

**Struktureller Einbau von Zink in Calciumsilikathydrate mit
einem C/S < 1 und unterschiedlichem Kristallisationsgrad**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
von der Fakultät für
Bauingenieur-, Geo- und Umweltwissenschaften
der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH)

genehmigte
DISSERTATION

von

Dipl.-Min. Andreas Stumm

aus Ludwigshafen am Rhein

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2004

Hauptreferent: Prof. Dr. R. Nüesch

1. Korreferent: Prof. Dr. H. Pentinghaus

2. Korreferent: Prof. Dr. W. Smykatz-Kloss

Karlsruhe 2004

Zusammenfassung

Die Fähigkeit von Zementstein Schwermetalle zu fixieren, findet weitgehende Anwendung, obwohl das Langzeitverhalten dieser Kontaminanden während der Verwitterung bisher ungewiss ist.

Calcium-Silikat-Hydrat-Gele (C-S-H-Gele) sind primäre Hydratationsprodukte von Portlandzement und machen bis zu 70 Gew.-% von gehärtetem Zementstein aus. Die Eigenschaften dieser Gele sind großteils für die mechanischen und chemischen Eigenschaften von zementbasierten Baustoffen verantwortlich. Die Strukturen dieser Gele sind trotz zahlreicher Untersuchungen weitgehend unbekannt.

Ziel der Arbeit war es, den maximalen strukturellen Einbau von Schwermetallen in synthetische C-S-H-Phasen im Zusammensetzungsbereich CaO/SiO_2 (C/S) kleiner 1 und unterschiedlichem Kristallisationsgrad, d.h. im Bereich von verwittertem Zementstein, zu ermitteln.

Studien an bei Standardbedingungen gebildeten C-S-H-Gelen sind schwierig, da diese Substanzen schlecht kristallin sind. Jedoch existieren unterschiedlich kristalline Phasen (z.B. C-S-H(I), Gyrolith) mit gleichem C/S-Verhältnis. Diese Phasen sind besser bekannt und dienen in der Arbeit als Modellsubstanzen.

Bei den Untersuchungen wurde der Einbau von Zink und Kupfer in C-S-H(I) mit $\text{C/S}=2/3$ und in sein hydrothermales Analogon Ca-Gyrolith ($\text{Ca}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) untersucht.

Dabei wird das niedrige C/S-Verhältnis als repräsentativ für durch Verwitterung in Zementstein gealtertes C-S-H-Gel angenommen.

Es wurde systematisch eine große Anzahl an unterschiedlich kristallinen C-S-H-Phasen aus stöchiometrischen Zusammensetzungen aus CaO und SiO_2 in Wasser hergestellt. CaO wurde dabei im zunehmenden Maße durch die Schwermetalloxide ZnO bzw. CuO ersetzt.

Neben konventionellen Röntgenbeugungsmethoden (XRD) wurden bei der Untersuchung der synthetisierten Phasen auch zusätzliche Techniken wie sXRD (synchrotronbasierte XRD), DTA-TG (Differenzthermoanalyse-Thermogravimetrie), XPS (Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie) und ESEM (Environmental SEM) angewandt.

Durch den Einsatz einer Handschuhbox bei allen Schritten der Synthese und Probenpräparation konnte eine Carbonatisierung der Produkte erfolgreich verhindert werden.

Der Einbau von Zink in die C-S-H-Phasen konnte eindeutig nachgewiesen werden. Die Einbaugrenze von Zink für C-S-H(I) und Gyrolith wurde ermittelt. Die quantitative Phasenanalyse mit der Rietveldmethode beweist die vollständige Reaktion von ZnO mit den übrigen Reaktanden während der Synthese. ZnO ist somit für diese Art von Synthesen besonders geeignet.

Steigender Zinkgehalt führte in beiden Syntheseansätzen zu einer fortschreitenden Änderung in den Strukturen. Strukturelle Gemeinsamkeiten beider Syntheseansätze konnten belegt werden. Durch XPS-Untersuchungen an den Produkten konnte eine Beeinflussung der Silikateinheiten durch den Einbau von Zink ausgeschlossen werden.

Bei C-S-H(I) konnte auch die strukturelle Verwandtschaft zu Tobermorit belegt werden. Der Einbau von Zink erfolgt möglicherweise in der sog. Zwischenschicht. Eine

Änderung der strukturellen Ordnung des C-S-H(I) von 3- auf 2- dimensional wurde durch den Einbau von Zink beobachtet.

Für Gyrolith wurde eine Verkürzung der c-Gitterkonstante durch den Einbau von Zink nachgewiesen. Simulationen von Röntgendiffraktogrammen zeigen, dass die Substitution von Ca durch Zn in Gyrolith höchstwahrscheinlich in der „komplexen“ Zwischenschicht stattfindet. Im Gegensatz zu reinem Ca-Gyrolith wird in Ca/Zn-Gyrolith eine weitere Position besetzt.

Zum bekannten synthetischen Ca-Gyrolith ($\text{Ca}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), wurde das zinkreiche Endglied mit der Formel $\text{Zn}_3\text{Ca}_{14}\text{Si}_{24}\text{O}_{62}(\text{OH})_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ zum ersten Mal synthetisiert und bestimmt.

Durch Dehydratationsversuche an den primär synthetisierten Gyrolithen wurde das zinkreiche Endglied Zn/Ca-Truscottit ($\text{Zn}_3\text{Ca}_{14}\text{Si}_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_{14}$) erstmals hergestellt.

Die Untersuchungen zum Kupfereinbau ergaben keine Reaktion von CuO mit C-S-H(I) und Gyrolith. Kupfer konnte somit nicht in die C-S-H-Phasen eingebaut werden. Die Ergebnisse dienen jedoch zum besseren Verständnis der Strukturen von unsubstituierten C-S-H-Phasen und halfen bestehende Strukturmodelle zu bestätigen.

Da der strukturelle Einbau von Zink in C-S-H-Phasen nachgewiesen worden ist, besteht die Möglichkeit einer langfristigen Immobilisierung von Zink in Zementstein.

Neben der Anwendung der Ergebnisse für Aussagen über die Fixierung von Schwermetallen in Zementstein während der Verwitterung, finden die Ergebnisse auch im Bereich anderer technischer Gebiete Anwendung. Das Schwermetallsorptionspotential von Gyrolith und Truscottit stellt eine potentielle Alternative im Anwendungsbereich der Zeolithe dar.

Abstract

Structural Incorporation of Zinc into Calciumsilicatehydrates with $C/S < 1$ and different degrees of crystallization

The ability of cement matrices to fix heavy metals is widespread, although the fate of these contaminants during long term weathering of the matrices is unknown.

Calcium-silicate-hydrate-gels (C-S-H-gels) are important principle reaction products of Portland cement and form up to 70 wt.% in hardened cement paste. These gels are mostly responsible for the mechanical and chemical properties of cement-based building materials, however the structures of these gels are, despite numerous investigations, to a large extent unknown.

The aim of the work was to determine the incorporation limits of heavy metals into synthetic C-S-H-phases with compositions of CaO/SiO_2 (C/S) < 1 , i.e. within the range of weathered cement pastes.

Studies of calcium-silicate-hydrate-gels are difficult, because these materials are nearly amorphous. However, crystalline C-S-H phases exist over the same range of C/S ratios. Their structures are generally known and thus they may be used as model substances in such investigations.

In this study, the incorporation of Zn into C-S-H(I) with $C/S=2/3$ and its hydrothermal analogue gyrolite ($\text{Ca}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$) was investigated. The low C/S ratio represents the chemical composition of C-S-H-gel in weathered, hardened cement paste. Numerous C-S-H phases were prepared from stoichiometric mixtures of CaO and SiO_2 with water. Additionally, CaO was increasingly replaced by ZnO and CuO.

In addition to conventional X-ray Diffraction (XRD), other techniques used were; synchrotron-based XRD (sXRD), Differential Thermal Analysis – Thermogravimetry (DTA-TG), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM), making comparative investigations of C-S-H(I) and Gyrolite possible.

Due to carbonation, all steps of the syntheses and preparation were performed in a glovebox.

The incorporation of zinc into C-S-H-phases was proved.

It was also shown, that both C-S-H(I) and Gyrolite can incorporate Zn to similar limits. The quantitative analyses with the Rietveld method confirmed complete reaction of ZnO with the other raw materials. Thus it appears that ZnO is particularly suitable for such kinds of synthesis.

In both groups of samples, increasing zinc content led to gradual structural changes. Structural relationships between both sample series could also be proved.

XPS analysis revealed that, in C-S-H-phases, zinc incorporation did not lead to changes in the silicate units.

The structural relationship between C-S-H(I) and tobermorite were proved. The incorporation of Zn into the interlayer of C-S-H(I) was proposed. Structural changes from 3- to 2-dimensional due to Zn incorporation were observed.

As a result of the incorporation of zinc into the structure, the c-lattice parameter in gyrolite was shortened. XRD-pattern simulations proved the assumption of substitution of Zn for Ca in the “complex” interlayer.

Contrary to pure Ca-gyrolite, an additional position in Ca/Zn Gyrolite is occupied.

In addition to the well-known synthetic Ca-gyrolite ($\text{Ca}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), the zinc-rich endmember with the formula $\text{Zn}_3\text{Ca}_{14}\text{Si}_{24}\text{O}_{62}(\text{OH})_6 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ was synthesized and determined for the first time.

Dehydration experiments on primarily synthesized gyrolites yielded the previously unknown Zn-rich endmember Zn/Ca-truscottite ($\text{Zn}_3\text{Ca}_{14}\text{Si}_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_{14}$).

The experiments on copper incorporation revealed no reaction of CuO with the other reactants, i.e. copper can not be incorporated into the C-S-H-phases.

Nevertheless, these results helped to confirm existing structural models of unsubstituted phases.

Due to the structural incorporation of zinc into C-S-H-phases, the long-term immobilization of zinc in hardened cement pastes can be proposed.

In addition to the application of these results to the fixation of heavy metals in hardened cement pastes in the course of weathering, they could also be applied to other fields of applied research. The sorption potential of gyrolite and truscottite for heavy metals may be of interest in the field of zeolites research.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Zielsetzung.....	3
3	Zementmineralogie	4
3.1	Zement und Zementstein	4
3.1.1	Portlandzement	4
3.1.2	Zementstein.....	5
3.1.3	Zementsteinverwitterung	5
3.1.4	Schwermetalle in Zementsystemen	6
3.1.4.1	Zink.....	6
3.1.4.2	Kupfer	7
3.2	Technisch wichtige C-S-H-Phasen	8
3.2.1	C-S-H-Gele und nanokristalline C-S-H-Phasen	9
3.2.1.1	C-S-H-Gele mit zweidimensionaler struktureller Ordnung.....	9
3.2.1.2	Nanokristalline C-S-H-Phasen mit dreidimensionaler struktureller Ordnung 11	
3.2.2	Kristalline C-S-H-Phasen	12
3.2.2.1	Tobermorit	12
3.2.2.2	Gyrolith.....	15
3.2.2.3	Reyerit.....	17
3.2.2.4	Truscottit.....	19
3.2.2.5	Z-Phase	19
4	Methodik.....	20
4.1	C-S-H-Synthese	20
4.2	Analytische Methoden	20
4.2.1	Röntgenbeugung (XRD).....	20
4.2.1.1	Konventionelle Röntgenbeugung	20

4.2.1.2	Hochtemperaturröntgenbeugung.....	21
4.2.1.3	Röntgenbeugung mit Röntgensynchrotronstrahlung.....	21
4.2.1.4	Qualitative Phasenanalyse / Gitterkonstantenbestimmung (Le Bail)..	22
4.2.1.5	Quantitative Phasenanalyse mit der Rietveldmethode.....	22
4.2.2	Simulation von Röntgenbeugungsdiagrammen	23
4.2.3	Environmental SEM (ESEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	23
4.2.4	Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA-TG).....	24
4.2.5	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS).....	24
5	Ergebnisse und Diskussion.....	25
5.1	Einbau von Zink in Calciumsilikathydrate.....	25
5.1.1	Eigenschaften von teilgeordneten C-S-H-Gelen im System ZnO-CaO-SiO ₂ -H ₂ O (ZN-Reihe).....	25
5.1.1.1	Herstellung der Syntheseriehe ZN.....	25
5.1.1.2	Röntgenbeugung.....	25
5.1.1.3	ESEM-EDX Analyse.....	27
5.1.1.4	DTA-TG	30
5.1.1.5	XPS.....	34
5.1.1.5.1	C 1s -Spektren	34
5.1.1.5.2	Ca 2p _{3/2} -Spektren	34
5.1.1.5.3	Si 2p-Spektren	36
5.1.1.5.4	Zn 2p-Spektren.....	38
5.1.2	Thermisches Verhalten von teilgeordneten C-S-H-Gelen im System ZnO-CaO-SiO ₂ -H ₂ O (ZNT-Reihe).....	38
5.1.2.1	Herstellung der Syntheseriehe ZNT.....	38
5.1.2.2	Röntgenbeugung.....	39
5.1.2.3	ESEM	40
5.1.3	Eigenschaften von kristallinen C-S-H-Phasen im System ZnO-CaO-SiO ₂ -H ₂ O (ZK-Reihe).....	40
5.1.3.1	Herstellung der Syntheseriehe ZK.....	40
5.1.3.2	Röntgenbeugung.....	41
5.1.3.2.1	Röntgenbeugung.....	41

5.1.3.2.2	Le Bail-Methode	42
5.1.3.2.3	Rietveldmethode	44
5.1.3.3	ESEM-EDX	45
5.1.3.4	DTA-TG.....	48
5.1.3.5	XPS	53
5.1.3.5.1	Ca 2p _{3/2} -Spektren	53
5.1.3.5.2	Si 2p-Spektren.....	54
5.1.3.5.3	Zn 2p-Spektren	55
5.1.3.6	Simulation von Röntgenbeugungsdiagrammen (Gyrolith).....	56
5.1.4	Thermisches Verhalten von kristallinen C-S-H-Phasen im System ZnO-CaO-SiO ₂ -H ₂ O (<i>ZK(O)</i> -Reihe)	58
5.1.4.1	Vorgehensweise bei der Untersuchung zum thermischen Verhalten kristalliner C-S-H-Phasen	58
5.1.4.2	Röntgenbeugung	59
5.1.4.3	Hochtemperatur-Röntgenbeugung.....	59
5.1.4.4	ESEM.....	64
5.2	Einbau von Kupfer in Calciumsilikathydrate	65
5.2.1	Eigenschaften von teilgeordneten C-S-H-Gelen im System CuO-CaO-SiO ₂ -H ₂ O (<i>KN</i> -Reihe).....	65
5.2.1.1	Herstellung der Syntheseriehe <i>KN</i>	65
5.2.1.2	Röntgenbeugung	65
5.2.1.3	ESEM.....	67
5.2.1.4	DTA-TG.....	67
5.2.1.5	Rietveldmethode	71
5.2.2	Eigenschaften von kristallinen C-S-H-Phasen im System CuO-CaO-SiO ₂ -H ₂ O (<i>KK</i> -Reihe).....	73
5.2.2.1	Übersicht der Syntheseriehe <i>KK</i>	73
5.2.2.2	Röntgenbeugung	73
5.2.2.3	Rietveldmethode	74
5.2.2.4	Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung.....	75
5.2.2.5	ESEM.....	76
5.2.2.6	DTA	81

5.2.3	Thermische Eigenschaften von kristallinen C-S-H-Phasen im System CuO-CaO-SiO ₂ -H ₂ O (<i>KKO</i> -Reihe).....	83
5.2.3.1	Herstellung der Syntheseriehe <i>KKO</i>	83
5.2.3.2	Röntgenbeugung.....	83
5.2.3.3	ESEM	84
6	Zusammenfassende Diskussion.....	86
6.1	Struktureller Einbau von Zink in Calciumsilikathydrate	86
6.2	Struktureller Einbau von Kupfer in Calciumsilikathydrate.....	95
7	Schlussfolgerungen und Ausblick.....	98
8	Anhang	100
8.1	Synthese und Analytik unter CO ₂ -freien Bedingungen	100
8.2	Kalibrationskurven für Hochtemperaturmessungen mit der HTK 1200 (Anton Paar GmbH).....	101
8.2.1	Temperaturkalibrierung mittels Bornitrid	101
8.2.2	Wärmeausdehnungskalibrierung mittels Silicium-Standard.....	101
8.3	DTA-TG	102
8.3.1	Messkurven: <i>ZN</i> -Reihe.....	102
8.3.2	Messkurven: <i>ZK</i> -Reihe.....	104
8.3.3	Messkurven: <i>KN</i> -Reihe	105
8.3.4	Messkurven: <i>KK</i> -Reihe	107
8.4	XPS.....	108
8.4.1	Profilanpassung: <i>ZN</i> -Reihe	108
8.4.2	Profilanpassung: <i>ZK</i> -Reihe	112
8.5	XRD	116
8.5.1	Nomenklatur und Berechnung der R-Werte.....	116
8.5.2	LeBail-Methode: Wertetabelle der <i>ZK</i> -Reihe	118
8.5.3	Rietveld-Methode: Wertetabelle der <i>KN</i> -Reihe	119
8.5.4	Rietveld-Methode: Wertetabelle der <i>KK</i> -Reihe	120
8.5.5	Rietveldplots: <i>ZK</i> -Reihe.....	121
8.5.6	Rietveldplots: <i>KK</i> -Reihe	122
9	Abkürzungsverzeichnis	125

10	Verzeichnis der Tabellen	127
11	Verzeichnis der Abbildungen	127
12	Literaturverzeichnis	131

1 Einleitung

Zement ist ein fein gemahlenes hydraulisches anorganisches Bindemittel, das auch unter Wasser abbindet. Er wird in vielen verschiedenen Baustoffen und zur Verfestigung von Abfällen eingesetzt.

Im Jahre 2000 wurden in Deutschland ca. 35,2 Mio. t und in Europa ca. 323 Mio. t Zement erzeugt [1]. Im Jahre 2001 wurde in Deutschland die europäische Norm für Normalzemente DIN EN 197-1 eingeführt. Damit erweiterte sich die Palette der Normalzemente von 12 auf 27 [1]. Verschiedene Normalzemente besitzen unterschiedliche mineralische Zusammensetzungen. Diese Unterschiede beeinflussen z.B. die Festigkeitsentwicklung der einzelnen Normalzementarten.

Bei der Herstellung von Zement ist die Erzeugung von Klinkerphasen durch Sinter- und Kühlprozesse ein zentraler Aspekt. Zementklinker werden aus anorganischen Rohstoffen bei Temperaturen im Bereich von 1450-1500°C gebrannt. Ein großer Anteil der Herstellungskosten von Zement entfällt auf diesen energieintensiven Prozess. Um diese Kosten zu senken, werden die Regelbrennstoffe Öl, Kohle und Gas im zunehmenden Maße durch Abfälle der unterschiedlichsten Art ersetzt.

Im Jahre 1999 wurden bereits 23% der Feuerungswärmeleistung durch die energetische Verwertung von Abfällen abgedeckt [1].

Der Energieeintrag durch Sekundärbrennstoffe am Gesamtenergiebedarf stieg bis zum Jahr 2001 schon auf 30% [2]. Derzeit wird der Einsatz gefährlicher Abfälle auf europäischer Ebene in Zementwerken auf 40 % der Feuerungswärmeleistung begrenzt. Ausgeschlossen von dieser Regelung ist beispielsweise Altöl [1].

Der Verein Deutscher Zementwerke e.V. [1] berichtet für das Jahr 2000 über die Mitverbrennung von 237.000 t Altreifen, 128.000 t Altöle sowie 250.000 t Siedlungs- und Gewerbeabfällen in Zementwerken. Der Einsatz von Abfällen bei der Zementherstellung wird durch das Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz [3] bzw. durch die Verordnung über Verbrennungsanlagen für Abfälle und ähnliche brennbare Stoffe (17. BImSchV) geregelt. Eine vergleichbare Regelung auf europäischer Ebene stellt die Richtlinie über die Verbrennung von Abfällen dar [3].

Ökologische und ökonomische Gründe sprechen für eine weitere Zunahme des Einsatzes von Sekundärbrennstoffen [2]. Der Einsatz von Sekundär-Material beschränkt sich nicht nur auf die Verwendung als Energieträger im Brennprozess bei der Klinkerherstellung, sondern schließt auch den Ersatz von anorganischen Rohstoffen bei der Zementherstellung ein (z.B. durch Hüttensande, Flugaschen). Die sekundären anorganischen Rohstoffe können das Verarbeitungsverhalten von zementhaltigen Produkten stark beeinflussen [4].

Die Anforderungen an das Produkt Zement verhindern bisher allerdings technisch einen unbegrenzten Einsatz von Abfällen. Der zunehmende Einsatz von Sekundärstoffen bei der Zementproduktion führt außerdem zu einem vermehrten Eintrag an Schwermetallen.

Die meist verbreiteten Schwermetalle, die im Zement vorkommen, sind:

- 1) Vanadium: Eintrag durch Kohle und Koks.
- 2) Zink: Aus Reifen und anderen Gummimaterialien sowie Brennofenfilterstäuben [5].
- 3) Blei: Als Spurenelement in den Rohstoffen [6].
- 4) Kupfer: Eintrag durch Siedlungs- und Gewerbeabfälle und Steinkohlenflugasche.

Neben den zuvor genannten Eintragsquellen von Schwermetallen über die Mitverbrennung von Sekundärbrennstoffen und Sekundärrohstoffen, ist die Verfestigung und Stabilisierung von schwermetallhaltigen Abfällen mit Zementstein (engl. Solidification/Stabilisation (S/S)) weit verbreitet [7].

Portlandzementstein ist ein ausgezeichnetes Material, um Schwermetalle kurz- bzw. mittelfristig zu binden.

In welchem Maße Spurenelemente aufgrund des Einsatzes von Abfällen und sekundären Brennstoffen in den Zement gelangen können, ist derzeit noch weitgehend unbekannt. Dabei stellt sich zwangsläufig die Frage nach der Umweltverträglichkeit dieser Baustoffe. Die Verwendung sekundärer Rohstoffe als Rohmehlersatz für die Zementherstellung und als Zuschlagsstoff bei der Herstellung von Beton verhält sich analog. Die bisherigen Diskussionen und wissenschaftlichen Untersuchungen bezogen sich größtenteils auf die Auswirkung des Abfalleinsatzes auf die Luftemission [1].

Einen wesentlichen Aspekt für die Bewertung der potenziellen Umweltgefährdungen stellt das Mobilisierungsverhalten der Spurenelemente aus Beton oder anderen Bauprodukten unter Umwelteinflüssen dar.

Bisherige Untersuchungen zur Mobilisierung von Spurenelementen weisen innerhalb kurz- und mittelfristiger Zeiträume auf eine sichere Fixierung der Schadstoffe hin.

Die Art der Fixierung (z.B. Einbau, Sorption) von Schwermetallen in Zementstein ist daher wichtig um die Langzeitfolgen eines erhöhten Eintrags und das Potential für Recycling dieser Materialien abzuschätzen. Speziell das Verhalten der Kontaminanden während der Verwitterung in der Zementsteinmatrix ist noch unbekannt.

Während die Strukturen und Verhaltensweisen der grundlegenden Stoffe (z.B. Klinkerphasen) und einiger Hydratationsprodukte (z.B. Aluminathydrate, Carbonate, Hydroxide) bekannt sind [8], sind die Strukturen und das Verwitterungsverhalten des mengenmäßig wichtigen Produkts, der Calciumsilikathydrat-Gele (C-S-H-Gele*) weitgehend unbekannt. Die Untersuchung der C-S-H-Gele gilt als schwierig, da diese Materialien röntgenographisch nahezu amorph sind [9].

Calciumsilikathydrate in Zementstein besitzen ein C/S^\dagger -Verhältnis von etwa 5/3. Dieses kann aber zwischen 3/5 -2 variieren [10]. Ihr Wassergehalt ist variabel.

Durch Verwitterung ändern Calciumsilikathydrate ihre strukturellen Eigenschaften. Calcium wird aus der Struktur gelöst; der C/S-Wert senkt sich unter 3/5 ab. Der strukturelle Einbau von Schwermetallen in Calciumsilikathydrate mit dieser

* Nomenklatur der Zementchemie: C=CaO; S=SiO₂; H=H₂O

† $C/S = \text{mol}(\text{CaO}/\text{SiO}_2)$

Zusammensetzung ist daher für die Langzeitimmobilisierung von Schwermetallen in Zementstein wichtig.

2 Zielsetzung

Ziel der Arbeit ist es, den maximalen strukturellen Einbau von Schwermetallen in synthetische (nanokristallin und kristalline Phasen, Begriffsdefinition: Kapitel 3.2.1.2) und C-S-H-Phasen im Zusammensetzungsbereich C/S kleiner 1, d.h. im Zusammensetzungsbereich von verwittertem Zementstein, zu ermitteln. Die nanokristallinen und kristallinen C-S-H-Phasen besitzen im Vergleich zu den C-S-H-Gelen in Zementstein eine höhere strukturelle Ordnung.

Bei den Untersuchungen soll im speziellen Fall der Einbau von Zink und Kupfer in das nanokristalline C-S-H(I) mit $C/S=2/3$ (0.66) und in sein kristallines hydrothermales Analogon Gyrolith ($\text{Ca}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, ebenfalls $C/S=2/3$) [11] untersucht werden. Dabei wird das niedrige C/S -Verhältnis als repräsentativ für durch Verwitterung in Zementstein gealtertes C-S-H-Gel angenommen. Zusätzlich fiel die Wahl auf Gyrolith aus drei Gründen:

- Gyrolith kann in hydratisierten Zementen vorkommen, speziell wenn diese höheren Temperaturen ausgesetzt wurden (z.B. Erdölbohrungen, Porenbeton, Zement-stabilisierter nuklearer Abfall [12][13].
- Studien an bei Standardbedingungen gebildeten Calciumsilikathydraten sind schwierig, da diese Substanzen schlecht kristallin sind [9]. Jedoch existieren kristalline Phasen (z.B. Gyrolith) mit gleichem C/S -Verhältnis. Diese Strukturen sind besser bekannt und können als Modellsubstanzen dienen.
- Das Schwermetallsorptionspotential von Gyrolith ist unbekannt.

Aufgrund der Einschränkungen konventioneller Röntgenbeugungsmethoden (XRD) bei der Untersuchung der synthetisierten Phasen, wurden zusätzliche Techniken wie sXRD (synchrotronbasierte XRD), DTA-TG (Differenzthermoanalyse-Thermogravimetrie), XPS, (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) und ESEM (Environmental SEM) angewandt. Somit wird ein direkter Vergleich zwischen der kristallinen Phase und ihrem nanokristallinen Analogon ermöglicht. Um die Strukturen besser zu verstehen, und um die strukturellen Effekte durch den Einbau von Schwermetallen nachweisen zu können, wurden zudem Dehydratationsversuche an den primär synthetisierten Phasen durchgeführt.

3 Zementmineralogie

3.1 Zement und Zementstein

3.1.1 Portlandzement

Die wichtigste Normalzementart in Deutschland ist der sogenannte Portlandzement (CEM I)* mit einem Anteil von ca. 62% am gesamten Inlandsversand im Jahr 2000 [14].

Die wichtigsten Oxide des Rohstoffgemisches sind Calciumoxid (CaO), Siliciumdioxid (SiO₂), Aluminiumoxid (Al₂O₃, Korund, ugs. auch Tonerde) und Eisenoxid (Fe₂O₃). Zu den Nebenbestandteilen zählen Magnesiumoxid (MgO), die Alkalien (K₂O, Na₂O) sowie Schwefelverbindungen (Sulfate, Sulfide). Der geochemische Hintergrund der Rohstoffe bedingt die Verteilung anderer Spurenelemente.

Für die Beschreibung chemischer Vorgänge in der Zementchemie wird eine eigene Nomenklatur verwendet:

C= CaO, A=Al₂O₃, S=SiO₂, F=Fe₂O₃, \bar{C} = CO₂, \bar{S} = SO₃, H=H₂O.

Portlandzement (CEM I) besteht zu mehr als 90Gew.-% aus gemahlenem Zementklinker und einem Sulfatträger, meist Gips (CaSO₄·2H₂O). Zementklinker besteht aus verschiedenen Klinkerphasen.

Bei der Hydratation von PZ spielen neben (Gips ($\bar{C}\bar{S}H_2$)) vier Klinkerphasen (Produktion: 28,3 Mio. t im Jahr 2000) die wichtigste Rolle [15]. Dabei handelt es sich um C₃S (Alit, Anteil 50-70% des Klinkers), β-C₂S (Belit, Anteil 15-30% des Klinkers), C₃A (Tricalciumaluminat, Anteil 5-10% des Klinkers) und C₄AF (Brownmillerit, Anteil 5-15% des Klinkers) [16].

Von C₃S (Ca₃SiO₅) existieren 7 polymorphe Modifikationen in Abhängigkeit von ihrem durch die Temperatur bestimmten Stabilitätsbereich [16]. Die wichtigste polymorphe Modifikation von C₃S ist monoklin. C₃S ist in der Natur als Hartrurit bekannt. Eine weitere Phase ist Belit (C₂S bzw. Ca₂SiO₄, natürlich als Larnit). Von C₂S existieren 5 polymorphe Modifikationen. Als Aluminatphase spielt hauptsächlich Tricalciumaluminat (Ca₃Al₂O₆ bzw. C₃A) eine wichtige Rolle. C₃A besitzt polymorphe Modifikationen (kubisch und orthorhombisch mit Alkalien (Na))[16]. Die Ferratphase (Ca₄Al₂Fe₂O₁₀, C₄AF) ist verwandt mit dem aus der Natur bekannten Brownmillerit.

* CEM I (Europäischer Normalzement) oder brit.-engl. OPC = Ordinary Portland Cement

3.1.2 Zementstein

Beim Mischen von Portlandzement mit Wasser wird die Struktur der eingesetzten Mineralphasen zerstört. Bei der Hydratation wachsen schlecht kristalline, wasserhaltige Minerale (Hydratphasen). Diese sind maßgeblich für die Festigkeit des entstandenen Zementsteins verantwortlich und binden zudem die in Beton oder Mörtel enthaltenen Zuschläge (z.B. Kies, nach DIN 4226) oder Zusätze (z.B. Stahlfasern, nach DIN 1045). Andere Normalzementarten verhalten sich im weitesten Sinne analog.

Die eine Gruppe der Klinkerphasen, die Calciumsilikate (C_3S und C_2S), reagieren unter Wasseraufnahme zu Calciumsilikathydrat-Gel (C-S-H-Gel) und Calciumhydroxid (CH, Portlandit). C_3S und C_2S kann bei der Lagerung durch atmosphärisches Wasser und Kohlendioxid schnell altern, d.h. an den Oberflächen bilden sich amorphe Calcium-Silikat-Hydrate und $CaCO_3$ [17].

Die andere Gruppe der Klinkerphasen, die Aluminate (C_3A und C_4AF), reagieren im Unterschied zu den Calciumsilikaten neben Wasser auch mit dem jeweils vorhandenen Sulfatträger (z.B. Gips). C_3A und C_4AF sind maßgeblich für das Erstarrungsverhalten von PZ zu hydratisiertem Zement (auch: Zementstein) zuständig und beeinflussen somit direkt die Verarbeitbarkeit von Beton.

Bei Anwesenheit einer Calciumsulfatphase entstehen bei der Hydratation entweder AFt (Aluminatferrattrisulfathydrat) oder AFm (Aluminiumferratmonosulfathydrat). Die bekannteste AFt-Phase ist Ettringit.

Nach Abschluss der Hydratation von PZ besteht der Zementstein im Idealfall aus den Hydratphasen CH, C-S-H, AFt und AFm. Dieser Prozess ist selbst nach Jahren nicht vollständig abgeschlossen. Die Koexistenz von Hydratphasen und Klinkerphasen in Zementstein entspricht der Regel.

Neben ihrer Bedeutung für die Festigkeit tragen Calciumsilikathydrate gemeinsam mit anderen mengenmäßig weniger wichtigen Hydraten zum hohen pH-Wert um ca. 12,5 im Porenwasser des Betons bei und verhindern beispielsweise in Stahlbeton eine Korrosion des Stahls.

3.1.3 Zementsteinverwitterung

Das C-S-H-Gel ist ein strukturell sehr ungeordnetes und inhomogenes Material mit variablem Calcium-, Silicium-, Wassergehalt und beeinflusst die Endfestigkeit des Zementsteins.

Mit fortschreitender Lebensdauer des Zementsteins bildet sich an der Grenzfläche des Materials, d.h. im Kontakt mit der Atmosphäre, Kohlensäure. Die Bedingung hierfür ist die Reaktion von Wasser mit dem säurebildenden CO_2 aus der Luft. Die Porenwässer werden zunehmend neutralisiert und greifen die C-S-H-Gele an. Während der Absenkung des pH-Wertes wird Calcium selektiv aus C-S-H-Gelen herausgelöst, d.h. das C/S-Verhältnis im C-S-H-Gel nimmt mit dem Alter des Zementsteins ab. Das gelöste Calcium bildet mit dem Carbonat aus der Kohlensäure Calcit oder andere Calciumcarbonate. Diese Reaktion wird als Carbonatisierung bzw. Alterung bezeichnet [18]. Die Carbonatisierung der C-S-H-Gele läuft generell parallel zur Carbonatisierung von $Ca(OH)_2$.

Allerdings lösen sich C-S-H-Gele inkongruent, Calcium wird selektiv herausgelöst (Decalcifizierung). Das sinkende C/S-Verhältnis im C-S-H-Gel führt zu einer steigenden Polymerisation der Silikattetraederbaueinheiten. Es bilden sich calciumarme hochpolymerisierte Reaktionsprodukte mit niedrigem C/S-Verhältnis [19][20].

Diese Reaktion ist für die Festigkeitsentwicklung entscheidend. Typische Portlandzementoberflächen werden unter Säureeinfluss sehr rau. Der Mechanismus der Auflösung von Calciumhydroxid und der Dekalzifizierung der C-S-H-Gele war in den vergangenen Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen [21][22][23][24]. Der eindeutige Nachweis der calciumarmen Zwischenprodukte im Zementstein steht bislang noch aus.

3.1.4 Schwermetalle in Zementsystemen

3.1.4.1 Zink

Zink ist eines der häufigsten Schwermetalle in Zementstein. Der mittlere Zinkgehalt in PZ in Deutschland beträgt ca. 150-160ppm [25]. Zink zeigt in wässrigen Systemen amphoterer Verhalten. Im pH-Bereich 8-12 ist ZnO bzw. Zn(OH)₂ stabil. ZnCO₃ tritt nur im neutralen Bereich bei pH 7-8 auf, und im hoch alkalischen liegt Zink als ZnO₂²⁻ in gelöster Form vor [46][25]. Bei pH-Werten unter 7 existiert Zink als Zn²⁺ [46][25]. Odler & Schmidt [26] berichten über den Einbau von Zink in C₃S und in MgO [6] oder auch in Ca₆Al₄Zn₃O₁₅ [5].

Über einen Einbau von Zink von bis zu 4Gew.-% in die Kristallstruktur von synthetischem C₃S berichten Murat & Sorrentino [27]. In AFt kann Zn²⁺ für Calcium eingebaut werden. Einen kristallchemischen Einbau schließen Gougar et al. [28] aus und schlagen eine Sorption von Zink an C-S-H als Hydroxid oder Carbonat vor.

Zink kann auch durch Oxidation von galvanisierten Zinkcoatings von Amierungsstahl in den Zement gelangen. Eine weitere Möglichkeit ist die Zugabe von löslichen Zn-Salzen zu Zement [29]. Dies kann zu einer Verzögerung der Hydratation führen [30].

Es besteht allgemein die Überzeugung, dass Zink eine Verzögerung der Zementhydratation durch die Bildung von amorphen Zn(OH)₂ oder kristallinen Ca[Zn(OH)₃.H₂O]₂-Überzügen um die noch unhydratisierten Zementkörner verursacht. Dies verhindert dann sogenannten Hydratations-Onset [31][32].

Da aber Calciumzinkat während der Zementhydratation verschwindet, glauben einige Autoren an eine Fixierung von Zink in Portlandit während des weiteren Reaktionsverlaufes [33]. Jedoch gehen derzeitige Studien davon aus, dass das wahrscheinlichste Medium zur Fixierung von Zink die C-S-H-Gele im Zementstein sind [30][34][35][36].

Moulin et al. [30] untersuchten beispielsweise den Einbau von Zn in C-S-H bei der Hydratation von Tri-Calcium-Silikat. Bei Sorptionsuntersuchungen und ²⁹Si-NMR Messungen berichten Moulin et al. über den strukturellen Einbau von Zn in C-S-H über Si-O-Zn-Bindungen.

Ziegler et al. [35] berichten über den Einbau von Zn²⁺ in die Zwischenschicht von C-S-H(I) bzw. über Sorption an internen Kristallitoberflächen, als wahrscheinlichsten Fixierungsmechanismus. Ziegler et al. [34] vermuten die Bildung von Hemimorphit Zn₄Si₂O₇(OH)₂.H₂O bei erhöhten Zink-Konzentrationen. Johnson & Kersten [37] befassen sich bei ihren Untersuchungen mit der Substitution von Ca²⁺ durch Zn²⁺.

Zwei Untersuchungen, die speziell für diese Arbeit relevant erscheinen, sind die Studien von Mollah et al. [32] und Cocke et al. [36], die eine Reduzierung der Silikatpolymerisation in stark zinkhaltigem Zement im Vergleich zu zinkarmem Zement nachgewiesen haben.

Tommaseo & Kersten [38] hydratisierten C_3S mit ZnO . In ihren Proben fanden sie tetraedrisch mit Sauerstoff koordiniertes Zink mittels XAS (Röntgenabsorptionsspektroskopie). Der Einbau von Zink in C-S-H-Phasen durch die Substitution der Silikateinheiten durch $Zn(O,OH)$ -Tetraeder wurde vorgeschlagen. XPS als weitere spektroskopische Methode nutzten viele Gruppen für die Studien an C-S-H- und Zementsystemen [39][40][41][42][43][44][45]. Strukturelle Studien mit XPS sind in diesem Themenbereich kaum bekannt.

Löslichkeitsversuche an C-S-H(I) von Johnson & Kersten [37] geben Hinweise auf Mischkristallbildung von Zn und C-S-H. Als direkte Fällung wurde $CaZn_2(OH)_6 \cdot 2H_2O$ beobachtet. Der Einbau von Zink in die Käfige von Faujasit (Zeolit-Y) und Chabazit (Zeolit-P) ist bekannt [25].

Die Aussagen über Bindungszustände von Zn in C-S-H-Phasen reichen somit von Adsorption über physikalischen Einschluss bis hin zum kristallchemischen Einbau. Zink ist ein häufig untersuchtes Schwermetall in der Zementchemie, allerdings sind strukturelle Aussagen über die Fixierung in C-S-H-Phasen selten und widersprüchlich.

3.1.4.2 Kupfer

Kupfer in Zementstein ist ein häufig vorkommendes Schwermetall. In carbonathaltigen wässrigen Lösungen wird Kupfer bei Werten >7 als Malachit $Cu_2CO_3(OH)_2$ gefällt [25]. Kupfer ist in Abwesenheit von Carbonat bei pH Werten über etwa 13 als CuO_2^{2-} mobil [46]. Die Lösung im Säuren zu Cu^{2+} beginnt bei pH 7. Zwischen diesen beiden pH-Werten liegt CuO (Tenorit) bzw. $Cu(OH)_2$ vor [46][25]. Kupfer wird nach der primären Hydratation vorwiegend in Aft und Afm und C-S-H angereichert [47]. Polletini et al. [47] vermuten einen kristallchemischen Einbau von Kupfer in C-S-H, ohne dies näher zu belegen. In Tobermorit wurde ein Austausch von Ca^{2+} gegen Cu^{2+} nachgewiesen [25]. Die Einlagerung von Cu^{2+} in die Kanäle von Faujasit ist bekannt [25].

