

**Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten und zur Morphologie
von 11 Å Tobermorit in Abhängigkeit von der Reaktivität der
Kieselsäurequelle und dem Ionenbestand
der Hydrothermallösung**

Vom Fachbereich Geowissenschaften und Geographie der Universität
Hannover

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften
Dr. rer. nat

genehmigte Dissertation

von:

Dipl.-Min. Andrea Hartmann

Geboren am 31.12.1971 in Wilhelmshaven

Mai, 2004

Referent: Prof. Dr. J.-Ch. Buhl

Korreferent: Prof. Dr. S. Rahman

Tag der Promotion: 16.04.2004

Datum der Veröffentlichung: Mai, 2004

Zusammenfassung

Schlagwörter: CSH-Phasen, 11 Å Tobermorit, Kristallisationsmechanismen, alternative Rohstoffe

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Kristallisationsverhalten von 11 Å Tobermorit in Abhängigkeit von der Reaktivität unterschiedlicher Siliziumquellen. Zunächst wurden chemisch reine Rohstoffe (Quarzsand [Korngröße $\leq 0,30$ mm], Quarzpulver [Korngröße $\leq 0,08$ mm], Quarz [Merck, Korngröße $\leq 0,80$ mm], Quarzsand [Korngröße $\leq 0,40$ mm], Microsilika [Korngröße $\leq 0,50$ μm] sowie Kieselsäure [Korngröße $\leq 0,10$ μm]) verwendet, wobei auch der Einfluß unterschiedlicher C/S-Verhältnisse der Edukte (C/S= 0.53, 0.83, 1.0) untersucht wurde. Dazu erfolgten milde Hydrothermalsynthesen ($T= 200^\circ\text{C}$, $t= 40,5$ h) von Kalksand-Pulverproben. Zur Beantwortung der Fragen nach einer Beeinflussung der Morphologie von 11 Å Tobermorit durch den Einbau von Fremdelementen (Fe^{3+} , Al^{3+}) erfolgten zusätzliche Synthesen mit den Additiven Fe_2O_3 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$. Im Interesse einer Anwendung von 11 Å Tobermorit als Speichermineral für Schwermetalle wurde auch Cd^{2+} mit dem Additiv $\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ in die Experimente einbezogen. Die CSH-Phasen wurden mit röntgenographischen, IR-spektroskopischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungsmethoden charakterisiert.

Die Untersuchungsergebnisse lieferten wichtige Erkenntnisse zum Einfluß der Korngröße und spezifischen Oberfläche der Siliziumquelle auf die Bildung von 11 Å Tobermorit. Somit konnte festgestellt werden, daß bei der Verwendung von Quarzsand [Korngröße $\leq 0,30$ mm], Quarz [Merck, Korngröße $\leq 0,80$ mm] und Quarzsand [Korngröße $\leq 0,40$ mm] keine Kristallisation von 11 Å Tobermorit erfolgte. Dagegen konnte mit den Siliziumquellen Quarzpulver [Korngröße $\leq 0,08$ mm], Microsilika [Korngröße $\leq 0,50$ μm] und Kieselsäure [Korngröße $\leq 0,10$ μm] 11 Å Tobermorit synthetisiert werden.

Die Untersuchungsergebnisse belegen ebenfalls, daß mit dem Anstieg des C/S-Verhältnisses von 0.53 zu 1.0 bei den gegebenen Reaktionsbedingungen eine 11 Å Tobermoritbildung unterblieb. Dieses weist auf einen negativen Einfluß der Erhöhung des Kalkangebots in der Synthesemischung hin. So konnte die Bildung von Portlandit sowohl in Abhängigkeit von der Korngröße der Siliziumquelle als auch vom C/S-Verhältnis gefunden werden. Für Korngrößen von $\leq 0,30$ - $\leq 0,80$ mm fand eine Portlanditbildung statt. Der Gehalt an Portlandit nahm dabei mit dem Anstieg des C/S-Verhältnisses zu. Bei Korngrößen $\leq 0,5$ μm unterblieb dagegen die Portlanditbildung.

Die Untersuchungen zur Synthese von CSH-Phasen mit Quarzsand [Korngröße $\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver unter dem Einfluß von 15 Gew.% Fe^{3+} , Al^{3+} und Cd^{2+} zeigten, daß eine Bildung von 11 Å Tobermorit nur unter Verwendung von Quarzpulver stattfand. Eine gleichzeitige Verringerung des Siliziumanteils um 15 % hatte keinen negativen Einfluß auf die Kristallisation von 11 Å Tobermorit. Der Zusatz von Fe^{3+} hatte eine ausgiebige Gelbildung als Syntheseprodukt zur Folge. Tobermoritkristalle lagen in nadeliger Morphologie vor und zeigten ein Ausfächern der Kristallenden. Der Zusatz von Al^{3+} zeigte die Kristallisation von nadeligen Tobermoritkristallen einer Größe > 10 µm. Unter dem Einfluß von Cd^{2+} konnte die Bildung feinsten Tobermorit-Stege zwischen den Quarzkörnern beobachtet werden.

Neben der Synthese von CSH-Phasen mit chemisch reinen Siliziumquellen erfolgten ebenfalls Synthesen mit alternativen Siliziumquellen (Blähton-Sand, Geblähter Perlit, Rohperlit, Bims). Diese Siliziumquellen wiesen aufgrund ihres porösen Gefüges und der zerklüfteten Oberfläche eine höhere Reaktivität als die chemisch reinen Siliziumquellen auf. Somit erfolgte hier im Vergleich zu den Synthesen von CSH-Phasen mit chemisch reinen Siliziumquellen bereits eine Bildung von 11 Å Tobermorit bei Verwendung von Siliziumquellen einer Korngröße von $\leq 0,50$ mm (Blähton-Sand, Geblähter Perlit).

Zur Simulation der industriellen Herstellung von Kalksand-Produkten erfolgte die Synthese von Kalksand-Preßlingen. Hinsichtlich der Bildung von 11 Å Tobermorit zeigten sich im Vergleich zu den Pulverproben neben vielen Parallelen auch einige Unterschiede. Somit konnte bei der Synthese mit Blähton-Sand eine deutliche Xonotlitbildung in großen Porenräumen festgestellt werden. Die Kalksand-Preßlinge zeigen neben der Bildung von Portlandit auch Calcit, wobei der Anteil mit der Korngröße der Siliziumquelle und mit dem Anstieg des C/S-Verhältnisses zunahm. Die Untersuchungsergebnisse belegen somit im einfachen Laborexperiment die Bildungsmöglichkeit qualitativ guter Bindemittelgefüge in Kalksand-Produkten unter Verwendung der alternativen Siliziumquellen.

Abschließende Untersuchungen zum Löslichkeitsverhalten und zur Reaktivität der Siliziumquellen zeigten, daß die chemisch reinen Siliziumquellen zwar im Vergleich zu den alternativen Quellen eine deutlich höhere Löslichkeit aufweisen, aber weniger reaktiv sind. Zur Untersuchung der Reaktivität wurde die Testreaktion mit NaCl und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet. Die Ergebnisse zeigten, daß die untersuchten Siliziumquellen ebenfalls zur Bildung von Zeolith-Phasen geeignet sind.

Abstract

Keywords: CSH-phases, 11 Å tobermorite, crystallization mechanisme, alternative raw materials

The present work is engaged in the crystallization behaviour of 11 Å tobermorite in dependence on the reactivity of different silica sources (quartz sand [grain-size $\leq 0,30$ mm], quartz powder [grain-size $\leq 0,08$ mm], quartz [Merck, grain-size $\leq 0,80$ mm], quartz sand [grain-size $\leq 0,40$ mm], microsilica [grain-size $\leq 0,50$ μm] and silicic acid [grain-size $\leq 0,10$ μm]), on which the influence of different C/S ratios (C/S= 0.53, 0.83, 1.0) concerning the educts was also investigated. Therefore mild hydrothermal syntheses (T= 200°C, t= 40.5 h) of limesand-powdersamples were carried out. In order to answer the question concerning the influence of the morphology of 11 Å tobermorite through the incorporation of foreign elements (Fe^{3+} , Al^{3+}) additional experiments with the additives Fe_2O_3 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ were performed. In the interest of application of 11 Å tobermorite as a reservoir mineral for heavy metals Cd^{2+} was also included using the additive $\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$.

The CSH-phases were characterized by X-ray powder diffraction, IR-spectroscopy and scanning electron microscopy.

The investigations result in important findings about the influence of the grain-size and the specific surface area of the silica source concerning the formation of 11 Å tobermorite. So it was found out that no crystallization of 11 Å tobermorite occurred when quartz sand [grain-size $\leq 0,30$ mm], quartz [Merck, grain-size $\leq 0,80$ mm] and quartz sand [grain-size $\leq 0,40$ mm] were used. In contrast, 11 Å tobermorite could be synthesized using the silica sources quartz powder [grain-size $\leq 0,08$ mm], microsilica [grain-size $\leq 0,50$ μm] and silicic acid [grain-size $\leq 0,10$ μm].

The results also show that an increase of the C/S ratio from 0.53 to 1.0 at given reaction conditions did not yield 11 Å tobermorite. This indicates a negative influence of increase of lime content inside the synthesis mixture for tobermorite crystallization. Here the formation of portlandite was found in dependence on the grain-size of silica source as well as the C/S-ratio. For grain-sizes of $\leq 0,30$ mm- $\leq 0,80$ mm a formation of portlandite occurred. The amount of portlandite increased with an increase of the C/S ratio of the reaction mixture. No formation of portlandite was observed when silicate with grain-size $\leq 0,50$ μm was used.

The investigations concerning synthesis of CSH-phases with quartz sand [grain-size $\leq 0,30$ mm] and quartz powder [grain-size $\leq 0,08$ mm] under influence of 15 wt % Fe^{3+} , Al^{3+} and Cd^{2+} showed that 11 Å tobermorite was only formed from quartz powder. A simultaneous

decrease of silica amount of 15 wt % had no negative influence concerning the crystallization of 11 Å tobermorite. The addition of Fe^{3+} resulted in the formation of a gel-like phase as synthesis product, with tobermorite crystals in needlelike morphology with fray out of crystal ends. The addition of Al^{3+} showed a crystallization of needlelike tobermorite crystals with a size of $> 10 \mu\text{m}$. Under the influence of Cd^{2+} the formation of very fine tobermorite “paths” between quartz-grains could be observed.

Beside the synthesis of CSH-phases with chemical pure silica sources, syntheses with alternative silicate materials (inflated clay sand, inflated perlite, raw perlite, bims) were also carried out. Because of their porous structure these silicates showed higher reactivity compared with the chemical pure silicate materials. Consequently, a formation of 11 Å tobermorite using inflated clay sand and inflated perlite as silica sources with a grain-size $\leq 0,50 \text{ mm}$ was found.

For simulation of industrial production process of limesand-products a synthesis of limesand-pellets was taken out. Concerning the formation of CSH-phases compared with used powder syntheses, some differences were found. Beside formation of xonotlite inside big pores of the limesand-pellets, the formation of portlandite and calcite was detected. The amount of the latter increased with the grain-size and with higher C/S ratio.

Finally investigations concerning solubility behaviour and reactivity of silica sources showed that the chemical pure silicates have a higher solubility, but are less reactive compared with the alternative silica sources. For investigation of the reactivity a test reaction with NaCl and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was used. The results present that the investigated silica sources are also suitable for formation of zeolite phases.

A) Inhaltsverzeichnis	Seite
1. Einleitung und theoretische Grundlagen	1
1.1. Stand der Forschung zur CSH-Phasenbildung	2
1.1.1. Voraussetzungen zur Bildung von CSH-Phasen	2
1.1.2. Reaktionsablauf der CSH-Phasenbildung	5
1.1.2.1. Löslichkeit von Quarz und retrograde Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$	5
1.1.2.2. Bisher beschriebene Phasen in hydrothermal behandelten Kalk-Quarz-Gemischen	6
1.1.3. Grundlagen zur Kristallchemie von 11 Å Tobermorit	9
1.1.4. Grundlagen zur Kristallchemie von 14 Å Tobermorit	10
1.2. Stand der Forschung zur Synthese von CSH-Phasen	12
1.2.1. Synthese reiner CSH-Phasen	12
1.2.1.1. Bisherige Ausgangsmaterialien zur Synthese reiner CSH-Phasen	12
1.2.1.2. Bisherige Reaktionsbedingungen zur Synthese reiner CSH-Phasen	13
1.2.2. Synthese von CSH-Phasen unter dem Einfluß von Fremdelementen	13
1.2.2.1. Einfluß von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ auf die Tobermoritstruktur	13
1.2.2.2. Einfluß von Al^{3+} auf die Tobermoritstruktur	14
1.3. Zusammenfassung	
2. Experimente zur Synthese von CSH-Phasen mit chemisch reinen Siliziumquellen	16
2.1. Edukte der Synthesen	16
2.1.1. Übersicht der Siliziumquellen	16
2.1.2. Calciumquelle	16
2.2. Reaktionsbedingungen	17
2.2.1. Berghof-Tölg-Autoklaven	17
2.2.2. C/S-Verhältnisse	18
2.3. Untersuchungsmethoden	19
2.3.1. Untersuchung der Siliziumquellen	19
2.3.1.1. Oberflächenbestimmung der Siliziumquellen	19
2.3.1.2. Korngrößenbestimmung der Siliziumquellen	19
2.3.2. Untersuchung der Syntheseprodukte	20

2.3.2.1.	Röntgenographische Untersuchung	20
2.3.2.2.	Infrarotspektroskopische Untersuchung	20
2.3.2.3.	Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (REM) und energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)	21
2.4.	Untersuchungsergebnisse der Synthesen mit chemisch reinen Siliziumquellen und deren Auswertung	22
2.4.1.	Untersuchungsergebnisse der Siliziumquellen	22
2.4.1.1.	Korngrößen und spezifische Oberflächen der Siliziumquellen	22
2.4.2.	Untersuchungsergebnisse der Syntheseprodukte	23
2.4.2.1.	Röntgenographische Untersuchung	23
2.4.2.1.1.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver	23
2.4.2.1.2.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck]	26
2.4.2.1.3.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,40$ mm]	27
2.4.2.1.4.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Microsilika	28
2.4.2.1.5.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Kieselsäure	29
2.4.2.2.	Infrarotspektroskopische Ergebnisse	30
2.4.2.2.1.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]	30
2.4.2.2.2.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzpulver	31
2.4.2.2.3.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck]	33
2.4.2.2.4.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,40$ mm]	34
2.4.2.2.5.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Microsilika	35
2.4.2.2.6.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Kieselsäure	36
2.4.2.3.	Elektronenmikroskopische Ergebnisse (REM / EDX)	38
2.4.2.3.1.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]	38
2.4.2.3.2.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzpulver	39
2.4.2.3.3.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck]	41
2.4.2.3.4.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,40$ mm]	42
2.4.3.	Diskussion der Untersuchungsergebnisse der Synthesen mit chemisch reinen Siliziumquellen	43
2.4.3.1.	Kristallisationsverhalten von 11 Å Tobermorit in Abhängigkeit der Korngröße und der BET-Oberfläche	43
2.4.3.2.	Kristallisationsverhalten von 11 Å Tobermorit in Abhängigkeit der C/S-Verhältnisse der Edukte	44

2.4.3.3.	Portlanditbildung in Abhängigkeit der Korngröße der Siliziumquellen	46
2.4.3.4.	Bewertung der Untersuchungsmethoden zur Identifikation von CSH-Phasen	47
2.5.	Folgerungen und Ausblick	49
3.	Experimente zur Synthese von CSH-Phasen mit chemisch reinen Siliziumquellen unter dem Einfluß von Fremdelementen	51
3.1.	Edukte der Synthesen	51
3.1.1.	Übersicht der Siliziumquellen	51
3.1.2.	Calciumquelle	51
3.1.3.	Übersicht der Zusätze für Fremdelemente	52
3.2.	Reaktionsbedingungen	52
3.2.1.	Berghof-Tölg-Autoklaven	52
3.2.2.	C/S-Verhältnisse	53
3.3.	Untersuchungsmethoden	53
3.4.	Untersuchungsergebnisse zum Einfluß von Fremdelementen auf die Synthese von 11 Å Tobermorit und deren Auswertung	54
3.4.1.	Röntgenographische Ergebnisse	54
3.4.1.1.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver + 15 % Fe_2O_3	54
3.4.1.2.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver + 15 % Fe_2O_3 / - 15 % SiO_2	55
3.4.1.3.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver + 15 % $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}]$	56
3.4.1.4.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver + 15 % $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}]$ / - 15 % SiO_2	57
3.4.1.5.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver + 15 % $\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	58
3.4.1.6.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver + 15 % $\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ / - 15 % SiO_2	59
3.4.2.	Infrarotspektroskopische Ergebnisse	60
3.4.2.1.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit 15 % Fe_2O_3 -Zusatz	60

3.4.2.2.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit 15 % $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}]$ -Zusatz	62
3.4.2.3.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit 15 % $\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ -Zusatz	63
3.4.3.	Elektronenmikroskopische Ergebnisse (REM / EDX)	65
3.4.3.1.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit 15 % Fe_2O_3 -Zusatz	65
3.4.3.2.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit 15 % $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}]$ -Zusatz	67
3.4.3.3.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit 15 % $\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ -Zusatz	69
3.5.	Diskussion der Ergebnisse zur Synthese von CSH-Phasen mit chemisch reinen Siliziumquellen unter dem Einfluß von Fremdelementen	71
3.5.1.	Ergebnisse zur Synthese von CSH-Phasen unter dem Einfluß von Fe_2O_3	71
3.5.2.	Ergebnisse zur Synthese von CSH-Phasen unter dem Einfluß von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$	72
3.5.3.	Ergebnisse zur Synthese von CSH-Phasen unter dem Einfluß von $\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$	73
3.6.	Folgerungen und Ausblick	74
4.	Alternative Siliziumquellen zur Synthese von 11 Å Tobermorit	75
4.1.	Edukte	75
4.1.1.	Übersicht der Siliziumquellen	75
4.1.2.	Calciumquelle	76
4.2.	Reaktionsbedingungen	76
4.3.	Untersuchungsmethoden	76
4.4.	Untersuchungsergebnisse und deren Auswertung	77
4.4.1.	Untersuchungsergebnisse der Siliziumquellen	77
4.4.1.1.	Korngrößen und spezifische Oberflächen der Siliziumquellen	77
4.4.1.2.	Mineralogische und chemische Zusammensetzung der Siliziumquellen	78
4.4.2.	Untersuchungsergebnisse der Syntheseprodukte	80

4.4.2.1.	Röntgenographische Ergebnisse	80
4.4.2.2.	Infrarotspektroskopische Ergebnisse	82
4.4.2.2.1.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Geblähtem Perlit und Blähton-Sand bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83	82
4.4.2.2.2.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Bims und Rohperlit bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83	84
4.4.2.3.	Elektronenmikroskopische Untersuchung (REM / EDX)	85
4.4.2.3.1.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Blähton-Sand	85
4.4.2.3.2.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Geblähtem Perlit	86
4.4.2.3.3.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Rohperlit	87
4.4.2.3.4.	Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Bims	88
4.5.	Diskussion der Untersuchungsergebnisse	89
4.6.	Folgerungen und Ausblick	91
 5. Gefüge- und Phasenuntersuchungen zur Kristallisation von 11 Å Tobermorit in synthetisierten Kalksand-Preßlingen		92
5.1.	Edukte zur Präparation der Preßlinge	92
5.1.1.	Übersicht der Siliziumquellen	92
5.1.2.	Calciumquelle	93
5.1.3.	Präparation der Kalksand-Preßlinge	93
5.1.4.	Reaktionsbedingungen der Dampfhärtung	93
5.1.4.1.	Berghof-Tölg-Autoklaven mit Teflon-Spezialeinsatz	93
5.2.	Untersuchungsmethoden	94
5.2.1.	Elektronenmikroskopische Untersuchung (ESEM / EDX)	94
5.2.2.	Röntgenographische Untersuchung	96
5.2.3.	Hg-Porosimetrie	96
5.3.	Untersuchungsergebnisse und deren Auswertung	98
5.3.1.	Elektronenmikroskopische Ergebnisse (ESEM / EDX mit GSE Detektor)	98
5.3.1.1.	Ergebnisse der Siliziumquellen	98
5.3.1.1.1.	Ergebnisse der Siliziumquelle Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]	98
5.3.1.1.2.	Ergebnisse der Siliziumquelle Quarzpulver	99
5.3.1.1.3.	Ergebnisse der Siliziumquelle Blähton-Sand	99

5.3.1.1.4. Ergebnisse der Siliziumquelle Geblähter Perlit	100
5.3.1.1.5. Ergebnisse der Siliziumquelle Rohperlit	101
5.3.1.1.6. Ergebnisse der Siliziumquelle Bims	101
5.3.1.2. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge (C/S= 0.53 / 0.83) nach der Dampfhärtung	102
5.3.1.2.1. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]	102
5.3.1.2.2. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Quarzpulver	105
5.3.1.2.3. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Blähton-Sand	107
5.3.1.2.4. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Geblähtem Perlit	109
5.3.1.2.5. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Rohperlit	111
5.3.1.2.6. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Bims	112
5.3.1.3. ESEM-Untersuchung ausgewählter Kalksand-Preßlinge (C/S= 0.53) mit BSE Detektor	114
5.3.1.3.1. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Quarzpulver und Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]	114
5.3.1.3.2. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Blähton-Sand und Geblähtem Perlit	115
5.3.1.3.3. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Rohperlit und Bims	116
5.3.2. Röntgenographische Ergebnisse	117
5.3.2.1. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]	117
5.3.2.2. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Quarzpulver	118
5.3.2.3. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Blähton-Sand	120
5.3.2.4. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Geblähtem Perlit	121
5.3.2.5. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Rohperlit	123
5.3.2.6. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Bims	124
5.3.3. Ergebnisse der Hg-Porosimetrie an ausgewählten Kalksand-Preßlingen (C/S= 0.53)	126
5.3.3.1. Ergebnisse zu Porenfläche [m^2/g], durchschnittlichem Porendurchmesser [μm] und Porosität [%]	126
5.4. Diskussion der Ergebnisse zu Gefüge- und Phasenunter- suchungen an synthetisierten Kalksand-Preßlingen	127
5.5. Folgerungen und Ausblick	131

6. Weiterführende Untersuchungen zum Löslichkeitsverhalten und zur Reaktivität der Siliziumquellen	132
6.1. Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens der Siliziumquellen mit NaOH (1. Reaktionsreihe)	132
6.2. Untersuchung der Reaktivität (2. Reaktionsreihe)	133
6.3. Untersuchungsmethode	133
6.4. Untersuchungsergebnisse und deren Auswertung	134
6.4.1. Löslichkeitsverhalten der Siliziumquellen nach der 1. Reaktionsreihe	134
6.4.2. Röntgenographische Ergebnisse der 1. Reaktionsreihe	135
6.4.2.1. Ergebnisse der Siliziumquelle Blähton-Sand	135
6.4.2.2. Ergebnisse der Siliziumquelle Geblähter Perlit	136
6.4.2.3. Ergebnisse der Siliziumquelle Rohperlit	137
6.4.2.4. Ergebnisse der Siliziumquelle Bims	138
6.4.3. Röntgenographische Ergebnisse der 2. Reaktionsreihe	139
6.4.3.1. Ergebnisse der Siliziumquellen Quarzpulver und Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]	139
6.4.3.2. Ergebnisse der Siliziumquellen Blähton-Sand und Geblähter Perlit	140
6.4.3.3. Ergebnisse der Siliziumquellen Rohperlit und Bims	142
6.5. Diskussion der Ergebnisse zum Löslichkeitsverhalten und zur Reaktivität von unterschiedlichen Siliziumquellen	144
7. Anhang	145
7.1. Literaturverzeichnis	145
7.2. Ergänzende EDX-Ergebnisse zur ESEM-Untersuchung der Kalksand-Preßlinge (siehe Kapitel 5.3.1.2.)	156
7.2.1. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit C/S : 0.53	156
7.2.1.1. Quarzpulver	156
7.2.1.2. Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]	157
7.2.1.3. Blähton-Sand	158
7.2.2. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit C/S : 0.83	159
7.2.2.1. Quarzpulver	159
7.2.2.2. Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]	160

7.2.2.3.	Blähton-Sand	161
7.3.	Verzeichnis über verwendete Computerprogramme	162

B) Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Existenzbereiche der CSH-Phasen von Kalksand-Produkten bei der hydrothermalen Erhärtung in Abhängigkeit vom C/S-Verhältnis (mol %) und der Temperatur (°C), Taylor (1964)	2
Abbildung 2:	Aufbau der Quarz/Kalk-Reaktionsschicht bei einer Hydrothermalbehandlung über, bzw. unter 180°C (Henning und Gerstner, 1972)	4
Abbildung 3:	Löslichkeit von SiO ₂ und Ca(OH) ₂ in Wasser bei verschiedenen Temperaturen (Gundlach, 1973)	5
Abbildung 4:	Reaktionsschema der CSH-Phasenbildung bei der industriellen Autoklavbehandlung von Kalksandstein-Produkten ab 160°C (Mörtel, 1978)	8
Abbildung 5:	Kristallstruktur von 11 Å Tobermorit nach Hamid (1981)	9
Abbildung 6:	Temperaturabhängige Veränderung des Gitterzwischenraumes von 14 Å Tobermorit zu 9 Å Tobermorit (El-Hemaly et al., 1977)	10
Abbildung 7:	Kristallstruktur von 14 Å Tobermorit (Quelle: Beyrau, 1988)	11
Abbildung 8:	Schematische Darstellung eines Berghof-Tölg-Stahlautoklaven (Quelle: Firma Berghof GmbH)	17
Abbildung 9:	IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand [≤ 0,30 mm]	30
Abbildung 10:	IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzpulver	31
Abbildung 11:	IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck]	33
Abbildung 12:	IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand [≤ 0,04 mm]	34
Abbildung 13:	IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Microsilika	35
Abbildung 14:	IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Kieselsäure	36
Abbildung 15:	REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzsand [≤ 0,30 mm], (C/S = 0.53), Vergrößerung: 2000-fach	38

Abbildung 16:	EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] (C/S = 0.53)	38
Abbildung 17:	REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], (C/S = 0.83), Vergrößerung: 800-fach	38
Abbildung 18:	EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] (C/S = 0.83)	38
Abbildung 19:	REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzpulver, (C/S = 0.53), Vergrößerung: 400-fach	39
Abbildung 20:	EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzpulver (C/S = 0.53)	39
Abbildung 21:	REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzpulver (C/S = 0.83), Vergrößerung: 1500-fach	40
Abbildung 22:	EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzpulver (C/S = 0.83)	40
Abbildung 23:	REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck] (C/S = 0.83), Vergrößerung: 800-fach	41
Abbildung 24:	EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck] (C/S = 0.83)	41
Abbildung 25:	REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,40$ mm], (C/S= 0.83), Vergrößerung: 800-fach	42
Abbildung 26:	EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,40$ mm] (C/S= 0.83)	42
Abbildung 27:	IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] / Quarzpulver und 15 % Fe ₂ O ₃ -Zusatz	60
Abbildung 28:	IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] / Quarzpulver und 15 % Al ₂ (SO ₄) ₃ x H ₂ O-Zusatz	62

Abbildung 29:	IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] / Quarzpulver und 15 % $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ -Zusatz	63
Abbildung 30:	REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzpulver und einem Zusatz von 15 % Fe_2O_3 , Vergrößerung: 3000-fach	65
Abbildung 31:	EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzpulver und einem Zusatz von 15 % Fe_2O_3	65
Abbildung 32:	REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], 15 % Fe_2O_3 -Zusatz und 15 % Si-Verringerung, Vergrößerung: 1000-fach	66
Abbildung 33:	EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], 15% Fe_2O_3 -Zusatz und 15 % Si-Verringerung	66
Abbildung 34:	REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzpulver, 15% $Al_2(SO_4)_3 \times H_2O$ -Zusatz, Vergrößerung: 600-fach	67
Abbildung 35:	EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzpulver und 15% $Al_2(SO_4)_3 \times H_2O$ -Zusatz	67
Abbildung 36:	REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], 15% $Al_2(SO_4)_3 \times H_2O$ -Zusatz und 15 % Si-Verringerung, Vergrößerung: 1000-fach	68
Abbildung 37:	EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], 15% $Al_2(SO_4)_3 \times H_2O$ -Zusatz und 15 % Si-Verringerung	68
Abbildung 38:	REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzpulver und 15% $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ -Zusatz, Vergrößerung: 500-fach	68
Abbildung 39:	EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzpulver und 15% $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ -Zusatz	68
Abbildung 40:	REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], 15 % $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ -Zusatz und 15 % Si-Verringerung, Vergrößerung: 800-fach	70
Abbildung 41:	EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], 15 % $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ -Zusatz und 15 % Si-Verringerung	70

Abbildung 42:	IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Blähton-Sand und geblähtem Perlit (C/S = 0.53 / 0.83)	82
Abbildung 43:	IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Bims und Rohperlit (C/S = 0.53 / 0.83)	84
Abbildung 44:	REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Blähton-Sand (C/S = 0.53), Vergrößerung: 600-fach	85
Abbildung 45:	EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Blähton-Sand (C/S = 0.53)	85
Abbildung 46:	REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Geblähtem Perlit (C/S = 0.53), Vergrößerung: 600-fach	86
Abbildung 47:	EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Geblähtem Perlit (C/S = 0.53)	86
Abbildung 48:	REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Rohperlit (C/S = 0.53), Vergrößerung: 1000-fach	87
Abbildung 49:	EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Rohperlit (C/S = 0.53)	87
Abbildung 50:	REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Bims (C/S = 0.53), Vergrößerung: 800-fach	88
Abbildung 51:	EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Bims (C/S = 0.53)	88
Abbildung 52:	ESEM-Abbildung des Quarzsandes [$\leq 0,30$ mm]	98
Abbildung 53:	EDX-Spektrum des Quarzsandes [$\leq 0,30$ mm]	98
Abbildung 54:	ESEM-Abbildung des Quarzpulvers	99
Abbildung 55:	EDX-Spektrum des Quarzpulvers	99
Abbildung 56:	ESEM-Abbildung des Blähton-Sandes	99
Abbildung 57:	EDX-Spektrum des Blähton-Sandes	99
Abbildung 58:	ESEM-Abbildung des Geblähten Perlits	100
Abbildung 59:	EDX-Spektrum des Geblähten Perlits	100
Abbildung 60:	ESEM-Abbildung des Rohperlits	101
Abbildung 61:	EDX-Spektrum des Rohperlits	101
Abbildung 62:	ESEM-Abbildung des Bims	101
Abbildung 63:	EDX-Spektrum des Bims	101
Abbildung 64:	ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], (C/S = 0.53)	102

Abbildung 65:	EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], C/S = 0.53)	102
Abbildung 66:	ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] (C/S = 0.53)	103
Abbildung 67:	EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] (C/S = 0.53)	103
Abbildung 68:	ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] (C/S = 0.83)	104
Abbildung 69:	EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] (C/S = 0.83)	104
Abbildung 70:	ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver (C/S = 0.53)	105
Abbildung 71:	EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver (C/S = 0.53)	105
Abbildung 72:	ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver (C/S = 0.53)	105
Abbildung 73:	EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver (C/S = 0.53)	105
Abbildung 74:	ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver (C/S = 0.83)	106
Abbildung 75:	EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver (C/S = 0.83)	106
Abbildung 76:	ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (C/S = 0.53)	107
Abbildung 77:	EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (C/S = 0.53)	107
Abbildung 78:	ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (C/S = 0.53)	107
Abbildung 79:	EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (C/S = 0.53)	107
Abbildung 80:	ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (C/S = 0.83)	108
Abbildung 81:	EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (C/S = 0.83)	108

Abbildung 82:	ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Geblähtem Perlit (C/S = 0.53)	109
Abbildung 83:	EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Geblähtem Perlit (C/S = 0.53)	109
Abbildung 84:	REM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Geblähtem Perlit (C/S = 0.83), Vergrößerung: 3000-fach	110
Abbildung 85:	EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Geblähtem Perlit (C/S = 0.83)	110
Abbildung 86:	ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Rohperlit (C/S = 0.53)	111
Abbildung 87:	EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Rohperlit (C/S = 0.53)	111
Abbildung 88:	ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Rohperlit (C/S = 0.83)	111
Abbildung 89:	EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Rohperlit (C/S = 0.83)	111
Abbildung 90:	ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Bims (C/S = 0.53)	112
Abbildung 91:	EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Bims (C/S = 0.53)	112
Abbildung 92:	REM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Bims (C/S = 0.83), Vergrößerung: 1500-fach	113
Abbildung 93:	EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Bims (C/S = 0.83)	113
Abbildung 94:	BSE-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver (C/S = 0.53)	114
Abbildung 95:	BSE-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], (C/S = 0,53)	114
Abbildung 96:	BSE-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (C/S = 0.53)	115
Abbildung 97:	BSE-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Geblähtem Perlit (C/S = 0.53)	115
Abbildung 98:	BSE-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Rohperlit (C/S = 0.53)	116

Abbildung 99:	BSE-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Bims ($C/S = 0.53$)	116
Abbildung 100:	Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], ($C/S = 0.53$)	117
Abbildung 101:	Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], ($C/S = 0.83$)	117
Abbildung 102:	Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver ($C/S = 0.53$)	118
Abbildung 103:	Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver ($C/S = 0.83$)	119
Abbildung 104:	Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand ($C/S = 0.53$)	120
Abbildung 105:	Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand ($C/S = 0.83$)	120
Abbildung 106:	Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Geblähtem Perlit ($C/S = 0.53$)	121
Abbildung 107:	Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Geblähtem Perlit ($C/S = 0.83$)	122
Abbildung 108:	Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Rohperlit ($C/S = 0.53$)	123
Abbildung 109:	Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Rohperlit ($C/S = 0.83$)	123
Abbildung 110:	Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Bims ($C/S = 0.53$)	124
Abbildung 111:	Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Bims ($C/S = 0.83$)	125
Abbildung 112:	Röntgenpulverdiffraktogramm der Siliziumquelle Blähton-Sand nach der Behandlung mit 8 molarer NaOH	135
Abbildung 113:	Röntgenpulverdiffraktogramm der Siliziumquelle Geblähter Perlit nach der Behandlung mit 8 mol NaOH	136
Abbildung 114:	Röntgenpulverdiffraktogramm der Siliziumquelle Rohperlit nach der Behandlung mit 8 mol NaOH	137
Abbildung 115:	Röntgenpulverdiffraktogramm der Siliziumquelle Bims nach der Behandlung mit 8 mol NaOH	138

Abbildung 116: Röntgenpulverdiffraktogramm der 2. Reaktionsreihe mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]	139
Abbildung 117: Röntgenpulverdiffraktogramm der 2. Reaktionsreihe mit Quarzpulver	139
Abbildung 118: Röntgenpulverdiffraktogramm der 2. Reaktionsreihe mit Blähton-Sand	140
Abbildung 119: Röntgenpulverdiffraktogramm der 2. Reaktionsreihe mit Geblähtem Perlit	141
Abbildung 120: Röntgenpulverdiffraktogramm der 2. Reaktionsreihe mit Rohperlit	142
Abbildung 121: Röntgenpulverdiffraktogramm der 2. Reaktionsreihe mit Bims	143

C) Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Die wichtigsten Phasen im System CaO-SiO ₂ -H ₂ O (Mörtel, 1980)	3
Tabelle 2: Übersicht der verwendeten Siliziumquellen der Synthesen 1-6 und deren Herkunft	16
Tabelle 3: Molgewichte [g/mol] der Ausgangssubstanzen	18
Tabelle 4: Stoffmengenansätze [g] für die C/S-Verhältnisse 0.53, 0.83, 1.0	18
Tabelle 5: Übersicht über die Korngrößen und Oberflächen der verwendeten Siliziumquellen	22
Tabelle 6: d-Werte [Å] der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver (C/S: 0.53)	23
Tabelle 7: d-Werte [Å] der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver (C/S: 0.83)	24
Tabelle 8: d-Werte [Å] der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver (C/S: 1.0)	25
Tabelle 9: d-Werte [Å] der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck] (C/S: 0.53, 0.83, 1.0)	26
Tabelle 10: d-Werte [Å] der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,40$ mm] (C/S: 0.53, 0.83, 1.0)	27

Tabelle 11: d-Werte [Å] der Syntheseprodukte mit Microsilika (C/S: 0.2, 0.53, 0.83,1.0)	28
Tabelle 12: d-Werte [Å] der Syntheseprodukte mit Kieselsäure (C/S: 0.53, 0.83,1.0)	29
Tabelle 13: Übersicht über die verwendeten Siliziumquellen der Synthesen unter Zusatz von Fremdelementen und deren Herkunft	51
Tabelle 14: Übersicht der zur Synthese verwendeten Zusätze für Fremdelemente und deren Herkunft	52
Tabelle 15: Stoffmengenansätze [g] zur Tobermoritsynthese mit Fremdelementzusatz (C/S = 0.53)	53
Tabelle 16: d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [\leq 0,30 mm] und Quarzpulver + 15% Fe ₂ O ₃ (C/S = 0.53)	54
Tabelle 17: d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [\leq 0,30 mm] und Quarzpulver + 15% Fe ₂ O ₃ und – 15% SiO ₂ (C/S = 0.53)	55
Tabelle 18: d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [\leq 0,30 mm] und Quarzpulver + 15% [Al ₂ (SO ₄) ₃ x H ₂ O] (C/S = 0.53)	56
Tabelle 19: d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [\leq 0,30 mm] und Quarzpulver + 15% [Al ₂ (SO ₄) ₃ x H ₂ O] und – 15% SiO ₂ (C/S = 0.53)	57
Tabelle 20: d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [\leq 0,30 mm] und Quarzpulver + 15% C ₄ H ₆ CdO ₄ x 2 H ₂ O (C/S = 0.53)	58
Tabelle 21: d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [\leq 0,30 mm] und Quarzpulver + 15% C ₄ H ₆ CdO ₄ x 2 H ₂ O und – 15% SiO ₂ (C/S = 0.53)	59
Tabelle 22: Übersicht der zur Synthese verwendeten alternativen Siliziumquellen	75
Tabelle 23: Übersicht über die Korngrößen und Oberflächen der verwendeten Siliziumquellen	77
Tabelle 24: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Blähton-Sandes gemäß Herstellerangabe (Eden und Buhl, 2002)	78
Tabelle 25: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Bims Materials gemäß Herstellerangabe (Eden und Buhl, 2002)	79
Tabelle 26: d-Werte der Syntheseprodukte mit alternativen Siliziumquellen (C/S = 0.53)	80

Tabelle 27:	d-Werte der Syntheseprodukte mit alternativen Siliziumquellen (C/S = 0.83)	80
Tabelle 28:	Übersicht der zur Präparation der Preßlinge verwendeten Siliziumquellen und deren Herkunft	92
Tabelle 29:	Angaben zu Porenfläche [m^2/g], \varnothing Porendurchmesser [μm] und Porosität [%] ausgewählter Kalksand-Preßlinge (C/S = 0.53)	126
Tabelle 30:	Löslichkeit der Siliziumquellen nach der Behandlung mit 8 molarer NaOH und dest. H_2O	134
Tabelle 31:	EDX-Analyse: Quarzpulverkorn „nicht gelöst“	156
Tabelle 32:	EDX-Analyse: Quarzpulverkorn: „angelöst“	156
Tabelle 33:	EDX-Analyse: Quarzpulverkorn: „angelöst“	156
Tabelle 34:	EDX-Analyse: Quarzpulverkorn: „CSH-Schicht“	156
Tabelle 35:	EDX-Analyse: Quarzsandkorn: „nicht gelöst“	157
Tabelle 36:	EDX-Analyse: Quarzsandkorn: „angelöst, CSH-Schicht“	157
Tabelle 37:	EDX-Analyse: Quarzsandkorn: „angelöst, CSH-Schicht“	157
Tabelle 38:	EDX-Analyse: Quarzsandkorn: „CSH-Schicht“	157
Tabelle 39:	EDX-Analyse: Blähton-Korn ohne Reaktionsschicht	158
Tabelle 40:	EDX-Analyse: Blähton-Korn mit teils gelöstem Bereich	158
Tabelle 41:	EDX-Analyse: Blähton-Korn mit Bereich von CSH-Phasen	158
Tabelle 42:	EDX-Analyse: Quarzpulver-Kornmitte „ungelöster Bereich“	159
Tabelle 43:	EDX-Analyse: Quarzpulver-Kornmitte „ungelöster Bereich“	159
Tabelle 44:	EDX-Analyse: Quarzpulver-Kornrand „CSH-Schicht in Richtung Quarz“	159
Tabelle 45:	EDX-Analyse: Quarzpulver-Kornrand „CSH-Schicht in Richtung $\text{Ca}(\text{OH})_2$ “	159
Tabelle 46:	EDX-Analyse: Quarzsand-Kornmitte „ungelöster Bereich“	160
Tabelle 47:	EDX-Analyse: Quarzsand-Kornmitte „angelöster Bereich“	160
Tabelle 48:	EDX-Analyse: Quarzsand-Kornrand „Reaktionsschicht“	160
Tabelle 49:	EDX-Analyse: Quarzsand-Kornrand „CSH-Schicht“	160
Tabelle 50:	EDX-Analyse: Quarzsand-Kornmitte „Ca-Anreicherung“	160
Tabelle 51:	EDX-Analyse: Blähton-Korn „kaum angelöst“, Kornmitte	161
Tabelle 52:	EDX-Analyse: Blähton-Korn „angelöst“, Kornrand	161
Tabelle 53:	EDX-Analyse: Blähton-Korn „CSH-Schicht“	161

D) Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Tab.	Tabelle
d. h.	das heißt
z. T.	zum Teil
bzw.	beziehungsweise
z. B.	zum Beispiel
s. o.	siehe oben
best.	bestimmt
rel.	relativ
Nr.	Nummer
Å	Ångström ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
KG	Korngröße
h	Stunde
C	CaO
S	SiO ₂
H	H ₂ O
Qz	Quarz
Tob.	Tobermorit
Xo.	Xonotlit
a-C ₂ SH	α-C ₂ SH
Portl.	Portlandit
Arago.	Aragonit
Ca	Calcit
Can	Cancrinit
Sod	Sodalith
Ve	Vermiculit
Bio	Biotit
IR	Infrarot
MAS NMR	Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance
Gebl. Perl.	Geblähter Perlit
dest.	destilliert
mündl.	mündlich

1. Einleitung und theoretische Grundlagen

In handelsüblichen Kalksand-Produkten reagiert eine Mischung von Quarz, Kalkhydrat und Wasser unter hydrothermalen Bedingungen teilweise zu Calcium-Silikat-Hydrat-Phasen (CSH-Phasen). Die Festigkeit von Kalksand-Produkten basiert auf der Bildung der CSH-Phasen, die als Bindemittel die Quarzkörner miteinander verkitten. Die Hydrothermalbehandlung von Kalksand-Produkten findet in der Praxis bei Dampftemperaturen zwischen 150 und 220°C, einem Dampfdruck von 8-16 bar und Härtungsdauern von 3-10 Stunden statt (Mörtel, 1980). Industriell gefertigte Kalksandsteine entstehen durch Verpressen und anschließende Behandlung eines wasserarmen Gemisches (ca. 8 Gew. %) von vorwiegend quarzhaltigem Sand (ca. 90 Gew. %) und Kalkhydrat (ca. 10 Gew. %) im Autoklaven. Die Art und Ausbildung der CSH-Phasen im Zusammenspiel mit dem Quarz bestimmen die Produkteigenschaften. In den industriellen Kalksandsteinen stehen ca. 90 % Quarz einem Anteil von nur 10 % CSH-Phasen gegenüber (Mörtel, 1980). Bei den erwähnten Reaktionsbedingungen und einem Sattedampfdruck des Wassers entsteht als hauptsächliche CSH-Phase der 11 Å Tobermorit.

Inhalt der vorliegenden Arbeit sind Untersuchungen der Möglichkeiten einer Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens von 11 Å Tobermorit durch Variation der Kieselsäurequelle, der Diffusionswege zum Calciumspender durch gezielte Einstellung von Konzentrationsgradienten, über Korngrößenverteilungen und Preßdrücke der Eduktmischungen. Weitere Untersuchungen befassen sich mit den Möglichkeiten einer Beeinflussung der morphologischen Ausbildung des 11 Å Tobermorits durch den Einbau von Fremdelementen, wie Al^{3+} und Fe^{3+} . Im Sinne einer Anwendungsmöglichkeit von 11 Å Tobermorit als Speichermineral für Schwermetalle wurde auch das Fremdelement Cd^{2+} in die Untersuchungen einbezogen.

Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist ein tieferes Verständnis der grundlegenden Reaktionsmechanismen bei hydrothermalen Synthesen von Phasen der Zusammensetzung $\text{Ca}_{4+x}[\text{Si}_6\text{O}_{18-2x}(\text{OH})_{2x}] \cdot x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0.5 < x < 1.5$), sowie eine Ableitung von Parametern und Eduktzusammensetzungen zur Überführung in die Praxis der Herstellung von Kalksand-Produkten.

1.1. Stand der Forschung zur CSH-Phasenbildung

1.1.1. Voraussetzungen zur Bildung von CSH-Phasen

Ausgangsstoffe der Reaktion sind Quarzsand [SiO_2], Branntkalk [CaO] und Wasser [H_2O]. Das CaO wird bei Wasserzugabe in Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ überführt. Aufgrund der basischen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Lösung erfolgt ein partielles Auflösen der Quarzoberfläche, wobei SiO_2 in Form von H_3SiO_4^- oder $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ -Ionen bevorzugt an Fehlstellen der Quarzoberfläche freigesetzt wird. Diese Ionen reagieren mit den in der Hydrothermallösung vorhandenen Ca^{2+} -Ionen unter Bildung von α - C_2SH mit einem CaO/SiO_2 -Molverhältnis von 2.0 (C/S -Verhältnis = 2.0), welches im späteren Verlauf der Härtung zugunsten von 11 Å Tobermorit wieder abgebaut wird. Der 11 Å Tobermorit ist nach Mörtel (1980) nur im Temperaturbereich von ca. 80-170°C und nach Taylor (1964) bei einer Temperatur zwischen 100 und 150°C eine thermodynamisch stabile Phase. In der Abbildung 1 sind die Existenzbereiche der unterschiedlichen CSH-Phasen unter hydrothermalen Bedingungen in Abhängigkeit vom C/S -Verhältnis (mol %) und der Temperatur (°C) nach Taylor (1964) dargestellt.

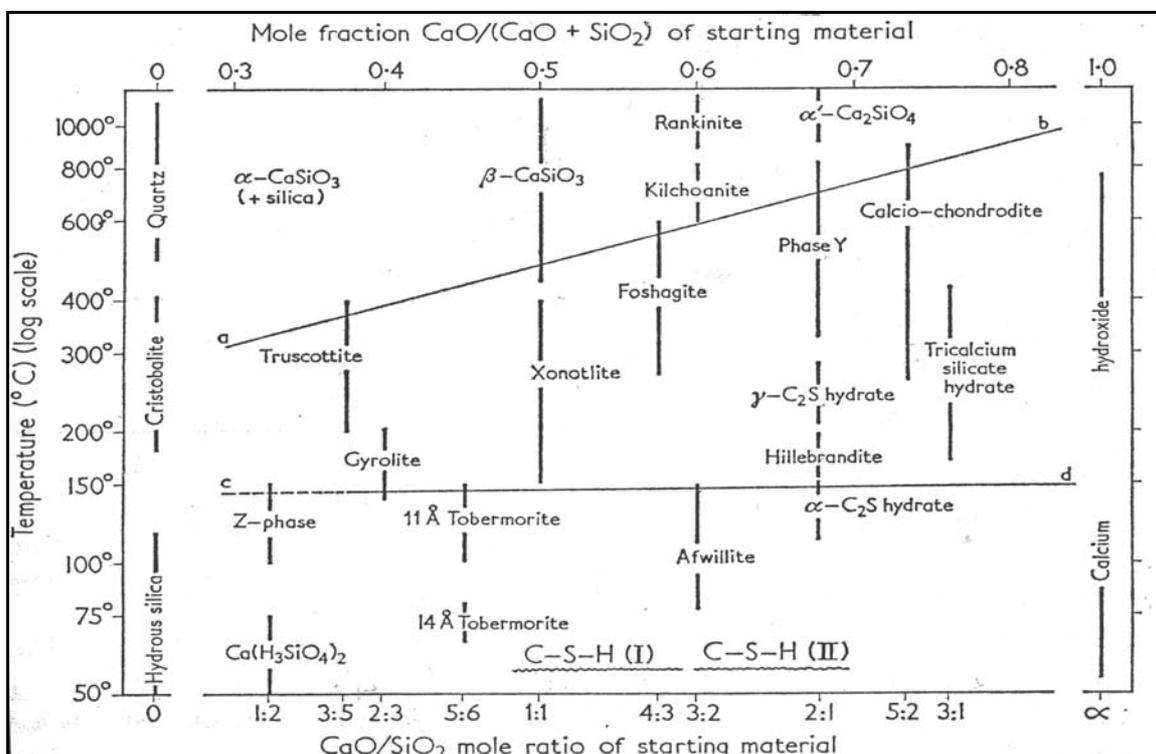


Abb. 1: Existenzbereiche der CSH-Phasen von Kalksand-Produkten bei der hydrothermalen Erhärtung in Abhängigkeit vom C/S -Verhältnis (mol %) und der Temperatur (°C), Taylor (1964)

Unterhalb von 80°C ist der 14 Å Tobermorit, oberhalb von 170°C der Xonotlit die stabile Phase (Mörtel, 1980). 11 Å Tobermorit entsteht auch noch weit oberhalb 170°C als thermodynamisch metastabile Vorgängerphase von Xonotlit und Gyrolit (Eden und Buhl, 2002). Es konnte ebenfalls festgestellt werden, daß 11 Å Tobermorit bis zu 285°C stabil blieb und sich bei höheren Temperaturen in Xonotlit, Reyerit und Wasser zersetzt (Roy und Jonson, 1965).

In der folgenden Tabelle 1 sind die wichtigsten CSH-Phasen, die sich in Kalksand-Produkten allgemein bilden können in Abhängigkeit vom C/S-Verhältnis aufgeführt (Mörtel, 1980).

Tab. 1: Die wichtigsten Phasen im System CaO-SiO₂-H₂O (Mörtel, 1980)

Name	C/S-Verhältnis	Brutto-Formel
Truscottit	0.6	C ₆ S ₁₀ H ₃
Gyrolit	0.66	C ₂ S ₃ H ₂
9 Å Tobermorit	0.83	C ₅ S ₆ H ₀₋₂
11 Å Tobermorit	0.83	C ₅ S ₆ H ₅
12,5 Å Tobermorit	0.83	C ₅ S ₆ H ₅
14 Å Tobermorit	0.83	C ₅ S ₆ H ₉
Xonotlit	1.0	C ₆ S ₆ H ₆
Scawtit	1.16	C ₇ S ₆ H ₃ C
Foshagit	1.3	C ₄ S ₃ H
Afwillit	1.5	C ₃ S ₂ H ₃
Di-CSH	2.0	α-C ₂ SH
Hillebrandit	2.0	β-C ₂ SH
C-S-H (I)	0.8 – 1.5	C ₄ S ₃₋₅ H _{0,5-2,5}
C-S-H (II)	1.5 – 2.0	C ₃₋₄ S ₂ H ₁₋₄

Der kontinuierlich verlaufende Lösungsprozeß der Quarzoberfläche führt während der Hydrothermalreaktion aufgrund der entstandenen Konzentrationsgradienten zum diffusionsabhängigen, schichtenförmigen Aufbau der Bindemittelphasen um die Quarzkörner. Beim Entspannungsprozeß während der Abkühlung der Hydrothermallösung im Autoklaven kommt es zu einer Ausbildung eines Porenraumes um eingeschlossene Quarzkörner. Die CSH-Phasen wachsen auf den Quarzkörnern auf und entwickeln sich in den verfügbaren Raum hinein. Es entsteht ein fast leerer Hohlraum direkt um die Quarzkörner, der eine nicht zu vernachlässigende Bedeutung für die Festigkeitseigenschaften der Kalksand-

Produkte besitzt, denn in diesem schmalen Hohlraum liegen einige dünne Stege vor, die die Verbindung zum Korn darstellen. Die Quarzkörner geben dadurch einen Teil ihrer Stützeigenschaften an den dreidimensional vernetzten Bindemittelaufbau ab. Während der Reaktion scheint die Kieselsäure durch die gebildeten CSH-Phasen in Richtung des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zu diffundieren (Mörtel, 1980). Die Entwicklung, Art und Menge des schichtenförmigen Aufbaus der Bindemittelphasen hängt von den Herstellungsbedingungen ab (Temperatur, Haltezeit, Kornaufbau, Verhältnis Quarz zu Kalk [C/S-Verhältnis], Rohdichte der Grünlinge). Eine hohe Festigkeit der Kalksandsteine ergibt sich aus einem Kartenhausgefüge kristalliner tobermoritischer Phasen. Ein Indiz für den Fortschritt der Härtung, bzw. die Festigkeit der Kalksandsteine, ist die Bildung von Xonotlit (Mörtel, 1980).

Aufgrund phasenanalytischer Ergebnisse nehmen Henning und Gerstner (1972) für die Quarz/Kalk-Reaktionsschicht, die sich nach genügend langer Hydrothermalbehandlung im Autoklaven ausbildet, folgenden Aufbau an:

<u>Behandlung unterhalb 180°C:</u> Quarz Tobermorit Xonotlit $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ Kalk
<u>Behandlung oberhalb 180°C:</u> Quarz Tobermorit Xonotlit $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ $\gamma\text{-C}_2\text{SH}$ Kalk

Abb. 2 : Aufbau der Quarz/Kalk-Reaktionsschicht bei einer Hydrothermalbehandlung über, bzw. unter 180°C (Henning und Gerstner, 1972)

Aus der Abbildung 2 geht hervor, daß unterhalb von 180°C über kalkreichere CSH-Phasen die Verbindungen Tobermorit, Xonotlit und $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ entstehen. Über die Zwischenstufen Xonotlit und $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ liegen oberhalb von 180°C dagegen Tobermorit und $\gamma\text{-C}_2\text{SH}$ vor. Dieser Aufbau stellt die tatsächlichen Verhältnisse aber nur schematisch dar. In der Praxis wird ein „nahtloser“ Übergang angenommen, d. h. keine Schichtenstruktur mit scharfen Grenzen, sondern eine gegenseitige Durchdringung benachbarter Hydratphasen (Henning und Gerstner, 1972).

1.1.2. Reaktionsablauf der CSH-Phasenbildung

1.1.2.1. Löslichkeit von Quarz und retrograde Löslichkeit von $\text{Ca}(\text{OH})_2$

Während der Hydrothermalbehandlung von Kalksand-Produkten entstehen die für die technischen Eigenschaften maßgeblichen CSH-Phasen dadurch, daß mit steigender Temperatur die Löslichkeit des Quarzes zunimmt (Gundlach, 1973). Das in den Synthesen verwendete CaO wird, wie bereits erwähnt, bei Wasserzugabe in Portlandit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ überführt (siehe Kapitel 1.1.1). Hierbei handelt es sich um einen kristallinen Festkörper, der sich in Wasser löst. Der Portlandit weist gegenüber dem Quarz eine retrograde Löslichkeit auf, d. h. die Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wird im Gegensatz zur Löslichkeit des Quarzes mit steigender Temperatur vermindert (Mörtel, 1980 / Gormann, 1978 / Gundlach, 1973). In der Abbildung 3 ist der Verlauf der jeweiligen Löslichkeiten von Quarz und Portlandit dargestellt.

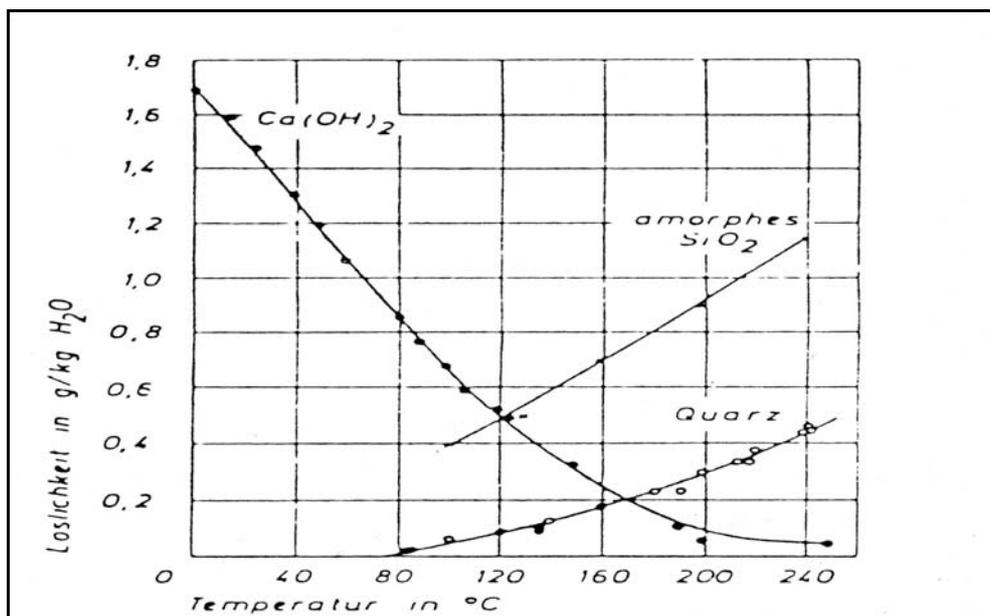


Abb. 3: Löslichkeit von SiO_2 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in Wasser bei verschiedenen Temperaturen (Gundlach, 1973)

In der Hydrothermallösung kann somit eine Reaktion zwischen Kieselsäure und Portlandit stattfinden. Die Ca -Ionen Konzentration in der Hydrothermallösung ist dabei bei höheren Temperaturen geringer, während diejenige des SiO_2 größer ist. Dieses Verhältnis wird nicht nur die Keimbildung und das Wachstum der CSH-

Phasen beeinflussen, sondern es werden SiO_2 -reichere CSH-Phasen bevorzugt. Aus diesem Grund reagieren z. B. Silicagelproben sehr viel schneller als Quarzproben (Mörtel, 1980). Beim Löschen des Kalkes handelt es sich um eine exotherme Reaktion, denn das Gemenge erwärmt sich. Die retrograde Löslichkeit des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ist erst bei der Einstellung eines Temperaturgleichgewichts belanglos. Die Werte der jeweiligen Löslichkeit von Calcium und Silizium überschneiden sich etwa bei 170-180°C (Butt und Raskovic, 1958).

1.1.2.2. Bisher beschriebene Phasen in hydrothermal behandelten Kalk-Quarz-Gemischen

Nach Mörtel (1980) handelt es sich bei der ersten auftretenden Phase während des Reaktionsverlaufs um inselartig wachsende, sehr gut kristalline Kristalle von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ mit lattenförmigem Habitus und einem C/S-Verhältnis von 2. Im weiteren Reaktionsverlauf bildet sich zwischen diesen Inseln ein Raum an schlecht kristallinen, mehr gelförmigen CSH-Phasen aus, welche um den Quarz eine hoch poröse Schicht bilden. Bei niedrigen Temperaturen beginnt damit eventuell die Phasenbildung. Im weiteren Verlauf muß die gesamte gelöste Kieselsäure durch diese Schicht diffundieren. Bei der Erstbildungsphase handelt es sich um Ca-reiche Minerale. Die weitere Reaktionsabfolge ist an zwei Fronten zu verfolgen. Auf der dem Quarz zugewandten Seite des CSH-Rasens weicht zunächst wegen fortschreitender Auflösung des Quarzes die Phasengrenzfläche zurück und es entsteht der Eindruck einer Lücke, bzw. daß das Quarzkorn freiliegt. Es besteht die Annahme, daß die Festigkeit des Kalksandsteins allein vom Bindemittel bestimmt wird. Mit zunehmenden Härtezeiten vergrößert sich das Bindemittel und formiert sich zu Kartenhausstrukturen durch einen Sammelkristallisationseffekt. Das Bindemittel wächst in die durch die Lösungsprozesse entstehenden Kavitäten in die Quarzoberfläche hinein. Das Quarzkorn ist somit über schmale Stege mit dem Bindemittel verwachsen. Auf der vom Quarz abgewandten Seite des CSH-Rasens wachsen deutlich abgesetzte, anders ausgebildete CSH-Phasen auf. Darauf folgen mit zunehmender Härtung und bei genügend Raum weitere, wiederum deutlich abgesetzte Schichten. Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) zeigen zunächst gering kristalline Phasen, wobei es sich um stark fehlgeordnete Tobermoritvorstufen handelt (Mörtel, 1980). Der 11 Å Tobermorit

besitzt ein Kartenhausgefüge. Desweiteren lassen sich nadelartige Schichten von fehlgeordnetem Tobermorit auf dichtem CSH-Rasen erkennen. Bei langen, lattenförmigen Kristallen, die sich in Hohlräumen oder zwischen weit entfernten Quarzkörnern ausbilden, handelt es sich um Xonotlit (Mörtel, 1980).

