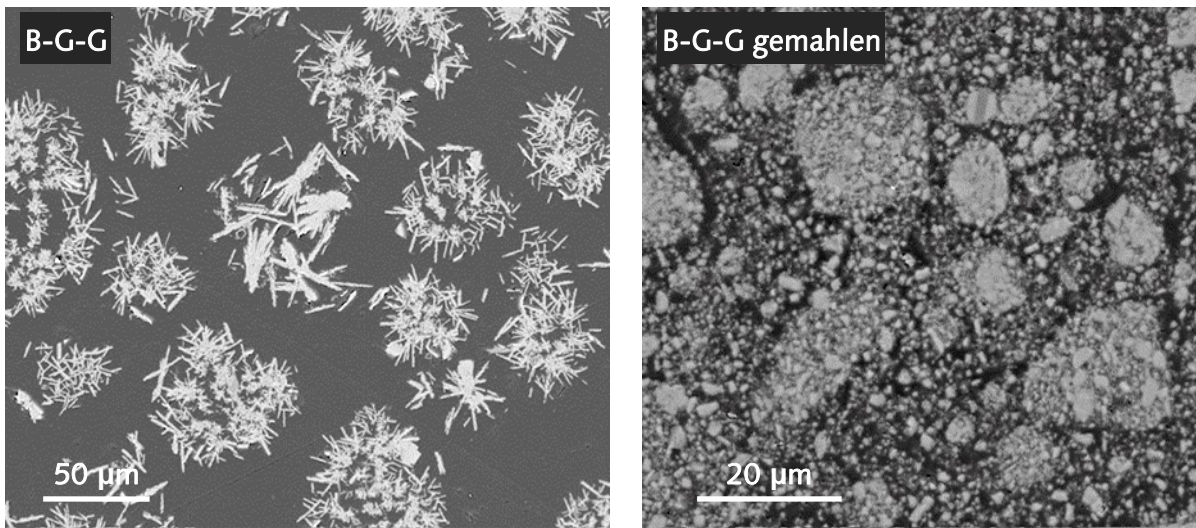


Abbildung 52: REM-BSE-Abbildungen von „B-G-G“ (links) und „B-G-G gemahlen“ (rechts) (Anschliff, mit Gold bedampft, NanoSEM, 12 kV, HV)

Der Einfluss der Mahlung von „S-G2-G2“ auf den Phasenbestand ist in Abbildung 51 dargestellt. Die Mahlung führt zu einer Steigerung des $x\text{-C}_2\text{S}$ Anteils und einer Senkung des $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ Gehalts. Der positive Effekt der Mahlung ist jedoch weniger ausgeprägt als bei den Proben „S-F2-S“ und „B-G-G“. Die Mahlung verringert weiterhin den Dellait Gehalt.

Der erforderliche w/b-Wert von Binder „S-G2-G2 420“ sank durch die Mahlung von 1,5 auf 0,4. Die BET Oberfläche stieg von 6,1 auf 9,2 m²/g.

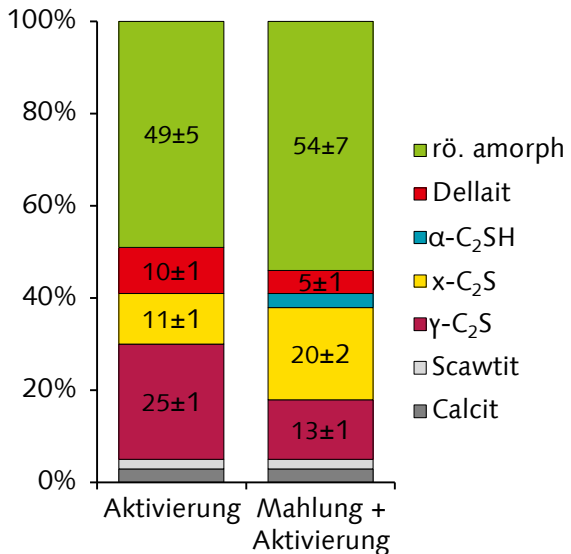


Abbildung 53: Einfluss der Mahlung vor der Aktivierung auf den Phasenbestand von „S-G2-G2“

4.3.9.3 Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, dass Phasenbestand und Verarbeitbarkeit des C_2S -Binders durch einen kurzen Mahlprozess vor der Aktivierung deutlich verbessert werden können. Alle drei Materialien zeigen, dass der reaktionsträge $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ -Anteil verringert und der reaktive $x\text{-C}_2\text{S}$ -Anteil gesteigert wird. Der Wasseranteil, der notwendig ist, um das Bindemittel zu einer Paste zu verarbeiten, wird durch die Mahlung verringert und erreicht einen w/b-Wert von etwa 0,4–0,45. Dafür genügen bereits kurze Mahldauern von einer Minute in der Scheibenschwingmühle.

Die Untersuchung an Probe „S-F2-S“ zeigt, dass diese kurze Mahldauer nur eine geringe Erhöhung des röntgenamorphen Anteils zur Folge hat. Daher wird vermutet, dass die Mahlung vorrangig nicht die $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Struktur verändert, sondern eine Verkleinerung der Partikelgröße hervorruft.

Vermutlich wird durch die Zerkleinerung der Partikel und Zerstörung von Agglomeraten das Austreten des Wasserdampfs aus dem Haufwerk während der thermischen Aktivierung erleichtert. Dadurch liegen möglicherweise geringere Wasserdampfpartialdrücke in der unmittelbaren $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Umgebung vor, die wiederum zur Senkung des $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ -Anteils führen könnten.

4.3.10 Einfluss eines Mahlprozesses nach der thermischen Aktivierung auf die Bindemittel

4.3.10.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Nachdem auf den vorangehenden Seiten der Effekt einer Mahlung vor der thermischen Aktivierung auf Phasenbestand und Verarbeitbarkeit untersucht wurde, erfolgt in diesem Kapitel die Untersuchung einer Mahlung nach der thermischen Aktivierung. Ausgangsmaterial ist erneut α -C₂SH vom Typ „S-F2-S“. Die thermische Aktivierung erfolgte bei 420 °C für eine Stunde. Anschließend wurden Mahlvorgänge von 1, 2 und 5 min in der Scheibenschwingmühle durchgeführt wie bereits in Kapitel 4.3.9 beschrieben. Da aufgrund der Ergebnisse aus den vorangegangenen Untersuchungen keine weitere Verbesserung der Verarbeitbarkeit zu erwarten ist, werden keine längeren Mahldauern betrachtet. Diese würden lediglich die CO₂- und Energiebilanz des Bindemittels verschlechtern.

4.3.10.2 Ergebnisse

Der Mahlprozess nach der thermischen Aktivierung erzeugt tendenziell weniger Verklebungen in der Scheibenschwingmühle als der Mahlprozess vor der Aktivierung. Der Einfluss des Mahlprozesses auf den Phasenbestand des Binders „S-F2-S 420“ ist in Abbildung 54 dargestellt. Details zur Rietveld-Verfeinerung finden sich im Anhang in Tabelle A 20. Der x-C₂S-Anteil wird mit steigender Mahldauer auf bis zu 8 % nach 5 Minuten verringert. Etwa im gleichen Maße steigt der röntgenamorphe Anteil an. Der Anteil an γ -C₂S bleibt über die Versuchsreihe nahezu konstant. Demnach ist die Phase x-C₂S gegenüber einem Mahlprozess empfindlicher als γ -C₂S und wandelt sich dabei in röntgenamorphes Material um.

Nach 5 min Mahldauer treten erhöhte Beugungsintensitäten im Röntgendiffraktogramm bei 32,0°, 34,2° und vor allem 41,2° auf (siehe Anhang, Abbildung A 37). Diese Reflexe deuten auf die Bildung von β -C₂S hin. Die quantitative Röntgen-Phasenanalyse ergab einen β -C₂S-Gehalt von 8 %.

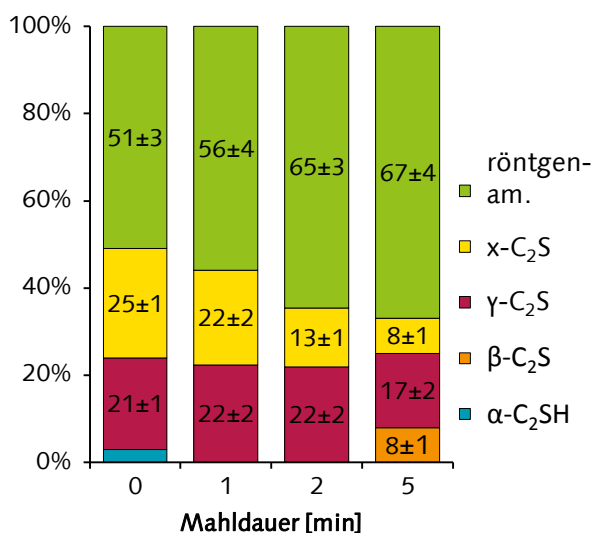


Abbildung 54: Einfluss unterschiedlicher Mahldauern nach der Aktivierung bei 420 °C („S-F2-S 420“) auf den Phasenbestand der Binder.

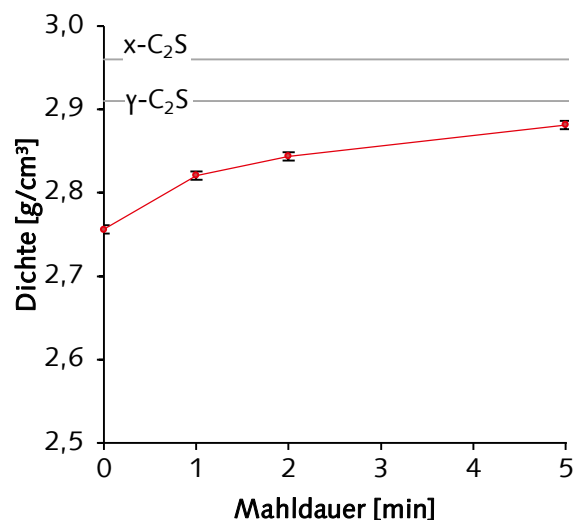


Abbildung 55: Einfluss der Mahldauer nach der Aktivierung bei 420 °C („S-F2-S 420“) auf die Dichte (He-Pycnometer)

Die Mahlung vergrößert die mittels Heliumpycnometer gemessene Dichte der Bindemittel. Mit zunehmender Mahldauer steigt dieser Wert von 2,76 auf 2,88 g/cm³ an. Vermutlich

werden durch die Zerkleinerung vormals geschlossene Poren dem Messgas zugänglich. Die Berechnung einer inneren Porosität ist aufgrund der unbekannt Dichte des röntgenamorphen Anteils und der daraus resultierenden großen Unsicherheit in der berechneten Röntgendichte nicht möglich.

Die Untersuchung der erforderlichen w/b-Werte ergab, dass die Mahlung nach der Aktivierung zu einer ähnlichen Reduzierung führt wie die Mahlung vor der Aktivierung (siehe Abbildung 56). Die BET-Oberfläche steigt durch einminütige Mahlung nach der Aktivierung im gleichen Maße an wie durch die Mahlung vor der Aktivierung. Mit zunehmender Mahldauer sinkt die BET-Oberfläche ab (siehe Abbildung 56). Gegenüber der Mahlung vor der Aktivierung wurden deutlich niedrigere Oberflächen gemessen.

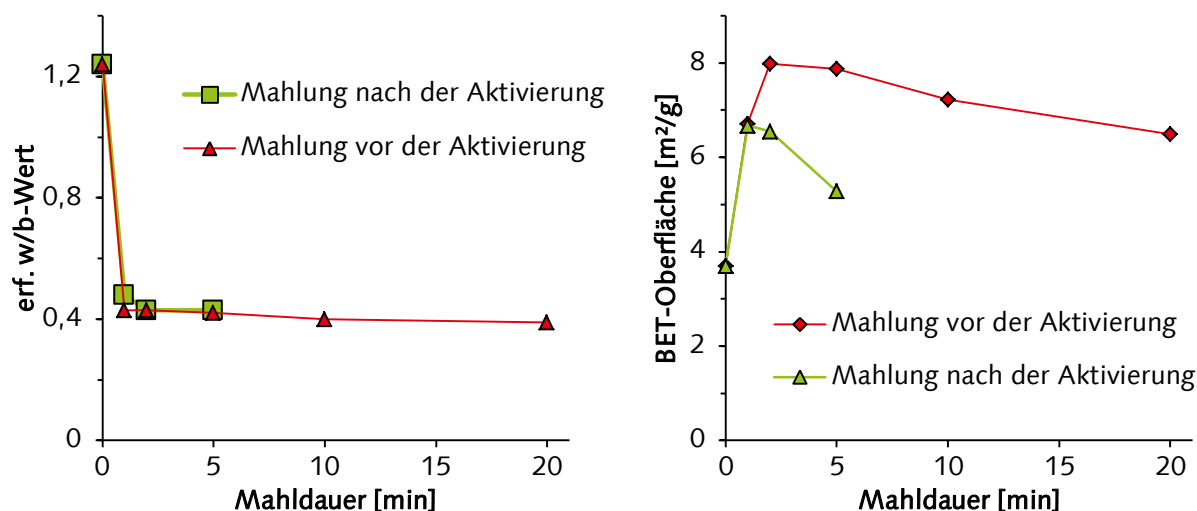


Abbildung 56: Einfluss der Mahldauer vor und nach der Aktivierung auf den erforderlichen w/b-Wert (links) und die BET-Oberfläche (rechts).

4.3.10.3 Diskussion

Der Mahlprozess nach der thermischen Aktivierung kann den Wasseranspruch etwa im gleichen Maße senken wie die Mahlung vor der Aktivierung. Der Einfluss auf den Phasenbestand ist hingegen weniger nützlich als bei einer Mahlung vor der thermischen Aktivierung. Der γ -C₂S-Gehalt kann durch kurze Mahldauern nicht gesenkt werden, wohingegen der x -C₂S-Anteil in röntgenamorphes Material umgewandelt wird.

Auch wenn die Versuchsbeobachtungen andeuten, dass die Mahlung nach der Aktivierung durch eine geringere Neigung zur „Ansatzbildung“ technisch einfacher zu realisieren ist, ist durch die Möglichkeit einer Optimierung des Phasenbestands eine Mahlung vor der Aktivierung zu bevorzugen.

Die steigende gemessene Dichte ist ein Hinweis, dass möglicherweise bereits bei einer Brenntemperatur von 420 °C eine innere Porosität im Bindemittel vorhanden ist (siehe Abbildung 36), die durch zunehmende Mahldauer „geöffnet“ wird. Da die Reindichte des röntgenamorphen Anteils aber nicht bekannt ist und sich mit zunehmender Mahlbeanspruchung auch ändern könnte, lässt sich die These der inneren Porosität nicht eindeutig belegen.

4.3.11 Einfluss eines Mahlprozesses auf α -C₂SH

Aus dem Celitement-Prozess ist bekannt, dass eine intensive Vermahlung von α -C₂SH zu reaktiven Bindemitteln führen kann [206]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Mahlprozesse zur Verbesserung von Verarbeitbarkeit und Phasenbestand eingesetzt (siehe Kapitel 4.3.9). Eine mechanochemische Aktivierung wurde nicht angestrebt.

In diesem Kapitel wird geprüft, ob Mahlenergien, wie sie zur Verbesserung von Verarbeitbarkeit und Phasenbestand erforderlich sind, bereits zu einer Aktivierung führen, und ab welcher Mahlenergie es zur mechanochemischen Aktivierung kommen kann.

Die Ergebnisse werden des Weiteren genutzt, um das Reaktionsverhalten des röntgenamorphen Anteils, der durch die thermische Aktivierung erzeugt wird, mit dem mechanochemisch aktivierten Material zu vergleichen.

4.3.11.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Ausgangspunkt für die Untersuchungen waren die 0, 1, 2, 5, 10 und 20 min gemahlene α -C₂SH-Proben „S-F2-S“ aus Kapitel 4.3.9. Die mögliche Umwandlung von α -C₂SH wurde durch XRD und TGA/DSC untersucht. Die hydraulische Aktivität wurde mittels Wärmeflusskalorimetrie überprüft.

4.3.11.2 Ergebnisse

Die Röntgen-Phasenanalyse der gemahlene „S-F2-S“-Proben zeigt, dass sich α -C₂SH mit zunehmender Mahlintensität teilweise zersetzt und sich röntgenamorphe Bestandteile bilden (siehe Abbildung 57, Details zur Rietveld-Verfeinerung siehe Anhang, Tabelle A 19). Der Anteil der neu gebildeten röntgenamorphen Phasen lag zwischen 7 % nach einer Minute und 59 % nach 20 Minuten Mahldauer. Die Breiten der Röntgenreflexe waren mit zunehmender Mahldauer vergrößert. Die Rietveld-Verfeinerung ergab eine Verringerung der Kristallitgröße und einen Anstieg der Mikrospannung (siehe Abbildung 58).

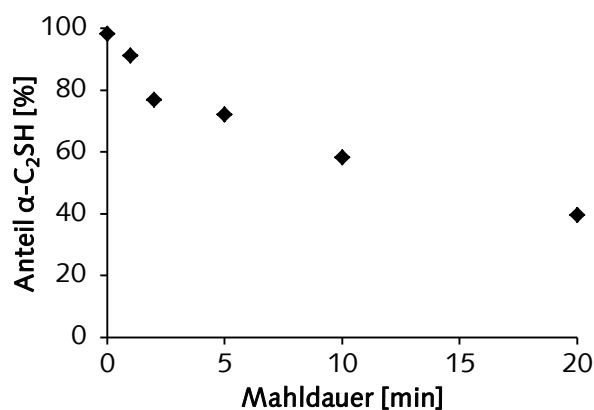


Abbildung 57: Einfluss der Mahldauer auf den α -C₂SH-Gehalt.

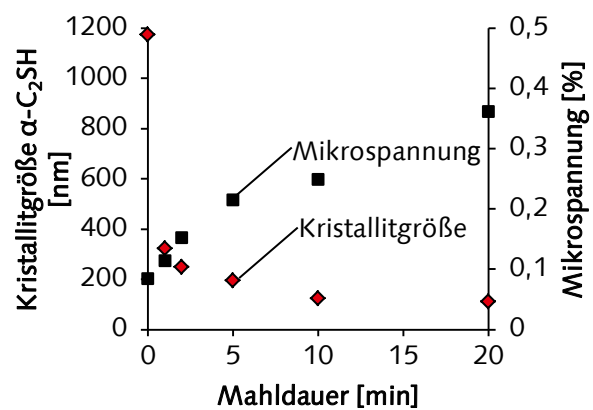


Abbildung 58: Einfluss der Mahldauer auf berechnete Kristallitgröße und Mikrospannung.

Die Thermoanalyse zeigt eine deutliche Veränderung des Materials durch die Mahlung. Mit steigender Mahldauer flacht die TG-Kurve ab (siehe Abbildung 59). Der für α -C₂SH charakteristische steile Masseverlust bei ca. 450 °C beginnt durch die Mahlung bei deutlich niedrigeren Temperaturen und erstreckt sich über einen breiteren Bereich. Der Gesamtmasseverlust der Proben steigt durch den Mahlvorgang leicht an. Möglicherweise ist dies auf Wasser zurückzuführen, das sich nach dem Mahlvorgang an die Probe gebunden hat. Das für α -C₂SH typische DSC-Signal (endotherme Wärmetönung, siehe Anhang, Abbildung A 36) verliert mit zunehmender Mahldauer an Intensität.

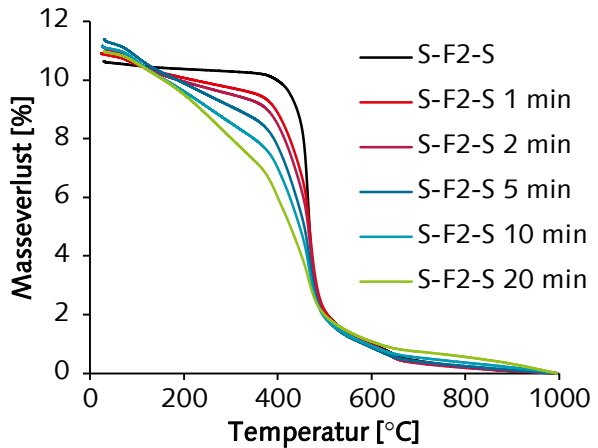


Abbildung 59: Einfluss der Mahldauer auf die TG-Kurve

Abbildung 60 zeigt die Hydratationswärmeentwicklung der gemahlene α -C₂SH-haltigen Vorprodukte („S-F2-S“). Unbehandeltes α -C₂SH zeigt keine Wärmerfreisetzung und ist damit inert. Durch Mahlung in der Scheibenschwingmühle wird α -C₂S aktiviert. Mit steigender Mahldauer nimmt auch die Hydratationswärmeentwicklung zu.

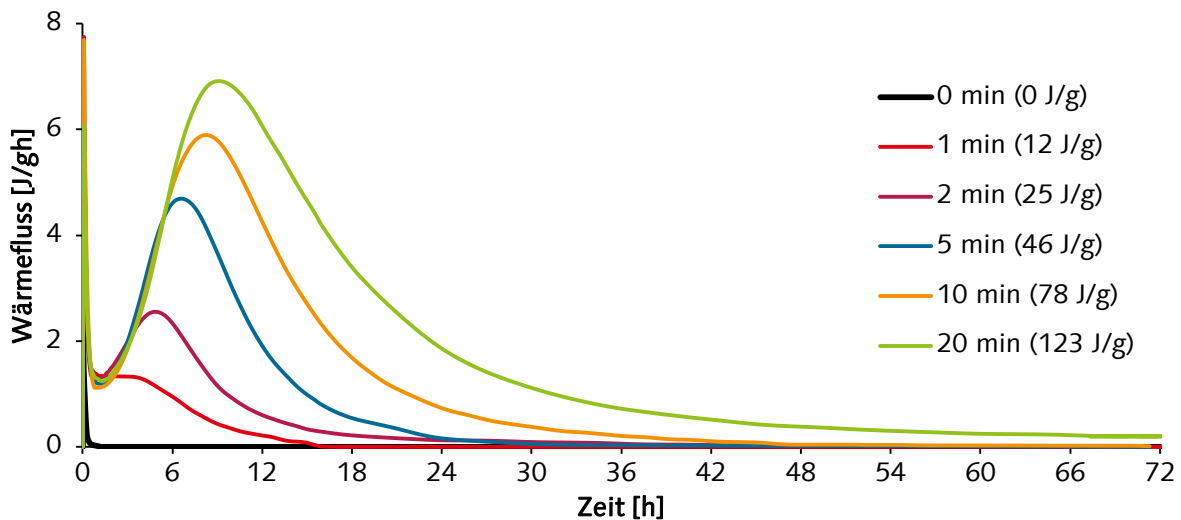


Abbildung 60: Hydratationswärmeentwicklung von gemahlene α -C₂SH („S-F2-S“) in Abhängigkeit von der Mahldauer im Vergleich zu ungemahlene α -C₂SH („S-F2-S“). Die Hydratationswärme nach 3 d ist in Klammern angegeben, ungemahlene Vorprodukt w/b=1,3, gemahlene Produkte w/b=0,55

Nach einer initialen Wärmerfreisetzung folgt für alle Proben eine kurze Periode geringer Reaktivität.

Durch eine Mahldauer von einer Minute dehnt sich diese Periode über etwa 4 Stunden aus. Anschließend fällt die Wärmerate langsam ab. Nach etwa 16 Stunden ist die Reaktion abgeschlossen.

Jene Proben, die durch längeres Mahlen hergestellt wurden, zeigen gleichzeitig, nach etwa 2 Stunden, den Beginn einer Accelerationsperiode. Der Anstieg ist für all diese Proben identisch und damit unabhängig von der Mahldauer. Die maximal erreichten Wärmeraten

steigen mit steigender Mahldauer an. Die Decelerationsperiode verläuft ebenfalls ähnlich. Mit zunehmender Mahlintensität nimmt auch die Hydratationsdauer zu.

4.3.11.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, dass die Mahlung von α -C₂SH mit zunehmender Mahlbeanspruchung zur Entstehung von röntgenamorphen Anteilen führt. Geringe Mahlintensitäten von einer Minute, wie sie zur Verbesserung von Phasenbestand und Verarbeitbarkeit ausreichend sind, führen jedoch nur im sehr geringen Maße zur Umwandlung von α -C₂SH (ca. 7 %).

Bei der Mahlung des α -C₂SH kommt es zu keiner Entwässerung. Die TGA-Analyse deutet an, dass der röntgenamorphe Anteil weiterhin annähernd die gleiche Menge Wasser bzw. OH-Gruppen enthält, die aber bei niedrigeren Temperaturen abgespalten werden als beim unbehandelten α -C₂SH. Damit liegt ein deutlicher Unterschied zu jenem röntgenamorphen Anteil vor, der durch thermische Aktivierung erhalten wird und geringere Wassergehalte aufweist (siehe z. B. Thermoanalyse von „S-F1-S 420“ mit einem Gesamtmasseverlust (25–1000 °C) von 2,9 % und einem röntgenamorphen Anteil von 49 %).

Die gemahlene α -C₂SH-Proben zeigen hydraulische Aktivität. Die Wärmefreisetzung steigt mit steigender Mahlintensität an.

Unter der Annahme, dass ausschließlich der durch die Mahlung erzeugte röntgenamorphe Anteil reagiert und diese Reaktion während der Messzeit von 72 h abgeschlossen ist, lässt sich die spezifische Hydratationsenthalpie näherungsweise aus der Wärmeflusskalorimetrie und dem Phasenbestand bestimmen. Die Korrelation zwischen röntgenamorphen Anteil und Hydratationswärmeentwicklung ist in Abbildung 61 dargestellt. Es zeigt sich ein starker linearer Zusammenhang. Aus dem Anstieg der Ausgleichsgeraden lässt sich eine spezifische Reaktionsenthalpie des durch Mahlung aktivierten Materials von 195 ± 8 J/g ableiten. Dies ist deutlich geringer als die Hydratationsenthalpie von β -C₂S (261 J/g [209]).

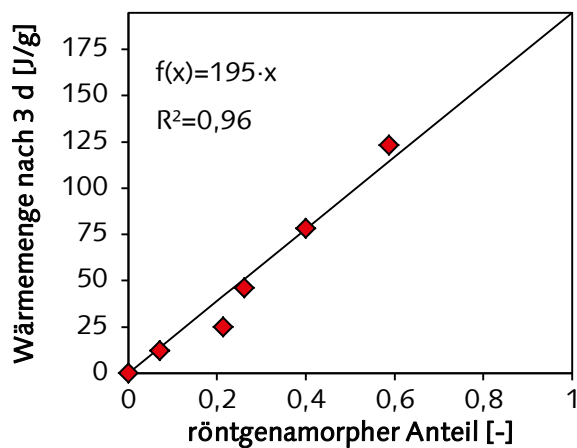


Abbildung 61: Korrelation der gemessenen Hydratationswärme des mechanochemisch aktivierten α -C₂SH mit dem durch die Mahlung entstandenen röntgenamorphen Anteil.

4.4 Zusammenfassung und Diskussion

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass die thermische Aktivierung von α -C₂SH zu Bindern mit einer Zusammensetzung aus x-, γ - und β -C₂S sowie Dellite führen kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals gezeigt, dass weiterhin auch röntgenamorphe Anteile entstehen. Die Binder weisen besondere physikalische Eigenschaften auf. Die Bindemittelpartikel sind durch eine plattige Morphologie mit hoher Haufwerksporosität und hoher Feinheit gekennzeichnet. Diese Eigenschaften verursachen einen hohen Wasseranspruch, der durch Mahlung verringert werden kann.

Die systematische Untersuchung verschiedener Parameter der thermischen Aktivierung hat gezeigt, dass der Phasenbestand stark von der Temperatur, dem Wasserdampfpartialdruck und den Aufheizbedingungen abhängt. Bei gleicher thermischer Aktivierung hängt die Phasenentwicklung außerdem von der Feinheit der jeweiligen α -C₂SH-Kristalle ab. Die Eigenschaften des α -C₂SH lassen sich durch einen Mahlvorgang gezielt ändern und verbessern, sodass es bei der anschließenden thermischen Aktivierung zur Bildung geringerer γ -C₂S- und höherer x-C₂S- und röntgenamorpher Anteile kommt. Es wurde kein Einfluss der Abkühlgeschwindigkeit nach der thermischen Aktivierung auf den Phasenbestand festgestellt. Die erforderliche Brenndauer zur vollständigen Zersetzung des α -C₂SH ist abhängig von der Brenntemperatur.

Im Folgenden werden zunächst die Einflüsse auf die einzelnen Binderbestandteile zusammengefasst und diskutiert. Anschließend folgt die Beschreibung der physikalischen Eigenschaften.

Röntgenamorpher Anteil

Die Ausbildung eines röntgenamorphen Anteils ist eine besondere Eigenschaft von thermisch aktiviertem α -C₂SH. Während der thermischen Zersetzung des α -C₂SH bildet sich dieser als erstes Umwandlungsprodukt. Die Temperaturserien „S-F-G“ und „S-F1-S“ haben gezeigt, dass der Gehalt an röntgenamorphem Material von der Aktivierungstemperatur abhängt. Maximale Gehalte werden durch Temperaturen zwischen 400 und 450 °C erreicht. Mit steigender Temperatur kristallisiert dieser Anteil zunehmend, bis er zwischen 600 und 700 °C verschwindet. Der Vergleich der unterschiedlichen α -C₂SH-haltigen Vorprodukte, die bei 420 °C aktiviert wurden, deutet darauf hin, dass der Gehalt unabhängig vom jeweiligen α -C₂SH-Typ und dessen Eigenschaften ist.

Um die Struktur des röntgenamorphen Anteils näher zu untersuchen, wurden ²⁹Si-MAS- und ²⁹Si-¹H-MAS/CP-NMR-Messungen durchgeführt. Da der röntgenamorphe Anteil jedoch niemals isoliert, sondern immer im Gemisch mit weiteren C₂S-Polymorphen vorlag, ließ sich dieser nicht eindeutig beschreiben. Aus den Messungen lässt sich jedoch ableiten, dass der röntgenamorphe Anteil vorrangig aus Q⁰-Gruppen aufgebaut ist und Protonen enthält. Resonanzen bei chemischen Verschiebungen von über -80 ppm deuten weiterhin auf eine geringe Konzentration an C-S-H-ähnlichem Material mit Q¹- und Q²-Gruppen hin. Der maximale Wassergehalt des röntgenamorphen Anteils lässt sich näherungsweise mithilfe der TGA/DSC-Ergebnisse abschätzen. Dazu werden die Annahmen getroffen, dass der gesamte Masseverlust auf eine Dehydroxylierung zurückzuführen ist und dass die detektierten Protonen, die das Bindemittel enthält, ausschließlich im röntgenamorphen Anteil lokalisiert sind. Für den röntgenamorphen Anteil des Binders „S-F1-S 420“ ergibt sich daraus ein Wassergehalt von 5,8 %. Da der mittels TGA/DSC bestimmte Masseverlust

vermutlich jedoch auch oberflächlich adsorbiertes Wasser und ggf. kleine Mengen CO_2 einschließt, ist der tatsächliche „Wassergehalt“ geringer einzuschätzen.

Die ^{29}Si -NMR-Untersuchung der Probe „S-F1-S 420“ deutet an, dass röntgenamorphe Anteile, welche bei geringen Brenntemperaturen hergestellt wurden, einer gestörten $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Struktur ähneln. Die ^{29}Si -NMR-Messung an Probe „S-F1-S 420-500“ weist darauf hin, dass sich die Struktur des röntgenamorphen Anteils bei höheren Brenntemperaturen verändert, weiterhin aber relativ ungeordnet ist.

Brennen unter erhöhtem Wasserdampfpartialdruck („S-F1-S 420-500 (Alu)“) führt zu einem deutlich schmaleren ^{29}Si -NMR-Resonanzbereich und damit einem stärker atomar geordneten Bindemittel. Das deutet darauf hin, dass der Wasserdampfpartialdruck während des Brennens die Struktur des röntgenamorphen Anteils beeinflusst. Ein hoher Wasserdampfpartialdruck führt zu einer höheren Ordnung der Struktur.

Röntgenamorphe Anteile treten außerdem auch infolge einer intensiven Mahlung auf. Die Untersuchung an gemahlener $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Proben („S-F2-S“) mittels TGA/DSC zeigt aber, dass der Masseverlust des erzeugten röntgenamorphen Materials in der Größenordnung von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ liegt und damit deutlich höher ist als der Wassergehalt röntgenamorphen Materials, welches durch thermische Aktivierung erzeugt wurde. Dies deutet an, dass in $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -basierten Bindemitteln unterschiedliche Modifikationen von röntgenamorphem Material auftreten können.

Das durch Mahlung erzeugte röntgenamorphe Material ist hydraulisch aktiv. Die Hydratationswärmeentwicklung wurde auf etwa 195 J/g geschätzt.

$\gamma\text{-C}_2\text{S}$

Da $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ als reaktionsträge gilt [201], wird ein möglichst geringer Gehalt angestrebt. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ -Anteil, der sich bei der thermischen Aktivierung bildet, sowohl von den Brennbedingungen als auch von den Eigenschaften des $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ abhängig ist.

In den folgenden Betrachtungen werden nur die $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -haltigen Vorprodukte berücksichtigt, die einen hohen $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Gehalt von über 85 % haben. Die Proben „Q-0-G“ und „Q-F-G“ haben deutlich geringere $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Anteile (57 und 66 %). Sie enthalten neben $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ z. B. $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Killalait und röntgenamorphe Anteile. Diese „unerwünschten“ Bestandteile könnten das Umwandlungsverhalten von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ in die verschiedenen Binderbestandteile beeinflussen, sodass ein Zusammenhang zwischen den spezifischen $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Eigenschaften und dem Phasenbestand nicht losgelöst von den Fremdphasen betrachtet werden kann. Die Proben „Q-0-G“ und „Q-F-G“ werden daher von der folgenden Diskussion ausgeschlossen.

Die Versuchsergebnisse deuten darauf hin, dass der wichtigste Aktivierungsparameter der Wasserdampfpartialdruck ist. Geschlossene Probenbehälter verhindern ein schnelles Abführen des Wasserdampfs. Dies führt zu hohen Wasserdampfpartialdrücken. Es wurde gezeigt, dass eine solche Probenpräparation zu hohen $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ -Anteilen führt. Im Gegenzug bewirken offene Probenbehälter oder stark verringerte Probenmengen niedrige Wasserdampfpartialdrücke. Die Röntgenuntersuchungen zeigen, dass auf diese Weise hergestellte Binder geringe $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ Anteile besitzen.

Die Brenntemperatur beeinflusst ebenfalls den $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ -Anteil. So wurde für das $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -haltige Ausgangsprodukt „S-F-G“ gezeigt, dass eine Aktivierung bei 420 °C zu den geringsten $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ -Gehalten führt. Die Aktivierung bei höheren Temperaturen (450 bis

800 °C) bewirkt deutlich höhere Anteile. Es wird vermutet, dass die Brenntemperatur dabei indirekt über den Wasserdampfpartialdruck auf den Phasenbestand wirkt. Zum Zusammenhang zwischen Brenntemperatur und Wasserdampfpartialdruck wurde ein grafisches Modell entwickelt (siehe Abbildung 62). Die These der indirekten Beeinflussung basiert auf den Erkenntnissen aus Kapitel 4.3.7, wonach die Entwässerung bei 500 °C deutlich schneller abläuft als bei 420 °C. Es ist anzunehmen, dass eine schnelle Entwässerung zu kurzzeitigen Gradienten im Wasserdampfpartialdruck führt. Jene α -C₂SH-Partikel, die sich zeitlich zuerst zersetzen, reichern die Atmosphäre in der Umgebung der übrigen α -C₂SH-Partikel mit Wasserdampf an. Der Gradient wird bestimmt durch die Geschwindigkeit der Wasserdampfabgabe und die Geschwindigkeit, mit der der Dampf im Ofen sowie in die Ofenumgebung verteilt wird.

Die These des indirekten Einflusses der Brenntemperatur auf den Phasenbestand wird durch die Untersuchungen des optimierten Aufheizregimes mit Haltezeit bei 420 °C bekräftigt. Die Umwandlung bei 420 °C erfolgt wie oben beschrieben vermutlich zunächst unter niedrigem Wasserdampfpartialdruck. Beim anschließenden Aufheizen zu höheren Brenntemperaturen wird nur noch wenig weiteres Wasser an die Ofenatmosphäre abgegeben. Die Kristallisation des übrigen röntgenamorphen Anteils erfolgt dann unter relativ niedrigen Wasserdampfpartialdrücken. Dadurch wird ein geringer γ -C₂S-Anteil auch bei höheren Temperaturen ermöglicht.

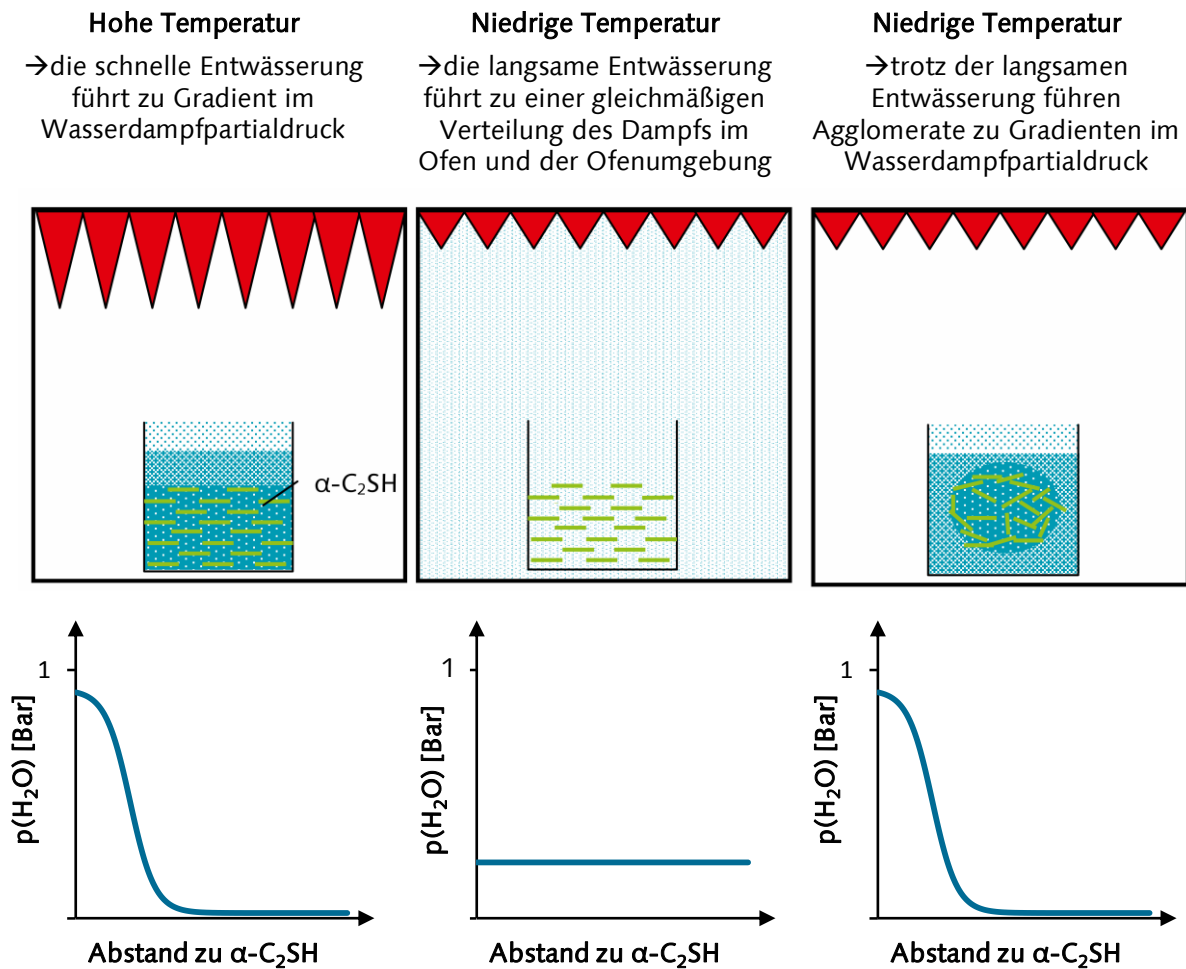


Abbildung 62: Modell zum Einfluss der Brenntemperatur und der räumlichen Anordnung der $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Kristalle auf die Verteilung des Wasserdampfpartialdrucks kurz nach dem Start der Zersetzung. In allen Fällen wird der gleiche Umsatzgrad betrachtet, ausgedrückt als verdampfte Wassermenge. Die Größe der roten Dreiecke symbolisiert die Höhe der Temperatur.

Als wichtigste den Phasenbestand beeinflussende Eigenschaften des $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -haltigen Vorprodukts wurde die Feinheit identifiziert. Weiteren Einfluss scheint die Morphologie bzw. räumliche Anordnung der Partikel zu haben.

Die Anordnung der Kristalle beeinflusst sehr wahrscheinlich das Ausströmen des Wasserdampfs während der thermischen Aktivierung (siehe dazu Abbildung 62, rechts). Über den Wasserdampfpartialdruck könnte dadurch ebenfalls ein indirekter Einfluss auf den Phasenbestand gegeben sein. Diese Vermutung basiert auf den Proben „B-M-G 420“, „B-G-G 420“, „B-F-G 420“ sowie „S-F2-S 420“, die einen hohen Gehalt an $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (21–32 %) aufweisen und bei denen das $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -haltige Ausgangsprodukt entweder besonders dichte Agglomerate oder besonders viele eingeschlossene Hohlräume enthielt. Im Gegenzug dazu weisen Proben „S-F-G 420“ und „S-F1-S 420“ geringe $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ -Gehalte (6–7 %) und relativ „offene“ Agglomerate bzw. weniger geschlossene Hohlräume auf. Die Proben „S-G2-G2 420“ (25 % $\gamma\text{-C}_2\text{S}$) und „S-G-G 420“ (14 % $\gamma\text{-C}_2\text{S}$) passen jedoch nicht in dieses Schema, da die Kristalle beider Proben relativ einzeln vorliegen, sodass ein guter Transport des austretenden Wasserdampfs zu erwarten ist. Die Partikelmorphologie scheint daher nicht die primäre Einflussgröße auf den Phasenbestand zu sein.

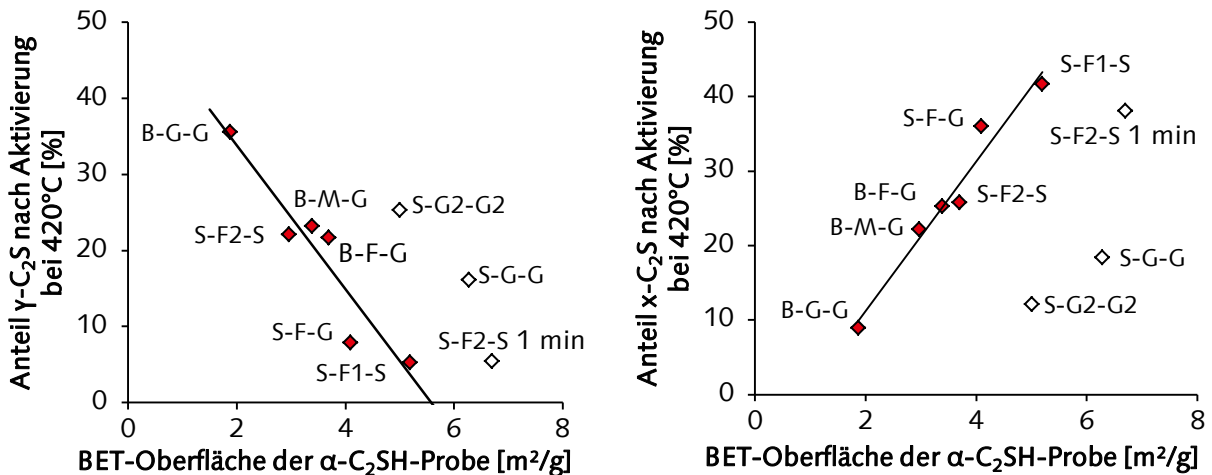
Der Einfluss der Feinheit auf den Phasenbestand ist deutlicher und lässt sich quantitativ erfassen. Eine Messgröße für die Feinheit ist die spezifische Oberfläche. Die spezifische

Oberfläche der α -C₂SH-haltigen Ausgangsstoffe wurde mittels BET-Methode gemessen und aus den Abmessungen (REM) der α -C₂SH-Kristalle näherungsweise berechnet.

Der Zusammenhang zwischen der spezifischen Oberfläche (BET-Methode) der α -C₂SH-haltigen Ausgangsprodukte und den γ -C₂S Gehalten nach der thermischen Aktivierung bei 420 °C ist in Abbildung 63 (links) dargestellt. Der Anteil an x - und γ -C₂S wurde auf den α -C₂SH-Anteil in der Ausgangsprobe bezogen.

Es zeigt sich ein Trend, dass α -C₂SH-Vorprodukte mit einer hohen spezifischen Oberfläche zu Bindemitteln mit geringen γ -C₂S-Gehalten führen. Ebenso stellt sich bei geringen Kristallgrößen ein hoher x -C₂S-Anteil ein (siehe Abbildung 63 rechts). Jene Bindemittel, die aus „S-G2-G2“ und „S-G-G“ hergestellt wurden, spiegeln diesen Trend allerdings nicht wider und wurden deshalb nicht in die Korrelation in Abbildung 63 einbezogen.

Die Untersuchung der Kristallgröße zeigt, dass die α -C₂SH-Kristalle in den Proben „S-G2-G2“ und „S-G-G“ besonders groß waren. Die gemessenen spezifischen Oberflächen (BET) dieser Proben scheinen daher nicht die Feinheit der α -C₂SH-Partikel widerzuspiegeln.



Ausgleichsgerade:
 $x\text{-C}_2\text{S} = -9,5 \cdot \text{BET} + 52,7$

$R^2 = 0,89$ Ausgleichsgerade:
 $\gamma\text{-C}_2\text{S} = 10,1 \cdot \text{BET} - 9$

$R^2 = 0,96$

Abbildung 63: Zusammenhang zwischen BET-Oberfläche des α -C₂SH und γ -C₂S-Anteil (links) sowie x -C₂S-Anteil (rechts) der bei 420 °C aktivierten Binder.

Der Zusammenhang zwischen den aus REM-BSE-Abbildungen berechneten spezifischen Oberflächen der α -C₂SH-Kristalle und den γ -C₂S- und x -C₂S-Gehalten nach der thermischen Aktivierung bei 420 °C ist in Abbildung 64 dargestellt. Der Anteil an x - und γ -C₂S wurde erneut auf den α -C₂SH-Anteil in der Ausgangsprobe bezogen. Für die Berechnung der spezifischen Oberfläche wurde angenommen, dass die Partikel aus Quadern (Abmessungen: Länge x Länge x Dicke, siehe Tabelle 7) aufgebaut sind und eine Dichte von 2,7 g/cm³ haben (entspricht der Röntgendichte von α -C₂SH [143]). Der „Fehler“ in x -Richtung ergibt sich aus den Schwankungsbreiten der ermittelten Kristallabmessungen unter Anwendung des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes. Es zeigt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen berechneter spezifischer Oberfläche und Phasenbestand. Auch diese Untersuchung zeigt, dass feine α -C₂SH-Partikel mit einer hohen spezifischen Oberfläche zu Bindemitteln mit geringen γ -C₂S- und hohen x -C₂S-Gehalten führen.

Die Proben „S-G2-G2“ und „S-G-G“ entsprechen dem Trend der übrigen Proben. Die Proben „B-G-G“ und „B-F-G“, die aus dem Rohstoff β -C₂S synthetisiert wurden, liegen jedoch nicht auf der Trendlinie. Diese Proben wurden von der Bestimmung der

Ausgleichsgeraden ausgeschlossen. Der Grund für die Abweichung liegt vermutlich in der Methode zur Berechnung der spezifischen Oberfläche aus der Geometrie. Im Gegensatz zu den anderen Vorprodukten bilden die α -C₂SH-Kristalle bei „B-F-G“ und „B-G-G“ viel dichtere Agglomerate. Es wird daher vermutet, dass durch die resultierenden großen Kristall-Kristall-Berührungsflächen die „effektive“, freie α -C₂SH-Oberfläche geringer ist, als aus den Abmessungen (Länge und Dicke) berechnet wurde.

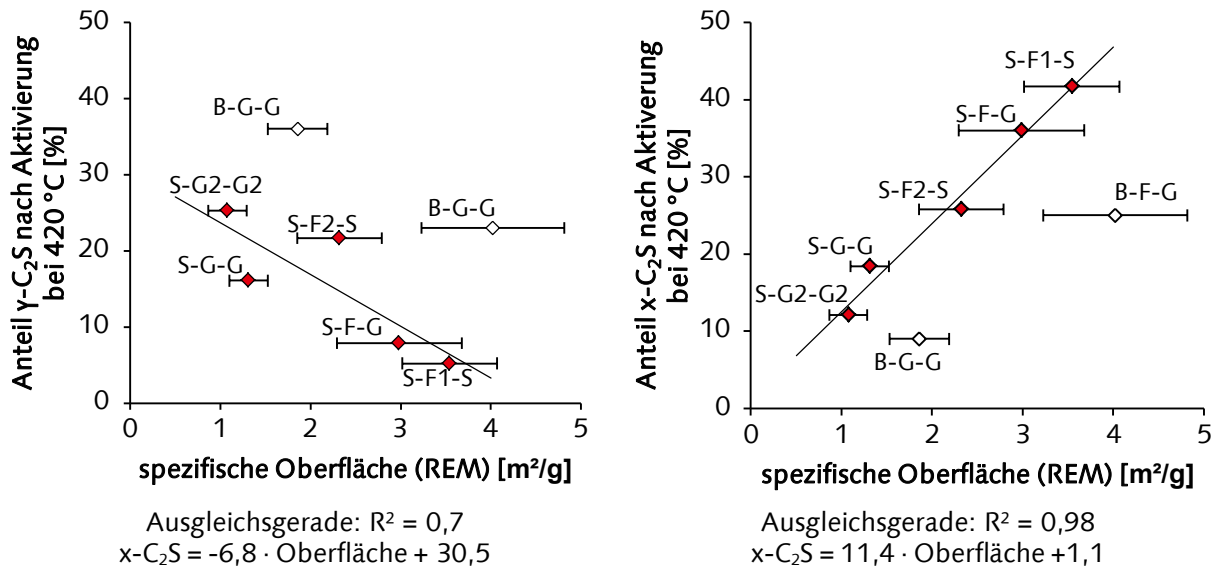


Abbildung 64: Zusammenhang zwischen der berechneten spezifischen Oberfläche des α -C₂SH aus REM-BSE-Abbildungen und γ -C₂S-Anteil (links) sowie x -C₂S-Anteil (rechts) der bei 420 °C aktivierten Binder.

Beide Methoden zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche des α -C₂SH zeigen, dass für ein Bindemittel mit geringem γ -C₂S- und hohem x -C₂S-Gehalt α -C₂SH-haltige Vorprodukte mit hoher Feinheit erforderlich sind. Für die Bindemittelherstellung bedeutet dies, dass der hydrothermale Synthesevorgang hinsichtlich kleiner α -C₂SH-Kristalle optimiert werden muss.

Der Zusammenhang der Partikelmorphologie und der spezifischen Oberfläche zum Phasenbestand steht im Einklang mit den Ergebnissen zur Mahlung vor der Aktivierung. Die Mahlung führte bei den Proben „S-F2-S“, „B-G-G“ und „S-G2-G2“ zur Senkung des γ -C₂S-Anteils. Durch REM-Untersuchungen an „B-G-G“ wurde gezeigt, dass die porösen Agglomerate durch die Mahlung zerstört und die Kristallgrößen verringert wurden. Durch BET-Messungen wurde nachgewiesen, dass sich die spezifische Oberfläche der Probe „S-F2-S“ durch Mahlung erhöht. Für die eine Minute gemahlene und anschließend bei 420 °C gebrannte Probe „S-F2-S“ sind spezifische Oberfläche und x - sowie γ -C₂S-Gehalt in Abbildung 63 dargestellt („S-F2-S 1 min“). Es deutet sich an, dass die Erhöhung der spezifischen Oberfläche des α -C₂SH durch Mahlung zwar den Phasenbestand verbessern kann, jedoch scheint es effektiver zu sein, direkt im hydrothermalen Prozessschritt eine hohe spezifische Oberfläche zu erzeugen.

Weitere Einflussgrößen auf den Phasenbestand könnten Fremdionen und Änderungen in der Kristallstruktur sein. In dieser Versuchsreihe wird ein Einfluss von Fremdionen ausgeschlossen, da alle Proben aus reinsten Rohstoffen hergestellt wurden und dementsprechend nahezu frei von Fremdionen sind. Es ist weiterhin unwahrscheinlich, dass die Schwankungen im Phasenbestand durch Unterschiede in der Kristallstruktur der

α -C₂SH-haltigen Ausgangsproben verursacht sind, da die Röntgenanalyse zu sehr ähnlichen Ergebnissen führte.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass für Bindemittel mit niedrigen γ -C₂S-Anteilen zunächst möglichst feines α -C₂SH mit einer hohen spezifischen Oberfläche synthetisiert werden sollte. Die Kristalle sollten vorzugsweise vereinzelt vor allem aber ohne geschlossene Poren zwischen den Kristallen vorliegen. Werden diese Eigenschaften nicht durch den Synthesevorgang erhalten, kann das α -C₂SH-haltige Produkt durch einen Mahlvorgang verbessert werden. Die folgende thermische Aktivierung muss unter niedrigem Wasserdampfpartialdruck stattfinden.

x-C₂S

Da x -C₂S als sehr reaktiv gilt [111], wird ein hoher Anteil angestrebt. Die Parameter für einen hohen x -C₂S-Gehalt sind eine niedrige spezifische Oberfläche des α -C₂SH, möglichst keine oder „offene“ α -C₂SH-Agglomerate und ein niedriger Wasserdampfpartialdruck während der thermischen Aktivierung. Diese Maßnahmen begrenzen, wie im Abschnitt zuvor beschrieben, die Bildung von γ -C₂S zu Gunsten von x -C₂S. Kann der γ -C₂S-Anteil durch diese Parameter auf einem niedrigen Niveau fixiert werden, lässt sich der x -C₂S-Anteil weiterhin durch die Brenntemperatur steuern. Das x -C₂S bildet sich ab etwa 400–412 °C (ca. 12–34 %, siehe Serie „S-F1-S“, Abbildung 32). Ein maximaler Anteil von 71 % wurde nach der Behandlung bei 600 und 700 °C gemessen (siehe Serie „S-F1-S“, Abbildung 32). Durch Brennen zwischen 800 und 900 °C wandelt sich x -C₂S vollständig in β -C₂S um.

Die Instabilität von x -C₂S beginnt jedoch schon bei niedrigeren Temperaturen. So zeigt der Vergleich von Binder „S-F1-S 420-700“ zu „S-F1-S 420-800“ die partielle Umwandlung von x -C₂S zu β -C₂S. Der Anstieg des β -C₂S-Gehalts bei einer Erhöhung der Brenndauer von 5 min auf 1 Stunde bei 500 °C deutet bereits bei dieser Temperatur die Instabilität gegenüber β -C₂S an.

Bei 420 °C ist x -C₂S zumindest metastabil. Über eine Brenndauer von 24 Stunden zeigt sich keine Veränderung des Phasenbestands. Weiterhin deuten die Untersuchungen darauf hin, dass x -C₂S nicht direkt aus α -C₂SH entsteht, sondern aus dem röntgenamorphen Anteil kristallisiert.

Das x -C₂S ist gegenüber Mahlprozessen wenig beständig. Im Vergleich zu γ -C₂S erfolgt eine viel schnellere Umwandlung in ein röntgenamorphes Material.

β -C₂S

Die Untersuchungen des Einflusses der Brenntemperatur auf den Phasenbestand an den Proben „S-F-G“ und „S-F1-S“ haben gezeigt, dass der Gehalt an β -C₂S von der Brenntemperatur bestimmt wird. β -C₂S tritt ab Brenntemperaturen von 500–600 °C auf. Zwischen 800 und 900 °C wandelt sich das Bindemittel vollständig in β -C₂S um. Die Stabilisierung von β -C₂S gegen die Zerrieselung zu γ -C₂S wird vermutlich durch die geringen Kristallgrößen verursacht (Siehe Kapitel 2.1 und [34, 37]).

Es wird vermutet, dass x -C₂S zwischen 500 und 800 °C metastabil ist und eine langsame Umwandlung von x - zu β -C₂S stattfindet. Aus den Phasenbeziehungen von α' - und β -C₂S (siehe Abbildungen 1 und 2) geht hervor, dass β -C₂S gegenüber α' -C₂S bis zur Temperatur von 674–697 °C stabil ist. Daher ist anzunehmen, dass unterhalb von 674–697 °C x -C₂S in β -C₂S umgewandelt wird. Oberhalb dieses Temperaturbereichs wird zunächst die Bildung von α' -C₂S erwartet, welches sich während der anschließenden Kühlung in β -C₂S umwandelt.

Stimmt die These, dass α -C₂S im Temperaturbereich von 500–800 °C metastabil gegenüber β -C₂S ist, kann durch eine Verkürzung der Brenndauern bei hohen Temperaturen der β -C₂S Gehalt vermindert werden.

Dellait

Dellait bildet sich nur bei bestimmten α -C₂SH-haltigen Vorprodukten („S-G₂-G₂“, „Q-0-G“ und „S-G-G“). Das α -C₂SH dieser Vorprodukte besteht aus vergleichsweise großen Kristallen. Die Vermeidung einer Dellaitbildung könnte daher durch die gezielte Verkleinerung der α -C₂SH-Kristalle möglich sein. Dies kann durch die Verwendung feiner Impfkernkeime erreicht werden.

Dellait bildet sich im Vergleich zu α - und γ -C₂S bereits bei niedrigeren Temperaturen („Q-0-G 375“, Abbildung 30). Brennen bei Temperaturen 500 und 700 °C wandelt Dellait in β -C₂S um. Eine zweite Möglichkeit zur Vermeidung eines Dellaitanteils wären damit Aktivierungstemperaturen von über 500 °C.

Physikalische Eigenschaften

Binder, die durch die thermische Aktivierung von α -C₂SH hergestellt wurden, weisen besondere Partikeleigenschaften auf.

Der tafelige Habitus des α -C₂SH sowie die Agglomerationen bleiben über den Aktivierungsprozess hinweg erhalten und führen zu einem hohen Wasseranspruch (z. B. wurde für „S-F₂-S 420“ ein w/b = 1,2 ermittelt). Zur Verringerung wurden Mahlprozesse vor oder nach der thermischen Aktivierung durchgeführt. Durch beide Prozesse konnte der w/b-Wert auf 0,4 gesenkt werden. Die Mahlung vor der Aktivierung hat den Vorteil, dass dies zusätzlich den Phasenbestand verbessern kann. Die Mahlung nach der Aktivierung hat den Vorteil, dass weniger Verklebungen in der Mühle zu erwarten sind.

Eine weitere Möglichkeit zur Verringerung des Wasseranspruchs wäre die gezielte Beeinflussung der α -C₂SH-Morphologie im Autoklav. Gedrungener α -C₂SH-Kristalle könnten durch die gezielte Verlangsamung der Wachstumsgeschwindigkeit der schnellwachsenden Kristallflächen, beispielsweise durch adsorbierende Polymere, erhalten werden. Entsprechende Technologien und Additive sind beispielsweise aus der Calciumsulfat- α -Halbhydrat-Herstellung im Suspensionsverfahren bekannt. Die porösen Agglomerate könnten verhindert werden, indem die Herstellung feiner α -C₂SH-Keime ohne die Aufbereitung durch Mahlung erfolgt. Denkbar dafür wäre ein gesonderter Autoklavprozess, bei dem die Bedingungen so eingestellt sind, dass kleine α -C₂SH-Kristalle homogen aus der Lösung ausfallen. Da die benötigte Keimmenge relativ gering ist, wären hierfür auch kostenintensivere Rohstoffe wie Wasserglas oder Calciumnitrat denkbar.

In Abhängigkeit von der Brenntemperatur entwickeln die Binder eine offene und geschlossene innere Porosität. Diese hängt von der Brenntemperatur und vom Phasenbestand ab.

Indikatoren für eine offene Porosität sind der Anstieg der BET-Oberfläche und die Bildung von Löchern im C₂S (REM). Die BET-Oberfläche zeigte ein Maximum durch Brenntemperaturen von 600 °C. Die REM-Untersuchungen zeigten die größte Dichte an Löchern nach Brennen bei 900 °C. Bei höheren Temperaturen sintert das Material zusammen.

Die Entstehung von geschlossener Porosität konnte durch Messungen mittels Heliumpycnometer und Berechnung der Röntgendichte ermittelt werden. Die

Untersuchung zeigte die Entstehung von innerer Porosität, die dem Helium nicht zugänglich ist, im Temperaturbereich zwischen 500 und 1200 °C. Maximale Porositätswerte von ca. 6 Vol.-% wurden bei 800 und 900 °C bestimmt. Bei Temperaturen unter 500 °C reichte die Genauigkeit der verwendeten Methode nicht aus, um die Porositäten zu bestimmen.

Das Brennen unter erhöhtem Wasserdampfpartialdruck führte neben einem hohen γ -C₂S Anteil zu einem stark gesteigerten BET-Wert und einer größeren Anzahl an Löchern auf der Oberfläche. Die Ursache liegt vermutlich in der durch den erhöhten Wasserdampfpartialdruck hervorgerufenen gesteigerten Menge γ -C₂S und der geringeren Dichte von γ -C₂S gegenüber α -C₂S.

5 Reaktivität von Dicalciumsilicat Bindern

5.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die Reaktivität ausgewählter C_2S -Bindemittel untersucht. Ziel dieses Kapitels ist es, den Hydratationsprozess zu beschreiben und Rückschlüsse auf einen optimalen Herstellungsprozess für C_2S -Binder zu ziehen.

Zunächst wurde eine intensive Untersuchung des Hydratationsverhaltens eines ausgewählten Bindemittels durchgeführt. Das Hydratationsverhalten und die Hydratationsprodukte wurden mittels Wärmeflusskalorimetrie, elektrischer Leitfähigkeitsmessung in der Paste, (In-situ-) XRD, Elektronenmikroskopie und TGA/DSC charakterisiert.

Anschließend wurden die Einflüsse der α - C_2SH -Art und der Herstellungsparameter Brenntemperatur und Aufheizbedingungen, Wasserdampfpartialdruck, Mahlung vor der Aktivierung und Mahlung nach der Aktivierung auf das Hydratationsverhalten untersucht. Die Hydratationskinetik entsprechender Binder wird dazu mittels Wärmeflusskalorimetrie betrachtet. Diese Methode ermöglicht für den großen Probenumfang mit jeweils sehr kleinen Probenmengen die Bestimmung des Reaktionsverlaufs. Weiterhin können Rückschlüsse auf Umsatzgrade gezogen werden. Für ausgewählte Binder kommen weiterhin In-situ-XRD, Elektronenmikroskopie, TGA/DSC und Ex-situ-XRD zum Einsatz.

Da von der Celitement-Technologie (siehe Kapitel 2.3.4) bekannt ist, dass die Mahlung von α - C_2SH zur mechanochemischen Aktivierung führen kann, wird auch die Hydratationswärmeentwicklung von gemahlenem α - C_2SH ohne thermische Aktivierung untersucht. Es soll gezeigt werden, ob ein kurzer Mahlprozess, wie er für die Verbesserung der Verarbeitbarkeit erforderlich ist, bereits zu einer Aktivierung führen würde.

In Kapitel 5.8 wird die Interaktion von hochreaktivem C_2S mit verschiedenen potenziellen Zementbestandteilen untersucht. Dieses Kapitel soll klären, ob die außergewöhnlich hohe Reaktivität beeinflusst oder vermindert werden kann. Es werden erste Hinweise gesucht, ob hochreaktives C_2S mit konventionellen Zementen kompatibel ist oder ob Unverträglichkeiten bestehen. Es wurde eine möglichst große Anzahl an potenziellen Zementbestandteilen untersucht. Der Schwerpunkt lag darauf, jene Stoffe oder Stoffgruppen zu identifizieren, die einen Einfluss auf die C_2S -Reaktion zeigen. Eine detailliertere Untersuchung des Interaktionsmechanismus konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Weiterhin soll untersucht werden, ob hochreaktives C_2S als Anreger bzw. Aktivator für Klinkerersatzmaterialien („Supplementary Cementitious Materials“, SCM) dienen kann. Als ein Vertreter dieser Stoffgruppe wurde Hüttensand ausgewählt.

Die w/b-Werte für alle Untersuchungen in diesem Kapitel werden so gewählt, dass eine gut mischbare Paste entsteht, jedoch kein Bluten zu beobachten ist. Der jeweils verwendete w/b-Wert wird zu jeder Wärmeflusskalorimetriemessung angegeben. Für ungemahlene Bindemittel werden w/b-Werte verwendet, die für die praktische Anwendung als Bindemittel viel zu hoch sind. Der Vorteil dieser Herangehensweise ist, dass sich die Hydratationseigenschaften direkt auf die Parameter der Aktivierung beziehen lassen. So werden Überlagerungen mit Effekten infolge einer Mahlung vermieden. Ein weiterer Vorteil ist, dass am ungemahlenden Binder eine bessere Verfolgung des Hydratationsprozesses im Elektronenmikroskop möglich ist. Möglicherweise bewirken die hohen w/b-Werte eine

Beschleunigung der Reaktion. Die genaue Erfassung des Einflusses des w/b-Werts war nicht möglich, da alle Maßnahmen, die zur Senkung des w/b-Werts führen (z. B. Zugabe von Fließmittel), immer auch den Hydratationsprozess beeinflussen können.

Die Herstellung aller C₂S-Binder, die in diesem Kapitel betrachtet werden, ist in Kapitel 1 beschrieben. Eine Übersicht über die experimentellen Untersuchungen dieses Kapitels und die verwendeten Binder findet sich in Tabelle 11.

Tabelle 11: Übersicht über die Herstellungsbedingungen der hinsichtlich Reaktivität untersuchten Binder und angewendete Methoden

| Einflussgröße | Herstellungsbedingungen | S-F-G | S-F1-S | S-F2-S | S-G2-G2 | B-G-G | Untersuchungsmethode |
|---|---|-------|--------|--------|---------|-------|---|
| Referenz | 420 °C | | x | | | | Wärmeflusskalorimetrie, Leitfähigkeit, In-situ-XRD, TGA/DSC, XRD, REM |
| α-C ₂ SH-Typ | 420 °C | x | x | x | x | x | Wärmeflusskalorimetrie |
| | 420 °C | x | | | | | REM, XRD, TGA/DSC |
| Brenntemperatur | 400, 412, 450, 475, 500, 600, 800 °C | x | | | | | Wärmeflusskalorimetrie |
| Brenntemperatur, optimiertes Aufheizregime | 375, 400, 420, 420-450, 420-475, 420-500, 420-600, 420-700, 420-800, 420-900, 420-1000 °C | | x | | | | Wärmeflusskalorimetrie |
| | 420-500 °C | x | | | | | Wärmeflusskalorimetrie |
| | 420-500 °C | | x | | | | In-situ-XRD |
| Wasserdampfpartialdruck p(H ₂ O) | 450, 475, 500, 420-500 °C, hoher p(H ₂ O) | | x | | | | Wärmeflusskalorimetrie |
| Mahlung vor der Aktivierung | 1, 2, 5, 10, 20 min Mahlung (SSM) und Aktivierung bei 420 °C | | | x | | | Wärmeflusskalorimetrie |
| | 1 min Mahlung (SSM) und Aktivierung bei 420 °C | | | | | x | Wärmeflusskalorimetrie |
| | 3 min Mahlung (PM) und Aktivierung bei 420 °C | | | | x | | Wärmeflusskalorimetrie |
| Mahlung nach der Aktivierung | Aktivierung bei 420 °C und anschließende Mahlung für 1, 2, 5 min | | | x | | | Wärmeflusskalorimetrie |
| Interaktion mit SCM | 420 °C | | x | | | | Wärmeflusskalorimetrie, REM, XRD, TGA/DSC |

5.2 Hydratation von hochreaktivem Dicalciumsilicat

5.2.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Für eine intensive Untersuchung des Hydratationsverhaltens wurde der Niedertemperatur- C_2S -Binder (NT- C_2S) „S-F1-S 420“ ausgewählt (siehe 4.3.5, Zusammensetzung: 50 % röntgenamorph, 40 % $x-C_2S$, 5 % $\gamma-C_2S$, 3 % $\alpha-C_2SH$, 2 % Calcit; BET-Oberfläche: 6,1 m²/g; Glühverlust (25–1000°C): 2,95 %). Die Auswahl wurde aufgrund der niedrigen Herstellungstemperatur, die eine optimale Energieeinsparung verspricht, wegen des Phasenbestandes mit viel $x-C_2S$ und wenig $\gamma-C_2S$ und wegen der ausreichenden Verfügbarkeit getroffen.

Der w/b-Wert betrug bei allen Untersuchungen mit diesem Bindemittel 1,3.

Die Messung der Hydratationswärmeentwicklung mittels Wärmeflusskalorimetrie wurde zur Abschätzung der Wiederholgenauigkeit doppelt durchgeführt. Zusätzlich wurde die Hydratationskinetik durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit und In-situ-XRD untersucht.

Für die Erforschung der Hydratationsprodukte wurden Bindemittelpasten hergestellt. Die Lagerung erfolgte in luftdichten PE-Probenbehältern bei 25 °C. Die Entwicklung des Gefüges und der Morphologie der Hydratphasen wurde mittels REM-SE-Abbildungen bestimmt. Die Untersuchungszeitpunkte wurden mithilfe der Ergebnisse der Wärmeflusskalorimetrie und In-situ-XRD festgelegt (Ende der dormanten Periode, Start der Portlanditfällung, maximale Wärmerate, Übergang von der Reaktion des röntgenamorphen Materials zur Reaktion des $x-C_2S$, Start der Decelerationsperiode). Weiterhin erfolgte eine Untersuchung nach 7 d, die den Zustand nach vollständiger Hydratation widerspiegeln sollte.

Ebenfalls nach 7 Tagen wurden die Mikrostruktur und die räumliche Verteilung von C-S-H und Portlandit mittels REM-BSE-Abbildungen an Anschliffen untersucht. Zur Identifizierung von Portlandit und zur näherungsweise Ermittlung des Ca/Si-Verhältnisses der C-S-H-Phasen wurden an ausgewählten Punkten der Probe EDX-Analysen durchgeführt. Des Weiteren wurden EDX-Mappings auf einem Bildausschnitt von 0,1622 x 0,1267 mm mit Pixelgrößen von 0,158 μ m durchgeführt.

Zur näheren Charakterisierung der Hydratationsprodukte wurden nach 7 Tagen zusätzlich DSC /TGA- und XRD-Messungen durchgeführt.

5.2.2 Ergebnisse

Die Hydratationswärmeentwicklung von NT- C_2S „S-F1-S 420“ ist in Abbildung 65 unten dargestellt. Die zwei Messungen zeigen eine gute Reproduzierbarkeit der Messergebnisse. Der Hydratationsverlauf lässt sich in Anlehnung an C_3S (siehe dazu z. B. [72]) in verschiedene Stadien aufteilen.

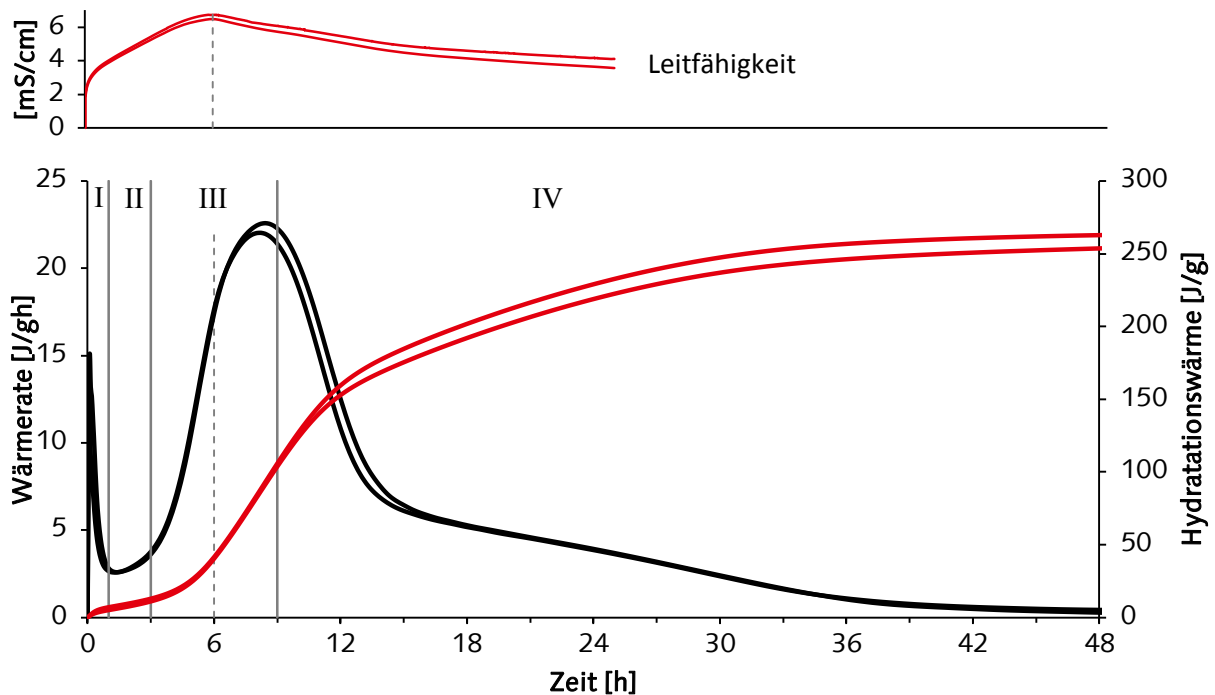


Abbildung 65: unten: Hydratationswärmeentwicklung von NT-C₂S-Binder „S-F1-S 420“, T = 25 °C, w/b = 1,3. Oben: Entwicklung der Leitfähigkeit in der Paste, T = 25 °C, w/b = 1,3. Jeweils Doppelmessungen.

In der ersten Stunde (Bereich I) erfolgt (ähnlich wie bei C₃S) eine initiale Wärmefreisetzung. Es ist zu vermuten, dass diese wie beim C₃S durch die Benetzung der Oberfläche mit Wasser und durch erste Auflösungsprozesse verursacht wird (Abbildung 65).

Nach 1,5 Stunden wird ein Minimum von 2,5 J/gh erreicht (Abbildung 65).

Im Zeitintervall von 1,5 bis 3 Stunden tritt eine Periode verminderter Reaktivität auf (siehe Bereich II in Abbildung 65). Die Wärmerate steigt nur leicht an. Der Wärmefluss des NT-C₂S-Binders ist während dieser Periode höher, als es üblicherweise in der dormanten Periode von C₃S beobachtet wird (z. B. 1 J/gh [194], 0,7 J/gh [27], 0 J/gh [14]). Dies deutet darauf hin, dass die Reaktion nicht so stark verlangsamt wird wie beim C₃S, sondern ein stetiges Lösen des Binders und Fällen von Hydratationsprodukt stattfindet.

Nach 3 Stunden zeigt der Wärmefluss einen sehr starken Anstieg (Abbildung 65). Dieser Zeitpunkt wird im Rahmen dieser Arbeit als Start der Accelerationsperiode definiert. Die Hydratationswärmeentwicklung erreicht nach ca. 8–9 Stunden ihr Maximum (Bereich III in Abbildung 65).

Die Decelerationsphase beginnt nach etwa 9 Stunden. Die Wärmerate fällt zunächst relativ steil ab. Nach etwa 13 Stunden flacht die Kurve deutlich ab. Nach etwa 24 Stunden erscheint ein Wendepunkt. Diese „Schulter“ in der Wärmeratenkurve deutet auf einen gesonderten Hydratationsprozess hin (ähnlich der C₃A-Reaktion bei der Portlandzement-Hydratation, siehe z. B. [180]). Die Hydratationswärmeentwicklung ist nach etwa 48 h abgeschlossen. Zwischen 48 und 72 Stunden (hier nicht dargestellt) zeigt die Messung der Hydratationswärme keinen weiteren Zuwachs. Die Gesamthydratations-wärmeentwicklung nach 72 h lag bei 264 ± 10 J/g (arithmetisches Mittel aus der Doppelbestimmung, die Wiederholgenauigkeit wird in Anlehnung an frühere Messungen zu 10 J/g abgeschätzt).

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit während der Hydratation (siehe Abbildung 65 oben) zeigt ebenfalls eine gute Wiederholgenauigkeit.

Unmittelbar nach dem Anmachen mit Wasser zeigen die Messungen einen starken Anstieg, der durch die Lösung und Bildung von Ionen begründet ist. Aus Untersuchungen an C_2S [8] und C_3S [194] ist bekannt, dass die Konzentration von Ca^{2+} -Ionen nach kurzer Zeit deutlich über den Konzentrationen der Si-Ionen liegt. Der Verlauf der Leitfähigkeit repräsentiert daher im Wesentlichen den Verlauf der Ca^{2+} -Ionenkonzentration. Der weitere Anstieg der Leitfähigkeit im Zeitraum von einigen Minuten bis 6 Stunden deutet auf ein weiteres Auflösen des NT- C_2S -Binders hin. Da die Auflösung des Binders und die Fällung von C-S-H in diesem Versuchsaufbau nicht voneinander getrennt werden können, lassen sich jedoch keine Rückschlüsse auf die reine Auflösungsgeschwindigkeit ziehen.

Nach etwa 6 Stunden fallen die Leitfähigkeitswerte deutlich ab. Dies ist auf den Entzug von Ca^{2+} -Ionen aus der Porenlösung infolge der Fällung von Portlandit zurückzuführen. Der Start der Portlanditbildung ist damit gegenüber dem Start der Accelerationsperiode, die mittels Wärmeflusskalorimetrie bestimmt wurde, um etwa 3 Stunden verzögert.

Die mittels In-situ-XRD bestimmten Phasengehalte sind in Abbildung 66 im Vergleich zur Hydratationswärmefreisetzung dargestellt. Die Grafik zeigt die prozentualen Gehalte in Bezug auf die Paste aus dem NT- C_2S -Binder und Anmachwasser.

Der Phasenbestand zu Beginn der Hydratation entspricht in etwa den Erwartungen aus den Untersuchungen des unhydratisierten Bindemittels (siehe Kapitel 4.3.5). Unter der Berücksichtigung der Verdünnung mit dem Anmachwasser ergibt sich aus der Ex-situ-Analyse eine Zusammensetzung aus 18 % $x-C_2S$ und 2 % $\gamma-C_2S$. Im Vergleich dazu wurden mittels In-situ-XRD 21 % $x-C_2S$ und 7 % $\gamma-C_2S$ bestimmt. Durch die Verdünnung mit Wasser und die Abdeckung mit einer Kaptonfolie sind die Gehalte an $\alpha-C_2SH$ und Calcit zu gering, um sie in der In-situ-Messung zu erfassen.

Während der Periode der verminderten Reaktivität (siehe Bereich II Abbildung 66) werden mittels XRD keine Phasenneubildungen beobachtet.

Mit Beginn der Accelerationsphase nach 3 Stunden (siehe Bereich III Abbildung 66) wurde mithilfe der PONKCS-Methode [18] die Bildung von C-S-H-Phasen erfasst. Der Beginn der C-S-H-Bildung stimmt gut mit dem Beginn der vermehrten Wärmefreisetzung überein. Der Anteil an $x-C_2S$ (und $\gamma-C_2S$) verringert sich bis zum Einsetzen der Decelerationsperiode nicht. Folglich muss die starke Wärmefreisetzung auf die Reaktion des röntgenamorphen Binderanteils zurückzuführen sein. Eine direkte Erfassung des Abbaus des röntgenamorphen Binderanteils mittels PONKCS-Methode war nicht möglich, da kein dafür notwendiger Kalibrierwert ermittelt werden konnte (hierfür wäre eine Probe notwendig gewesen, die zu 100 % aus röntgenamorphem Bindermaterial besteht). Der Anstieg der C-S-H-Menge ist von Beginn dieser Periode an sehr steil. Ab 6 Stunden wurde die Bildung von Portlandit beobachtet. Dieser Zeitpunkt stimmt mit dem Abfall in der Leitfähigkeit überein.

Beim Übergang zur Decelerationsphase (IV) nach etwa 9 Stunden knickt der Anstieg des C-S-H-Phasengehalts ab und verläuft deutlich flacher. Dies lässt auf eine verlangsamte C-S-H-Bildung und damit auch auf eine verlangsamte Gesamtreaktion schließen. Ab dieser Zeit beginnt der Abbau des $x-C_2S$, dessen Hydratation bis etwa 36 h andauert. Die Reaktion des $x-C_2S$ ist folglich Ursache für die in der Wärmeflusskalorimetrie beobachtete Schulter zwischen 13 und 36 Stunden.

Der Anteil an $\gamma-C_2S$ ist über den Messzeitraum konstant. Die Schwankungen in den ersten 12 Stunden werden in den Bereich der Messunsicherheit eingestuft. Durch die geringen Intensitäten und Verbreiterungen der $\gamma-C_2S$ -Peaks ist eine Trennung zwischen kristalliner

Phase und (röntgenamorphem) Untergrund schwierig. Zusätzlich überlagern sich die Peaks von γ -C₂S und neu gebildetem C-S-H bei etwa 30° 2 θ .

Bei In-situ-Messungen während der Hydratation von Alit wurde festgestellt, dass die quantifizierte Portlanditmenge im Vergleich zu Massebilanzrechnungen unterbestimmt wird [18]. Ursache ist vermutlich eine starke Vorzugsorientierung des Portlandits. Es ist zu vermuten, dass auch bei der vorliegenden Messung eine Unterbestimmung des Portlandits vorliegt.

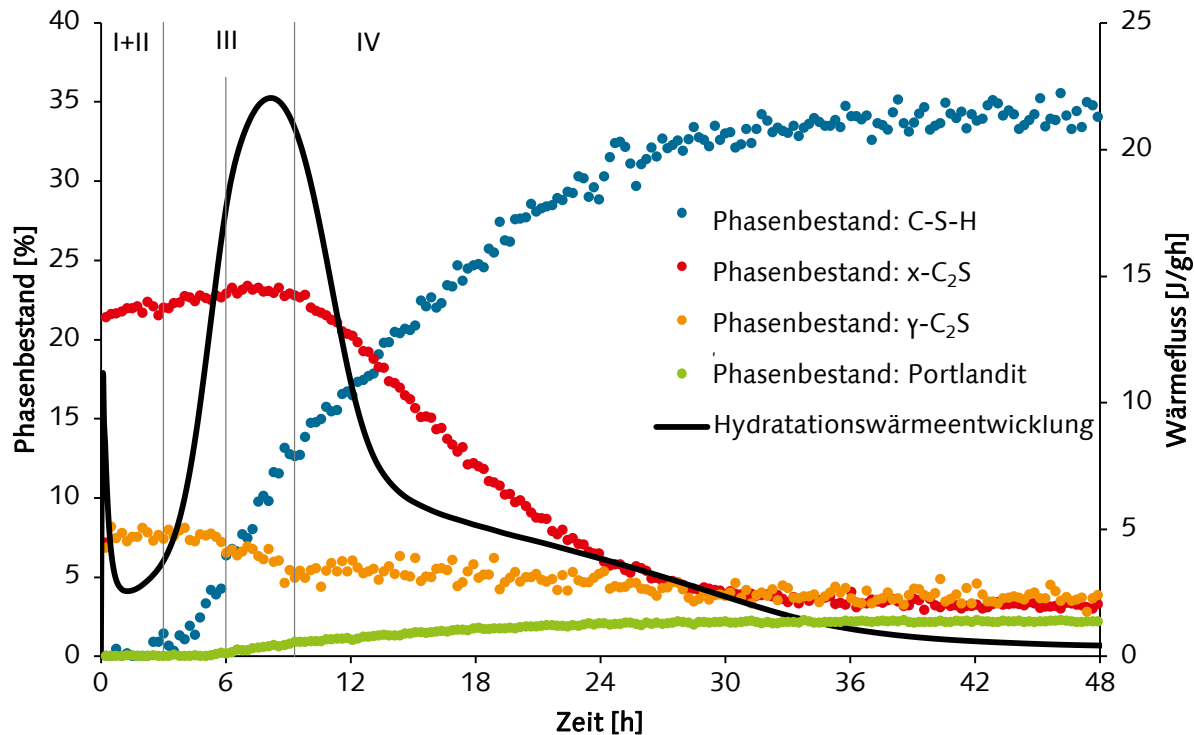


Abbildung 66: Verlauf des Phasenbestands (In-situ-XRD) von NT-C₂S („S-F1-S 420“) während der Hydratation im Vergleich zur Wärmeflusskalorimetrie, w/b = 1,3. (In-situ-XRD-Messung und Auswertung wurden an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Neubauer durchgeführt)

Die Untersuchung der Hydratation durch REM-SE-Aufnahmen (siehe Abbildung 67) zeigt, dass nach 3 Stunden bereits C-S-H-Phasen gebildet wurden. Damit ist die Wärmefreisetzung, die in der Periode verminderter Reaktivität gemessen wurde, eindeutig auf die Bildung von C-S-H zurückzuführen.