Über Reaktionen von Afm und Aft mit Kupfer liegen keine Untersuchungen vor. Bei pH-Werten unter 7 ist mit einer Kupferfreisetzung zu rechnen [25].

Im Zementsystem verzögert die Zugabe von $Cu(OH)_2$ durch „Coating“ von Zementkörnern die Hydratation bzw. hemmt die Reaktion von C_3A mit Wasser und die Kristallisation von Portlandit [25]. Garavaglia & Caramuscio [48] untersuchten das Auslageverhalten von Steinkohlenflugasche. Kupfer lag dabei als Tenorit vor. Der mittlere Kupfergehalt in PZ in Deutschland erreicht bis zu 300ppm [49]. Untersuchungen zum Verhalten von Kupfer in Zementsystemen, im speziellen in C-S-H-Phasen, sind weniger verbreitet als Untersuchungen zum Verhalten von Zink.

3.2 Technisch wichtige C-S-H-Phasen

Das System $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ mit mehr als 30 stabilen C-S-H-Phasen ist sehr komplex. Einige ausgewählte Phasen sind in (Abbildung 3.1) dargestellt.

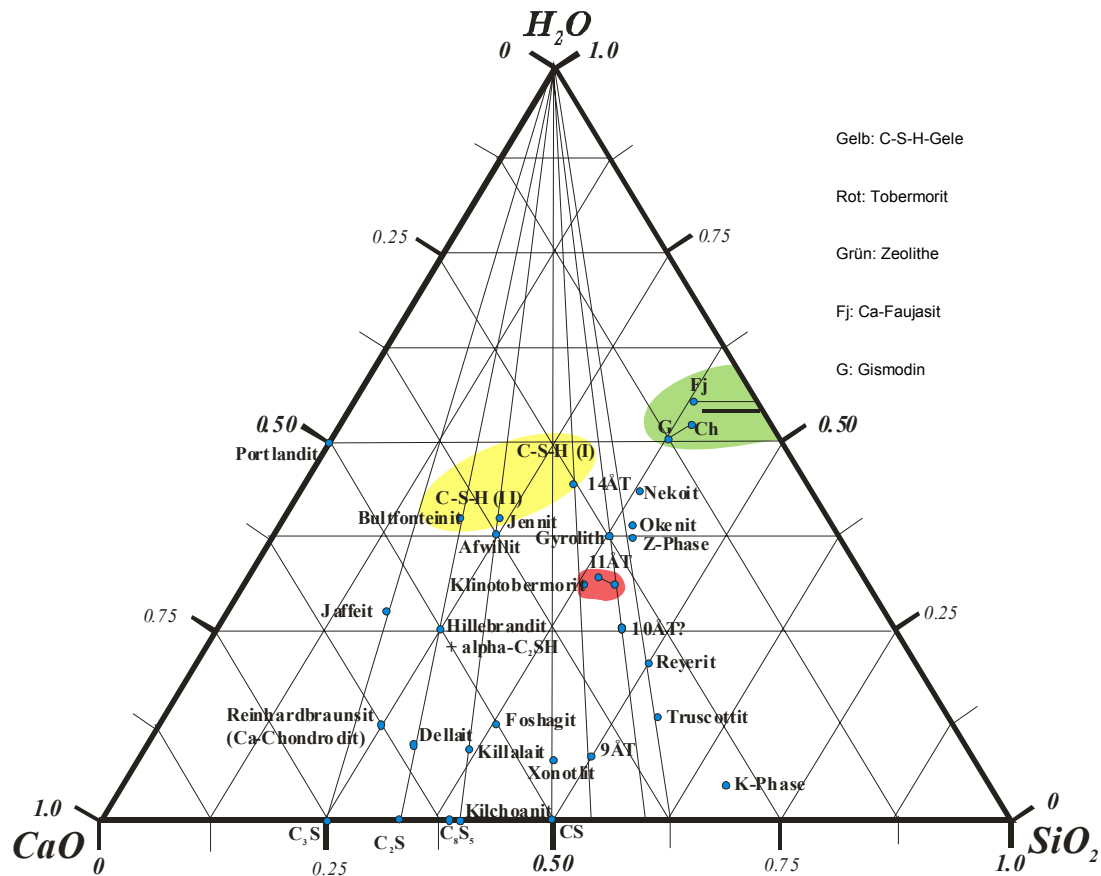


Abbildung 3.1: Chemographisches Dreieck des Systems $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (nach Taylor [9] & Garbev [50]).

Die Komplexität wird durch die Tatsache erhöht, dass neben kristallinen Phasen im System, gering geordnete Phasen (z.B. C-S-H-Gele) und metastabile Phasen auftreten. Diese Komponenten erschweren experimentelle Arbeiten, in denen reine und kristalline Einzelphasen synthetisiert werden sollen. Im allgemeinen ergeben Synthesen unter 100°C schwach kristalline C-S-H-Phasen. Die meisten Produkte der Portlandzementhydratation bei Raumtemperatur sind von diesem Typ. Um eine höhere Kristallinität zu erreichen, müssen hydrothermale Bedingungen vorliegen. Natürliche C-S-H-Phasen treten oft in Form großer Kristalle auf. Sie sind meist Alterationsprodukte von Carbonatxenolithen in Basalt und kommen in Zwickelfüllungen vor [51]. Bis heute gibt es keine einheitliche systematische Nomenklatur der C-S-H-Phasen. Deshalb werden in der Literatur durch verschiedene Autoren unterschiedliche Namen verwendet.

Die Phasen werden allgemein als hydratisiert oder als Hydrate bezeichnet. Die Bezeichnung ist unabhängig davon, in welcher Art das Wasser in der Struktur gebunden ist. Wasser kann teilweise oder vollständig als Hydroxylgruppe an die Struktur gebunden sein, d.h. der eigentliche Hydratcharakter mit molekularem Wasser muss nicht erfüllt sein [9]. Als C-S-H-Phasen bezeichnet man die Hydratationsprodukte von Calciumsilikaten unabhängig von ihrer Kristallinität. Der Begriff beinhaltet keine Information über die genaue chemische Zusammensetzung, da der Wassergehalt sehr stark von den Trocknungsbedingungen abhängig ist. Für die amorphen Produkte sind alle Übergänge bis zu kolloidalen Lösungen möglich. Hydrothermale Vertreter treten meist gut kristallin auf.

3.2.1 C-S-H-Gele und nanokristalline C-S-H-Phasen

Für die chemische und strukturelle Einteilung nicht-kristalliner C-S-H-Phasen gibt es derzeit keine international gültige bzw. einheitliche Nomenklatur. Im folgenden soll prinzipiell in die beiden Strukturhauptkategorien a) zwei- und b) dreidimensionale Ordnung unterteilt werden.

3.2.1.1 C-S-H-Gele mit zweidimensionaler struktureller Ordnung

C-S-H-Gele sind primäre Hydratationsprodukte von Portlandzement und machen bis zu 70Gew.-% von gehärtetem Zementstein aus. C-S-H-Gele sind deshalb von technischem Interesse. Die Eigenschaften dieser Gele sind großteils für die mechanischen und chemischen Eigenschaften von zementbasierten Baustoffen verantwortlich. Die Strukturen sind trotz zahlreicher Untersuchungen weitgehend unbekannt [152][153].

C-S-H-Gel i.e.S. besitzt zweidimensionale strukturelle Ordnung. C-S-H-Gele können durch Hydratation von C_3S [39][40][41] bzw. $\beta-C_2S$ [1][42] und durch sog. pozzulanische Reaktion von CaO mit aktivierten Silikaten entstehen. Die Hydratation von $\beta-C_2S$ verläuft im Gegensatz zu C_3S langsamer [1][50]. Die Einteilung der C-S-H-Gele erfolgt hauptsächlich über deren chemische Zusammensetzung [50]. Die C-S-H-Gele werden oft über das C/S-Verhältnis definiert. Der H_2O -Gehalt variiert stark [50]. C-S-H-Gele in gehärtetem Zementstein sind nanoheterogen mit variabler Zusammensetzung [52][53].

Das C/S-Verhältnis kann über einen Bereich von 1,2–2,3 im frischen und 0,8–1,2 im reifen Zementstein variieren [54]. Durch Alterationsprozesse, Carbonatisierung, Auslaugung [20], Alkali-Silica-Reaktion (ASR) usw. kann das C/S-Verhältnis bis unter $C/S=0,4-0,5$ fallen. Für C/S-Verhältnisse größer 1,5 wird von manchen Autoren ein Portlanditanteil (CH) angenommen [55]. Xu und Viehland [56] und Viehland et al. [57] berichten über sog. Mesostrukturen in einigen weißen Portlandzementen, die nanokristalline Bereiche (<5nm) mit homogener Zusammensetzung in einer heterogenen Matrix aufzeigen. Dies wurde durch Zhang et al. [58] mittels hochauflösender Transmissionselektronen-Mikroskopie (TEM) bestätigt.

Aufgrund ihrer sehr großen technischen Bedeutung wurden große Anstrengungen mittels XRD durchgeführt, um die Strukturen der C-S-H-Phasen zu lösen. Die meisten „Struktur“-Modellbeschreibungen sind leider nicht kompatibel. Definitionen über die Eigenschaften von C-S-H-Gelelen sind oft widersprüchlich. Trotz ihrer schlechten Kristallinität zeigen die meisten C-S-H-Gele Reflexionen in

Röntgenbeugungsdiagramm, allerdings handelt es sich hierbei um wenige breite Reflexe bei 3,04Å, 2,79Å, 1,82Å (ICDD* 33-0306) sowie Kleinwinkelstreuung. Der Terminus nach ICDD 33-0306 lautet für solche Produkte Zementgel (C-S-H-Gel_{zem}). Die Reflexe können mit den Ca-Ca Abständen in den Ca-O Schichten vom Portlandit-Typ in Verbindung gebracht werden. Die relativ gut geordneten Schichten enthalten die kristallographische ab-Ebene. Die Stapelung der Schichten in c-Richtung ist oftmals ungeordnet. Popova et al. [59] untersuchten C-S-H-Phasen mittels Kleinwinkelneutronenstreuung (SANS) und berichteten über tellerstapelförmige Morphologien mit Einzelpartikelgrößen von ca. 20nm Durchmesser in der xy Ebene. Viele Studien verwenden Methoden, die nicht von Fernordnungen in der Struktur abhängig sind. So kamen z.B. Trimethylsilylation (TMS) [60], ²⁹Si-MAS-NMR [61][62][63][64][65] und Vibrationsspektroskopie [66][67] zum Einsatz. Auf der Grundlage dieser Untersuchungsmethoden wurden einige Strukturmodelle für C-S-H-Gele entwickelt. Fujii und Kondo [68] bzw. Cong und Kirkpatrick [64] schlagen einen binären Mischkristallmechanismus zwischen Tobermorit und Ca(OH)₂ vor und nennen es das sog. „Defekt-Tobermorit-Modell“. Taylor [69][70] nimmt an, dass C-S-H-Gel aus einer Mischung von 14Å Tobermorit- und Jennit-Domänen im Nanometermaßstab besteht. Die Struktur von Jennit wurde vor kurzem durch Bonaccorsi und Merlino [71] gelöst. ²⁹Si-NMR-Untersuchungen an reinen C-S-H-Gelen zeigen eine Abnahme im Q¹/Q^{2†}-Verhältnis und das Erscheinen von Q³-Signalen mit abnehmendem C/S-Verhältnis (steigender Polymerisationsgrad). Vibrationsspektroskopische Studien von Kirkpatrick et al. [66] und Yu et al. [67] bestätigen diese Aussagen. Richardson und Groves [73] entwickelten hingegen ein Modell, das auf isolierten Silikatketten unterschiedlicher Länge und OH-Gehalt basiert. Diese Silikatketten sind mit Ca(OH)₂ verwachsen. Okada et al. [74] untersuchte mittels TMS und ²⁹Si-NMR-Spektroskopie die Silikatanionenstruktur von C-S-H-Phasen, die während der Hydratation von β-C₂S entstehen. Sie berichten über eine zunehmende Polymerisation von Monomeren über Dimere zum Kettenpolymer mit zunehmender Rührzeit. Ähnliche Beobachtungen machten Rodger et al. [75] bei der Hydratation von C₃S. Grutzeck et al. [76][77] und Rodger et al. [75] zeigten bei Untersuchungen zum Alterationsverhalten von Zementstein, dass dieser zu Beginn aus Q¹ besteht, der sich bei der Alterung in Q² umwandelt. Thomas et al. [78] berichten über eine Umwandlung bis zu Q³ und Q⁴ in C-S-H-Gelen in reifem und teilweise carbonatisiertem Zementstein. Eine zunehmende Polymerisation wurde ebenfalls beim Erhitzen von reinen C-S-H-Gelen [79] bzw. bei Leachingversuchen an gehärtetem Zementstein beobachtet [80].

In der Literatur wird der Begriff C-S-H-Gel oftmals in Gyrolith-Gel (auch: C-S-H(G), C-S-H-Gel i.e.S. (C/S=1/2-2/3)) und Tobermorit-Gel (C-S-H-Gel i.e.S. mit C/S von < 1 und > 2/3) unterteilt. Nach Jauberthie et al. [81] bestehen Gyrolith- und Tobermorit-Gel aus Silikattetraederketten, die turbostratisch entlang der c-Achse gestapelt sind. Andere Autoren schlagen in der ab-Ebene eine relativ gute strukturelle Ordnung vor, die eine hexagonale bzw. rhomboedrische Symmetrie im Gyrolith- bzw. Tobermorit-Gel zeigen [82].

* ICDD= International Centre for Diffraction Data

† Nomenklatur der Spektroskopie, Qⁿ = über n Ecken (n=0,1,2,3,4) verknüpfte Silikattetraeder [72].

Faujasitgel ((C-S-H(F)) beschreibt siliciumreiche Gele mit einem ausgeprägten Reflex bei 14Å im Röntgendiffraktogramm. Dieser Reflex ist für Zeolithe der Faujasitgruppe charakteristisch. Der Begriff Faujasitgel wurde erstmals durch Garbev [50] eingeführt.

3.2.1.2 Nanokristalline C-S-H-Phasen mit dreidimensionaler struktureller Ordnung

Manche schlecht geordneten Calciumsilikathydrate zeigen im Unterschied zu den C-S-H-Gelen eine dreidimensionale strukturelle Ordnung. Diese ist durch das Auftreten eines basalen Reflexes (00l) gekennzeichnet. Aufgrund der 3-dim. Ordnung wird oft von nanokristallinen Phasen gesprochen, ein Begriff, der in der folgenden Arbeit weiter benutzt wird. Ein spezieller Fall, C-S-H(I) (ICDD 34-0002=Calciumsilikathydrat), zeigt im Diffraktogramm einen basalen Reflex im Bereich von 12-14Å. Dies entspricht größtenteils dem XRD-Muster von Tobermorit (ICDD 83-1520), einer kristallinen C-S-H-Phase mit idealem C/S von 0,75 (siehe Kapitel 3.2.2.1). Die genaue Lage des Basalreflexes scheint von dem C/S-Verhältnis und dem W/Z-Wert* abhängig zu sein [9].

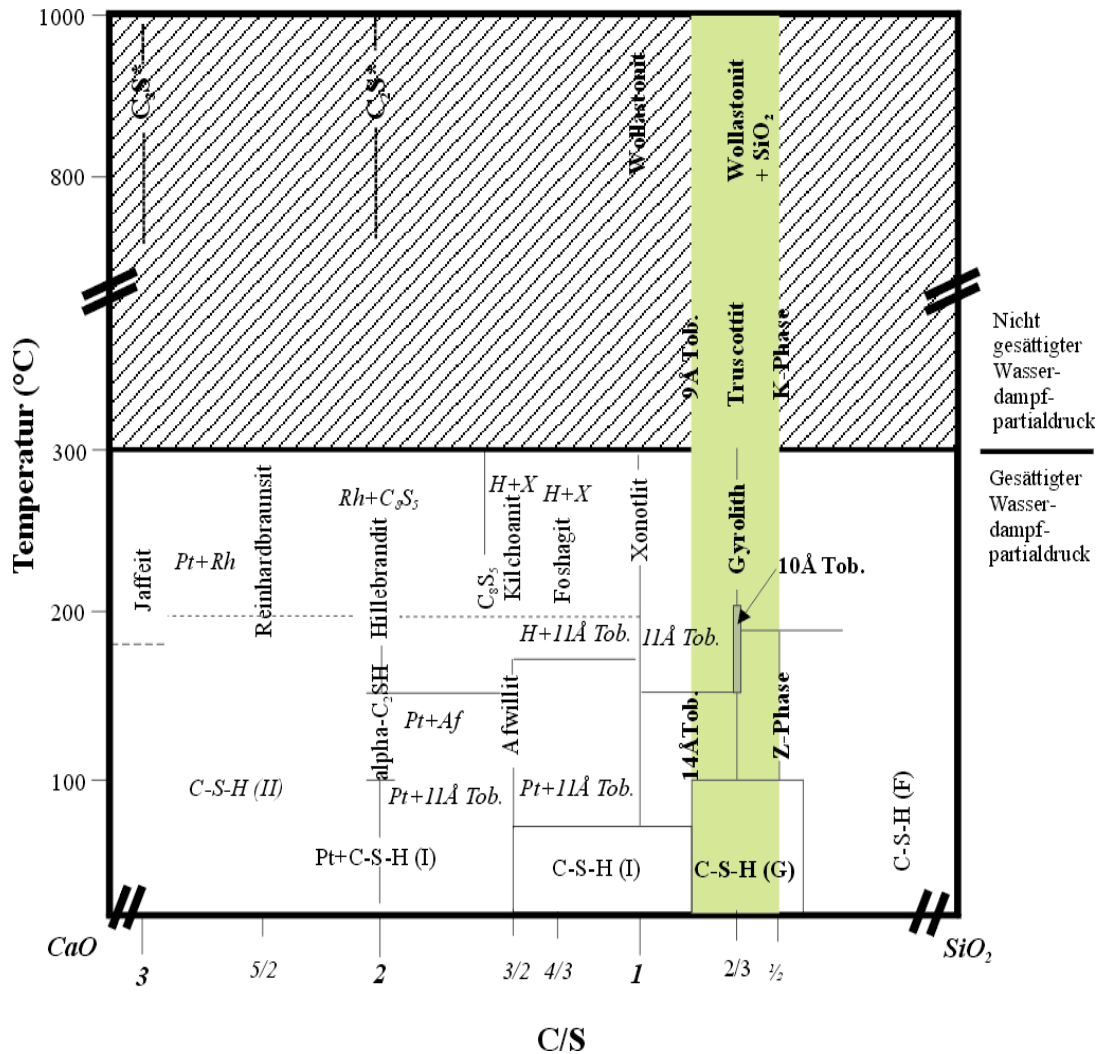
Neben C-S-H(I) ($0.75 < C/S < 1.5$) definiert Taylor [9] zusätzlich eine Phase C-S-H(II) ($C/S > 1.5$).

C-S-H(II) (ICDD 29-0374) unterscheidet sich deutlich im basalen Abstand von C-S-H(I) (9,6Å anstatt 12-14Å).

C-S-H(I) kann aus SiO₂-Gel, CaO und H₂O bei Raumtemperatur oder hydrothermal hergestellt werden [9]. C-S-H(II) kann bei der Hydratation von C₃S und β-C₂S bei RT entstehen [83].

Eine einheitliche Nomenklatur für nanokristalline C-S-H-Phasen mit C/S kleiner 3/4 (0,75) und dreidimensionaler Ordnung gibt es derzeit nicht. Abbildung 3.2 zeigt die chemischen und thermischen Stabilitätsfelder von C-S-H(I), (II) und anderen C-S-H-Phasen.

* Wasser/Zement - Gewichtsverhältnis (oder auch W/F = Wasser/Feststoff)



Grüner Bereich: wichtige Phasen dieser Arbeit; Pt=Portlandit; Rh=Reinhardbraunsit; H=H₂O; X=Xonotit
 * bei C₂S und C₃S liegen verschiedene Modifikationen über einen weiten Temperaturbereich vor [16]

Abbildung 3.2: Stabilitätsfelder verschiedener C-S-H-Phasen (modifiziert nach Garbev [50]).

3.2.2 Kristalline C-S-H-Phasen

Da in dieser Arbeit ausschließlich auf C-S-H-Phasen mit einem $C/S < 1$ eingegangen wird, werden im folgenden nur kristalline Phasen vorgestellt, die in diesem Bereich von Bedeutung sind.

3.2.2.1 Tobermorit

Das spezielle Interesse an der Struktur und der Kristallchemie von Mineralen der Tobermorit-Gruppe kommt von ihrer engen Beziehung zu den C-S-H-Phasen, welche sich während des Hydratationsprozesses von Portlandzementstein bilden [9] (Kapitel 3.2.1). Natürlicher Tobermorit kommt als hydrothermales Alterationsprodukt kontaktmetamorpher Calciumcarbonatgesteine und in Vesikel-Füllungen in Basalten vor [51].

Fünf Mitglieder der Tobermoritgruppe wurden bisher auf ihre chemische Zusammensetzung und kristallographischen Eigenschaften untersucht und charakterisiert. Clinotobermorit, 9Å Tobermorit, 10Å Tobermorit, 11Å Tobermorit und 14Å Tobermorit. Die Bezeichnung 9Å, 10Å, 11Å and 14Å bezieht sich auf die basalen Abstände von 9,3Å, 10,0Å, 11,3Å bzw. 14,0Å (00l-Reflexe im Röntgenbeugungsdiagramm). Die Tobermorit-Mineralen gehören zur Klasse der Inosilikate, ihre Hauptstruktureinheit besteht aus den sog. Dreierketten vom Wollastonittyp [84].

11Å Tobermorit zeigt von allen Polytypen der Tobermoritgruppe die größte strukturelle Ähnlichkeit mit C-S-H(I). Das Hauptinteresse konzentriert sich in dieser Arbeit daher auf die Struktur von 11Å Tobermorit, welche aus Calcium-, Silikat-Schichten und den sog. Zwischenschichten besteht [85]. Die Calciumschicht ist aus eckenverknüpften 7-fach koordinierten Calcium-Polyedern (Abbildung 3.3)* aufgebaut, die parallel zu (001) verlaufen [9]. Die Silikatschichten werden währenddessen aus Dreierdoppelketten gebildet, die aus der Kondensation von Dreiereinfachketten des Wollastonittyps zu Dreierdoppelketten gebildet worden sind. Die Ketten verlaufen kristallographisch entlang b. Calcium-Polyeder und Silikatschichten alternieren entlang der c-Achse und sind über gemeinsame Sauerstoffe verbunden.

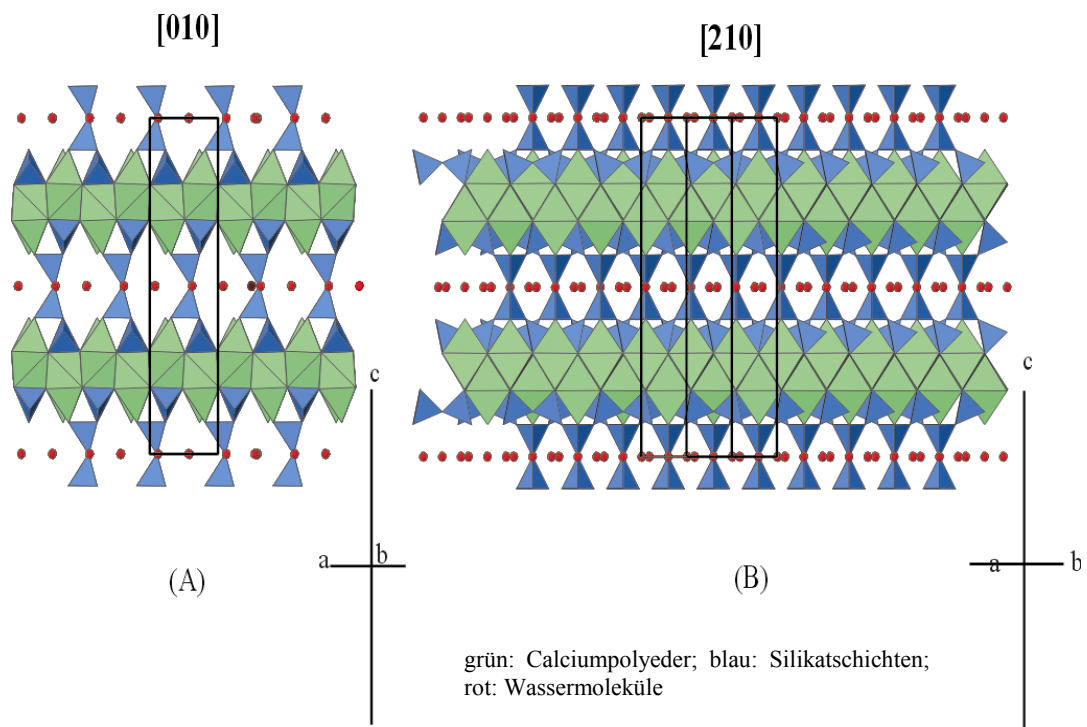


Abbildung 3.3: Schematische Zeichnung von 11Å Tobermorit (A) entlang [010] und (B) entlang [210] (nach Merlino et al. [51]).

* Die in der Arbeit dargestellten Strukturen wurden mit [86] erstellt.

In 11Å Tobermorit alternieren die Doppelketten in Richtung [210] durch eine Translation um $\frac{1}{2} b$ und bilden Kanäle, die entlang [100] laufen. In den Kanälen befindet sich zusätzliches hochkoordiniertes Calcium und dazugehöriges Wasser. Diese Eigenschaft führt zu einem sehr variablen Calciumgehalt. Die chemische Zusammensetzung der Endglieder beträgt:

$(\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{17} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Der Ladungsausgleich erfolgt über die gekoppelte Substitution: $2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{O}^{2-}$.

Hamid [87] verfeinerte im Gegensatz zu Merlino et al. [51] Tobermorit generell auf der Basis von Dreier-Einfachketten. Allerdings ist bei der komplexen Struktur des Tobermorits auch eine Mischung aus Einfach- und Doppelketten möglich.

Zadov et al. [88] zeigten, dass natürliche 11Å-Tobermorite ein C/S-Verhältnis zwischen 5/6 und 4/6 aufweisen.

Eine andere Eigenschaft von Tobermorit 11Å ist die Möglichkeit des Einbaus von Fremdionen in seine Struktur. Der Aluminiumeinbau in tetraedrische Position ist am Besten untersucht. Untersuchungen von Fremdionen auf oktaedrischer Position sind weitgehend unbekannt. Aluminiumangereicherte Tobermorite treten in hydrothermalen und gerührten Zementen und in Porenbeton auf. Silicium wird durch Aluminium im Brückentetraeder substituiert, welcher die Einfachketten zu Doppelketten verbindet (Q3) [89], andere Autoren berichten von der zusätzlichen Substitution in nichtbrückenbildenden Tetraedern [90].

Im Hinblick auf die Zusammensetzung von natürlichen Tobermoriten, und mit Rücksicht auf die Löwensteinregel, ist eine Substitution von Si durch Al bis zu einem $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si}) = 1/6$ möglich [51].

Ältere Arbeiten berichten über den unvollständigen Einbau von Aluminium in Tobermorit durch einfache hydrothermale Synthesemethoden [19][91][92].

Aktuelle Arbeiten [93][94][95] berichten über den Einbau von Al in Tobermorit (0.83) bei mechanochemischer Synthese bis zum theoretischen Wert $\text{Al}/(\text{Al}+\text{Si}) = 1/6$. Der Ladungsausgleich wird durch die Kompensation OH^- für O^{2-} durchgeführt [51]. Die chemische Zusammensetzung variiert bezogen auf eine typische Tobermoritzusammensetzung von $\text{Ca}_{4.5}\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ bis zu $\text{Ca}_{4.5}\text{AlSi}_5\text{O}_{15}(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in voll Al-substituiertem Tobermorit. Zusätzlich erfolgt ein Ladungsausgleich durch variable Calciumgehalte: $\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{Ca}_5\text{AlSi}_5\text{O}_{16}(\text{OH}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Plombierit ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ist die natürliche Variante des synthetischen 14Å Tobermorits [96]. Plombierit tritt in der Natur nur als Crestmoreit-Verwachsung [9] und in Verwachsungen mit 11Å Tobermorit auf [96]. Die Struktur ähnelt sehr der von 11Å Tobermorit, allerdings sind zusätzliche Lagen von Wassermolekülen zwischen den benachbarten Calciumschichten vorhanden [9]. Daraus ergibt sich die größere c-Gitterkonstante. Nach Taylor [9] weisen reine Minerale von Crestmore ein $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ -Verhältnis von 3/2 auf. Dehydratation zu 11Å Tobermorit erfolgt bei 60°C [9]. McConnell [96] fand an Material aus Nordirland heraus, dass dieser Prozess reversibel ist. 9Å Tobermorit ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2$) tritt als natürliches Mineral Riversideit auf [96].

Zusätzlich werden Tobermorite nach ihrem Entwässerungsverhalten charakterisiert. Werden „normale“ Formen von 11Å Tobermorit bis etwa 300°C erhitzt, geht ein Teil des Wassers verloren und 9Å Tobermorit entsteht (die c-Gitterkonstante „schrumpft“) [97]. Bei „anormalen“ Tobermoriten ist das nicht der Fall [98], d.h. der basale Abstand von 11,3Å bleibt bei Entwässerung bestehen (Abbildung 3.4).

Merlino et al. [51] berichten, dass bei der Phasentransformation zu 9Å Tobermorit vier von fünf Wassermolekülen verloren gehen. Bei Temperaturen über 800°C entsteht Wollastonit. Hydrothermale Synthesen von Tobermoriten sind in der Literatur häufig beschrieben [99][100][101][102][103][104][105][106][107][108].

Die Synthese von Tobermorit ist nicht Gegenstand dieser Arbeit. Von Interesse sind die gut untersuchten strukturellen Eigenschaften der Tobermoritfamilie und ihre große Ähnlichkeit zu den 3-dim. geordneten C-S-H-Phasen.

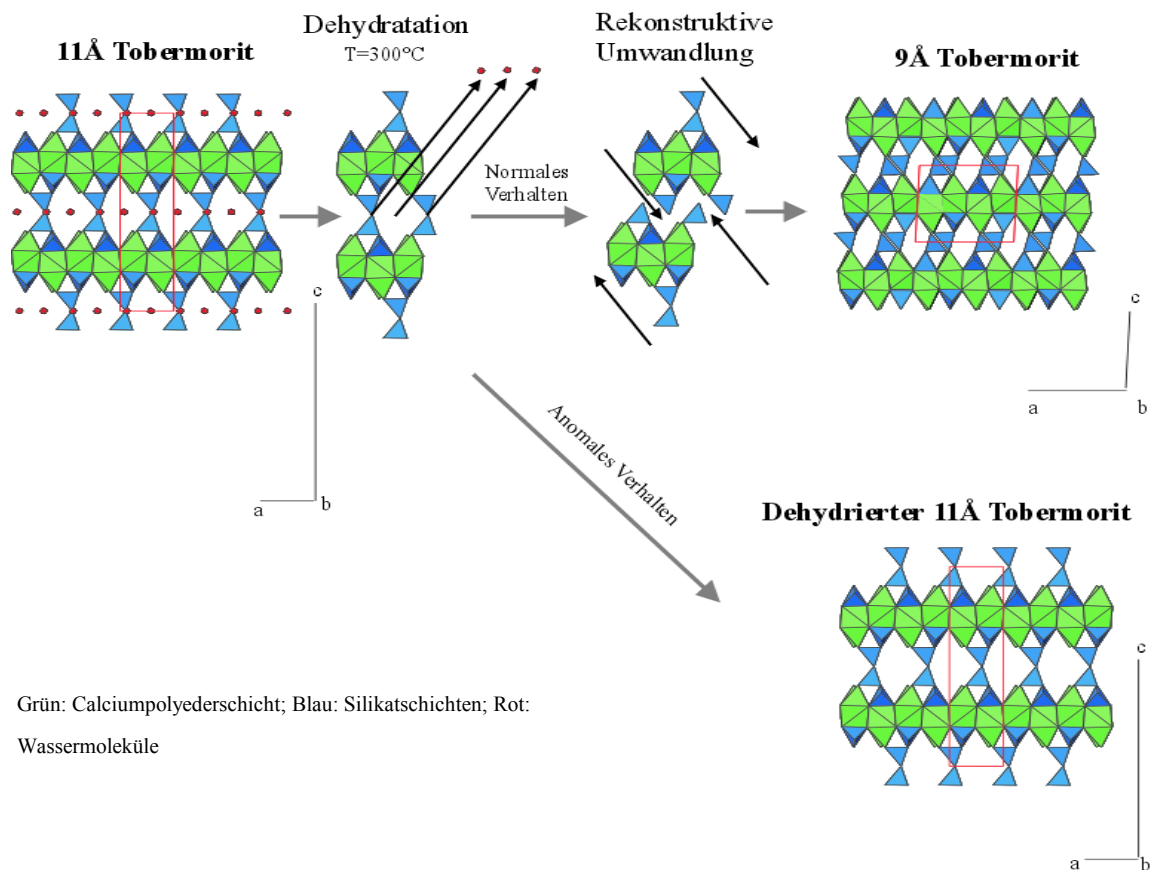


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Dehydratation von Tobermorit 11Å bei 300°C (modifiziert nach Merlino [51]).

3.2.2.2 Gyrolith

Gyrolith wurde zum ersten Mal 1851 auf der Isle of Skye (Schottland) durch Anderson [109] in Basaltgesteinen entdeckt. Die ersten belegten Synthesen wurden durch Flint et al. [110] gemacht. Gyrolith s.str. [111] ist neben der Z-Phase, Reyerit, Truscottit, K-Phase und Fedorit ein Mineral der sog. Gyrolithgruppe [50]. In der Natur kommt Gyrolith als relativ seltenes Mineral in Verbindung mit hydrothermal überprägten basischen Gesteinen vor, zumeist in Paragenese mit Zeolithen oder anderen Calciumsilikathydraten (z.B. Okenit) [50].

Natürlicher Gyrolith zeigt in der Regel folgende Zusammensetzung [11]:

$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe}, \square)\text{Ca}_2[(\text{Si}, \text{Al})_8\text{O}_{20}]_2[\text{Si}_8\text{O}_{20}][\text{Ca}_7(\text{OH})_4]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, wobei der Wassergehalt variieren kann. Synthetische Gyrolithe* können hydrothermal aus Mischungen aus SiO_2 , CaO and H_2O und einem $\text{C/S} = 2/3$ erhalten werden. Solche Präparate haben folgende Zusammensetzung: $\text{Ca}_2[\text{Si}_8\text{O}_{20}]_3[\text{Ca}_7(\text{OH})_4]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$.

Gyrolith ist im Bereich von 120°C bis 200°C und gesättigtem Wasserdampfdruck stabil [112]. Über 200°C ist Truscottit $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die stabile Phase. Gyrolith kann bis 270°C metastabil synthetisiert werden. Abbildung 3.2 zeigt die Lage von Gyrolith im Stabilitätsdiagramm. Bei der Synthese aus Gyrolith-Gel entsteht zuerst Z-Phase [113]. Durch Dehydratation entsteht bei höheren Temperaturen (ab ca. 400°C [50]) aus Gyrolith Truscottit [114][115], der einen höheren Polymerisationsgrad als Gyrolith aufweist. Bei weiterer Entwässerung entsteht bei etwa 630°C eine amorphe Phase. Bei etwa 860°C wandelt sich diese Phase in Wollastonit (α -Wollastonit) und SiO_2 [116] um.

Im Rahmen der folgenden Arbeit wird nur auf Gyrolith s.str. und Truscottit eingegangen.

Die Struktur von natürlichem Gyrolith wurde durch Merlino [11] gelöst (Abbildung 3.5). Die Struktur besteht aus oktaedrischen und tetraedrischen Schichten. Die Ca-Oktaederschichten (O) sind vom sog. Portlandit-Typ, d.h. die Ca-(O,OH)-Oktaeder sind über die Kanten verknüpft. Diese Schichten sind über beide Seiten mit zwei Arten von Silikattetraederschichten über gemeinsame Sauerstoffe (nicht OH-Gruppen) verbunden. Die beiden Schichten (S_1 and S_2) bestehen aus Si-Tetraedern die über 3 Sauerstoffe zu 6-er Ringen verbunden sind. 2 von 3 Silikatschichten pro Elementarzelle sind symmetrisch equivalent (S_2 und $-S_2$). Sie können als pseudo-hexagonale Si-Tetraederringe verstanden werden. Diese Si-Tetraeder zeigen alle in die gleiche Richtung und werden durch einzelne Si-Tetraeder, die alle in die entgegengesetzte Richtung zeigen, zusammen gehalten (Abbildung 3.6). Entsprechend des Strukturvorschlags von Merlino [11], kann in diesen zusätzlichen Tetraedern eine isomorpher Ersatz von Si durch Al stattfinden. In dem zweiten Typ (S_1) der Si-Tetraederschichten, zeigen die Tetraeder abwechselnd in die entgegengesetzte Richtung. Alternierende S_1 -O- S_2 Schichten sind entlang der c-Richtung gestapelt und bilden die sog. „Complex Layers“. Solche komplexen Schichten sind über zusätzliche Kationen in oktaedrischen Positionen verbunden. Diese Kationen in oktaedrischer Position bilden die sog. X-Schicht. Daraus ergibt sich eine Stapelabfolge von 22Å . In Bezug auf die vorgeschlagene Struktur von Merlino [11], sind die oktaedrischen Positionen in der X-Schicht zu $1/3$ besetzt. Dabei unterscheidet man zwei symmetrisch unterschiedliche Positionen. Die erste Position besitzt eine Multiplizität (M) von 1 und liegt im Symmetriezentrum ($x=y=0, z=0.5$), welche in den meisten natürlichen Proben durch Na, Ca oder Fe (sog. Na1-Position) besetzt werden kann. Die Na1-Position wird ausschließlich von H_2O umgeben. Die zweite Position (sog. Ca8-Position) besitzt $M=2$ (allgemeine Position) und ist normalerweise durch Ca besetzt. Sie ist von 4 H_2O Molekülen koordiniert und teilt sich 2 Sauerstoffe mit den S_2 -Silikatschichten. Diese Ca-Position spielt für die Stabilität der gesamten Struktur eine wichtige Rolle. Sie „hält“ S_2 und $-S_2$ zusammen.

* Der Ausdruck „Gyrolith“ ist bei den in dieser Arbeit untersuchten Produkten mit dem Ausdruck „synthetischer Ca-Gyrolith“ gleichzusetzen. Natürliche Produkte werden als „natürlicher Gyrolith“ bezeichnet.

Durch Hinzufügen der X-Schicht kann die Gyrolith-Struktur aus der Reyerit-Struktur $(\text{Na,Ka})_2\text{Ca}_{14}\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ direkt abgeleitet werden [117].