Nach Kalousek (1958) bildet sich im ersten Stadium der CSH-Phasenbildung bei Verwendung von Suspensionen aus naßmechanisch aufbereitetem Kalkhydrat und Quarzmehl zunächst eine kalkreiche, schlecht kristallisierte Phase mit einem C/S-Verhältnis von ungefähr 1.75, bei der es sich meist um CSH (II) handelt. Bei Verwendung von Quarz in Form einer Chemikalie als Siliziumquelle wird stattdessen eine schwachkristalline Form von α -C₂SH festgestellt. In der zweiten Stufe setzt sich das CSH (II) mit überschüssiger Kieselsäure zu CSH (I) um. CSH (II) und CSH (I) bilden die Gruppe der halbkristallinen Tobermorite mit C/S-Verhältnissen zwischen 1.5 und 2.0, bzw. 0.8 und 1.5 (Taylor, 1964). In der dritten Reaktionsstufe schließlich wird CSH (I) durch gutkristallisierten, plättchenförmigen 11 Å Tobermorit ersetzt. Das C/S-Verhältnis von synthetisiertem 11 Å Tobermorit liegt zwischen 0.8 und 1.0 (Taylor, 1964).

Untersuchungen von Aghmaghani-Esmail (1977) zeigen, daß bei Verwendung grober Quarzkornfraktionen als Ausgangsstoff für die Synthese infolge schlechter Löslichkeit des Quarzes zunächst eine metastabile Ca-reiche Phase (α -C₂SH) gebildet wird. Diese Phase löst sich mit fortschreitender Reaktionszeit zugunsten von 11 Å Tobermorit wieder auf. Bei der Synthese mit Kieselsäure und sehr feinen Quarzkornfraktionen unterbleibt die Bildung der Zwischenphase α -C₂SH.

Die Forschung ist sich einig darüber, daß die Bildung der CSH-Phasen unter Beteiligung einer Lösungsphase erfolgt und daß Festkörperreaktionen keine nennenswerte Rolle spielen (Gundlach et al., 1969). Setzt man voraus, daß die CSH-Reaktionen in einer Lösung ablaufen stellt sich die Frage, welchen Einfluß das Reaktionsraumvolumen auf die Reaktionsgeschwindigkeit und auf die Art, Menge und Ausbildung der entstehenden Phasen hat. Nach Gundlach et al. (1969) wird das Reaktionsraumvolumen von der mittleren Porengröße des Formkörpers bestimmt. Das Reaktionsraumvolumen entspricht dem Porenraum. Die Menge der neugebildeten Phasen nimmt mit steigender Porosität zu. In großen Poren werden große band- und plättchenförmige Kristalle des 11 Å Tobermorits gebildet. In kleinen Poren zeigen sich plättchen- und nadelförmige Kristalle. In unmittelbarer Nähe der Porenwandung werden auf dem Quarzkorn schuppenartige, voluminöse

Neubildungen beobachtet. Es ist wahrscheinlich, daß die Bildung von 11 Å Tobermorit an eine bestimmte minimale Reaktionsraumgröße gebunden ist. CSH (I) ist die typische Neubildung in engen Poren. Im Rasterelektronenmikroskop (REM) erscheint CSH (I) als spinnwebartiges Geflecht (Mörtel, 1980). Mit zunehmender Rohdichte, d. h. mit abnehmender Porengröße, verschlechtern sich sowohl die Reaktionsbedingungen als auch die Kristallisationsbedingungen. Bei konstanten Reaktionsbedingungen nimmt die Menge der neugebildeten CSH-Phasen mit steigender Porosität, bzw. abnehmender Rohdichte, zu (Butt und Raskovic, 1965). In gegossenen Kalksand-Produkten wird ein schnelleres Fortschreiten der CSH-Phasenbildung beobachtet, als in gepreßten (Taylor, 1965). Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der hydrothermalen Bildung von CSH-Phasen wird wesentlich vom Verhältnis Feststoffoberfläche zu Wasser bestimmt (Neese, 1969). Die verschiedenen CSH-Phasen beeinflussen die mechanische Festigkeit der Kalksand-Produkte unterschiedlich. Die Bildung von 11 Å Tobermorit ergibt eine hohe Festigkeit, eine Bildung von α -C₂SH ergibt dagegen eine niedrige Festigkeit (Kalousek, 1955, 1958 / Neese, 1969 / Butt und Rascovic, 1965 / Bozenov et al., 1960). In der Abbildung 4 ist das Reaktionsschema der CSH-Phasenbildung bei industrieller Kalksandsteinproduktion ab 160°C dargestellt (Mörtel, 1978).



Abb. 4: Reaktionsschema der CSH-Phasenbildung bei der industriellen Autoklavbehandlung von Kalksandstein-Produkten ab 160°C (Mörtel, 1978)

1.1.3. Grundlagen zur Kristallchemie des 11 Å Tobermorits

Erste Untersuchungen zur Struktur des 11 Å Tobermorits $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2] \times 2 \text{H}_2\text{O}$ beschreiben eine orthorhombische Symmetrie des Tobermorits (Megaw und Kelsey, 1956). Weitere Untersuchungen ergaben, daß es sich beim 11 Å Tobermorit um ein monoklines Kettensilikat handelt (Hamid, 1981). Den ersten Strukturvorschlag für eine geordnete Struktur in orthorhombischer Aufstellung zeigt die Abbildung 5 (Hamid, 1981).

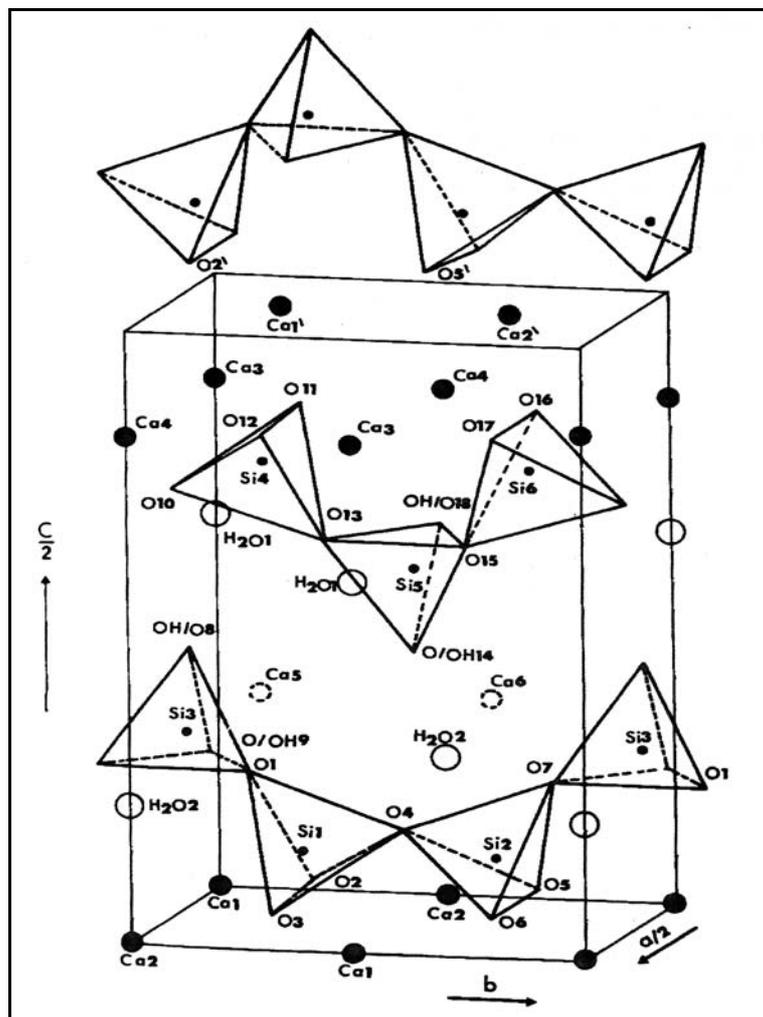


Abb. 5: Kristallstruktur von 11 Å Tobermorit nach Hamid (1981)

11 Å Tobermorit besteht aus Dreiereinfachketten, zwischen denen zwei CaO_2 -Schichten angeordnet sind. Hamid (1981) diskutierte drei Fehlordnungen: Die 5. und 6. Ca-Position wird statistisch besetzt (1. Fehlordnung). Diese Fehlordnung steht im Zusammenhang mit dem Kippen eines Tetraeders aus der $\text{Si}_3(\text{O}/\text{OH})_9$ -Kette

entsprechend einer Spiegelung zur bc-Ebene (2. Fehlordnung), welche die 1. und 2. H₂O Position beeinflusst. Die Calciumpositionen sind durch sieben Sauerstoffatome koordiniert. Bei den Dreiereinfachketten liegt zu der jeweils benachbarten Kette eine entgegengesetzte Orientierung vor. Zu der nächst höheren Tetraederkette ist eine Verschiebung um $b/2$ möglich (3. Fehlordnung). Zwischen den Tetraederketten einer Schicht liegen zwei Calciumpositionen (5 und 6), die nur teilweise besetzt werden können. Hier findet sich die Ursache des schwankenden C/S-Verhältnisses. Alle Wasserpositionen liegen zwischen den fest zusammenhängenden Dreier-Calciumdoppelschichtpaketen. Zusammenfassend kann somit gesagt werden, daß die 11 Å Tobermoritstruktur formal aus einer Stapelfolge verschiedener Baueinheiten besteht (Eden und Buhl, 2002):

- 1) einer CaO₂-Doppel-Schicht
- 2) einer Schicht, die Si₃O₉-Dreier-Einzelketten enthält, die Ketten ragen mit einem SiO₄-Tetraeder in die nächste, nur teilweise besetzte
- 3) Ca-Schicht und die darauf folgende
- 4) Wasserschicht

1.1.4. Grundlagen zur Kristallchemie des 14 Å Tobermorits

Als Zwischenstufe bei der Bildung von 11 Å Tobermorit kann der 14 Å Tobermorit auftreten (El-Hemaly et al., 1977 / Odler, 1973 / Martin, 1995 / Cong und Kirkpatrick, 1995). Wie die Abbildung 6 zeigt, ist der 14 Å Tobermorit unterhalb von 80°C eine stabile Phase. Wird 14 Å Tobermorit im Vakuum erhitzt, läßt er sich in den 11 Å Tobermorit und später in den 9 Å Tobermorit umwandeln.



Abb. 6: Temperaturabhängige Veränderung des Gitterzwischenraumes von 14 Å Tobermorit zu 9 Å Tobermorit (El-Hemaly et al., 1977)

Wird 11 Å Tobermorit thermal behandelt, tritt ein Verlust von molekularem Wasser bei 300°C auf, dabei verringert sich der Schichtabstand von 11 Å auf 9 Å (Bell et al., 1996). Nach Ebert und Mörtel (1978) findet zwischen 100°C und 200°C eine erste Entwässerung des 11 Å Tobermorits, mit gleichzeitiger Schrumpfung des Basisabstandes von 11 Å auf 10 Å, statt. Eine weitere Veränderung des

Schichtabstandes von 10 Å auf 9 Å wurde von Ebert und Mörtel (1978) zwischen 300°C und 400°C festgestellt. Tritt bei einer Erwärmung von Tobermorit eine Gitterschrumpfung auf, spricht man von einem „normalen Tobermorit“. Ein Tobermorit, der kein Schrumpfungsverhalten zeigt, wird als „anormaler Tobermorit“ bezeichnet (El-Hemaly et al., 1977 / Mitsuda und Taylor, 1978). „Normale und Anormale Tobermorite“ können nur durch ihre Zusammensetzung, ihre Morphologie und ihr Dehydrationsverhalten unterschieden werden, nicht aber durch Röntgenpulverdaten (Taylor, 1992). Synthetische Tobermorite schrumpfen vermutlich wegen partieller Ausbildung der Doppelkette nicht. Auf dieser Eigenschaft beruht das gute Brandverhalten von Kalksandsteinen (Eden und Buhl, 2002). In der Abbildung 7 ist die Struktur von 14 Å Tobermorit dargestellt (Quelle: Beyrau, 1988).

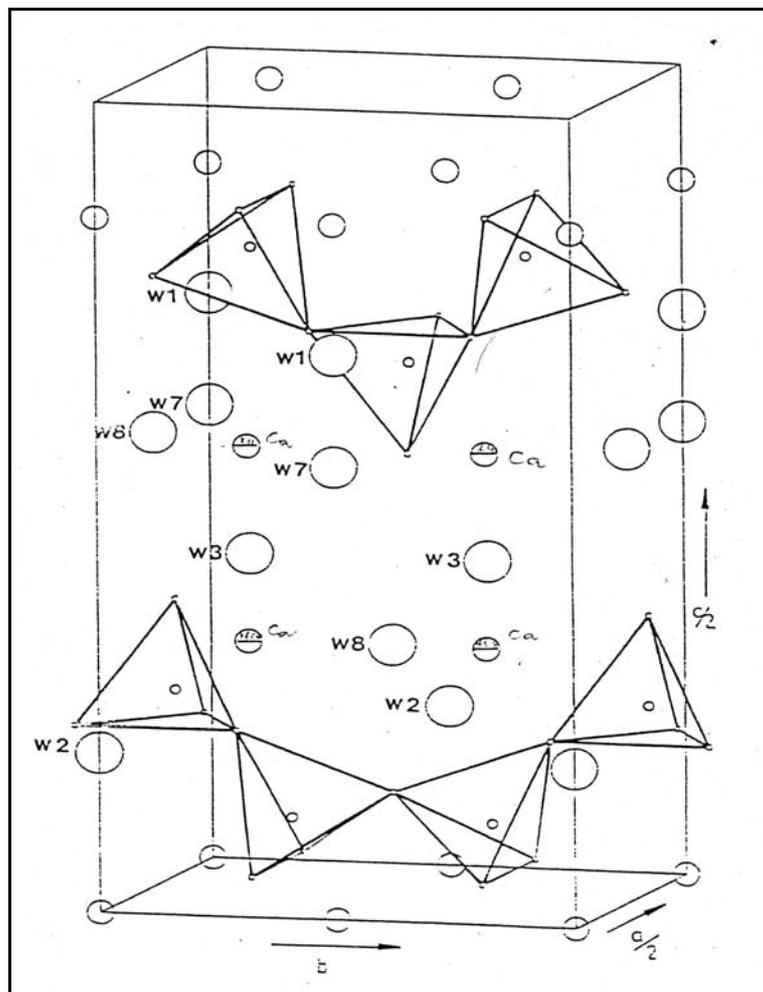


Abb. 7: Kristallstruktur von 14 Å Tobermorit (Quelle: Beyrau, 1988)

Der 14 Å Tobermorit unterscheidet sich vom 11 Å Tobermorit durch die vergrößerte c-Achse, wobei die CaO_2 -Schicht und die Dreiereinfachkette erhalten bleiben. Die Si_3O_9 -Endlosdreiereinfachketten, die parallel zur b-Achse verlaufen, sind durch Doppel-Calcium-Sauerstoffschichten zu Schichtpaketen miteinander verbunden. Die Ca-Atome sind von je 7 Sauerstoffatomen koordiniert. Zwischen den Schichtpaketen befinden sich 4 Ca- und 4 H_2O -Positionen, die nur teilweise besetzt sind. Zwischen den Schichtpaketen ist beim 14 Å Tobermorit jeweils eine 2,6 Å dicke Wasserschicht eingebaut, deren H_2O -Moleküle statistisch besetzte Ca-Positionen koordinieren (Beyrau, 1988).

1.2. Stand der Forschung zur Synthese von CSH-Phasen

1.2.1. Synthese reiner CSH-Phasen

1.2.1.1. Bisherige Ausgangsmaterialien zur Synthese reiner CSH-Phasen

In bisherigen Untersuchungen zur CSH-Phasenbildung wurden als Edukte für die Hydrothermalsynthesen zumeist chemisch reine kommerzielle Ausgangsstoffe verwendet. Als Beispiele von bisher verwendeten Siliziumquellen seien folgende genannt:

Chemisch reines SiO_2 in Form von Quarzpulver [Firma FLUKA CHEMIKA 8334 p. A. powder] (Matusch, 1998), Kieselsäure [MERCK Nr. 675] (Aghmaghani-Esmail, 1977), SiO_2 [99,14 % Reinheit und 5 mm durchschnittliche Partikelgröße] (Butt, 1961), Kieselsäure und Quarz [10-20 μm und < 10 μm], (Chan und Mitsuda, 1978), Quarz [Ottawa Silica Co.], welches mit einem Sieb Nr. 325 gesiebt wurde (Diamond et al., 1966), Kieselgel (Henning und Gerstner, 1972), reine Kieselsäure (Lequeux et al., 1999 / Mitsuda et al., 1989). Sakiyama und Mitsuda (1977) benutzten Quarz mit einer Partikelgröße von 10 μm (99,9 mass.% SiO_2) und amorphes Silizium (silicic acid). Sakiyama et al. (2000) verwendeten Quarz verschiedener Korngröße (fein [98,9 mass.% SiO_2 / 7,11 m^2/g BET], mittel [99,9 mass.% / 1,59 m^2/g BET], grob [99,9 mass.% / 1,28 m^2/g / BET]). Winkler und Wieker (1979) benutzen als Edukt gemahlene Quarzsand (99,8% SiO_2 , spez. Oberfläche nach BET 5 m^2/g). Saito et al. (1997) verwendeten $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und SiO_2 (Silicagel).

Als Calciumquelle wurde in vergangenen Untersuchungen meist Calciumcarbonat (CaCO_3) verwendet, welches bei 1000°C für 3-4 h gebrannt (kalziniert) wurde.

1.2.1.2. Bisherige Reaktionsbedingungen zur Synthese reiner CSH-Phasen

Bisherige Synthesen von CSH-Phasen erfolgten zumeist bei einem C/S-Verhältnis von 0.83. Als Reaktionsparameter wurden bisher folgende Temperaturen und Reaktionszeiten gewählt:

Aghmaghani-Esmail (1977): T= 125, 140, 155°C, t= 6 h-30 Tage / Diamond et al. (1966): T= 175°C, t= 19 h / Krönert und Siegert (1975): T= 130°C, t= 50 Tage / Chan und Mitsuda (1978): T= 180°C, t= 2-20 h / Matusch (1998): T= 140°C, t= 80 h / Moorehead und McCartney (1965): T: 220°C, t= 20 Stunden / Lequeux (1999): T= 175°C, t= 3 Tage / Sakiyama et al. (2000): T= 130, 180, 300°C, t= 20 h, 11 Wochen / Sugama et al. (1980), T= 240 °C, t= 10, 30, 90 Tage / Zürn und Fehr (2000): T= 190°C, t= 62 h / Snell et al. (1975): T= 120–200°C / Shrivastava und Glasser (1985): T= 175°C, 48 h / Siauciunas und Rupsyte (1999): T= 175–200°C, t= 2, 4, 6 und 8 h.

1.2.2. Synthese von CSH-Phasen unter dem Einfluß von Fremdelementen

1.2.2.1. Einfluß von Fe²⁺/Fe³⁺ auf die Tobermoritstruktur

Eberhard et al. (1978) führten Synthesen mit einem Zusatz von 2 Gew.%, bzw. 10 Gew.% Fe²⁺/Fe³⁺ in Form von Hämatit [Fe₂O₃] durch. Als Siliziumquelle diente feinstgemahlener Quarz, der durch Aufschlammung auf eine einheitliche Korngröße von 0,01-0,001 mm gebracht wurde. Bei dieser Korngröße konnte der Vorteil festgestellt werden, daß die Reaktionen „stufenweise“ ablaufen, bei größeren Korngrößen liegt dagegen kein trennbarer Übergang, z. B. Bildung von Xonotlit aus Tobermorit, vor. CaO wurde durch mehrstündiges Erhitzen bei 950°C von gefällttem CaCO₃ gewonnen. Das C/S-Verhältnis lag bei 0.83. Röntgenographisch ergeben die Zusätze von Fe₂O₃ eine verzögerte Reaktion. Der gebildete Tobermorit zeigt diffuse Röntgeninterferenzen, deren Intensitäten von denen des üblichen Tobermorits abweichen. Bei verlängerter Reaktionszeit setzt teilweise, ohne nennenswerte Tobermoritbildung, die Kristallisation von Xonotlit ein. Bei Reaktionsbedingungen von T= 150°C und t= 20 h ist im REM die Bildung eines Gels erkennbar, in dem vereinzelt einige kurze Röllchen vorliegen. Bei Bedingungen von T= 175°C und t= 30 h zeigen die Tobermoritkristalle ein gestrecktes Aussehen, die Kristalle erscheinen oft zerfranst. Die Kristalle sind möglicherweise keine Einkristalle, sondern

Parallelverwachsungen feinsten Nadelchen. Das Beugungsbild zeigt einen diffusen Hintergrund, die Hauptreflexe sind etwas verbreitert. Neben den Kristallen ist zusätzlich eine feinfaserige Masse vorhanden. Nach längeren Reaktionszeiten und $T = 200^\circ\text{C}$ sind die Kristalle keine Einkristalle mehr, sondern bestehen, ähnlich wie der Tobermorit, aus parallel angeordneten Nadeln, die an den Enden ausfächern. Synthesen mit reinen Ausgangsstoffen zeigen blättchenförmige Kristalle mit wenig Fehlordnung. Ein Zusatz von Fe_2O_3 ergibt eine mehr gestreckte Ausbildung der Kristalle in Richtung der kristallographischen b-Achse. Bei den Synthesen mit Fe_2O_3 lassen sich erhebliche Mengen an amorphem Gel nachweisen, welches auf Kosten des Tobermorits entsteht (Eberhard et al., 1978).

1.2.2.2. Einfluß von Al^{3+} auf die Tobermoritstruktur

Für den Einbau von Al^{3+} in die Tobermoritstruktur sind mehrere Mechanismen isomorpher Substitution denkbar (Huber et al., 1998). Dabei stellt $(\text{Al}^{3+} + \text{H}^+) \Leftrightarrow \text{Si}^{4+}$ die wahrscheinlichste Substitution dar, da hier der geringste Energieaufwand erforderlich ist. Es ist anzunehmen, daß der Austausch auf den gepaarten Tetraederplätzen erfolgt. Si^{4+} kann bis zu 14 Atom % durch Al^{3+} ersetzt werden (Mitsuda und Taylor, 1975). Die maximale Substitution beträgt 20 Atom % (Tsuji et al., 1991). Bei hohem Aluminiumangebot kommt es zur Bildung von Hydrogrossular-Grossular-Mischkristallen (Maenami et al., 2000 / Huckenholz und Fehr, 1982 / Klimesch und Ray, 1998). Der Grenzmischkristall, der mit Quarz bei 190°C koexistiert, hat die Zusammensetzung $\text{C}_3\text{AS}_{2.34}\text{H}_{1.68}$. Nach Eberhard et al. (1978) ergibt ein Zusatz von 2 Gew.% $\text{Al}(\text{OH})_3$ bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 ab 150°C keine Bildung von Xonotlit. Höhere Gehalte von $\text{Al}(\text{OH})_3$ ergeben größere Verzögerungen beim Quarzabbau. Eine Beeinflussung der morphologischen Ausbildung der Kristalle kann im REM beobachtet werden. Bei Reaktionsbedingungen von $T = 150^\circ\text{C}$ und $t = 20$ h zeigen sich röllchenartige Kristalle. Bei $T = 175^\circ\text{C}$ und $t = 30$ h wird ohne Zusatz von Aluminium ausschließlich blättchenförmiger Tobermorit beobachtet. Mit einem Zusatz von $\text{Al}(\text{OH})_3$ sind charakteristische lange Nadeln zerstreut im Tobermorit zu finden. Bei langen Reaktionszeiten tritt Xonotlit auf.

1.3. Zusammenfassung

Der bisherige Stand der Forschung zur CSH-Phasenbildung läßt erkennen, daß es bereits gut bekannt ist, bei welchen C/S-Verhältnissen und Reaktionsbedingungen CSH-Phasen in Kalksand-Produkten gebildet werden können. Wie in Kapitel 1.2.1.2. erwähnt, erfolgten vorherige Synthesen von CSH-Phasen zumeist bei einem C/S-Verhältnis von 0.83, Reaktionstemperaturen von 180-200°C und Reaktionszeiten von minimal 2 h und maximal 90 Tagen. Als Siliziumquelle wurde meist Quarzsand eingesetzt. Das entspricht den gängigen Reaktionsbedingungen der industriellen Kalksandstein-Produktion (siehe Kapitel 1.1.1.). Genauere grundlegende mineralogisch-kristallographische Untersuchungen von Reaktionsmechanismen der 11 Å Tobermoritbildung, wie z. B. die Einflüsse von Korngröße, Reaktionsgefüge, Löslichkeit und Reaktivität der Siliziumquellen auf die CSH-Phasenbildung fehlen aber bisher.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgten daher Pulversynthesen von CSH-Phasen unter Berücksichtigung möglichst vieler Reaktionsparameter. Untersucht wurde der Einfluß unterschiedlicher Siliziumquellen, C/S-Verhältnisse und Fremdelementzusätze. Neben reinen Siliziumquellen wurden alternative Rohstoffe (Blähton-Sand, Geblähter Perlit, Bims, Rohperlit) in die experimentellen Untersuchungen einbezogen. Diese alternativen Rohstoffe unterscheiden sich im Vergleich zu den reinen Siliziumquellen durch Fremdelementanteile, poröse Gefüge und zerklüftete Oberflächen. Die durchgeführten Arbeiten sollen zur Optimierung wichtiger technischer Eigenschaften (z. B. Härte, Festigkeit) von Kalksand-Produkten beitragen. Daher erfolgten anwendungsorientierte Synthesen im Sinne der Praxis der Herstellung von Kalksand-Produkten an zuvor hergestellten Edukt-Preßlingen. Die Ergebnisse dieser Synthesen werden dann mit denen üblicher Pulversynthesen verglichen.

Im folgenden wird die experimentelle Vorgehensweise, der im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Hydrothermalsynthesen von CSH-Phasen beschrieben.

2. Experimente zur Synthese von CSH-Phasen mit chemisch reinen Siliziumquellen

Die folgenden Untersuchungen sollen Aufschluß darüber geben, welchen Einfluß unterschiedliche Korngrößen der Siliziumquellen und das C/S-Verhältnis der Ausgangssubstanzen auf die Kristallisation von 11 Å Tobermorit ausüben. Für diese grundlegenden Experimente sollte zunächst der Einfluß von Fremdelementen auf die Tobermoritbildung ausgeschlossen werden. Es erfolgten daher 6 Synthesereihen mit jeweils chemisch reinen kommerziellen Siliziumquellen.

2.1. Edukte der Synthesen

2.1.1. Übersicht der Siliziumquellen

In der Tabelle 2 sind die verschiedenen kommerziellen Siliziumquellen der Synthesen 1-6 und deren Herkunft aufgeführt.

Tab. 2: Übersicht der verwendeten Siliziumquellen der Synthesen 1-6 und deren Herkunft

Nr.	Siliziumquelle	Herkunft
1	Quarzsand	Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Hannover
2	Quarzpulver	Firma FLUKA CHEMIKA 83340 p.a. powder
3	Quarz	Firma MERCK 1.07536.0250, feinkörnig,
4	Quarzsand	Firma Bodensteiner Sandwerk GmbH & Co. KG
5	Microsilika	Firma BUDERUS, Hannover
6	Kieselsäure	Firma MERCK 1.00657.1000, gefällt, reinst,

2.1.2. Calciumquelle

Als Calciumquelle wurde CaCO_3 der Firma JOHNSON Mattay GmbH verwendet, welches bei 1000°C für 3 h kalziniert wurde.

2.2. Reaktionsbedingungen

2.2.1. Berghof-Tölg-Autoklaven

Entsprechend der industriellen Kalksandstein-Produktion erfolgten die Synthesen der vorliegenden Arbeit unter hydrothermalen Bedingungen. Für die Synthesen wurden Berghof-Tölg-Stahlautoklaven der Firma Berghof GmbH verwendet (siehe Abbildung 8).

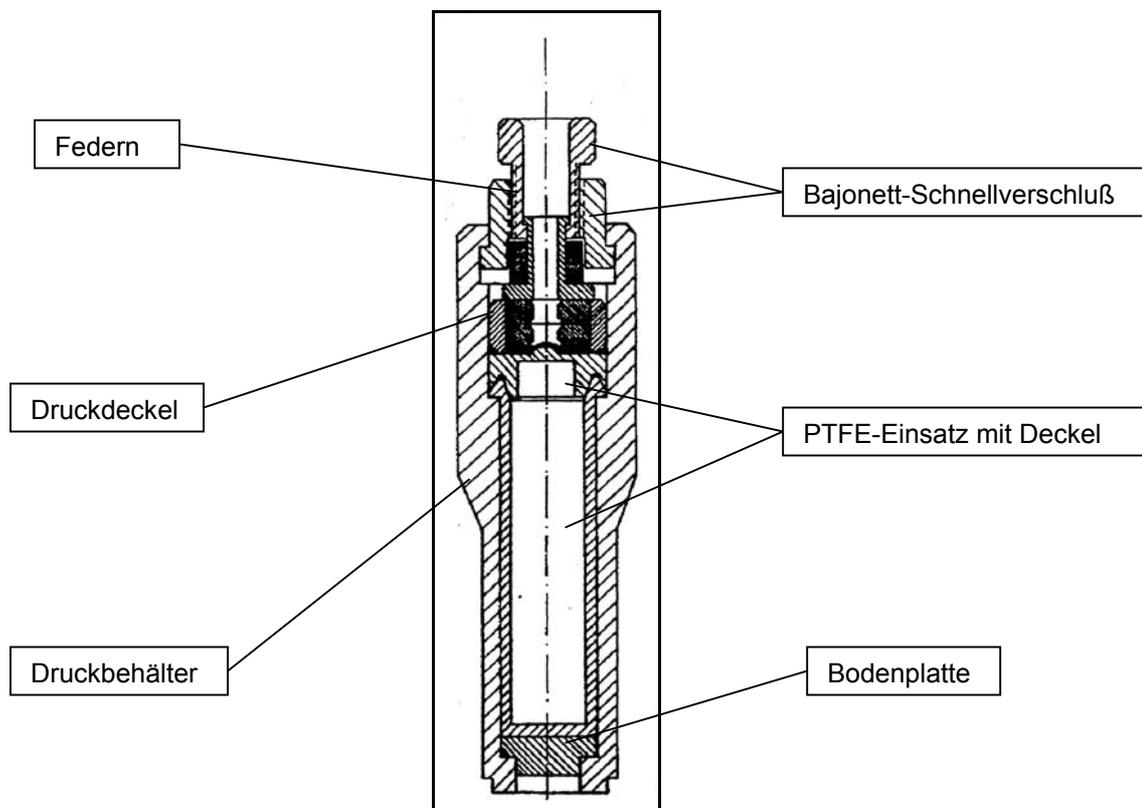


Abb. 8: Schematische Darstellung eines Berghof-Tölg-Stahlautoklaven (Firma Berghof GmbH)

Als Syntheseraum diente ein Tefloneinsatz mit einem Volumen von 50 ml, welcher durch eine Kappe mit Tellerfedern fest verschlossen wurde. Dadurch konnte sich während der Versuchsdurchführung im Innern des Reaktionsraumes ein autogener Druck, abhängig von der Temperatur und den Edukten, aufbauen. Die Autoklaven wurden vertikal in einen Blockofen gestellt. Dieser führt aufgrund seiner Bauweise zu einem Temperaturgradienten, der für eine Thermokonvektion und damit eine gute Durchmischung der Syntheseelemente im Tefloneinsatz sorgt.

Als Syntheseparameter wurden in Anlehnung an den Literaturbefund (siehe Kapitel 1.2.1.2.) eine Temperatur von 200°C und ein Reaktionszeitraum von 40,5 h gewählt.

2.2.2. C/S-Verhältnisse

Für die Synthesen wurde jeweils ein C/S-Verhältnis von 0.53, 0.83, und 1.0 [mol %] gewählt. Anhand der Molgewichte der Ausgangssubstanzen CaO und SiO₂ (siehe Tabelle 3) konnten die jeweiligen Stoffmengenansätze entsprechend der unterschiedlichen C/S-Verhältnisse berechnet werden (siehe Tabelle 4).

Tab. 3: Molgewichte [g/mol] der Ausgangssubstanzen

Element	Molgewicht [g/mol]
Si	28
Ca	40
O	16
CaO	56
SiO₂	60

Tab. 4: Stoffmengenansätze [g] für die C/S-Verhältnisse 0.53, 0.83, 1.0

Synthese- edukt	Stoffmenge [g] C/S = 0.2 *	Stoffmenge [g] C/S = 0.53	Stoffmenge [g] C/S = 0.83	Stoffmenge [g] C/S = 1.0
CaO	0.56	0.75	1.16	1.40
SiO ₂	1.50	1.50	1.50	1.50

* Dieses C/S-Verhältnis wurde nur bei der Synthese mit Microsilika verwendet (siehe Kapitel 2.4.2.1.4.)

Diese Stoffmengen [g] wurden jeweils ausgewogen und in Tefloneinsätze gefüllt. Die jeweiligen Gemische von CaO und SiO₂ wurden mit 20 ml dest. H₂O aufgefüllt und intensiv verrührt, bis beide Edukte homogenisiert waren. Die Tefloneinsätze wurden dann in den Berghof-Tölg-Autoklaven positioniert.

2.3. Untersuchungsmethoden

2.3.1. Untersuchung der Siliziumquellen

2.3.1.1. Oberflächenbestimmung der Siliziumquellen

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche [m^2/g] der Siliziumquellen erfolgte mit der BET-Methode (N_2 -Absorption). Es wurde das Gerät Quantasorb der Firma Quantachrome des Instituts für Bodenkunde der Universität Hannover verwendet. Zu Beginn wurden die Siliziumquellen eine Stunde bei 100°C aufgeheizt, um in den Porenräumen vorhandenes Wasser, das die N_2 -Absorption stören würde, zu entfernen. Nach Einstellen eines P/P_0 -Verhältnisses des Stickstoffs von 0,3 wurden die Proben einem Gasstrom aus einem Stickstoff-Helium-Gemisch bei $-195,8^\circ\text{C}$ ausgesetzt. Das Helium dient als Trägermolekül. Bei der Temperatur von $-195,8^\circ\text{C}$ kondensiert der Stickstoff und wird auf den Oberflächen adsorbiert. Ein Wärmeleitdetektor mißt die Abnahme des Stickstoffgehalts und gibt diese in Form einer Zählrate an. Die BET-Oberflächen in m^2/g werden mit einer Stickstoffreferenzmessung (ref. N_2) über eine Formel wie folgt errechnet (Brunauer et al., 1938):

$$\frac{3,98 \times (1-P/P_0) \times (\text{counts Probe}/\text{counts ref. N}_2) \times \text{ref. Vol. N}_2}{\text{Einwaage}}$$

2.3.1.2. Korngrößenbestimmung der Siliziumquellen

Die Korngrößenbestimmung erfolgte mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) der Firma Hitachi S-530, das eine Abbildung von maximal 150.000 facher Vergrößerung ermöglicht. Die Emission der Elektronen erfolgt beim REM aus einem Wolframdraht, dem Filament. Für die Präparation der Proben wurde der Probenhalter mit einer doppelseitig klebenden Kohlenstoffolie versehen. Darauf wurden die Proben gestreut und im Vakuum mit einer ca. 20 nm starken Goldschicht besputtert. Das Besputtern verhindert störende Aufladungen der Probe. Die Beschleunigungsspannung des REM's betrug 25 kV. Anhand des Vergrößerungsmaßstabes wurde an einzelnen Körnern die Korngröße bestimmt und ein Mittelwert gebildet.

2.3.2. Untersuchung der Syntheseprodukte

2.3.2.1. Röntgenographische Untersuchung

Für die qualitative Phasenanalyse wurde die Guinier-Methode ausgewählt. Dabei handelt es sich um eine der gebräuchlichsten Routineuntersuchungsmethoden mit Röntgenstrahlung. Zur Probenpräparation wurde zwischen zwei Metallplatten, dem Probenträger, eine spezielle Folie gelegt. Die jeweilige Pulverprobe wurde auf die Folie gestreut. Zur Fixierung der Proben wurde Kanadabalsam verwendet, da dieses mit Röntgenstrahlung keine Beugung zeigt. Als Eichpräparat wurde, als sogenannter äußerer Standard, ein Guinier-Präparat nur mit Quarzpulver angefertigt. Nach dem Trocknen wurden die Probenträger in die Kamera gelegt und abhängig von Probenart und -menge zwischen einer halben und zwei Stunden belichtet. Es wurde mit streng monochromatischer $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) und einem Nickelfilter gearbeitet. Auf den belichteten Filmen wurden die Beugungslinien anschließend vermessen. Aus den Beugungswinkeln wurden die d-Werte bestimmt und der Phasenbestand mittels PDF-Datei identifiziert.

2.3.2.2. Infrarotspektroskopische Untersuchung

Die zuvor erfolgte röntgenographische qualitative Phasenanalyse wurde durch eine infrarotspektroskopische Untersuchung ergänzt. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie ist aus aufeinanderfolgenden Spektren neben einer qualitativen Phasenanalyse ebenfalls eine halbquantitative Abschätzung des Reaktionsablaufes der CSH-Phasenbildung möglich. Die IR-Spektroskopie stellt eine wichtige Ergänzung zur röntgenographischen Analyse dar, denn Probleme wie Textureffekte oder Fehlordnungen, die das röntgenographische Beugungsbild verfälschen können, entfallen bei der IR-Spektroskopie. Somit können im IR-Spektrum CSH-Phasen teilweise besser identifiziert werden.

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen der Proben der vorliegenden Arbeit erfolgten an einem Fourier-Transformationsspektrometer IFS 66 der Firma Bruker. Für die Präparation der Proben wurde die Kaliumbromid (KBr) Preßtechnik verwendet. Dazu wurden 1,5 mg der zu untersuchenden Probensubstanz zusammen mit 200 mg ultrareinem KBr sehr fein von Hand in einem Achatmörser zermahlen.

Die mit dem KBr vermahlene Probe wurde dann zusammen mit einem Tablettenhalter in einem Preßwerkzeug (Firma Specac) bei einer Belastung von ca. 10 t mittels hydraulischer Presse zu einem tablettenförmigen Preßling gepreßt. Bei diesem Vorgang verflüssigte sich das KBr, um sich nach der Druckentlastung wieder zu verfestigen und mit der Probensubstanz einen Preßling zu bilden. Die Untersuchung der Preßlinge wurde im mittleren Infrarotbereich (MIR) vorgenommen, d. h. in einem Wellenzahlbereich von $370\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Als Strahlenquelle wurde ein Globar verwendet, als Strahlenteiler diente Germanium auf Kaliumbromid. Die Spektrenaufnahme und anschließende Auswertung erfolgte mit dem Programm OPUS/IR (Firma Bruker). Die Einkanalspektren mit 32 scans wurden dabei durch das Referenzspektrum von KBr ohne Probe dividiert, um den probenunabhängigen Untergrund zu ergänzen.

2.3.2.3. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchung (REM) und energie-dispersive Röntgenanalyse (EDX)

Um Aussagen über die qualitative Elementverteilung und über die Morphologie der zu charakterisierenden Proben zu erhalten, erfolgte die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Syntheseprodukte 1-6 analog der unter Punkt 2.3.1.2. beschriebenen Untersuchung der Siliziumquellen mit dem REM Hitachi S-530. Die angefertigten REM-Aufnahmen wurden mit dem Videoprinter Hitachi EP-100 ausgedruckt.

Neben einer Untersuchung der morphologischen Ausbildung der Syntheseprodukte erfolgte zudem eine qualitative Bestimmung der Elementverteilung der Proben anhand der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX). Durch Röntgenfluoreszenz der mit Elektronenbeschuß angeregten Probe kann die qualitative Verteilung der Elemente in der Probe durch Detektoren bestimmt werden. Dazu ist das REM zusätzlich mit einem KEVEX-EDX-System ausgestattet, das eine simultane Erfassung des gesamten emittierten Spektrums mit Hilfe eines Halbleiterkristalls ermöglicht. Aufgrund der Besputterung mit Gold bei der Probenpräparation wurden neben den gemessenen Elementen zusätzlich Goldsignale aufgenommen. Da Gold aber keine Relevanz bei den untersuchten Proben besitzt, stört dies die Aussagekraft der Untersuchungsergebnisse nicht.

2.4. Untersuchungsergebnisse der Synthesen mit chemisch reinen Siliziumquellen und deren Auswertung

2.4.1. Untersuchungsergebnisse der Siliziumquellen

2.4.1.1. Korngrößen und spezifische Oberflächen der Siliziumquellen

In der Tabelle 5 sind die jeweils ermittelten Korngrößen [mm, μm] und spezifischen Oberflächen [m^2/g] der unterschiedlichen Siliziumquellen der Synthesereihen 1-6 aufgeführt.

Tab. 5: Übersicht über die Korngrößen und Oberflächen der verwendeten Siliziumquellen

Nr.	Siliziumquelle	Korngröße [mm, μm]	Oberfläche [m^2/g]
1	Quarzsand	$\leq 0,30$ mm	0,30
2	Quarzpulver	$\leq 0,08$ mm	1,47
3	Quarz	$\leq 0,80$ mm	0,13
4	Quarzsand	$\leq 0,40$ mm	0,25
5	Microsilika	$\leq 0,50$ μm	24,50
6	Kieselsäure	$\leq 0,10$ μm	135,90

Es ist ersichtlich, daß Siliziumquellen mit sehr unterschiedlichen Korngrößenbereichen, bzw. sehr unterschiedlichen spezifischen Oberflächen ausgewählt wurden, um den Einfluß dieser Parameter auf die CSH-Phasenbildung zu untersuchen. So liegen die verwendeten Siliziumquellen der vorliegenden Arbeit in einem Korngrößenbereich zwischen maximal $\leq 0,80$ mm und minimal $\leq 0,10$ μm . Die spezifischen Oberflächen weisen Werte zwischen minimal $0,13$ m^2/g und maximal $135,90$ m^2/g auf. Nach Mörtel (1980) bestimmt die Korngröße und der Fehlordnunggrad des Quarzes maßgeblich dessen Löslichkeit und somit die Bildung von CSH-Phasen. Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus bei der Bildung von CSH-Phasen spielt die Größe der spezifischen Oberfläche [m^2/g] eine entscheidende Rolle. Je kleiner die Korngröße der Siliziumquelle ist, desto größer ist die reaktive Quarzoberfläche. Dementsprechend weist die Siliziumquelle Quarz mit einer Korngröße von $\leq 0,80$ mm die geringste Oberfläche mit $0,13$ m^2/g gegenüber der Siliziumquelle Kieselsäure mit einer sehr geringen Korngröße von $\leq 0,10$ μm und einer entsprechenden Oberfläche von $135,90$ m^2/g auf. Die spezifischen Oberflächen

der europäischen Betriebssande, die weitestgehend in der industriellen Produktion verwendet werden, liegen in Bereichen von ca. 0,88, 1,10 und 1,20 m²/g (Mörtel, 1980).

In den nun folgenden Untersuchungsergebnissen der Syntheseprodukte der unterschiedlichen Siliziumquellen, werden die Quarzsande Nr.1 und Nr. 4 zur Unterscheidung hinsichtlich ihrer Korngröße als Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzsand [$\leq 0,40$ mm] bezeichnet.

2.4.2. Untersuchungsergebnisse der Syntheseprodukte

2.4.2.1. Röntgenographische Untersuchung

2.4.2.1.1. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver

In der Tabelle 6 sind die d-Werte [Å] und der identifizierte Phasenbestand der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 dargestellt.

Tab. 6: d-Werte [Å] der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver (C/S: 0.53)

Qz-Sand	Phase	Qz-Pulver	Phase
4.899	Portlandit	11.257	11 Å Tobermorit
4.218	Gyrolit	5.353	α -C ₂ SH
3.344	Quarz	4.218	Gyrolit
3.026	Hillebrandit	3.344	Quarz
2.795	Gyrolit	2.799	α -C ₂ SH
2.601	α -C ₂ SH	2.795	Gyrolit
2.598	Gyrolit	2.450	Hillebrandit
2.562	α -C ₂ SH	2.412	α -C ₂ SH
2.520	α -C ₂ SH	2.294	11 Å Tobermorit
2.412	α -C ₂ SH	2.247	α -C ₂ SH
2.283	Gyrolit	2.150	α -C ₂ SH
2.247	α -C ₂ SH	2.013	11 Å Tobermorit
2.161	α -C ₂ SH	1.852	11 Å Tobermorit
2.126	Gyrolit	1.825	CSH I
2.099	α -C ₂ SH	1.629	Hillebrandit
2.058	α -C ₂ SH	1.552	Hillebrandit

Die Ergebnisse zeigen, daß nur eine Verwendung von Quarzpulver als Siliziumquelle bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 eine Bildung von 11 Å Tobermorit ermöglichte. Die Synthese mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] führte dagegen nicht zur Bildung von 11 Å Tobermorit. In den Syntheseprodukten beider Siliziumquellen finden sich Anteile von α -C₂SH, wobei der Anteil unter der Verwendung von Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] im Vergleich zum Quarzpulver höher ist. Die CSH-Phasen Gyrolith und Hillebrandit treten in den Synthesen mit sowohl Quarzpulver als auch Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] auf.

In der Tabelle 7 sind die d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 aufgelistet.

Tab. 7: d-Werte [Å] der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver (C/S: 0.83)

Qz-Sand	Phase	Qz-Pulver	Phase
4.899	Portlandit	11.242	11 Å Tobermorit
3.344	Quarz	5.368	α -C ₂ SH
2.454	Hillebrandit	3.344	Quarz
2.415	α -C ₂ SH	3.082	11 Å Tobermorit
2.283	Gyrolit	3.031	α -C ₂ SH
2.126	Gyrolit	2.799	α -C ₂ SH
2.104	α -C ₂ SH	2.412	α -C ₂ SH
1.930	Hillebrandit	2.283	Gyrolit
1.915	Gyrolit	2.151	α -C ₂ SH
1.877	Hillebrandit	2.126	Gyrolit
1.820	α -C ₂ SH	2.010	α -C ₂ SH
1.800	Gyrolit	1.842	α -C ₂ SH
1.542	Hillebrandit	1.820	α -C ₂ SH
		1.546	Hillebrandit

Die Ergebnisse der Synthese mit einem C/S-Verhältnis von 0.83 zeigen analog der Synthese mit einem C/S-Verhältnis von 0.53 nur unter Verwendung von Quarzpulver eine Bildung von 11 Å Tobermorit. Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] führte hingegen für beide C/S-Verhältnisse hier nicht zu 11 Å Tobermorit. Sowohl die Synthese mit Quarzpulver als auch Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] führte zur Bildung von α -C₂SH, Gyrolith und Hillebrandit. Die Synthese mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] zeigt analog der Synthese mit einem C/S-Verhältnis von 0.53 einen Anteil an Portlandit als Syntheseprodukt.

In der Tabelle 8 sind die d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver bei einem C/S-Verhältnis von 1.0 dargestellt.

Tab. 8: d-Werte [\AA] der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver (C/S: 1.0)

Qz-Sand	Phase	Qz-Pulver	Phase
4.899	Portlandit	3.344	Quarz
3.553	Gyrolit	3.026	Hillebrandit
3.344	Quarz	2.283	Gyrolit
2.878	α -C ₂ SH	2.247	α -C ₂ SH
2.799	α -C ₂ SH	2.097	α -C ₂ SH
2.630	Portlandit	1.877	Hillebrandit
2.530	α -C ₂ SH	1.820	Gyrolit
2.422	Gyrolit	1.669	Hillebrandit
2.283	Gyrolit	1.378	Gyrolit
2.247	α -C ₂ SH		
2.104	α -C ₂ SH		
2.074	α -C ₂ SH		
1.930	Hillebrandit		
1.877	Hillebrandit		
1.823	α -C ₂ SH		
1.800	Gyrolit		
1.694	Hillebrandit		
1.675	Hillebrandit		
1.485	Portlandit		

Die Ergebnisse zeigen, daß sowohl die Verwendung von Quarzpulver als auch Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] bei einem C/S-Verhältnis von 1.0 im Vergleich zu den vorher erläuterten Ergebnissen nicht zur Bildung von 11 \AA Tobermorit führten. Anteile von α -C₂SH, Gyrolit und Hillebrandit finden sich sowohl bei der Synthese mit Quarzpulver als auch Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]. Entsprechend der vorherigen Ergebnisse tritt eine Portlanditbildung nur bei der Verwendung von Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] auf.

2.4.2.1.2. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck]

In der Tabelle 9 sind die d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck] bei einem C/S-Verhältnis von 0.53, 0.83 und 1.0 dargestellt.

Tab. 9: d-Werte [Å] der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck] (C/S: 0.53, 0.83, 1.0)

C/S = 0.53	Phase	C/S = 0.83	Phase	C/S = 1.0	Phase
4.899	Portlandit	4.899	Portlandit	4.899	Portlandit
4.218	α -C ₂ SH	2.878	α -C ₂ SH	3.356	Quarz
3.350	Quarz	2.807	α -C ₂ SH	3.021	Hillebrandit
3.100	Gyrolit	2.630	α -C ₂ SH	2.601	α -C ₂ SH
2.795	Gyrolit	2.565	α -C ₂ SH	2.489	Portlandit
2.608	α -C ₂ SH	2.559	α -C ₂ SH	2.456	Hillebrandit
2.565	α -C ₂ SH	2.456	Hillebrandit	2.283	Gyrolit
2.523	α -C ₂ SH	2.418	α -C ₂ SH	2.099	Hillebrandit
2.444	Portlandit	2.283	Gyrolit	1.928	Portlandit
2.412	α -C ₂ SH	2.252	Xonotlit	1.915	Gyrolit
2.283	Gyrolit	2.104	α -C ₂ SH	1.875	Hillebrandit
2.243	α -C ₂ SH	1.915	Gyrolit	1.823	α -C ₂ SH
2.099	α -C ₂ SH	1.877	Hillebrandit	1.683	Hillebrandit
2.072	α -C ₂ SH	1.805	Gyrolit	1.627	Hillebrandit
1.973	Hillebrandit	1.692	Hillebrandit	1.610	Hillebrandit
1.928	Portlandit	1.612	Hillebrandit	1.541	Hillebrandit
1.971	Gyrolit	1.542	Hillebrandit	1.530	Hillebrandit
1.876	Hillebrandit	1.486	Portlandit	1.484	Portlandit
1.823	α -C ₂ SH	1.386	Gyrolit	1.423	Xonotlit
1.683	α -C ₂ SH	1.319	Xonotlit	1.315	Portlandit
1.610	Hillebrandit				
1.542	Hillebrandit				
1.486	Portlandit				
1.449	Portlandit				

Die Syntheseprodukte der Syntheserieihe mit Quarz [Merck] zeigen bei keinem der C/S-Verhältnisse von 0.53, 0.83 und 1.0 eine Bildung von 11 Å Tobermorit. Anteile von α -C₂SH, Hillebrandit und Gyrolit liegen bei jedem der drei C/S-Verhältnisse vor. Der Anteil an α -C₂SH wird bei dem C/S-Verhältnis von 0.53 zu 1.0 deutlich geringer. Der Anteil an Hillebrandit steigt dagegen vom C/S-Verhältnis von 0.53 zu 1.0 an. Die Bildung von Xonotlit kann bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 und 1.0 in geringem Ausmaß festgestellt werden. Eine Bildung von Portlandit zeigt sich jeweils bei den C/S-Verhältnissen von 0.53, 0.83 und 1.0.

2.4.2.1.3. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,40$ mm]

In der Tabelle 10 sind die d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,40$ mm] bei einem C/S-Verhältnis von 0.53, 0.83 und 1.0 dargestellt.

Tab. 10: d-Werte [Å] der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,40$ mm] (C/S: 0.53, 0.83, 1.0)

C/S = 0.53	Phase	C/S = 0.83	Phase	C/S = 1.0	Phase
4.899	Portlandit	4.899	Portlandit	4.899	Portlandit
3.021	Hillebrandit	3.344	Quarz	3.344	Quarz
2.447	Portlandit	3.031	α -C ₂ SH	3.271	α -C ₂ SH
2.283	Gyrolit	2.623	Portlandit	2.874	α -C ₂ SH
2.122	Gyrolit	2.283	Gyrolit	2.102	Hillebrandit
2.097	α -C ₂ SH	2.228	Gyrolit	1.930	Hillebrandit
1.928	Portlandit	2.200	Hillebrandit	1.913	Gyrolit
1.911	Gyrolit	2.099	α -C ₂ SH	1.877	Hillebrandit
1.876	Hillebrandit	1.930	Hillebrandit	1.798	Portlandit
1.818	Hillebrandit	1.913	Gyrolit	1.692	Hillebrandit
1.629	Hillebrandit	1.877	Hillebrandit	1.610	Hillebrandit
1.608	Hillebrandit	1.818	α -C ₂ SH	1.543	Hillebrandit
1.541	Hillebrandit	1.689	Portlandit	1.530	Hillebrandit
1.529	Gyrolit	1.610	Hillebrandit	1.485	Portlandit
		1.541	Hillebrandit	1.445	Portlandit
				1.315	Portlandit

Die Syntheseprodukte der Syntheserieihe mit Quarzsand [$\leq 0,40$ mm] zeigen analog der Synthese mit Quarz [Merck] bei keinem der C/S-Verhältnisse von 0.53, 0.83 und 1.0 eine Bildung von 11 Å Tobermorit. Es finden sich Anteile von α -C₂SH, Hillebrandit und Gyrolit bei jedem der drei C/S-Verhältnisse. Eine Portlanditbildung liegt analog der Syntheserieihe mit Quarzsand [Merck] ebenfalls bei den C/S-Verhältnissen von 0.53, 0.83 und 1.0 vor.

2.4.2.1.4. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Microsilika

In der Tabelle 11 sind die d-Werte der Syntheseprodukte unter der Verwendung von Microsilika bei einem C/S-Verhältnis von 0,2, 0,53, 0,83 und 1,0 dargestellt. Das niedrige Verhältnis von 0,2 wurde hier bewußt zusätzlich verwendet, um zu prüfen, ob bei Einsatz des als sehr reaktiv geltenden Microsilikas die Kalkmenge weiter (von 0,75 auf 0,56 g) reduziert werden kann (siehe Kapitel 2.2.2.).

Tab. 11: d-Werte [Å] der Syntheseprodukte mit Microsilika (C/S: 0,2, 0,53, 0,83,1,0)

C/S = 0.2	Phase	C/S = 0.53	Phase	C/S = 0.83	Phase	C/S = 1.0	Phase
15,33	Z-Phase	15,33	Z-Phase	11.114	11 Å Toberm.	3.016	Hillebrandit
3.026	α -C ₂ SH	3.026	α -C ₂ SH	5.386	α -C ₂ SH	2.283	Gyrolit
2.200	α -C ₂ SH	2.487	α -C ₂ SH	3.539	α -C ₂ SH	2.097	α -C ₂ SH
1.823	α -C ₂ SH	2.283	Gyrolit	2.830	Hillebrandit	1.911	Gyrolit
		2.202	α -C ₂ SH	2.799	α -C ₂ SH	1.874	α -C ₂ SH
		2.097	α -C ₂ SH	2.527	α -C ₂ SH	1.823	α -C ₂ SH
		1.877	Hillebrandit	2.422	Gyrolit	1.527	Hillebrandit
		1.823	α -C ₂ SH	2.275	α -C ₂ SH		
		1.612	Hillebrandit	2.104	α -C ₂ SH		
				2.013	Gyrolit		
				1.849	α -C ₂ SH		
				1.823	α -C ₂ SH		
				1.678	Hillebrandit		
				1.541	Hillebrandit		

Die Untersuchungsergebnisse der Syntheseprodukte mit Microsilika zeigen eine 11 Å Tobermoritbildung nur bei einem C/S-Verhältnis von 0,83. Im Gegensatz zu den vorherigen Ergebnissen konnte in dieser Synthesereihe bei einem C/S-Verhältnis von 0,2 und 0,53 die Bildung einer Z-Phase (Assarsson, 1958 / Harker, 1964 / Garbev et al., 2001) festgestellt werden. Hierbei handelt es sich um eine Zwischenphase bei der Gyrolitbildung im Autoklav. Im Gegensatz zu den C/S-Verhältnissen von 0,2, 0,53 und 1,0 konnte bei einem C/S-Verhältnis von 0,83 eine 11 Å Tobermoritbildung festgestellt werden. Desweiteren zeigt sich in den Syntheseprodukten aller C/S-Verhältnisse ein deutlicher Anteil von α -C₂SH, der im Bereich eines C/S-Verhältnisses von 0,2-1,0 eine deutliche Abnahme zeigt. Die Bildung von Gyrolit und Hillebrandit konnte bei den C/S-Verhältnissen 0,53, 0,83 und 1,0 festgestellt werden. Eine Portlanditbildung wurde nicht nachgewiesen.

2.4.2.1.5. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Kieselsäure

In der folgenden Tabelle 12 sind die d-Werte der Syntheseprodukte mit Kieselsäure bei einem C/S-Verhältnis von 0.53, 0.83 und 1.0 dargestellt.

Tab.12: d-Werte [Å] der Syntheseprodukte mit Kieselsäure (C/S: 0.53, 0.83,1.0)

C/S = 0.53	Phase	C/S = 0.83	Phase	C/S = 1.0	Phase
15.599	Z-Phase	2.757	α -C ₂ SH	11.114	11 Å Tob.
3.344	Quarz	2.190	α -C ₂ SH	3.567	11 Å Tob.
1.894	α -C ₂ SH	1.894	α -C ₂ SH	2.787	α -C ₂ SH
		1.827	α -C ₂ SH	2.194	α -C ₂ SH
		1.334	Quarz	2.144	11 Å Tob.

Die Ergebnisse der Syntheserieihe mit Kieselsäure zeigen eine Bildung von 11 Å Tobermorit bei einem C/S-Verhältnis von 1.0. Dieses stellt einen deutlichen Unterschied zu den vorherigen Ergebnissen dar, nach denen 11 Å Tobermorit nur bei den C/S-Verhältnissen von 0.53 und 0.83 gebildet werden konnte (siehe Kapitel 2.4.2.1.1. und 2.4.2.1.4.).

Bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 ist analog der Synthese mit Microsilika die Bildung einer Z-Phase festzustellen. Entsprechend der Syntheserieihe mit Microsilika zeigt die Syntheserieihe mit Kieselsäure keine Portlanditbildung bei den C/S-Verhältnissen 0.53, 0.83 und 1.0. Als weiteres Syntheseprodukt liegt in der Syntheserieihe mit Kieselsäure vor allem α -C₂SH vor.

2.4.2.2. Infrarotspektroskopische Ergebnisse

2.4.2.2.1. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]

Die Abbildung 9 zeigt das IR-Spektrum der Syntheserieihe mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] bei einem C/S-Verhältnis von 0.53, 0.83 und 1.0.