Die C-S-H-Phasen bilden „Cluster“ auf der Oberfläche der Binderpartikel, die bis zu ca. 100 nm groß sind. Der größte Teil der Binderoberfläche ist jedoch frei und nicht durch Hydratationsprodukte belegt. Es zeigen sich Auflösungserscheinungen in Form von „Ätzgrübchen“. Diese verteilen sich ungleichmäßig über die Oberflächen. Einige Flächen weisen eine hohe Dichte von Ätzgrübchen auf, andere sind nicht angelöst (siehe Abbildung 67).

Nach 6 Stunden ist die Hydratation weiter fortgeschritten. Es haben sich mehr und größere C-S-H-Cluster gebildet. Die C-S-H-Phasen sind faserig bzw. nadelig. Sie bilden meistens Bündel aus vielen einzelnen Fasern, die in die gleiche Richtung orientiert sind. Diese Bündel erreichen Abmessungen von ca. 500 nm (siehe Abbildung 67). Es wird vermutet, dass die Bündel vorrangig durch das Weiterwachsen der kleinen C-S-H Cluster entstehen, die bereits nach 3 Stunden vorhanden waren. Viele C₂S-Flächen sind noch nicht belegt.

Insgesamt nehmen die Auflösungserscheinungen an den Oberflächen des NT-C₂S-Binders zu. Nach wie vor verteilen sich diese aber ungleichmäßig auf den Partikeln (siehe Abbildung 67). Zu diesem Zeitpunkt wurde mittels elektrischer Leitfähigkeitsmessung und In-situ-XRD gezeigt, dass die Portlanditbildung beginnt. Im REM wurde jedoch kein Portlandit gefunden.

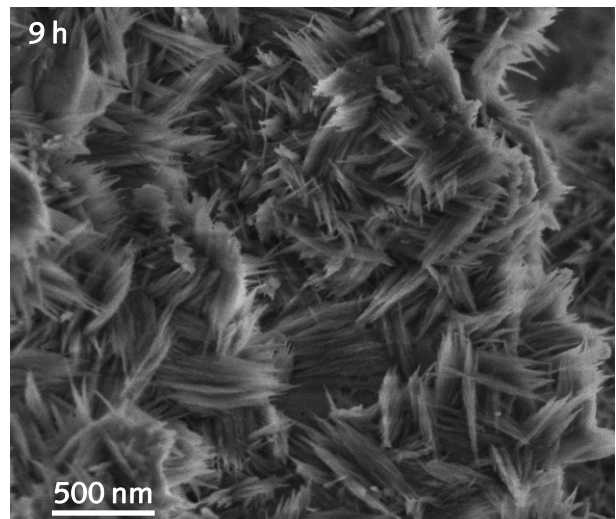
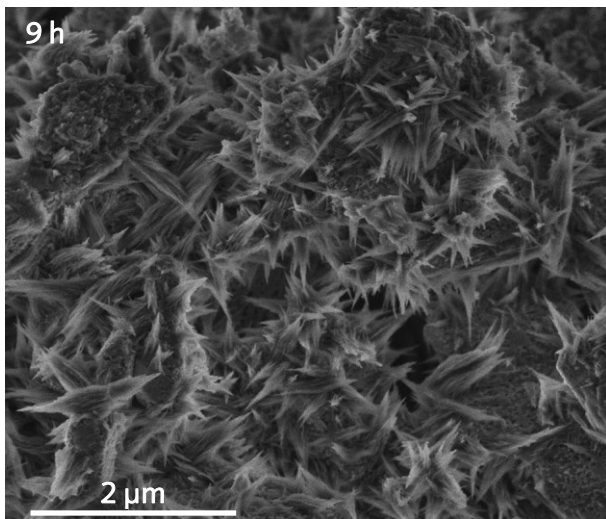
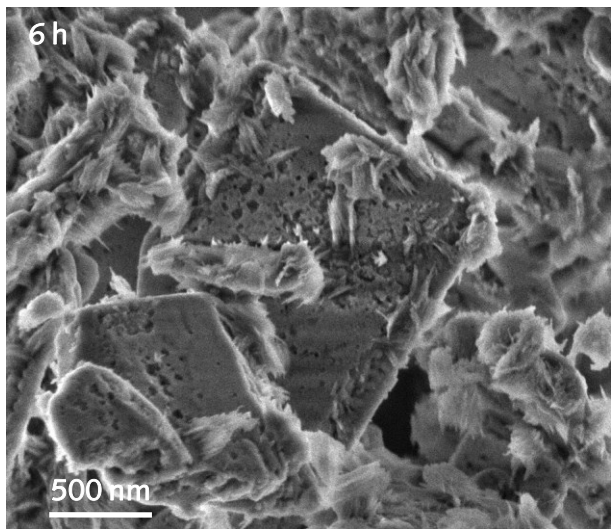
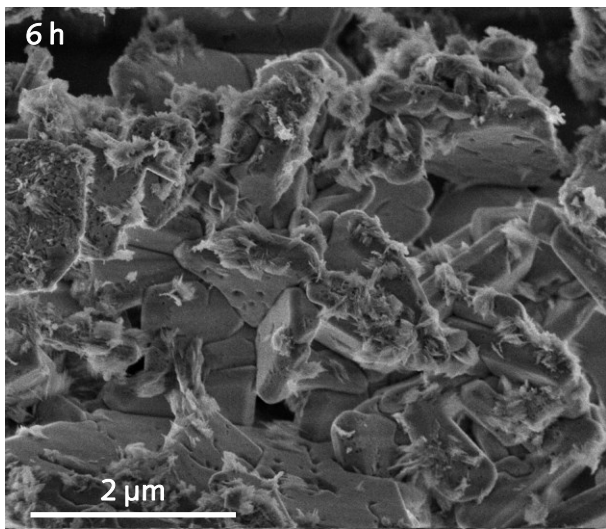
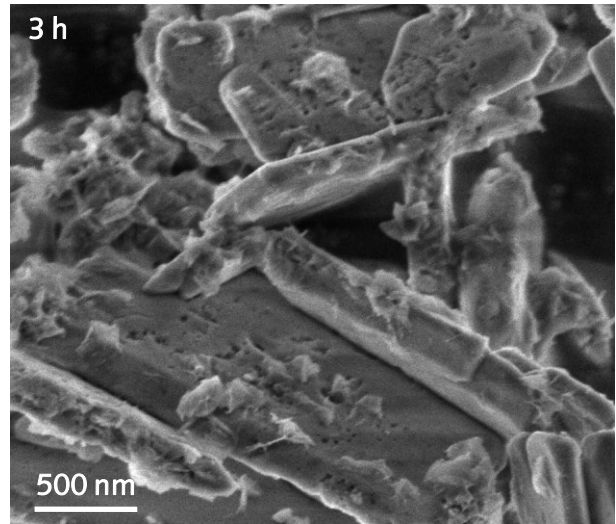
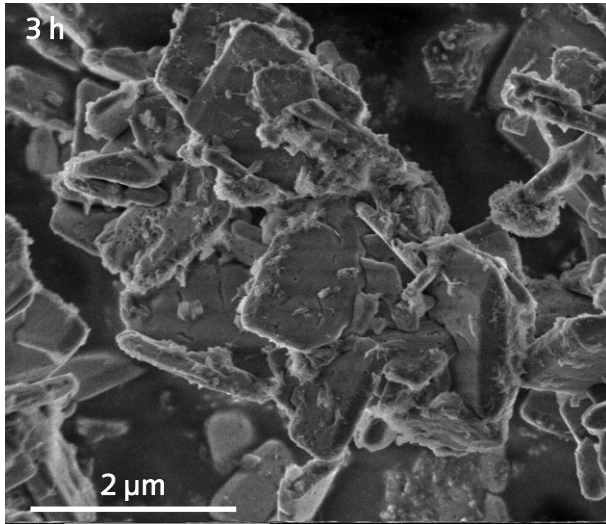
Nach neun Stunden ist die C-S-H-Menge weiter gestiegen. Die einzelnen Cluster sind häufig zusammengewachsen. Trotzdem sind noch freie Bindemittelflächen vorhanden. Fast alle davon zeigen deutliche Auflösungserscheinungen (siehe Abbildung 67).

Nach 15 Stunden ist ein weiterer Zuwachs der C-S-H-Menge zu beobachten (siehe Abbildung 67). Zu dieser Zeit wurde per In-situ-XRD die größte Auflösungsgeschwindigkeit von x-C₂S bestimmt. Da immer noch freie Bindemittelflächen vorhanden sind, ist der Auflösungsprozess zumindest an diesen Stellen nicht durch C-S-H-Hüllen behindert.

Nach 24 Stunden hat sich das C-S-H-Gefüge verdichtet. Freie NT-C₂S-Binderflächen wurden nicht mehr gefunden (siehe Abbildung 67). Zwischen 6 und 24 Stunden konnten keine Unterschiede in der C-S-H-Morphologie gefunden werden. Lediglich die Anzahl und der Grad der Verwachsungen haben zugenommen (siehe Abbildung 67).

Nach 7 Tagen hat die Länge der C-S-H-Phasen noch weiter zugenommen. Einzelne C-S-H-Bündel sind bis zu 1,5 µm lang (siehe Abbildung 67).

Portlandit wurde über den gesamten Zeitraum mittels REM-SE-Abbildungen nicht identifiziert.



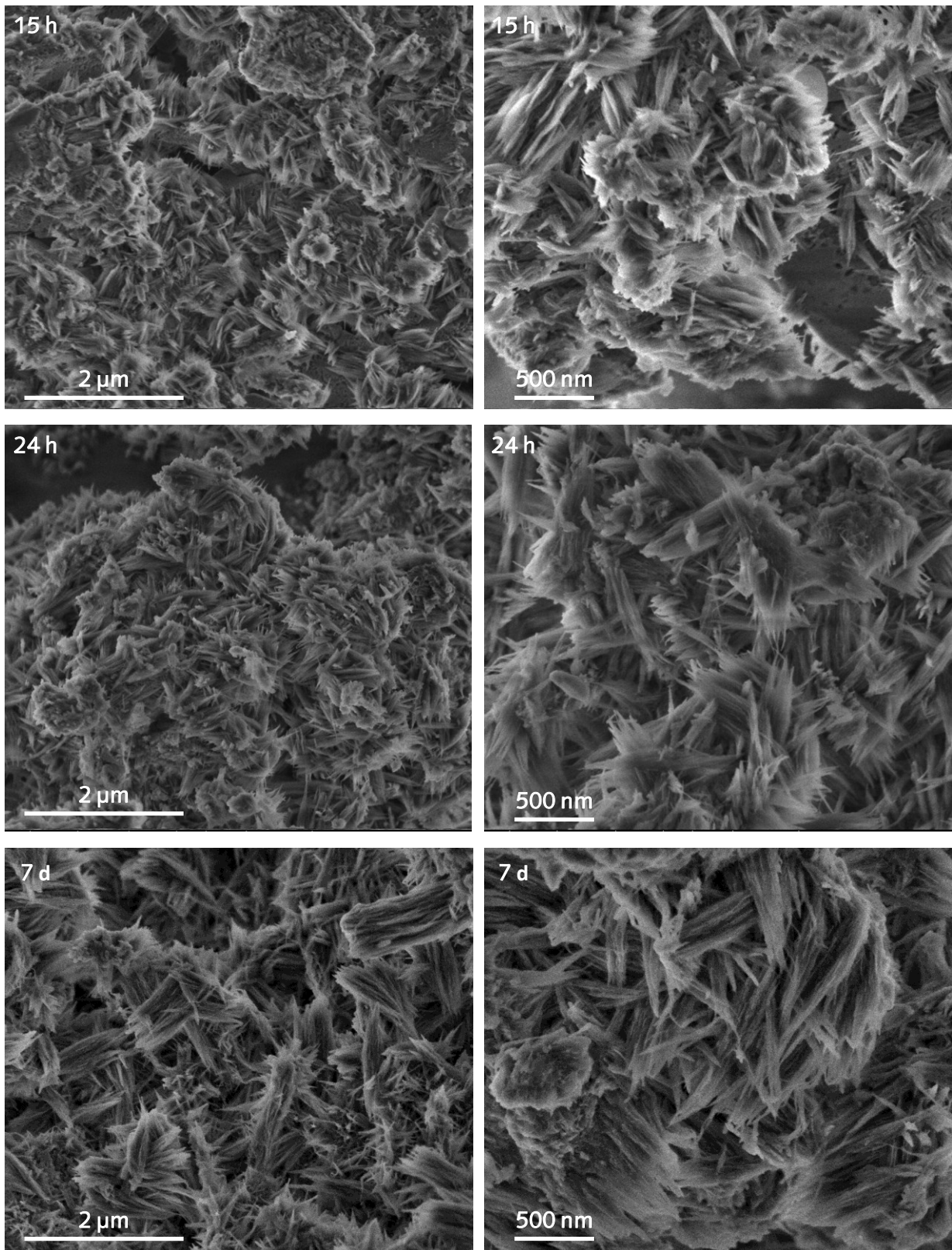


Abbildung 67: REM-SE-Aufnahmen von NT-C₂S-Binder „S-F1-S 420“ während der Hydratation zu unterschiedlichen Zeitpunkten, w/b = 1,3 (NanoSEM, 2 kV, HV).

Abbildung 68 zeigt die Mikrostruktur des 7 Tage lang hydratisierten NT-C₂S-Binders an zwei repräsentativen Anschliffen. Das Gefüge weist infolge der plattigen, kartenhausartigen Morphologie des Binders und des hohen w/b-Werts (1,3) eine hohe Porosität auf. Die Poren erscheinen in der Abbildung als schwarze Flächen.

Abbildung 68 links zeigt einen Anschliff mit einer weißen, dichten Fläche von etwa 5 µm Größe. Mit Hilfe einer EDX-Analyse konnte dieser Bereich als Portlandit identifiziert werden.

Abbildung 68 rechts zeigt eine aufgeschnittene „Kammer“ mit relativ dichtem Saum. Ähnliche Strukturen wurden bereits im Vorprodukt „S-F1-S“ gefunden, welches Basis dieses Binders war (siehe Abbildung A 17 im Anhang). Die Morphologien der einzelnen Plättchen die innerhalb der Kammer sichtbar sind, entsprechen der typischen Morphologie von α -C₂SH-Kristallen bzw. unhydratisierten Binderpartikeln. Das deutet an, dass dieser Teil nicht mit Wasser reagiert hat.

Für die Eigenschaften des Binders sind solche Hohlkammern nachteilig. Zum einen scheinen diese Bereiche nicht reaktiv zu sein, zum anderen können die Kammern vermutlich Anmachwasser aufnehmen und ähnlich einem porösen Zuschlagstoff zu einer Verschlechterung der Verarbeitbarkeit führen.

Zur Bestimmung des molaren Ca/Si-Verhältnisses der C-S-H-Phasen wurden EDX-Analysen durchgeführt. Insgesamt wurden dazu 10 Stellen mit homogener Struktur ausgewählt. Es ergab sich ein Mittelwert von $1,7 \pm 0,16$.

Abbildung 69 zeigt ein EDX Mapping eines für diese Probe typischen Bereichs. Die gelben Flächen des Mappings stehen für Calcium und repräsentieren Portlandit. Das Portlandit ist relativ fein im Gefüge verteilt. Die calciumreichen Flächen sind eher klein und weisen Abmessungen von 1–8 µm auf. Im Vergleich dazu sind Portlandit-Agglomerate aus Portlandzementpasten deutlich größer (20–30 µm) [239]. Die Portlanditkristalle, die sich im Zementleim bilden, sind umso größer, je höher der W/Z-Wert ist [140]. Es wird daher vermutet, dass die kleinen Portlanditkristalle im NT-C₂S-Binder aufgrund der Bindemittleigenschaften und nicht aufgrund des außergewöhnlich hohen w/b-Werts entstehen.

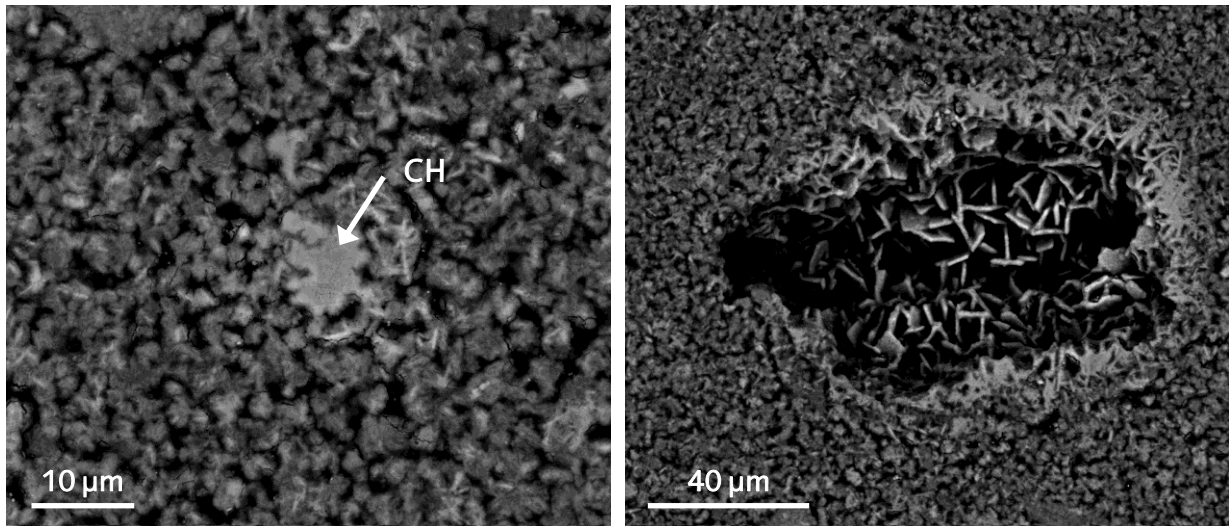


Abbildung 68: Mikrostruktur von 7 d hydratisiertem NT-C₂S-Binder „S-F1-S 420“, w/b = 1,3 (Anschliff, mit Gold bedampft, NanoSEM, 15 kV, HV).

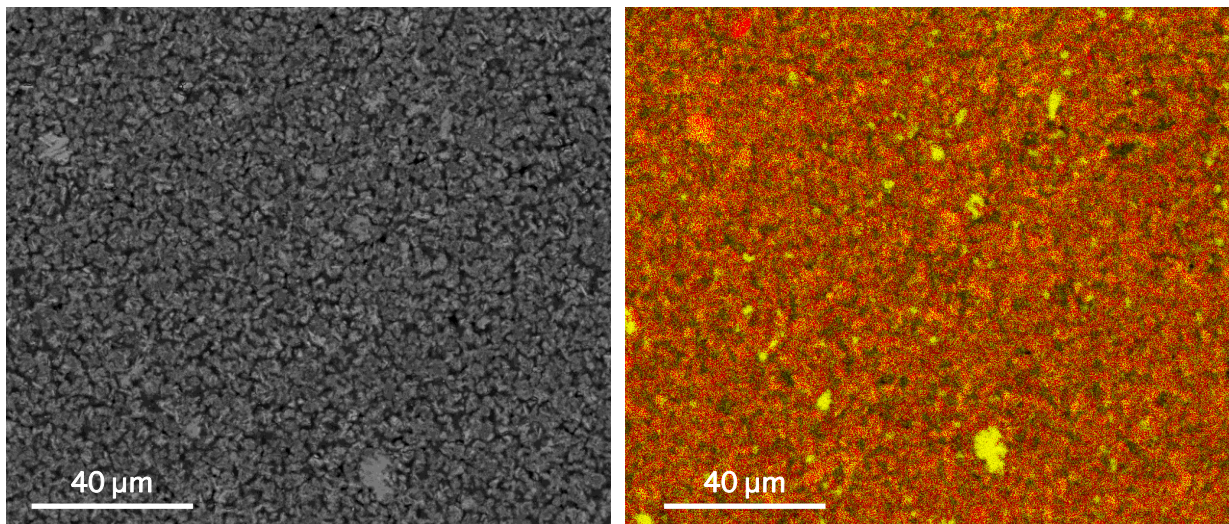


Abbildung 69: Ca-Si-Verteilung von 7 d hydratisiertem NT-C₂S-Binder „S-F1-S 420“, w/b = 1,3. Links Mikrostruktur, rechts EDX-Mapping. Calcium = gelb, Silicium = rot. (Anschliff, mit Gold bedampft, NanoSEM, 12 kV, HV).

Abbildung 70 zeigt ein Röntgendiffraktogramm des 7 Tage hydratisierten Binders. Die einzigen kristallinen Bestandteile sind Rückstände von γ -C₂S und α -C₂SH und das Hydratationsprodukt Portlandit. Die C-S-H-Phasen verursachen die typischen breiten Reflexe mit geringer Intensität bei $2\theta = 29\text{--}33^\circ$ und 50° . Der Peak bei $2\theta = 29\text{--}33^\circ$ ist überlagert mit Reflexen von α -C₂SH, γ -C₂S und möglicherweise Spuren von Calcit.

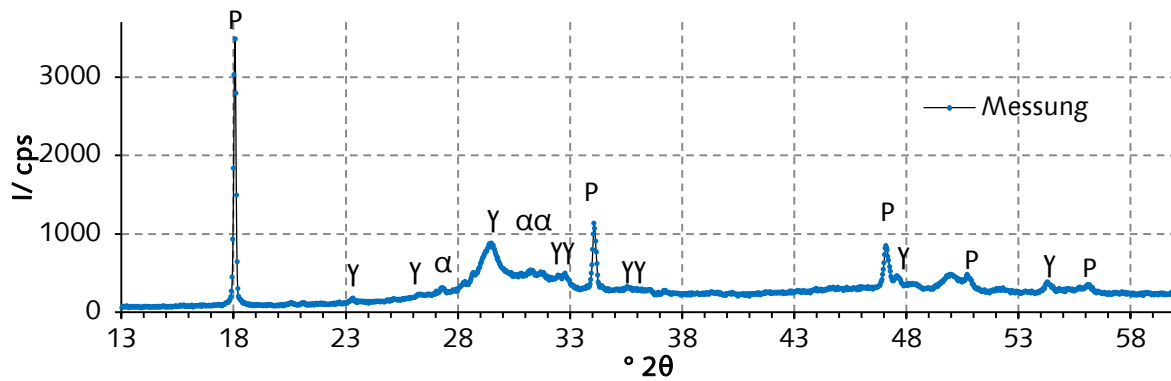


Abbildung 70: Röntgendiffraktogramm des NT-C₂S-Binders „S-F1-S 420“ nach 7 Tagen Hydratation, w/b = 1,3. P) Portlandit, γ) γ-C₂S, α) α-C₂SH.

Die Thermoanalyse des 7 Tage hydratisierten Binders zeigt einen Gesamtmasseverlust von ca. 25 %. Der Verlauf des Masseverlusts ist ähnlich dem von hydratisierten C₃S-Pasten [209]. Aus dem Masseverlust bei 450 °C ergibt sich ein Portlanditgehalt von ca. 8,2 %. Da kein für Calcit typischer endothermer Peak im Wärmefluss bei ca. 600 °C zu finden ist, kann Calcit höchstens in einem sehr geringen Anteil enthalten sein. Das kleine endotherme Minimum bei 400 °C, welches mit einem leicht erhöhten Masseverlust verbunden ist, deutet auf Rückstände von α-C₂SH im Bindemittel hin.

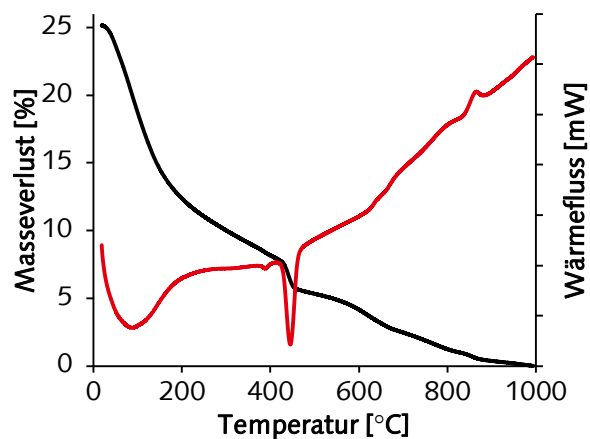
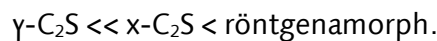


Abbildung 71: TGA/DSC-Analyse des 7 Tage hydratisierten NT-C₂S-Binders „S-F1-S 420“.

5.2.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Änderung des Phasenbestands während der Hydratation zeigt, dass die Reaktivität der Binderbestandteile in folgender Reihenfolge zunimmt:



Anstatt einer üblichen dormanten Periode zu Beginn der Hydratation tritt eine Phase verminderter Reaktivität auf, die bis etwa 3 Stunden nach Anmachen mit Wasser andauert. Mittels REM-SE-Abbildungen konnte bereits während dieser Periode die Bildung von C-S-H nachgewiesen werden. Die Sensibilität der Röntgenanalyse reicht jedoch nicht aus, um diese initialen C-S-H-Cluster zu detektieren.

Es wurde gezeigt, dass die Hydratation in zwei Stufen abläuft. Ein Modell dieser Hydratationsstufen ist in Abbildung 72 dargestellt.

Zunächst reagiert der röntgenamorphe Anteil. Während dieser ersten Stufe zeigt die Wärmeflusskalorimetrie eine starke Wärmeentwicklung.

Die zweite Hydratationsstufe ist maßgeblich von der Reaktion des $x\text{-C}_2\text{S}$ bestimmt. Die Wärmeraten während dieser Stufe sind deutlich geringer.

Es wird vermutet, dass die Ursache der Decelerationsphase zwischen 9 und 12 Stunden am Ende der ersten Hydratationsstufe mit dem Verbrauch des röntgenamorphen Anteils assoziiert ist.

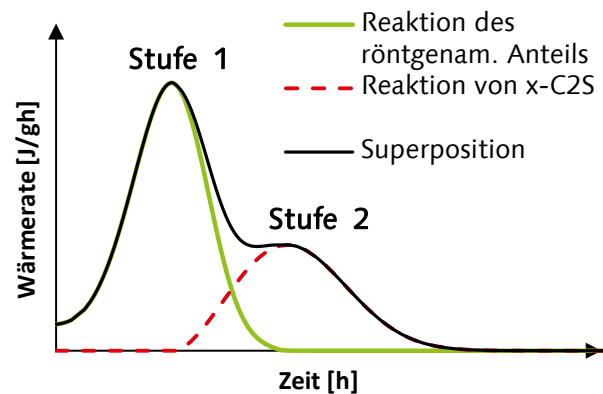


Abbildung 72: Modellvorstellung der zweistufigen Hydratation von hochreaktivem C_2S

Für C_3S wird als Ursache für die Decelerationsphase hingegen entweder eine dichte Hülle aus C-S-H-Phasen um das C_3S oder die Ausfüllung der Porenräume zwischen den C_3S -Partikeln mit C-S-H angegeben [181]. Da die REM-SE-Aufnahmen beim Einsetzen der Decelerationsphase sowohl viele freie Bindemitteloberflächen als auch Freiräume zwischen den Partikeln zeigen, können beide Ursachen für das untersuchte NT- C_2S -Bindemittel, ausgeschlossen werden.

Nach etwa 48 h ist das $x\text{-C}_2\text{S}$ fast vollständig verbraucht. Daher scheint auch die Decelerationsphase während der zweiten Hydratationsstufe stärker durch den Verbrauch des Binders bestimmt zu sein als durch die Bewachung der Bindemitteloberflächen bzw. die Ausfüllung der Porenräume mit C-S-H-Phasen.

Der Übergang von der Decelerationsperiode des röntgenamorphen Anteils zur Accelerationsperiode von $x\text{-C}_2\text{S}$ deutet darauf hin, dass der Start der $x\text{-C}_2\text{S}$ -Reaktion vom Verbrauch des röntgenamorphen Anteils bestimmt wird. Eine Erklärung könnte im Auflösungsverhalten dieser Bestandteile liegen. Es wird vermutet, dass der röntgenamorphe Anteil schneller in Lösung geht. Dies führt zur Anreicherung von Ca^{+2} und H_3SiO_4^- -Ionen und, sobald eine ausreichende Übersättigung vorhanden ist, zur Fällung von C-S-H und Portlandit. Erst wenn die Lieferung von neuen Ionen durch das röntgenamorphe Material verlangsamt wird, setzt die Auflösung von $x\text{-C}_2\text{S}$ ein.

Das Ca/Si-Verhältnis der gebildeten C-S-H-Phasen lässt sich aus der Massebilanz der Reaktion berechnen. Berücksichtigt man die Binderbestandteile, die nicht an der Reaktion teilnehmen (3 % $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, 5 % $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ und 1 % Calcite) und unterstellt eine vollständige Hydratation des röntgenamorphen Anteils, ergibt sich ein reaktiver Binderanteil von 91 %. Unter Verwendung des Portlanditgehalts, der mittels TGA/DSC bestimmt wurde, ergibt sich folgende Reaktionsgleichung:



Die Genauigkeit des Ca/Si-Verhältnisses beträgt $1,7 \pm 0,1$. Für die Berechnung wurden folgende Unsicherheiten der Eingangsgrößen angenommen: Reaktiver Anteil $91 \pm \frac{2}{10} \%$, Portlanditgehalt $8,2 \pm 2 \%$, Masseverlust (25–1000 °C) $25,1 \pm 1 \%$. Da der Umsatz des röntgenamorphen Materials nicht nachgewiesen wurde, ist eine größere Abweichung des reaktiven Anteils zu geringeren Werten zu berücksichtigen. Die asymmetrische Verteilung der Unsicherheit infolge der Bestimmung des reaktiven Anteils kommt aber nur in der

zweiten Nachkommastelle zum Tragen. Das mittels EDX bestimmte Ca/Si-Verhältnis der C-S-H-Phasen lag bei $1,7 \pm 0,16$.

Die Hydratationswärme des untersuchten hochreaktiven NT-C₂S-Binders ist gegenüber der Hydratationswärme von β -C₂S (261 J/g [209]) erhöht. Der gemessene Wert von 264 ± 10 J/g resultiert jedoch nur aus der Reaktion von ca. 90 % des Binders. Für die vollständige Hydratation eines Binders (aus 56 % röntgenamorphem Anteil und 44 % x-C₂S) ergibt sich eine Reaktionswärme von 293 J/g. Berücksichtigt man die Ungenauigkeiten der Messung des Hydratationswärme (± 10 J/g) und der Bestimmung des reaktiven Binderanteils $\pm \frac{2}{10}$ % (siehe oben), ergibt sich unter Verwendung des Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes für den untersuchten NT-C₂S-Binder eine Hydratationswärme von $293 \pm \frac{34}{12}$ J/g.

Die gegenüber der C-S-H-Bildung verspätete Portlanditbildung entspricht nicht den Erwartungen. Bei C₃S sind Start der Accelerationsphase und Portlanditfällung eng verknüpft [194]. Durch die Fällung der Ca-Ionen wird die C₃S-Auflösung und gleichzeitig die C-S-H-Fällung beschleunigt, und die Accelerationsphase startet.

Aus der In-situ-XRD-Analyse und der Messung der Hydratationswärmeentwicklung ergibt sich, dass beim Start der Portlanditfällung bereits ein Umsatzgrad von ca. 10¹ bis 15 %² vorliegt. Das deutet darauf hin, dass sich in den ersten 3 Stunden C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von $> 1,7$ bilden.

¹ Die Rietveld-Verfeinerung zeigt die Bildung von etwa 5 % C-S-H. Bezogen auf den wasserfreien NT-C₂S-Binder ergibt sich unter Berücksichtigung des in der Paste enthaltenen Wassers (w/b = 1,3) ein C-S-H-Anteil von ca. 11,5 %. Daraus lässt sich ein Umsatzgrad in der Größenordnung von 10 % abschätzen.

² Berechnet aus der Hydratationswärme von β -C₂S = 261 J/g.

5.3 Einfluss des α -C₂SH-haltigen Vorprodukts auf das Hydratationsverhalten der daraus hergestellten Bindemittel

5.3.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Der Einfluss des α -C₂SH-haltigen Vorprodukts auf die Reaktivität der daraus hergestellten Bindemittel wurde mittels Wärmeflusskalorimetrie untersucht. Als Materialien wurden die Bindemittel „S-F-G 420“, „B-G-G 420“, „S-G2-G2 420“ und „S-F2-S 420“ ausgewählt. Die Herstellung dieser Binder erfolgte unter gleichen Brennbedingungen bei 420 °C. Herstellung und Eigenschaften dieser Binder sind in Kapitel 4.3.3 beschrieben. Der Phasenbestand der Binder ist in Abbildung 28 zusammengefasst. Als Referenz wird der Binder „S-F1-S 420“ verwendet, der im vorhergehenden Kapitel detailliert hinsichtlich des Reaktionsverhaltens untersucht wurde.

Die Untersuchung zeigte, dass die Hydratationskinetik der Probe „S-F-G 420“ von der aller übrigen Proben abwich. Um diese Abweichung näher zu untersuchen, wurde die Gefügeentwicklung während der Hydratation mittels REM-SE-Aufnahmen betrachtet. Die Untersuchung fand zu charakteristischen Zeitpunkten der Hydratationswärmeentwicklung statt. Weiterhin erfolgten Untersuchungen nach 3 und 28 Tagen, die den Zustand nach vollständiger Hydratation wiedergeben sollten. Des Weiteren wurde das Bindemittel nach 3 Tagen Hydratationsdauer per XRD und TGA/DSC untersucht.

5.3.2 Ergebnisse

Die Hydratationswärmeentwicklung der aus unterschiedlichen α -C₂SH-haltigen Vorprodukten hergestellten Bindemittel ist in Abbildung 73 dargestellt.

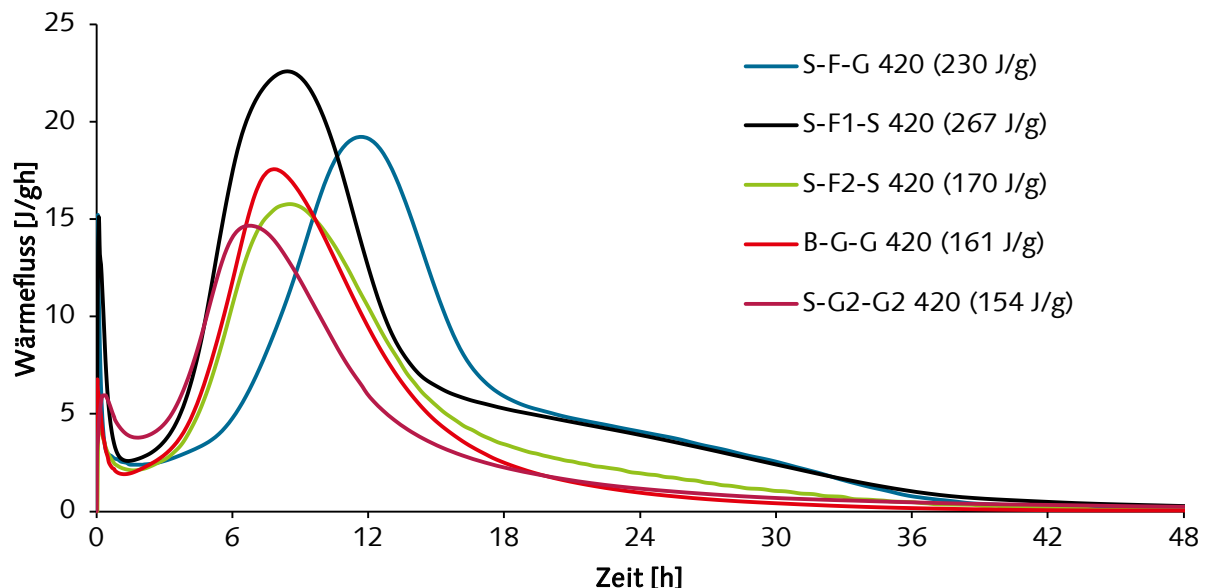


Abbildung 73: Hydratationswärmeentwicklung der bei 420 °C aktivierten Binder „S-F-G 420“, „S-F2-S 420“, „B-G-G 420“ und „S-G2-G2 420“ im Vergleich zu „S-F1-S 420“. Gesamtwärmefreisetzung nach 3 d in Klammern angegeben. Verwendete w/b-Werte: „S-G2-G2 420“ = 1,8; „B-G-G 420“ = 1,85; „S-F2-S 420“ = 1,4; „S-F-G 420“ = 1,8; „S-F1-S 420“ = 1,3.

Der zweistufige Hydratationsprozess, wie er im vorangehenden Kapitel für den Binder „S-F1-S 420“ beschrieben wurde, zeigt sich in deutlicher Form sonst nur bei „S-F-G 420“. Diese Probe enthält wie „S-F1-S 420“ einen hohen Gehalt an α -C₂S (32 %), dessen Reaktion zur Ausbildung einer „Schulter“ im Wärmefluss zwischen 18 und 36 h führt.

Bei allen anderen Bindern („B-G-G 420“, „S-G2-G2 420“ und „S-F2-S 420“) zeigt sich keine ausgeprägte zweite Hydratationsstufe. Der Wärmefluss verläuft während der Decelerationsperiode ohne Wendepunkte und flacht nach der ersten Stufe relativ schnell ab. Ab etwa 36 Stunden nähern sich die gemessenen Wärmeraten einem Wert von 0 J/gh an. Die Reaktion scheint beendet zu sein. Dieses Verhalten passt zu den geringeren x-C₂S-Gehalten („B-G-G 420“ = 8 %, „S-G2-G2 420“ = 11 % und „S-F2-S 420“ = 25 %, siehe Abbildung 28). Infolge der x-C₂S-Reaktion kann daher nur eine geringere Wärmefreisetzung erfolgen als bei „S-F1-S 420“ und „S-F-G 420“.

In den ersten 6 Stunden zeigt sich bei den Bindern „S-F1-S 420“, „S-F2-S 420“, „B-G-G 420“ und „S-G2-G2 420“ eine ähnliche Hydratationskinetik. Die Dauer der Periode verminderter Reaktivität sowie die Anstiege der Wärmeraten während der Accelerationsperiode sind nahezu gleich. Unterschiede zeigen sich jedoch in den maximalen Wärmeraten, die nach 7–12 Stunden erreicht werden. Für „S-F1-S 420“ wurde gezeigt, dass die Wärmefreisetzung während dieses Zeitraums maßgeblich durch die Reaktion des röntgenamorphen Anteils bestimmt wird. Die Ähnlichkeit der Kinetik deutet darauf hin, dass dies in gleicher Weise auf alle anderen Proben zutrifft. Doch trotz nahezu gleicher röntgenamorpher Anteile ist der Wärmefluss während der ersten Hydratationsstufe bei den Proben „S-F2-S 420“, „B-G-G 420“ und „S-G2-G2 420“ um 23–35 % geringer als bei „S-F1-S 420“.

Die Probe „S-F-G 420“ zeigt zu Beginn eine langsamere Hydratation als die anderen untersuchten Binder. Die Periode verminderter Reaktivität ist deutlich verlängert, sodass die Acceleration erst etwa 3 Stunden später beginnt. Der Anstieg während der Accelerationsperiode ist zudem flacher.

Nach drei Tagen unterscheiden sich die Gesamtwärmefreisetzungen der verschiedenen Proben deutlich. Die größte Wärmefreisetzung zeigt „S-F1-S 420“ (Abbildung 73).

Um die abweichende Hydratationskinetik des Binders „S-F-G 420“ näher zu erfassen, wurden Untersuchungen mittels Elektronmikroskopie durchgeführt. Die REM-SE-Aufnahmen sind in Abbildung 67 dargestellt. Die Ergebnisse werden im Vergleich zu den REM-SE-Untersuchungen von Binder „S-F1-S 420“ aus Kapitel 5.1 vorgestellt.

Nach zwei Stunden, also während der Periode verminderter Reaktivität, wurde wie auch zuvor bei „S-F1-S 420“ die Bildung erster C-S-H-Phasen beobachtet (siehe Abbildungen 67 und 74). Diese bilden kleine Cluster auf der C₂S-Oberfläche. Zwischen den einzelnen Clustern ist die C₂S-Oberfläche frei und zeigt teilweise erste Anlösungserscheinungen („Ätzgrübchen“).

Nach 5 Stunden ist die Periode der verminderten Reaktivität fast beendet. Die Menge der C-S-H-Phasen hat sich vergrößert (siehe Abbildung 74). Dabei haben sich die C-S-H-Phasen vorrangig auf der C₂S-Oberfläche ausgebreitet. Das Längenwachstum der ersten Cluster ist nur wenig ausgeprägt.

Aufgrund der Hydratationswärmeeentwicklung lässt sich dieser Zeitpunkt (5 Stunden) etwa mit dem Reaktionsstadium der Probe „S-F1-S 420“ nach 3 Stunden vergleichen. Bei „S-F1-S 420“ zeigen sich tendenziell weniger bedeckte C₂S-Flächen (siehe Abbildung 67).

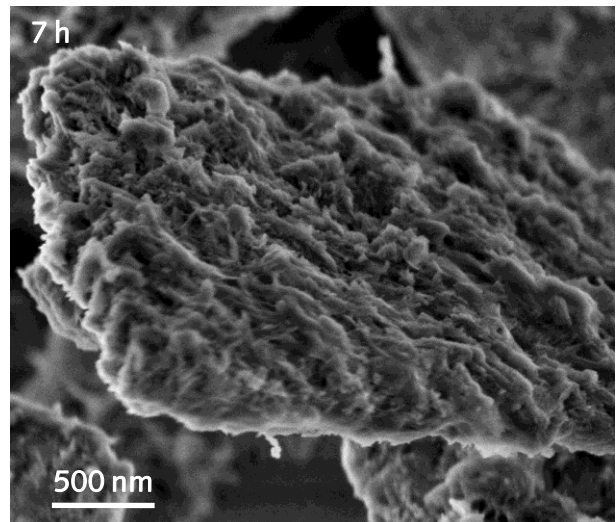
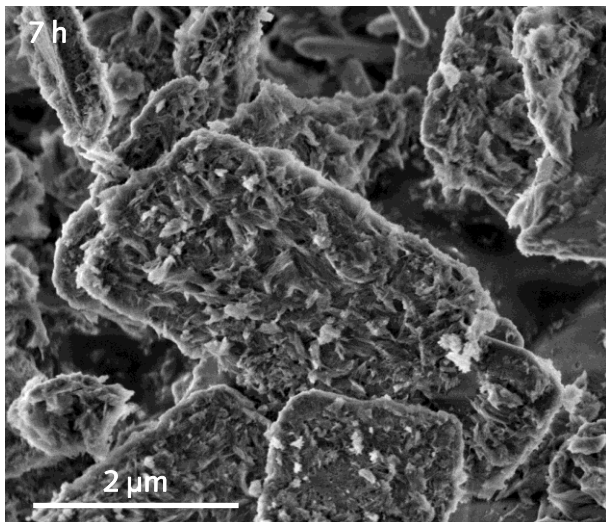
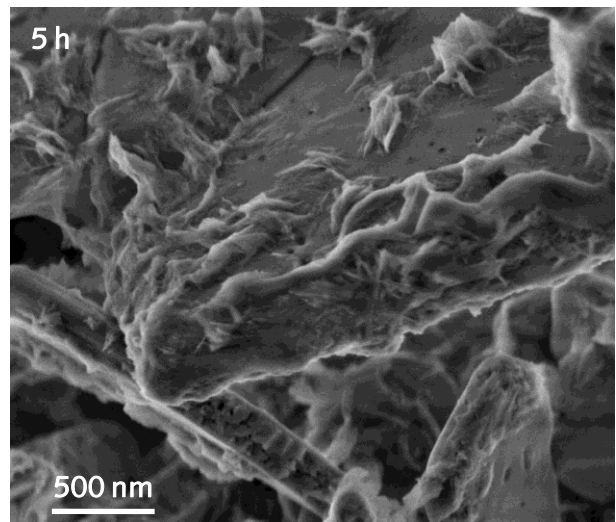
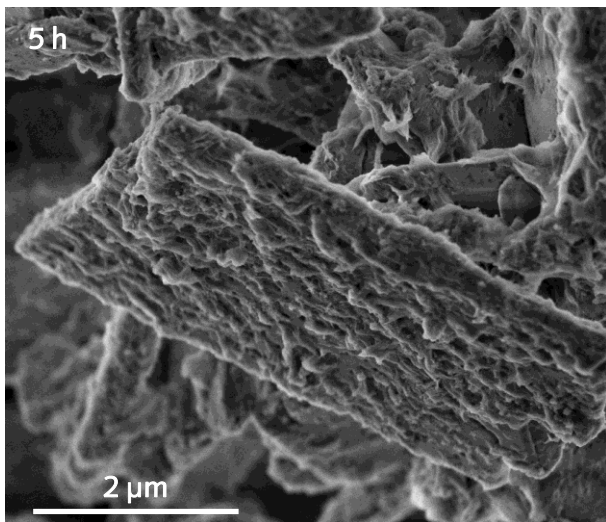
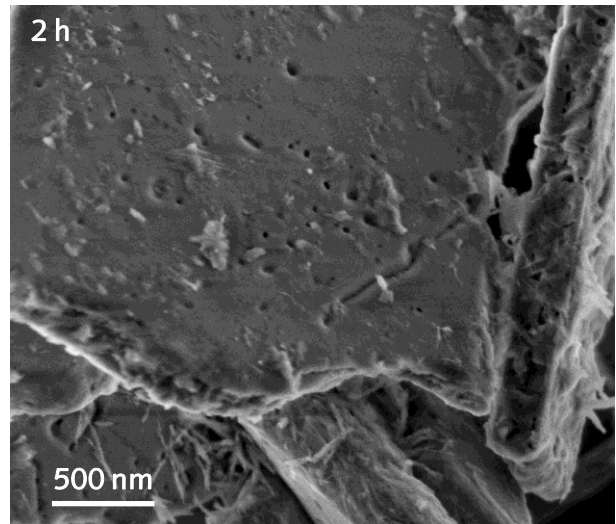
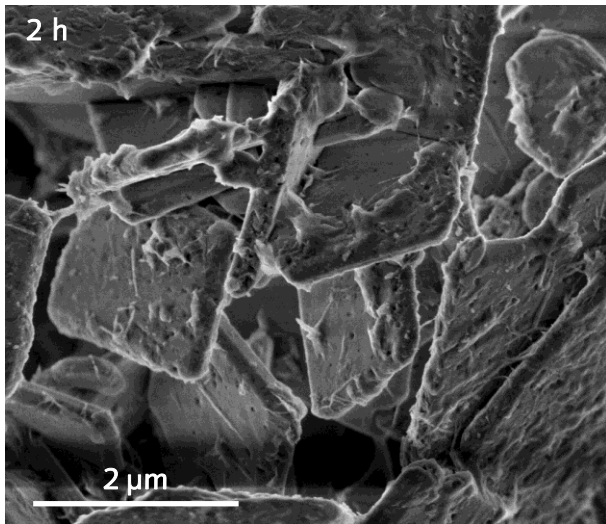
Nach 7 Stunden ist die Accelerationsperiode im Gange. Die C-S-H-Menge ist gesteigert. Viele C₂S-Flächen sind bereits bedeckt. Da nadelige C-S-H-Phasen nur vereinzelt zu finden sind, scheint nur wenig Längenwachstum stattzufinden (siehe Abbildung 74).

Im Vergleich dazu zeigt „S-F1-S 420“ nach 6 Stunden deutlich mehr freie C_2S -Flächen. Die C-S-H-Phasen sind nadelig und gruppieren sich häufig in Bündeln von bis zu 500 nm Länge. Aus der kumulierten Hydratationswärmeentwicklung lässt sich der Hydratationsfortschritt dieser beiden Binder ableiten. Der Binder „S-F1-S 420“ zeigt nach 6 Stunden eine etwa fünfmal höhere Wärmefreisetzung als Binder „S-F-G 420“ nach 7 Stunden. Das lässt auf eine etwa fünfmal größere Menge an C-S-H bei „S-F1-S 420“ schließen. Die geringere freie C_2S -Oberfläche in Kombination mit der geringeren C-S-H-Menge deuten auf ein bevorzugtes Breitenwachstum der C-S-H-Phasen des Binders „S-F-G 420“ hin.

Nach 20 h sowie 28 d weisen die C-S-H-Phasen in Probe „S-F-G 420“ eine nadelige Morphologie auf (Abbildung 74). Mit fortschreitender Hydratation liegen folglich keine Unterschiede mehr in der Morphologie der C-S-H-Phasen zu der Probe „S-F1-S 420“ vor (Abbildung 67).

Zusammenfassend zeigen die REM-Untersuchungen, dass die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von „S-F-G 420“ und „S-F1-S 420“ durch unterschiedliches Wachstumsverhalten der C-S-H-Phasen entstehen. Bei „S-F-G 420“ findet das Wachstum mehr auf der C_2S -Oberfläche statt. Bei „S-F1-S 420“ ist das Längenwachstum der C-S-H-Phasen ausgeprägter, häufig sind sie in Büscheln angeordnet. Dies führt zu einer länger frei bleibenden C_2S -Oberfläche, die weitere Auflösung des C_2S wird weniger behindert. Nach längerer Hydratationsdauer (20–24 h) sind keine Unterschiede in der C-S-H-Morphologie mehr zu erkennen.

Was die Ursache für das unterschiedliche Wachstumsverhalten ist, konnte nicht geklärt werden. Da sich die chemische Zusammensetzung beider α - C_2SH -haltigen Vorprodukte nicht unterschied, sind Fremdionen als Ursache auszuschließen.



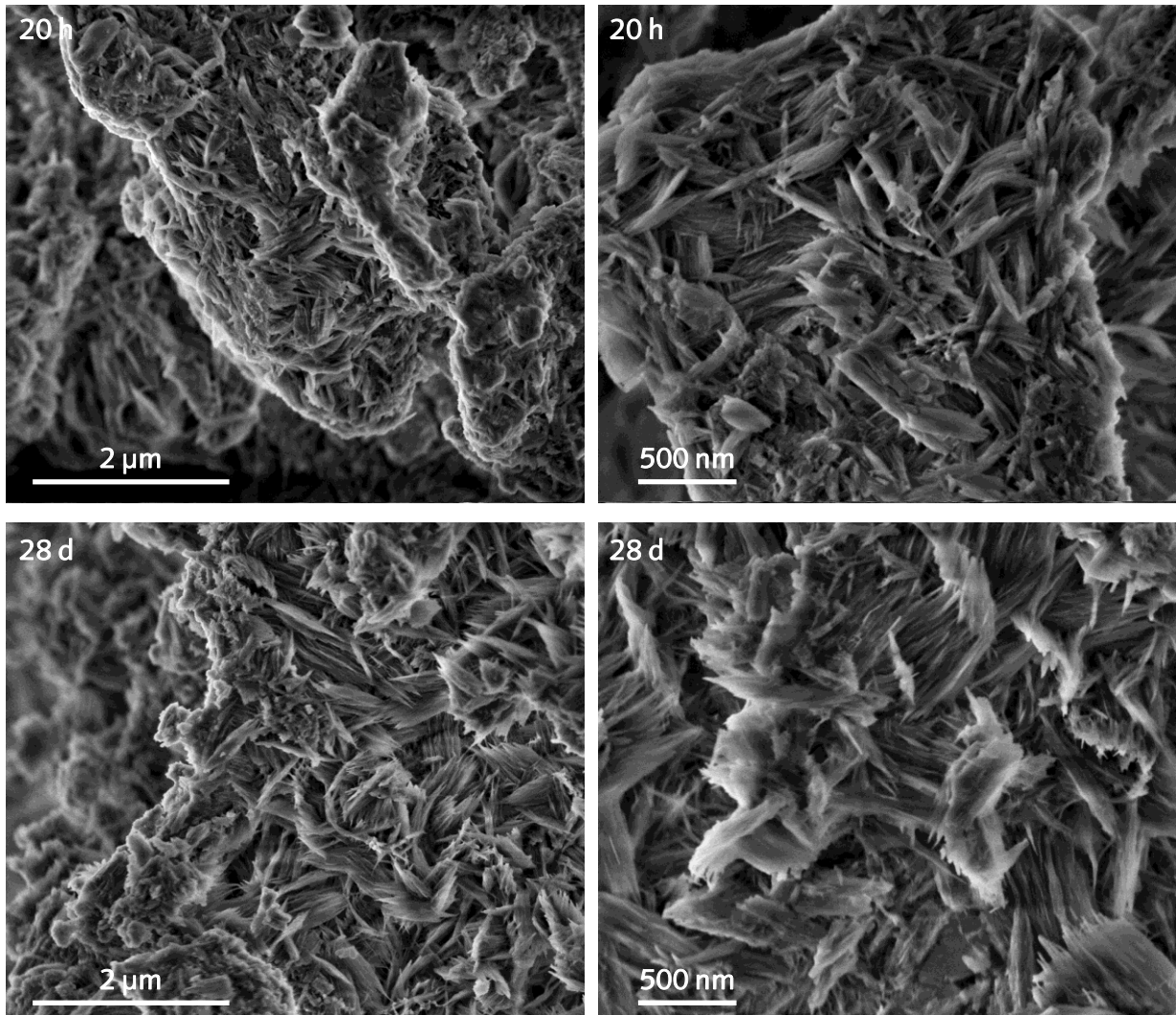


Abbildung 74: REM-SE-Aufnahmen von C_2S „S-F-G 420“ zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der Hydratation, $w/b = 1,8$ (NanoSEM, 2kV, HV).

Abbildung 75 zeigt das Röntgendiffraktogramm des 3 Tage hydratisierten Binders „S-F-G 420“. Das Beugungsmuster zeigt Ähnlichkeiten zu dem des Binders „S-F1-S 420“ nach 7 Tagen. Die Reflexe von $\alpha-C_2S$ sind bereits nach 3 Tagen verschwunden, was einen vollständigen Umsatz belegt. Die charakteristischen $\gamma-C_2S$ -Reflexe sind weiterhin vorhanden. Auch bei diesem Binder konnte die Bildung von Portlandit eindeutig nachgewiesen werden.

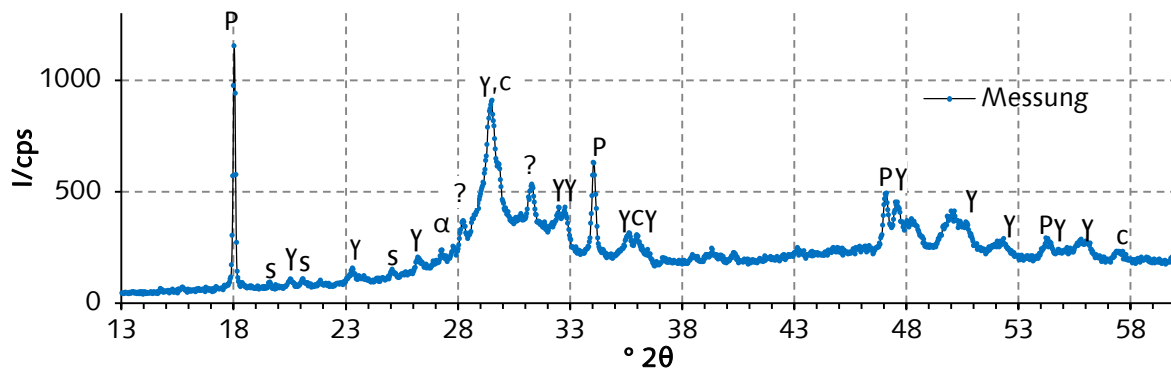


Abbildung 75: Röntgendiffraktogramm des C_2S -Binders „S-F-G 420“ nach 3 Tagen Hydratation (W/Z = 1,3). P) Portlandit, γ) γ - C_2S , α) α - C_2SH , C) Calcit, S) Scawtit, ?) unbekannte Phase.

Im Unterschied zu „S-F1-S 420“ treten jedoch zusätzliche unidentifizierte Maxima bei $2\theta = 28,3^\circ$ und $31,5^\circ$ auf. Diese Reflexe zeigten sich ebenfalls im Röntgendiffraktogramm des Binders (siehe Anhang, Abbildung A 21). Die möglicherweise zugehörige Phase scheint folglich nicht oder nur wenig reaktiv zu sein. Für den Herstellungsprozess der Binder lässt sich schlussfolgern, dass das Auftreten dieser Reflexe vermieden werden sollte. Die TGA/DSC-Analyse ergab einen Masseverlust von 23,7 % (25–1000 °C) und einen Portlanditgehalt von 6,5 %.

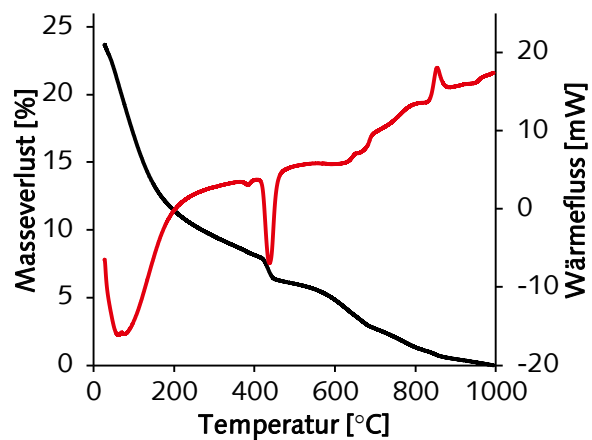


Abbildung 76: TGA/DSC-Messung von „S-F-G 420“ nach 3 d Hydratation.

5.3.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die thermische Aktivierung aller untersuchten α - C_2SH -haltigen Vorprodukte hat zu reaktiven Bindern geführt. Der reaktivste Binder ist „S-F1-S 420“ mit dem höchsten x - C_2S -Gehalt (42 %).

Alle Binder zeigen in den ersten 12 Stunden eine sehr starke Wärmeentwicklung, welche mit der Reaktion des röntgenamorphen Materials assoziiert ist. Mit Ausnahme der Probe „S-F-G 420“ ist der Verlauf der Wärmefreisetzung während der ersten 6 Stunden für alle Binder sehr ähnlich. Bei „S-F-G 420“ beginnt die Accelerationsperiode ca. 3 h später und ist im Anstieg verringert.

Ein deutlich ausgeprägter zweistufiger Hydratationsprozess, wie er zuvor für „S-F1-S 420“ beschrieben wurde, tritt nur bei der zweiten Probe mit hohem x - C_2S -Gehalt („S-F-G 420“, x - $C_2S = 32$ %, siehe Abbildung 28) ebenfalls auf. Die Proben mit niedrigem Gehalt an x - C_2S (≤ 25 %, siehe Abbildung 28) zeigen nach der ersten Hydratationsstufe ein Abflachen der Wärmefreisetzung.

Die Wärmefreisetzung aller Binder erreicht innerhalb des Messzeitraums die Nulllinie, was darauf hindeutet, dass die Reaktionen abgeschlossen sind. Die These des vollständigen Umsatzes der reaktiven Bestandteile wird durch XRD-Untersuchungen an „S-F-G 420“ unterstützt, die den vollständigen Verbrauch von x - C_2S nach 3 Tagen nachweisen.

Der Vergleich des Phasenbestands mit der Gesamtwärmeentwicklung zeigt, dass sich die Wärmefreisetzung nach 3 Tagen mit steigendem α -C₂S- und fallendem γ -C₂S-Anteil erhöht.

Die unterschiedlich hohen Wärmeraten während der ersten Hydratationsstufe deuten auf eine unterschiedliche Wärmeentwicklung infolge der Hydratation des röntgenamorphen Anteils hin. Da die Gehalte an röntgenamorphem Material bei allen Bindern etwa gleich waren, deutet sich an, dass sich dieses Material in seiner Reaktivität unterscheiden kann.

Die gegenüber den anderen Bindern verlangsamte Reaktion von „S-F-G 420“ wurde mittels Elektronenmikroskopie untersucht. Es zeigte sich, dass das C-S-H-Wachstum bei „S-F-G 420“ bevorzugt auf der C₂S-Oberfläche stattfand. Bei „S-F1-S 420“ zeigte sich hingegen ein bevorzugtes Längenwachstum.

5.4 Einfluss der Brenntemperatur

5.4.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Der Einfluss der Brenntemperatur auf das Hydratationsverhalten wurde an den Bindemittelsereien „S-F-G“ und „S-F1-S“ mittels Wärmeflusskalorimetrie untersucht. Die Bindemittel der Serie „S-F-G“ wurden bei Temperaturen von 400–800 °C hergestellt. Die Herstellung und die Charakterisierung sind in Kapitel 4.3.2 beschrieben, Phasenbestände sind in Abbildung 26, spezifische Oberflächen in Abbildung 34 dargestellt. Die Bindemittel der Serie „S-F1-S“ wurden bei Brenntemperaturen von 375–1000 °C hergestellt. Ab Brenntemperaturen von 420 °C kam zur Begrenzung des γ -C₂S-Gehalts ein optimiertes Aufheizregime mit Haltezeit bei 420 °C zum Einsatz. Herstellungsprozess und Eigenschaften finden sich in Kapitel 4.3.5, Phasenbestände sind in Abbildung 32 und BET-Oberflächen in Abbildung 34 dargestellt.

Um den Einfluss des optimierten Aufheizprozesses mit Haltezeit bei 420 °C auf das Hydratationsverhalten zu erfassen, wurde weiterhin der Binder „S-F-G 420-500“ (55 % x-C₂S, 12 % γ -C₂S, 25 % röntgenamorph, siehe Abbildung 31) untersucht und mit „S-F-G 500“ (30 % x-C₂S, 33 % γ -C₂S, 30 % röntgenamorph, siehe Abbildung 26) verglichen.

Um auch den Einfluss der Brenntemperatur auf das phasenspezifische Hydratationsverhalten zu untersuchen, wurde eine In-situ-XRD-Messung in situ an Probe „S-F1-S 420-500“ durchgeführt.

5.4.2 Ergebnisse

Die Hydratationskinetik der Bindemittelsereien „S-F-G“ und „S-F1-S“ in Abhängigkeit von der Brenntemperatur wurden mittels Wärmeflusskalorimetrie untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildungen 77 und 78 dargestellt.

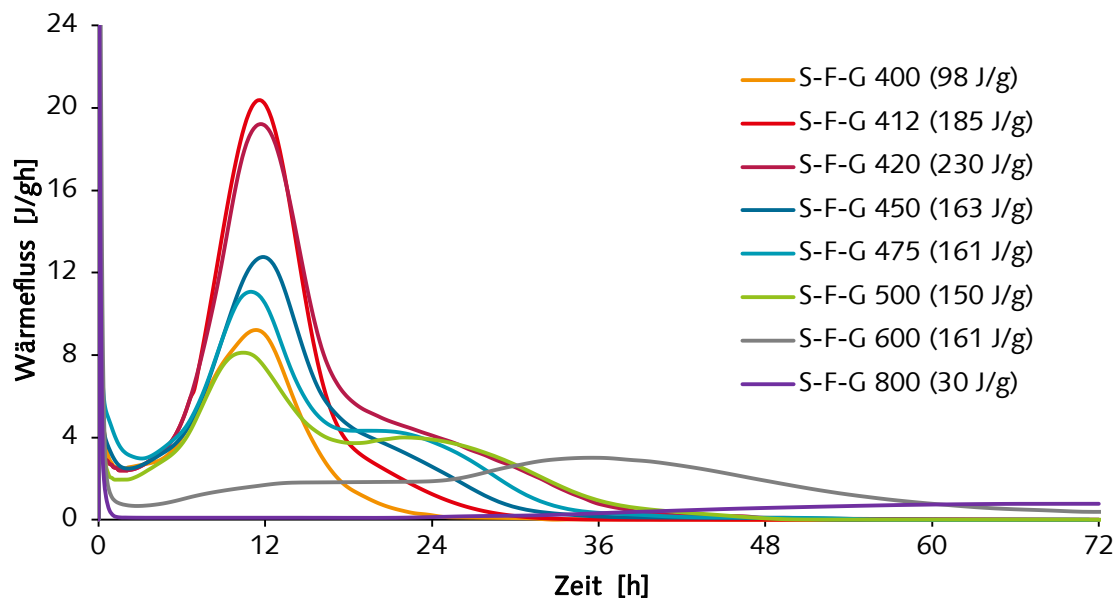


Abbildung 77: Einfluss der Aktivierungstemperatur auf die Hydratationswärmeentwicklung der Binder der Serie „S-F-G“. Die Brenntemperatur in °C ergibt sich aus der Zahl in der Probenbezeichnung. Die Gesamtwärmefreisetzung nach 3 d ist in Klammern angegeben. w/b = 1,8.

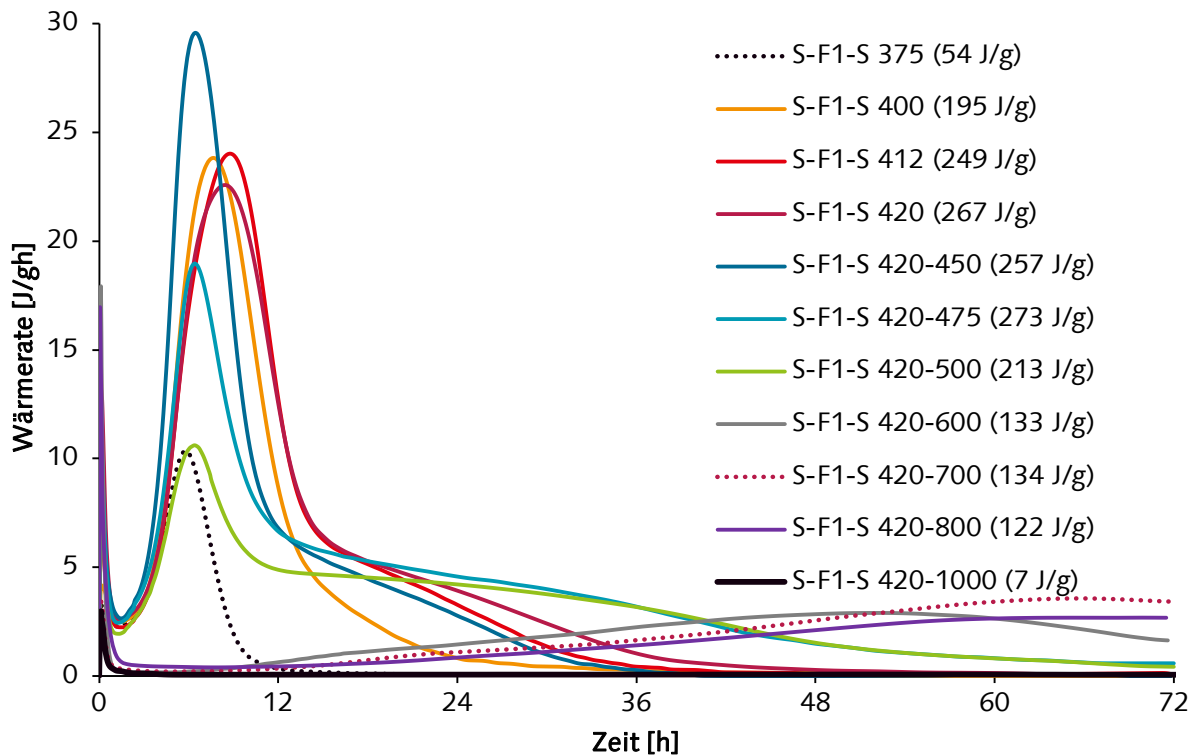


Abbildung 78: Einfluss der Aktivierungstemperatur auf die Hydratationswärmeentwicklung der Binder der Serie „S-F1-S“. Die Brenntemperatur in °C ergibt sich aus der (letzten) Zahl in der Probenbezeichnung. Die Gesamtwärmefreisetzung nach 3 d ist in Klammern angegeben. w/b = 1,3.

Durch die unterschiedlichen Brenntemperaturen wird das Hydratationsverhalten der Binder sehr stark beeinflusst. Beide Binderserien zeigen in Abhängigkeit von der Brenntemperatur die gleichen Trends. Die Binder beider Serien lassen sich in vier Gruppen einteilen.

Die erste Gruppe wurde bei sehr niedrigen Temperaturen gebrannt („S-F-G 400“ und „S-F1-S 375“). Dabei wurde das α -C₂SH nur partiell aktiviert. Diese Binder weisen als einzigen reaktiven Bestandteil röntgenamorphes Material auf. Nach einem initialen Maximum zeigt der Wärmefluss eine Periode verminderter Reaktivität, die bei „S-F-G 400“ etwa 6 Stunden und bei „S-F1-S 375“ etwa 3 Stunden dauert. Während der Accelerationsphase folgt eine schnelle Wärmeentwicklung. Der zeitliche Verlauf der Wärmefreisetzung bestätigt das im zweistufigen Hydratationsmodell angenommene Reaktionsverhalten des röntgenamorphen Materials (siehe Abbildung 72). Da die Binder „S-F-G 400“ und „S-F1-S 375“ keine C₂S-Polymorphe enthalten, muss die maßgebliche Ursache für die hohe Wärmefreisetzung während der Periode verminderter Reaktivität die Reaktion des röntgenamorphen Materials sein.

Die zweite Bindemittelgruppe wurde bei Temperaturen von 412–500 °C aktiviert. Diese Binder werden in dieser Arbeit als Niedertemperatur-C₂S-Binder (NT-C₂S) bezeichnet. NT-C₂S enthalten sowohl einen röntgenamorphen Anteil als auch x-C₂S (siehe Abbildung 26 und Abbildung 32). Der Verlauf der Wärmefreisetzung der unterschiedlichen Proben ist sehr ähnlich (siehe Abbildungen 77 und 78). Die Hydratation folgt dem zweistufigen Hydratationsmodell. Die Periode verminderter Reaktivität verläuft identisch mit jener der Binder aus Gruppe 1. Die Wärmeraten während der ersten Hydratationsstufe unterscheiden sich innerhalb der zwei Binderserien der Gruppe 2. In Serie „S-F-G“ wird die höchste Wärmerate infolge Brennens bei 412 °C erreicht, bei Serie „S-F1-S“ infolge Brennens bei

450 °C. Bei den Bindern „S-F-G 475“ und „S-F-G 500“ ist die zweite Hydratationsstufe so stark ausgeprägt, dass sich ein deutliches zusätzliches Maximum zeigt.

Der Wärmefluss aller Binder der ersten Gruppe sowie fast aller Niedertemperatur-Binder erreicht am Ende der Messung nach 3 Tagen die Nulllinie. Das deutet auf einen vollständigen Umsatz der hochreaktiven Binderbestandteile hin. Ausnahmen bilden die Bindemittel „S-F1-S 475“ und „S-F1-S 500“. Die Messungen zeigen nach 72 Stunden noch einen geringen Wärmefluss, der auf eine noch nicht abgeschlossene Reaktion der hochreaktiven Bestandteile schließen lässt (Abbildung 78).

Die Binder der dritten Gruppe wurden bei Temperaturen von 600–800 °C hergestellt. Sie werden im Folgenden als Hochtemperatur-(C₂S)-Binder bezeichnet. Die hohen Brenntemperaturen verlangsamen die Hydratationsgeschwindigkeit gegenüber den Niedertemperatur-Bindern deutlich. Der röntgenamorphe Anteil der Binder ist durch die hohen Brenntemperaturen fast vollständig kristallisiert. Dementsprechend fehlt die erste Hydratationsstufe. Bei Bindern „S-F1-S 600“, „S-F1-S 700“ und „S-F1-S 800“ bildet sich eine dormante Periode von 6 Stunden aus. Bei Binder „S-F-G 800“ dauert diese Periode sogar 18 Stunden. Die Wärmefreisetzung während der dormanten Periode ist deutlich geringer als während der Periode verminderter Reaktivität der Niedertemperatur-Binder (ca. 0,2 J/gh im Vergleich zu ca. 2,5 J/gh). Die geringen Wärmeraten der dormanten Periode entsprechen etwa den Literaturwerten für C₃S. Während der Accelerationsperiode wird nur ein langsamer Anstieg beobachtet. Die Wärmeraten von Binderserie „S-F1-S“ erreichen maximale Werte von ca. 2,8–3,5 J/gh nach 50–66 Stunden. Binder „S-F-G 800“ erreicht ein Maximum nach 36 Stunden. Im Gegensatz zu den Niedertemperatur-Bindern dauert die Hydratation über die Messdauer von 3 Tagen hinaus an. Folglich wird die Reaktivität des x-C₂S durch Aktivierungstemperaturen von 600 °C und mehr deutlich verringert.

Bei dem Vorprodukt „S-F-G“ führt die Aktivierungstemperatur von 600 °C zu Eigenschaften, die zwischen denen der Nieder- und Hochtemperatur-Binder liegen. Dieser Binder weist einen geringen Anteil röntgenamorphen Materials auf (11 %). Der überwiegende Teil besteht aus kristallinem C₂S. Es bildet sich eine dormante Periode mit mittleren Wärmeraten heraus (Wärmeraten ca. 0,7 J/gh). Die erste Hydratationsstufe ist, entsprechend dem geringen röntgenamorphen Gehalt, nur schwach ausgeprägt. Die zweite Hydratationsstufe verläuft deutlich langsamer als bei den Niedertemperatur-Bindern, jedoch schneller als bei der Gruppe der Hochtemperatur-Binder.

Die vierte Gruppe besteht aus „totgebrannten“ Bindern. Die Aktivierung von „S-F1-S“ bei 1000 °C führt zu einem Material, das sich in den ersten 3 Tagen inert verhält. Die einzige Wärmefreisetzung wird unmittelbar nach dem Anmischen gemessen. Dieser Binder besteht fast vollständig aus β-C₂S.

Abbildung 79 zeigt den Einfluss der optimierten Aufheizbedingungen auf die Reaktivität. Zuvor wurde bereits gezeigt, dass eine Haltezeit bei 420 °C den Gehalt an x-C₂S steigert, ohne den Anteil an röntgenamorphen Material zu verändern (siehe Kapitel 4.3.5). Die Wärmeflusskalorimetrie zeigt, dass die Haltezeit im Brennprozess auch zu dem erwarteten höheren Wärmefluss führt. Die zeitliche Abfolge der Reaktionsstufen ist etwa gleich. Durch den optimierten Aufheizprozess sind die Wärmeraten erhöht. Die zweite Hydratationsstufe dauert bei „S-F-G 420-500“ (mit Haltezeit) deutlich länger an. Dies ist auf den höheren x-C₂S-Anteil zurückzuführen, der erst zu einem späteren Zeitpunkt verbraucht ist.

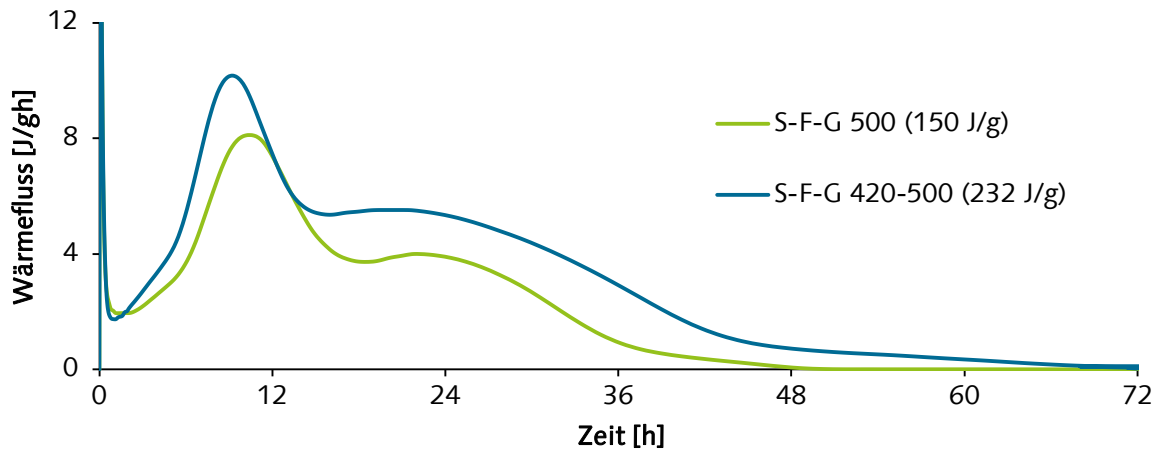


Abbildung 79: Hydratationswärmeentwicklung von „S-F-G 500“ und „S-F-G 420-500“, w/b = 1,8. Die Gesamthydratationswärme nach 3 d ist jeweils in Klammern angegeben.

Abbildung 80 zeigt die mittels In-situ-XRD bestimmte Phasenentwicklung von Binder „S-F1-S 420-500“ während der ersten drei Tage der Hydratation. Zusätzlich wird die Hydratationswärmeentwicklung dargestellt.

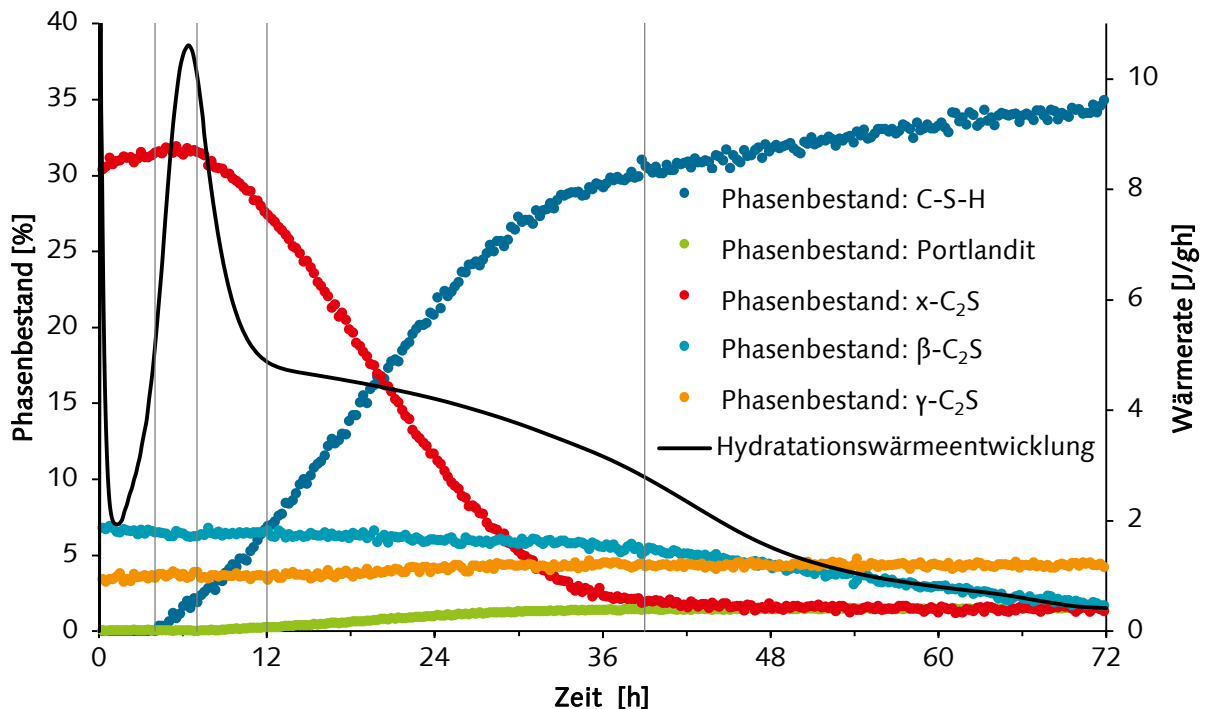


Abbildung 80: Verlauf des Phasenbestands (In-situ-XRD) des C₂S-Binders „S-F1-S 420-500“ während der Hydratation im Vergleich zur Wärmeflusskalorimetrie, w/b = 1,3. (Die In-situ-XRD-Messung und Auswertung wurden an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Neubauer durchgeführt).

Der zu Beginn der Hydratation mittels In-situ-XRD ermittelte Phasenbestand entspricht den Erwartungen, die sich aus dem Phasenbestand des unhydratisierten Binders ergeben (siehe Abbildung 32). Unter der Berücksichtigung der Verdünnung der Probe durch Zugabe des Anmachwassers ergibt sich aus der Ex-situ-Analyse eine Zusammensetzung aus 27 % x-C₂S, 4 % γ-C₂S und 5 % β-C₂S im Vergleich zu 30 % x-C₂S, 3 % γ-C₂S und 7 % β-C₂S aus der In-situ-Messung.

Der Beginn der C-S-H-Phasen-Bildung, der sich aus der In-situ-XRD-Messung ergibt, ist im Vergleich zur Accelerationsperiode aus der Kalorimetrie zeitlich etwas verspätet. Es wird vermutet, dass diese Differenz aufgrund der In-situ-XRD-Methode entsteht. So beschreiben Berghold et al. [18], dass zu Beginn der Alit-Hydratation C-S-H-Phasen entstehen, die nur eine Nahordnung besitzen und daher nicht mittels XRD detektiert werden können. Erst mit zunehmender Hydratationsdauer entstehen auch C-S-H-Phasen, die eine gewisse Fernordnung haben und daher mithilfe der PONKCS-Methode erfasst werden können. Es ist daher zu vermuten, dass beim vorliegenden C₂S-Binder ein ähnlicher Mechanismus stattfindet.

Der mittels In-situ-XRD bestimmte Abbau des x-C₂S in Probe „S-F1-S 420-500“ (siehe Abbildung 80) beginnt wie bei Binder „S-F1-S 420“ zeitgleich mit dem Start der Decelerationsperiode. Im Unterschied zu „S-F1-S 420“ findet dies jedoch bereits nach 6 Stunden und damit 3 Stunden früher als bei „S-F1-S 420“ statt. Das bekräftigt die Theorie, dass der Beginn der x-C₂S-Reaktion mit dem Ende der Reaktion des röntgenamorphen Materials korreliert.

Der Start der β-C₂S-Reaktion scheint ebenfalls an den Verbrauch der schneller reagierenden Binderbestandteile gekoppelt zu sein. Die Rietveld-Verfeinerung zeigt zunächst einen sehr langsamen Abbau des β-C₂S. Erst wenn x-C₂S fast vollständig aufgelöst ist, wird eine gesteigerte Reaktion des β-C₂S beobachtet.

Ein Umsatz von γ-C₂S wurde innerhalb des Messzeitraums nicht festgestellt.

Wie schon zuvor bei „S-F1-S 420“ (Abbildung 66) zeigt sich auch bei „S-F1-S 420-500“ (Abbildung 80) eine Verzögerung der Portlanditbildung gegenüber dem Einsetzen der C-S-H-Bildung. Dies deutet wie bereits in Kapitel 5.1 diskutiert darauf hin, dass sich zu Beginn der Hydratation C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von deutlich über 1,7 bilden.

Die Abfolge der Reaktivität der C₂S-Polymorphe für Niedertemperatur-C₂S-Binder lässt sich damit erweitern zu:



5.4.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Ergebnisse zeigen, dass die Brenntemperatur einen sehr wichtigen Einfluss auf die Reaktivität der C₂S-Binder hat. Aus Kapitel 4.3.5 ist bereits bekannt, dass die Brenntemperatur den Phasenbestand beeinflusst und dass durch Einhaltung bestimmter Aufheizbedingungen (Haltezeit bei 420 °C) der Phasenbestand optimiert werden kann. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Brenntemperatur außerdem auch die Reaktivität der einzelnen Phasen selbst beeinflusst.

Aus dem Phasenbestand und der Hydratationsgeschwindigkeit lassen sich vier verschiedene Temperaturbereiche definieren, die zu unterschiedlichem Reaktionsverhalten führen. Die Temperaturgrenzen unterscheiden sich zwischen den beiden Serien etwas.