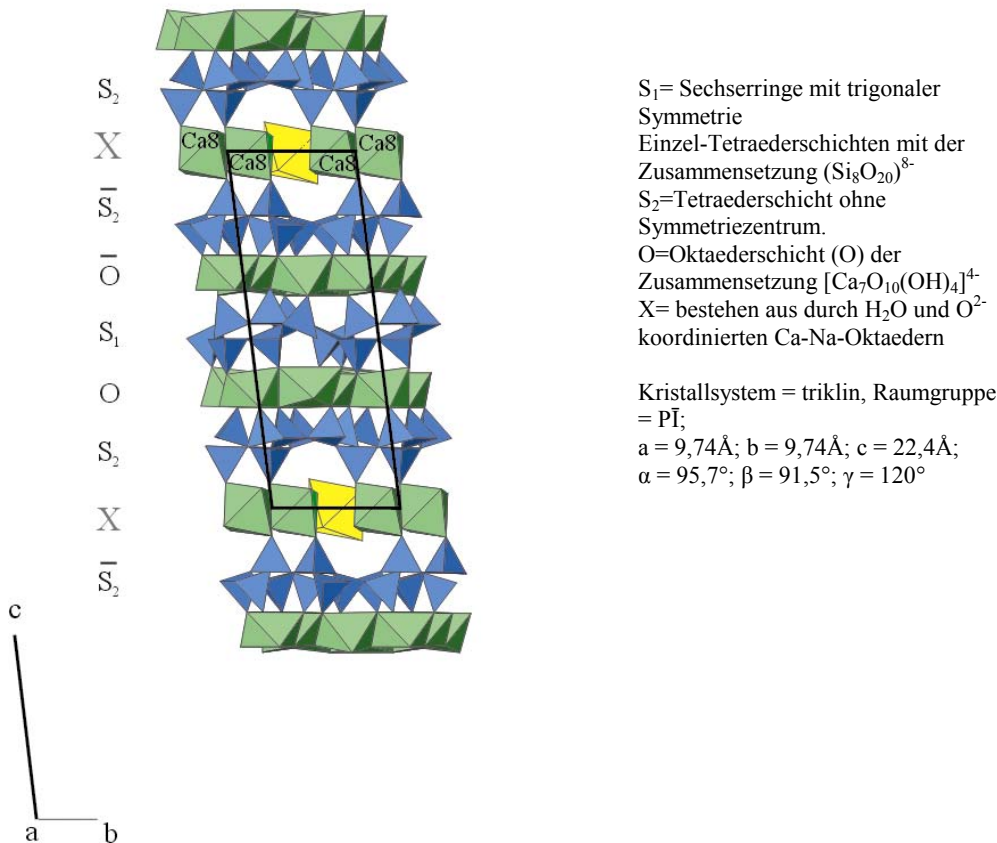
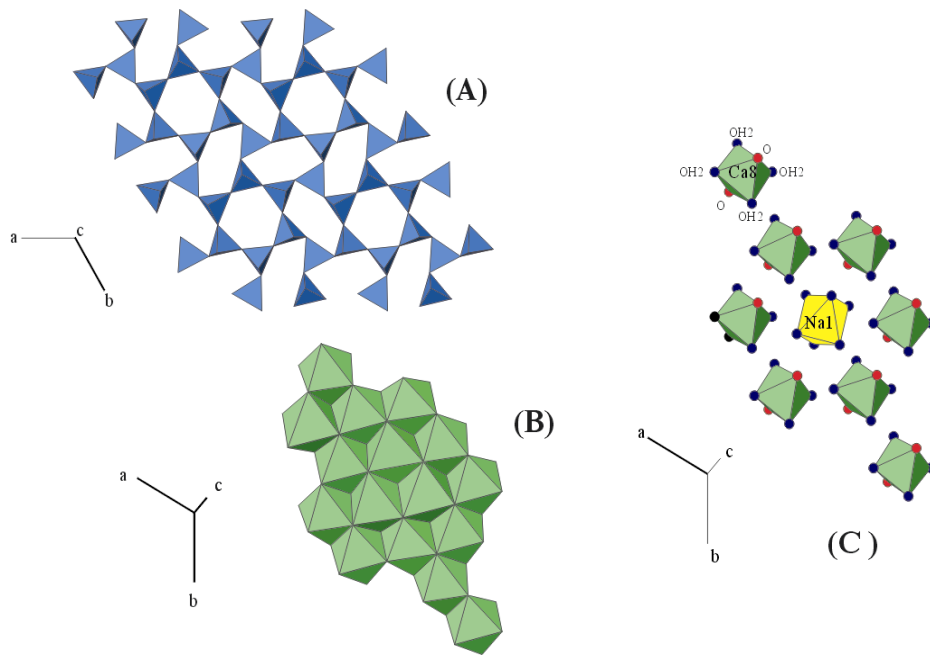


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung von natürlichem Gyrolith (nach Merlino [11]).

3.2.2.3 Reyerit

Reyerit $(\text{Na,K})_2\text{Ca}_{14}\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [117] wurde im Jahre 1811 auf Grönland (Niarkornat) gefunden und durch Cornu & Himmelbauer [118] beschrieben. Merlino [117] bestimmte die Struktur in der trigonalen Symmetrie (RG P-3). Die Struktur (Abbildung 3.7) besteht aus den Silikattetraederschichten S_1 $(\text{Si}_8\text{O}_{20})^{8-}$ und S_2 $(\text{Si}_{14}\text{Al}_2\text{O}_{38})^{14-}$, die über 2 Oktaederschichten verbunden sind [117]. Die S_1 -Schicht bzw. S_2 -Schicht besteht jeweils aus Sechseringen und oval verzerrten Sechseringen. Die Doppelschicht S_2 hat einen zeolithischen Charakter [50] und kann sowohl Alkali-Kationen als auch H_2O -Moleküle aufnehmen [117].



grün: Calciumpolyederschicht; blau: Silikatschichten; gelb: Natrium

Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Gyrolithschichtelemente A) S₂-Schicht B) O-Schicht C) X-Schicht (nach Merlino [11]).

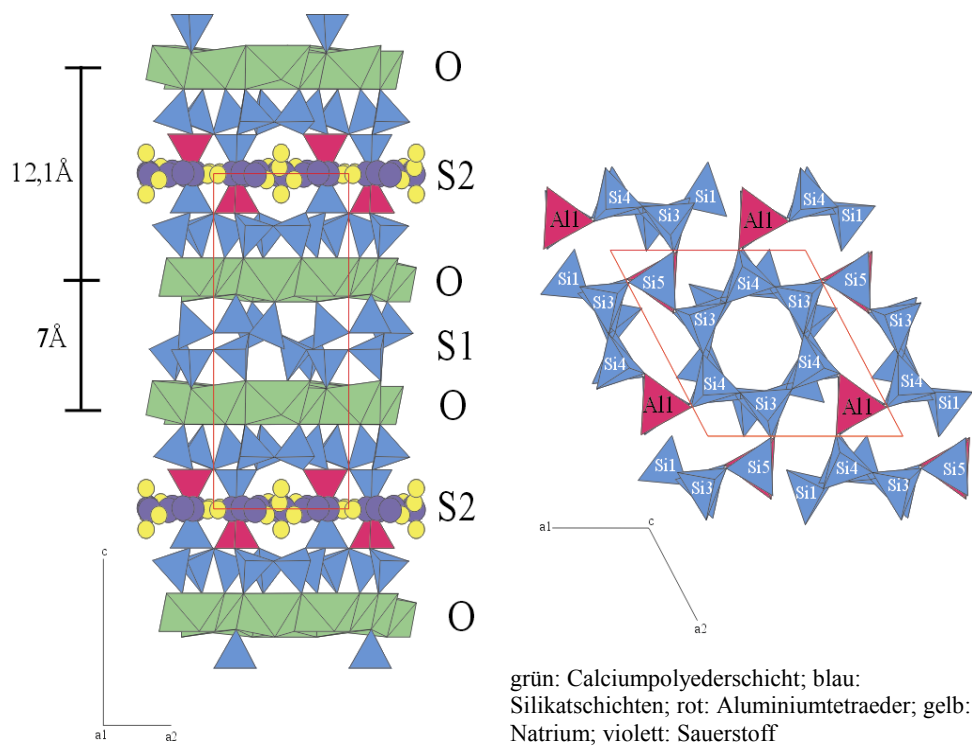
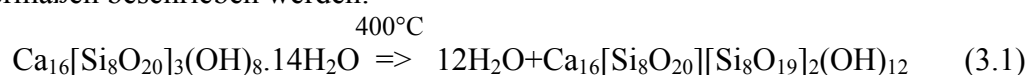


Abbildung 3.7: Schematische Struktur von Reyerit (nach Merlino [117]).

3.2.2.4 Truscottit

Truscottit ($\text{Ca}_{14}[\text{Si}_8\text{O}_{20}][\text{Si}_8\text{O}_{19}]_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) wurde zum ersten Mal natürlich in der Lebung Donok Au-Ag Mine auf Sumatra gefunden [119]. Synthetisch wurde Truscottit zum ersten Mal zusammen mit Reyerit hydrothermal bei 250-400°C durch Buckner et al. [120] und Funk [121] hergestellt. Die Struktur lässt sich aus der Reyeritstruktur ableiten, bei der kein gekoppelter Ersatz von Silicium durch Alkalien und Aluminium stattfindet [50]. Der H_2O -Gehalt ist wegen der entsprechenden fehlenden Koordinationsphäre um die Alkalien geringer [50]. Die kleinere c-Gitterkonstante von Truscottit gegenüber Reyerit (18,84Å anstatt 19,06Å) kommt durch das Fehlen von Aluminium zustande [50]. Lachowski et al. [122] vermuten, dass eine geringe Menge an Kalium (0,5 Atome p.f.u.) und H_2O (vollständige Koordination des Alkalikationen) in die Truscottitstruktur eingebaut werden kann.

Eine Studie von Garbev [50] zeigt, dass sich synthetischer Gyrolith durch Erhitzen auf 400°C in eine dem Truscottit ähnliche Struktur umwandelt. Während der Entwässerung von Gyrolith ($C/S=2/3$) polymerisieren die Einfachsilikatschichten (S_2)* zu Doppelschichten. Innerhalb dieser Doppelschichten entstehen „zeolithähnliche“ Kanäle [123]. Die Kanäle in natürlichem Truscottit† ($\text{Ca}_{14}[\text{Si}_8\text{O}_{20}][\text{Si}_8\text{O}_{19}]_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) unterscheiden sich von denen in dem durch Dehydratation von Gyrolith entstehenden Truscottit $\text{Ca}_{16}[\text{Si}_8\text{O}_{20}][\text{Si}_8\text{O}_{19}]_2(\text{OH})_{12}$ [123]. Die Kanäle sind im ersten Fall durch H_2O und im letzteren Fall mit Ca gefüllt. Die Dehydratation von Gyrolith bei 400°C kann folgendermaßen beschrieben werden:



Die zeolithartigen Kationen sind für den Unterschied zwischen den Intensitäten der Reflexe 001 und 002 in beiden Arten von Truscottit verantwortlich [50].

Das Verhältnis der Reflexe 001 und 002 (I_{001}/I_{002}) ist für Truscottit ohne zeolitischem Kation größer als mit Ca als zeolitischem Kation, und Reyerit mit Na als zeolitischem Kation, verhält sich wie Truscottit ohne zeolitische Kationen [123].

Studien über das Umwandlungsverhalten von Gyrolith in Truscottit bei der Anwesenheit von anderen Kationen in der X-Schicht neben bzw. anstatt Ca, sind nicht bekannt.

3.2.2.5 Z-Phase

Die Z-Phase, ($\text{Ca}_9\text{Si}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), ein weiteres Mineral der Gyrolithgruppe, existiert im Gegensatz zu den anderen Mineralen der Gyrolithgruppe nur synthetisch [50]. Die Synthesen erfolgten hydrothermal bei 140-240°C [111][105][106][107][108][124][125]. Laut Merlino [11] kann die Struktur aus der des Gyroliths durch das Entfernen der S_1 -Schicht und der Natriumposition in der X-Schicht abgeleitet werden. Z-Phase entsteht als Zwischenprodukt bei der Gyrolith-Gel Synthese [113].

* Nomenklatur nach Merlino [11].

† Der Ausdruck „Truscottit“ wird in dieser Arbeit gleichbedeutend mit dem durch Dehydratation von synthetischem Zn/Ca-Gyrolith entstandenen Truscottit $\text{Ca}_{16}[\text{Si}_8\text{O}_{20}][\text{Si}_8\text{O}_{19}]_2(\text{OH})_{12}$ verwendet. Natürliche Produkte werden als „natürlicher Truscottit“ ($\text{Ca}_{14}[\text{Si}_8\text{O}_{20}][\text{Si}_8\text{O}_{19}]_2(\text{OH})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bezeichnet.

4 Methodik

4.1 C-S-H-Synthese

Die Proben wurden in einer zweistufigen Synthese unter einer Schutzgasatmosphäre hergestellt. Als Ausgangssubstanzen dienten CaO, SiO₂ (hochdispers, Merck), H₂O und Schwermetalloxide (ZnO, CuO, Merck). Der erste Schritt bestand aus der sog. mechanochemischen Synthese [126][127]. Anschließend erfolgte eine hydrothermale Behandlung. Das CaO wurde frisch aus CaCO₃ (Merck) bei 1000°C für 24 Stunden gebrannt. Das CaO wurde unter einem Ar-Fluß (99.99% Ar) in einer verschlossenen Edelstahlbombe abgekühlt, um eine erneute Carbonatisierung zu verhindern. Doppelt deionisiertes Wasser wurde mittels Mikrowellenofen decarbonatisiert. Alle Synthesen wurden in einer Handschuhbox (engl. Glovebox) bei pCO/CO₂ < 0,1ppm (N₂) unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt (siehe Anhang, Kapitel 8.1), um eine Reaktion der Phasen mit atmosphärischem CO₂ zu vermeiden. Die Ausgangsmaterialien wurden in einem Achatkugelmühlengefäß (V=250ml) gemischt und mit einer Kugelmühle (Fritsch- Pulverisette 6) behandelt. Sieben Achatkugeln mit jeweils 15mm Durchmesser wurden für das Mahlen verwendet. Die Rotationsgeschwindigkeit betrug ca. 500U/min. Um eine Erhitzung der Materialien zu verhindern, wurde der Mahlvorgang jede halbe Stunde für 1 Stunde abgestoppt.

Die mechanochemisch hergestellten Proben wurden halbiert. Die eine Hälfte der mechanochemisch hergestellten Proben diente zur Analyse, die andere Hälfte diente als Ausgangssubstanz für die weitere hydrothermale Behandlung (210°C/96-168h). Im ersten Fall wurden die Proben bei 60°C (+/- 1°C) in einer modifizierten Trockenapparatur (Subboiling System (AHF-SEP-600IR)) in der Glovebox getrocknet. Die Luftfeuchtigkeit in der Trockenapparatur wurde mittels Hygrometer kontrolliert. Die hydrothermale Behandlung wurde in mit Teflon ausgekleideten Edelstahlautoklaven (70ml/250ml) durchgeführt. Die Produkte wurden danach ebenfalls bei 60°C in der Glovebox bzw. Trockenapparatur getrocknet.

4.2 Analytische Methoden

4.2.1 Röntgenbeugung (XRD)

4.2.1.1 Konventionelle Röntgenbeugung

Zur herkömmlichen Röntgenbeugung stehen 3 verschiedene Meßsysteme zur Verfügung: Siemens D5000, Guinierkamera (Huber), Bruker AXS D8 .

Guinier: Das Guinier-Messverfahren wird mit einer Guinierkamera (Typ G670) der Firma Huber durchgeführt. Diese Kamera ist mit einer Imaging Plate (Fujifilm ST-V) ausgestattet. Die Kamera verfügt über einen Primärmonochromator (Germanium (111)). Die Sodaglas-Kapillarprobenhalter (Außen-Ø=0,5mm, Wanddicke=0,01mm, Fa. Hilgenberg), die in Transmissionsstellung angebracht sind, erlauben Messungen von sehr geringen Probenmengen.

D5000: Das D5000 Diffraktometer von Bruker-AXS wird mit Cu $K\alpha_{1,2}$ Strahlung und Graphit-Sekundär-Monochromator in Bragg-Brentano-Geometrie betrieben. Das Gerät verfügt über 0,6mm Festblenden (Streustrahl-/Aperturblende) und eine 0,1mm Detektorblende.

Die Messungen erfolgten im manuellen Betrieb mit 0,6mm tiefem Quarzeinkristallträger. Speziell geschnittene Quarzeinkristallträger vermindern materialbedingte Untergrundstreuung bei der Messung. Bei den Messungen mit Autosampler wurde gerätebedingt in den serienmäßigen Kunststoffträgern gemessen.

Die Einstellung für Spannung, Strom, Zählzeit, Schrittweite variierten bei den jeweiligen Messreihen und wurden individuell auf die Probenbeschaffenheit angepasst. Die Messbedingungen innerhalb der einzelnen Messreihen wurden jedoch konstant gehalten.

D8 Advance: Das D8 Advance Diffraktometer (Bruker-AXS) ist mit einer Cu $K\alpha_{1,2}$ Anode und „Silicon-Solid-State“ energiedispersivem Detektor (SOL-X, Bruker AXS) ausgestattet. Die Messungen erfolgten ebenfalls mit Bragg-Brentano-Geometrie. Im Gegensatz zum D5000 können hier variable Divergenzblenden benutzt werden. Die Detektorblende hat eine Größe von 0,1mm. Die Proben wurden zur Messung auf dem D8 mit den schon beim D5000 verwendeten Quarzeinkristallträger gemessen.

4.2.1.2 Hochtemperaturrentgenbeugung

Das mit einer Hochtemperaturheizkammer (HTK 1200, Anton Paar GmbH) ausgestattete Bruker AXS D8 ermöglichte eine temperaturlaufgelöste Messung der Phasen in einem Temperaturbereich von 25°C bis 900°C. Die Messung erfolgt auf dem modifizierten Standard D8-Diffraktometer mit Göbelspiegel (niedrige Divergenz) und Radialsollerspalt (niedriger Untergrund). Die Detektion wurde orts aufgelöst (PSD) durchgeführt. Die Messung erfolgt über ein Fenster aus Kapton-Folie (Kapton-Graphite Double Layer) an der Edelstahlkammer. Die Temperatureinstellung wird über eine Heizspirale und Wasserkühlung im Innern der Heizkammer eingestellt. Es kann sowohl im Vakuummodus als auch unter Normaldruck gemessen werden. Aufgrund der Sensitivität der C-S-H-Phasen wurde auf Vakuummessungen verzichtet. Die Proben werden für die Messung in einen 0,4mm tiefen Korundträger präpariert. Die Kalibration der Heizkammer erfolgte mittels Bornitrid (BN) nach [128]. Die Wärmeausdehnung (Nullpunktverschiebung) der Probe wurde mittels NIST*-Standard (Silicium NIST640b) korrigiert. Die Korrektur wurde auf den $Si_{(200)}$ -Reflex nach [129] angewendet. Die Kalibrationskurven für Messungen auf der HTK für Temperatur und Wärmeausdehnung können dem Anhang (Kapitel 8.2) entnommen werden.

4.2.1.3 Röntgenbeugung mit Röntgensynchrotronstrahlung

Die synchrotronbasierten Röntgenbeugungsexperimente wurden an der Diffraktions-Beamline der 2,5 GeV Elektronen-Synchrotronquelle (Angströmquelle Karlsruhe=ANKA)) durchgeführt. Die physikalischen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung lassen eine bessere Unterscheidung benachbarter Reflexe gegenüber konventionellen „Röntgenröhrengeräten“ zu. Die Diffraktion-Beamline ist mit einem 4(+2)-Kreisdiffraktometer mit Kappa-Geometrie ausgestattet. Die Messung erfolgte im Theta/-2Theta-Modus. Die Messungen wurden in Reflexion mit einer

* NIST=National Institute of Standards and Technology (USA)

Wellenlänge von 1.1003\AA und einem Analysatorkristall (Si-Schnitt entlang 111) durchgeführt.

4.2.1.4 Qualitative Phasenanalyse / Gitterkonstantenbestimmung (Le Bail)

Die Phasenidentifikation wurde bei allen Geräten mit der Bruker AXS Software Diffrac Plus 8.0 durchgeführt. Die Gitterkonstantenbestimmung erfolgte auf allen Geräten mittels internem Silicium-Standard (NIST640b) und der Le Bail Methode [130] mit dem Programm TOPAS v.2 [131].

Die Le Bail- und die Pawley-Methode [132] sind Teile des „Whole Powder Pattern Decomposition“-Verfahrens. Dieses Verfahren wird meist bei der Strukturlösung anhand von Pulverdaten benutzt. Dabei werden den Reflexen in gesamten Pulverdiffraktogramm die entsprechenden Intensitäten zugeordnet. Die Methode benötigt lediglich die Raumgruppe und die ungefähren Gitterkonstanten (z.B. Literaturwerte, ICDD-Datenbank) der untersuchten Phase. Die Gitterkonstanten werden bei der Rechenoperation mitverfeinert. Der Nullpunkt, die Probenhöhe, die Untergrundparameter und die Parameter der benutzten Profilkfunktionen, vorausgesetzt es werden keine fundamentalen instrumentellen Parameter mitbenutzt, werden dabei mitverfeinert.

Die Le Bail- oder Pawley-Methode kann als erster Schritt vor einer Rietveldverfeinerung sehr empfehlenswert sein. Einige Parameter können dabei vorab ermittelt werden. Diese Parameter werden dann im nächsten Schritt festgehalten. Die Gesamtzahl der zu verfeinernden Parameter kann dadurch reduziert werden. Der Rechenprozess der Verfeinerung wird dadurch schneller und stabiler. Andere mögliche Anwendungen dieser Methode finden sich bei der Raumgruppenermittlung von unbekannt Substanzen nach dem „trial and error“-Verfahren, d.h. die Qualität der Profilanpassung bzw. der Gitterkonstantenverfeinerung bestimmt die vorliegende Raumgruppe.

4.2.1.5 Quantitative Phasenanalyse mit der Rietveldmethode

Im Gegensatz zur Einkristalldiffraktometrie kommt es bei herkömmlichen Pulverdiffraktionsmethoden oft zu einer Überlappung von Reflexen verschiedener Phasen. So wird eine quantitative Bestimmung des Phasenbestandes und eine Strukturverfeinerung der Phasen erschwert. Die Rietveldverfeinerung ermöglicht eine Unterscheidung der Beugungsanteile unterschiedlicher Phasen und ist für eine Strukturverfeinerung bzw. Quantifizierung des Phasenbestandes geeignet [133]. Die Rietveldanalyse errechnet durch die Einbindung von gerätespezifischen Parametern (Blendengröße, bestrahlte Probenfläche, usw.) und Strukturdaten der vorhandenen Phasen ein theoretisches Reflexprofil. Danach wird mit Hilfe eines mathematischen Ansatzes das gemessene Reflexprofil dem errechneten angepasst. Zur optimalen Anpassung der beobachteten und berechneten Intensitäten wird die Differenz der jeweiligen Reflexprofile minimiert. Die Qualität der Verfeinerung kann mit drei Gütekriterien beurteilt werden [134]: R-Werte, graphische Darstellung der Differenzkurven (Differenzplot) und geschätzte Standardabweichung.

Bei den R-Werten unterscheidet man zwischen Profil-R-Werten und Struktur-R-Werten. Die Profil -R-Werte (gewichteter R-Profil-Wert = R_{wp} , expected R-Profil-Wert = R_{exp} und Goodness Of Fit = GOF) geben die Güte der Anpassung an die gemessenen Intensitäten pro Schritt an. Die Struktur-R-Werte (Strukturfaktor-R-Wert = RF und

Bragg-R-Wert = RB) lassen die Güte der Anpassung der einzelnen Phasen beurteilen. Dabei basieren RF und RB auf den berechneten Intensitäten des verwendeten Strukturmodells und sind vom jeweiligen Strukturmodell abhängig. Die „geschätzte Standardabweichung“ (estimated standard deviation = esd) ist ein Näherungswert für die Standardabweichung der Verfeinerungsparameter einer Verfeinerung. Die „esd“ geben den kleinsten Fehler wieder, von dem der jeweilige Parameter mindestens betroffen ist. Die genauere Berechnung dieser Werte ist dem Anhang (Kapitel 8.5.1) zu entnehmen.

Das Programm Topas (Version 2.0) der Fa. Bruker AXS [131] mit dem "Fundamental Parameter Approach" nach Cheary & Coelho [135] wird bei der Rietveldanalyse angewendet. Die verwendeten Strukturdaten aus der ICSD*-Datenbank (Strukturmodelle) für die Rietveldverfeinerung werden abhängig vom qualitativen Phasenbestand gewählt.

Zur Quantifizierung amorpher Anteile wurde den Präparaten ein interner α -Al₂O₃ Standard untergemischt.

4.2.2 Simulation von Röntgenbeugungsdiagrammen

Neben der Erstellung von Röntgendiffraktogrammen aus Pulvermessdaten, besteht weiterhin die Möglichkeit, Pulverdiffraktogramme aus gegebenen Strukturdaten mit dem Programm Powder Cell [136] zu simulieren. Vorgeschlagene Strukturmodelle können überprüft werden, indem die theoretischen Diffraktogramme mit den gemessenen Daten verglichen werden.

4.2.3 Environmental SEM (ESEM) und energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die Probenmorphologie wurde mit einem Philips XL30-FEG Environmental Scanning Electron Microscope [137], untersucht. Dabei handelt es sich um ein Rasterelektronenmikroskop (REM, engl. SEM = Scanning Electron Microscope), bei dem die Hochvakuumumgebung im Probenraum durch eine Gasatmosphäre ersetzt [138] wird. Die Benutzung eines ESEM ermöglicht die Untersuchung vakuumempfindlicher oder nicht leitender Proben ohne zusätzliche Präparationsmaßnahmen und ohne das Auftreten von Artefakten. ESEM wurde somit schnell zu einer in der Zementindustrie und Zementforschung etablierten Methode bei der Untersuchung vakuumempfindlicher Zementphasen [139][140][141][142][143][144][145].

Die Bilder wurden mit einem „Gaseous Secondary Electron“ Detektor (GSE) [137] aufgenommen. Typische Arbeitsbedingungen waren 1,0 Torr Wasserdampfpartialdruck und 15kV Anregungsspannung. Leichte Variationen in der Spannung wurden zur Verbesserung der Aufnahmen durchgeführt. Rückgestreute Elektronen (engl. BSE = Back Scattered Electrons) wurden mittels BSE-Detektor aufgenommen, welche Rückschlüsse auf die relativen Atommassen zueinander der in einer Probe befindlichen Elemente zulassen.

Die semi-quantitative chemische Analyse wurde bei 20kV mit einem energiedispersiven Detektor (EDAX, Inc.) aufgenommen.

* ICSD=Inorganic Crystal Structure Database (FIZ Karlsruhe)

Die Proben mussten vor der Messung nicht vorbehandelt werden. Die Pulverproben wurden auf selbstklebende Kohlenstoffolie aufgebracht, welche danach auf einem Al-Träger fixiert wurden.

4.2.4 Differenz-Thermoanalyse und Thermogravimetrie (DTA-TG)

DTA-TG-Messungen wurden mit einer SEIKO TA-Disk-Station mit DTA/TG 320 Modul im Temperaturbereich von 30°C bis 1000°C bei einer Heizrate von 10°C/min unter Stickstoff-Fluss durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung 24h bei 60°C getrocknet.

Pt-Tiegel wurden mit ca. 15-20mg Probensubstanz gefüllt. Als Auswerteprogramm wurde das Auswertungsprogramm „Seiko DTA-TG Evaluation“ benutzt.

4.2.5 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Aufgrund der analytischen Einschränkungen von XRD bei den schlecht kristallinen Phasen, soll unterstützend ein spektroskopisches Verfahren Anwendung finden. XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ist ein elektronen-spektroskopisches Verfahren. Es dient zur Bestimmung des chemischen Bindungszustands eines Atoms im analysierten Probenbereich. XPS kann zum Nachweis von chemischen Verbindungen bzw. der Art der Bindung eines bestimmten Elementes eingesetzt werden. Das Messverfahren ist oberflächensensitiv mit einer Eindringtiefe von 1-10nm [146]. Die Anregung der untersuchten Probe erfolgt mittels Röntgenquanten. Diese erzeugt eine Ionisation von Probeatomen in den inneren Elektronenschalen. Die Energie der emittierten Photoelektronen hängt von der elementspezifischen Bindungsenergie (BE) der betroffenen Elektronenschale ab. Zudem verschieben sich die Energieniveaus der inneren Elektronenschalen je nach Bindungszustand des Atoms um einige eV ("Chemical Shift"). Die Energie der Photoelektronen gibt sowohl Auskunft über die vorliegenden Elemente als auch über ihren Bindungszustand. Jedes Element gibt einen charakteristischen Satz von Signalen in einem photoelektrischen Spektrum. Die Signalintensität gibt einen direkten Hinweis auf die Elementkonzentration.

Die Untersuchungen mittels XPS (VG Escascope, Perkin Elmer) wurden am Interface Analysis Centre (IAC, University of Bristol) durchgeführt (siehe Anhang Kapitel 8.1). Das Gerät verfügt über eine MgK α -Röntgenquelle (E=1253,6eV).

Die Daten wurden mittels der Software XPS-Peak [147] extrahiert bzw. gefittet und ausgewertet.

Zur Messung wurden die Proben in einer am Escascope angebrachten Handschuhtasche (Atmosbag, Fa. Aldrich) zur Verminderung der Carbonatisierung unter Stickstoffatmosphäre (N₂/5,5) auf Kupferklebeband fixiert und in die Vakuumkammer des Geräts eingeführt.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Einbau von Zink in Calciumsilikathydrate

5.1.1 Eigenschaften von teilgeordneten C-S-H-Gelen im System ZnO-CaO-SiO₂-H₂O (ZN-Reihe)

5.1.1.1 Herstellung der Syntheseriehe ZN

In der Syntheseriehe ZN (Zink Nanokristallin^{*}) wurden C-S-H-Phasen mit einem C/S von 2/3 mechanochemisch synthetisiert (siehe Kapitel 4.1). Dabei wurde in den Ausgangszusammensetzungen CaO schrittweise durch ZnO (Zinkit) ersetzt. Es ergibt sich ein konstantes (Ca+Zn)/Si-Verhältnis von 2/3. Das Zn/(Zn+Ca)-Verhältnis variiert von 0 bis 1/4. Die Ausgangszusammensetzungen und weitere Details sind in (Tabelle 5.1) aufgeführt.

5.1.1.2 Röntgenbeugung

Die Produkte der mechanochemischen Synthese wurden mittels Siemens D5000 Röntgendiffraktometer[†] charakterisiert. Abbildung 5.1 zeigt Pulverdiffraktogramme. Zur Identifikation der Phasen wurden die Datenbankeinträge Tobermorit (ICDD 83-1520) und Calciumsilikathydrat (ICDD 34-0002) herangezogen. Die identifizierte Phase wird in dieser Arbeit als C-S-H(I) bezeichnet.

Alle Proben enthalten unabhängig vom Zinkgehalt geringe Mengen an Quarz (ICDD 46-1045). Die zinkreichste Probe (ZN1.4) enthält zusätzlich Zinkit (ICDD 36-1451). Mit steigendem Zink-Gehalt ändert sich der Basalreflex (002) des C-S-H(I). (Abbildung 5.1, graues Rechteck A). Die Indizierung (002) bezieht sich auf die Struktur von Tobermorit (ICDD83-1520). Der Eintrag ICDD 34-0002 ist nicht indiziert.

Ab einem $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Ca}) \geq 1/10$ ist der (002)-Reflex nicht mehr nachweisbar. Die Basalreflexe der C-S-H-Phasen liegen bei durchschnittlich 13 Å.

Die übrigen Reflexe bleiben unbeeinflusst. Lediglich die Gesamtintensität nimmt ab, da das Streuvermögen der besser kristallinen Phasen Quarz und Zinkit zunimmt.

► Die nanokristalline C-S-H-Phase wird aufgrund der Basalreflexe als C-S-H(I) bezeichnet (siehe Kapitel 3.2.1.2).

► Das Auftreten von Zinkit weist auf eine Einbaugrenze bei $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Ca}) > 1/6$ hin.

► Die Abnahme des (002)-Reflexes bei hohen Zinkgehalten kann möglicherweise mit zunehmender struktureller Unordnung in c-Richtung erklärt werden. Mit zunehmendem Zinkeinbau sind die C-S-H-Phasen nur noch 2-dimensional geordnet.

Tabelle 5.1: Probenübersicht ZN Reihe

* Morphologische / strukturelle Eigenschaft der Syntheseprodukte.

† Strahlung (CuK α), Spannung (40kV)/Strom (40mA), Divergenzblenden (0.6mm), Schrittweite (0.02°), Zählzeit (31s), Messbereich (2-58°2 θ).

Probe	(Ca+Zn)/Si	Zn/(Zn+Ca)	W/F ¹	Methode ²
ZN0	2/3	0	20/1	MC
ZN1.400	2/3	1/400	20/1	MC
ZN1.200	2/3	1/200	20/1	MC
ZN1.100	2/3	1/100	20/1	MC
ZN1.80	2/3	1/80	20/1	MC
ZN1.50	2/3	1/50	20/1	MC
ZN1.20	2/3	1/20	20/1	MC
ZN1.15	2/3	1/15	20/1	MC
ZN1.10	2/3	1/10	20/1	MC
ZN1.8	2/3	1/8	20/1	MC
ZN1.6	2/3	1/6	20/1	MC
ZN1.4	2/3	1/4	20/1	MC

¹W/F=Wasser/Feststoff;
²MC=mechanochemisch,
Behandlungsdauer 32h
(siehe Kapitel 4.1.)

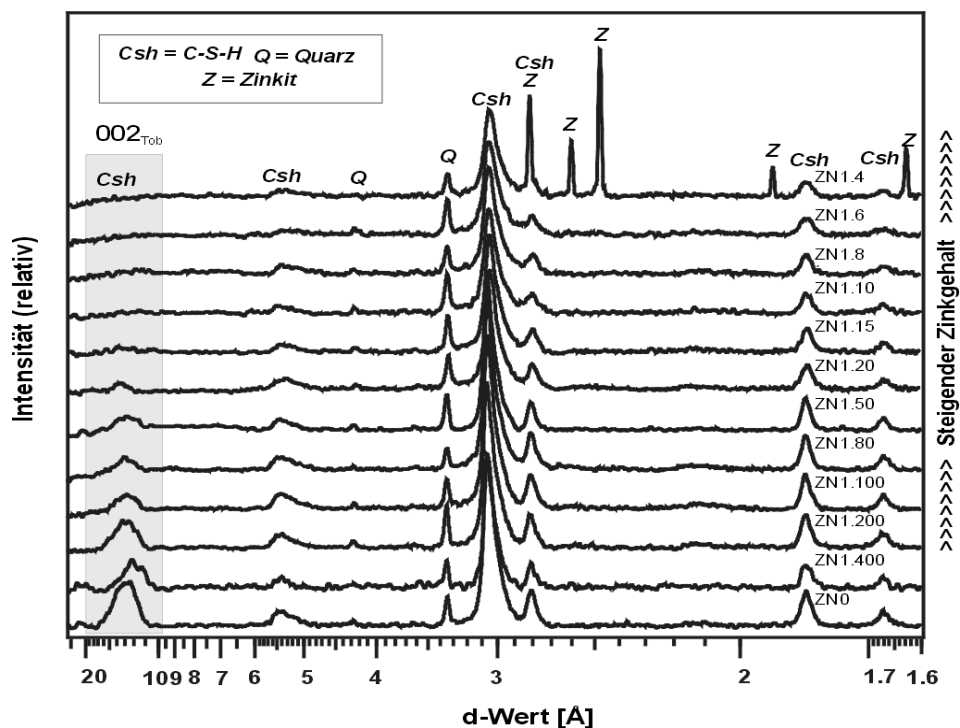


Abbildung 5.1: Pulverdiffraktogramme der Syntheseriehe ZN.

5.1.1.3 ESEM-EDX Analyse

Die nanokristallinen Proben, bestehen unabhängig vom Zn-Gehalt, aus kompakten Aggregaten (Abbildung 5.2, Abbildung 5.3, Abbildung 5.4), die sich hauptsächlich aus der röntgenographisch nachgewiesenen C-S-H-Phase zusammensetzen. Mit steigendem Zinkgehalt verschlechtert sich die Kristallinität der Phasen. Zusätzliche Phasen konnten im allgemeinen nicht nachgewiesen werden, nur die Probe mit höchstem Zinkgehalt (ZNI.4) enthält zusätzlich Zinkit.

In Abbildung 5.5 wird ein mit dem GSE-Detektor aufgenommenes Bild der Probe ZNI.4 mit dem eines Rückstreuelektronendetektors (BSE) verglichen (Abbildung 5.6.) In den hellen Bereichen sind schwere Elemente angereichert (Zink). Dabei handelt es sich um Zink. Bei den hellen Partikeln handelt es sich möglicherweise um den röntgenographisch bestimmten Zinkit. Quarz konnte mittels ESEM nicht nachgewiesen werden.

Die EDX-Untersuchungen der nanokristallinen Phasen ergaben $(Ca+Zn)/Si$ -Verhältnisse von $2/3$, was den Einwaagen entspricht. Die Messwerte für Zink liegen bei den Proben mit einem $Zn/(Zn+Ca) < 1/50$ unterhalb der gerätespezifischen Nachweisgrenze ($< 1\text{Gew.}\%$).

- Die ESEM-Untersuchungen bestätigen weitgehend die XRD-Untersuchungen.
- Die EDX-Werte schließen einen Verlust von Zink für $Zn/(Zn+Ca) > 1/50$ bei der Filtration aus.

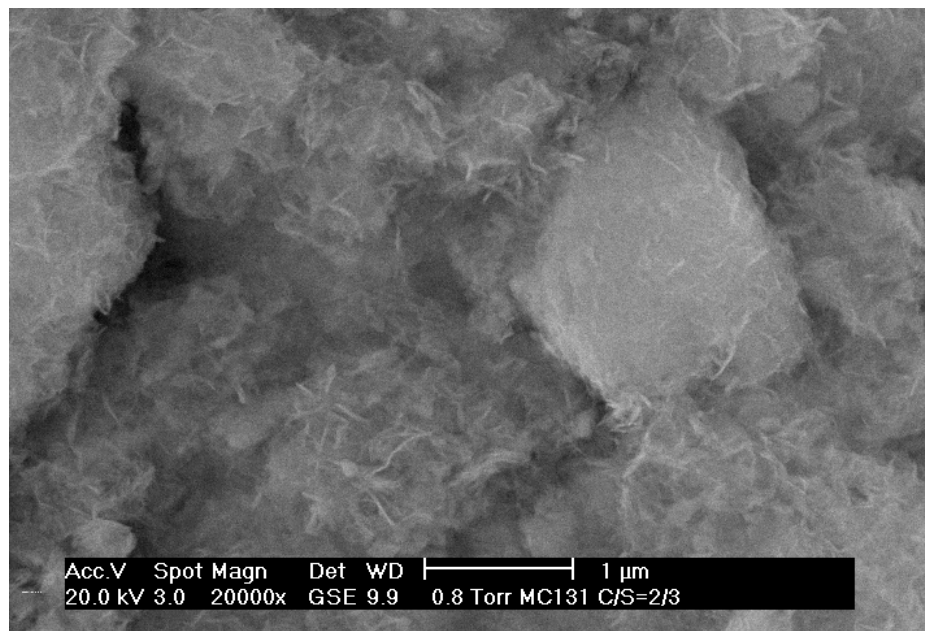


Abbildung 5.2: Probe ZN0, GSE-Bild, nanokristalline C-S-H-Phase mit $Zn/(Zn+Ca)=0$ bildet kompakte Aggregate aus feinen Fasern.