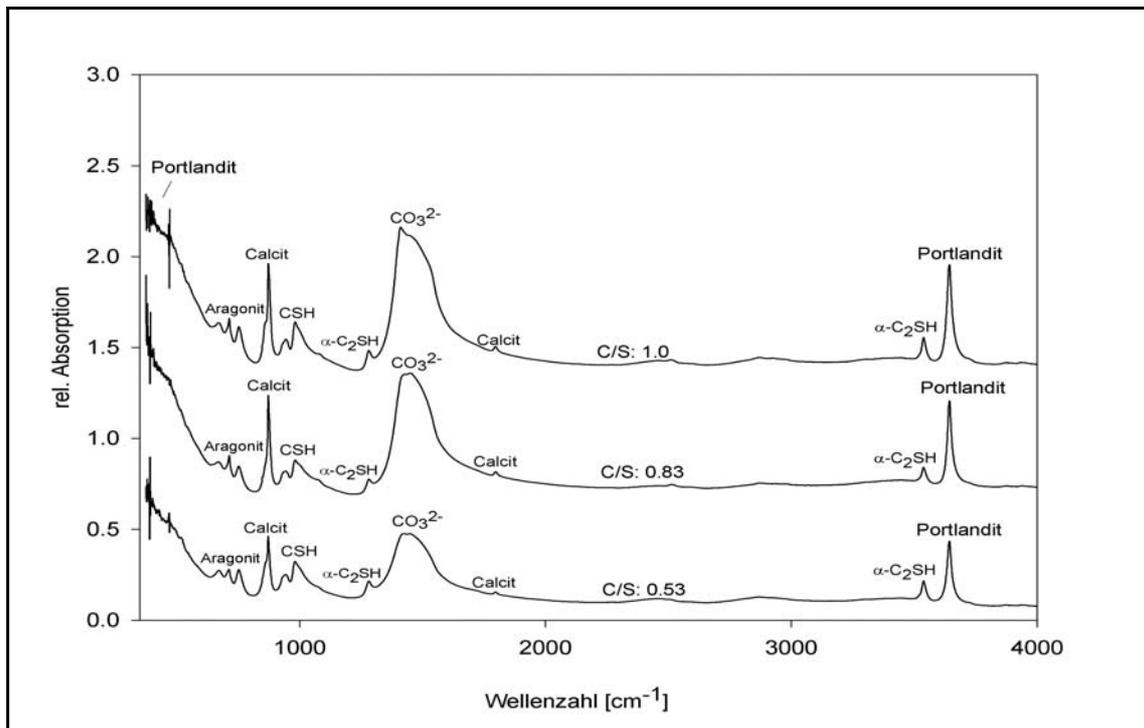


Abb. 9: IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]

Anhand der IR-spektroskopischen Untersuchung der Syntheserieihe mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] lassen sich die röntgenographischen Ergebnisse (siehe Kapitel 2.4.2.1.1.) bestätigen. Die Spektren der Syntheseprodukte mit den C/S-Verhältnissen von 0.53, 0.83 und 1.0 zeigen deutliche Portlandit-Banden bei einer Wellenzahl von 3648 cm^{-1} (Yu et al., 1999 / Henning und Gerstner, 1972). Die sehr geringe Bande bei 380 cm^{-1} deutet ebenfalls auf eine Portlanditbildung hin (Rüscher, mündl. Mitteilung). Im Wellenzahlbereich von $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ liegt eine breite Bande von CO_3^{2-} (Yu et al., 1999 / Henning und Gerstner, 1972 / Mitsuda, 1978). Bei den Banden einer Wellenzahl von 1285 cm^{-1} und 3540 cm^{-1} handelt es sich um $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ (Mörtel, 1980 / Henning und Gerstner, 1972). Die IR-Spektren der Syntheseprodukte Portlandit und CO_3^{2-} zeigen einen deutlichen Anstieg in den Intensitäten der jeweiligen Banden bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 zu 1.0.

Bei den Banden der Wellenzahlen von 875 cm^{-1} und 1799 cm^{-1} handelt es sich um Calcit (Henning und Gerstner, 1972 / Rüscher, mündl. Mitteilung). Desweiteren konnten Aragonit-Banden bei einer Wellenzahl von 697 cm^{-1} und 710 cm^{-1} identifiziert werden (Henning und Gerstner, 1972). Die allgemeinen Hauptbanden von 11 \AA Tobermorit in einem Wellenzahlbereich zwischen 440 cm^{-1} und 450 cm^{-1} (Yu et al., 1999), bei einer Wellenzahl von 675 und 980 cm^{-1} (Mörtel, 1980) und 1200 cm^{-1} (Yu et al., 1999) sind bei den Syntheseprodukten mit Quarzsand [$\leq 0,30\text{ mm}$] nicht zu identifizieren. Dieses stimmt mit den Ergebnissen der röntgenographischen Untersuchung überein, nach denen in der Synthese mit Quarzsand [$\leq 0,30\text{ mm}$] ebenfalls keine 11 \AA Tobermoritbildung nachgewiesen werden konnte. In dem Wellenzahlbereich von $950\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ liegen die Si-O-Streckschwingungen der CSH Phasen (Mörtel, 1980 / Yu et al., 1999). Die IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0.30\text{ mm}$] zeigen in dem Wellenzahlbereich von $950\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ nur Banden von schwacher Intensität.

2.4.2.2.2. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzpulver

In der Abbildung 10 sind die IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Quarzpulver bei einem C/S-Verhältnis von 0.53, 0.83 und 1.0 dargestellt.

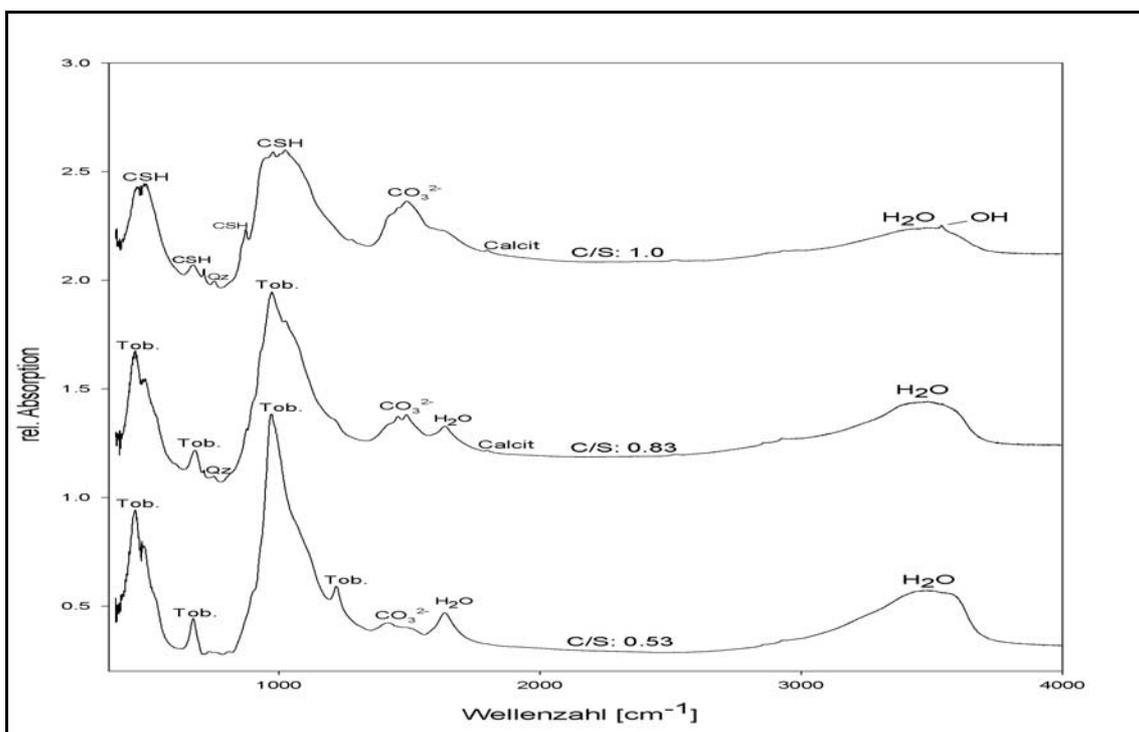


Abb. 10: IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzpulver

Die Untersuchungsergebnisse der IR-Spektroskopie der Syntheseprodukte mit Quarzpulver bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 zeigen analog der röntgenographischen Analyse die Bildung von 11 Å Tobermorit, denn bei einer Wellenzahl von 440 cm^{-1} , 675 cm^{-1} und 980 cm^{-1} liegen deutliche Banden vor. Bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 liegt desweiteren eine 11 Å Tobermorit-Schulter bei 1200 cm^{-1} . Im Wellenzahlbereich von $950\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ zeigen sich die Si-O-Streckschwingungen von 11 Å Tobermorit. Bei einer Wellenzahl von 1633 cm^{-1} und im Wellenzahlbereich von $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ sind OH-Streckschwingungen von molekularem H_2O aus den Zwischenschichten von 11 Å Tobermorit vorhanden (Yu et al., 1999).

Die Untersuchungsergebnisse der IR-Spektroskopie der Syntheseprodukte mit Quarzpulver bei einem C/S-Verhältnis von 0.53, 0.83 und 1.0 zeigen analog der röntgenographischen Analyse kein Vorliegen von Portlandit und $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ als Syntheseprodukte, denn bei den Wellenzahlen von 3648 cm^{-1} , bzw. 1285 cm^{-1} und 3540 cm^{-1} liegen keine Banden vor. Die den Carbonaten charakteristische Bande bei $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ ist in den IR-Spektren von geringer Intensität. Entsprechend der Ergebnisse der Synthese 1 zeigt sich ein Anstieg in den Intensitäten der CO_3^{2-} -Bande bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 zu 1.0. Bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 und 1.0 liegen desweiteren geringe Anteile von Calcit bei einer Wellenzahl von 1799 cm^{-1} vor.

2.4.2.2.3. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck]

In der Abbildung 11 sind die IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck] bei einem C/S-Verhältnis von 0.53, 0.83 und 1.0 dargestellt.

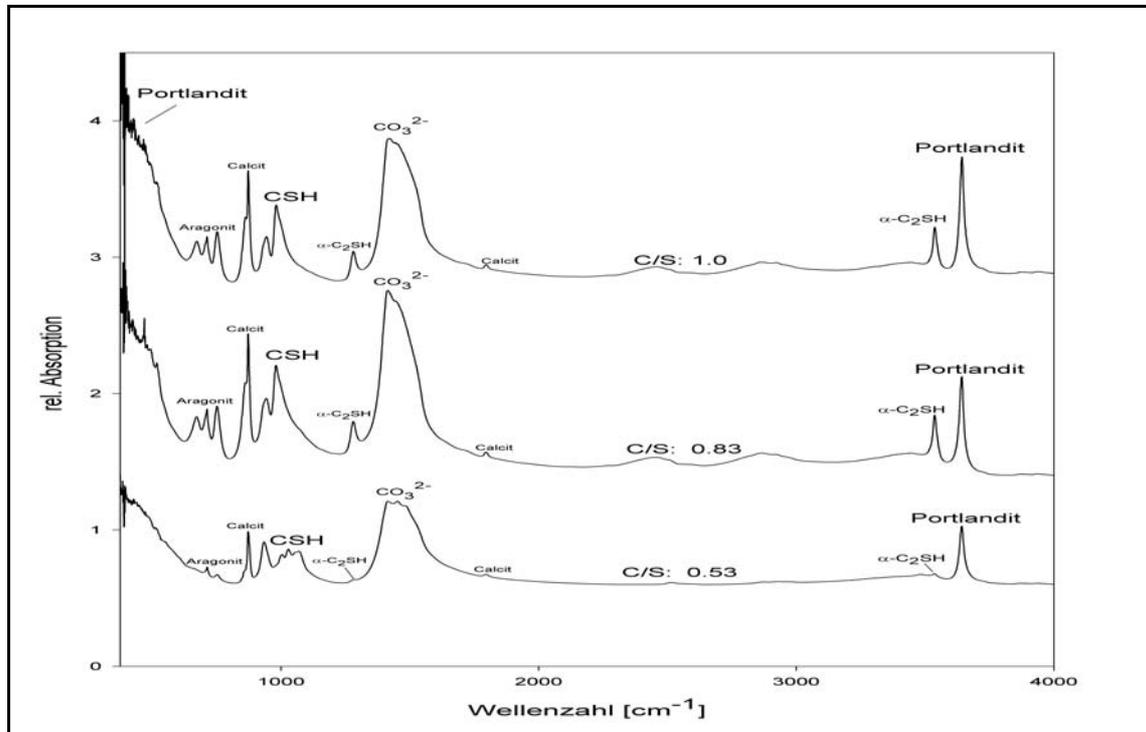


Abb. 11: IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck]

Die IR-spektroskopischen Ergebnisse der Synthesereihe mit Quarz [Merck] mit den jeweiligen C/S-Verhältnissen von 0.53, 0.83 und 1.0 geben die röntgenographischen Ergebnisse wieder. Somit konnte ebenfalls die Bildung von Portlandit anhand deutlicher Banden bei einer Wellenzahl von 3648 cm^{-1} und geringer Banden bei 380 cm^{-1} nachgewiesen werden. Ebenso findet man intensive CO_3^{2-} -Banden in einem Wellenzahlbereich von $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$. Bei einer Wellenzahl von 1285 cm^{-1} und 3540 cm^{-1} liegen $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Banden. Die IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck] zeigen analog der Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarz [$\leq 0,30\text{ mm}$] einen deutlichen Anstieg in den Intensitäten der jeweiligen Banden von Portlandit und $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 zu 1.0. Im Wellenzahlbereich von $950\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ liegen geringe Si-O-Streckschwingungen von CSH-Phasen, wobei die Intensität bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 am schwächsten ist. Bei den Wellenzahlen von 875 cm^{-1} und 1799 cm^{-1} liegen Calcit-Banden. Desweiteren

konnten Aragonit-Banden bei einer Wellenzahl von 697 cm^{-1} und 710 cm^{-1} identifiziert werden.

2.4.2.2.4. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,40\text{ mm}$]

In der Abbildung 12 sind die IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,40\text{ mm}$] bei einem C/S-Verhältnis von 0.53, 0.83 und 1.0 dargestellt.

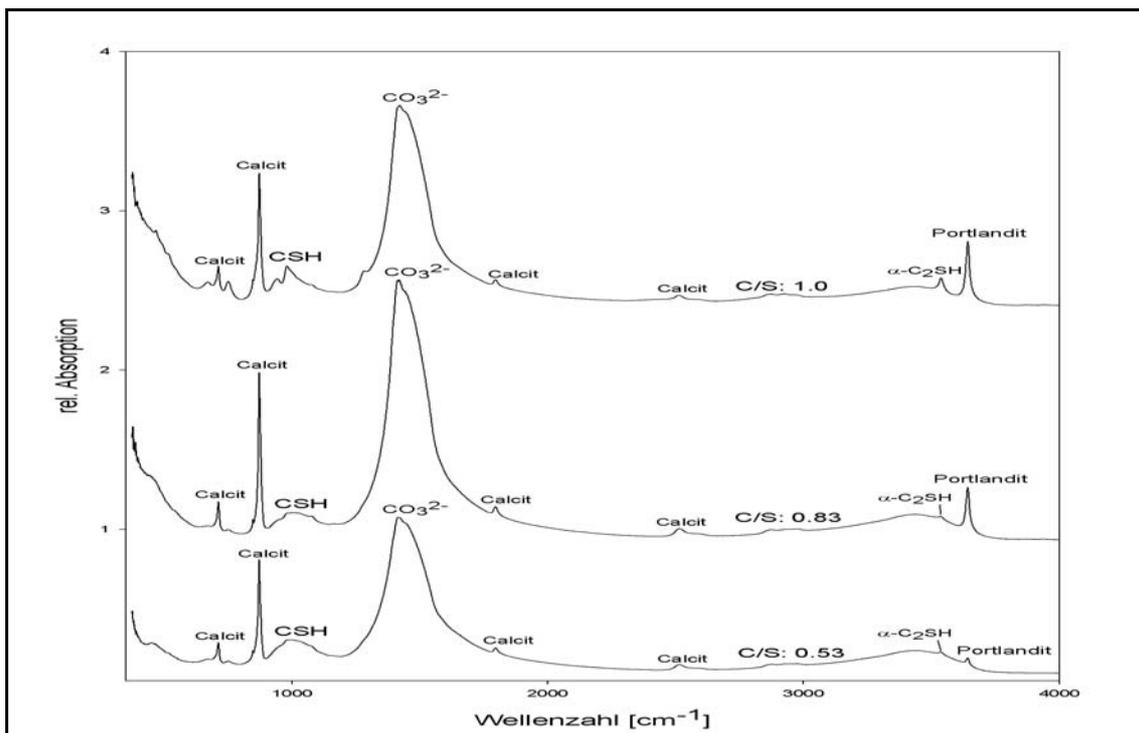


Abb. 12: IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,04\text{ mm}$]

Die IR-spektroskopische Untersuchung der Synthesereihe mit Quarzsand [$\leq 0,04\text{ mm}$] mit den jeweiligen C/S-Verhältnissen von 0.53, 0.83 und 1.0 zeigt deutliche Banden des Portlandits bei einer Wellenzahl von 3648 cm^{-1} und intensive CO_3^{2-} -Banden in dem Wellenzahlbereich von $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Dieses entspricht den röntgenographischen Ergebnissen, die ebenfalls eine Portlanditbildung zeigten (siehe Kapitel 2.4.2.1.3.). Dabei ist analog der Syntheseprodukte mit Quarz [$\leq 0,30\text{ mm}$] und Quarz [Merck] ein Anstieg der Portlandit-Banden bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 zu 1.0 festzustellen. In den IR-Spektren der Syntheseprodukte eines C/S-Verhältnisses von 0.53, 0.83 und 1.0 liegen desweiteren $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Banden bei einer Wellenzahl von 3540 cm^{-1} vor. Dabei steigt die Intensität der $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Banden analog

der Synthesen mit Quarz [$\leq 0,30$ mm] und Quarz [Merck] bei dem C/S-Verhältnis von 0.53 zu 1.0 an. Die Banden bei einer Wellenzahl von 711 cm^{-1} , 875 cm^{-1} und 1799 cm^{-1} weisen auf eine Calcitbildung hin.

Im Wellenzahlbereich von $950\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ liegen bei einem C/S-Verhältnis von 0.53, 0.83 und 1.0 geringe Si-O-Streckschwingungen von CSH-Phasen vor.

2.4.2.2.5. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Microsilika

Die Abbildung 13 zeigt das IR-Spektrum der Synthese mit Microsilika bei einem C/S-Verhältnis von 0.53, 0.83 und 1.0.

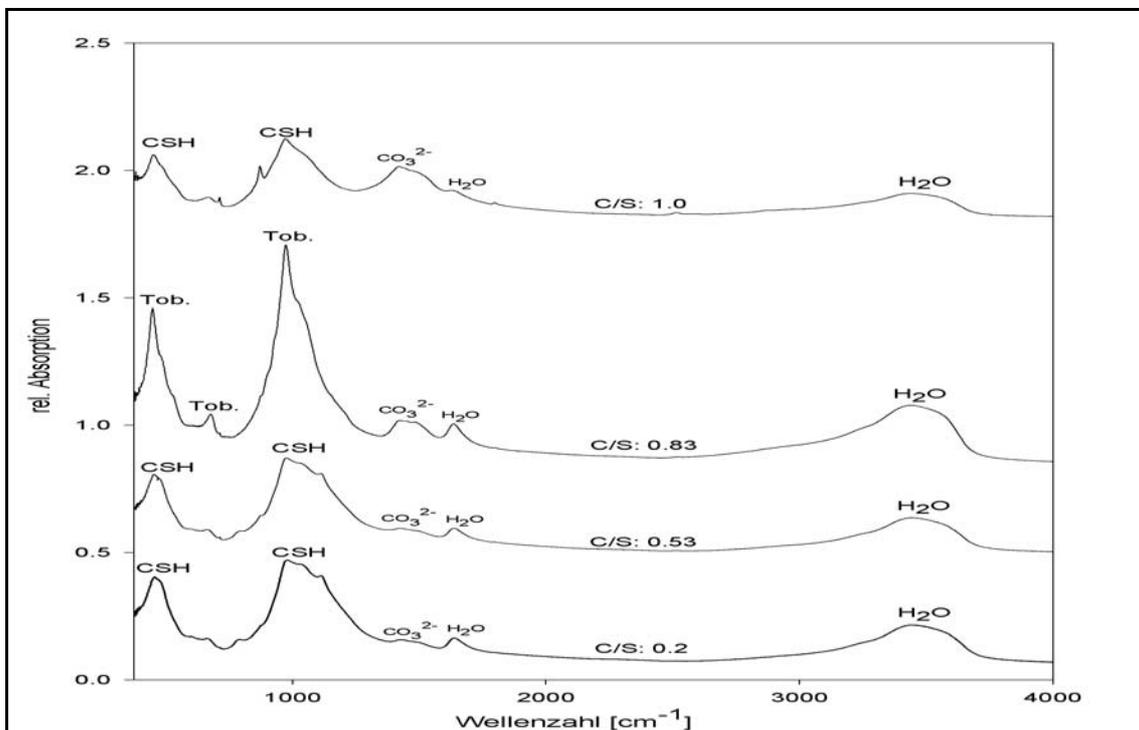


Abb. 13: IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Microsilika

Die Untersuchungsergebnisse der IR-Spektroskopie der Syntheseprodukte mit Microsilika bei einem C/S-Verhältnis von 0.2, 0.53, 0.83 und 1.0 zeigen analog der röntgenographischen Analyse kein Vorliegen von Portlandit als Syntheseprodukt.

Im Gegensatz zu den röntgenographischen Ergebnissen konnte mit der IR-Spektroskopie aber kein Nachweis von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ erfolgen. Im Wellenzahlbereich von $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ liegen bei allen C/S-Verhältnissen Banden von CO_3^{2-} mit geringer Intensität vor.

Anhand deutlicher Banden bei einer Wellenzahl von 440 cm^{-1} , 675 cm^{-1} und 980 cm^{-1} konnte bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 entsprechend der röntgenographischen Ergebnisse 11 \AA Tobermorit identifiziert werden. Im Wellenzahlbereich von $950\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ zeigen sich die Si-O-Streckschwingungen von 11 \AA Tobermorit.

Bei den C/S-Verhältnissen 0.2, 0.53 und 1.0 konnte entsprechend der röntgenographischen Ergebnisse kein Nachweis von 11 \AA Tobermorit erfolgen. Dennoch zeigen sich breite CSH-Banden im Wellenzahlbereich von $440\text{--}450\text{ cm}^{-1}$. Im Wellenzahlbereich von $950\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ liegen die Si-O-Streckschwingungen der CSH-Phasen vor. Bei einer Wellenzahl von 1633 cm^{-1} und im Wellenzahlbereich von $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ treten die OH-Streckschwingungen von molekularem H_2O aus den Zwischenschichten der CSH-Phasen, bzw 11 \AA Tobermorit (C/S: 0.83), auf.

2.4.2.2.6. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Kieselsäure

Die Abbildung 14 stellt das IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Kieselsäure bei einem C/S-Verhältnis von 0.53, 0.83 und 1.0 dar.

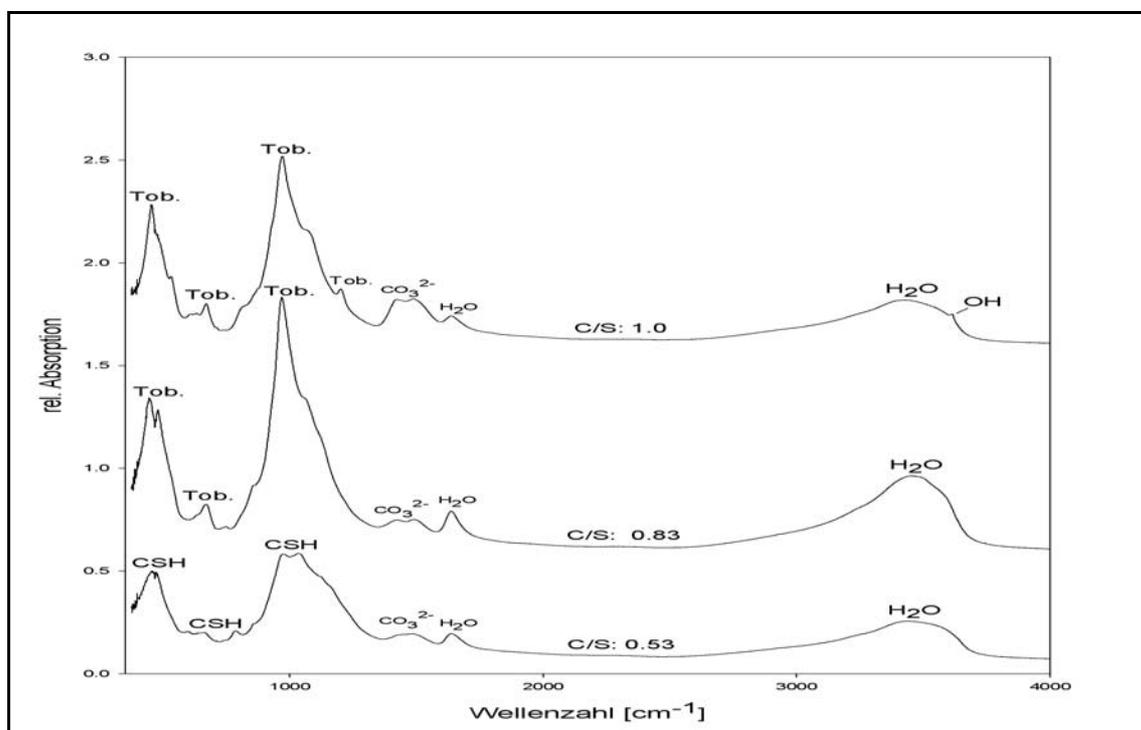


Abb. 14: IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Kieselsäure

Die Untersuchungsergebnisse der IR-Spektroskopie der Syntheseprodukte mit Kieselsäure bei einem C/S-Verhältnis von 0.53, 0.83 und 1.0 zeigen analog der röntgenographischen Analyse kein Vorliegen von Portlandit und α -C₂SH als Syntheseprodukte. Die den Carbonaten charakteristische Bande von 1400-1500 cm⁻¹ zeigt in den IR-Spektren nur eine geringe Intensität, die aber von einem C/S-Verhältnis von 0.53 zu 1.0 deutlich ansteigt. Bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 und 1.0 konnte anhand der Banden bei einer Wellenzahl von 440 cm⁻¹, 675 cm⁻¹ und 980 cm⁻¹ die Bildung von 11 Å Tobermorit nachgewiesen werden. Bei einem C/S-Verhältnis von 1.0 zeigt sich desweiteren eine 11 Å Tobermorit-Schulter bei einer Wellenzahl von 1200 cm⁻¹. Im Wellenzahlbereich von 950-1100 cm⁻¹ liegen die Si-O-Streckschwingungen von 11 Å Tobermorit.

Somit weisen die IR-spektroskopischen Ergebnisse hinsichtlich der Identifikation von 11 Å Tobermorit im Vergleich zu den röntgenographischen Ergebnissen einen deutlichen Unterschied auf, denn die röntgenographische Analyse zeigte eine Bildung von 11 Å Tobermorit nur bei einem C/S-Verhältnis von 1.0 (siehe Kapitel 2.4.2.1.5.).

Bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 konnte analog der röntgenographischen Ergebnisse keine Bildung von 11 Å Tobermorit festgestellt werden, es zeigen sich aber CSH-Banden in einem Wellenzahlbereich von 440-450 cm⁻¹ und 660-670 cm⁻¹. Desweiteren liegen Si-O-Streckschwingungen von CSH-Phasen im Wellenzahlbereich von 950-1100 cm⁻¹ vor.

Bei einer Wellenzahl von 1633 cm⁻¹ und im Wellenzahlbereich von 3300-3600 cm⁻¹ treten die OH-Streckschwingungen von molekularem H₂O aus den Zwischenschichten der CSH-Phasen, bzw. 11 Å Tobermorit (C/S: 0.83, 1.0), auf.

2.4.2.3. Elektronenmikroskopische Ergebnisse (REM / EDX)

2.4.2.3.1. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]

Die folgenden Abbildungen 15-18 zeigen die REM-Abbildungen und die entsprechenden EDX-Analysen der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83.

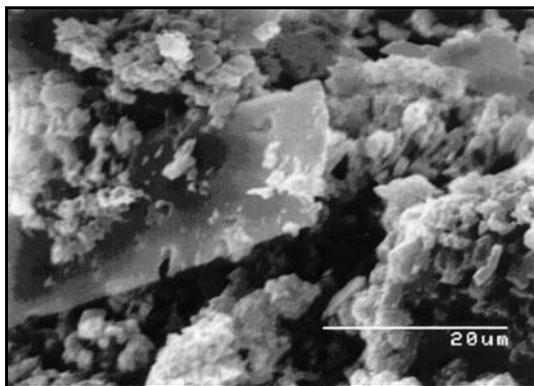


Abb. 15: REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] (C/S = 0.53)
Vergrößerung: 2000-fach

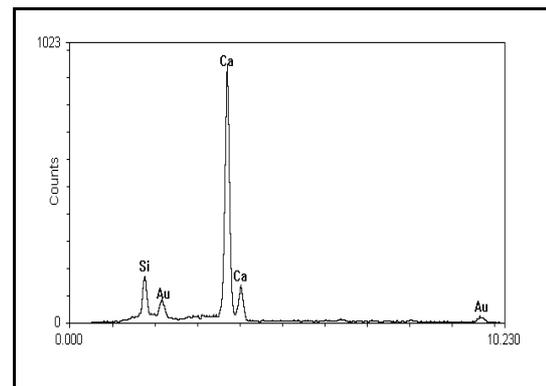


Abb. 16 : EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] (C/S = 0.53)

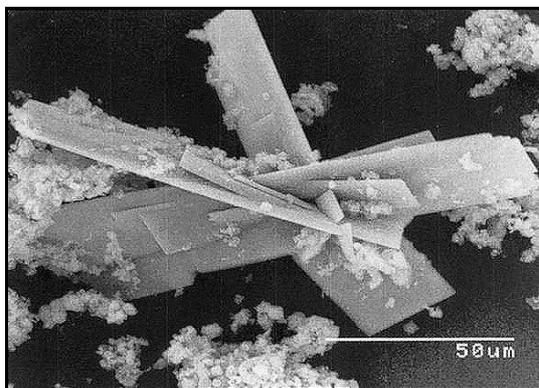


Abb. 17 : REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] (C/S = 0.83)
Vergrößerung: 800-fach

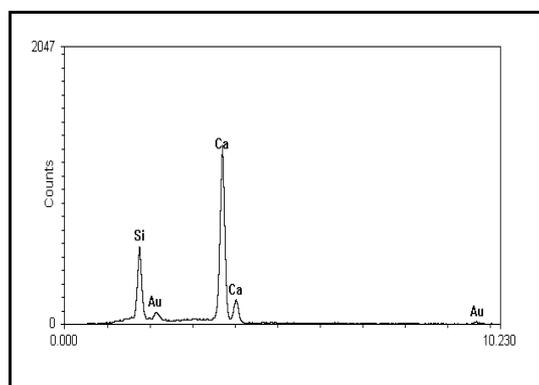


Abb. 18 : EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] (C/S = 0.83)

In der Synthese mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und einem C/S-Verhältnis von 0.53 konnten Kristalle mit einer plättchenförmigen Ausbildung in einer Matrix aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ beobachtet werden. Das Plättchen der Abbildung 15 zeigt randliche Lösungsgruben. Somit kann angenommen werden, daß es sich um eine Zwischenphase bei der CSH-Phasenbildung handelt. Die entsprechende EDX-Analyse zeigt, daß ein Ca-reiches

Syntheseprodukt vorliegt (siehe Abbildung 16). Bei den Syntheseprodukten der Synthese mit einem C/S-Verhältnis von 0.83 liegen ebenfalls plättchenförmige Kristalle vor. Im Gegensatz zur Synthese des C/S-Verhältnisses von 0.53 handelt es sich hierbei aber um miteinander verwachsene Kristalle mit lattenförmigem Habitus, die inselartig angeordnet sind (siehe Abbildung 17). Die einzelnen Kristalle weisen eine Größe von max. 125 μm auf. Nach Mörtel (1980) können sich Kristalle dieser Art unter den herrschenden Hydrothermalbedingungen im Frühstadium der Härtung von Kalksand-Produkten bilden. Es handelt sich hierbei um $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ mit einem C/S-Verhältnis von 2 (siehe Kapitel 1.1.1.). Die EDX-Analyse des Kristallplättchens zeigt, daß es sich ebenfalls um eine Ca-reiche Phase handelt. Die Intensität des Si-Signals ist im Vergleich zur EDX-Analyse des Syntheseprodukts bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 deutlich höher. Somit zeigt sich in dieser Synthese schon eine Reaktion des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit dem vorhandenen Silizium der Siliziumquelle Quarzsand [$\leq 0,30 \text{ mm}$], siehe Abbildung 18.

2.4.2.3.2. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzpulver

Die folgende Abbildung 19 zeigt die REM-Aufnahme der Syntheseprodukte mit Quarzpulver bei einem C/S-Verhältnis von 0.53. Das entsprechende EDX-Spektrum ist in der Abbildung 20 dargestellt.

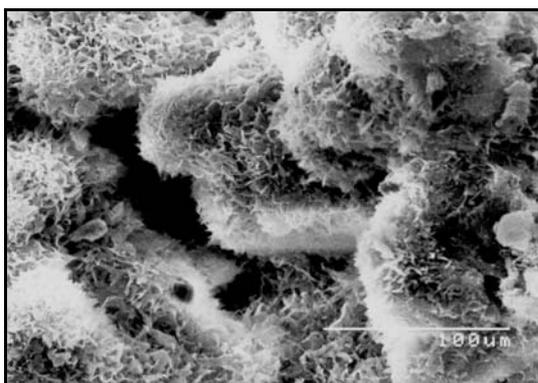


Abb. 19: REM-Aufnahme der Syntheseprodukte mit Quarzpulver (C/S = 0.53), Vergrößerung: 400-fach

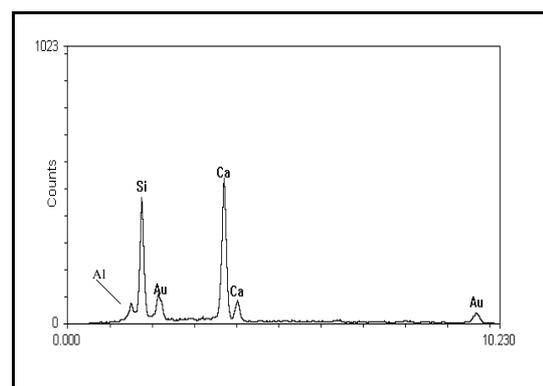


Abb. 20: EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzpulver (C/S = 0.53)

In der Synthese mit Quarzpulver liegen bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 Syntheseprodukte in Form von recht gut kristallinen CSH-Phasen vor (siehe

Abbildung 19). Diese bilden um die Quarzkörner eine CSH-Schicht. Mörtel (1980) bezeichnet eine CSH-Schicht dieser Art als „CSH-Rasen“. Das EDX-Spektrum dieser CSH-Schicht (siehe Abbildung 20) gibt eine Zusammensetzung wieder, die dem 11 Å Tobermorit entspricht. Das Al-Signal resultiert vom Probenträger.

Die folgende Abbildung 21 zeigt die REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzpulver bei einem C/S-Verhältnis von 0.83. Das entsprechende EDX-Spektrum ist in der Abbildung 22 dargestellt.

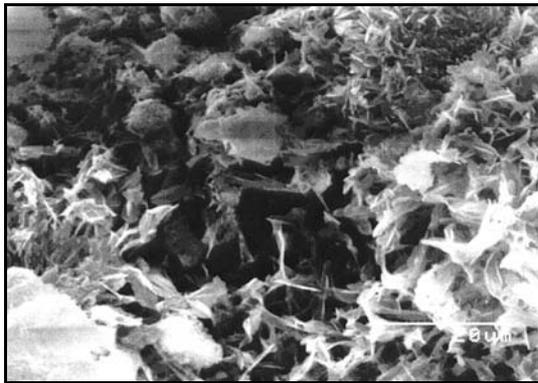


Abb.21: REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzpulver (C/S = 0.83),
Vergrößerung: 1500-fach

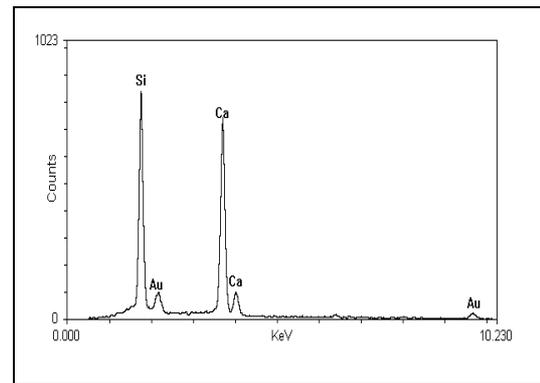


Abb. 22: EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzpulver (C/S = 0.83)

In der Synthese eines C/S-Verhältnisses von 0.83 ist ebenfalls die Bildung einer CSH-Schicht um die Quarzkörner zu beobachten (siehe Abbildung 21).

Die entsprechende EDX-Analyse (siehe Abbildung 22) gibt ebenso eine Zusammensetzung wieder, die dem 11 Å Tobermorit entspricht.

Somit stimmen die elektronenmikroskopischen Untersuchungsergebnisse hinsichtlich der Identifikation von 11 Å Tobermorit mit denen der röntgenographischen und IR-spektroskopischen Untersuchungen überein.

2.4.2.3.3. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck]

Die folgende Abbildung 23 zeigt die REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck] bei einem C/S-Verhältnis von 0.83. Das entsprechende EDX-Spektrum ist in der Abbildung 24 dargestellt.

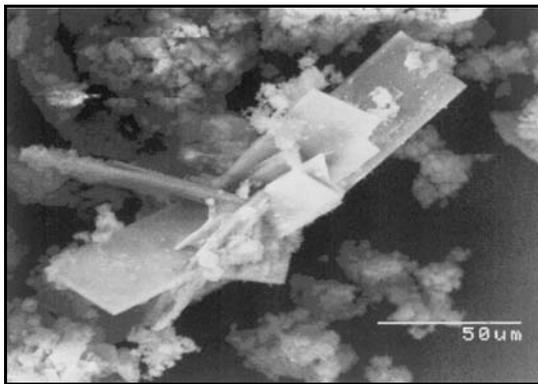


Abb. 23: REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck] (C/S = 0.83)
Vergrößerung: 800-fach

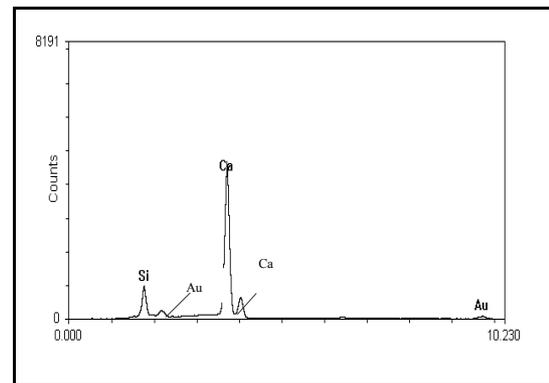


Abb. 24: EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarz [Merck] (C/S = 0.83)

Als Syntheseprodukte der Synthese mit Quarz [Merck] finden sich analog der vorherigen Ergebnisse (siehe Kapitel 2.4.2.3.1.) vorrangig Kristalle in plättchenförmiger Ausbildung. Die Abbildung 23 zeigt als Beispiel eine Anordnung von Kristallen dieser Art in der Synthese eines C/S-Verhältnisses von 0.83. Die einzelnen Kristallplättchen sind in ähnlicher Art und Weise miteinander verwachsen, wie es schon in der Synthese mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 beobachtet wurde (siehe Kapitel 2.4.2.3.1.). Somit ist auch in dieser Synthese die Bildung von α -C₂SH festzustellen, welches die entsprechende EDX-Analyse bestätigt (siehe Abbildung 24). Es handelt sich um eine Ca-reiche Phase, die weitere Auflösungserscheinungen aufweist.

2.4.2.3.4. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,40$ mm]

Die folgende Abbildung 25 zeigt die REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,40$ mm] bei einem C/S-Verhältnis von 0.83. Das entsprechende EDX-Spektrum ist in der Abbildung 26 dargestellt.

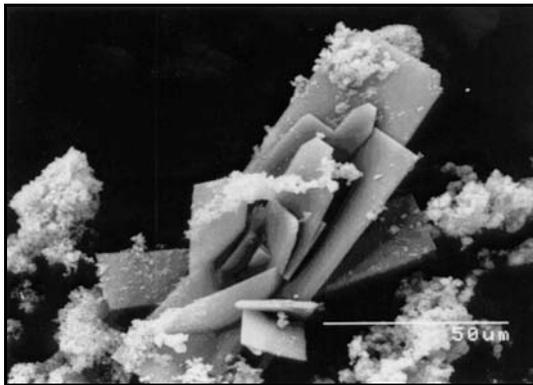


Abb. 25: REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,40$ mm] (C/S = 0.83)
Vergrößerung: 800-fach

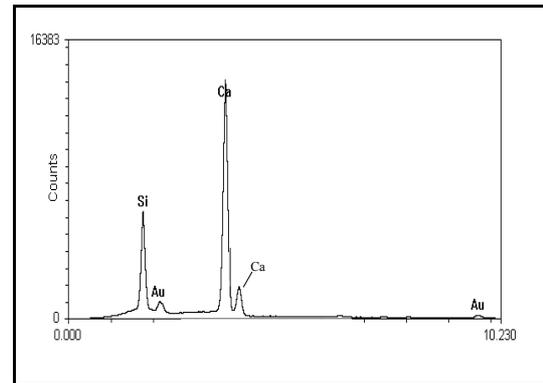


Abb. 26: EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,40$ mm] (C/S = 0.83)

In der Synthese mit Quarzsand [$\leq 0,40$ mm] liegen analog der Synthese mit Quarzsand [$< 0,30$ mm] und Quarz [Merck] plättchenförmig ausgebildete Kristalle in einer Matrix aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vor. Die Abbildung 25 zeigt ein Beispiel dieser Kristallausbildung in der Synthese mit einem C/S-Verhältnis von 0.83. Eine entsprechende EDX-Analyse (siehe Abbildung 26) läßt anhand der Signalintensitäten von Si und Ca vermuten, daß es sich hierbei um die Bildung des erwähnten $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ handelt (siehe Kapitel 2.4.2.3.1. und 2.4.2.3.3.).

2.4.3. Diskussion der Untersuchungsergebnisse der Synthesen mit chemisch reinen Siliziumquellen

2.4.3.1. Kristallisationsverhalten von 11 Å Tobermorit in Abhängigkeit der Korngröße und BET-Oberfläche

Die Untersuchungen zur Synthese von CSH-Phasen mit chemisch reinen Si-Quellen sollten aufzeigen, welchen Einfluß die Korngröße der Siliziumquelle und die verwendeten C/S-Verhältnisse der Edukte auf die Bildung von 11 Å Tobermorit ausüben. Damit eine genaue Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse gegeben ist, erfolgten sämtliche Synthesereihen bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen. Die Reaktionsparameter waren dabei im Ergebnis der Literaturlauswertung auf eine Temperatur von 200°C und einen Reaktionszeitraum von 40,5 h festgelegt worden (siehe Kapitel 1.2.1.2.).

Zunächst wird der Einfluß der Korngröße hinsichtlich der 11 Å Tobermoritbildung diskutiert. Die Untersuchungsergebnisse zeigen deutliche Unterschiede in den Syntheseabläufen mit Siliziumquellen einer Korngröße von $\leq 0,08$ - $\leq 0,80$ mm und Siliziumquellen einer Korngröße von $\leq 0,50$ μm . Es konnte nachgewiesen werden, daß bei der Verwendung der Siliziumquellen Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], Quarz [Merck] mit einer Korngröße von $\leq 0,80$ mm und Quarzsand [$\leq 0,40$ mm] jeweils keine Kristallisation von 11 Å Tobermorit erfolgte. Somit wurde aus diesen Siliziumquellen bei den vorgegebenen Reaktionsparametern, s. o., nicht genügend Silizium gelöst, um 11 Å Tobermorit zu bilden. Untersuchungen von Zürn und Fehr (1996) belegen, daß die Kristallisation von 11 Å Tobermorit zu Beginn der Reaktion in großem Ausmaß vom Lösungsverhalten des Quarzes bestimmt wird.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, konnte unter der Verwendung der Siliziumquellen Quarzpulver (Korngröße $\leq 0,08$ mm), Kieselsäure (Korngröße $\leq 0,10$ μm) und Microsilika (Korngröße $\leq 0,50$ μm) eine Kristallisation von 11 Å Tobermorit festgestellt werden. Untersuchungen von Isu et al. (1995) zeigen, daß 11 Å Tobermorit unter Verwendung von Siliziumquellen einer Korngröße von 10-20 μm bereits nach 0,50 h gebildet werden kann. Unter der Verwendung kleinerer Korngrößen erhöht sich somit die Tobermoritbildung (Isu et al., 1995). Dieses konnte in den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit bestätigt werden.

Eine entscheidende Rolle hinsichtlich des Löslichkeitsverhaltens von Quarz spielt die jeweilige Oberfläche und damit Reaktionsfläche der Siliziumquellen. Die Löslichkeit von Quarz nimmt mit ansteigender spezifischer Oberfläche zu (Klimesch et al., 1996). Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zeigen ebenfalls den Einfluß der spezifischen Oberfläche der Siliziumquelle hinsichtlich der Bildung von 11 Å Tobermorit. Nur bei Verwendung der Siliziumquellen Quarzpulver, Microsilika und gefällter Kieselsäure mit hohen Oberflächen von 1,47 m²/g, 24,50 m²/g und 135,90 m²/g gegenüber den Siliziumquellen Quarzsand [\leq 0,30 mm], Quarz [Merck], Quarzsand [\leq 0,40 mm] mit geringerer Oberfläche von 0,30 m²/g, 0,13 m²/g und 0,25 m²/g konnte 11 Å Tobermorit gebildet werden (siehe Kapitel 2.4.1.1.).

Die Untersuchungen von Klimesch et al. (1996) belegen einen Anstieg der CSH (I) Bildung mit zunehmender Oberfläche. Eine hohe Löslichkeit und damit höhere Reaktivität der Siliziumquelle verringert die Kristallinität von CSH-Phasen (Klimesch, 1996 et al. / Isu et al., 1995). Experimente zur CSH-Synthese unter der Verwendung von feinstkörniger Kieselsäure als Siliziumquelle zeigten nur die Bildung schwach kristalliner CSH-Phasen (Sato und Grutzek, 1992). Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit zur Synthese von CSH-Phasen unter Verwendung von gefällter Kieselsäure als Siliziumquelle zeigten in elektronenmikroskopischen Untersuchungen ebenfalls nur sehr schlecht kristalline CSH-Phasen. Aus diesem Grund wurden die elektronenmikroskopischen Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Kieselsäure nicht in der vorliegenden Arbeit dargestellt.

2.4.3.2. Kristallisationsverhalten von 11 Å Tobermorit in Abhängigkeit der C/S-Verhältnisse der Edukte

Ebenfalls zeigen die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit, daß das C/S-Verhältnis der Ausgangssubstanzen eine entscheidene Rolle für die Bildung von 11 Å Tobermorit spielt. Somit verdeutlichen die Untersuchungsergebnisse der Synthese mit Quarzpulver (Korngröße \leq 0,08 mm), daß nur bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 eine Bildung von 11 Å Tobermorit möglich war. Bei einem C/S-Verhältnis von 1.0 unterblieb dagegen die 11 Å Tobermoritbildung. Somit kann als Ergebnis der Synthese mit Quarzpulver festgehalten werden, daß die vorgegebenen Reaktionsbedingungen von 200°C und 40,5 h bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 hinsichtlich einer 11 Å Tobermoritbildung als günstig angesehen werden

können. Dieses Ergebnis stimmt mit Untersuchungsergebnissen von Fehr et al. (1998) überein, nach denen eine 11 Å Tobermoritbildung ebenfalls bei einer Reaktionstemperatur von 190°C, einem Reaktionszeitraum von 48 h und einem C/S-Verhältnis von 0.83 festgestellt wurde. Untersuchungsergebnisse von Sakiyama und Oshio (2000), Chan et al., (1978) zeigen bei einer Reaktionstemperatur von 180°C, einem Reaktionszeitraum von 40-80 h und einem C/S-Verhältnis von 0.6-1.0 eine 11 Å Tobermoritbildung über Ca-reiche CSH Phasen und CSH (I).

Untersuchungen von Budnikow (1969) zeigen ebenfalls den Einfluß des C/S-Verhältnisses auf die 11 Å Tobermoritbildung. Eine Verringerung des C/S-Verhältnisses führte zu einer Beschleunigung der Umwandlung von CSH (II) zu CSH (I) und somit zu einer beschleunigten Bildung von 11 Å Tobermorit aus CSH (I). Durch Erhöhung des C/S-Verhältnisses auf 1.0 wird die Phasenumwandlung von CSH (I) in Tobermorit mengenmäßig verringert (Budnikow, 1969). Dieses stimmt mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit überein, nach denen aufgrund einer Erhöhung des C/S-Verhältnisses auf 1.0 eine 11 Å Tobermoritbildung unterblieb.

Desweiteren zeigt sich bei der Synthese mit Quarzpulver, daß aufgrund des Auftretens von α -C₂SH teilweise noch keine vollständige Härtung vorliegt. Die gleichzeitige Bildung von Gyrolit spricht aber auch schon für eine Überhärtung der Synthese. Somit scheint der Reaktionsverlauf der Synthese mit Quarzpulver bei den gegebenen Reaktionsbedingungen eher heterogen vonstatten zu gehen, da Gyrolit eigentlich im weit fortgeschrittenen Reaktionsstadium auftritt, α -C₂SH dagegen vor der Bildung von 11 Å Tobermorit (Mörtel, 1978 / Zürn und Fehr, 1996). Die Bildung von α -C₂SH in den Synthesen mit Quarzpulver bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 spricht desweiteren für einen noch nicht vollständigen Quarzumsatz nach einer Reaktionszeit von 40,5 h. Untersuchungen von Huber et al. (1998) hinsichtlich der Kinetik der CSH-Phasenbildung zeigen, daß bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 bei einer Temperatur von 170°C über CSH (I) nach 10 h der 11 Å Tobermorit gebildet wird und Quarz erst nach 42 h Reaktionszeit vollständig umgesetzt ist. Somit stimmen die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen mit den Untersuchungen von Huber et al., (1998) überein.

Die Synthese mit Microsilika (Korngröße $\leq 0,50 \mu\text{m}$) zeigt eine Bildung von 11 Å Tobermorit nur bei einem C/S-Verhältnis von 0.83. Bei einem C/S-Verhältnis von 0.2 und 0.53 wurde im Gegensatz zu vorherigen Synthesen eine Z-Phase gebildet. Dabei handelt es sich um eine Zwischenphase bei der Gyrolitbildung, wobei die Z-

Phase und der Gyrolit strukturell verwandt sind (Rahman, mündl. Mitteilung). Nach Assarsson (1958) kann die Z-Phase bei $T = 140-240^{\circ}\text{C}$ unter Verwendung von amorphem Silika gebildet werden. Garbev et al., (2001) stellten die Bildung einer Z-Phase bei C/S-Verhältnissen von 0.5-0.6 und bei $T = 180-220^{\circ}\text{C}$ fest. Dieses stimmt mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit überein. Microsilika fällt bei der Silizium- und Ferrosiliziumherstellung als Abfall- bzw. Nebenprodukt an. Bei diesem Prozeß wird kristalliner Quarzsand im Lichtbogen verdampft und als kugelförmiger Silikastaub kondensiert. Microsilika besteht zu 85-95 % aus glasartigem Siliziumdioxid (amorphes SiO_2) und weist eine hohe Oberfläche auf. Die verwendete Siliziumquelle Microsilika (Firma Buderus) der vorliegenden Arbeit weist eine spezifische Oberfläche von $24,50 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Aufgrund dessen wird Microsilika eine hohe Reaktivität zugeschrieben (Schmidt und Schlegel, 2001).

In Analogie zur Synthese mit Microsilika zeigt die Synthese mit Kieselsäure ebenso bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 eine Bildung der Z-Phase. Untersuchungen von Harker (1964) zeigen ebenfalls unter der Verwendung von Kieselsäure als Siliziumquelle, einem C/S-Verhältnis von 0.53 und bei $T = 195^{\circ}\text{C}$ die Bildung einer Z-Phase. Somit stimmen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit den Ergebnissen von Harker (1964) überein.

2.4.3.3. Portlanditbildung in Abhängigkeit der Korngröße der Siliziumquellen

Hinsichtlich der Portlanditbildung konnte ebenfalls ein Einfluß der Korngröße der Siliziumquelle festgestellt werden. Unter der Verwendung der Siliziumquellen einer Korngröße zwischen $\leq 0,30 \text{ mm}$ und $\leq 0,80 \text{ mm}$ (Quarzsand [$\leq 0,30 \text{ mm}$], Quarz [Merck], Quarzsand [$\leq 0,40 \text{ mm}$]) konnte teilweise eine Portlanditbildung nachgewiesen werden. Dagegen konnte ein Unterbleiben der Portlanditbildung bei der Verwendung von Siliziumquellen einer Korngröße $\leq 0,50 \mu\text{m}$ (Microsilika, Kieselsäure) beobachtet werden. Untersuchungsergebnisse von Hamid und Aghmaghani-Esmail (1978) zeigen, daß Portlandit bei einer Quarzkorngröße von $0,10-1 \text{ mm}$ als Syntheseprodukt gebildet werden kann. Ab einer Korngröße unterhalb von $0,10 \text{ mm}$ wurde dagegen keine Portlanditbildung beobachtet. Experimente von Cantrill et al., (1993) ergaben ebenfalls ein Unterbleiben der Portlanditbildung unter Verwendung feiner Quarzkorngrößen. Somit stimmen die Ergebnisse der Synthesereihe mit Microsilika und Kieselsäure der vorliegenden Arbeit mit den

Ergebnissen von Hamid und Aghmaghani-Esmail (1978) und Cantrill et al. (1993) überein. Die Bildung von Portlandit stellt einen Indikator für Kalkanreicherungen dar. Die Portlanditbildung ist ein Indiz dafür, daß es während des Reaktionsverlaufs der Synthese nicht zu einem vollständigen Verbrauch des CaO kam. Ebenfalls sind Nebenreaktionen oder Folgereaktionen das Kalkhydrates und der gebildeten CSH-Mineralen mit dem CO₂ aus dem Porenraum, der eingeschlossenen Luft im Autoklaven oder dem Wasser während des Abkühlvorgangs der Synthese möglich (Mörtel, 1978 und Stumm et al., 2001). Deshalb weist auch frischer Kalksandstein immer etwas Calcit auf. Man findet im Tobermoritgerüst oft eingestreut feinen Calcit, der auch zu großen Kristallen heranwachsen kann. Primär bei der Härtung gebildete Carbonate können sich auch während der Härtung wieder auflösen, d. h. ihrerseits als Calciumspender auftreten (Mörtel, 1978). Die Carbonatisierung fertiger Kalksand-Produkte stellt insofern ein Problem dar, da sie mit einer Schwinddehnung der fertigen Produkte verbunden ist. Es gilt generell, je schlechter kristallin die Ausgangsgefüge sind, d. h. je gelartiger, umso leichter carbonatisieren CSH-Phasen und umso stärker ist die damit einhergehende Schwindung (Mörtel, 1978). Magnesiumionen im System verlangsamen oder unterdrücken teilweise eine Carbonatisierung (Fenz, 1994). Ein Vorteil der Carbonatisierung liegt in einer deutlichen Festigkeitssteigerung des Produktes, da das Gesamtsystem deutlich an Masse zunimmt und insgesamt eine Gefügeverdichtung stattfindet (Mörtel, 1980 / Schimmel, 1969 / Raskovic, 1962 / Butt und Rascovic, 1965 / Hochstetter, 1967). Der Prozeß der Carbonatisierung ist eindeutig diffusionsbestimmt. Bei einer sehr guten Primärverdichtung der Kalksand-Produkte, kann eine Carbonatisierung nur sehr langsam von außen nach innen fortschreiten, weil der gebildete feinstkörnige Calcit zwischen den Zuschlagskörnern den Zutritt weiteren CO₂ ins Innere verlangsamt (Mörtel, 1978).

2.4.3.4. Bewertung der Untersuchungsmethoden zur Identifikation von CSH-Phasen

Die Bestimmung des Phasenbestandes der Syntheserien mit unterschiedlichen chemisch reinen kommerziellen Siliziumquellen erfolgte zunächst anhand der röntgenographischen Analyse mit der Guinier-Methode. Die Bestimmung des Phasenbestandes war mit dieser Methode sehr erfolgreich, da die Reflexe auf dem

Röntgenfilm genau vermessen und dann anhand der PDF-Datei identifiziert werden konnten. Speziell für die Bestimmung von 11 Å Tobermorit erwies sich diese Methode als sehr nützlich. Eine weitere Untersuchung der Pulverproben mit dem Binokular zeigte keine eindeutige Bildung von ausgeprägten Einkristallen. Somit schied eine Einkristalluntersuchung anhand separierter CSH-Kristalle aus.

Desweiteren erfolgte die Phasenanalyse anhand der IR-Spektroskopie, mit der eine Identifizierung von 11 Å Tobermorit ebenfalls möglich war. Wie erwartet stellte die IR-Spektroskopie eine zufriedenstellende Ergänzung zur röntgenographischen Methode dar (siehe Kapitel 2.3.2.2.) Im Gegensatz zum Röntgen konnte mit Hilfe der IR-Spektroskopie im Falle der Synthese mit Kieselsäure nicht nur bei einem C/S-Verhältnis von 1.0, sondern auch bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 eine Bildung von 11 Å Tobermorit nachgewiesen werden. Eine Unterscheidung von 11 Å Tobermorit zu weiteren CSH-Phasen, wie z. B. Hillebrandit, Xonotlit, ist aufgrund dem Übereinanderliegen der Signale der unterschiedlichen CSH-Phasen schwierig. Mörtel (1980) ist ebenfalls der Ansicht, daß die IR-Spektroskopie ideal bei dem Vorliegen reiner Phasen ist. So konnten hier verschiedene Arten von Xonotlit unterschieden werden. Liegen aber Mischungen vor, so sind, abgesehen von den notwendigen Mengenverhältnissen, bereits Zweiphasenmischungen von Tobermorit und Xonotlit kaum noch differenzierbar, da der Xonotlit allein bereits alle wesentlichen Banden zeigt. Nach Mörtel (1980) scheidet somit trotz gegenteiliger Empfehlungen in der Literatur (Kässner u. Henning, 1972) die IR-Spektroskopie als sichere Methode für die qualitative und erst recht quantitative Phasenanalyse von CSH-Produkten aus. Mit der IR-Spektroskopie konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit neben 11 Å Tobermorit ebenso ein Nachweis von α -C₂SH, Portlandit und Calcit erfolgen. Röntgenographisch wurde dagegen keine Calcitbildung festgestellt. Der Vorteil der IR-Spektroskopie gegenüber der röntgenographischen Methode liegt in einer annähernden quantitativen Angabe über die Phasenanteile in den jeweiligen Synthesen anhand der Intensitäten der einzelnen IR-Banden. Somit konnte im Falle des Portlandits festgestellt werden, daß hier der Mengenanteil mit dem Anstieg des C/S-Verhältnisses deutlich zunimmt. Dieses läßt sich durch den Anstieg des Kalkangebots in der Synthesemischung mit zunehmendem C/S-Verhältnis erklären, welches eine Portlanditbildung positiv beeinflussen wird. Somit stellte die IR-Spektroskopie im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchaus eine gute Ergänzung zur röntgenographischen Untersuchung der Proben dar.

Ergänzend zum Röntgenbefund und der IR-Spektroskopie wurden die gesamten Proben mit dem REM untersucht. Mit dieser Methode konnte ein guter Einblick in die Morphologie der CSH-Phasen gewonnen werden. Die elektronenmikroskopischen Ergebnisse zeigen bei den Synthesen mit Quarzpulver mit einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 eine Ausbildung der CSH-Phasen teilweise in nadeliger und plattiger Morphologie, wobei die nadelige Morphologie überwiegt. Bei der Synthese mit Quarzsand überwiegt besonders bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 eine plattige Morphologie der Phasen. Diese Ergebnisse stimmen mit Untersuchungen von Hamid (1981) und Mitsuda (1989) überein, nach denen bei einem C/S-Verhältnis von 0.1 bis 0.75 faserige, nadelige CSH-Phasen überwiegen. Dagegen zeigten sich bei einem C/S-Verhältnis zwischen 0.75 und 1.0 CSH-Phasen mit plättchenförmiger Morphologie. Neben der elektronenmikroskopischen Untersuchung der Morphologie der CSH-Phasen erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenfalls eine EDX-Analyse der jeweiligen CSH-Phasen. Mit dieser Methode konnte der Elementbestand der CSH-Phasen qualitativ bestimmt werden. Im Vordergrund des Interesses standen dabei die Intensitäten der Silizium- und Calcium-Signale im EDX-Spektrum. Anhand dessen konnte eine Aussage darüber getroffen werden, welche Art von CSH-Phase in den jeweiligen Proben vorlag. Die absoluten Signalhöhen sollen dabei beim Xonotlit gegenüber des Tobermorits deutlich höher liegen. Grund hierfür ist die Absorption der weichen Röntgenstrahlen durch den unterschiedlichen Wassergehalt der Strukturen, Gebhardt (1978). Eine genaue Aussage über die Kristallisation von 11 Å Tobermorit kann aber nur unter Vorbehalt getroffen werden, da es sich bei den Ergebnissen der EDX-Analyse, wie erwähnt, nur um qualitative und nicht um quantitative Aussagen handelt. Aufgrund der geringen Korngröße der CSH-Phasen von $< 5 \mu\text{m}$ kann eine Elementanalyse allgemein als schwierig beurteilt werden. Fehr et al. (1998) führten Analysen zur Bestimmung der Elementverhältnisse von CSH-Phasen unter Verwendung der Mikrosonde durch. Aber auch mit dieser Methode gestaltete sich eine genaue Bestimmung des Elementbestands von CSH-Phasen aufgrund ihrer geringen Größe als sehr schwierig.