Die Mindesttemperatur zur vollständigen Aktivierung liegt bei den verwendeten α-C₂SH-haltigen Vorprodukten und Brennbedingungen bei etwa 420°C.

Temperaturen von 420–500 °C führen zu Niedertemperatur-Bindern mit sehr hoher Reaktivität. Reaktive Bestandteile sind röntgenamorphes Material, x-C₂S und bei 500 °C auch β-C₂S. Anstatt einer dormanten Periode zeigt sich nur eine Phase verminderter Reaktivität, während der bereits C-S-H gebildet wird.

Durch Brennen bei 600–800 °C entstehen Hochtemperatur-Binder mit geringerer Reaktivität. Die reaktiven Bestandteile dieser Binder sind α -C₂S und β -C₂S. Zu Beginn bildet sich eine dormante Periode aus. Die Reaktion des α -C₂S ist deutlich verlangsamt. Innerhalb der Messzeit wurde nur ein teilweiser Umsatz der Binder beobachtet. Trotzdem liegt die Reaktionsgeschwindigkeit über der von konventionellem Belit.

Ab Brenntemperaturen 1000 °C entstehen totgebrannte Binder, die während der ersten drei Tage keine hydraulische Reaktivität zeigen.

Das Temperaturfenster, das zu einer optimalen Reaktivität führt, ist folglich sehr eng und beträgt etwa 80 °C.

Der Vergleich von spezifischer Oberfläche der Binder und Hydratationsverhalten zeigt, dass die BET-Oberfläche nicht die bestimmende Größe für die unterschiedlichen Reaktivitäten ist. Binder, die durch Brennen bei 420 °C und 800 °C hergestellt wurden, weisen fast dieselbe BET-Oberfläche auf (siehe Abbildung 34), eine Aktivierung bei 800 °C führt aber zu einer deutlich langsameren Reaktion. Dahingegen führt Brennen bei 600 °C zu einer etwa 50 % größeren Oberfläche als Brennen bei 420 °C, die Reaktionsgeschwindigkeit des Hochtemperatur-Binders ist trotzdem deutlich geringer.

Die Betrachtung der Oberflächenbeschaffenheit der Bindemittel führt zu einem ähnlichen Bild. Hier werden die größten Störungen in der Oberflächenstruktur durch Brenntemperaturen erreicht, die deutlich über den im Rahmen dieser Arbeit optimalen Bedingungen liegen (siehe Abbildung 33).

Die verwendete Methode zur Bestimmung der inneren Porosität zeigte, dass bei Brenntemperaturen über 500 °C eine offene Porosität mit Porengrößen von $>2,6 \text{ \AA}$ entsteht (siehe Abbildung 36). Das Maximum dieser Art von Porosität entsteht damit ebenfalls durch deutlich höhere Brenntemperaturen als für eine optimale Reaktivität erforderlich.

Die Untersuchungsergebnisse der Parameter BET-Oberfläche, Porosität und Oberflächenstruktur deuten daher darauf hin, dass der Grund für die hohe Reaktivität der NT-C₂S entweder im strukturellen Aufbau der Bindemittelpartikel oder in einer geschlossenen oder sehr feinen Porosität mit Porendurchmessern von unter $2,6 \text{ \AA}$ liegt.

5.5 Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks

Die Untersuchungen in Kapitel 4.3.6 haben gezeigt, dass ein erhöhter Wasserdampfpartialdruck während der thermischen Aktivierung zu steigenden γ -C₂S- und sinkenden α -C₂S-Gehalten führt. Der röntgenamorphe Anteil wird hingegen nicht beeinflusst. Die ²⁹Si-MAS-NMR-Messung deutet jedoch auf eine höhere Ordnung der Struktur des röntgenamorphen Anteils infolge erhöhten Wasserdampfpartialdrucks hin.

In diesem Kapitel soll untersucht werden, wie sich ein erhöhter Wasserdampfpartialdruck auf das Hydratationsverhalten der Bindemittel auswirkt.

5.5.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Das Hydratationsverhalten wurde mittels Wärmeflusskalorimetrie untersucht. Für die Untersuchung wurden die unter erhöhtem Wasserdampfpartialdruck hergestellten Bindemittel „S-F1-S 420-500 (Alu)“, „S-F1-S 500 (Alu)“ und „S-F1-S 475 (Alu)“ ausgewählt. Die Herstellung und die Eigenschaften dieser Bindemittel sind in Kapitel 4.3.6 beschrieben, die Phasenbestände finden sich in Abbildung 42. Die Ergebnisse der Wärmeflusskalorimetrie werden im Vergleich zum Bindemittel „S-F1-S 420-500“ dargestellt, welches aus dem gleichen α -C₂SH, aber unter niedrigerem Wasserdampfpartialdruck hergestellt wurde. Herstellung und Eigenschaften des Referenzbindemittels „S-F1-S 420-500“ sind in Kapitel 4.3.5 beschrieben. Der Phasenbestand ist in Abbildung 32 zu finden.

5.5.2 Ergebnisse

Die Hydratationswärmeentwicklung der hier verglichenen Binder ist in Abbildung 81 dargestellt.

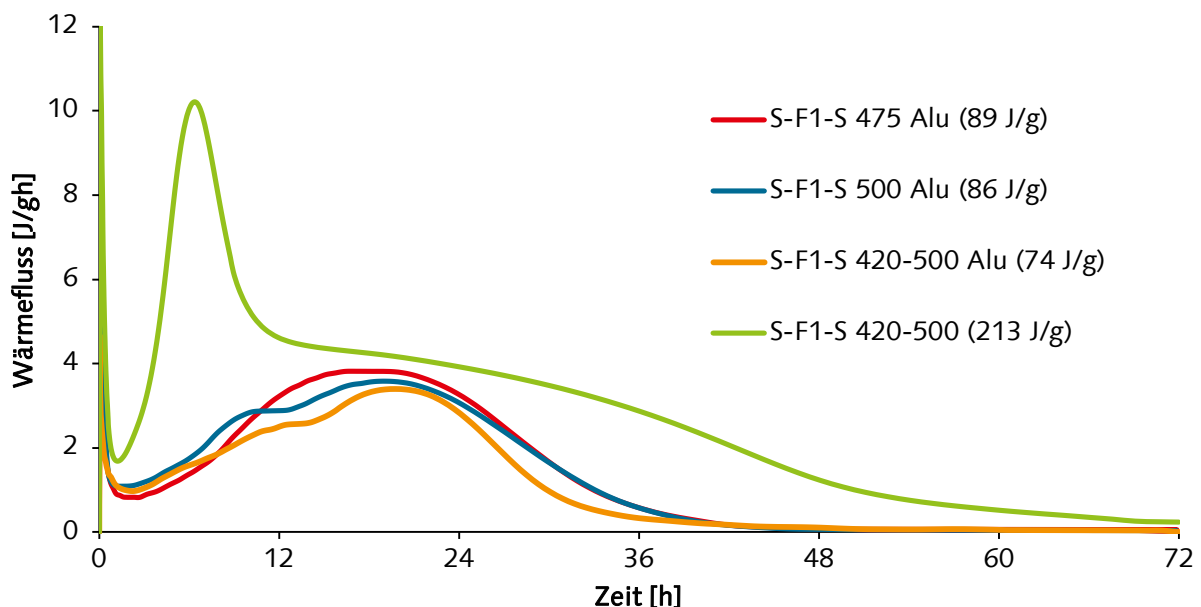


Abbildung 81: Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks während der thermischen Aktivierung auf die Hydratationswärmeentwicklung. Die Binder „S-F1-S 420-500 (Alu)“, „S-F1-S 500 (Alu)“ und „S-F1-S 475 (Alu)“ wurden unter erhöhtem Wasserdampfpartialdruck hergestellt (Aluminiumverpackung).

Es zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Reaktivität vom Wasserdampfpartialdruck während der thermischen Aktivierung. Die Wärmefreisetzung jener Bindemittel, die unter erhöhtem Wasserdampfpartialdruck hergestellt wurden („S-F1-S 500 (Alu)“, „S-F1-S 420-500 (Alu)“, „S-F1-S 475 (Alu)“), lag bei allen Proben um mindestens 58 und bis zu 65 %

unter der Wärmefreisetzung des Referenzbinders, der unter niedrigerem Wasserdampfpartialdruck hergestellt wurde („S-F1-S 420-500“).

Der zweistufige Hydratationsprozess, der beim Referenzbinder infolge der nacheinander stattfindenden Reaktionen des röntgenamorphen Anteils und des $x\text{-C}_2\text{S}$ entsteht, ist bei den unter erhöhtem Wasserdampfpartialdruck aktivierten Bindemitteln nicht zu beobachten. Obwohl alle Binder nahezu den gleichen röntgenamorphen Anteil aufweisen (ca. 20 %), ist die erste Hydratationsstufe fast vollständig verschwunden. Die Wärmefreisetzung während der zweiten Hydratationsstufe zeigt Ähnlichkeiten zur Referenz. Nach 20 Stunden werden annähernd die gleichen Wärmeraten erreicht. Unter der Annahme, dass in diesem Zeitraum nur $x\text{-C}_2\text{S}$ reagiert, ist die Reaktionsgeschwindigkeit von $x\text{-C}_2\text{S}$ zu diesem Zeitpunkt unabhängig von den Herstellungsbedingungen etwa gleich. Das im Vergleich zur Referenz schnellere Einsetzen der Decelerationsperiode lässt sich durch den geringeren $x\text{-C}_2\text{S}$ -Gehalt begründen, der entsprechend früher verbraucht wird.

5.5.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Reaktivität der Bindemittel sehr stark vom Wasserdampfpartialdruck während der Aktivierung abhängt. Durch die Steigerung des Wasserdampfpartialdrucks mithilfe einer Verpackung aus Aluminiumfolien sank die Hydratationswärmeentwicklung um 58–65 % ab.

Das Ausbleiben des starken Maximums in der Hydratationswärmeentwicklung nach 6 Stunden (erste Hydratationsstufe) infolge des erhöhten Wasserdampfpartialdrucks bei der Aktivierung deutet an, dass vor allem die Reaktivität des röntgenamorphen Anteils verringert wird.

Damit ist die Reaktivität des röntgenamorphen Anteils stark vom Wasserdampfpartialdruck während der thermischen Aktivierung abhängig. Möglicherweise liegt der Grund für die verringerte Reaktivität in einer erhöhten Ordnung des röntgenamorphen Anteils, die durch ^{29}Si -NMR-Messung am Binder „S-F1-S 420-500 (Alu)“ angedeutet wurde. Die Frage, ob der röntgenamorphe Anteil, der unter hohem Wasserdampfpartialdruck entsteht, vollkommen inert ist, muss in weiterführenden Studien untersucht werden.

Die Wärmeentwicklung während der zweiten Hydratationsstufe deutet darauf hin, dass die Reaktionsgeschwindigkeit des $x\text{-C}_2\text{S}$ nicht oder nur im geringen Maße vom Wasserdampfpartialdruck während der Aktivierung beeinflusst wird.

Das Bindemittel „S-F1-S 420-500 (Alu)“, welches unter erhöhtem Wasserdampfpartialdruck hergestellt wurde, weist gegenüber dem Referenzbinder („S-F1-S 420-500“) eine um ca. 33 % vergrößerte (Untersuchung mittels BET-Methode) und deutlich rauere Oberfläche (Untersuchung mittels REM-SE-Aufnahmen) auf. Daher ist zu vermuten, dass die Bindemitteloberfläche der C_2S -Binder im Vergleich zum Wasserdampfpartialdruck während der Herstellung eine untergeordnete Rolle für die Reaktivität spielt.

5.6 Einfluss eines Mahlprozesses vor der thermischen Aktivierung auf das Hydratationsverhalten der Bindemittel

In Kapitel 4.3.9 wurde gezeigt, dass durch einen Mahlprozess vor der thermischen Aktivierung Phasenbestand und Verarbeitbarkeit gegenüber einer ausschließlichen thermischen Aktivierung verbessert werden können. In diesem Kapitel wird der Einfluss der Mahlung vor der Aktivierung auf das Hydratationsverhalten untersucht.

5.6.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Die Untersuchung des Hydratationsverhaltens wurde mittels Wärmeflusskalorimetrie durchgeführt.

Die Untersuchungen starteten mit Bindemitteln, die durch unterschiedliche Mahldauern und anschließende thermische Aktivierung bei 420 °C aus α -C₂SH „S-F2-S“ hergestellt wurden. Der Phasenbestand ist in Abbildung 48 dargestellt.

Um zu überprüfen, ob sich andere α -C₂SH-haltige Vorprodukte in ähnlicher Weise verhalten, wurden Untersuchungen an zwei weiteren Bindemitteln durchgeführt.

Ein Bindemittel wurde aus dem α -C₂SH-haltigen Vorprodukt „B-G-G“ durch Mahlung für eine Minute in der Scheibenschwingmühle und anschließende thermische Behandlung bei 420 °C hergestellt. Der Phasenbestand ist in Abbildung 51 dargestellt.

Das andere Bindemittel wurde aus dem Vorprodukt „S-G2-G2“ durch Mahlung für 3 Minuten in der Planetenkugelmühle und anschließende thermische Aktivierung bei 420 °C hergestellt. Der Phasenbestand ist in Abbildung 53 dargestellt.

Die Herstellung und Charakteristika dieser Bindemittel sind in Kapitel 4.3.9 beschrieben.

5.6.2 Ergebnisse

Abbildung 82 zeigt den Einfluss der Mahlung vor der thermischen Aktivierung auf die Hydratationswärmeentwicklung im Vergleich zum ungemahlten Referenzbinder „S-F2-S 420“. Durch die Mahlung konnte die Reaktionswärmeentwicklung unabhängig von der Mahldauer um etwa 40 % gesteigert werden.

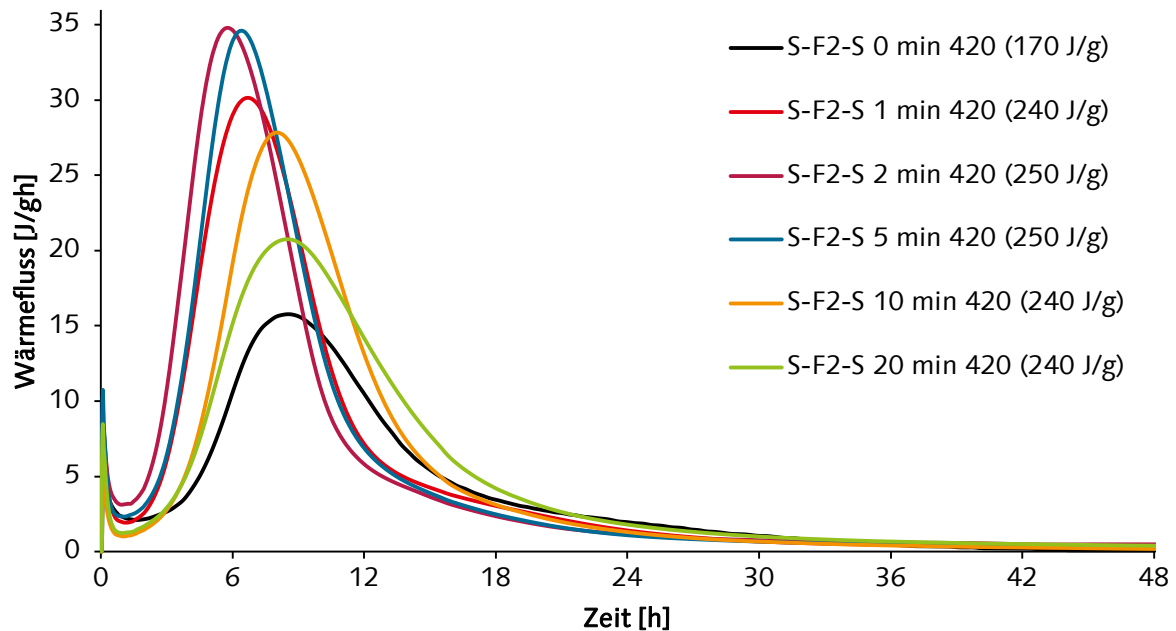


Abbildung 82: Einfluss unterschiedlicher Mahldauern vor der thermischen Aktivierung auf die Hydratationswärmeentwicklung des Binders aus dem α - C_2SH -haltigen Vorprodukt „S-F2-S“. Referenzprobe („S-F2-S 0 min 420“) w/b = 1,4; übrige Proben w/b = 0,55.

Die Reaktionskinetik ändert sich jedoch mit zunehmender Mahldauer. Bereits durch eine kurze Mahlung von einer Minute startet die Accelerationsperiode etwa eine Stunde früher. Der Anstieg der Wärmerate während der Acceleration ist gesteigert, die maximale Wärmefreisetzung wird früher erreicht und der Betrag hat sich etwa verdoppelt. Während der Decelerationsperiode zeigt sich infolge der Mahlung ein schnellerer Abfall der Wärmerate, was auf einen schnelleren Verbrauch des Binders schließen lässt. Eine zweite Hydratationsstufe, wie sie durch die gesteigerte Menge an $x-C_2S$ erwartet wurde, ist nicht zu beobachten.

Mit zunehmender Mahldauer (2 min) wird die Reaktion noch etwas mehr beschleunigt, ohne den prinzipiellen Ablauf der Wärmefreisetzung zu ändern. Die Accelerationsperiode startet etwa 1,5 Stunden früher als die der Referenz und das Maximum ist insgesamt um mehr als das Doppelte gesteigert.

Durch weitere Verlängerung der Mahldauer verlangsamt sich die Reaktion wieder. Nach fünf Minuten Mahlung beginnt die Accelerationsperiode nur noch 1 Stunde früher als die der ungemahlten Referenz. Der weitere Verlauf ist nicht verändert.

Nach 10 und 20 min Mahlung ist im Vergleich zur ungemahlten Referenz nur noch eine geringfügige Beschleunigung zu beobachten. Die Accelerationsperiode beginnt etwa 30 Minuten früher. Die Maxima der Wärmeraten sind wieder vermindert. Eine lange Mahldauer von 20 Minuten führt zusätzlich zu einem langsameren Abfall des Wärmefflusses während der Decelerationsperiode.

Nach etwa 24 Stunden erreicht der Wärmeffluss aller Binder das gleiche Niveau. Nach ca. 42 Stunden verläuft die Wärmefreisetzung gegen null, was auf eine Beendigung der Reaktion hindeutet.

Die Hydratationswärmeentwicklung des gemahlten und anschließend aktivierten Bindemittels aus „B-G-G“ ist in Abbildung 83 im Vergleich zum ausschließlich thermisch aktivierten Bindemittel „B-G-G 420“ dargestellt. Die Mahlung zeigt auch bei diesem

α -C₂SH-haltigen Vorprodukt denselben Effekt wie zuvor bei „S-F2-S“ beschrieben. Auch hier wird die Reaktionswärme durch die Mahlung deutlich erhöht (um ca. 47 %), die Wärmerate während der Accelerationsperiode zeigt einen deutlich steileren Anstieg und das Maximum ist auf mehr als das Doppelte gesteigert. Obwohl eine Erhöhung des x-C₂S-Anteils durch den Mahlprozess bestimmt wurde, ist auch bei dieser Probe keine zweite Hydratationsstufe im Wärmefluss beobachtet worden.

Die Mahlung der Probe „S-G2-G2“ vor der thermischen Aktivierung zeigt ebenfalls eine Erhöhung der Reaktionswärme (siehe Abbildung 83), die Steigerung fällt jedoch geringer aus als bei den anderen Proben.

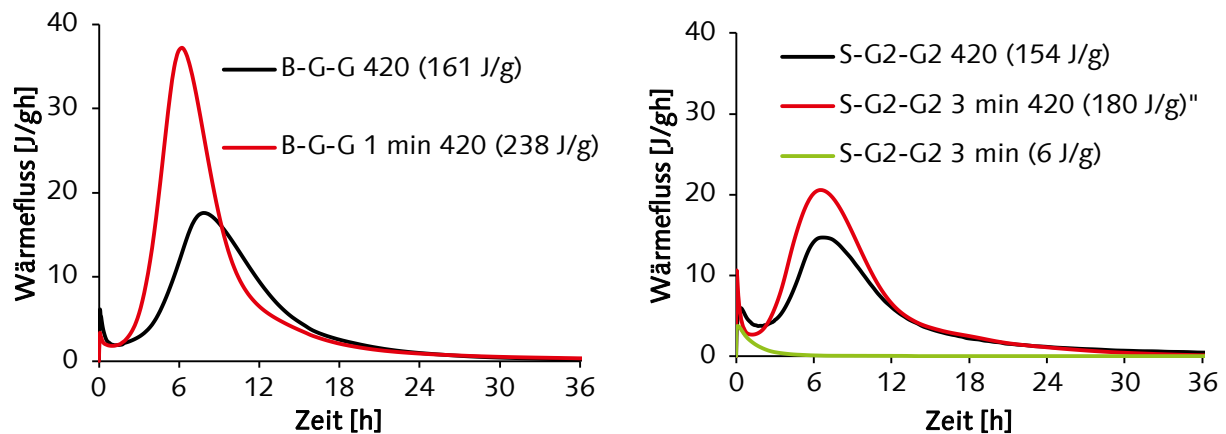


Abbildung 83: Einfluss der Mahlung vor der thermischen Aktivierung auf die Hydratationswärmeentwicklung der Proben „B-G-G“ (links) und „S-G2-G2“ (rechts) sowie Hydratationswärmeentwicklung infolge alleiniger Mahlung (ebenfalls rechts). Die kumulierte Hydratationswärme nach 3 d wird in Klammern angegeben. Verwendete w/b-Werte: „B-G-G 420“ = 1,85, „B-G-G 1 min 420“ = 0,55, „S-G2-G2 420“ = 1,8, „S-G2-G2 3 min“ = 0,5, „S-G2-G2 3 min 420“ = 0,5.

5.6.3 Zusammenfassung und Diskussion

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass durch die Mahlung vor der thermischen Aktivierung die Hydratationswärmeentwicklung um bis zu 47 % gesteigert werden kann (Probe „B-G-G“). Die Untersuchung von unterschiedlichen Mahldauern an „S-F2-S“ hat gezeigt, dass bereits kurze Mahldauern von einer Minute ausreichend sind. Längere Mahldauern führten nicht zur weiteren Verbesserung.

Weiterhin wurde gezeigt, dass die Mahlung die Reaktionskinetik während der ersten 24 Stunden beeinflusst. Es kommt zum früheren Start und steileren Anstieg der Accelerationsperiode. Außerdem wird die maximale Wärmerate deutlich erhöht. Der schnellste Reaktionsverlauf wurde bei Serie „S-F2-S“ durch zweiminütige Mahlung erreicht. Längere Mahldauern führten zu einer erneuten Verlangsamung. Eine Ursache für die Beschleunigung könnte die gesteigerten BET-Oberfläche sein. Nach einer Minute Mahlen ist die BET-Oberfläche auf etwa die doppelte Größe angestiegen (siehe Abbildung 49). Auflösung und Fällung würden somit begünstigt. Die Verlangsamung der Hydratationskinetik mit zunehmender Mahldauer lässt sich jedoch nicht mit der Oberfläche erklären, da diese nur geringfügig sinkt.

Die Ursache der unterschiedlichen Steigerungen der Hydratationswärmeentwicklung durch die Mahlung in der Scheibenschwingmühle („S-F2-S“ und „B-G-G“) und in der Planetenkugelmühle („S-G2-G2“) ist nicht aus den vorhandenen Daten bestimmbar. Möglicherweise liegt der Unterschied in den unterschiedlichen α -C₂SH-Eigenschaften

begründet. Die geringere Hydratationswärmeentwicklung des ausschließlich gemahlene Vorprodukts „S-G2-G2“ im Vergleich zum gemahlene Vorprodukt „S-F2-S“ (siehe Kapitel 4.3.11 deutet jedoch darauf hin, dass die Mahlbeanspruchung in der Scheibenschwingmühle intensiver war und dass die Unterschiede damit vorrangig auf den unterschiedlichen Mühlentypen basieren.

5.7 Einfluss eines Mahlprozesses nach der thermischen Aktivierung auf das Hydratationsverhalten

In Kapitel 4.3.10 wurde gezeigt, dass durch einen Mahlprozess nach der thermischen Aktivierung die Verarbeitbarkeit gegenüber einer ausschließlichen thermischen Aktivierung verbessert werden kann. Weiterhin wurde gezeigt, dass der α -C₂S Anteil mit zunehmender Mahlbeanspruchung in röntgenamorphes Material umgewandelt wird, wohingegen der γ -C₂S Anteil konstant bleibt.

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Mahlung nach der Aktivierung auf das Hydratationsverhalten untersucht.

5.7.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Die Untersuchung erfolgte mittels Wärmeflusskalorimetrie. Es wurde bei 420 °C aktiviertes und für 1, 2 und 5 Minuten gemahlenes α -C₂SH „S-F2-S“ verwendet. Die Beschreibung von Herstellung und Charakteristika findet sich in Kapitel 4.3.10.

5.7.2 Ergebnisse

Die Hydratationswärmeentwicklung von α -C₂SH „S-F2-S“, das nach der Aktivierung gemahlen wurde ist in Abbildung 84 angegeben.

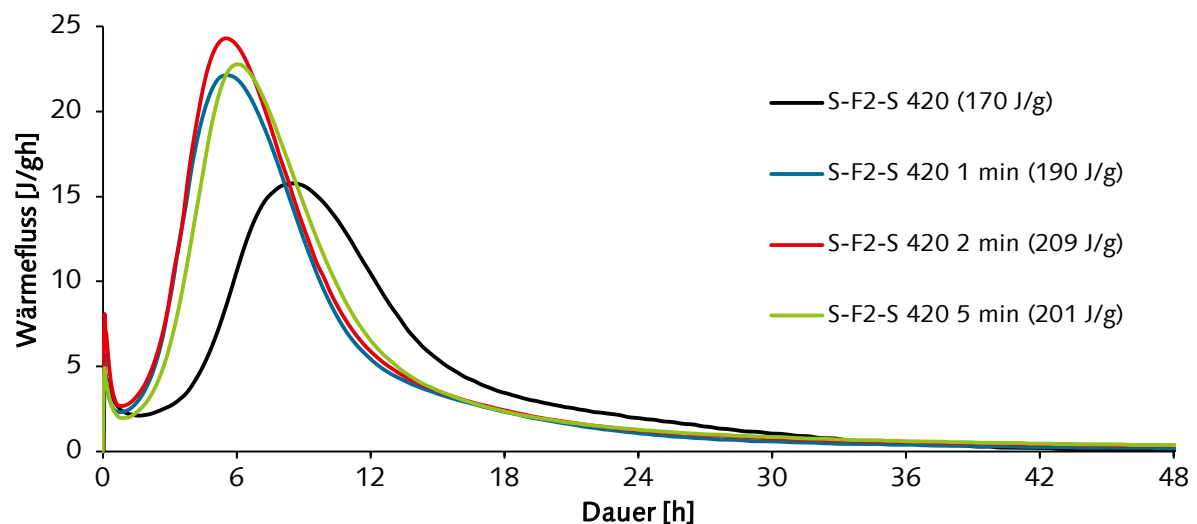


Abbildung 84: Einfluss unterschiedlicher Mahldauern nach der thermischen Aktivierung auf die Hydratationswärmeentwicklung von Bindemitteln die aus dem α -C₂SH-haltigen Vorprodukt „S-F2-S“ hergestellt wurden. Referenzprobe („S-F2-S 420“) W/Z = 1,4; übrige Proben W/Z = 0,55.

Auch die Mahlung nach der Aktivierung beeinflusst die Hydratationswärmeentwicklung. Alle getesteten Mahldauern (1–5 Minuten) führen zu einer Beschleunigung. Im Vergleich zur Referenz startet die Accelerationsperiode etwa 1,5 Stunden früher und der Anstieg der Wärmerate ist steiler. Außerdem ist das Maximum der Wärmerate erhöht und wird früher erreicht.

Die Gesamthydratationswärme nach drei Tagen ist bei allen gemahlten Bindern im Rahmen der Genauigkeit gleich. Gegenüber der Referenz wurde eine Steigerung der Gesamtwärme um etwa 14 % bestimmt. Die Erhöhung der Wärmefreisetzung durch die Mahlung des aktivierten Binders fällt damit deutlich geringer aus als die Steigerung infolge der Mahlung vor der Aktivierung (ca. 40 % siehe Kapitel 7).

5.7.3 Zusammenfassung und Diskussion

Eine Mahlung nach der thermischen Aktivierung verkürzt die Periode verminderter Reaktivität, vergrößert den Anstieg des Wärmeflusses während der Accelerationsperiode und erhöht den maximalen Wärmefluss. Die Gesamthydratationswärme innerhalb von drei Tagen wird um ca. 14 % erhöht.

Der Vergleich dieser Ergebnisse zu der Mahlung vor der Aktivierung (siehe Kapitel 7) zeigt, dass die Verkürzung der Periode verminderter Reaktivität und der steilere Anstieg während der Accelerationsperiode im ähnlichen Maße stattfinden (für Mahldauern von 1–5 Minuten). Daher wird geschlossen, dass diese Effekte und zum Teil auch das höhere Maximum, durch die Änderungen der Binder-Partikel Charakteristik begründet sind. Änderungen im strukturellen Aufbau des Bindemittels sind als Ursache hingegen unwahrscheinlich.

5.8 Interaktion mit typischen zementären Komponenten

Die vorangehenden Kapitel haben gezeigt, dass reine Niedertemperatur-C₂S-Binder ein außergewöhnlich schnelles Reaktionsvermögen besitzen.

Für einen praktischen Einsatz von NT-C₂S-Bindern muss die außergewöhnlich hohe Reaktivität auch in praxisnahen, sprich: „verunreinigten“ Systemen erhalten bleiben. In diesem Kapitel wird daher nach Hinweisen gesucht, ob das schnelle Hydratationsverhalten sich auch zeigt, wenn weitere Komponenten zugegeben werden, ob hochreaktives C₂S mit diesen Komponenten kompatibel ist und ob hochreaktive NT-C₂S-Binder in Kombination mit diesen Stoffen eingesetzt werden könnten. Als zusätzliche Komponenten werden solche Materialien ausgewählt, die in zementären Bindemitteln vorkommen bzw. deren Ionen in zementären Porenlösungen vorliegen können.

Weiterhin wird untersucht, ob NT-C₂S-Binder das Potenzial zur Anregung latent-hydraulischer Materialien haben. Die Herstellung von Kompositbindern beispielsweise mit Hüttensand würde zu weiteren Einsparungen an CO₂-Emissionen führen.

5.8.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Für die Erforschung der Interaktion von hochreaktivem C₂S und zementären Komponenten wurde der Binder „S-F1-S 420“ gewählt. Dieser Binder zeigte bei einer niedrigen Herstellungstemperatur von 420 °C die höchste Reaktivität und stellt somit den vermeintlich optimalen Niedertemperatur-C₂S-Binder dar. Die Herstellung und Charakteristika sind in Kapitel 4.3.5 beschrieben. Das Hydratationsverhalten wurde in Kapitel 5.1 betrachtet.

Der Einfluss der zementären Komponenten auf die Hydratationskinetik wurde mittels Wärmeflusskalorimetrie untersucht.

Als typische zementäre Komponenten wurden Portlandzement, die Portlandzementklinkerminerale C₃S und C₃A, nano-SiO₂, Ca(OH)₂, NaOH-Lösung, Bassanit sowie eine Mischung aus Bassanit und C₃A im molaren Verhältnis von drei zu eins untersucht. Das Verhältnis von Bassanit zu C₃A wurde so gewählt, dass sich stöchiometrisch Ettringit bilden könnte.

Zur Überprüfung der Aktivierung eines latent-hydraulischen Stoffs wurde ein Hüttensand ausgewählt. Des Weiteren wurde als weiteres typisches Klinkerersatzmaterial Kalksteinmehl untersucht.

Die getesteten Substitutionsmengen und die Eigenschaften der zugegebenen Komponenten sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Die chemischen Analysen von Portlandzement und Hüttensand finden sich im Anhang in Tabelle A 22. Die NaOH-Lösung wurde anstatt des Anmachwassers zugegeben.

Für die Untersuchung des Hydratationsverhaltens wurden Mischungen dieser Komponenten mit C₂S hergestellt. Die Homogenisierung erfolgte zunächst im Taumelmischer. Um mögliche Agglomerationen zu beseitigen, folgte anschließend eine leichte Behandlung im Handmörser. Die resultierenden Proben wurden mittels Wärmeflusskalorimetrie untersucht. Mithilfe dieser Ergebnisse wurden Bindemittelmischungen für die Untersuchung der Hydratationsprodukte mittels REM, TGA/DSC und XRD ausgewählt. Für diese Untersuchungen wurden zunächst Bindemittelpasten hergestellt. Der w/b-Wert entsprach dem, der für die Untersuchung der

Wärmeflusskalorimetrie verwendet worden war. Die Lagerung erfolgte für 7 Tage in luftdichten PE-Probenbehältern bei 25 °C.

Tabelle 12: Charakterisierung der untersuchten zementären Komponenten sowie Substitutionsanteile

| zugegebene Komponente | Substitutionsmenge [%] | Eigenschaften |
|--|------------------------|--|
| C ₃ S | 20 | 4970 cm ² /g (Blaine), triklin, CaO = 0,1 % |
| Ca(OH) ₂ | 20 | p. a., TGA/DSC: 13,5 % CaCO ₃ , 86,5 % Ca(OH) ₂ |
| nano-SiO ₂ | 10 | 200 m ² /g (BET), (Merck), hoch disperses, amorphes SiO ₂ |
| C ₃ A + Bassanit (molares Verhältnis 1:3) | 20 | |
| C ₃ A | 3 | XRD: 97 % C ₃ A (kubisch, ICSD 1841), 3 % Mayenit (C ₁₂ A ₇ ICSD 62040) |
| NaOH-Lösung | 0 | 0,1 und 0,5 mol/l Anmachwasser |
| Bassanit | 2 | XRD: 98 % Bassanit (ICSD 69060), 2 % Anhydrit (ICSD 15876) |
| CEM I 42.5 R | 5, 20, 80 | 4770 cm ² /g (Blaine), Klinkerminerale (Bogue): 47,2 % C ₃ S, 26,3 % C ₂ S, 8,3 % C ₃ A, 7 % C ₄ AF |
| Kalksteinmehl | 20 | 5380 cm ² /g (Blaine), d ₅₀ 7,88 µm |
| Hüttensand | 20, 80 | 5750 cm ² /g (Blaine) |

5.8.2 Ergebnisse

Die gemessene Hydratationswärmeentwicklung von Portlandzement (CEM I) und die von Mischungen aus Portlandzement und dem NT-C₂S-Binder „S-F1-S 420“ sind in Abbildung 85 dargestellt.

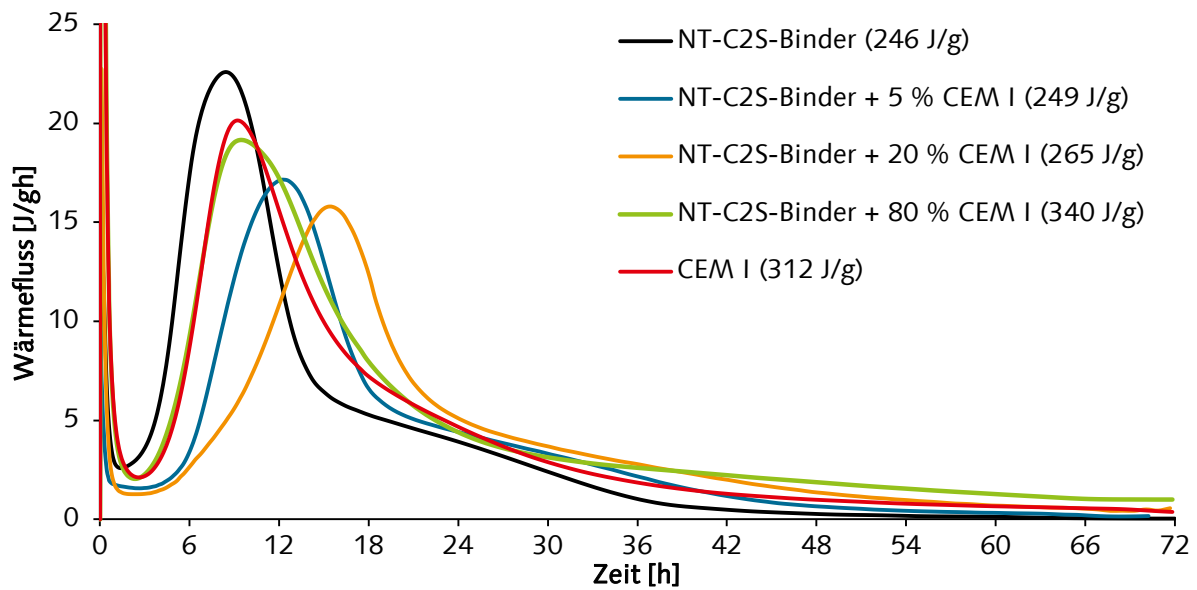


Abbildung 85: Hydratationswärmeentwicklung von NT-C₂S-Binder (w/b = 1,3), Portlandzement CEM I (w/b = 0,5) sowie Mischungen aus NT-C₂S-Binder + 5 % CEM I (w/b = 1,3), + 20 % CEM I (w/b = 1,3) und + 80 % CEM I (w/b = 0,6).

Der NT-C₂S-Binder reagiert schneller als der untersuchte Portlandzement. In Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis beeinflusst der Portlandzement die Reaktion des NT-C₂S-Binders. Die Zugabe von 5 und 20 % Portlandzement verzögern den Beginn der Accelerationsperiode um ca. vier Stunden. Die maximalen Wärmeraten fallen geringer aus, als die Superposition aus beiden Komponenten vermuten lässt. Weiterhin ist der Anstieg der Wärmerate, besonders im Falle von 20 % Portlandzementzugabe, vermindert. Dies deutet auf ein verändertes Wachstumsverhalten der C-S-H-Phasen hin.

Die Wärmeentwicklung bei der Hydratation der Mischung mit 80 % Portlandzement wird durch den Portlandzement dominiert. Der Wärmefluss in den ersten 12 Stunden entspricht nahezu dem von reinem Portlandzement. Der gegenüber Portlandzement erhöhte Wärmefluss zwischen 12 und 20 Stunden deutet auch in diesem Falle auf eine verzögerte Reaktion des NT-C₂S-Binders hin.

Tabelle 13: Vergleich der Summen der Hydratationswärmen der Komponenten mit der gemessenen Hydratationswärme der Mischungen

| NT-C ₂ S-Binder/CEM I [%/%] | Summe der Hydratationswärmen der Komponenten [J/g] | Gemessene Hydratationswärme der Mischung [J/g] |
|--|--|--|
| 100/0 | 246 | |
| 95/5 | 249 | 249 |
| 80/20 | 259 | 265 |
| 20/80 | 299 | 340 |
| 0/100 | 312 | |

Der Vergleich der Wärmemengen der jeweiligen Komponenten mit der gemessenen Wärmemenge der Mischungen ist in Tabelle 13 aufgelistet. Es zeigt sich, dass trotz der verzögernden Wirkung des Portlandzements auf die frühe Hydratation des NT-C₂S-Binders die Gesamtwärmemenge nicht vermindert ist. Die Zugabe von 80 % Portlandzement führt

sogar zur deutlichen Steigerung der gemessenen Wärmemenge. Da beim C_2S bereits von einem vollständigen Umsatz während der Messung ausgegangen wird, deutet dies auf eine Aktivierung des Portlandzements hin. Durch die unterschiedlichen w/b-Werte (reiner CEM I: w/b = 0,5, Mischung aus CEM I + 20 % NT- C_2S : w/b = 0,6) besteht jedoch ein zusätzlicher Einfluss in Form des höheren Wasserangebots, das ebenfalls eine aktivierende Wirkung haben könnte.

Zusammenfassend zeigt die Wärmeflusskalorimetrie in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis eine deutliche Interaktion zwischen dem NT- C_2S -Binder und Portlandzement. Die Reaktion des NT- C_2S -Binders wird verzögert, die Periode verminderter Reaktion dehnt sich aus, der Gesamthydratationsgrad nach drei Tagen wird jedoch nicht vermindert.

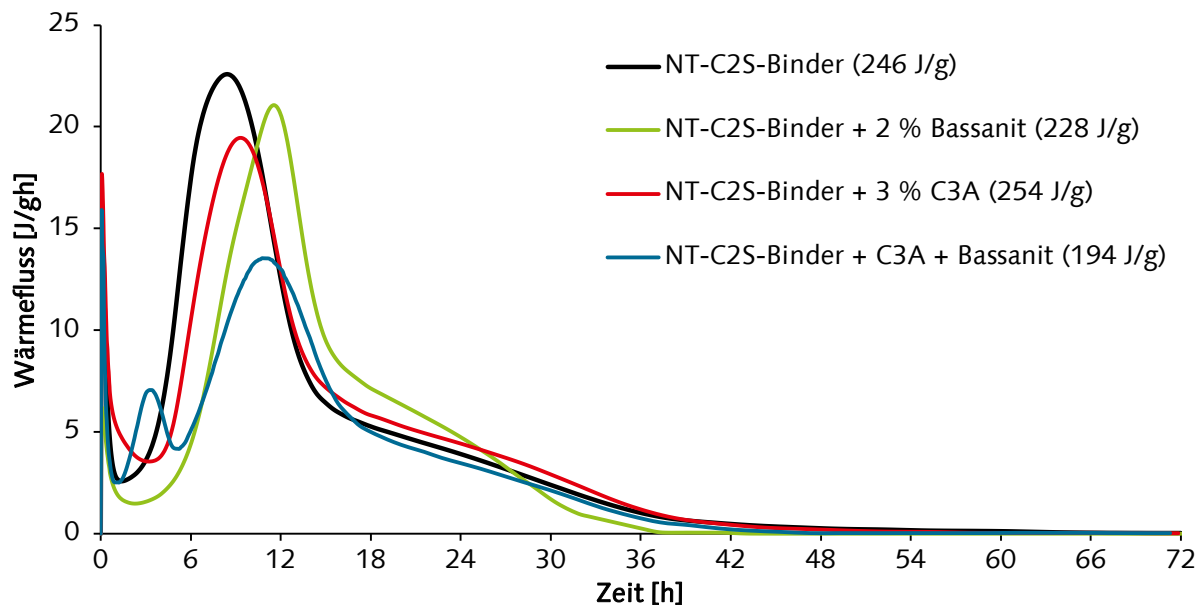


Abbildung 86: Hydratationswärmeentwicklung von NT- C_2S -Binder (w/b = 1,3) und Mischungen aus NT- C_2S -Binder mit 2 % Bassanit, 3 % C_3A sowie einer Mischung mit 20 % Bassanit und C_3A im molaren Verhältnis $SO_3:C_3A = 3$. Der w/b-Wert betrug jeweils 1,3.

Der Einfluss von C_3A , Bassanit sowie einer Mischung aus diesen beiden Materialien auf die Hydratationswärmeentwicklung ist in Abbildung 86 dargestellt.

Die Zugabe von Bassanit verzögert die Accelerationsperiode um etwa drei Stunden, ohne die Gesamtwärme nach drei Tagen (innerhalb der Messgenauigkeit) zu ändern. Eine ähnliche verzögernde Wirkung von Sulfat wurde bereits von Quennoz und Scrivener [167] für die C_3S -Hydratation berichtet [167]. Die Untersuchungen von Valentini et al. [222] konnten die verzögernde Wirkung jedoch nicht bestätigen.

Die Zugabe von C_3A zeigt nur einen geringen Einfluss auf das Hydratationsverhalten von C_2S .

Die Zugabe von C_3A in Kombination mit Bassanit hingegen verändert die Wärmeentwicklung deutlich. Nach etwa drei Stunden zeigt sich ein zusätzliches Maximum im Wärmefluss. Durch dieses lässt sich der Start der Accelerationsperiode der Hydratation des NT- C_2S -Binders nicht bestimmen. Das spätere Erreichen des mit dem röntgenamorphen Anteil assoziierten Maximums und der geminderte Anstieg des Wärmeflusses zuvor deuten aber auch auf eine Verlängerung der Periode verminderter Reaktivität hin.

Der Einfluss von C_3S , $Ca(OH)_2$ und SiO_2 auf die Hydratationswärmeentwicklung des NT- C_2S -Binders ist in Abbildung 87 dargestellt. Der Vergleich zu dem untersuchten reinen C_3S zeigt, dass der NT- C_2S -Binder wesentlich schneller reagiert. Weiterhin wird der Unterschied zwischen der dormanten Periode des C_3S und der Periode verminderter Reaktivität des NT- C_2S -Binders mit etwa 5-mal höheren Wärmeraten deutlich. Die Hydratationswärmeentwicklung der Mischung aus NT- C_2S -Binder und C_3S entspricht weitgehend der Überlagerung beider Teilreaktionen. Es scheint also keine Beeinflussung der Reaktion des NT- C_2S -Binders stattzufinden.

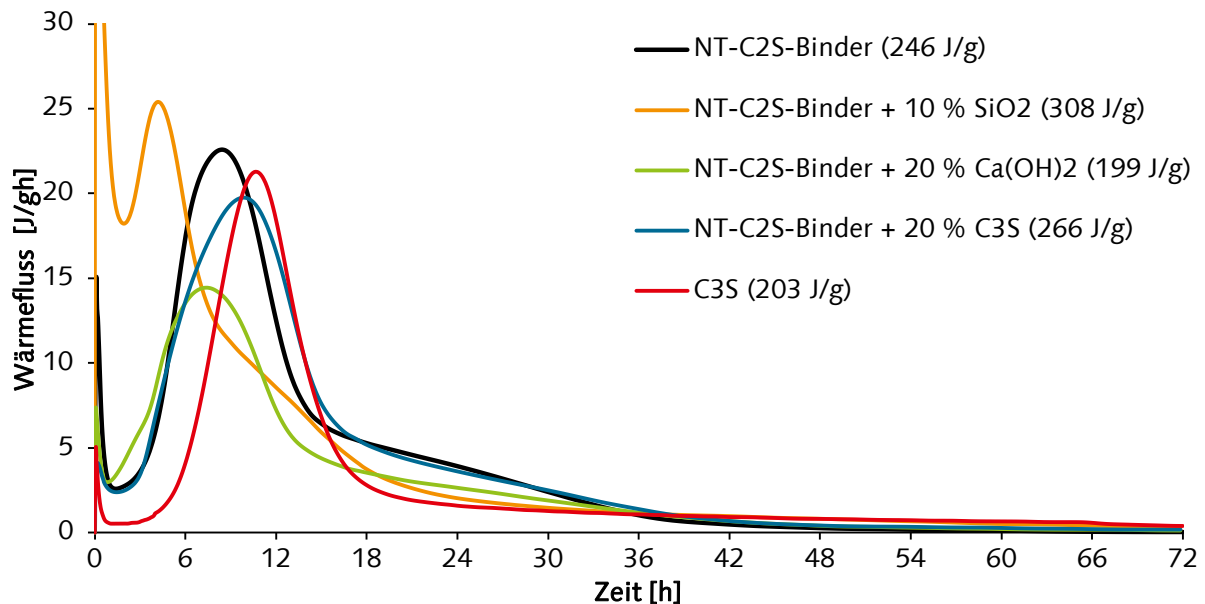


Abbildung 87: Hydratationswärmeentwicklung von NT- C_2S -Binder ($w/b = 1,3$), C_3S ($w/b = 0,5$) und Mischungen aus NT- C_2S -Binder mit nano- SiO_2 , C_3S sowie $Ca(OH)_2$ (w/b jeweils 1,3).

Das nano- SiO_2 führt zu einer äußerst großen Beschleunigung der Reaktion des NT- C_2S -Binders. Das erste Maximum (initiale Reaktion) ist sehr stark erhöht. Die Periode verminderter Reaktivität verschwindet. Die hohen Wärmeraten in den ersten Stunden deuten auf die Bildung größerer Mengen C-S-H bereits während dieses Zeitraums hin. Im Gegensatz zum reinen NT- C_2S -Binder ist die Reaktion nicht nach ca. 40 h beendet, sondern dehnt sich über mindestens drei Tage aus. Die Gesamtwärmeentwicklung ist erhöht.

Diese beschleunigende Wirkung von Silica ist für Portlandzement und C_3S bereits bekannt [134, 183, 185, 186]. Die Wirkung wird vor allem auf die Bildung von C-S-H-Keimen auf der Silica-Oberfläche zurückgeführt. Weiterhin begünstigt der Verbrauch an Ca^{+2} -Ionen aus der Lösung das weitere Auflösen des Binders.

Portlandit zeigt nur einen geringen Effekt auf den Hydratationsverlauf. Die Accelerationsperiode startet etwas früher und die Wärmeentwicklung dauert etwas länger an. Die Gesamtwärmeentwicklung entspricht der Erwartung, die sich aus der Verdünnung des NT- C_2S -Binders um 20 % ergibt.

Die Interaktion von NT- C_2S -Binder mit Hüttensand (HÜS) und Kalksteinmehl (KSM) ist in Abbildung 88 dargestellt. Kalksteinmehl dient als Füller und verändert die Hydratationskinetik nicht. Die gemessene Hydratationswärme nach drei Tagen entspricht der Verdünnung um 20 %. Der frühere Beginn der Decelerationsperiode bestätigt die These, dass die Decelerationsperiode von Niedertemperatur- C_2S durch den zunehmenden Verbrauch des Binders verursacht wird.

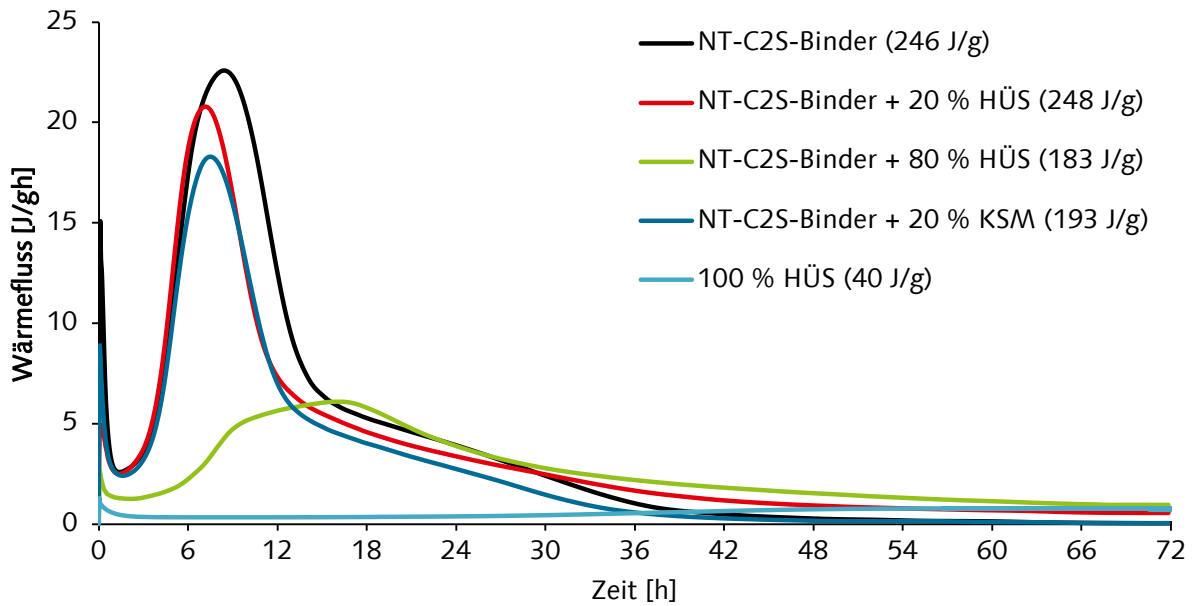


Abbildung 88: Hydratationswärmeentwicklung von NT-C₂S-Binder (w/b = 1,3), Hüttensand HÜS (w/b = 0,5) und Mischungen aus NT-C₂S-Binder + 20 % HÜS (w/b = 1,3), + 20 % Kalksteinmehl KSM (w/b = 1,3) und + 80 % HÜS (w/b = 0,8).

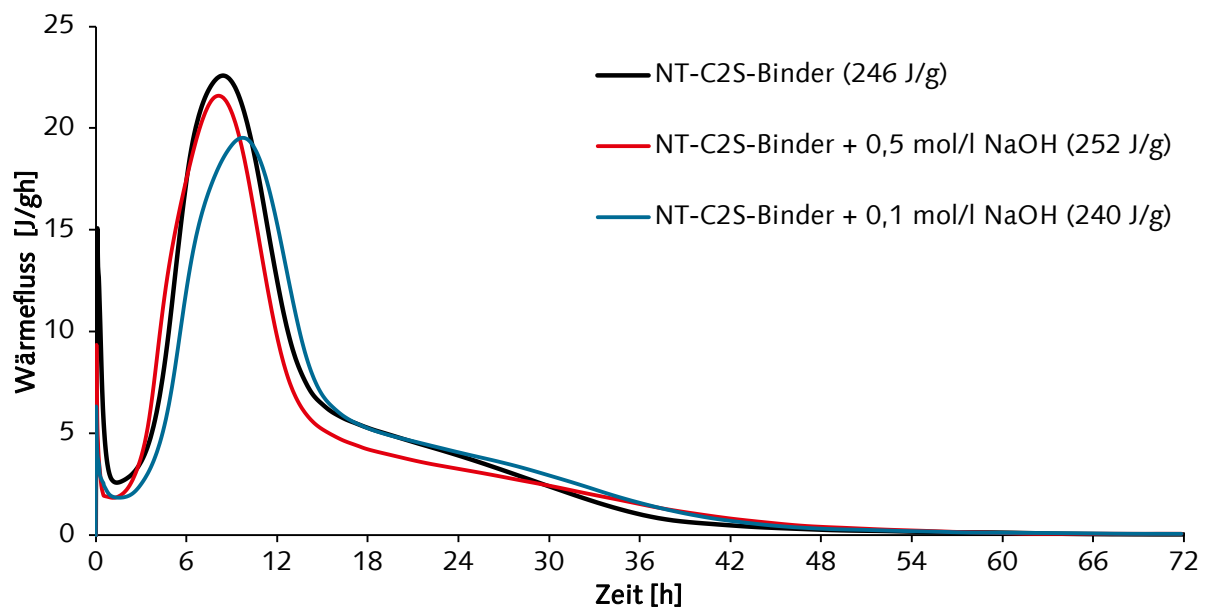
Hüttensand wird durch den NT-C₂S-Binder aktiviert. Reiner Hüttensand zeigt beim Anmischen mit Wasser nur eine sehr geringe Wärmeentwicklung. Die Mischung aus 80 % Hüttensand und 20 % NT-C₂S-Binder zeigt eine Wärmerfreisetzung, die weit über die Superposition der Hydratationswärmen beider Komponenten hinausgeht (siehe Tabelle 14). Der Beginn der Accelerationsperiode dieser Mischung ist jedoch um etwa drei Stunden verzögert.

Der Reaktionsverlauf der Mischung mit 20 % Hüttensand wird von der Reaktion des NT-C₂S-Binders dominiert. Die Wärmeraten sind im Vergleich zur Mischung mit (inertem) Kalksteinmehl erhöht. Das weist darauf hin, dass auch bei dieser Mischung eine Reaktion des Hüttensandes stattfindet. Die gemessene Gesamthydratationswärmemenge der Mischung zeigt ebenfalls eine deutliche Erhöhung gegenüber der Summe der Hydratationswärmen beider Komponenten. Da die Untersuchung des reinen NT-C₂S-Binders (siehe „S-F1-S 420“ in Kapitel 5.1) auf einen annähernd vollständigen Umsatz hindeutet, wird eine Steigerung der Hydratationswärmeentwicklung infolge einer gesteigerten Reaktion des NT-C₂S-Binders ausgeschlossen.

Tabelle 14: Vergleich der berechneten Summen der Hydratationswärmern der Komponenten mit der gemessenen Hydratationswärme der Mischungen aus NT-C₂S-Binder und Hüttensand

| NT-C ₂ S-Binder/ HÜS [%/%] | Summe der Hydratationswärmern der Komponenten [J/g] | Gemessene Hydratationswärme der Mischung [J/g] |
|---|---|--|
| 100/0 | | 246 |
| 20/80 | 81 | 183 |
| 80/20 | 205 | 248 |
| 100/0 | | 40 |

Die Zugabe von NaOH zeigt annähernd keinen Einfluss auf die Hydratationswärmeentwicklung des NT-C₂S-Binders (siehe Abbildung 89). Die Gesamtwärmeentwicklung ist im Rahmen der Messgenauigkeit unverändert.

Abbildung 89: Einfluss von NaOH-Lösung auf die Hydratationswärmeentwicklung von NT-C₂S-Binder (w/b = 1,3).

Für die weitere Untersuchung der Hydratationsprodukte wurde aus den zuvor getesteten Kombinationen eine Mischung je untersuchter Komponente ausgewählt (siehe Tabelle 15). Anhand der TGA/DSC-Analysen der 7 Tage hydratisierten Mischungen wurden der Gesamtmasseverlust sowie Portlandit- und Calcitgehalt bestimmt. Weiterhin wurde der qualitative Phasenbestand mittels XRD analysiert. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

Auf eine quantitative Auswertung der Röntgenergebnisse wurde verzichtet, da die C-S-H-Phasen in der Rietveld-Verfeinerung mit der verwendeten Software Autoquan nicht ausreichend gut angepasst werden konnten.

Diese Ergebnisse werden im Folgenden im Zusammenhang mit der Untersuchung der Hydratationsprodukte mittels REM-SE-Abbildungen diskutiert. Als Referenz dienen jeweils die Untersuchungsergebnisse des „reinen“ NT-C₂S-Binders „S-F1-S 420“, die bereits in Kapitel 5.1 vorgestellt wurden.

Tabelle 15: Zusammensetzung der 7 d hydratisierten Mischungen aus NT-C₂S-Binder und zementären Komponenten. Masseverlust, Portlandit- und Calcitgehalt aus TGA/DSC bestimmt. Phasenbestand aus XRD bestimmt.

| Probe | qualitativer Phasenbestand (XRD) | Masseverlust (TGA/DSC) [%] | Portlanditgehalt (TGA/DSC) [%] | Calcitgehalt (TGA/DSC) [%] |
|---|----------------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| NT-C ₂ S-Binder „S-F1-S 420“ | γ, α, p | 25,1 | 8,2 | 0 |
| + 20 % CEM I | γ, α, p, e, c | 29,9 | 13,3 | 2 |
| + 3 % C ₃ A | γ, α, p | 26,1 | 11,8 | 0 |
| + 2 % Bassanit | γ, α, p, | 26,7 | 5,6 | 0 |
| + 20 % (C ₃ A + Bassanit, molares Verhältnis 1:3) | γ, α, p, e, g, C ₃ A | 27,0 | 4,7 | 0 |
| + 10 % nano-SiO ₂ | α | 29,2 | 0 | 0 |
| + 20 % C ₃ S | γ, α, p | 32,6 | 11,3 | 0 |
| + 20 % Ca(OH) ₂ | γ, α, p, c | 25,0 | 18,9 | 5 |
| + 20 % HÜS | γ, α, p | 23,6 | 5,4 | 0 |
| + 0,1 mol/l Na(OH) | γ, α, p | 25,1 | 7,7 | 0 |

γ) γ-C₂S, α) α-C₂SH, p) Portlandit, c) Calcit, m) Monosulfat, e) Ettringit, g) Gips.

Die REM-SE-Aufnahmen der Hydratationsprodukte von NT-C₂S-Binder und 20 % Portlandzement sind in Abbildung 90 dargestellt. Die Morphologie der C-S-H-Phasen hat sich durch den zugegebenen Zement nicht nennenswert verändert. Die C-S-H-Phasen sind weiterhin nadelig, allerdings sind die einzelnen Nadeln weniger deutlich ausgeprägt (siehe Abbildung 90 im Vergleich zur Referenz Abbildung 67).

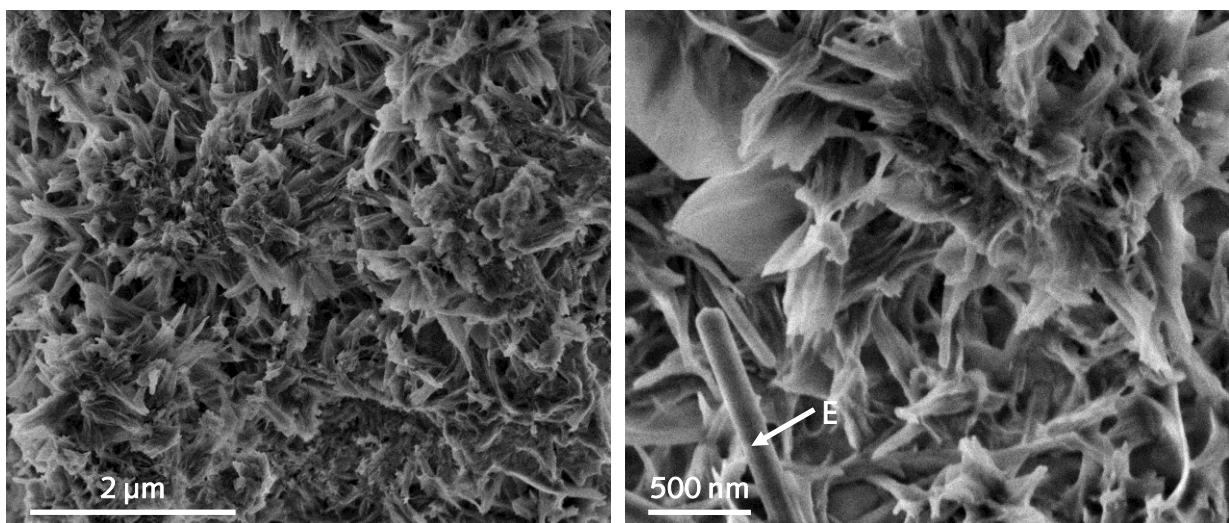


Abbildung 90: REM-SE-Aufnahme der der 7 d hydratisierten Mischung aus 20 % Portlandzement und NT-C₂S-Binder. C-S-H-Phasen mit vereinzeltm Ettringit (E) (NanoSEM, 2 kV, HV).

Die Zugabe von 3 % C₃A hat ebenfalls keinen Einfluss auf die C-S-H-Morphologie (siehe Abbildung 91). Zusätzlich wurden allerdings plattige Hydratationsprodukte des C₃A

identifiziert (Abbildung 91, rechts), die mittels Röntgenbeugung nicht nachweisbar waren (Tabelle 15). Die TGA/DSC-Analyse zeigt eine erhöhte Menge Portlandit an (Tabelle 15). Die Massebilanz von Produkten und Edukten deutet eine geringfügige Steigerung des Ca/Si-Verhältnisses der C-S-H-Phasen an.

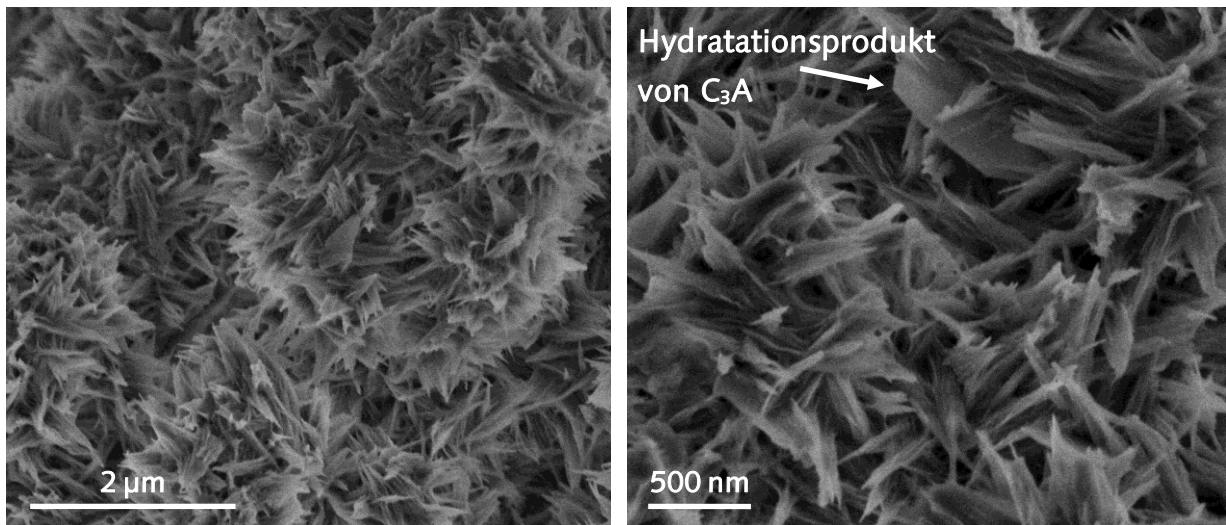


Abbildung 91: REM-SE-Aufnahme der 7 d hydratisierten Mischung aus NT-C₂S-Binder und 3 % C₃A. Unveränderte C-S-H-Phasen-Morphologie, rechts: Hydratationsprodukt von C₃A (NanoSEM, 2 kV, HV).

Die Hydratationsprodukte von NT-C₂S-Binder und 2 % Bassanit unterscheiden sich nur geringfügig von reinem C₂S-Binder. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen (siehe Abbildung 92) zeigen auch hier keine Veränderung der Morphologie der C-S-H-Phasen. Der geringere Portlanditgehalt (Tabelle 15) deutet auf ein leicht gesteigertes Ca/Si-Verhältnis hin.

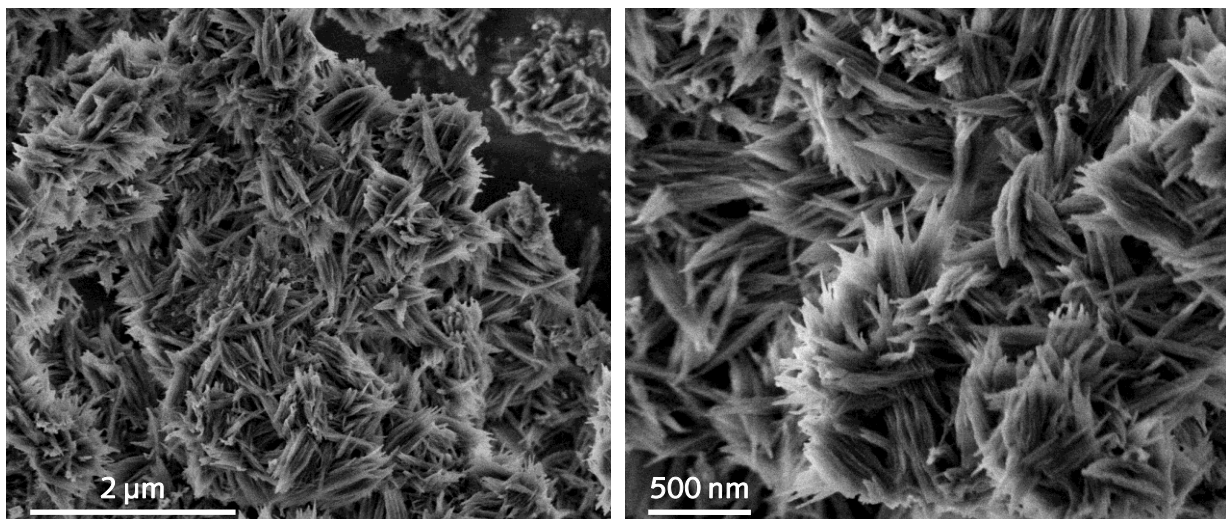


Abbildung 92: REM-SE-Aufnahme der 7 d hydratisierten Mischung aus NT-C₂S-Binder und 2 % Bassanit. Unveränderte C-S-H-Phasen-Morphologie (NanoSEM, 2 kV, HV).

Durch die Zugabe von Bassanit (CaSO₄·0,5 H₂O) und C₃A im molaren Verhältnis von drei zu eins ist stöchiometrisch der vollständige Umsatz dieser Minerale zu Ettringit möglich. REM- und XRD-Analysen zeigen jedoch einen nur teilweisen Umsatz. Das gebildete Ettringit ist prismatisch und relativ klein (Durchmesser von unter 100 nm und Längen von ca. 500 nm). Weiterhin bildet sich Gips, der teilweise als sehr großer Kristall auftritt (Abbildung 93 links).

Die Morphologie der C-S-H-Phasen ist unverändert (Abbildung 93, rechts). Der Nachweis von Gips ist ein Hinweis darauf, dass die Ursache des zusätzlichen Maximums im Wärmefluss (siehe Abbildung 86 nach etwa drei Stunden), durch die exotherme Reaktion von Bassanit zu Gips verursacht wird.

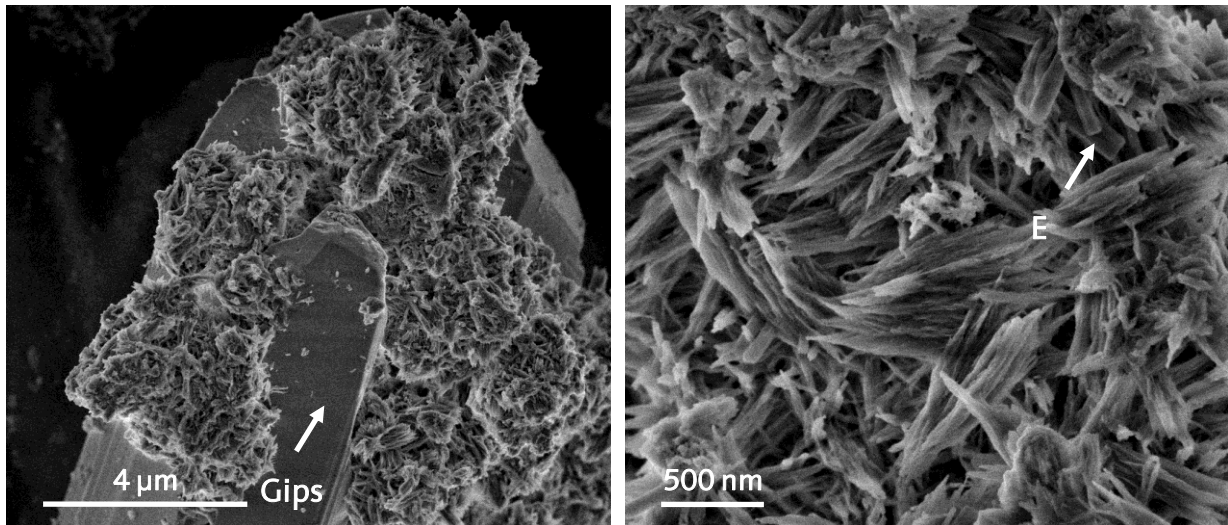


Abbildung 93: REM-SE-Aufnahme der 7 d hydratisierten Mischung aus NT-C₂S-Binder und 20 % (Bassanit + C₃A). links großer Gipskristall mit C-S-H-Phasen durchsetzt. Rechts nadelige C-S-H-Phasen. Dazwischen kleine Ettringitkristalle (E) (NanoSEM, 2 kV, HV).

Die Zugabe von nano-SiO₂ hat große Auswirkungen auf die Hydratationsprodukte. Nach 7 Tagen ist Portlandit durch die puzzolanische Reaktion von nano-SiO₂ verbraucht (Tabelle 15). Die Massebilanz von Edukten und Produkten deutet an, dass das molare Ca/Si-Verhältnis der C-S-H-Phasen verringert ist. Der gesteigerte Glühverlust deutet auf eine gesteigerte Menge C-S-H hin. Die Röntgenbeugung zeigt, dass auch γ -C₂S reagiert hat (Tabelle 15). Die C-S-H-Morphologie hat sich von nadelig zu folienartig verändert. Die Hydratmatrix erscheint etwas dichter.

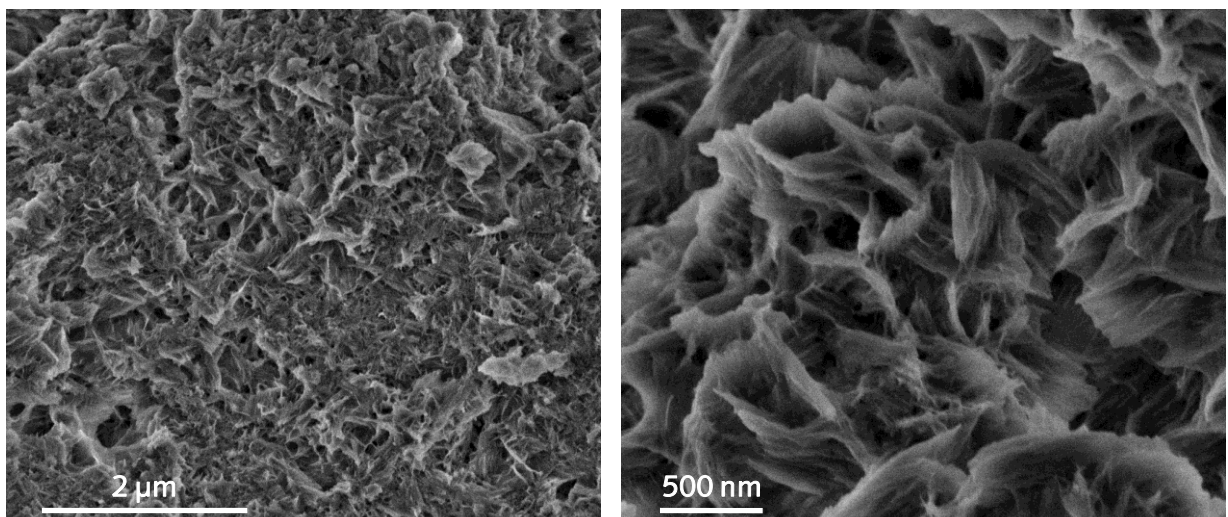


Abbildung 94: REM-SE-Aufnahme der 7 d hydratisierten Mischung aus NT-C₂S-Binder und 10 % nano-SiO₂. Links: Dichte C-S-H-Matrix. Rechts: Folienartige C-S-H-Phasen-Morphologie (NanoSEM, 2 kV, HV).

Die Zugabe von 20 % C₃S zeigt keinen Einfluss auf die C-S-H-Morphologie (Abbildung 95).

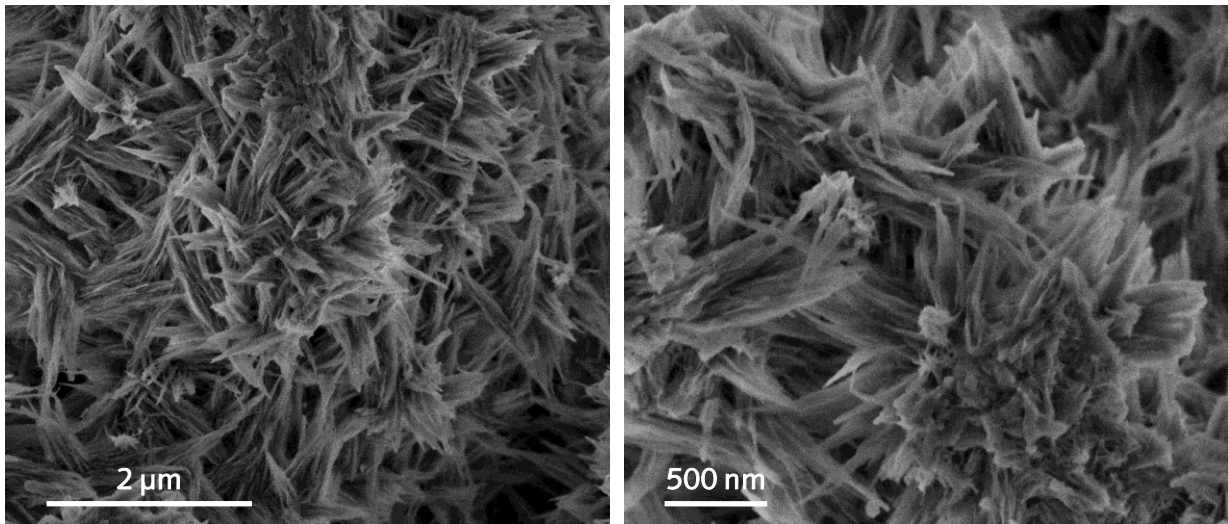


Abbildung 95: REM-SE-Aufnahme der 7 d hydratisierten Mischung aus NT-C₂S-Binder und 20 % C₃S. Unveränderte C-S-H-Phasen-Morphologie (NanoSEM, 2 kV, HV).

Die Zugabe von 20 % Portlandit führt zu einer etwas veränderten Anordnung der C-S-H-Nadeln (Abbildung 96). Anstatt der Bündel aus vielen parallelen C-S-H-„Fasern“, die häufig bei reinem C₂S beobachtet wurden, wachsen die Nadeln vorzugsweise einzeln, ohne erkennbare parallele Orientierung. Abbildung 96 links zeigt, dass das C-S-H-Wachstum teilweise auch auf der Portlanditoberfläche stattfindet.

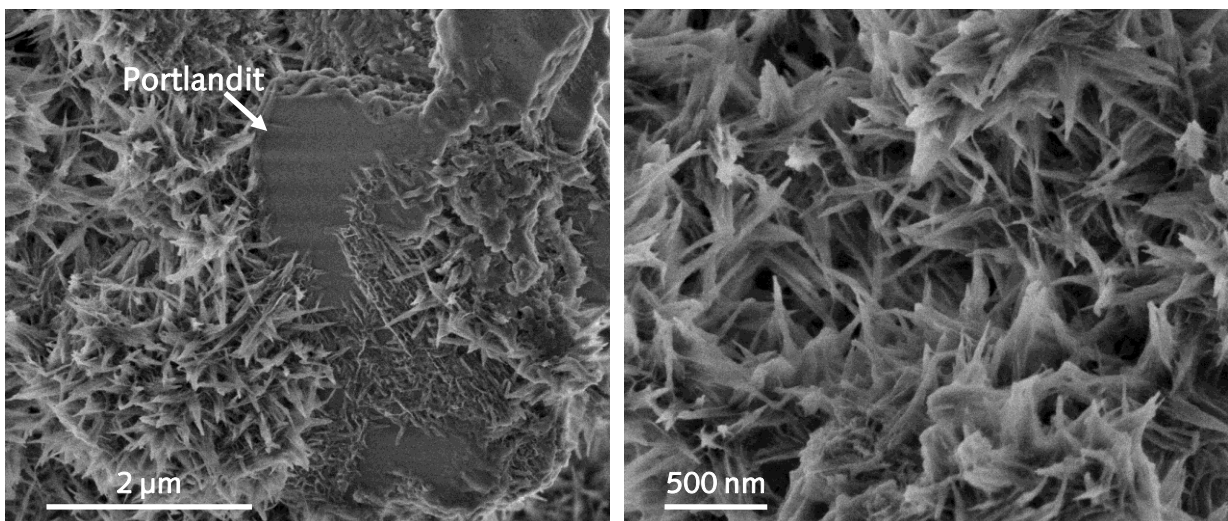


Abbildung 96: REM-SE-Aufnahme der 7 d hydratisierten Mischung aus NT-C₂S-Binder und 20 % Ca(OH)₂. Links: Portlanditkristall, partiell mit C-S-H-Phasen bewachsen; nadelige C-S-H-Phasen-Morphologie (NanoSEM, 2 kV, HV)

Die Untersuchung der Hydratationsprodukte der Mischung aus NT-C₂S-Binder und 20 % Hüttensand zeigt, dass die C-S-H-Morphologie immer noch sehr ähnlich der im reinen NT-C₂S-Binder ist (Abbildung 97). Tendenziell erscheinen die einzelnen C-S-H-Nadeln etwas dünner. Der Portlanditgehalt ist leicht vermindert, was auf einen Verbrauch durch die Hüttensandreaktion hindeutet. Mittels REM (Abbildung 97) werden zusätzlich auch plattige Hydratationsprodukte des Hüttensandes beobachtet.

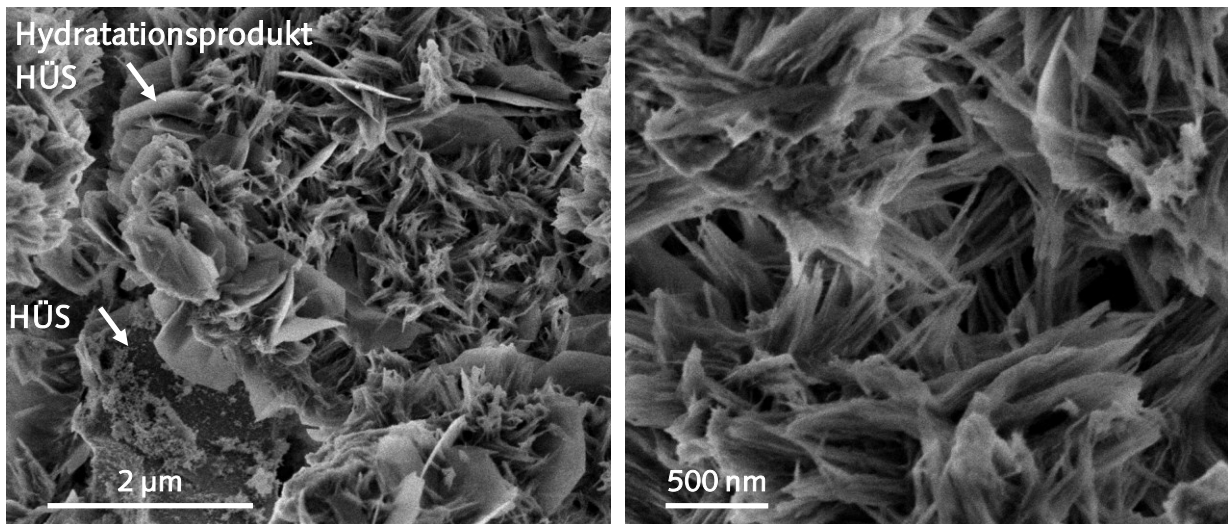


Abbildung 97: REM-SE Abbildung der 7 d hydratisierten Mischung aus NT-C₂S-Binder und 20 % HÜS. Links Hüttensandpartikel, plattige Hydratationsprodukte des Hüttensandes, nadelig-faserige C-S-H-Morphologie (NanoSEM, 2 kV, HV).

Die TGA/DSC- und XRD-Ergebnisse zeigten keinen Einfluss von 0,1 mol/l NaOH auf die Hydratationsprodukte des NT-C₂S-Binders. Die Morphologie der C-S-H-Phasen (Abbildung 98) ist unverändert.

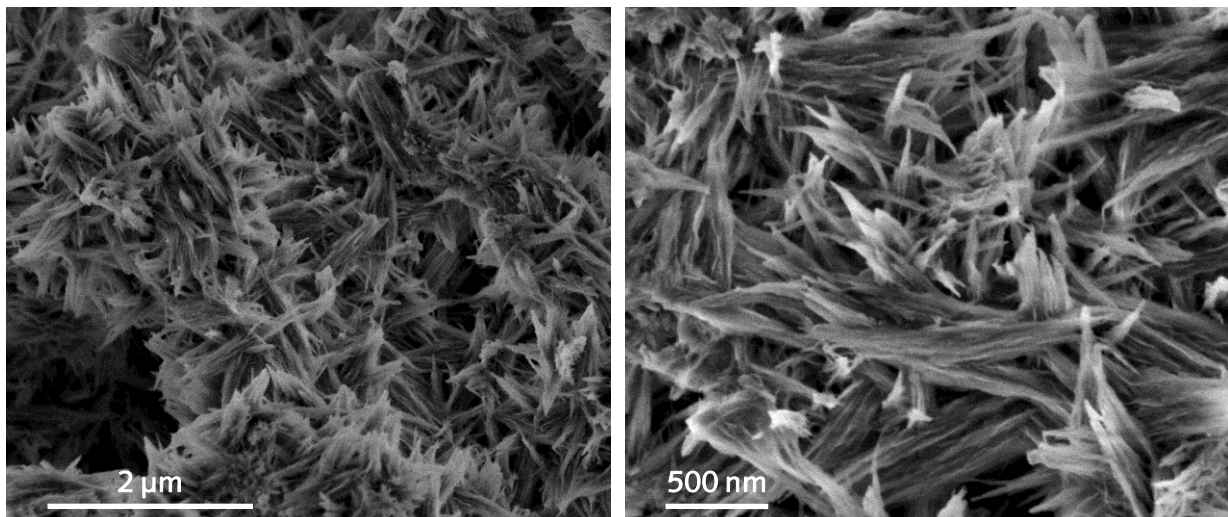


Abbildung 98: REM-SE-Aufnahme der 7 d hydratisierten Mischung aus NT-C₂S-Binder und 0,1 molarer NaOH-Lösung. Unveränderte C-S-H-Phasen-Morphologie (NanoSEM, 2 kV, HV).