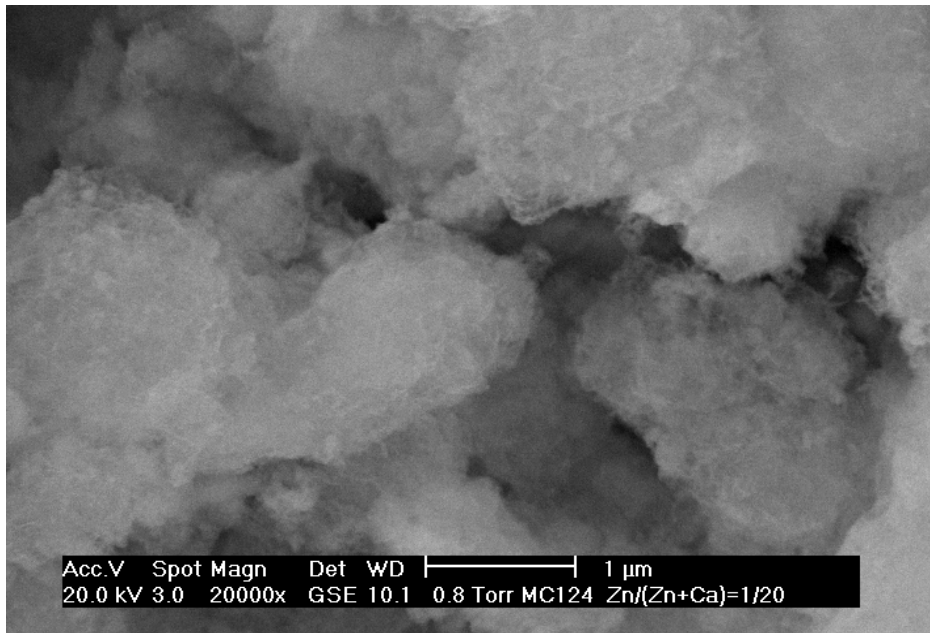


Abbildung 5.3: Probe ZN1.20, GSE-Bild, nanokristalline C-S-H-Phase mit $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Ca})=1/20$ bildet kompakte Aggregate.

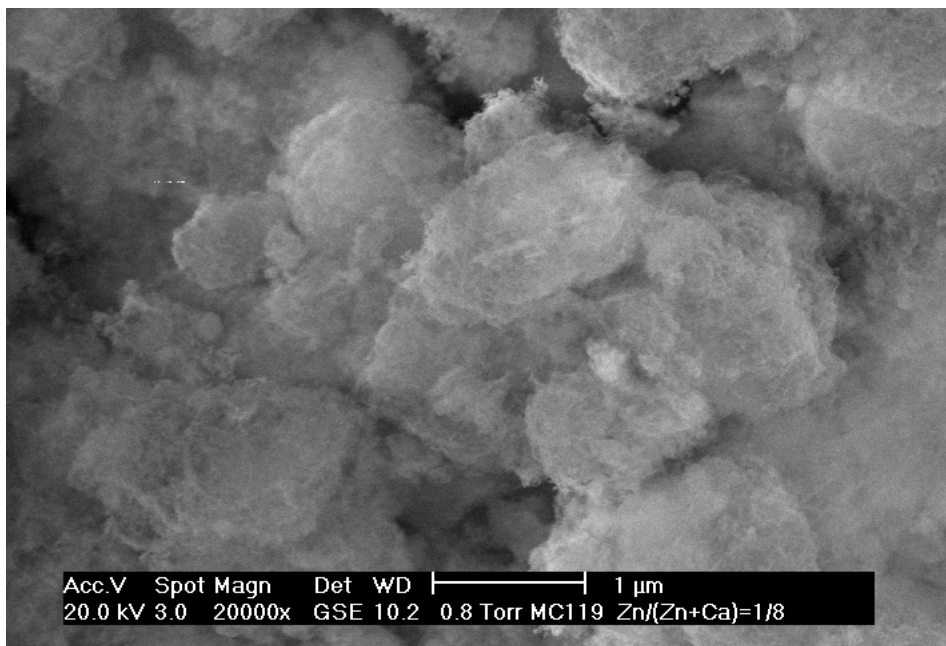


Abbildung 5.4: Probe ZN1.8, GSE-Bild, nanokristalline C-S-H-Phase mit $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Ca})=1/8$ bildet kompakte Aggregate.

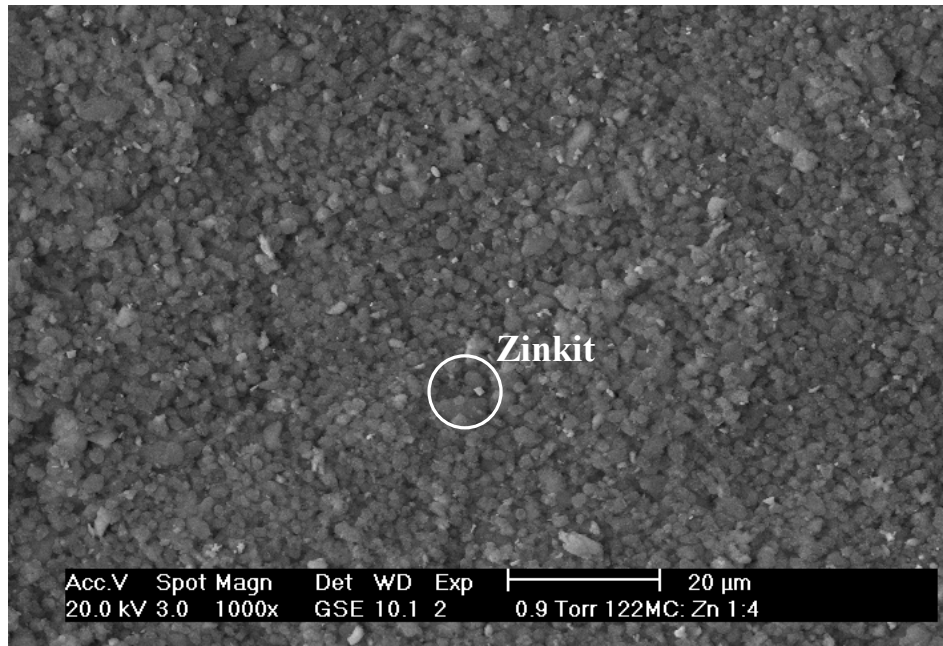


Abbildung 5.5: Probe ZN1.4, GSE-Bild, nanokristalline C-S-H-Phase mit $Zn/(Zn+Ca)=1/4$ bildet kompakte Aggregate. Partikel aus Zinkit sind erkennbar.

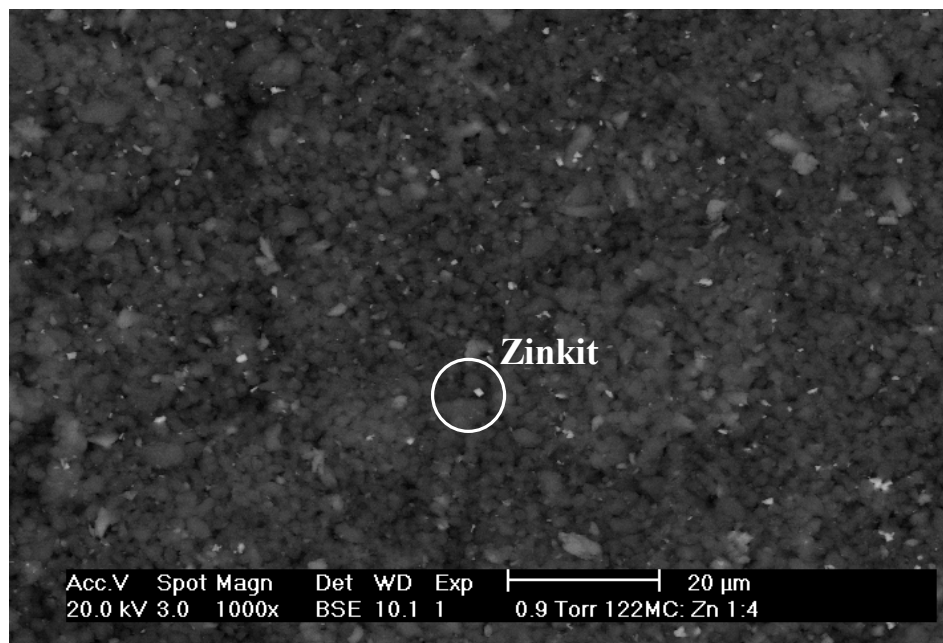


Abbildung 5.6: Probe ZN1.4, BSE-Bild, nanokristalline C-S-H-Phase mit $Zn/(Zn+Ca)=1/4$ bildet kompakte Aggregate. Die hellen weißen, punktförmigen Aggregate (starke Rückstreuung) sind vermutlich Zinkit.

5.1.1.4 DTA-TG

Die TG-Kurve in Abbildung 5.7 zeigt den Gewichtsverlust der Probe *ZNO* im Temperaturbereich von 60-930°C. Beispiele für exotherme und endotherme Reaktionen sind durch die DTA-Kurve dargestellt. Die DTG-Kurve zeigt die Gewichtsverluste pro Zeiteinheit.

Die DTG-Kurve der Probe *ZNO* in Abbildung 5.7 ergibt einen maximalen Gewichtsverlust pro Zeiteinheit bei etwa 150°C und korreliert mit der maximalen Wasserverlustrate in der Probe. Die DTG-Kurven der restlichen Proben ergeben etwa gleiche Werte. Das stärkste exotherme Signal erscheint bei etwa 830°C (+/-20°C) und ist charakteristisch für die Bildungstemperatur von Wollastonit [50].

Die DTA-TG(DTG)-Diagramme der restlichen Proben der *ZN*-Reihe sind im Anhang (Kapitel 8.3.1) dargestellt.

Die TG-Kurven aller Proben der *ZN*-Gruppe zeigen von 60°C bis 930°C einen monotonen Gewichtsverlust. Mit zunehmendem Zinkgehalt nimmt der Gesamtgewichtsverlust von 19,8Gew.-% auf 16,5Gew.-% ab. Die Ergebnisse der Thermogravimetrie an den nanokristallinen Phasen sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

Die obere Regressionslinie in Abbildung 5.8 zeigt die Änderung des Gesamtgewichtsverlusts (60-930°C) mit dem Zinkgehalt. Die darunter befindliche Linie zeigt den Gewichtsverlust der Proben von 60-220°C in Abhängigkeit vom Zn-Gehalt. Beide Regressionsgeraden haben etwa gleiche Steigung. Der Zinkgehalt der Probe wirkt sich also im wesentlichen auf den Gewichtsverlust im Temperaturbereich zwischen 60°C und 220°C aus. In diesem Bereich wird vor allem molekulares Wasser freigesetzt. Im Bereich zwischen 220°C und 630°C verlieren alle Proben etwa gleich viel Gewicht. Im Temperaturbereich zwischen 630°C und 930°C (unterste Kurve) nimmt der Gewichtsverlust mit steigendem Zinkgehalt nur geringfügig ab.

Beide Bereiche, in denen molekulares H₂O und OH-Gruppen (220-630°C) bzw. ausschließlich OH-Gruppen (630-930°C) verloren gehen, bleiben weitgehend unbeeinflusst. Das Maximum der Entwässerung über 220°C liegt bei 400°C (Abbildung 5.7).

► Da nur zwei Hauptereignisse im Bereich bis 400°C stattfinden, ist von relativ ähnlich gebundenem Wasser auszugehen. Allerdings ist eine eindeutige Unterscheidung zwischen adsorbierten und strukturell gebundenem H₂O bei den nanokristallinen Phasen nur schwer möglich.

► Der Einbau von Zink führt zu einer Verringerung des molekularen Wasseranteils.

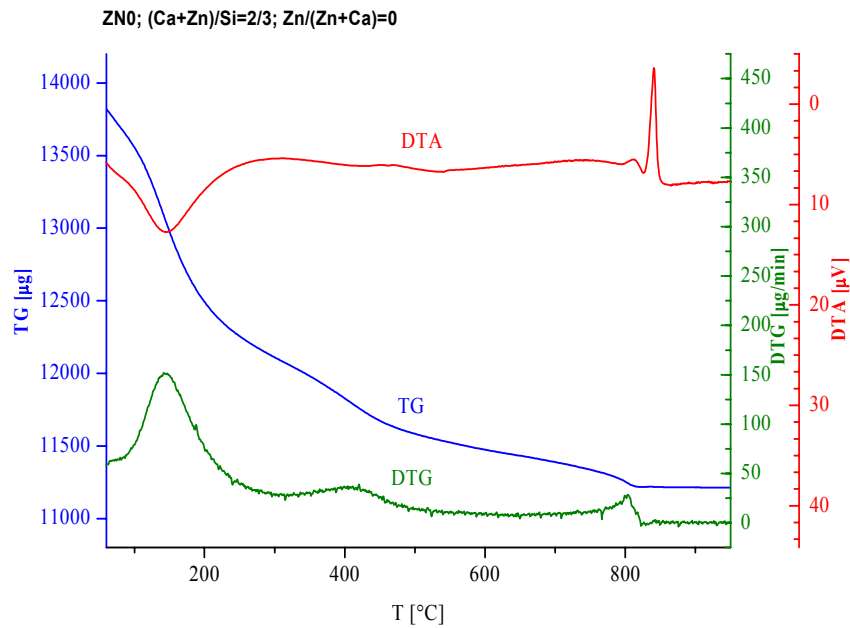


Abbildung 5.7: DTA-TG(DTG)-Diagramm der Probe ZnO.

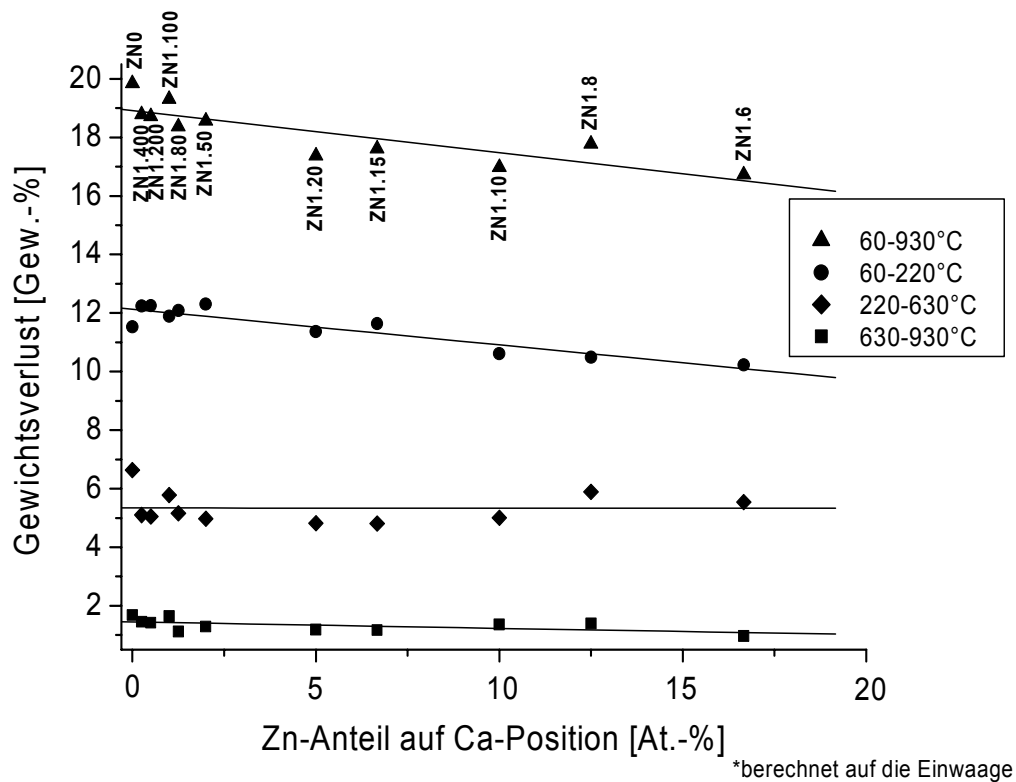


Abbildung 5.8: Übersicht der TG-Messwerte der Zn-Reihe innerhalb verschiedener Temperaturintervalle.

Die nanokristallinen Phasen zeigen Transformationstemperaturen bei 829°C ohne Zink. Bei Zinkgehalten bis $Zn/(Zn+Ca)=1/200$ steigt die Transformationstemperatur bis auf 832°C an. Oberhalb dieser chemischen Zusammensetzung senkt sich die Transformationstemperatur mit steigendem Zinkgehalt ab. Bei einem $Zn/(Zn+Ca)=1/4$ wird ein Wert von 811°C erreicht. Eine Übersicht ist in (Abbildung 5.9) dargestellt.

► Diese Ergebnisse sind möglicherweise ein Hinweis für eine zunehmende thermische Stabilität der nanokristallinen Strukturen bis zu einem bestimmten Zinkgehalt (ZN1.200). Ab dieser Menge destabilisieren sich die Strukturen.

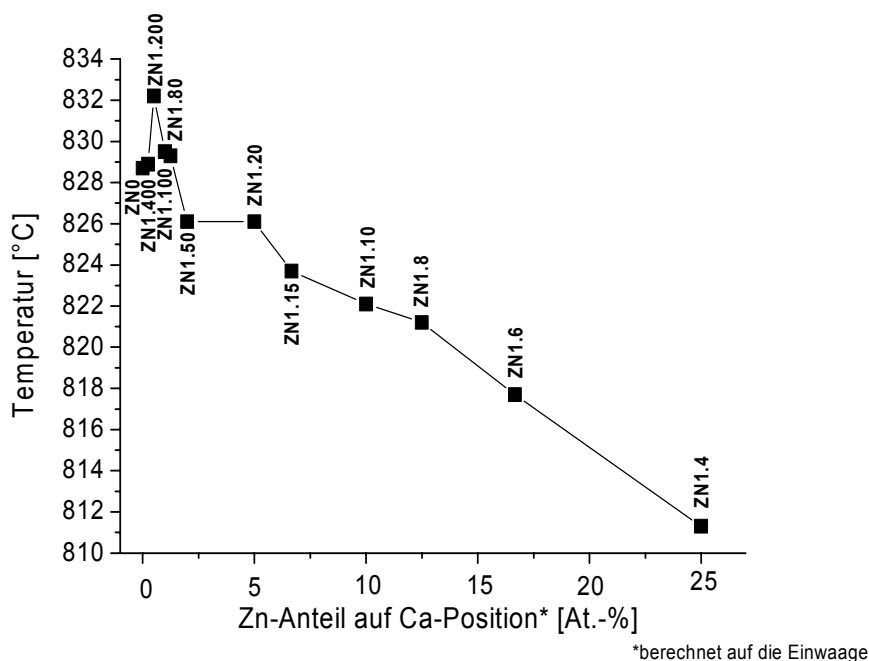


Abbildung 5.9: Onset-Temperaturen der Kristallisation von Wollastonit in Abhängigkeit vom Zinkgehalt in den Proben der ZN-Reihe.

Zur Untersuchung der Endprodukte* nach der DTA-TG Analyse wurden die Proben mittels Röntgendiffraktometrie† charakterisiert. Aufgrund der geringen Probenmengen war dies nur mittels Guiniermessverfahren in Glaskapillaren möglich.

* Endtemperatur: 1000°C

† Strahlung (Cu K α), Generatorspannung (40kV), Generatorstrom (30mA), Messzeit (180min), Schrittweite (0.005°2 θ), Messbereich (8-100°2 θ), 6 Scan-Wiederholungen.

Die Probenamen wurden um „D“ für DTA ergänzt. Daraus ergibt sich beispielsweise aus der Probe *ZN0* nach der DTA-TG Behandlung die Bezeichnung *ZND0*.

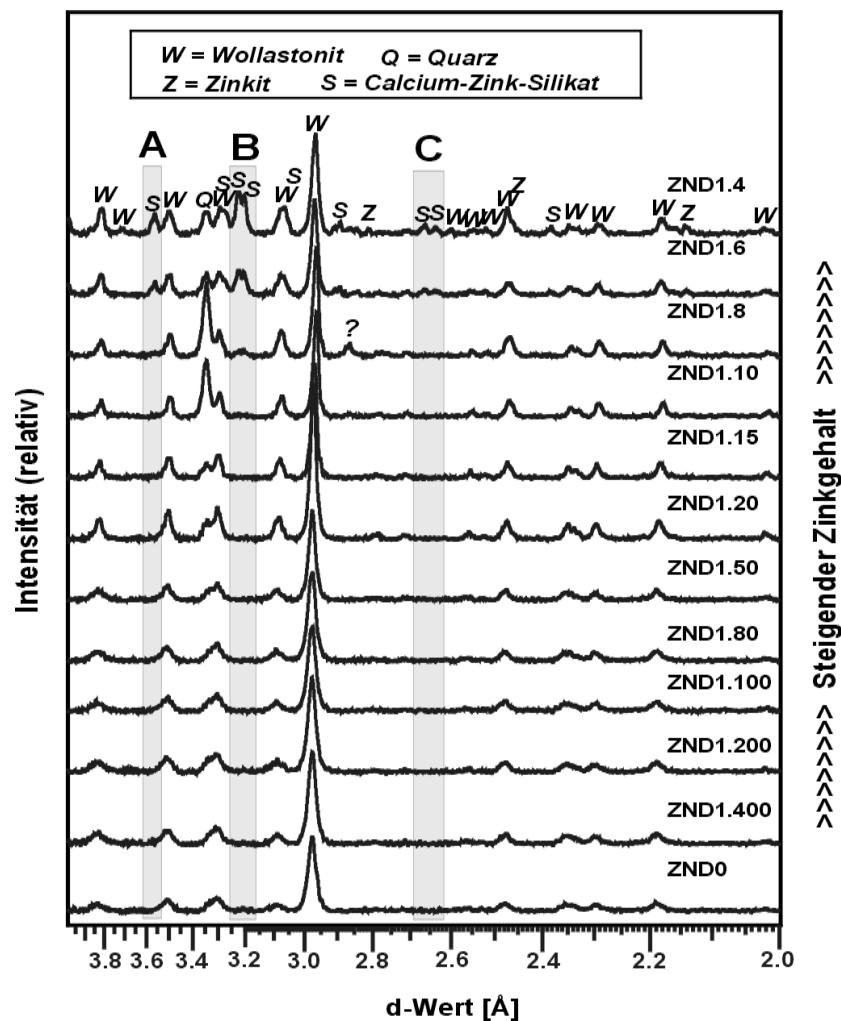


Abbildung 5.10: Röntgendiffraktogramme der ZN- Reihe nach der DTA-TG-Analyse (*ZND-Reihe*).

Abbildung 5.10 zeigt den Phasenbestand aller nanokristallinen Phasen nach der DTA-TG Behandlung. Die Proben enthalten in allen Fällen β -Wollastonit (ICDD 84-0654) als Hauptphase. Nebenphase ist Quarz. Die Quarzmengen variieren in den verschiedenen Proben stark. Bei Zinkgehalten $Zn/(Zn+Ca)=1/6$ und $1/4$ sind zusätzlich Calcium-Zink-Silikat ($Ca(ZnSi_3O_8)$, ICDD 86-2209) und Zinkit vorhanden (Abbildung 5.1, graue Rechtecke A,B,C).

- ▶ Die behandelten Proben enthalten die für diesen Temperaturbereich typische Phasen β -Wollastonit und Quarz.
- ▶ Neben der schon vorhandenen Zinkphase (Zinkit) gibt es zusätzlich Calcium-Zink-Silikat, dies könnte ein Hinweis für zuvor in C-S-H eingebautes Zink sein.

5.1.1.5 XPS

Die Analysen wurden mit der MgK_{α} ($E=1253,6\text{eV}$) Röntgenquelle bei 260W (13kV, 20mA) aufgenommen. Nach einer Übersichtsaufnahme wurden hochaufgelöste Spektren für die wichtigsten Elementlinien (C 1s, Ca 2p, Si 2p und Zn 2p) aufgenommen. Ein Shirley-Hintergrund und eine Gauss:Lorentz-Signalform (80:20) wurde angenommen.

Die Nachweisgrenze für Zn beträgt ($<1\text{Gew.}\%$). Daher konnte nur die Proben mit $Zn/(Zn+Ca)>1/20$ untersucht werden. Probe ZN1.4 wurde aufgrund der röntgenographisch und mikroskopisch ermittelten Sekundärphasen von der Auswertung ausgeschlossen. Als Datengrundlage für die Referenzspektren diente das „Handbook of X-ray Photoelectron-Spectroscopy“ [146].

Alle gemessenen Spektren sind im Anhang (Kapitel 8.4.1) aufgeführt.

5.1.1.5.1 C 1s -Spektren

Um Aufladungseffekte zu vermeiden, wurde anhand des C 1s -Signals* (engl. Peak) auf $284,8\text{eV}$ [146] korrigiert. Abbildung 5.11 zeigt ein Beispielspektrum im Bereich zwischen 305 und 280eV . Die bei etwa 293eV gemessene Intensität besteht aus zwei Signalen bei $291,6\text{eV}$ und $294,85\text{eV}$.

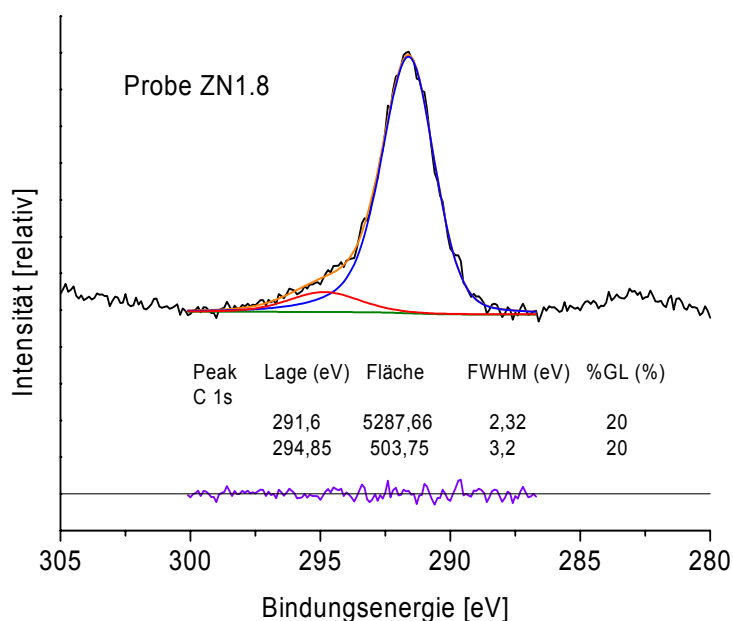


Abbildung 5.11: XPS-Plot (C 1s -BE) der Probe ZN1.8. Rot: Profilanpassung 1, Blau: Profilanpassung 2, Orange: Summe Profilanpassung (Fit) 1,2 Grün: Untergrund, Violett: Differenz zwischen Summe Fit 1,2 und Messung.

5.1.1.5.2 Ca 2p_{3/2} -Spektren

Abbildung 5.12 zeigt ein Beispielspektrum der Probe ZN1.8 im Bereich zwischen 370eV und 340eV . Zwei Signale bei $353,91\text{eV}$ und $357,47\text{eV}$ wurden gefittet.

* Signal der Kupferklebefolie

Die Ca $2p_{3/2}$ -Bindungsenergien der nanokristallinen Proben sind unabhängig vom Zinkgehalt. Die Ca $2p_{3/2}$ -BE beträgt durchschnittlich 347,2eV. Eine Übersicht der Messergebnisse mit Halbwertsbreiten (engl. FWHM) ist in Abbildung 5.13 dargestellt. Allerdings führte der Einbau von Zink zu einer leichten Verbreiterung der Ca 2p-Peaks der nanokristallinen Proben.

► Die Zunahme der Ca $2p_{3/2}$ -Peak-Halbwertsbreiten ist möglicherweise ein Hinweis auf eine Änderungen in der Umgebung der Calciumatome.

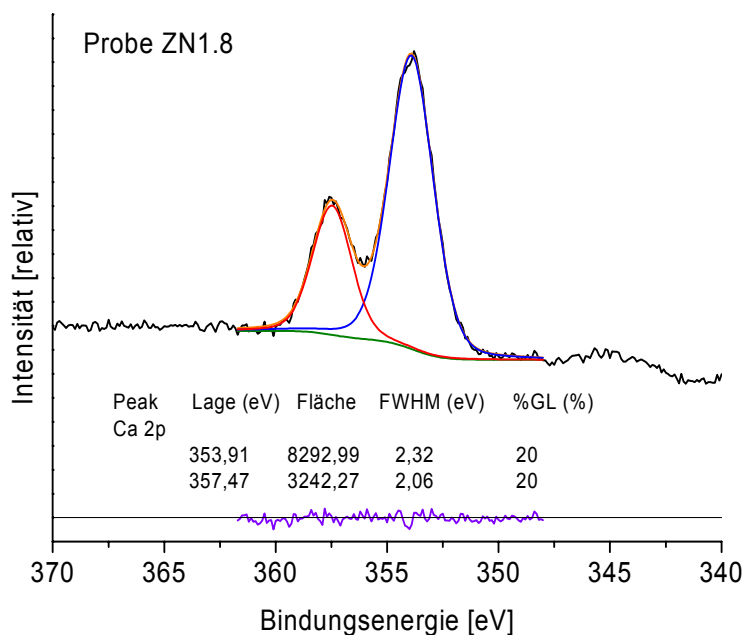


Abbildung 5.12: XPS-Plot (Ca 2p-BE) der Probe ZN1.8. Rot: Profilanpassung 1, Blau: Profilanpassung 2, Orange: Summe Profilanpassung 1,2 Grün: Untergrund, Violett: Differenz zwischen Summe Fit1,2 und Messung.

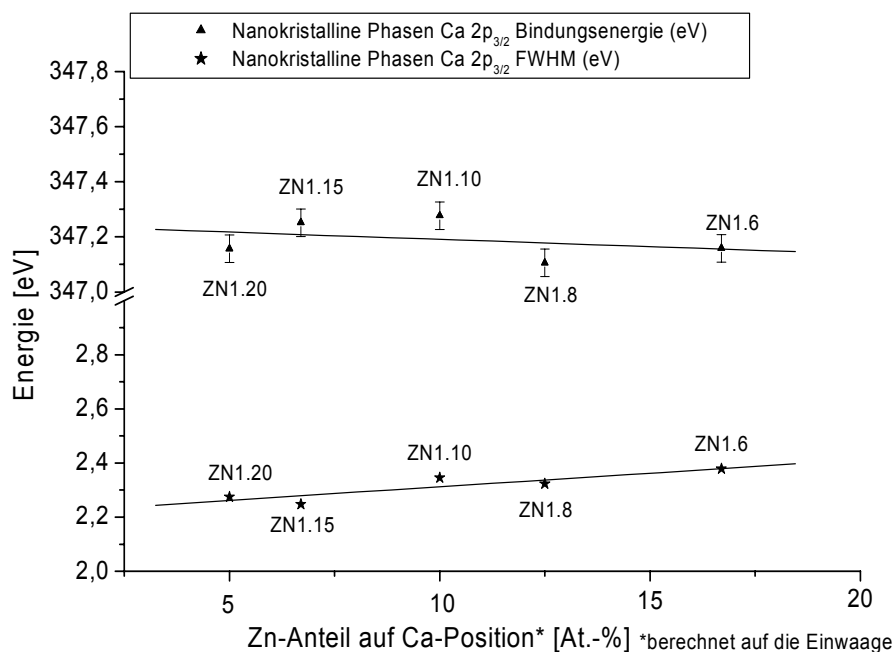


Abbildung 5.13: Ca 2p_{2/3}-Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der ZN-Reihe in Abhängigkeit vom Zn-Gehalt.

5.1.1.5.3 Si 2p-Spektren

Eine Aufnahme der Probe *ZN1.8* im Bereich von 115eV bis 90eV ist in Abbildung 5.14 dargestellt.

Gefittet wurde nur ein Signal. Die Änderung der Bindungsenergien und Halbwertsbreiten des Si 2p Signals mit zunehmendem Zinkgehalt ist in Abbildung 5.15 dargestellt. Wie bei den Ergebnissen der Ca 2p-Bindungsenergien, findet man hier keine erkennbaren Unterschiede bei den verschiedenen Proben der ZN-Reihe. Die Messpunkte der nanokristallinen Phasen streuen lediglich etwas.

► Der Zinkeinbau hat keine Auswirkungen auf die Si 2p-BE. Dies könnte als Beweis für einen Ersatz von Calcium durch Zink und nicht für Silicium dienen.

Wenn tetraedrischer Zinkeinbau in der Si-Position erfolgen würde, sollte eine Änderung der Si 2p-BE erkennbar sein. Black et al. [93]. berichten über eine Abnahme der Si 2p-Bindungsenergien durch den Einbau von Aluminium in die Si-Position bei Tobermorit (Dreier-Doppelkettenstruktur; vgl. Kapitel 3.2.2.1).

► Der Zinkeinbau führt zu einer Verbreiterung der Si 2p-Signalsbreiten im CaO-ZnO-SiO₂-H₂O System. Dies könnte ein Hinweis auf eine Änderung und Variation der Umgebung von Silicium sein. Eine mögliche Erklärung wäre die Bildung von Si-O-Zn Bindungen, neben den Si-O-Si und Si-O-Ca, welche in Reinsystemen (CaO-SiO₂-H₂O) zu finden sind.

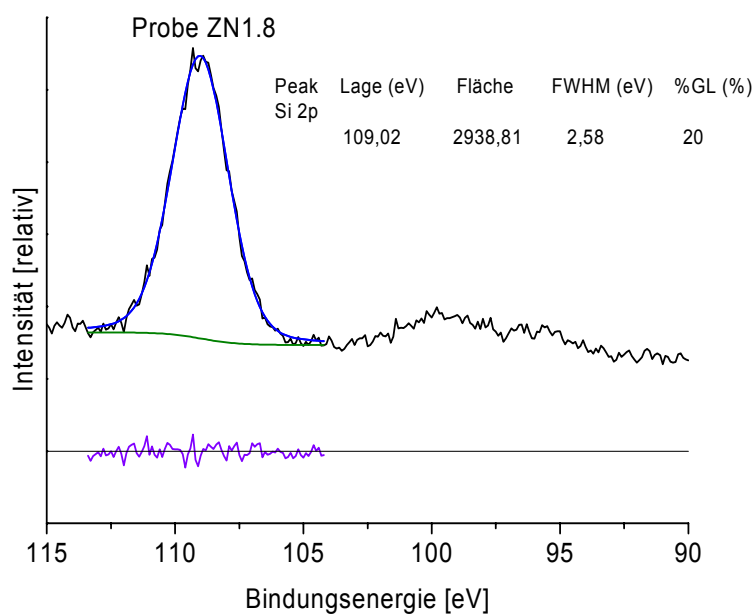


Abbildung 5.14: XPS-Plot (Si 2p-BE) der Probe ZN1.8. Rot: Blau: Profilanpassung, Grün: Untergrund, Violett: Differenz zwischen Profilanpassung und Messung.

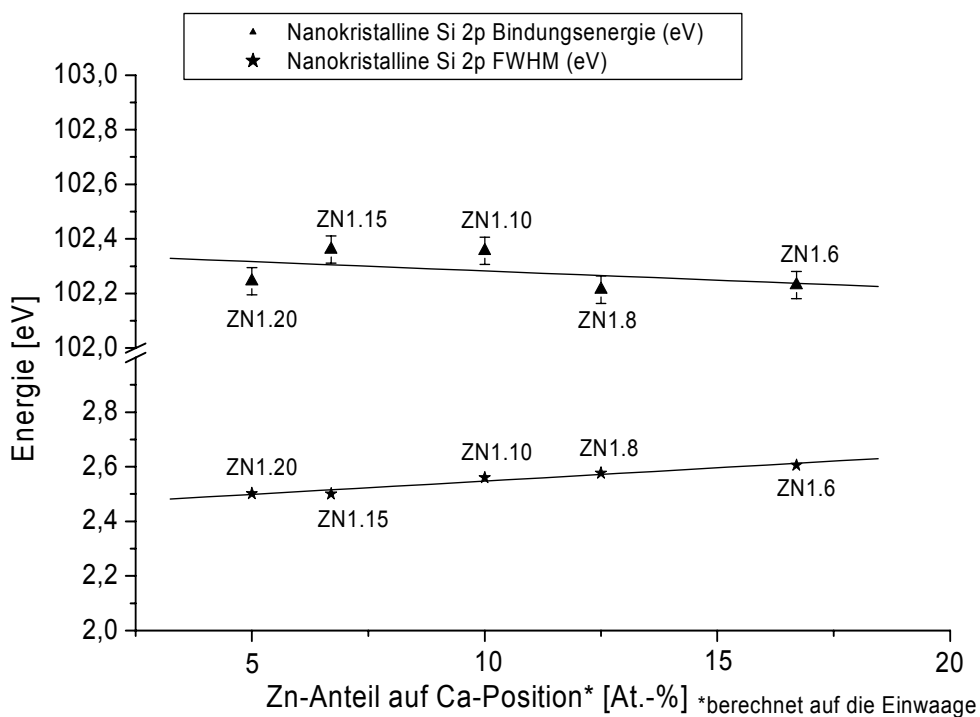


Abbildung 5.15: Si 2p-Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der ZN-Reihe in Abhängigkeit des Zn-Gehaltes.

5.1.1.5.4 Zn 2p-Spektren

Die Zn 2p Bindungsenergien der nanokristallinen Phasen sind nahezu unabhängig vom Zinkgehalt, jedoch streuen die Werte beträchtlich. Allerdings sind die Zn 2p-Spektren sehr schwach, die Fehler sind größer als die der anderen Daten (C 1s, Ca 2p, Si 2p). Abbildung 5.16 zeigt ein gemessenes Spektrum im Bereich zwischen 1060eV und 1015eV. Mit abnehmendem Zinkgehalt verschlechterten sich die ohnehin schlechten Zn 2p-Spektren.

► Sowohl eine quantitative als auch qualitative Aussage kann aufgrund dieser Ergebnisse nicht gemacht werden. Die zunehmende Intensität der Si2p-Signale ist lediglich ein Hinweis dafür, dass im zunehmenden Maße Zink in den Proben vorhanden bzw. eingebaut ist.

► Die Sensitivität von XPS für Zn liegt im Bereich von EDX (<1Gew.-%).

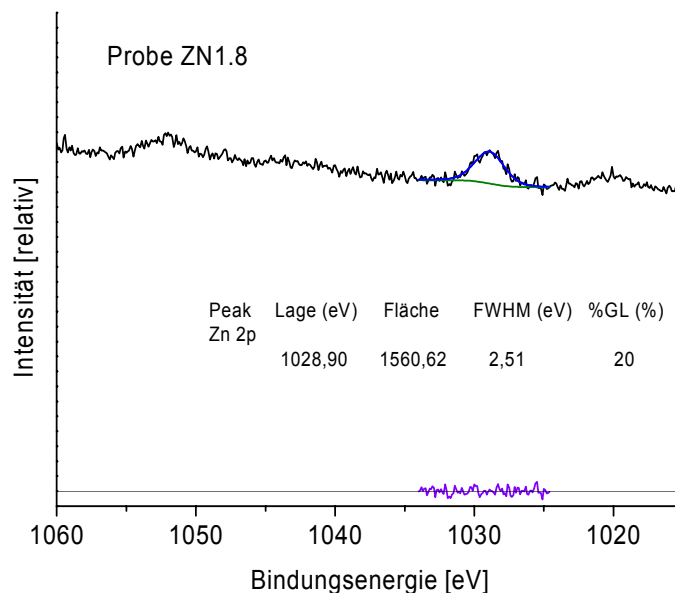


Abbildung 5.16: XPS-Plot (Zn 2p-BE) der Probe ZN1.8. Rot: Blau: Profilanpassung, Grün: Untergrund, Violett: Differenz zwischen Profilanpassung und Messung.

5.1.2 Thermisches Verhalten von teilgeordneten C-S-H-Gelen im System ZnO-CaO-SiO₂-H₂O (ZNT-Reihe)

5.1.2.1 Herstellung der Syntheseriehe ZNT

Die mechanochemisch synthetisierten Proben der ZN-Reihe aus Kapitel 5.1.1.1 wurden einer thermischen Behandlung unterzogen. Deshalb wurden die bisher eingeführten Probenbezeichnungen durch ein „T^c“ im Probennamen ergänzt (ZN0>ZNT0).

Bei der thermischen Behandlung wurden die Proben auf Uhrgläsern im Trockenschrank gelagert. Die Behandlungsdauer betrug 10h, die Temperatur 300°C. Die Temperatur und Behandlungsdauer entsprechen den Dehydratationsbedingungen von Tobermorit 11Å zu Tobermorit 9Å [97]. Da eine strukturelle Ähnlichkeit der synthetisierten nanokristallinen Proben, aufgrund der Literatur (Kapitel 3.2.1), sowie der XRD, XPS und DTA-TG Ergebnisse aus dem vorherigen Kapitel zu kristallinem Tobermorit besteht, erscheint diese Vorgehensweise als sinnvoll.