2.5. Folgerungen und Ausblick

Es ist ersichtlich, daß nur die Synthesen mit Quarzpulver, Microsilika und Kieselsäure, jeweils unter spezifischen C/S-Verhältnissen überhaupt zu 11 Å

Tobermorit führten. Hinsichtlich der Überführung von Eduktzusammensetzungen und Reaktionsparametern der vorliegenden Versuche in die Praxis der Kalksandstein-Produktion könnte das Ergebnis der Synthese mit Quarzpulver bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 interessante Anhaltspunkte bieten, da hier eine 11 Å Tobermoritbildung festgestellt wurde. Das übliche C/S-Verhältnis der Praxis liegt bei 0.83 und wäre somit möglicherweise zu reduzieren. Der Kalkanteil zur Herstellung von Kalksandsteinen könnte aufgrund dessen verringert werden. Dieses würde eine entscheidene Kostenersparnis darstellen, da Kalk den teuersten Faktor in der Herstellung von Kalksand-Produkten darstellt.

3. Experimente zur Synthese von CSH-Phasen mit chemisch reinen Siliziumquellen unter dem Einfluß von Fremdelementen

Die für die industrielle Herstellung von Kalksand-Produkten verwendeten natürlichen Sande bestehen nur selten aus reinem Quarz. Für das Masseprodukt Kalksandstein werden zumeist Sande mit in der Regel mehr oder weniger großen Anteilen von Fremdmineralen, wie Feldspäte, Tonminerale (als Zersetzungsprodukte der Feldspäte), Eisenoxide oder Carbonate benutzt. Über die Auswirkungen der Zusätze auf die CSH-Phasenbildung und deren Morphologie ist nur wenig bekannt. Die folgenden Untersuchungen sollen aufzeigen, welchen Einfluß Fremdelemente auf die Kristallinität und Morphologie der CSH-Phasen ausüben können.

3.1. Edukte der Synthesen

3.1.1. Übersicht der Siliziumquellen

In der Tabelle 13 sind die verwendeten Siliziumquellen der Synthesen unter Zusatz von Fremdelementen aufgelistet. Es handelt sich hierbei um Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver, welche zuvor ebenfalls zur Synthese reiner CSH-Phasen benutzt wurden (siehe Kapitel 2.1.1.).

Tab. 13: Übersicht über die verwendeten Siliziumquellen der Synthesen und deren Herkunft

Nr.	Siliziumquelle	Herkunft
1	Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]	Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Hannover
2	Quarzpulver	Firma FLUKA CHEMIKA 83340 p.a. powder

3.1.2. Calciumquelle

Als Calciumquelle wurde analog der vorherigen Untersuchungen CaCO_3 der Firma JOHNSON Mattay GmbH, welches bei 1000°C für 3 h kalziniert wurde, verwendet (siehe Kapitel 2.1.2.).

3.1.3. Übersicht der Zusätze für Fremdelemente

Die Tabelle 14 zeigt eine Übersicht der zur Synthese verwendeten Zusätze für die Untersuchung des Einflusses von Fremdelementen.

Tab. 14: Übersicht der zur Synthese verwendeten Zusätze für Fremdelemente und deren Herkunft

Nr.	Zusatzstoff	Herkunft
1	Eisen(III)-oxid [Fe_2O_3]	Firma MERCK 1.03924.0100
2	Aluminiumsulfat [$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$]	Firma FLUKA CHEMIKA 83340
3	Cadmiumacetat-Dihydrat [$\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$]	Firma FLUKA CHEMIKA 20901

Die Verwendung von Aluminium als Fremdelementzusatz wurde schon mehrfach angewendet (siehe Kapitel 1.2.2.2.). Die Verwendung von Aluminiumsulfat soll aufzeigen, ob Sulfat einen störenden Einfluß auf die Kristallinität und Morphologie von 11 Å Tobermorit ausübt.

3.2. Reaktionsbedingungen

3.2.1. Berghof-Tölg-Autoklaven

Entsprechend der Synthesereihen mit chemisch reinen Siliziumquellen erfolgten die Synthesen mit einem Zusatz von Fremdelementen in Berghof-Tölg-Autoklaven bei einer Temperatur von 200°C und einem Reaktionszeitraum von 40,5 h (siehe Kapitel 2.2.1.).

3.2.2. C/S-Verhältnisse

Für die Synthesen wurde ein C/S-Verhältnis von 0.53 [mol %] gewählt. Vorherige Untersuchungen zeigten, daß dieses C/S-Verhältnis für die Tobermoritkristallisation besonders günstig ist (siehe Kapitel 2). Analog Kapitel 2.2.2. konnte anhand der Molgewichte der Ausgangssubstanzen CaO und SiO₂ (siehe Tabelle 15) der jeweilige Stoffmengenansatz entsprechend des C/S-Verhältnisses von 0.53 berechnet werden (siehe Tabelle 15).

Tab. 15: Stoffmengenansätze [g] zur Tobermoritsynthese mit Fremdelementzusatz (C/S = 0.53)

Edukt	+ 15 % Fremdelement	+ 15 % Fremdelement /- 15 % SiO₂
CaO	0.75	0.75
SiO ₂	1.50	1.275
Fe ₂ O ₃	0.225	0.225
Al ₂ (SO ₄) ₃ x H ₂ O	0.225	0.225
C ₄ H ₆ CdO ₄ x 2 H ₂ O	0.225	0.225

Den Edukten Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver wurden jeweils 15 Gew.% des SiO₂-Anteils (Diamond et al., 1966) als Fe₂O₃, Al₂(SO₄)₃ x H₂O und C₄H₆CdO₄ x 2 H₂O zugesetzt. Die Experimente sollen zeigen, ob das Silizium durch die Fremdelementzusätze aus der 11 Å Tobermoritstruktur verdrängt wird oder ob nur eine Änderung in der Morphologie von 11 Å Tobermorit auftritt.

In einer weiteren Synthesereihe erfolgte ebenfalls ein Zusatz von 15 Gew.% der jeweiligen Fremdelemente, jedoch wurde hier der SiO₂-Gehalt der Synthesen gleichzeitig um 15 Gew.% verringert. In diesem Fall soll die Substitution von Silizium durch Fremdelemente getestet werden.

Die Stoffmengen (siehe Tabelle 15) wurden jeweils ausgewogen, in Tefloneinsätze eingefüllt und mit 20 ml dest. H₂O verrührt.

3.3. Untersuchungsmethoden

Die Charakterisierung der Syntheseprodukte der Synthesen unter dem Einfluß von Fremdelementen erfolgte anhand der in Kapitel 2.3.2. beschriebenen röntgenographischen, infrarotspektroskopischen und elektronenmikroskopischen Methoden.

3.4. Untersuchungsergebnisse zum Einfluß von Fremdelementen auf die Synthese von 11 Å Tobermorit und deren Auswertung

3.4.1. Röntgenographische Ergebnisse

3.4.1.1. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver + 15% Fe₂O₃

In der Tabelle 16 sind die d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver unter einem Zusatz von 15% Fe₂O₃ bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 aufgelistet.

Tab. 16: d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] / Quarzpulver + 15% Fe₂O₃ (C/S = 0.53)

Quarzsand	Phase	Quarzpulver	Phase
4.899	Portlandit	11.047	11 Å Tobermorit
3.653	Xonotlit	5.550	11 Å Tobermorit
3.344	Quarz	4.228	α -C ₂ SH
3.271	α -C ₂ SH	3.638	Xonotlit
3.301	α -C ₂ SH	3.344	Quarz
2.704	Gyrolit	3.082	11 Å Tobermorit
2.627	Xonotlit	2.799	α -C ₂ SH
2.516	Xonotlit	2.514	Xonotlit
2.102	Hillebrandit	2.454	11 Å Tobermorit
1.930	Hillebrandit	2.283	Gyrolit
1.842	Xonotlit	2.128	Gyrolit
1.803	Gyrolit	2.009	11 Å Tobermorit
1.694	Hillebrandit	1.821	α -C ₂ SH
1.613	Hillebrandit	1.694	Hillebrandit
1.554	Portlandit	1.542	Hillebrandit
1.486	Portlandit	1.385	Gyrolit
1.318	Xonotlit		

Die Syntheseprodukte zeigen nur unter der Verwendung von Quarzpulver eine Bildung von 11 Å Tobermorit. Desweiteren zeigt sich sowohl bei Verwendung des Quarzpulvers als auch Quarzsandes [$\leq 0,30$ mm] die Bildung von α -C₂SH, Hillebrandit, Gyrolit und Xonotlit. Die Synthese mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] zeigt im

Gegensatz zum Quarzpulver eine Portlanditbildung. Somit stimmen die Ergebnisse der Syntheseprodukte mit einem Zusatz von 15 % Fe_2O_3 mit den Ergebnissen der Synthesen ohne Fremdelementzusatz (siehe Kapitel 2.4.2.1.1.) in der Hinsicht überein, daß es zu einer Tobermoritbildung nur bei Verwendung des Quarzpulvers kam, und daß das Syntheseprodukt Portlandit nur in der Synthese mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] auftritt.

3.4.1.2. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver + 15% Fe_2O_3 / – 15% SiO_2

In der Tabelle 17 sind die d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver unter einem Zusatz von 15% Fe_2O_3 bei gleichzeitiger Verringerung des SiO_2 -Anteils um 15% bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 aufgelistet.

Tab. 17: d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] / Quarzpulver + 15% Fe_2O_3 und – 15% SiO_2 (C/S = 0.53)

Quarzsand	Phase	Quarzpulver	Phase
4.899	Portlandit	3.653	Xonotlit
3.646	Xonotlit	3.344	Quarz
3.344	Quarz	2.799	α - C_2SH
3.271	α - C_2SH	2.699	α - C_2SH
3.114	Portlandit	2.520	α - C_2SH
2.704	Gyrolit	2.283	Gyrolit
2.623	Xonotlit	1.844	α - C_2SH
2.523	α - C_2SH	1.823	α - C_2SH
2.425	Gyrolit		
2.283	Gyrolit		
1.922	Portlandit		
1.848	Xonotlit		
1.823	α - C_2SH		
1.803	Gyrolit		
1.694	Hillebrandit		
1.486	Portlandit		
1.319	Xonotlit		

Die Synthesen mit einem 15 %-igen Zusatz von Fe_2O_3 unter gleichzeitiger Verringerung des SiO_2 -Gehaltes um 15 % zeigen, daß sowohl unter der Verwendung von Quarzpulver als auch Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] kein Tobermorit gebildet werden

konnte. Das Syntheseprodukt Portlandit bildete sich entsprechend vorheriger Ergebnisse nur in der Synthese mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]. Die Syntheseprodukte α -C₂SH und Xonotlit lassen sich sowohl in der Synthese mit Quarzpulver als auch Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] nachweisen. Die Synthese mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] führte auch zur geringen Bildung von Hillebrandit.

3.4.1.3. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver + 15 % [Al₂(SO₄)₃ x H₂O]

In der Tabelle 18 sind die d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver unter einem Zusatz von 15% [Al₂(SO₄)₃ x H₂O] bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 aufgelistet.

Tab. 18: d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] / Quarzpulver + 15% [Al₂(SO₄)₃ x H₂O] (C/S = 0.53)

Quarzsand	Phase	Quarzpulver	Phase
4.899	Portlandit	11.114	11 Å Tobermorit
3.344	Quarz	5.370	α -C ₂ SH
3.135	α -C ₂ SH	3.344	Quarz
3.062	Xonotlit	3.077	11 Å Tobermorit
2.638	Hillebrandit	2.977	11 Å Tobermorit
2.252	Xonotlit	2.869	α -C ₂ SH
1.934	Hillebrandit	2.822	11 Å Tobermorit
1.823	α -C ₂ SH	2.676	Gyrolit
1.803	Gyrolit	2.454	11 Å Tobermorit
1.698	Hillebrandit	2.283	Gyrolit
1.680	Hillebrandit	2.128	Gyrolit
1.546	Hillebrandit		
1.491	Hillebrandit		
1.319	Xonotlit		

Die Ergebnisse zeigen, daß es unter einem Zusatz von [Al₂(SO₄)₃ x H₂O] in Analogie des Zusatzes von Fe₂O₃ ebenfalls nur in der Synthese mit Quarzpulver gegenüber der Synthese mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] zu einer Bildung von 11 Å Tobermorit kam. Entsprechend der vorherigen Ergebnisse tritt Portlandit als Syntheseprodukt nur bei Verwendung des Quarzsandes [$\leq 0,30$ mm] auf. α -C₂SH zeigt sich sowohl beim

Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] als auch beim Quarzpulver. Hillebrandit tritt dagegen nur unter Verwendung von Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] als Syntheseprodukt auf.

3.4.1.4. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver + 15 % $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}]$ / - 15% SiO_2

In der Tabelle 19 sind die d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver unter einem Zusatz von 15% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ bei gleichzeitiger Verringerung des SiO_2 -Anteils um 15% bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 dargestellt.

Tab. 19: d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] / Quarzpulver + 15% $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}]$ und - 15% SiO_2 (C/S = 0.53)

Quarzsand	Phase	Quarzpulver	Phase
4.899	Portlandit	11.114	11 Å Tobermorit
3.344	Quarz	3.344	Quarz
3.119	α -C ₂ SH	2.977	11 Å Tobermorit
2.460	α -C ₂ SH	2.842	Hillebrandit
2.337	Gyrolit	2.460	α -C ₂ SH
2.247	α -C ₂ SH	2.283	Gyrolit
2.220	Hillebrandit	2.128	α -C ₂ SH
1.932	Gyrolit	1.823	α -C ₂ SH
1.823	α -C ₂ SH	1.669	Hillebrandit
1.692	Hillebrandit	1.379	Gyrolit
1.666	Hillebrandit		
1.562	Hillebrandit		

Die Ergebnisse der Synthesereihe mit einem Zusatz von 15 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ unter gleichzeitiger Verringerung des SiO_2 -Gehaltes um 15 % zeigen einen deutlichen Unterschied zur vorherigen Untersuchung unter Verwendung von Fe_2O_3 als Fremdphase (siehe Kapitel 3.4.1.2.). Bei der Verwendung von Quarzpulver und einem Zusatz von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ konnte im Gegensatz zu der Verwendung von Fe_2O_3 trotz Verringerung des SiO_2 -Gehaltes um 15 % eine 11 Å Tobermorit Bildung stattfinden. Zu einer Bildung von Portlandit kam es entsprechend der vorherigen Untersuchungen nur in der Synthese mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] (siehe Kapitel

3.4.1.2.). Sowohl in der Synthese mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] als auch Quarzpulver treten als weitere Syntheseprodukte α -C₂SH, Hillebrandit und Gyrolit auf.

3.4.1.5. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver + 15% C₄H₆CdO₄ x 2 H₂O

In der Tabelle 20 sind die d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver und einem Zusatz von 15% C₄H₆CdO₄ x 2 H₂O bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 dargestellt.

Tab. 20: d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] / Quarzpulver + 15% C₄H₆CdO₄ x 2 H₂O (C/S = 0.53)

Quarzsand	Phase	Quarzpulver	Phase
4.899	Portlandit	11.114	11 Å Tobermorit
3.344	Quarz	3.344	Quarz
3.114	Portlandit	3.062	Xonotlit
2.623	Portlandit	2.977	11 Å Tobermorit
2.454	Hillebrandit	2.757	11 Å Tobermorit
2.283	Gyrolith	1.842	Xonotlit
2.247	α -C ₂ SH	1.343	Xonotlit
2.128	Gyrolit		
1.928	Hillebrandit		
1.823	α -C ₂ SH		
1.791	Hillebrandit		

Die Ergebnisse zeigen, daß analog der vorherigen Ergebnisse (siehe Kapitel 3.4.1.1. und 3.4.1.3.), eine Tobermoritbildung nur bei der Synthese mit Quarzpulver stattfand. Eine Bildung von Portlandit als Syntheseprodukt unter Verwendung von Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] entspricht ebenfalls den bisherigen Untersuchungsergebnissen. Die Syntheseprodukte α -C₂SH, Gyrolit und Hillebrandit finden sich nur bei der Verwendung von Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]. In der Synthese mit Quarzpulver ist als weiteres Syntheseprodukt Xonotlit vorhanden.

3.4.1.6. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver + 15% [$C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$] / - SiO_2

In der Tabelle 21 sind die Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver unter dem Zusatz von 15 % $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ und gleichzeitiger Verringerung des SiO_2 -Gehaltes um 15 % dargestellt.

Tab. 21 : d-Werte der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] / Quarzpulver + 15% $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ und – 15% SiO_2 (C/S = 0.53)

Quarzsand	Phase	Quarzpulver	Phase
4.899	Portlandit	11.114	11 Å Tobermorit
3.344	Quarz	3.344	Quarz
3.252	α - C_2SH	2.986	11 Å Tobermorit
2.605	α - C_2SH	2.830	11 Å Tobermorit
2.454	Hillebrandit	2.151	11 Å Tobermorit
1.928	Hillebrandit	1.842	α - C_2SH
1.823	α - C_2SH		

Als Ergebnis ist festzuhalten, daß es trotz Verringerung des SiO_2 -Gehaltes um 15 % bei Verwendung von Quarzpulver zu einer Kristallisation von 11 Å Tobermorit kam. Dieses stimmt mit den Ergebnissen der Synthese unter dem Fremdelementzusatz $Al_2(SO_4)_3 \times H_2O$ (siehe Kapitel 3.4.1.4.) überein. Das Syntheseprodukt Portlandit liegt wie bisher nur beim Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] vor. Das Syntheseprodukt α - C_2SH tritt sowohl beim Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] als auch beim Quarzpulver auf. Hillebrandit findet sich nur in der Synthese mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm].

3.4.2. Infrarotspektroskopische Ergebnisse

3.4.2.1. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit 15 % Fe_2O_3 -Zusatz

In der Abbildung 27 sind die IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver mit 15 % Fe_2O_3 -Zusatz dargestellt.

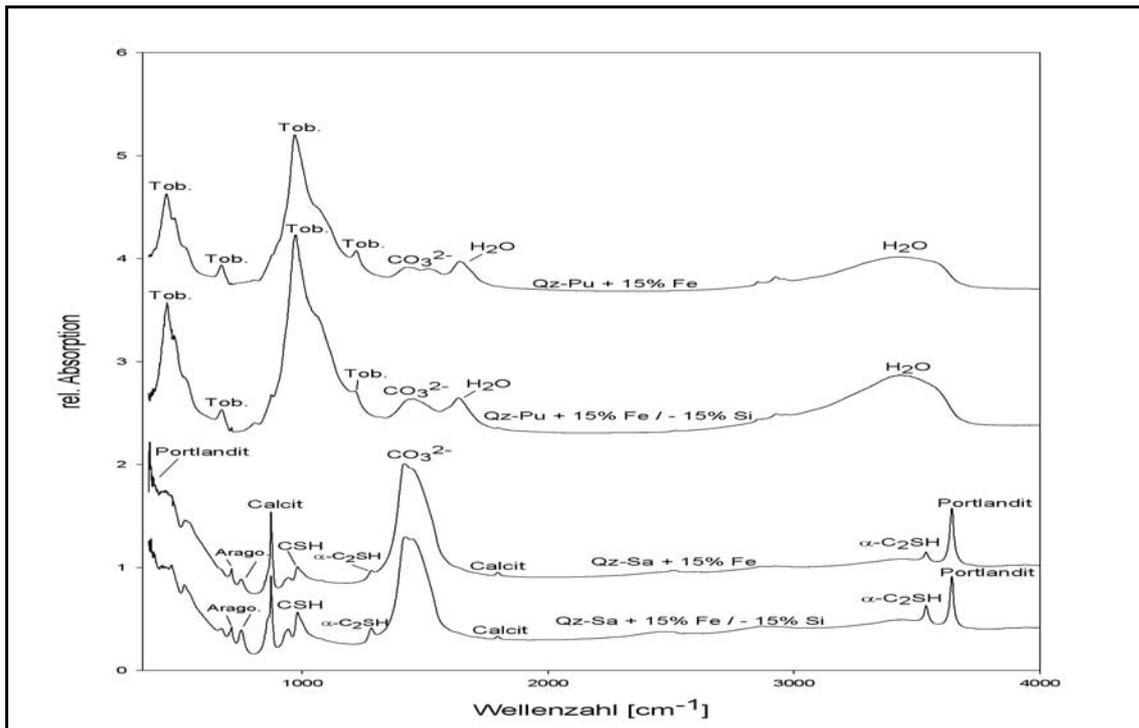


Abb. 27: IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] / Quarzpulver und 15 % Fe_2O_3 -Zusatz

Die IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver unter dem Einfluß von Fe_2O_3 (siehe Abbildung 27) spiegeln gut die röntgenographischen Ergebnisse wieder (siehe Kapitel 3.4.1.1. und 3.4.1.2.). Ebenfalls zeigen sich aber auch Unterschiede in der Ergebnisauswertung beider Methoden. Somit konnte anhand der röntgenographischen Analyse die Bildung von 11 Å Tobermorit nur bei der Verwendung von Quarzpulver und einem 15 %igen Fe_2O_3 -Zusatz festgestellt werden. Im Vergleich dazu zeigen die IR-spektroskopischen Ergebnisse, daß ebenfalls bei der Synthese mit Quarzpulver und einem 15 %igen Fe_2O_3 -Zusatz mit gleichzeitiger Si-Verringerung um 15 % die Bildung von 11 Å Tobermorit erfolgte. Dieses zeigt sich anhand deutlicher Banden

von 11 Å Tobermorit bei den Wellenzahlen 440 cm^{-1} , 675 cm^{-1} , 980 cm^{-1} und einer Schulter bei 1200 cm^{-1} (Mörtel, 1980 / Yu et al., 1999) und den Si-O-Streckschwingungen von 11 Å Tobermorit im Wellenzahlbereich von $950\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$. Desweiteren zeigen die Syntheseprodukte mit Quarzpulver und 15 %-igem Fe_2O_3 -Zusatz, bzw. mit gleichzeitiger 15 %iger Si-Verringerung, deutliche OH-Streckschwingungen von molekularem H_2O aus den Zwischenschichten von Tobermorit bei einer Wellenzahl von 1633 cm^{-1} und im Wellenzahlbereich von $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$. Im Wellenzahlbereich von $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ liegen CO_3^{2-} -Banden von geringer Intensität vor.

In dem IR-Spektrum der Syntheseprodukte von Quarzsand [$\leq 0,30\text{ mm}$] mit 15 % Fe_2O_3 zeigt sich analog der Ergebnisse mit reinen Siliziumquellen (siehe Kapitel 2.4.2.2.) eine Portlanditbande bei einer Wellenzahl von 3648 cm^{-1} . Eine geringe Portlandit-Bande liegt ebenfalls bei 380 cm^{-1} . Bei einer Wellenzahl von 1285 cm^{-1} und 3540 cm^{-1} liegen $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Banden. Im Wellenzahlbereich von $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ sind CO_3^{2-} -Banden von starker Intensität vorhanden. Eine geringe Bildung von CSH-Phasen wird durch Si-O-Streckschwingungen von geringer Intensität im Wellenzahlbereich von $950\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ angezeigt. Desweiteren liegt aufgrund von Banden bei einer Wellenzahl von 875 cm^{-1} und 1799 cm^{-1} Calcit vor. Ebenfalls ist die Bildung von Aragonit bei einer Wellenzahl von 697 cm^{-1} und 710 cm^{-1} festzustellen.

In dem Spektrum von Quarzsand [$\leq 0,30\text{ mm}$] mit 15 % Fe_2O_3 -Zusatz unter gleichzeitiger Verringerung des Siliziumgehalts um 15 % zeigen sich ebenfalls die CO_3^{2-} -, $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -, Portlandit-, Calcit- und Aragonit-Banden bei den erwähnten Wellenzahlen. Ebenfalls liegen Si-O-Streckschwingungen von CSH-Phasen bei $950\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ vor, die aber im Vergleich zum Spektrum der Synthese ohne Siliziumverringerng von höherer Intensität sind. Im Vergleich zum Spektrum ohne Verringerung des Siliziumgehaltes um 15 % zeigt die $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Bande bei 3540 cm^{-1} im Spektrum mit Verringerung des Siliziumgehaltes dagegen eine höhere Intensität.

3.4.2.2. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit 15 % $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}]$ - Zusatz

In der Abbildung 28 sind die IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Quarzsand $[\leq 0,30 \text{ mm}]$ und Quarzpulver und 15 % $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}]$ -Zusatz dargestellt.

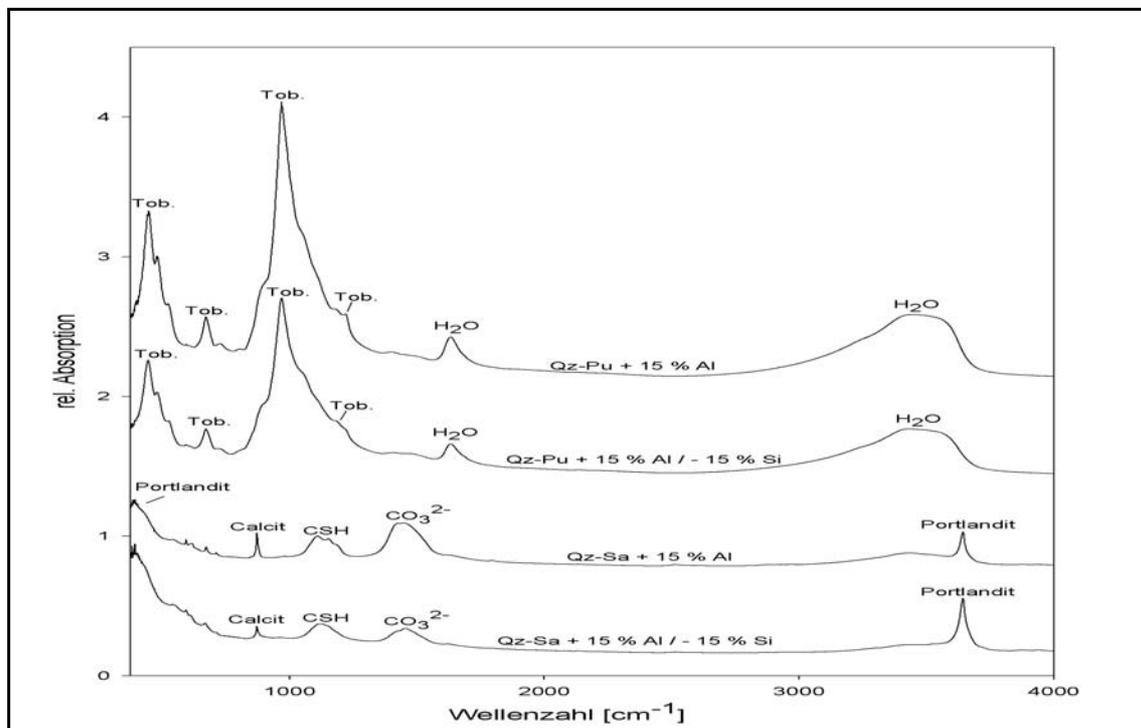


Abb. 28: IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand $[\leq 0,30 \text{ mm}]$ / Quarzpulver und 15 % $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}]$ -Zusatz

Die IR-spektroskopischen Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzpulver und einem Zusatz von 15 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$, bzw. einer gleichzeitigen Verringerung des Si-Anteils um 15 %, entsprechen gut den röntgenographischen Ergebnissen (siehe Kapitel 3.4.1.3. und 3.4.1.4.). Somit zeigen die IR-Spektren in beiden Fällen eine 11 Å Tobermoritbildung bei einer Wellenzahl von 440 cm^{-1} , 675 cm^{-1} und 980 cm^{-1} . Desweiteren liegt noch jeweils eine 11 Å Tobermorit Schulter bei einer Wellenzahl von 1200 cm^{-1} vor. Im Wellenzahlbereich von 950-1100 cm^{-1} liegen die Si-O-Streckschwingungen von 11 Å Tobermorit. Bei einer Wellenzahl von 1633 cm^{-1} und im Wellenzahlbereich von 3300-3600 cm^{-1} liegen die OH-Streckschwingungen von molekularem H_2O aus den Zwischenschichten von 11 Å Tobermorit.

In den Spektren mit Quarzsand $[\leq 0,30 \text{ mm}]$ und einem 15 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ -Zusatz, bzw. mit gleichzeitiger Si-Verringerung um 15 %, zeigen sich CO_3^{2-} -Banden im Wellenzahlbereich von 1400-1500 cm^{-1} . Entsprechend der vorherigen Ergebnisse

zur Synthese mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und einem Fe_2O_3 -Zusatz (siehe Kapitel 3.4.2.1.) sind Portlandit-Banden bei 3648 cm^{-1} und 380 cm^{-1} vorhanden. Das IR-Spektrum der Synthese mit 15 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ -Zusatz bei gleichzeitiger Verringerung des Si-Anteils um 15 % zeigt im Vergleich zum Spektrum ohne Si-Verringerung eine stärkere Intensität der Portlanditbande. Bei $950\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ liegen die Si-O-Streckschwingungen von CSH-Phasen. Die Intensität der Si-O-Streckschwingungen ist dabei im IR-Spektrum der Synthese mit 15 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ -Zusatz bei gleichzeitiger Verringerung des Si-Anteils um 15 % im Gegensatz zum Spektrum ohne Si-Verringerung von geringerer Intensität. Bei einer Wellenzahl von 875 cm^{-1} liegt desweiteren eine Calcit-Bande, die im Spektrum der Synthese ohne Si-Verringerung gegenüber der Synthese mit Si-Verringerung von stärkerer Intensität ist.

3.4.2.3. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit 15 % $[\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \times 2\text{ H}_2\text{O}]$ -Zusatz

Die Abbildung 29 zeigt die IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver mit 15 % $[\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \times 2\text{ H}_2\text{O}]$ -Zusatz.

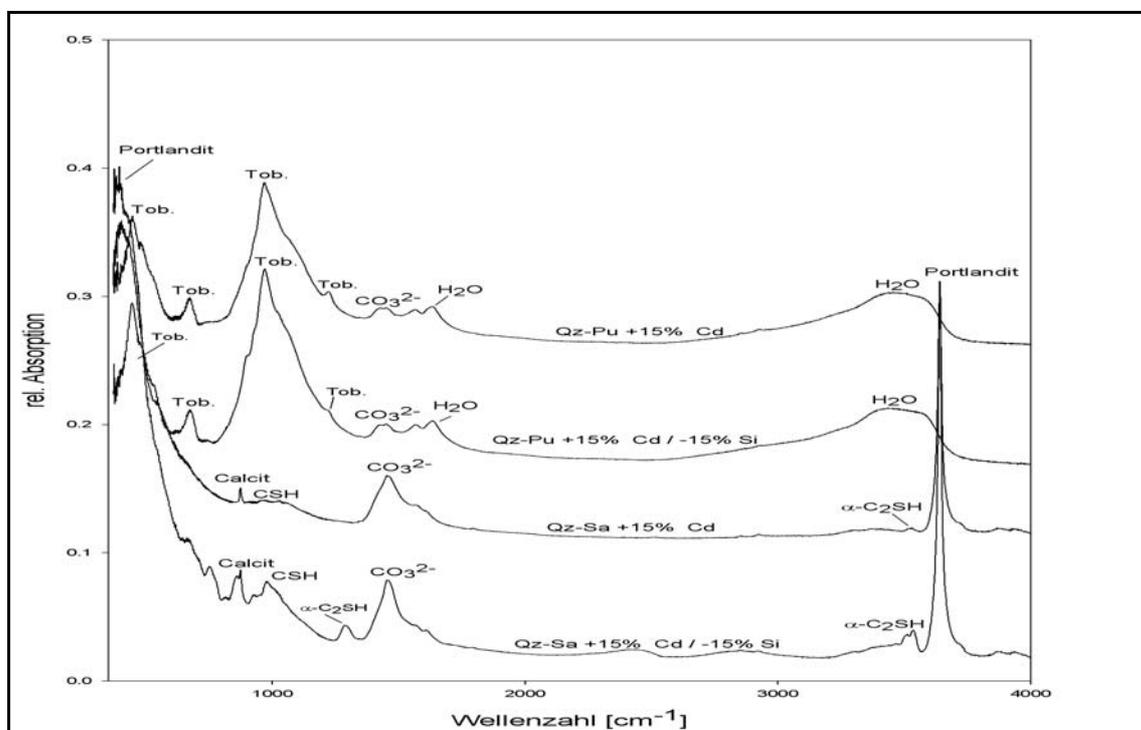


Abb. 29: IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] / Quarzpulver und 15 % $[\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}]$ -Zusatz

Die IR-spektroskopischen Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Quarzpulver und einem Zusatz an 15 % $C_4H_6CdO_4 \times 2H_2O$, bzw. mit gleichzeitiger Verringerung des Si-Anteils um 15 %, spiegeln sehr gut die röntgenographischen Ergebnisse wieder (siehe Kapitel 3.4.1.5. und 3.4.1.6.). Die IR-Spektren zeigen jeweils eine Bildung von 11 Å Tobermorit anhand von Banden bei einer Wellenzahl von 440 cm^{-1} , 675 cm^{-1} , 980 cm^{-1} und einer Schuler bei 1200 cm^{-1} . Bei einer Wellenzahl von $950\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ liegen die Si-O-Streckschwingungen von 11 Å Tobermorit. Bei einer Wellenzahl von 1633 cm^{-1} und im Wellenzahlbereich von $3300\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ liegen die OH-Streckschwingungen von molekularem H_2O aus den Zwischenschichten von 11 Å Tobermorit. Im Wellenzahlbereich von $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ liegen CO_3^{2-} -Banden von geringer Intensität.

In den Spektren mit Quarzsand [$\leq 0,30\text{ mm}$] und einem 15 %igen $C_4H_6CdO_4 \times 2H_2O$ -Zusatz, bzw. mit gleichzeitiger Si-Verringerung um 15 %, zeigen sich CO_3^{2-} -Banden im Wellenzahlbereich von $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$. Ebenfalls treten Portlandit-Banden bei einer Wellenzahl von 3648 cm^{-1} und 380 cm^{-1} auf. Das IR-Spektrum der Synthese mit 15 % $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ -Zusatz bei gleichzeitiger Verringerung des Si-Anteils um 15 % zeigt im Gegensatz zum Spektrum ohne Si-Verringerung eine stärkere Intensität der Portlanditbande. Ein Anteil von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ zeigt sich anhand von Banden bei einer Wellenzahl von 1285 cm^{-1} und 3540 cm^{-1} . In dem IR-Spektrum mit einem 15 %igen $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ -Zusatz ohne Si-Verringerung ist die $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Bande bei einer Wellenzahl von 1285 cm^{-1} nicht vorhanden, bzw. bei einer Wellenzahl von 3540 cm^{-1} nur von sehr geringer Intensität.

Im Wellenzahlbereich von $950\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ liegen Si-O-Streckschwingungen von CSH-Phasen. Die Intensität der Si-O-Streckschwingungen ist dabei im IR-Spektrum der Synthese mit 15 % $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ -Zusatz bei gleichzeitiger Verringerung des Si-Anteils um 15 % im Gegensatz zum Spektrum ohne Si-Verringerung von höherer Intensität. Dieses steht im Gegensatz zur Synthese mit 15 % $Al_2(SO_4)_3 \times H_2O$ -Zusatz. Bei einer Wellenzahl von 875 cm^{-1} liegen desweiteren Calcit-Banden vor, die bei der Synthese mit 15 % $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ -Zusatz mit gleichzeitiger Verringerung des Si-Anteils um 15 % im Gegensatz zum Spektrum ohne Si-Verringerung eine stärkere Intensität aufweisen.

3.4.3 Elektronenmikroskopische Ergebnisse (REM und EDX)

3.4.3.1. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit 15 % Fe_2O_3 -Zusatz

In den folgenden Abbildungen 30 und 31 ist die REM-Aufnahme und die EDX-Analyse des Syntheseproduktes mit Quarzpulver bei 15 % Fe_2O_3 -Zusatz dargestellt.

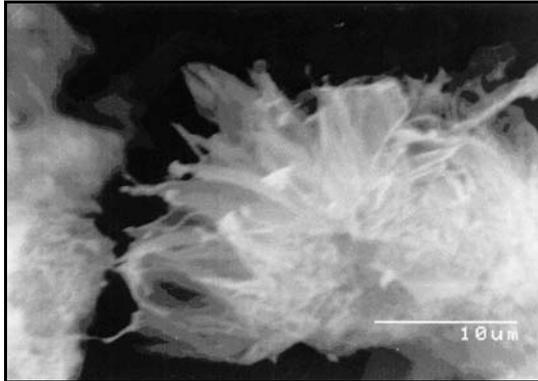


Abb. 30: REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzpulver und einem Zusatz von 15 % Fe_2O_3
Vergrößerung: 3000-fach

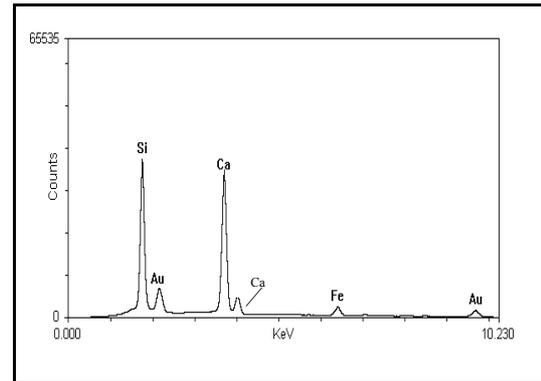


Abb. 31: EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzpulver und einem Zusatz von 15 % Fe_2O_3

In der Synthese mit Quarzpulver und einem Zusatz von 15% Fe_2O_3 lassen sich zumeist gelförmige Syntheseprodukte feststellen. In der Abbildung 30 zeigt sich eine Kristallbildung aus vorhandenem Gel. Es handelt sich dabei um faserige Kristallite, die an den Enden ausfächern. Nach Eberhard et al. (1978) könnte es sich dabei um 11 Å Tobermorit handeln, der bereits eine beginnende Kristallisation zu Xonotlit zeigt. Die entsprechende EDX-Analyse gibt eine Zusammensetzung wieder, die 11 Å Tobermorit entspricht. Ein Fe-Signal ist mit schwacher Intensität vorhanden (siehe Abbildung 31).

In den folgenden Abbildungen 32 und 33 ist die REM-Aufnahme und die EDX-Analyse des Syntheseproduktes mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und einem 15 % igen Fe_2O_3 -Zusatz bei gleichzeitiger Si-Verringerung um 15 % dargestellt.

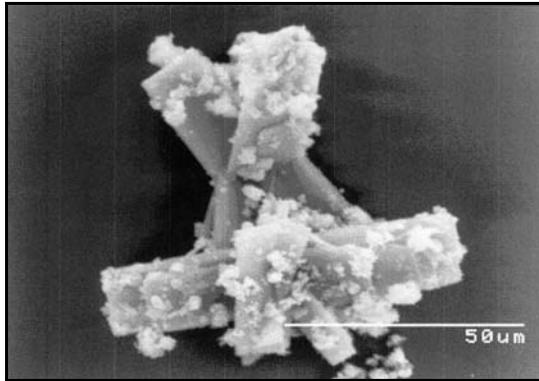


Abb. 32: REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzsand, 15 % Fe_2O_3 -Zusatz und 15 % Si-Verringerung
Vergrößerung: 1000-fach

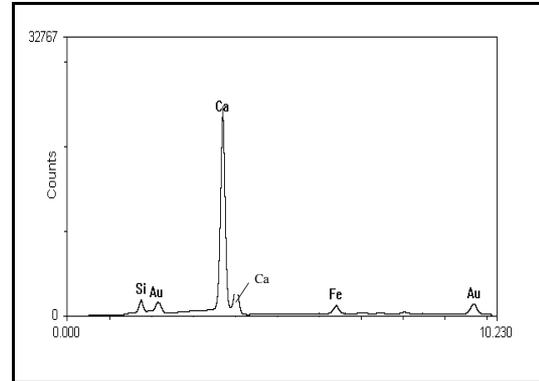


Abb. 33: EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand, 15% Fe_2O_3 -Zusatz und 15 % Si-Verringerung

Die Ergebnisse zeigen, daß die Verringerung des Si-Gehalts um 15 % zu einer Bildung von zumeist plättchenförmigen Kristallen führte. Ein Beispiel dieser Art zeigt die Abbildung 32. Die Kristalle sind miteinander verwachsen, wie es schon in den bisherigen Synthesen ohne Fremdelementzusatz (siehe Kapitel 2.4.2.3.1.) beobachtet werden konnte. Dieses und die entsprechende EDX-Analyse der Plättchen deuten daraufhin, daß eine Bildung von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ vorliegt. Ein Fe-Signal ist ebenfalls von schwacher Intensität vorhanden.

3.4.3.2. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit 15 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ -Zusatz

In den folgenden Abbildungen 34 und 35 ist die REM-Abbildung und das entsprechende EDX-Spektrum des Syntheseproduktes mit Quarzpulver und einem 15 %igen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ -Zusatz dargestellt.

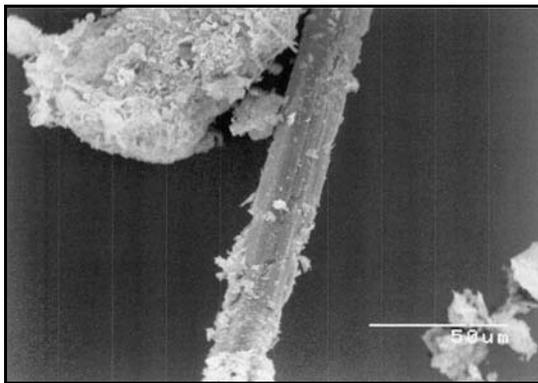


Abb. 34: REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzpulver, 15% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ -Zusatz
Vergrößerung: 600-fach

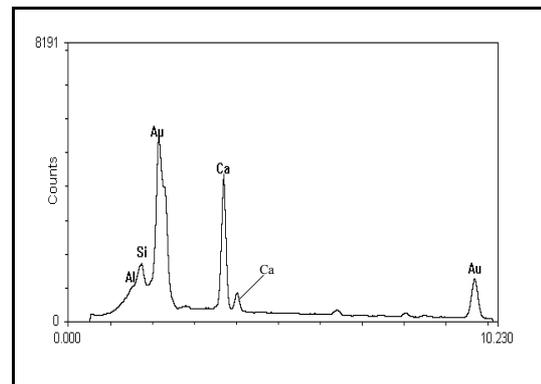


Abb. 35: EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzpulver und 15% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ -Zusatz

In der Synthese mit einem Zusatz von 15% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ wurde die Ausbildung stengeliger Kristalle festgestellt, die eine Länge von bis zu 150 μm aufweisen, welches in der Abbildung 34 gezeigt wird. Desweiteren finden sich kleinere Kristalle mit einer Größe von bis zu 20 μm in einer Matrix aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (siehe Abbildung 43, links oben), wobei es sich um 11 \AA Tobermorit handeln kann. Eine EDX-Analyse war aufgrund der geringen Kristallitgröße nicht möglich. Es erfolgte eine EDX-Analyse der langen Kristalle. Es zeigt sich eine Ca-reiche Phase, die eine deutliche Reaktion mit dem Si zeigt. Es könnte sich hier ebenfalls um $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ handeln. Ebenfalls liegt ein Al-Signal vor.

Das im Gegensatz zu den bisherigen EDX-Analysen sehr intensive Au-Signal beruht auf einer verlängerten Besputterzeit der Probe, ohne die eine Analyse der Probe aufgrund von Aufladungen nicht möglich war.

In den folgenden Abbildungen 36 und 37 sind eine REM-Abbildung und das entsprechende EDX-Spektrum des Syntheseproduktes mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und einem 15 %igen $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ -Zusatz und 15 % Si-Verringerung dargestellt.

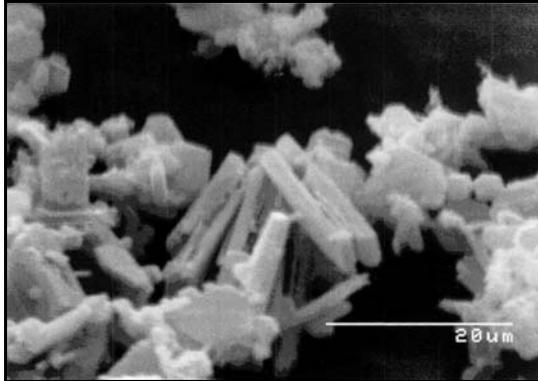


Abb. 36: REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzsand, 15% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ -Zusatz und 15 % Si-Verringerung
Vergrößerung: 1000-fach

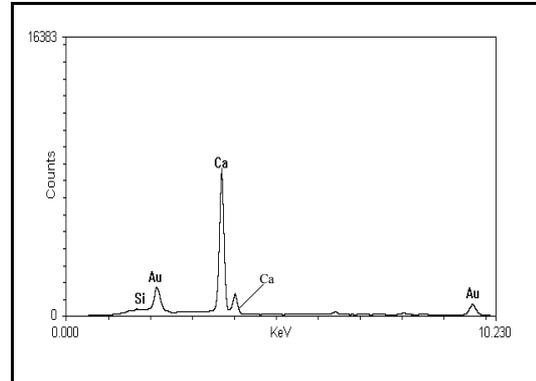


Abb. 37: EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand, 15% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ -Zusatz und 15 % Si-Verringerung

Analog der Synthese mit einem Fe_2O_3 -Zusatz unter gleichzeitiger Verringerung des Si-Anteils, zeigt die Synthese mit einem $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ -Zusatz und einer Verringerung des Si-Anteils ebenfalls zum großen Teil die Ausbildung plättchenförmiger Kristalle. Die Abbildung 36 zeigt, daß die Plättchen nebeneinander in einer Matrix aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vorliegen. Die entsprechende EDX-Analyse zeigt, daß es sich um eine Phase handelt, die nahezu aus Calcit besteht.

3.4.3.3. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit 15 % $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ -Zusatz

In den folgenden Abbildungen 38 und 39 sind die REM-Aufnahme und die entsprechende EDX-Analyse des Syntheseproduktes mit Quarzpulver und 15 % $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ -Zusatz dargestellt.

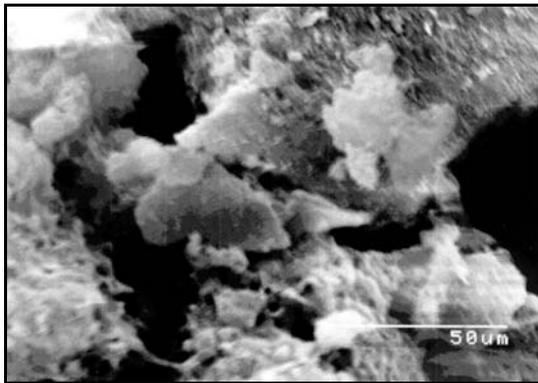


Abb. 38: REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzpulver und 15% $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ -Zusatz
Vergrößerung: 500-fach

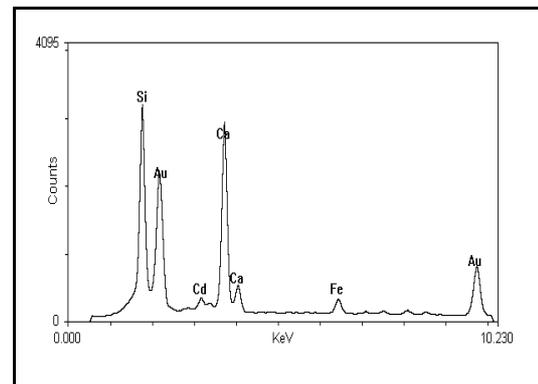


Abb. 39: EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzpulver und 15% $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ -Zusatz

Die Abbildung 38 zeigt, daß sich in der Synthese mit Quarzpulver und einem Zusatz von $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ eine ausgeprägte CSH (I)-Schicht um die Quarzkörner gebildet hat. Aus dieser CSH (I)-Schicht haben sich in geringem Ausmaß Stege einer Größe bis 20 μm gebildet, die die Quarzkörner miteinander verbinden. Die Morphologie und eine entsprechende EDX-Analyse der CSH-Schicht deuten daraufhin, daß es sich um 11 Å Tobermorit handeln könnte. Ebenfalls liegt ein Cd-Signal von geringer Intensität vor.

In den folgenden Abbildungen 40 und 41 sind die REM-Aufnahme und die entsprechende EDX-Analyse des Syntheseproduktes mit Quarzsand und einem 15 %igen $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ -Zusatz und 15 % Si-Verringerung dargestellt.

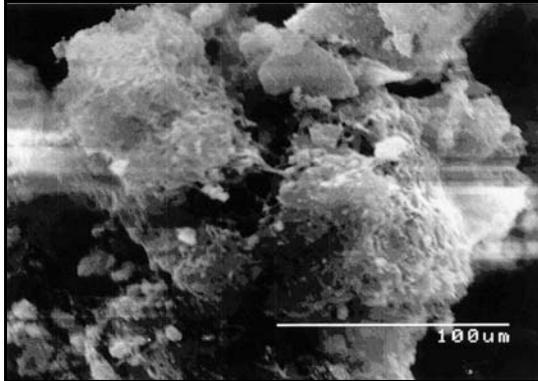


Abb. 40: REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Quarzsand, 15 % $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ -Zusatz und 15 % Si-Verringerung
Vergrößerung: 800-fach

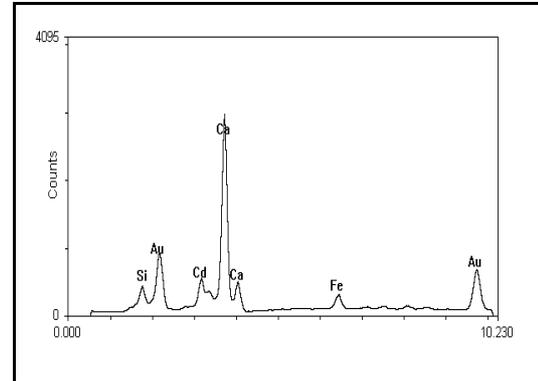


Abb. 41: EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Quarzsand, 15 % $C_4H_6CdO_4 \times 2 H_2O$ -Zusatz und 15 % Si-Verringerung

Analog der Synthese ohne Verringerung des Si-Anteils um 15 % zeigt sich bei der Synthese mit 15 % Si-Verringerung die Ausbildung einer deutlichen CSH (I)-Schicht um die Quarzkörner. Auch hier ist die Bildung feiner Stege von wahrscheinlich 11 Å Tobermorit als Bindemittel zwischen den Quarzkörnern festzustellen.

Die EDX-Analyse zeigt, daß ebenfalls Ca-reiche Phasen vorliegen, die eine Reaktion mit dem Si zeigen. Der Cd-Peak ist im Gegensatz zur Synthese ohne Si-Verringerung mit deutlicher Intensität vorhanden.

3.5. Diskussion der Ergebnisse zur Synthese von CSH-Phasen mit chemisch reinen Siliziumquellen unter dem Einfluß von Fremdelementen

Die Ergebnisse zur Synthese von CSH-Phasen unter dem Einfluß von Fe_2O_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ und $\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ zeigen, daß eine 11 Å Tobermoritbildung unter dem Einfluß dieser Fremdelemente durchaus möglich ist. Analog der Ergebnisse zur Synthese mit chemisch reinen Siliziumquellen konnte der 11 Å Tobermorit aber nur unter Verwendung der Siliziumquelle Quarzpulver gebildet werden. Somit konnte der Zusatz von Fremdelementen unter Verwendung der Siliziumquelle Quarzsand [$\leq 0,30 \text{ mm}$] eine 11 Å Tobermoritbildung nicht begünstigen.

3.5.1. Ergebnisse zur Synthese von CSH-Phasen unter dem Einfluß von Fe_2O_3

Anhand elektronenmikroskopischer Untersuchungen konnte in der Synthese mit Quarzpulver unter dem Einfluß von Fe_2O_3 hinsichtlich der Kristallisation von CSH-Phasen eine erhebliche Menge an amorphem Gel als Syntheseprodukt festgestellt werden. Dieses stimmt mit Untersuchungsergebnissen von Eberhard et al. (1978) und Al-Wakeel und El-Korashi (2001) überein, denn auch hier zeigte ein Zusatz von Fe_2O_3 zur Synthese von CSH-Phasen eine ausgiebige Gelbildung als Syntheseprodukt. Nach Eberhard et al. (1978) kommt es nur bei Verwendung von Siliziumquellen einer Korngröße $> 0,01 \text{ mm}$ zu einer ausgiebigen Gelbildung. Somit stimmen die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit denen von Eberhard et al. (1978) überein, denn die Siliziumquelle Quarzpulver liegt mit einer Korngröße von $\leq 0,08 \text{ mm}$ in dem erwähnten Korngrößenbereich $> 0,01 \text{ mm}$. Desweiteren zeigen die Untersuchungen von Eberhard et al. (1978), daß bei einer Reaktionstemperatur von 175°C und einem Reaktionszeitraum von 30 h kein trennbarer Übergang der Kristallisation von 11 Å Tobermorit aus dem Gel und darauf folgender Xonotlitbildung vorliegt. Eine Temperaturerhöhung auf 200°C , welches der Reaktionstemperatur der vorliegenden Arbeit entspricht, führte daraufhin zur Bildung von parallelen feinen Nadeln, die an den Enden ausfächern. Dieses entspricht den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit, denn auch hier konnte eine Bildung von 11 Å Tobermorit in Form feinsten Nädelchen festgestellt werden. Ebenfalls konnte an den Enden der

Kristalle ein Ausfächern beobachtet werden, welches auf eine Xonotlitbildung hindeutet (Eberhard et al., 1978).

Die Produkte der Synthese mit Quarzpulver und Quarzsand zeigen unter dem Einfluß von Fe_2O_3 eine ausgiebige rote Färbung. Dieses spricht für einen nicht vollständigen Verbrauch des Fe_2O_3 während des Syntheszeitraumes von 40,5 h (Diamond et al., 1966).

Im Rahmen der Synthesen der vorliegenden Arbeit erfolgte neben einem 15 %igen Zusatz von Fe_2O_3 ebenfalls eine Synthesereihe mit gleichzeitiger Verringerung des Siliziumanteils um 15 %. Hier zeigten die Synthesen röntgenographisch zunächst ein Ausbleiben der 11 Å Tobermoritbildung. Anhand der IR-Spektroskopie konnte dagegen ebenfalls die Bildung von 11 Å Tobermorit festgestellt werden.

3.5.2. Ergebnisse zur Synthese von CSH-Phasen unter dem Einfluß von $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$

Die Ergebnisse zur Synthese von CSH-Phasen unter dem Einfluß von 15 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ zeigen analog der vorherigen Ergebnisse, daß eine 11 Å Tobermoritbildung nur bei Verwendung von Quarzpulver als Siliziumquelle möglich ist. Im Gegensatz zur Synthese mit Fe_2O_3 -Zusatz konnte bei einem Zusatz von 15 % $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ und einer gleichzeitigen Verringerung des Siliziumgehaltes um 15 % die Bildung von 11 Å Tobermorit sowohl röntgenographisch als auch IR-spektroskopisch festgestellt werden. Somit konnte in der Synthesereihe mit $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ -Zusatz der verringerte Siliziumgehalt zur Synthese von CSH-Phasen womöglich erhöht, im Gegensatz zum Fe_2O_3 -Zusatz, ausgeglichen werden. Dieses stimmt mit Ergebnissen von Nocun-Wczelik (1997) überein, nach denen eine Zugabe von Al^{3+} gegenüber Fe^{3+} bevorzugt zu einer stabilen 11 Å Tobermoritbildung führt.

In Untersuchungen von Huber et al. (1998), Klimesch und Ray (1998) und Sakiyama et al. (2000) wurde unter dem Einfluß von Al^{3+} neben einer 11 Å Tobermoritbildung eine Bildung von Hydrogranat festgestellt. Dieses wirkt sich negativ auf das Festigkeitsverhalten von Kalksand-Produkten aus (Kalousek, 1978). Die Untersuchungsergebnisse von Klimesch und Ray (1998) weisen daraufhin, daß Hydrogranat bei einem Al^{3+} -Zusatz von > 7 % und einem C/S-Verhältnis von 0.6 und 1.0 gebildet werden kann. Dieses erklärt das Unterbleiben der Hydrogranatbildung in den Synthesereihen der vorliegenden Arbeit, denn hier liegt zwar ein Al^{3+} -Zusatz von

15 % vor, das C/S-Verhältnis wurde aber im Gegensatz zu Klimesch und Ray (1998) auf 0.53 festgelegt.

Untersuchungen von Tsuji und Komarnemi (1989) zeigen, daß es unter dem Einfluß von Al^{3+} zur Bildung von langen 11 Å Tobermoritnadeln ($\geq 20 \mu\text{m}$) kommt. Dieses konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit ebenfalls festgestellt werden.

In Untersuchungen von Kalousek (1978) wurde festgestellt, daß während der Synthese von CSH-Phasen unter dem Einfluß von Al^{3+} bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 kein CSH (I) gebildet wurde. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zeigen, daß es unter dem Einfluß von Al^{3+} hinsichtlich der Synthese von CSH-Phasen ebenfalls bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 nicht zu einer Bildung von CSH (I) als Syntheseprodukt kam.

3.5.3. Ergebnisse zur Synthese von CSH-Phasen unter dem Einfluß von $\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$

Die Ergebnisse zur Synthese von CSH-Phasen unter dem Einfluß von $\text{C}_4\text{H}_6\text{CdO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ zeigen, daß eine 11 Å Tobermoritbildung analog des Zusatzes von Fe_2O_3 und $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \times \text{H}_2\text{O}$ bei der Verwendung von Quarzsand sowohl mit als auch ohne 15 % Siliziumverringering stattfand. Somit konnte ein Zusatz an Cd^{2+} entsprechend eines Zusatzes an Fe^{3+} und Al^{3+} eine Verringerung des Siliziumanteils zur CSH-Phasenbildung ausgleichen.

Nach Deja (2002) kommt es bei der Synthese von CSH-Phasen in Mörtel unter dem Einfluß von Cd^{2+} zu einer Bildung von schwach kristallinen CSH-Phasen, bzw. zu einer deutlichen Gelbildung. In den Kalksand-Produkten der vorliegenden Arbeit mit 15 % Cd^{2+} -Zusatz konnte dagegen im REM eine deutliche Bildung von CSH (I) festgestellt werden. Ebenfalls zeigten sich feine Kristalle, welche die Quarzkörner miteinander verbinden. Dabei ist anhand der röntgenographischen und IR-spektroskopischen Ergebnisse von einer 11 Å Tobermoritbildung auszugehen.

Die Ergebnisse zur Synthese von CSH-Phasen unter dem Einfluß von Cd^{2+} zeigen, daß nicht nur unter dem Einfluß von Fremdelementen wie Fe^{3+} und Al^{3+} eine 11 Å Tobermoritbildung möglich ist, sondern auch unter dem Einfluß von Schwermetallen. Untersuchungen von Rahman (mündl. Mitteilung) zeigten, daß ein Einbau von Cd^{2+} , ebenfalls in der CSH-Phase Gyrolith möglich ist.

3.6. Folgerungen und Ausblick

Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zum Einfluß von Fremdelementen und Schwermetallen auf das Kristallisationsverhalten von 11 Å Tobermorit wurden anhand anwendungsorientierter Gesichtspunkte durchgeführt. Im Vordergrund des Interesses lag dabei die Morphologie der CSH-Phasen im Vergleich zu CSH-Phasen ohne Fremdelementzusatz. In vielen, bereits erwähnten Untersuchungen, wurde größtenteils Grundlagenforschung betrieben (siehe Kapitel 1.2.2.1. und 1.2.2.2.). Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit könnten in der Hinsicht erweitert werden, in dem z. B. mit der ^{29}Si MAS NMR Spektroskopie geprüft werden könnte, inwieweit eine Substitution von Silizium durch Fremdelemente und Schwermetalle in den untersuchten Kalksand-Produkten stattfand. Gerade hinsichtlich des Einflusses von Schwermetallen, wie Cd^{2+} , auf das Kristallisationsverhalten von 11 Å Tobermorit bedarf es mehr Forschungsarbeit. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit deuten daraufhin, daß 11 Å Tobermorit durchaus als Speichermineral für das Schwermetall Cd^{2+} in Frage käme. Dieses könnte aus umweltrelevanten Gesichtspunkten von Interesse sein.