5.8.3 Zusammenfassung und Diskussion

Aus den Versuchsergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass hochreaktives Niedertemperatur-C₂S eine gute Komptabilität mit den getesteten zementären Materialien (Portlandzement, C₃S, C₃A, Ca(OH)₂, Bassanit, nano-SiO₂ und NaOH) aufweist. Die Untersuchung der Hydratationskinetik ergab, dass Portlandzement, Bassanit sowie Hüttensand (Substitutionsmenge 80 %) zum verspäteten Beginn der Accelerationsperiode führen. Dieser Effekt könnte zur Steuerung der frühen Hydratationsentwicklung eingesetzt werden. Damit besteht die Möglichkeit, eine längere Verarbeitbarkeit des Bindemittels bzw. daraus hergestellter Mörtel oder Betone zu erreichen.

Die Ursache dieser Verzögerung ist nicht bekannt. Die Gemeinsamkeit der verzögernden Komponenten ist, dass sie Sulfat- und Calciumionen an die Porenlösung liefern. Da die

Zugabe von C_3S und $Ca(OH)_2$ zu keiner Verzögerung geführt hat, ist zu vermuten, dass die Ursache in den Sulfationen liegt. Möglicherweise adsorbiert Sulfat auf der C-S-H-Oberfläche und verlangsamt dadurch das Wachstum. Beim Hüttensand tritt die verzögernde Wirkung im Unterschied zu Portlandzement und Bassanit erst bei einer sehr hohen Substitutionsmenge auf. Dies könnte an der geringen Schwefelkonzentration des Hüttensandes (siehe Anhang, Tabelle A 22) und dem größtenteils reduzierten Oxidationszustand [149] liegen.

Nano- SiO_2 beschleunigt in der verwendeten Dosierung die Hydratation des C_2S -Binders sehr stark, sodass eine normale Verarbeitung im Bauwesen ohne weitere Maßnahmen nicht möglich wäre. Diese Kombination bietet aber ein großes Potenzial für spezielle Anwendungen, bei denen eine sehr schnelle Festigkeitsentwicklung erforderlich ist. Es wird vermutet, dass die beschleunigende Wirkung auf einer Kombination aus verbesserter heterogener Keimbildung und puzzolanischer Reaktion beruht.

Mit Ausnahme von nano- SiO_2 bewirken die getesteten Materialien keine deutliche Änderung der C-S-H-Morphologie. Nano- SiO_2 führt zu folienartigen C-S-H-Phasen, dem Verbrauch von Portlandit und der Aktivierung des γ - C_2S .

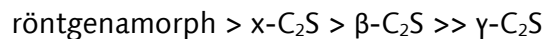
Die Untersuchungen haben weiterhin gezeigt, dass der Niedertemperatur- C_2S -Binder geeignet ist, um Hüttensand zu aktivieren. Die starke Wärmefreisetzung in den ersten drei Tagen weist darauf hin, dass ein Teil des Hüttensandes bereits innerhalb dieses Zeitraumes reagiert. Die Hydratationsprodukte des Hüttensandes wurden mittels REM identifiziert. Es sollte daher möglich sein, Kompositbinder aus NT- C_2S und Hüttensand herzustellen und dadurch eine zusätzliche Senkung der CO_2 -Emissionen zu erreichen.

5.9 Zusammenfassung und Diskussion der Untersuchungsergebnisse zur Reaktivität von Dicalciumsilicat-Bindern

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass C_2S -Binder, die durch thermische Entwässerung von α - C_2SH hergestellt wurden, eine hohe hydraulische Aktivität besitzen. Besonders hohe Reaktivitäten wurden bei Bindemitteln beobachtet, deren Aktivierungstemperatur zwischen 420 und 500 °C lag. Diese Bindemittel werden als Niedertemperatur- C_2S -Binder (NT- C_2S) bezeichnet. Brenntemperaturen von 600–800 °C führen zu Hochtemperatur- C_2S -Bindern (HT- C_2S), die deutlich langsamer reagieren. Brenntemperaturen von 1000 °C führen zu „totgebrannten“ Bindern, die in den ersten Tagen keine hydraulische Aktivität zeigen.

Die Kombination der Ergebnisse von In-situ-XRD und Wärmeflusskalorimetrie (Untersuchung an Bindemittel „S-F1-S 420“) zeigt, dass die Hydratation der NT- C_2S -Binder in mehreren Stufen abläuft. Während der ersten Hydratationsstufe reagiert vorrangig der röntgenamorphe Anteil. Die Hydratation beginnt, ohne dass sich (wie bei C_3S) eine dormante Phase ausbildet. Stattdessen zeigt sich eine Periode verminderter Reaktivität, während der sich mittels REM bereits die Bildung von C-S-H nachweisen lässt. Die Accelerationsperiode beginnt bereits nach drei Stunden. Innerhalb dieser steigen die Wärmeraten sehr steil an. Das hohe Maximum von 23 J/gh deutet auf eine außergewöhnlich schnelle Reaktionsgeschwindigkeit des röntgenamorphen Anteils hin. Die anschließende zweite Hydratationsstufe ist vorrangig mit der Reaktion des x - C_2S assoziiert. Die Hydratationswärmeentwicklung ist hier deutlich geringer. Bei einigen Bindemitteln (z. B. „S-F-G 475“, „S-F-G 500“) bildet sich während der Reaktion des x - C_2S ein deutliches zugehöriges Maximum im Wärmefluss aus. An einem Binder, der auch β - C_2S enthielt („S-F1-S 420-500“), wurde zudem gezeigt, dass die β - C_2S -Hydratation vorrangig nach der

Reaktion des $x\text{-C}_2\text{S}$ stattfindet. Daraus ergibt sich, dass die Reaktivität der Binderbestandteile in der Reihenfolge



abnimmt und die Reaktionen im Wesentlichen nacheinander erfolgen. Erst wenn der Gehalt der schneller reagierenden Phase dem vollständigen Umsatz zustrebt, beginnt die Reaktion der „langsameren“ Phase.

Innerhalb von drei Tagen findet ein sehr hoher Umsatz der NT- C_2S -Bindemittel statt. Die Hydratationswärmeentwicklung dieser Binder erreicht innerhalb von drei Tagen die „Nulllinie“, was auf einen vollständigen Umsatz der reaktiven Binderbestandteile hindeutet. Durch In-situ-XRD-Messungen wurde der annähernd vollständige Abbau von $x\text{-C}_2\text{S}$ gezeigt (siehe Kapitel 5.2, Binder „S-F1-S 420“, Abbildung 66). Durch (Ex-situ-) XRD konnte sogar ein vollständiger Verbrauch von $x\text{-C}_2\text{S}$ nach 3 d nachgewiesen werden (siehe Kapitel 5.3, Binder „S-F-G 420“). Der $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ -Anteil verhält sich innerhalb der ersten Tage der Hydratation inert. Der Umsatzgrad des röntgenamorphen Anteils ließ sich mithilfe der verwendeten Methoden nicht direkt nachweisen.

Die höchste Reaktivität zeigen jene NT- C_2S -Binder, die auf Basis von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ „S-F1-S“ hergestellt wurden. Bei Aktivierungstemperaturen von 420–500 °C liegen die Hydratationswärmen zwischen 213 und 267 J/g (siehe Abbildung 78). Unter der Annahme, dass $x\text{-C}_2\text{S}$ und der röntgenamorphe Anteil vollständig hydratisieren, werden Hydratationsgrade von über 80 % innerhalb von 3 Tagen erreicht. Im Vergleich dazu liegt der Hydratationsgrad von Portlandzement bei etwa 50 % nach einem Tag und ca. 80 % nach 28 Tagen [181].

Trotz der hohen Hydratationsgrade, die in den ersten Tagen erreicht werden, ließen sich fast alle hergestellten Bindemittel als LH-Zemente einstufen (nach DIN EN 197-1, $\leq 270 \text{ J/g}$).

Zur Abschätzung der spezifischen Hydratationswärme des reaktiven Anteils von NT- C_2S -Bindern wurde in Abbildung 99 die Hydratationswärmeentwicklung in Abhängigkeit vom Phasengehalt an $x\text{-C}_2\text{S}$ und röntgenamorphen Bestandteilen angegeben. Dazu wurden die Untersuchungsergebnisse der Binderserie „S-F1-S“, die bei Temperaturen von 375–475 °C hergestellt wurde (siehe Kapitel 4.3.5), verwendet. Der bei 500 °C hergestellte Binder ist von der Betrachtung ausgeschlossen, da die Hydratationswärmeentwicklung innerhalb des Untersuchungszeitraums nicht abgeschlossen war. Unter der Annahme, dass $x\text{-C}_2\text{S}$ und der röntgenamorphe Anteil vollständig reagieren, lässt sich die Hydratationsenthalpie des reaktiven Anteils von NT- C_2S -Bindern zu

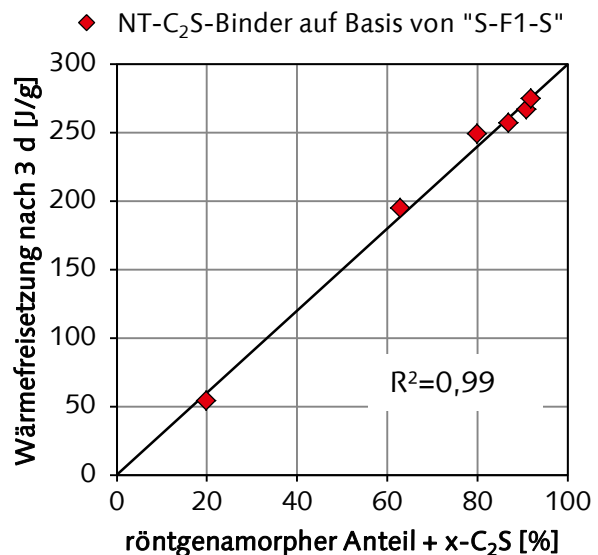


Abbildung 99: Hydratationswärmeentwicklung von NT- C_2S -Bindern auf Basis von „S-F1-S“ in Abhängigkeit vom röntgenamorphen Anteil und $x\text{-C}_2\text{S}$.

ca. 300 J/g abschätzen. Dies entspricht etwa der Schätzung von $293 \pm \frac{34}{12}$ J/g aus Kapitel 5.2.3. Die spezifische Hydratationswärme von NT-C₂S-Bindern scheint daher gegenüber der von reinem β-C₂S (261 J/g) um ca. 15 % erhöht zu sein.

Hydratationsprodukte der NT-C₂S-Binder sind nadeliges bzw. faseriges C-S-H und Portlandit. Für den Binder „S-F1-S 420“ wurde durch eine TGA/DSC -Messung gezeigt, dass der Portlanditgehalt nach 7 Tagen ca. 8 % beträgt. REM-Untersuchungen am Anschliff zeigten, dass das Portlandit relativ klein ist (1–8 μm) und sich in der Matrix verteilt. Aus der Massebilanz wurde folgende Reaktionsgleichung aufgestellt:



Die Genauigkeit des berechneten molaren Ca/Si-Verhältnisses der C-S-H-Phasen ergibt sich aus den angenommenen Genauigkeiten für Umsatzgrad, Portlanditgehalt und gebundener Wassermenge (siehe Kapitel 5.2.3) zu $\pm 0,1$. EDX-Messungen bestätigen die Größenordnung ($1,7 \pm 0,16$).

Durch In-situ-XRD und Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde gezeigt, dass die Fällung von Portlandit nach dem Einsetzen der Accelerationsperiode stattfindet. Die Abschätzung des Umsatzgrades des Binders zum Zeitpunkt der Portlanditfällung deutet an, dass zunächst C-S-H-Phasen mit einem Ca/Si-Verhältnis von über 1,7 gebildet werden. Es ist zu vermuten, dass das Ca/Si-Verhältnis mit fortschreitender Hydratation sinkt, sodass nach 7 Tagen im Mittel ein Wert von etwa 1,7 erreicht wird.

In diesem Kapitel konnte weiterhin gezeigt werden, dass die Reaktivität der Binder von den Herstellungsparametern Brenntemperatur, Wasserdampfpartialdruck und Mahlung abhängig ist.

Für eine vollständige Aktivierung ist unter den getesteten Brennbedingungen eine Temperatur von ca. 420 °C notwendig.

Durch Brennen zwischen 420 und 500 °C (Niedertemperatur-C₂S-Binder) wurden maximale Hydratationswärmeentwicklungen innerhalb von drei Tagen beobachtet. Das x-C₂S zeigt innerhalb dieser Zeit einen hohen bis vollständigen Umsatz.

Steigende Brenntemperaturen (600–800 °C) senken die Reaktivität. Die maximalen Hydratationswärmeraten werden verringert und die Reaktion dauert über drei Tage hinaus an. Dieses Verhalten liegt zum einen an mit steigender Brenntemperatur sinkenden röntgenamorphen Gehalten, zum anderen an der Verlangsamung der phasenspezifischen Reaktionsgeschwindigkeit von x-C₂S und β-C₂S. Besonders stark wirkt sich die Brenntemperatur auf die phasenspezifische Reaktivität des β-C₂S aus. So wurde durch In-situ-XRD für β-C₂S, das in einem bei 500 °C hergestellten Binder („S-F1-S 420-500“) enthalten war, ein sehr hoher Umsatz innerhalb von drei Tagen festgestellt. Nach Brennen bei 1000 °C zeigte ein anderer Binder („S-F1-S 1000“) mit 98 % β-C₂S nahezu keine Hydratationswärmeentwicklung und damit keine hydraulische Aktivität in diesem Zeitraum.

Die Reaktivität des röntgenamorphen Anteils scheint in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen zu variieren. Die höchste hydraulische Aktivität wurde bei jenen Bindemitteln beobachtet, die aus α-C₂SH „S-F1-S“ hergestellt wurden.

Der Wasserdampfpartialdruck während der thermischen Aktivierung hat einen starken Einfluss auf die Reaktivität. Die Wärmeflusskalorimetrie zeigt, dass durch einen erhöhten Wasserdampfpartialdruck die Hydratationswärmeentwicklung deutlich vermindert wird. Das starke Maximum der Hydratationswärmeentwicklung innerhalb der ersten 12 Stunden,

das mit der Reaktion des röntgenamorphen Anteils assoziiert ist, verschwindet fast vollständig.

Das inerte Verhalten des röntgenamorphen Anteils, welcher unter hohem Wasserdampfdruck hergestellt wurde, wird nochmals verdeutlicht, wenn man die Hydratationswärme über die Summe von $x\text{-C}_2\text{S}$ und röntgenamorphem Anteil aufträgt (siehe rote gefüllte Dreiecke in Abbildung 100). Es zeigt sich, dass die Hydratationswärme nach 3 Tagen deutlich geringer ausfällt, als aufgrund des zuvor in Abbildung 99 aufgestellten Zusammenhangs zu erwarten wäre. Wird nur der $x\text{-C}_2\text{S}$ -Anteil als reaktive Phase in das Diagramm eingetragen (siehe weiß gefüllte Dreiecke in Abbildung 100), entspricht die gemessene Wärmemenge den Erwartungen.

Weitere Einflüsse des Herstellungsprozesses auf die Reaktivität des röntgenamorphen Anteils sind weniger stark ausgeprägt. Die Gegenüberstellung der Hydratationswärmen aller untersuchten NT-C₂S-Binder mit dem „reaktiven Anteil“

bestehend aus $x\text{-C}_2\text{S}$ und röntgenamorphem Anteil ist in Abbildung 100 nachzuvollziehen. Im Vergleich zu jenen Bindern, die auf Basis von „S-F1-S“ hergestellt wurden, fällt die Hydratationswärme fast aller anderen Binder geringer aus (siehe grüne Dreiecke in Abbildung 100). Unter der Annahme, dass $x\text{-C}_2\text{S}$ jeweils vollständig umgesetzt wurde, weist dies auf geringere Umsatzgrade des röntgenamorphen Anteils hin. Die Ursache für die vermutlich unterschiedlichen Umsatzgrade der röntgenamorphen Anteile scheint in den Eigenschaften des verwendeten $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ zu liegen.

Mahlprozesse stellen eine weitere Einflussgröße auf die Reaktivität der Binder dar. Dabei lassen sich zwei Effekte unterscheiden.

Der erste Effekt tritt in ähnlichem Maße infolge einer Mahlung sowohl vor als auch nach der Aktivierung auf und ist durch die Änderung der Partikeleigenschaften (Feinheit) begründet. Beide Mahlvorgänge führen im ähnlichen Maße zu einer Verkürzung der Periode verminderter Reaktivität, zu einem steileren Anstieg während der Accelerationsperiode und teilweise zu erhöhten maximalen Wärmeraten.

Der zweite Effekt entsteht nur durch eine Mahlung vor der thermischen Aktivierung. Diese führte bei den untersuchten Proben zu geringeren $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ - und teilweise zu höheren $x\text{-C}_2\text{S}$ -Gehalten. Der veränderte Phasenbestand resultiert in einer höheren Hydratationswärmeentwicklung nach drei Tagen. Die höhere Wärmeentwicklung deutet an, dass die Mahlung vor der Aktivierung den Umsatzgrad innerhalb von drei Tagen erhöht.

Zusammenfassend lassen diese Ergebnisse folgende Rückschlüsse für den Herstellungsprozess zu:

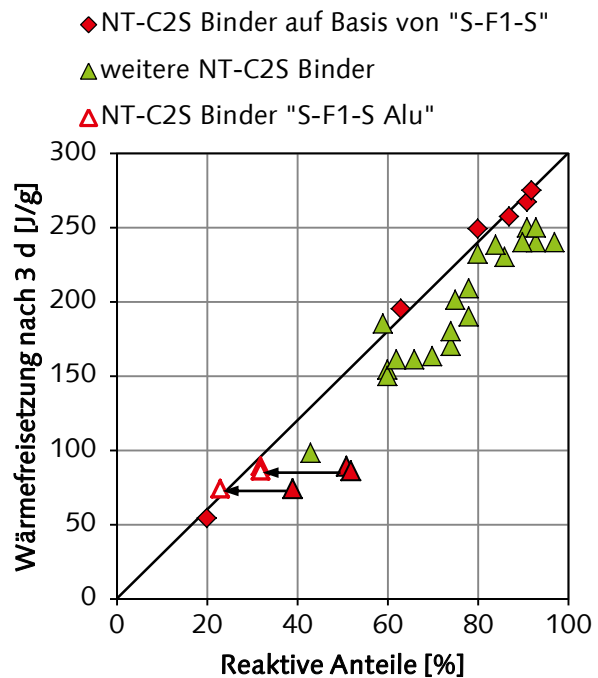


Abbildung 100: Hydratationswärmeentwicklung in Abhängigkeit von der Summe aus röntgenamorphem Material und $x\text{-C}_2\text{S}$ aller untersuchten NT-C₂S-Binder

1. Die thermische Aktivierung muss unter niedrigem Wasserdampfpartialdruck stattfinden.
2. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Brenntemperatur gesteuert.
3. Jene α -C₂SH-haltigen Vorprodukte, die trotz Aktivierung unter optimalen Bedingungen nur eine geringe Reaktivität zeigen, können durch einen kurzen Mahlprozess vor der Aktivierung verbessert werden. Bei diesen Proben führt die Kombination aus Mahlung und anschließender Aktivierung zur Erhöhung der Hydratationswärmeentwicklung und daher vermutlich zur Erhöhung des Umsatzgrades.

Die Untersuchung der Interaktion von hochreaktivem C₂S mit den Materialien C₃S, Ca(OH)₂, nano-SiO₂, C₃A, Bassanit und Portlandzement deutet darauf hin, dass Niedertemperatur-C₂S-Binder mit diesen typischen Zementbestandteilen kompatibel sind. Durch die Zugabe von Bassanit, Portlandzement oder einer Mischung aus C₃A und Bassanit kam es jedoch zu einer etwa dreistündigen Verzögerung des Starts der Accelerationsperiode. Dieser Effekt könnte zur Erstarrungsregulierung eingesetzt werden.

Die Zugabe von 10 % nano-SiO₂ führte zu einer sehr starken Beschleunigung.

Die Untersuchung der Interaktion mit Hüttensand hat ergeben, dass Niedertemperatur-C₂S-Binder die Hüttensandreaktion anregen kann. Dies zeigt, dass NT-C₂S-Binder ein Potenzial für die Herstellung von Kompositzementen haben.

Nachdem zuvor das Reaktionsverhalten von NT-C₂S-Bindern beschrieben und entscheidende Herstellungsparameter identifiziert wurden, folgt nun eine Diskussion hinsichtlich der Ursachen für das schnelle Reaktionsverhalten.

Dazu werden die Parameter spezifische Oberfläche, Rauigkeit der Bindemittel-Oberfläche, innere Porosität, Partikelform und Phasenbestand diskutiert. Des Weiteren werden das Auftreten einer Periode verminderter Reaktivität anstatt einer dormanten Periode und die gegenüber der Accelerationsperiode verspätete Portlanditbildung näher betrachtet.

Für Klinkerminerale ist bekannt, dass die Hydratation prinzipiell ein Auflösungs-Fällungs-Prozess ist [181]. Die Reaktionsgeschwindigkeit für den Auflösungs- bzw. Fällungsprozess ergibt sich aus Gleichung (19) [181]. Die Gleichung zeigt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeit aus dem Produkt der phasenspezifischen Grenzflächenraten und der Lösungs- bzw. Wachstumsoberfläche ergibt.

$$R_{\text{diss, prec}}(t) = r_{\text{interface}}(\Delta G(t), [\text{ions}] \dots) \cdot S(t) \quad (19)$$

$R_{\text{diss, prec}}(t)$ = Lösungs- bzw. Fällungsrate in Abhängigkeit von der Zeit

$r_{\text{interface}}$ = Grenzflächenrate der Lösung oder Fällung

$\Delta G(t)$ = thermodynamische Triebkraft zwischen Ionen der Lösung und Feststoff

$S(t)$ = Lösungs- oder Wachstumsfläche

Die spezifische Oberfläche der hergestellten C₂S-Binder ist vergleichsweise groß. Für einen CEM I 42,5 R wird von Stark und Wicht [201] eine typische spezifische Oberfläche von 1 m²/g angegeben (BET-Methode). Die C₂S-Binder zeigen deutlich größere Oberflächen im Bereich von 4–9 m²/g (siehe Abbildung 34). Daher ist nach Gleichung (19) davon auszugehen, dass die hohe spezifische Oberfläche zur hohen Reaktionsgeschwindigkeit beiträgt. Der Vergleich von Bindemitteln, die die gleiche BET-Oberfläche aufweisen, jedoch merklich unterschiedliche Reaktivitäten zeigen (z. B. „S-F1-S 420“ und „S-F1-S 800“ oder „S-F-G 420“ und „S-F-G 800“), macht allerdings deutlich, dass die spezifische (BET-)

Oberfläche nicht der entscheidende Grund für die hohe Reaktionsgeschwindigkeit sein kann.

Die Betrachtung der Oberflächenbeschaffenheit der Bindemittel führt zu einem ähnlichen Bild. Die größten Störungen in der Oberflächenstruktur wurden bei Bindemitteln gefunden, die eine vergleichsweise geringe Reaktivität aufwiesen (z. B. durch Brennen bei 900 °C, „S-F1-S 420-900“, oder Brennen unter erhöhtem Wasserdampfpartialdruck, „S-F1-S 420-500 (Alu)“). Die raue Oberflächenstruktur ist damit ebenfalls keine entscheidende Ursache der hohen Reaktivität.

Die hergestellten Bindemittel enthalten in Abhängigkeit von der Brenntemperatur eine geschlossene innere Porosität. Es wird erwartet, dass die Poren mit zunehmendem Reaktionsfortschritt dem Wasser zugänglich werden und somit die spezifische Oberfläche erhöht wird. Nach Gleichung (19) wird also auch ein positiver Beitrag zur Reaktionsgeschwindigkeit infolge der inneren Porosität erwartet. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass die maximale Porosität infolge von Brenntemperaturen zwischen 600 und 900 °C und damit im Bereich geringer Reaktivität auftritt. Für jene Binder mit außergewöhnlich hoher Reaktivität (hergestellt durch Brennen bei 420–500 °C) konnte mit der verwendeten Methode aufgrund zu geringer Genauigkeit keine Porosität bestimmt werden. Der genaue Beitrag der Porosität zur Reaktivität ist daher eine weiterhin offene Fragestellung, die im Rahmen dieser Arbeit nicht beantwortet werden konnte.

Es ist anzunehmen, dass die Partikelmorphologie keinen Einfluss auf die Hydratationsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion hat. Mit zunehmender Hydratationsdauer wird jedoch ein positiver Einfluss auf die Entwicklung des Hydratationsgrades erwartet. Zur Begründung dieser These sind in Abbildung 101 zwei Partikel der gleichen spezifischen Oberfläche, aber mit unterschiedlichen Formen dargestellt. Der Vergleich der Abmessungen zeigt, dass eine virtuelle „Reaktionsfront“ für einen vollständigen Umsatz bei einem plattigen Partikel einen deutlich kürzeren Weg zurücklegen muss als bei einer Kugel.

Um einen quantitativen Eindruck dieses Effekts zu gewinnen, wurde die Dauer bis zum Erreichen eines bestimmten Hydratationsgrades in Abhängigkeit von Formfaktoren berechnet. Dazu wurden folgende Annahmen getroffen: Es wird je Formfaktor ein Partikel betrachtet. Die spezifische Oberfläche [m^2/g] und die Dichte [g/m^3] aller Partikel sind gleich. Alle Partikel haben die gleiche Reaktionsgeschwindigkeit, ausgedrückt als Grenzflächenrate [m/s], die über die Zeit und alle Partikelflächen konstant ist. In Abhängigkeit vom Formfaktor werden die Abmessungen der Partikel berechnet (A, B oder Radius). Aus der Vorgabe des Reaktionsgrades ergibt sich ein hydratisiertes Bindemittelvolumen. Aus dem hydratisierten Volumen wird die „Tiefe“ der Reaktionsfront bestimmt. Aus Reaktionsgeschwindigkeit und erreichter Tiefe der Reaktionsfront ergibt sich die Dauer bis zum Erreichen des betrachteten Hydratationsgrades. Die Ergebnisse sind in Abbildung 101 dargestellt. Im Vergleich zu kugeligen Partikeln wird bei einem Formfaktor von 4 (entspricht etwa dem mittleren Partikel des Binders „S-F1-S 420“) erwartet, dass ein Hydratationsgrad von 50 % nur unwesentlich früher erreicht werden kann. Ein Hydratationsgrad von 80 % wird hingegen etwa 20 % eher und ein vollständiger Umsatz sogar etwa 50 % früher erwartet.

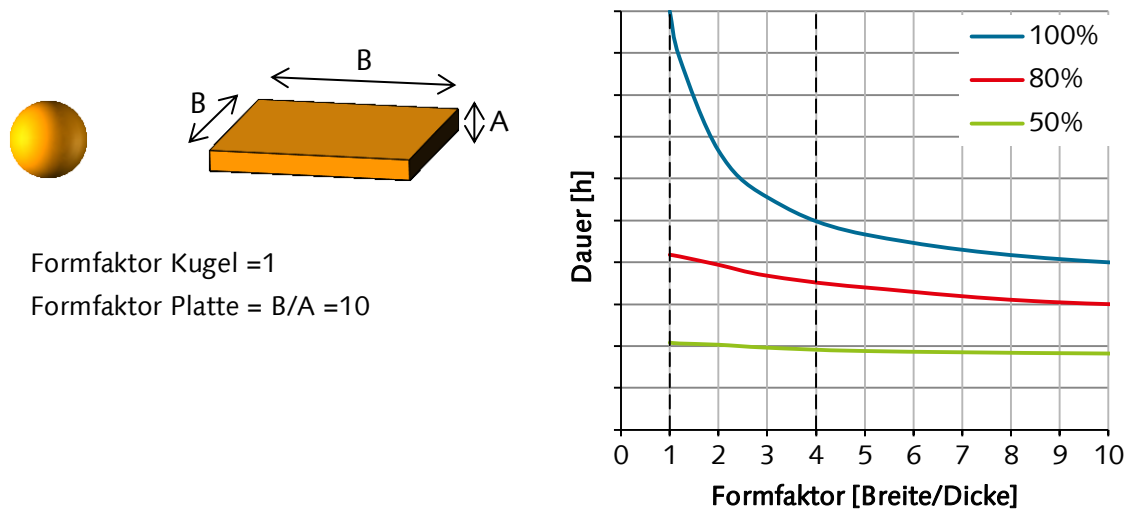


Abbildung 101: Links: Kugel und Platte mit gleicher spezifischer Oberfläche. Rechts: Dauer bis zum Erreichen eines Hydratationsgrades von 50, 80 und 100 % in Abhängigkeit vom Formfaktor (Formfaktor = Breite B / Dicke A).

Der Phasenbestand scheint einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität zu haben. Eine besondere Bedeutung kommt dabei dem röntgenamorphen Anteil zu. Die Untersuchungen zeigten, dass alle Binder mit besonders hoher Reaktivität einen röntgenamorphen Anteil von mindestens 17 % aufweisen. Dieser reagiert als erster Binderbestandteil. Die dadurch gebildeten C-S-H-Phasen können dann als Wachstumsflächen für die später hydratisierenden Binderbestandteile dienen. Es ist zu vermuten, dass die Hydratation der langsamer reagierenden Bestandteile (α - C_2S und ggf. β - C_2S) durch diese Wachstumsflächen begünstigt wird.

Das Phänomen, dass die Phasen der C_2S -Binder zeitlich bevorzugt nacheinander reagieren, zeigt, dass die Phasen ein unterschiedlich schnelles Auflösungsverhalten haben. R_{diss} in Gleichung (19) ist für den röntgenamorphen Anteil also größer als für α - C_2S , R_{diss} von α - C_2S ist größer als von β - C_2S und γ - C_2S . Da die effektiven Oberflächen (S in Gleichung (19)) der C_2S -Binder-Phasen nicht bekannt sind, ist ein Vergleich der phasenspezifischen Auflösungs-Grenzflächenraten $r_{interface}$ nicht möglich. Damit lässt sich das unterschiedlich schnelle Auflösungsverhalten nicht eindeutig auf die Strukturen der Phasen zurückführen.

Die Änderung der phasenspezifischen Reaktivität von α - C_2S und β - C_2S mit steigender Brenntemperatur zeigt aber auch, dass neben dem Phasenbestand weitere Einflussgrößen bestehen. Der Zusammenhang von sinkender Reaktivität mit steigender Brenntemperatur legt nahe, dass die Reaktivität auch von Kristallfehlern beeinflusst werden könnte, die mit steigender Brenntemperatur ausheilen.

Eine Besonderheit während der Hydratation von hochreaktiven C_2S ist die gegenüber der Accelerationsperiode verspätete Bildung von Portlandit. Dies ist ein Hinweis darauf, dass zu Beginn C-S-H-Phasen mit Ca/Si-Verhältnissen zwischen 1,7 und 2 gebildet werden.

Wenn diese Vermutung zutrifft, erfolgt durch die C-S-H-Fällung ein relativ gleichmäßiger Entzug der Ca- und Si-Ionen aus der Lösung. Da die Fällung von C-S-H im Gegensatz zu Portlandit bei geringeren Ca-Ionenkonzentrationen erfolgen kann, wird dadurch ein beschleunigter Entzug der Ionen aus der Lösung erwartet. In Bezug auf Gleichung (19) würde sich folglich die Grenzflächenrate der Fällung erhöhen. Ausgehend von der Annahme, dass Lösung und Fällung im Gleichgewicht stehen, würde dies auch die weitere

Auflösung des C_2S beschleunigen. Erst im späteren Hydratationsverlauf steigt die Ca-Konzentration so weit an, dass eine ausreichende Übersättigung zur Überwindung der Keimbildungsarbeit von Portlandit vorliegt und es zur Fällung von Portlandit kommt.

Eine weitere Besonderheit von hochreaktiven C_2S -Bindern ist das Ausbleiben einer dormanten Periode. Die Wärmeflusskalorimetrie zeigt stattdessen eine Periode verminderter Reaktivität, während der bereits die Bildung von C-S-H stattfindet. Eine dormante Periode ähnlich dem C_3S tritt nur bei solchen C_2S -Bindern auf, die bei hohen Temperaturen gebrannt wurden. Die Ursache für die dormante Periode ist generell nicht geklärt und aktuell Gegenstand der Forschung. Unter der Annahme, dass die dormante Periode durch die Bildung einer oberflächlichen Schicht („protective layer“) verursacht wird (siehe z. B. [14, 219]), muss ihr Ausbleiben auf eine Änderung der Schicht-Eigenschaften oder sogar auf dem Fehlen einer solchen Schicht basieren. Möglicherweise könnte dies durch die im Binder enthaltenen Protonen verursacht werden, die durch ^{29}Si - 1H -CP/MAS-NMR-Spektroskopie nachgewiesen wurden. Eine Möglichkeit zur Überprüfung dieser Vermutung wäre die Untersuchung der Ionenkonzentration der Porenlösung. Bellmann [16] nimmt an, dass die oberflächliche Schicht im metastabilen Gleichgewicht zur Porenlösung steht. Eine Veränderung der oberflächlichen Schicht würde sich unter dieser Annahme auf die Ionenkonzentrationen der Porenlösung während der dormanten Periode auswirken.

Die Diskussion der Ergebnisse zeigt, dass sich viele Eigenschaften (spezifische Oberfläche, innere Porosität, Morphologie, Phasenbestand) positiv auf die Reaktivität wirken könnten. Eine genaue Bewertung der Rangfolge dieser Eigenschaften war nicht möglich. Zusammenfassend wird jedoch das Auftreten von röntgenamorphen Anteilen als besonders wichtiger Faktor bewertet.

6 Untersuchung der Festigkeitsentwicklung

6.1 Einleitung

In diesem Kapitel wird die Festigkeitsentwicklung von Niedertemperatur-C₂S-Bindern untersucht. Ziel ist es, zu ermitteln, ob NT-C₂S-Binder das Potenzial haben, hohe Festigkeiten zu erreichen. Die Erhärtungseigenschaften werden exemplarisch anhand von zwei Bindemitteln demonstriert. Aufgrund der begrenzten Bindemittelmengen konnte keine systematische Untersuchung in Abhängigkeit von verschiedenen Herstellungsparametern durchgeführt werden.

Anstatt eines reinen C₂S-Binders wurden zwei Kompositbinder mit 40 % Hüttensand bzw. Kalksteinmehl untersucht. Die Substitutionsmenge wurde entsprechend dem Konzept der Leistungsfähigkeit gewählt (siehe Kapitel 7.1). Durch die Zugabe von Hüttensand oder Kalksteinmehl wird die Energie- und CO₂-Bilanz der Bindemittel deutlich verbessert. Als weiterer Vorteil der Zugabe von Kompositmaterialien wird eine im Vergleich zu reinen Bindemitteln verbesserte Packungsdichte erwartet.

Um einen angemessenen w/b-Wert für die zu untersuchenden Bindemittel zu bestimmen, werden zunächst Modellberechnungen zur Hydratphasenentwicklung und Porosität durchgeführt.

6.2 Theoretische Betrachtungen zu w/b-Wert und Porosität

Die wichtigste Eigenschaft eines Bindemittels ist die Erzeugung einer festen und dauerhaften Matrix. Beides wird entscheidend von der Porosität bestimmt [140]. Prinzipiell ist von steigender Festigkeit bei sinkender Porosität auszugehen.

Der Porengehalt des erhärteten Zementsteins ergibt sich vereinfacht aus der Differenz der Volumina der Ausgangsprodukte (Bindemittel + Wasser) und der Volumina aller Phasen nach der Hydratation (nicht umgesetztes Bindemittel + Hydratationsprodukte) [141]. Die Parameter, die die Porosität steuern, sind daher der w/b-Wert, die Dichte des Bindemittels, der Umsatzgrad und die Dichte der Hydratationsprodukte.

Um abzuschätzen, welche Porosität von einem NT-C₂S-Binder zu erwarten ist, wird die Hydratphasenzusammensetzung in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad berechnet. Es wird angenommen, dass der NT-C₂S-Binder zu 100 % aus reaktiven röntgenamorphen Anteilen und x-C₂S besteht und eine Dichte von 2,78 g/cm³ hat (die Dichte entspricht „S-F1-S 420“). Um den Vergleich zu einem Portlandzement zu ermöglichen, erfolgt dieselbe Berechnung auch für einen Modell-Portlandzement. Es wird angenommen, dass dieser aus 60,8 % C₃S, 19 % C₂S, 15,2 % C₃A und 5 % CaSO₄ besteht und eine Dichte von 3,14 g/cm³ hat. Es wird weiterhin angenommen, dass alle Bindemittelbestandteile immer die gleiche Hydratationsgeschwindigkeit besitzen und dass sich Sulfat zu gleichen Anteilen in Ettringit und Monosulfat bindet.

Die Volumina der kristallinen Hydratphasen lassen sich auf Basis der bekannten Stöchiometrie und Dichte berechnen (siehe Anhang, Tabelle A 23). Im Gegensatz dazu können C-S-H-Phasen variable Zusammensetzungen und Dichten besitzen [155, 209]. Weiterhin schwanken in Abhängigkeit von den Trocknungsbedingungen die experimentell bestimmten Wassergehalte und Dichten sehr stark. Es ist daher nicht zweifelsfrei möglich, die genauen C-S-H-Daten für die Modellberechnung zu ermitteln. Als Näherung wird in

Anlehnung an Porositätsberechnungen von Lothenbach et al. [141] die Bildung von wassergesättigtem $C_{1,67}SH_4$ angenommen.

Die Kapillarporosität ergibt sich aus dem Volumen des nicht in Hydratphasen gebundenen Wassers. Da die Volumina der Hydratationsprodukte geringer sind als die der Ausgangsprodukte, ergibt sich außerdem eine Volumenreduktion. Es ist zu vermuten, dass diese Volumenreduktion zum einen zum Schrumpfen und zum anderen zur Bildung von Schrumpfporen führt.

Die Phasenzusammensetzung des Modell-Portlandzements (60,8 % C_3S ; 19 % C_2S , 15,2 % C_3A , 5 % $CaSO_4$) und des NT- C_2S -Binders in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad sind in Abbildung 102 dargestellt.

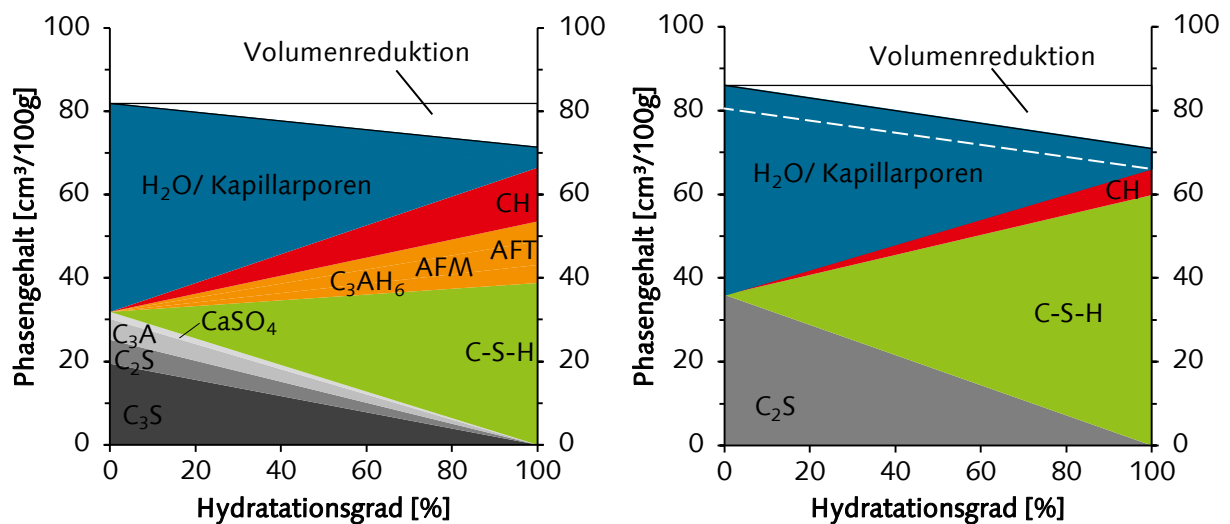


Abbildung 102: Phasenzusammensetzung eines Modell-Portlandzements (links) und eines NT- C_2S -Binders (rechts) in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad. $w/b = 0,5$, Dichten und Volumina der Phasen aus [141], siehe Anhang, Tabelle A 23.

Unter den gewählten Annahmen wird erwartet, dass NT- C_2S -Binder und Portlandzement bei einem w/b -Wert von 0,5 und vollständiger Hydratation etwa die gleiche Kapillarporosität entwickeln. Durch die geringe Dichte der NT- C_2S -Binders ergibt sich jedoch eine ca. 30 % stärkere Volumenreduktion. Daher wird zusätzlich die Bildung von Schrumpfporen erwartet. Das weist darauf hin, dass die Hydratmatrix von NT- C_2S -Bindern eine höhere Gesamtporosität entwickeln könnte als die Hydratmatrix von Portlandzement.

Damit NT- C_2S -Binder eine Hydratmatrix mit gleicher Dichtigkeit erzeugen wie Portlandzement, müsste daher der w/b -Wert verringert werden. Wird die gesamte Volumenreduktion der Ausbildung von Schrumpfporen zugeschrieben, ergibt sich aus Abbildung 102 unter der Annahme einer vollständigen Hydratation von Portlandzement und C_2S , dass der w/b -Wert von NT- C_2S von 0,5 auf 0,45 gesenkt werden müsste (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 102).

Für einen C_2S -Kalkstein-Kompositbinder wird eine im Vergleich zu reinem C_2S -Binder erhöhte Porosität erwartet. Für einen C_2S -Binder mit 40 % Kalksteinmehl ergibt die Modellrechnung, dass ein w/b -Wert von 0,5 zu einer Kapillarporosität von 27 % führt (siehe Abbildung 103). Wird die berechnete Volumenreduktion zusätzlich als Schrumpfporen berücksichtigt, ergibt sich eine Gesamtporosität von ca. 37 % (siehe Abbildung 103).

Um das gleiche Volumen an Kapillarporen zu erzeugen wie ein Portlandzement (Hydratationsgrad 100 %, $w/b = 0,5$), müsste der w/b -Wert von 0,5 auf etwa 0,3 gesenkt werden (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 103). Wird die gleiche Gesamtporosität (Kapillar- und Schrumpfporen) angestrebt, ergibt sich ebenfalls etwa der gleiche Wert.

Bei Portlandkalksteinzementen führt die Zugabe von Kalksteinmehl zu einem geringeren Anstieg der Porosität [141]. Ein Grund dafür ist, dass in diesem System eine Reaktion des Kalksteins zu Hemi- und Monocarbonat erfolgen kann, wodurch zusätzlich Ettringit stabilisiert werden kann [238]. Dadurch kann insgesamt ein größeres Volumen der Hydratphasen erreicht werden.

Die geringe Dichte von NT- C_2S -Bindern beeinflusst weiterhin das Wasservolumen, welches bei Einhaltung eines bestimmten w/b -Werts zur Verfügung steht. Der Vergleich zu dem Modell-Portlandzement ergibt, dass bei gleichem w/b -Wert das Wasservolumen, das dem C_2S -Binder zur Verfügung steht, ca. 13 % geringer ist. Es ist daher zu vermuten, dass die geringe Dichte von NT- C_2S -Bindern die Verarbeitungseigenschaften negativ beeinflusst.

Da sich die Mikrostruktur von hydratisiertem NT- C_2S -Binder und Portlandzement unterscheidet, wird auf eine Abschätzung der Festigkeit anhand der berechneten Porosität verzichtet.

6.3 Herstellung der Bindemittel

6.3.1 Versuchsdurchführung und Materialien

Für die Untersuchung der Festigkeitsentwicklung wurden zwei Kompositbinder hergestellt. Ausgangsmaterial war das α - C_2SH „S-G2-G2“ (siehe Tabelle 5). Da am F. A. Finger-Institut keine ausreichend große Menge α - C_2SH hergestellt werden konnte, wurde dieses Material vom HeidelbergCement Technology Center bezogen. Vorversuche zeigten, dass durch die Aktivierung bei 420 °C ein erhöhter γ - C_2S Anteil (25 %) sowie Dellait (10 %) enthalten war (Abbildung 28). Die Hydratationswärmefreisetzung war gegenüber dem mutmaßlich optimalen Binder „S-F1-S 420“ um ca. 40 % vermindert (Abbildung 73). Es wurde gezeigt, dass eine Mahlung vor der Aktivierung die γ - C_2S - und Dellait-Gehalte senkt (auf 13 und 5 %, Abbildung 53) und die Hydratationswärmeentwicklung steigert (um ca. 17 %, Abbildung 83).

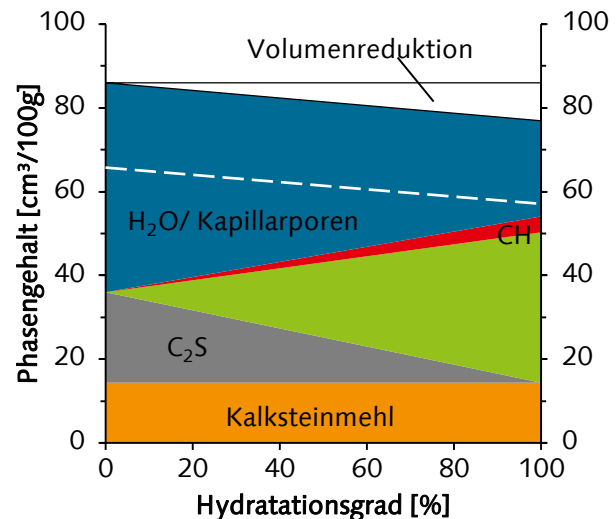


Abbildung 103: Hydratphasenzusammensetzung eines NT- C_2S -Binders mit 40% Kalksteinmehl, $w/b = 0,5$. Dichten und Volumina der Phasen aus [141] siehe Anhang, Tabelle A 23.

Als Kompositmaterialien wurden Hüttensand (HÜS) und Kalksteinmehl (KSM) eingesetzt. Diese Substitutionsmaterialien wurden bereits für die Untersuchung der Hydratation in Kapitel 5.8 verwendet und sind dort näher charakterisiert. Die Substitutionsmenge betrug 40 %. Die damit hergestellten Bindemittel wurden als Kalksteinmehlbinder („S-G2-G2 + KSM“) und Hüttensandbinder („S-G2-G2 + HÜS“) benannt.

Zur Verbesserung des Phasenbestands und der Reaktivität erfolgte der Mahlvorgang vor der thermischen Aktivierung. Um eine möglichst hohe Packungsdichte zu erreichen, wurden die Kompositmaterialien mit dem α -C₂SH gemeinsam vermahlen. Für einen größeren Probendurchsatz, wurde eine Planetenkugelmühle eingesetzt. Die Mahldauer betrug 3 Minuten bei 300 U/min. Die Kugelmühle soll außerdem ein gleichmäßigeres Kornband und dadurch einen geringeren Wasseranspruch erzielen als die Scheibenschwingmühle. Die gemeinsame Vermahlung von α -C₂SH mit Hüttensand und Kalksteinmehl führte zu deutlich geringeren Verklebungen als die Mahlung des reinen α -C₂SH.

Die thermische Aktivierung erfolgte bei 420 °C für eine Stunde (jeweils 30 g). Es ist davon auszugehen, dass sowohl der Hüttensand als auch das Kalksteinmehl nicht durch die thermische Behandlung beeinflusst werden. Die energetisch nachteilige thermische Behandlung der Mischungen mit den Kompositmaterialien wird für diesen Laborversuch toleriert. Für einen großtechnischen Prozess ist ein solches Vorgehen nicht sinnvoll.

Insgesamt wurden jeweils 500 g Bindemittel hergestellt.

Die spezifische Oberfläche der resultierenden Bindemittel wurde mittels BET- und Blaine-Methode ermittelt. Die Korngrößenverteilung wurde durch Lasergranulometrie bestimmt. Des Weiteren erfolgte die Bestimmung des erforderlichen w/b-Werts zur Erzeugung einer verarbeitbaren Paste (siehe Kapitel 3.13) und die Untersuchung des Hydratationsverhaltens mittels Wärmeflusskalorimetrie.

Auf eine Untersuchung des Phasenbestands mittels Röntgen-Phasenanalyse wurde verzichtet. Ein Grund dafür waren die ohnehin schon geringen Intensitäten der kristallinen C₂S-Anteile, die durch das Substitutionsmaterial nochmals verringert würden. Ein zweiter Grund war die Überlagerung durch den röntgenamorphen „Untergrund“ des Hüttensandes bzw. die Reflexe des Calcits im Kalksteinmehl.

6.3.2 Ergebnisse

Die BET-Oberfläche des Kalkstein-C₂S-Binders betrug 8,05 m²/g, die des Hüttensand-C₂S-Binders 4,96 m²/g. Die Blaine-Oberfläche des KSM-Binders betrug 14000 cm²/g, die des HÜS-Binders 12000 cm²/g. Da die Blaine-Methode nur für übliche Mahlfineiten von Zementen entwickelt wurde, ist die Aussagekraft dieser Methode bei derartig hohen Feinheiten nicht bekannt.

Die Korngrößenverteilungen der Binder sind in Abbildung 104 dargestellt und ähneln sich sehr. Die d₅₀-Werte liegen bei 2,3 und 2,4 µm. Die Korngrößenverteilungen sind gegenüber dem verwendeten α -C₂SH „S-G2-G2“ verbreitert und stetiger.

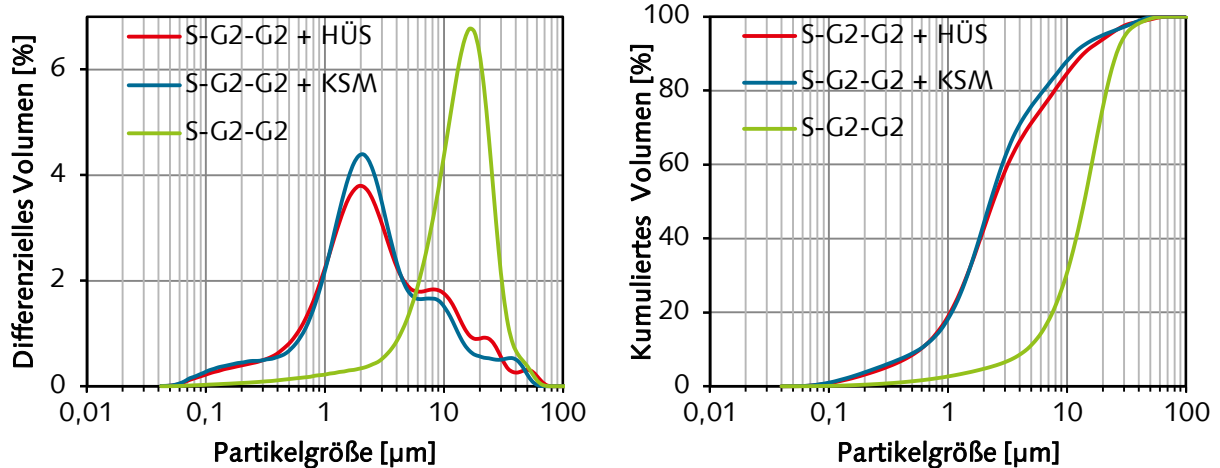


Abbildung 104: Korngrößenverteilungen der Bindemittel „S-G2-G2 + HÜS“ und „S-G2-G2 + KSM“ sowie des α - C_2S H-haltigen Vorprodukts „S-G2-G2“.

Der erforderliche w/b-Wert zum Herstellen einer Paste betrug bei beiden Bindemitteln 0,4.

Die Hydratationswärmeentwicklung der Kompositbinder ist in Abbildung 105 dargestellt. Im Vergleich dazu wird auch die Hydratationswärmeentwicklung des gemahlten und aktivierten Bindemittels ohne Kompositmaterialien angegeben (siehe dazu Abbildung 83). Der Kompositbinder mit 40 % Kalksteinmehl zeigt in etwa die Wärmefreisetzung, die rechnerisch infolge der Verdünnung des (reinen) gemahlten und aktivierten Binders zu erwartet ist.

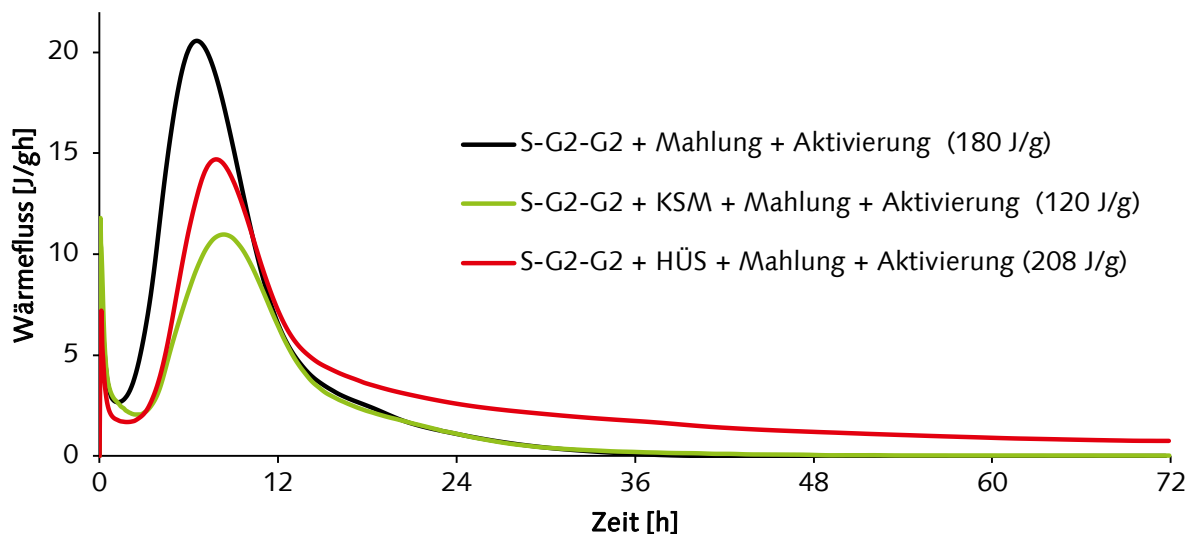


Abbildung 105: Hydratationswärmeentwicklung von „S-G2-G2 420“, „S-G2-G2 + HÜS 420“ und „S-G2-G2 + KSM 420“, w/b = 0,5. Gesamthydratationswärmeentwicklung nach 3 d in Klammern angegeben.

6.3.3 Diskussion

Die verwendeten Binder zeigen eine vergleichsweise geringe Reaktivität. Eine grobe Abschätzung des Hydratationsgrades des Kalksteinmehlbinders ist durch den Vergleich zur Hydratationsenthalpie eines „reinen“ hochreaktiven C_2S -Binders von 300 J/g (siehe Kapitel 4 Abbildung 99) möglich. Daraus ergibt sich ein Reaktionsgrad des C_2S -Anteils von ca. 67 %. Für den C_2S -Hüttensand-Binder lässt sich kein Reaktionsgrad aus der

Wärmeflusskalorimetrie ableiten. Es zeigt sich aber, dass die Wärmefreisetzung gegenüber dem Kalksteinmehl-Binder gesteigert ist, obwohl die BET-Oberfläche geringer ist. Dies bestätigt die Ergebnisse aus Kapitel 5.8, die die Aktivierung von Hüttensand durch C_2S -Binder zeigten.

Der Grund für die vergleichsweise geringe Reaktivität der Binder liegt vermutlich im Phasenbestand. Eine quantitative Erfassung des Phasenbestands der Kompositbinder war zwar nicht möglich, die Untersuchungen zu Mahlung und Aktivierung des reinen α - C_2SH „S-G2-G2“ (siehe Kapitel 7) deuten aber darauf hin, dass ein erhöhter γ - C_2S -Anteil sowie Dellait enthalten sind.

Es ist daher zu vermuten, dass die hergestellten Kompositbinder nicht die theoretisch möglichen Festigkeiten erreichen werden. Die Festigkeitsuntersuchungen dürften damit geringere Werte ergeben, als durch optimale C_2S -Binder wie beispielsweise auf Basis des α - C_2SH „S-F1-S“ möglich wären.

6.4 Ermittlung von Druckfestigkeit und Porosität

6.4.1 Versuchsdurchführung

Der w/b-Wert für die Untersuchung der Festigkeit wurde anhand der Modellberechnungen in Kapitel 6.2 auf 0,3 festgelegt. Es wird erwartet, dass dadurch in etwa die gleiche Dichtigkeit der Hydratmatrix erreicht werden kann wie durch einen vollständig hydratisierten Portlandzement bei einem w/b-Wert von 0,5.

Um den gewünschten w/b-Wert von 0,3 einzustellen, wurde ein Polycarboxylatether-basiertes Fließmittel (Sika Viscocrete 2600) eingesetzt. Die Dosierung erfolgte während des Mischvorgangs so, dass subjektiv eine gut verarbeitbare Konsistenz ähnlich eines Normmörtels entstand. Die Zugabemengen bezogen auf das Bindemittel waren 1,5 und 0,9 % für den Kalkstein- bzw. Hüttensand-Binder.

Die Untersuchung der Porosität erfolgte nach den jeweiligen Druckprüfungen an kompakten Bruchstücken. Die Bruchstücke wurden bei 45 °C bis zur Massekonstanz getrocknet.

6.4.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Festigkeitsprüfung sind in Abbildung 106 dargestellt. Die Abweichung zwischen den zwei gemessenen Festigkeitswerten ist als Fehlerbalken angegeben. Der Kalksteinmehl-Binder erreicht bereits nach 2 Tagen 46 N/mm². Wie durch die Untersuchung der Reaktionskinetik vermutet wurde, tritt kein weiterer Zuwachs an Festigkeit ein.

Die Festigkeiten des Hüttensand-Binders sind über den gesamten Untersuchungszeitraum höher. Nach zwei Tagen werden bereits 62 N/mm² erreicht. Nach 28 Tagen steigt die Festigkeit auf 85 N/mm².

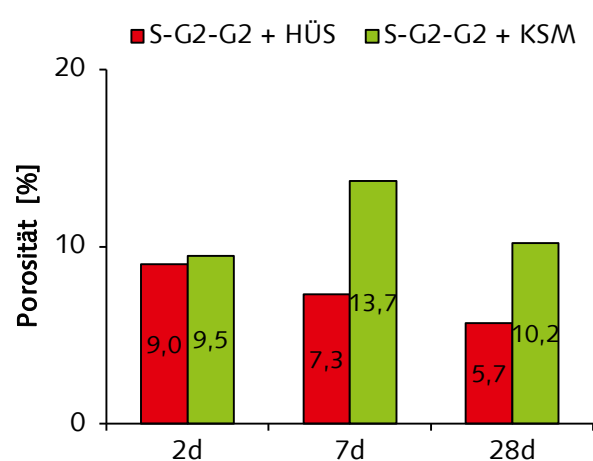
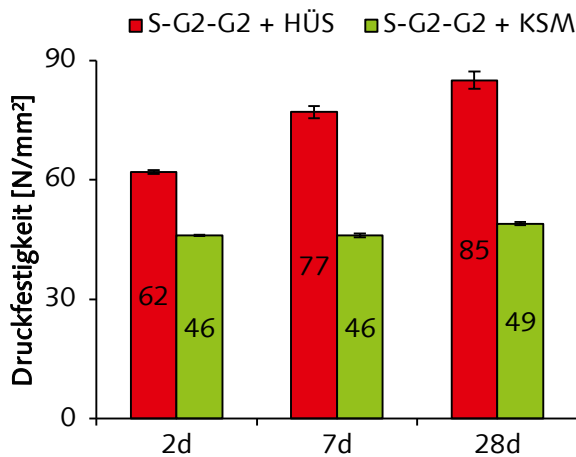


Abbildung 106: Druckfestigkeiten der Kompositbinder „S-G2-G2 + HÜS“ und „S-G2-G2 + KSM“, w/b=0,3

Abbildung 107: Gesamtporosität der Mörtel aus „S-G2-G2 + HÜS“ und „S-G2-G2 + KSM“, bestimmt mittels Quecksilberporosimetrie

Die Gesamtporosität der hinsichtlich Festigkeit geprüften Mörtel ist in Abbildung 107 dargestellt. Die Porosität ist über den gesamten Untersuchungszeitraum sehr gering. Nach zwei Tagen zeigen beide Mörtel nahezu die gleichen Werte.

Mit steigender Hydratationsdauer sinkt die Porosität des Hüttensand-Binders bis auf ca. 6 % ab. Dieses Verhalten passt zur steigenden Festigkeit. Die Porengrößenverteilungen (Abbildung 108) zeigen, dass nach 7 und 28 Tagen die Kapillarporosität (10 nm–100 µm) nahezu vollständig verschwunden ist und nur noch Gelporen vorhanden sind.

Im Vergleich dazu zeigen die Mörtel mit Kalksteinmehl-Binder keine weitere Verringerung der Porosität. Unerwartet ist der Anstieg der Porosität nach 7 Tagen, der nicht im Einklang mit dem Festigkeitsverhalten steht. Möglicherweise lag durch die Verwendung von Bruchstücken aus der Druckfestigkeitsprüfung keine repräsentative Probe für die Messung vor. Die Porenradienverteilungen (Abbildung 109) der Kalksteinmehl-Binder zeigen im Wesentlichen Poren im Bereich von 10–20 nm. Diese lassen sich dem Kapillarporenbereich zuordnen.

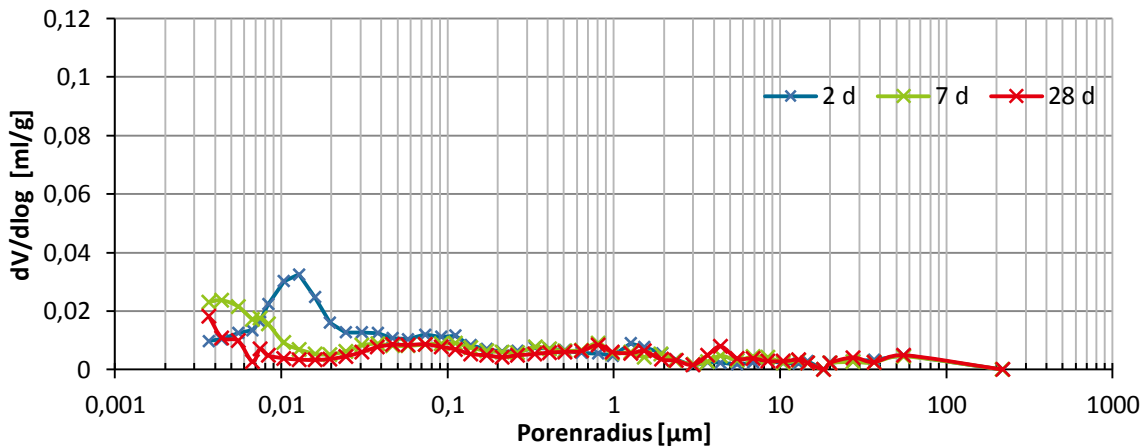


Abbildung 108: Porenradienverteilungen der Mörtel aus dem Hüttensand-Binder nach 2, 7 und 28 d

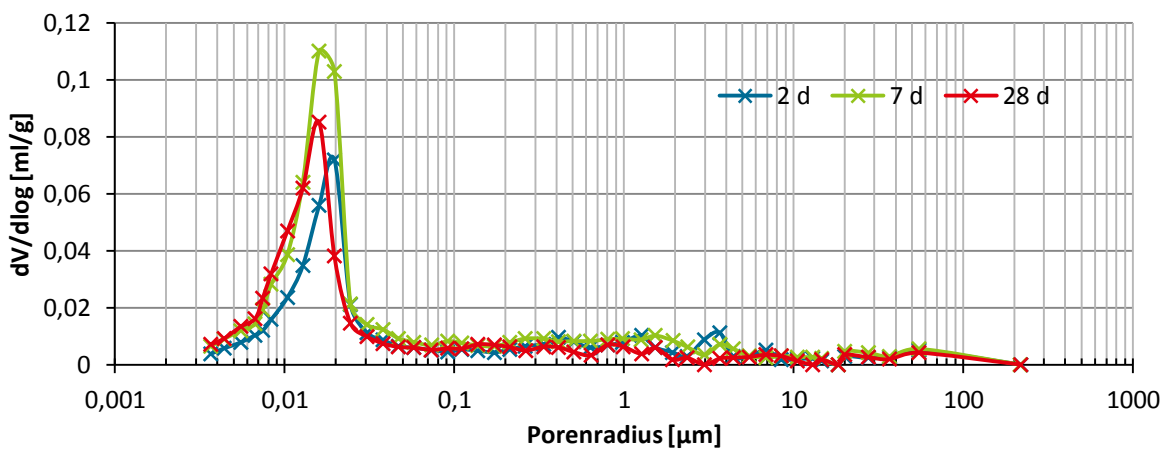


Abbildung 109: Porenradienverteilungen der Mörtel aus dem Kalksteinmehl-Binder nach 2, 7 und 28 d

6.5 Diskussion

Die Ergebnisse der Druckfestigkeitsprüfung zeigen, dass NT-C₂S-Binder das Potenzial haben, hohe Druckfestigkeiten zu erreichen.

Besonders hohe Festigkeiten von 64 N/mm² nach zwei Tagen und 85 N/mm² nach 28 Tagen wurden durch den Kompositbinder mit 40 % Hüttensand erreicht. Der Kalksteinmehl-Binder erreicht 46 N/mm² nach 2 Tagen. Ein weiterer Festigkeitszuwachs findet nicht statt.

Die gegenüber dem Kalksteinmehl-Binder gesteigerten Festigkeiten des Hüttensand-Binders sind vorrangig auf die Reaktion des Hüttensandes zurück zu führen. Damit ist anzunehmen, dass bereits innerhalb von zwei Tagen eine festigkeitsbildende Reaktion des Hüttensandes stattfindet.

Die Porositäten der Mörtel aus dem Hüttensand-Binder sind nach 7 und 28 Tagen deutlich geringer als die des Mörtels mit Kalksteinmehl-Bindemittel. Das zeigt, dass aus dem Hüttensand Hydratationsprodukte entstehen, die den Porenraum füllen.

Es ist zu vermuten, dass durch die Verwendung von optimierten C₂S-Bindern (siehe Kapitel 4.4) noch höhere Festigkeiten erreicht werden könnten.

Ein für die Festigkeit maßgeblich bestimmender Faktor ist die Porosität [140]. Die Modellberechnungen deuten darauf hin, dass NT-C₂S-Binder, um eine ebenso dichte Matrix zu

erzeugen wie Portlandzement, mit etwas niedrigeren w/b-Werten verarbeitet werden müssten. In Bezug auf einen Portlandzement, der mit einem w/b-Wert von 0,5 verarbeitet wurde und vollständig hydratisiert, wurde für einen reinen C₂S-Binder eine erforderliche Reduzierung des w/b-Werts auf 0,45 abgeschätzt. Für Kompositbinder mit inerten Bestandteilen wie Kalksteinmehl sind stärkere Reduzierungen notwendig. Für den untersuchten C₂S-Binder mit 40 % Kalksteinmehl wurde eine Reduzierung des w/b-Werts auf 0,3 abgeschätzt. Da der Hydratationsgrad von Portlandzement meist unter 100 % liegt [201] und die Berechnung auf vielen Annahmen beruht, sind die berechneten w/b-Werte jedoch nur als Richtwerte zu betrachten, die eine untere Grenze des w/b-Werts beschreiben.

7 CO₂-Emissionen und Energiebedarf der Niedertemperatur-C₂S-Binder

7.1 Einleitung

Im folgenden Kapitel wird das Potenzial von NT-C₂S-Bindern zur Senkung des Energieverbrauchs und der CO₂-Emissionen abgeschätzt. Da noch keine detaillierten Kenntnisse über die technische Gestaltung des Herstellungsprozesses vorliegen, wird die Abschätzung anhand eines Modellprozesses und mithilfe von Vergleichen zu ähnlichen industriellen Prozessen durchgeführt.

Um das Energie- und CO₂-Einsparpotenzial von NT-C₂S-Bindern zu ermitteln, erfolgt ein Vergleich mit gemahlenem Portlandzementklinker und Celitement (aus 50 % Quarz und 50 % α -C₂SH).

Für eine sinnvolle Beurteilung der Verbräuche und Emissionen muss auch die Leistungsfähigkeit der Bindemittel berücksichtigt werden. Da ein optimaler NT-C₂S-Binder innerhalb von 3 Tagen fast vollständig hydratisieren kann und die Hydratationsprodukte im Wesentlichen aus C-S-H-Phasen bestehen, wird erwartet, dass diese Bindemittel im Vergleich zu Portlandzement eine deutlich höhere Leistungsfähigkeit haben. Durch diese erhöhte Leistungsfähigkeit sollte es möglich sein, entweder die Zementmenge je Kubikmeter Beton zu reduzieren oder Mischungen aus NT-C₂S-Binder und Füllern wie beispielsweise Kalksteinmehl einzusetzen. Um die vermutete erhöhte Leistungsfähigkeit in der Bestimmung von CO₂-Emissionen und Energieverbräuchen zu berücksichtigen, wird die Variante der Herstellung eines Kompositbinders mit Kalksteinmehl untersucht. Der Vorteil dieser Variante ist, dass die Ergebnisse auf der Basis eines Kilogramms Bindemittel verglichen werden können. Weiterhin werden durch die Zugabe von Füllern verbesserte Bindemittleigenschaften wie etwa eine höhere Packungsdichte und bessere Verarbeitbarkeit erwartet.

Das Problem bei der Berücksichtigung der Leistungsfähigkeit ist, dass keine eindeutige Definition besteht. Es erscheint sinnvoll, die Leistungsfähigkeit als erforderliche Bindemittelmenge zu definieren, die eingesetzt werden muss, um einen Beton oder Mörtel mit bestimmten Festigkeits- und Dauerhaftigkeitseigenschaften herzustellen. Die Bestimmung der Leistungsfähigkeit in diesem Sinne erfordert jedoch erheblichen experimentellen Aufwand. Die erforderlichen Bindemittelmengen konnten im Rahmen dieser Arbeit nicht bereitgestellt werden.

Eine andere Möglichkeit zur Abschätzung der Leistungsfähigkeit wurde von Stemmermann et al. vorgestellt [206]. Sie basiert auf der These, dass die Leistungsfähigkeit maßgeblich durch den bei der Hydratation gebildeten Anteil an C-S-H-Phasen bestimmt wird. Für Celitement aus α -C₂SH und 50 % Quarz wird nach vollständiger Hydratation ein C-S-H-Phasen-Anteil von 58 % angegeben. Dadurch soll Celitement in etwa die gleiche Leistungsfähigkeit haben wie Portlandzement, dessen Hydratationsprodukte maximal zu ca. 50 % aus C-S-H-Phasen bestehen [213].

Die Untersuchung der Hydratation (siehe Kapitel 5.1) und die theoretischen Berechnungen zur Hydratphasenzusammensetzung in Kapitel 6.2 zeigen, dass die Hydratmatrix von vollständig hydratisiertem NT-C₂S-Binder aus etwa 90 Masse-% C-S-H-Phasen bestehen kann. Für NT-C₂S-Binder ergibt sich für das Ziel der gleichen C-S-H-Menge wie bei Portlandzement eine mögliche Substitutionsmenge von ca. 40 %.

Aufgrund der fehlenden experimentellen Nachweise der Leistungsfähigkeiten von NT-C₂S-Binder und Celitement können die in den folgenden Kapiteln abgeschätzten Einsparungen an Energie und CO₂ aber nur als Richtwert betrachtet werden.

Weiterhin wird die Möglichkeit zur Reduzierung der rohstoffbedingten CO₂-Emissionen durch die Verwendung von Sekundärrohstoffen untersucht, die bereits CaO enthalten. Exemplarisch wird der Sekundärrohstoff Braunkohlenflugasche (BFA) betrachtet. Die CaO-Gehalte von BFA sind hoch und können bis zu 52 % betragen [201]. In Deutschland fallen jährlich ca. 8 Mio. t an, wovon 95 % zur Verfüllung im Tagebau verwendet werden [42]. Als Vergleich dazu lag die Zementproduktion 2012 bei ca. 32 Mio. t [223]. Damit ist BFA als Rohstoff für die Herstellung von Zementen momentan in ausreichender Menge vorhanden. Erfahrungen zur Verwendung von Flugaschen bestehen aus der Erforschung der FABC-Zemente (siehe Kapitel 2.3.3.1). Es zeigte sich, dass im hydrothermalen Prozess neben α -C₂SH verschiedene andere Produkte wie beispielsweise Katoit (C₃AH₆) entstehen können. Der gesamte Prozess wird daher komplexer und die Ausbeute an C₂S sinkt. Da der Phasenbestand nach der Hydrothermalsynthese und die Eigenschaften der weiteren Bestandteile nach der Aktivierung nicht ausreichend bekannt sind, kann keine vollständige Berechnung der CO₂- und Energieeinsparung erfolgen. Stattdessen wird im Kapitel 7.3.5 die Einsparung an Branntkalk je kg C₂S berechnet.

7.2 Methoden

Der Modellprozess für die Herstellung von hochreaktiven NT-C₂S-Bindern besteht aus folgenden Teilschritten:

1. Rohmehlaufbereitung
2. Branntkalk-Herstellung
3. Hydrothermalsynthese
4. Trocknung
5. Thermische Aktivierung
6. Mahlung

Die Berechnungen beziehen sich immer auf ein Kilogramm wasserfreies C₂S. Die Impfkörner werden vernachlässigt, da ihr Anteil am Gesamtmassestrom gering ist.

Als Rohmaterialien werden Kalkstein, Quarzmehl und Wasser angenommen. Für den hydrothermalen Prozess wird Branntkalk anstelle von Kalkhydrat verwendet, da dadurch die Energie des Kalklöschens genutzt werden kann.

Die erforderliche Energie setzt sich aus elektrischer Energie (Aufbereitung der Rohstoffe, Mahlung, Betrieb und Steuerung der thermischen Anlagen) und thermischer Energie zusammen.

Dabei wird der Bedarf an elektrischer Energie aus ähnlichen, bekannten Prozessen abgeleitet.

Der Bedarf an thermischer Energie setzt sich aus der theoretisch erforderlichen (chemischen) Energie und Energieverlusten während des Prozesses zusammen. Der theoretische Energiebedarf wird aus den Reaktionsenthalpien bei den entsprechenden Temperaturen berechnet. Für die Bestimmung des thermischen Gesamtenergiebedarfs einschließlich der Verluste wird, soweit vorhanden, die Literatur für vergleichbare Prozesse ausgewertet. Für die thermische Aktivierung werden die Verluste mithilfe eines Sankey-

Diagramms abgeschätzt. Dabei werden nur diejenigen Energieverluste erfasst, die bei der Abkühlung des Produkts nach der thermischen Behandlung nicht zurückgewonnen werden können. Abwärme durch Strahlung oder Konvektion wird nicht berücksichtigt.

Um elektrische und thermische Energie miteinander vergleichen zu können, wird die „Vorkette“ bis zur Nutzung der elektrischen Energie mit berücksichtigt. Dazu wird der kumulierte Energieverbrauch (KEV) verwendet. Der KEV ist definiert als: „Die Summe aller Primärenergien zur Herstellung und Nutzung eines Produkts oder einer Dienstleistung inklusiver aller Vorketten, jedoch ohne die stofflich genutzten Energieträger ...“ [49]. KEVs für Deutschland werden z. B. vom Internationalen Institut für Nachhaltigkeitsanalysen und -strategien (IINAS) [58, 103] veröffentlicht. Für 2013 wird für lokale Stromnetze und die Gesamtheit aller eingesetzten Energieträger zur Stromerzeugung ein KEV von $2,77 \text{ kWh}_{\text{primär}}/\text{kWh}_{\text{el}}$ angegeben (entspricht $9,97 \text{ MJ}$) [58]. Für Kohle und Gas aus Deutschland liegt der KEV zwischen $1,02$ und $1,06 \text{ MJ}_{\text{primär}}/\text{MJ}$ [103]. Der Energiebedarf zur Bereitstellung der Brennstoffe ist im Vergleich zur elektrischen Energie folglich sehr gering und wird im Folgenden vernachlässigt.

Die CO₂-Emissionen ergeben sich vereinfacht aus der Entsäuerung des Kalksteins, aus der Erzeugung der thermischen Energie (Verbrennung) und aus der Erzeugung der erforderlichen elektrischen Energie. Die CO₂-Emissionen infolge der Verbrennungsprozesse hängen vom verwendeten Brennstoff ab. Mithilfe von Emissionsfaktoren wird berechnet, wie viele Tonnen CO₂ je Megajoule emittiert werden. Eine Übersicht über die verwendeten Werte findet sich im Anhang in Tabelle A 24 und Tabelle A 25.

Für den gemahlten Portlandzementklinker liegt kein allgemeingültiger Referenzwert für CO₂-Emissionen und Energieverbrauch vor. Daher werden Angaben zu deutschen Durchschnittswerten und zur „besten verfügbaren Technologie“ ausgewertet.

Für die Berechnung des Kompositbinders mit 40 % Kalksteinmehl wird angenommen, dass Energie für Aufbereitung und Mahlung des Kalksteins notwendig sind. Eine Abschätzung des erforderlichen Energiebedarfs ergibt sich aus dem Vergleich zur Portlandzement-Herstellung.

Für die Berechnung der Einsparung an Branntkalk durch den Einsatz von BFA werden zunächst typische BFA-Zusammensetzungen erfasst. Zur Vereinfachung werden aus den Schwankungsbereichen Mittelwerte berechnet und die Gehalte auf 100 % normiert. Es wird angenommen, dass die Fremdoxide (vorrangig Al₂O₃) im Hydrothermalprozess Verbindungen mit Calcium eingehen und so das Kalk-Angebot für die α-C₂SH-Bildung mindern. Es werden daher Annahmen zur möglichen Bildung calciumhaltiger Phasen getroffen. In Anlehnung an eine Bogue-Klinkerphasenberechnung werden der hypothetische Phasenbestand und die resultierende Branntkalk-Einsparung abgeschätzt.

Die Ergebnisse werden am Ende des Kapitels 7.3 in Tabelle 18 dargestellt und in 7.4 abschließend diskutiert.

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Energiebedarf der Herstellung von Niedertemperatur-C₂S-Binder

7.3.1.1 Theoretischer Energiebedarf

Die jeweils theoretisch benötigte Energie für die einzelnen Teilreaktionen ist in Tabelle 16 zusammengefasst. Zusätzlich zur Reaktionsenthalpie (in kJ/mol) wird auch die Enthalpie in Bezug auf 1 kg C₂S angegeben.

Für die Herstellung von 1 kg C₂S werden insgesamt 1,162 kg CaCO₃ und 0,348 kg SiO₂ benötigt (siehe Anhang, Tabelle A 26).

Da das Hydrothermalprodukt prozessbedingt immer feucht ist, wird zusätzlich Energie zum Trocknen benötigt. Aus den Laborversuchen ist bekannt, dass der typische Feuchtegehalt nach der Filtration etwa 10 % beträgt (entspricht etwa 1 Mol H₂O je Mol α-C₂SH).

Die thermodynamischen Daten für CaCO₃, CO₂, Ca(OH)₂, CaO, Quarz und H₂O_(l, s) stammen aus den JANAF Tabellen [35]. Die Daten für die Bildungsenthalpie von α-C₂SH nach [138] sind im Anhang in Tabelle A 4 gelistet. Da von x-C₂S sowie dem röntgenamorphen Anteil keine thermodynamischen Daten vorhanden sind, werden für die Berechnungen die Werte von β-C₂S [88] verwendet. Es ist anzunehmen, dass die Bildungsenthalpie von β-C₂S aufgrund der gleichen bzw. ähnlichen Stöchiometrie in der gleichen Größenordnung wie die von x-C₂S bzw. dem röntgenamorphen Anteil liegt (siehe [6] und darin beschriebene Näherungsverfahren zur Berechnung der Bildungsenthalpie aus der Stöchiometrie).

Der theoretische Energiebedarf ergibt sich aus der Summe der Teilschritte 1) bis 5) in Tabelle 16 zu 1834 kJ/kg C₂S. Dieser Wert ist um etwa 39 % größer als der theoretische Energiebedarf für die C₂S-Bildung in einer Feststoffreaktion aus CaCO₃ und SiO₂ (Gleichung 8, Tabelle 16). Die Ursache liegt in der Verdampfungsenthalpie des Kristallwassers (siehe Gleichung 5 und 7, Tabelle 16) der Trocknungsenergie nach dem Hydrothermalprozess (siehe Gleichung 4, Tabelle 16). Der theoretische Energiebedarf liegt damit etwa im Bereich von Portlandzement (1757 kJ/kg [209]).

Tabelle 16: Chemische Reaktionen und Reaktionsenthalpien bei der C₂S-Herstellung

| Reaktion | Reaktionsenthalpie T = 25°C | | Reaktionsenthalpie bei Reaktionstemperatur | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--|--------------------------------|
| | ΔH [kJ/mol] | ΔH [kJ/kg C ₂ S] | [°C] | ΔH [KJ/kg C ₂ S] |
| 1) 2·CaCO _{3(s)} →2·CaO _(s) +2·CO _{2(g)} | 353 | 2053 | 900 | 1935 |
| 2) 2·CaO _(s) +2·H ₂ O _(l) →2·Ca(OH) _{2(s)} | -130 | -758 | 25 | -758 |
| 3) 2·Ca(OH) _{2(s)} +SiO _{2(s)} →α-2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O _(s) +H ₂ O _(l) | -25 | -148 | 200 | -140 |
| 4) H ₂ O _(l) →H ₂ O _(g) | 44 | 256 | 80 | 244 |
| 5) α-2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O _(s) →β-C ₂ S _(s) +H ₂ O _(g) | 74 | 431 | 420 | 409 |
| Summe (1–5) | 316 | 1834 | | |
| 7) α-2CaO·SiO ₂ ·H ₂ O _(s) →β-C ₂ S _(s) +H ₂ O _(l) | 30 | 175 | | |
| 8) 2·CaCO _{3(s)} +SiO _{2(s)} →2·CaOSiO _{2(s)} +2·CO _{2(g)} | 228 | 1323 | | |

7.3.1.2 Praktischer Energieverbrauch

Aufbereitung der Rohstoffe

Da die Rohstoffe für NT-C₂S denen der Portlandzement-Herstellung ähneln, wird angenommen, dass die erforderliche elektrische Energie für die Aufbereitung der Rohstoffe (Brechen, Mahlen, Homogenisieren) gleich ist. Aus Angaben des VDZ [224] für diese Prozessschritte ergibt sich ein elektrischer Energiebedarf von ca. 139 kJ/kg.

Branntkalk-Herstellung

Für die Energie- und Emissionswerte der Kalzinierung von Kalkstein werden die Angaben des Österreichischen Umweltbundesamtes [208] verwendet. Grundsätzlich schwankt der Energiebedarf für die Herstellung von Branntkalk sehr stark in Abhängigkeit vom verwendeten Brennaggregat und erzielter Produktqualität (zwischen 3200 und 9200 kJ/kg). Für die Bilanzierung wird ein erdgasbefuerter Gleichstrom-Gegenstrom-Regenerativofen (GGR) angenommen, der typischerweise 3600 kJ/kg_{CaO} verbraucht. Dieser Aggregattyp weist einen Wirkungsgrad von 88 % auf. Der Bedarf an elektrischer Energie für den Ofenbetrieb liegt bei 20–40 kWh/t [178]. Es wird ein mittlerer Wert von 30 kWh/t angenommen.

Hydrothermalsynthese

Für den hydrothermalen Schritt wird der Vergleich mit der Kalksandsteinindustrie gewählt. Die Synthesedauern und Temperaturen sind ähnlich. In einer Ökobilanz von 2004 [26] wird für die 10 effizientesten der untersuchten deutschen Kalksandsteinwerke ein thermischer Energiebedarf von 240 kJ/kg für Kalksandstein angegeben. Der Bedarf an elektrischer Energie wird zu 35 kJ/kg angegeben.