5.1.2.2 Röntgenbeugung

Die Produkte wurden mittels Siemens D5000 Röntgendiffraktometer* charakterisiert. Abbildung 5.17 zeigt alle Proben der ZNT-Reihe nach der thermischen Behandlung. C-S-H(I) zeigt generell schwache Intensitäten. Der Phasenbestand bleibt gegenüber den Ausgangssubstanzen unverändert. Neben der Hauptphase C-S-H(I) konnte erneut Quarz und Zinkit nachgewiesen werden. Zinkit war wiederum nur in der Probe ZNT1.4 mit höchstem Zinkgehalt vorhanden.

Im allgemeinen verschlechterte sich die Halbwertsbreite der Reflexe bei thermischer Behandlung. Wie schon bei den Ausgangsprodukten nehmen die Intensitäten des Basalreflexes (001) mit steigendem Zinkgehalt ab (Abbildung 5.17, graues Rechteck A). Eine eindeutige Reflexzuordnung ist nur bis zu einem Zn/(Zn+Ca) von 1/80 sinnvoll. Bei höheren Zinkgehalten ist sie nicht mehr möglich.

Im Vergleich zu den Ausgangsprodukten verschiebt sich der Schwerpunkt der durchschnittlichen Reflexlage des 001-Reflexes von 14Å auf etwa 11,5 Å.

► Die Verschiebung des Basalreflexes steht im Einklang mit dem thermischen Verhalten von 14Å Tobermorit bei 300°C. Dies bestätigt wiederum die Annahme einer strukturellen Ähnlichkeit zu Tobermorit. Der Prozess scheint nicht vollständig abzulaufen. Das Endprodukt weist eine ungefähre Basalreflexlage von 11,5Å auf. Die Basalreflexlage von dehydriertem normalen Tobermorit erreicht einen Wert von 9Å (siehe Kapitel 3.2.2.1). Synthetische Tobermorite wandeln sich nach eigenen Studien [148] im C/S-Bereich von 5/6 häufig unvollständig bzw. nicht in Tobermorit 9Å um. Dies kann sowohl bedeuten, dass eine Phase mit einer Basalabstand von 11,5 Å vorliegt, bzw. eine Mischung aus mehreren Phasen vorliegt und der Reflex über einen größeren Bereich verschmiert.

► Zink scheint keinen Einfluss auf das thermische Verhalten von C-S-H(I) zu haben.

* Strahlung (CuK α), Spannung (40kV)/Strom (40mA), Divergenzblenden (0.6mm), Schrittweite (0.02°), Zählzeit (31s), Messbereich (2-58°2 θ).

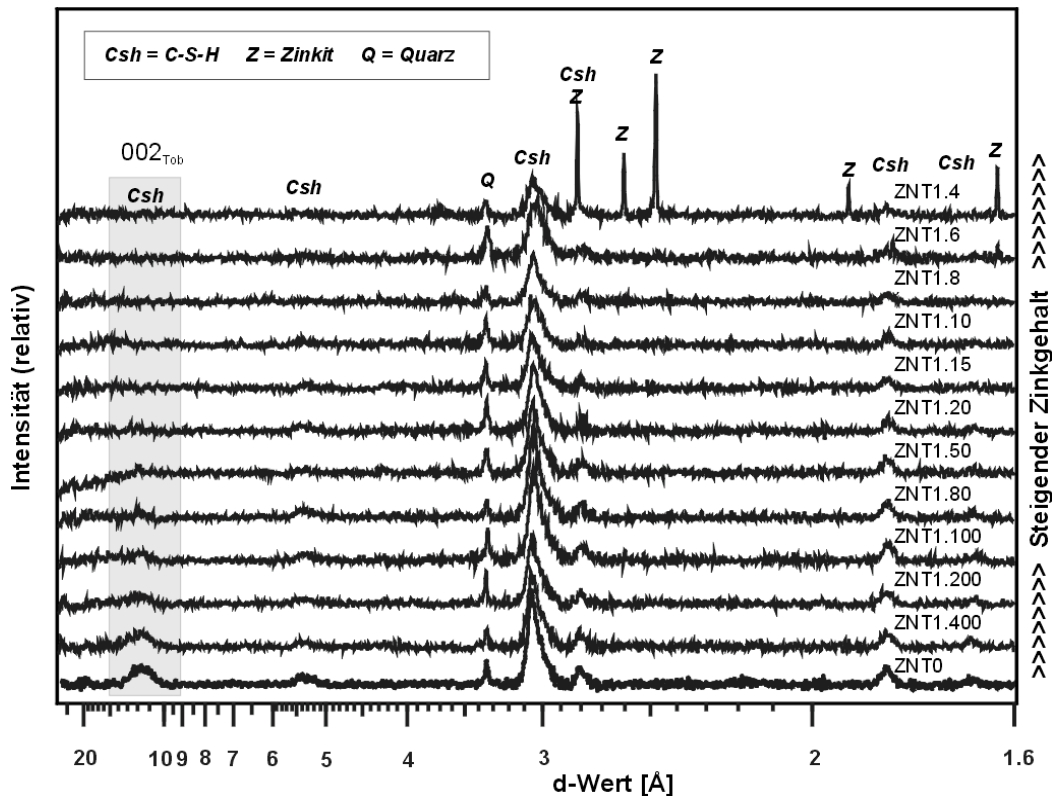


Abbildung 5.17: Pulverdiffraktogramme der Syntheserieihe ZN.

5.1.2.3 ESEM

Die dehydrierten Produkte wurden mittels ESEM untersucht. Allerdings zeigen sich sowohl morphologisch als auch chemisch keine Unterschiede.

► Die Dehydratation der Phasen läuft topotaktisch ab. Dies stützt wiederum die Vorstellung über die strukturelle Verwandtschaft der nanokristallinen Phasen zu Tobermorit 11\AA , da diese Umwandlung ebenfalls topotaktisch stattfindet.

5.1.3 Eigenschaften von kristallinen C-S-H-Phasen im System ZnO-CaO-SiO₂-H₂O (ZK-Reihe)

5.1.3.1 Herstellung der Syntheserieihe ZK

Für die Synthese von kristallinen Phasen mit $(\text{Ca}+\text{Zn})/\text{Si}=2/3$ wurde der ungetrocknete Teil der zuvor charakterisierten nanokristallinen Phasen als Ausgangsprodukt für die hydrothermale Behandlung verwendet. Die Synthese erfolgte nach der beschriebenen Synthesevorschrift. Die Synthese wurde für 96h bei 210°C im Trockenschrank durchgeführt. Die 70ml Autoklaven wurden mit einem Füllungsgrad von 60% befüllt. Nach der Synthese wurden die Proben gewaschen, filtriert und getrocknet (siehe Kapitel

4.1). Die genaueren Details der Synthese und eine Probenübersicht sind in Tabelle 5.2 dargestellt.

Tabelle 5.2: Probenübersicht der ZK-Reihe.

Probe	(Ca+Zn)/Si	Zn/(Zn+Ca)	W/F ¹	Methode ²
ZK0	2/3	0	20/1	MC, HT
ZK1.400	2/3	1/400	20/1	MC, HT
ZK1.200	2/3	1/200	20/1	MC, HT
ZK1.100	2/3	1/100	20/1	MC, HT
ZK1.80	2/3	1/80	20/1	MC, HT
ZK1.50	2/3	1/50	20/1	MC, HT
ZK1.20	2/3	1/20	20/1	MC, HT
ZK1.15	2/3	1/15	20/1	MC, HT
ZK1.10	2/3	1/10	20/1	MC, HT
ZK1.8	2/3	1/8	20/1	MC, HT
ZK1.6	2/3	1/6	20/1	MC, HT
ZK1.4	2/3	1/4	20/1	MC, HT

¹W/F=Wasser/Feststoff
²MC=mechanochemische Behandlungsdauer 32h;
HT=hydrothermal im Trockenschrank bei 210°C für 94h (70ml Teflon-Stahl-Autoklav, Füllungsgrad 60%)

5.1.3.2 Röntgenbeugung

5.1.3.2.1 Röntgenbeugung

Die Produkte wurden mittels D5000 Röntgendiffraktometer* charakterisiert.

Die kombinierte mechanochemische und hydrothermale Synthese erlaubte die Herstellung von kristallinen Phasen. Abbildung 5.18 zeigt alle Diagramme dieser Syntheserieihe (ZK). Alle Proben zeigen typische XRD-Reflexmuster von Gyrolith. Im Gegensatz zu den Proben der ZN-Reihe war bei der ZK-Reihe Quarz erst ab Zinkgehalten von $Zn/(Zn+Ca)=1/50$ vorhanden (Abbildung 5.18, graues Rechteck C).

Eine weitere Änderung im Phasenbestand findet, wie schon bei den nanokristallinen Vorläuferphasen gesehen, erst bei $Zn/(Zn+Ca)=1/4$ statt. Diese Änderung drückt sich durch einen breiten Reflex bei etwa 16Å aus. Wie bei den nanokristallinen Phasen wurde eine Abnahme der Intensitäten des Basalreflexes (001) mit steigendem Zinkgehalt (Abbildung 5.18, graues Rechteck A) beobachtet.

Allerdings zeigt der 002-Reflex (Abbildung 5.18, graues Rechteck B) in der ZK-Reihe ebenfalls eine Intensitätsabnahme mit steigendem Zinkgehalt.

* Strahlung (CuK α), Spannung (40kV)/Strom (30mA), Divergenzblenden (0.6mm), Schrittweite (0.02°), Zählzeit (31s), Messbereich (2-58°2 θ).

Der Schwerpunkt der Basalreflexlage scheint sich zu kleineren d-Werten zu verschieben, eine Gitterkonstantenverfeinerung ist notwendig.

Nach den Untersuchungen mit konventioneller Strahlung wurden weitere Proben an der Diffraction Beamline bei ANKA Synchrotron (Karlsruhe) gemessen. Die Messungen mit Synchrotronstrahlung erbrachten keine Neuerungen im qualitativen Phasenbestand.

► Das Fehlen von zusätzlichen Phasen neben Gyrolith und Quarz bis zur Probe *ZK1.4*, könnte ein Hinweis für den Einbau von Zink in die Struktur sein.

► Das Auftreten eines breiten Reflexes bei 16\AA ist möglicherweise eine Indiz für eine weitere Zn-reiche Phase und stellt die Einbaugrenze von Zn in Gyrolith dar.

► Der Reflex bei 16\AA ist ein Hinweis auf eine Struktur ähnlich zu Minehillith $((\text{K,Na})_2\text{Ca}_{28}\text{Zn}_5\text{Al}_4\text{Si}_{40}\text{O}_{112}(\text{OH})_{16})$ [150].

► Die Verschiebung des Basalreflexes könnte ein direkter Hinweis auf die Verkürzung der c-Gitterkonstante sein.

► Beide Serien (*ZN*, *ZK*) zeigen gleiche Einbaugrenzen, dies kann mit ähnlichen Einbaumechanismen erklärt werden.

► Die Ergebnisse der synchrotronbasierten XRD sind ein weiterer Beweis für das Fehlen einer Zinkphase.

5.1.3.2.2 Le Bail-Methode

Im folgenden wurde eine Gitterkonstantenverfeinerung durchgeführt. Die Pulverdiffraktogramme wurden mit der Topas v.2.0 Software von Bruker-AXS ausgewertet. Die „Whole Powder Pattern Decomposition“ wurde mit der Le Bail - Methode durchgeführt. Die Raumgruppe P-1 wurde als Startmodell gewählt. Die Startgitterparameter wurden von ICSD 68199 übernommen. Die Elementarzelle von Gyrolith ist pseudo-hexagonal, deshalb wurden die Zellparameter a und b auf den gleichen Wert gekoppelt und der Winkel γ während der Verfeinerung auf 120° fixiert. Aufgrund der geringen Symmetrie wurde nur eine geringe Anzahl an Parametern zur Verfeinerung zugelassen. Die Profilanpassung wurde mit einer Pseudo-Voigt-Funktion durchgeführt. Der Untergrund wurde mit einem Chebyshev Polynom 3-ten Grades berechnet.

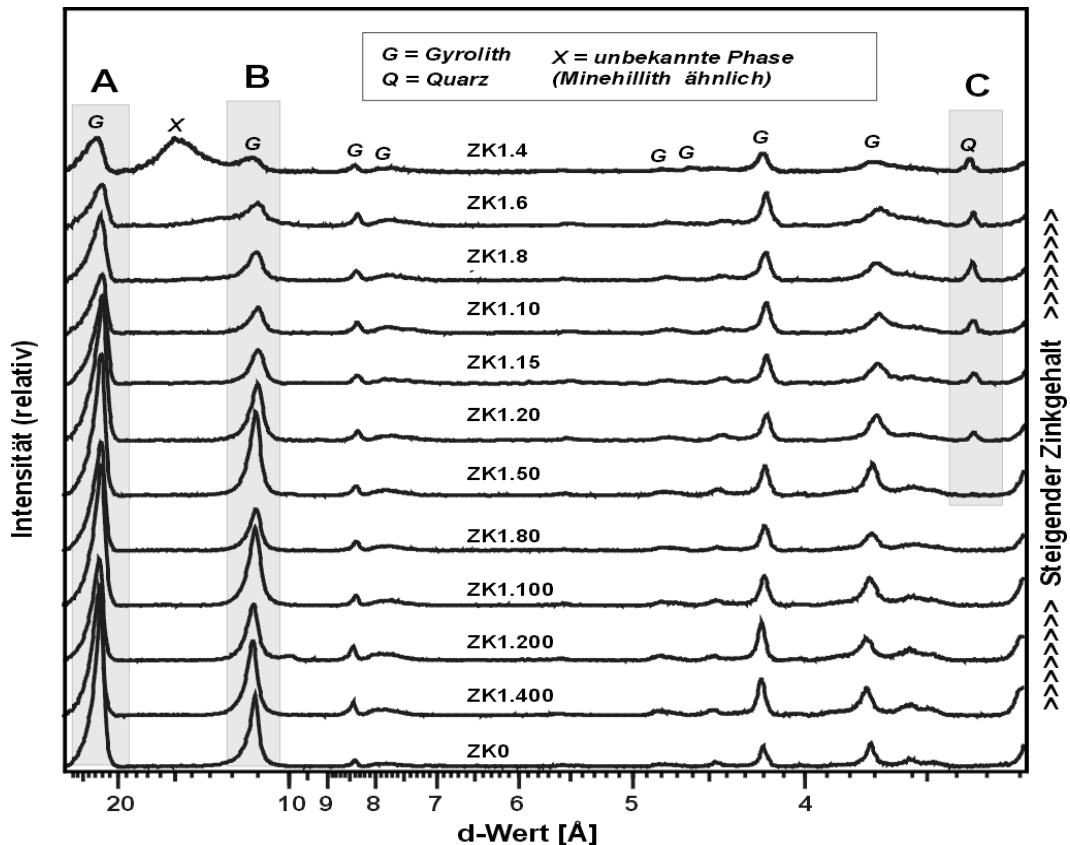


Abbildung 5.18: Röntgendiffraktogramme der ZK-Reihe.

Bei allen kristallinen Phasen ergaben die Profilanpassungen mit der Le Bail-Methode nur kleine Änderungen der Elementarzellparameter. Die Ausnahme bildet der c -Gitterparameter, der sich mit steigendem Zinkgehalt stark verkürzt. Im Anhang (Kapitel 8.5.2) sind alle Daten (Zellparameter, R-Werte, usw.) der Verfeinerung aufgeführt. Abbildung 5.19 zeigt die Abhängigkeit der c -Gitterkonstante vom eingewogenen Zinkgehalt. Die Regressionsgerade (Abbildung 5.19) wurde aus fast allen Messwerten berechnet. Lediglich Probe *ZK1.4* wurde ausgeschlossen, da in dieser Probe qualitativ eine weitere zinkhaltige Phase gefunden wurde.

Die Messpunkte streuen beträchtlich um die Regressionsgerade. Im Trend ist jedoch ein eindeutiger Abfall der c -Gitterkonstante mit steigendem Zinkgehalt erkennbar. Probe *ZK1.100* zeigt aufgrund der schwierigen Profilanpassung bei der Verfeinerung einen großen Fehler.

Die Probe mit maximalem Zinkgehalt ohne Sekundärphase (*ZK1.6*) und die Probe mit maximalem Zinkgehalt und Sekundärphase (*ZK1.4*) befinden sich ungefähr auf gleichem Niveau.

► Die Verkürzung der c -Gitterkonstante kann als Beweis für den Zinkeinbau in die Gyrolithstruktur interpretiert werden.

► Die ähnlichen Werte des c -Gitterparameters der Proben *ZK1.6* und *ZK1.4* könnten ein Hinweis dafür sein, dass die maximale Einbaugrenze für Zink in Gyrolith zwischen $Zn/(Zn+Ca) \geq 1/6$ und $Zn/(Zn+Ca) \leq 1/4$ liegt.

► Da die bisherigen Daten eindeutig für einen Einbau von Zink in die Ca-Position sprechen, kommen dafür nur die Oktaederschicht bzw. X-Schicht in Frage. Eine vollständige Besetzung aller möglichen Positionen der X-Schicht, inklusive der NaI-Position entspricht ein $Zn/(Zn+Ca)$ von $1/5,6$. Dieser Wert liegt zwischen den zuvor bestimmten Werten von $1/6$ und $1/4$. Diese Interpretation setzt voraus, dass keine röntgenamorphen Phasen existieren.

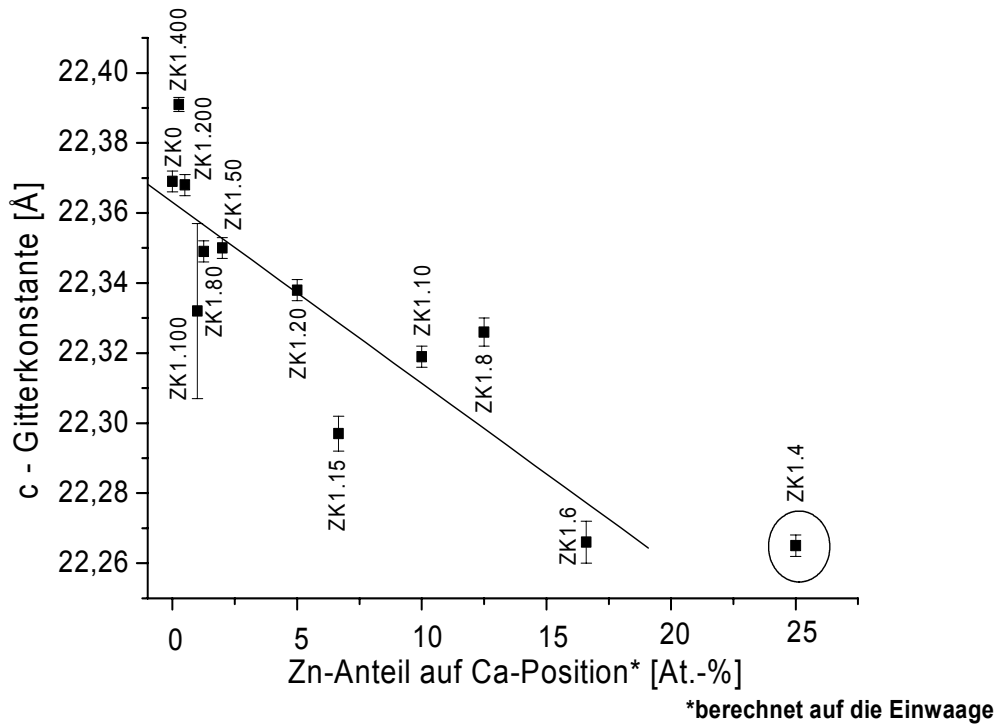


Abbildung 5.19: Die c-Gitterkonstante von Gyrolith in Abhängigkeit vom Zinkgehalt bei der Einwaage.

5.1.3.2.3 Rietveldmethode

Um eventuell vorhandene amorphe Anteile zu überprüfen, wurde eine quantitative Rietveldanalyse an folgenden ausgesuchten Präparaten durchgeführt: *ZK1.200*, *ZK1.50* und *ZK1.15*.

Die Messungen wurden auf einem Bruker-AXS D8 Advance Diffraktometer* durchgeführt. Als interner Standard wurden 15Gew.-% α - Al_2O_3 zugemischt.

Verfeinerungsstrategie

Für die Kalkulation des Diffraktionsprofils wurde der sog. Fundamental Parameteransatz von [135] benutzt. Der Untergrund wurde unter Benutzung des

* Strahlung (CuK α), Spannung (40kV)/Strom (40mA), Variable Blenden (V20), Schrittweite (0.015°), Zählzeit (10.1s), Messbereich (1.5-100°2 θ).

Chebyshev-Polynoms 4-ten Grades berechnet. Der strukturelle Anteil der gebeugten Strahlung wurde aus folgenden ICSD-Einträgen berechnet:

- ICSD 68199 (Gyrolith)
- ICSD 31545 (Korund)
- ICSD 174 (Quarz)

Die Struktur des Gyroliths [11] wurde leicht modifiziert. Für alle 3 Proben wurde die Besetzung der Na1-Position auf 0 gesetzt. Der Al-Anteil auf der Position S12, welche den Sauerstoff mit dem Calcium der X-Schicht teilt, wurde durch eine volle Besetzung mit Si ersetzt.

In Bezug auf die bisher gewonnenen Erkenntnisse wurde zusätzlich Ca^{2+} durch Zn^{2+} auf der Ca8-Position substituiert.

Dabei wurde folgende Besetzung angenommen: 0.16Zn, 0.84Ca bzw. 0.53Zn, 0.47Ca um die Zn/(Zn+Ca) Verhältnisse von 1/50 bzw. 1/15 zu erhalten.

Für das Verhältnis 1/200 wurde aufgrund der geringen Menge an Zn keine Änderung in der Besetzung vorgenommen.

Die Nullpunktverschiebung, Probenhöhenverschiebung, Zellparameter und Kristallitgröße aller Phasen wurden verfeinert. Die bevorzugte Orientierung von Gyrolith wurde mit einer sphärisch harmonischen Funktion 6-ten Grades berücksichtigt. Im Falle von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Quarz konnte eine Vorzugsorientierung ausgeschlossen werden. Die quantitative Analyse wurde ohne weitere Verfeinerungen der Atompositionen bzw. Temperaturfaktoren durchgeführt. Somit konnte die Anzahl der variablen Parameter so gering wie möglich gehalten werden. Der mit steigendem 2Θ -Winkel zunehmende Untergrund (siehe Rietvelddiagramme im Anhang, Kapitel 8.5.5) mit zunehmendem 2Θ -Winkel wird durch die Verwendung variabler Blenden verursacht, welche die bestrahlte Probenfläche konstant hielten. Zudem werden Verfälschungen der Reflexintensitäten bei niedrigen 2Θ -Winkeln durch die Interaktion der divergenten Röntgenstrahlung mit dem Probenhalter vermieden.

Die erste Probe (ZK1.200) enthält röntgenographisch nur Gyrolith und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, wohingegen ZK1.50 und ZK1.15 zusätzlich etwas Quarz aufweisen.

Die quantitative Analyse ergibt in allen 3 Proben annähernd gleiche Gehalte an $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, welche mit den eingewogenen Mengen übereinstimmen. Zudem wurde Quarz in den Proben ZK1.50 (ca. 1Gew.-%) und ZK1.15 (ca. 3Gew.-%) nachgewiesen. Die Ergebnisse der quantitativen Rietveldverfeinerung sind in Tabelle 5.3 aufgeführt.

► Durch die Bestätigung der eingewogenen Korundmengen ist ein amorpher Anteil in den Präparaten auszuschließen.

► Die Anwesenheit von Quarz führt somit zu einer Abreicherung des frei zur Verfügung stehenden SiO_2 im System bzw. einer Anreicherung von Ca bzw. Zn in den C-S-H-Phasen (Gyrolith). Dies bedeutet eine Erhöhung des C/S-Verhältnisses auf über 2/3.

5.1.3.3 ESEM-EDX

Die Untersuchungen mit ESEM bestätigten die röntgenographischen Untersuchungen. Die kristallinen Proben bestehen in Abhängigkeit vom Zinkgehalt aus morphologisch unterschiedlichen Gyrolith-Aggregaten. Die Probe ohne Zink (ZK0) (Abbildung 5.20) und die Proben mit niedrigen bis mittleren Zn-Gehalten (Abbildung 5.21) enthalten

Gyrolith-Aggregate aus feinfilzigen Fasern bzw. leicht filzigen Plättchen. Bei hohen Zn-Gehalten (ab *ZK1.8*) bildet Gyrolith Kugelaggregate (Abbildung 5.22). Die Produkte mit hohen Zn-Gehalten sind wieder mehr „filzig“. Diese sind aus Gyrolith-Plättchen aufgebaut. Die Probe *ZK1.20* zeigt die am besten ausgeprägten Platten von Gyrolith. Mit dem ESEM konnten keine weiteren Phasen, insbesondere kein Quarz, nachgewiesen werden.

Tabelle 5.3: Phasen-Quantifizierung der Proben *ZK1.200,1.50,1.15*

Probe	R-Werte ¹	Quantitative Analyse ¹ (Gew.-%)	
ZK1.200	Rexp : 3.16	Gyrolith	84.33(65)
	Rwp : 7.65	Korund ²	15.67(65)
	Rp : 5.21		
	GOF : 2.42		
ZK1.50	Rexp : 3.13	Gyrolith	83.89(55)
	Rwp : 7.61	Korund ²	15.17(51)
	Rp : 5.09	Quarz	0.94(13)
	GOF : 2.43		
ZK1.15	Rexp : 3.06	Gyrolithe	81.90(15)
	Rwp : 6.38	Korund ²	15.10(14)
	Rp : 4.53	Quarz	2.96(27)
	GOF : 2.08		

¹Gemessen auf Bruker-AXS D8 Advance, ausgewertet mit Bruker AXS Topas v. 2.

² Korund als interner Standard: 15Gew.-% α -Al₂O₃.

Die EDX-Untersuchungen an den kristallinen und nanokristallinen Phasen ergeben ein (Ca+Zn)/Si-Verhältnis von 2/3. Die Zinkgehalte der Proben mit einem $(Zn/(Zn+Ca)) < 1/50$ liegen unterhalb der gerätespezifischen Nachweisgrenze (vgl. *KN*-Reihe).

- ▶ Der zunehmende Einbau von Zink führt zu einer Änderung der Morphologie von Gyrolith.
- ▶ Das Auftreten von Gyrolith-Platten ist ein Hinweis für ein bevorzugtes Kristallwachstum in der a,b-Ebene.
- ▶ Die Zugabe von Zink fördert die für Gyrolith typische Kugelform.
- ▶ Die EDX-Messungen schließen für Proben mit $Zn/(Zn+Ca) > 1/50$ einen Verlust von Zink mit der Restphase (Filtrat) aus.

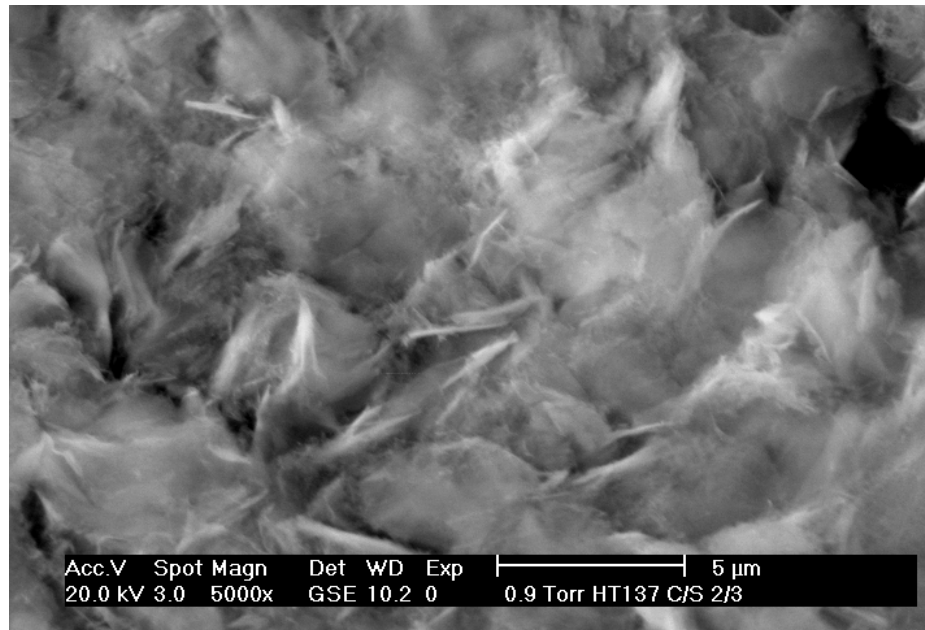


Abbildung 5.20: Probe ZK0, GSE-Bild, Gyrolith-Aggregate, ohne Zink, bestehend aus feinfilzigen Fasern.

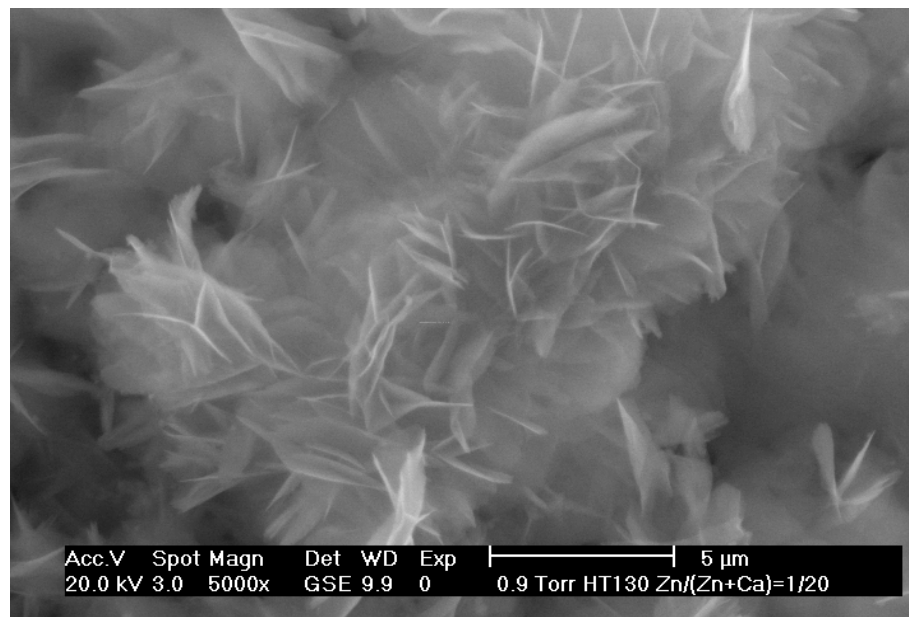


Abbildung 5.21: Probe ZK1.20, GSE-Bild, Gyrolith-Aggregate $[Zn/(Zn+Ca)=1/20]$, bestehend aus leicht filzigen Plättchen.

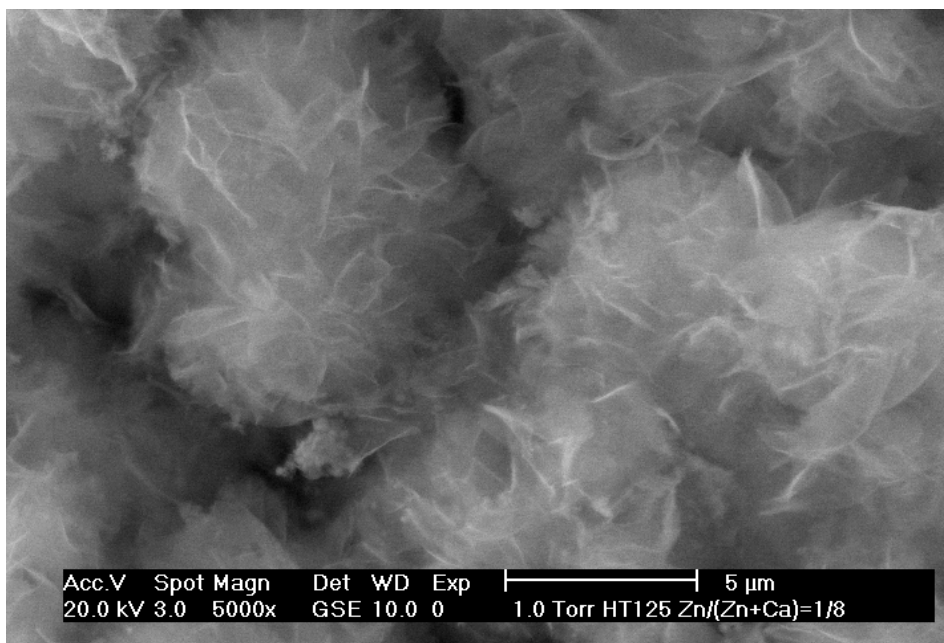


Abbildung 5.22: Probe ZK1.8, GSE-Bild, Gyrolith [Zn/(Zn+Ca)=1/8] bildet kugelförmige Aggregate.

5.1.3.4 DTA-TG

Die TG-Kurven aller Proben der ZK-Gruppe zeigen wie schon die ZN-Vorläuferphasen einen monotonen Gewichtsverlust von 60°C bis 930°C. Abbildung 5.23 zeigt beispielsweise die TG, DTG und DTA-Kurve der Probe ZK0. Die restlichen Diagramme der ZK-Reihe sind im Anhang (Kapitel 8.3.2) dargestellt. Die DTG-Kurven aller kristallinen Proben zeigen eine maximale Gewichtsverlustrate (DTG-Kurve) bei einer Temperatur von ungefähr 130°C. Dieser Wert ähnelt dem maximalen Gewichtsverlust der nanokristallinen Phasen (Kapitel 5.1.1.4). Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Messungen mit Gewichtsverlusten innerhalb unterschiedlicher Temperaturbereiche sind in Abbildung 5.24 gegen den theoretischen Ersatz von Ca durch Zn bei der Einwaage aufgetragen.

Die obere Regressionslinie in Abbildung 5.24 (schwarz gepunktete Linie) zeigt die Änderung des Gesamtgewichtsverlustes über den gesamten Messbereich (60-930°C) mit dem Zinkgehalt. Mit zunehmendem Zinkgehalt nimmt der Gesamtgewichtsverlust von 12,5Gew.-% auf 11,5Gew.-% ab.

Bei einer genaueren Untersuchung des Gesamtgewichtsverlustes nimmt zuerst der Gewichtsverlust bis zur Probe ZK1.50 (Abbildung 5.24, blaue Regressionsgerade) zu, ab Probe ZK1.20 nimmt er ab (Abbildung 5.24, grüne Regressionsgerade).

Die darunter befindliche Linie zeigt den Gewichtsverlust der Proben von 60-220°C in Abhängigkeit vom Zn-Gehalt. Die Regressionsgerade in diesem Bereich zeigt etwa gleiche Steigung wie die bei 60-930°C.

Eine Unterteilung der Regressionsgerade zwischen 60°C bis 220°C ergibt ebenfalls einen Anstieg des Gewichtsverlustes bis zur Probe ZK1.50 (Abbildung 5.24, rote Regressionsgerade). Danach nimmt der Gewichtsverlust (pinkfarbene Gerade) mit steigendem Zinkgehalt in der Probe ab.

Der Temperaturbereich zwischen 630°C und 930°C (Abbildung 5.24, orangefarbene Regressionsgerade) zeigt ebenfalls eine Abnahme des Gewichtsverlust mit steigendem Zinkgehalt.

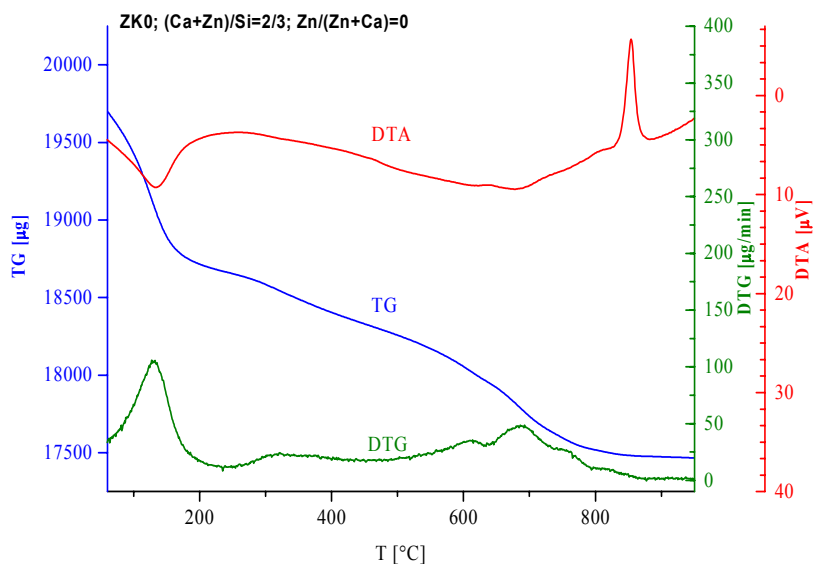


Abbildung 5.23: DTA-TG(DTG)-Plot der Probe ZK0.

► Der durchschnittliche Gesamtgewichtsverlust der Proben mit einem $Zn/(Zn+Ca) \leq 1/50$ entspricht ungefähr dem theoretisch möglichen Gewichtsverlust aus (OH) und H_2O von 12,8 Gew.-% eines Ca-Gyroliths mit folgender Zusammensetzung: $Ca_{16}Si_{24}O_{60}(OH)_8 \cdot 14H_2O$.

► Thermogravimetrische Untersuchungen an natürlichen und synthetischen Gyrolithen zeigen bei Temperaturen bis 400°C einen Verlust von etwa 12 der 14 insgesamt vorhandenen Wassermoleküle. Die verbleibenden 2 Moleküle können bis 600°C zu zwei OH-Gruppen und zwei Sauerstoffen dissoziieren [151]. Alle Gewichtsverluste über 600°C können als Verluste von OH-Gruppen beschrieben werden.

Im Bereich zwischen 60-630°C geht eine Mischung aus adsorbiertem, chemisch gebundenen Wasser und OH-Gruppen verloren. Deshalb kann der abnehmende totale Gewichtsverlust bei über 630°C mit steigendem Zinkgehalt als eine Abnahme der OH-Gruppen in Zn-substituiertem Gyrolith beschrieben werden. In der Abbildung 5.24 zeigen die Regressionslinien des totalen und des Gewichtsverlustes über 630°C etwa ähnliche Steigungen, welches die o.g. Annahme bestätigt.