Untersuchungen von Deja (2002) zeigten, daß es in Mörtel-Produkten unter dem Zusatz von Cd^{2+} zu einem Anstieg der Festigkeit kam. Die Untersuchungen der vorliegenden Arbeit könnten ebenfalls hinsichtlich physikalischer Experimente erweitert werden. Somit könnte aufgezeigt werden, ob es auch bei Kalksand-Produkten unter dem Einfluß von Cd^{2+} zu einer Festigkeitssteigerung kommt. Ebenso könnte die Festigkeit der Kalksand-Produkte unter dem Einfluß von Fe^{3+} und Al^{3+} im Vergleich zu den Kalksand-Produkten ohne Fremdelementzusatz überprüft werden.

4. Alternative Siliziumquellen zur Synthese von 11 Å Tobermorit

In den bisher beschriebenen Untersuchungen zum Kristallisationsverhalten von 11 Å Tobermorit (Kapitel 2 und 3) wurden als Edukte für die Synthese stets verschiedene kommerzielle chemisch reine Siliziumquellen und kalziniertes CaCO₃ verwendet. Hinsichtlich einer Ableitung geeigneter neuer Eduktzusammensetzungen zur prinzipiellen Überführung in die Praxis erfolgten daraufhin Synthesen mit alternativen Siliziumquellen.

4.1. Edukte

4.1.1. Übersicht der Siliziumquellen

Die Tabelle 22 stellt eine Übersicht der zur Synthese verwendeten alternativen Siliziumquellen dar.

Tab. 22: Übersicht der zur Synthese verwendeten alternativen Siliziumquellen

Nr.	Siliziumquelle	Herkunft
1	Blähton-Sand	Dansk Leca
2	Bims	Montan Baustoffhandel
3	Rohperlite	Heidelberger Zement AG
4	Gebälhter Perlite	Heidelberger Zement AG

Die Auswahl dieser Siliziumquellen als Verwendung alternativer Edukte erfolgte mit dem Ziel, einerseits grundlegende Reaktionsabläufe bei Einsatz dieser Edukte zu untersuchen und andererseits Möglichkeiten einer Eigenschaftsverbesserung der Kalksand-Produkte zu prüfen. Insbesondere kann durch Einsatz von Material mit geringerer Wärmeleitfähigkeit als Quarz die Verbesserung der Wärmedämmung der Produkte erzielt werden, um so z. B. eine Reduzierung des Heizenergiebedarfs von Wohngebäuden zu erreichen. Durch Einsatz von speziell entwickelten Kalksand-Leichtsteinen kann ein erhöhter Wärmestrom über Wärmebrücken verringert werden. Mauersteine, die zur Abschwächung von Wärmebrücken verwendet werden, müssen besondere Anforderungen hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften erfüllen. Eine Kombination aus ausreichend hoher Steindruckfestigkeit und gleichzeitig niedriger Wärmeleitfähigkeit wird angestrebt (Eden und Buhl, 2002). Da der zur

Herstellung von industriellen Kalksandbaustoffen verwendete Quarzsand im Vergleich zu anderen Stoffen die höchste, d. h. ungünstigste Eigenwärmeleitfähigkeit aufweist, ist er für diesen speziellen Anwendungszweck möglichst vollständig durch Leichtzuschläge zu substituieren. Blähton- oder Bimssande sowie weitere mineralische Rohstoffe bieten sich aufgrund ihrer geringen Eigenrohddichte, bzw. hohen Porosität für diesen Zweck an (Eden und Buhl, 2002). Prinzipielle Versuche im Technikum zur Herstellung von Produkten unter Zusatz alternativer Rohstoffe ergaben gute Steindruckfestigkeitswerte (Eden und Buhl, 2002). Prinzipielle Untersuchungen der physikalisch-chemischen Grundlagen von Reaktionsmechanismus und Reaktionskinetik unter Einsatz der in Tabelle 22 genannten alternativen Rohstoffe fehlen aber bisher.

Neben den Rohstoffen mit geringer Wärmeleitfähigkeit sollen die experimentellen Untersuchungen auch auf Quarzsubstitute verschiedener Reaktivität ausgedehnt werden. Daher wird Perlitmaterial in die Untersuchungen einbezogen.

4.1.2. Calciumquelle

Als Calciumquelle wurde analog der vorherigen Untersuchungen (Kapitel 2.1.2. und 3.1.2.) CaCO_3 verwendet, welches bei 1000°C für 3 h kalziniert wurde.

4.2. Reaktionbedingungen

Analog der beschriebenen Synthesereihen in Kapitel 2 und 3 erfolgten die Synthesen mit alternativen Siliziumquellen in Berghof-Tölg-Autoklaven bei einer Temperatur von 200°C und einem Zeitraum von 40,5 h.

4.3. Untersuchungsmethoden

Die Syntheseprodukte wurden analog der bisherigen Synthesen (siehe Kapitel 2 und 3) mit den unter Kapitel 2.3.2. beschriebenen röntgenographischen, infrarotspektroskopischen und elektronenmikroskopischen Methoden untersucht.

4.4. Untersuchungsergebnisse und deren Auswertung

4.4.1. Untersuchungsergebnisse der Siliziumquellen

4.4.1.1. Korngrößen und spezifische Oberflächen der Siliziumquellen

In der folgenden Tabelle 23 sind die ermittelten Korngrößen [mm] und spezifischen Oberflächen [m^2/g], der zur Synthese verwendeten Siliziumquellen dargestellt.

Tab.23: Übersicht über die Korngrößen und Oberflächen der verwendeten Siliziumquellen

Nr.	Siliziumquelle	Korngröße [mm]	Oberfläche [m^2/g]
1	Blähton-Sand	$\leq 0,50$ mm	1,07
2	Geblähter Perlit	$\leq 0,50$ mm	2,49
3	Rohperlit	≤ 1 mm	0,14
4	Bims	≤ 5 mm	0,22

Analog der Experimente mit den chemisch reinen Siliziumquellen, wurden als alternative Siliziumquellen jeweils Edukte mit unterschiedlicher Korngröße [mm] und dementsprechend unterschiedlicher Oberfläche [m^2/g] verwendet.

Die Siliziumquelle Geblähter Perlit weist mit einer Korngröße von $\leq 0,50$ mm im Vergleich zu den weiteren Siliziumquellen die größte Oberfläche von $2,49 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Im Gegensatz dazu weist die Siliziumquelle Blähton-Sand mit einer dem Geblähten Perlit analogen Korngröße von $\leq 0,50$ mm nur eine Oberfläche von $1,07 \text{ m}^2/\text{g}$ auf.

Die geringsten Oberflächen von $0,14 \text{ m}^2/\text{g}$, bzw. $0,22 \text{ m}^2/\text{g}$ besitzen die Siliziumquellen Rohperlit, bzw. Bims. Diese Siliziumquellen liegen mit einer Korngröße ≤ 1 mm, bzw. ≤ 5 mm deutlich oberhalb der Korngrößen der weiteren Siliziumquellen Blähton-Sand und Geblähter Perlit.

In Analogie zu Kapitel 2.4.1.1. verdeutlichen diese Ergebnisse, daß mit einer Verringerung der Korngröße der Siliziumquelle die entsprechende spezifische Oberfläche und damit verbundene Reaktionsfläche ansteigt. Dabei ist der Anstieg der spezifischen Oberfläche mit abnehmender Korngröße im Falle der alternativen Siliziumquellen gegenüber der chemisch reinen Siliziumquellen deutlicher.

4.4.1.2. Mineralogische und chemische Zusammensetzung der Siliziumquellen

Blähton wird durch das Brennen von Tonmineralien gewonnen. Rasterelektronenmikroskopische Voruntersuchungen zeigten, daß die Blähtonkörner als Ursache des Temperprozesses stark zerklüftet und porös sind (Eden und Buhl, 2002). Aufgrund dessen ist eine mangelnde Festigkeit des Kalksand-Prüfkörpers möglich. Andererseits wird vermutet, daß die hohe Porosität eine hohe Reaktivität verursacht (Eden und Buhl, 2002). In der Tabelle 24 ist die chemische Zusammensetzung des im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Blähton-Sandes nach Herstellerangabe wiedergegeben (Eden und Buhl, 2002). Aus dem Elementanteil in Mol. % wird ein hoher Eisenanteil deutlich, der die Form der Ausbildung von CSH-Phasen beeinflussen könnte (Eden und Buhl, 2002).

Tab.24: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Blähton-Sandes gemäß Herstellerangabe (Eden und Buhl, 2002)

Elemente	Anteil in Mol %
SiO ₂	56,20
Al ₂ O ₃	20,30
Fe ₂ O ₃	12,00
CaO	2,80
MgO	0,63
Na ₂ O	0,49
K ₂ O	1,24
TiO ₂	0,93
P ₂ O ₅	0,10
SO ₃	0,73

Bims ist ein hochporöses vulkanisches Gestein (Schaumglas), das wegen der meist rhyolitischen, dazitischen, trachitischen, bzw. phonolitischen Zusammensetzung von heller Farbe ist. Als Folge der hohen Porosität der Bimskörner wird eine hohe Reaktivität als Siliziumquelle vermutet (Eden und Buhl, 2002). Aufgrund dessen wird bei Verwendung dieses Zuschlagstoffes für die Kalksandstein-Produktion eine Veränderung der Kinetik und des Reaktionsmechanismus der CSH-Phasenbildung im Vergleich zu herkömmlich verwendeten Quarzsanden angenommen (Eden und Buhl, 2002). Bisherige REM-Aufnahmen zeigten, daß das zur Synthese verwendete

Bimsmaterial als Verunreinigung kleine, dunkle, wahrscheinlich Fe-haltige Körner enthält (Eden und Buhl, 2002).

In der Tabelle 25 ist die chemische Zusammensetzung des verwendeten Bims Materials gemäß Herstellerangabe wiedergegeben (Eden und Buhl, 2002).

Tab. 25: Chemische Zusammensetzung des verwendeten Bims Materials gemäß Herstellerangabe (Eden und Buhl, 2002)

Elemente	Anteil in Mol %
SiO ₂	70,55
Al ₂ O ₃	12,24
Fe ₂ O ₃ /FeO	0,89
CaO	2,36
MgO	0,10
Na ₂ O	3,49
K ₂ O	4,21
SO ₃	0,03
GV *	5,51
Nicht best.	0,62

* Glühverlust

Im Falle der alternativen Siliziumquellen Rohperlit und Bims liegen keine Angaben über die mineralogische und chemische Zusammensetzung, sondern nur Ergebnisse der Rasterelektronenmikroskopie vor, Eden und Buhl (2002).

Der Rohperlit enthält braun-schwarze Anteile, glasklare Körner und dunkle Schichtsilikate (Glimmer, Chlorit), welches REM-Aufnahmen deutlich zeigten (Eden und Buhl, 2002). Wegen der hohen Reaktivität der Perlitkörner als Siliziumquelle ist mit einer Veränderung der Kinetik und des Reaktionsmechanismus der CSH-Phasenbildung zu rechnen (Eden und Buhl, 2002).

Das geblähte Perlitmaterial ist nach REM-Untersuchungen von Eden und Buhl (2002) weiß, homogen, amorph und enthält Verunreinigungen durch dunkle Minerale. Aufgrund des Blähprozesses zeigt sich eine wabenartige und poröse Struktur (Eden und Buhl, 2002). Bei der Verwendung dieses Zuschlagstoffes als Siliziumquelle wird analog des Perlitmaterials ebenfalls eine Veränderung von Kinetik und Reaktionsmechanismus hinsichtlich der CSH-Phasenbildung angenommen (Eden und Buhl, 2002).

4.4.2. Untersuchungsergebnisse der Syntheseprodukte und deren Auswertung

4.4.2.1. Röntgenographische Ergebnisse

In den folgenden Tabellen 26 und 27 sind die d-Werte und Phasenbestände der Syntheseprodukte mit alternativen Siliziumquellen bei einem C/S-Verhältnis von 0.53, bzw. 0.83 aufgeführt.

Tab. 26: d-Werte der Syntheseprodukte mit alternativen Siliziumquellen (C/S = 0.53)

Blähton	Phase	Bims	Phase	Rohperlit	Phase	Gabl. Perl.	Phase
11.047	11 Å Tob.	4,899	Portlandit	4.899	Portlandit	11,114	11 Å Tob.
3.344	Quartz	3.021	Hillebrandit	3.119	Portlandit	2.104	Hillebrandit
2.720	Xonotlit	2.601	α -C ₂ SH	3.036	α -C ₂ SH	1.915	Gyrolit
2.444	Hillebrandit	2.099	Hillebrandit	2.627	Portlandit	1.343	Xonotlit
2.286	Gyrolit	1.930	Hillebrandit	2.104	α -C ₂ SH		
2.097	Hillebrandit	1.917	Gyrolit	1.934	Hillebrandit		
1.917	Gyrolit	1.877	α -C ₂ SH	1.928	Hillebrandit		
1.877	α -C ₂ SH	1.692	Hillebrandit	1.891	α -C ₂ SH		
1.614	Hillebrandit	1.612	Hillebrandit	1.801	Gyrolit		
1.540	Hillebrandit	1.562	Hillebrandit	1.694	Hillebrandit		
1.343	Xonotlit						

Tab. 27: d-Werte der Syntheseprodukte mit alternativen Siliziumquellen (C/S = 0.83)

Blähton	Phase	Bims	Phase	Rohperlit	Phase	Gabl. Perl.	Phase
4.899	Portlandit	4.899	Portlandit	4,899	Portlandit	11,114	11 Å Tob.
2.716	Xonotlit	3.119	Portlandit	2.286	Gyrolit	2.283	Gyrolit
2.444	Portlandit	2.627	Portlandit	2.097	Hillebrandit	2.097	Hillebrandit
2.283	Gyrolit	2.104	α -C ₂ SH	1.915	Gyrolit	1.928	Hillebrandit
2.097	Hillebrandit	1.934	Hillebrandit	1.877	α -C ₂ SH	1.915	Gyrolit
1.928	Hillebrandit	1.891	α -C ₂ SH	1.612	Hillebrandit	1.872	Hillebrandit
1.872	α -C ₂ SH	1.807	Gyrolit			1.798	Gyrolit
1.629	Hillebrandit	1.694	Hillebrandit			1.685	Hillebrandit
1.610	Hillebrandit					1.559	Hillebrandit
1.530	Hillebrandit					1.318	Xonotlit
1.449	Portlandit						
1.343	Xonotlit						

Die Untersuchungsergebnisse der alternativen Siliziumquellen zeigen in Analogie zu den vorherigen Ergebnisse mit kommerziellen, d. h. chemisch reinen Siliziumquellen wiederum, daß die Bildung von 11 Å Tobermorit von der Korngröße der Siliziumquelle und dem C/S-Verhältnis abhängig ist (siehe Kapitel 2.4.2.1.).

In den Syntheseprodukten mit Blähton-Sand (Korngröße $\leq 0,50$ mm) kann bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 die Bildung von 11 Å Tobermorit festgestellt werden. Dagegen zeigen die Syntheseprodukte bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 keine Tobermoritbildung. Sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 sind Anteile von α -C₂SH, Hillebrandit, Gyrolit und Xonotlit vorhanden. Eine Portlanditbildung ist nur bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 festzustellen. Somit wird an dieser Stelle ein Zusammenhang zwischen Anstieg des C/S-Verhältnisses und einer Bildung von Portlandit deutlich, der auch schon in Kapitel 2.4.2.2. beobachtet wurde. Dieses läßt sich, wie bereits erwähnt, durch den Anstieg der Menge des zur CSH-Phasenbildung vorhandenen Calciums bedingt durch den Anstieg des C/S-Verhältnisses, erklären. Somit ist eine Kalkanreicherung in den Syntheseprodukten und damit eine Portlanditbildung bei einem Anstieg des C/S-Verhältnisses durchaus zu erwarten.

Die Syntheseprodukte mit Geblähtem Perlit (Korngröße $\leq 0,50$ mm) zeigen im Gegensatz zur Synthese mit Blähton-Sand sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 eine Bildung von 11 Å Tobermorit. Anteile von Hillebrandit, Gyrolit und Xonotlit finden sich ebenfalls bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83. Eine Bildung von α -C₂SH konnte weder bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 noch 0.83 festgestellt werden. Eine Portlanditbildung liegt ebenfalls bei keinem der C/S-Verhältnisse vor. Die Syntheseprodukte unter Verwendung von Bims (Korngröße ≤ 5 mm) und Rohperlit (Korngröße ≤ 1 mm) zeigen im Gegensatz zur Synthese mit Blähton-Sand und Geblähtem Perlit sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 keine Bildung von 11 Å Tobermorit. Anteile von α -C₂SH, Hillebrandit und Gyrolit liegen bei beiden C/S-Verhältnissen vor. Zu einer Bildung von Portlandit kam es ebenfalls sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83. Diese Ergebnisse zeigen entsprechend den Ergebnissen mit Zusatz von Fremdelementen (siehe Kapitel 3.4.1.), daß das Vorhandensein von Fremdelementen, bzw. Verunreinigungen in den Edukten der Synthese durchaus eine Bildung von 11 Å Tobermorit zuläßt.

4.4.2.2. Infrarotspektroskopische Untersuchung

4.4.2.2.1. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Geblättem Perlit und Blähton-Sand bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83

In der Abbildung 42 sind die IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Blähton-Sand und Geblättem Perlit bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 dargestellt.

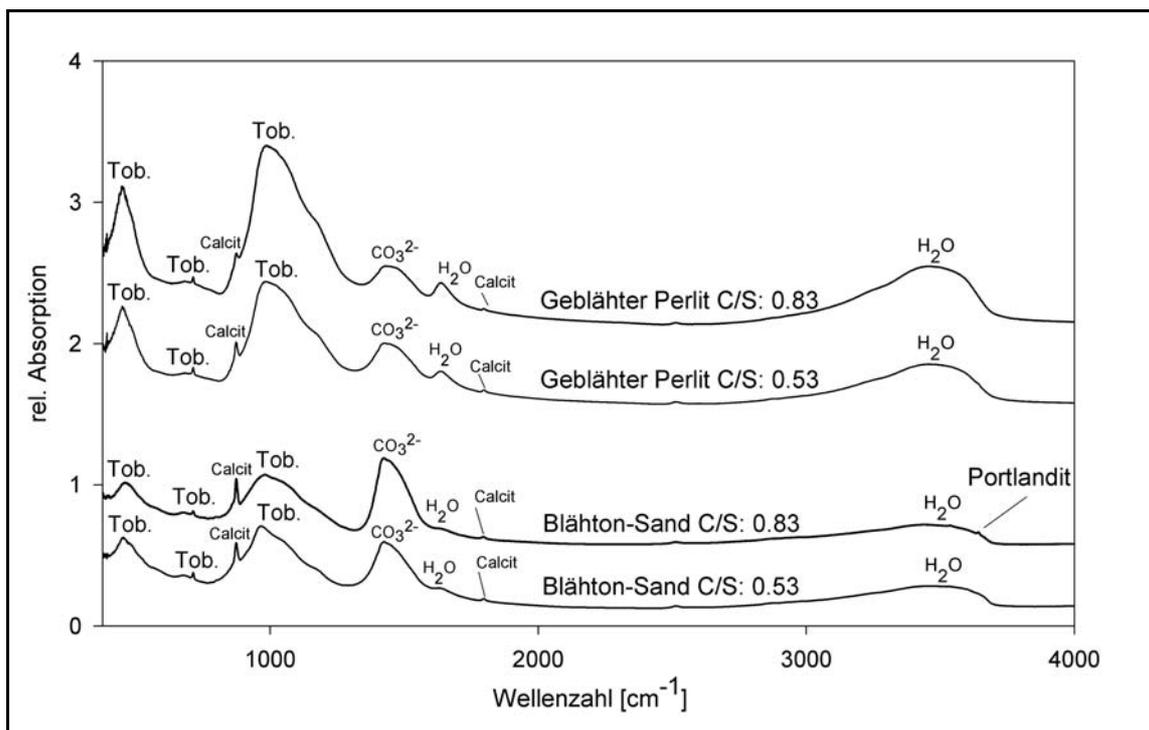


Abb. 42: IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Blähton-Sand und Geblättem Perlit (C/S= 0.53 / 0.83)

Die IR-spektroskopischen Ergebnisse der Syntheseprodukte von Blähton-Sand und Geblättem Perlit stimmen teilweise mit den röntgenographischen Ergebnissen überein. Nachdem die röntgenographische Untersuchung der Syntheseprodukte mit Blähton-Sand die Bildung von 11 Å Tobermorit nur bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 zeigte, konnte anhand der IR-Spektroskopie die Bildung von 11 Å Tobermorit anhand der Banden bei den Wellenzahlen von 440 cm^{-1} , 675 cm^{-1} und 980 cm^{-1} (Yu et al., 1999) ebenfalls bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 festgestellt werden. Dabei ist die 11 Å Tobermorit Bande bei einer Wellenzahl von 675 cm^{-1} im Vergleich zu vorherigen Untersuchungen aber nur von geringer Intensität.

In den IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Blähton-Sand und Geblättem Perlit treten sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 die Si-O-Streckschwingungen von 11 Å Tobermorit im Wellenzahlbereich von 950-1100 cm^{-1} auf (Yu et al., 1999). Dabei ist die Intensität der Si-O-Streckschwingungen und die Intensität der 11 Å Tobermorit-Bande bei einer Wellenzahl von 440 cm^{-1} der Syntheseprodukte mit Blähton-Sand bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 gegenüber der Syntheseprodukte mit Geblättem Perlit geringer. Dieses spricht für einen höheren Anteil an CSH-Phasen, bzw. 11 Å Tobermorit, als Syntheseprodukte bei der Synthese mit Geblättem Perlit im Vergleich zur Synthese mit Blähton-Sand. In den IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Blähton-Sand und Geblättem Perlit liegen bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 die OH-Streckschwingungen von molekularem H_2O der Zwischenschichten von 11 Å Tobermorit bei einer Wellenzahl von 1633 cm^{-1} und bei einem Wellenzahlbereich von 3300-3600 cm^{-1} (Yu et al., 1999). In den Syntheseprodukten mit Geblättem Perlit und einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 sind diese Banden im Vergleich zum Spektrum der Syntheseprodukte von Blähton-Sand bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 von stärkerer Intensität.

Im IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Blähton-Sand liegt bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 eine Portlanditbande bei einer Wellenzahl von 3648 cm^{-1} vor (Yu et al., 1999). Dieses entspricht den röntgenographischen Ergebnissen der Syntheseprodukte von Blähton-Sand, die ebenfalls eine Portlanditbildung nur bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 gegenüber einem Verhältnis von 0.53 zeigten (siehe Kapitel 4.4.2.1.). Im Vergleich zu den vorherigen IR-spektroskopischen Ergebnissen (siehe Kapitel 2.4.2.2. und 3.4.2.) zeigt die Portlanditbande aber nur eine sehr geringe Intensität. Damit kann angenommen werden, daß der Anteil an Portlandit in der Probe minimal ist. Die dem CO_3^{2-} entsprechende Bande bei einem Wellenzahlbereich von 1400-1500 cm^{-1} (Yu et al., 1999) liegt bei den Syntheseprodukten von Blähton-Sand und Geblättem Perlit bei einem C/S-Verhältnis von sowohl 0.53 als auch 0.83 vor. Im IR-Spektrum der Syntheseprodukte des Blähton-Sandes und einem C/S-Verhältnis von 0.83 zeigt diese Bande im Vergleich zu den anderen Spektren die höchste Intensität.

4.4.2.2. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Bims und Rohperlit bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83

In der Abbildung 43 sind die IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Bims und Rohperlit bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 dargestellt.

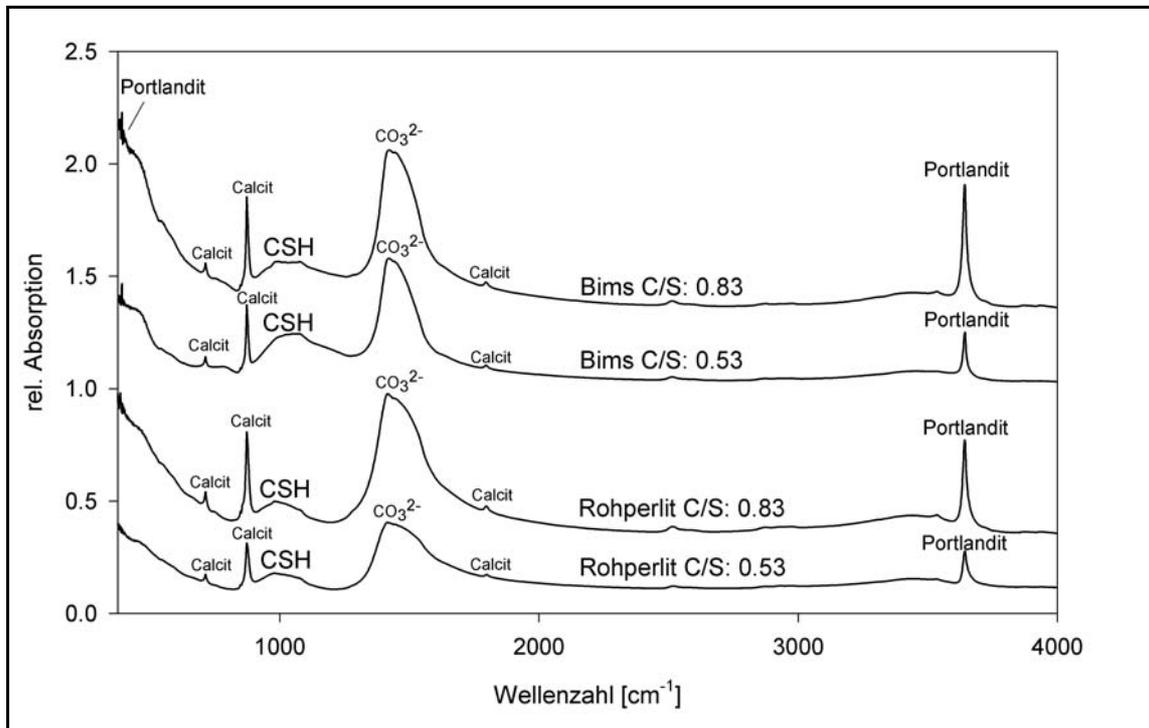


Abb. 43: IR-Spektrum der Syntheseprodukte mit Bims und Rohperlit (C/S= 0.53 / 0.83)

Die IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Bims und Rohperlit bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 zeigen zunächst deutliche Portlandit-Banden bei einer Wellenzahl von 3648 cm^{-1} und 380 cm^{-1} . Die Intensität dieser Banden ist dabei sowohl bei den Syntheseprodukten mit Bims als auch Rohperlit jeweils bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 gegenüber 0.53 deutlich höher. Dieses Ergebnis zeigte sich bereits in den Untersuchungen unter Verwendung reiner Siliziumquellen (siehe Kapitel 2.4.2.2.). Ebenfalls zeigen die Spektren sowohl mit Bims als auch Perlit deutliche Banden von CO_3^{2-} bei einem Wellenzahlbereich von $1400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, die ebenfalls bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 gegenüber einem C/S-Verhältnis von 0.53 deutlich stärkere Intensitäten zeigen. In den Spektren von Bims und Rohperlit liegen sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 im Wellenzahlbereich von $950\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ die Si-O-Streckschwingungen von CSH-Phasen vor. Desweiteren läßt sich bei den IR-Spektren der Syntheseprodukte mit Bims und Rohperlit bei

einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 anhand der Banden bei einer Wellenzahl von 711 cm^{-1} , 875 cm^{-1} und 1799 cm^{-1} die Bildung von Calcit feststellen.

4.4.2.3. Elektronenmikroskopische Untersuchung (REM / EDX)

4.4.2.3.1. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Blähton-Sand

Die Abbildung 44 zeigt die REM-Aufnahme der Syntheseprodukte mit Blähton-Sand bei einem C/S-Verhältnis von 0.53. Das entsprechende EDX-Spektrum ist in der Abbildung 45 dargestellt.

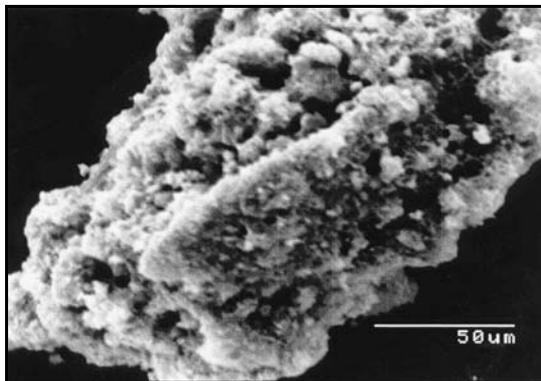


Abb. 44 : REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Blähton-Sand (C/S = 0.53)
Vergrößerung: 600-fach

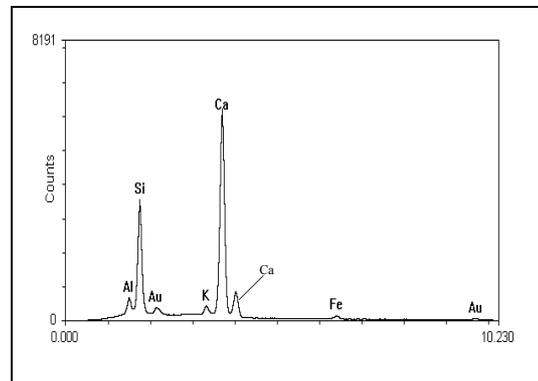


Abb. 45 : EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Blähton-Sand (C/S = 0.53)

In der Abbildung 44 ist zu erkennen, daß die einzelnen Blähtonkörner von einer CSH-Schicht umgeben sind. Aus technischen Gründen war nur eine 600-fache Vergrößerung der Probe möglich. Es lassen sich aber dennoch vereinzelt CSH-Nadelchen erkennen, die die Blähtonkörner miteinander verbinden. Eine EDX-Analyse der CSH-Schicht zeigt, daß neben Si und Ca ebenfalls Al-, K- und Fe-Peaks vorhanden sind (siehe Abbildung 45). Der Anteil dieser Fremdelemente in dem Spektrum erklärt sich aus dem erwähnten Anteil von Tonmineralen in den Blähtonkörnern (siehe Kapitel 4.4.1.2.).

4.4.2.3.2. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Geblättem Perlit

Die Abbildung 46 zeigt die REM-Aufnahme der Syntheseprodukte mit Geblättem Perlit bei einem C/S-Verhältnis von 0.53. Das entsprechende EDX-Spektrum ist in der Abbildung 47 dargestellt.

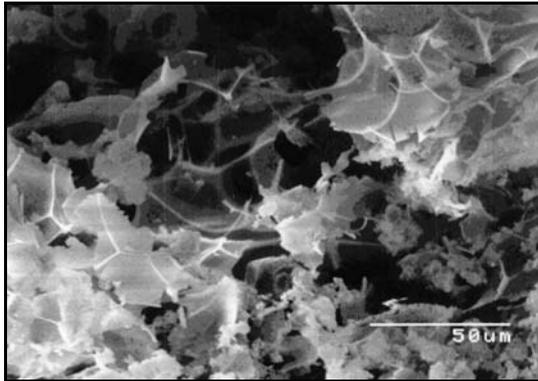


Abb. 46 : REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Geblättem Perlit (C/S = 0.53)
Vergrößerung: 600-fach

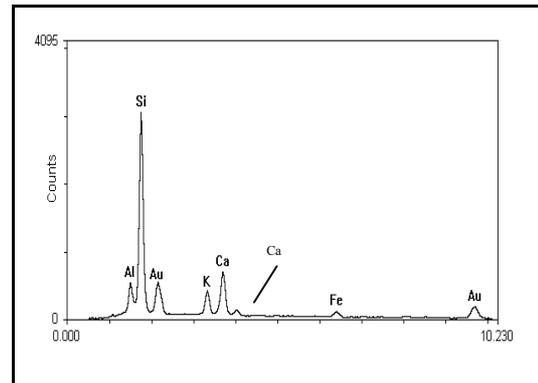


Abb. 47: EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Geblättem Perlit (C/S = 0.53)

In der Abbildung 46 ist die bereits erwähnte Wabenstruktur des Geblätten Perlits (siehe Kapitel 4.4.1.2.) zu erkennen. CSH-Phasen sind in dieser Abbildung nicht zu erkennen. Eine entsprechende EDX-Analyse (siehe Abbildung 47) zeigt aber, daß bereits eine Reaktion zwischen dem Ca und Si stattfand. Ebenfalls liegen eindeutige Signale von Al, K und Fe vor. Hierbei weist das Al-Signal die höchste Intensität auf.

4.4.2.3.4. Ergebnisse der Syntheseprodukte mit Bims

Die Abbildung 50 zeigt die REM-Aufnahme des Syntheseproduktes mit Bims bei einem C/S-Verhältnis von 0.53. Das entsprechende EDX-Spektrum ist in der Abbildung 51 dargestellt.

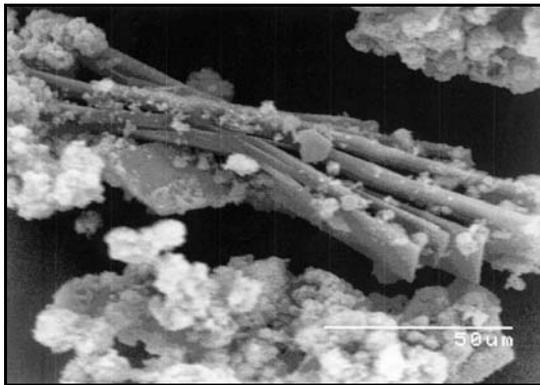


Abb. 50: REM-Abbildung der Syntheseprodukte mit Bims (C/S = 0.53)
Vergrößerung: 800-fach

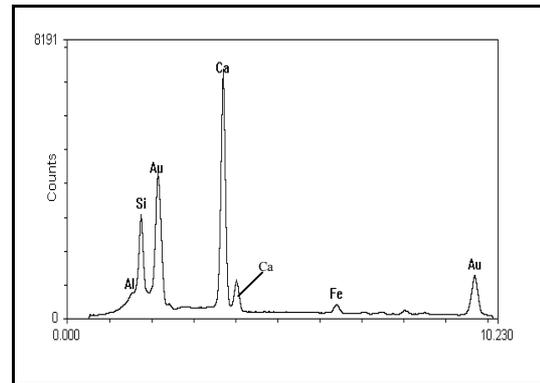


Abb. 51: EDX-Spektrum der Syntheseprodukte mit Bims (C/S = 0.53)

In der Synthese mit Bims finden sich analog der vorherigen Untersuchungsergebnisse zum größten Teil plättchenförmige Kristalle. Die Kristalle sind in der Art miteinander verwachsen, die an die Bildung von α -C₂SH erinnert. Die entsprechende EDX-Analyse dieser Plättchen gibt eine Zusammensetzung wieder, die eine α -C₂SH-Bildung bestätigen läßt. Es treten ebenfalls Al- und Fe-Signale mit schwacher Intensität auf.

4.5. Diskussion der Untersuchungsergebnisse

Die Untersuchungsergebnisse zur Anwendung alternativer Siliziumquellen für die Synthese von 11 Å Tobermorit weisen im Vergleich zu den bisherigen Ergebnissen (siehe Kapitel 2.4.3. und 3.5.) neben deutlichen Parallelen auch klare Unterschiede auf.

Analog zu den bisherigen Ergebnissen zeigen die Ergebnisse der Verwendung alternativer Siliziumquellen einen entscheidenden Einfluß der Korngröße und des C/S-Verhältnisses auf die Bildung von 11 Å Tobermorit. Somit konnte bei den Siliziumquellen Blähton-Sand und Geblähter Perlit mit einer Korngröße von $\leq 0,50$ mm eine Bildung von 11 Å Tobermorit festgestellt werden. Dagegen unterblieb diese bei Verwendung der Siliziumquellen Bims und Perlit mit deutlich höheren Korngrößen von ≤ 5 mm, bzw. ≤ 1 mm. Bei der Siliziumquelle Blähton-Sand zeigte sich ebenfalls analog vorheriger Ergebnisse ein Einfluß des C/S-Verhältnisses, indem bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 im Gegensatz zu einem C/S-Verhältnis von 0.83 eine 11 Å Tobermortbildung festgestellt wurde. Ebenfalls wurde hier der Einfluß des C/S-Verhältnisses auf die Bildung von Portlandit analog der vorherigen Ergebnisse nachgewiesen, denn Portlandit konnte nur bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 im Gegensatz zu 0.53 festgestellt werden.

Die bisherigen Ergebnisse zur Synthese mit chemisch reinen Siliziumquellen zeigten, daß eine Synthese von 11 Å Tobermorit in einem Korngrößenbereich von $\leq 0,30$ mm bis $\leq 0,80$ mm bei den gegebenen Reaktionsparametern ($T = 200^\circ\text{C}$, $t = 40,5$ h) unterblieb. Die alternativen Siliziumquellen Blähton-Sand und Geblähter Perlit liegen mit einer Korngröße von $\leq 0,50$ mm in genau diesem Korngrößenbereich. Hier fand aber im Vergleich zu den bisherigen Ergebnissen eine Bildung von 11 Å Tobermorit statt. Beide Siliziumquellen weisen aufgrund von Temperprozessen eine stark poröse und zerklüftete Oberfläche auf, welche nach Eden und Buhl (2002) die Reaktivität der Siliziumquellen erhöhen könnte. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen diese Annahme aufgrund der ermittelten Größe der spezifischen Oberflächen der jeweiligen Siliziumquellen. Die Siliziumquellen Blähton-Sand und Geblähter Perlit weisen eine deutlich höhere spezifische Oberfläche von $1,07$ m²/g, bzw. $2,49$ m²/g im Vergleich zu den zuvor verwendeten Siliziumquellen Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], Quarz [Merck], Quarzsand [$\leq 0,40$ mm] mit spezifischen Oberflächen von $0,30$ m²/g, $0,13$ m²/g und $0,25$ m²/g auf. Diese Ergebnisse zeigen, daß die

Siliziumquellen Blähton-Sand und Geblähter Perlit mit einer Korngröße von $\leq 0,50$ mm aufgrund ihres stark porösen Gefüges und der zerklüfteten Oberfläche eine deutlich höhere spezifische Oberfläche aufweisen, als die vorher verwendeten Siliziumquellen Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], Quarz [Merck] und Quarzsand [$\leq 0,40$ mm] mit einer ähnlich großen Korngröße zwischen 0,30 und 0,80 mm. Somit weisen die Siliziumquellen Blähton-Sand und Geblähter Perlit eine größere Reaktionsfläche auf, welches im Gegensatz zu bisherigen Quarzsanden einer Korngröße zwischen $\leq 0,30$ und $\leq 0,80$ mm eine 11 Å Tobermoritbildung ermöglichte.

Auf der anderen Seite könnte die hohe Porosität des Blähton-Sandes und des Geblähten Perlits als Zuschlagstoff für die Herstellung von Kalksandsteinen zu einer mangelnden Festigkeit der Produkte führen. Untersuchungen im Technikum hinsichtlich der Verwendung von Blähton-Sand als Zuschlagstoff für Kalksand-Leichtsteine zeigten aber die höchste Steindruckfestigkeit von ca. 30 N/mm^2 (Eden und Buhl, 2002). Dagegen konnte unter Verwendung von Bims nur eine Steindruckfestigkeit von ca. 12 N/mm^2 festgestellt werden. Dieses läßt sich durch die mineralogisch-kristallographischen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit erklären, denn unter Verwendung von Bims konnte bei den gegebenen Reaktionsparametern (siehe Kapitel 4.2.) anhand elektronenmikroskopischer Untersuchungen keine Entwicklung von CSH-Phasen als Bindemittel zwischen den einzelnen Bimskörnern festgestellt werden. Dagegen zeigten die elektronenmikroskopischen Ergebnisse der Synthese mit Blähton-Sand die Herausbildung von CSH-Bindemittel zwischen den Blähtonkörnern.

Die alternativen Siliziumquellen weisen, wie erwähnt, einen Anteil an den Fremdelementen Fe, K und Al auf. Ob diese Fremdelemente die Morphologie der CSH-Phasen beeinflussen (Eden und Buhl, 2002) läßt sich anhand der vorliegenden Ergebnisse noch nicht klären. Die Synthesen mit alternativen Siliziumquellen bestätigen aber vorherige Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit zum Einfluß von Fremdelementen auf die CSH-Phasenbildung (siehe Kapitel 3) in der Hinsicht, daß das Vorhandensein von Fremdelementen, bzw. Verunreinigungen in den Edukten der Synthese durchaus eine Bildung von 11 Å Tobermorit zuläßt.

Als positives Ergebnis zur Verwendung von Blähton-Sand und Geblähtem Perlit zur Herstellung von Kalksand-Leichtsteinen konnte desweiteren festgestellt werden, daß eine Bildung von Portlandit als Syntheseprodukt weitestgehend unterblieb. Nur die Synthese unter Verwendung von Blähton bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 zeigte

eine schwache Portlanditbildung. Somit liegen in den synthetisierten Kalksand-Produkten keine Kalkanreicherungen vor. Dieses sollte die Festigkeit der Kalksand-Produkte ebenfalls positiv beeinflussen.

Abschließend kann festgestellt werden, daß weiterführende Untersuchungen zum Einsatz von Blähton-Sand und Geblähtem Perlit als mögliche Substitute für herkömmliche Quarzsande zur Herstellung von Kalksand-Produkten mit geringerer Wärmeleitfähigkeit sinnvoll erscheinen. Die alternativen Siliziumquellen Bims und Perlit scheiden dagegen bei den gegebenen Reaktionsbedingungen der vorliegenden Arbeit (siehe Kapitel 4.2.) als Substitute aus.

Die kristallographisch-mineralogischen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit stellen eine gute Ergänzung zu den Untersuchungen im Technikum dar, in denen vorrangig die Bestimmung physikalischer Parameter, z. B. Steindruckfestigkeit und Wärmeleitfähigkeit der Kalk-Sand-Prüfkörper unter Verwendung alternativer Siliziumquellen erfolgte (Eden und Buhl, 2002). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnte aufgezeigt werden, daß die höhere Festigkeit der Kalksand-Produkte mit Blähton-Sand und Geblähtem Perlit gegenüber der Kalksand-Produkte mit Rohperlit und Bims aufgrund einer Kristallisation von 11 Å Tobermoritbildung gegeben ist.

4.6. Folgerungen und Ausblick

Die Untersuchungsergebnisse der Synthese von CSH-Phasen unter Verwendung alternativer Rohstoffe zeigen, daß die Siliziumquellen Blähton-Sand und Geblähter Perlit durchaus als Quarzsubstitute zur Herstellung von Kalksand-Produkten mit geringer Wärmeleitfähigkeit geeignet wären. Hinsichtlich des Einsatzes von Bims und Rohperlit als alternative Rohstoffe könnte mit einer Veränderung des Reaktionszeitraumes auf > 40,5 h aufgezeigt werden, ob sich diese Siliziumquellen generell nicht zur Synthese von 11 Å Tobermorit eignen oder ob Veränderungen der Syntheseparameter einen positiven Einfluß auf eine Kristallisation von 11 Å Tobermorit ausüben können.

5. Gefüge- und Phasenuntersuchungen zur Kristallisation von 11 Å Tobermorit in synthetisierten Kalksand-Preßlingen

Die bisher beschriebenen experimentellen Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit (siehe Kapitel 2-4) wurden ausschließlich an pulverförmigen Edukten vorgenommen. In den nun folgenden Experimenten erfolgte eine Simulation der industriellen Herstellungsbedingungen von Kalksand-Produkten, indem die Edukte zu Preßlingen geformt und anschließend hydrothermal behandelt wurden. Im Vordergrund des Interesses stand das Reaktionsgefüge und der Phasenbestand der Kalksand-Preßlinge nach der Hydrothermalbehandlung, im Vergleich zu den Ergebnissen bisher synthetisierter Pulverproben. Zusätzlich wurde an ausgewählten Kalksand-Preßlingen die Porosität bestimmt, um deren Beziehung zu Gefüge und Phasenbestand aufzuzeigen. Um wichtige Aussagen über die Reaktivität und den Elementbestand der verwendeten Siliziumquellen ableiten zu können, wurden diese vor der Verpressung ebenfalls mit in die Untersuchungen einbezogen.

5.1. Edukte zur Präparation der Preßlinge

5.1.1. Übersicht der Siliziumquellen

Zur Synthese der Kalksand-Preßlinge wurden die in der Tabelle 28 dargestellten unterschiedlichen Siliziumquellen verwendet. Die Auswahl dieser Edukte zur Synthese von Kalksand-Preßlingen erfolgte aufgrund der bisherigen Ergebnisse der Pulversynthesen. Unter Verwendung dieser Siliziumquellen konnte in den Pulversynthesen bereits teilweise eine 11 Å Tobermoritbildung nachgewiesen werden (siehe Kapitel 2.4. und 4.4.).

Tab. 28.: Übersicht der zur Präparation der Preßlinge verwendeten Siliziumquellen und deren Herkunft

Nr.	Siliziumquelle	Herkunft
1	Quarzsand	Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Hannover
2	Quarzpulver	Firma FLUKA CHEMIKA 83340 p.a. powder
3	Blähton-Sand	Dansk Leca
4	Bims	Montan Baustoffhandel
5	Rohperlit	Heidelberger Zement AG
6	Gebälhter Perlit	Heidelberger Zement AG

5.1.2. Calciumquelle

Als Calciumquelle wurde analog der vorherigen Untersuchungen (siehe Kapitel 2-4) kalziniertes CaCO_3 der Firma JOHNSON Mattay GmbH verwendet.

5.1.3. Präparation der Kalksand-Preßlinge

Zur Präparation der Kalksand-Preßlinge wurden die jeweiligen Siliziumquellen mit der Calciumquelle in einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 ausgewogen und in einem Becherglas mit dest. Wasser zu einer homogenen, cremigen Masse gründlich vermischt. Die Kalksand-Preßlinge wurden mit einem Preßwerkzeug (Firma Specac) bei einem Preßdruck von 5 t/cm^2 und einem Preßzeitraum von ca. 3 Minuten hergestellt. Der Durchschnitt der Kalksand-Preßlinge betrug 1 cm, die Höhe im Durchschnitt 0,50 cm.

5.1.4. Reaktionsbedingungen der Dampfhärtung

5.1.4.1. Berghof-Tölg-Autoklaven mit Teflon-Spezialeinsatz

Die Synthesen der Kalksand-Preßlinge erfolgten entsprechend der bisherigen Synthesen im Rahmen dieser Arbeit unter hydrothermalen Bedingungen. Ebenfalls wurden Berghof-Tölg-Stahlautoklaven verwendet. Als Syntheseraum diente, wie bereits beschrieben (siehe Kapitel 2.2.1.), ein Tefloneinsatz mit einem Fassungsvermögen von 50 ml, welcher durch eine Kappe mit Tellerfedern fest verschlossen wurde. In diese Kappe wurde ein speziell angefertigter Siebeinsatz aus Teflon eingeschraubt, in dem sich der Preßling befand. Zwischen Siebeinsatz und Hydrothermallösung (20 ml dest. Wasser) war ein Zwischenraum von ca. 2 cm vorhanden, d. h. Preßling und Hydrothermallösung standen im Gegensatz zur Hydrothermalsynthese der Pulverproben nicht in direktem Kontakt. Die Synthese erfolgte allein aufgrund des Dampfdruckes, der sich während der Versuchsdurchführung im Innern des Reaktionsraumes aufbaute. Die Autoklaven wurden vertikal in einem Blockofen positioniert. Als Syntheseparameter wurden analog der bisherigen Untersuchungen eine Reaktionstemperatur von 200°C und ein Reaktionszeitraum von 40,5 h gewählt (siehe Kapitel 2.2.1.).

5.2. Untersuchungsmethoden

5.2.1. Elektronenmikroskopische Untersuchung (ESEM und EDX)

Die elektronenmikroskopische Untersuchung des Gefüges der Siliziumquellen und der Kalksand-Preßlinge erfolgte an einem ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) vom Typ Philips XL 30 des Instituts für Bauingenieurwesen und Geowissenschaften, Abteilung Materialwissenschaften, der TU Delft/NL. Im Falle der Kalksand-Preßlinge wurden frische Bruchflächen analysiert. Das ESEM war mit einem EDAX-EDX System ausgestattet, anhand dessen eine semi-quantitative Elementbestimmung der Siliziumquellen, bzw. eine Elementbestimmung der Syntheseprodukte der Kalksand-Preßlinge erfolgte. Das ESEM erlaubt eine echte Sekundärelektronenbilddarstellung in einer definierten Gasatmosphäre bis 10 Torr (1330 Pa) mittels patentiertem GSE-Detektor (Gaseous Secondary Electron Detector). Im Rahmen dieser Arbeit erfolgten die Untersuchungen in einer definierten Wasserdampf-atmosphäre. Die Probenkammer wurde bis zu einem Druck von 3,5 Torr evakuiert. Die Beschleunigungsspannung betrug 15 kV. Für die Untersuchung am ESEM wurden die Proben in einem Probenhalter auf dem Peltiertisch befestigt und in die Probenkammer eingebracht. Das ESEM ist mit einer CCD-Kamera ausgestattet, die den Objektraum des Mikroskopes auf einem PC Bildschirm abbildet. Am Bildschirm kann somit die Probe im Objektraum beobachtet und genau positioniert werden. Im Gegensatz zu den vorherigen Untersuchungen am REM (siehe Kapitel 2.3.2.3.) mußten die Proben für die Untersuchung am ESEM nicht mit Gold besputtert werden, da aufgrund der Wasserdampf-atmosphäre keine Beschichtung der Proben mit einem leitfähigen Film nötig war.

Die Kalksand-Preßlinge wurden im Vergleich zum GSE Detektor desweiteren mittels patentiertem BSE-Detektor (Backscatter Electron Solid-State Detector) bei einem Vacuum von 0,2 Torr untersucht. Der BSE-Detektor erlaubt aufgrund des „Graustufen-Kontrastes“ eine topographische Abbildung der Probenmikrostruktur. Dabei ist die Ordnungszahl Z der Elemente der bestimmende Faktor der unterschiedlichen Graustufen (Famy et al., 2002). Die unterschiedlichen Graustufen sind dabei direkt proportional zum „backscatter coefficient“ η .

Der „backscatter coefficient“ η steht nach der folgenden Gleichung mit der Ordnungszahl Z der Elemente in Relation (Famy et al., 2002):

$$\eta = - 0.0254 + 0.016Z - 1.86 \times 10^{-4}Z^2 + 8.3 \times 10^{-7}Z^3$$

Enthält eine Probe mehr als ein Element, dann gilt die folgende Gleichung zum „backscatter coefficient“ η (Famy et al., 2002):

$$\eta_{\text{mixture}} = \sum \eta_i C_i$$

i = Komponente (Element)

η_i = backscatter coefficient

C_i = Masse

Die Phasen mit der höchsten durchschnittlichen Ordnungszahl besitzen den höchsten „backscatter coefficient“ und erscheinen in den BSE-Abbildungen somit am hellsten. Nach Famy et al. (2002) werden in BSE-Abbildungen die Phasen, welche im Rahmen der vorliegenden Arbeit von Interesse sind, wie folgt abgebildet :

- wasserfreie Phasen → hell
- Ca(OH)_2 → hellgrau
- CSH - Phasen → grau
- Porosität → schwarz

Sind sogenannte vermischte Phasen in ihrem Maßstab feiner, als die Wechselwirkung zwischen den „backscatter electrons“, erscheint die BSE-Abbildung als eine Mischung aus verschiedenen Graustufen. Eine genaue Phasenunterscheidung ist dann nicht möglich (Famy et al., 2002). Die Mikroporosität der Phasen beeinflusst ebenfalls die Graustufen der BSE-Abbildungen. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete „solid state detector“ mißt nur die „backscatter electrons“ fester Phasen.

5.2.2. Röntgenographische Untersuchung

Für die qualitative Phasenanalyse separierten Bindemittels der Kalksand-Preßlinge wurde die Röntgenpulverdiffraktometrie gewählt. Dazu wurde mit einem Hammer und Meißel eine geringe Menge an Untersuchungsmaterial von den Preßlingen entnommen. Das jeweilige Bindemittel wurde mit einem Stahlsieb von den Quarzkörnern mechanisch abgetrennt und in einem Achatmörser gründlich zermahlen. Das jeweils fein gemörserte Bindemittel wurde auf einen Siliziumprobenträger gebracht und mit einigen Tropfen Ethanol zu einem Schlammpräparat aufbereitet. Die Proben wurden in einem Diffraktometer des Typs PW 1800 der Firma Philips mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung untersucht, welches durch eine APD-Software gesteuert wurde. Für die angefertigten Diffraktogramme wurde vom Detektor ein Winkelbereich 2θ von $5-80^\circ$ abgefahren. Die Schrittgröße betrug 0.02° mit einer Zähldauer von 4 Sekunden pro Schritt. Der Phasenbestand der Kalksand-Preßlinge wurde anhand der Röntgenpulverdaten mit dem PC-Programm WinXPow (Firma Stoe) ausgewertet.

5.2.3. Hg-Porosimetrie

Die Untersuchung der Porosität und der Porenradienverteilung ausgewählter Kalksand-Preßlinge wurde am Hg-Druckporosimeter (Typ Micromeritics Pore Sizer 9320) des Instituts für Bauingenieurwesen und Geowissenschaften, Abteilung Materialwissenschaften, der TU Delft/NL durchgeführt. Diese Methode zur Bestimmung des Porenanteils am Gesamtvolumen mittels Durchdringung von Quecksilber beruht auf dem Verhalten nicht benetzender Flüssigkeiten in Kapillaren. Gemessen wird das Quecksilbervolumen, das in Abhängigkeit vom jeweiligen Porenradius bei steigendem Druck in die Probe eindringt. Die Feststellung der Porenverhältnisse einer Probe erfolgt bei der Hg-Porosimetrie durch den Druck gegen die Oberflächenspannung des Quecksilbers und den Randwinkel, der aufgewendet werden muß, um das Quecksilber in die Poren des porösen Körpers zu pressen.

Dabei wird zur Berechnung der Porenradien die Washburn-Gleichung zugrunde gelegt (Diamond, 2000):

$$r = - 4 g \cos \theta / P$$

r = Porenradius

g = Oberflächenspannung des Hg [N/m²]

P = hydrostatischer Druck [N/m²]

θ = Kontaktwinkel zwischen Hg und Feststoff (Ø 140°)

Bei der Bewertung der Porenradienverteilung muß beachtet werden, daß der Radius der Poreneintrittsöffnung gemessen wird und sogenannte Flaschenhalsporen, die sich nach der Öffnung wieder weiten, nicht erfaßt werden können.

Die Kalksand-Preßlinge wurden vor der Messung im Vakuum gründlich entwässert, vorsichtig mit einem Hammer zerkleinert, gewogen und in den Probenhalter, das Penetrometer, gefüllt. Es erfolgte eine Wägung von Penetrometer plus Probe, nach der die Probe in das Hg-Porosimeter eingebracht wurde und die Messung gestartet werden konnte.

5.3. Untersuchungsergebnisse und deren Auswertung

5.3.1. Elektronenmikroskopische Ergebnisse (ESEM / EDX mit GSE-Detektor)

5.3.1.1. Ergebnisse der Siliziumquellen

5.3.1.1.1. Ergebnisse der Siliziumquelle Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]

Die Abbildung 52 zeigt eine ESEM-Aufnahme der Siliziumquelle Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]. In der Abbildung 53 ist das entsprechende EDX-Spektrum dargestellt.

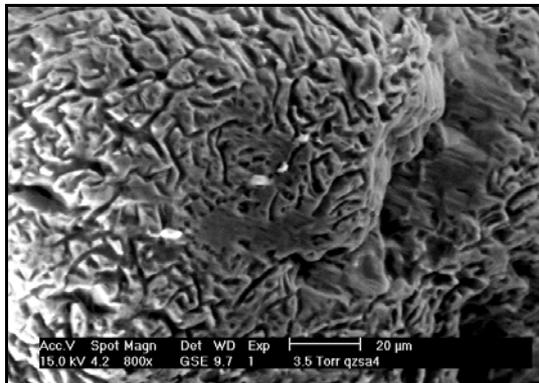


Abb. 52: ESEM-Abbildung des Quarzsandes
[$\leq 0,30$ mm]

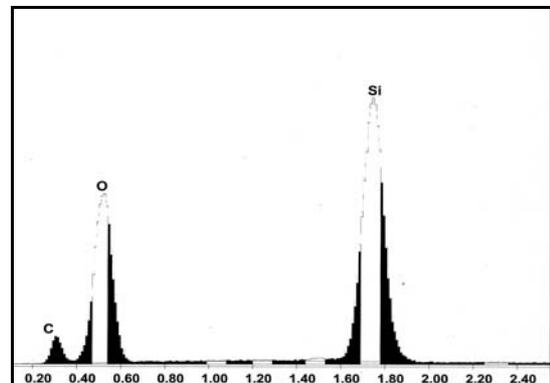


Abb. 53: EDX-Spektrum des Quarzsandes
[$\leq 0,30$ mm]

Die ESEM-Untersuchung des Quarzsandes [$\leq 0,30$ mm] zeigt, daß die einzelnen Quarzkörner ($KG \leq 0,30$ mm) eine raue und stark zerklüftete Oberfläche aufweisen (siehe Abbildung 52). Die EDX-Analyse des Quarzsandes [$\leq 0,30$ mm] zeigt einen Elementbestand von O (46,52 Gew.%), Si (36,62 Gew.%) und C (16,86 Gew.%) (siehe Abbildung 53). Das EDX-Spektrum bestätigt, daß im Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] keine Verunreinigungen durch Fremdelemente vorliegen. Dennoch weist der hohe Anteil an C auf bituminöse Verunreinigungen hin.

5.3.1.1.2. Ergebnisse der Siliziumquelle Quarzpulver

Die Abbildung 54 zeigt eine ESEM-Aufnahme der Siliziumquelle Quarzpulver. In der Abbildung 55 ist das entsprechende EDX-Spektrum dargestellt.

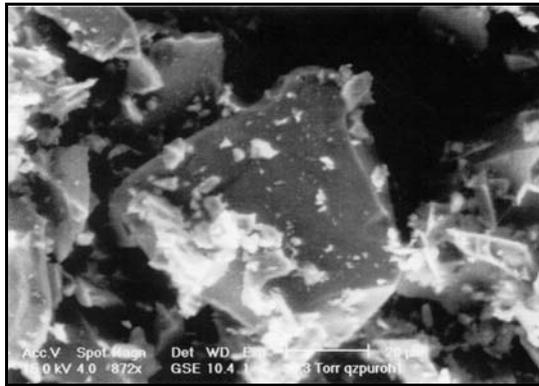


Abb. 54: ESEM-Abbildung des Quarzpulvers

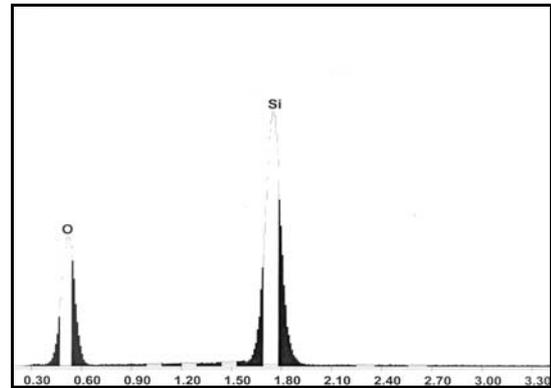


Abb. 55: EDX-Spektrum des Quarzpulvers

Die ESEM Abbildung des Quarzpulvers ($KG \leq 0,08$ mm) zeigt eine glatte Oberfläche und eine plättchenförmige Ausbildung der einzelnen Quarzkörner (siehe Abbildung 54). Der Elementbestand des Quarzpulvers wird in dem EDX-Spektrum durch O (48,08 Gew.%) und Si (51,92 Gew.%) angegeben (siehe Abbildung 55). Es zeigt sich, daß das Quarzpulver keine Verunreinigungen mit Fremdelementen aufweist.