Trocknung

Für die Trocknung des α -C₂SH wird nur die chemisch erforderliche Wärmemenge angesetzt.

Thermische Aktivierung

Um den Energiebedarf für die Temperung des α -C₂SH abzuschätzen, werden für diesen Prozessschritt Energie- und Stoffströme aufgestellt (Abbildung 110). Der Modellprozess ist dreistufig und besteht aus Vorwärmer, Kalzinator und Kühler. Die Kalzinierung erfolgt bei 420 °C. Im Kühler wird das C₂S auf 100 °C abgekühlt.

Aus den Wärmekapazitäten von α -C₂SH und β -C₂S ergeben sich die Enthalpien, die beim Heizen und Kühlen übertragen werden (siehe Anhang, Tabelle A 27).

Es wird angenommen, dass 50 % der Energie aus der Kühlung von 420 bis 100 °C zum Vorwärmen genutzt werden können. Diese Energie reicht (rechnerisch) aus, um das α -C₂SH im Vorwärmer auf ca. 160 °C aufzuheizen. Die im heißen Wasserdampf enthaltene Energie wird nicht zur Rückgewinnung berücksichtigt, da eine schnelle Abführung des Dampfes für die Binderqualität wichtig ist. Für die eigentliche „Kalzinierung“ (Tabelle 16) sind bei 420 °C ca. 409 kJ/kg C₂S erforderlich.

Verluste durch Abwärme bleiben unberücksichtigt.

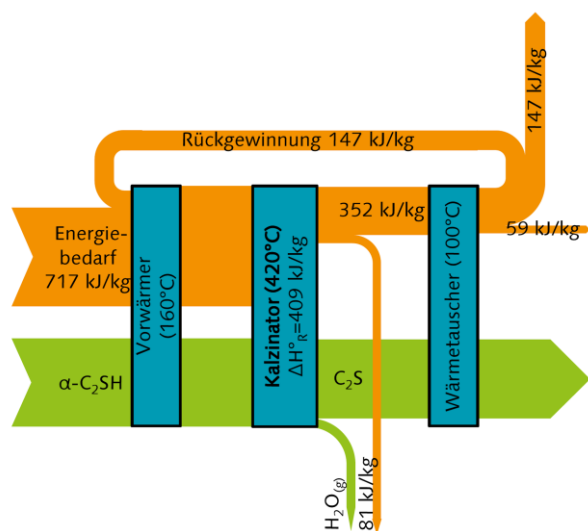


Abbildung 110: Sankey-Diagramm der thermischen Aktivierung von α -C₂SH. Die grünen Pfeile stellen den Massenstrom, die orangenen den Energiestrom in Bezug auf 1 kg C₂S dar.

Der erforderliche Energiebedarf für die thermische Aktivierung von α -C₂SH liegt unter diesen Annahmen bei 717 kJ/kg. Aus dem Verhältnis von Aktivierungsenthalpie (siehe Gleichung 5, Tabelle 16) zum abgeschätzten thermischen Gesamtenergiebedarf (siehe Abbildung 110) ergibt sich ein thermischer Wirkungsgrad von ca. 60 %.

Für den Bedarf an elektrischer Energie wird angenommen, dass etwa so viel Energie benötigt wird wie zur Anlagensteuerung bei der Klinkerherstellung.

Mahlung

Für die Mahlung des fertigen NT-C₂S-Binders wird angenommen, dass im Vergleich zu Zement nur 50 % der Mahl-Energie benötigt wird. Der NT-C₂S-Binder hat bereits eine sehr hohe Feinheit. Lediglich eine Optimierung der Packungsdichte ist erforderlich. Es ist zu vermuten, dass für diesen Prozessschritt der Partikel-Optimierung andere Mühlen bzw. kleinere Gattierungen der Mahlkörper erforderlich sind als bei der Portlandzement-Mahlung. Aus diesem Grund ist auch die Prüfung der Mahlbarkeit nach Zeisel, Bond oder Hardgrove (siehe z. B. [13]) für eine Abschätzung der erforderlichen Mahlenergie nicht zielführend und würde ggf. zur Überschätzung der Mahlenergie führen.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 in Kapitel 7.4 zusammengefasst. Für die NT-C₂S-Herstellung ergeben sich ein thermischer Gesamtenergiebedarf von 3557 kJ/kg C₂S und damit ein Wirkungsgrad von 52 %. Die Branntkalk-Herstellung verursacht mit ca. 66 % den größten Anteil. Auf die Aktivierung entfallen ca. 20 %. Hydrothermalsynthese und Trocknung tragen mit jeweils ca. 7 % geringfügig zum thermischen Energieverbrauch bei.

7.3.2 Energiebedarf Portlandzementherstellung

Die Herstellung von Portlandzementklinker hat einen theoretischen Energiebedarf von ca. 1757 kJ/kg [26, 209]. Unter der zusätzlichen Berücksichtigung der Energie zur Trocknung der Rohstoffe geben Klein und Hönig [128] einen Energiebedarf von ca. 2400 kJ/kg als Mittelwert für Deutschland an.

Der durchschnittliche thermische Energieverbrauch für die Portlandzementklinker-Herstellung in Deutschland lag 2012 bei 3820 kJ/kg. Der Verbrauch wurde aus Angaben des VDZ [224] über die Klinkerproduktion von 24.581.000 t/a und dem Brennstoffenergieverbrauch von 93,9 Mio. GJ/a berechnet.

Durch neueste Technik und optimale Prozessführung lässt sich der Verbrauch verringern. Entsprechende Angaben finden sich in den Schlussfolgerungen des Referenzdokuments für die Beste verfügbare Technologie (BVT-Merkblatt) [178]. Demnach besteht für moderne, effiziente Anlagen ein thermischer Energiebedarf von 2900–3300 kJ/kg Klinker. Dies entspricht der Angabe von Gartner [69] für mit Steinkohle befeuerte moderne Öfen (3060 kJ/kg). Die Werte des BVT-Merkblatts beziehen sich jedoch auf den normalen oder optimierten Betrieb. An- und Abfahrvorgänge sind nicht berücksichtigt. Nach Klein und Hönig [128] kommt es durch diese An- und Abfahrvorgänge im jährlichen Mittel jedoch zu Steigerungen von 160–320 kJ/kg. Weiterhin können auch Schwankungen der Rohmehlfeuchte zu höheren Verbräuchen führen. Ebenfalls erhöht die Substitution von Steinkohle durch Sekundärbrennstoffe den Energiebedarf, da diese meist niedrigere spezifische Heizwerte, höhere Feuchten und höhere heizwertbezogene Verbrennungsluftmengen haben [136]. So ergibt eine Modellrechnung für eine Brennstoffsubstitutionsmenge von 70 % im jährlichen Mittel eine Steigerung um ca. 210 kJ/kg [128].

Unter Berücksichtigung dieser Informationen wird für die Portlandzementklinker-Herstellung 3300 kJ/kg als Referenz-Energiebedarf gewählt.

Der Bedarf an elektrischer Energie lag 2012 in Deutschland bei 110 kWh/t Zement [224], wobei keine Unterscheidung zwischen Portlandzement, CEM II und CEM III gemacht wird. Davon entfallen 25 % auf die Aufbereitung der Rohstoffe, 22 % auf den Klinkerprozess und 38 % auf die Mahlung des Zements. Inwieweit diese Verbräuche durch Verbesserung der Technik noch reduziert werden können, ist nicht bekannt. Die Schlussfolgerungen des BVT-Merkblatts machen keine Angaben zu elektrischen Energieverbräuchen. Daher werden für den Idealverbrauch an elektrischer Energie die mittleren deutschen Werte verwendet.

7.3.3 Energiebedarf Celitement-Herstellung

Zum Vergleich wurden mit den getroffenen Annahmen zur NT-C₂S-Herstellung auch Energieverbräuche und CO₂-Emissionen für Celitement aus α -C₂SH und 50 % Quarz berechnet. Der thermische Aktivierungsschritt entfällt. Dafür wird in Anlehnung an [206] die dreifache Mahlergie der Portlandzementklinker-Mahlung zur mechanochemischen Aktivierung angesetzt. Rohstoffbedingte CO₂-Emissionen, Energie für Kalksteinentsäuerung, Trocknung und Autoklav-Betrieb halbieren sich. Der berechnete Primärenergieverbrauch von 3263 kJ/kg entspricht etwa der Angabe (3150 kJ/kg) von Stemmermann et al. [206].

7.3.4 Energiebedarf zur Herstellung eines C₂S-Kompositbinders mit 40 % Substitutionsmaterial

Die Herstellung eines C₂S-Zements mit 40 % Klinkerersatzmaterial würde zur deutlichen Reduzierung der herstellungsbedingten Energieverbräuche führen. Rohstoffbedingte CO₂-Emissionen, Energie für Kalksteinentsäuerung, Autoklav-Betrieb, Trocknung und thermische Aktivierung würden um 40 % reduziert. Für die Berechnung wird angenommen, dass die Energie zur Fertigmahlung durch das zugegebene Klinkerersatzmaterial (Kalkstein) dem Mittelwert aus Zement und C₂S entspricht.

7.3.5 Verwendung von Braunkohlenflugasche als Sekundärrohstoff

BFA schwankt in ihrer Zusammensetzung sehr stark. Typische Zusammensetzungen für drei Herkunftsregionen in Deutschland sind im Anhang in Tabelle A 28 gelistet [57].

Es ist davon auszugehen, dass Al₂O₃ und aller Voraussicht nach auch SO₃ chemische Verbindungen mit Calcium eingehen und so das Einsparpotenzial an CaO vermindern.

Für die Berechnung des Phasenbestands des hydrothermalen Produkts wird angenommen, dass die Bestandteile der Asche folgende Phasen bilden:

- SiO₂ → α -C₂SH
- Al₂O₃ → C₃AH₆
- SO₃ → CaSO₄·2H₂O
- MgO → Mg(OH)₂

Jener CaO-Bedarf, der nicht aus der Asche gedeckt werden kann, muss als Branntkalk zugegeben werden. Weitere Bestandteile werden aufgrund der geringen Gehalte vernachlässigt. Auf Quarzmehl oder andere Siliciumträger kann verzichtet werden. Die sich ergebende Rohmehlmischung, der Phasenbestand des hydrothermalen Produkts sowie die Ersparnis an CaO sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Tabelle 17: Zusammensetzung von Rohmehlmischung und Phasenbestand nach Hydrothermalsynthese für unterschiedliche BFA

| BFA-Typ | Rohmehl-Zusammensetzung [%] | | hypothetischer Phasenbestand [%] | | | | | Ersparnis an CaO bezogen auf C ₂ S [%] |
|-------------------|-----------------------------|-----|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------------|---|
| | BFA | CaO | α-C ₂ SH | C ₃ AH ₆ | Fe ₂ O ₃ | Mg(OH) ₂ | CaSO ₄ ·2H ₂ O | |
| Rheinland | 54 | 46 | 70 | 13 | 5 | 4 | 8 | 5 |
| Mitteldeutschland | 72 | 28 | 51 | 29 | 2 | 3 | 14 | 24 |
| Lausitz | 50 | 50 | 70 | 16 | 6 | 6 | 1 | -4 |

Es zeigt sich, dass die Ausbeute an α-C₂SH in Abhängigkeit von der Aschenzusammensetzung sehr stark schwankt. In Bezug auf die letztendlich gebildete C₂S-Menge erhöht sich dadurch der Energieaufwand für die Hydrothermalsynthese und vor allem für die thermische Aktivierung.

Die Ersparnis an CaO und damit die Ersparnis an rohstoffbedingten CO₂-Emissionen hängt ebenfalls sehr stark von der Aschenzusammensetzung ab. Die CaO-reiche Asche aus Mitteldeutschland bewirkt eine rohstoffbedingte CO₂-Ersparnis von 24 %. Im Gegensatz dazu verursacht die Asche aus der Lausitz sogar eine Steigerung der rohstoffbedingten CO₂-Emission.

Zur Einsparung an CaO und CO₂ eignen sich folglich nur bestimmte CaO-reiche Aschen, die möglichst wenig Al₂O₃ und SO₃ aufweisen. Da die Zusammensetzungen jedoch sehr variabel sind, ist die Beschaffung geeigneter Aschen voraussichtlich schwierig.

Insgesamt scheint der Einsatz von BFA nur dann sinnvoll, wenn durch die thermische Aktivierung auch weitere Bestandteile des Hydrothermal-Produkts in reaktives Bindermaterial umgewandelt werden können. Dies erfordert jedoch weiteren Forschungsaufwand.

7.3.6 CO₂-Emissionen

Die CO₂-Emissionen bei der Bindemittelherstellung ergeben sich aus der Entsäuerung des Kalksteins, der Verbrennung zur Bereitstellung der thermischen Energie und der Erzeugung der elektrischen Energie.

Die rohstoffbedingten Emissionen der Portlandzementklinker-Herstellung betragen 0,525 t_{CO₂}/t_{Klinker} [31] (VDZ [225]: 0,53 t_{CO₂}/t_{Klinker}).

Für den gesamten thermischen Klinkerprozess wird im Rahmen des EU-Emissionshandels der Periode III ein Benchmark von 0,776 kg_{CO₂}/kg_{Klinker} angegeben [2]. Die brennstoffbedingten CO₂-Emissionen ergeben sich als Differenz zwischen Benchmark und rohstoffbedingter Emission.

Die rohstoffbedingten Emissionen für C₂S ergeben sich aus der stöchiometrisch nötigen Menge CaCO₃ zu 0,511 t_{CO₂}/t_{C₂S}.

Für die Branntkalk-Herstellung wird Erdgas als Brennstoff angenommen.

Für die Hydrothermalsynthese wird angenommen, dass sich die Energieträger aus 49 % Leichtöl, 5 % Schweröl und 46 % Erdgas zusammensetzen. Dies entspricht der mittleren Brennstoffzusammensetzung in der Kalksandsteinindustrie [26].

Da die thermische Aktivierung des α -C₂SH bei niedrigen Temperaturen abläuft, sind hierfür auch Brennstoffe mit geringer Energiedichte geeignet. Es dürfte daher möglich sein, einen hohen Anteil der Brennenergie aus Biomasse zu erzeugen. Für die Bilanzierung wird angenommen, dass 50 % der thermischen Energie aus Biomasse und 50 % aus Erdgas gewonnen wird.

Die Energie für die Trocknung wird aus Erdgas gewonnen.

Alle verwendeten Emissionsfaktoren sind im Anhang VI aufgelistet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 in Kapitel 7.4 zusammengetragen.

7.4 Zusammenfassung und Diskussion

Der theoretische chemische Energiebedarf für die Bildung von NT-C₂S-Bindern durch thermische Entwässerung von α -C₂SH wurde zu 1834 kJ/kg berechnet. Durch die Verdampfung des Kristallwassers und die Energie zur Trocknung des Hydrothermalprodukts ist die Enthalpie gegenüber der Bildung aus CaCO₃ und SiO₂ (1323 kJ/kg) um fast 40 % erhöht. Damit liegt die Enthalpie für die Bildung von NT-C₂S-Binder in der gleichen Größenordnung wie die Enthalpie für die Bildung von Portlandzementklinker (1757 kJ/kg [209]).

Eine Möglichkeit zur Verringerung des theoretischen Energiebedarfs wäre die Nutzung einer „Brennwert-Technologie“, die den Wasserdampf kondensiert und die frei werdende Wärme nutzt. Eine weitere Möglichkeit wäre die Verbesserung der Filtrationstechnik, sodass weniger Restfeuchte am hydrothermalen Produkt verbleibt.

Die zuvor ermittelten praktischen Energiebedarfswerte und CO₂-Emissionen für die Herstellung von NT-C₂S-Binder, NT-C₂S-Kompositbinder, gemahlene Portlandzementklinker und Celitement sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Zur Visualisierung der Ergebnisse erfolgt in Abbildung 111 zusätzlich eine grafische Darstellung.

Tabelle 18: Erforderliche Energie und CO₂-Emissionen der Herstellung von NT-C₂S-Binder (NT-C₂S). Im Vergleich dazu: gemahlener Portlandzementklinker (PZ-Klinker); Celitement aus α-C₂SH und 50 % Quarz; NT-C₂S-Binder + 40 % Kalksteinmehl (KSM).

| Prozessschritt | Energieverbrauch [kJ/kg] | | | | CO ₂ -Emissionen [t _{CO2} /t] | | | | |
|---|----------------------------|---------------------|-------------|--------------------------------|---|---------------------|--------------|--------------------------------|--------------|
| | PZ-Klinker | NT-C ₂ S | Celitement | NT-C ₂ S + 40 % KSM | PZ-Klinker | NT-C ₂ S | Celitement | NT-C ₂ S + 40 % KSM | |
| Kalksteinentsäuerung | | | | | 0,525 | 0,511 | 0,256 | 0,307 | |
| Thermische Energie | Klinkerbrennen | 3300 | | | 0,241 | | | | |
| | Branntkalk-Herstellung | | 2344 | 1172 | | 0,131 | 0,066 | 0,079 | |
| | Hydrothermalsynthese | | 240 | 60 | 144 | | 0,016 | 0,010 | |
| | Trocknung | | 255 | 128 | 153 | | 0,014 | 0,009 | |
| | Thermische Aktivierung | | 718 | | 431 | | 0,020 | 0,012 | |
| | <i>Summe</i> | <i>3300</i> | <i>3557</i> | <i>1360</i> | <i>2134</i> | <i>0,241</i> | <i>0,181</i> | <i>0,077</i> | <i>0,110</i> |
| Elektrische Energie | Rohstoffaufbereitung | 139 | 139 | 139 | 139 | 0,023 | 0,023 | 0,023 | |
| | Klinker brennen und kühlen | 87 | | | | 0,014 | | | |
| | Zement, weitere Verbräuche | 20 | | | | 0,003 | | | |
| | Branntkalk-Herstellung | | 70 | 35 | 42 | | 0,011 | 0,006 | 0,007 |
| | Hydrothermalsynthese | | 126 | 63 | 76 | | 0,020 | 0,010 | 0,012 |
| | Thermische Aktivierung | | 87 | | 52 | | 0,014 | | 0,008 |
| | Fertigmahlung | 150 | 75 | 450 | 105 | 0,024 | 0,012 | 0,073 | 0,017 |
| | <i>Summe</i> | <i>396</i> | <i>497</i> | <i>687</i> | <i>414</i> | <i>0,064</i> | <i>0,080</i> | <i>0,112</i> | <i>0,067</i> |
| <i>Primärenergie zur Bereitstellung der elektr. Energie</i> | <i>1097</i> | <i>1377</i> | <i>1903</i> | <i>1147</i> | | | | | |
| Gesamt | 4397 | 4934 | 3263 | 3281 | 0,83 | 0,77 | 0,45 | 0,48 | |

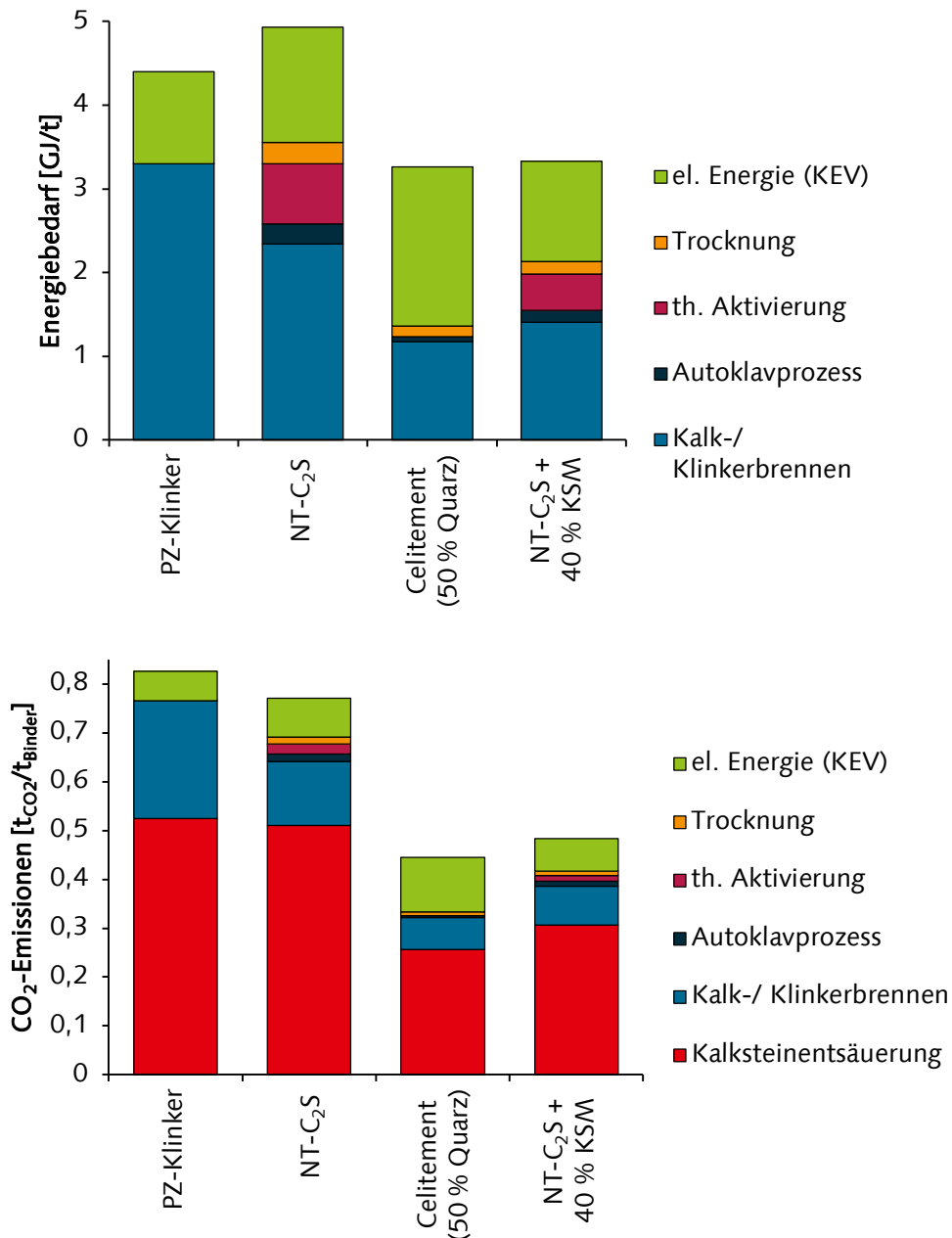


Abbildung 111: Energiebedarf (oben) und CO₂-Emissionen (unten) für die Herstellung von gemahlenem Portlandzementklinker (PZ-Klinker), Celitement, NT-C₂S-Binder (NT-C₂S) und NT-C₂S-Binder mit 40 % Kalksteinmehl (C₂S + 40 % KSM).

Es wird deutlich, dass etwa die Hälfte der Energie bei der NT-C₂S-Herstellung für das Brennen des Kalks benötigt wird. Der zweitgrößte Posten ist mit ca. 28 % der elektrische Energiebedarf. Die thermische Aktivierung (15 %), der Autoklavprozess (5 %) und die Trocknung (5 %) tragen nur im geringen Maße zum Energiebedarf bei.

Bezogen auf 1 kg reines Bindemittel hat die NT-C₂S-Technologie im Vergleich zur Herstellung von gemahlenem Portlandzementklinker kein Potenzial zur Energieeinsparung.

Bei allen Bindemitteltypen dominieren die Emissionen, die aus der Entsäuerung des Kalksteins resultieren (siehe Abbildung 111). Bei reinem C₂S beträgt dieser Anteil rund 63 % der gesamten CO₂-Emissionen. Die verbrennungsbedingten Emissionen bei der C₂S-Herstellung stammen hauptsächlich aus der Branntkalk-Herstellung (16 %). Die Bereitstellung der elektrischen Energie ist mit rund 10 % der drittgrößte Faktor. Die

thermische Aktivierung und Trocknung (4 %) und der Hydrothermalprozess (2 %) tragen nur im geringen Maße zu den Emissionen bei.

Im Vergleich zu gemahlenem Portlandzementklinker sind die rohstoffbedingten CO₂-Emissionen etwa gleich. In der Summe birgt der Herstellungsprozess von NT-C₂S-Binder ein geringes CO₂-Einsparpotenzial gegenüber Portlandzementklinker. Das Potenzial beruht hauptsächlich auf der Wahl anderer Brennstoffe wie Erdgas für die Kalkherstellung und Mischungen aus Erdgas und Biomasse für die thermische Aktivierung.

Die berechneten Energieverbräuche und CO₂-Emissionen von NT-C₂S-Bindern verbessern sich deutlich, wenn die Leistungsfähigkeit mit in die Betrachtung einbezogen wird. Für NT-C₂S-Kompositbinder mit 40 % Kalksteinmehl ergibt sich gegenüber gemahlenem Portlandzementklinker ein Energieeinsparpotenzial von ca. 25 %. Das Potenzial zur Einsparung an CO₂ ist mit 42 % etwas größer. Für ein solches Bindemittel wurden CO₂-Emissionen von 0,48 t_{CO₂}/t_{Bindemittel} abgeschätzt. Die vom Weltklimarat geforderte Reduzierung der Emissionen [100] auf 0,425–0,350 t_{CO₂}/t_{Zement} kann trotzdem nicht ganz erreicht werden.

Auf der Basis der theoretischen Leistungsfähigkeit lässt sich der Kompositbinder auch mit Celitement aus α-C₂SH und Quarz im Verhältnis 1:1 vergleichen. Es zeigt sich, dass die erforderlichen Energien für beide Herstellungsprozesse etwa gleich sind. Das CO₂-Einsparpotenzial ist bei Celitement etwas größer.

Bei der Bewertung des Energiebedarfs der Celitement-Technologie ist jedoch zu beachten, dass die erforderliche Mahlenergie auf Angaben der Celitement-Entwickler beruht. Es werden keine Angaben zu möglichen Hochenergiemöhlen für die industrielle Herstellung gemacht. Weiterhin sind für diese neuartige Technologie sehr wenige Vergleichsmöglichkeiten zu anderen Industriezweigen bekannt.

Eine Möglichkeit zur Senkung der CO₂-Emissionen und Energieverbräuche könnte die Verwendung von CaO-reichen Sekundärrohstoffen wie Braunkohlenflugasche sein. Die theoretischen Betrachtungen für Braunkohlenflugasche deuten an, dass in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Aschen Kalkeinsparungen von bis zu ca. 24 % möglich sind. Als offene Fragestellung verbleibt derzeit das Verhalten der weiteren Bestandteile der Aschen (vor allem Al₂O₃, SO₃, MgO, Fe₂O₃) im Herstellungsprozess. Die Modellberechnungen machen deutlich, dass die Ausbeute an α-C₂SH im Hydrothermalprodukt abhängig von den Fremdoxidgehalten deutlich abnehmen kann (bis zu 50 %). Weiterhin ist ungewiss, wie sich das hydrothermale Produkt mit veränderter Zusammensetzung bei der thermischen Aktivierung verhält. Eine genauere Bilanzierung von C₂S-Bindern aus Sekundärrohstoffen ist daher nicht möglich.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hochreaktive C_2S -Bindemittel hergestellt. Entscheidende Herstellungsparameter wurden identifiziert und optimiert. Das Hydratationsverhalten wurde untersucht und die Möglichkeiten zur Einsparung an CO_2 und Energie wurden abgeschätzt.

Die Herstellung der C_2S -Bindemittel erfolgt in mindestens zwei Schritten. Der erste Schritt ist die hydrothermale Synthese von α - C_2SH , der zweite eine thermische Aktivierung. Aufgrund der speziellen plattigen Morphologie des α - C_2SH , die durch die Aktivierung nahezu unverändert bleibt, benötigen die C_2S -Binder einen erhöhten w/b-Wert von >1 , um als Paste verarbeitet werden zu können. Um den physikalisch notwendigen w/b-Wert zu senken, kann zusätzlich eine Mahlung erfolgen. Diese wird entweder am α - C_2SH -haltigen Vorprodukt oder am thermisch aktivierten Produkt durchgeführt.

Die hydrothermale Synthese von α - C_2SH wurde erfolgreich in gerührten sowie nicht gerührten Laborautoklaven in Suspensionen sowie Pasten durchgeführt. Der Zielparame-ter war eine hohe α - C_2SH -Ausbeute. Hohe α - C_2SH -Gehalte von über 87 % wurden durch eine Synthese bei 200 °C für 16 Stunden aus den Rohstoffen $Ca(OH)_2$ und nano- SiO_2 im molaren Verhältnis von zwei zu eins sowie aus β - C_2S erreicht. Die Verwendung von Quarzmehl, das aus wirtschaftlicher Sicht gegenüber nano-Silica zu bevorzugen ist, ist ebenfalls möglich. Der erreichte α - C_2SH -Gehalt war mit maximal 66 % allerdings gering. Die Untersuchungen deuten darauf hin, dass für höhere α - C_2SH -Gehalte die Korngröße des Quarzmehls auf maximal 20 μm begrenzt werden sollte. Bei der Verwendung von nano- SiO_2 ist der Einsatz von Impfkernen notwendig. Bei der Nutzung von Quarzmehl kann durch Impfkern- die α - C_2SH -Ausbeute erhöht werden. Mithilfe von Impfkernen lässt sich die Feinheit der α - C_2SH -Partikel steuern. Die Zugabe von zuvor gemahlene- n α - C_2SH -Impfkernen führt zu kleineren α - C_2SH -Kristallen mit einer größeren spezifischen Oberfläche als bei Verwendung von ungemahlene- n „grobe- n“ α - C_2SH -Impfkernen.

Es zeigte sich jedoch, dass der Autoklavprozess neben der Ausbeute auch hinsichtlich der Partikeleigenschaften optimiert werden muss. Die Untersuchungen ergaben, dass unterschiedliche α - C_2SH -Proben trotz gleicher thermischer Aktivierung zu Bindemitteln mit unterschiedlichen Phasenbeständen und Reaktivitäten führten. Als Ursache dafür konnte die Feinheit der α - C_2SH -Kristalle ermittelt werden. Der Vergleich der α - C_2SH -Proben ergab, dass für ein hochreaktives Bindemittel mit einem Phasenbestand aus viel x - C_2S und wenig γ - C_2S eine hohe spezifische Oberfläche der α - C_2SH -Kristalle notwendig ist. Zur Vermeidung von Deltait muss die Kristallitgröße möglichst klein sein. Um den Energieaufwand für die Mahlung zu reduzieren, sollten weiterhin möglichst gedrungene, wenig agglomerierte α - C_2SH -Kristalle erzeugt werden.

Für einen möglichst energiesparenden Hydrothermalprozess sollte das Produkt aus Temperatur und Dauer für zukünftige Entwicklungen möglichst klein sein. Als Rohstoff sollte anstatt des $Ca(OH)_2$ Branntkalk verwendet werden, dadurch kann die Energie des Kalklöschens dem Hydrothermalprozess zugeführt werden.

Die thermische Aktivierung wurde in einem Muffelofen durchgeführt. Zielparame-ter der Versuche war zunächst der Phasenbestand. Die synthetisierten Bindemittel enthielten abhängig von den Herstellungsparametern röntgenamorphe Anteile, x - C_2S , β - C_2S , γ - C_2S und teilweise Deltait.

Als entscheidende Aktivierungsparameter für Phasenbestand und Reaktivität wurden der Wasserdampfpartialdruck, die Brenntemperatur, die Aufheizbedingungen und die Brenndauer ermittelt. Im Gegensatz zum aktiven Belizement scheint die Kühlgeschwindigkeit keinen Einfluss auf den Phasenbestand zu haben.

Der Wasserdampfpartialdruck beeinflusst den Gehalt an α - und γ -C₂S. Niedrige Wasserdampfpartialdrücke führen zu hohen α - und geringen γ -C₂S-Anteilen. Ein niedriger Wasserdampfpartialdruck führt außerdem zu einer hohen Reaktivität des röntgenamorphen Anteils. Umgekehrt sinkt dessen Reaktivität mit steigendem Wasserdampfpartialdruck.

Eine vollständige Umwandlung von α -C₂SH wurde ab Brenntemperaturen von 420 °C beobachtet (Brenndauer 1 h). In diesem Temperaturbereich wurden die höchsten röntgenamorphen Anteile ermittelt. Steigende Temperaturen führen zur Senkung dieses Anteils. Ab 500 °C wurde die Entstehung von β -C₂S beobachtet. Nach Brennen bei 900 °C besteht nahezu der gesamte Binder aus β -C₂S. Die Untersuchungen deuten an, dass α -C₂S thermodynamisch metastabil ist und sich ab 500 °C in β -C₂S umwandeln kann.

Die Brenntemperatur hat einen sehr großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Bindemittel. Optimale Temperaturen für ein hochreaktives Bindemittel liegen zwischen 420 und 500 °C. So hergestellte Bindemittel können innerhalb von 3 Tagen nahezu vollständig hydratisieren. Diese Bindemittel werden hier als Niedertemperatur-C₂S-Binder (NT-C₂S-Binder) bezeichnet.

Höhere Brenntemperaturen von 500–800 °C führen zu Bindemitteln, die deutlich langsamer reagieren. Diese Gruppe von Bindemitteln wird als Hochtemperatur-C₂S-Binder bezeichnet.

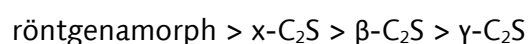
Eine Brenntemperatur von 1000 °C führt zu einem „totgebrannten“ Bindemittel, welches innerhalb von 3 Tagen keine Hydratationswärmeentwicklung zeigt.

Die Brenndauer, die zur vollständigen Aktivierung des α -C₂SH notwendig ist, hängt ebenfalls von der Brenntemperatur ab. Bei 420 °C sind unter den verwendeten Versuchsbedingungen mindestens 30 Minuten erforderlich. Mit steigender Temperatur sinkt die Dauer. Bei 500 °C erfolgt bereits innerhalb von 5 Minuten ein vollständiger Umsatz.

Liegt ein α -C₂SH-haltiges Zwischenprodukt vor, welches trotz optimaler Brennbedingungen nur zu einem Bindemittel mit hohen γ -C₂S- und geringen α -C₂S-Anteilen überführt werden kann, ist es möglich, das α -C₂SH-haltige Zwischenprodukt durch Mahlung zu verbessern. Es wurde gezeigt, dass eine Mahlung vor der thermischen Aktivierung in Abhängigkeit von der Mahlintensität zu geringeren γ -C₂S-, höheren α -C₂S- sowie höheren röntgenamorphen Anteilen im Bindemittel führt.

Liegt ein α -C₂SH-haltiges Zwischenprodukt vor, welches durch thermische Aktivierung in Bindemittel mit geringem γ -C₂S-Anteil überführt werden kann, ist der Mahlprozess ausschließlich zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit notwendig. Da die Mahlung von α -C₂SH zu Verklebungen in der Mühle führen kann, ist die Mahlung nach der thermischen Aktivierung zu bevorzugen. Des Weiteren ist es möglich, die Zugabe von Kompositmaterialien während der Mahlung durchzuführen.

Die Untersuchung der Hydratation von NT-C₂S-Bindemitteln mittels Wärmeflusskalorimetrie und In-situ-XRD zeigt, dass die Reaktivität der Bindemittelbestandteile in folgender Reihenfolge abnimmt:



Das röntgenamorphe Material ist der reaktivste Binderbestandteil. Dieser Anteil reagiert nach Wasserzugabe als Erstes und verursacht eine starke Wärmefreisetzung, die sich in der Wärmeflusskalorimetrie als starkes Maximum innerhalb der ersten 18 Stunden abzeichnet.

Der röntgenamorphe Anteil kann in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck während der thermischen Aktivierung unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen. Liegt ein hoher Wasserdampfpartialdruck vor, sinkt die Reaktivität sehr deutlich. In der Wärmeflusskalorimetrie wird kein zugehöriges Maximum mehr detektiert.

^{29}Si -MAS-NMR-Messungen zeigen, dass der röntgenamorphe Anteil vorrangig aus monomeren Si-Tetraedern aufgebaut ist. Die ^{29}Si - ^1H -CP/MAS-NMR-Messungen zeigen, dass jene Bindemittel, die einen röntgenamorphen Anteil besitzen, Protonen enthalten. Der Vergleich von Bindemitteln mit und ohne röntgenamorphe Anteile zeigt, dass die Protonen vorrangig im röntgenamorphen Anteil lokalisiert sind. Weist man den gesamten Glühverlust eines Bindemittels („S-F1-S 420“), welches bei 420 °C hergestellt wurde und 49 % röntgenamorphe Anteile besitzt, dem röntgenamorphen Anteil zu, ergibt sich ein Wassergehalt von maximal 5,8 %.

Die ^{29}Si -MAS- und CP/MAS-NMR-Spektren deuten an, dass der röntgenamorphe Anteil eine relativ geringe strukturelle Ordnung besitzt. Die Lage der maximalen Resonanz im CP/MAS-Spektrum eines bei 420 °C gebrannten Bindemittels bei -72,2 ppm deutet an, dass die Struktur des röntgenamorphen Anteils der α - C_2SH -Struktur ähnelt. Nach Brennen bei 500 °C hat sich die maximale Resonanz des Bindemittels zu -72,8 ppm verschoben. Das deutet auf eine Änderung der Struktur des röntgenamorphen Anteils mit steigender Brenntemperatur hin.

Die ^{29}Si -CP/MAS- und MAS-NMR-Spektren eines Bindemittels, welches unter erhöhtem Wasserdampfpartialdruck hergestellt wurde, zeigen einen deutlich schmalen Resonanzbereich. Das deutet darauf hin, dass der röntgenamorphe Anteil, welcher unter erhöhtem Wasserdampfpartialdruck hergestellt wurde, stärker strukturiert ist.

Das $x\text{-C}_2\text{S}$ ist der zweitreaktivste Bindemittelbestandteil. Durch die Kombination von In-situ-XRD-Messungen und Wärmeflusskalorimetrie wurde gezeigt, dass dessen Hydratation vorrangig nach der Reaktion des röntgenamorphen Anteils stattfindet. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist sehr hoch. In der Wärmeflusskalorimetrie bildet sich eine Schulter oder ein zugehöriges Maximum aus. Für das Bindemittel „S-F-G 420“ wurde ein vollständiger Verbrauch nach 3 Tagen Hydratation nachgewiesen. Die Reaktivität von $x\text{-C}_2\text{S}$ ist durch die Herstellung bei niedrigen Temperaturen (ca. 420–500 °C) am größten. Mit steigender Brenntemperatur sinken die gemessenen Hydratationswärmesraten und die Reaktion dauert über mehr als drei Tage an.

Für ein Bindemittel, das neben röntgenamorphen Anteilen und $x\text{-C}_2\text{S}$ auch $\beta\text{-C}_2\text{S}$ enthielt, wurde durch In-situ-XRD gezeigt, dass die Reaktion des $\beta\text{-C}_2\text{S}$ bevorzugt nach der Reaktion des $x\text{-C}_2\text{S}$ stattfindet. Auch bei $\beta\text{-C}_2\text{S}$ sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Brenntemperatur. Nach Brennen bei 1000 °C zeigte ein Binder, der zu 98 % aus $\beta\text{-C}_2\text{S}$ bestand, innerhalb von drei Tagen keine Hydratationswärmeentwicklung.

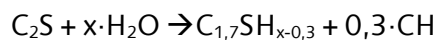
Das $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ist wenig reaktiv. In-situ-XRD-Messungen und qualitative XRD-Untersuchungen an abgestoppten Proben deuten an, dass in den ersten Tagen (3 d, 7 d) kein Umsatz stattfindet. Durch Zugabe von 10 % nano- SiO_2 wird die Reaktion beschleunigt, sodass nach sieben Tagen mittels XRD kein $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ mehr nachweisbar ist. Es ist daher davon auszugehen,

dass der γ - C_2S -Anteil der untersuchten Bindemittel gegenüber γ - C_2S aus der Hochtemperaturfeststoffsynthese ebenfalls eine erhöhte hydraulische Reaktivität hat.

Dellait ist eine kristalline C-S-H-Phase, die Si_2O_7 -Gruppen enthält. Es ist davon auszugehen, dass Dellait kein Potenzial zur weiteren Hydratation und Erhärtung hat.

Die Hydratationsenthalpie für ein Niedertemperatur- C_2S -Bindemittel, bestehend aus röntgenamorphen Anteilen und α - C_2S , wurde zu 300 J/g abgeschätzt.

Die untersuchten C_2S -Binder bilden bei der Hydratation nadelige C-S-H-Phasen und Portlandit. REM-BSE-Abbildungen an einer hydratisierten, angeschliffenen Probe zeigen, dass sich das Portlandit auf relativ kleine Bereiche von 1–8 μm erstreckt. Unter der Annahme einer vollständigen Hydratation des röntgenamorphen Anteils und der Portlanditmenge von 8,2 % nach 7 d Hydratation (mittels TGA/DSC bestimmt) ergibt sich aus der Massebilanz eine Reaktionsgleichung der C_2S -Binders zu:



Eine Besonderheit bei der Hydratation von NT- C_2S -Bindern, welche bei Temperaturen von 420–500 °C gebrannt wurden, ist, dass die Wärmeflusskalorimetrie keine typische dormante Periode zeigt. Die Hydratationswärmeentwicklung ist nach einem initialen Maximum bis zum Einsetzen der Accelerationsperiode deutlich höher als bei der Hydratation von C_3S . Diese Periode wird im Rahmen dieser Arbeit daher als „Periode verminderter Reaktivität“ bezeichnet. REM-SE-Abbildungen zeigen bereits während dieser Periode die Bildung von C-S-H-Phasen. Die Mechanismen, die zur Ausbildung der dormanten Periode bei C_3S und „konventionell“ hergestellten C_2S führen, müssen folglich verändert worden sein. Unter der Annahme, dass die dormante Periode durch die Ausbildung einer schützenden Schicht („protective layer“) hervorgerufen wird, müsste diese Schicht bei NT- C_2S -Bindern weniger dicht oder gar nicht vorhanden sein. Eine Ursache dafür könnten möglicherweise die im Binder enthaltenen OH-Gruppen sein, die in Klinkermineralen sonst nicht zu finden sind.

Die im Rahmen dieser Arbeit durch thermische Aktivierung von α - C_2SH hergestellten Bindemittel haben eine sehr hohe Feinheit (z. B. 4,3 m^2/g und 6,1 m^2/g für die Bindemittel „S-F-G 420“ und „S-F1-S 420“). Die Morphologie des α - C_2SH bleibt bei der thermischen Aktivierung weitgehend erhalten. Die Bindemittelpartikel sind daher tafelig und bilden häufig Agglomerate mit eingeschlossenen Zwischenräumen und Zwickeln. Um eine verarbeitbare Paste zu erzeugen, müssen all diese Zwischenräume mit Wasser gefüllt werden. Der Wasser/Bindemittel-Wert ist daher außergewöhnlich hoch (z. B. 1,4 für Bindemittel „S-F1-S 420“). Um den Wasseranspruch zu senken, muss die Packungsdichte erhöht werden. Dies kann durch einen Mahlprozess erfolgen. Das Ziel dabei ist vorrangig die Zerstörung der Agglomerate. Eine Steigerung der ohnehin schon sehr hohen Feinheit ist nebensächlich.

Die Ursache für die außergewöhnlich hohe Reaktivität ist nicht vollständig geklärt. Als förderliche Eigenschaften für die Reaktivität wurden die hohe spezifische Oberfläche und der tafelige Habitus identifiziert. Weiterhin deuten die Untersuchungen der Dichte mittels Heliumpycnometer auf die Entstehung einer inneren Porosität hin. Da maximale spezifische Oberflächen und Porositäten jedoch bei jenen Bindemitteln identifiziert wurden, die verhältnismäßig langsam reagierten, können diese Parameter nicht entscheidend für die hohe Reaktivität sein.

Alle Bindemittel mit besonders hoher Reaktivität weisen einen Phasenbestand mit röntgenamorphen Anteilen und $x\text{-C}_2\text{S}$ auf und wurden bei niedrigen Temperaturen im Bereich von 420–500 °C unter niedrigem Wasserdampfpartialdruck gebrannt. Die strukturellen Eigenschaften dieser Bestandteile in Kombination mit der niedrigen Herstellungstemperatur scheinen daher entscheidende Parameter für die Reaktivität zu sein. Die vorrangig nacheinander stattfindenden Reaktionen der Binderbestandteile deuten auf ein begünstigtes Auflösungsverhalten des röntgenamorphen Anteils hin. Die Hydratphasen des röntgenamorphen Anteils könnten durch die Bereitstellung von Wachstumsflächen die Reaktion der übrigen Bestandteile des Binders begünstigen.

Es wurde gezeigt, dass Kompositbinder aus NT- C_2S -Bindern und 40 % Kalksteinmehl oder 40 % Hüttensand zu einer sehr schnellen und hohen Druckfestigkeitsentwicklung führen. Unter Verwendung eines w/b-Werts von 0,3 und dem Einsatz von PCE-Fließmittel zeigte der Kalksteinmehlbinder eine Festigkeit von 46 N/mm² nach zwei Tagen. Da die Hydratation nach diesem Zeitraum weitgehend abgeschlossen ist, wird bis Tag 28 kein weiterer Zuwachs der Festigkeit mehr beobachtet. Der Hüttensandbinder erreicht nach zwei Tagen eine Druckfestigkeit von 62 N/mm². Diese wächst bis auf 85 N/mm² nach 28 Tagen an. Die Porositäten der auf Druckfestigkeit geprüften Mörtel, die mittels Quecksilberhochdruckporosimetrie ermittelt wurden, sind gering und liegen im Bereich von 6–13 Vol.-%.

Theoretische Berechnungen zum Einfluss des w/b-Werts auf die Porosität deuten an, dass durch die geringe Dichte des NT- C_2S -Binders (ca. 2,78 g/cm³) ein stärkeres Schrumpfen zu erwarten ist als bei Portlandzement. Für reine C_2S -Binder wird bei vollständiger Hydratation etwa die gleiche Kapillarporosität erwartet wie für einen vollständig hydratisierten Portlandzement. Um bei der Zugabe von inerten Kompositmaterialien die gleiche Dichtigkeit zu erhalten wie beim reinen C_2S -Binder, muss der w/b-Wert jedoch deutlich verringert werden (z. B. w/b=0,3 für eine Substitutionsmenge von 40 %).

Der Energiebedarf und die CO₂-Emissionen der NT- C_2S -Binder wurden für die Herstellung aus den Rohstoffen Kalkstein und Quarz abgeschätzt. Die Untersuchung hat ergeben, dass bezogen auf ein Kilogramm Bindemittel keine Energieeinsparung gegenüber Portlandzement möglich zu sein scheint. Die erforderliche thermische Energie für die C_2S -Herstellung (3557 kJ/kg) ergibt sich zu ca. 66 % aus der Calcinierung des Kalksteins. Weitere Beiträge resultieren aus der thermischen Aktivierung (ca. 20 %), der Hydrothermalsynthese (ca. 7 %) und der Trocknung des Hydrothermalprodukts (ca. 7 %). Der Bedarf an elektrischer Energie wird für die Bereitstellung der Rohstoffe (ca. 28 %), den Betrieb der Anlagen (ca. 57%) und die Fertigmahlung des Binders (ca. 15 %) auf 497 kJ/kg abgeschätzt. Wird die Primärenergie berücksichtigt, die für die Bereitstellung der elektrischen Energie notwendig ist, lässt sich so für die Herstellung von C_2S -Binder ein Gesamtenergiebedarf von 4934 kJ/kg abschätzen.

Die CO₂-Emissionen bei der C_2S -Herstellung wurden auf 0,77 t_{CO2}/t_{Bindemittel} abgeschätzt. Dabei stammt der größte Anteil mit ca. 83 % auch hier aus der Branntkalk-Herstellung. Das Ergebnis deutet an, dass eine Senkung der CO₂-Emissionen gegenüber der Portlandzement-Herstellung möglich ist. Das ermittelte Einsparpotenzial beruht jedoch auf der Wahl von Brennstoffen mit geringeren Emissionsfaktoren als jenen, die beim Brennen von Portlandzementklinker eingesetzt werden. So wird für die Herstellung von Branntkalk, der als Rohstoff für die $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Synthese dient, Erdgas als Brennstoff angenommen. Ob diese

abgeschätzten Einsparungen an CO₂-Emissionen realisierbar sind, hängt daher auch davon ab, ob der Einsatz der angenommenen Brennstoffe wirtschaftlich vertretbar ist.

Eine Möglichkeit, die CO₂-Bilanz zu verbessern, liegt in der Verwendung von CaO-haltigen Sekundärrohstoffen. Am Beispiel von Braunkohlenflugaschen wurde gezeigt, dass dadurch bis zu 24 % weniger CaO oder Ca(OH)₂ eingesetzt werden müssten. Der Einspareffekt hängt jedoch sehr stark von der Zusammensetzung der Sekundärrohstoffe ab. Da in der Asche in der Regel weitere Bestandteile wie beispielsweise Al₂O₃ enthalten sind, wird die Ausbeute an α-C₂SH verringert. Weiterhin ist das Verhalten der weiteren Oxide im Herstellungsprozess zum Teil noch unbekannt, sodass weiterer Forschungsbedarf besteht. Die Emissionen je Kilogramm Bindemittel lassen sich daher noch nicht genau abschätzen.

Durch die hohen Hydratationsgrade und die Fähigkeit, vorrangig C-S-H und wenig Portlandit zu erzeugen, wird vermutet, dass NT-C₂S-Binder gegenüber Portlandzement eine höhere Leistungsfähigkeit besitzen. Um eine erste Abschätzung der Leistungsfähigkeit durchzuführen, wurde diese über die C-S-H Menge definiert, die während der Hydratation entsteht. Auf dieser Basis wird erwartet, dass bei gleicher Leistungsfähigkeit wie Portlandzement etwa eine Substitution durch 40 % Klinkerersatzstoffe möglich ist. Für ein solches Bindemittel wurden CO₂-Emissionen von 0,48 t_{CO₂}/t_{Bindemittel} abgeschätzt. Die vom Weltklimarat geforderte Reduzierung der Emissionen auf 0,425–0,350 t_{CO₂}/t_{Zement} [100] kann so trotzdem nicht erfüllt werden.

Der praktische Nachweis der erhöhten Leistungsfähigkeit fehlt jedoch derzeit und muss in folgenden Untersuchungen noch erbracht werden. Die experimentelle Definition der Leistungsfähigkeit sollte auf Grundlage von Festigkeits- und Dauerhaftigkeitseigenschaften erfolgen.

9 Ausblick

Offene Fragen bestehen noch im Bereich der Phasenbeziehungen zwischen $x\text{-C}_2\text{S}$ und den anderen C_2S -Polymorphen. Die Hinweise auf eine Instabilität von $x\text{-C}_2\text{S}$ gegenüber $\beta\text{-C}_2\text{S}$ bei Temperaturen von über 500°C könnten durch Untersuchungen mit stark verlängerter Brenndauer näher betrachtet werden. Weiterhin könnten die Phasenbeziehungen durch die experimentelle Bestimmung der thermodynamischen Daten (Entropie, Wärmekapazität, Bildungsenthalpie) analysiert werden. Dazu wäre jedoch zunächst die phasenreine Synthese notwendig. Ungeklärt ist derzeit auch noch die räumliche Verteilung der unterschiedlichen Phasen im Bindemittel. Durch die Untersuchung von einzelnen Partikeln z. B. durch Elektronenbeugung oder Elektronenrückstreubeugung (EBSD) könnte ermittelt werden, ob die Partikel jeweils aus einer einzelnen Phase bestehen oder ob sich mehrere Phasen innerhalb eines Partikels befinden. Da die Untersuchung der Reaktivität darauf hindeutet, dass die Auflösungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge röntgenamorph, $x\text{-C}_2\text{S}$, $\beta\text{-C}_2\text{S}$, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ sinkt, könnte mithilfe von Ätzversuchen und anschließender elektronenmikroskopischer Untersuchung die Verteilung dieser Phasen innerhalb eines Partikels sichtbar gemacht werden. Eine große Herausforderung bei der Anwendung dieser Technologien ist die geringe Partikelgröße, die minimale Werte von ca. $0,3 \times 1 \mu\text{m}$ erreichen kann (siehe Tabelle 7).

Eine weitere offene Fragestellung ist der Wirkmechanismus des Wasserdampfpartialdrucks auf die Eigenschaften des röntgenamorphen Anteils und die Bildung von $x\text{-}$ oder $\gamma\text{-C}_2\text{S}$.

Des Weiteren ist die Ursache für die außergewöhnlich hohe Reaktivität von Niedertemperatur- C_2S Bindern noch nicht vollständig geklärt. Durch die Untersuchung der Ionenkonzentration in der Porenlösung könnte ein möglicher kinetischer Pfad („associated path“ [8]) bestimmt werden. Durch den Vergleich zu kinetischen Pfaden von, reaktionsträgeren, bei höheren Temperaturen hergestellten C_2S -Polymorphen, könnten Rückschlüsse auf möglicherweise vorhandene reaktionshemmende Schichten gezogen werden. Weiterhin sollten die Untersuchungen des Hydratationsverhaltens auf längere Untersuchungszeiträume ausgedehnt werden. Durch XRD-Messungen nach unterschiedlich langen Hydratationsdauern könnte die hydraulische Aktivität von $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ bestimmt werden.

Da hochreaktive NT- C_2S -Binder während der ersten Stunden der Hydratation eine relativ hohe Wärmefreisetzung zeigen und die Bildung von C-S-H-Phasen beobachtet wurde, ist es dringend erforderlich, die mögliche Verarbeitungszeit zu ermitteln. Vor allem bei niedrigen w/b-Werten könnte es bereits relativ früh zum Erstarren der Bindemittel kommen. Als Abbinderegler könnten Calciumsulfat oder Portlandzement dienen.

Ein Schwerpunkt bei der Erforschung des Herstellungsprozesses von C_2S -Bindern war bisher die Optimierung hinsichtlich Phasenbestand und Reaktivität. In einer folgenden Untersuchungsserie sollte die Bindemittelherstellung hinsichtlich Festigkeitsentwicklung, Dauerhaftigkeit und Verarbeitbarkeit optimiert werden. Aufgrund der besonderen Hydratmatrix, die im Unterschied zu konventionellen Zementen ausschließlich aus C-S-H-Phasen und Portlandit besteht, sollten weiterhin die Biegezugfestigkeit, der E-Modul sowie Kriechen und Schwinden untersucht werden. Ein Ziel sollte es sein, die Leistungsfähigkeit mit diesen Parametern zu definieren und für unterschiedliche C_2S -Binder im Vergleich zu konventionellen Zementen zu bestimmen.

Für das Erreichen einer optimalen Festigkeitsentwicklung sollten dabei erneut unterschiedliche Brenntemperaturen untersucht werden. Dadurch könnte der Effekt der steigenden Dichte der Binder mit steigender Brenntemperatur auf das Schwindverhalten, die Porosität und die Festigkeit erfasst werden. Weiterhin sollte auch die Herstellung von Mischbindern bestehend aus Hoch- und Niedertemperatur- C_2S untersucht werden. Möglicherweise ist durch eine gleichmäßige Hydratationsentwicklung über einen Zeitraum von mehr als drei Tagen eine höhere Endfestigkeit erreichbar. Durch die resultierende geringere Temperaturbeanspruchung werden positive Effekte vor allem bei massereichen Bauteilen erwartet. Des Weiteren könnten Mischbinder in Kombination mit langsam reagierenden Kompositmaterialien zu einem besseren Umsatz Letzterer und dadurch einer höheren Dichtigkeit der Hydratmatrix führen. Eine Steigerung der Aktivierungstemperatur über eine erforderliche Mindesttemperatur hinaus erscheint jedoch nur dann sinnvoll, wenn dadurch die Eigenschaften des Binders so stark verbessert würden, dass ein höheres Verhältnis von Leistungsfähigkeit zu Energieaufwand bzw. CO_2 -Emissionen erreicht werden kann.

Ein großer Forschungsbereich ist die Verbesserung der Verarbeitbarkeit der Bindemittel. Dabei bietet bereits der Hydrothermalprozess viele Optimierungsmöglichkeiten. Durch die Zugabe von organischen Materialien, die bevorzugt auf schnellwachsenden α - C_2SH -Kristallflächen adsorbieren, könnten gedrungenere Kristallformen erzeugt werden.

Die Impfkerns könnten ebenfalls verbessert werden. Eine Möglichkeit dazu wäre zum Beispiel ein verbesserter Mahlprozess, der zu kleineren Keimen führt. Dabei könnten sowohl eine nasse Mahlung als auch unterschiedliche Mühlentypen zum Einsatz kommen. Das Wasser könnte verhindern, dass es wie bei der mechanochemischen Aktivierung zur Zerstörung der Kristallstruktur des α - C_2SH kommt. Des Weiteren könnte die Wirkung von Mahlhilfsmitteln untersucht werden. Besonders bei sehr feinen Keimen sind weiterhin Maßnahmen zu erforschen, die einen gleichmäßigen und homogenen Eintrag der Keime in die Rohmehlmischung ermöglichen. Eine weitere untersuchenswerte Methode wäre die gezielte Synthese von α - C_2SH -Keimen in einem separaten Autoklavprozess. Da die Keime nur in geringen Konzentrationen eingesetzt werden, wären hierfür auch teurere Rohstoffe wie $Ca(NO)_3$ und Wasserglas vorstellbar. Möglicherweise könnte aus solchen Materialien unter bestimmten Übersättigungen α - C_2SH homogen aus der Lösung gefällt werden. Durch den Einsatz von homogen gefällten Impfkernen ohne Bruchkanten durch Mahlung werden deutlich weniger störende Agglomerate bei der α - C_2SH -Synthese erwartet.

Durch eine erfolgreiche Beeinflussung des Kristallhabitus während des Hydrothermalprozesses könnte möglicherweise auf den Mahlprozess zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit verzichtet werden oder zumindest die Mahlintensität verringert werden.

Ist die Mahlung weiterhin notwendig, besteht auch in diesem Prozessschritt noch Optimierungspotenzial. Soll die Mahlung am α - C_2SH -haltigen Zwischenprodukt erfolgen, könnte auch hier ein nasser Mahlprozess untersucht werden. Das Hydrothermalprodukt ist prozessbedingt bereits feucht. Möglicherweise wird durch das Wasser eine Deagglomeration der zerkleinerten Partikel erreicht und die Mahlwirkung dadurch verbessert.

Insgesamt muss der Mahlprozess auf die besonders kleinen Partikel angepasst werden. Durch die prozessbedingt hohe Feinheit sind vermutlich vorrangig kleine Mahlkörper einzusetzen.

Eine Übertragung der Technologie in einen größeren Maßstab könnte in einem mehrstufigen Prozess erfolgen. Um die Investitionskosten gering zu halten, könnten zunächst Einrichtungen verwendet werden, die in der Baustoffindustrie vorhanden sind. Da gezeigt wurde, dass die Hydrothermalsynthese auch ohne ständiges Rühren möglich ist, könnten Autoklaven aus der Kalksandstein- oder Porenbetonherstellung verwendet werden. Gerührte Autoklaven, die ein homogeneres Produkt und möglicherweise einen schnelleren Umsatz versprechen, sind beispielsweise in der Calciumsulfat- α -Halbhydrat-Herstellung vorhanden. Als „reine“ Rohstoffe sollten zunächst Branntkalk und Quarzmehl einer maximalen Korngröße $<20\ \mu\text{m}$ verwendet werden. Ist die Herstellung mit diesen Stoffen im Großmaßstab erfolgreich möglich, könnten zur Senkung der Kosten und CO_2 -Emissionen CaO -reiche Sekundärrohstoffe wie beispielsweise Braunkohlenflugaschen, Schlacken oder recycelte Betone untersucht werden.

Für die folgende thermische Aktivierung sollten Öfen verwendet werden, die eine genaue Temperatursteuerung ermöglichen und den austretenden Wasserdampf durch einen Gasstrom abführen können. Möglicherweise sind wirbelschichtbasierte Aggregate geeignet, wie sie beispielsweise in der Anhydrit-Herstellung verwendet werden.

Wenn dieses Entwicklungsstadium der Bindemittel erfolgreich ist und die Ansprüche an die Festigkeits-, Dauerhaftigkeits- und Verarbeitungseigenschaften erreicht werden, könnte die Übertragung in eine kontinuierliche, massenhafte industrielle Produktion erfolgen.

Um hohe Produktionsmengen zu erreichen, besteht eine Herausforderung in der Gestaltung des Hydrothermalprozesses. Um einen kontinuierlichen Prozess zu ermöglichen, sollte die Eignung kontinuierlich arbeitender Rohrreaktorsysteme getestet werden, wie sie beispielsweise für die CO_2 -Sequenzierung erforscht werden [165]. Ist eine kontinuierliche Synthese nicht möglich, könnte durch die Kombination mehrerer Autoklaven ein annähernd kontinuierlicher Prozess erreicht werden.

Eine weitere Fragestellung ist der Transport der Rohstoffe in den Autoklav hinein und wieder heraus. Dies könnte durch Pumpen einer Suspension erfolgen. Nachteilig an Suspensionen ist die große Wassermasse, die erwärmt und wieder gekühlt werden muss. Weiterhin besteht größerer Aufwand in der anschließenden Trennung des Wassers vom Feststoff beispielsweise durch eine Dekantierzentrifuge. Eine Alternative wäre die Verwendung von Rohstoffpellets. Die Pelletisierung könnte ähnlich dem Halbtrockenverfahren in der Portlandzementklinker-Herstellung erfolgen. Bei ausreichend hohem Feuchtegehalt der Pellets könnte möglicherweise beim Autoklavprozess auf weitere Wasserzugabe verzichtet werden. Der Transport innerhalb des Herstellungsprozesses könnte wie bei anderen Schüttgütern erfolgen.

Erste praktische Anwendungsgebiete von NT- C_2S -Bindern liegen vermutlich im Bereich nicht tragender Bauteile. Aufgrund der besonders schnellen Erhärtung, der weißen Farbe und der Phasenreinheit ergeben sich verschiedene spezielle Anwendungen. So sind beispielsweise Anwendungen im Sanierungsbereich von gipshaltigem Mauerwerk oder bei sulfatbeanspruchten Bauten vorstellbar. Durch das Fehlen von Aluminat im C_2S -Binder kann die schädigende Bildung von Monosulfat und Ettringit im Bauteil ausgeschlossen werden. Die weiße Farbe macht den Einsatz für besondere gestalterische Anwendungen attraktiv. C_2S -Binder könnten damit eine Alternative zu Weißzementen darstellen. Weitere Anwendungsbeispiele wären Schnellmörtel und Schnellestriche.



Referenzen

- [1] Aitken, A. und Taylor, H. F. W.: Hydrothermal reactions in lime-quartz pastes, *Journal of Applied Chemistry*, Vol. 10 (1960), pp. 7-15.
- [2] Amtsblatt der Europäischen Union (ABl. L), Nr. 130/1 vom 17.05.2011, Beschluss der Kommission vom 27. April 2011 zur Festlegung EU-weiter Übergangsvorschriften zur Harmonisierung der kostenlosen Zuteilung von Emissionszertifikaten gemäß Artikel 10a der Richtlinie 2003/87/EG des Europäischen Parlaments und des Rates, unter: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/DE/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011D0278&from=DE>, [abgerufen am: 15.10.2015].
- [3] Ankele, K. und Steinfeld, M.: Ökobilanz für typische Ytong-Produktanwendungen: Istitut für Ökologische Wirtschaftsforschung, -Schriftenreihe des IÖW 105/96. (1996). unter:
- [4] Aranda, M. A. G. und De la Torre, A. G.: Sulfoaluminate cement, in *Eco-Efficient Concrete*. 2013. p. 488-522.
- [5] Armbruster, T., et al.: Trabzonite, $\text{Ca}_4[\text{Si}_3\text{O}_9(\text{OH})]\text{OH}$: Crystal structure, revised formula, new occurrence and relation to killalaite, *Mineralogical Magazine*, Vol. 76 (2012), pp. 455-472.
- [6] Babuskin, V. I., Matveyev, G. M. und Mecedlov-Petrosjan, O. P.: *Thermodynamics of silicates*. ed. . (1985), Berlin: Springer.
- [7] Barcelo, L., et al.: Cement and carbon emissions, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, Vol. 47 (2014), pp. 1055-1065.
- [8] Barret, P. und Bertrandie, D.: Fundamental hydration kinetic features of the major cement constituents: Ca_3SiO_5 and $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, *Journal de chimie physique*, Vol. 83 (1986), pp. 765-775.
- [9] Barret, P. und Bertrandie, D.: Saturated solutions of anhydrous phases in the system lime-silica-water: Example of $\beta\text{-C}_2\text{S}$, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 73 (1990), pp. 3486-3492.
- [10] Barret, P., et al.: Surface studies of hydrated $\beta\text{-C}_2\text{S}$, *Cement and Concrete Research*, Vol. 10 (1980), pp. 425-432.
- [11] Barret, P. und Ménétrier, D.: Dissolution of C_3S as a function of the lime concentration in a limited amount of lime water, *Cement and Concrete Research*, Vol. 10 (1980), pp. 521-534.
- [12] Barret, P., Ménétrier, D. und Bertrandie, D.: Mechanism of C_3S dissolution and problem of the congruency in the very initial period and later on, *Cement and Concrete Research*, Vol. 13 (1983), pp. 728-738.
- [13] Beke, B.: *The process of fine grinding*. (1981), Budapest: Akademiai kiadó.
- [14] Bellmann, F., et al.: Improved evidence for the existence of an intermediate phase during hydration of tricalcium silicate, *Cement and Concrete Research*, Vol. 40 (2010), pp. 875-884.
- [15] Bellmann, F., et al.: Analysis of disorder in tricalcium silicate by ^{29}Si NMR spectroscopy and additional methods, *Cement and Concrete Research*, Vol. 57 (2014), pp. 105-116.
- [16] Bellmann, F., et al.: Analysis of the surface of tricalcium silicate during the induction period by X-ray photoelectron spectroscopy, *Cement and Concrete Research*, Vol. (2012), pp.

- [17] Bensted, J.: γ -dicalcium silicate and its hydraulicity, *Cement and Concrete Research*, Vol. 8 (1978), pp. 73-76.
- [18] Bergold, S. T., Goetz-Neunhoeffler, F. und Neubauer, J.: Quantitative analysis of C-S-H in hydrating alite pastes by in-situ XRD, *Cement and Concrete Research*, Vol. 53 (2013), pp. 119-126.
- [19] Beuchle, G., et al., Einphasiges hydraulisches Bindemittel, Verfahren zu seiner Herstellung und mit diesem Bindemittel hergestellter Baustoff, Patent, DE 10 2007 035 259-B3 (2007).
- [20] Beuchle, G., et al., Einphasiges hydraulisches Bindemittel, Verfahren zu seiner Herstellung und mit diesem Bindemittel hergestellter Baustoff, Patent, DE 10 2007 035 258-B3 (2007).
- [21] Beuchle, G., et al., Einphasiges hydraulisches Bindemittel, Verfahren zu seiner Herstellung und mit diesem Bindemittel hergestellter Baustoff, Patent, DE 10 2007 035 257-B3 (2007).
- [22] Beuchle, G., et al., Verfahren zur Herstellung eines belithaltigen Bindemittels, Patent, DE 10 2009 018 632 B4 (2011).
- [23] Black, L., et al.: Characterisation of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy, *Cement and Concrete Research*, Vol. 33 (2003), pp. 899-911.
- [24] Blanc, P., et al.: Chemical model for cement-based materials: Temperature dependence of thermodynamic functions for nanocrystalline and crystalline C-S-H phases, *Cement and Concrete Research*, Vol. 40 (2010), pp. 851-866.
- [25] Bogue, R. H.: A note on the nomenclature of the calcium silicate hydrates, *Magazine of Concrete Research*, Vol. 5 (1953), pp. 87-91.
- [26] Brinkmann, S., et al.: Kalksandstein, Fakten zur Ökobilanz: Bundesverband Kalksandstein Industrie, (2004). unter: https://www.ks-original.de/sites/default/files/downloads/2015/oekobilanz_ks_original.pdf
- [27] Brown, P. W., Harner, C. L. und Prosen, E. J.: The effect of inorganic salts on tricalcium silicate hydration, *Cement and Concrete Research*, Vol. 16 (1986), pp. 17-22.
- [28] Bullard, J. W., et al.: Mechanisms of cement hydration, *Cement and Concrete Research*, Vol. 41 (2011), pp. 1208-1223.
- [29] Bullerjahn, F., Ben Haha, M. und Scrivener, K.: Iron solid solutions of ye'elimitite - Effect on reactivity. 19. Ibausil, Weimar, (2015).
- [30] Bullerjahn, F., Schmitt, D. und Ben Haha, M.: Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker, *Cement and Concrete Research*, Vol. 59 (2014), pp. 87-95.
- [31] Bundesgesetzblatt (BGBl), Teil 1 Nr. 40 vom 17. 08. 2007 Verordnung über die Zuteilung von Treibhausgas-Emissionsberechtigungen in der Zuteilungsperiode 2008-2012 unter: http://www.bgbl.de/xaver/bgbl/start.xav?startbk=Bundesanzeiger_BGBl&jumpTo=bgbl107s1941.pdf, [abgerufen am: 15.10.2015].
- [32] Butt, J. M., et al.: Die Bedingungen für die Bildung von Kalziumhydrosilikaten und deren Eigenschaften, *Silikattechnik*, Vol. 12 (1961), pp. 281-287.
- [33] Chan, C.-J., Kriven, W. M. und Young, J. F.: Analytical electron microscopic studies of doped dicalcium silicates, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 71 (1988), pp. 713-719.

- [34] Chan, C. J., Kriven, W. M. und Young, J. F.: Physical stabilization of the β to γ transformation in dicalcium silicate, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 75 (1992), pp. 1621-1627.
- [35] Chase Jr, M. W.: NIST-JANAF thermochemical tables, fourth edition, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Monograph 9 (1998), pp. 1-1961.
- [36] Chatterjee, A. K.: High belite cements - Present status and future technological options: Part I, *Cement and Concrete Research*, Vol. 26 (1996), pp. 1213-1225.
- [37] Chromý, S.: Zur Umwandlung der Modifikationen beta-gamma des Dicalciumsilikats, *Zement Kalk Gips*, Vol. 8 (1970), pp. 382-389.
- [38] Cuberos, A. J. M., et al.: Active iron-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and hydration, *Environmental Science and Technology*, Vol. 44 (2010), pp. 6855-6862.
- [39] Cuberos, A. J. M., et al.: Phase development in conventional and active belite cement pastes by Rietveld analysis and chemical constraints, *Cement and Concrete Research*, Vol. 39 (2009), pp. 833-842.
- [40] Cuesta, A., et al.: Reactive belite stabilization mechanisms by boron-bearing dopants, *Cement and Concrete Research*, Vol. 42 (2012), pp. 598-606.
- [41] Dai, Y. und Post, J. E.: Crystal structure of hillebrandite: A natural analogue of calcium silicate hydrate (CSH) phases in portland cement, *American Mineralogist*, Vol. 80 (1995), pp.
- [42] Dehoust, G., et al.: Aufkommen, Qualität und Verbleib mineralischer Abfälle: ÖKO-Institut ev., im Auftrag des Umweltbundesamtes, -Förderkennzeichen 20433325. (2008). unter: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/3706.pdf>
- [43] Dent Glasser, L. und Roy, D. M.: Further studies on $6\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, *American Mineralogist*, Vol. 44 (1959), pp. 447-451.
- [44] Dienemann, W. und Ben Haha, M.: Belite-calciumsulfoaluminate-ternesite (BCT) - A new alternative binder concept. 19. Ibausil, Weimar, (2015).
- [45] Dienemann, W., et al.: Belite-calciumsulfoaluminate-ternesite (BCT) - A new low-carbon clinker technology, *Cement International*, Vol. 11 (2013), pp. 100-109.
- [46] Dovál, M., Palou, M. und Kovár, V.: Hydration and microstructure of binder compounds containing C_2AS and C_2S synthesized by sol-gel method, *Ceramics - Silikaty*, Vol. 50 (2006), pp. 106-114.
- [47] Durgun, E., et al.: The characterization, stability, and reactivity of synthetic calcium silicate surfaces from first principles, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118 (2014), pp. 15214-15219.
- [48] Durgun, E., et al.: Understanding and controlling the reactivity of the calcium silicate phases from first principles, *Chemistry of Materials*, Vol. 24 (2012), pp. 1262-1267.
- [49] Duschl, A., et al.: Anwendung und Kommunikation des Kumulierten Energieverbrauchs (KEV) als praktikabler umweltbezogener Bewertungs- und Entscheidungsindikator für Energieintensive Produkte und Dienstleistungen: Umweltbundesamt, -FKZ 20141129. (2003). unter: <https://www.umweltbundesamt.de/sites/default/files/medien/publikation/long/2779.pdf>
- [50] Eriksson, G., et al.: Critical evaluation and optimisation of the thermodynamic properties and phase diagrams of the MnO-SiO_2 and CaO-SiO_2 Systems, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol. 33 (1994), pp. 13-21.

- [51] Fang, Y., et al.: Development and future of fly ash belite cement, Kuei Suan Jen Hsueh Pao/Journal of the Chinese Ceramic Society, Vol. 43 (2015), pp. 165-173.
- [52] Fierens, P. und Tirlocq, J.: Nature and concentration effect of stabilizing elements of beta-dicalcium silicate on its hydration rate, Cement and Concrete Research, Vol. 13 (1983), pp. 267-276.
- [53] Fierens, P., Tirlocq, J. und Verhaegen, J. P.: Luminescence et hydration du silicate tricalcique, Cement and Concrete Research, Vol. 3 (1973), pp. 549-560.
- [54] Fix, W., Heymann, H. und Heinke, R.: Subsolidus relations in the system $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\text{-}3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 52 (1969), pp. 346-347.
- [55] Fletcher, J. G. und Glasser, F. P.: Phase relations in the system $\text{CaO}\text{-}\text{B}_2\text{O}_3\text{-}\text{SiO}_2$, Journal of Materials Science, Vol. 28 (1993), pp. 2677-2686.
- [56] Flint, E. P., McMurdie, H. F. und Wells, L. S.: Formation of hydrated calcium silicates at elevated temperatures and pressures, Journal of Research of the National Bureau of Standards, Vol. 21 (1938), pp. 617-638.
- [57] Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen (FGSV) / Arbeitsgruppe Mineralstoffe im Straßenbau: Hinweise zur Verwendung von Braunkohlenflugasche aus Kraftwerken mit Kohlenstaubfeuerung im Erdbau. Ausg. 2003 ed. FGSV ; 627. (2003), Köln.
- [58] Fritsche, U. und Greß, H. W.: Der nichterneuerbare kumulierte Energieverbrauch des deutschen Strommix im Jahr 2013: Internationales Institut für Nachhaltigkeitsanalysen und -Strategien GmbH, (2014). unter: http://www.iinas.org/tl_files/iinas/downloads/GEMIS/2014_KEV-Strom-2013_HEA.pdf
- [59] Fujii, K. und Kondo, W.: Estimation of thermochemical data for calcium silicate hydrate (C-S-H), Communications of the American Ceramic Society, Vol. (1983), pp. C-220 - C-221.
- [60] Fujii, K. und Kondo, W.: Rate and mechanism of hydration of β -dicalcium silicate, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 62 (1979), pp. 161-167.
- [61] Funk, H.: Chemische Untersuchungen von Silicaten. XXII. Über Produkte der Wassereinwirkung auf verschiedene Formen des Ca_2SiO_4 bei 120°C bis 350°C und ihre Bildungsbedingungen, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Vol. 297 (1958), pp. 103-120.
- [62] Garbev, K.: Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen): Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft, FZKA 6877 Wissenschaftliche Berichte (2004). unter: <http://www.gbv.de/dms/hebis-darmstadt/toc/124435424.pdf>
- [63] Garbev, K., et al.: Preparation of a novel cementitious material from hydrothermally synthesized C-S-H phases, Journal of the American Ceramic Society, Vol. (2014), pp.
- [64] Garbev, K., et al.: Hydration behaviour of celitement: kinetics, phase composition, microstructure and mechanical properties. 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, (2011).
- [65] Garbev, K., et al.: Understanding of the hydration behaviour and the resulting development of the microstructure of celitement. 18. Ibausil, Weimar, (2012).
- [66] Garbev, K., Gasharova, B. und Beuchle, G.: An unusual phase transition $\text{Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})\text{-}\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$ Dellaite as revealed by single crystal IR and x-ray powder diffraction, Acta Crystallographica, Vol. 62 (2006), pp. 207.
- [67] Garbev, K., et al.: First observation of $\alpha\text{-}\text{Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})\text{-}\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$ phase transformation upon thermal treatment in air, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 91 (2008), pp. 263-271.

- [68] Garbev, K., Gasharova, B. und Stemmermann, P.: A modular concept of crystal structure applied to the thermal transformation of α -C₂SH, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 97 (2014), pp. 2286-2297.
- [69] Gartner, E.: Industrially interesting approaches to "low-CO₂" cements, *Cement and Concrete Research*, Vol. 34 (2004), pp. 1489-1498.
- [70] Gartner, E. und Hirao, H.: A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete, *Cement and Concrete Research*, Vol. (2015), pp. 126-142.
- [71] Gartner, E. und Li, G., High belite containing sulfoaluminous clinker, method for the production and the use thereof for preparing hydraulic binders, Patent, WO 2006/018569 A2 (2006).
- [72] Gartner, E., et al.: Hydration of portlandzement, in *Structure and Performance of Cements*, John Bensted, Editor. 2002, Spon Press: London [u.a.]. p. 78-113.
- [73] Gartner, E. M. und MacPhee, D. E.: A physico-chemical basis for novel cementitious binders, *Cement and Concrete Research*, Vol. 41 (2011), pp. 736-749.
- [74] Ghose, A., Chopra, S. und Young, J. F.: Microstructural characterization of doped dicalcium silicate polymorphs, *Journal of Materials Science*, Vol. 18 (1983), pp. 2905-2914.
- [75] Gies, A. und Knöfel, D.: Influence of alkalis on the composition of belite-rich cement clinkers and the technological properties of the resulting cements, *Cement and Concrete Research*, Vol. 16 (1986), pp. 411-422.
- [76] Gies, A. und Knöfel, D.: Influence of sulfur on the composition of belite-rich clinkers and the technological properties of the resulting cements, *Cement and Concrete Research*, Vol. 17 (1987), pp. 317-328.
- [77] Goñi, S. und Guerrero, A.: SEM/EDX characterization of the hydration products of belite cements from class C coal fly ash, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90 (2007), pp. 3915-3922.
- [78] Goñi, S. und Guerrero, A.: Study of alkaline hydrothermal activation of belite cements by thermal analysis, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 99 (2010), pp. 471-477.
- [79] Goñi, S., et al.: Dehydration of pozzolanic products hydrothermally synthesized from flyash: Microstructure evolution, *Materials Research Bulletin*, Vol. 35 (2000), pp. 1333-1344.
- [80] Goñi, S., et al.: Activation of the fly ash pozzolanic reaction by hydrothermal conditions, *Cement and Concrete Research*, Vol. 33 (2003), pp. 1399-1405.
- [81] Grimmer, A. R., et al.: High-resolution solid-state ²⁹Si NMR of polymorphs of Ca₂SiO₄, *Cement and Concrete Research*, Vol. 15 (1985), pp. 467-473.
- [82] Guerrero, A., et al.: Belite cement clinker from coal fly ash of high Ca content. Optimization of synthesis parameters, *Environmental Science and Technology*, Vol. 38 (2004), pp. 3209-3213.
- [83] Guerrero, A., Goñi, S. und Macías, A.: Durability of new fly ash-belite cement mortars in sulfated and chloride medium, *Cement and Concrete Research*, Vol. 30 (2000), pp. 1231-1238.
- [84] Guerrero, A., et al.: Hydraulic activity and microstructural characterization of new fly ash-belite cements synthesized at different temperatures, *Journal of Materials Research*, Vol. 14 (1999), pp. 2680-2687.
- [85] Guerrero, A., et al.: Mechanical properties, pore size distribution, and pore solution of fly ash-belite cement mortars, *Cement and Concrete Research*, Vol. 29 (1999), pp. 1753-1758.

- [86] Guerrero, A., et al.: Microstructure and mechanical performance of belite cements from high calcium coal fly ash, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88 (2005), pp. 1845-1853.
- [87] Gunnarsson, I. und Arnórsson, S.: Amorphous silica solubility and the thermodynamic properties of H_4SiO_4 in the range of 0° to 350°C at P_{sat} , *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64 (2000), pp. 2295-2307.
- [88] Haas, J. L., Robinson, G. R. und Haemingway, B. S.: Thermodynamic tabulations for selected phases in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ at 101,325 kPa (1 atm) between 273,15 and 1800 K, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 10 (1981), pp. 575-669.
- [89] Hansen, M. R., Jakobsen, H. J. und Skibsted, J.: ^{29}Si chemical shift anisotropies in calcium silicates from high-field ^{29}Si MAS NMR spectroscopy, *Inorganic Chemistry*, Vol. 42 (2003), pp. 2368-2377.
- [90] Heller, L.: The structure of dicalcium silicate α -hydrate, *Acta Crystallographica*, Vol. 5 (1952), pp. 724-728.
- [91] Heller, L.: The thermal decomposition of the hydrated calcium silicates, in *Proceedings of the Third International Symposium on the Chemistry of Cement*. 1954: London. p. 237-244.
- [92] Heller, L. und Taylor, H. F. W.: Hydrated calcium silicates. Part IV.* Hydrothermal reactions: Lime: silica ratios 2: 1 and 3:1, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, Vol. (1952), pp. 2535-2541.
- [93] Hesse, C., Goetz-Neunhoffer, F. und Neubauer, J.: A new approach in quantitative in-situ XRD of cement pastes: Correlation of heat flow curves with early hydration reactions, *Cement and Concrete Research*, Vol. 41 (2011), pp. 123-128.
- [94] Hewlett, P. C.: *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4 ed. (1998), Oxford: Butterworth Heinemann.
- [95] Hlobil, M., Šmilauer, V. und Chanvillard, G.: Micromechanical multiscale fracture model for compressive strength of blended cement pastes, *Cement and Concrete Research*, Vol. 83 (2016), pp. 188-202.
- [96] Hong, S.-H. und Young, J. F.: Hydration kinetics and phase stability of dicalcium silicate synthesized by the pechini process, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 82 (1999), pp. 1681-1686.
- [97] Hu, X., et al.: Stability and phase relations of dicalcium silicate hydrates under hydrothermal conditions, *Journal of the ceramic Society of Japan*, Vol. 114 (2006), pp. 174-179.
- [98] Hubbell, J. H. und Seltzer, S. M., *Tables of X-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients (version 1.4)*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2004, unter: <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/cover.html>, [Stand 03.01.2013]
- [99] Huy, D. und Andrleit, H. B., H.G.: *Deutschland-Rohstoffsituation 2013*: Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, (2014). unter:
- [100] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC): *Climate change 2014: Synthesis report. Contribution of working groups I, II and III to the fifth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change: Core Writing Team, R.K. Pachauri, und L.A. Mayer*, (2014). unter: http://www.ipcc.ch/pdf/assessment-report/ar5/syr/SYR_AR5_FINAL_full_wcover.pdf
- [101] International Energy Agency (IEA): *Cement Technology Roadmap 2009 - Carbon emissions reduction up to 2050: World Business Council for Sustainable Development*, International Energy Agency, (2009). unter: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Cement.pdf>

- [102] International Energy Agency (IEA): Energy Technology perspectives 2010, scenario and strategies to 2050: World Business Council for Sustainable Development, (2010). unter: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/etp2010.pdf>
- [103] Internationale Institut für Nachhaltigkeitsanalysen und -strategien (IINAS), GEMIS (Globales Emissions-Modell Integrierter Systeme) Version 4.94 - Stand: März 2015, unter: http://iinas.org/tl_files/iinas/downloads/GEMIS/gemis49.zip, [Stand 25.11.15]
- [104] Ishida, H., et al.: Low-temperature synthesis of β - Ca_2SiO_4 from hillebrandite, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 75 (1992), pp. 2427-2432.
- [105] Ishida, H. und Mitsuda, T.: Science and technology of highly reactive β -dicalcium silicate: preparation, hydration, and gels, in Materials Science of Concrete V, Jan Skalny und Sidney Midness, Editors. 1998: Westerville, Ohio. p. 1-44.
- [106] Ishida, H., Okada, Y. und Mitsuda, K.: Highly reactive β -dicalcium silicate: II, hydration behaviour at 25°C followed by ^{29}Si nuclear magnetic resonance, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 75 (1992), pp. 359-363.
- [107] Ishida, H., Sasaki, K. und Mitsuda, T.: Highly reactive β -dicalcium silicate: I, hydration behavior at room temperature, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 75 (1992), pp. 353-358.
- [108] Ishida, H., et al.: Highly reactive β -dicalcium silicate: IV, ball-milling and static hydration at room temperatures, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 75 (1992), pp. 2779-2784.
- [109] Ishida, H., et al.: Highly reactive β -dicalcium silicate: III, hydration behaviour at 40-80°C, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 75 (1992), pp. 2541-2546.
- [110] Ishida, H., et al.: Hydration of β - C_2S prepared at 600°C from hillebrandite: C-S-H with $\text{Ca/Si}=1,9-2,0$. 9th International Congress on the Chemistry of Cement New Delhi, (1992).
- [111] Ishida, H., et al.: α -dicalcium silicate hydrate: Preparation, decomposed phase, and its hydration, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 76 (1993), pp. 1707-1712.
- [112] Jander, W. und Franke, B.: Die Bildung von Calciumhydro-silikaten aus Calciumoxyd und Kieselsäuregel bei 300° und 350° und hohen Drucken. III. Mitteilung über hydrothermale Reaktionen, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Vol. 247 (1941), pp. 161-179.
- [113] Jansen, D., et al.: The early hydration of ordinary portland cement (OPC): An approach comparing measured heat flow with calculated heat flow from QXRD, Cement and Concrete Research, Vol. 42 (2012), pp. 134-138.
- [114] Jansen, D., et al.: A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration, Cement and Concrete Research, Vol. 41 (2011), pp. 602-608.
- [115] Jansen, D., et al.: Does ordinary portland cement contain amorphous phase? A quantitative study using an external standard method, Powder Diffraction, Vol. 26 (2010), pp. 31-38.
- [116] Jelenic, I.: Hydration of B_2O_3 -stabilized α' - and β - modifications of dicalcium silicate, Cement and Concrete Research, Vol. 8 (1978), pp. 173-180.
- [117] Jennings, H. M.: Aqueous solubility relationships for two types of calcium silicate hydrate, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 69 (1986), pp. 614-618.
- [118] Jernejcic, J., Vene, N. und Zajc, A.: Thermal decomposition of α -dicalcium silicate hydrate, Thermochimica Acta, Vol. 20 (1977), pp. 237-247.