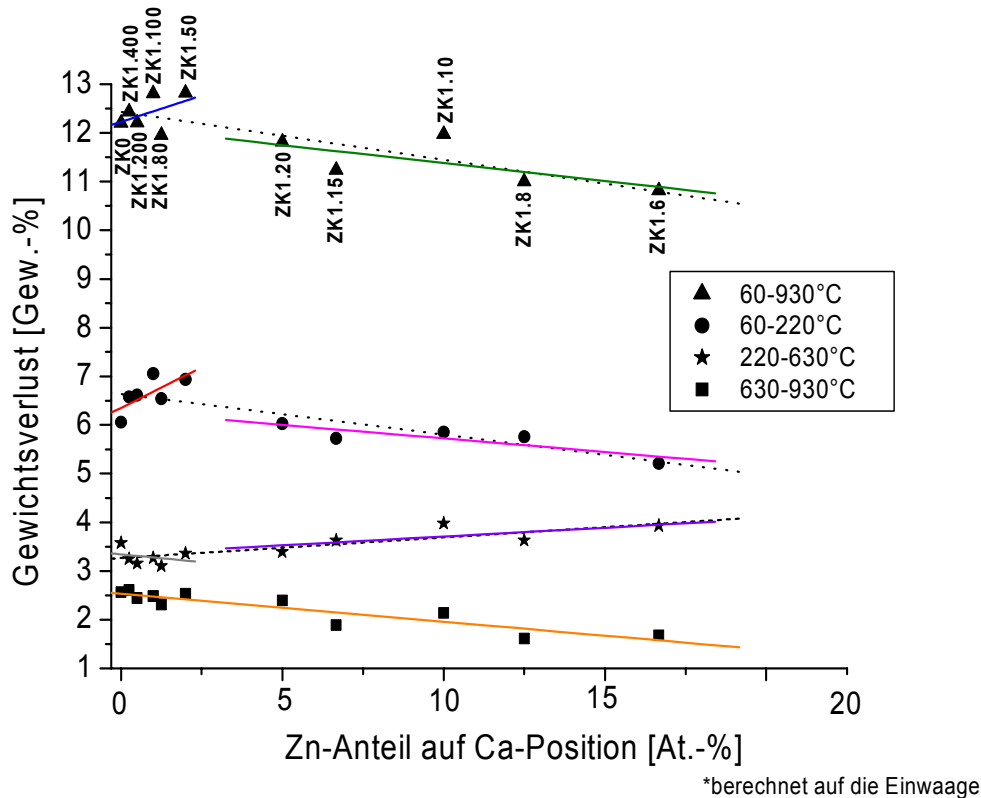


Abbildung 5.24: Übersicht der TG-Messwerte der ZN-Reihe innerhalb verschiedener Temperaturintervalle.

Bis zu einem Zinkgehalt von $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Ca})=1/20$ liegt der Gewichtsverlust von 630-930°C zwischen 2,4Gew.-% und 2,6Gew.-%, was etwa 7-8 OH-Gruppen entspricht. Alle Proben mit höherem Zinkgehalt zeigen Gewichtsverluste zwischen 1,6-2,1Gew.-%, was etwa 5-6 OH Gruppen entspricht.

Wie schon bei der nanokristallinen ZN-Reihe wurden die Umwandlungstemperaturen der ZK-Reihe zu β -Wollastonit untersucht (Abbildung 5.25). Die zinkfreie kristalline Probe zeigt eine Wollastonit-Bildungstemperatur von 837°C.

Zunächst steigt die Transformationstemperatur mit steigendem Zinkgehalt an. Ein analoger Effekt wurde bei den nanokristallinen Vorläuferphasen (ZN-Reihe) beobachtet. Das Maximum wird mit 852°C bei einem $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Ca})=1/50$ erreicht. Danach sinkt die Temperatur bis auf 827°C bei höchstem Zinkgehalt. Auch dieser Verlauf entspricht dem beobachteten Trend der ZN-Reihe. Der Wendepunkt der ZK-Reihe liegt im Vergleich zur ZN-Reihe bei höheren Zinkgehalten ($\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Ca})=1/50$ anstatt $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Ca})=1/200$).

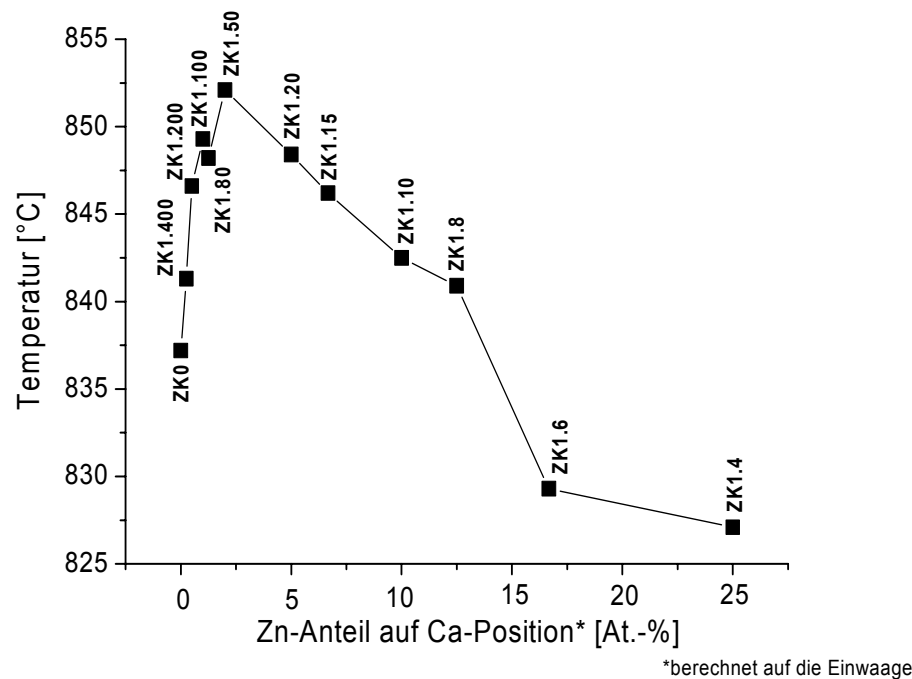


Abbildung 5.25: Onset-Temperaturen der Kristallisation von Wollastonit in Abhängigkeit vom Zinkgehalt in den Proben der ZK-Reihe.

- ▶ Die Ergebnisse weisen auf eine Erhöhung der thermischen Stabilität beider Synthesereihen (ZN, ZK) bis zu bestimmten Zn-Gehalten hin. Bei höheren Gehalten liegt eine Destabilisierung der Strukturen vor.
- ▶ Die kristallinen Phasen zeigen im Durchschnitt höhere Transformationstemperaturen als die nanokristallinen. Dies kann durch den geringeren Polymerisationsgrad der nanokristallinen Phasen im Vergleich zu den kristallinen Phasen erklärt werden.

Die Produkte der DTA-TG-Analyse der ZK-Reihe wurden mittels Röntgendiffraktometrie* untersucht. Die Röntgendiffraktogramme sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Die Probenamen wurden um ein „D“ (z.B. ZK0>ZKDO) erweitert. Wie schon bei der ZN-Reihe, bildet β -Wollastonit die Hauptphase. Quarz ist ab einem $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Ca})=1/50$ vorhanden (Graues Rechteck B in Abbildung 5.26). Ab einem $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Ca})\geq 1/8$ gibt es zusätzlich α -Wollastonit (entspricht Pseudowollastonit nach ICDD 89-6485) und Calcium-Zink-Silikat (Abbildung 5.26, graue Rechtecke A,C,D).

* Guinierkamera: Strahlung (Cu $K\alpha$), Generatorspannung (40kV), Generatorstrom (30mA), Messzeit (180min), Schrittweite (0.005°2 θ), Messbereich (8-100°2 θ), 6 Scan-Wiederholungen.

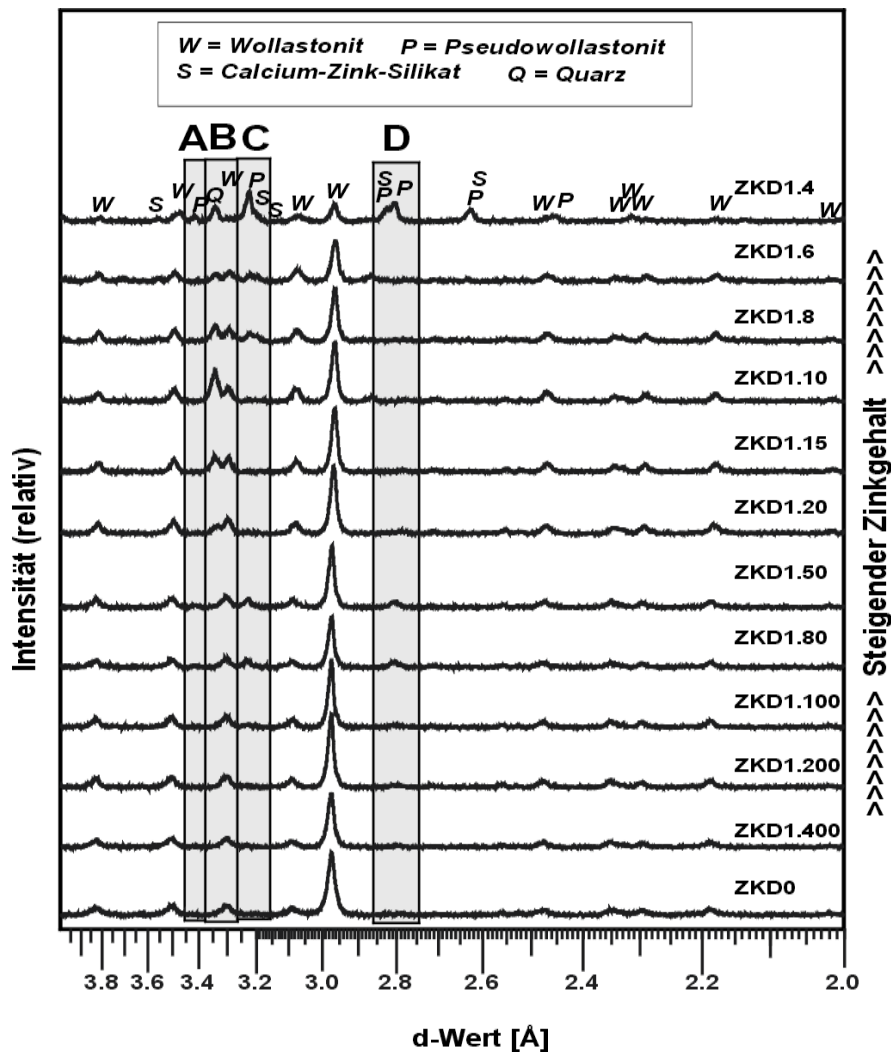


Abbildung 5.26: Röntgendiffraktogramme der ZK-Reihe nach der DTA-TG-Analyse (ZKD-Reihe).

Quarz wurde bereits in den Proben der ZK-Reihe nachgewiesen. Eine zusätzliche Zinkphase tritt im Vergleich zur ZN-Reihe schon bei $Zn/(Zn+Ca)=1/8$ und nicht erst bei $(Zn/(Zn+Ca)=1/6)$ auf. Pseudowollastonit dagegen kristallisierte aus den nanokristallinen Vorläuferphasen nicht. Die Bildung von Pseudowollastonit aus Gyrolith ist jedoch aus Entwässerungsexperimenten bekannt [50]. Calcium-Zink-Silikat ist bereits aus der ZN-Reihe bekannt. Zinkit ist nicht vorhanden.

► Das im Vergleich zu der ZN-Reihe früher auftretende Calcium-Zink-Silikat und die Bildung von Pseudowollastonit weisen auf etwas unterschiedliche Zinkeinbaumechanismen in beide C-S-H-Strukturen (ZN, ZK) hin.

ESEM-Untersuchungen an der ZKD-Reihe ergaben eine nahezu unveränderte Morphologie der bei 930°C behandelten Produkte (Abbildung 5.27) im Vergleich zu den Ausgangsprodukten (Abbildung 5.20). Neben dem morphologisch unveränderten

Produkt konnten mittels ESEM keine weiteren Phasen in den Proben der *ZKD*-Reihe nachgewiesen werden.

► Die ESEM-Ergebnisse deuten auf eine topotaktische Umwandlung von Gyrolith in Wollastonit bei 930°C hin.

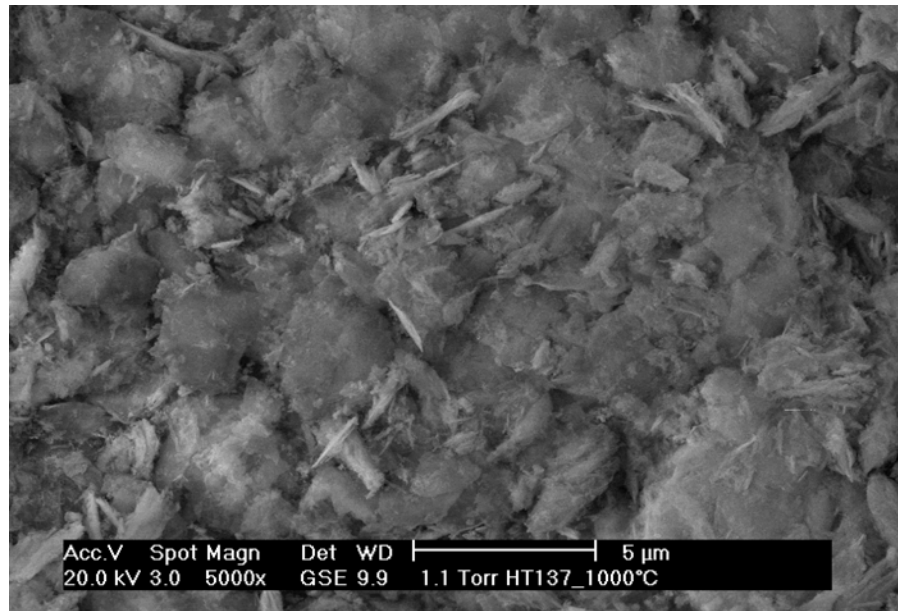


Abbildung 5.27: Probe *ZKD0*, GSE-Bild, topotaktische Umwandlung von Gyrolith in Wollastonit.

5.1.3.5 XPS

Die XPS-Untersuchungen der *ZK*-Reihe wurden unter den in Kapitel 5.1.1.5 beschriebenen Bedingungen durchgeführt.

Die Proben *ZK0*, *ZK1.20*, *ZK1.15*, *ZK1.10*, *ZK1.8*, *ZK1.6* wurden mit XPS analysiert. Die Probe *ZK1.4* mit der unbekanntem Zn-Phase wurde nicht gemessen. Die gemessenen Spektren sind im Anhang (Kapitel 8.4.2) detailliert aufgeführt. Die C 1s-Spektren dienten erneut der Aufladungskorrektur (Kapitel 5.1.1.5.1).

5.1.3.5.1 Ca 2p_{3/2}-Spektren

Bei der *ZK*-Reihe zeigen die Ca 2p_{3/2}-Spektren mit steigendem Zinkgehalt einen leicht abfallenden Trend zu geringeren Bindungsenergien (Abbildung 5.28, grüne Regressionsgerade). Die BE beträgt durchschnittlich 347,5eV. Die Halbwertsbreite der Ca 2p_{3/2}-Signale nimmt bis zu einem Zinkgehalt von Zn/(Zn+Ca)=1/10 (Abbildung 5.28, rote Regressionsgerade) zu.

Mit zunehmendem Zinkgehalt verschmälert sich die Signalbreite bis zu einem Zn/(Zn+Ca)=1/10. Ab diesem Zinkgehalt verringert sich die Halbwertsbreite der Ca 2p_{3/2}-Signale (Abbildung 5.28, blaue Regressionsgerade).

Die Bindungsenergien der kristallinen Proben (*ZK*) lagen erwartungsgemäß im Schnitt 0,1-0,4eV höher als die der nanokristallinen Proben (*ZN*). Die Halbwertsbreiten sind zudem 0,2eV schmalere.

► Die BE der ZK-Reihe sind im Schnitt höher als die der ZN-Reihe. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen von Black et al. [152][153], bei denen nachgewiesen wurde, dass C-S-H Phyllosilikate (z.B. Gyrolith) höhere Ca 2p-BE als Inosilikate (z.B. Tobermorit) zeigen.

► Die Zunahme der Halbwertsbreiten bei den Ca 2p-BE der ZK-Reihe bis zu einem $Zn/(Zn+Ca)=1/10$ könnte ein Hinweis auf eine Unordnung in der Calciumumgebung sein. Eine weitere Zunahme des Zinkgehaltes führt dann wiederum zu einer höhergeordneten bzw. geänderten Calciumumgebung. Eine weitere Erklärung für die Abnahme der Halbwertsbreiten ab Probe ZK1.8 wäre der vollständige Ersatz von Calcium durch Zink in der X-Schicht. Die Ca 2p-Bindungsenergien würden sich dann ausschließlich auf die Oktaederschicht in Gyrolith [11] beziehen.

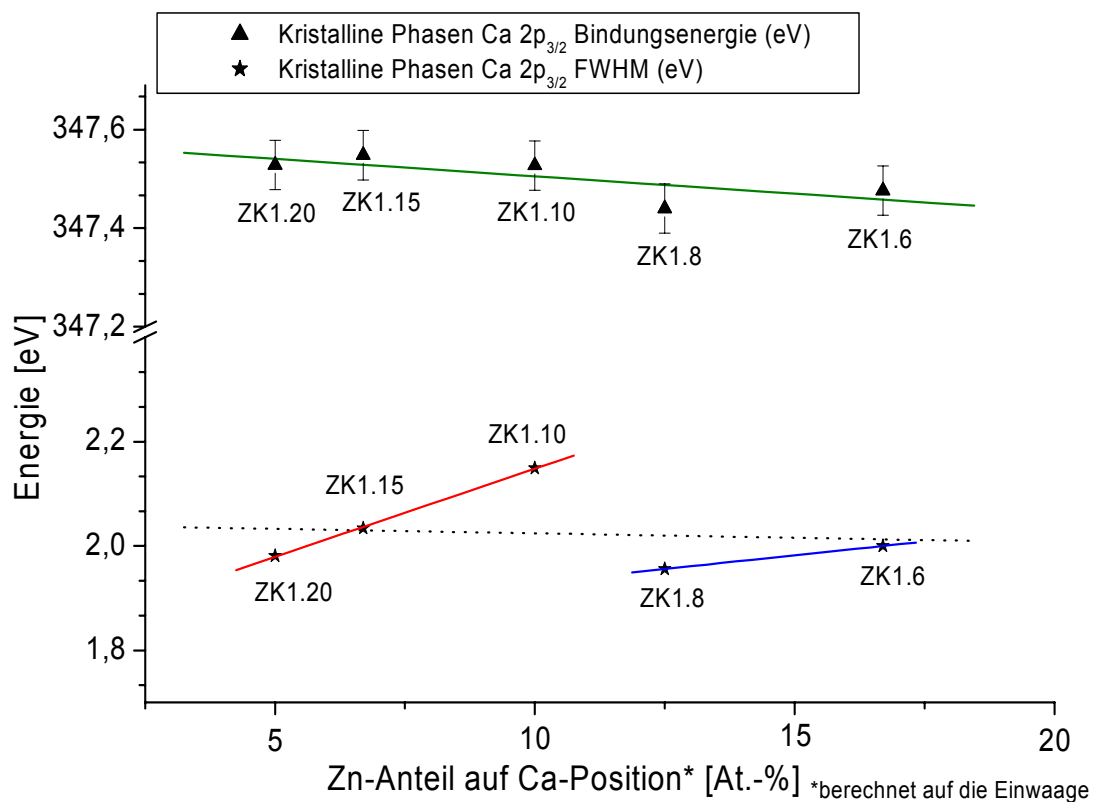


Abbildung 5.28: Ca 2p_{2/3}-Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der ZK-Reihe in Abhängigkeit vom Zn-Gehalt.

5.1.3.5.2 Si 2p-Spektren

Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der Si 2p-Spektren sind in Abbildung 5.29 dargestellt. Zinkgehalt und Si 2p-BE sind nicht korreliert, die Werte sind nahezu konstant und bewegen sich durchschnittlich um etwa 102,8eV.

Die Halbwertsbreiten steigen jedoch mit zunehmendem Zinkgehalt erheblich an. Die Si 2p BE der kristallinen Phasen sind, wie schon zuvor bei den Ca 2p gesehen, höher als die der nanokristallinen Vorläuferphasen. Die kristallinen Phasen zeigen zudem „schärfere“ Signale. Die Standardabweichung der Regression ist für die kristallinen Phasen etwas niedriger als für die nanokristallinen Phasen.

- ▶ Die Bindungsenergien für kristallinen Gyrolith von etwa 102.8eV sind typisch für Phyllosilikate [152][153].
- ▶ Die höheren BE der ZK-Reihe gegenüber der ZN-Reihe sind ein Indiz für eine höhere Polymerisation.
- ▶ Der Zinkeinbau wirkt sich nicht auf die Si 2p BE der Silikatbaueinheiten aus und gilt als Beweis für den Ersatz von Calcium durch Zink.

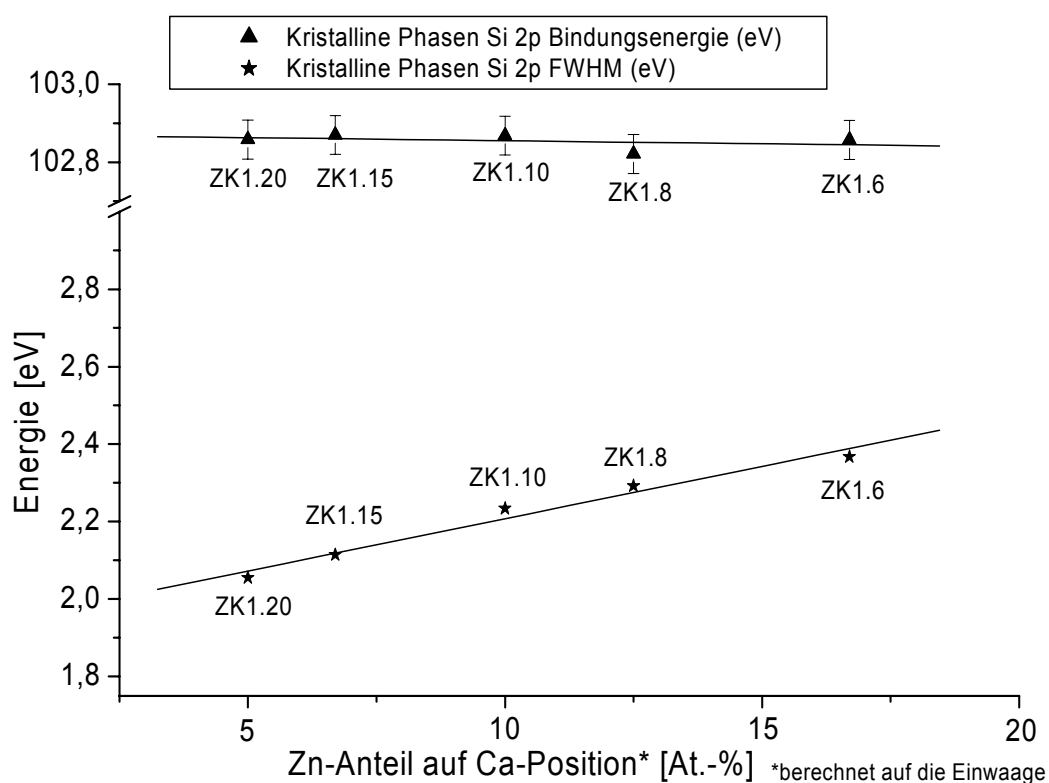


Abbildung 5.29: Si 2p Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der ZK-Reihe in Abhängigkeit vom Zn-Gehalt.

5.1.3.5.3 Zn 2p-Spektren

Die Zn 2p-Bindungsenergien der kristallinen Phasen steigen mit zunehmendem Zinkgehalt leicht an. Allerdings sind die Zn 2p-Spektren erwartungsgemäß sehr schwach. In allen Fällen streuen die Bindungsenergien über einen Bereich von 1022,0 -

1022.3eV. Die Zn 2p-Spektren der kristallinen Phasen sind wie die der nanokristallinen Phasen von schlechter Qualität.

► Die Ergebnisse ließen weder eine quantitative noch qualitative Aussage zu (vgl. Kapitel 5.1.1.5.4).

5.1.3.6 Simulation von Röntgenbeugungsdiagrammen (Gyrolith)

Um den Einbau von Zink in verschiedene Ca-Positionen der Gyrolithstruktur zu untersuchen, wurden Röntgen-Pulverdiffraktogramme mit dem Programm PowderCell v. 2 [136] simuliert. Die Reflexform wurde mit einer Pseudo-Voigt-Funktion berechnet. Um der kleinen Kristallitgröße der synthetisierten Proben gerecht zu werden, wurde ein W-Wert von 0.100 in die Cagliotti-Gleichung [154] eingesetzt.

Tabelle 5.4: Zur Simulation verwendete Besetzung der Position 0.33020, 0.67180, 0.49830 (Ca8) und 0, 0, 1/2 (Na1) in Gyrolith.

Kationen- verhältnis	Summe der Kationen in der X-Schicht	Position: 0.33020, 0.67180, 0.49830 (2i) (Ca8-Position) Volle Besetzung=1		Position: 0, 0, 1/2 (1b) (Na1-Position) Volle Besetzung=0.5	
		Zn	Ca	Zn	Ca
Zn/(Ca+Zn)	Σ				
0	2	0	1	0	0
1/100	2	0.08	0.92	0	0
1/50	2	0.16	0.84	0	0
1/20	2	0.4	0.6	0	0
1/15	2	0.53	0.47	0	0
1/10	2	0.8	0.2	0	0
1/8	2	1	0	0	0
1/6.6	2.5	1	0	0	0.25
1/5.6	3	1	0	0	0.5

Die Besetzung der Ca-Positionen in der Struktur von Gyrolith (ICSD 68199, triklin, RG: P-1, [155]) wurde den chemischen Zusammensetzungen der synthetisch hergestellten Proben (Kapitel 5.1.3.1) angepasst.

Das Ca in der Ca8-Position (0.33020, 0.67180, 0.49830, Wyckoff: 2i) wurde schrittweise durch Zn ersetzt. Nach der vollständigen Besetzung der Ca8-Position mit Zink (entspricht $Zn/(Zn+Ca)=1/8$), wurde zusätzlich die Na1-Position (0, 0, 1/2,

Wyckoff: 1b) zu 0.25 (entspricht $Zn/(Zn+Ca)=1/6.6$) bzw. 0.5 (entspricht $Zn/(Zn+Ca)=1/5.6$) besetzt (Tabelle 5.4). Die Besetzung der Na1-Position ist notwendig, da mit steigendem Zinkgehalt das $(Ca+Zn)/Si$ -Verhältnis in Gyrolith ansteigt (Kapitel 5.1.3.2). Die experimentell bestimmte Einbaugrenze zwischen $Zn/(Zn+Ca)=1/6$ und $Zn/(Zn+Ca)=1/4$ kann nur mit einer zusätzlichen Besetzung der Na1-Position simuliert werden (Kapitel 5.1.3.2).

Für die gewählten Besetzungen sind die Reflexintensitäten I_{001} und I_{002} stark vom Zinkgehalt abhängig (Abbildung 5.30). Mit steigendem Zinkgehalt nehmen die Intensitäten beider Reflexe ab. Die Strukturformfaktoren $|F_{001}|$ und $|F_{002}|$ sinken (Abbildung 5.31). Das $|F_{002}|/|F_{001}|$ beträgt für alle Zinkgehalte ungefähr 0.99. Daraus ergibt sich ein konstantes Intensitätsverhältnis I_{002}/I_{001} . Die Substitution von Ca durch Zn in einer der verbleibenden 7 Ca-Positionen (Oktaederschicht, O) führt in der Simulation jeweils zum Anstieg von I_{001} und I_{002} .

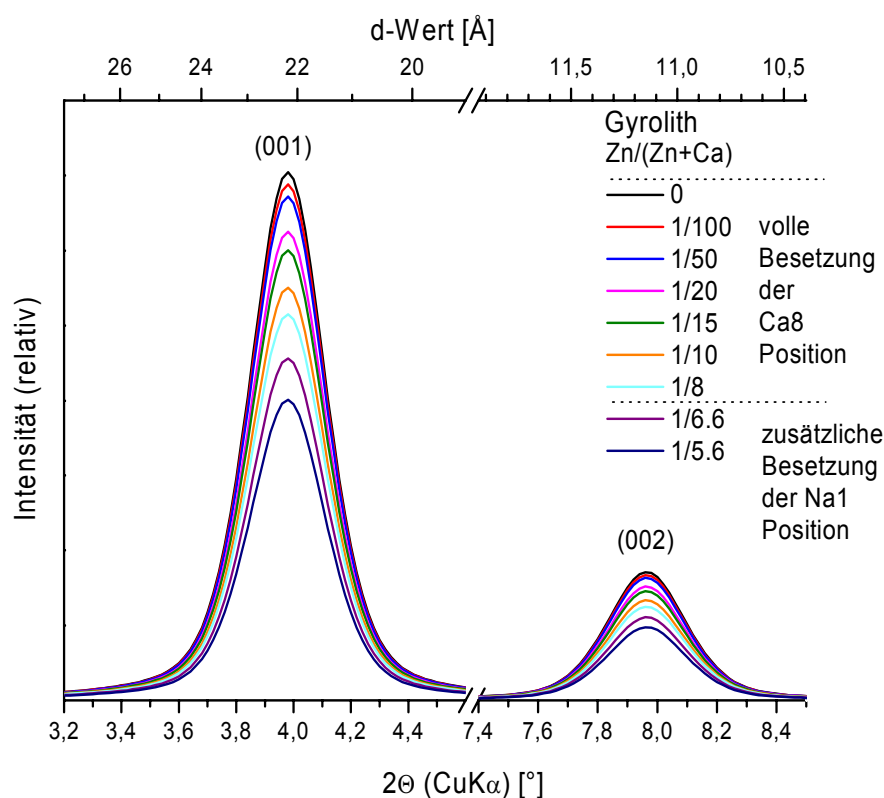


Abbildung 5.30: Simulierte Röntgendiffraktogramme von Zn-substituierten Gyrolithen. Mit steigendem Zinkgehalt nehmen I_{001} und I_{002} ab. Das I_{002}/I_{001} bleibt konstant.

► Die mit steigendem Zinkgehalt allmählich abnehmende Intensität der Reflexe (001) und (002), steht mit dem Verhalten der experimentell bestimmten Reflexintensitäten im Einklang. Damit wird die Hypothese über einen Einbau von Zink in die Ca8-Position der X-Schicht bestätigt.

► Die $|F_{001}|$ und $|F_{002}|$ sind für die abnehmenden Reflexintensitäten verantwortlich.

- Das konstante I_{002}/I_{001} entspricht dem experimentell bestimmten Verhältnis (Kapitel 5.1.3.2).
- Eine Besetzung der Na1-Position ist laut Simulation möglich.

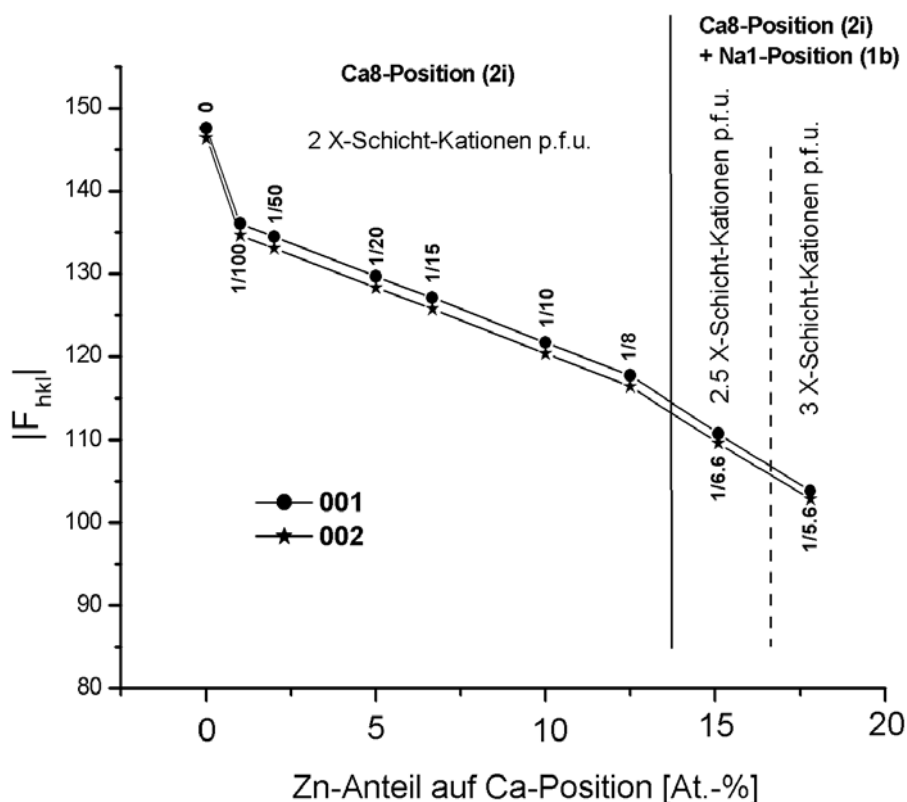


Abbildung 5.31: Die Strukturfaktoren $|F_{001}|$ und $|F_{002}|$ von Gyrolith nehmen mit steigendem Zinkgehalt ab.

5.1.4 Thermisches Verhalten von kristallinen C-S-H-Phasen im System ZnO-CaO-SiO₂-H₂O (ZK(O)-Reihe)

5.1.4.1 Vorgehensweise bei der Untersuchung zum thermischen Verhalten kristalliner C-S-H-Phasen

Die Produkte der Syntheserieihe ZK wurden im Ofen (Nabertherm) zwanzig Stunden bei 400°C ausgeheizt. Die Endprodukte, mit der Probenbezeichnung ZKO (Zink, kristallin, Ofen), wurden mit unterschiedlichen Messtechniken charakterisiert.

Zusätzlich wurde an der Probe ZK1.20, die repräsentativ für die ZK-Reihe ist, eine insitu-Untersuchung in einer XRD-Hochtemperaturheizkammer (siehe Kapitel 4.2.1.2) durchgeführt.

5.1.4.2 Röntgenbeugung

Die Produkte der *ZKO*-Reihe wurde mittels Bruker AXS D8 Advance Diffraktometer* charakterisiert. Abbildung 5.32 zeigt eine Übersicht der gemessenen Diffraktogramme. Die Hauptphase ist erwartungsgemäß [112][50] Truscottit (ICDD 29-0382 bzw. ICDD 29-1039 Reyerit). Analog zu den unbehandelten Ausgangsprodukten (*ZK*) ist Quarz ab einem $Zn/(Zn+Ca)=1/50$ vorhanden (graues Rechteck D, Abbildung 5.32). Die Probe *ZK00* enthält zusätzlich Calcit. Die Proben mit den drei höchsten Zinkgehalten (*ZK1.8*, *1.6*, *1.4*) enthalten eine unbekannte Phase (graues Rechteck C, Abbildung 5.32).

Interessant sind die 001- und 002-Reflexe (001 bei 22,2Å; 002 bei 11,1Å) von Truscottit (graue Rechtecke A,B, Abbildung 5.32). Der 002-Reflex der Probe *ZK00* besitzt ungefähr 2/3 der Intensität des 001-Reflexes.

Mit steigendem Zinkgehalt gleichen sich die Intensitäten beider Reflexe an, bis bei einem $Zn/(Zn+Ca)=1/15$ gleiche Intensitäten erreicht sind. Danach nehmen die 002-Intensitäten weiter zu und die 001-Intensitäten weiter ab. Mit höchstem Zinkgehalt (*ZK01.4*) beträgt die Intensität des 002-Reflexes ungefähr das 4-fache der Intensität des 001-Reflexes.

► Die Lage der 001- und 002-Reflexe belegt, dass keine Reste von Gyrolith vorhanden sind. Die Umwandlung in Truscottit hat vollständig stattgefunden.

► Die Bildung von Calcit in Probe *ZK00* wird durch Carbonatisierung erklärt.

► Der nicht zuordenbare Reflex in der Probe mit höchstem Zinkgehalt ist möglicherweise auf eine zinkreiche Silikatphase zurückzuführen (vgl. Kapitel 5.1.3.2.1).

► Da die „zeolithartigen“ Kationen (Kapitel 3.2.2.4) innerhalb der S_2 -Doppelschicht für den Unterschied zwischen den Reflexintensitäten 001 und 002 in Truscottit verantwortlich sind [151], könnten die Änderungen von I_{001} und I_{002} auf einen zunehmenden Einbau von Zink in die „zeolithartigen“ Hohlräume hindeuten.

► Da bei der Dehydratation (400°C) von Gyrolith die Kationen aus der X-Schicht direkt in die Hohlräume von Truscottit eingebaut werden [151], wären die Ergebnisse ein zusätzlicher Beleg für den Einbau von Zink in die X-Schicht von Gyrolith (Kapitel 5.1.3).

5.1.4.3 Hochtemperatur-Röntgenbeugung

Zur Messung der Hochtemperatur-Röntgenbeugung der Probe *ZK1.20* wurde ein Temperaturprogramm mit einer SOLL-Temperatur von 60°C bis 750°C angewendet. Abbildung 5.33, Abbildung 5.34 und Abbildung 5.36 zeigen die gemessenen Röntgendiffraktogramme.

Die ausgegebenen Temperaturen sind direkt an der Probe gemessene Ist-Temperaturen. Die Ist-Temperatur und die Wärmeausdehnung der Probe wurden mit den in Kapitel 4.2.1.2 vorgestellten Methoden (Si- und BN-Standard) berechnet bzw. korrigiert.

* Strahlung ($CuK\alpha$), Spannung (40kV)/Strom (40mA), Variable Blenden (V20), Schrittweite (0.015°), Zählzeit (10.1s), Messbereich (1.5-100°2 θ).

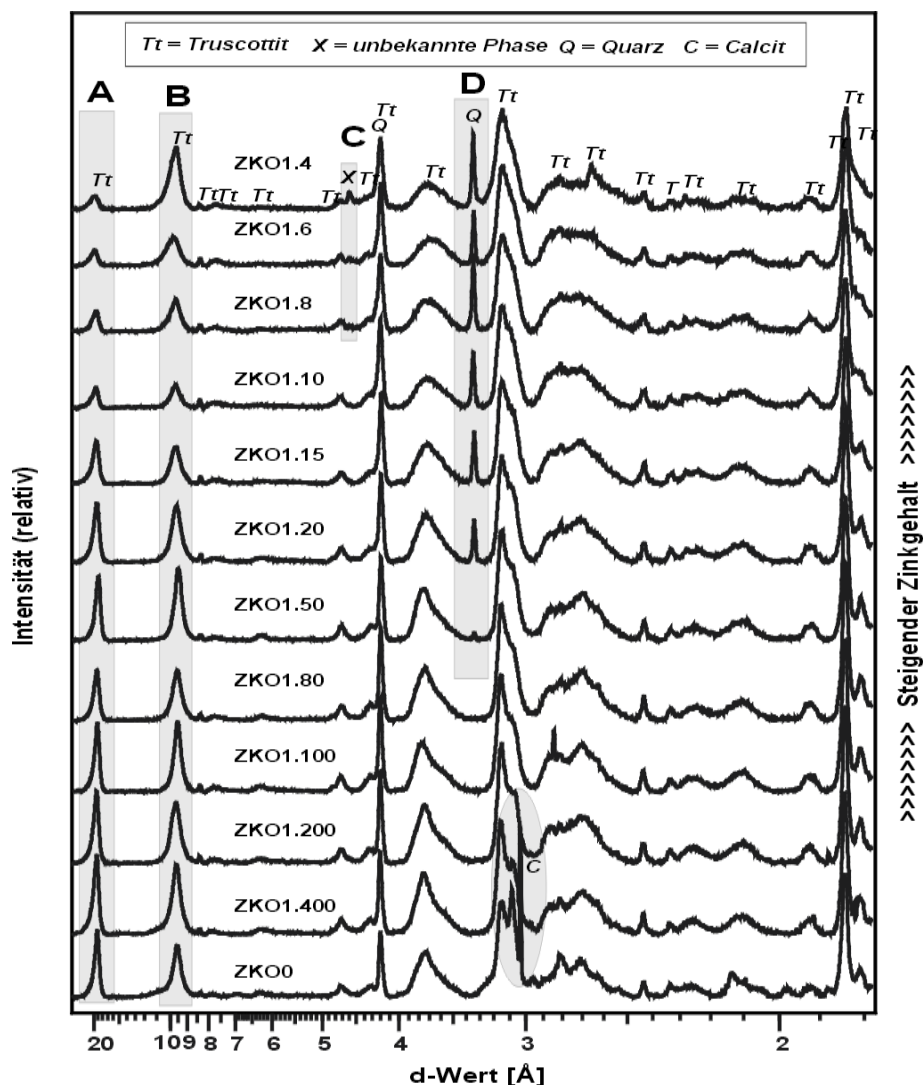


Abbildung 5.32: Röntgenbeugungsdiagramme der ZKO-Reihe.