5.3.1.1.3. Ergebnisse der Siliziumquelle Blähton-Sand

Die Abbildung 56 zeigt eine ESEM-Aufnahme der Siliziumquelle Blähton-Sand. In der Abbildung 57 ist das entsprechende EDX-Spektrum dargestellt.

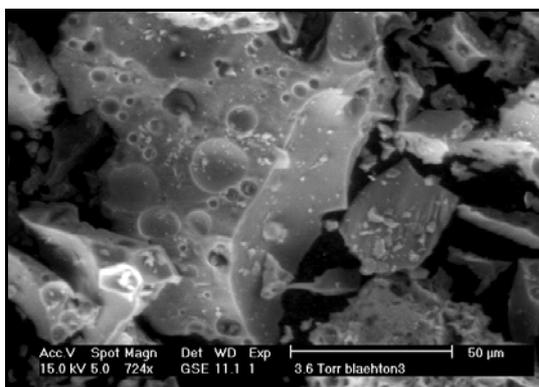


Abb. 56: ESEM-Abbildung des Blähton-Sandes

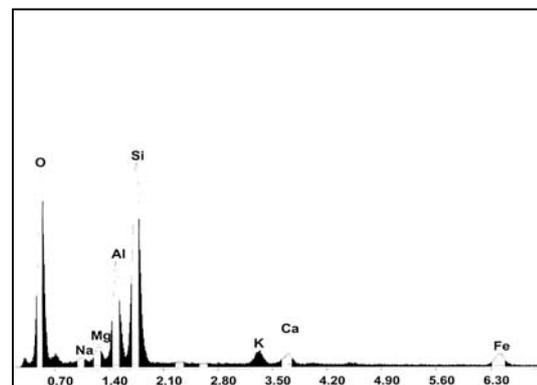


Abb. 57: EDX-Spektrum des Blähton-Sandes

Die einzelnen Blähton-Körner ($KG \leq 0,50 \text{ mm}$) zeigen eine starke Zerklüftung und ausgeprägte Porosität (siehe Abbildung 56). Die durchschnittliche Porengröße kann mit $1 \mu\text{m}$ angegeben werden.

Die EDX-Analyse eines Blähton-Korns zeigt einen Elementbestand von O (41,35 Gew.%) und Si (26,79 Gew.%). Desweiteren sind die Fremdelemente Fe (9,89 Gew.%), Mg (2,72 Gew.%), K (2,90 Gew.%), Al (12,54 Gew.%), Ca (2,34 Gew.%) und Na (1,47 Gew.%) vorhanden (siehe Abbildung 57). Dieses läßt sich durch den Anteil von Tonmineralen im Blähton-Sand erklären (Eden und Buhl, 2002).

5.3.1.1.4. Ergebnisse der Siliziumquelle Geblähter Perlit

Die Abbildung 58 zeigt eine ESEM-Aufnahme der Siliziumquelle Geblähter Perlit. In der Abbildung 59 ist das entsprechende EDX-Spektrum dargestellt.

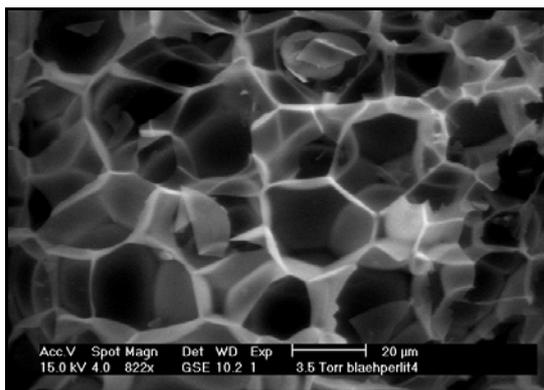


Abb. 58: ESEM-Abbildung des Geblähten Perlits

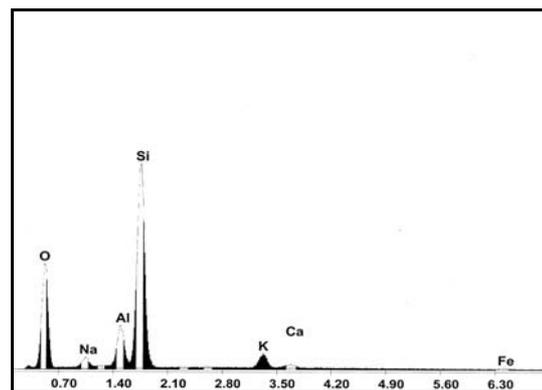


Abb. 59: EDX-Spektrum des Geblähten Perlits

Die einzelnen geblähten Perlitkörner ($KG \leq 0,50 \text{ mm}$) zeigen aufgrund des Blähprozesses eine wabenartige und poröse Struktur, wobei die durchschnittliche Größe der „Waben“ mit $20\text{-}30 \mu\text{m}$ angegeben werden kann (siehe Abbildung 58).

Der Elementbestand des Geblähten Perlits wird in dem EDX-Spektrum durch einen Anteil von O (40,80 Gew.%) und Si (40,97 Gew.%) angegeben. Desweiteren liegen die Fremdelemente Fe (1,51 Gew.%), K (5,04 Gew.%), Al (7,93 Gew.%), Ca (1,10 Gew.%) und Na (2,63 Gew.%) vor (siehe Abbildung 59).

5.3.1.1.5. Ergebnisse der Siliziumquelle Rohperlit

Die Abbildung 60 zeigt eine ESEM-Aufnahme der Siliziumquelle Rohperlit. In der Abbildung 61 ist das entsprechende EDX-Spektrum dargestellt.

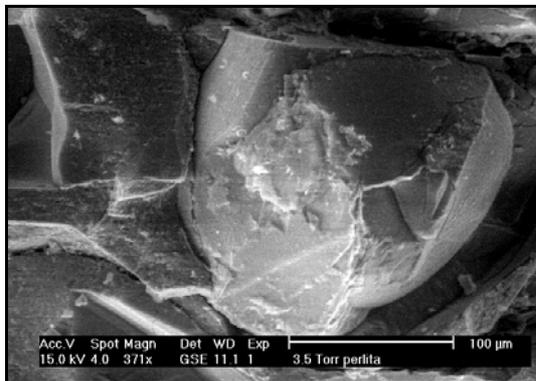


Abb. 60: ESEM-Abbildung des Rohperlits

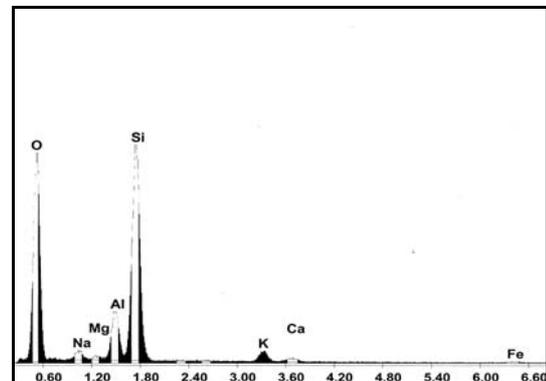


Abb. 61: EDX-Spektrum des Rohperlits

Die einzelnen Rohperlitkörner ($KG \leq 1 \text{ mm}$) zeigen eine glatte, teilweise mit Rissen versehene Oberfläche (siehe Abbildung 60). Der Elementbestand des Rohperlits wird in dem EDX-Spektrum durch O (50,73 Gew.%) und Si (33,74 Gew.%) angegeben. Desweiteren sind die Fremdelemente Fe (1,54 Gew.%), K (3,02 Gew.%), Mg (0,68 Gew.%), Al (7,45 Gew.%), Ca (0,99 Gew.%) und Na (1,86 Gew.%) vorhanden (siehe Abbildung 61).

5.3.1.1.6. Ergebnisse der Siliziumquelle Bims

Die Abbildung 62 zeigt eine ESEM-Aufnahme der Siliziumquelle Bims. In der Abbildung 63 ist das entsprechende EDX-Spektrum dargestellt.

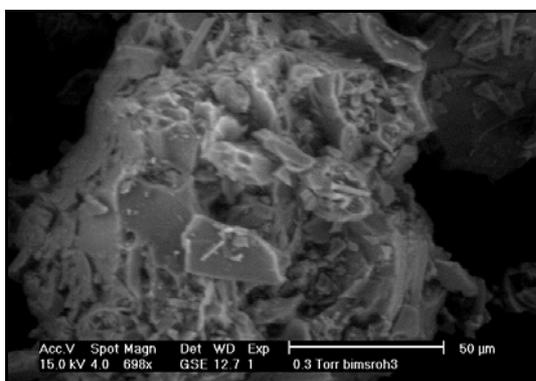


Abb. 62: ESEM-Abbildung des Bims

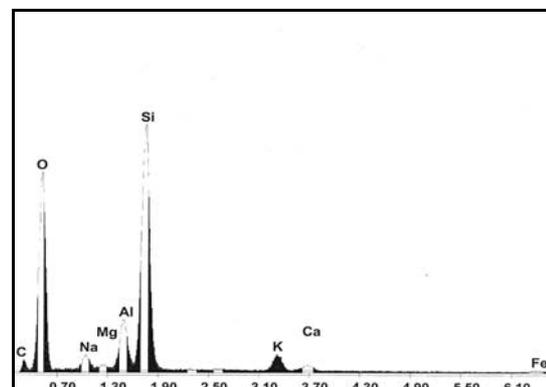


Abb. 63: EDX-Spektrum des Bims

Die einzelnen Bimskörner ($KG \leq 5 \text{ mm}$) erscheinen in der ESEM-Abbildung stark porös und zerklüftet (siehe Abbildung 62).

Als Elementbestand wird im EDX-Spektrum ein Anteil von C (6,99 Gew.%), O (45,47 Gew.%) und Si (31,56 Gew.%) angegeben. Als Fremdelemente liegen Fe (1,41 Gew.%), K (3,61 Gew.%), Mg (0,85 Gew.%), Al (6,29 Gew.%), Ca (1,24 Gew.%) und Na (2,58 Gew.%) vor (siehe Abbildung 63).

5.3.1.2. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge (C/S= 0.53 / 0.83) nach der Dampfhärtung

Aus technischen, bzw. zeitlichen Gründen erfolgte die EDX-Analyse im Rahmen der ESEM Untersuchung (TU Delft/NL) nur an den Kalksand-Preßlingen mit Quarzsand [$\leq 0,30 \text{ mm}$], Quarzpulver und Blähton-Sand. Die EDX-Analyse der weiteren Kalksand-Preßlinge mit Geblähtem Perlit, Rohperlit und Bims wurde am REM (Universität Hannover) durchgeführt. Ergänzende semi-quantitative EDX-Ergebnisse der ESEM-Untersuchung sind im Anhang (Kapitel 7.2.) aufgeführt.

5.3.1.2.1. Kalksand-Preßlinge mit Quarzsand [$\leq 0,30 \text{ mm}$]

In den folgenden Abbildungen 64-67 sind die ESEM-Abbildungen und entsprechenden EDX-Spektren der Syntheseprodukte des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30 \text{ mm}$] bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 dargestellt.

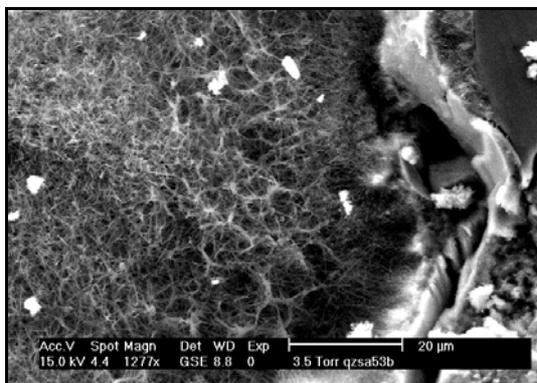


Abb. 64: ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30 \text{ mm}$] (C/S=0.53)

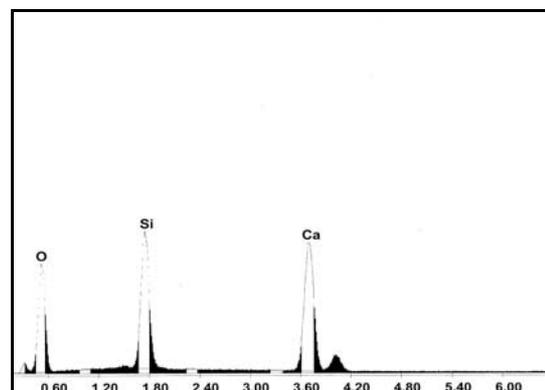


Abb. 65: EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30 \text{ mm}$] (C/S=0.53)

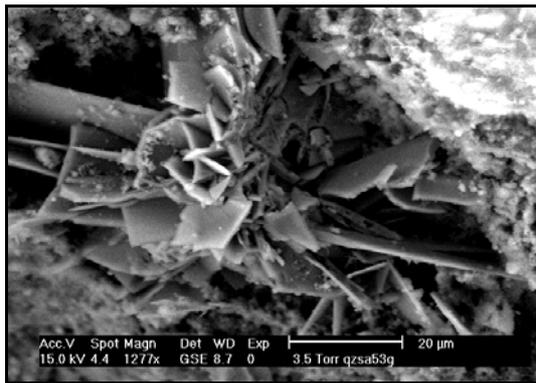


Abb. 66: ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] (C/S=0.53)

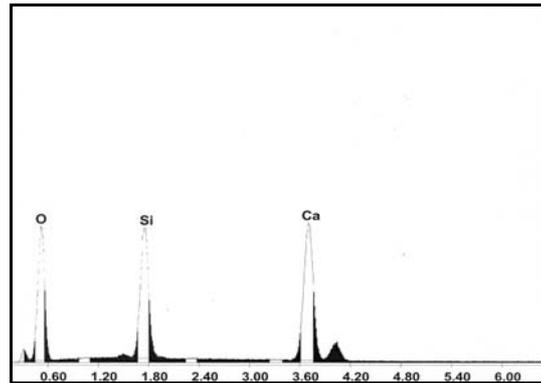


Abb. 67: EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] (C/S=0.53)

In dem Kalksand-Preßling mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] liegen die einzelnen Quarzkörner in einer Matrix aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vor. Zwischen den einzelnen Quarzkörnern sind Leerräume von max. $10 \mu\text{m}$ vorhanden. Die Quarzkörner zeigen teilweise eine randliche Lösung mit einhergehender CSH-Phasenbildung. Einige Quarzsandkörner sind von einer „spinnwebartigen“ CSH-Schicht überzogen, bei der es sich nach Mörtel (1980) um CSH (I) handeln kann (siehe Abbildung 64). Eine EDX-Analyse des entsprechenden Bereiches zeigt, daß bereits eine Reaktion des SiO_2 mit dem vorhandenen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ stattgefunden hat (siehe Abbildung 65). Der Elementbestand wird dabei durch einen Anteil von O (50,69 Gew.%), Si (16,20 Gew.%) und Ca (33,11 Gew.%) angegeben (Abbildung 65). In großen Leerräumen zwischen den Sandkörnern von bis zu $100 \mu\text{m}$ finden sich plättchenförmige Kristalle einer Größe bis zu $40 \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 66). Es wurde eine EDX-Analyse dieser Kristalle vorgenommen. Das entsprechende Spektrum zeigt einen Elementbestand von O (47,08 Gew.%), Si (18,46 Gew.%) und Ca (34,46 Gew.%) (siehe Abbildung 67). Bei den CSH-Phasen im Kalksand-Preßling handelt es sich somit um Ca-reiche Phasen, bei denen es sich, ebenfalls aufgrund der Morphologie, um $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ handeln kann (Mörtel, 1980). Eine 11 \AA Tobermoritbildung konnte anhand der EDX-Analyse nicht nachgewiesen werden.

In der folgenden Abbildung 68 ist das Gefüge des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 dargestellt. Die Abbildung 69 zeigt das entsprechende EDX-Spektrum.

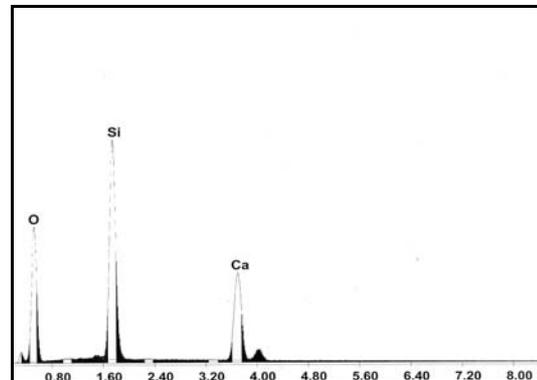


Abb. 68: ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] (C/S= 0.83) Abb. 69: EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] (C/S= 0.83)

Die Quarzsandkörner liegen analog der Synthese mit einem C/S-Verhältnis von 0.53 in einer Matrix aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vor. Die einzelnen Körner zeigen im Gegensatz zu einem C/S-Verhältnis von 0.53 nur eine schwache randliche Lösung. Die Oberfläche ist nur teilweise angelöst. Im Gegensatz zum Preßling mit einem C/S-Verhältnis von 0.53 sind somit kaum CSH-Phasen oder ausgeprägte Reaktionsschichten zu erkennen. Die Leerräume zwischen den Körnern mit einer Größe von bis zu $5 \mu\text{m}$ liegen meist frei. Die Abbildung 68 zeigt deutlich, daß in einem vorhandenen Leerraum nur sehr gering CSH-Bindemittel gebildet wurde. Eine EDX-Analyse der Reaktionszone zeigt, daß in dem analysierten Bereich ein Elementbestand von O (48,08 Gew.%), Si (28,38 Gew.%) und Ca (23,55 Gew.%) vorliegt (siehe Abbildung 69).

5.3.1.2.2. Kalksand-Preßlinge mit Quarzpulver

Die folgenden Abbildungen 70 und 72 zeigen die ESEM-Aufnahmen des Gefüges und der Syntheseprodukte des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver bei einem C/S-Verhältnis von 0.53. In den Abbildungen 71 und 73 sind die entsprechenden EDX-Analysen der Syntheseprodukte dargestellt.

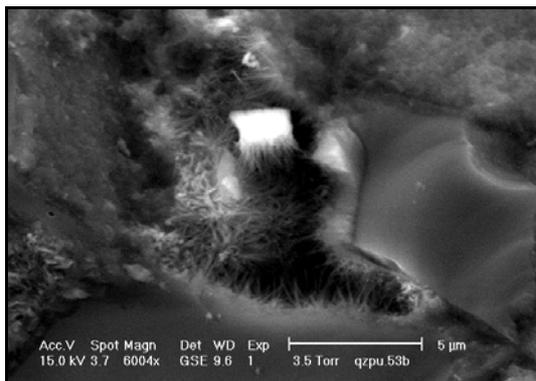


Abb. 70: ESEM-Aufnahme des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver (C/S= 0.53)

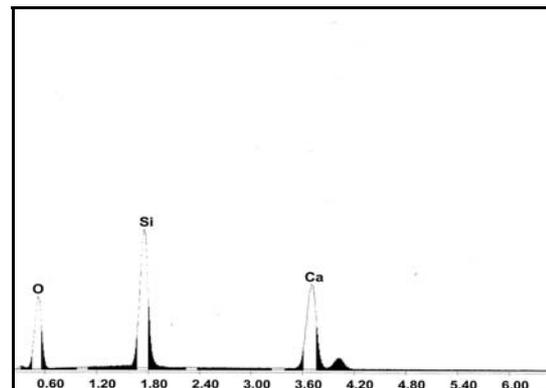


Abb. 71: EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver (C/S= 0.53)

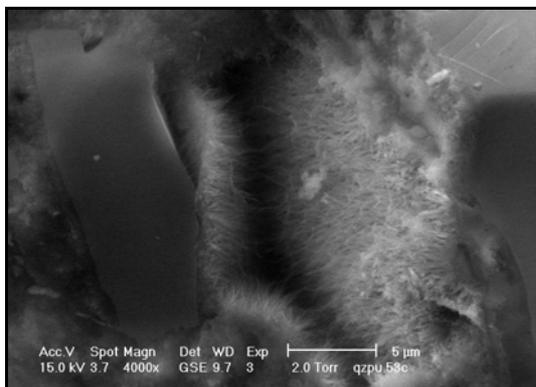


Abb. 72: ESEM-Aufnahme des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver (C/S= 0.53)

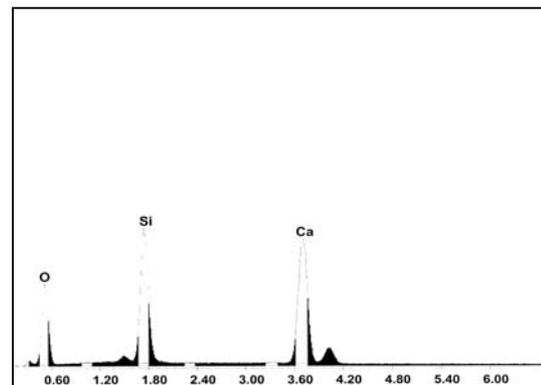


Abb. 73: EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver (C/S= 0.53)

In dem Kalksand-Preßling mit Quarzpulver liegen die einzelnen Quarzkörner in einer Matrix aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vor. Zwischen den einzelnen Quarzkörnern haben sich Leerräume mit einer durchschnittlichen Größe von 3 μm gebildet. An den Kornrändern haben sich gelartige CSH-Reaktionsschichten einer Breite bis zu 5 μm gebildet. Aus dieser Schicht sind Kristalle einzelner CSH-Phasen zu erkennen, die in

die Leerräume hineinwachsen. Hierbei handelt es sich um nadelige CSH-Kristalle einer Größe von $\leq 2,5 \mu\text{m}$ (siehe Abbildung 70 und 72). Die EDX-Analyse der Reaktionszone, dargestellt in Abbildung 71, zeigt einen Elementbestand von O (43,46 Gew.%), Si (25,39 Gew.%) und Ca (31,15 Gew.%). Eine weitere Analyse der Reaktionsschicht (siehe Abbildung 73), ergibt einen Elementbestand von O (42,56 Gew.%), Si (19,97 Gew.%) und Ca (37,47 Gew.%).

Die Abbildungen 74 und 75 zeigen das Gefüge und den Elementbestand der Syntheseprodukte des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver bei einem C/S-Verhältnis von 0.83.

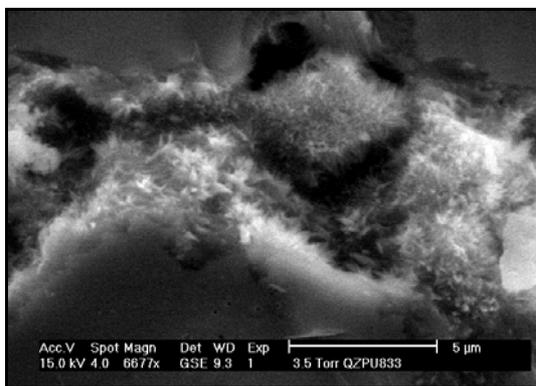


Abb.74: ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver (C/S= 0.83)

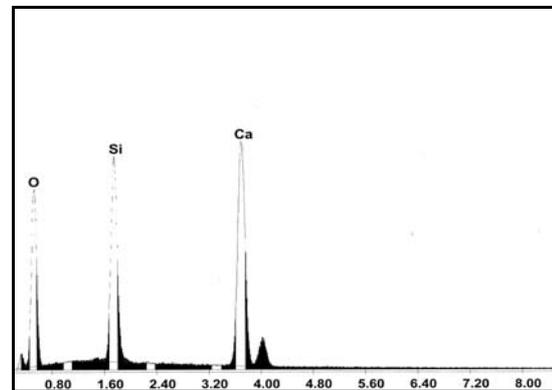


Abb. 75: EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver (C/S= 0.83)

Die Quarzpulverkörner liegen in einer Matrix aus Ca(OH)_2 . Die Quarzkörner zeigen eine deutliche randliche Lösung mit CSH-Phasenbildung. Im Gegensatz zum Kalksand-Preßling mit einem C/S-Verhältnis von 0.53 finden sich keine feinen CSH-Nadelchen, sondern eher CSH-Reaktionsschichten einer Breite bis zu $3 \mu\text{m}$. Diese füllen die vorhandenen Leerräume einer Größe bis zu $5 \mu\text{m}$ teilweise aus, wie in Abbildung 74 dargestellt.

Es erfolgte eine EDX-Analyse der CSH-Reaktionsschicht, die einen Elementbestand von O (47,24 Gew.%), Si (16,62 Gew.%) und Ca (36,14 Gew.%) anzeigt (siehe Abbildung 75).

5.3.1.2.3. Kalksand-Preßlinge mit Blähton-Sand

Die folgenden Abbildungen 76 und 78 zeigen die ESEM-Aufnahmen des Gefüges und der Syntheseprodukte des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand bei einem C/S-Verhältnis von 0.53. In den Abbildungen 77 und 79 sind die entsprechenden EDX-Analysen der Syntheseprodukte dargestellt.

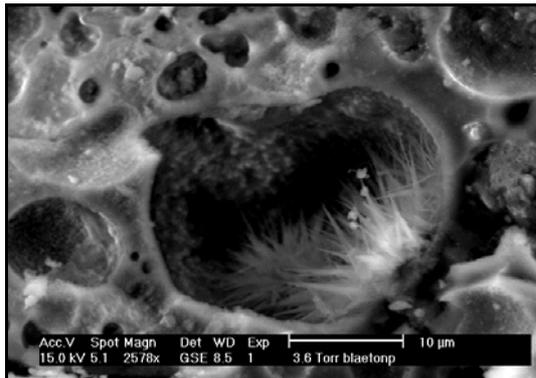


Abb.76: ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (C/S=0.53)

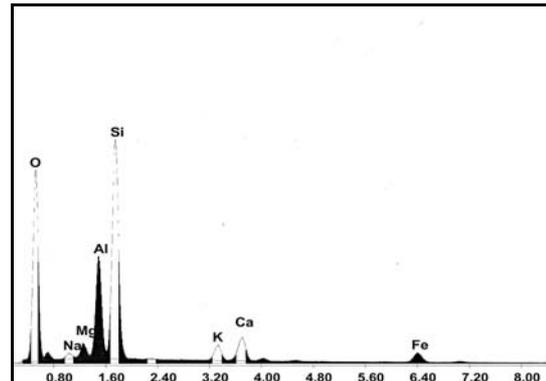


Abb. 77: EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (C/S=0.53)

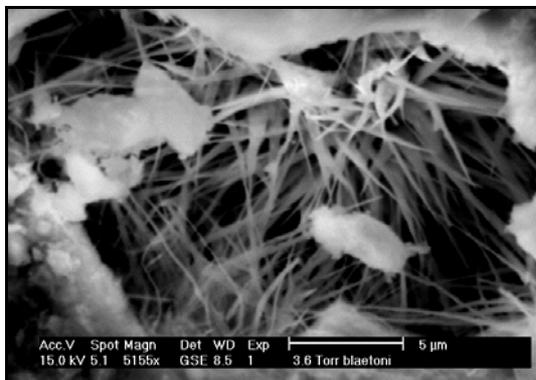


Abb.78: ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (C/S=0.53)

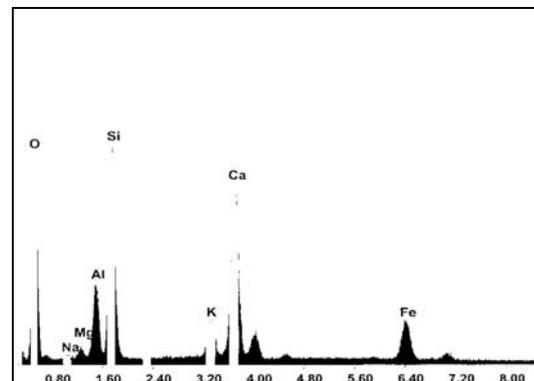


Abb. 79: EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (C/S=0.53)

In dem Kalksand-Preßling mit Blähton-Sand spiegelt sich die Porosität der einzelnen zuvor untersuchten Blähtonkörner (siehe Kapitel 5.3.1.1.3.) wieder. Die Reaktion mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zeigt sich ausgiebig an den Rändern der Poren in den Blähtonkörnern (siehe Abbildung 76). Es haben sich teilweise große Porenräume bis zu 30 µm entwickelt. In einigen dieser großen Poren haben sich nadelige CSH-Phasen einer Größe bis zu

10 µm gebildet (siehe Abbildung 78). Porenräume, die nicht mit CSH-Phasen gefüllt sind, weisen nur eine Größe von 5 bis 10 µm auf.

Die EDX-Analyse der Abbildung 77 gibt den Elementbestand eines Blähtonkornbereiches wieder, der eine geringe Lösung zeigt. Der Elementbestand wird durch O (41,97 Gew.%), Si (27,38 Gew.%), Ca (5,24 Gew.%), Na (0,90 Gew.%), Mg (2,00 Gew.%), Al (11,93 Gew.%), K (3,08 Gew.%) und Fe (7,51 Gew.%) angegeben.

Die Abbildung 78 zeigt den Ausschnitt einer Pore einer Größe von ca 20 µm. In dem Porenraum liegt eine große Anzahl von nadeligen CSH-Phasen vor, die eine durchschnittliche Größe von ca. 5-10 µm aufweisen. Aufgrund dessen liegt nach Mörtel (1978) eine Bildung von Xonotlit vor. Es erfolgte eine EDX-Analyse der CSH-Phasen (siehe Abbildung 79), welche einen Elementbestand von O (36,28 Gew.%), Si (14,29 Gew.%), Ca (21,13 Gew.%), Na (0,38 Gew.%), Mg (0,86 Gew.%), Al (5,27 Gew.%), K (2,14 Gew.%) und Fe (4,22 Gew.%) zeigt.

Dieses Ergebnis zeigt, daß die Xonotlitbildung im vorliegenden Experiment auch in Gegenwart der Fremdelemente Al, Fe, K, Mg und Na erfolgte. Die Morphologie von Xonotlit wurde dabei durch die erwähnten Fremdelemente nicht gravierend beeinflußt.

In den folgenden Abbildungen 80 und 81 ist das Gefüge und der Phasenbestand der Syntheseprodukte des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 dargestellt.

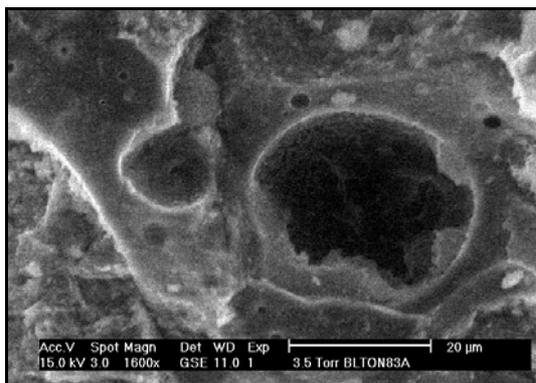


Abb.80: ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (C/S= 0.83)

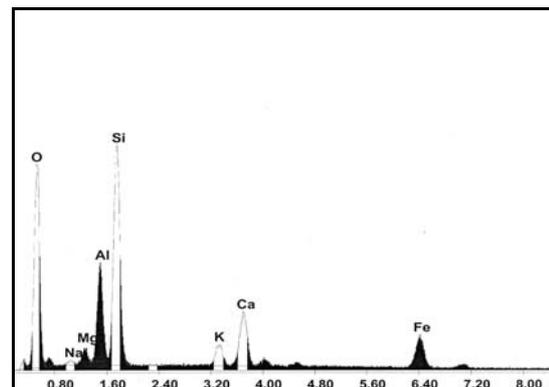


Abb. 81: EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (C/S= 0.83)

Analog dem Preßling mit einem C/S-Verhältnis von 0.53 spiegelt sich die hohe Porosität des Rohmaterials Blähton-Sand wieder. Die Poren weisen teilweise eine Größe bis zu 20 µm auf. In den Poren finden sich aber im Gegensatz zu dem Preßling mit einem C/S-Verhältnis von 0.53 keine nadelförmigen CSH-Phasen. Es zeigt sich eher eine beginnende gelförmige CSH-Phasenbildung am Porenrand (siehe Abbildung 80).

Es wurde eine EDX-Analyse der Reaktionsschicht durchgeführt, deren Ergebnisse in der Abbildung 81 dargestellt sind. Es zeigt sich ein Elementbestand von O (36,16 Gew.%), Si (21,26 Gew.%), Ca (8,95 Gew.%), Na (0,60 Gew.%), Mg (1,77 Gew.%), Al (9,27 Gew.%), K (3,25 Gew.%) und Fe (18,74 Gew.%).

Das Ergebnis belegt, daß die Erhöhung des C/S-Verhältnisses, möglicherweise durch Anwesenheit der Fremdelemente, die CSH-Phasenbildung insofern beeinflusst, daß keine nadelförmige Morphologie mehr beobachtet wird.

5.3.1.2.4. Kalksand-Preßlinge mit Geblättem Perlit

Die folgenden Abbildungen 82-85 zeigen das Gefüge und den Phasenbestand der Syntheseprodukte des Kalksand-Preßlings mit Geblättem Perlit bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83. Bei Abbildung 84 handelt es sich dabei um eine REM-Abbildung (Universität Hannover).

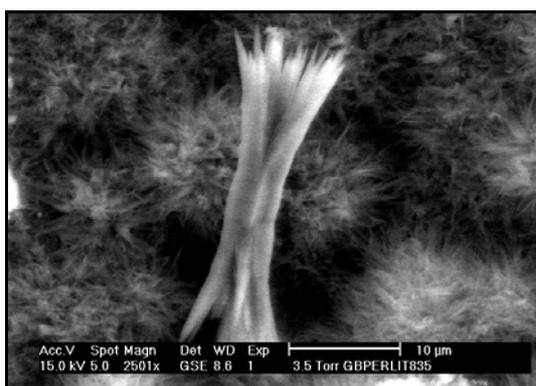


Abb. 82: ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Geblättem Perlit (C/S=0.53)

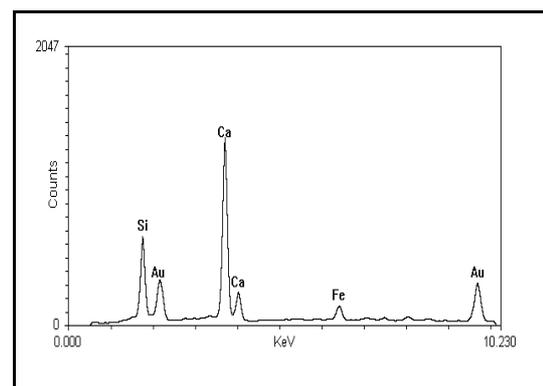


Abb. 83: EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Geblättem Perlit (C/S=0.53)

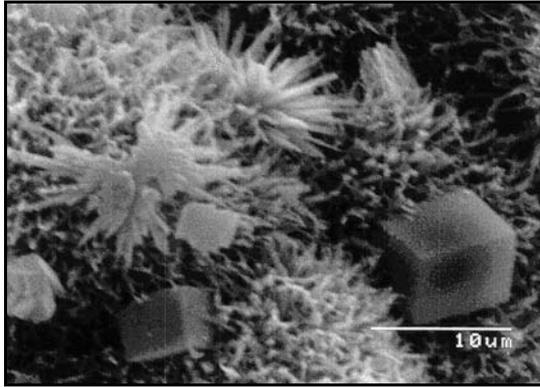


Abb. 84: REM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Geblähtem Perlit (C/S=0.83)
Vergrößerung: 3000-fach

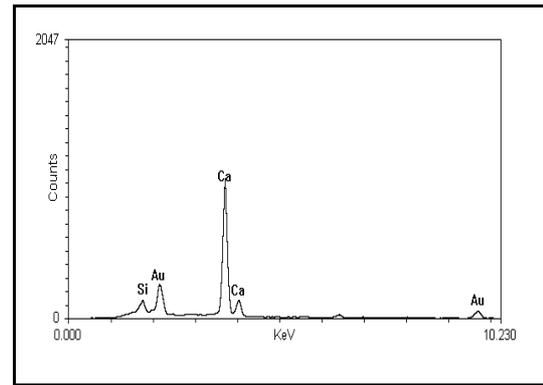


Abb. 85: EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Geblähtem Perlit (C/S=0.83)

Im Falle des Kalksand-Preßlings mit Geblähtem Perlit bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 ist zu erkennen, daß die einzelnen geblähten Perlitkörner vollständig von einer CSH-Schicht umhüllt sind (siehe Abbildung 82). Vorhandene Leerräume von ca. 5 µm zwischen den geblähten Perlitkörnern sind mit Reaktionsprodukten gefüllt. Hierbei handelt es sich um plättchenförmige Kristalle einer Größe von ca. 20 µm, die strahlenförmig ausgebildet sind und an den Rändern ausfächern (siehe Abbildung 83). Die EDX-Analyse dieser Kristalle gibt eine Zusammensetzung wieder, die einer α -C₂SH-Phasenbildung entsprechen könnte.

In dem Kalksand-Preßling mit einem C/S-Verhältnis von 0.83 lassen sich desweiteren Kristalle mit einer kubischen Ausbildung einer Größe von bis zu 10 µm (siehe Abbildung 84) beobachten. Das entsprechende EDX-Spektrum zeigt, daß es sich um sehr Ca-reiche Kristalle handelt (siehe Abbildung 85). Aufgrund dessen und nach Untersuchungen von Möser und Stark (1998) ist eine Kristallisation von Calcit anzunehmen.

5.3.1.2.5. Kalksand-Preßlinge mit Rohperlit

In den folgenden Abbildungen 86-89 ist das Gefüge und der Elementbestand der Syntheseprodukte des Kalksand-Preßlings mit Rohperlit bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 dargestellt.

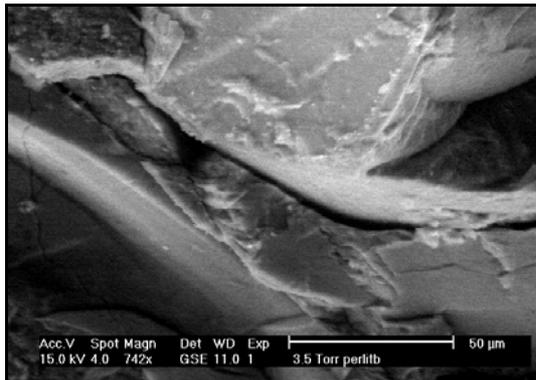


Abb. 86: ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Rohperlit (C/S=0.53)

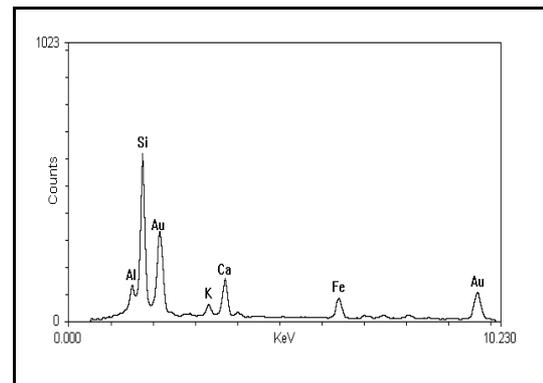


Abb. 87: EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Rohperlit (C/S=0.53)

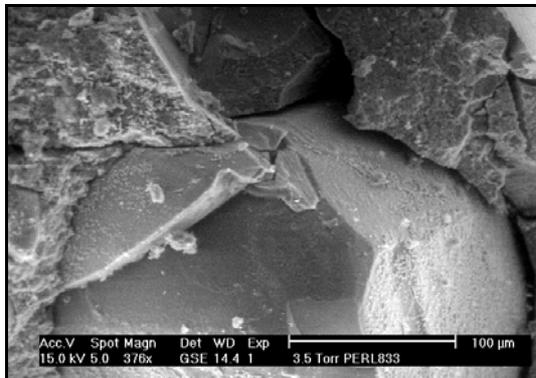


Abb. 88: ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Rohperlit (C/S=0.83)

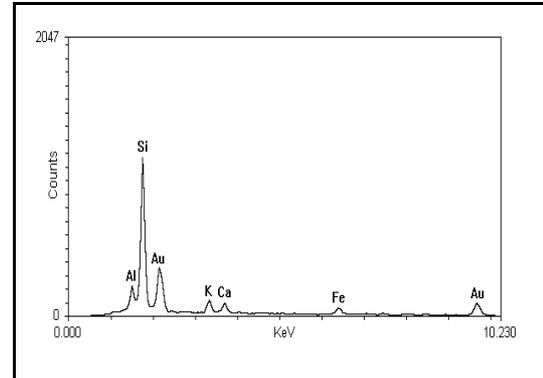


Abb. 89: EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Rohperlit (C/S=0.83)

In den Kalksand-Preßlingen mit Rohperlit lassen sich sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als 0.83 keine Reaktionsprodukte feststellen (siehe Abbildung 86 und 88). Zwischen den Rohperlitkörnern sind Leerräume von ca. 5 µm zu finden, die frei von Reaktionsprodukten sind. Es erfolgte eine EDX-Analyse des Rohperlitkorns bei einem C/S-Verhältnis von 0.53. Es zeigen sich deutliche Signale von Si, Ca, Fe, K und Al. Der Ca-Anteil ist im Vergleich zum Si-Anteil deutlich geringer (siehe Abbildung 87). Dieses bestätigt die Annahme, daß in dem Preßling mit Rohperlit eine

CSH-Bildung kaum stattfand. Eine EDX-Analyse eines Rohperlitkorns bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 zeigt Anteile von Si, Ca, Fe, K und Al. Dabei ist der Al-Gehalt im Vergleich zum K- und Fe- Signal deutlich höher. Der Ca-Anteil ist sehr gering, dagegen zeigt das Si-Signal wieder eine sehr hohe Intensität (siehe Abbildung 89). Dieses Ergebnis bestätigt die mikroskopische Beobachtung, daß im Kalksand-Preßling mit Rohperlit sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 kaum eine CSH-Phasenbildung stattfand.

5.3.1.2.6. Kalksand-Preßling mit Bims

Die folgenden Abbildungen 90 und 91 zeigen das Gefüge und den Phasenbestand der Syntheseprodukte des Kalksand-Preßlings mit Bims bei einem C/S-Verhältnis von 0.53.

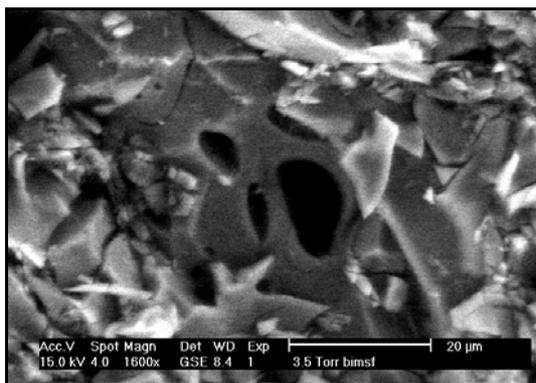


Abb. 90: ESEM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Bims (C/S=0.53)

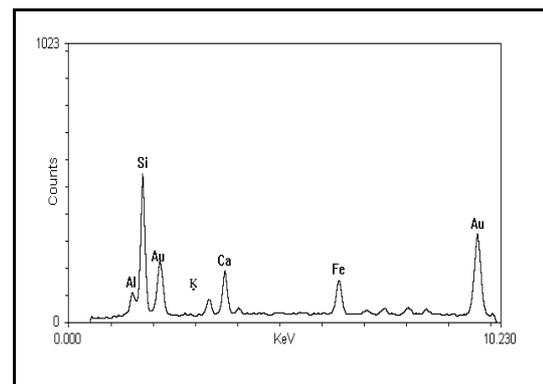


Abb. 91: EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Bims (C/S=0.53)

Im Kalksand-Preßling mit Bims spiegelt sich die hohe Porosität des Ausgangsmaterials (siehe Kapitel 5.3.1.1.6.) wieder. Im Gegensatz zu dem ebenfalls sehr porösen Kalksand-Preßling mit Blähton-Sand liegen unter der Verwendung von Bims aber keine CSH-Phasen in den Poren, bzw. in Kornzwischenräumen, vor. Die Poren einer Größe bis zu 5 µm sind hohl und der Kalksand-Preßling zeigt keine Bildung von CSH-Bindemittel (siehe Abbildung 90). Die entsprechende EDX-Analyse zeigt Anteile von Si, Ca, Fe und Al. Dabei ist der Fe-Anteil gegenüber dem Al-Anteil deutlich höher. Der Ca-Gehalt ist im Vergleich zum Si-Gehalt deutlich geringer (siehe

Abbildung 91). Die Analyse zeigt, daß in dem Kalksand-Preßling mit Bims bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 eine CSH-Phasenbildung äußerst gering ist.

In den folgenden Abbildungen 92 und 93 sind das Gefüge und der Phasenbestand der Syntheseprodukte des Kalksand-Preßlings mit Bims bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 dargestellt. Bei der Abbildung 92 handelt es sich hierbei um eine REM-Aufnahme (Universität Hannover).

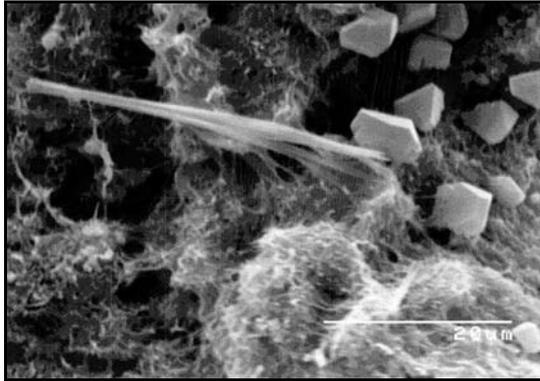


Abb. 92: REM-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Bims (C/S= 0.83)
Vergrößerung: 1500-fach

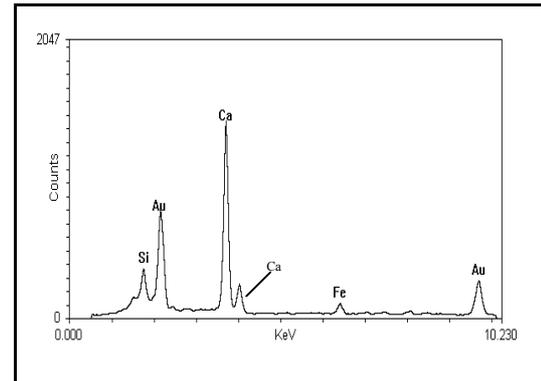


Abb. 93: EDX-Spektrum des Kalksand-Preßlings mit Bims (C/S= 0.83)

In dem Kalksand-Preßling mit Bims bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 zeigt sich ein poröses Gefüge. Im Gegensatz zu dem Kalksand-Preßling mit einem C/S-Verhältnis von 0.53 liegen CSH-Phasen in Form von spinnwebartigem CSH (I) vor. Es treten ebenfalls plättchenförmige Kristalle einer Größe bis zu 40 µm auf, bei denen es sich um α -C₂SH handeln kann. Daneben sind idiomorphe Kristalle einer Größe bis zu 10 µm vorhanden (siehe Abbildung 92, oben rechts), deren Elementbestand anhand der EDX-Analyse untersucht wurde. Es liegt eine Phasenzusammensetzung mit hauptsächlich Ca vor (siehe Abbildung 93). Somit ist analog Kapitel 5.3.1.2.4. eine Bildung von Calcit anzunehmen.

5.3.1.3. ESEM-Untersuchung ausgewählter Kalksand-Preßlinge (C/S = 0.53) mit BSE-Detektor

Die ESEM-Untersuchung mit dem BSE-Detektor erfolgte bewußt nur an den Kalksand-Preßlingen eines C/S-Verhältnisses von 0.53, da hier anhand der ESEM-Untersuchung mit dem GSE-Detektor in den meisten Fällen gegenüber einem C/S-Verhältnis von 0.83 vermehrt eine CSH-Bildung beobachtet werden konnte.

5.3.1.3.1. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Quarzpulver und Quarzsand [$< 0,30$ mm]

Die Abbildungen 94 und 95 zeigen die BSE-Aufnahmen der Kalksand-Preßlinge mit Quarzpulver und Quarzsand [$< 0,30$ mm] bei einem C/S-Verhältnis von 0.53.

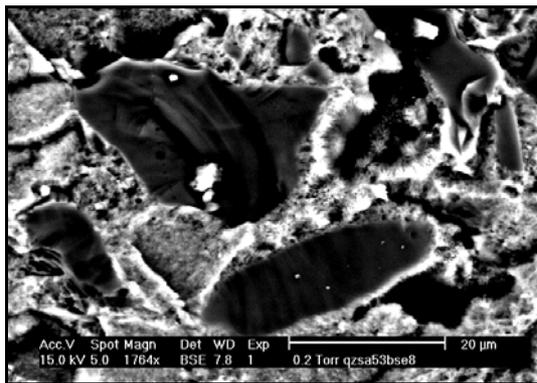


Abb. 94: BSE-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver (C/S=0.53)

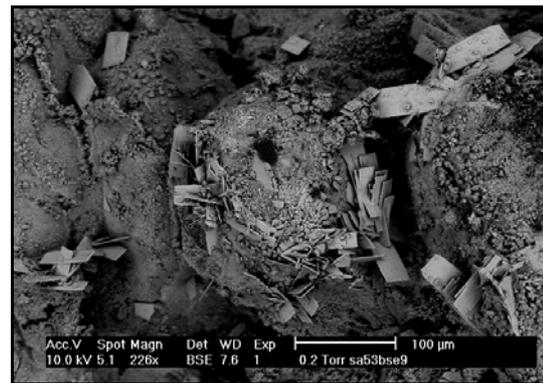


Abb. 95: BSE-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$< 0,30$ mm] (C/S=0,53)

Die BSE-Abbildungen der Kalksand-Preßlinge mit Quarzpulver und Quarzsand [$< 0,30$ mm] geben noch einmal eine genaue Übersicht des Gefüges und der CSH-Phasenbildung der Preßlinge wieder. In dem Kalksand-Preßling mit Quarzpulver ist deutlich erkennbar, daß die einzelnen, dunkel abgebildeten, Quarzkörner in einer hell abgebildeten Matrix aus $\text{Ca}(\text{OH})_2$ vorliegen (siehe Abbildung 94). Die Quarkörner zeigen muschelartige Bruchflächen. An den Quarzkornrändern sind deutliche hell erscheinende Reaktionszonen von CSH-Phasen mit einer Breite bis zu $5 \mu\text{m}$ zu sehen. Vorhandene Hohlräume, bzw. Poren, einer Größe von durchschnittlich $10 \mu\text{m}$ erscheinen tiefschwarz und sind teilweise mit hell erscheinenden CSH-Phasen gefüllt.

In dem Kalksand-Preßling mit Quarzsand [$< 0,30$ mm] verdeutlicht die BSE-Abbildung, daß die Bildung von plättchenförmigen, miteinander verwachsenen CSH-Phasen an der Oberfläche der Quarzkörner beginnt (siehe Abbildung 95). Die einzelnen Phasen scheinen an der Oberfläche aufzuwachsen. Die Kristalle wachsen in die Leerräume zwischen den Quarzkörnern hinein und erreichen eine Größe von ca. 50-100 μm . Anhand der bisherigen Untersuchungsergebnisse kann eine $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Bildung angenommen werden.

5.3.1.3.2. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Blähton-Sand und Geblättem Perlit

Die folgenden Abbildungen 96 und 97 zeigen BSE-Aufnahmen der Kalksand-Preßlinge mit Blähton-Sand und Geblättem Perlit bei einem C/S-Verhältnis von 0.53.

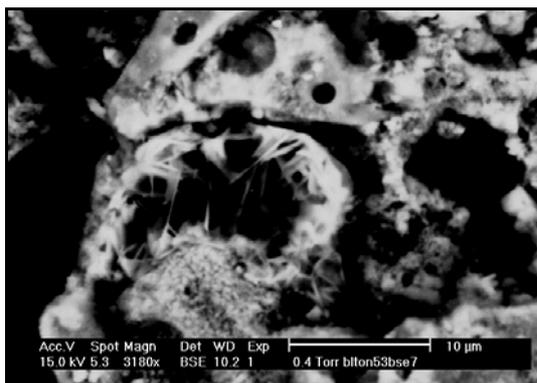


Abb. 96: BSE-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (C/S=0.53)

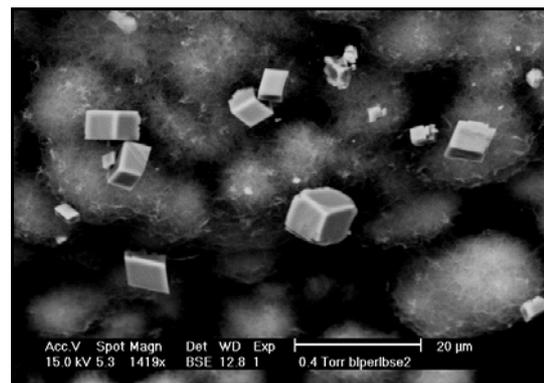


Abb. 97: BSE-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Geblättem Perlit (C/S=0.53)

Die BSE-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (siehe Abbildung 96) gibt nochmals deutlich die tiefschwarz erscheinende ausgeprägte Porosität des Preßlings wieder. Es lassen sich Poren einer Größe von ca. 2-3 μm erkennen, die frei von Reaktionsprodukten vorliegen. Dagegen zeigt sich in der Bildmitte eine große Pore mit einem Durchmesser von ca. 10 μm , die eine randliche CSH-Phasenbildung zeigt. Es handelt sich hierbei analog vorheriger Ergebnisse um nadelige Xonotlit-Kristalle mit einer Größe von bis zu ca. 5 μm .

In der BSE-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Geblättem Perlit zeigen sich nochmals deutlich spinnwebenartige CSH-Phasen (siehe Abbildung 97). Die BSE-Abbildung zeigt deutlich, daß sich in vorhandenen tiefschwarz erscheinenden

Hohlräumen teils kubische Kristalle einer Größe bis zu 10 µm gebildet haben. In der linken, oberen Bildhälfte ist zu erkennen, daß diese Würfel teilweise miteinander verwachsen sind. In den bisherigen Untersuchungsergebnissen wurde bereits daraufhin gewiesen, daß es sich hierbei um die Kristallisation von Calcit handelt (siehe Kapitel 5.3.1.2.4.).

5.3.1.3.3. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Rohperlit und Bims

Die Abbildungen 98 und 99 zeigen BSE-Aufnahmen der Kalksand-Preßlinge mit Rohperlit und Bims bei einem C/S-Verhältnis von 0.53.

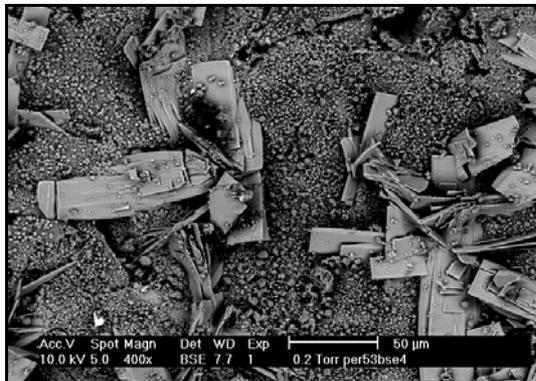


Abb. 98: BSE-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Rohperlit (C/S= 0.53)

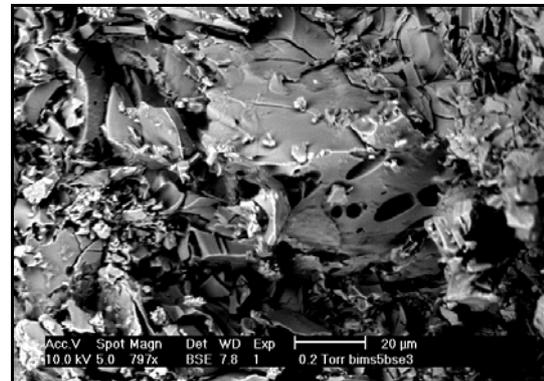


Abb. 99: BSE-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Bims (C/S= 0.53)

Die BSE-Abbildung des Kalksand-Preßlings mit Rohperlit zeigt im Gegensatz zur GSE-Abbildung (siehe Abbildung 86) eine deutliche CSH-Phasen Bildung an der Oberfläche der Rohperlitkörner (siehe Abbildung 98). Die CSH-Kristalle weisen eine Morphologie auf, die schon bei dem Kalksand-Preßling mit Quarzsand festgestellt wurde. Ebenfalls wird es sich um α -C₂SH handeln. Analog vorheriger Ergebnisse bildeten sich die Kristalle in vorhandenen Hohlräumen.

In der BSE-Abbildung mit Bims spiegelt sich analog der vorherigen Ergebnisse die ausgeprägte Porosität der Bimskörner wieder (siehe Abbildung 99). Entsprechend der GSE-Abbildung (siehe Abbildung 90) sind auch in der BSE-Abbildung keine deutlichen CSH-Phasen zu erkennen. Die Poren und vorhandenen Hohlräume liegen komplett frei.

5.3.2. Röntgenographische Ergebnisse

5.3.2.1. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]

In den Abbildungen 100 und 101 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Kalksand-Preßlinge mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 dargestellt.

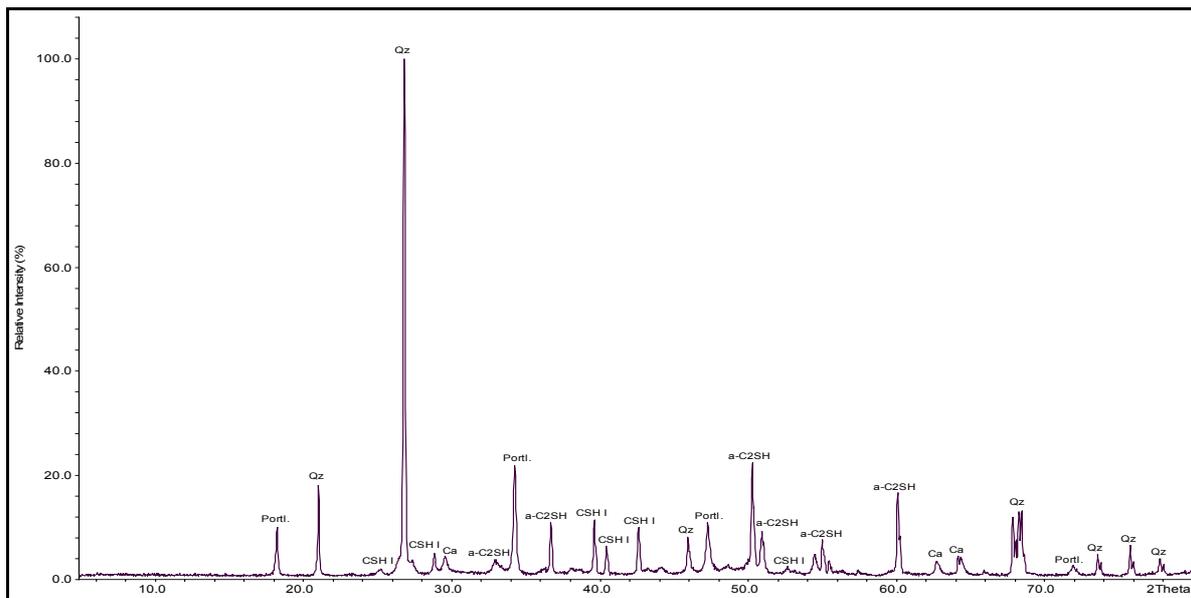


Abb. 100: Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]
(C/S = 0.53)

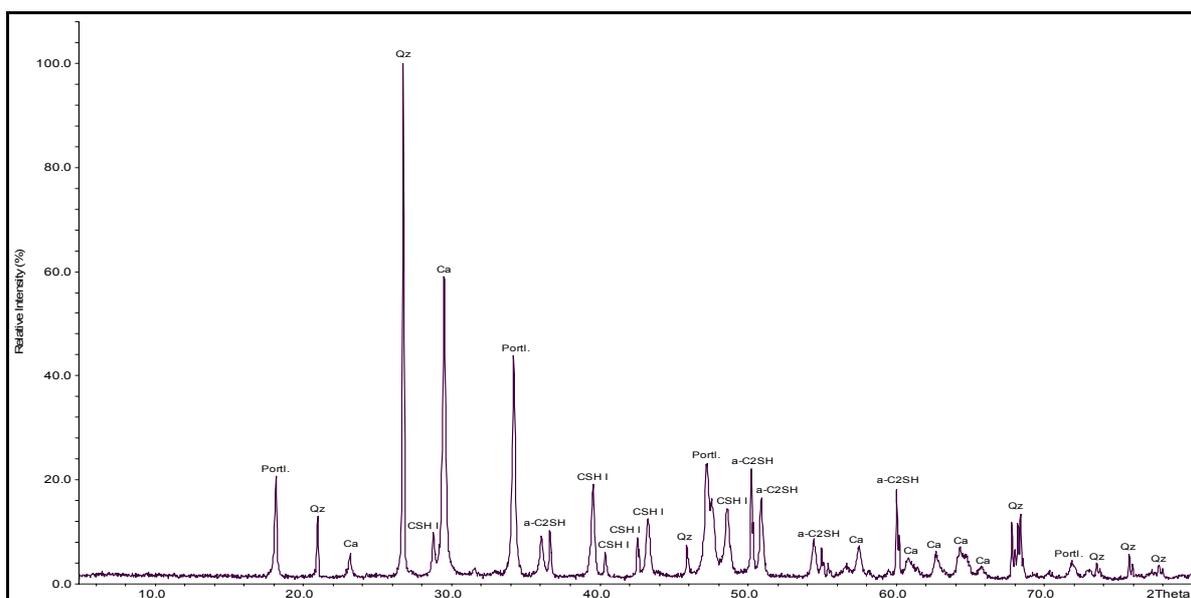


Abb. 101: Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]
(C/S = 0.83)

Die Röntgenpulverdiffraktogramme des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 (siehe Abbildung 100) und 0.83 (siehe Abbildung 101) zeigen deutliche Signale von Quarz [PDF-No. 5-490], α -C₂SH [PDF-No. 9-325], CSH (I) [PDF-No. 9-210], Portlandit [PDF-No. 4-0733] und Calcit [PDF-No. 5-586]. Die Diffraktogramme unterscheiden sich in der Hinsicht, daß die CSH (I)-Signale und besonders die Portlandit-Signale und Calcit-Signale einen deutlichen Intensitätsanstieg bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 zu 0.83 zeigen. In den Röntgenpulverdiffraktogrammen der Preßlinge mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] sind sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 keine 11 Å Tobermorit-Signale [PDF-No. 10-373] nachzuweisen.