- [119] Jiang, W. und Roy, D. M.: Hydrothermal processing of new fly ash cement, American Ceramic Society Bulletin, Vol. 71 (1992), pp. 642-647.
- [120] Jost, K., et al.: Zusammenhang zwischen Phasenzusammensetzung, Kühlrate und Na₂O-Gehalt in Belitklinkern, Zement Kalk Gips, Vol. 41 (1988), pp. 169-170.
- [121] Jost, K. H. und Ziemer, B.: Relations between the crystal structures of calcium silicates and their reactivity against water, Cement and Concrete Research, Vol. 14 (1984), pp. 177-184.
- [122] Juilland, P., et al.: Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration, Cement and Concrete Research, Vol. 40 (2010), pp. 831-844.
- [123] Kacimi, L., Cyr, M. und Clastres, P.: Synthesis of α' -C₂S cement from fly-ash using the hydrothermal method at low temperature and atmospheric pressure, Journal of Hazardous Materials, Vol. 181 (2010), pp. 593-601.
- [124] Kacimi, L., et al.: Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity, Cement and Concrete Research, Vol. 39 (2009), pp. 559-565.
- [125] Kantro, D. L. und Weise, C. H.: Hydration of various β -dicalcium silicate preparations, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 62 (1979), pp. 621-626.
- [126] Kim, Y.-M. und Hong, S.-H.: Influence of minor ions on the stability and hydration rates of β -dicalcium silicate, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 87 (2004), pp. 900-905.
- [127] Kirkpatrick, R. J. und Cong, X.: an introduction to ²⁷Al and ²⁹Si NMR Spectroscopy of Cements and Concretes, in Application of NMR spectroscopy to cement science, Pierre Colombet und Arnd-Rüdiger Grimmer, Editors. 1994, Gordon and Breach Science Publishers: Yverdon, Switzerland [u.a.]. p. 55-76.
- [128] Klein, H. und Hoenig, V.: Model calculations of fuel energy requirement for the clinker burning process, Cement International, Vol. (2006), pp. 44-63.
- [129] Kurdowski, W.: Cement and concrete chemistry. (2014), Dordrecht [u.a.]: Springer.
- [130] Kurdowski, W., Duszak, S. und Trybalska, B.: Belite produced by means of low-temperature synthesis, Cement and Concrete Research, Vol. 27 (1997), pp. 51-62.
- [131] Lai, G. C., Nojiri, T. und Nakano, K. i.: Studies of the stability of β -Ca₂SiO₄ doped by minor ions, Cement and Concrete Research, Vol. 22 (1992), pp. 743-754.
- [132] Lampe, F. und Seydel, R.: Über eine neue Form von β -Belit, Silikatechnik, Vol. 39 (1988), pp. 117-118.
- [133] Land, G. und Stephan, D.: Controlling cement hydration with nanoparticles, Cement and Concrete Composites, Vol. 57 (2015), pp. 64-67.
- [134] Land, G. und Stephan, D.: The influence of nano-silica on the hydration of ordinary portland cement, Journal of Materials Science, Vol. 47 (2012), pp. 1011-1017.
- [135] Lasaga, A. C. und Lüttge, A.: A model for crystal dissolution, European Journal of Mineralogy, Vol. 15 (2003), pp. 603-615.
- [136] Lechtenböhmer, S., et al.: Einsatz von Sekundärbrennstoffen: Umwelt Bundesamt, - Forschungsbericht 20442203/02. (2006). unter:
- [137] Lehmann, H., Niesel, K. und Thormann, P.: Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen des Dicalciumsilikats, Tonindustrie Zeitung, Vol. 96 (1969), pp. 197-209.
- [138] Link, T.: Grundlagenuntersuchung zur Hydratation kristalliner C-S-H Phasen. Weimar, Bauhaus-Universität, Finger-Institut für Baustoffkunde, Diplomarbeit, (2010).

- [139] Link, T., et al.: Reactivity and phase composition of Ca_2SiO_4 binders made by annealing of alpha-dicalcium silicate hydrate, *Cement and Concrete Research*, Vol. 67 (2015), pp. 131-137.
- [140] Locher, F. W.: *Zement. Grundlagen der Herstellung und Verwendung*. (2000), Düsseldorf: Verl. Bau + Technik.
- [141] Lothenbach, B., et al.: Thermodynamic modelling of the effect of temperature on the hydration and porosity of Portland cement, *Cement and Concrete Research*, Vol. 38 (2008), pp. 1-18.
- [142] Ludwig, H. M.: *CO₂-arme Zemente für nachhaltige Betone*. 19. Ibausil, Weimar, (2015).
- [143] Marsh, R. E.: A revised structure for α -dicalcium silicate hydrate, *Acta Crystallographica Section C*, Vol. C50 (1994), pp. 996-997.
- [144] Méducin, F., et al.: Calcium silicate hydrates investigated by solid-state high resolution ^1H and ^{29}Si nuclear magnetic resonance, *Cement and Concrete Research*, Vol. 37 (2007), pp. 631-638.
- [145] Midgley, H. G.: The polymorphism of calcium orthosilicate. The VI international congress on the chemistry of cement, Moskau, (1974).
- [146] Mielke, I., Müller, A. und Stark, J.: Active belite cement. 9th International Congress on the Chemistry of Cement New Delhi, (1992).
- [147] Miyazaki, M., et al.: Crystallographic data of a new phase of dicalcium silicate, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 81 (1998), pp. 1339-1343.
- [148] Möller, H.: *Celitement Konzept, Herstellung und Eigenschaften*. VDZ Technisch-Wissenschaftliche Tagung 2011, (2011).
- [149] Moranville-Regourd, M.: Cements made from Blastfurnace Slag, in *LEA'S Chemistry of Cement and Concrete*. 1998, Butterworth Heinemann: Oxford.
- [150] Morsli, K., et al.: Preparation and characterization of alkali-activated white belite cements, *Materiales de Construcción*, Vol. 59 (2009), pp. 19-29.
- [151] Morsli, K., et al.: Quantitative phase analysis of laboratory-active belite clinkers by synchrotron powder diffraction, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90 (2007), pp. 3205-3212.
- [152] Morsli, K., et al.: Mineralogical phase analysis of alkali and sulfate bearing belite rich laboratory clinkers, *Cement and Concrete Research*, Vol. 37 (2007), pp. 639-646.
- [153] Müller, A., Stark, J. und Ruempler, K.: Present position in developing an active belite cement, *Zement-Kalk-Gips*, Edition B, Vol. 38 (1985), pp. 202-203.
- [154] Müller, A., Stark, J. und Rümpler, K.: Zum Stand der Entwicklung eines aktiven Belit-Zementes, *Zement Kalk Gips*, Vol. 38 (1985), pp. 303-304.
- [155] Muller, A. C. A.: *Characterisation of porosity and C-S-H in cement pastes by ^1H NMR*. Lausanne, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Doktorarbeit, (2014).
- [156] Mumme, W. G., Cranswick, L. und Chakoumakos, B.: Rietveld crystal structure refinements from high temperature neutron powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate *Neues Jahrbuch für Mineralogie/ Abhandlungen*, Vol. 170 (1996), pp.
- [157] Mumme, W. G., et al.: 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*, Vol. 169 (1995), pp. 35-68.
- [158] Nicoleau, L., Nonat, A. und Perrey, D.: The di- and tricalcium silicate dissolutions, *Cement and Concrete Research*, Vol. 47 (2013), pp. 14-30.

- [159] Niesel, K. und Thormann, P.: Die Stabilitätsbereiche der Modifikationen des Dicalciumsilicats, *Tonindustrie Zeitung*, Vol. 91 (1967), pp. 362-369.
- [160] O'Connor, B. H. und Raven, M. D.: Application of the rietveld refinement procedure in assaying powdered mixtures, *Powder Diffraction*, Vol. 3 (1988), pp. 2-6.
- [161] Okada, Y., et al.: Characterization of C-S-H from highly reactive β -dicalcium silicate prepared from hillebrandite, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 77 (1994), pp. 1313-1318.
- [162] Okada, Y., et al.: Formation processes of β -C₂S by the decomposition of hydrothermally prepared C-S-H with Ca(OH)₂, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 77 (1994), pp. 1319-1323.
- [163] Oliver, J. G. J., et al.: Trends in global CO₂ emissions: 2014 Report: PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, -PBL publication number: 1490. (2015). unter:
- [164] Park, C. K.: Phase transformation and hydration of dicalcium silicate containing stabilizers, *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 109 (2001), pp. 380-385.
- [165] Penner, L., et al.: Modeling flow of mineralized carbon dioxide slurry. 22nd Annual International Pittsburgh Coal Conference (2005).
- [166] Pritts, I. M. und Daugherty, K. E.: The effect of stabilizing agents on the hydration rate of β -C₂S, *Cement and Concrete Research*, Vol. 6 (1976), pp. 783-796.
- [167] Quennoz, A. und Scrivener, K. L.: Interactions between alite and C₃A-gypsum hydrations in model cements, *Cement and Concrete Research*, Vol. 44 (2013), pp. 46-54.
- [168] Raab, B.: Synthese und Charakterisierung nanoskaliger hydraulisch hochreaktiver Phasen des Portland- und Tonerdezements. Halle-Wittemberg, Martin-Luther-Universität, Naturwissenschaftliche Fakultät III Doktorarbeit, (2010).
- [169] Remy, C., Andrault, D. und Madon, M.: High-Temperature, High-Pressure X-ray Investigation of Dicalcium Silicate, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 80 (1997), pp. 851-860.
- [170] Rodger Sally, A., et al.: Hydration of tricalcium silicate followed by ²⁹Si NMR with cross polarisation *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 71 (1988), pp. 91-96.
- [171] Roy, D. M.: Studies in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O IV; Phase equilibria in the high-lime portion of the system CaO-SiO₂-H₂O *The American Mineralogist*, Vol. 43 (1958), pp. 1009-1028.
- [172] Roy, D. M. und Oyefesobi, S. O.: Preparation of very reactive Ca₂SiO₄ powder, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 60 (1977), pp. 178-180.
- [173] Rubio, V., et al.: The system Ca₃(PO₄)₂-Ca₂SiO₄: The sub-system Ca₂SiO₄-7CaOP₂O₅2SiO₂, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 94 (2011), pp. 4459-4462.
- [174] Sarkar, S. L.: Polymorphism of dicalcium silicate, *World Cement Technology*, Vol. 11 (1980), pp. 20-22, 27-33.
- [175] Sasaki, K., et al.: Highly reactive β -dicalcium silicate: V, influence of specific surface area on hydration, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 76 (1993), pp. 870-874.
- [176] Schneider, M.: Process technology for efficient and sustainable cement production, *Cement and Concrete Research*, Vol. 78 (2015), pp. 14-23.
- [177] Schneider, M., et al.: Sustainable cement production – present and future, *Cement and Concrete Research*, Vol. 41 (2011), pp. 642-650.

- [178] Schorcht, F., et al.: Best available techniques (BAT) reference dokument for the production of cement, lime and magnesium oxide: Joint Research Centre, JRC Reference Reports, -Industrial Emissions Directive 2010/75/EU. (2013). unter: http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/CLM_Published_def.pdf
- [179] Schwiete, E. H., Krönert, W. und Deckert, K.: Existenzbereiche und Stabilisierung von Hochtemperaturmodifikationen des Dicalciumsilicates, Zement Kalk Gips, Vol. 57 (1968), pp. 359-366.
- [180] Scrivener, K. L., Juilland, P. und Monteiro, P. J. M.: Advances in understanding hydration of Portland cement, Cement and Concrete Research, Vol. (2015), pp.
- [181] Scrivener, K. L. und Nonat, A.: Hydration of cementitious materials, present and future, Cement and Concrete Research, Vol. 41 (2011), pp. 651-665.
- [182] Seewald, J. S. und Seyfried Jr, W. E.: Experimental determination of portlandite solubility in H₂O and acetate solutions at 100-350°C and 500 bars: Constraints on calcium hydroxide and calcium acetate complex stability, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 55 (1991), pp. 659-669.
- [183] Senff, L., et al.: Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars, Construction and Building Materials, Vol. 23 (2009), pp. 2487-2491.
- [184] Shuzhen, Y. und Hantang, S.: The structure and properties of hydration of doped dicalcium silicates. 9th International Congress on the Chemistry of Cement, New Delhi, (1992).
- [185] Singh, L. P., et al.: Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part I, Construction and Building Materials, Vol. 74 (2015), pp. 278-286.
- [186] Singh, L. P., et al.: Beneficial role of nanosilica in cement based materials - A review, Construction and Building Materials, Vol. 47 (2013), pp. 1069-1077.
- [187] Singh, N. B., Rai, S. und Singh, N.: Highly reactive β -dicalcium silicate, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 85 (2002), pp. 2171-2176.
- [188] Skalny, J. und Young, F.: Mechanism of Portland Cement Hydration. 7th International Congress on the Chemistry of Cement, Paris, (1980).
- [189] Skibsted, J., Hjorth, J. und Jakobsen, H. J.: Correlation between ²⁹Si NMR chemical shifts and mean SiO bond lengths for calcium silicates, Chemical Physics Letters, Vol. 172 (1990), pp. 279-283.
- [190] Skibsted, J., et al.: Studies on guest-ion incorporation in Portland cement - Part 1, ZKG International, Vol. 66 (2013), pp. 66-73.
- [191] Skibsted, J., et al.: Studies on guest-ion incorporation in Portland cement - Part 2, ZKG International, Vol. 66 (2013), pp. 46-52.
- [192] Skocek, J., et al.: Effect of retarders on the early performance of CSA-type cement 19. Ibausil, Weimar, (2015).
- [193] Smith, D. K., Majumdar, A. J. und Ordway, F.: Re-examination of the polymorphism of dicalcium silicate, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 44 (1961), pp. 405-411.
- [194] Sowoidnich, T.: A study of retarding effects on cement and tricalcium silicate hydration induced by superplasticizers. Weimar, Bauhaus-Universität Doktorarbeit, (2015).
- [195] Staněk, T. und Sulovský, P.: Active low-energy belite cement, Cement and Concrete Research, Vol. 68 (2015), pp. 203-210.
- [196] Staněk, T. und Sulovský, P.: Dicalcium silicate doped with sulfur, Advances in Cement Research, Vol. 24 (2012), pp. 233-238.

- [197] Stanek, T., Sulovsky, P. und Vsiansky, D.: Active belite clinker doped with SO_3 . 13th International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, (2011).
- [198] Stark, J.: Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis, *Cement and Concrete Research*, Vol. 41 (2011), pp. 666-678.
- [199] Stark, J. und Müller, A.: Zur Entwicklung des hydraulisch aktiven Belit-Zementes. (1987).
- [200] Stark, J., et al.: Conditions of existence of hydraulically active belite cement. 8th International Congress on the Cement Chemistry, Rio de Janeiro, (1986).
- [201] Stark, J. und Wicht, B.: *Zement und Kalk*. (2000), Berlin: Birkhäuser.
- [202] Stemmermann, P., et al.: Celitement- principals, making and properties. 18. Ibausil, Weimar, (2012).
- [203] Stemmermann, P., et al.: Celitement - A new sustainable hydraulic binder based on calcium hydrosilicates. XIII International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid, (2011).
- [204] Stemmermann, P., et al.: Reducing the CO_2 footprint of cements by alternative inorganic binders. 34th International Conference on Cement Microscopy 2012, Halle, Ed. by pp. 473-487.
- [205] Stemmermann, P., et al.: Optimized thermal processing of belite as feedstock for hydraulic calcium hydrosilicates. 19. Ibausil, Weimar, (2015).
- [206] Stemmermann, P., et al.: Celitement - a sustainable prospect for the cement industry, *Cement International*, Vol. 8 (2010), pp. 52-66.
- [207] Stephan, D. und Wilhelm, P.: Synthesis of pure cementitious phases by sol-gel process as precursor, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol. 630 (2004), pp. 1477-1483.
- [208] Szednyj, I. und Brandenhuber, D.: Stand der Technik zur Kalk,- Gips- und Magnesiaherstellung: Umwelt Bundesamt (Österreich), -Report-0128. (2007). unter:
- [209] Taylor, H. F. W.: *Cement chemistry*. 2. ed., repr ed. (2003), London: Telford Publ.
- [210] Taylor, H. F. W.: *The chemistry of cements*. 1. ed ed. (1964), London [u.a.]: Academic Press.
- [211] Taylor, H. F. W.: The crystal structure of Killalaite, *Mineralogical Magazine*, Vol. 41 (1977), pp. 363-9.
- [212] Taylor, H. F. W.: Hydrated calcium silicates. Part I. compound formation at ordinary temperatures, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, Vol. (1950), pp. 3682-3690.
- [213] Taylor, H. F. W.: Hydrothermal reactions in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ and the steam curing of cement and cement-silica products, in *Chemistry of Cement*, United States/ National Bureau of Standards, Editor. 1962: Washington, D. C. p. 167-203.
- [214] Termkhajornkit, P., et al.: Dependence of compressive strength on phase assemblage in cement pastes: Beyond gel-space ratio - Experimental evidence and micromechanical modeling, *Cement and Concrete Research*, Vol. 56 (2014), pp. 1-11.
- [215] The Cement Sustainability Initiative (CSI): Cement industry energy and CO_2 performance - "Getting the numbers right": World Business Council for Sustainable Development, The Cement Sustainability Initiative, (2009). unter: <http://www.wbcscd.org/Pages/EDocument/EDocumentDetails.aspx?ID=11095>
- [216] Tong, H. S. und Young, J. F.: Composition of solutions in contact with hydrating β -dicalcium silicate, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 60 (1977), pp. 321-323.

- [217] Toraya, H. und Yamazaki, S.: Simulated annealing structure solution of a new phase dicalcium silicate Ca_2SiO_4 and the mechanism of structural changes from α'_L -dicalcium silicate via the new phase, *Acta Crystallographica Section B*, Vol. 58 (2002), pp. 613-621.
- [218] Toropov, N. A., Volkonsky, B. V. und Sadkov, V. I.: The problem of the polymorphism of dicalcium silicate, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, Vol. 112 (1956), pp. 59-61.
- [219] Trettin, R.: Reactivity and mechanism of hydration of cement phases. 10th International Congress on the Chemistry of Cement Göteborg, (1997).
- [220] Trettin, R., et al.: very early hydration of dicalcium silicate-polymorphs, *Cement and Concrete Research*, Vol. 21 (1991), pp. 757-764.
- [221] U.S. Geological Survey (USGS): Mineral Commodity Summaries: (2014). unter:
- [222] Valentini, L., et al.: In-situ XRD measurement and quantitative analysis of hydrating cement: Implications for sulfate incorporation in C-S-H, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. (2015), pp.
- [223] Verein Deutscher Zementwerke (VDZ): Tätigkeitsbericht (2012). unter: https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/TaeB09-12/TaeB_09-12_gesamt.pdf
- [224] Verein Deutscher Zementwerke (VDZ): Umweltdaten der deutsche Zementindustrie: (2012). unter: https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/Umweltdaten/Umweltdaten_2012_DE_GB.pdf
- [225] Verein Deutscher Zementwerke (VDZ): Verminderung der CO_2 Emissionen: Monitoring-Abschlussbericht 1990 - 2012: Beitrag der deutschen Zementindustrie: (2012). unter: https://www.vdz-online.de/fileadmin/gruppen/vdz/3LiteraturRecherche/UmweltundRessourcen/co2monitoring/Monitoring_Bericht_Zement_1990-2012.pdf
- [226] von Lampe, F. und Seydel, R.: On a new form of β -belite, *Cement and Concrete Research*, Vol. 19 (1989), pp. 509-518.
- [227] Wagner, W. und Pruß, A.: The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, Vol. 31 (2002), pp. 387-535.
- [228] Walenta, G. und Morin, V., Innovation to improve carbon footprint in the cement industry, Lafarge Research Center, unter http://www.aether-cement.eu/fileadmin/user/pdf/2011.03.29_BMA_Halle_Presentation_Project_Aether.pdf, [abgerufen am: 8.01.2016]
- [229] Wang, Q., et al.: Relation between reactivity and electronic structure for α'_L -, β - And γ -dicalcium silicate: A first-principles study, *Cement and Concrete Research*, Vol. 57 (2014), pp. 28-32.
- [230] Wang, Q., et al.: Hydration mechanism of reactive and passive dicalcium silicate polymorphs from molecular simulations, *Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 119 (2015), pp. 19869-19875.
- [231] Westphal, T.: Quantitative Rietveld-Analyse von amorphen Materialien. Halle, Martin-Luther-Universität, Naturwissenschaftliche Fakultät III, Doktorarbeit, (2007).
- [232] Yamazaki, S. und Toraya, H.: X-ray powder data for a new phase of dicalcium silicate, $x\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, *Powder Diffraction*, Vol. 16 (2001), pp. 110-114.
- [233] Yano, T., et al.: Structure of α -dicalcium silicate hydrate, *Acta Crystallographica Section C*, Vol. C49 (1993), pp. 1555-1559.

-
- [234] Young, J. F.: Highly reactive dicalcium silicates for belite cements. Concrete: From Material to Structure; Proceedings of the RILEM International Conference,, Arles, (1998).
- [235] Young, J. F. und Tong, H. S.: Microstructure and strength development of β -dicalcium silicate pastes with and without admixtures, Cement and Concrete Research, Vol. 7 (1977), pp. 627-636.
- [236] Zachariassen, W. H.: Die Struktur der Gläser, Glastechnische Berichte, Vol. 11 (1933), pp. 120-123.
- [237] Zajac, M.: Étude des relations entre vitesse d'hydratation, texturation des hydrates et résistance mécanique finale des pâtes et micro-mortiers de ciment portland. Dijon, Université de Bourgogne, Doktorarbeit, (2007).
- [238] Zajac, M., et al.: Influence of limestone and anhydrite on the hydration of portland cements, Cement and Concrete Composites, Vol. 46 (2014), pp. 99-108.
- [239] Zimbelmann, R.: A contribution to the problem of cement-aggregate bond, Cement and Concrete Research, Vol. 15 (1985), pp. 801-808.

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|---------------|--|----|
| Abbildung 1: | Phasenübergänge der C_2S -Polymorphe, modifiziert von [217] | 7 |
| Abbildung 2: | Freie Bildungsenthalpie aus den Oxiden für C_2S -Polymorphe nach Haas [88]..... | 8 |
| Abbildung 3: | Schematische Darstellung des Hydratationsprozesses von C_3S anhand von A) Wärmeflusskalorimetrie und B) der Lösungsphase. Einteilung in 5 Perioden: 0) initiale schnelle Reaktion, I) erste Decelerationsperiode, II) Induktionsperiode, III) Accelerationsperiode, IV) zweite Decelerationsperiode, V) finale langsame Reaktion [72]. | 12 |
| Abbildung 4: | Zusammenhang zwischen spezifischer C_2S -Oberfläche und Dauer bis zum Erreichen eines Hydratationsgrades von 99 % [96] | 15 |
| Abbildung 5: | Zusammensetzung von Belit-Calcium-Sulfoaluminat Zementen, links Literatur, rechts Patente [45]..... | 18 |
| Abbildung 6: | Thermoanalyse von α - C_2SH [111] | 24 |
| Abbildung 7: | Zusammensetzung von Celitement ® nach [202] | 27 |
| Abbildung 8: | Hydratphasenvolumen von jeweils 1 g Portlandzement (OPC), C_2S , C_3S , Ye'elimit, BCSAF- und BCT-Zementen. Hydratationsgrad jeweils 100 %..... | 31 |
| Abbildung 9: | Rohstoffbedingte CO_2 -Emissionen von OPC, C_2S , C_3S , Ye'elimit, BCSAF- und BCT-Zementen je t Klinker und je t C-S-H, die gebildet werden kann. | 31 |
| Abbildung 10: | Autoklav BR 700 mit Rührfunktion..... | 33 |
| Abbildung 11: | Statischer Autoklav. 1) Edelstahltopf mit Deckel, 2) Synthesematerial, 3) Autoklavwandung, 4) Wasserbad, 5) Autoklavatmosphäre. | 33 |
| Abbildung 12: | Schema der Herstellung hochreaktiver C_2S -Binder..... | 41 |
| Abbildung 13: | Probenbezeichnung der α - C_2SH -haltigen Zwischenprodukte. | 43 |
| Abbildung 14: | Korngrößenverteilung Quarzmehl..... | 44 |
| Abbildung 15: | Löslichkeit von $Ca(OH)_2$, $SiO_{2(am)}$ und Quarz. ¹⁾ ab 100 °C Löslichkeit bei 500 bar [182]; ²⁾ Löslichkeit bei Sättigungsdruck [87]..... | 44 |
| Abbildung 16: | Phasenbestand der hydrothermal hergestellten Proben nach QXRD. | 46 |
| Abbildung 17: | TGA/DSC-Analyse α - C_2SH „S-F1-S“ | 47 |
| Abbildung 18: | REM-SE-Abbildungen von α - C_2SH „S-F-G“ und „S-G-G“ (ESEM, NV, 25 kV). | 49 |
| Abbildung 19: | REM-SE-Abbildungen von α - C_2SH „S-F1-S“, „S-F2-S“ und „S-G2-G2“ (NanoSEM, HV, 2 kV)..... | 49 |

| | | |
|---------------|---|----|
| Abbildung 20: | REM-SE-Abbildungen von α -C ₂ SH „Q-0-G“, „Q-F-G“, „B-M-G“, „B-G-G“ und „B-F-G“ (konventionelles HV-REM, 15 kV, Probe mit Gold bedampft)..... | 50 |
| Abbildung 21: | α -C ₂ SH aufgewachsen auf Quarz „Q-0-G“ (NanoSEM, BSE, 12 kV, HV, Anschliff mit Gold bedampft)..... | 52 |
| Abbildung 22: | α -C ₂ SH-Agglomerate „B-G-G“ (NanoSEM, BSE, 12 kV, HV, Anschliff mit Gold bedampft)..... | 52 |
| Abbildung 23: | α -C ₂ SH-„Hohlraum“ in Probe „S-F2-S“ (NanoSEM, BSE, 12 kV, HV, Anschliff mit Gold bedampft)..... | 52 |
| Abbildung 24 | Freie Bildungsenthalpie aus den Oxiden für C ₂ S-Polymorphe [88], Hillebrandit (H1 [6], H2 [24]) und α -C ₂ SH (α [138]), Druck 1 bar..... | 59 |
| Abbildung 25: | Thermodynamische Übergangs-temperatur von α -C ₂ SH zu γ - und β -C ₂ S in Abhängigkeit des Wasserdampfpartialdrucks..... | 61 |
| Abbildung 26: | Einfluss der Brenntemperatur auf den Phasenbestand des Binders (α -C ₂ SH-haltiges Vorprodukt „S-F-G“)...... | 63 |
| Abbildung 27: | Proben- und Ofentemperatur bei 420 und 500 °C..... | 63 |
| Abbildung 28: | Phasenbestand der bei 420 °C aktivierten Proben. | 65 |
| Abbildung 29: | Ausschnitt der Rietveld-Verfeinerung von „S-F1-S 420“. R _{wp} = 6,97, R _{exp} = 3,03..... | 66 |
| Abbildung 30: | Einfluss der Brenntemperatur auf den Phasenbestand von „Q-0-G“..... | 68 |
| Abbildung 31: | Einfluss der Brenntemperatur unter optimierten Aufheizbedingungen auf den Phasenbestand des Binders (α -C ₂ SH-haltiges Vorprodukt „S-F-G“). | 70 |
| Abbildung 32: | Einfluss der Brenntemperatur auf den Phasenbestand des Binders. α -C ₂ SH-haltiges Vorprodukt „S-F1-S“. Optimierte Aufheizbedingungen mit Haltezeit von einer Stunde bei 420 °C. | 71 |
| Abbildung 33: | REM-SE-Abbildungen von α -C ₂ SH „S-F1-S“ und den thermisch aktivierten Bindemitteln „S-F1-S 420“, „S-F1-S 420-500“, „S-F1-S 420-700“, „S-F1-S 420-900“ und „S-F1-S 420-1000“ (NanoSEM, 2 kV, HV)..... | 72 |
| Abbildung 34: | Einfluss der Brenntemperatur auf die BET-Oberfläche der C ₂ S-Binder der Serien „S-F1-S“ und „S-F-G“..... | 73 |
| Abbildung 35: | TGA/DSC-Analyse von α -C ₂ SH „S-F1-S“ sowie Glühverluste der Binderserie „S-F1-S“ in Abhängigkeit von der Brenntemperatur..... | 73 |
| Abbildung 36: | Oben: Aus Röntgendiffraktion berechnete Reindichte und mittels Heliumpycnometer gemessene Rohdichte der Binderserie „S-F1-S“ in Abhängigkeit von der Brenntemperatur. Unten: Berechnete Porosität in Abhängigkeit von der Brenntemperatur. | 74 |
| Abbildung 37: | ²⁹ Si-MAS- (links) und ²⁹ Si- ¹ H-CP/MAS-NMR-Spektren (rechts) von α -C ₂ SH „S-F1-S“..... | 75 |

| | | |
|---------------|--|----|
| Abbildung 38: | ^{29}Si -MAS- (links) und ^{29}Si - ^1H -CP/MAS-NMR-Spektren (rechts) von „S-F1-S 420“ | 76 |
| Abbildung 39: | ^{29}Si -MAS- (links) und ^{29}Si - ^1H -CP/MAS-NMR-Spektren (rechts) von „S-F1-S 420-500“ | 76 |
| Abbildung 40: | ^{29}Si -MAS- (links) und ^{29}Si - ^1H -CP/MAS-NMR-Spektren (rechts) von „S-F1-S 420-800“ | 77 |
| Abbildung 41: | möglicher Verlauf der freien Bildungsenthalpie aus den Oxiden von $x\text{-C}_2\text{S}$ im Vergleich zu β -, γ - und α' - C_2S . Die Pfeile deuten eine mögliche Verschiebung und Drehung des Kurvenverlaufs von $x\text{-C}_2\text{S}$ an..... | 80 |
| Abbildung 42: | Einfluss unterschiedlicher Wasserdampfpartialdrücke $p(\text{H}_2\text{O})$ während der thermischen Aktivierung auf den Phasenbestand der Binder..... | 82 |
| Abbildung 43: | Aufgeraute Oberflächenstruktur infolge eines erhöhten Wasserdampfpartialdrucks während der Temperung („S-F1-S 420-500 (Alu)“). | 83 |
| Abbildung 44: | ^{29}Si -MAS- und ^{29}Si - ^1H -CP/MAS-NMR-Spektren von „S-F1-S 420-500 (Alu)“ | 84 |
| Abbildung 45: | Einfluss der Brenndauer bei 420 °C auf den Phasenbestand von „S-F1-S“ | 85 |
| Abbildung 46: | Einfluss der Brenndauer auf den Phasenbestand der Proben „S-F1-S“ (links) und „S-F-G“ (rechts) | 85 |
| Abbildung 47 | Einfluss der Kühlgeschwindigkeit nach Brennen bei 500 °C auf den Phasenbestand der Probe „S-F-G“ | 87 |
| Abbildung 48: | Einfluss der Mahlung des α - C_2SH „S-F2-S“ auf den Phasenbestand des anschließend bei 420°C aktivierten Binders. | 89 |
| Abbildung 49: | Einfluss der Mahldauer vor der Aktivierung auf den erforderlichen w/b-Wert (links) und die BET-Oberfläche (rechts). | 90 |
| Abbildung 50: | Einfluss unterschiedlicher Mahldauern (in Minuten) von „S-F2-S“ auf die Korngrößenverteilung. | 90 |
| Abbildung 51: | Einfluss der Mahlung vor der Aktivierung bei 420 °C auf den Phasenbestand von „B-G-G“ | 91 |
| Abbildung 52: | REM-BSE-Abbildungen von „B-G-G“ (links) und „B-G-G gemahlen“ (rechts) (Anschliff, mit Gold bedampft, NanoSEM, 12 kV, HV) | 91 |
| Abbildung 53: | Einfluss der Mahlung vor der Aktivierung auf den Phasenbestand von „S-G2-G2“ | 92 |
| Abbildung 54: | Einfluss unterschiedlicher Mahldauern nach der Aktivierung bei 420 °C („S-F2-S 420“) auf den Phasenbestand der Binder. | 93 |
| Abbildung 55: | Einfluss der Mahldauer nach der Aktivierung bei 420 °C („S-F2-S 420“) auf die Dichte (He-Pycnometer) | 93 |

| | | |
|---------------|--|-----|
| Abbildung 56: | Einfluss der Mahldauer vor und nach der Aktivierung auf den erforderlichen w/b-Wert (links) und die BET-Oberfläche (rechts). | 94 |
| Abbildung 57: | Einfluss der Mahldauer auf den α -C ₂ SH-Gehalt. | 95 |
| Abbildung 58: | Einfluss der Mahldauer auf berechnete Kristallitgröße und Mikrospannung. | 95 |
| Abbildung 59: | Einfluss der Mahldauer auf die TG-Kurve | 96 |
| Abbildung 60: | Hydratationswärmeentwicklung von gemahlenen α -C ₂ SH („S-F2-S“) in Abhängigkeit von der Mahldauer im Vergleich zu ungemahlenem α -C ₂ SH („S-F2-S“). Die Hydratationswärme nach 3 d ist in Klammern angegeben, ungemahlene Vorprodukte w/b=1,3, gemahlene Produkte w/b=0,55..... | 96 |
| Abbildung 61: | Korrelation der gemessenen Hydratationswärme des mechanochemisch aktivierten α -C ₂ SH mit dem durch die Mahlung entstandenen röntgenamorphen Anteil. | 97 |
| Abbildung 62: | Modell zum Einfluss der Brenntemperatur und der räumlichen Anordnung der α -C ₂ SH-Kristalle auf die Verteilung des Wasserdampfpartialdrucks kurz nach dem Start der Zersetzung. In allen Fällen wird der gleiche Umsatzgrad betrachtet, ausgedrückt als verdampfte Wassermenge. Die Größe der roten Dreiecke symbolisiert die Höhe der Temperatur. | 101 |
| Abbildung 63: | Zusammenhang zwischen BET-Oberfläche des α -C ₂ SH und γ -C ₂ S-Anteil (links) sowie x-C ₂ S-Anteil (rechts) der bei 420 °C aktivierten Binder..... | 102 |
| Abbildung 64: | Zusammenhang zwischen der berechneten spezifischen Oberfläche des α -C ₂ SH aus REM-BSE-Abbildungen und γ -C ₂ S-Anteil (links) sowie x-C ₂ S-Anteil (rechts) der bei 420 °C aktivierten Binder. | 103 |
| Abbildung 65: | unten: Hydratationswärmeentwicklung von NT-C ₂ S-Binder „S-F1-S 420“, T = 25 °C, w/b = 1,3. Oben: Entwicklung der Leitfähigkeit in der Paste, T = 25 °C, w/b = 1,3. Jeweils Doppelmessungen. | 111 |
| Abbildung 66: | Verlauf des Phasenbestands (In-situ-XRD) von NT-C ₂ S („S-F1-S 420“) während der Hydratation im Vergleich zur Wärmeflusskalorimetrie, w/b = 1,3. (In-situ-XRD-Messung und Auswertung wurden an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Neubauer durchgeführt) | 113 |
| Abbildung 67: | REM-SE-Aufnahmen von NT-C ₂ S-Binder „S-F1-S 420“ während der Hydratation zu unterschiedlichen Zeitpunkten, w/b = 1,3 (NanoSEM, 2 kV, HV)..... | 116 |
| Abbildung 68: | Mikrostruktur von 7 d hydratisiertem NT-C ₂ S-Binder „S-F1-S 420“, w/b = 1,3 (Anschliff, mit Gold bedampft, NanoSEM, 15 kV, HV)..... | 118 |
| Abbildung 69: | Ca-Si-Verteilung von 7 d hydratisiertem NT-C ₂ S-Binder „S-F1-S 420“, w/b = 1,3. Links Mikrostruktur, rechts EDX-Mapping. Calcium = | |

| | | |
|---------------|--|-----|
| | gelb, Silicium = rot. (Anschliff, mit Gold bedampft, NanoSEM, 12 kV, HV). | 118 |
| Abbildung 70: | Röntgendiffraktogramm des NT-C ₂ S-Binders „S-F1-S 420“ nach 7 Tagen Hydratation, w/b = 1,3. P) Portlandit, γ) γ-C ₂ S, α) α-C ₂ SH..... | 119 |
| Abbildung 71: | TGA/DSC-Analyse des 7 Tage hydratisierten NT-C ₂ S-Binders „S-F1-S 420“..... | 119 |
| Abbildung 72: | Modellvorstellung der zweistufigen Hydratation von hochreaktivem C ₂ S | 120 |
| Abbildung 73: | Hydratationswärmeentwicklung der bei 420 °C aktivierten Binder „S-F-G 420“, „S-F2-S 420“, „B-G-G 420“ und „S-G2-G2 420“ im Vergleich zu „S-F1-S 420“. Gesamtwärmefreisetzung nach 3 d in Klammern angegeben. Verwendete w/b-Werte: „S-G2-G2 420“ = 1,8; „B-G-G 420“ = 1,85; „S-F2-S 420“ = 1,4, „S-F-G 420“ = 1,8, „S-F1-S 420“ = 1,3..... | 122 |
| Abbildung 74: | REM-SE-Aufnahmen von C ₂ S „S-F-G 420“ zu unterschiedlichen Zeitpunkten während der Hydratation, w/b = 1,8 (NanoSEM, 2kV, HV). | 126 |
| Abbildung 75: | Röntgendiffraktogramm des C ₂ S-Binders „S-F-G 420“ nach 3 Tagen Hydratation (W/Z = 1,3). P) Portlandit, γ) γ-C ₂ S, α) α-C ₂ SH, C) Calcit, S) Scawtit, ?) unbekannte Phase. | 127 |
| Abbildung 76: | TGA/DSC-Messung von „S-F-G 420“ nach 3 d Hydratation..... | 127 |
| Abbildung 77: | Einfluss der Aktivierungstemperatur auf die Hydratationswärmeentwicklung der Binder der Serie „S-F-G“. Die Brenntemperatur in °C ergibt sich aus der Zahl in der Probenbezeichnung. Die Gesamtwärmefreisetzung nach 3 d ist in Klammern angegeben. w/b = 1,8..... | 129 |
| Abbildung 78: | Einfluss der Aktivierungstemperatur auf die Hydratationswärmeentwicklung der Binder der Serie „S-F1-S“. Die Brenntemperatur in °C ergibt sich aus der (letzten) Zahl in der Probenbezeichnung. Die Gesamtwärmefreisetzung nach 3 d ist in Klammern angegeben. w/b = 1,3..... | 130 |
| Abbildung 79: | Hydratationswärmeentwicklung von „S-F-G 500“ und „S-F-G 420-500“, w/b = 1,8. Die Gesamthydratationswärme nach 3 d ist jeweils in Klammern angegeben..... | 132 |
| Abbildung 80: | Verlauf des Phasenbestands (In-situ-XRD) des C ₂ S-Binders „S-F1-S 420-500“ während der Hydratation im Vergleich zur Wärmeflusskalorimetrie, w/b = 1,3. (Die In-situ-XRD-Messung und Auswertung wurden an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. J. Neubauer durchgeführt). | 132 |
| Abbildung 81: | Einfluss des Wasserdampfpartialdrucks während der thermischen Aktivierung auf die Hydratationswärmeentwicklung. Die Binder „S-F1-S 420-500 (Alu)“, „S-F1-S 500 (Alu)“ und S-F1-S 475 (Alu)“ | |

| | | |
|---------------|---|-----|
| | wurden unter erhöhtem Wasserdampfpartialdruck hergestellt (Aluminiumverpackung)..... | 135 |
| Abbildung 82: | Einfluss unterschiedlicher Mahldauern vor der thermischen Aktivierung auf die Hydratationswärmeentwicklung des Binders aus dem α -C ₂ SH-haltigen Vorprodukt „S-F2-S“. Referenzprobe („S-F2-S 0 min 420“) w/b = 1,4; übrige Proben w/b = 0,55. | 138 |
| Abbildung 83: | Einfluss der Mahlung vor der thermischen Aktivierung auf die Hydratationswärmeentwicklung der Proben „B-G-G“ (links) und „S-G2-G2“ (rechts) sowie Hydratationswärmeentwicklung infolge alleiniger Mahlung (ebenfalls rechts). Die kumulierte Hydratationswärme nach 3 d wird in Klammern angegeben. Verwendete w/b-Werte: „B-G-G 420“ = 1,85, „B-G-G 1 min 420“ = 0,55, „S-G2-G2 420“ = 1,8, „S-G2-G2 3 min“ = 0,5, „S-G2-G2 3 min 420“ = 0,5. | 139 |
| Abbildung 84: | Einfluss unterschiedlicher Mahldauern nach der thermischen Aktivierung auf die Hydratationswärmeentwicklung von Bindemitteln die aus dem α -C ₂ SH-haltigen Vorprodukt „S-F2-S“ hergestellt wurden. Referenzprobe („S-F2-S 420“) W/Z = 1,4; übrige Proben W/Z = 0,55..... | 141 |
| Abbildung 85: | Hydratationswärmeentwicklung von NT-C ₂ S-Binder (w/b = 1,3), Portlandzement CEM I (w/b = 0,5) sowie Mischungen aus NT-C ₂ S-Binder + 5 % CEM I (w/b = 1,3), + 20 % CEM I (w/b = 1,3) und + 80 % CEM I (w/b = 0,6). | 145 |
| Abbildung 86: | Hydratationswärmeentwicklung von NT-C ₂ S-Binder (w/b = 1,3) und Mischungen aus NT-C ₂ S-Binder mit 2 % Bassanit, 3 % C ₃ A sowie einer Mischung mit 20 % Bassanit und C ₃ A im molaren Verhältnis SO ₃ :C ₃ A = 3. Der w/b-Wert betrug jeweils 1,3. | 146 |
| Abbildung 87: | Hydratationswärmeentwicklung von NT-C ₂ S-Binder (w/b = 1,3), C ₃ S (w/b = 0,5) und Mischungen aus NT-C ₂ S-Binder mit nano-SiO ₂ , C ₃ S sowie Ca(OH) ₂ (w/b jeweils 1,3)..... | 147 |
| Abbildung 88: | Hydratationswärmeentwicklung von NT-C ₂ S-Binder (w/b = 1,3), Hüttensand HÜS (w/b = 0,5) und Mischungen aus NT-C ₂ S-Binder + 20 % HÜS (w/b = 1,3), + 20 % Kalksteinmehl KSM (w/b = 1,3) und + 80 % HÜS (w/b = 0,8)..... | 148 |
| Abbildung 89: | Einfluss von NaOH-Lösung auf die Hydratationswärmeentwicklung von NT-C ₂ S-Binder (w/b = 1,3). | 149 |
| Abbildung 90: | REM-SE-Aufnahme der der 7 d hydratisierten Mischung aus 20 % Portlandzement und NT-C ₂ S-Binder. C-S-H-Phasen mit vereinzeltm Ettringit (E) (NanoSEM, 2 kV, HV)..... | 150 |
| Abbildung 91: | REM-SE-Aufnahme der der 7 d hydratisierten Mischung aus NT-C ₂ S-Binder und 3 % C ₃ A. Unveränderte C-S-H-Phasen-Morphologie, rechts: Hydratationsprodukt von C ₃ A (NanoSEM, 2 kV, HV)..... | 151 |

| | | |
|----------------|---|-----|
| Abbildung 92: | REM-SE-Aufnahme der 7 d hydratisierten Mischung aus NT-C ₂ S-Binder und 2 % Bassanit. Unveränderte C-S-H-Phasen-Morphologie (NanoSEM, 2 kV, HV)..... | 151 |
| Abbildung 93: | REM-SE-Aufnahme der 7 d hydratisierten Mischung aus NT-C ₂ S-Binder und 20 % (Bassanit + C ₃ A). links großer Gipskristall mit C-S-H-Phasen durchsetzt. Rechts nadelige C-S-H-Phasen. Dazwischen kleine Ettringitkristalle (E) (NanoSEM, 2 kV, HV)..... | 152 |
| Abbildung 94: | REM-SE-Aufnahme der 7 d hydratisierten Mischung aus NT-C ₂ S-Binder und 10 % nano-SiO ₂ . Links: Dichte C-S-H-Matrix. Rechts: Folienartige C-S-H-Phasen-Morphologie (NanoSEM, 2 kV, HV). | 152 |
| Abbildung 95: | REM-SE-Aufnahme der 7 d hydratisierten Mischung aus NT-C ₂ S-Binder und 20 % C ₃ S. Unveränderte C-S-H-Phasen-Morphologie (NanoSEM, 2 kV, HV)..... | 153 |
| Abbildung 96: | REM-SE-Aufnahme der 7 d hydratisierten Mischung aus NT-C ₂ S-Binder und 20 % Ca(OH) ₂ . Links Portlanditkristall, partiell mit C-S-H-Phasen bewachsen; nadelige C-S-H-Phasen-Morphologie (NanoSEM, 2 kV, HV)..... | 153 |
| Abbildung 97: | REM-SE Abbildung der 7 d hydratisierten Mischung aus NT-C ₂ S-Binder und 20 % HÜS. Links Hüttensandpartikel, plattige Hydratationsprodukte des Hüttensandes, nadelig-faserige C-S-H-Morphologie (NanoSEM, 2 kV, HV). | 154 |
| Abbildung 98: | REM-SE-Aufnahme der 7 d hydratisierten Mischung aus NT-C ₂ S-Binder und 0,1 molarer NaOH-Lösung. Unveränderte C-S-H-Phasen-Morphologie (NanoSEM, 2 kV, HV). | 154 |
| Abbildung 99: | Hydratationswärmeentwicklung von NT-C ₂ S-Bindern auf Basis von „S-F1-S“ in Abhängigkeit vom röntgenamorphen Anteil und x-C ₂ S. | 156 |
| Abbildung 100: | Hydratationswärmeentwicklung in Abhängigkeit von der Summe aus röntgenamorphen Material und x-C ₂ S aller untersuchten NT-C ₂ S-Binder | 158 |
| Abbildung 101: | Links: Kugel und Platte mit gleicher spezifischer Oberfläche. Rechts: Dauer bis zum Erreichen eines Hydratationsgrades von 50, 80 und 100 % in Abhängigkeit vom Formfaktor (Formfaktor = Breite B / Dicke A). | 161 |
| Abbildung 102: | Phasenzusammensetzung eines Modell-Portlandzements (links) und eines NT-C ₂ S-Binders (rechts) in Abhängigkeit vom Hydratationsgrad. w/b = 0,5, Dichten und Volumina der Phasen aus [141], siehe Anhang, Tabelle A 23. | 164 |
| Abbildung 103: | Hydratphasenzusammensetzung eines NT-C ₂ S-Binders mit 40% Kalksteinmehl, w/b = 0,5. Dichten und Volumina der Phasen aus [141] siehe Anhang, Tabelle A 23. | 165 |

| | |
|---|-----|
| Abbildung 104: Korngrößenverteilungen der Bindemittel „S-G2-G2 + HÜS“ und „S-G2-G2 + KSM“ sowie des α -C ₂ SH-haltigen Vorprodukts „S-G2-G2“ | 167 |
| Abbildung 105: Hydratationswärmeentwicklung von „S-G2-G2 420“, „S-G2-G2 + HÜS 420“ und „S-G2-G2 + KSM 420“, w/b = 0,5. Gesamthydratationswärmeentwicklung nach 3 d in Klammern angegeben. | 167 |
| Abbildung 106: Druckfestigkeiten der Kompositbinder „S-G2-G2 + HÜS“ und „S-G2-G2 + KSM“, w/b=0,3 | 169 |
| Abbildung 107: Gesamtporosität der Mörtel aus „S-G2-G2 + HÜS“ und „S-G2-G2 + KSM“, bestimmt mittels Quecksilberporosimetrie | 169 |
| Abbildung 108: Porenradienverteilungen der Mörtel aus dem Hüttensand-Binder nach 2, 7 und 28 d | 170 |
| Abbildung 109: Porenradienverteilungen der Mörtel aus dem Kalksteinmehl-Binder nach 2, 7 und 28 d | 170 |
| Abbildung 110: Sankey-Diagramm der thermischen Aktivierung von α -C ₂ SH. Die grünen Pfeile stellen den Massenstrom, die orangenen den Energiestrom in Bezug auf 1 kg C ₂ S dar. | 177 |
| Abbildung 111: Energiebedarf (oben) und CO ₂ -Emissionen (unten) für die Herstellung von gemahlenem Portlandzementklinker (PZ-Klinker), Celitement, NT-C ₂ S-Binder (NT-C ₂ S) und NT-C ₂ S-Binder mit 40 % Kalksteinmehl (C ₂ S + 40 % KSM). | 183 |

Tabellenverzeichnis

| | | |
|-------------|---|-----|
| Tabelle 1: | Kristallparameter der C ₂ S-Polymorphe bei Raumtemperatur | 7 |
| Tabelle 2: | Bildungsenthalpie und Hydratationswärme der C ₂ S-Polymorphe bei 25 °C. | 11 |
| Tabelle 3: | Vergleich von alternativen Bindemitteln | 30 |
| Tabelle 4: | Verwendete Kristallstrukturen | 36 |
| Tabelle 5: | Rohstoffe und Synthesebedingungen der α-C ₂ SH-haltigen Vorprodukte..... | 43 |
| Tabelle 6: | BET-Oberflächen der α-C ₂ SH-haltigen Vorprodukte [m ² /g]..... | 48 |
| Tabelle 7: | Mittlere Kristallgrößen des α-C ₂ SH der verschiedenen Vorprodukte. Die Breite der Größenverteilung wird durch die Standardabweichung σ angegeben. | 51 |
| Tabelle 8: | chemische Analyse der α-C ₂ SH-haltigen Vorprodukte [Masse-%]..... | 53 |
| Tabelle 9: | Auflistung der durchgeführten Untersuchungen je α-C ₂ SH-Typ | 57 |
| Tabelle 10: | Untersuchungen des Einflusses des Wasserdampfpartialdrucks | 81 |
| Tabelle 11: | Übersicht über die Herstellungsbedingungen der hinsichtlich Reaktivität untersuchten Binder und angewendete Methoden | 109 |
| Tabelle 12: | Charakterisierung der untersuchten zementären Komponenten sowie Substitutionsanteile | 144 |
| Tabelle 13: | Vergleich der Summen der Hydratationswärmern der Komponenten mit der gemessenen Hydratationswärme der Mischungen | 145 |
| Tabelle 14: | Vergleich der berechneten Summen der Hydratationswärmern der Komponenten mit der gemessenen Hydratationswärme der Mischungen aus NT-C ₂ S-Binder und Hüttensand..... | 149 |
| Tabelle 15: | Zusammensetzung der 7 d hydratisierten Mischungen aus NT-C ₂ S-Binder und zementären Komponenten. Masseverlust, Portlandit- und Calcitgehalt aus TGA/DSC bestimmt. Phasenbestand aus XRD bestimmt. | 150 |
| Tabelle 16: | Chemische Reaktionen und Reaktionsenthalpien bei der C ₂ S-Herstellung..... | 176 |
| Tabelle 17: | Zusammensetzung von Rohmehlmischung und Phasenbestand nach Hydrothermalsynthese für unterschiedliche BFA..... | 180 |
| Tabelle 18: | Erforderliche Energie und CO ₂ -Emissionen der Herstellung von NT-C ₂ S-Binder (NT-C ₂ S). Im Vergleich dazu: gemahlener Portlandzementklinker (PZ-Klinker); Celitement aus α-C ₂ SH und 50 % Quarz; NT-C ₂ S-Binder + 40 % Kalksteinmehl (KSM)..... | 182 |

Anhang

Inhaltsverzeichnis des Anhangs

| | | |
|-------------|--|------------|
| I | Reaktionsgleichungen der vorgestellten alternativen Bindemittelkonzepte | 221 |
| II | Autoklavsynthese | 223 |
| II.I | XRD Ergebnisse..... | 224 |
| II.II | TGA/DSC Ergebnisse | 226 |
| II.III | Korngrößenverteilung | 227 |
| II.IV | REM Ergebnisse | 230 |
| III | Thermische Aktivierung | 235 |
| III.I | Thermodynamik | 235 |
| III.II | Temperaturmessung im Muffelofen..... | 236 |
| III.III | Analysen aktivierter Proben | 237 |
| III.III.I | Einfluss des α -C ₂ SH-haltigen Vorproduktes | 237 |
| III.III.II | Einfluss der Brenntemperatur | 249 |
| III.III.III | Einfluss des Wasserdampfpartialdruckes..... | 260 |
| III.III.IV | Einfluss der Brenndauer..... | 264 |
| III.III.V | Einfluss der Kühlung..... | 266 |
| III.III.VI | Einfluss der Mahlung..... | 267 |
| IV | Reaktivität | 272 |
| V | Festigkeit..... | 273 |
| VI | CO₂- und Energiebilanz..... | 273 |
| VI.I | Thermische Aktivierung..... | 274 |
| VI.II | Änderung der Rohmehlmischung zur Senkung der CO ₂ -Emissionen..... | 275 |
| | Abbildungsverzeichnis des Anhangs..... | 277 |
| | Tabellenverzeichnis des Anhangs..... | 279 |

I Reaktionsgleichungen der vorgestellten alternativen Bindemittelkonzepte

Die Reaktionsgleichungen für die reinen Klinkerphasen sind in den Formeln (20) bis (22) dargestellt.

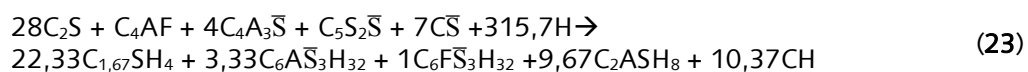


Für die Calcium-Sulfolaluminat-Zemente wurde aus den Literaturangaben über die typischen Klinkerzusammensetzungen (siehe Kapitel 2.3.2) stöchiometrische Zusammensetzungen abgeleitet. Dabei wurde angestrebt möglichst runde Koeffizienten (d.h. ganze Zahlen vor den Komponenten) zu verwenden. Die Hydratphasenzusammensetzung wurde durch Minimierung der freien Bildungsenthalpien der möglichen Hydratphasen bestimmt. Die für die Rechnung verwendeten Hydratphasen und freien Bildungsenthalpien sind in Tabelle A 1 dargestellt. Untenstehend folgen die idealisierten Hydratationsgleichungen. Es wird jeweils von einem Hydratationsgrad von 100 % ausgegangen.

- Calcium-Sulfoaluminat-Belit-Ternesit-Zement (BCT):

Annahmen zur Klinkerzusammensetzung und Sulfatgehalt:

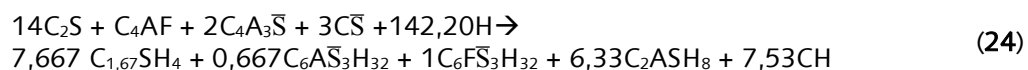
- Klinker: 55,36% C_2S , 5,58% C_4AF , 28,02% $C_4A_3\bar{S}$, 11,03% $C_5S_2\bar{S}$,
- Anhydrit: 9,86% vom Zement



- Eisenreicher Belit-Calcium-Sulfoaluminat-Zement (BCSAF):

Annahmen zur Klinkerzusammensetzung und Sulfatgehalt:

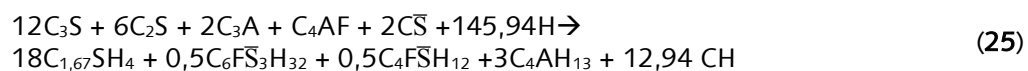
- Klinker: 58,56% C_2S , 11,80% C_4AF , 39,64 $C_4A_3\bar{S}$
- Anhydrit 9,86% vom Zement



- Portlandzement (OPC):

Annahmen zur Klinkerzusammensetzung und Sulfatgehalt:

- Klinker: 57,08% C_3S , 21,53% C_2S , 11,26% C_3A , 10,12% C_4AF ,
- Anhydrit: 5,67% vom Zement



- Celitement

- Für Celitement ist keine Struktur bekannt. Um trotzdem eine Abschätzung der Reaktionsgleichung durchführen zu können wurde angenommen, dass Quarz und α - C_2SH im Verhältnis eins zu eins vermahlen werden. Da das Hydratationsprodukt nur aus C-S-H besteht wird angenommen, dass das C/S Verhältnis des „reaktiven“ Celitement-Anteils ebenfalls das C/S Verhältnis der daraus resultierenden C-S-H Phasen besitzt. Legt man die Bildung von $C_{1,67}SH_4$ zu Grunde, könnte die

Bildungsreaktion von Celitement entsprechend Formel (26) verlaufen. Dabei wird angenommen, dass kein Wasser verdampft. Es wird weiterhin angenommen, dass die Dichte dem Mittel aus Quarz und α -C₂SH entspricht.

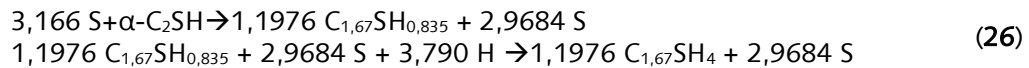


Tabelle A 1 Thermodynamische Daten und Dichten [141]

| | $\Delta_f G^\circ$ [kJ/mol] [141] | Dichte [cm ³ /mol] |
|--|-----------------------------------|-------------------------------|
| C ₆ A \bar{S} ₃ H ₃₂ | -15205,94 | 707 ^a |
| C ₆ F \bar{S} ₃ H ₃₂ | -14282,36 | 717 ^a |
| C ₃ AH ₆ | -5010,09 | 150 ^a |
| C ₄ AH ₁₃ | -7326,56 | 274 ^a |
| C ₂ AH ₈ | -4812,76 | |
| C ₂ ASH ₈ | -5705,15 | 216 ^a |
| C ₄ A \bar{S} H ₁₂ | -7778,50 | 309 ^a |
| C ₄ F \bar{S} H ₁₂ | -6882,55 | 322 ^a |
| C _{1,67} SH _{2,1} | -2480,81 | 78 ^a |
| C _{1,67} SH ₄ | | 103 ^a |
| CH | -897,01 | 33 ^a |
| AH ₃ (am) (=2Al(OH) ₃) | -2286,42 | 64 ^a |
| C \bar{S} | | 46 ^a |
| S | | 23 ^a |
| C ₃ S | | 73 ^a |
| C ₂ S | | 52 ^a |
| C ₃ A | | 89 ^a |
| C ₄ AF | | 130 ^a |
| C ₄ A ₃ \bar{S} | | 234,90 ^c |
| C ₅ S ₂ \bar{S} | | 161,88 ^b |
| ^a [141], ^b Strukturdaten amcsd code 0014638, ^c Strukturdaten amcsd data code 0014178, | | |

II Autoklavsynthese

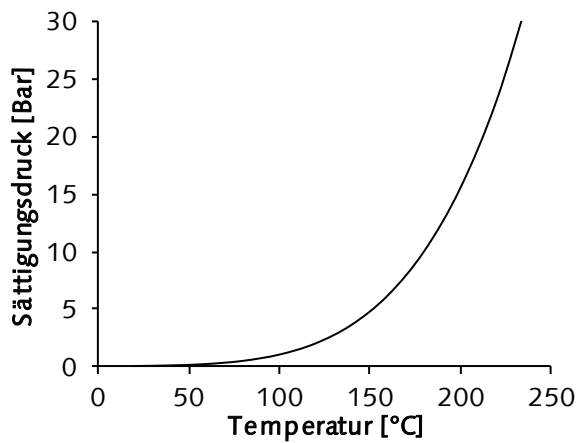


Abbildung A 1: Sättigungsdruck Wasser [227]

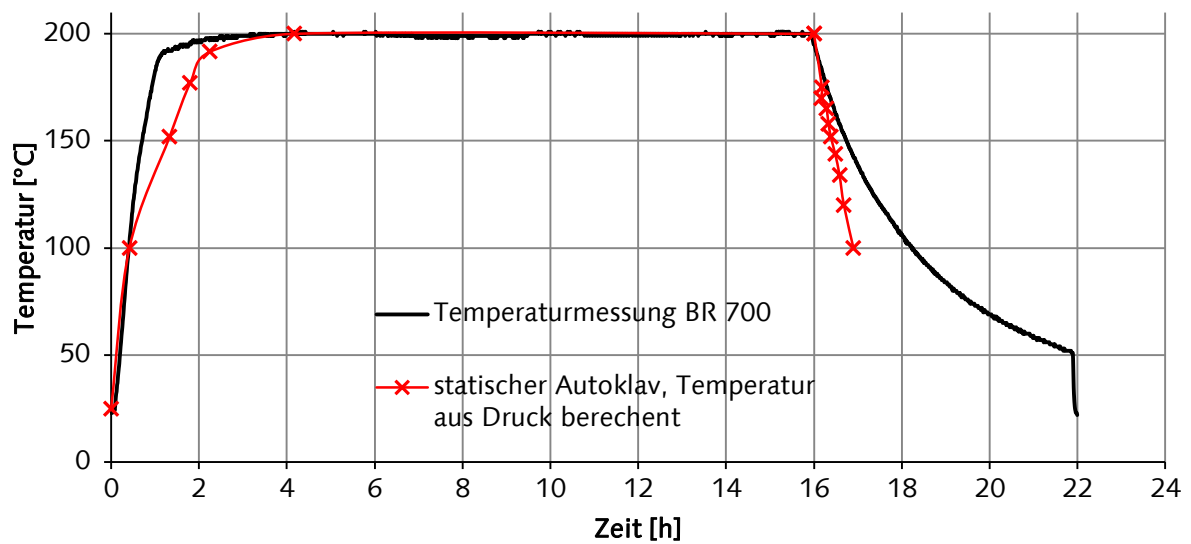


Abbildung A 2: Temperaturverlauf während der Autoklavsynthese im BR 700 und im nicht gerührtem Autoklav. Die Temperatur des statischen Autoklaven wurde aus dem gemessenen Druck berechnet. Siehe Abbildung A 1.

II.I XRD Ergebnisse

Tabelle A 2: Ergebnisse der Rietveld-Anpassungen von α -C₂SH.

| Probe | | | Kristallit Größe [nm] | | | Mikro- Sp. | Gitterparameter | | | Anteil [%] |
|-----------|------|-------|-----------------------|------|-----|---------------|-----------------|---------|---------|------------|
| | Rexp | Rwp | A | B | C | | A | B | C | |
| „B-M-G“ | 3,53 | 6,70 | 1082 | 289 | 230 | 0,128 | 0,94737 | 0,92047 | 1,0655 | 95 |
| „B-G-G“ | 3,60 | 7,55 | 7465 | 374 | 390 | 0,111 | 0,94735 | 0,92043 | 1,0655 | 90 |
| „B-F-G“ | 3,53 | 6,17 | 723 | 286 | 202 | 0,122 | 0,94737 | 0,92048 | 1,0655 | 95 |
| „S-F-G“ | 2,96 | 7,03 | 413 | 383 | 202 | 0,075 | 0,94664 | 0,91991 | 1,0647 | 89 |
| „S-F1-S“ | 3,01 | 5,83 | 1652 | 491 | 260 | 0,097 | 0,94650 | 0,91974 | 1,06455 | 96 |
| „S-F2-S“ | 3,17 | 7,37 | 2574 | 1366 | 458 | 0,080 | 0,94635 | 0,91948 | 1,06432 | 97 |
| „S-G-G“ | 3,39 | 8,45 | 3034 | 545 | 262 | 0,073 | 0,94652 | 0,91968 | 1,06444 | 87 |
| „Q-0-G“ | 3,40 | 11,86 | | 169 | | - | 0,94676 | 0,92022 | 1,06425 | 57 |
| „Q-F-G“ | 2,95 | 6,33 | | 462 | | 0,09 | 0,94614 | 0,91962 | 1,0641 | 66 |
| „S-G2-G2“ | 3,49 | 7,14 | | 438 | | 0,089 | 0,94629 | 0,91954 | 1,06421 | 91 |

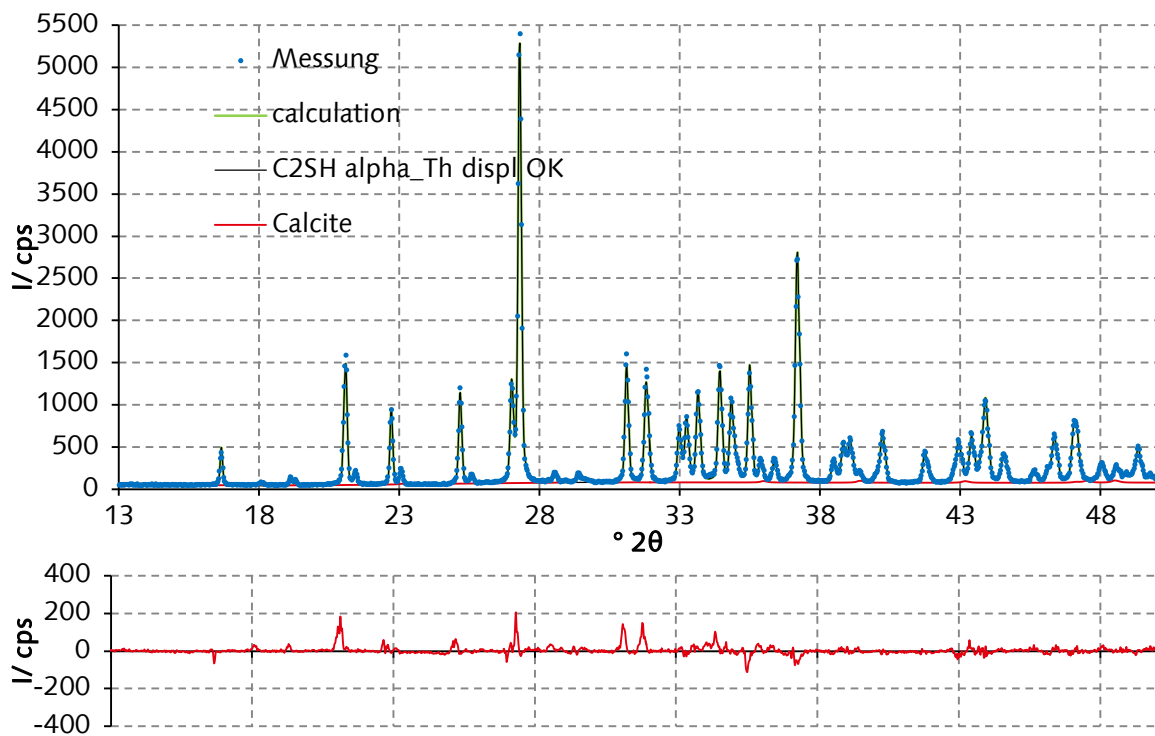
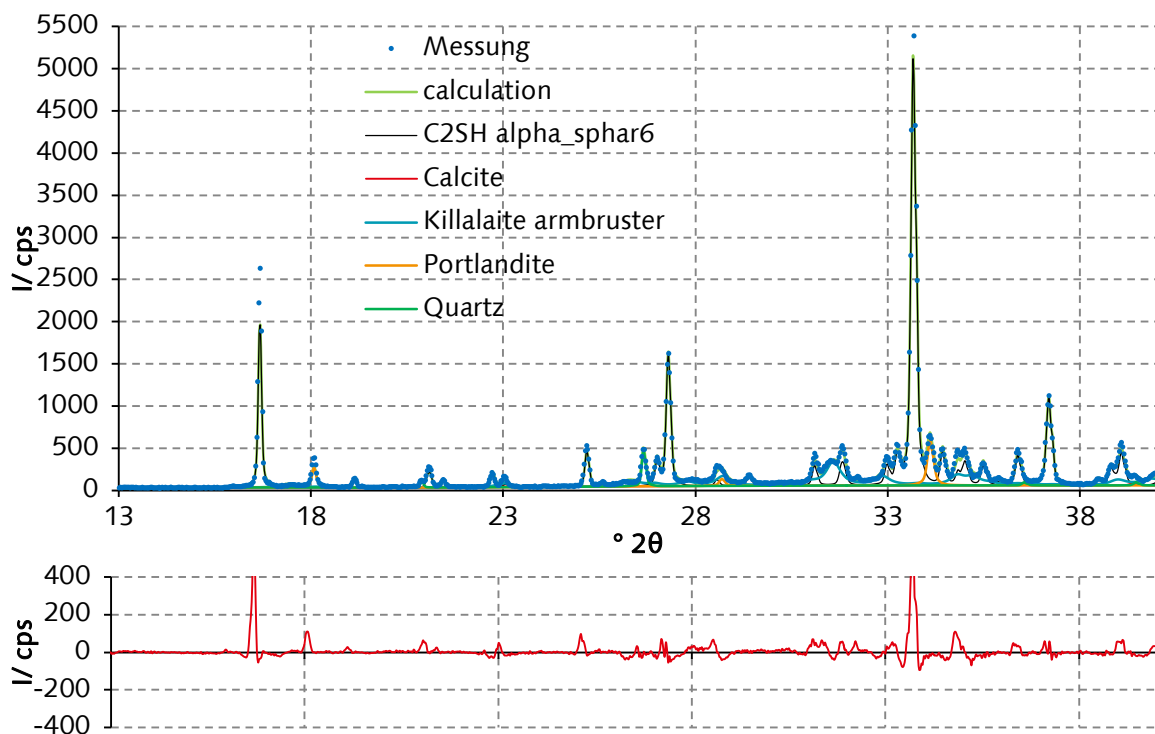


Abbildung A 3: Rietveldfit „S-F1-S“ Rwp 5,83

Tabelle A 3: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von α -C₂SH „Q-0-G“

| | Phase | Kristallit Größe [nm] | Mikro- Sp. | Gitterparameter | | | | [%] |
|---|-----------------------------|-----------------------------|---------------|-----------------|---------|---------|---------|-----|
| | | | | A | B | C | β | |
| „Q-0-G“ R _{wp} =11,08 R _{exp} =3,4 Mac=84,87 G=0,0435 | α -C ₂ SH | 196 | - | 0,94676 | 0,92022 | 1,06425 | | 57 |
| | Calcit | 88 | | 0,49968 | 0,49968 | 1,7053 | | 2 |
| | Killalait | 21,22 | | 0,68513 | 1,5456 | 0,68382 | 97,69 | 17 |
| | Portlandit | 100,1 | | 0,35917 | 0,35917 | 0,49086 | | 4 |
| | Quarz | 289 | | 0,49129 | 0,49129 | 0,54065 | | 4 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 16 |

Die Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der Probe „Q-0-G“ werden im Folgenden detaillierter dargestellt. In Abweichung zu den anderen Proben liegt hier eine sehr starke Vorzugsorientierung vor. Abbildung A 4 zeigt, dass besonders die Reflexe bei $2\theta = 16,6$ und $33,69^\circ$ deutlich erhöht sind (entspricht den Ebenen (002) und (004)). Weiterhin weist diese Probe zusätzliche Peaks auf, die vermutlich Killalait zuzuordnen sind. Eine detaillierte Darstellung der Rietveld-Anpassung der Phase Killalait ist in Abbildung A 5 zu finden.