- SOLL-Temperatur von 60°C bis 200°C

Der qualitative Phasenbestand der Probe *ZK1.20* (Abbildung 5.33) blieb über den ganzen Temperaturbereich unverändert. Die Hauptphase ist Gyrolith. Nebenphasen sind Quarz und der interne Si-Standard.

Im allgemeinen blieben die Reflexlagen von Gyrolith unbeeinflusst. Allerdings verschiebt sich der 002-Reflex mit steigender Temperatur zu kleineren d-Werten (graues Rechteck A, Abbildung 5.33). Der 001-Reflex von Gyrolith lag außerhalb des Messbereiches. Am stärksten ändert sich die 002-Reflexlage (von 11Å auf 10,4Å) im Temperaturbereich zwischen 54°C und 100°C. Bei 200°C wird ein Wert von 10,2Å erreicht.

► Das „Schrumpfen“ der Struktur in c-Richtung wird durch die Freisetzung von molekularem Wasser herbeigeführt.

- SOLL-Temperatur von 220°C bis 640°C

Den Mineralbestand bilden in diesem Bereich Gyrolith, Truscottit und Quarz. Das Hauptunterscheidungsmerkmal von Gyrolith und Truscottit ist der 002-Reflex von Gyrolith ($002_{\text{Gyr}}=11,1\text{\AA}$) bzw. Truscottit ($002_{\text{Trc}}=9,42\text{\AA}$) (graues Rechteck A, Abbildung 5.34). Im Temperaturbereich von ca. 220°C bis 550°C verschiebt sich der d-Wert des 002-Reflexes kontinuierlich von 11,1Å nach 9,42Å.

Ab 550°C verschiebt sich der 002-Reflex unter den für Truscottit typischen d_{002} -Wert von 9,42Å. Abbildung 5.35 zeigt die Veränderung des d_{002} (d.h. 002_{Gyr} - bzw. 002_{Trc}) mit steigender Temperatur.

Beide Minerale können zusätzlich durch die Gyrolithreflexe 0-31, -331 und 3-14 (bei 2,81Å, 2,77Å; 2,70Å), sowie die 213- und 116-Reflexe von Truscottit (bei 3,85 bzw. 3,50Å) (graues Rechteck B, Abbildung 5.34) unterschieden werden.

Die Reflexe 213_{Trc} und 116_{Trc} sind ab ca. 390°C eindeutig vom $0-31_{\text{Gyr}}$, -331_{Gyr} und $3-14_{\text{Gyr}}$ trennbar. Der Bereich zwischen 220°C bis 640°C entspricht der Freisetzung von weiterem molekularem Wasser und einem Teil der OH-Gruppen.

► Das starke „Schrumpfen“ der Gyrolith-Struktur in c-Richtung, kann durch den Verlust von 12 der 14 H₂O-Moleküle [112] und der Kondensation der Silikatanionenstruktur bei der Umwandlung von Gyrolith zu Truscottit erklärt werden.

► Das Auftreten der für Truscottit typischen Reflexe (213; 116) und das Verschwinden der für Gyrolith typischen Reflexe (0-31; -331; 3-14), sind ein Hinweis für die vollständige Umwandlung der Phase in Truscottit. Die Umwandlungstemperatur von Gyrolith in Truscottit bei 400°C steht im Einklang mit den Daten von Shaw et al. [112].

► Die schrittweise Kollabierung der Truscottit-Struktur ab 550°C ist durch die Verschiebung des 002-Reflexes von Truscottit unter $d=9,42\text{\AA}$ gekennzeichnet.

- SOLL-Temperatur von 660°C bis 750°C

Nach dem Überschreiten der 650°C-Marke ändert sich der Phasenbestand erneut. Bis ca. 680°C sind neben Quarz (graues Rechteck B, Abbildung 5.36) und Silicium (graues Rechteck C, Abbildung 5.36) noch einige Truscottit-Reflexe erkennbar. Die 002_{Trc} -Reflexlage erreicht einen endgültigen d-Wert von ca. 9Å. Danach ist der 002_{Trc} -Reflex nicht mehr auflösbar.

Bei ca. 720°C ist nur noch der 211_{Trc} -Reflex bei 3,14Å erkennbar (graues Rechteck C, Abbildung 5.36).

Starke Dehydratations- und Umwandlungsprozesse führen nach dem Überschreiten der 730°C-Marke zu einer Aufwölbung der Probe. Dies ist am Auftreten von Corund-Reflexen des Probenträgermaterials erkennbar (graue Rechtecke A,D, Abbildung 5.36). Andere Reflexe sind nicht vorhanden.

► Ab ca. 730°C verschwinden alle Truscottit-Reflexe. Dies deutet auf eine vollständige Kollabierung der Struktur hin. Die obere thermische Stabilität für die vorliegende chemische Zusammensetzung ($\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Ca}=1/20)$) kann auf etwa 680°C festgelegt werden. Die ermittelte Stabilitätsgrenze von Truscottit steht im Einklang mit den Ergebnissen von Okada et al. [156].

► Das Auftreten des 211-Reflexes bis $\sim 720^\circ\text{C}$ stimmt mit den Untersuchungen an reinen Ca-Gyrolithen [50] überein.

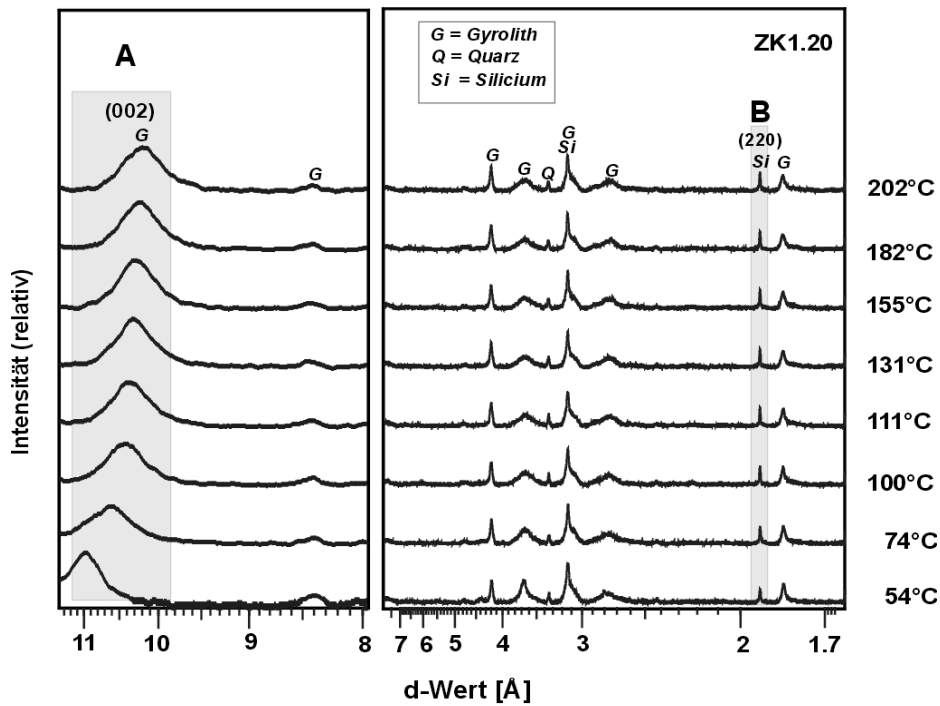


Abbildung 5.33: Temperaturaufgelöste Röntgendiffraktogramme der Probe ZK1.20 zwischen 54°C und 202°C.

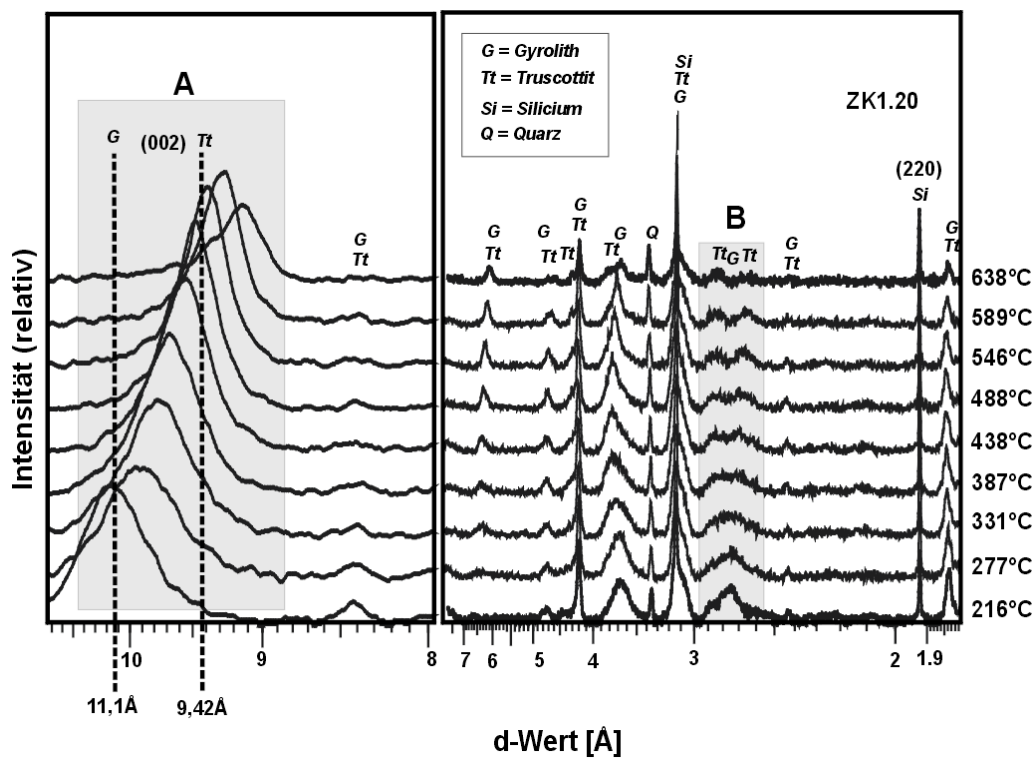


Abbildung 5.34: Temperaturaufgelöste Röntgendiffraktogramme der Probe ZK1.20 zwischen 216°C und 638°C.

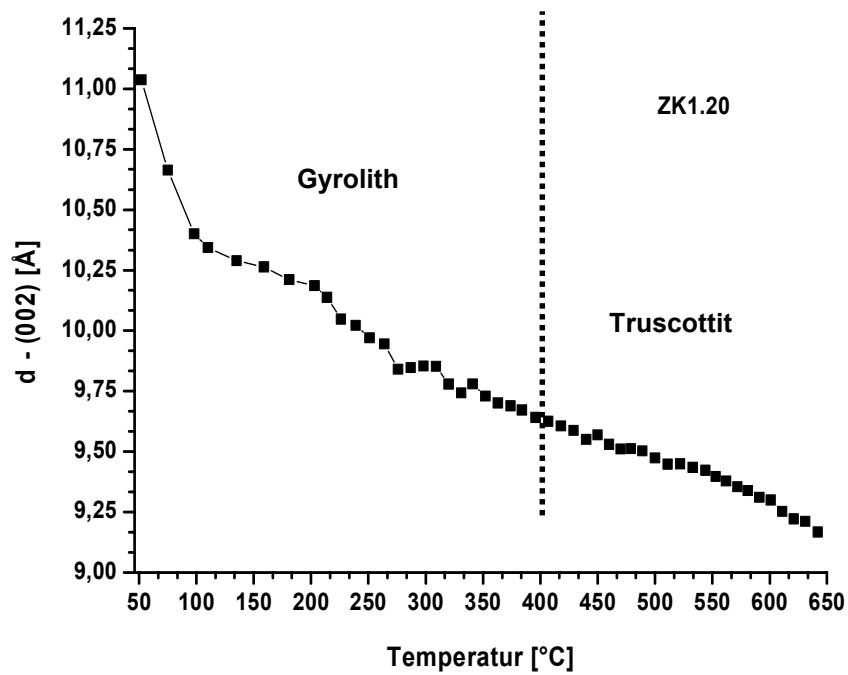


Abbildung 5.35: Ermittelte d_{002} -Werte der Probe ZK1.20 in Abhängigkeit von der Heiztemperatur.

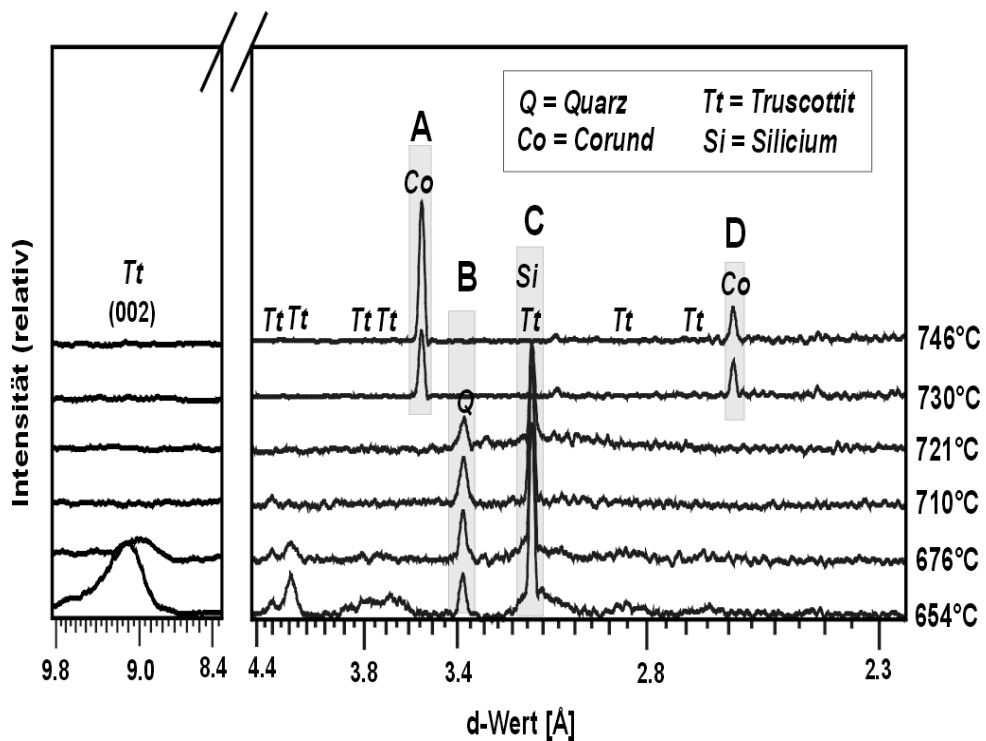


Abbildung 5.36: Temperatur aufgelöste Röntgendiffraktogramme zwischen 654°C und 746°C.

5.1.4.4 ESEM

Neben Truscottit konnten keine weiteren Phasen in den Produkten der *ZKO*-Reihe nachgewiesen werden. Die Morphologien der Phasen der *ZKO*-Reihe unterscheiden sich nicht von den unbehandelten Phasen der *ZK*-Reihe. Abbildung 5.37 zeigt kugelförmige Aggregate von Truscottit (Probe *ZKO1.8*).

► Die Umwandlung von Gyrolith in Truscottit ist in allen Proben der *ZKO*-Reihe topotaktisch. Dies bestätigen die Untersuchungen an reinen Ca-Gyrolithen [50].

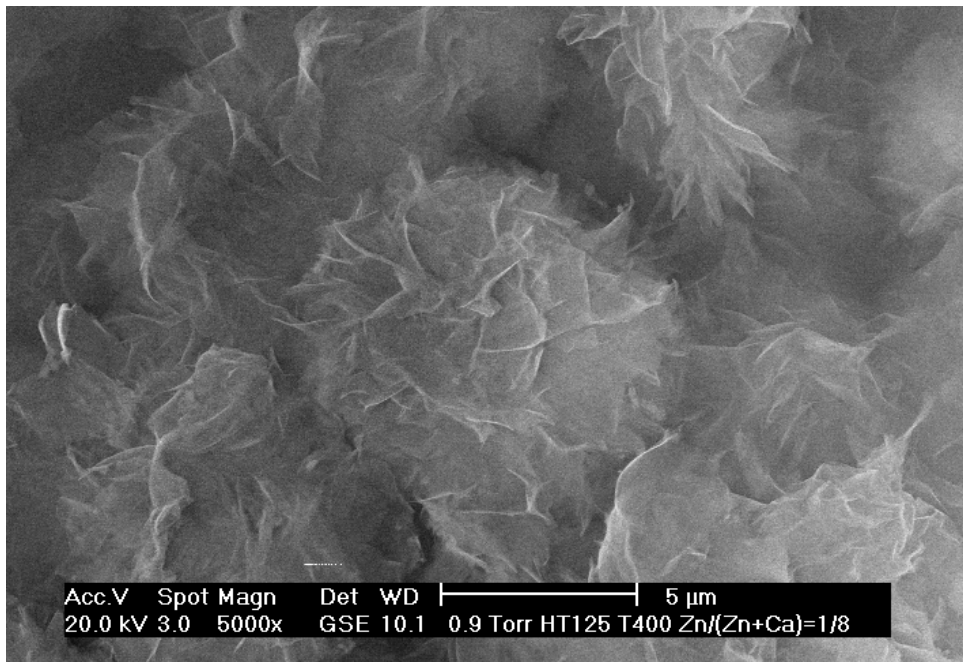


Abbildung 5.37: Probe *ZKO1.8*, GSE-Bild, Truscottit bildet kugelförmige Aggregate. Die Umwandlung von Gyrolith in Truscottit ist topotaktisch.

5.2 Einbau von Kupfer in Calciumsilikathydrate

5.2.1 Eigenschaften von teilgeordneten C-S-H-Gelen im System CuO-CaO-SiO₂-H₂O (KN-Reihe)

5.2.1.1 Herstellung der Syntheseriehe KN

Mit der Syntheseriehe KN (Kupfer Nanokristallin, Methode nach Kapitel 4.1), wurden nanokristalline C-S-H-Phasen mit einem C/S von 2/3 hergestellt. Um eine möglichst große Produktausbeute zu erreichen, wurde das W/F-Verhältnis gegenüber der ZN-Reihe (Kapitel 5.1.1.1) erniedrigt. In den Ausgangszusammensetzungen wurde CaO schrittweise (analog zur ZN-Reihe, Kapitel 5.1.1.1) durch CuO (Tenorit) ersetzt. Dieser Ansatz beruht auf den Ergebnissen der bisher vorgestellten Syntheserien mit Zinksubstitution (Kapitel 5.1). Das Cu/(Cu+Ca)-Verhältnis variiert von 0 bis 1/6. Die chemischen Zusammensetzungen und weitere Details zur Synthese sind in Tabelle 5.5 dargestellt.

Tabelle 5.5: Übersicht KN- Reihe.

Probe	(Ca+Cu)/Si	Cu/(Cu+Ca)	W/F ¹	Methode ²
KN0	2/3	0	8/1	MC
KN1.80	2/3	1/80	8/1	MC
KN1.50	2/3	1/50	8/1	MC
KN1.20	2/3	1/20	8/1	MC
KN1.15	2/3	1/15	8/1	MC
KN1.10	2/3	1/10	8/1	MC
KN1.8	2/3	1/8	8/1	MC
KN1.6	2/3	1/6	8/1	MC

¹W/F=Wasser/Feststoff;
²MC=mechanochemische
Behandlung für 32h (siehe
Kapitel 4.1)

5.2.1.2 Röntgenbeugung

Die Produkte wurden mit dem Siemens D5000 Röntgendiffraktometer* charakterisiert (Abbildung 5.38). Die Hauptphase ist unabhängig vom Kupfergehalt ein nanokristallines C-S-H(I). Zur Identifizierung der Phasen wurden analog zur ZN-Reihe die Datenbankeinträge Tobermorit (ICDD 83-1520) und Calciumsilikathydrat (ICDD

* Strahlung (CuK α), Autosampler, Spannung (40kV)/Strom (40mA), Divergenzblenden (0.6mm), Schrittweite (0.02°), Zählzeit (31s), Messbereich (2-58°2 θ).

34-0002) herangezogen. Bereits bei geringstem Kupfergehalt (*KN1.80*) enthalten die Proben Tenorit (ICDD 45-0937) (Abbildung 5.38, graues Rechteck B). Mit steigender Tenoritzugabe steigen die Tenoritintensitäten in den Diffraktogrammen an. Die Intensitäten von C-S-H(I) bleiben mit zunehmendem Kupfergehalt (Tenorit) weitgehend unverändert. Das graue Rechteck A in Abbildung 5.38 markiert den Basalreflex (002)* von C-S-H(I). In Probe *KN1.50* ist die CaCO_3 -Modifikation Vaterit (ICDD 74-1867) vorhanden.

► Das Auftreten von Tenorit bei geringen Kupferzugaben, die Zunahme der Tenoritintensitäten mit steigendem Kupfergehalt und die fehlende Beeinflussung der C-S-H(I)-Intensitäten, weisen auf einen unvollständigen oder fehlenden Einbau von Kupfer in die C-S-H-Phase hin.

► Die Bildung von Vaterit durch Carbonatisierung von C-S-H ist aus der Literatur bekannt [9].

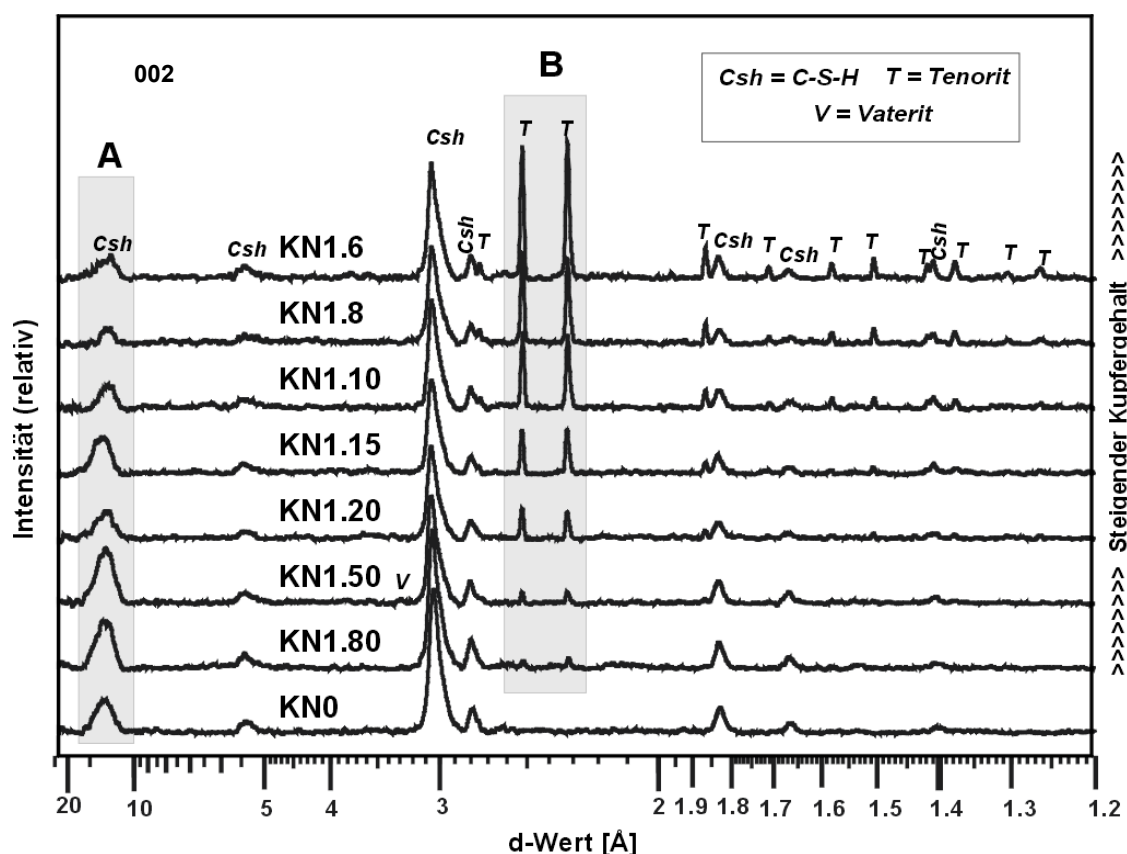


Abbildung 5.38: Pulverdiffraktogramme der Synthesereihe *KN*.

► In den mechanochemisch synthetisierten Proben der *KN*-Reihe konnte im Gegensatz zur *ZN*-Reihe (Kapitel 5.1.1.2) kein Quarz nachgewiesen werden. Da auch in der kupferfreien Probe (*KN0*) kein Quarz nachgewiesen werden kann, ist die Bildung von

* 002 bezogen auf ICDD 83-1520

Quarz bei der mechanochemischen Synthese durch den W/F-Wert bestimmt. Eine Erniedrigung des W/F-Wertes verhinderte die Bildung von Quarz.

► Möglicherweise erniedrigt sich im vorliegenden System das C/S-Verhältnis durch die fehlende Reaktion von Tenorit mit den restlichen Oxiden. Eventuell liegt ein C-S-H(I) mit einem $C/S < 2/3$ vor. Die Zusammensetzung von C-S-H(I) kann sehr variieren (vgl. Kapitel 3.2.1). Am wahrscheinlichsten ist die Anwesenheit von amorphem SiO_2 , da mit abnehmendem C/S-Verhältnis keine Änderung der Basalreflexlagen nachweisbar ist.

5.2.1.3 ESEM

Die nanokristallinen Phasen bestehen unabhängig vom Cu-Gehalt aus kompakten Aggregaten (C-S-H(I)). Abbildung 5.39 zeigt eine Rückstreuelektronen-Aufnahme der Probe *KN1.8*. Bei kupferhaltigen Proben konnte Tenorit nachgewiesen werden. Weitere Phasen sind nicht erkennbar.

► Die ESEM-Untersuchung bestätigt weitgehend die qualitativen Ergebnisse der Röntgenbeugung. Vaterit konnte mit ESEM nicht nachgewiesen werden.

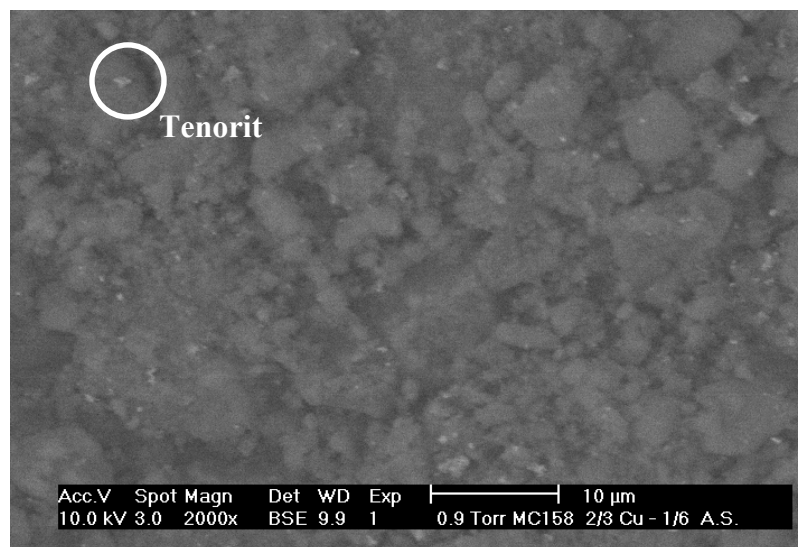


Abbildung 5.39: Probe *KN1.6*, BSE-Bild, nanokristalline C-S-H-Phase mit $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ca})=1/6$ bildet kompakte Aggregate. Helle Partikel von Tenorit sind erkennbar.

5.2.1.4 DTA-TG

Die DTA-TG-Daten wurden analog zu den bisher vorgestellten Synthesereihen ausgewertet (Kapitel 5.1.1.4, 5.1.3.4).

Mit den thermogravimetrischen Untersuchungen wurde der Wassergehalt der Produkte (*KN*-Reihe) innerhalb verschiedener Temperaturintervalle bestimmt. Die Messkurven sind dem Anhang (Kapitel 8.3.3) zu entnehmen. Die Berechnungen beruhen auf der Annahme, dass alle Proben carbonatfrei sind. Die geringen Mengen einer Carbonatphase (Vaterit) in Probe *KN1.50* können vernachlässigt werden. Abbildung 5.40 zeigt die Gewichtsverluste (molekulares H_2O bzw. OH^- dissoziiert) der Proben

innerhalb verschiedener Temperaturbereiche. Da der SiO_2 -Anteil in allen Proben identisch ist, wurde der Wasserverlust in $(\text{mol}(\text{H}_2\text{O})/\text{mol}(\text{SiO}_2))$ aufgetragen. Es ergeben sich in allen Temperaturbereichen etwa gleiche H_2O -Verluste. Die Ausnahme bildet Probe $KN0$, die in allen Temperaturbereichen eine leichte Erhöhung der H_2O -Verluste aufweist. Im Temperaturbereich bis 220°C ergibt sich ein $\Delta\text{mol}(\text{H}_2\text{O})/\text{mol}(\text{SiO}_2)$ von ca. 0,1. Zwischen 220°C und 450°C liegen alle Proben auf etwa gleichem Niveau ($\text{mol}(\text{H}_2\text{O})/\text{mol}(\text{SiO}_2) \approx 0,25$).

Der größte Unterschied ergibt sich im Temperaturbereich von 450 bis 930°C zwischen $KN0$ und den restlichen Proben ($\Delta\text{mol}(\text{H}_2\text{O})/\text{mol}(\text{SiO}_2) \approx 0,25$). In den Temperaturbereichen bis 450°C ergeben sich für alle Produkte nur geringe Unterschiede.

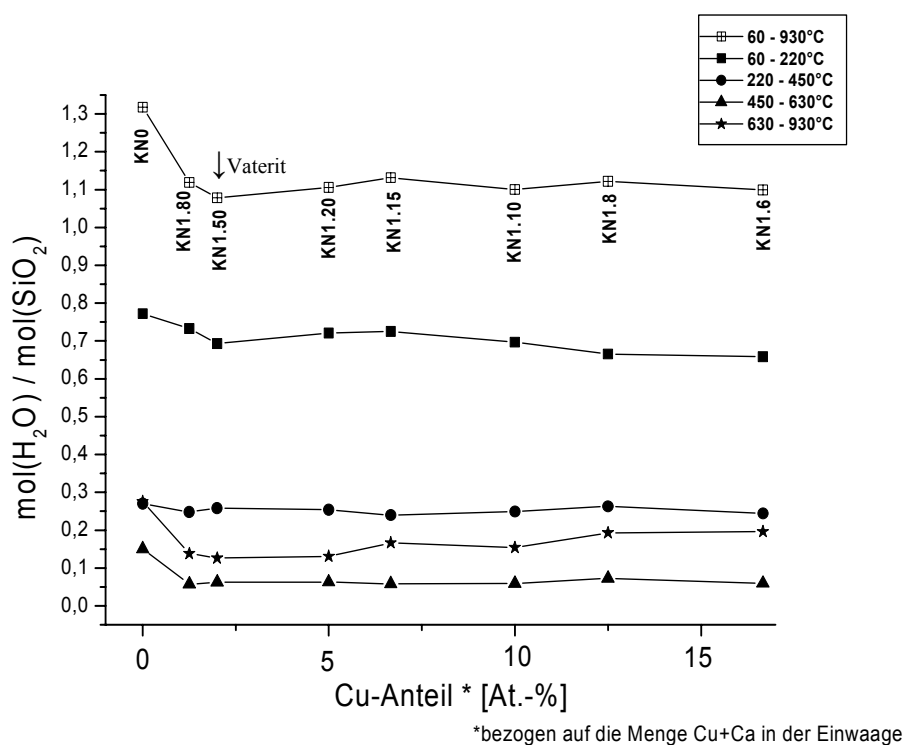


Abbildung 5.40: Molare Verhältnisse von H_2O und SiO_2 in Abhängigkeit vom Kupfergehalt der Proben.

► Da der Gewichtsverlust bis 450°C hauptsächlich molekularem Wasser und der Verlust über 450°C hauptsächlich den OH-Gruppen zugeordnet werden kann, ergibt sich bei der Probe ohne Kupfer ($KN0$) ein vergleichsweise höherer Anteil an molekularem H_2O . Die Anteile der OH-Gruppen sind noch stärker erhöht. Schon eine geringe Zugabe an CuO könnte zu einer grundlegenden strukturellen Änderung von C-S-H(I) führen. Die Tenoritmenge spielt dabei eine sekundäre Rolle.

► Der zunehmende Gewichtsverlust der kupferfreien Probe kann entweder durch das höhere C/S-Verhältnis oder hohen Carbonatanteil erklärt werden. Beim Aufheizen wird CO_2 neben H_2O freigesetzt wird. Die sich überschneidenden Freisetzungsbereiche von H_2O und CO_2 bei C-S-H(I) sind mit herkömmlicher DTA-TG-Analyse nicht differenzierbar.

Mit DTA wurden die Wollastonit-Bildungstemperaturen der KN-Reihe bestimmt. Die Bildungstemperaturen liegen zwischen 825°C für die Probe ohne Kupfer (KN0) und 775°C für die Probe mit maximalen Kupfergehalt (KN1.6).

Zwischen der Probe KN0 und KN1.80 erniedrigt sich die Bildungstemperatur mit einer Differenz von etwa 28°C am stärksten.

► Möglicherweise destabilisiert Tenorit die C-S-H-Struktur und erniedrigt dadurch die Wollastonit-Bildungstemperatur.

► Eine weitere Möglichkeit ist eine Erniedrigung der Wollastonit-Bildungstemperatur durch das abfallende C/S-Verhältnis.

► Die Probe ohne Kupferoxid (KN0) weist mit 825°C eine etwa gleiche Wollastonitbildungstemperatur wie die zinkfreie Probe (ZN0) der ZN-Reihe auf (829°C , siehe Kapitel 5.1.1.4). Eine Beeinflussung der Wollastonitbildungstemperatur durch den W/F-Wert bei der Synthese kann ausgeschlossen werden.

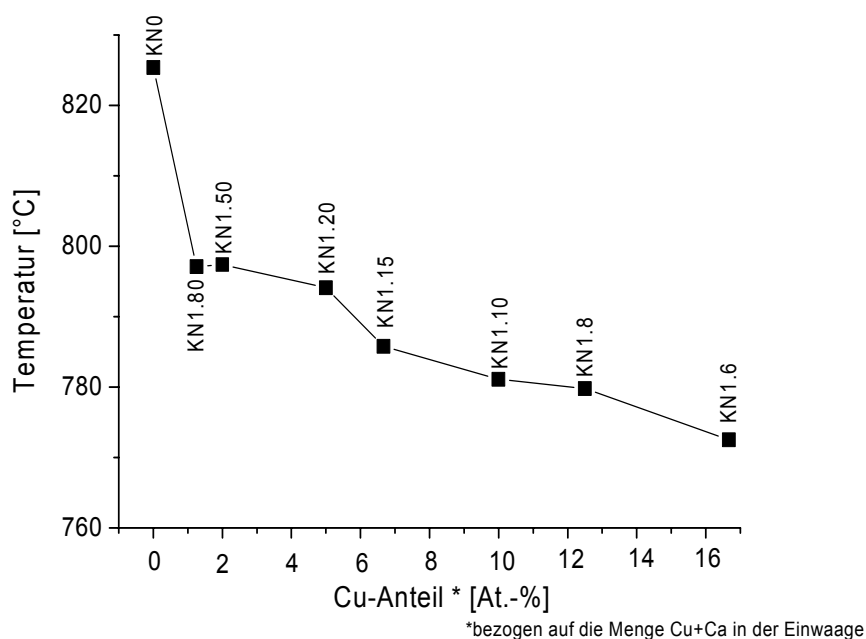


Abbildung 5.41: Onset-Temperaturen der Kristallisation von Wollastonit in Abhängigkeit vom Kupfergehalt in den Proben der KN-Reihe.

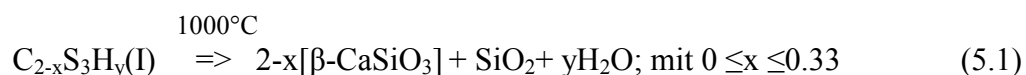
Die Produkte der DTA-TG Messung (*KND*) wurden mittels Guinierkamera* charakterisiert. Die Auswertung (z.B. ICDD-Einträge) erfolgte analog zu Kapitel 5.1.1.4. Die Hauptphase ist in allen Proben β -Wollastonit (Abbildung 5.42). Tenorit ist ab einem $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ca})=1/10$ Nebenphase (Graues Rechteck, Abbildung 5.42). Die Proben *KND1.20* und *KND 1.15* enthalten zusätzlich Quarz. Die Reflexe der β -Wollastonite mit $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ca})\geq 1/20$ haben geringere Halbwertsbreiten als die der restlichen Produkte.

► Tenorit hat keine Auswirkung auf den qualitativen Phasenbestand (siehe Kapitel 5.1.1.4, 5.1.3.4).

► Die früher einsetzende Kristallisation von Wollastonit mit zunehmendem Tenoritgehalt fördert das Kristallwachstum (Verringerung der Halbwertsbreiten).

► Die Bildung einer schwermetallreichen Silikatphase neben Wollastonit setzt einen kristallchemischen Einbau der Schwermetalle in das Ausgangsprodukte voraus (vgl. Ergebnisse der *ZN*-Reihe, Kapitel 5.1.1.4).

► Nach folgender Gleichung müsste in allen Proben SiO_2 vorhanden sein:



Möglicherweise liegt SiO_2 als amorphe Phase vor.

* Strahlung ($\text{Cu K}\alpha$), Generatorspannung (40kV), Generatorstrom (30mA), Messzeit (180min), Schrittweite ($0.005^\circ 2\theta$), Messbereich ($8-100^\circ 2\theta$), 6 Scan-Wiederholungen.

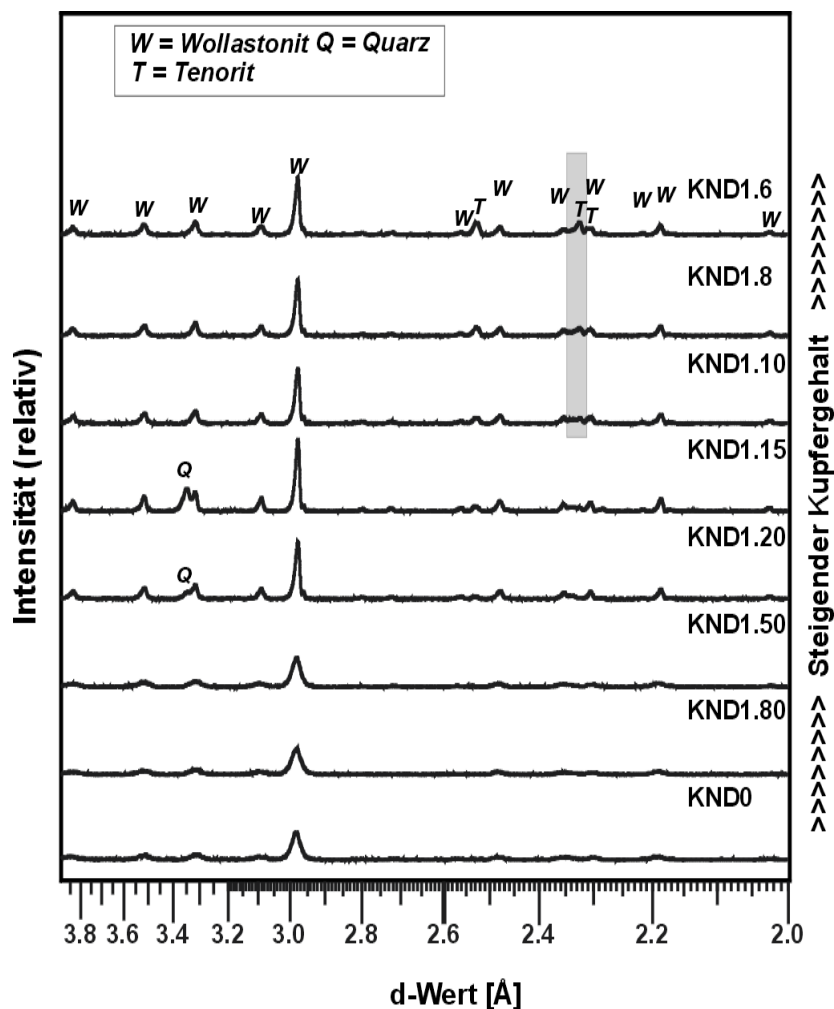


Abbildung 5.42: Röntgendiffraktogramme der KN- Reihe nach der DTA-TG-Analyse (KND-Reihe).