5.3.2.2. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Quarzpulver

Die Abbildungen 102 und 103 zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme der Kalksand-Preßlinge mit Quarzpulver und einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83.

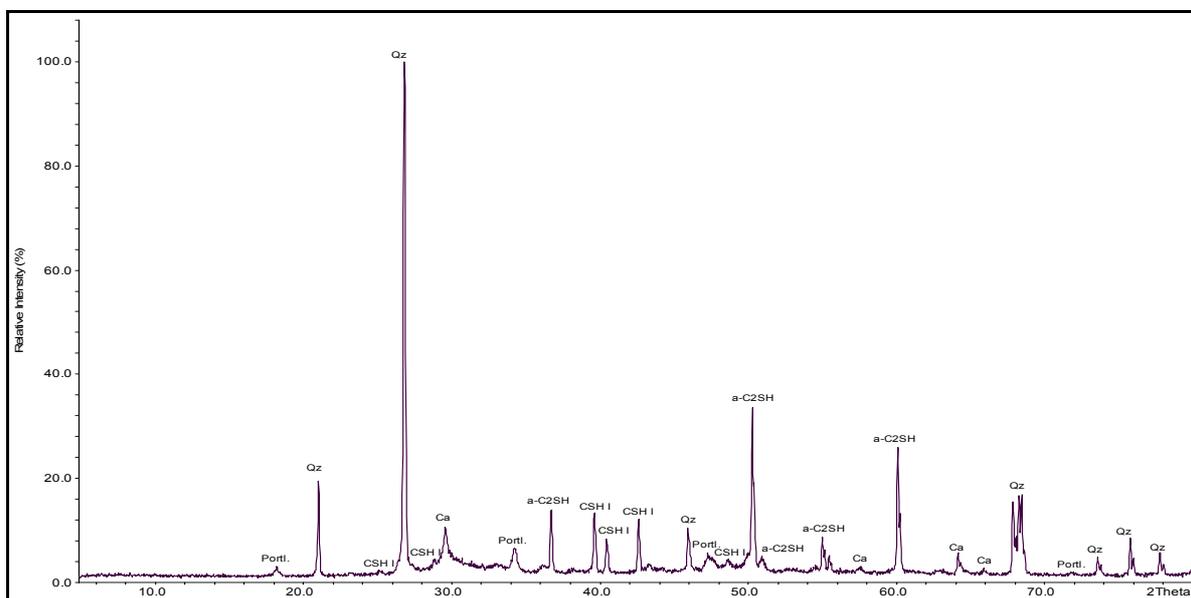


Abb. 102: Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver (C/S = 0.53)

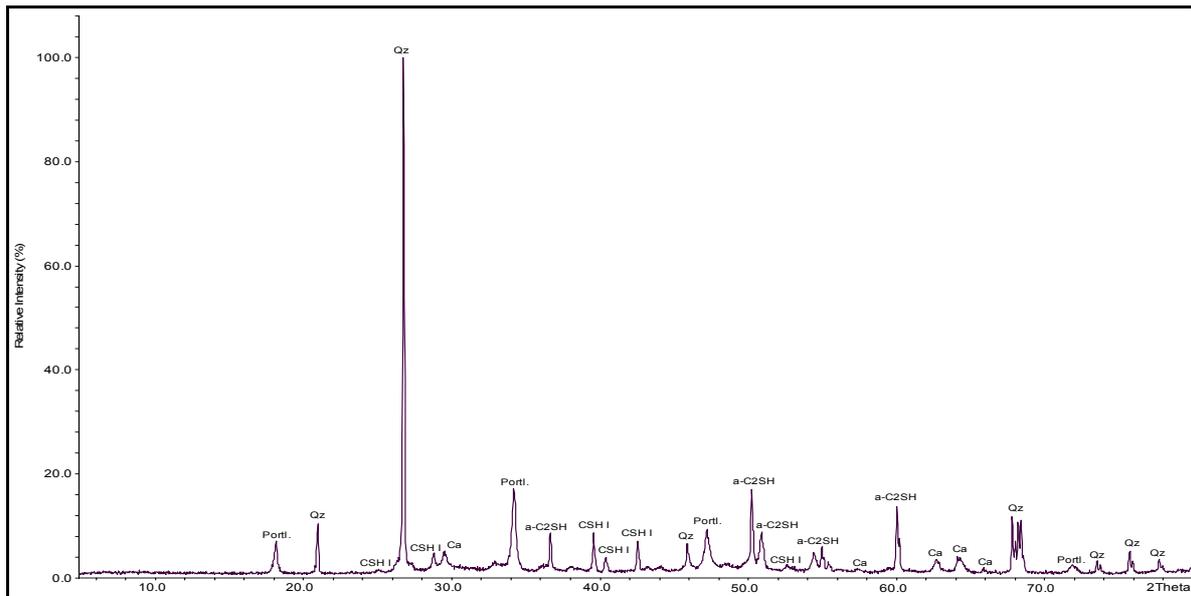


Abb. 103: Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver (C/S = 0.83)

Die Röntgenpulverdiffraktogramme des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 (siehe Abbildung 102) und 0.83 (siehe Abbildung 103) zeigen Signale von Quarz, α -C₂SH, CSH (I), Portlandit und Calcit. Die Diffraktogramme unterscheiden sich zu den Diffraktogrammen der Kalksand-Preßlinge mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] hinsichtlich der Portlandit-Signale. In den Diffraktogrammen der Kalksand-Preßlinge mit Quarzpulver zeigen die Portlandit-Signale gegenüber den Portlandit-Signalen der Diffraktogramme der Kalksand-Preßlinge mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] eine geringere Intensität. Die Diffraktogramme der Kalksand-Preßlinge mit Quarzpulver zeigen analog der Diffraktogramme mit Quarzsand [$< 0,30$ mm] einen Intensitätsanstieg des Portlandit-Signals bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 zu 0.83. Eine 11 Å Tobermorit Bildung kann anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme der Kalksand-Preßlinge mit Quarzpulver sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 nicht nachgewiesen werden.

5.3.2.3. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Blähton-Sand

Die Abbildungen 104 und 105 stellen die Röntgenpulverdiffraktogramme der Kalksand-Preßlinge mit Blähton-Sand bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 dar.

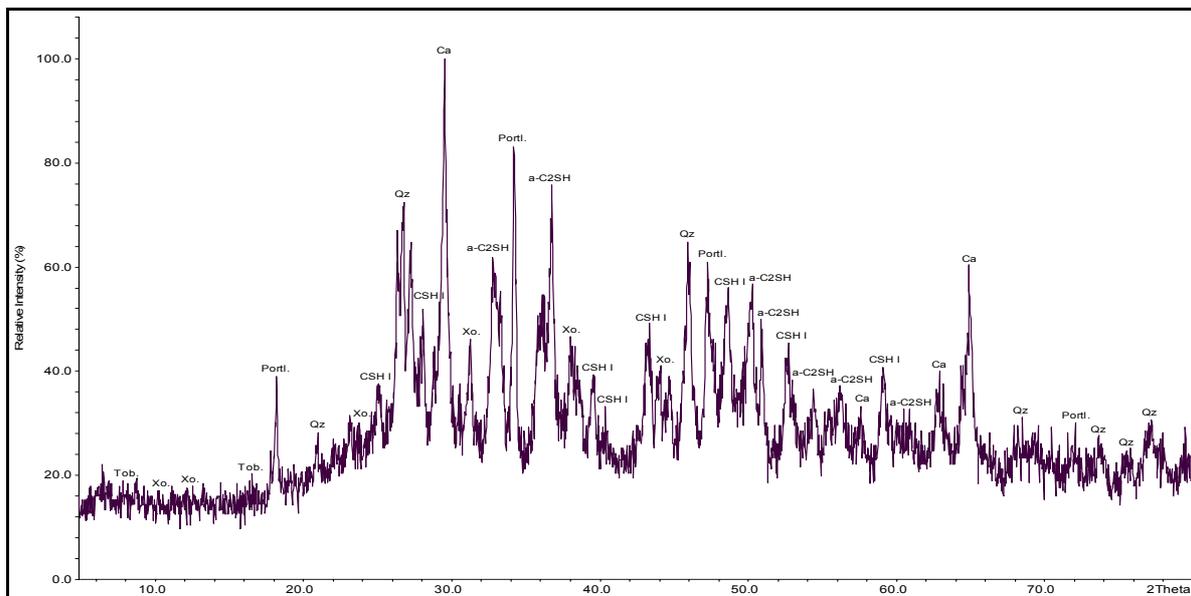


Abb. 104: Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (C/S = 0.53)

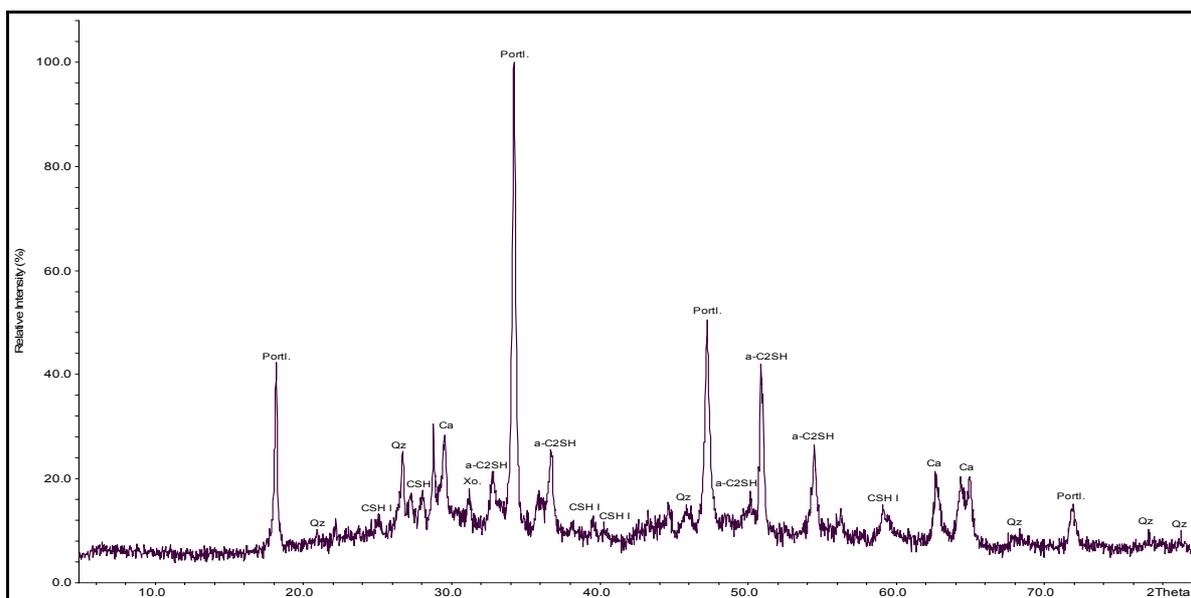


Abb. 105: Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand (C/S = 0.83)

Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 (siehe Abbildung 104) zeigt einen hohen Untergrund, was auf die Anwesenheit amorpher Bestandteile hindeutet. Daneben konnten kristalline Anteile gefunden werden, die durch eindeutige Signale angezeigt werden. Diese konnten Quarz, α -C₂SH, CSH (I), Portlandit und Calcit zugeordnet werden. Im Gegensatz zu den vorherigen Ergebnisse konnte hier die Bildung von 11 Å Tobermorit und Xonotlit nachgewiesen werden. Dieses stimmt im Falle der Xonotlit-Bildung mit der ESEM Untersuchung überein (siehe Kapitel 5.3.1.2.3.)

Das Diffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 (siehe Abbildung 105) zeigt keine 11 Å Tobermorit-Signale. Ein Xonotlit-Signal ist nur von sehr geringer Intensität vorhanden. Somit stimmen auch hier die Ergebnisse mit der ESEM Untersuchung überein (siehe Kapitel 5.3.1.2.3.). Hinsichtlich des Portlandit-Signals zeigt sich analog der vorherigen Ergebnisse eine deutliche Intensitätszunahme bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 zu 0.83.

5.3.2.4. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Geblähtem Perlit

In den 106 und 107 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme der Kalksand-Preßlinge mit Geblähtem Perlit bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 dargestellt.

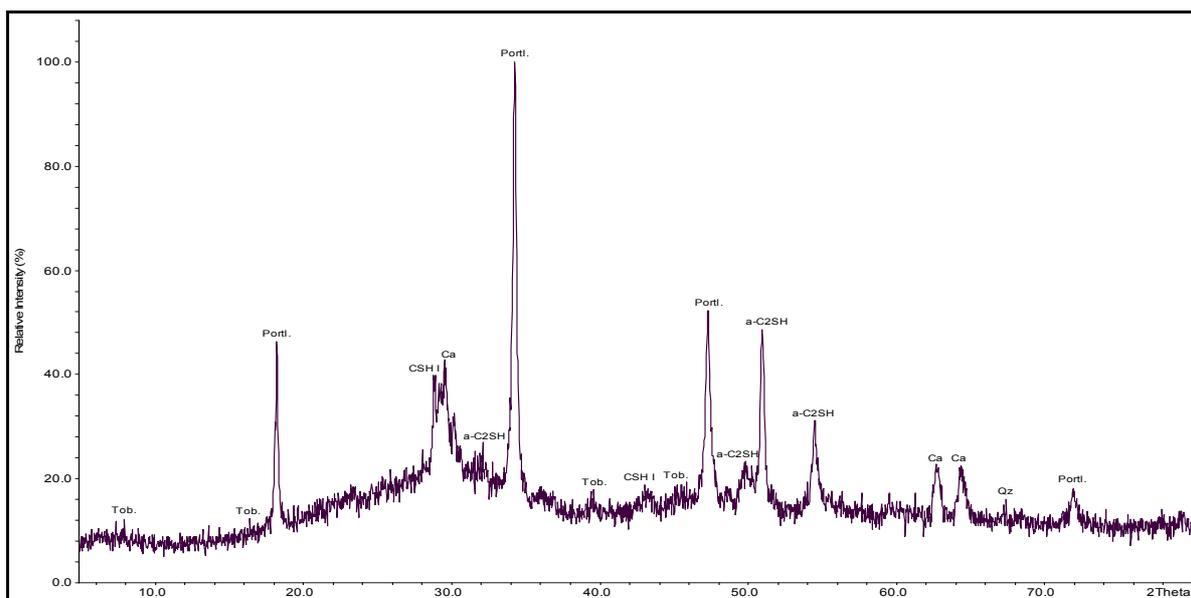


Abb. 106: Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit geblähtem Perlit (C/S= 0.53)

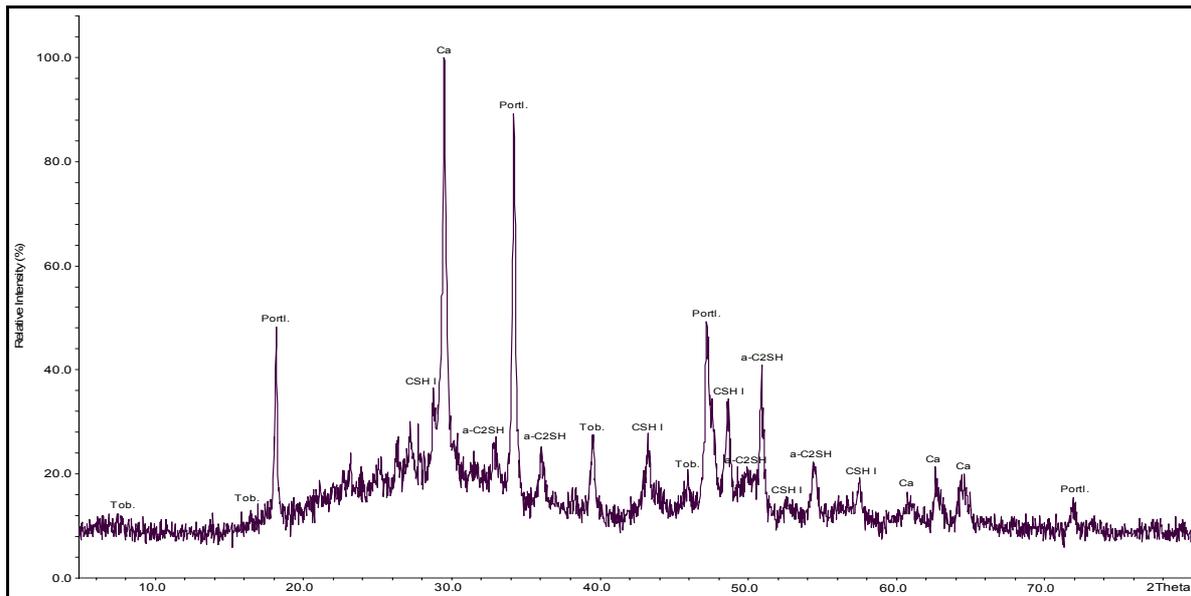


Abb. 107: Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Geblähtem Perlit (C/S = 0.83)

Die Pulverdiffraktogramme der Kalksand-Preßlinge mit Geblähtem Perlit unterscheiden sich eindeutig von den bisher beschriebenen Diffraktogrammen der Kalksand-Preßlinge mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], Quarzpulver und Blähton-Sand. In den Kalksand-Preßlingen mit Geblähtem Perlit konnten sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 (siehe Abbildung 106) als 0.83 (siehe Abbildung 107) Signale von 11 Å Tobermorit identifiziert werden. Dabei sind die 11 Å Tobermorit-Signale bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 gegenüber 0.53 z. T. von stärkerer Intensität. Desweiteren zeigen sich analog der bisherigen Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], Quarzpulver und Blähton-Sand Signale von α -C₂SH, CSH (I), Portlandit und Calcit. Die Intensität der Portlandit-Signale steigt bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 zu 0.83 im Vergleich zu den bisherigen Ergebnissen nicht an.

5.3.2.5. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Rohperlit

Die Abbildungen 108 und 109 zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme der Kalksand-Preßlinge mit Rohperlit bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83.

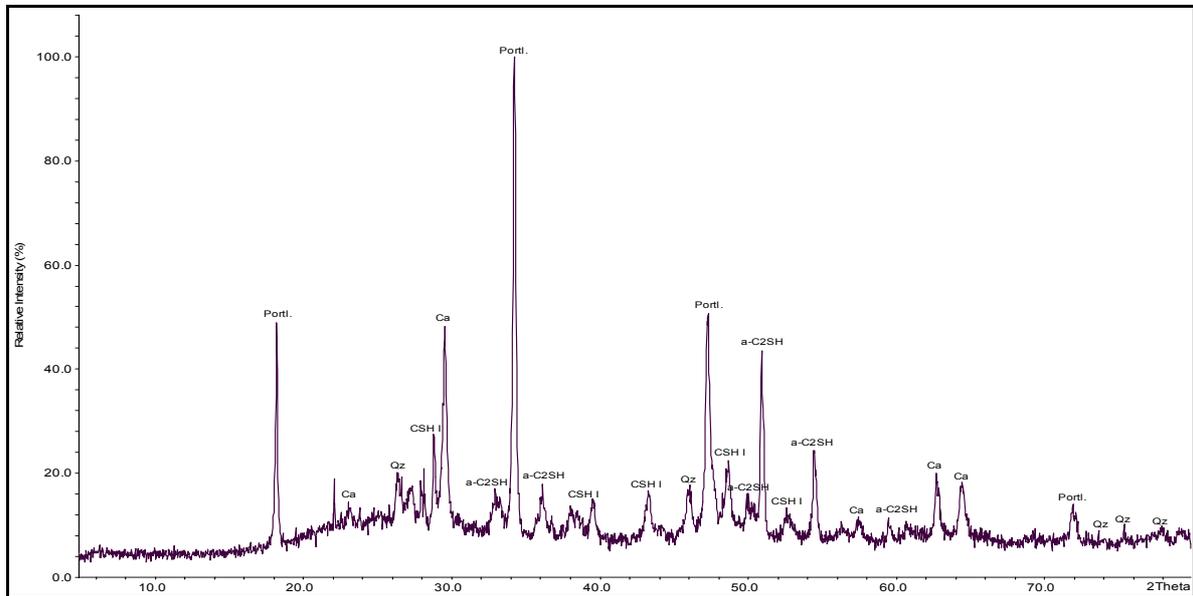


Abb. 108: Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Rohperlit (C/S = 0.53)

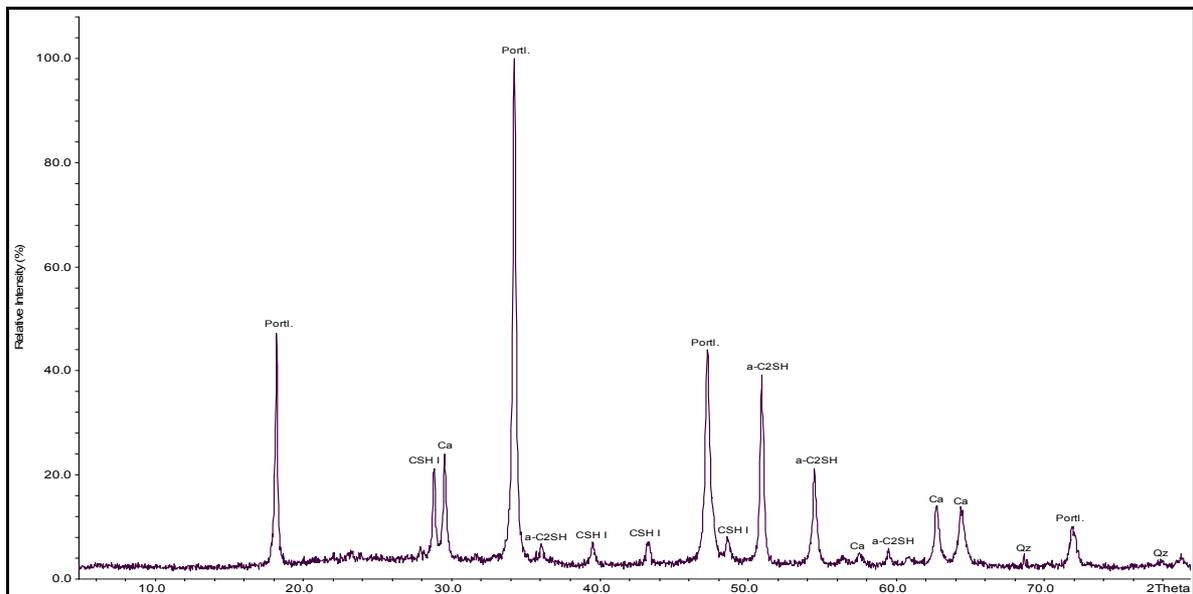


Abb. 109: Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Rohperlit (C/S = 0.83)

In den Röntgenpulverdiffraktogrammen der Kalksand-Preßlinge mit Rohperlit treten sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 (siehe Abbildung 108) als auch 0.83 (siehe Abbildung 109) deutliche Signale von α -C₂SH, CSH (I), Portlandit und Calcit auf. Das Diffraktogramm bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 (siehe Abbildung 108) zeigt einen höheren Untergrund und desweiteren Quarzsignale von stärkerer Intensität. Unterschiede in den Intensitäten der Portlandit-Signale sind zwischen den C/S-Verhältnissen von 0.53 und 0.83 nicht festzustellen.

Eine 11 Å Tobermorit-Bildung konnte anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme der Kalksand-Preßlinge mit Rohperlit bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 nicht nachgewiesen werden. Dieses stimmt mit der ESEM Untersuchung überein.

5.3.2.6. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Bims

Die Abbildungen 110 und 111 zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme der Kalksand-Preßlinge mit Bims bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83.

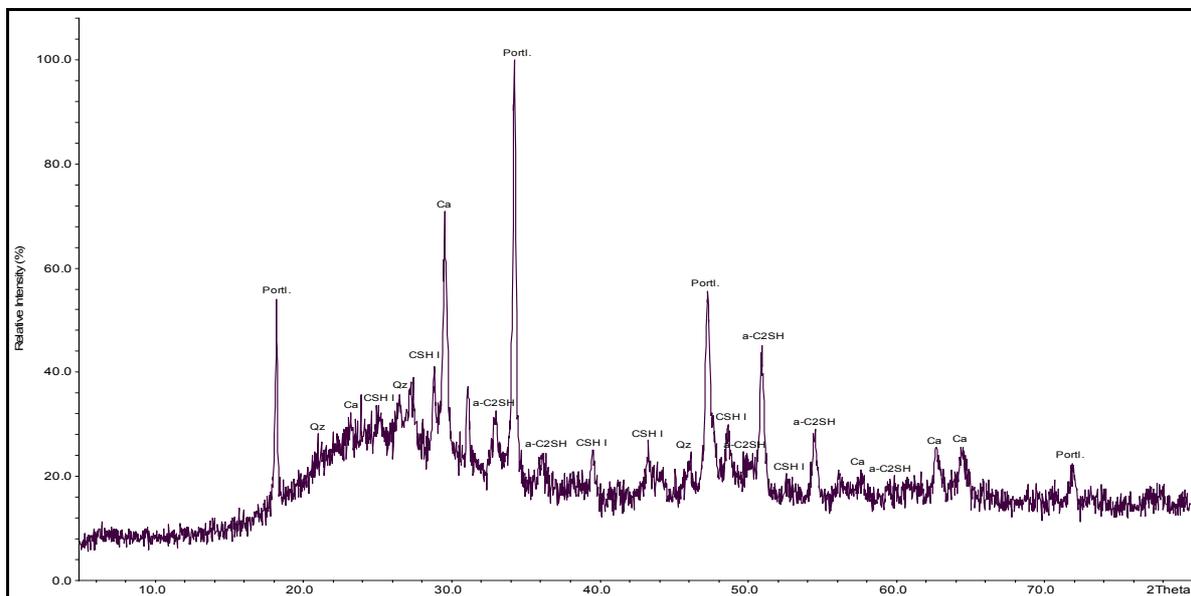


Abb. 110: Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Bims (C/S = 0.53)

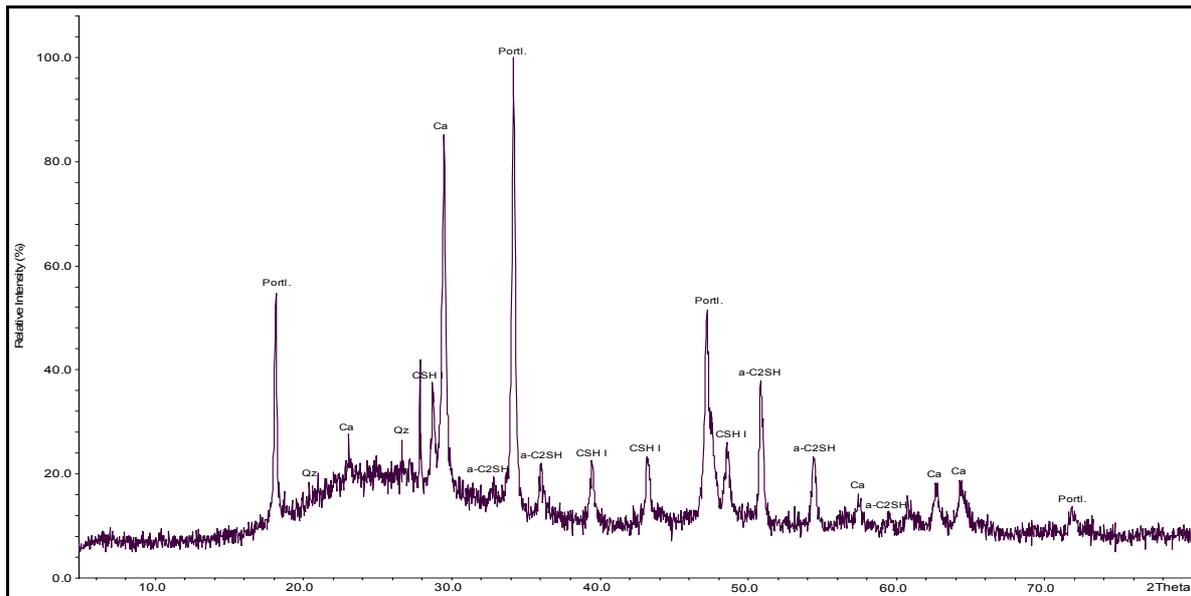


Abb. 111: Röntgenpulverdiffraktogramm des Kalksand-Preßlings mit Bims ($C/S = 0.83$)

In den Röntgenpulverdiffraktogrammen der Kalksand-Preßlinge mit Bims zeigen sich sowohl bei dem C/S -Verhältnis von 0.53 (siehe Abbildung 110) als auch 0.83 (siehe Abbildung 111) deutliche Signale von α - C_2SH , CSH (I), Portlandit und Calcit. Desweiteren liegen Quarzsignale mit geringer Intensität vor. Die CSH (I)-Signale zeigen einen deutlichen Intensitätsanstieg bei einem C/S -Verhältnis von 0.53 zu 0.83. Dieses stimmt mit der ESEM-Untersuchung überein, die ebenfalls eine ausgiebigere CSH (I) Bildung beim Kalksand-Preßling mit einem C/S -Verhältnis von 0.83 gegenüber 0.53 zeigte.

Eine 11 Å Tobermorit-Bildung konnte anhand der Röntgenpulverdiffraktogramme in den Kalksand-Preßlingen mit Bims bei einem C/S -Verhältnis von 0.53 und 0.83 nicht nachgewiesen werden. Dieses stimmt mit der ESEM-Untersuchung überein.

5.3.3. Ergebnisse der Hg-Porosimetrie an ausgewählten Kalksand-Preßlingen (C/S = 0.53)

5.3.3.1. Ergebnisse zu Porenfläche [m²/g], durchschnittlichem Porendurchmesser [µm] und Porosität [%] ausgewählter Kalksand-Preßlinge

In der folgenden Tabelle 29 sind die anhand der Hg-Porosimetrie ermittelten Werte der Porenfläche [m²/g], des Ø Porendurchmessers [µm] und der Porosität [%] der Kalksand-Preßlinge mit Quarzpulver, Quarzsand [≤ 0,30 mm], Blähton-Sand und Rohperlite bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 aufgeführt, da sich hier z. T. ein ausgiebige CSH-Bildung zeigte.

Tab. 29: Angaben zu Porenfläche [m²/g], Ø Porendurchmesser [µm] und Porosität [%] ausgewählter Kalksand-Preßlinge (C/S = 0.53)

Siliziumquelle	Porenfläche [m ² /g]	Ø Porendurchmesser [µm]	Porosität [%]
Quarzpulver	6,451	0,0338	7,96
Quarzsand	4,114	0,0641	6,48
Blähton-Sand	38,574	0,0136	21,92
Rohperlite	5,075	0,0449	6,59

Die Ergebnisse zeigen, daß die Porenfläche des Kalksand-Preßlings mit Blähton-Sand mit einem Wert von 38,574 m²/g im Vergleich zu den Porenflächen der weiteren Kalksand-Preßlinge mit Quarzpulver (6,451 m²/g), Quarzsand [≤ 0,30 mm] (4,114 m²/g) und Rohperlite (5,075 m²/g) am höchsten ist. Dementsprechend weist dieser Kalksand-Preßling mit Blähton-Sand eine Porosität von 21,92 % auf. Im Gegensatz dazu liegt die Porosität des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver bei 7,96 %, mit Quarzsand [≤ 0,30 mm] bei 6,48 % und mit Rohperlite bei einem Wert 6,59 %. Diese Ergebnisse stimmen mit den Ergebnissen der ESEM Untersuchung der Kalksand-Preßlinge (siehe Kapitel 5.3.1.2.) überein. Hier zeigte der Kalksand-Preßling mit Blähton-Sand bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 ebenfalls eine ausgeprägte Porosität im Vergleich zu den Kalksand-Preßlingen mit Quarzpulver, Quarzsand [≤ 0,30 mm] und Rohperlite. Desweiteren zeigte die Hg-Porosimetrie, daß die Poren im Kalksand-Preßling mit Blähton-Sand einen durchschnittlichen Durchmesser von 0,0136 µm aufweisen. Dieser Wert ist im Vergleich zu den Kalksand-Preßlingen mit Quarzpulver (0,0338 µm), Quarzsand [≤ 0,30 mm] (0,0641 µm) und Rohperlite (0,0449 µm) am geringsten. Im Vergleich dazu weisen die Poren

im Kalksand-Preßling mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und einer Porosität von 6,48 % den höchsten durchschnittlichen Porendurchmesser von 0,0641 μm auf.

5. 4. Diskussion der Ergebnisse zu Gefüge- und Phasenuntersuchungen an synthetisierten Kalksand-Preßlingen

In dem Kalksand-Preßling mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und einem C/S-Verhältnis von 0.53 zeigte sich, daß die Gefügebestandteile relativ locker gepackt sind. Das Preßling-Gefüge wird von Hohlräumen einer Größe von \leq ca. 10 μm unterbrochen. Zwischen den Quarzkörnern konnten breite CSH (I) Schichten festgestellt werden. Eine Verkittung der Quarzkörner durch die Bildung von 11 Å Tobermorit konnte nicht nachgewiesen werden. Eine röntgenographische Untersuchung des Kalksand-Preßlings mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] zeigte ebenfalls keine 11 Å Tobermoritbildung. Anhand der ESEM Untersuchung konnte neben der Bildung von CSH (I) die Bildung plättchenförmiger Kristalle einer Größe bis zu 40 μm in Hohlräumen einer Größe bis zu 100 μm festgestellt werden. In Untersuchungen von Schwiete und Rehfeld (1969) wurde ebenfalls die Bildung großer plättchenförmiger Kristalle in sehr großen Hohlräumen zwischen Quarzkörnern beobachtet. Es handelt sich hierbei um $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$. Röntgenographisch konnten als Reaktionsprodukte ebenfalls $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$, CSH (I) und Portlandit festgestellt werden. Desweiteren konnte die Bildung von Calcit röntgenographisch nachgewiesen werden, welches die ESEM-Untersuchung nicht erbrachte. Untersuchungen von Aghmaghani-Esmail (1977) an herkömmlichen Pulverproben zeigten, daß die Bildung von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ als erstes Reaktionsprodukt unter der Verwendung von Siliziumquellen einer Korngröße von 0,10-1 mm auftritt. Ebenfalls konnte hier ein Anteil an unverbrauchtem Quarz nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit am dampfgehärteten Kalksand-Preßling mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] stimmen mit den Ergebnissen von Aghmaghani-Esmail (1977) am Pulver überein. Unter Verwendung der Siliziumquelle Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], die mit einer Korngröße von $\leq 0,30$ mm in dem von Aghmaghani-Esmail (1977) erwähnten Korngrößenbereich liegt, konnte ebenfalls $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ als Reaktionsprodukt festgestellt werden. Ebenso konnte analog der Ergebnisse von Aghmaghani-Esmail (1977) in den Kalksand-Preßlingen bei sowohl einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 neben der Bildung von CSH-Phasen röntgenographisch unverbrauchter Quarz nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis deutet daraufhin, daß in den

Kalksand-Preßlingen mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] nicht das gesamte Silizium zur CSH-Phasenbildung verbraucht wurde. Daß in den Kalksand-Preßlingen ebenfalls Kalkanreicherungen vorliegen zeigte der röntgenographische Nachweis von Portlandit und Calcit. Die sowohl röntgenographischen als auch elektronenmikroskopischen Ergebnisse weisen daraufhin, daß in den Kalksand-Preßlingen mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] mit einem C/S-Verhältnis von 0.53 und 0.83 bei den gegebenen Reaktionsbedingungen noch nicht genügend CSH-Phasen als Bindemittel gebildet wurden. Dieses stimmt mit den Ergebnissen der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Pulverproben überein. Im Kalksand-Preßling mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und einem C/S-Verhältnis von 0.83 konnte analog der vorherigen Untersuchungen an Pulverproben ebenfalls ein Anstieg des Portlanditgehaltes festgestellt werden.

Im Kalksand-Preßling mit Quarzpulver konnte sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 die Bildung einer < 10 μm breiten Reaktionszone um die Quarzkörner festgestellt werden. Die einzelnen Quarzkristalle sind in einer Matrix aus Portlandit eingebettet. Direkte Kontakte zwischen zwei Quarzkristallen sind kaum vorhanden, welches mit Untersuchungen von Eden und Buhl (2002) übereinstimmt. Die Reaktionszone besteht aus CSH-Phasen, die aus einer Gelsubstanz hervortreten. Nach Untersuchungsergebnissen von Lach (1978) kann diese Reaktionszone eine Größe bis zu 20 μm aufweisen. Die Kristalle, welche aus der Gelbildung wachsen, weisen eine Größe bis zu 2,5 μm auf. Aufgrund dessen ist eine Kristallisation von 11 Å Tobermorit anzunehmen (Mörtel, 1978 / Matwejew und Nikolajewa, 1981). Diese Kristalle sind zum Teil miteinander verwachsen und liegen in Form von Fasern und Stäbchen vor. Diese Berührungspunkte des kristallisierten 11 Å Tobermorits ermöglichen das Erreichen günstiger mechanischer Eigenschaften (Lach, 1978). Die Bildung von CSH-Phasen konnte aber nur auf Seite des $\text{Ca}(\text{OH})_2$ festgestellt werden. Dieses erklärt sich aus der größeren Mobilität des Si gegenüber dem Ca unter Autoklavbedingungen (Peters et al, 1978). Ein röntgenographischer Nachweis der 11 Å Tobermorit Bildung konnte im Falle des Kalksand-Preßlings mit Quarzpulver nicht erfolgen. Der Grund hierfür könnte in der sehr geringen Korngröße und dem geringen Mengenanteil von 11 Å Tobermorit als Syntheseprodukt liegen (Kondo, 1965). In den zuvor untersuchten Pulverproben mit Quarzpulver konnte dagegen röntgenographisch sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 eine 11 Å Tobermorit Bildung nachgewiesen werden. Somit wird die Bildung von 11

Å Tobermorit in den Pulverproben intensiver sein. Dieses deutet daraufhin, daß im Falle der Kalksand-Preßlinge mit Quarzpulver hinsichtlich einer intensiveren 11 Å Tobermorit Bildung die Härtingszeit erhöht werden müßte.

In dem Kalksand-Preßling mit Blähton-Sand spiegelt sich sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 die hohe Porosität der einzelnen Blähtonkörner wieder. Eine ausgiebige Bildung von CSH-Phasen konnte elektronenmikroskopisch aber nur bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 nachgewiesen werden. Dieses stimmt mit den bisherigen Ergebnissen untersuchter Pulverproben mit Blähton-Sand überein. Im Falle der Preßlinge handelt sich hierbei um CSH-Kristalle einer Größe bis zu 10 µm, die nur in großen Poren einer Größe bis zu < 20 µm auftreten. Aufgrund der Größe der Kristalle und der nadeligen Morphologie liegt nach Mörtel (1978) und Lach (1978) eine Xonotlitbildung vor. Untersuchungsergebnisse von Mörtel (1978) weisen daraufhin, daß Xonotlit vorwiegend in großen Hohlräumen gebildet wird. Dieses stimmt mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit überein. Nach Kendel (1978) ist die Festigkeit von Kalksand-Produkten mit dem Auftreten von Xonotlit erreicht. Da der Xonotlit zum großen Teil in großen Poren gebildet wird, ist er aber nicht für die Festigkeit von Kalksand-Produkten verantwortlich, sondern stellt nur einen Indikator dar. Aufgrund des Auftretens des Xonotlits in Poreninnenräumen ist er nicht am bindenen CSH-Gerüst beteiligt. Das Auftreten von Xonotlit in Kalksand-Produkten deutet daraufhin, daß der letzte vorhandene Restkalk in CSH-Phasen überführt wurde. Röntgenographisch konnte in den Kalksand-Preßlingen mit Blähton-Sand bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 neben einer Xonotlit-Bildung auch eine 11 Å Tobermorit Bildung festgestellt werden. Dieses steht in Analogie zu den Pulverproben, die ebenfalls eine Bildung von 11 Å Tobermorit nur bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 zeigten. Bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 konnte dagegen kein 11 Å Tobermorit identifiziert werden. Auch dieses stimmt mit den vorherigen Ergebnissen der Pulverproben überein. Eine Xonotlitbildung konnte beim Kalksand-Preßling eines C/S-Verhältnisses von 0.83 nur sehr gering nachgewiesen werden. Dieses stimmt mit der ESEM-Untersuchung überein.

In dem Kalksand-Preßling mit Geblähtem Perlit konnte elektronenmikroskopisch sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 eine ausgiebige CSH-Phasen Bildung festgestellt werden. Aufgrund der geringen Korngröße von ≤ 0,50 mm war dies durchaus zu erwarten. Im Vergleich dazu weist der Kalksand-Preßling mit Quarzpulver trotz geringerer Korngröße der Siliziumquelle von ≤ 0,08 mm aber

eine geringere CSH-Bildung auf. Dieses läßt sich durch den bereits erwähnten Einfluß der Oberfläche auf die CSH-Phasenbildung erklären. Aufgrund des stark porösen Gefüges und der zerklüfteten Oberfläche weist die Siliziumquelle Geblähter Perlit eine hohe Oberfläche von $2,49 \text{ m}^2/\text{g}$ auf. Im Gegensatz dazu konnte beim Quarzpulver nur eine Oberfläche von $1,47 \text{ m}^2/\text{g}$ festgestellt werden. Die deutlich höhere Oberfläche des Geblähten Perlits im Vergleich zum Quarzpulver wird die CSH-Phasen Bildung im Kalksand-Preßling mit Geblähtem Perlit deutlich begünstigt haben. Hinsichtlich der CSH-Phasenbildung konnte röntgenographisch sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 eine 11 \AA Tobermorit Bildung nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis steht in großem Gegensatz zu den röntgenographischen Ergebnissen der weiteren Kalksand-Preßlinge, in denen sich keine 11 \AA Tobermoritbildung zeigte. Aufgrund der beobachteten deutlich intensiveren Bildung von CSH-Phasen im Kalksand-Preßling mit Geblähtem Perlit konnten diese somit röntgenographisch erfaßt werden. In dem Kalksand-Preßling mit Quarzpulver war dieses aufgrund eines viel geringeren Anteils an CSH-Phasen nicht möglich. Ebenfalls zeigte sich elektronenmikroskopisch nur in den Kalksand-Preßlingen mit Geblähtem Perlit eine ausgiebige Calcitkristallisation in kubischer Ausbildung. In den weiteren Kalksand-Preßlingen konnte der Nachweis von Calcit nur röntgenographisch erfolgen. Die Ergebnisse der untersuchten Kalksand-Preßlinge mit Geblähtem Perlit stimmen mit den Ergebnissen der zuvor untersuchten Pulverproben überein, denn auch hier konnte sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 eine 11 \AA Tobermoritbildung nachgewiesen werden.

In starkem Gegensatz zu den bisher erwähnten Ergebnissen stehen die Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit Rohperlit. Die elektronenmikroskopische Untersuchung zeigte sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als 0.83 keine CSH-Phasen Bildung. Lediglich eine eingehende elektronenmikroskopische Untersuchung mit dem BSE-Detektor konnte eine Bildung von $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ an der Oberfläche der Perlitkörner bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 aufzeigen. Röntgenographisch konnte sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 neben $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ auch ein Nachweis von CSH (I), Portlandit und Calcit als Syntheseprodukte erfolgen. Nach Mörtel (1980) bildet sich $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ bevorzugt an Fehlstellen der Quarzoberfläche. Aufgrund der sehr hohen Korngröße von $\leq 1 \text{ mm}$, einer glatten Oberfläche und einer damit verbundenen niedrigen spezifischen Oberfläche von $0,14 \text{ m}^2/\text{g}$ war eine ausgiebige CSH-Phasenbildung nicht zu erwarten. Analog der zuvor untersuchten

Pulverproben mit Rohperlit zeigten die Kalksand-Preßlinge mit Rohperlit ebenfalls sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 keine 11 Å Tobermoritbildung.

In den Kalksand-Preßlingen mit Bims konnte elektronenmikroskopisch nur bei einem C/S-Verhältnis von 0.83 eine CSH-Phasen Bildung beobachtet werden. Von einer 11 Å Tobermoritbildung ist aber nicht auszugehen, denn es konnten lediglich CSH (I) und α -C₂SH Kristalle beobachtet werden. Die röntgenographischen Ergebnisse zeigten dagegen sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 die Bildung von CSH (I) und α -C₂SH. Ein Nachweis von 11 Å Tobermorit konnte weder elektronenmikroskopisch noch röntgenographisch erfolgen. In den zuvor untersuchten Pulverproben konnte ebenfalls sowohl bei einem C/S-Verhältnis von 0.53 als auch 0.83 keine Bildung von 11 Å Tobermorit festgestellt werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß sich die gesamten untersuchten Kalksand-Preßlinge im Anfangsstadium der Härtung befanden, denn röntgenographisch ließen sich in allen Fällen noch α -C₂SH und CSH (I) feststellen.

5.5. Folgerungen und Ausblick

Im Falle der Kalksand-Produkte mit Quarzsand [≤ 0.30 mm], Quarzpulver, Blähton-Sand und Geblättem Perlit konnte eine ausgiebige CSH-Phasenbildung nachgewiesen werden, 11 Å Tobermorit entstand allerdings nur im Falle des Blähtonsandes und Geblättem Perlits. Weitere Untersuchungen an alternativen Siliziumquellen, wie Blähton-Sand und Geblättem Perlit, zum möglichen Einsatz in der Kalksandstein-Produktion erscheinen daher sinnvoll. Bezüglich einer ausgiebigeren CSH-Bildung wäre aus den Ergebnissen dieser Arbeit eine Verlängerung des Reaktionszeitraumes abzuleiten. Ob sich die Bildung von CSH-Phasen, bzw. 11 Å Tobermorit, hinsichtlich der Festigkeit der Kalksand-Produkte positiv auswirkt, könnten Festigkeitsmessungen zeigen. Dazu wäre die Herstellung größerer Probenkörper notwendig. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit war eine Bestimmung der Festigkeit der Kalksand-Preßlinge aus technischen Gründen aufgrund der geringen Größe der Probenkörper nicht möglich.

6. Weiterführende Untersuchungen zum Löslichkeitsverhalten und zur Reaktivität der Siliziumquellen

Im alkalischen Milieu wird Quarz oberflächlich gelöst. Die Form des in Lösung gegangenen SiO_2 ist bisher nicht genau bekannt. Es ist wahrscheinlich, muß aber noch bewiesen werden, daß bei höheren Temperaturen folgende Silikatanionen aus dem Quarz freigesetzt werden: $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{3-}$, $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{2-}$ und $[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_2]^{4-}$, (Eden und Buhl, 2002). Diese Silikatanionen befinden sich im Moment ihrer Bildung in unmittelbarer Nähe der Quarzoberfläche. Schon in geringer Entfernung von der Kornoberfläche wird zu Beginn der Reaktion die SiO_2 -Konzentration bereits sehr gering sein. Der entstandene Konzentrationsgradient wird sich durch Ionenwanderung in der ruhenden Flüssigkeit ausgleichen (Eden und Buhl, 2002). Das neu entstandene Konzentrationsgefälle kann nur durch erneute Freisetzung und Diffusion von SiO_2 aus der Quarzoberfläche wieder hergestellt werden.

Die folgenden Experimente zum hydrothermalen Löslichkeitsverhalten und zur Charakterisierung der Reaktivität der Siliziumquellen Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], Quarzpulver, Blähton-Sand, Geblähter Perlit, Rohperlit und Bims (siehe Kapitel 2.1.1. und 4.1.1.) erfolgten mit dem Ziel, einen Skalierungsansatz zur prinzipiellen Eignung dieser Siliziumquellen für milde Hydrothermalsynthesen von CSH-Phasen zu untersuchen. Ein weiteres Ziel der Experimente war die Abschätzung von Einsatzmöglichkeiten der alternativen Rohstoffe für andere technisch wichtige milde Hydrothermalsynthesen, hier auf dem Gebiet der Zeolith-Phasenbildung. Dabei erfolgten die Experimente in zwei Reaktionsreihen.

6.1. Untersuchung des Löslichkeitsverhaltens der Siliziumquellen mit NaOH (1. Reaktionsreihe)

Zunächst wurden 1,5 g der jeweiligen Siliziumquelle abgewogen und in den bereits beschriebenen Autoklav-Tefloneinsätzen (siehe Kapitel 2.2.1.) mit 20 ml 8 molarer NaOH (Firma MERCK 1.06467.9010) zur Reaktion gebracht. Die Berghof-Tölg-Autoklaven wurden analog der vorherigen Untersuchungen in einem Blockofen vertikal positioniert. Die Reaktionsparameter waren auf eine Temperatur von 200°C und einen Reaktionszeitraum von 24 h festgelegt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurden die jeweiligen Lösungen abdekantiert und in weitere Autoklav-Tefloneinsätze

gefüllt. Der Feststoff wurde abgefiltert, für weitere röntgenographische Untersuchungen in einem Trockenschrank bei 100°C getrocknet und anschließend ausgewogen. Die erste Reaktionsreihe soll zeigen, welche Löslichkeit die jeweiligen Siliziumquellen aufweisen und ob Neukristallisationen gebildet wurden.

6.2. Untersuchung der Reaktivität (2. Reaktionsreihe)

Zur Charakterisierung der hydrothermalen Reaktivität der Siliziumquellen diene die Testreaktion mit NaCl (Firma MERCK 1.06404.1000) und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Firma MERCK TA 413595). Diese, zur Verbindung Sodalith führende Reaktion, ist unter den thermodynamischen Bedingungen der CSH-Phasenbildung (200°C, Sattedampfdruck, Reaktionszeit 12-48 h) stets quantitativ, vorausgesetzt die jeweiligen Edukte stellen Silikat im äquimolekularen Verhältnis zu Aluminat bereit (Buhl, 1991). Die abdekantierten Lösungen der ersten Reaktionsreihe wurden dazu jeweils mit 4 g NaCl und 500 mg $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zur Reaktion gebracht. Die Autoklaven wurden wie bisher vertikal in einen Blockofen gebracht. Als Reaktionsparameter dienten wohl untersuchte Standardbedingungen der Sodalithsynthese mit einer Temperatur von 200°C und einem Reaktionszeitraum von 48 h bei autogenem Druck. Nach Ablauf der Reaktion wurde die Lösung abdenkantiert. Der Feststoff wurde analog der ersten Reaktionsreihe abgefiltert und für weitere röntgenographischen Untersuchungen bei 100°C in einem Trockenschrank getrocknet. Die zweite Reaktionsreihe soll aufzeigen, wie sich die jeweiligen Siliziumquellen bezüglich der zu erwartenden Reaktionsrate bei der Neuphasenbildung unterscheiden.

6.3. Untersuchungsmethode

Der Phasenbestand des jeweils getrockneten Feststoffes der ersten und zweiten Reaktionsreihe wurde analog vorheriger Untersuchungen anhand der Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt (siehe Kapitel 5.2.2.).

6.4. Untersuchungsergebnisse und deren Auswertung

6.4.1. Löslichkeitsverhalten der Siliziumquellen nach der 1. Reaktionsreihe

In der Tabelle 30 ist die Löslichkeit der unterschiedlichen Siliziumquellen nach der Behandlung mit 8 molarer NaOH aufgeführt. Wegen der bekannten Differenz der Löslichkeit von Quarz in NaOH im Vergleich zu H₂O wurden die Löslichkeiten der Siliziumquellen in H₂O (dest. H₂O) ebenfalls bestimmt (siehe Tabelle 30).

Tab. 30: Löslichkeit der Siliziumquellen nach der Behandlung mit 8 molarer NaOH und dest. H₂O

Siliziumquelle	Nicht gelöster Anteil [g]	Löslichkeit [%] (NaOH)	Löslichkeit [%] (dest. H ₂ O)
Quarzpulver	gelöst	> 99	7
Quarzsand [≤ 0,30 mm]	gelöst	> 99	5
Blähton-Sand	0,95	~ 37	2
Geblähter Perlit	0,56	~ 63	4
Rohperlit	0,25	~ 83	12
Bims	0,34	~ 77	20

Der nicht gelöste Anteil [g] der jeweiligen Siliziumquellen wurde aus der Differenz der Einwaage von 1,5 g (siehe Kapitel 6.1.) und dem getrockneten Filtrat der 1. Reaktionsreihe errechnet. Die Löslichkeit gibt dabei den prozentualen Anteil der jeweils gelösten Siliziumquelle bezogen auf eine Einwaage von 1,5 g an. Die Ergebnisse zeigen, daß die Siliziumquellen Quarzpulver und Quarzsand [≤ 0,30 mm] nach der Behandlung mit 8 molarer NaOH nahezu gelöst wurden, d. h. es konnte kaum noch Feststoff nach dem Abfiltrieren der Lösung nachgewiesen werden. Somit weisen die Siliziumquellen Quarzsand [≤ 0,30 mm] und Quarzpulver eine Löslichkeit von > 99 % auf. Die Siliziumquellen Rohperlit und Bims besitzen mit einem Anteil an nicht gelöstem Material von 0,25, bzw. 0,34 g eine Löslichkeit von 83, bzw. 77 %. Für NaOH liegen die Löslichkeiten somit unterhalb der Löslichkeit von Quarzsand [≤ 0,30 mm] und Quarzpulver. Im Vergleich zur Löslichkeit von Rohperlit und Bims in H₂O hat sich der Trend somit umgekehrt. Der Geblähte Perlit besitzt mit einem nicht gelösten Anteil von 0,56 g und der entsprechenden Löslichkeit von 63 % gegenüber dem Quarzsand [≤ 0,30 mm], Quarzpulver und Blähton-Sand eine deutlich geringere Löslichkeit. Die Siliziumquelle Blähton-Sand weist mit einem nicht gelösten Anteil von 0,95 g, welches einer Löslichkeit von 37 % entspricht, die geringste Löslichkeit im Vergleich zu den anderen Siliziumquellen auf.

6.4.2. Röntgenographische Ergebnisse der 1. Reaktionsreihe

6.4.2.1. Ergebnisse der Siliziumquelle Blähton-Sand

In der Abbildung 112 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm der Siliziumquelle Blähton-Sand nach der Behandlung mit 8 molarer NaOH dargestellt. Zur besseren Übersicht sind in dieser und den folgenden Abbildungen die Reflexe der Neuphasen entsprechend benannt. Für die Edukte sind nur die Hauptreflexe beschriftet.

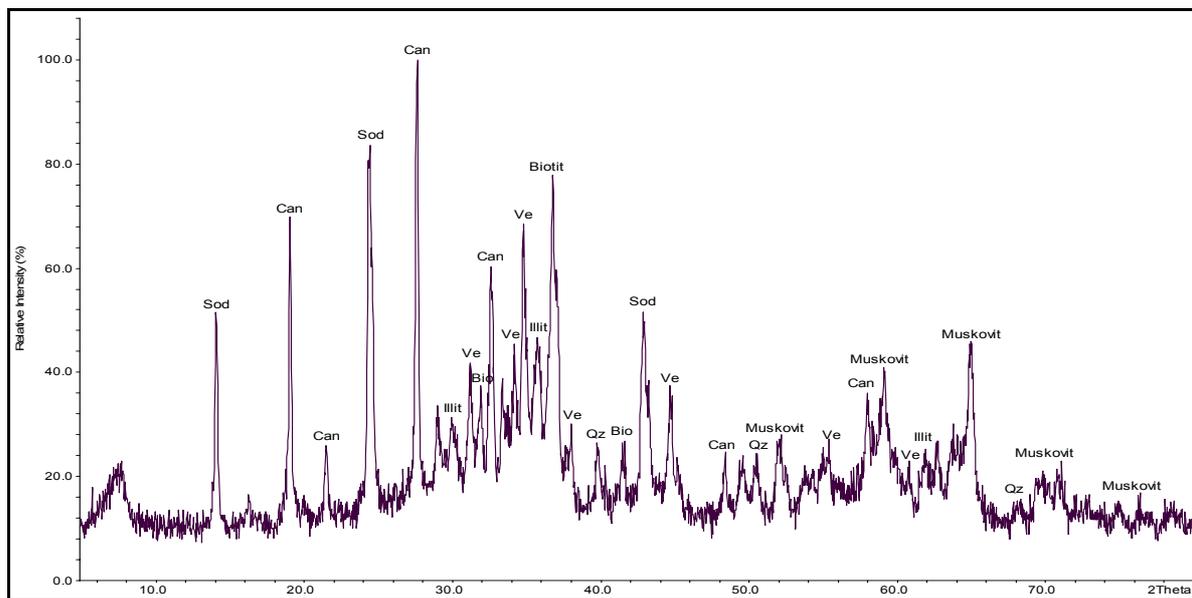


Abb. 112: Röntgenpulverdiffraktogramm der Siliziumquelle Blähton-Sand nach der Behandlung mit 8 molarer NaOH

In dem Röntgenpulverdiffraktogramm der mit NaOH behandelten Siliziumquelle Blähton-Sand zeigt sich ein deutlicher Untergrund, was auf einen Anteil an amorphen Phasen hinweist. Es sind aber auch eindeutige Signale vorhanden, welche vorwiegend Sodalith [PDF-No. 37-476] und Cancrinit [PDF-No. 34-176] zugeordnet werden konnten. Desweiteren ließen sich Signale von Biotit [PDF-No. 42-1437], Muskovit [PDF-No. 6-263], Vermiculit [PDF-No. 16-613] und Illit [PDF-No. 29-1496] feststellen. Dieses erklärt sich aus einem Anteil an Glimmern und Tonmineralen in der Siliziumquelle Blähton-Sand (Eden und Buhl, 2002). Ebenfalls liegen in der Probe geringe Anteile von Quarz [PDF-No. 5-490] vor.

6.4.2.2. Ergebnisse der Siliziumquelle Geblähter Perlit

In der folgenden Abbildung 113 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm der Siliziumquelle Geblähter Perlit nach der Behandlung mit 8 molarer NaOH dargestellt.