Abbildung A 4: Rietveldverfeinerung der α -C₂SH-haltigen Probe „Q-0-G“

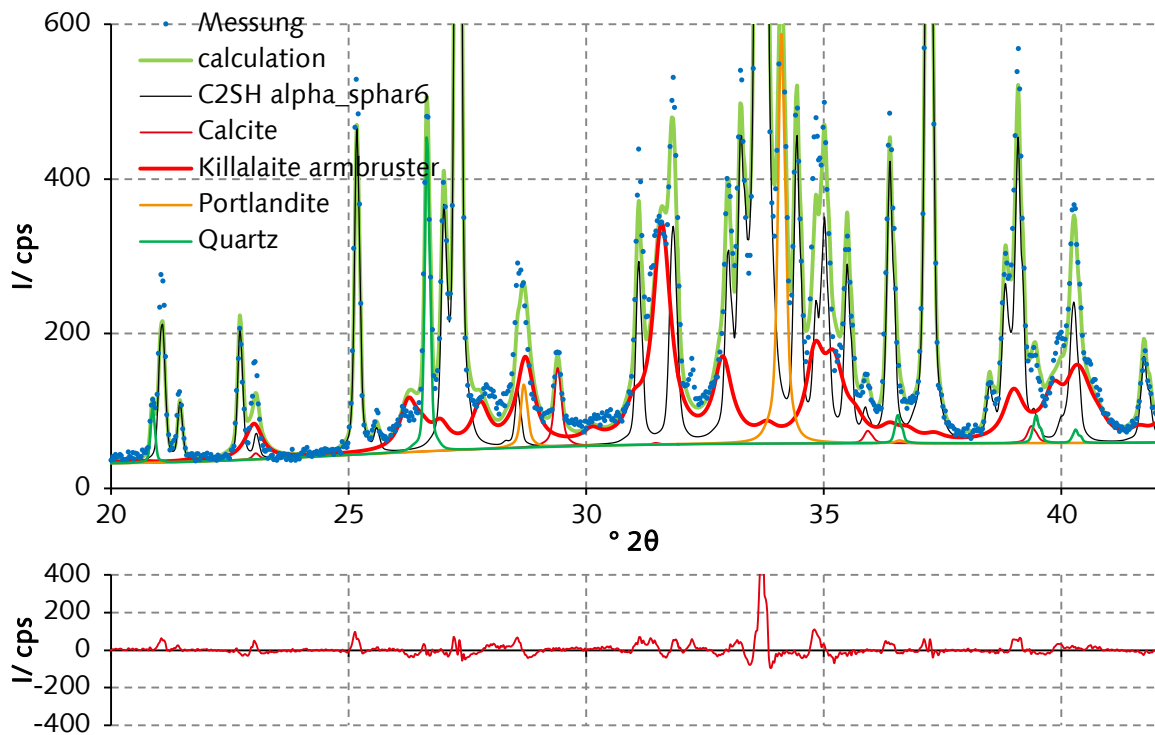
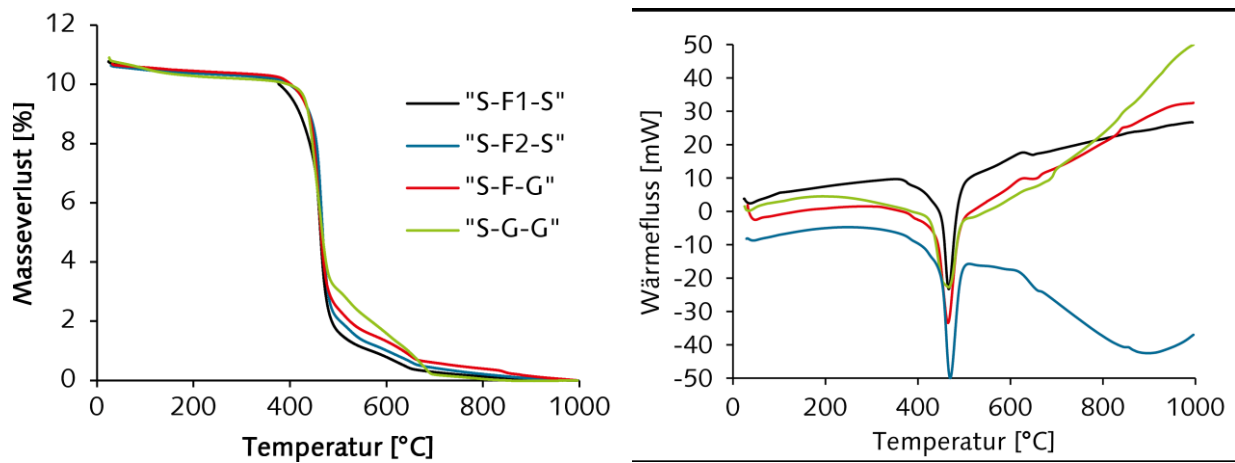
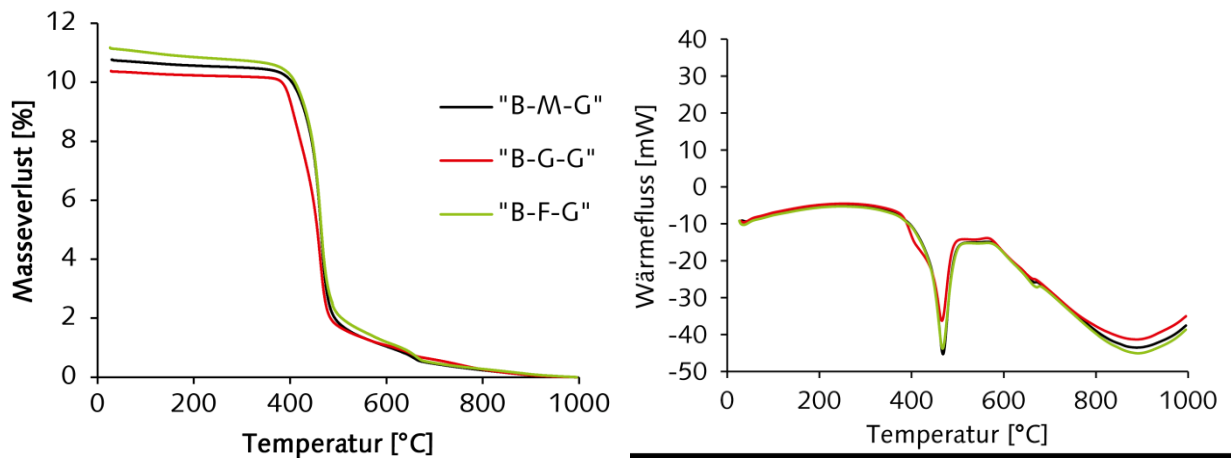
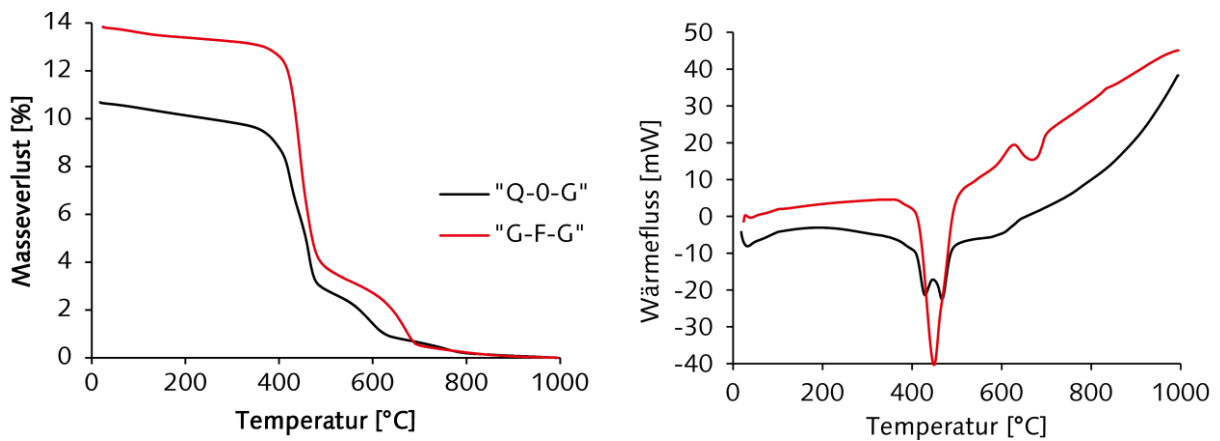
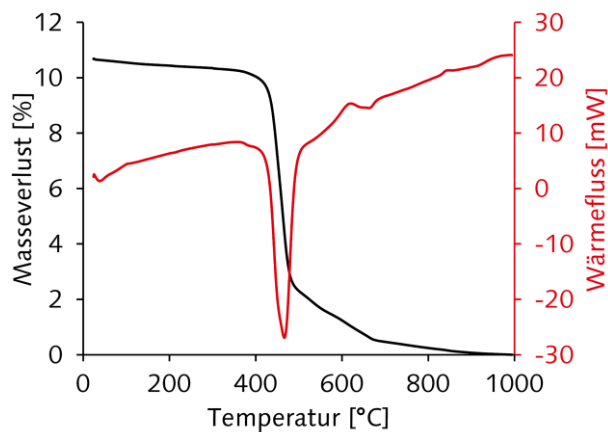


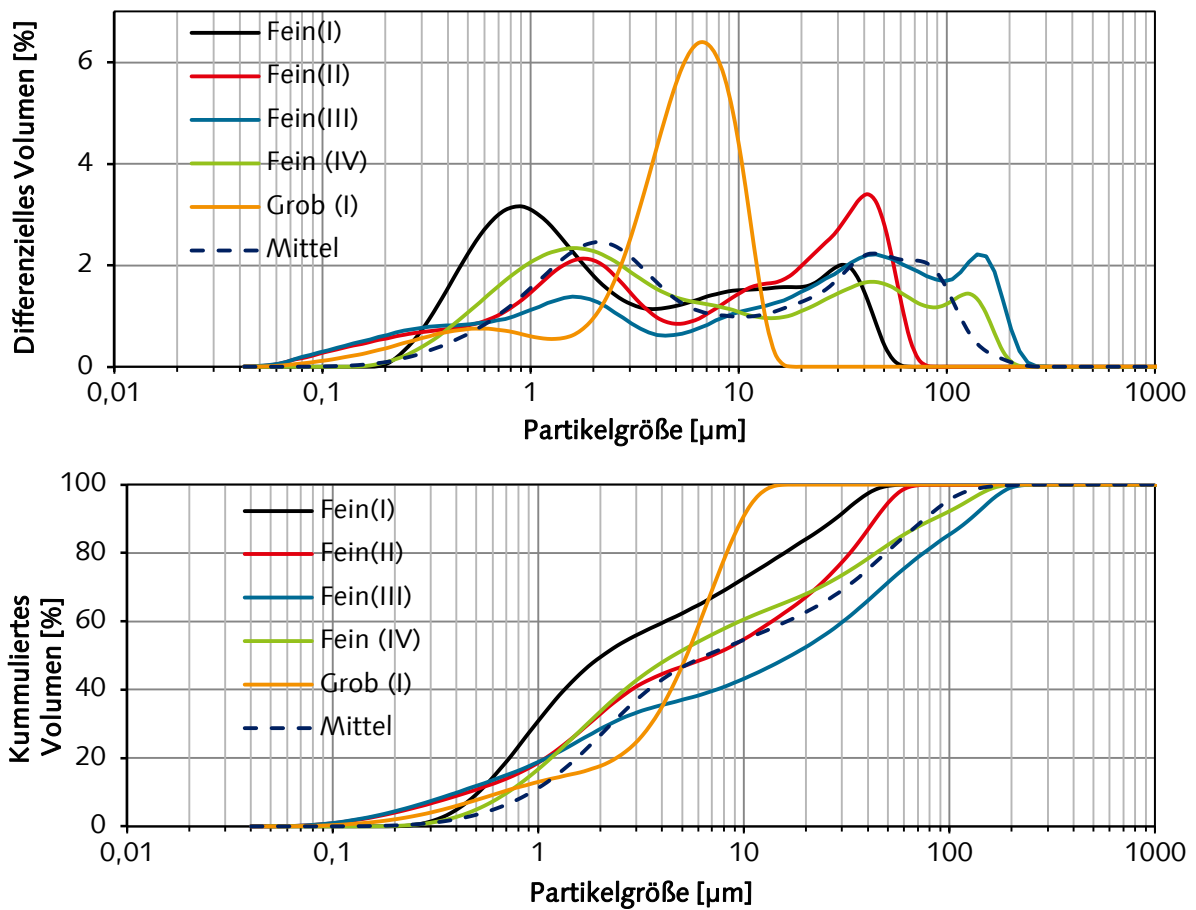
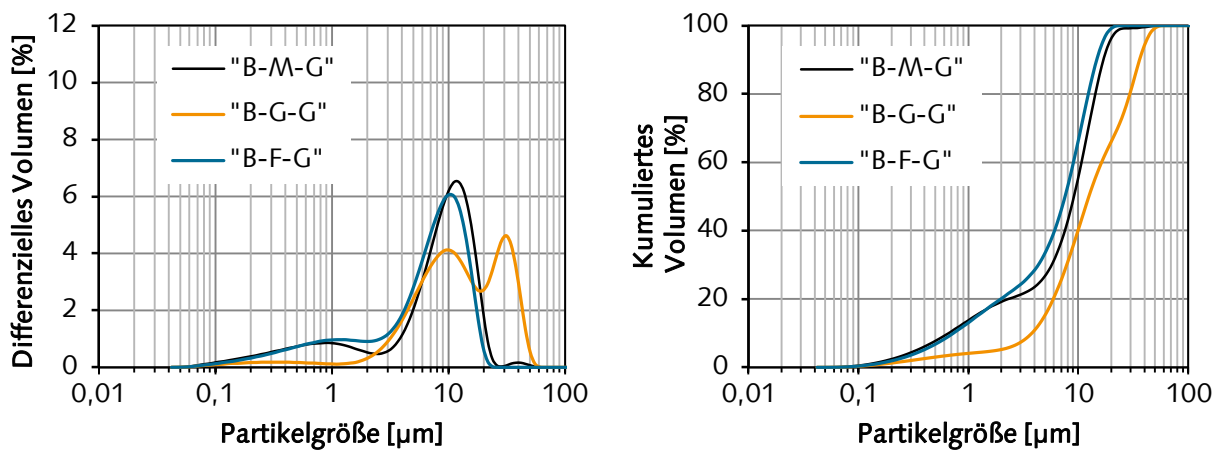
Abbildung A 5: Detaildarstellung der Rietveldverfeinerung der Probe „Q-0-G“

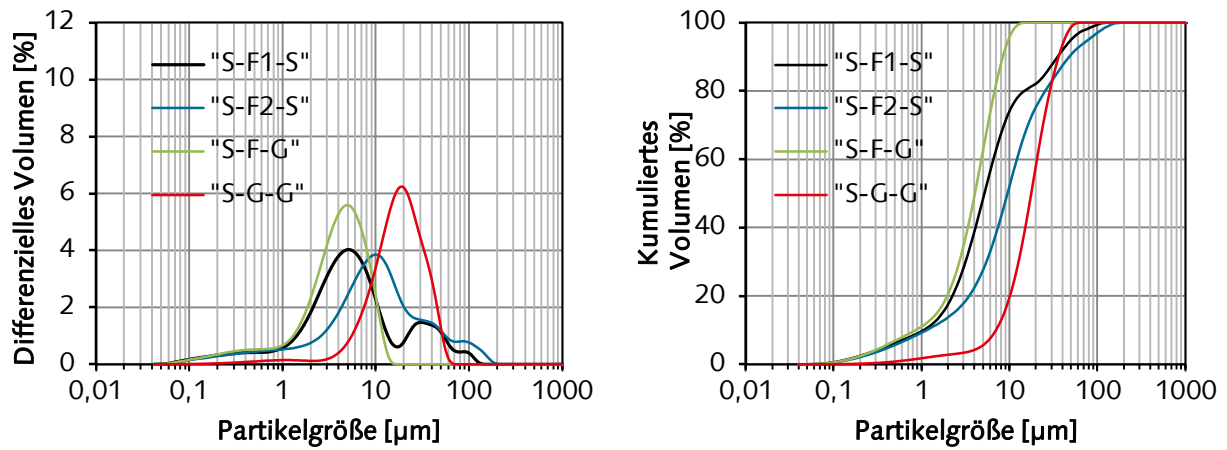
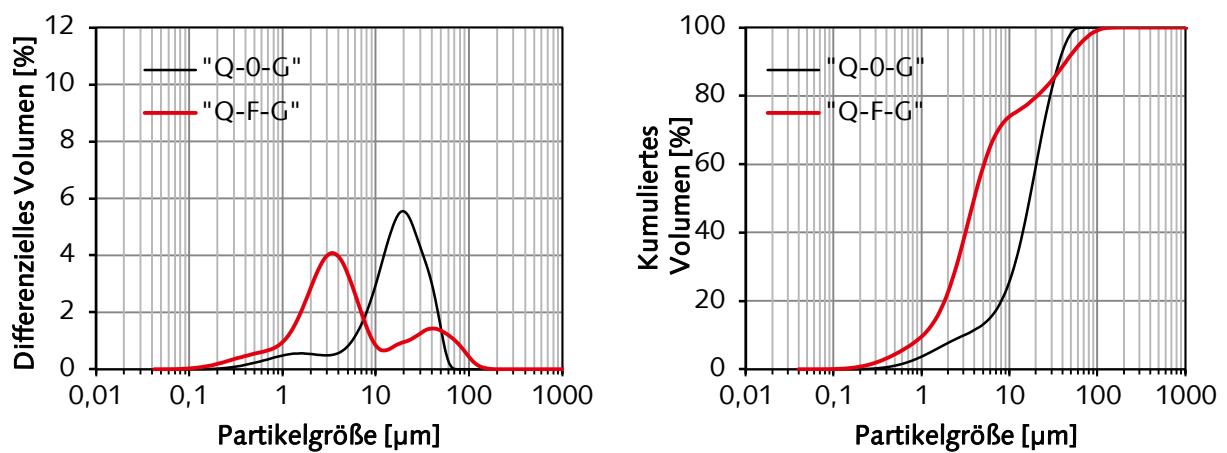
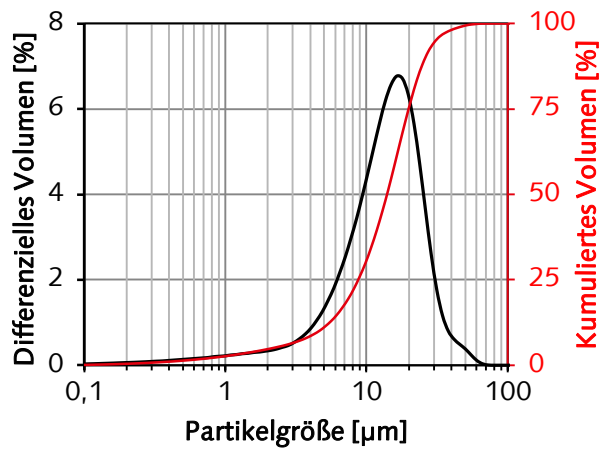
II.II TGA/DSC Ergebnisse

Abbildung A 6: TGA/DSC der α -C₂SH-haltigen Vorprodukte „S-F1-S“, „S-F2-S“, „S-F-G“, „S-G-G“

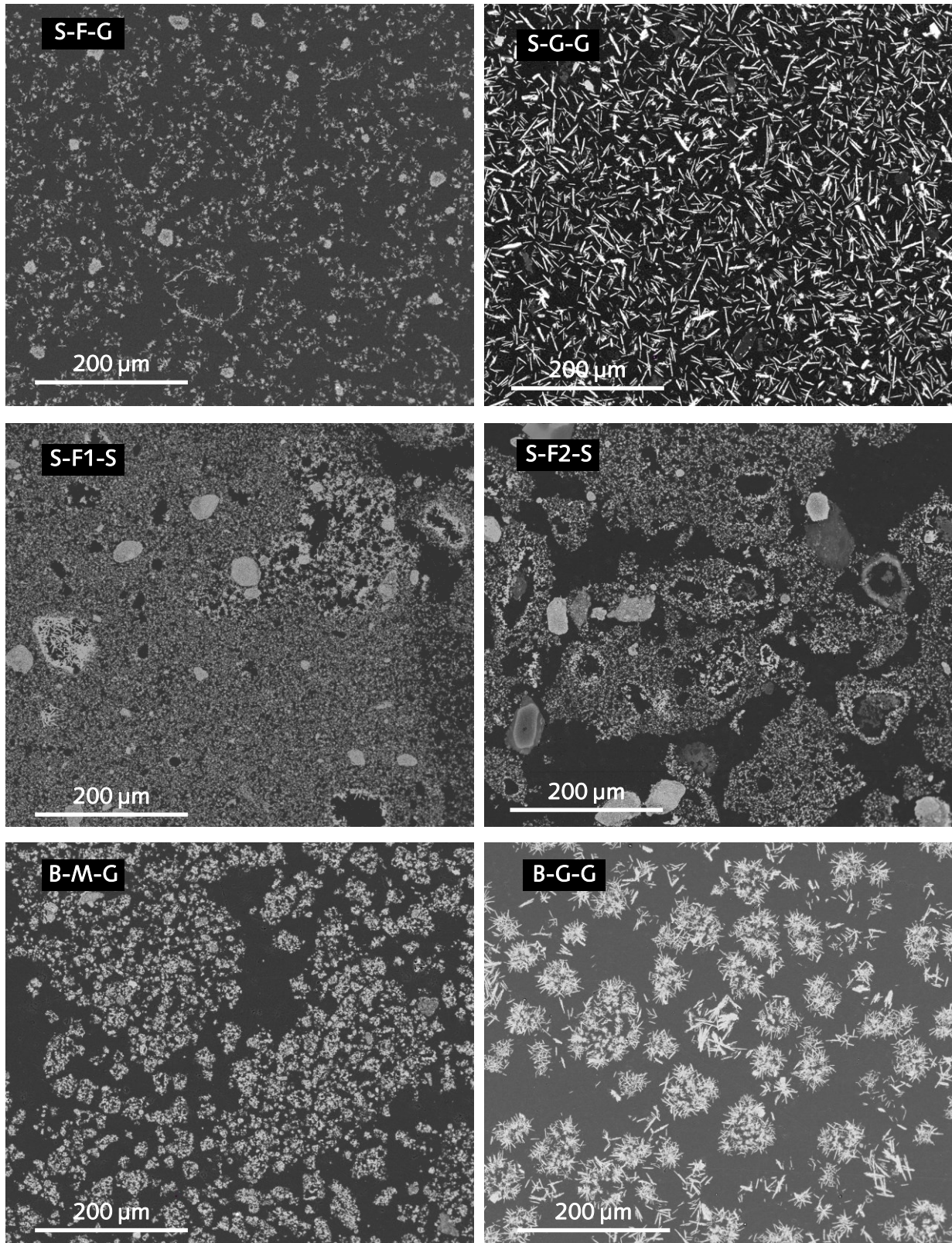
Abbildung A 7: TGA/DSC der α -C₂SH-haltigen Vorprodukte „B-M-G“, „B-G-G“, „B-F-G“Abbildung A 8: TGA/DSC der α -C₂SH-haltigen Vorprodukte „Q-0-G“ und „Q-F-G“Abbildung A 9: TGA/DSC des α -C₂SH-haltigen Vorproduktes „S-G2-G2“

II.III Korngrößenverteilung

Abbildung A 10: KGV der $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ KeimeAbbildung A 11: KGV der $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -haltigen Vorprodukte „B-M-G“, „B-G-G“, „B-F-G“

Abbildung A 12: KGV der α -C₂SH-haltigen Vorprodukte „S-F1-S“, „S-F2-S“, „S-F-G“, „S-G-G“Abbildung A 13: KGV des α -C₂SH-haltigen Vorproduktes „Q-0-G“Abbildung A 14: KGV des α -C₂SH-haltigen Vorproduktes „S-G2-G2“

II.IV REM Ergebnisse



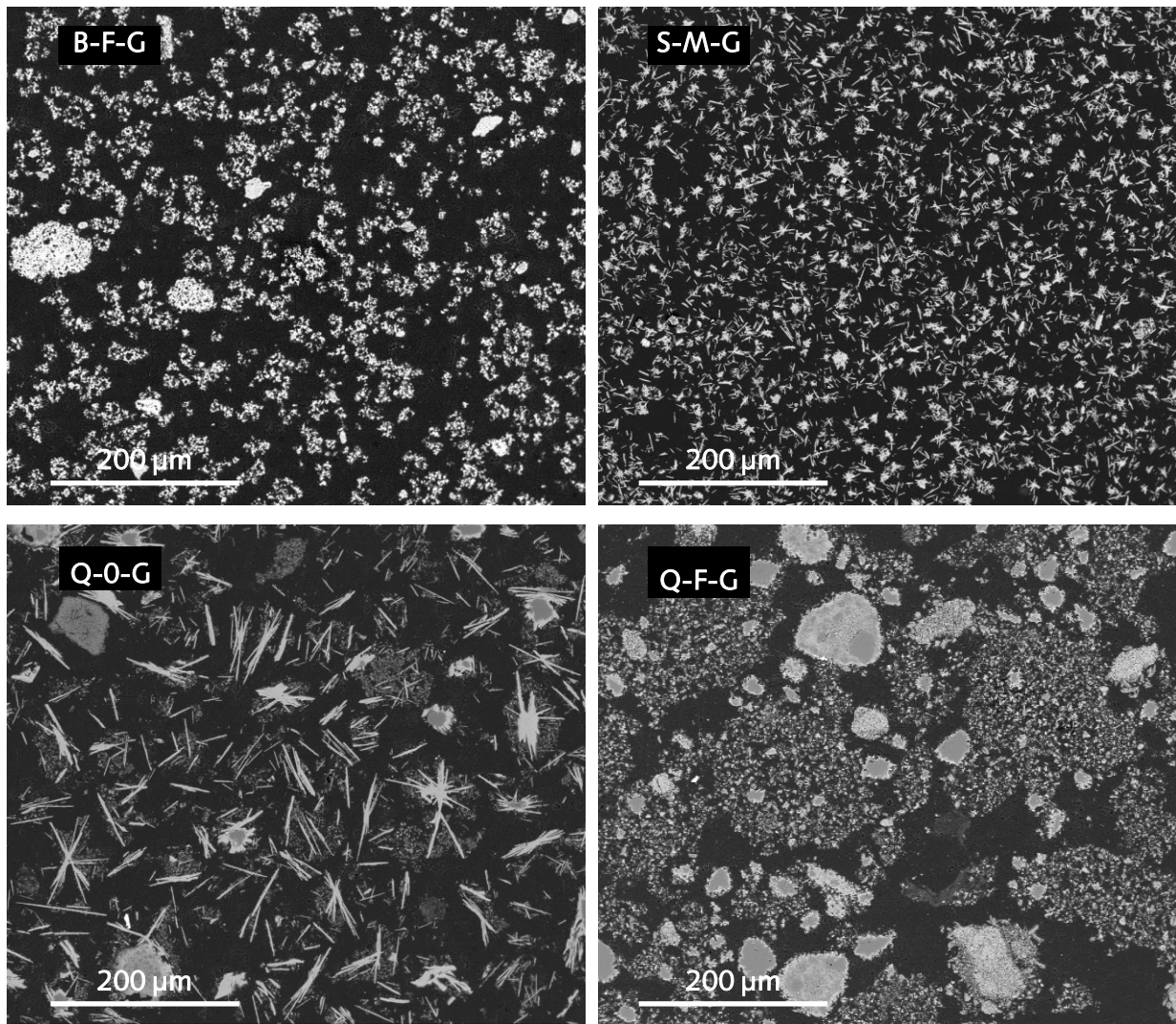
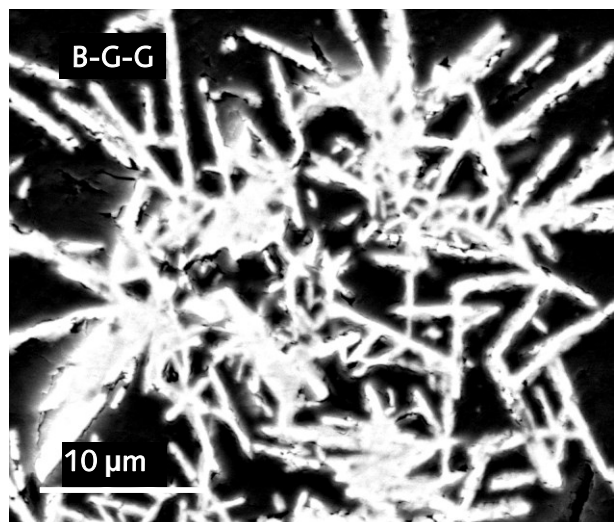
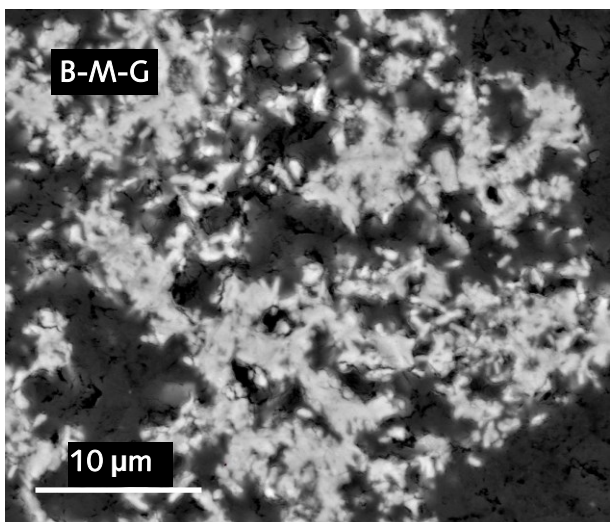
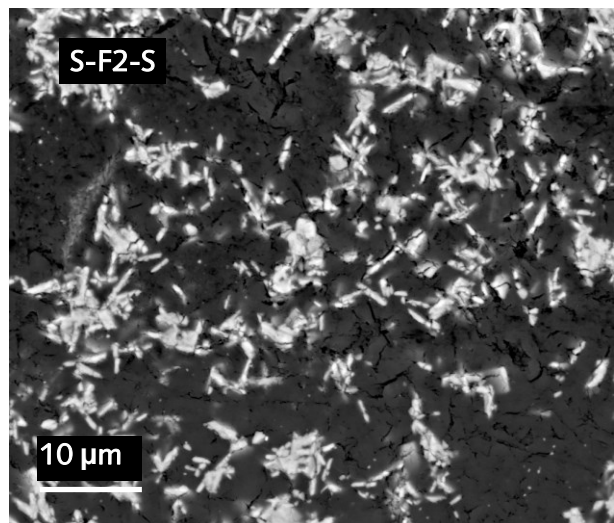
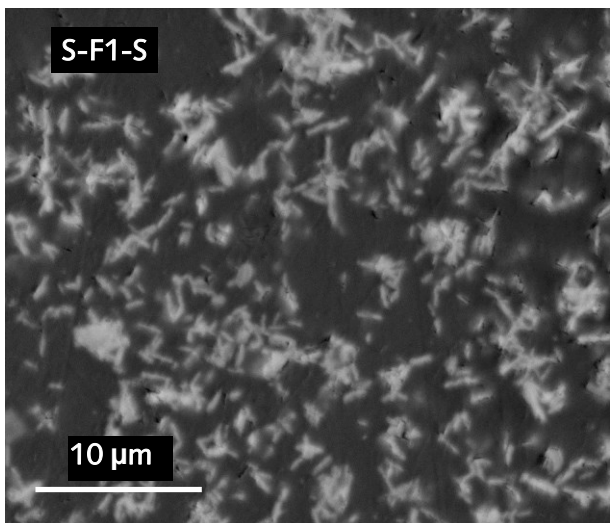
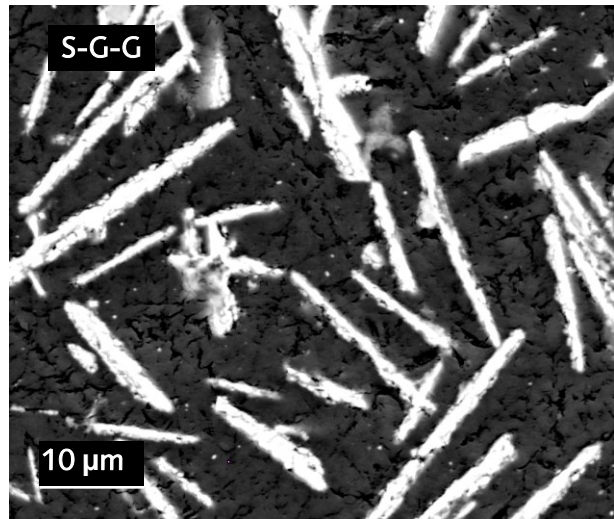
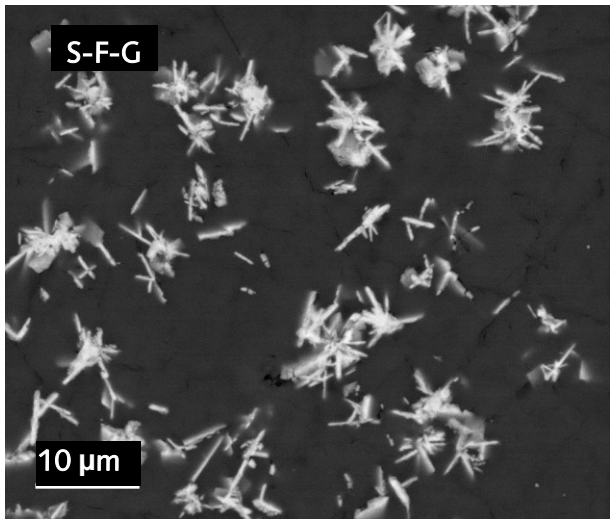


Abbildung A 15: REM-BSE Abbildungen der räumliche Anordnung des α -C₂SH am Anschliff. (NanoSEM, 12 KV, HV, mit Gold bedampft)



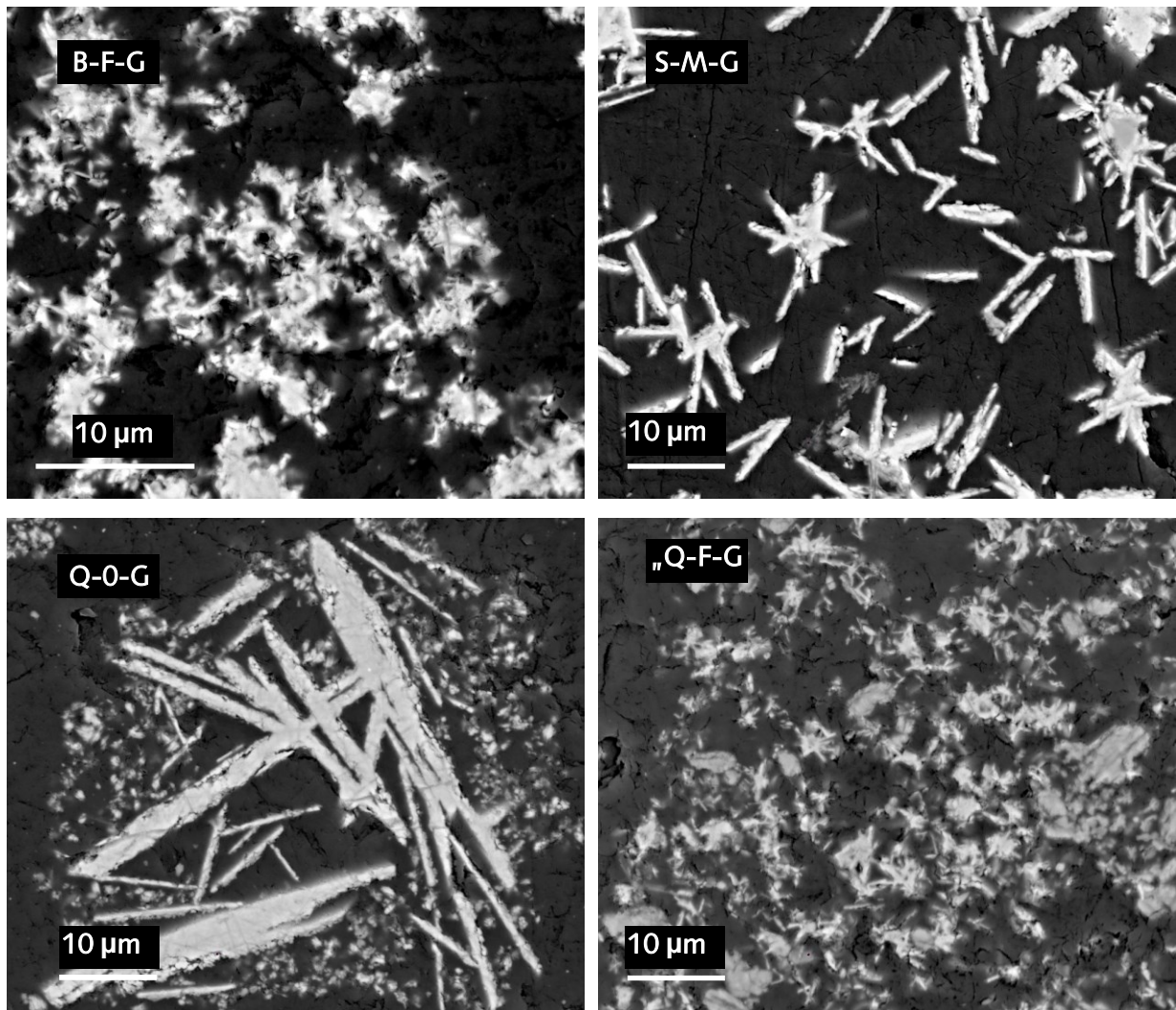


Abbildung A 16: REM-BSE Abbildungen der Kristallgrößen des α -C₂SH am Anschliff (NanoSEM, 12KV, HV, mit Gold bedampft)

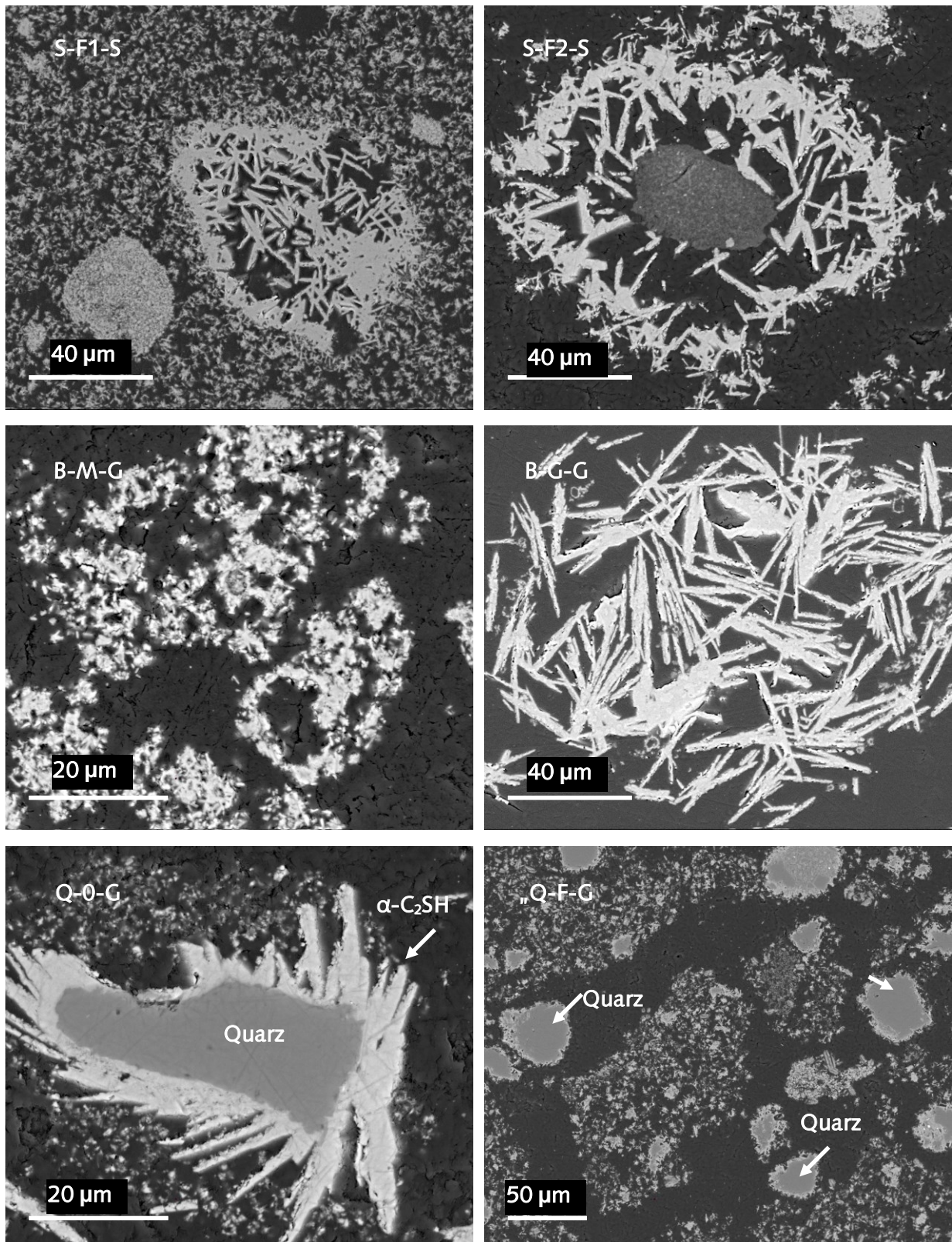


Abbildung A 17: REM-BSE Abbildungen der Hohlräume, Agglomerate und Einschlüsse der $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -haltigen Vorproduktes am Anschliff (NanoSEM, 12KV, HV, mit Gold bedampft)

III Thermische Aktivierung

III.1 Thermodynamik

Die thermodynamische Daten von α -C₂S_H bei 25 °C sind von Link [138] bestimmt worden. Die Bildungsenthalpie ΔH°_f wurde mithilfe von Hochtemperatur-Lösungskalorimetrie in Blei-Borat Schmelze bestimmt. Die spezifische Wärmekapazität wurde im Temperaturbereich von 5-303 K gemessen. Die Entropie wurde aus der Wärmekapazität berechnet. Die freie Bildungsenthalpie wurde aus Entropie und Bildungsenthalpie berechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle A 4 dargestellt.

Tabelle A 4: Thermodynamische Daten von α -C₂S_H bei 25 °C nach [138]

| ΔH°_f | S° | ΔG°_f | C_p |
|--------------------|-------------|--------------------|-------------|
| -2622 ± 3 | 159 ± 4 | -2445 ± 5 | 164 ± 3 |

Die Thermodynamischen Daten bei höheren Temperaturen lassen sich mithilfe der Wärmekapazität berechnen. Da dazu keine Messwerte bekannt sind wird die Messung der Wärmekapazität im Bereich von 174-303 K durch ein Polynom angepasst und bis 700 °C extrapoliert. Die grafische Darstellung findet sich in Abbildung A 18. Das gefittete Polynom ist in (27) beschrieben.

$$C_p = K_0 + K_1 \cdot T^{-0,5} + K_2 \cdot T^{-2} + K_3 \cdot T^{-3} \quad (27)$$

$$K_0 = 331,6501$$

$$K_1 = -2911,7254$$

$$K_3 = -96697,1377$$

$$T = \text{Temperatur [K]}$$

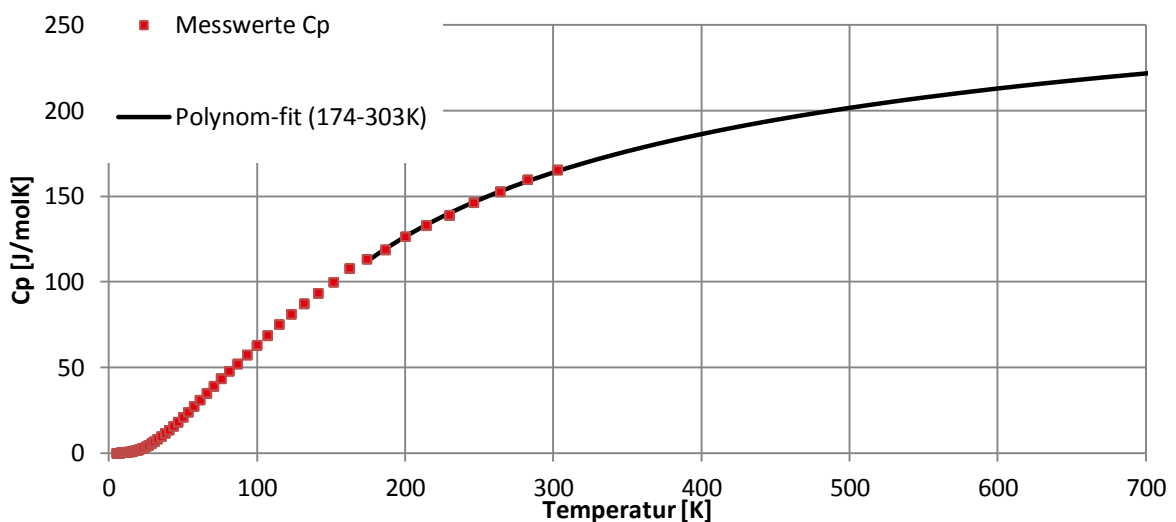


Abbildung A 18: Gemessenen Wärmekapazität von α -C₂S_H im Temperaturbereich von 5-303 K und Extrapolation bis 700 K

III.II Temperaturmessung im Muffelofen

Um die Abweichungen der tatsächlichen Ofentemperatur von der eingestellten Temperatur zu erfassen wurde eine Reihe von Messungen mit NiCr-Ni Thermoelementen durchgeführt. Die einzelnen Drähte waren dabei durch dünne Korundröhren voneinander isoliert. An der Messstelle lagen die verdrehten Drahtenden frei so, dass keine thermische Isolierung von der Umgebung zu erwarten ist.

Abbildung A 19 zeigt, dass bei schneller Aufheizung des Ofens die Temperatur bis zu 50 °C über die Solltemperatur ansteigt. Um diesen Effekt zu vermeiden wird bei jeder Programmierung des Ofens ein zusätzliches kurzes Segment (5 min) mit geminderter Solltemperatur vor dem Segment mit der eigentlichen Zieltemperatur eingefügt.

Abbildung A 20 ist das Ergebnis einer repräsentativen Messung bei 420 °C angegeben. Das zusätzliche Segment mit geminderter Temperatur verhindert das übersteuern der Temperatur. Zeitlich oszilliert die Temperatur mit einer maximal gemessenen Amplitude von etwa 8 °C und einer Wellenlänge von rund 9 min. Der im Ofen eingebaute Thermofühler ist zum Schutz mit feuerfestem Material verkleidet und zeigt dadurch eine geringere Temperaturamplitude von nur 3-4 °C an (rote Kreuze in Abbildung A 20).

Die Temperatur im Bereich der Probenpositionierung ist gegenüber der Ofeneinstellung erhöht. Hier liegen die mittleren Abweichungen bei etwa 5 °C.

Aus der Summe der Messungen lässt sich eine maximale Temperaturabweichung von ca. + 10 °C gegenüber der Ofeneinstellung ableiten.

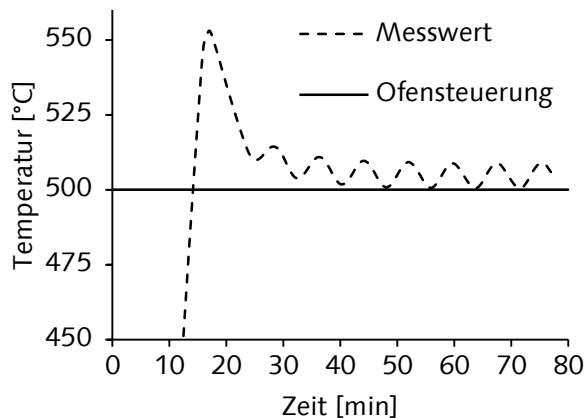


Abbildung A 19: Zeitlicher Temperaturverlauf im Muffelofen, starke Überhitzung zu Beginn.

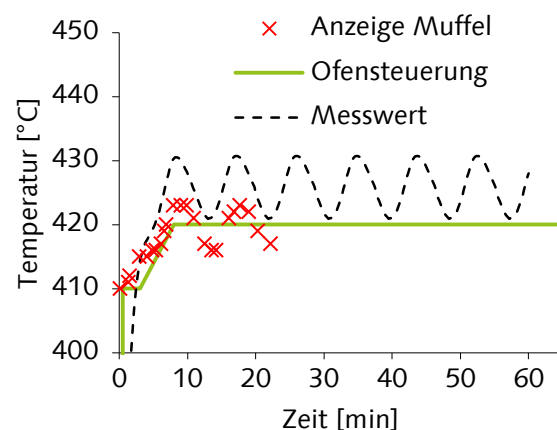


Abbildung A 20: Zeitlicher Temperaturverlauf im Muffelofen, Verhinderung der Überhitzung durch zusätzliches Segment mit verminderter Temperatur.

III.III Analysen aktivierter Proben

III.III.I Einfluss des α -C₂SH-haltigen VorproduktesTabelle A 5: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der bei 420 °C thermisch aktivierten α -C₂SH-haltigen Vorprodukte „S-F-G“, „S-F1-S“, „S-F2-S“ und „S-G-G“

| | Phase | Kristallit Größe [nm] | Mikro- Spannung | Gitterparameter | | | | [%] | ± |
|---|---------------------|--------------------------|--------------------|-----------------|----------|----------|---------|-----|---|
| | | | | A | B | C | β | | |
| „S-F-G 420“ R _{wp} =8,41 R _{exp} =3,33 Mac=90,71 | x-C ₂ S | 42,44 | 0,316 | 0,82241 | 0,97937 | 0,97926 | 94,67 | 32 | 1 |
| | γ-C ₂ S | 84,88 | 0,632 | 1,12612 | 0,67605 | 0,50591 | | 7 | 1 |
| | Scawtit | 106,1 | - | 1,01132 | 1,5244 | 0,66385 | 100,49 | 4 | 1 |
| | Calcit | 42,44 | - | 0,49871 | 0,49871 | 1,70646 | | 3 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 54 | 4 |
| „S-F1-S 420“ R _{wp} =7,15 R _{exp} =2,99 G=0,066 Mac=91,48 | γ-C ₂ S | 70,74 | 0,447 | 1,12455 | 0,67553 | 0,50712 | | 6 | 1 |
| | α-C ₂ SH | - | - | 0,94644 | 0,9150 | 1,064 | | 1 | 1 |
| | Calcit | 42,44 | - | 0,49787 | 0,49787 | 1,71 | | 2 | 1 |
| | x-C ₂ S | 65,4 | 0,316 | 0,8212 | 0,97943 | 0,97745 | 94,598 | 42 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 49 | 4 |
| „S-F2-S 420“ R _{wp} =8,21 R _{exp} =3,31 G=0,0511 Mac=91,00 | x-C ₂ S | 42,44 | 0,316 | 0,82181 | 0,97974 | 0,97928 | 94,644 | 16 | 1 |
| | γ-C ₂ S | 84,88 | 0,632 | 1,1253 | 0,67561 | 0,50731 | | 21 | 1 |
| | α-C ₂ SH | 84,88 | - | 0,94538 | 0,91923 | 1,06546 | | 3 | 1 |
| | Calcit | 212,21 | - | 0,49909 | 0,49909 | 1,70565 | | 2 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 49 | 4 |
| „S-G-G 420“ R _{wp} =7,29 R _{exp} =3,35 G=0,0434 Mac=91,23 | x-C ₂ S | 106 | 0,616 | 0,82367 | 0,97846 | 0,97784 | 94,854 | 16 | 1 |
| | γ-C ₂ S | 84,88 | 0,632 | 1,12586 | 0,67505 | 0,50697 | | 14 | 1 |
| | Dellait | 53,05 | - | 0,68238 | 0,69481 | 1,28946 | | 17 | 1 |
| | | | | α=90,51 | β=97,705 | γ=98,457 | | | |
| | Scawtit | 108 | - | 1,01133 | 1,52182 | 0,66456 | 100,417 | 4 | 1 |
| | Calcit | 53 | - | 0,68238 | 0,69481 | 1,28946 | 97,713 | 3 | 1 |
| röntgenamorph | | | | | | | 46 | 5 | |

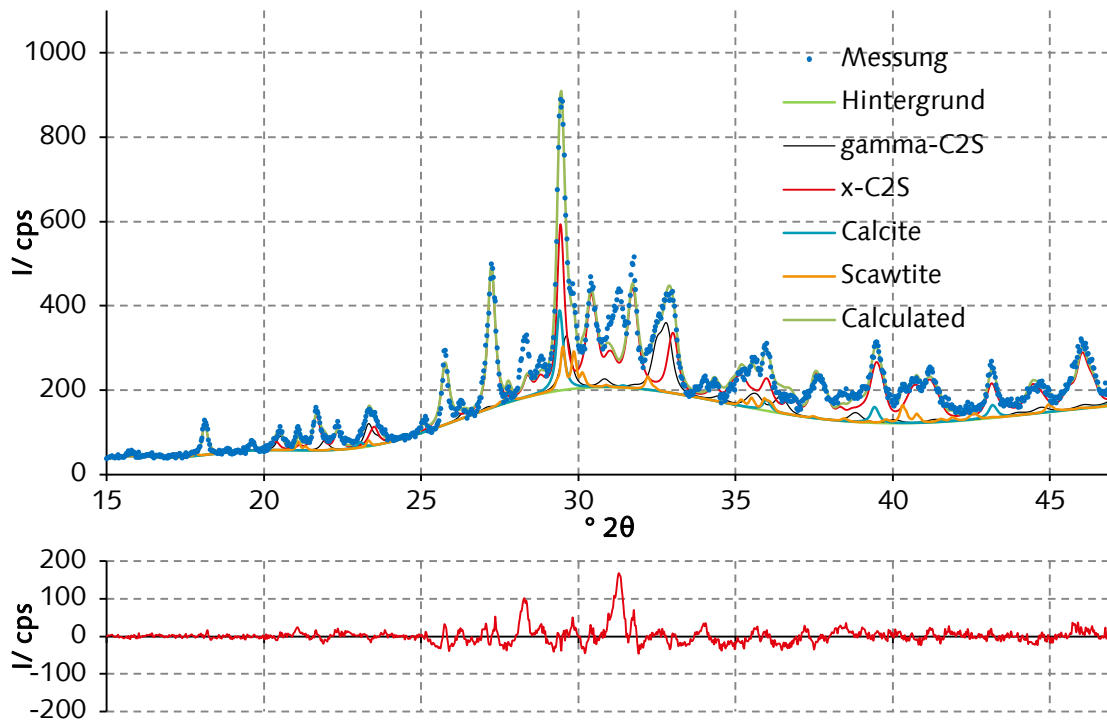


Abbildung A 21: Rietveldfit der Probe „S-F-G 420“

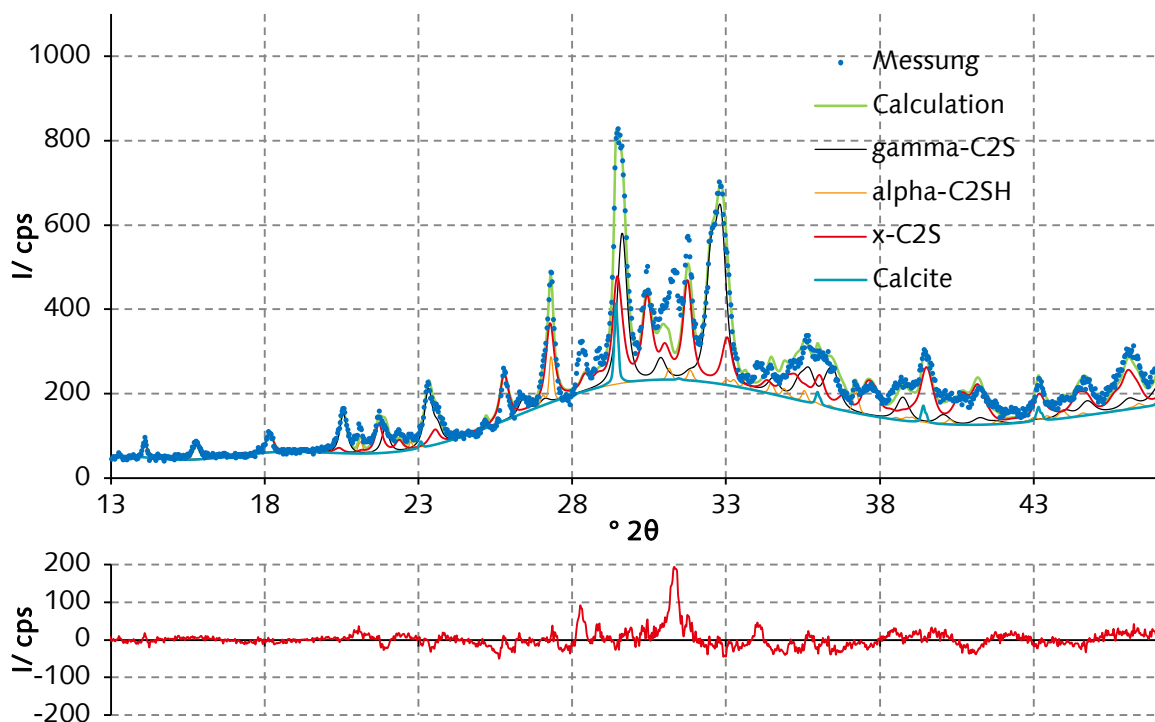


Abbildung A 22: Rietveldfit der Probe „S-F2-S 420“

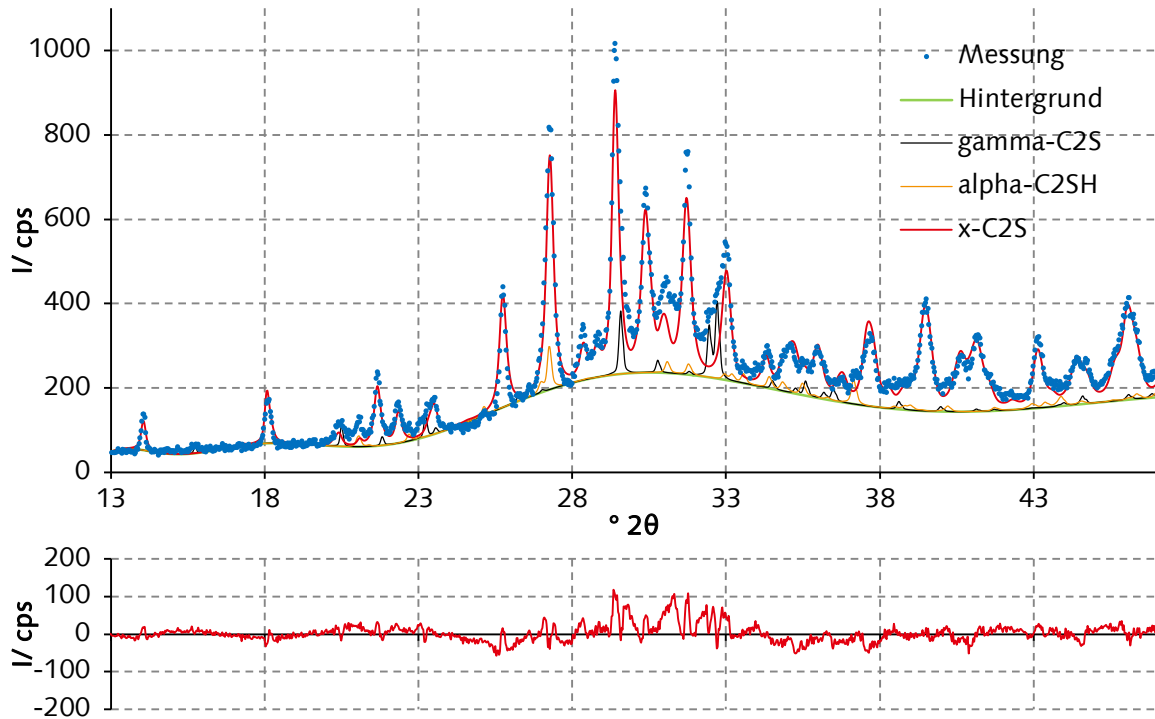


Abbildung A 23: Rietveldfit der Probe „S-F1-S 420“

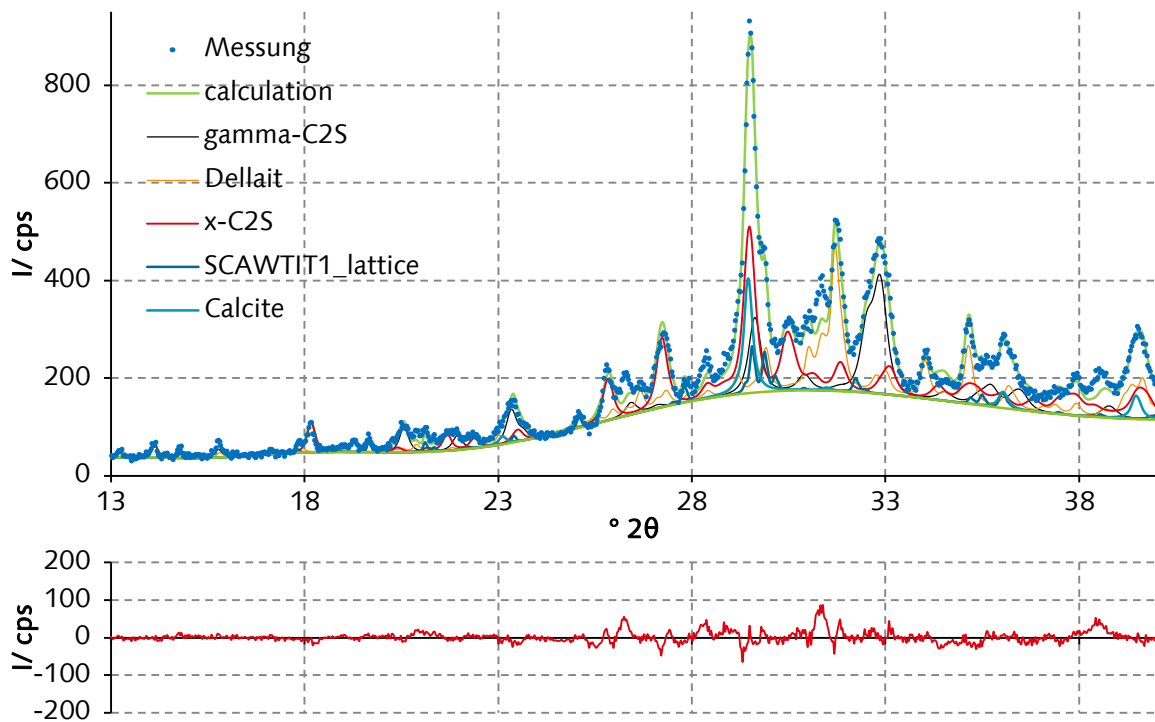


Abbildung A 24: Rietveldfit der Probe „S-G-G“

Tabelle A 6: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der bei 420 °C thermisch aktivierten α -C₂SH-haltigen Vorprodukte „B-M-G“, „B-G-G“ und „B-F-G“.

| | Phase | Kristallit Größe [nm] | Mikro- Spannung | Gitterparameter | | | | Anteil [%] | ± |
|--|--------------------|-----------------------------|--------------------|-----------------|---------|---------|--------|------------|---|
| | | | | A | B | C | β | | |
| „B-F-G 420“ R _{wp} =7,11 R _{exp} =3,73 G=0,0354 Mac=89,55 | β-C ₂ S | 106 | 0,316 | 0,93114 | 0,67477 | 1,045 | 148,23 | 4 | 1 |
| | γ-C ₂ S | 84,88 | 0,632 | 1,12525 | 0,67665 | 0,50795 | | 22 | 1 |
| | x-C ₂ S | 84,88 | - | 0,82118 | 0,98017 | 0,97859 | 94,544 | 23 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 52 | 3 |
| „B-G-G 420“ R _{wp} =8,11 R _{exp} =3,17 G=0,050 Mac=90,14 | x-C ₂ S | 106,1 | - | 0,8230 | 0,98071 | 0,97936 | 94,459 | 8 | 1 |
| | γ-C ₂ S | 84,88 | 0,632 | 1,12572 | 0,67652 | 0,50784 | | 32 | 1 |
| | β-C ₂ S | 84,88 | - | 0,93074 | 0,67413 | 1,04381 | 148,23 | 6 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 54 | 3 |
| „B-M-G 420“ R _{wp} =7,29 R _{exp} =3,81 G=0,0404 Mac=89,68 | β-C ₂ S | 106,1 | 0,316 | 0,93114 | 0,67477 | 1,045 | 148,23 | 3 | 1 |
| | γ-C ₂ S | 84,88 | 0,632 | 1,12558 | 0,67639 | 0,50804 | | 21 | 1 |
| | x-C ₂ S | 84,88 | - | 0,82133 | 0,98057 | 0,9791 | 94,539 | 24 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 52 | 3 |

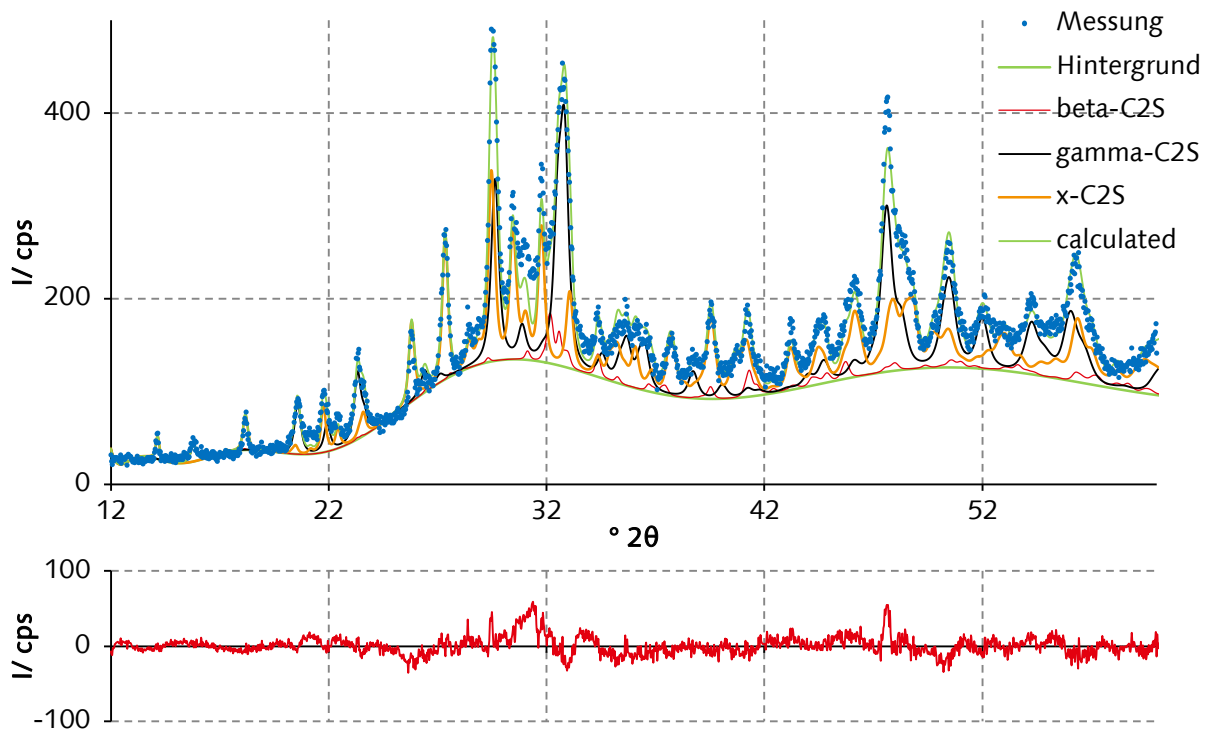


Abbildung A 25: Rietveldverfeinerung der Probe „B-M-G 420“

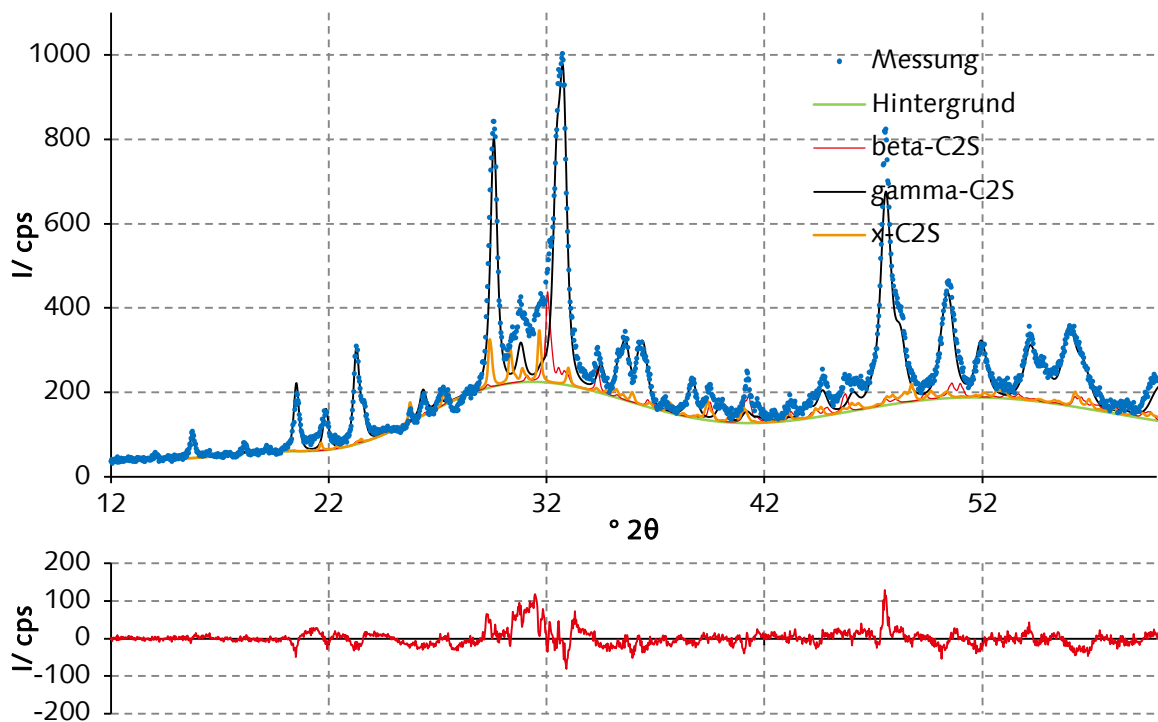


Abbildung A 26: Rietveldfit der Probe „B-G-G 420“

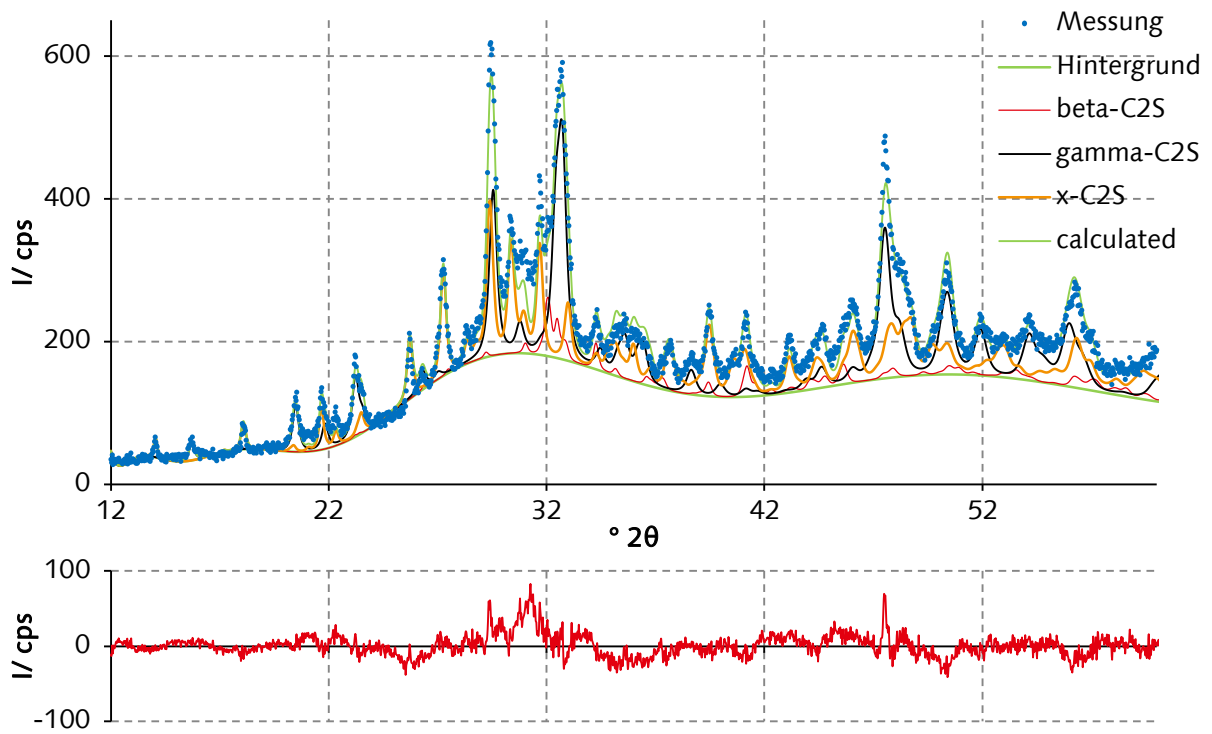


Abbildung A 27: Rietveldverfeinerung der Probe „B-F-G 420“

Tabelle A 7: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der bei 420 °C thermisch aktivierten α -C₂SH-haltigen Vorprodukte „Q-0-G“ und „Q-F-G“

| | Phase | Kristallit Größe [nm] | Mikro- Spannung | Gitterparameter | | | | [%] | ± |
|--|--------------------|--------------------------|--------------------|-----------------|----------|----------|----------|-----|---|
| | | | | A | B | C | β | | |
| „Q-0-G 420“ R _{wp} =8,18 R _{exp} =3,66 G=0,0365 Mac=88,61 | x-C ₂ S | 106,1 | - | 0,82179 | 0,97871 | 0,97769 | 94,667 | 16 | |
| | Dellait | 53,05 | - | 0,681 | 0,69368 | 1,28889 | | 28 | |
| | | | | | α=90,559 | β=97,676 | γ=98,112 | | |
| | Quarz | 497 | - | 0,49119 | 0,49119 | 0,54014 | | 2 | |
| | Portlandit | 42,44 | - | 0,36176 | 0,36176 | 0,48787 | | 1 | |
| | Killalait | 84,88 | 0,316 | 0,686 | 1,54118 | 0,68538 | 97,69 | 9 | |
| | CaO | 42,44 | | 0,48193 | 0,48193 | 0,48193 | | 1 | |
| | Calcit | 42,44 | | 0,49823 | 0,49823 | 1,70825 | | 3 | |
| röntgenamorph | | | | | | | 40 | | |
| „Q-F-G 420“ R _{wp} =7,77 R _{exp} =3,33 G=0,0429 Mac=87,97 | x-C ₂ S | 106,1 | - | 0,82096 | 0,97885 | 0,97684 | 94,623 | 9 | 1 |
| | γ-C ₂ S | 84,88 | 0,632 | 1,12422 | 0,67436 | 0,50655 | | 13 | 1 |
| | Quarz | 227 | | 0,49081 | 0,49081 | 0,53985 | | 11 | 1 |
| | Portlandit | 42,44 | | 0,35885 | 0,35885 | 0,49089 | | 10 | 1 |
| | CaO | 42,44 | | 0,48135 | 0,48135 | 0,48135 | | 2 | 1 |
| | Calcit | 212,21 | | 0,49909 | 0,49909 | 1,7055 | | 4 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 51 | 6 |

Tabelle A 8: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung des bei 420 °C thermisch aktivierten α -C₂SH-haltigen Vorproduktes „S-G2-G2“.

| | Phase | Kristallit Größe [nm] | Mikro- Sp. | Gitterparameter | | | | [%] | |
|---|----------------------------|-----------------------------|---------------|-----------------|---------------|----------------|---------|-----|-------|
| | | | | A | B | C | β | | \pm |
| „S-G2-G2 42 0“ R _{wp} =8,43 R _{exp} =3,03 G=0,0574 Mac=90,64 | γ -C ₂ S | 42,44 | 0,548 | 1,12486 | 0,67541 | 0,50719 | | 25 | 1 |
| | Dellait | 70,74 | 0,316 | 0,683 | 0,69524 | 1,288 | | 10 | 1 |
| | Calcit | 84,88 | 0,548 | $\alpha=90,53$ | $\beta=97,72$ | $\gamma=98,44$ | | 3 | 1 |
| | Scawtit | 106,1 | | 1,00831 | 1,5257 | 0,66489 | 100,514 | 2 | 1 |
| | x-C ₂ S | 70,74 | 0,447 | 0,823 | 0,97886 | 0,97458 | 94,799 | 11 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 49 | 5 |
| | | | | | | | | | |

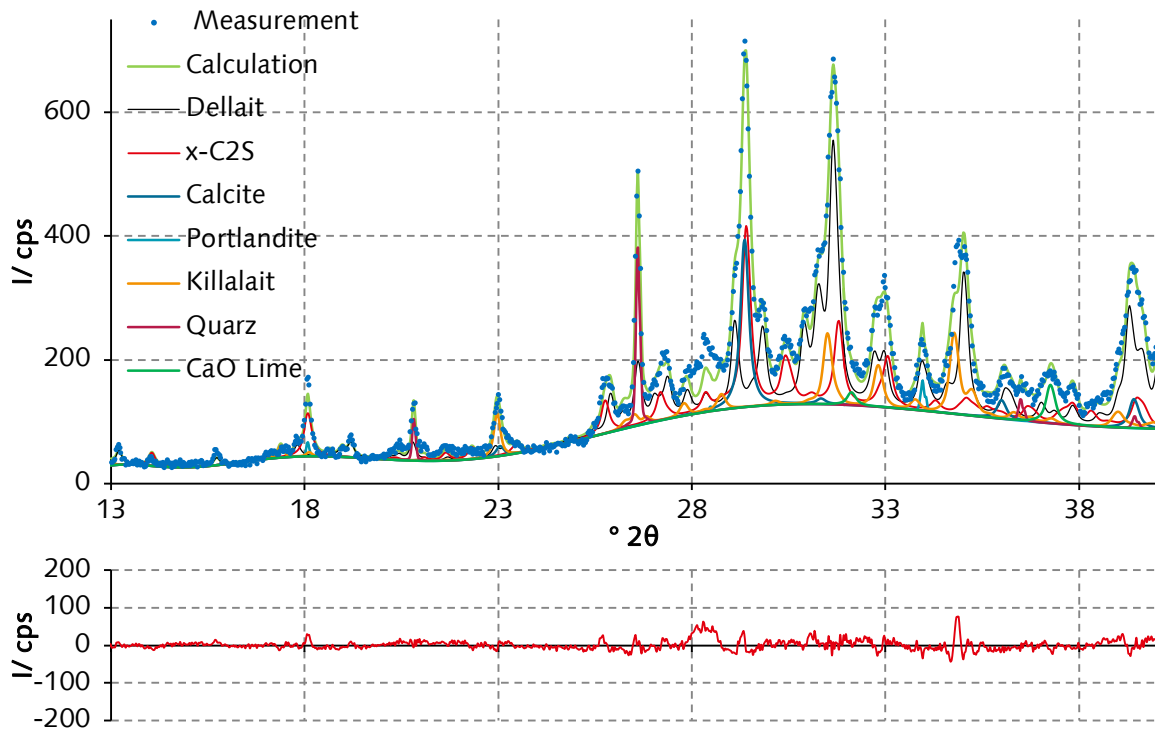


Abbildung A 28: Rietveldverfeinerung „Q-0-G 420“

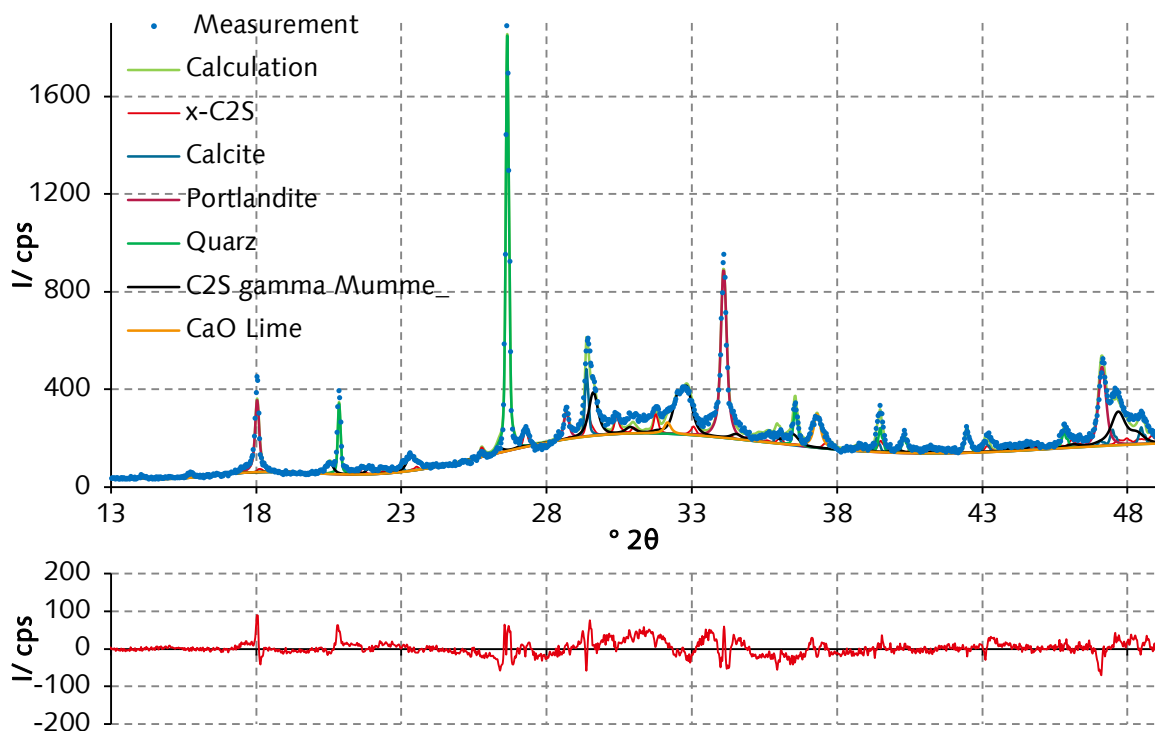


Abbildung A 29: Rietveldverfeinerung „Q-F-G 420“

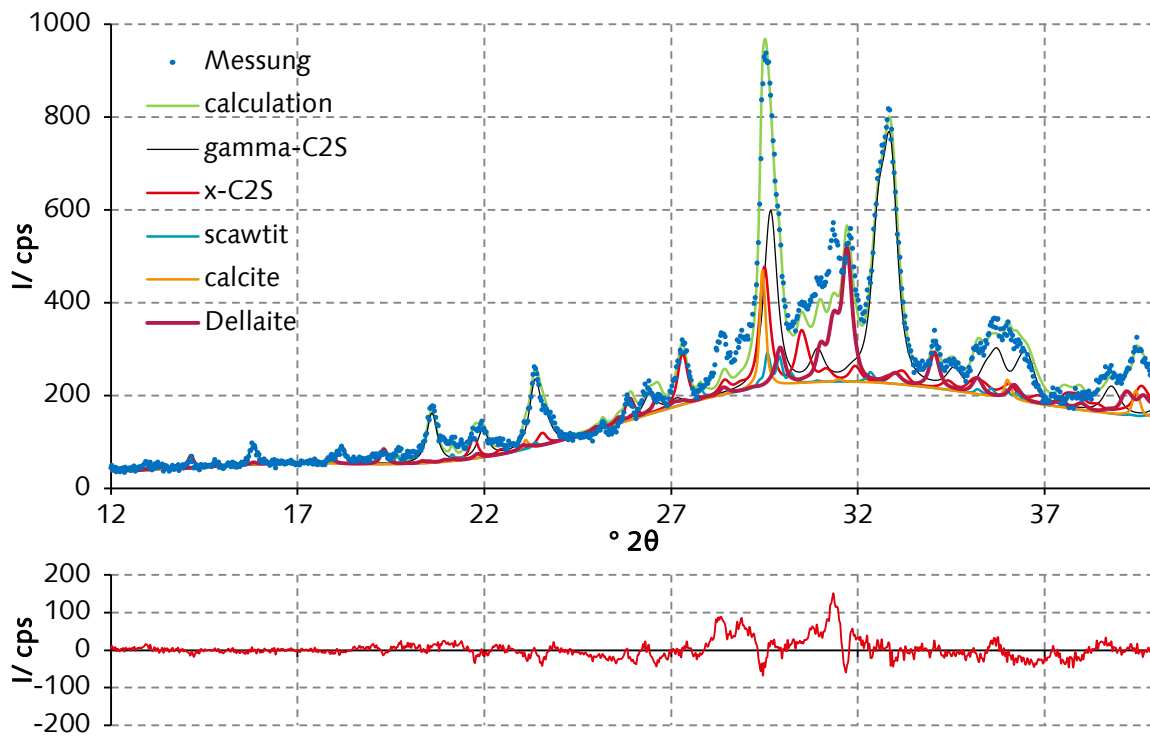
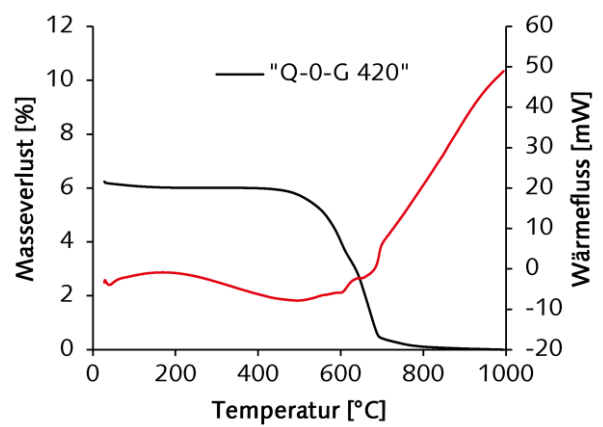
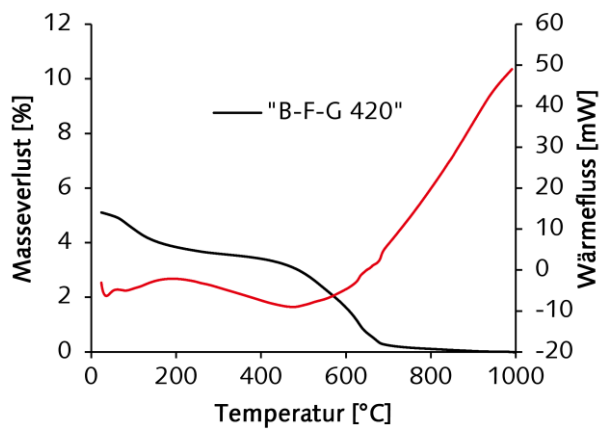
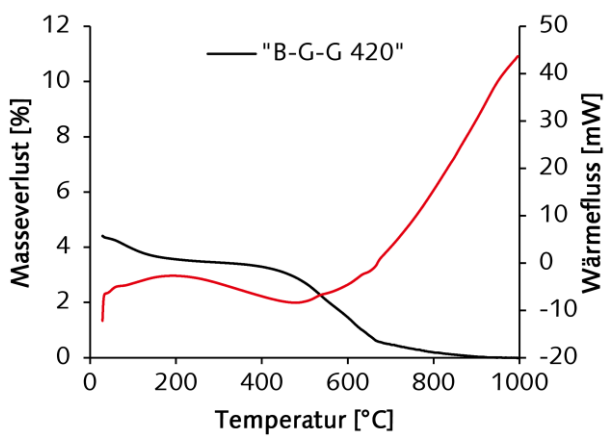
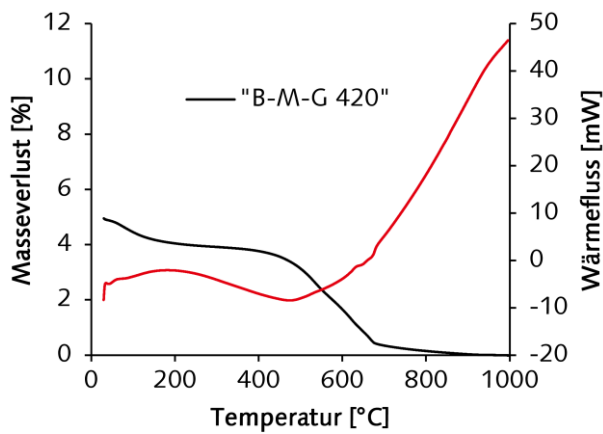
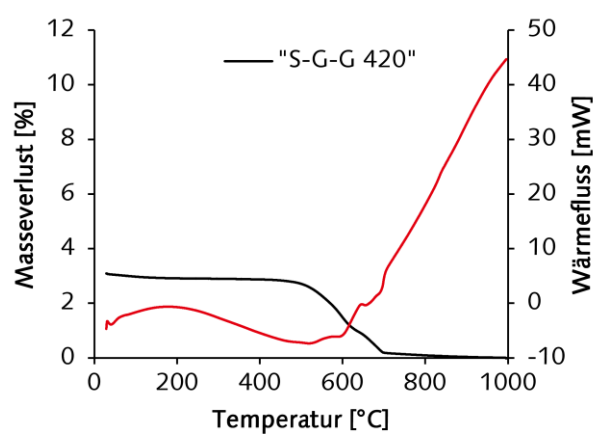
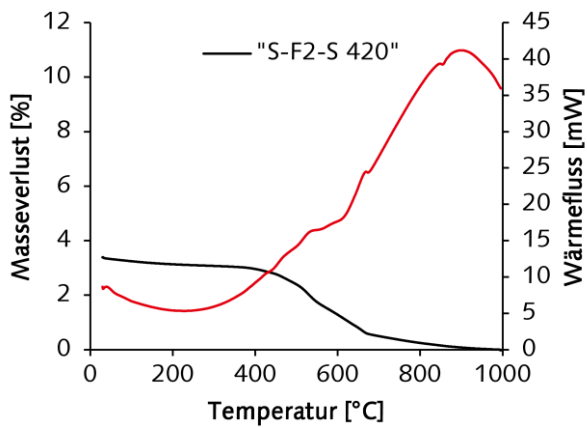
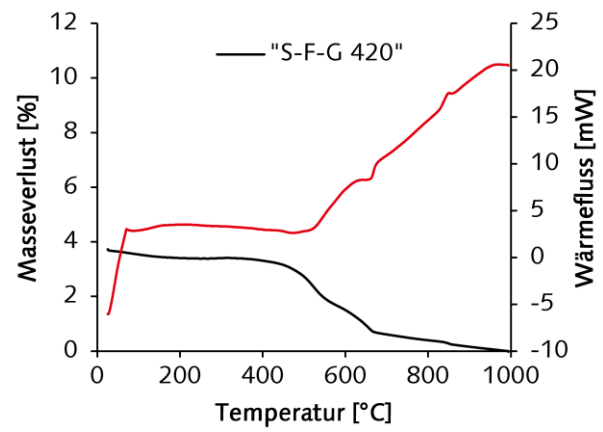
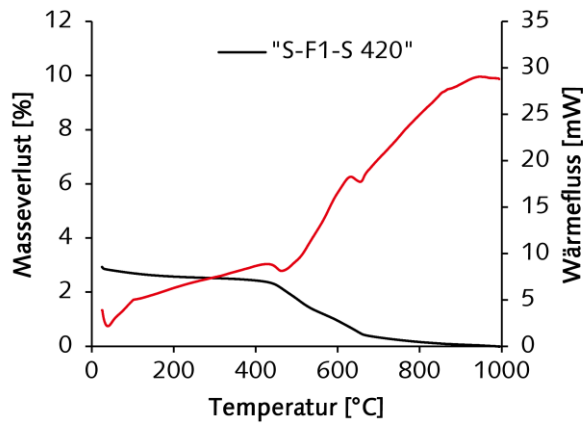