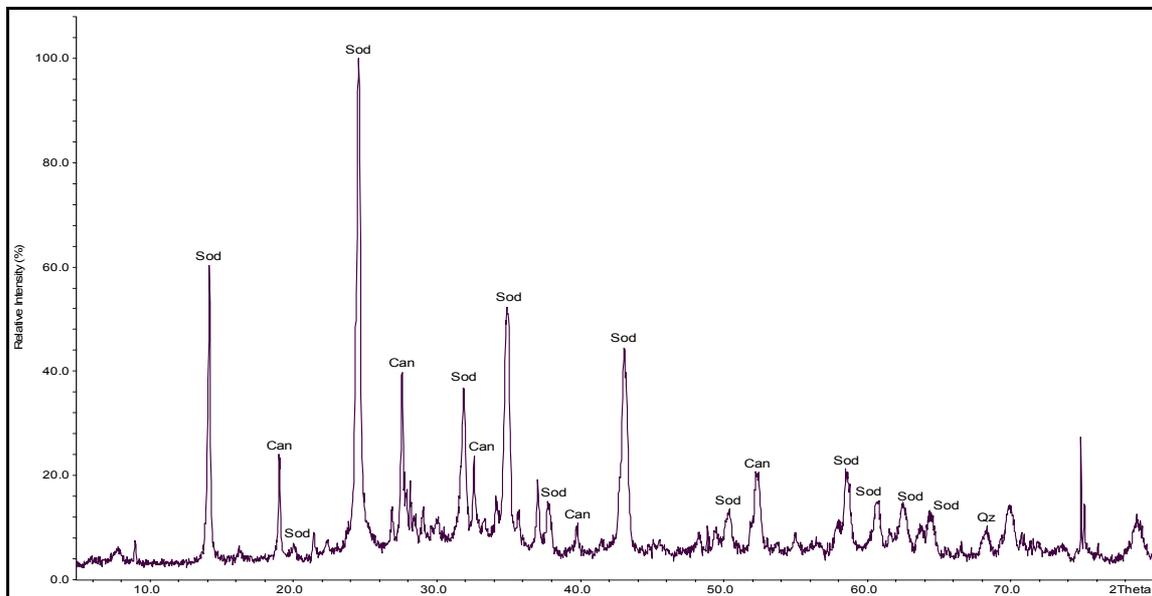


Abb. 113 : Röntgenpulverdiffraktogramm der Siliziumquelle Geblähter Perlit nach der Behandlung mit 8 mol NaOH

Das Röntgenpulverdiffraktogramm des Geblähten Perlits zeigt im Gegensatz zum Diffraktogramm des Blähton-Sandes einen deutlich schwächeren Untergrund. Die Kristallinität der Produkte ist demnach weitaus höher. Es treten sehr stark die Signale von Sodalith und Cancrinit auf. Die Menge und Qualität der Produkte Sodalith und Cancrinit ist im Vergleich zum Diffraktogramm des Blähton-Sandes weitaus höher. Dabei sind die jeweiligen Anteile des Sodaliths im Falle der Reaktion des Geblähten Perlits gegenüber der Reaktion mit Blähton-Sand deutlich höher. Im Gegensatz dazu sind die Cancrinitanteile der Reaktion des Geblähten Perlits im Vergleich zum Blähton-Sand geringer. Quarz-Signale sind nur minimal vorhanden.

6.4.2.3. Ergebnisse der Siliziumquelle Rohperlite

In der Abbildung 114 ist das Röntgenpulverdiffraktogramm der Siliziumquelle Rohperlite nach der Behandlung mit 8 molarer NaOH dargestellt.

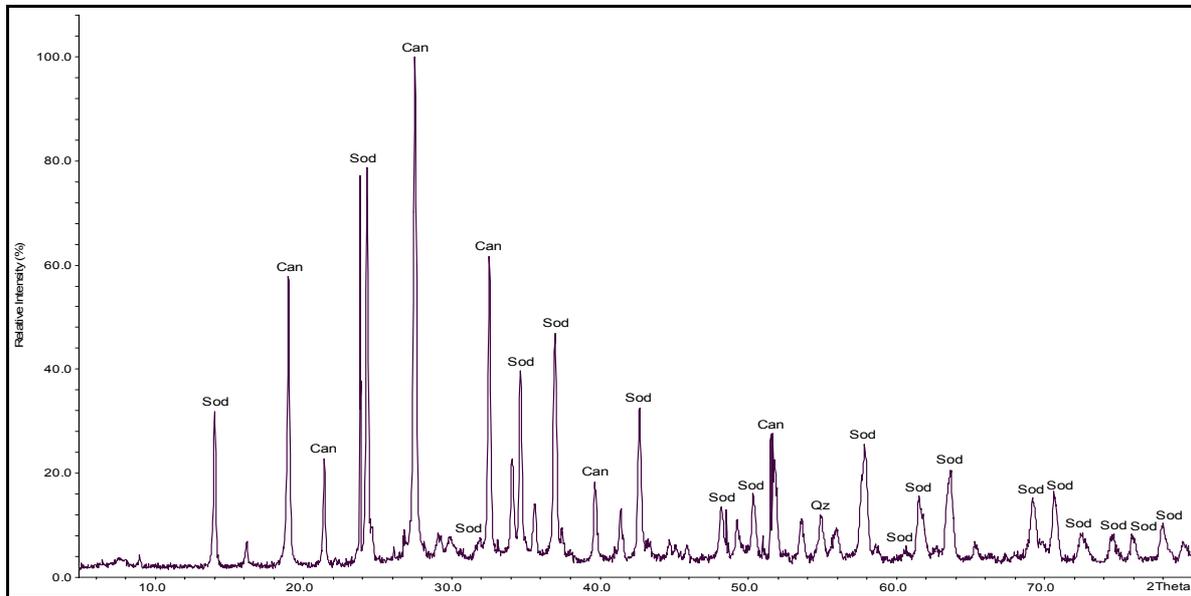


Abb. 114 : Röntgenpulverdiffraktogramm der Siliziumquelle Rohperlite nach der Behandlung mit 8 mol NaOH

In dem Röntgenpulverdiffraktogramm des Rohperlits treten analog der Untersuchung zum Geblähten Perlite eindeutige, sehr intensive Signale von Sodalith und Cancrinit auf. Im Vergleich zum Diffraktogramm des Geblähten Perlits weisen die Cancrinitssignale im Diffraktogramm des Rohperlits eine deutlich höhere Intensität auf. Ein geringer Anteil an Quarz ist ebenfalls festzustellen.

6.4.2.4. Ergebnisse der Siliziumquelle Bims

Die Abbildung 115 zeigt das Röntgenpulverdiffraktogramm der Siliziumquelle Bims nach der Behandlung mit 8 molarer NaOH.

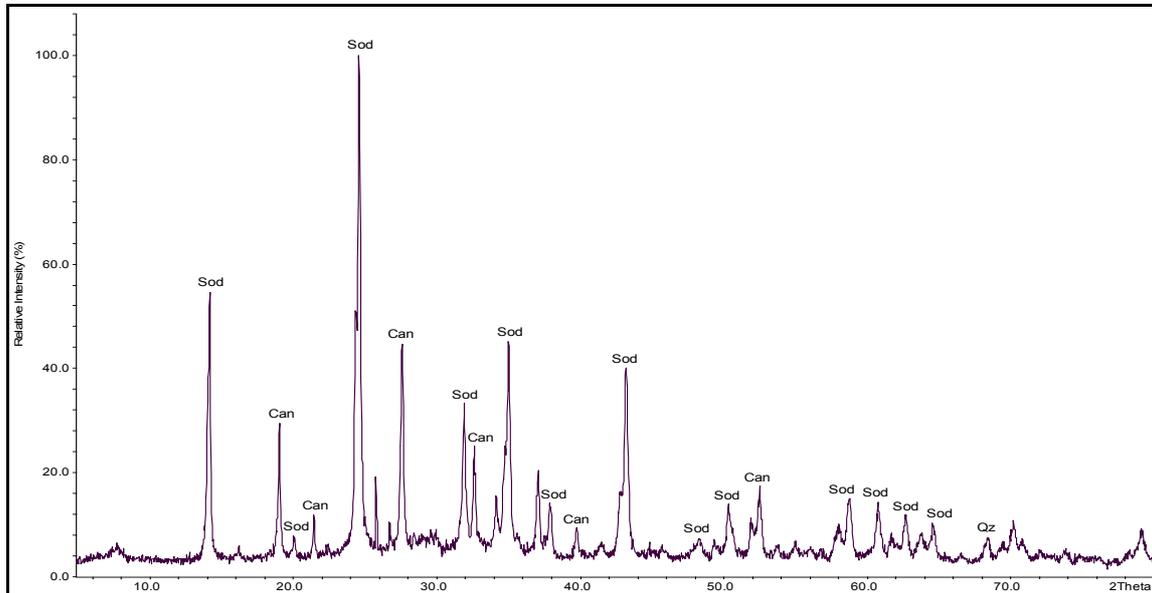


Abb. 115: Röntgenpulverdiffraktogramm der Siliziumquelle Bims nach der Behandlung mit 8 mol NaOH

Im Röntgenpulverdiffraktogramm des Bims ist analog zu den vorherigen Ergebnissen ein Anteil an Sodalith und Cancrinit festzustellen. Die Intensität der jeweiligen Sodalith- und Cancrinitssignale ist dabei mit dem Diffraktogramm des Geblähten Perlits vergleichbar. Daneben konnte ein geringer Anteil an Quarz nachgewiesen werden.

6.4.3. Röntgenographische Ergebnisse der 2. Reaktionsreihe

6.4.3.1. Ergebnisse der Siliziumquellen Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver

Die Abbildungen 116 und 117 zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme der Siliziumquelle Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], bzw. Quarzpulver nach den Experimenten der 2. Reaktionsreihe.

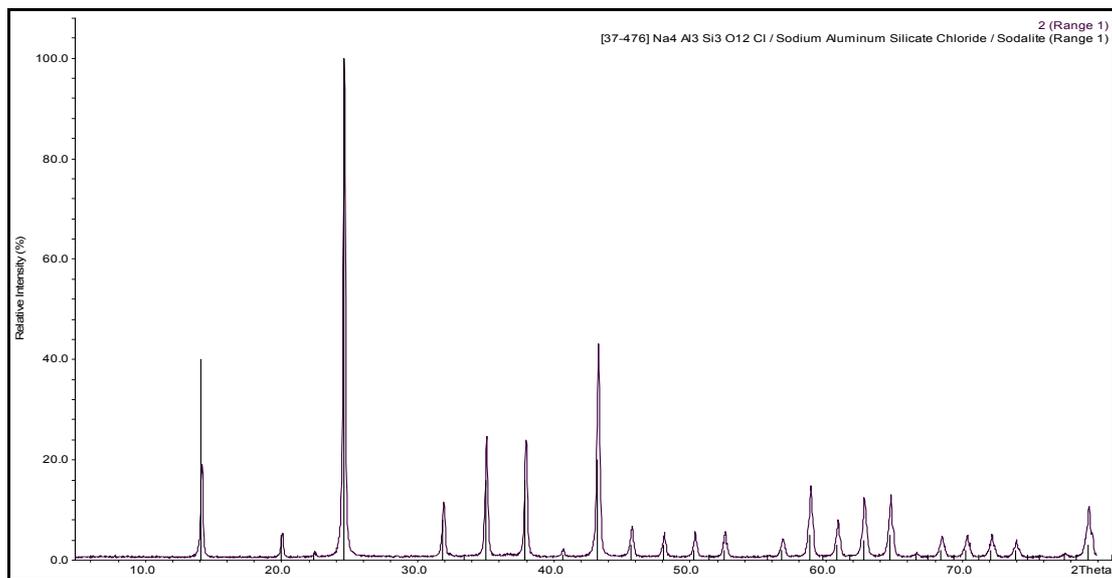


Abb. 116: Röntgenpulverdiffraktogramm der 2. Reaktionsreihe mit Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]

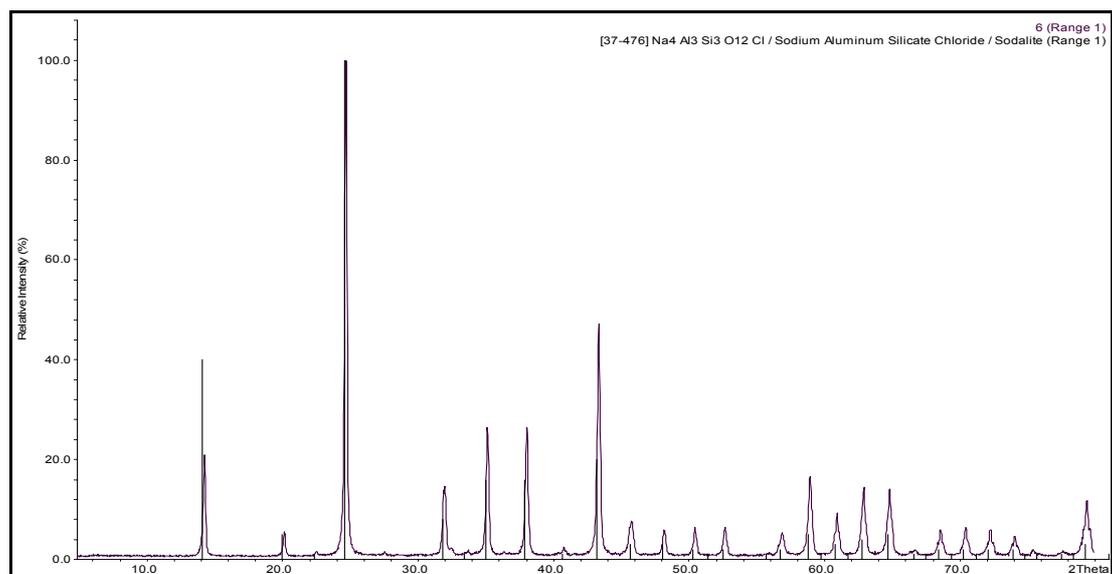


Abb. 117: Röntgenpulverdiffraktogramm der 2. Reaktionsreihe mit Quarzpulver

Die Röntgenpulverdiffraktogramme des Quarzsandes [$\leq 0,30$ mm] (siehe Abbildung 116) und des Quarzpulvers (siehe Abbildung 117) zeigen nach den Experimenten der 2. Reaktionsreihe die Bildung von Sodalith als einzige Phase. Somit war die gezielte Sodalithsynthese erfolgreich. Hinsichtlich der einzelnen Signalintensitäten zeigen sich keine Unterschiede zwischen dem Quarzpulver und dem Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]. Die Reaktionen verliefen in beiden Fällen quantitativ.

6.4.3.2. Ergebnisse der 2. Reaktionsreihe mit den Siliziumquellen Blähton-Sand und Geblähter Perlit

Die Abbildungen 118 und 119 zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme des Experimentes der 2. Reaktionsreihe mit der Siliziumquelle Blähton-Sand, bzw. Geblähtem Perlit.

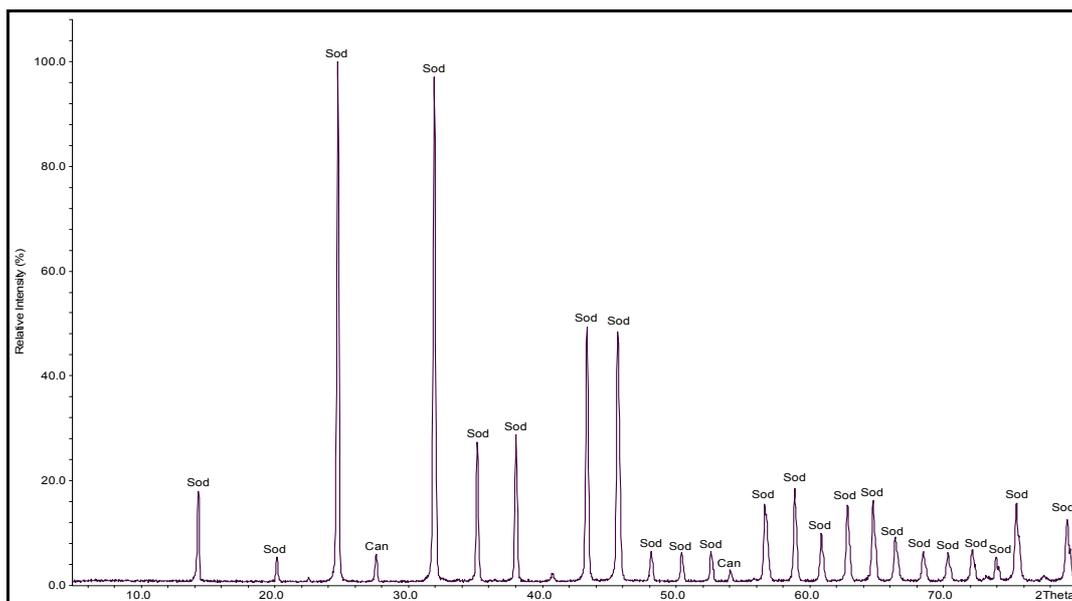


Abb. 118: Röntgenpulverdiffraktogramm der 2. Reaktionsreihe mit Blähton-Sand

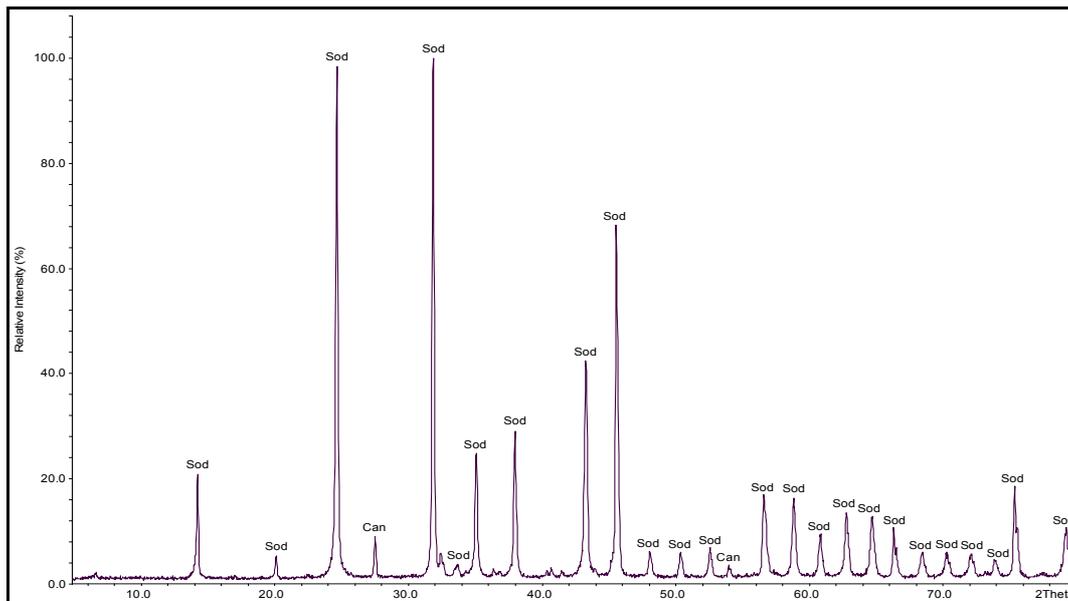


Abb. 119: Röntgenpulverdiffraktogramm der 2. Reaktionsreihe mit Geblähtem Perlit

Die Röntgenpulverdiffraktogramme der Siliziumquelle Blähton-Sand (siehe Abbildung 118) und der Siliziumquelle Geblähter Perlit (siehe Abbildung 119) zeigen analog zu den vorherigen Ergebnissen eine Sodalithbildung. Im Gegensatz zu den Ergebnissen des Quarzpulvers und des Quarzsandes [$\leq 0,30$ mm] konnten desweiteren geringe Anteile von Cancrinit [PDF 34-176] festgestellt werden. Reflexe, die Sodalith und Cancrinit gemeinsam zeigen, sind in den Abbildungen 118 und 119 mit der Phase, der diese mit höherer Intensität angehören, bezeichnet worden. Die Röntgenpulverdiffraktogramme unterscheiden sich hinsichtlich der Intensität einzelner Sodalithsignale. Die Sodalithsignale des Blähton-Sandes und des Geblähten Perlits zeigen in den 2 Theta Bereichen von 24,599 und 31,731 eine ähnlich hohe Intensität. Dabei weist das Sodalith-Signal im Röntgenpulverdiffraktogramm des Blähton-Sandes im 2 Theta Bereich von 24,599 gegenüber dem Sodalithsignal im 2 Theta Bereich von 31,731 eine leicht höhere Intensität auf. Dagegen zeigt das Sodalithsignal des Geblähten Perlits im 2 Theta Bereich von 31,731 gegenüber dem 2 Theta Bereich von 24,599 eine leicht höhere Intensität. Desweiteren zeigen die Sodalithsignale des Blähton-Sandes in einem 2 Theta Bereich von 43,330 und 45,681 eine ähnlich hohe Intensität. Dagegen zeigt das Sodalithsignal des Geblähten Perlits in einem 2 Theta Bereich von 45,681 gegenüber dem 2 Theta Bereich von 43,330 eine deutlich höhere Intensität.

Da es sich somit bei den intensiveren Reflexen um solche handelt, die den Phasen Sodalith und Cancrinit gemeinsam zuzuordnen sind, ist dies ein Hinweis auf stapelfehlgeordnete intermediäre Phasen zwischen Sodalith und Cancrinit (Buhl, 1991).

6.4.3.3. Ergebnisse der 2. Reaktionsreihe mit den Siliziumquellen Rohperlit und Bims

Die Abbildung 120 und 121 zeigen die Röntgenpulverdiffraktogramme des Experimentes der 2. Reaktionsreihe mit der Siliziumquelle Rohperlit, bzw. Bims.

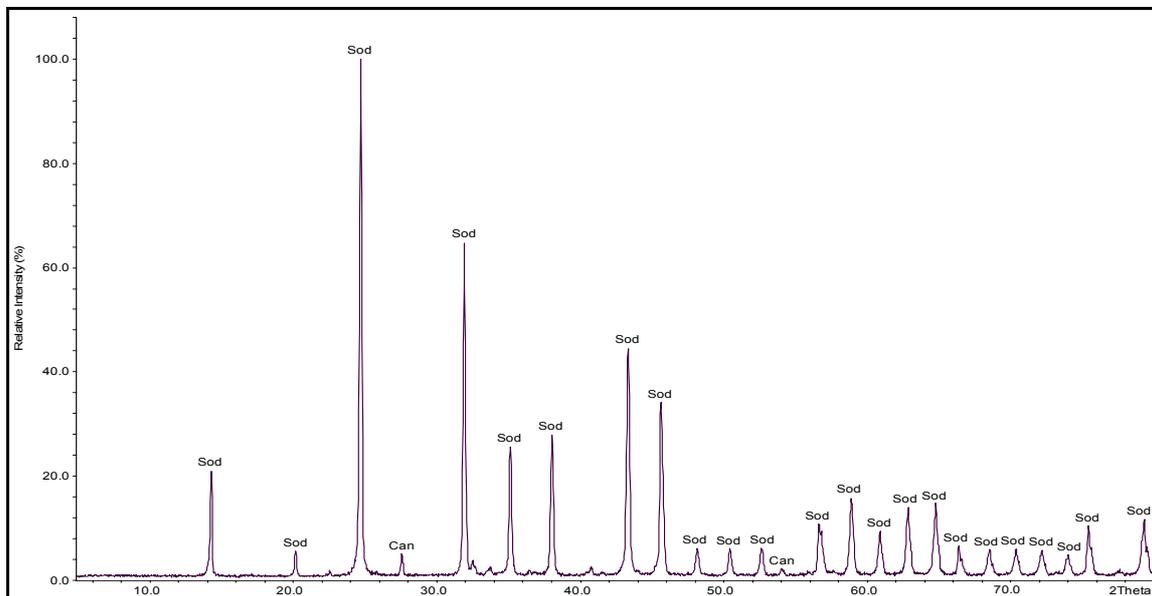


Abb. 120: Röntgenpulverdiffraktogramm der 2. Reaktionsreihe mit Rohperlit

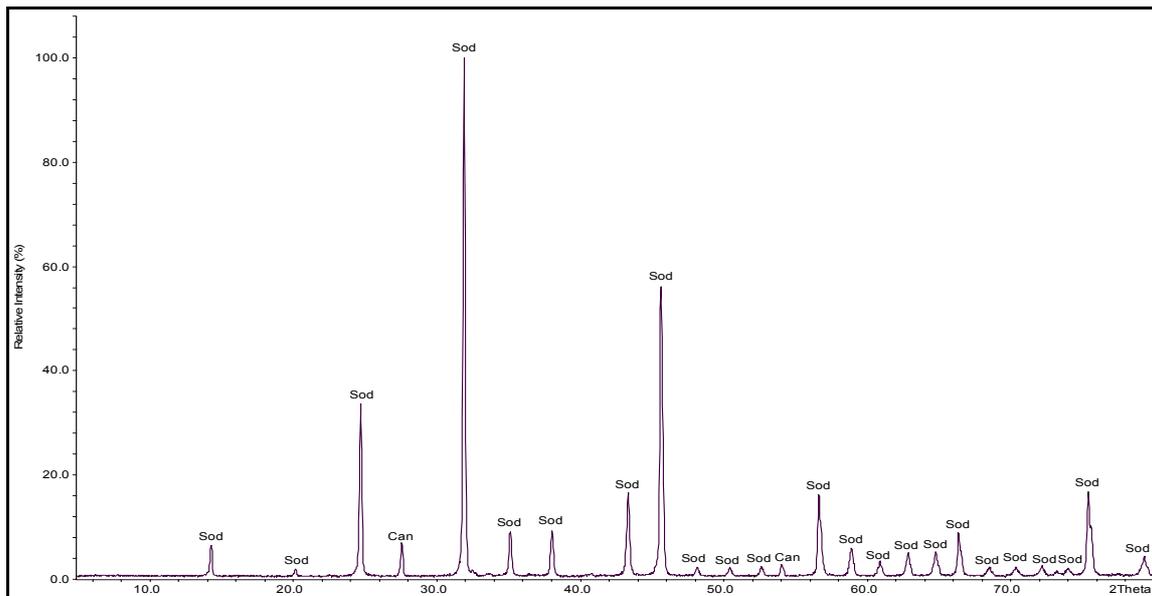


Abb. 121: Röntgenpulverdiffraktogramm der 2. Reaktionsreihe mit Bims

Die Röntgenpulverdiffraktogramme des Rohperlits (siehe Abbildung 120) und des Bims (siehe Abbildung 121) zeigen analog der vorherigen Ergebnisse eine eindeutige Sodalithsynthese mit geringeren Anteilen von Cancrinit. Entsprechend der vorherigen Abbildungen 118 und 119 sind Reflexe, welche Sodalith und Cancrinit gemeinsam zeigen, jeweils mit der Phase, der diese mit höherer Intensität angehören, bezeichnet worden. Dabei zeigt das Cancrinitssignal des Bims im 2 Theta Bereich von 27,421 gegenüber dem Cancrinitssignal des Rohperlits eine leicht höhere Intensität. Bestimmte Sodalithsignale des Bims und Rohperlits zeigen analog den vorherigen Ergebnissen (siehe Kapitel 6.4.3.2.) wieder deutliche Unterschiede in den 2 Theta Bereichen. Da es sich hier wieder um Signale handelt, die den Phasen Sodalith und Cancrinit gemeinsam zuzuordnen sind, ist dies analog Kapitel 6.4.3.2. ein Hinweis auf stapelfehlgeordnete intermediäre Phasen zwischen Sodalith und Cancrinit (Buhl, 1991).

6.5. Diskussion der Ergebnisse zum Löslichkeitsverhalten und zur Reaktivität von unterschiedlichen Siliziumquellen

Die Experimente zum hydrothermalen Löslichkeitsverhalten und zur Charakterisierung der Reaktivität der Siliziumquellen Quarzsand [$\leq 0,30$ mm], Quarzpulver, Blähton-Sand, Geblähter Perlit, Rohperlit und Bims ergaben merkliche Unterschiede im hydrothermalen Verhalten. Die Ergebnisse der ersten Reaktionsreihe zeigten, daß die Siliziumquellen Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver mit > 99 % im Vergleich zu den anderen Siliziumquellen die höchste Löslichkeit aufweisen. Dagegen weisen die alternativen Siliziumquellen Blähton-Sand, Geblähter Perlit, Rohperlit und Bims gegenüber Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver eine deutlich geringere Löslichkeit auf. Dabei zeigt der Blähton-Sand mit 37 % den geringsten Wert. Ursache für dieses Verhalten ist vor allem der unterschiedliche und komplexere Phasenbestand der alternativen Siliziumquellen im Vergleich zu den reinen Siliziumquellen. Der untersuchte Feststoff der Siliziumquellen Blähton-Sand, Geblähter Perlit, Rohperlit und Bims zeigte nach der Behandlung mit 8 molarer NaOH in den Röntgenpulverdiffraktogrammen bereits eine geringe Sodalith- und Cancrinitbildung. Bei beiden Kristallarten handelt es sich um Alumo-Gerüstsilikate der allgemeinen Formel $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6\text{Na}_2\text{X}_2$, wobei X ein einwertiges Anion ist ($\text{X} = \text{Cl}^-$ beim natürlichen Sodalith). Beim Cancrinit können aber beide monovalenten Ionen X je Formeleinheit durch ein zweiwertiges Anion substituiert sein (CO_3^{2-} beim natürlichen Cancrinit). Die Pulverdiffraktogramme der 2. Reaktionsreihe zeigen beim Quarzsand [$\leq 0,30$ mm] und Quarzpulver die Bildung von Sodalith als einzige Phase. Im Gegensatz dazu zeigen die Versuche mit Blähton-Sand, Geblähtem Perlit, Rohperlit und Bims neben einer Sodalithbildung auch geringe Anteile von Cancrinit, bzw. ebenfalls Anteile von intermediären Phasen zwischen Sodalith und Cancrinit. Die Ergebnisse der ersten und zweiten Reaktionsreihe zeigen, daß die jeweiligen Siliziumquellen zwar deutliche Unterschiede in der Löslichkeit aufweisen, jedoch in allen Fällen genügend reaktives Silizium gelöst wurde, um unter milden hydrothermalen Bedingungen neue kristalline Verbindungen zu bilden. Die untersuchten Siliziumquellen sind sowohl zur Bildung von CSH- als auch von Zeolith-Phasen geeignet. Hier liegt möglicherweise ein weiteres, zukünftiges Anwendungsgebiet dieser alternativen Rohstoffe.

7. Anhang

7.1. Literaturverzeichnis

AGHMAGHANI-ESMAIL (1977): Die hydrothermale Kristallisation von Tobermorit und tobermoritähnlichen Phasen. Diplomarbeit, Institut für Mineralogie der Universität Hannover.

AL-WAKEEL, E. I. und S. A. EL-KORASHY (2001): Divalent ion uptake of heavy metal cations by (aluminium + alkali metals)-substituted synthetic 1,1 nm tobermorites. Indian Journal of Materials Science 36, 2405-2415

ASSARSSON, G. O. (1958): Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica, the reactions between 120°C and 160°C, J. Phys. Chem., 62, S. 223-228

BELL, N et al. (1996): Morphological forms of tobermorite in hydrothermally treated calcium silicate hydrate gels. J. Amer. Ceram. Soc., 79, 8, S. 2175-2178

BEYRAU, H. (1988): Die Bestimmung der Kristallstruktur von einem natürlichen 14 Å Tobermorit mit Hilfe von Röntgen- und Elektronenbeugung. Diplomarbeit, Institut für Mineralogie der Universität Hannover.

BOZENOV, P. I. et al. (1960): Chemistry of Cement, Proceedings of the 4th Intern, Symposium Washington, S. 327

BRUNAUER, S. et al. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Amer. Chem. Soc., 60, pp. 309-319

BUDNIKOW, P. P. (1969): Phasenübergänge im System CaO-SiO₂-H₂O bei 175-250°C und die Bedingungen stabiler Einsätze von Kalziumhydrosilikaten niedriger Basizität. 2. Internationales Symposium für Dampfgehärtete Kalziumsilikat-Baustoffe, Hannover

BUHL, J. CH. (1991): Sodalithe und Cancrinite mit NaB(OH)_4 , NaNO_2 , NaNO_3 und Na_2CO_3 –Hydrothermalsynthese, Thermisches und Chemisches Reaktionsverhalten und strukturelle Charakterisierung. Habilitationsschrift, Fachbereich Chemie, Institut für Mineralogie der Universität Münster.

BUTT, Y. und RASCOVIC, L. N. (1958): Über den Charakter der bei der Autoklavhärtung von Kalk-Sand-Materialien ablaufenden Prozesse. Baumaterialien 4, 12, S. 22-25

BUTT, J. und RASCOVIC, L. N. (1965): Die Erhärtung von Bindemitteln bei erhöhten Temperaturen, Moskau: Stroizidat

BUTT, J. M. (1961): Die Bedingungen für die Bildung von Kalziumhydrosilikaten und deren Eigenschaften. Silikattechnik, 12, Heft 6, S. 281-287

CANTRILL et. (1993): Thermochim. Acta, 224, 241

CHAN, C. F. und MITSUDA, T. (1978): Formation of 11 Å Tobermorite from mixtures of lime and colloidal silica with quartz. Cement and Concrete Research, Vol. 8., pp. 135-138

CHAN et al. (1978): Kinetics of the $\text{CaO-Quartz-H}_2\text{O}$ Reaction at 120°C to 180°C in suspensions. Cement and Concrete Research, Vol. 8, pp. 1-6

CONG, X. und KIRKPATRICK, R. J. (1995): Effects of the temperature and relative humidity on the structure of C-S-H-Gel, Cement and Concrete Research, Vol. 25, No. 6. pp. 1237-1245

DEJA, J. (2002): Immobilization of Cr^{6+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} in alcali-activated slag binders. Cement and Concrete Research 32, 1971-1979

DIAMOND S. et al. (1966): Effects of isomorphous substitution in hydrothermally synthesized tobermorite. The American Mineralogist, Vol. 51, S. 388-401

DIAMOND, S. (2000): Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 30, S. 1517-1525

EBERHARD, E. et al. (1978): Der Einfluß von Fremdsubstanzen auf die hydrothermale Bildung von Tobermorit. Internationales Symposium über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe.

EBERT, R. und MÖRTEL, H. (1978): Die thermoanalytische Charakterisierung von CSH-Phasen mittels DSC, DTA und TGA als Hilfsmittel zur quantitativen Abschätzung des Bindemittelgehaltes von Kalksandsteinen. Internationales Symposium über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe

EDEN, W. und BUHL, J.-Ch. (2002): Herstellparameter von Kalksand-Spezialbaustoffen für die Abschwächung von Wärmebrücken im Mauerwerksbau, Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Forschungsbericht Nr. 92

EL-HEMALY, S. A. et al. (1977): Synthesis of normal and anomalous tobermorites. *Cement and Concrete Research*, 7, 4, S. 429-438

FAMY C. et al. (2002): Effects of an early or late heat treatment on the microstructure and composition of inner C-S-H products of Portlandit cement mortars. *Cement and Concrete Research*, 32, S. 269-278

FEHR, K. T. et al. (1998): Bildung und Kristallchemie von synthetischem 1,13 nm Tobermorit unter hydrothermalen Bedingungen. *Beih. Europ. J. Mineral.* 10, No. 1, 99

FENZ, M. (1994): Verminderung der Karbonatisierung von Wirbelschichtaschen enthaltenem Porenbeton. Diplomarbeit, Institut für Werkstoffwissenschaften, Glas und Keramik, Universität Erlangen-Nürnberg.

FIRMA BERGHOF GmbH, Labortechnik, 7412 Eningen/D

GARBEV, K. et al. (2001): Synthese, Struktur und thermisches Verhalten der Z-Phase $\text{Ca}_9\text{Si}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \times 14 \text{H}_2\text{O}$

GEBHARDT, M. (1978): Der Einsatz des Rasterelektronenmikroskopes zur Identifizierung von CSH-Phasen in Kalksandsteinen. Internationales Symposium über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe.

GORMANN, W. et al. (1978): Modell für die Beziehungen zwischen Bindemittelaufbau und technischen Eigenschaften von Kalksand-Produkten. Internationales Symposium über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe

GUNDLACH, H. et al. (1969): Der Einfluß der Reaktionsraumgröße bei der Hydrothermalsynthese der Kalziumsilikathydrate. 2. Internationales Symposium für Dampfgehärtete Kalziumsilikat-Baustoffe, Hannover

GUNDLACH, H. (1973): Dampfgehärtete Baustoffe – Bauverlag GmbH, Wiesbaden

HAMID, S. R. (1981): Zeitschrift für Kristallographie 154, 189-198

HAMID, S. A. und AGHMAGHANI-ESMAIL (1978): Der Einfluß der Korngröße des Quarzes auf die hydrothermale Kristallisation von Tobermorit. Internationales Symposium über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe.

HARKER, R. I. (1964): Dehydration series in the system $\text{CaSiO}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. J. Amer. Ceram. Soc., 47, 10, S. 521-529

HENNING, O. und GERSTNER, B. (1972): Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen Quarz und Kalziumhydroxid unter hydrothermalen Bedingungen. Wissenschaftl. Zeitung d. Hochschule für Architektur und Bauwesen, Weimar, 19, 1, S. 53-58

HENNING, O. und GERSTNER, B. (1972): Zur infrarot- und röntgenanalytischen Charakterisierung natürlicher und synthetischer Kalziumsilikathydrate. Wissenschaftl. Zeitung der Hochschule für Architektur und Bauwesen, Weimar, 19, 3, S. 287-293

HOCHSTETTER, R. (1967): Das Bindemittelskelett hydrothermal gebundener Kalk-Kieselsäure-Massen (I). Tonindustrie-Zeitung, 91, 11, S. 450-453

HUBER, M. et al. (1998): Einbau von Aluminium in 1,13 nm Tobermorit und die Auswirkungen auf die kristallchemischen Eigenschaften. Beih. Europ. J. Mineral. 10, No. 1, 138

HUBER, M. et al. (1998): Untersuchungen zur Kinetik der Tobermoritbildung unter hydrothermalen Bedingungen. Beih. Europ. J. Mineral. 10, No. 1, 137

HUCKENHOLZ, H. G. und FEHR, K. T. (1982): N. Jb. Mineral. Abh. 145, 1

ISU, N. et al. (1995): Influence of quartz particle size on the chemical and mechanical properties of autoclaved aerated concrete (II) Fracture toughness, strength and micropore. Cement and Concrete Research, 25, 2, S. 249-254

KÄSSNER, B. und HENNING, O. (1972): Die quantitative Phasenanalyse von Portlandzementklinkern. Silikattechnik, 23 (1), 24-26

KALOUSEK, G. L. (1958): Kristallchemie von Calciumsilikathydraten: III Morphologie und andere Eigenschaften von Tobermorit und verwandten Phasen. J. Amer. Ceram. Soc., 41, S. 124-132

KALOUSEK, G. L. (1955): Tobermorit und verwandte Phasen im System CaO-SiO₂-H₂O. J. Amer. Concrete Inst. 51, Nr. 10, S. 989-1011

KALOUSEK, G. L. (1978): Einflußgrößen bei der hydrothermalen Bildung wasserhaltiger Kalziumsilikate. Internationales Symposium über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe.

KENDEL, F. (1978): Die Entwicklung des Bindemittelaufbaus von KS-Produkten in Abhängigkeit von Härtetemperatur und -zeit. Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften. Internationales Symposium über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe.

KLIMESCH, D. S. und RAY, A. (1998): Effects of particle size on hydrogarnet formation during autoclaving at 180°C in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system. Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 9, S. 1309-1316

KLIMESCH, D. S. et al. (1996): Autoclaved cement-quartz pastes: The effect on chemical and physical properties when using ground quartz with different surface areas Part I: Quartz of wide particle size distribution. Cement and Concrete research, 26, 9, S. 1399-1408

KONDO, R. (1965): Kinetische Studien über die hydrothermale Reaktion zwischen Kalk und Kieselsäure. Internationales Symposium für dampfgehärtete Baustoffe, London.

KRÖNERT, W. und SIEGERT, M. (1975): Spektroskopische Untersuchung an Silikatverbindungen. 2. Über die spektroskopische Bestimmung des silikatischen Anionentyps in Calciumsilikathydraten. Tonindustrie-Zeitung, 99, Nr. 1, S. 9-13

LACH, V. (1978): Untersuchungen der Mikrostruktur wasserdampfgehärteter Kalksandsteine. Internationales Symposium über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe.

LEQUEUX, N. et al. (1999): Extended X-Ray absorption fine structure investigation of calcium silicate hydrates. J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 82, No. 5, S. 1229-1306

MAENAMI, H. et al. (2000): Hydrothermal solidifikation of kaolinite-quartz-lime mixtures. J. Amer. Ceram. Soc., 83, 7, S. 1739-1744

MARTIN, S. I. (1995): Synthesis of Tobermorite: A cement phase expected under repository conditions, American Nuclear Society's, International High Level Radioactive Waste Management Conference, Las Vegas, NV.

MATUSCH, D. (1998): Sägehärte von KS-Planelementen. Diplomarbeit, Institut für Mineralogie der Universität Hannover.

MATWEJEW, M. und NIKOLAJEWA, M. (1981): Beitrag zur Kristallchemie der Hydratationsprozesse mineralischer Bindemittel. Silikattechnik, 32, 6, S. 167-169

MEGAW, H. D. und KELSEY, C. H. (1956): Crystal Structure of Tobermorite. Nature, Februar 25., S. 390-391

MERLINO, S. (1988): Mineralogical Magazine, 52, S. 377-387

MITSUDA, T und TAYLOR, H. F. W. (1978): Normal and anomalous tobermorites. Mineralogical Magazine, Vol. 42, S. 229-235

MITSUDA, T. und TAYLOR, H. F. W. (1975): Influence of aluminium on the conversion of calcium silicate hydrate gels into 11 Å tobermorite at 190°C und 120°C. Cement and Concrete Research, 5, S. 203-210

MITSUDA, T. et al. (1989): Synthesis of tobermorite: NMR spectroscopy and analytical electron microscopy. Ceramic transactions, The American Ceramic Society, 5, S. 206-213

MÖRTEL, H. (1980): Mineralbestand, Gefüge und physikalische Eigenschaften von Kalksandsteinen, Fortschr. Miner., 58, 1, 37-67

MÖRTEL, H. (1978): Die Gefügeentwicklung der CSH-Phasen in Kalksandsteinen im Temperaturbereich von 120-250°C bei Haltezeiten von ½ Stunde-2 Wochen. Folgerungen für die Eigenschaften von Kalksilikatprodukten. Internationales Symposium über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe

MÖSER, B. und STARK, J. (1998): ESEM/FEG: Eine neue Generation von Rasterelektronenmikroskopen für die Baustoff-Forschung, Bauhaus-Universität Weimar.

MOOREHEAD, D. R. und McCARTNEY, E. R. (1965): Hydrothermal formation of calcium silicate hydrates. J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 48, No. 1, S. 565-569

NEESE, H. (1969): Einfluß der Zusammensetzung der Mischung und der Art der hydrothermalen Behandlung auf die Zusammensetzung der CSH-Phasen, Geschwindigkeit ihrer Bildung und ihre Eigenschaften. Zement-Kalk-Gips, 3, S. 112-115

NONCUN-WCZELIK, W. (1997): Effect of some inorganic admixtures on the formation and properties of calcium silicate hydrates produced in hydrothermal conditions. Cement and Concrete Research, 27, 1, S. 83-92

ODLER, I. (1973): Pore structure of hydrated calcium silicates. IV. Analyses of a synthetic tobermorite. Journal of Colloid and Interfaces Science, 42, 2, S. 291-297

PETERS, T. J. et al. (1978) : Vergleichende Untersuchungen über das Verhalten von quarzarmem, glazialem Sand und reinem Quarzsand für die Herstellung von Kalksandstein und Glasbeton mit besonderer Berücksichtigung des Reaktionsmechanismus. Internationales Symposium über die Beziehungen zwischen den Eigenschaften von KS-Produkten und dem Bindemittelaufbau, Karlsruhe.

RAHMAN, S. H.: Mündliche Mitteilungen, Institut für Mineralogie der Universität Hannover.

RASCOVIC, C. N. (1962): Karbonatisierung von Einzelbildungen der Calciumsilikathydrate. Stroitel'nye Materialy, Nr. 6, S. 31-33

ROY, D. M. und JONSON, A. M. (1965): Untersuchungen über die Stabilität von Calciumsilikathydratphasen bei erhöhten Temperaturen und Drücken, Internationales Symposium für dampfgehärtete Baustoffe, London

RÜSCHER, C. H.: Mündliche Mitteilungen, Institut für Mineralogie der Universität Hannover

SAITO, F. et al. (1997): Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding. *Solid State Ionics*, 101-103, S. 37-43

SAKIYAMA, M. und MITSUDA, T. (1977): Hydrothermally Reaction between CSH and Kaolinit for the formation of tobermorite at 180°C. *Cement and Concrete Research*, 7 [6], 681-686

SAKIYAMA, M. und OSHIO, Y. (2000): Influence of particle size and lime/quartz ratios on the strength of autoclaved calcium silicate board. *Applied Mineralogy*, Rammlnair et al., Rotterdam ISBN 90 5809 163 5

SAKIYAMA, M. et al. (2000): Al-substituted 11 Å tobermorite: Synthesis, analytical electron microscopy, NMR spectroscopy and cell parameters. *Applied Mineralogy*, Rammlnair et al., Rotterdam, ISBN 90 5809 163 5

SATO, H. und GRUTZEK, M. (1992): Effect of starting materials on the synthesis of tobermorite, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 245*, pp. 235-240

SCHIMMEL, G. (1969): Gefüge- und Phasenuntersuchungen an dampfgehärteten Calciumsilikat-Baustoffen mit elektronenmikroskopischen Methoden. 2. Internationales Symposium für Dampfgehärtete Kalziumsilikat-Baustoffe, Hannover.

SCHMIDT, G. und SCHLEGEL, E. (2001): Rheological characterization of C-S-H phase-water-suspensions. *Cement and Concrete Research* 322, S. 593-599

SCHWIETE H. E. und REHFELD G. (1969): Gefügeuntersuchungen an dampfgehärteten Baustoffen mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops. 2. Internationales Symposium für Dampfgehärtete Kalziumsilikat-Baustoffe, Hannover.

SHRIVASTAVA, O. P. und GLASSER, F. P. (1985): Ion-exchange properties of $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2 \times 4 \text{H}_2\text{O}$. *Journal of Material Science Letters*, 4, S. 1122-1124

SIAUCIUNAS, R. und RUPSYTE, E. (1999): Thermalinsulating materials from xonotlite and tobermorite. Freiburger Forschungshefte A 851, S. 65-75

SNELL, D. S.: (1975): Review of synthesis and properties of tobermorite, CSH (I) and C-S-H-gel. J. Amer. Ceram. Soc., 58, 7-8, S. 292-295

STUMM, A. et al. (2001): Korrosion von synthetischen Tobermoriten in saurer Lösung als Modell für den Hydrolyseschritt bei der Carbonatisierung. Beih. zum Europ. Journ. Min., Vol. 13, No.1, 184

SUGAMA et al. (1980): Effects of tobermorite and calcium silicate hydrate (I) crystals formed within polymer concretes. Journal of materials science, 16, S. 345-354

TAYLOR, H. F. W. (1964): The chemistry of cements, Volume 1

TAYLOR, H. F. W. (1965): Eine Übersicht über dampfgehärtete Calciumsilikate. Internationales Symposium für dampfgehärtete Baustoffe, London

TAYLOR, H. F. W. (1992): Tobermorite, jennite and cement gel. Zeitschrift für Kristallographie 202, 41-50

TSUJI, M. et al., (1991): J. Amer. Ceram. Soc. 74, 274

TSIJI, M und KOMARNEMI, S. (1989): J. Mater. Res. 4 (3)

WINKLER, A. und WIEKER, W. (1979): Über Synthese, Aufbau und thermisches Verhalten von 11 Å Tobermorit. Z. anorg. Allgem. Chem., 451, S. 45-56

YU et al. (1999): Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid- and Far-Infrared Spectroscopy. J. Amer. Ceram. Soc. 82, 3, 742-748

ZÜRN, S. G. und FEHR, K. T. (1996): Kinetische Studien spezieller, hydrothermal gehärteter Baustoffe. Beih. Europ. J. Mineral., 8, 328

ZÜRN S. G. und FEHR K. T. (2000): Röntgenographische Bestimmung des Phasengehaltes in hydrothermal gehärteten Kalk-Zement-Quarz-Mischungen. ZKG (Zement-Kalk-Gips) International, 53, 6, S. 346-353

7.2. Ergänzende EDX-Ergebnisse zur ESEM-Untersuchung der Kalksand-Preßlinge (siehe Kapitel 5.3.1.2.)

7.2.1. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit C/S : 0.53

7.2.1.1. Quarzpulver

Tab. 31: EDX-Analyse: Quarzpulverkorn „nicht gelöst“

Element	Anteil [Gew. %]	Peak-Intensität
O	53.01	1341.96
Si	38.21	2352.26
Ca	8.78	304.06

Tab. 32: EDX-Analyse: Quarzpulverkorn: „angelöst“

Element	Anteil [Gew. %]	Peak-Intensität
O	46.95	355.76
Si	36.34	836.59
Ca	16.71	217.76

Tab. 33: EDX-Analyse: Quarzpulverkorn: „angelöst“

Element	Anteil [Gew. %]	Peak-Intensität
O	43.46	164.40
Si	25.39	372.52
Ca	31.15	268.62

Tab. 34: EDX-Analyse: Quarzpulverkorn: „CSH-Schicht“

Element	Anteil [Gew. %]	Peak-Intensität
O	42.56	159.07
Si	19.97	314.37
Ca	37.47	352.99

7.2.1.2. Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]Tab. 35: EDX-Analyse: Quarzsandkorn: „nicht gelöst“

Element	Anteil [Gew.%]	Peak-Intensität
O	47.01	269.73
Si	31.07	572.24
Ca	21.92	231.12

Tab. 36: EDX-Analyse: Quarzsandkorn: „angelöst, CSH-Schicht“

Element	Anteil [Gew.%]	Peak-Intensität
O	51.83	214.17
Si	16.75	140.58
Ca	31.42	158.24

Tab. 37: EDX-Analyse: Quarzsandkorn: „angelöst, CSH-Schicht“

Element	Anteil [Gew.%]	Peak-Intensität
O	50.69	171.45
Si	16.20	198.34
Ca	33.11	243.61

Tab. 38: EDX-Analyse: Quarzsandkorn: „CSH-Schicht“

Element	Anteil [Gew.%]	Peak-Intensität
O	47.08	103.39
Si	18.46	154.19
Ca	34.46	171.77

7.2.1.3. Blähton-Sand**Tab. 39: EDX-Analyse: Blähton-Korn ohne Reaktionsschicht**

Element	Anteil [Gew.%]	Peak-Intensität
O	41.97	550.42
Si	27.38	750.97
Ca	5.24	91.89
Na	0.90	18.18
Mg	2.00	53.46
Al	11.93	349.16
K	3.08	59.48
Fe	7.51	44.44

Tab. 40: EDX-Analyse: Blähton-Korn mit teils gelöstem Bereich

Element	Anteil [Gew.%]	Peak-Intensität
O	45.92	617.12
Si	18.37	710.03
Ca	20.23	495.22
Na	1.24	32.23
Mg	1.38	47.98
Al	6.66	258.87
K	2.14	59.22
Fe	4.05	32.62

Tab. 41: EDX-Analyse: Blähton-Korn mit Bereich von CSH-Phasen

Element	Anteil [Gew.%]	Peak-Intensität
O	36.28	105.35
Si	14.29	121.67
Ca	21.13	118.62
Na	0.38	1.93
Mg	0.86	6.09
Al	5.27	43.35
K	2.14	26.85
Fe	4.22	32.48

7.2.2. Ergebnisse der Kalksand-Preßlinge mit C/S : 0.83**7.2.2.1 Quarzpulver**Tab. 42: EDX-Analyse: Quarzpulver-Kornmitte „ungelöster Bereich“

Element	Anteil [Gew. %]	Peak-Intensität
O	45.81	229.38
Si	50.01	588.43
Ca	4.18	26.39

Tab. 43: EDX-Analyse: Quarzpulver-Kornmitte „ungelöster Bereich“

Element	Anteil [Gew. %]	Peak-Intensität
O	46.50	225.68
Si	47.48	557.49
Ca	6.02	38.28

Tab. 44: EDX-Analyse: Quarzpulver-Kornrand „CSH-Schicht in Richtung Quarz“

Element	Anteil [Gew. %]	Peak-Intensität
O	50.96	156.15
Si	24.88	241.59
Ca	24.16	136.84

Tab. 45: EDX-Analyse: Quarzpulver-Kornrand „CSH-Schicht in Richtung Ca(OH)₂“

Element	Anteil [Gew. %]	Peak-Intensität
O	47.24	158.53
Si	16.62	214.90
Ca	36.14	280.00

7.2.2.2. Quarzsand [$\leq 0,30$ mm]Tab. 46: EDX-Analyse: Quarzsand-Kornmitte „ungelöster Bereich“

Element	Anteil [Gew.%]	Peak-Intensität
O	55.86	612.60
Si	41.93	903.23
Ca	2.21	26.34

Tab. 47: EDX-Analyse: Quarzsand-Kornmitte „angelöster Bereich“

Element	Anteil [Gew.%]	Peak-Intensität
O	47.94	275.90
Si	39.34	618.79
Ca	12.72	111.54

Tab. 48: EDX-Analyse: Quarzsand-Kornrand „Reaktionsschicht“

Element	Anteil [Gew.%]	Peak-Intensität
O	48.08	199.72
Si	28.38	384.74
Ca	23.55	184.58

Tab. 49: EDX-Analyse: Quarzsand-Kornrand „CSH-Schicht“

Element	Anteil [Gew.%]	Peak-Intensität
O	55.42	346.45
Si	18.43	362.73
Ca	26.15	307.32

Tab. 50: EDX-Analyse: Quarzsand-Kornmitte „Ca-Anreicherung“

Element	Anteil [Gew.%]	Peak-Intensität
O	48.59	198.46
Si	1.22	22.33
Ca	50.18	579.30

7.2.2.3. Blähton-Sand**Tab. 51: EDX-Analyse: Blähton-Korn „kaum angelöst“, Kornmitte**

Element	Anteil [Gew.%]	Peak-Intensität
O	41.03	197.92
Si	26.48	266.16
Ca	5.64	35.65
Na	0.87	6.38
Mg	2.15	20.70
Al	10.05	105.43
K	4.03	28.19
Fe	9.75	20.73

Tab. 52: EDX-Analyse: Blähton-Korn „angelöst“, Kornrand

Element	Anteil [Gew.%]	Peak-Intensität
O	36.16	121.76
Si	21.26	154.12
Ca	8.95	42.90
Na	0.60	2.86
Mg	1.77	11.55
Al	9.27	68.09
K	3.25	17.23
Fe	18.74	30.19

Tab. 53: EDX-Analyse: Blähton-Korn „CSH-Schicht“

Element	Anteil [Gew.%]	Peak-Intensität
O	54.12	333.69
Si	11.58	189.45
Ca	22.21	230.76
Na	1.23	13.46
Mg	1.47	21.52
Al	5.88	95.92
K	0.98	11.58
Fe	2.52	8.49

7.3. Verzeichnis über verwendete Computerprogramme

APD-Software: APD 1700 (Philips, Eindhoven/NL), Version 4.0 (1989). Software Package for Automated Powder Diffraction

OPUS: Spektroskopiesoftware (BRUKER, Karlsruhe) OPUS/IR, Version 2.0 (1991)

STOE WinXPOW: Version 1.08 (2000), Copyright © 2000 STOE & Cie GmbH, Bearbeitungsprogramm von Meßdaten gemessen am Pulverdiffraktometer

Adobe Photoshop: Version 6.0 (1989-2001), Adobe Systems Incorporated, Bildbearbeitungsprogramm,

WORD 2000: Microsoft Word (2000), Microsoft office, Textverarbeitungsprogramm

EXEL 2000: Microsoft Exel (2000), Microsoft office, Tabellenkalkulationsprogramm

SigmaPlot 2002: Windows Version 8.0, SPSS Inc., Programm zur graphischen Darstellung von Meßdaten

AGFA Scan Wise: Version 1.40, Copyright © 1994-1999 Agfa Gewaert N. V. Scan Programm

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen des Promotionsprogramms „Neue Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften“ der Universität Hannover und des Zentrums für Festkörperchemie und neue Materialien (ZFM) am Institut für Mineralogie der Universität Hannover in der Zeit vom Mai 2001 bis Januar 2004 und vom Juni 2003 bis August 2003 an der TU Delft/NL angefertigt.

Herrn Prof. Dr. J.-Ch. Buhl danke ich sehr herzlich für die hervorragende Betreuung dieser Arbeit. Ebenfalls danke ich Ihm sehr für die Vergabe der interessanten Themenstellung.

Herrn Prof. Dr. P. Behrens und der gesamten Leitung des Promotionsprogramms „Neue Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften“ danke ich sehr für die Aufnahme in die Gruppe der Stipendiaten und die hervorragende Organisation des gesamten Programms.

Bei Herrn Prof. Dr. Ch. F. Hendriks möchte ich mich für die sehr gute Organisation meines Forschungsaufenthaltes an der Fakultät für Bauingenieurwesen und Geowissenschaften, Abteilung Materialwissenschaften, der TU Delft/NL ganz herzlich bedanken.

Herrn Dipl. Ing. W. Eden (Forschungsvereinigung Kalk-Sand e.V., Hannover) gilt mein Dank für die Überlassung der alternativen Siliziumquellen und des Quarzsandes.

Herrn PD Dr. C. H. Rüscher und Herrn PD. Dr. Th. Gesing danke ich für ihre fachliche und allgemeine Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof. Dr. S. H. Rahman gilt mein Dank für seine Diskussionsbereitschaft.

Bei Herrn R. M. Klatt bedanke ich mich für die Einweisung in die BET-Methode am Institut für Bodenkunde der Universität Hannover.

Frau E. Schlechter möchte ich für die Aufnahme der IR-Spektren danken.

Meinen Kolleginnen Frau M.Sc. K. R. Dey und Frau Geol. (SAR) N. Salman danke ich herzlich für ihre Hilfsbereitschaft fachlicher und allgemeiner Art. Bei meinem ehemaligen Kollegen Dr. T. Kulhawy möchte ich mich sehr für die Unterstützung zu Beginn dieser Arbeit und die Überlassung des Microsilikas bedanken.

Meinem Kollegen Herrn Dipl. Min. O. Bode gilt mein besonderer Dank für die stets gewährte Hilfsbereitschaft und Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Ich danke ihnen allen für die schöne gemeinsame Promotionszeit, auch außerhalb der wissenschaftlichen Arbeit.

Frau Dr. S. Freimann danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ferner möchte ich mich bei allen Angehörigen des Instituts für Mineralogie der Universität Hannover für die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Ebenfalls möchte ich der Gruppe der Stipendiaten für den wissenschaftlichen Austausch und der sehr netten gemeinsamen Zeit, auch außerhalb der wissenschaftlichen Arbeit, danken. Ganz besonders möchte ich mich hier bei Herrn M.Sc. M. M. Islam bedanken.

Herrn ing. R. van Maasakkers und Herrn Dr. M. R. de Rooij danke ich jeweils für die Einweisung am ESEM/EDX und der Hilfsbereitschaft am Hg-Porosimeter der Fakultät für Bauingenieurwesen und Geowissenschaften, Abteilung Materialwissenschaften, der TU Delft/NL.

Allen Angehörigen dieser Fakultät gilt mein Dank für die sehr nette Hilfsbereitschaft und die sehr angenehme Arbeitsatmosphäre.

Bei meinem Freundeskreis bedanke ich mich sehr für das Verständnis der zeitlichen Inanspruchnahme durch diese Arbeit und die stets gewährten Unterstützungen.

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei Frau Dipl. Geol. J. Miltz bedanken.

Mein herzlichster Dank gilt meinen Eltern, die mir zunächst mein Studium ermöglichten und mir besonders in der Zeit, in der diese Arbeit entstand, immer zur Seite standen.

*„ Wo damals die Grenzen der Wissenschaft
waren , da ist jetzt die Mitte “*

Georg Christoph Lichtenberg

Lebenslauf

Persönliche Daten

Andrea Hartmann, geboren am 31.12.1971
in Wilhelmshaven

Schulbildung

1978 – 1982	Grundschule Klein Hehlen, Celle
1982 – 1984	Orientierungsstufe Klein Hehlen, Celle
1984 – 1988	Realschule Auf der Heese, Celle
1988 – 1989	Höhere Handelsschule Altenhagen, Celle
1989 – 1992	Fachgymnasium Wirtschaft Altenhagen, Celle

Studium

10/1992 – 07/1994	Studium der Geologie an der Georg-August-Universität Göttingen
10/1994	Fachwechsel zum Studium der Mineralogie an der Universität Hannover
03/2000 – 09/2000	Diplomarbeit am Institut für Bodenkunde der Universität Hannover
07/2000	Diplomprüfung im Studiengang Mineralogie
10/2000	Erlangung des Hochschulgrades „Diplom-Mineralogin“

Tätigkeiten

12/2000 – 04/2001	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Mineralogie der Universität Hannover.
05/2001 – 04/2004	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Mineralogie der Universität Hannover im Rahmen des Promotionsprogrammes: „Neue Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften“. Bewilligung eines Georg-Christoph-Lichtenberg-Stipendiums des Landes Niedersachsen zur Förderung des Promotionsvorhabens.
06/2003 – 08/2003	Forschungsaufenthalt an der Fakultät für Bauingenieurwesen und Geowissenschaften, Abteilung Materialwissenschaften, der TU Delft/NL.