Abbildung A 30: Rietveldverfeinerung „S-G2-G2 420“



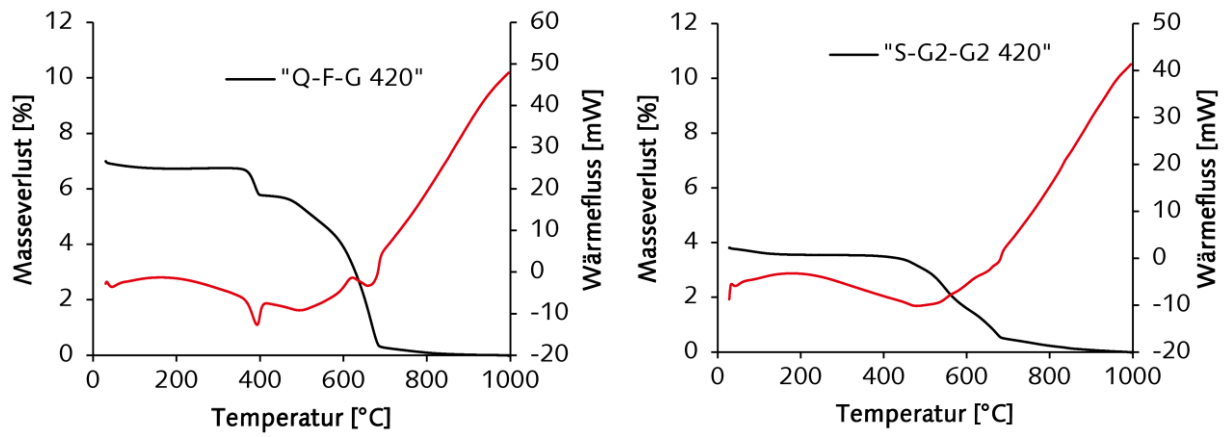


Tabelle A 9: TGA/DSC Analysen der bei 420 °C aktivierten Proben

III.III.II Einfluss der Brenntemperatur

Tabelle A 10: Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses der Brenntemperatur auf das α -C₂SH-haltigen Vorprodukt „S-F-G“

| | Phase | Kristallit Größe [nm] (A,B,C) | Mikro-Spannung. | Gitterparameter | | | | [%] | ± |
|---|-------------------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|---------|---------|---------|----------|--------|
| | | | | A | B | C | β | | |
| „S-F-G 400“ Rwp=10,18 Rexp=6,47 G=0,01252 Mac=87,12 | α-C ₂ SH | 805 | | 0,94611 | 0,9193 | 1,0648 | | 49 | 1 |
| | Calcit | 212,21 | | 0,49909 | 0,49909 | 1,7055 | | 4 | 1 |
| | Scawtit | 106,1 | | 1,0125 | 1,52023 | 0,66427 | 100,6 | 4 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 43 | 3 |
| „S-F-G 412“ Rwp=9,34 Rexp=6,51 G=0,012522 Mac=90,48 | γ-C ₂ S | 35,37 | 0,447 | 1,12591 | 0,6747 | 0,50682 | | 7 | 1 |
| | α-C ₂ SH | 930 | | 0,94606 | 0,91918 | 1,06495 | | 26 | 1 |
| | Calcit | 212,21 | | 0,49909 | 0,49909 | 1,7055 | | 4 | 1 |
| | Scawtit | 106 | | 1,0113 | 1,52248 | 0,66383 | | 4 | 1 |
| | x-C ₂ S röntgenamorph | 53,05 | 0,316 | 0,82196 | 0,97921 | 0,97913 | 94,746 | 18 41 | 1 5 |
| „S-F-G 420“ Rwp=10,88 Rexp=6,52 G=0,012522 Mac=90,73 | γ-C ₂ S | 35,37 | 0,477 | 1,1267 | 0,67552 | 0,5066 | | 7 | 1 |
| | Calcit | 212,21 | | 0,49909 | 0,49909 | 1,70565 | | 3 | 1 |
| | Scawtit | 106,1 | | 1,01197 | 1,52524 | 0,66313 | 100,504 | 4 | 1 |
| | x-C ₂ S röntgenamorph | 53,05 | | 0,82229 | 0,97923 | 0,97859 | 94,665 | 32 54 | 1 4 |
| „S-F-G 450“ Rwp=13,23 Rexp=6,55 G=0,012959 Mac=90,70 | γ-C ₂ S | 35,37 | 0,447 | 1,12582 | 0,67603 | 0,50703 | | 23 | 1 |
| | Calcit | 212,21 | | 0,49909 | 0,49909 | 1,70565 | | 3 | 1 |
| | Scawtit | 106,1 | | 1,0106 | 1,5245 | 0,66179 | 100,6 | 4 | 1 |
| | x-C ₂ S röntgenamorph | 53,05 | 0,316 | 0,82194 | 0,9788 | 0,97922 | 94,716 | 23 47 | 1 4 |

| | | | | | | | | | | | |
|---|----------------------------|--------|------|------|-------|---------|---------|---------|--------|----|---|
| „S-F-G 475“ Rwp=10,49 Rexp=6,55 G=0,012959 Mac=91,19 | γ -C ₂ S | 35,37 | | | 0,447 | 1,12565 | 0,67637 | 0,50758 | | 27 | 1 |
| | Calcit | | | | | 0,49909 | 0,49909 | 1,7055 | | 3 | 1 |
| | Scawtit | 106,1 | | | | 1,00881 | 1,52648 | 0,66235 | 100,6 | 4 | 1 |
| | x-C ₂ S | 53,05 | | | 0,316 | 0,82219 | 0,97934 | 0,97953 | 94,727 | 30 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 36 | 4 |
| „S-F-G 500“ Rwp=8,47 Rexp=6,47 G=0,012768 Mac=91,29 | γ -C ₂ S | 57,7 | | | 0,431 | 1,12489 | 0,67643 | 0,50765 | | 33 | 1 |
| | Calcit | 212,21 | | | | 0,49909 | 0,49909 | 1,7056 | | 3 | 1 |
| | Scawtit | 106,1 | | | | 1,00959 | 1,52756 | 0,66199 | 100,6 | 4 | 1 |
| | x-C ₂ S | 26,7 | 66 | 69,2 | 0,344 | 0,82211 | 0,97915 | 0,97888 | 94,736 | 30 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 30 | 4 |
| „S-F-G 600“ Rwp=8,76 Rexp=6,52 G=0,012768 Mac=91,88 | β -C ₂ S | 53,05 | | | 0,447 | 0,93 | 0,97618 | 1,04619 | 148,23 | 10 | 1 |
| | γ -C ₂ S | 69,4 | | | 0,408 | 1,12442 | 0,67656 | 0,50777 | | 39 | 1 |
| | Calcit | 212,21 | | | | 0,49909 | 0,49909 | 1,7055 | | 2 | 1 |
| | x-C ₂ S | 51,7 | 127 | 99 | 0,344 | 0,82214 | 0,97941 | 0,97783 | 94,682 | 35 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 14 | 4 |
| „S-F-G 800“ Rwp=9,54 Rexp=6,56 G=0,012768 Mac=92,99 | β -C ₂ S | 53,05 | | | 0,447 | 0,93 | 0,67549 | 1,04681 | 148,23 | 21 | 1 |
| | γ -C ₂ S | 81 | | | 0,359 | 1,12171 | 0,67625 | 0,50758 | | 33 | 1 |
| | x-C ₂ S | 65,4 | 77,6 | 78,7 | 0,294 | 0,82152 | 0,97841 | 0,97708 | 94,735 | 21 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 5 | 3 |

Tabelle A 11: Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses der Brenntemperatur unter optimiertem Aufheizregime auf das α -C₂SH-haltigen Vorprodukt „S-F-G“

| | Phase | Kristallit Größe [nm] (A,B,C) | | | Mikro-Spannung. | Gitterparameter | | | | [%] | ± |
|---|--------------------|----------------------------------|-----|------|-----------------|-----------------|---------|---------|---------|-----|---|
| | | | | | | A | B | C | β | | |
| „S-F-G 420-450“ Rwp=9,18 Rexp=6,31 G=0,01264 GV=3,89±2% Mac=90,57±1,7 | γ-C ₂ S | 42,44 | | | | 1,12228 | 0,67512 | 0,50839 | | 8 | 1 |
| | Calcit | 42,44 | | | | 0,49919 | 0,49919 | 1,69764 | | 4 | 1 |
| | Scawtit | 106,1 | | | | 1,01213 | 1,52682 | 0,66181 | 100,6 | 4 | 1 |
| | x-C ₂ S | 106,1 | | | 0,424 | 0,8212 | 0,97952 | 0,97758 | 94,634 | 47 | 2 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 35 | 5 |
| „S-F-G 420-475“ Rwp=8,75 Rexp=6,31 G=0,01264 GV=3,89±2% Mac=90,57±1,7 | γ-C ₂ S | 42,44 | | | | 1,12409 | 0,67597 | 0,50839 | | 10 | 1 |
| | Calcit | 42,44 | | | | 0,49785 | 0,49785 | 1,7098 | | 3 | 1 |
| | Scawtit | 106,1 | | | | 1,01169 | 1,52729 | 0,66233 | 100,564 | 4 | 1 |
| | x-C ₂ S | 106,1 | | | 0,395 | 0,82169 | 0,9796 | 0,97785 | 94,641 | 53 | 2 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 30 | 5 |
| „S-F-G 420-500“ Rwp=9,54 Rexp=6,57 G=0,012522 Mac=90,57 | γ-C ₂ S | 35,37 | | | | 1,12398 | 0,67683 | 0,50765 | | 12 | 1 |
| | Calcit | 212,21 | | | | 0,49909 | 0,49909 | 1,7055 | | 2 | 1 |
| | Scawtit | 100,6 | | | | 1,01033 | 1,52839 | 0,66108 | | 3 | 1 |
| | x-C ₂ S | 13,5 | 72 | 9,3 | 0,322 | 0,82157 | 0,9798 | 0,97795 | 94,674 | 55 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 25 | 4 |
| „S-F-G 420-800“ Rwp=9,32 Rexp=6,56 G=0,012522 GV=2±2% Mac=92,15±1,7 | β-C ₂ S | 42,44 | | | | 0,92999 | 0,67554 | 1,04563 | 148,23 | 24 | 1 |
| | γ-C ₂ S | 42,44 | | | | 1,11883 | 0,67701 | 0,50764 | | 12 | 1 |
| | x-C ₂ S | 75,7 | 158 | 80,1 | 0,296 | 0,82118 | 0,97843 | 0,97658 | 94,734 | 61 | 2 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 3 | 4 |

Tabelle A 12: Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses der Brenntemperatur auf das α -C₂SH-haltige Vorprodukt „S-F1-S“

| | Phase | Kristallit Größe [nm] (A,B,C) | | | Mikro-Spannung. | Gitterparameter | | | | [%] | ± |
|---|-----------------------------|----------------------------------|-----|----|-----------------|-----------------|---------|----------|--------|-----|---|
| | | | | | | A | B | C | β | | |
| „S-F1-S 375“ Rwp=5,67 Rexp=3,0 G=0,0567 Mac=86,05 | α -C ₂ SH | 352 | | | - | 0,94608 | 0,91894 | 1,06429 | | 79 | 1 |
| | Calcit | 70,74 | | | - | 0,49909 | 0,49909 | 1,70565 | | 1 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 20 | 2 |
| „S-F1-S 400“ Rwp=6,69 Rexp=2,99 G=0,0567 Mac=89,20 | γ -C ₂ S- | 42,44 | | | 0,333 | 1,12431 | 0,67579 | 0,50816 | | 3 | 1 |
| | α -C ₂ SH | 95,4 | | | - | 0,945899 | 0,91838 | 1,064682 | | 33 | 1 |
| | Calcit | 207 | | | - | 0,49911 | 0,49911 | 1,70565 | | 1 | 1 |
| | x-C ₂ S | 42,44 | | | 0,316 | 0,8214 | 0,9790 | 0,9779 | 94,637 | 12 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 51 | 4 |
| „S-F1-S 412“ Rwp=6,52 Rexp=2,96 G=0,0567 Mac=91,04 | γ -C ₂ S- | 42,44 | | | | 1,12626 | 0,6759 | 0,50699 | | 5 | 1 |
| | α -C ₂ SH | 78,3 | | | | 0,94574 | 0,91801 | 1,06477 | | 14 | 1 |
| | Calcit | 42,44 | | | | 0,49762 | 0,49762 | 1,71 | | 1 | 1 |
| | x-C ₂ S | 60 | | | | 0,8214 | 0,9797 | 0,9781 | 94,617 | 34 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 46 | 4 |
| „S-F1-S 420“ Rwp=6,97 Rexp=3,03 G=0,0566 Mac=91,48 | γ -C ₂ S | 42,44 | | | - | 1,12466 | 0,67613 | 0,50717 | | 5 | 1 |
| | α -C ₂ SH | 94 | | | - | 0,94586 | 0,91821 | 1,06497 | | 3 | 1 |
| | Calcit | 42,44 | | | - | 0,49772 | 0,49772 | 1,71 | | 2 | 1 |
| | x-C ₂ S | 48 | 243 | 67 | 0,333 | 0,82111 | 0,9795 | 0,97748 | 94,597 | 40 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 50 | 4 |
| „S-F1-S 420-450“ Rwp=7,29 Rexp=3,35 G=0,0434 Mac=91,23 | γ -C ₂ S- | 42,44 | | | | 1,12409 | 0,67586 | 0,50737 | | 11 | 1 |
| | Calcit | 42,44 | | | | 0,49805 | 0,49805 | 1,7059 | | 2 | 1 |
| | x-C ₂ S | 59 | 228 | 77 | 0,32 | 0,8209 | 0,9796 | 0,9771 | 94,554 | 42 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 45 | 3 |

| | | | | | | | | | | | |
|--|---------------------|-------|-----|------|-------|---------|---------|---------|--------|----|---|
| „S-F1-S 420-475“ R _{wp} =7,29 R _{exp} =3,35 G=0,0434 Mac=91,23 | γ-C ₂ S- | 42,44 | | | | 1,12408 | 0,67586 | 0,50738 | | 7 | 1 |
| | Calcit | 42,44 | | | | 0,49805 | 0,49805 | 1,7086 | | 1 | 1 |
| | x-C ₂ S | 69 | 189 | 73 | 0,303 | 0,8211 | 0,9799 | 0,9773 | 94,572 | 62 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 30 | 3 |
| „S-F1-S 420-500“ R _{wp} =6,02 R _{exp} =3,0 G=0,0566 Mac=91,23 | β-C ₂ S | 42,44 | | | | 0,93119 | 0,67531 | 1,04614 | | 12 | 1 |
| | γ-C ₂ S- | 42,44 | | | | 0,11961 | 0,6775 | 0,50825 | | 8 | 1 |
| | Calcit | 42,44 | | | | 0,49909 | 0,49909 | 1,7055 | | 1 | 1 |
| | x-C ₂ S | 81,3 | 189 | 102 | 0,304 | 0,93119 | 0,67531 | 1,04614 | 94,571 | 63 | 1 |
| röntgenamorph | | | | | | | | | 16 | 4 | |
| „S-F1-S 420-600“ R _{wp} =7,29 R _{exp} =3,35 G=0,0434 Mac=91,23 | β-C ₂ S | 42,44 | | | | 0,93001 | 0,67534 | 1,04459 | 148,23 | 19 | 1 |
| | γ-C ₂ S- | 42,44 | | | | 0,12100 | 0,67675 | 0,50815 | | 8 | 1 |
| | x-C ₂ S | 87 | 188 | 80 | 0,277 | 0,8211 | 0,9794 | 0,9772 | 94,631 | 71 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 2 | 3 |
| „S-F1-S 420-700“ R _{wp} =5,67 R _{exp} =3,0 G=0,0567 Mac=92,72 | β-C ₂ S | 42,44 | | | - | 0,92951 | 0,67557 | 1,04456 | 148,23 | 20 | 1 |
| | γ-C ₂ S- | 42,44 | | | - | 0,12162 | 0,67673 | 0,50815 | | 8 | 1 |
| | x-C ₂ S | 80 | 210 | 91,3 | 0,316 | 0,82111 | 0,97898 | 0,9776 | 94,706 | 71 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 1 | 3 |
| „S-F1-S 420-800“ R _{wp} =7,58 R _{exp} =3,01 G=0,05670 Mac=93,34 | β-C ₂ S | 42,44 | | | - | 0,9299 | 0,67538 | 1,04451 | 148,23 | 36 | 1 |
| | γ-C ₂ S- | 42,44 | | | - | 1,11569 | 0,67767 | 0,50811 | | 6 | 1 |
| | x-C ₂ S | 78,6 | 197 | 78 | 0,298 | 0,8210 | 0,9785 | 0,9776 | 94,751 | 57 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 1 | 3 |
| „S-F1-S 420-900“ R _{wp} =9,56 R _{exp} =3,35 G=0,0560 Mac=93,84 | β-C ₂ S | 91,1 | | | - | 0,93007 | 0,67524 | 1,04334 | 148,23 | 98 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 2 | 1 |

| | | | | | | | | |
|--|--------------------|-------|-------|---------|---------|---------|---------|----|
| „S-F1-S 420-1000“ R _{wp} =9,86 R _{exp} =3,35 G=0,0560 Mac=93,84 | β-C ₂ S | 101,5 | 0,237 | 0,93008 | 0,67515 | 1,04331 | 148,23 | 98 |
| | CS | 179 | - | 1,6343 | 0,73252 | 1,5431 | 154,606 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 1 |

Tabelle A 13: Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses der Brenntemperatur auf das α-C₂SH-haltigen Vorprodukt „Q-0-G“

| | Phase | Kristallit Größe [nm] (A,B,C) | Mikro-Spannung. | Gitterparameter | | | | [%] |
|---|--------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|----------|----------|-------|-----|
| | | | | A | B | C | β | |
| „Q-0-G 375“ R _{wp} =8,69 R _{exp} =3,7 G=0,037904 Mac=87,12 | α-C ₂ S | 106,1 | | 0,94605 | 0,91948 | 1,06431 | | 22 |
| | Dellait | 53,05 | | 0,6817 | 0,69372 | 1,29166 | | 25 |
| | Calcit | 42,44 | | α=90,537 | β=97,802 | γ=98,198 | | 4 |
| | Killalait | 106 | | 0,49807 | 0,49807 | 1,70896 | 97,69 | 10 |
| | Portlandit | 52,1 | | 0,35945 | 0,35945 | 0,49211 | | 3 |
| | Quarz | 447 | | 0,49132 | 0,49132 | 0,5405 | | 2 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 33 |
| „Q-0-G 400“ R _{wp} =6,86 R _{exp} =3,64 G=0,03654 Mac=87,96 | α-C ₂ S | 338 | 0,366 | 0,94603 | 0,91758 | 1,06341 | | 5 |
| | Dellait | 53,05 | | 0,68042 | 0,69347 | 1,28987 | | 26 |
| | Calcit | 84,88 | | α=90,514 | β=97,628 | γ=98,263 | | 5 |
| | Killalait | 106,1 | 0,316 | 0,498 | 0,498 | 1,70607 | 97,67 | 12 |
| | Portlandit | 42,44 | | 0,68856 | 1,54272 | 0,68237 | | 1 |
| | Quarz | 714 | | 0,35951 | 0,35951 | 0,48952 | | 3 |
| | x-C ₂ S | 63 | 0,37 | 0,49097 | 0,49097 | 0,53988 | 94,5 | 1 |
| röntgenamorph | | | | | | | 48 | |

| | | | | | | | | |
|--|--|--------------------|-------|---------|---------|---------|---------|--------|
| „Q-0-G 450“ Rwp=8,21 Rexp=3,66 G=0,036549 Mac=89,64 | Dellait | 53,05 | | 0,68081 | 0,69376 | 1,29073 | | 31 |
| | CaO lime | 42,44 | | 0,48151 | 0,48151 | 0,48151 | | 1 |
| | Calcit | 84,88 | | 0,49821 | 0,49821 | 1,7075 | | 5 |
| | Killalait | 106,1 | 0,316 | 0,68856 | 1,54213 | 0,6804 | 97,67 | 12 |
| | Portlandit | 129 | | 0,36155 | 0,36155 | 0,48734 | | 1 |
| | Quarz | 579 | | 0,49105 | 0,49105 | 0,54034 | | 3 |
| | x-C ₂ S | 109 | 0,445 | 0,82295 | 0,97856 | 0,97791 | 94,657 | 19 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 30 |
| „Q-0-G 500“ Rwp=9,7 Rexp=3,42 G=0,043512 Mac=90,48 | Dellait | 53,05 | | 0,68082 | 0,69396 | 1,2914 | | 34 |
| | Calcit | 91 | | 0,49879 | 0,49879 | 1,70515 | | 3 |
| | Killalait | 106,1 | | 0,6824 | 1,5456 | 1,68546 | 97,69 | 6 |
| | Portlandit | 42,44 | | 0,36049 | 0,36049 | 0,48948 | | 2 |
| | Quarz | 646 | | 0,4913 | 0,4913 | 0,54061 | | 3 |
| | x-C ₂ S | 44 | | 0,82352 | 0,97842 | 0,97942 | 94,85 | 28 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 25 |
| | „Q-0-G 700“ Rwp=9,94 Rexp=3,46 G=0,041757 Mac=93,41 | β-C ₂ S | 106,1 | 0,447 | 0,92839 | 0,67632 | 1,04379 | 148,23 |
| Portlandit | | 42,44 | | 0,35979 | 0,35979 | 0,48761 | | 0 |
| Quarz | | 204 | | 0,49153 | 0,49153 | 0,54086 | | 4 |
| x-C ₂ S | | 42,52 | | 0,82171 | 0,97777 | 0,97741 | 94,85 | 3 |
| röntgenamorph | | | | | | | | 34 |

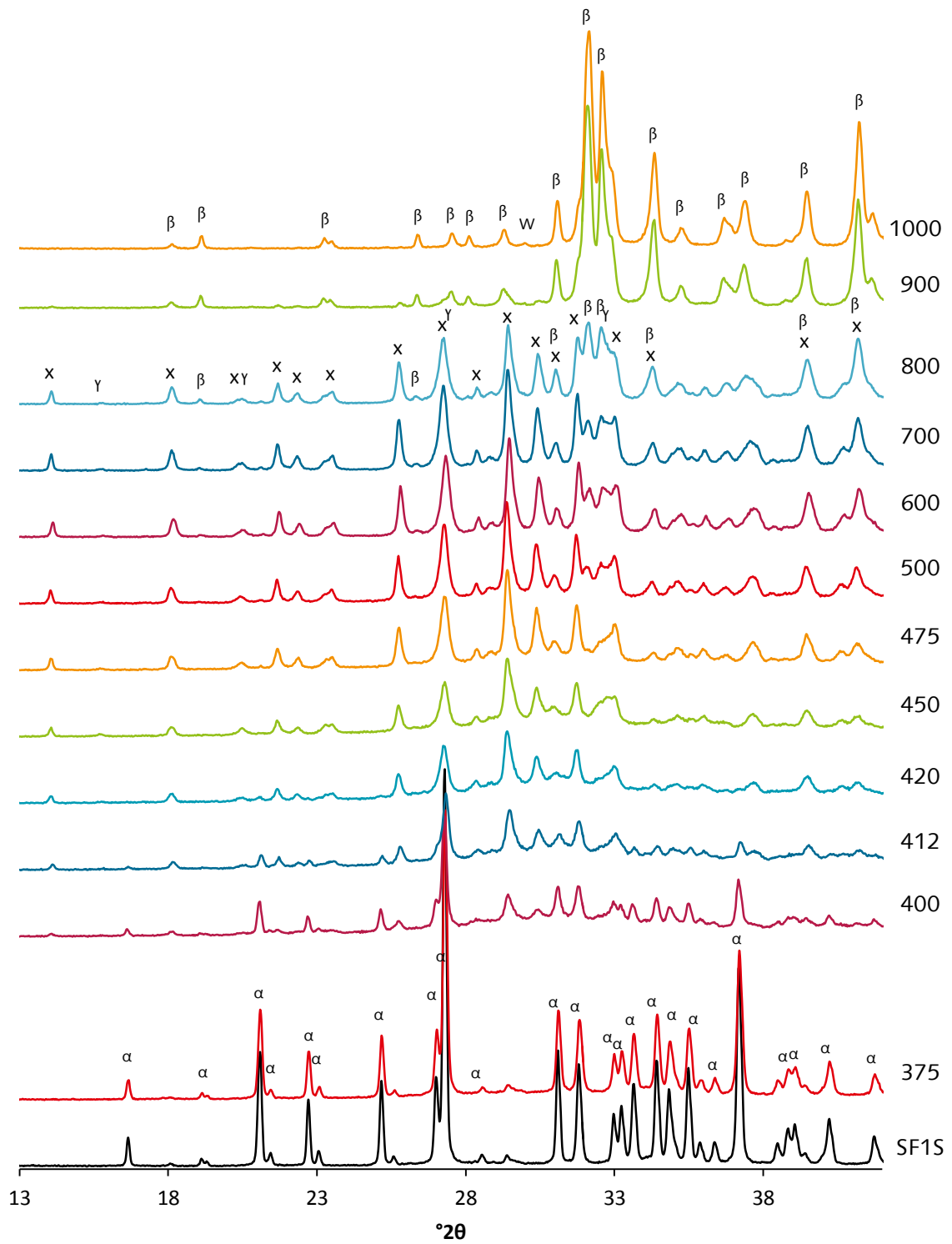


Abbildung A 31: XRD Beugungsmuster der „S-F1-S“ Temperaturserie

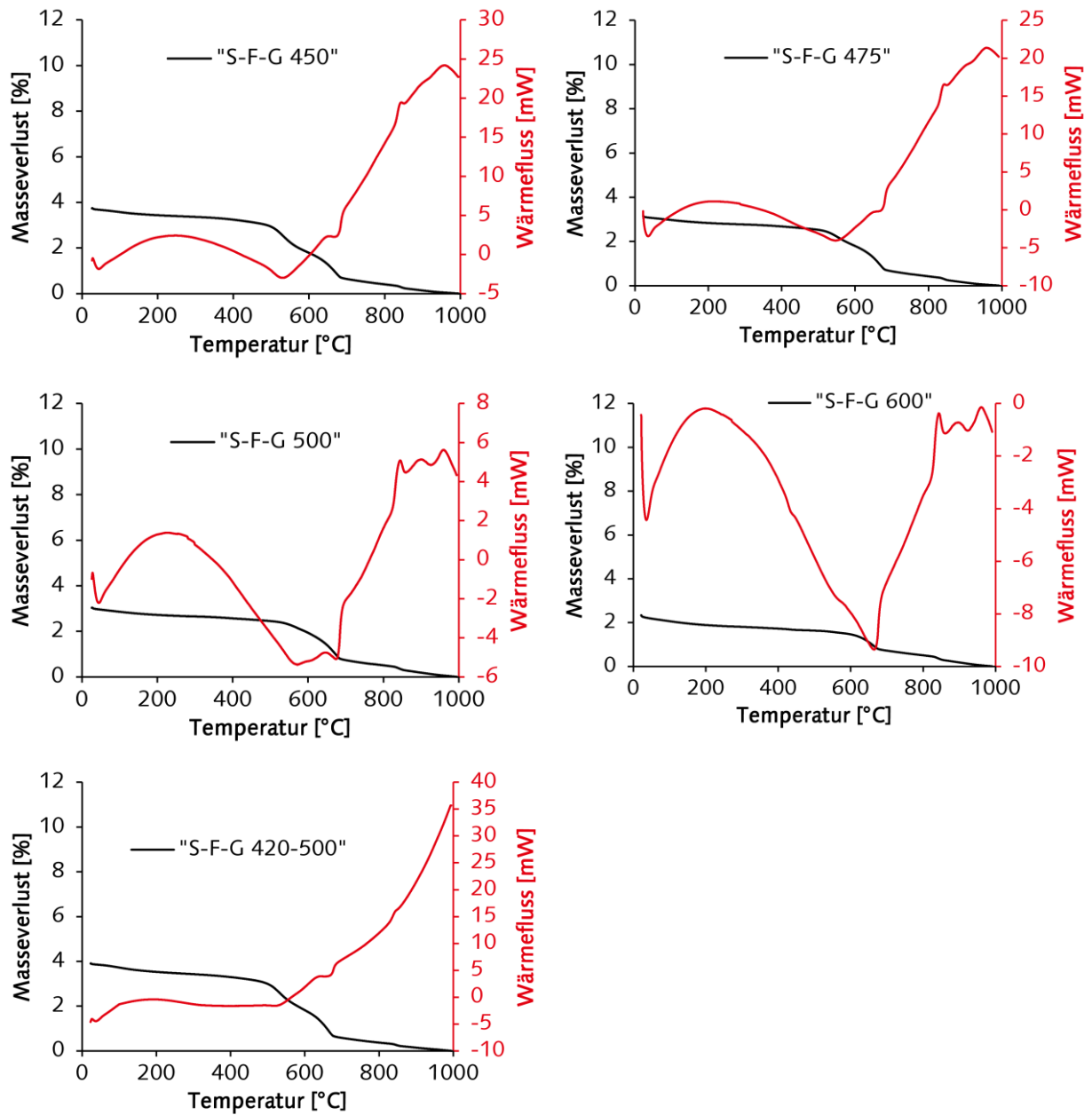
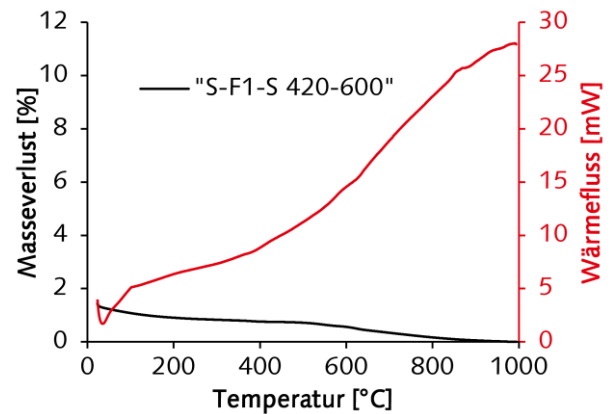
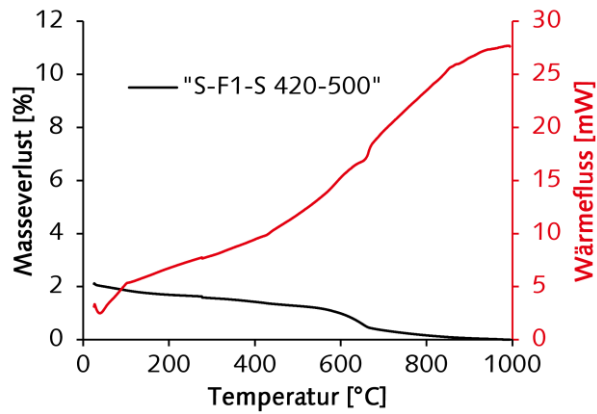
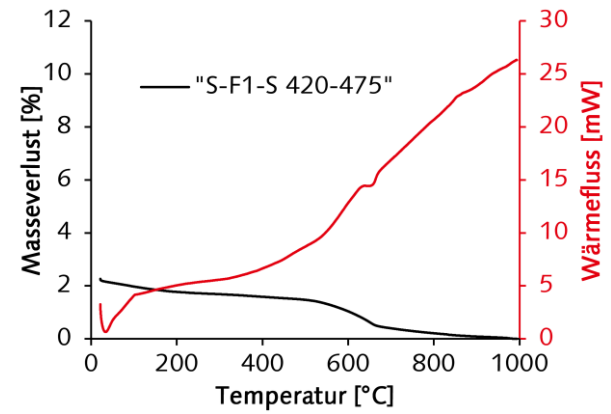
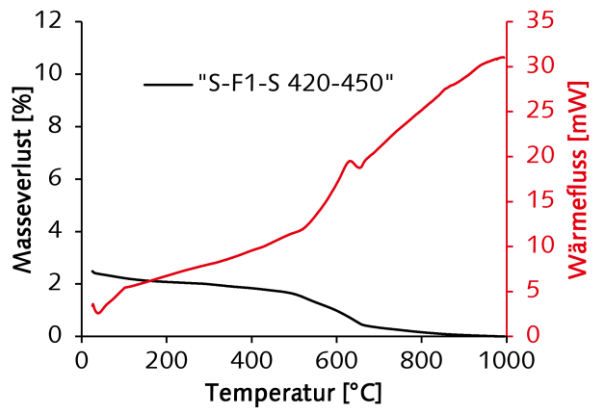
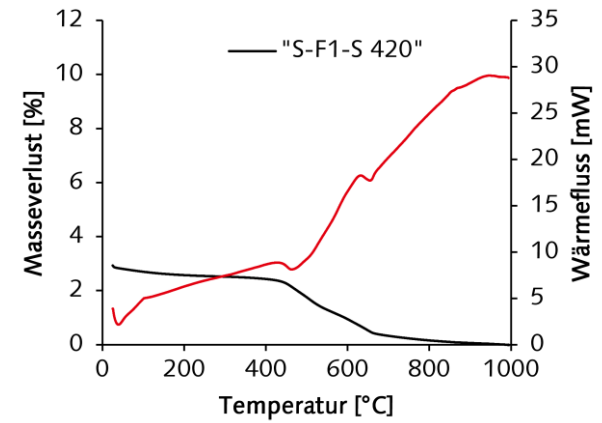
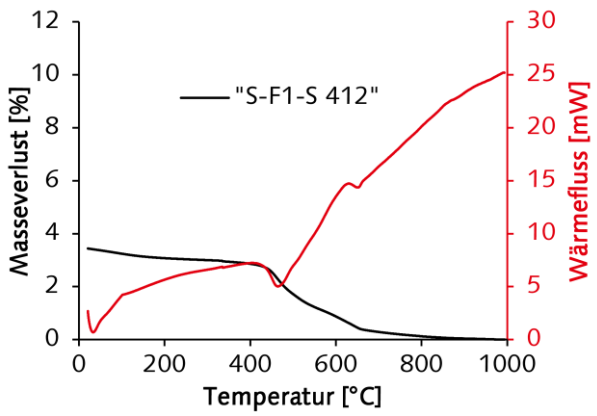
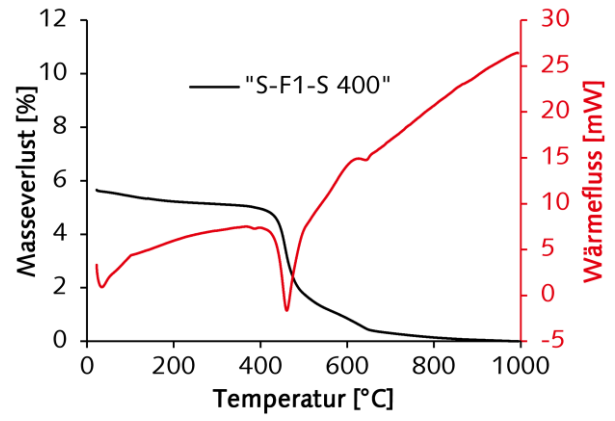
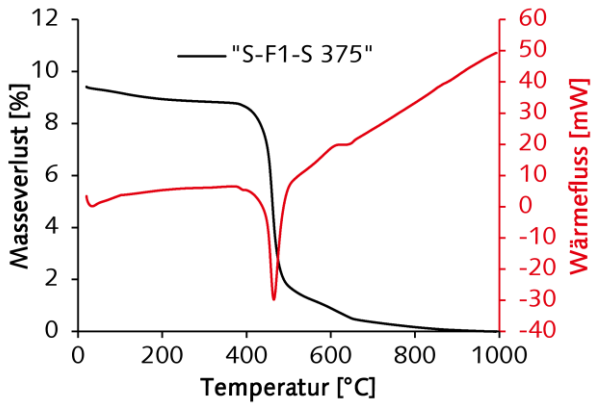


Abbildung A 32: TGA/DSC Untersuchung des Einflusses der Brenntemperatur auf das α -C₂SH-haltige Vorprodukt „S-F-G“



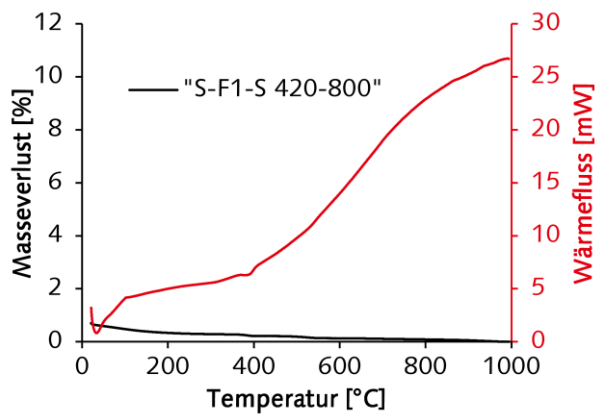


Abbildung A 33: TGA/DSC Untersuchung des Einflusses der Brenntemperatur auf das α -C₂SH-haltige Vorprodukt „S-F1-S“

Tabelle A 14: Gitterparameter x-C₂S in Abhängigkeit der Brenntemperatur, Binder aus dem α -C₂SH-haltigen Vorprodukt „S-F1-S“, Haltezeit bei 420°C.

| Brenntemperatur | A | B | C | β |
|-----------------|------------|------------|------------|-----------|
| [°C] | [nm] | [nm] | [nm] | [°] |
| 400 | 0,8214 | 0,9790 | 0,9779 | 94,637 |
| 412 | 0,8214 | 0,9797 | 0,9781 | 94,617 |
| 420 | 0,8211 | 0,9795 | 0,9775 | 94,597 |
| 450 | 0,8209 | 0,9796 | 0,9771 | 94,554 |
| 475 | 0,8211 | 0,9799 | 0,9773 | 94,572 |
| 500 | 0,8212 | 0,9798 | 0,9773 | 94,571 |
| 600 | 0,8211 | 0,9794 | 0,9772 | 94,631 |
| 600 [147] | 0,82147(9) | 0,9808(1) | 0,9741(1) | 94,642(7) |
| 700 | 0,8211 | 0,9790 | 0,9776 | 94,706 |
| 800 | 0,8210 | 0,9785 | 0,9776 | 94,751 |
| 800 [232] | 0,82127(5) | 0,97930(4) | 0,97954(5) | 94,848(5) |

III.III.III Einfluss des Wasserdampfpartialdruckes

Tabelle A 15: Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses des Wasserdampfpartialdruckes während der Aktivierung auf das α -C₂SH-haltige Vorprodukt „S-F1-S“

| | Phase | Kristallit Größe [nm] (A,B,C) | Mikro-Spannung. | Gitterparameter | | | β | [%] | \pm |
|---|-----------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|---------|---------|---------|-----|-------|
| | | | | A | B | C | | | |
| „S-F1-S 420 Alu“ Rwp=6,52 Rexp=2,99 G=0,055045 Mac=88,55 | γ -C ₂ S | 84,88 | 0,501 | 1,12593 | 0,67578 | 0,50768 | | 25 | 1 |
| | α -C ₂ SH | 198 | 0,137 | 0,94608 | 0,91896 | 1,06393 | | 51 | 1 |
| | Calcit | 42,44 | | 0,49889 | 0,49889 | 1,7059 | | 1 | 1 |
| | x-C ₂ S | 110 | 0,316 | 0,82108 | 0,9799 | 0,97647 | 94,55 | 13 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 10 | 4 |
| „S-F1-S 450 Alu“ Rwp=6,69 Rexp=3,00 G=0,055064 Mac=90,14 | γ -C ₂ S | 88,88 | 0,516 | 1,1259 | 0,67585 | 0,50765 | | 29 | 1 |
| | α -C ₂ SH | 107,7 | | 0,94617 | 0,91897 | 1,06407 | | 44 | 1 |
| | Calcit | 42,44 | | 0,49772 | 0,49772 | 1,7060 | | 1 | 1 |
| | x-C ₂ S | 89,5 | 0,316 | 0,82141 | 0,97894 | 0,97677 | 94,55 | 17 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 9 | 4 |
| „S-F1-S 475 Alu“ Rwp=8,18 Rexp=3,02 G=0,055064 Mac=91,40 | γ -C ₂ S | 47,1 | 0,321 | 1,1258 | 0,67623 | 0,50768 | | 48 | 1 |
| | Calcit | 177 | | 0,49889 | 0,49889 | 1,7059 | | 1 | 1 |
| | x-C ₂ S | 156 | 0,457 | 0,82162 | 0,97959 | 0,97798 | 94,608 | 32 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 19 | 4 |
| „S-F1-S 500 Alu“ Rwp=8,19 Rexp=2,99 G=0,05670 Mac=91,48 | γ -C ₂ S | 52,6 | 0,316 | 1,12532 | 0,67624 | 0,50761 | | 47 | 1 |
| | Calcit | 232 | | 0,49876 | 0,49876 | 1,7059 | | 1 | 1 |
| | x-C ₂ S | 118 | 0,457 | 0,8215 | 0,97954 | 0,97764 | 94,601 | 32 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 20 | 3 |

| | | | | | | | | | | | |
|----------------------------------|----------------------------|-------|-----|------|-------|---------|---------|---------|--------|----|---|
| „S-F1-S 420-500 Alu“ | γ -C ₂ S | 47,6 | | | 0,311 | 1,12534 | 0,67625 | 0,50761 | | 60 | 2 |
| Rwp=7,79 | Calcit | 349 | | | | 0,4983 | 0,4983 | 1,7059 | | 1 | 1 |
| Rexp=3,01 | x-C ₂ S | 270 | | | 0,502 | 0,82131 | 0,97953 | 0,97775 | 94,596 | 23 | 2 |
| GV=2,9±2 | röntgenamorph | | | | | | | | | 16 | 5 |
| G=0,05670 | | | | | | | | | | | |
| Mac=91,4±1,7 m ² /g | | | | | | | | | | | |
| „S-F1-S 500 Pt-Tiegel“ | β -C ₂ S | 42,44 | | | | 0,93006 | 0,67493 | 1,04415 | 148,23 | 7 | 1 |
| Rwp=7,79 | γ -C ₂ S | 42,44 | | | | 1,12401 | 0,67628 | 0,50767 | | 17 | 1 |
| Rexp=3,01 | Calcit | 680 | | | | 0,49834 | 0,49834 | 1,7075 | | 1 | 1 |
| GV=2,5±2 | x-C ₂ S | 67,8 | 211 | 92,9 | 0,326 | 0,82105 | 0,97963 | 0,9772 | 94,578 | 57 | 3 |
| G=0,05670 | röntgenamorph | | | | | | | | | 17 | 6 |
| Mac=91,40 ±1,7 m ² /g | | | | | | | | | | | |

Tabelle A 16: Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses des Wasserdampfpartialdruckes während der Aktivierung auf das α -C₂SH-haltige Vorprodukt „S-F-G“

| | Phase | Kristallit Größe [nm] (A,B,C) | Mikro-Spannung. | Gitterparameter | | | β | [%] | ± |
|---|--------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|---------|---------|--------|-----|---|
| | | | | A | B | C | | | |
| „S-F-G 500-Platte“ (geringer p(H₂O)) Rwp=6,88 Rexp=3,72 G=0,0415986 GV=3,9±2% Mac=90,6±1,7 | γ-C ₂ S | 47 | 0,394 | 1,12449 | 0,67649 | 0,50754 | | 25 | 1 |
| | Calcit | 147 | | 0,49818 | 0,49818 | 1,7059 | | 2 | 1 |
| | Scawtit | 287 | 0,334 | 1,00915 | 1,52765 | 0,66167 | 100,6 | 4 | 1 |
| | x-C ₂ S | 67,3 | 0,343 | 0,82152 | 0,97937 | 0,97784 | 94,667 | 35 | 2 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 34 | 5 |
| „S-F-G 500-Tiegel+Deckel“ (hoher p(H₂O)) Rwp=12,46 Rexp=8,11 G=0,0047 GV=3,9±2% Mac=90,6±1,7 | γ-C ₂ S | 42,1 | 0,334 | 1,12527 | 0,67612 | 0,50801 | | 44 | 2 |
| | Calcit | 84,88 | | 0,49956 | 0,49956 | 1,695 | | 2 | 1 |
| | Scawtit | 106,1 | | 1,0101 | 1,534 | 0,66376 | 100,4 | 4 | 1 |
| | x-C ₂ S | 53,05 | 0,548 | 0,8205 | 0,97961 | 0,98057 | 94,785 | 16 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 34 | 5 |
| „S-F-G 500-Tiegel“ (mittlerer p(H₂O)) Rwp=6,87 Rexp=3,7 G=0,0041598 GV=3,9±2% Mac=90,6±1,7 | γ-C ₂ S | 52,2 | 0,39 | 1,12465 | 0,67636 | 0,5077 | | 34 | 2 |
| | Calcit | 84,88 | | 0,49861 | 0,49861 | 1,7059 | | 2 | 1 |
| | Scawtit | 645 | 0,306 | 1,00943 | 1,52771 | 0,66204 | 100,6 | 4 | 1 |
| | x-C ₂ S | 79 | 0,385 | 0,82179 | 0,97887 | 0,97879 | 94,751 | 31 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 29 | 5 |

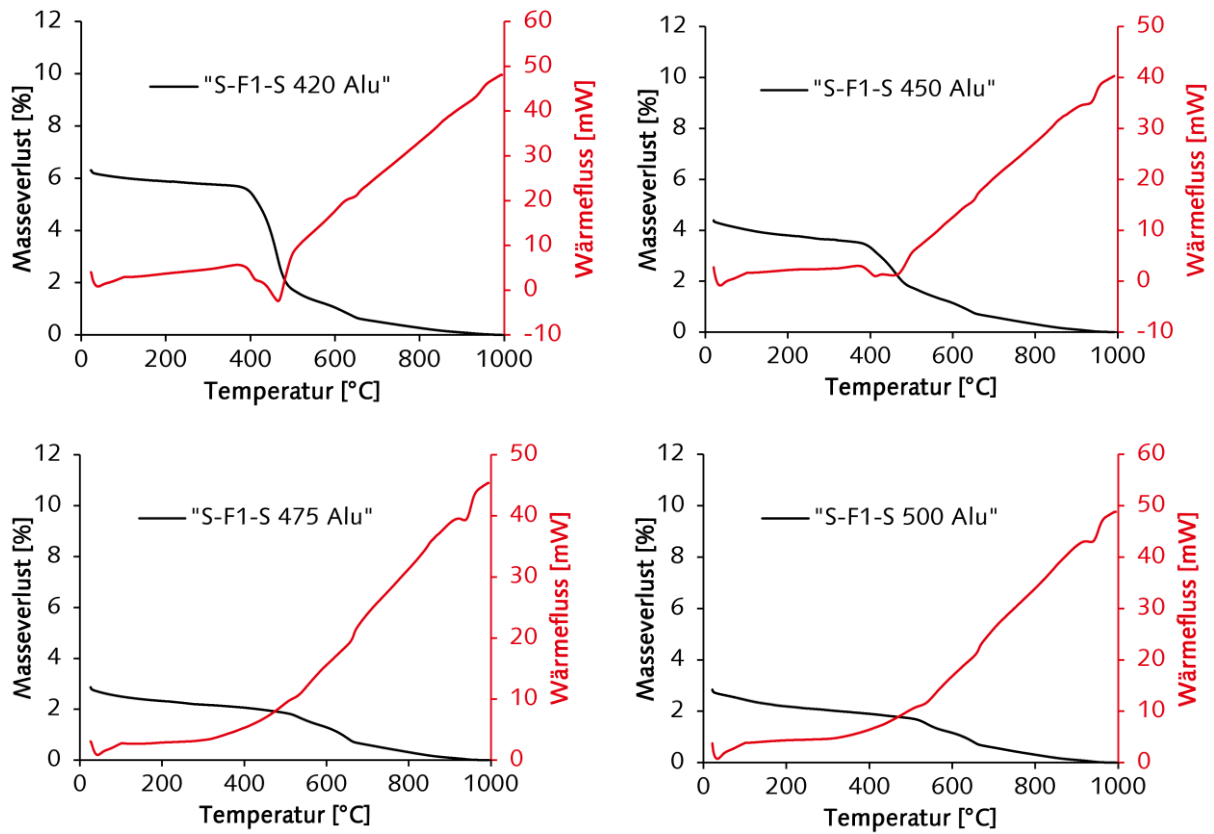


Abbildung A 34: TGA/DSC Untersuchung des Einflusses der des Wasserdampfpartialdruckes auf das α -C₂SH-haltige Vorprodukt „S-F1-S“.

III.III.IV Einfluss der Brenndauer

Tabelle A 17: Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses der Brenndauer auf den Phasenbestand, des α -C₂SH-haltigen Vorproduktes „S-F1-S“

| | Phase | Kristallit Größe [nm] (A,B,C) | | | Mikro-Spannung. | Gitterparameter | | | | [%] | ± |
|---|---------------------|----------------------------------|-----|-----|-----------------|-----------------|---------|---------|--------|-----|---|
| | | | | | | A | B | C | β | | |
| „S-F1-S 420 2 min“ Rwp=6,42 Rexp=3,43 G=0,0411636 Mac=85,65 | α-C ₂ SH | 411 | | | | 0,94637 | 0,91944 | 1,0643 | | 94 | 1 |
| | Calcit | 84,88 | | | | 0,49823 | 0,49823 | 1,707 | | 1 | 1 |
| | x-C ₂ S | 100 | | | 0,316 | 0,8211 | 0,9695 | 0,9748 | 94,46 | 1 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 5 | 3 |
| „S-F1-S 420 5 min“ Rwp=6,29 Rexp=3,42 G=0,0411636 Mac=86,60 | α-C ₂ SH | 2732 | 518 | 279 | | 0,94611 | 0,91911 | 1,06429 | | 81 | 1 |
| | Calcit | 84,88 | | | | 0,49833 | 0,49833 | 1,706 | | 1 | 1 |
| | x-C ₂ S | 42,44 | | | 0,316 | 0,8216 | 0,9695 | 0,9766 | 94,55 | 2 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 16 | 3 |
| „S-F1-S 420 10 min“ Rwp=6,84 Rexp=3,41 G=0,0411636 Mac=87,49 | α-C ₂ SH | 624 | | | | 0,94587 | 0,91874 | 1,06439 | | 62 | 1 |
| | Calcit | 84,88 | | | | 0,49853 | 0,49853 | 1,706 | | 2 | 1 |
| | x-C ₂ S | 70,74 | | | 0,316 | 0,82133 | 0,97791 | 0,97941 | 94,55 | 6 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 31 | 3 |
| „S-F1-S 420 30 min“ Rwp=6,61 Rexp=3,41 G=0,0403702 Mac=91,02 | γ-C ₂ S | 41,44 | | | 0,548 | 1,12556 | 0,6751 | 0,50796 | | 6 | 1 |
| | α-C ₂ SH | 246 | | | | 0,94586 | 0,91859 | 1,06433 | | 6 | 1 |
| | Calcit | 84,88 | | | | 0,49834 | 0,49834 | 1,706 | | 2 | 1 |
| | x-C ₂ S | 61,9 | | | 0,316 | 0,821 | 0,97937 | 0,97734 | 94,56 | 39 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 47 | 4 |
| „S-F1-S 500 5 min“ Rwp=7,03 Rexp=3,43 G=0,0403702 Mac=92,25 | γ-C ₂ S | 45,1 | | | 0,349 | 1,12438 | 0,67639 | 0,50794 | | 11 | 1 |
| | Calcit | 321 | | | | 0,49864 | 0,49864 | 1,706 | | 1 | 1 |
| | x-C ₂ S | 70,74 | | | 0,316 | 0,82121 | 0,97992 | 0,97727 | 94,567 | 68 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | | | 20 | 3 |

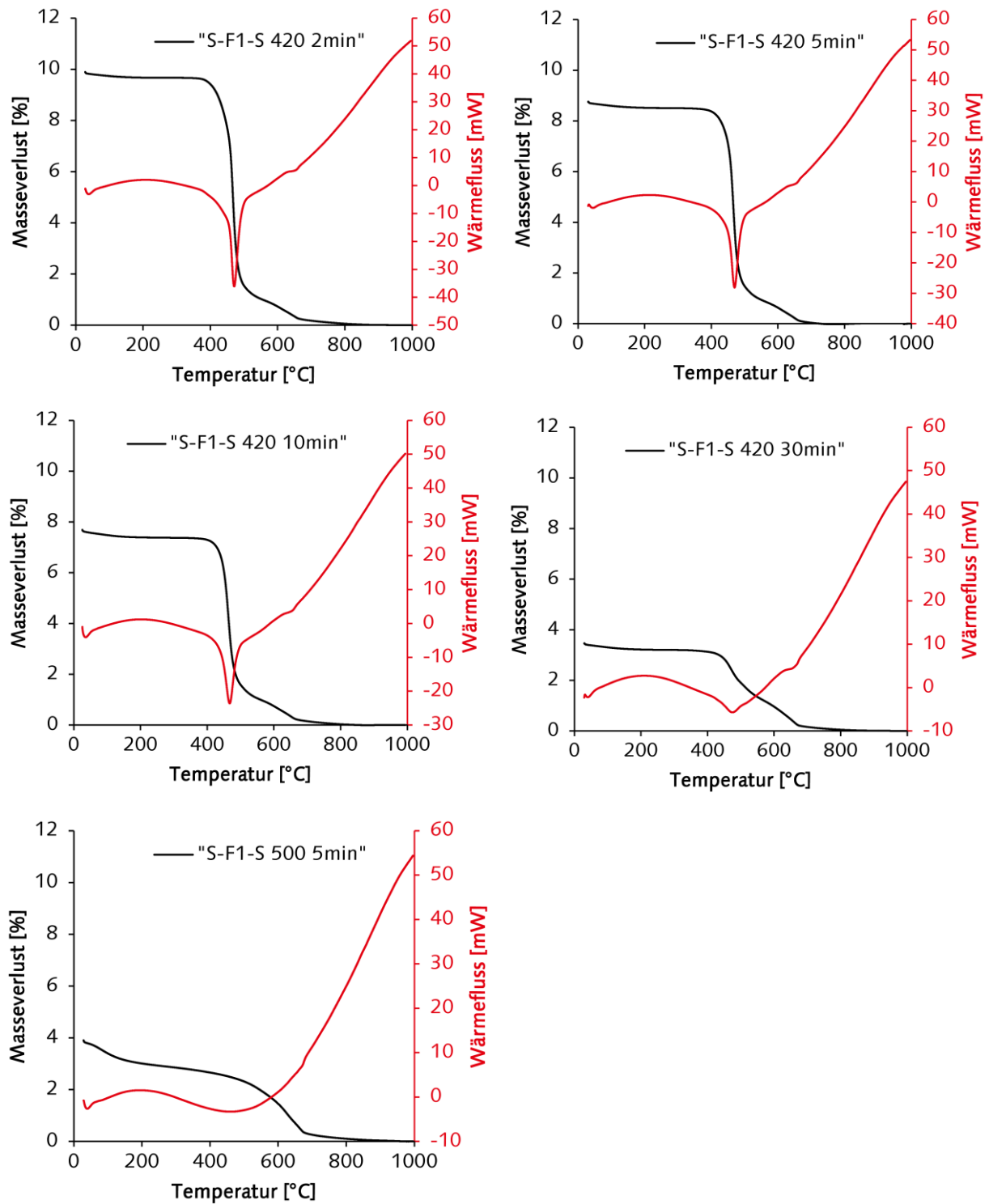


Abbildung A 35: TGA/DSC Analyse Einfluss der Brenndauer auf „S-F1-S“

III.III.V Einfluss der Kühlung

Tabelle A 18: Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses der Kühlgeschwindigkeit nach der Aktivierung auf „S-F-G“

| | Phase | Kristallit Größe [nm] (A,B,C) | Mikro-Spannung. | Gitterparameter | | | | [β] | ± |
|--|----------------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|---------|---------|---------|-------------|---|
| | | | | A | B | C | β | | |
| „S-F-G N2 Kühlung“ Rwp=10,3 Rexp=3,72 G=0,040 GV=3,9±2% Mac=90,6±1,7 | γ -C ₂ S | 39 | 0,424 | 1,12549 | 0,67634 | 0,50734 | | 31 | 2 |
| | Calcit | 84,88 | | 0,49822 | 0,49822 | 1,7059 | | 3 | 1 |
| | Scawtit | 106,1 | 0,239 | 1,00683 | 1,5271 | 0,66306 | 100,6 | 4 | 1 |
| | x-C ₂ S | 53,05 | 0,548 | 0,82184 | 0,97846 | 0,97999 | 94,725 | 30 | 2 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 32 | 6 |
| „S-F-G Kühlung auf Messingplatte“ Rwp=10,39 Rexp=3,72 G=0,038 GV=3,9±2% Mac=90,6±1,7 | γ -C ₂ S | 35,37 | 0,447 | 1,12541 | 0,676 | 0,5071 | | 28 | 2 |
| | Calcit | 42,44 | | 0,4984 | 0,4984 | 1,70239 | | 4 | 1 |
| | Scawtit | 106,1 | 0,326 | 1,0079 | 1,5242 | 0,66166 | 100,6 | 4 | 1 |
| | x-C ₂ S | 53,05 | 0,548 | 0,8215 | 0,97821 | 0,97975 | 94,715 | 28 | 2 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 35 | 6 |

III.III.VI Einfluss der Mahlung

Tabelle A 19: Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Einflusses der Mahlung auf das α -C₂SH-haltige Vorprodukt „S-F2-S“

| | Phase | Kristallit Größe [nm] (A,B,C) | Mikro-Spannung. | Gitterparameter | | | β | [%] | ± |
|---|---------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|---------|---------|----|-----|---|
| | | | | A | B | C | | | |
| „S-F2-S 1min“ Rwp=5,84 Rexp=3,0 G=0,04861 Mac=84,79 | α-C ₂ SH | 322 | 0,114 | 0,94632 | 0,91942 | 1,0642 | 92 | 1 | |
| | Calcite | 42,44 | | 0,49891 | 0,49891 | 1,7008 | 1 | 1 | |
| | röntgenamorph | | | | | | 7 | 2 | |
| „S-F2-S 2min“ Rwp=5,84 Rexp=3,26 G=0,04861 Mac=84,70 | α-C ₂ SH | 249 | 0,153 | 0,94628 | 0,91938 | 1,0641 | 78 | 1 | |
| | Calcite | 42,44 | | 0,4983 | 0,4983 | 1,6953 | 1 | 1 | |
| | röntgenamorph | | | | | | 21 | 2 | |
| „S-F2-S 5min“ Rwp=5,63 Rexp=3,10 G=0,04861 Mac=84,39 | α-C ₂ SH | 195 | 0,215 | 0,94634 | 0,91946 | 1,06421 | 73 | 1 | |
| | röntgenamorph | | | | | | 27 | 1 | |
| | | | | | | | | | |
| „S-F2-S 10min“ Rwp=5,11 Rexp=3,09 G=0,04861 Mac=84,58 | α-C ₂ SH | 124 | 0,249 | 0,94639 | 0,91943 | 1,06416 | 59 | 1 | |
| | röntgenamorph | | | | | | 41 | 1 | |
| | | | | | | | | | |
| „S-F2-S 20min“ Rwp=5,27 Rexp=3,06 G=0,04861 Mac=84,71 | α-C ₂ SH | 112 | 0,326 | 0,94628 | 0,91939 | 1,06405 | 40 | 1 | |
| | röntgenamorph | | | | | | 60 | 1 | |
| | | | | | | | | | |

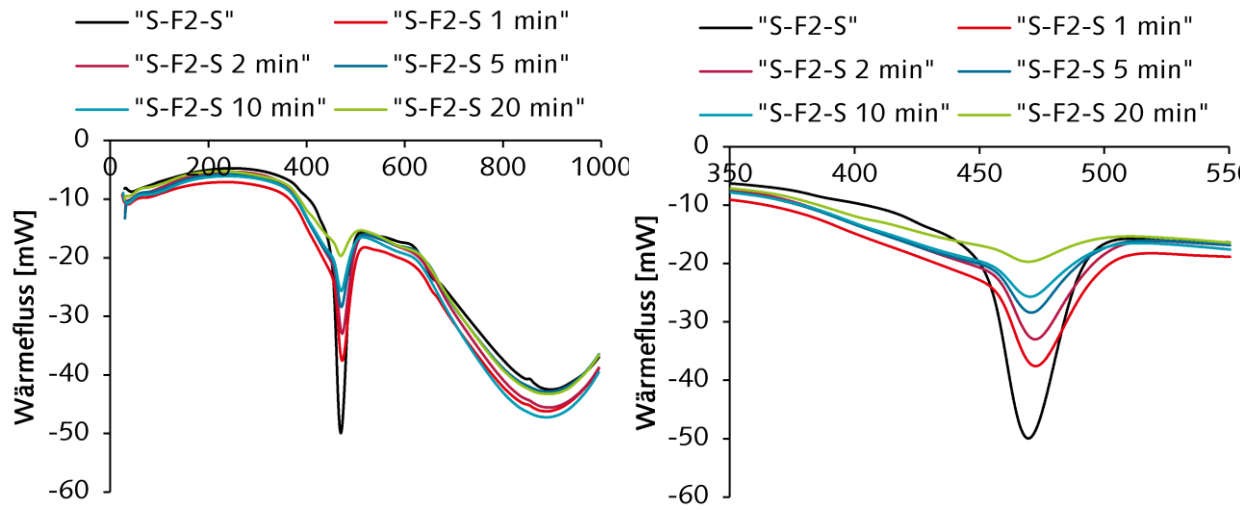


Abbildung A 36: Einfluss der Mahldauer auf das DSC Signal (endotherm nach unten)

Tabelle A 20: Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses der Mahlung und anschließender Aktivierung bei 420°C

| | Phase | Kristallit Größe [nm] (A,B,C) | Mikro-Spannung. | Gitterparameter | | | | [%] | ± |
|--|---------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|---------|---------|--------|-----|---|
| | | | | A | B | C | β | | |
| „S-F2-S 1min 420“ Rwp=8,06 Rexp=3,11 G=0,04961 GV=3±3 Mac=91,31±2,5 | γ-C ₂ S | 35,35 | 0,447 | 1,13091 | 0,67699 | 0,50387 | | 5 | 1 |
| | α-C ₂ SH | | | 0,94619 | 0,91937 | 1,0643 | | 1 | 1 |
| | Calcite | 84,88 | | 0,49909 | 0,49909 | 1,70565 | | 1 | 1 |
| | x-C ₂ S | 46,4 | 0,316 | 0,82151 | 0,97981 | 0,97814 | 94,592 | 35 | 2 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 58 | 5 |
| „S-F2-S 2min 420“ Rwp=8,04 Rexp=3,11 G=0,04961 GV=3±3 Mac=91,31±2,5 | γ-C ₂ S | 35,37 | 0,447 | 1,1341 | 0,6758 | 0,50334 | | 5 | 1 |
| | α-C ₂ SH | | | 0,94672 | 0,91977 | 1,06406 | | 3 | 1 |
| | Calcite | 118 | | 0,49833 | 0,49833 | 1,7065 | | 1 | 1 |
| | x-C ₂ S | 53,05 | 0,452 | 0,8213 | 0,97954 | 0,97796 | 94,589 | 29 | 2 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 62 | 5 |
| „S-F2-S 5min 420“ Rwp=7,11 Rexp=3,1 G=0,04961 GV=3±3 Mac=91,31±2,5 | γ-C ₂ S | 35,37 | 0,447 | 1,12701 | 0,67642 | 0,50667 | | 4 | 1 |
| | α-C ₂ SH | | | 0,9477 | 0,9197 | 1,0634 | | 2 | 1 |
| | Calcite | 894 | | 0,49845 | 0,49845 | 1,7062 | | 1 | 1 |
| | x-C ₂ S | 53,5 | 0,524 | 0,82072 | 0,9797 | 0,9775 | 94,582 | 25 | 2 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 68 | 5 |
| „S-F2-S 10min 420“ Rwp=8,04 Rexp=3,15 G=0,04961 GV=3±3 Mac=91,31±2,5 | γ-C ₂ S | 84,88 | 0,477 | 1,12437 | 0,67179 | 0,51454 | | 3 | 1 |
| | x-C ₂ S | 42,44 | 0,448 | 0,8202 | 0,97884 | 0,97792 | 94,597 | 22 | 2 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 75 | 3 |
| | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | |
|-------------------------------|-----------------------------|--------|--------|-----------------|----------------|-----------------|--------|----|---|
| „S-F2-S 20min 420“ | γ -C ₂ S | 35,37 | 0,447 | 1,12289 | 0,67491 | 0,50708 | | 10 | 1 |
| Rwp=8,04 | x-C ₂ S | 53,05 | 0,548 | 0,82021 | 0,98098 | 0,97754 | 94,643 | 6 | 1 |
| Rexp=3,15 | | | | | | | | | |
| G=0,04961 | röntgenamorph | | | | | | | 84 | 2 |
| GV=3±3 | | | | | | | | | |
| Mac=91,31±2,5 | | | | | | | | | |
| „B-G-G gemahlen 420“ | β -C ₂ S | 106,1 | 0,316 | 0,930561 | 0,67456 | 1,04336 | 148,23 | 6 | 1 |
| Rwp=7,26 | γ -C ₂ S | 42,44 | 0,548 | 1,12554 | 0,67518 | 0,50826 | | 11 | 1 |
| Rexp=3,15 | x-C ₂ S | 53,05 | 0,316 | 0,82004 | 0,98003 | 0,97826 | 94,5 | 23 | 2 |
| G=0,05003 | | | | | | | | | |
| GV=3±3 | röntgenamorph | | | | | | | 61 | |
| Mac=91,31±2,5 | | | | | | | | | |
| „S-G2-G2 gemahlen 420“ | γ -C ₂ S | 42,44 | 0,548 | 1,12774 | 0,67567 | 0,5053 | | 13 | 1 |
| Rwp=9,83 | α -C ₂ SH | | | 0,94565 | 0,91901 | 1,06405 | | 3 | 1 |
| Rexp=2,99 | Dellait | 141,47 | 0,3165 | 0,6847 | 0,6955 | 1,2889 | | 5 | 1 |
| G=0,05506 | Calcit | 84,88 | | α =90,63 | β =97,71 | γ =98,47 | | | |
| GV=2,8±3 | Scawitit | 106,1 | | 0,49866 | 0,49866 | 1,7061 | | 3 | 1 |
| Mac=91,48±2,5 | x-C ₂ S | 70,74 | 0,477 | 0,82145 | 0,97854 | 0,97862 | 100,57 | 2 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | 94,941 | 20 | 2 |
| | | | | | | | | 54 | 7 |

Tabelle A 21: Einfluss der Mahlung nach der Aktivierung bei 420 °C auf das α -C₂SH-haltige Vorprodukt „S-F2-S“

| | Phase | Kristallit Größe [nm] (A,B,C) | Mikro-Spannung. | Gitterparameter | | | β | [%] | ± |
|--|--------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|---------|---------|--------|-----|---|
| | | | | A | B | C | | | |
| „S-F2-S 420 1 min“ Rwp=8,31 Rexp=3,4 G=0,04961 GV=3±3 Mac=91,31±2,5 | γ-C ₂ S | 42,44 | 0,548 | 1,1268 | 0,67602 | 0,50771 | | 22 | 2 |
| | x-C ₂ S | 41,44 | 0,447 | 0,82222 | 0,98051 | 0,97933 | 94,634 | 22 | 2 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 56 | 4 |
| | | | | | | | | | |
| „S-F2-S 420 2 min“ Rwp=9,11 Rexp=3,41 G=0,04164 GV=3±3 Mac=91,31±2,5 | γ-C ₂ S | 42,44 | 0,548 | 1,12555 | 0,67582 | 0,50765 | | 22 | 2 |
| | x-C ₂ S | 42,44 | 0,447 | 0,82123 | 0,98925 | 0,97714 | 94,564 | 13 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 65 | 3 |
| | | | | | | | | | |
| „S-F2-S 420 5 min“ Rwp=8,31 Rexp=3,4 G=0,04961 GV=3±3 Mac=91,31±2,5 | β-C ₂ S | 106,1 | 0,316 | 0,93097 | 0,67432 | 1,045 | 148,23 | 8 | 1 |
| | γ-C ₂ S | 42,44 | 0,548 | 1,12385 | 0,67561 | 0,50747 | | 17 | 2 |
| | x-C ₂ S | 42,44 | 0,447 | 0,81913 | 0,975 | 0,97734 | 94,5 | 8 | 1 |
| | röntgenamorph | | | | | | | 67 | 4 |

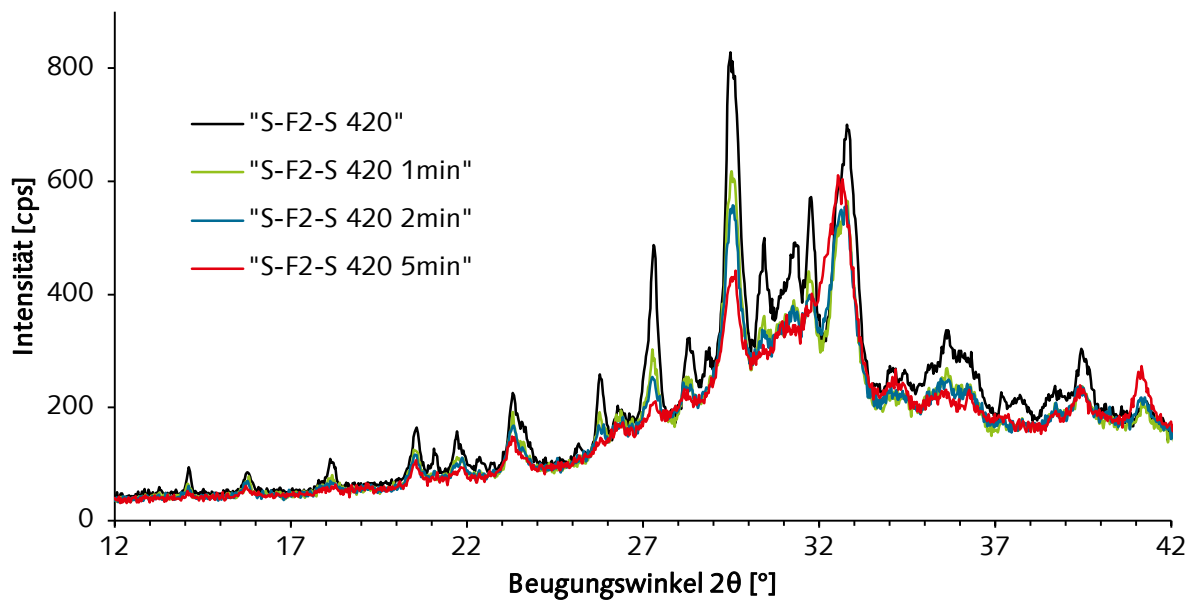


Abbildung A 37: XRD Beugungsmuster der der Binderserie „S-F2-S 420“ nach unterschiedlichen Mahldauern

IV Reaktivität

Tabelle A 22: Chemische Analyse von Hüttensand und Portlandzement für die Untersuchung der Interaktion in Kapitel 5.8

| | HÜS | CEM I |
|--------------------------------|------|-------|
| SiO | 35,4 | 21,6 |
| Al ₂ O ₃ | 12,6 | 4,6 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,4 | 2,3 |
| CaO | 42,9 | 63,4 |
| MgO | 4,8 | 1,5 |
| TiO ₂ | 1,18 | 0,17 |
| MnO | 0,28 | 0,03 |
| K ₂ O | 0,36 | 1,32 |
| Na ₂ O | 0,24 | 0,29 |
| SO ₃ | 0,2 | 3,1 |
| P ₂ O ₅ | 0,04 | n.d |
| S | 1,35 | n.d |
| CaO frei | n.d | 0,9 |
| GV1000 | 0,4 | n.b |

V Festigkeit

Tabelle A 23: Wassergehalt und Dichte von Hydratationsprodukten von Zement. Die Dichten wurden aus den molaren Volumina, angegeben in [141], berechnet.

| Hydratphase | Wassergehalt [Masse-%] | Dichte [g/cm ³] |
|------------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| CH | 24,3 | 2,25 |
| C ₃ A·3C \bar{S} ·32H | 45,9 | 1,78 |
| C ₃ A·C \bar{S} ·12H | 34,8 | 2,01 |
| C ₃ AH ₆ | 28,57 | 2,52 |
| C _{1,67} SH ₄ | 31,91 | 2,19 |

VI CO₂- und Energiebilanz

Tabelle A 24: Emissionsfaktoren und KEV von Primärbrennstoffen [31]

| | CO ₂ Emissionsfaktor [kg/MJ] | KEV [MJ _{primär} /MJ] |
|---|---|--------------------------------|
| Steinkohle (Vollwertkohle D) | 0,093 | 1,04 |
| Braunkohle (Braunkohlenstaub Mitteldeutschland) | 0,098 | 1,02 |
| Petrolkoks | 0,098 | - |
| Heizöl S | 0,078 | 1,13 |
| Heizöl EL | 0,074 | 1,15 |
| Erdgas (DE frei DE) | 0,056 | 1,06 |
| Strommix Deutschland 2012 | 0,162 | 2,67 |

Tabelle A 25: Emissionsfaktoren von Sekundärbrennstoffen [136]

| | CO ₂ - Emissionsfaktor [kg/MJ] |
|-----------------------------|---|
| Altreifen | 0,097 |
| Altöl | 0,079 |
| Gewerbeabfall Papier | 0,065 |
| Gewerbeabfall Kunststoff | 0,083 |
| Gewerbeabfall Verpackungen | 0,057 |
| Textilabfälle | 0,063 |
| Gewerbeabfall sonstiger | 0,068 |
| Tiermehle und -fette | 0,075 |
| Siedlungsabfall aufbereitet | 0,060 |
| Holzabfälle (Resthölzer) | 0,095 |
| Lösemittel (Abfall) | 0,071 |
| Teppichabfälle | 0,080 |
| Bleicherde | 0,082 |
| Klärschlamm | 0,095 |
| Ölschlamm | 0,084 |

Tabelle A 26: Erforderliche Rohstoffmassen für die Herstellung von 1 kg C₂S

| Prozessschritt | Massen der Edukte | Massen der Produkte |
|------------------------|--|--|
| Branntkalk-Herstellung | 1,162 kg CaCO ₃ → | 0,651 kg CaO + 0,511 kg CO ₂ |
| Hydrothermalsynthese | 0,651 kg CaO + 0,348 kg SiO ₂ + 0,104 kg H ₂ O → | 1,105 kg α-C ₂ SH |
| Kalzinierung | 1,105 kg α-C ₂ SH → | 1,000 kg C ₂ S + 0,105 kg H ₂ O |

VI.1 Thermische Aktivierung

Tabelle A 27: Energiebeträge für Aufheizen und Kühlen während der thermischen Aktivierung

| Prozess | Temperatur- bereich [°C] | Stoff | Enthalpie (ΔH) | |
|-------------------------------|-----------------------------|---------------------|----------------|--------------------------|
| | | | [kJ/mol] | [kJ/kg C ₂ S] |
| Aufheizen (Rückgewinnung) | 25→160 | α-C ₂ SH | 25,58 | 148 |
| Aufheizen (gesamt) | 25→420 | α-C ₂ SH | 78,29 | 455 |
| Kühlen (gesamt) | 420→25 | β-C ₂ S | 60,68 | -352 |
| Kühlen (Rückgewinnung) | 420→100 | β-C ₂ S | 50,54 | -293 |
| Wärmeverlust C ₂ S | 100→25 | β-C ₂ S | 10,14 | -59 |
| Wärmeverlust Wasserdampf | 420→25 | H ₂ O(g) | 13,93 | -81 |

VI.II Änderung der Rohmehlmischung zur Senkung der CO₂-Emissionen

Tabelle A 28: Zusammensetzung von Braunkohlenflugaschen aus Deutschland [57]

| Oxid | Rheinland | | Mitteldeutschland | | Lausitz | |
|--------------------------------|-----------|-------------------------|-------------------|-------------------------|----------|-------------------------|
| | [%] | Mittel ¹ [%] | [%] | Mittel ¹ [%] | [%] | Mittel ¹ [%] |
| SiO ₂ | 20–80 | 47 | 18–36 | 27 | 32–68 | 52 |
| Al ₂ O ₃ | 1–15 | 8 | 7–19 | 13 | 5–15 | 10 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,5–20 | 10 | 1–6 | 4 | 6–22 | 15 |
| CaO | 2–45 | 22 | 30–52 | 41 | 8–23 | 16 |
| CaO _{frei} | 2–25 | | 9–25 | | 0,1–4 | |
| MgO | 0,5–11 | 5 | 2–6 | 4 | 2–8 | 3 |
| K ₂ O | 0,1–1,5 | | 0,1–0,5 | | 0,5–2 | |
| Na ₂ O | 0,1–2 | | 0,01–0,2 | | 0,01–0,2 | |
| SO ₃ | 1,5–15 | 8 | 7–15 | 11 | 1–6 | 4 |
| TiO ₂ | 0,1–1 | | 0,5–1,3 | | 0,1–1 | |
| Cl | <0,2 | | <0,1 | | <0,02 | |
| C | <2 | | <1 | | <2 | |
| GV | <5 | | <5 | | <5 | |

¹ Die Mittelwerte wurden als arithmetisches Mittel aus dem Schwankungsbereich ermittelt. Anschließend folgte eine Wichtung auf 100 %. Alkalien, TiO₂, Cl und C wurden dabei vernachlässigt.

Abbildungsverzeichnis des Anhangs

| | |
|---|-----|
| Abbildung A 1: Sättigungsdruck Wasser [227] | 223 |
| Abbildung A 2: Temperaturverlauf während der Autoklavsynthese im BR 700 und im nicht gerührtem Autoklav. Die Temperatur des statischen Autoklaven wurde aus dem gemessenen Druck berechnet. Siehe Abbildung A 1. | 223 |
| Abbildung A 3: Rietveldfit „S-F1-S“ Rwp 5,83 | 224 |
| Abbildung A 4: Rietveldverfeinerung der α -C ₂ SH-haltigen Probe „Q-0-G“ | 225 |
| Abbildung A 5: Detaildarstellung der Rietveldverfeinerung der Probe „Q-0-G“ | 226 |
| Abbildung A 6: TGA/DSC der α -C ₂ SH-haltigen Vorprodukte „S-F1-S“, „S-F2-S“, „S-F-G“, „S-G-G“ | 226 |
| Abbildung A 7: TGA/DSC der α -C ₂ SH-haltigen Vorprodukte „B-M-G“, „B-G-G“, „B-F-G“ | 227 |
| Abbildung A 8: TGA/DSC der α -C ₂ SH-haltigen Vorprodukte „Q-0-G“ und „Q-F-G“ | 227 |
| Abbildung A 9: TGA/DSC des α -C ₂ SH-haltigen Vorproduktes „S-G2-G2“ | 227 |
| Abbildung A 10: KGV der α -C ₂ SH Keime | 228 |
| Abbildung A 11: KGV der α -C ₂ SH-haltigen Vorprodukte „B-M-G“, „B-G-G“, „B-F-G“ | 228 |
| Abbildung A 12: KGV der α -C ₂ SH-haltigen Vorprodukte „S-F1-S“, „S-F2-S“, „S-F-G“, „S-G-G“ | 229 |
| Abbildung A 13: KGV des α -C ₂ SH-haltigen Vorproduktes „Q-0-G“ | 229 |
| Abbildung A 14: KGV des α -C ₂ SH-haltigen Vorproduktes „S-G2-G2“ | 229 |
| Abbildung A 15: REM-BSE Abbildungen der räumliche Anordnung des α -C ₂ SH am Anschliff. (NanoSEM, 12 KV, HV, mit Gold bedampft) | 231 |
| Abbildung A 16: REM-BSE Abbildungen der Kristallgrößen des α -C ₂ SH am Anschliff (NanoSEM, 12KV, HV, mit Gold bedampft) | 233 |
| Abbildung A 17: REM-BSE Abbildungen der Hohlräume, Agglomerate und Einschlüsse der α -C ₂ SH-haltigen Vorproduktes am Anschliff (NanoSEM, 12KV, HV, mit Gold bedampft) | 234 |
| Abbildung A 18: Gemessenen Wärmekapazität von α -C ₂ SH im Temperaturbereich von 5-303 K und Extrapolation bis 700 K | 235 |
| Abbildung A 19: Zeitlicher Temperaturverlauf im Muffelofen, starke Überhitzung zu Beginn | 236 |
| Abbildung A 20: Zeitlicher Temperaturverlauf im Muffelofen, Verhinderung der Überhitzung durch zusätzliches Segment mit verminderter Temperatur | 236 |
| Abbildung A 21: Rietveldfit der Probe „S-F-G 420“ | 238 |
| Abbildung A 22: Rietveldfit der Probe „S-F2-S 420“ | 238 |

| | |
|---|-----|
| Abbildung A 23: Rietveldfit der Probe „S-F1-S 420“ | 239 |
| Abbildung A 24: Rietveldfit der Probe „S-G-G“ | 239 |
| Abbildung A 25: Rietveldverfeinerung der Probe „B-M-G 420“ | 241 |
| Abbildung A 26: Rietveldfit der Probe „B-G-G 420“ | 241 |
| Abbildung A 27: Rietveldverfeinerung der Probe „B-F-G 420“ | 242 |
| Abbildung A 28: Rietveldverfeinerung „Q-0-G 420“ | 245 |
| Abbildung A 29: Rietveldverfeinerung „Q-F-G 420“ | 245 |
| Abbildung A 30: Rietveldverfeinerung „S-G2-G2 420“ | 246 |
| Abbildung A 31: XRD Beugungsmuster der „S-F1-S“ Temperaturserie | 256 |
| Abbildung A 32: TGA/DSC Untersuchung des Einflusses der Brenntemperatur auf das α -C ₂ SH-haltige Vorprodukt „S-F-G“ | 257 |
| Abbildung A 33: TGA/DSC Untersuchung des Einflusses der Brenntemperatur auf das α -C ₂ SH-haltige Vorprodukt „S-F1-S“ | 259 |
| Abbildung A 34: TGA/DSC Untersuchung des Einflusses der des Wasserdampfpartialdruckes auf das α -C ₂ SH-haltige Vorprodukt „S-F1-S“ | 263 |
| Abbildung A 35: TGA/DSC Analyse Einfluss der Brenndauer auf „S-F1-S“ | 265 |
| Abbildung A 36: Einfluss der Mahldauer auf das DSC Signal (endotherm nach unten) | 268 |
| Abbildung A 37: XRD Beugungsmuster der der Binderserie „S-F2-S 420“ nach unterschiedlichen Mahldauern | 272 |

Tabellenverzeichnis des Anhangs

| | | |
|---------------|--|-----|
| Tabelle A 1 | Thermodynamische Daten und Dichten [141] | 222 |
| Tabelle A 2: | Ergebnisse der Rietveld-Anpassungen von α -C ₂ SH..... | 224 |
| Tabelle A 3: | Ergebnisse der Rietveldverfeinerung von α -C ₂ SH „Q-0-G“ | 225 |
| Tabelle A 4: | Thermodynamische Daten von α -C ₂ SH bei 25 °C nach [138]..... | 235 |
| Tabelle A 5: | Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der bei 420 °C thermisch aktivierten α -C ₂ SH-haltigen Vorprodukte „S-F-G“, „S-F1-S“, „S-F2-S“ und „S-G-G“ | 237 |
| Tabelle A 6: | Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der bei 420 °C thermisch aktivierten α -C ₂ SH-haltigen Vorprodukte „B-M-G“, „B-G-G“ und „B-F-G“ | 240 |
| Tabelle A 7: | Ergebnisse der Rietveldverfeinerung der bei 420 °C thermisch aktivierten α -C ₂ SH-haltigen Vorprodukte „Q-0-G“ und „Q-F-G“ | 243 |
| Tabelle A 8: | Ergebnisse der Rietveldverfeinerung des bei 420 °C thermisch aktivierten α -C ₂ SH-haltigen Vorproduktes „S-G2-G2“ | 244 |
| Tabelle A 9: | TGA/DSC Analysen der bei 420 °C aktivierten Proben | 248 |
| Tabelle A 10: | Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses der Brenntemperatur auf das α -C ₂ SH-haltigen Vorprodukt „S-F-G“ | 249 |
| Tabelle A 11: | Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses der Brenntemperatur unter optimiertem Aufheizregime auf das α -C ₂ SH- haltigen Vorprodukt „S-F-G“ | 251 |
| Tabelle A 12: | Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses der Brenntemperatur auf das α -C ₂ SH-haltige Vorprodukt „S-F1-S“ | 252 |
| Tabelle A 13: | Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses der Brenntemperatur auf das α -C ₂ SH-haltigen Vorprodukt „Q-0-G“ | 254 |
| Tabelle A 14: | Gitterparameter x-C ₂ S in Abhängigkeit der Brenntemperatur, Binder aus dem α -C ₂ SH-haltigen Vorprodukt „S-F1-S“, Haltezeit bei 420°C..... | 259 |
| Tabelle A 15: | Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses des Wasserdampfpartialdruckes während der Aktivierung auf das α -C ₂ SH-haltige Vorprodukt „S-F1-S“ | 260 |
| Tabelle A 16: | Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses des Wasserdampfpartialdruckes während der Aktivierung auf das α -C ₂ SH-haltige Vorprodukt „S-F-G“ | 262 |
| Tabelle A 17: | Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses der Brenndauer auf den Phasenbestand, des α -C ₂ SH-haltigen Vorproduktes „S-F1-S“ | 264 |
| Tabelle A 18: | Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses der Kühlgeschwindigkeit nach der Aktivierung auf „S-F-G“ | 266 |

| | | |
|---------------|--|-----|
| Tabelle A 19: | Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Einflusses der Mahlung auf das α - C_2SH -haltige Vorprodukt „S-F2-S“ | 267 |
| Tabelle A 20: | Ergebnisse Rietveldverfeinerung: Untersuchung des Einflusses der Mahlung und anschließender Aktivierung bei 420°C..... | 269 |
| Tabelle A 21: | Einfluss der Mahlung nach der Aktivierung bei 420 °C auf das α - C_2SH -haltige Vorprodukt „S-F2-S“ | 271 |
| Tabelle A 22: | Chemische Analyse von Hüttensand und Portlandzement für die Untersuchung der Interaktion in Kapitel 5.8..... | 272 |
| Tabelle A 23: | Wassergehalt und Dichte von Hydratationsprodukten von Zement. Die Dichten wurden aus den molaren Volumina, angegeben in [141], berechnet. | 273 |
| Tabelle A 24: | Emissionsfaktoren und KEV von Primärbrennstoffen [31] | 273 |
| Tabelle A 25: | Emissionsfaktoren von Sekundärbrennstoffen [136] | 274 |
| Tabelle A 26: | Erforderliche Rohstoffmassen für die Herstellung von 1 kg C_2S | 274 |
| Tabelle A 27: | Energiebeträge für Aufheizen und Kühlen während der thermischen Aktivierung | 274 |
| Tabelle A 28: | Zusammensetzung von Braunkohlenflugaschen aus Deutschland [57] .. | 275 |

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Alle Proben wurden von mir selbst hergestellt und ausgewertet, die Rohdatenerhebung spezieller Analysen (z.B. XRD, TGA/DSC, REM, BET, Korngrößenverteilung) wurde üblicherweise von den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der jeweiligen Abteilung des Instituts durchgeführt. Die ^{29}Si -MAS-NMR Messungen wurden von Jørgen Skibsted an der Universität Aarhus durchgeführt. Die In-Situ-XRD Messungen und zugehörigen Rietveldverfeinerungen wurden von Christoph Nabern an der Universität Erlangen durchgeführt.

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Lünen, den 26.03.17

Tim Link