5.2.1.5 Rietveldmethode

Die Produkte der KN-Reihe wurden mittels D5000 Röntgendiffraktometer* gemessen und quantifiziert. Ein Korundstandard (15-Gew.-% α - Al_2O_3) wurde zugemischt. Die Beugungsdiagramme wurden mit dem Fundamental Parameteransatz [135] angepasst. Der Untergrund wurde unter Benutzung eines Chebyshev Polynoms 3-ten Grades berechnet.

Verfeinerungsstrategie:

Bestimmt wurden die Tenorit- und Korundmengen. Da für C-S-H(I) kein Strukturmodell besteht und nur eine geringe Anzahl von Reflexen erkennbar sind, wurden folgende Reflexe der nanokristallinen C-S-H-Phase bei der Profilanpassung

* Strahlung ($\text{CuK}\alpha$), Spannung (40kV)/Strom (30mA), Divergenzblenden (0.6mm), Schrittweite (0.02°), Zählzeit (31s), Messbereich (2 - $58^\circ 2\theta$).

ausgeschlossen (in $^{\circ}2\Theta$): 29,30; 31,90; 43,79; 49,73; 55,00; 66,60. Es wurden folgende Strukturdatenbankeinträge verwendet:

- ICSD 31545 (Korund)
- ICSD 43179 (Tenorit)
- ICSD 18127 (Vaterit).

Die detaillierten Ergebnisse der Auswertung sind im Anhang (Kapitel 8.5.3) aufgeführt. Da die Wasserzugabe bei der Synthese nicht stöchiometrisch (Wasser im Überschuss) zugeben war, mussten die mit der DTA-TG-Analyse bestimmten Wassergehalte herangezogen werden. Die Verrechnung der DTA-TG-Ergebnisse mit den Ergebnissen der Rietveldanalyse, erlaubte die Bestimmung der Oxidanteile (CaO, CuO, SiO₂, H₂O) im Endprodukt. Abbildung 5.43 zeigt einen Vergleich der ermittelten CuO-Anteile in den Endprodukten gegenüber denen der Einwaage (abzüglich des Wasseranteils). Im Rahmen der Fehlergenauigkeit entsprechen die berechneten Tenoridgehalte denen der Einwaage.

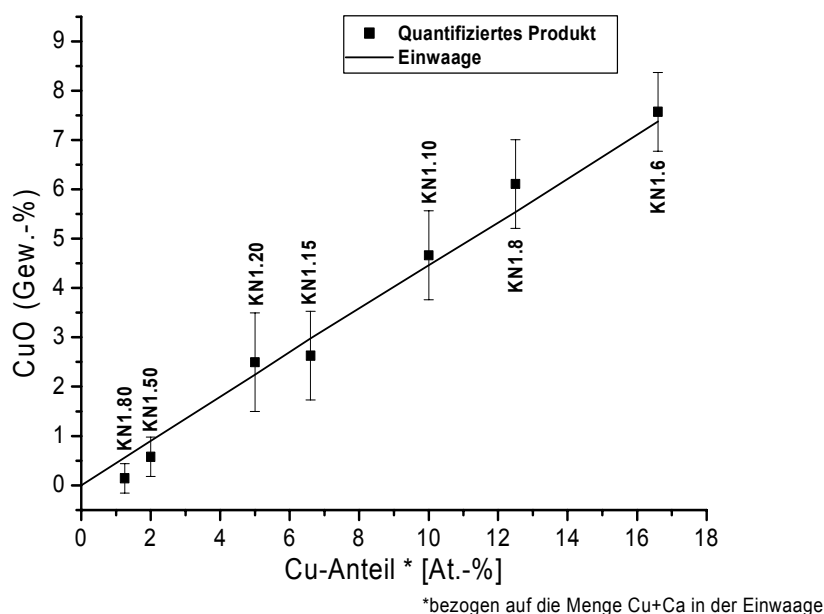


Abbildung 5.43: Vergleich der CuO-Anteile in der Einwaage und dem Endprodukt (abzüglich des Wassers).

► Eine Reaktion von CuO mit den restlichen Oxiden während der Synthese kann aufgrund der qualitativen Ergebnisse ausgeschlossen werden. Ein Einbau von Kupfer in die Struktur von C-S-H(I) mittels mechanochemischer Synthese aus CaO, SiO₂, CuO und H₂O war nicht möglich.

5.2.2 Eigenschaften von kristallinen C-S-H-Phasen im System CuO-CaO-SiO₂-H₂O (KK-Reihe)

5.2.2.1 Übersicht der Syntheseriehe KK

In der Syntheseriehe KK sollen kristalline C-S-H-Phasen aus den Vorläuferprodukten der KN-Reihe synthetisiert werden.

Die Synthese wurde in Teflon-Stahl-Autoklaven bei 210°C für 168h durchgeführt. Die Produkte wurden im Gegensatz zu ZK-Syntheseriehe (Kapitel 5.1.3.1) nicht filtriert.

Tabelle 5.6 zeigt eine Übersicht der Syntheseprodukte und weitere Herstellungsdetails.

Tabelle 5.6: Übersicht KK Reihe

Probe	(Cu+Ca)/Si	Cu/(Cu+Ca)	W/F ¹	Methode ²	
KK0	2/3	0	8/1	MC, HT	¹ W/F=Wasser/Feststoff
KK1.80	2/3	1/80	8/1	MC, HT	² MC=mechanochemische
KK1.50	2/3	1/50	8/1	MC, HT	Behandlung für 32h,
KK1.20	2/3	1/20	8/1	MC, HT	HT=hydrothermale
KK1.15	2/3	1/15	8/1	MC, HT	Behandlung bei 210°C für
KK1.10	2/3	1/10	8/1	MC, HT	168h im Trockenschrank
KK1.8	2/3	1/8	8/1	MC, HT	(250ml Teflon-Stahl-
KK1.6	2/3	1/6	8/1	MC, HT	Autoklav, Füllungsgrad
					60%)

5.2.2.2 Röntgenbeugung

Die Produkte (KK) wurden mittels Siemens D5000 Röntgendiffraktometer* charakterisiert (Abbildung 5.44). Ein Korundstandard (15Gew.-% α -Al₂O₃) wurde den Proben für die anschließende Gitterkonstantenverfeinerung und Quantifizierung der Phasen zugemischt.

Gyrolith ist in allen Produkten die Hauptphase. Ab einem Cu/(Ca+Cu)=1/80 ist Tenorit enthalten. Der beigemischte Korund-Standard ist ebenfalls erkennbar. In Probe KK0 wurde zusätzlich Calcit nachgewiesen. Die Reflexlagen und Intensitätsverhältnisse der Gyrolithe bleiben unbeeinflusst. Die Basalintensitäten nehmen jedoch mit steigendem Tenoritgehalt ab.

* Strahlung (CuK α), Spannung (40kV)/Strom (30mA), Divergenzblenden (0.6mm), Schrittweite (0.02°), Zählzeit (31s), Messbereich (2-58°2 θ).

- ▶ Die Reflexmuster von Gyrolith werden durch die Zugabe von Tenorit kaum beeinflusst, ein Einbau von Kupfer in Gyrolith ist daher unwahrscheinlich (vgl. Kapitel 5.1.3.2). Die Abnahme der Basalintensitäten wird möglicherweise nicht durch einen Einbau von Kupfer ausgelöst (vgl. Kapitel 5.1.3.2, 5.1.3.6).
- ▶ Quarz konnte nicht nachgewiesen werden, d.h. die Bildung von Quarz wird durch den W/F-Wert des Ausgangsproduktes bestimmt (Kapitel 5.2.1.2).
- ▶ Die Bildung von Calcit in Probe *KK0* kann durch Carbonatisierung erklärt werden.
- ▶ Für den Einbau von Schwermetallen in synthetische Gyrolithe ist eine erfolgreiche mechanochemische Vorbehandlung der Ausgangsmaterialien von Bedeutung bzw. ein Indikator für das Gelingen des strukturellen Einbaus mit hydrothormaler Nachbehandlung.

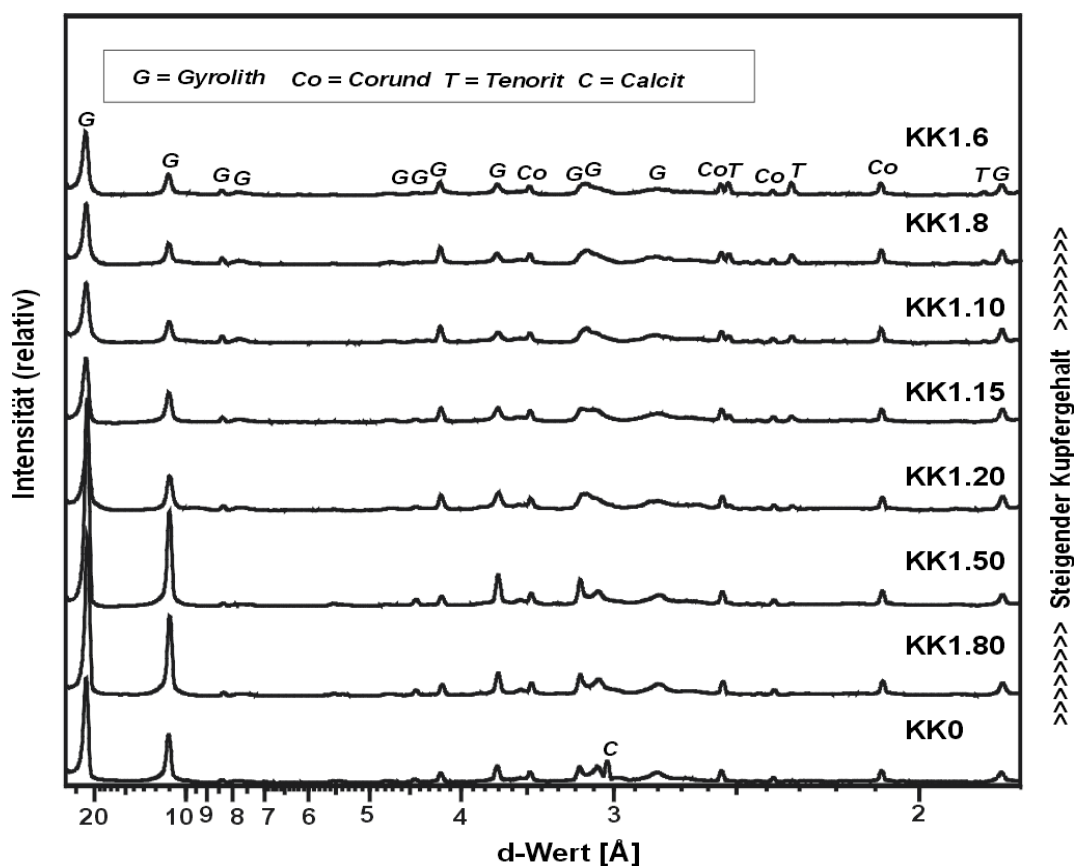


Abbildung 5.44: Röntgendiffraktogramme der Syntheseriehe *KK*.

5.2.2.3 Rietveldmethode

Um den amorphen Anteil der Produkte, die Mengenverhältnisse der Phasen und den Umsatz an CuO während der Synthese bestimmen zu können, wurde eine quantitative Rietveldanalyse an allen Präparaten der *KK*-Reihe durchgeführt. Zusätzlich wurden die

Gitterparameter für Gyrolith verfeinert. Die Messungen wurden auf dem Siemens D5000* durchgeführt. Als interner Standard diente α -Al₂O₃ (15Gew.-%).

Verfeinerungsstrategie:

Die Beugungsdiagramme wurde analog zu Kapitel 5.1.3.2.3 berechnet. Der strukturelle Anteil der gebeugten Strahlung wurde aus folgenden Datenbankeinträgen berechnet:

- ICSD 68199 (Gyrolith)
- ICSD 31545 (Korund)
- ICSD 43179 (Tenorit)
- ICSD 52151 (Calcit)

Die Struktur des Gyroliths von Merlino [11] wurde im Gegensatz zur Quantifizierung der ZK-Reihe (Kapitel 5.1.3.2.3) nicht modifiziert. Eine Substitution der Ca-Positionen wäre aufgrund der bisher gewonnenen Ergebnisse nicht ratsam (keine Änderung der Gyrolith-Intensitäten und -Reflexlagen).

Die Nullpunktverschiebung, Probenhöhenverschiebung und Kristallitgröße aller Phasen wurden verfeinert. Bei Gyrolith wurden zusätzlich die Zellparameter verfeinert. Die Vorzugsorientierung von Gyrolith wurde mit einer sphärisch harmonischen Funktion 6-ten Grades berücksichtigt. Im Falle von α -Al₂O₃, Calcit, Tenorit konnte eine Vorzugsorientierung ausgeschlossen werden. Die quantitative Analyse erfolgte ohne weitere Verfeinerungen der Atompositionen bzw. Temperaturfaktoren.

Die Profilanpassungen der Gyrolithe ergeben nur kleine Änderungen der Elementarzellenparameter innerhalb ihres Fehlerbereichs (siehe Anhang, Kapitel 8.4.2).

Bei der quantitativen Analyse konnte in allen Proben ein amorpher Phasenanteil von 2-24 Gew.-% festgestellt werden. Die Tenoritgehalte entsprechen den jeweiligen Einwaagen.

► Eine Beeinflussung der Gyrolithstruktur durch die Zugabe von Kupferoxid kann ausgeschlossen werden. Eine Verkürzung der c-Gitterkonstante („Schrumpfung“ der Struktur in c-Richtung) konnte im Gegensatz zu den Ergebnissen der ZK-Reihe (vgl. Kapitel 5.1.3.2.2) nicht festgestellt werden.

► Die fehlende Reaktion von CuO mit den anderen Phasen während der Synthese konnte mittels Rietveldanalyse bestätigt werden.

5.2.2.4 Röntgenbeugung mit Synchrotronstrahlung

Zwei Proben (*KK1.15*, *KK1.50*) wurden an der Diffraction-Beamline[†] der ANKA gemessen (Abbildung 5.45). Im Vergleich zu den Messungen auf dem Siemens D 5000 weisen die mit Synchrotronstrahlung gewonnenen Diffraktogramme geringere Halbwertsbreiten (z.B. FWHM 002_{Gyr} [$^{\circ}2\Theta$] = 0,149_{sXRD} bzw. 0,258_{XRD}) und ein besseres Untergrund/Reflex-Verhältnis auf. Die hk0-Intensitäten nehmen mit steigendem Tenoritgehalt zu. Die hk0-Reflexe zeigen im Vergleich zu den 00l-Reflexen geringere Halbwertsbreiten (Abbildung 5.45).

* Strahlung (CuK α), Spannung (40kV)/Strom (30mA), Divergenzblenden (0.6mm), Schrittweite (0.02 $^{\circ}$), Zählzeit (31s), Messbereich (2-58 $^{\circ}2\Theta$).

† Messbedingungen: Wellenlänge: 1.00029Å, 2 Θ -Bereich: 2-62 $^{\circ}$, Schrittweite: 0.01 $^{\circ}$ Θ , Zählzeit 3 sec, Ranges: 2

- ▶ Die starke Zunahme der Intensitäten mit hk-Anteil weist auf eine bessere Ordnung der Struktur von Gyrolith in der ab-Ebene hin.
- ▶ Auch die Röntgenbeugungsergebnisse mit sXRD deuten nicht auf eine siliciumreiche Phase (z.B. Quarz, Zeolith) hin.

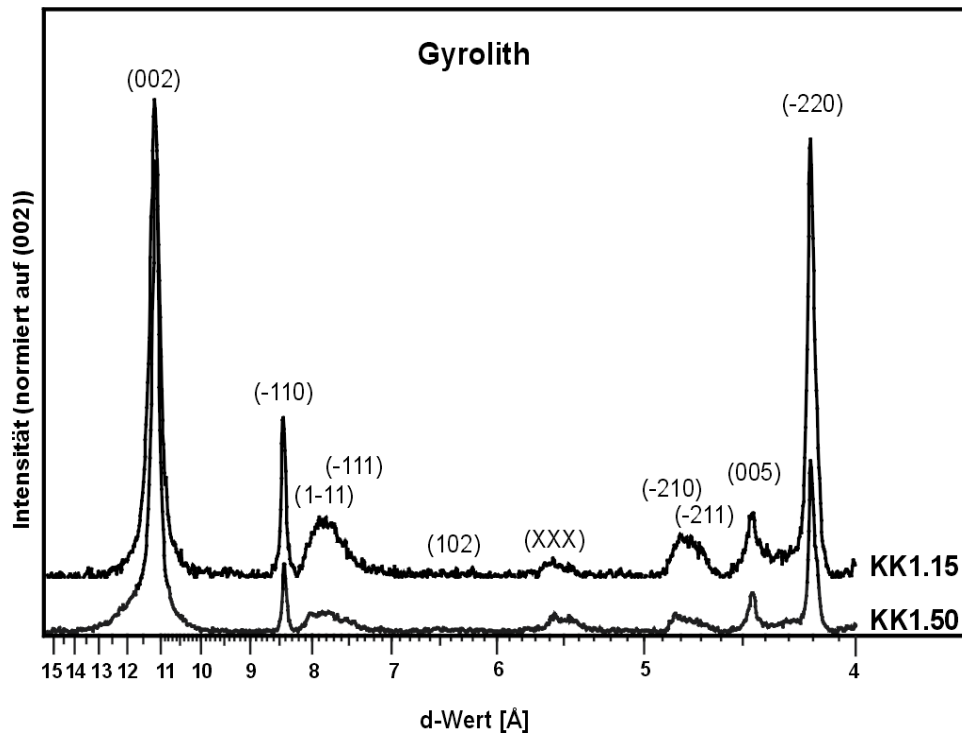


Abbildung 5.45: Röntgendiffraktogramme (sXRD) der Proben *KK1.15* und *KK 1.50*.

5.2.2.5 ESEM

Die Probe ohne Kupferzugabe (*KK0*) enthält kugelförmige Aggregate aus leicht filzigen Plättchen (Abbildung 5.46). Die Produkte ab einem $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ca})=1/20$ enthalten kugelförmige Gyrolith-Aggregate, die aus massiven pseudo-hexagonalen Platten aufgebaut sind. Ab einem $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ca})=1/10$ ist eine unbekannte kugelförmige Phase erkennbar. Zusätzlich sind einzelne Partikel, bei denen es sich möglicherweise um Tenorit handelt, in der Probe vorhanden. Abbildung 5.47, Abbildung 5.48, Abbildung 5.49a,b zeigen GSE-Bilder der Probe *KK1.8*.

- ▶ Gyrolith ohne Kupfer besitzt im Gegensatz zu zinkfreien Gyrolithen (Kapitel 5.1.3.3) eine kugelförmige Morphologie. Schwermetallfreier Gyrolith ändert offenbar als Funktion des W/F-Wertes und der Behandlungsdauer seine Morphologie (=> zunehmendes kugelförmiges Wachstum).
- ▶ Die Ausbildung von Gyrolithplatten mit steigendem Kupfergehalt steht in Einklang mit den Ergebnissen der synchrotronbasierten Röntgenbeugung (bevorzugtes Wachstum

in der kristallographischen ab-Ebene). Die Anzahl der Elementarzellen in ab-Richtung wird dadurch erhöht.

► Die Abnahme der Intensitäten bei der Röntgenbeugung (Kapitel 5.1.3.2.1) kann durch eine geringer werdende Vorzugsorientierung (Kugelförmiges Wachstum) erklärt werden.

► Das C/S-Verhältnis senkt sich durch den Ersatz von Calciumoxid durch Kupferoxid ab. Da aber die chemische Zusammensetzung und die Struktur von Gyrolith gleich bleibt, reichert sich Silicium im System an. Bei den Kugeln der unbekannt Phase handelt es sich um eine röntgenamorphe silikatreiche Mineralphase (z.B. SiO_2 , Zeolith). Die Bildung von Zeolithphasen während der hydrothermalen Behandlung ist bekannt [157]. Die Größe der kohärentstreuenden Domänen der unbekannt Phase ist für die Erfassung mit XRD nicht ausreichend.

Die hellen Bereiche im BSE-Bild (Abbildung 5.50) können einem schweren Element zugeordnet werden. Die EDX-Mappings von Ca, Si, O zeigen keine Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung. Die dunklen Bereiche sind auf die Kohlenstoffsignale der Klebefolie zurückzuführen. Die gelben Bereiche im Cu-Mapping zeigen kupferangereicherte Regionen.

► Die BSE-Aufnahmen und das Cu-EDX-Mapping bestätigen die Annahme, dass es sich bei den Partikeln um Tenorit handelt.

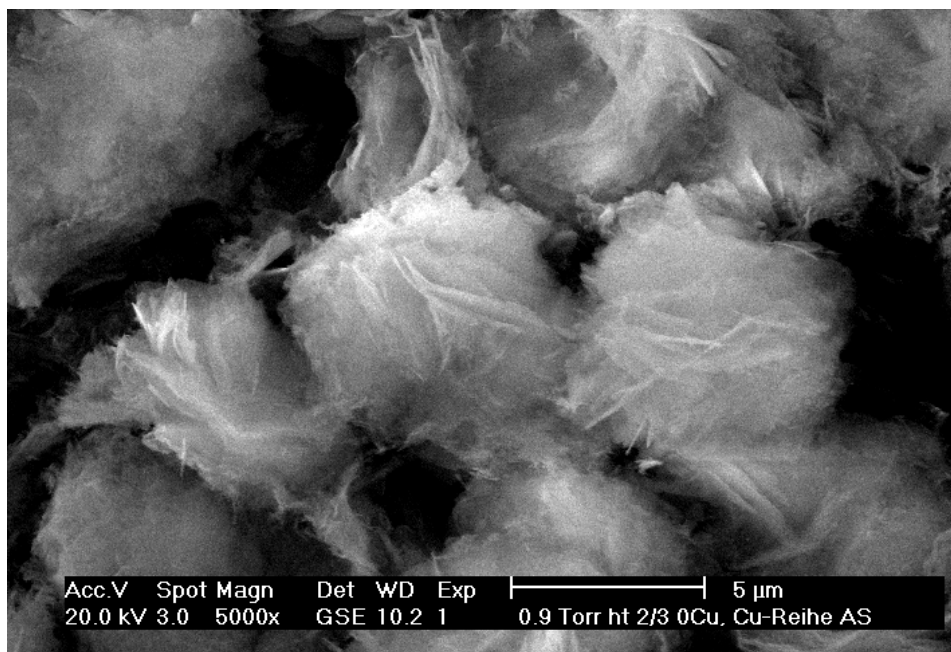


Abbildung 5.46: Probe *KK0*, GSE-Bild, fast kugelförmige Gyrolith-Aggregate [$\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ca})=0$], bestehend aus leicht filzigen Plättchen.

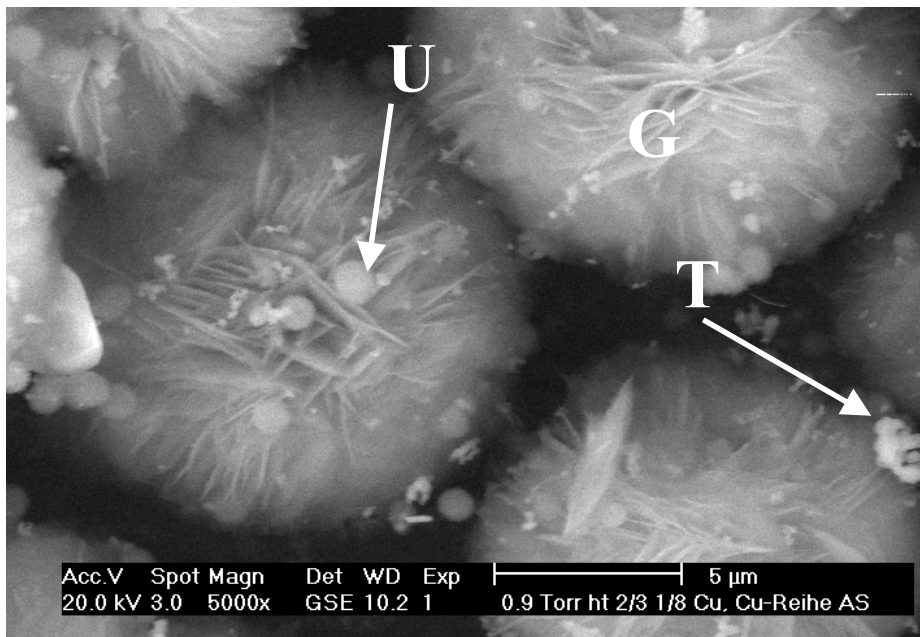


Abbildung 5.47: Probe *KK1.8*, GSE-Bild, Gyrolith [Zn/(Zn+Ca)=1/8] bildet kugelförmige Aggregate. Daneben sind die unbekannte kugelförmige Phase (U) und einzelne Partikel von Tenorit (T) erkennbar.

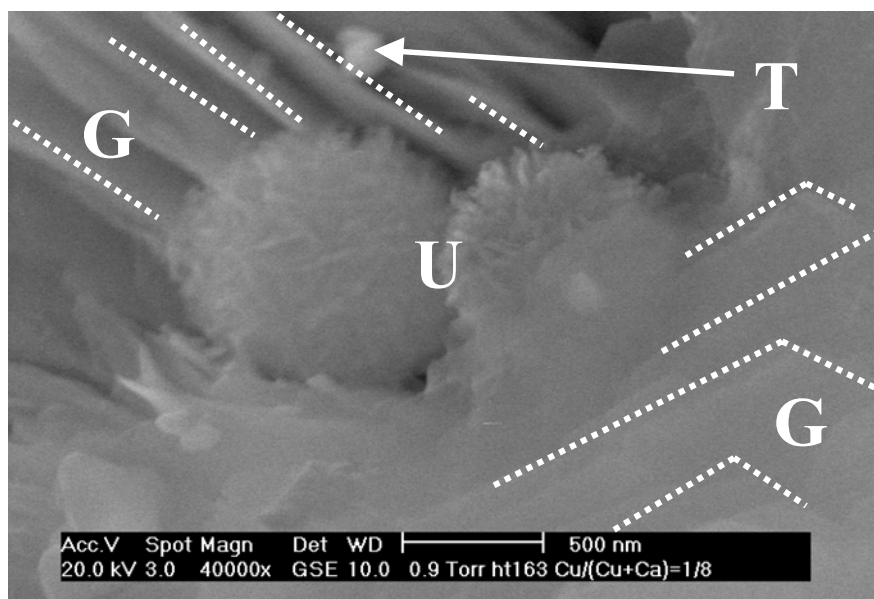


Abbildung 5.48: Probe *KK1.8*, GSE-Bild, Gyrolith [Zn/(Zn+Ca)=1/8] bildet Platten (G). Die unbekannte Phase (U) bildet Kugeln. Partikel von Tenorit (T) sind vorhanden.

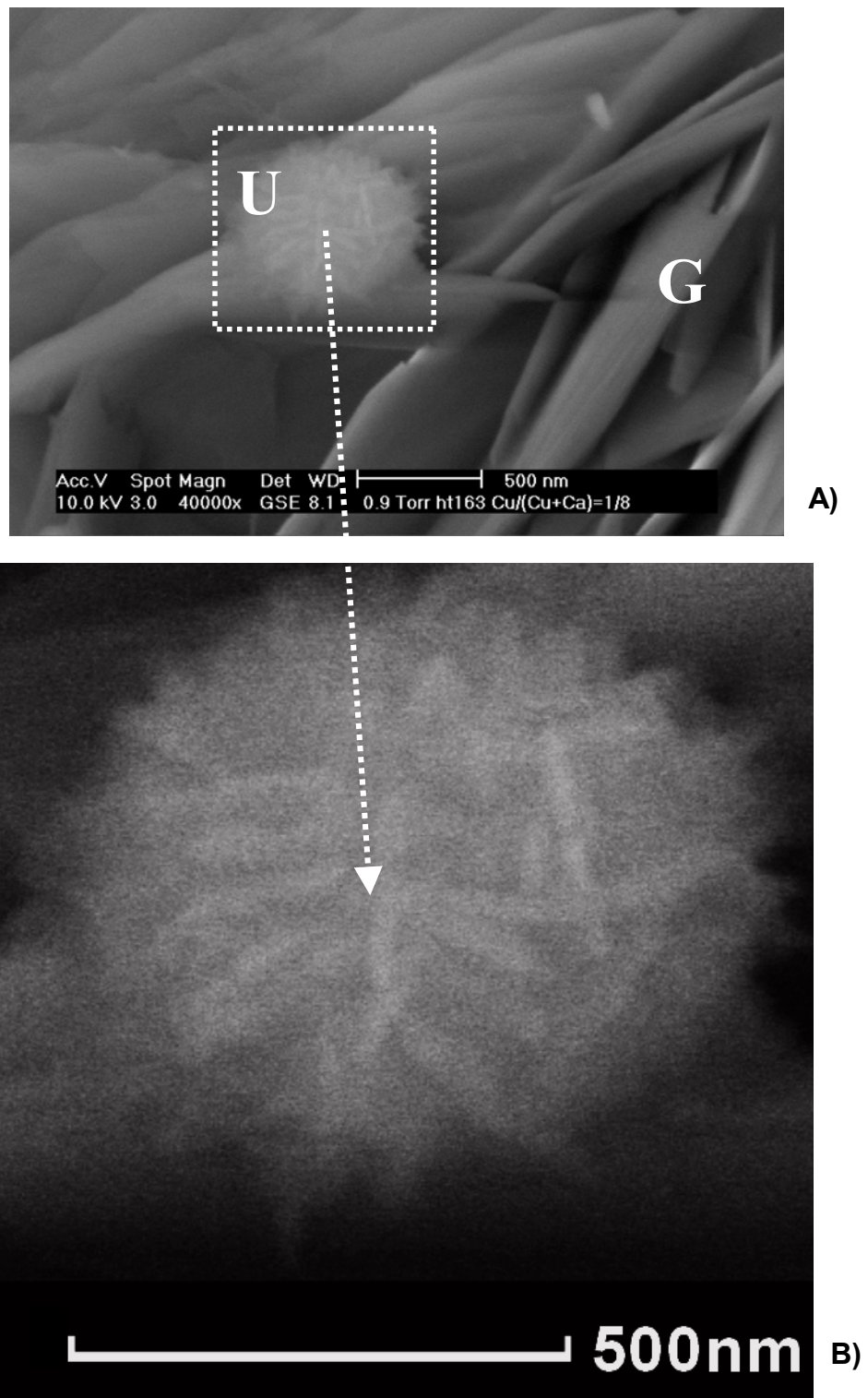
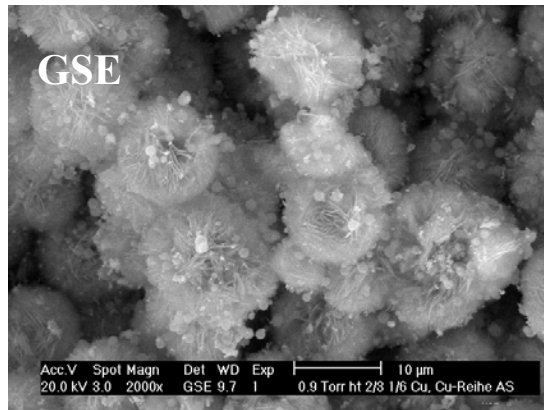
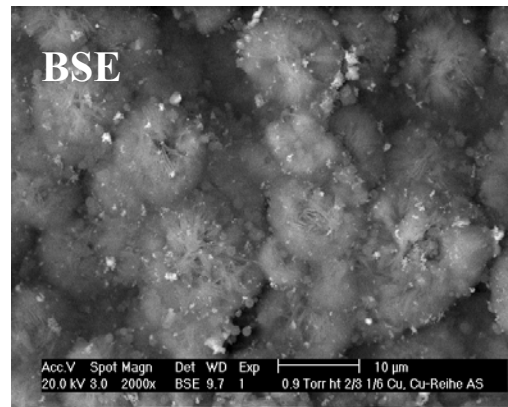


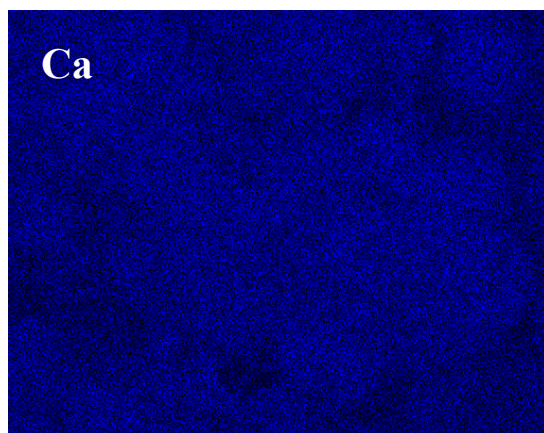
Abbildung 5.49: Probe KK1.8. GSE-Bilder, Bild A) Gyrolithplatten (G) und röntgenamorphe kugelförmige Phase (U); Bildausschnitt B) röntgenamorphe Phase.



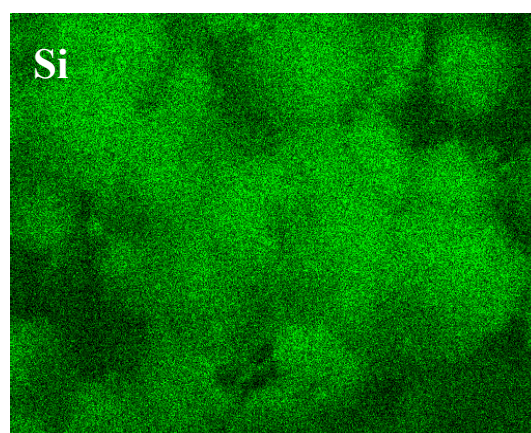
A)



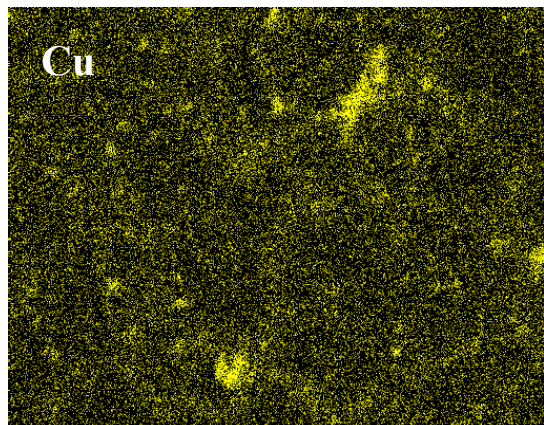
B)



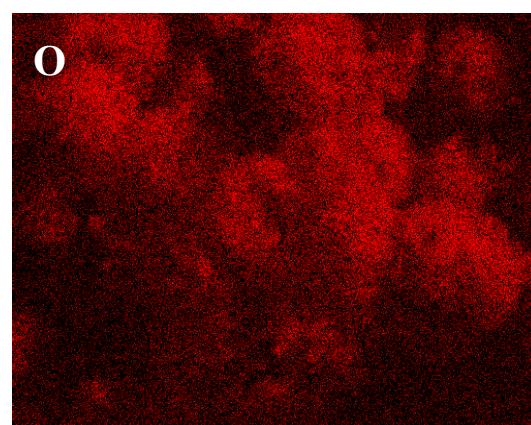
C)



D)



E)



F)

Abbildung 5.50: ESEM/EDX-Aufnahmen der Probe KK1.6: A) GSE-Bild, B) BSE-Bild, C-F) EDX-Mapping

5.2.2.6 DTA

Die Onsettemperaturen der Kristallisation von Wollastonit (*KK*-Reihe) sind in Abbildung 5.51 dargestellt. Die Messkurven können dem Anhang (Kapitel 8.3.4) entnommen werden. Die Werte liegen bei ca. 842°C ohne Kupfer (*KK0*) und 760°C mit maximalen Kupfergehalt (*KK1.6*).

Die stärkste Temperaturniedrigung findet zwischen Probe *KK1.15* und *KK1.10* statt. Die Bildungstemperaturen von Wollastonit der Proben mit den 3 höchsten Tenoritgehalten (*KK1.10*, *KK1.8*, *KK1.6*) befinden sich auf gleichem Niveau (~760°C).

► Tenorit destabilisiert die Gyrolith-Struktur und erniedrigt die Wollastonitbildungstemperatur.

► Ab einem $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ca})=1/10$ wirkt sich eine weitere Zugabe von Tenorit nicht auf die Kristallisation von Wollastonit aus.

► Die Probe ohne Kupferoxid (*KK0*) weist mit 842°C eine etwa gleiche Wollastonitbildungstemperatur wie die zinkfreie Probe (*ZK0*, Kapitel 5.1.3.4) der *ZK*-Reihe auf (837°C). Eine Beeinflussung der Wollastonitbildungstemperatur durch den W/F-Wert kann ausgeschlossen werden. Die leichte Erhöhung der Wollastonitbildungstemperatur der Probe *KK0* gegenüber der Probe *ZK0* kann durch eine Stabilisierung der Gyrolithstruktur durch die verlängerte hydrothermale Behandlungszeit (168h anstatt 96h) erklärt werden.

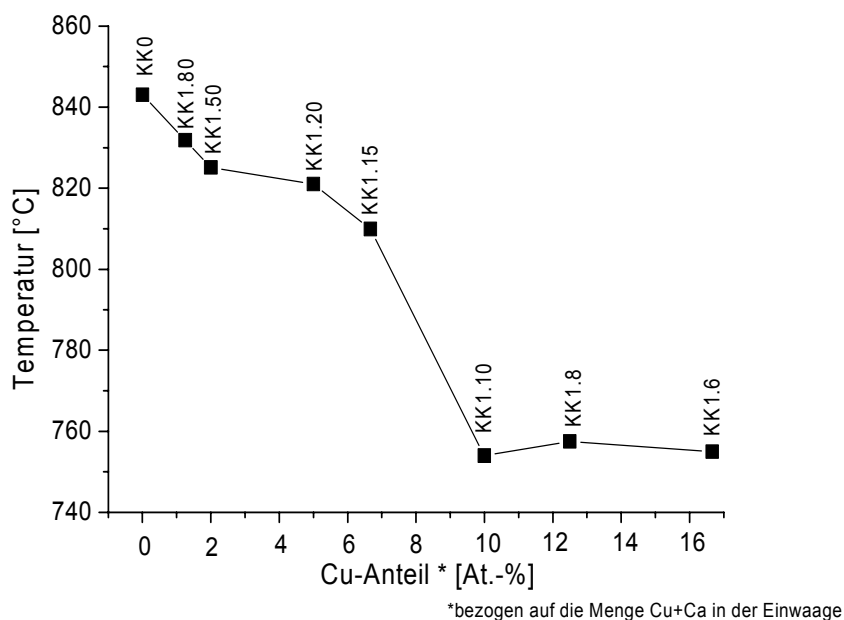


Abbildung 5.51: Onset-Temperaturen der Kristallisation von Wollastonit in Abhängigkeit vom Kupfergehalt in den Proben der *KK*-Reihe.

Die Reste der DTA-TG-Analyse wurden auf der Guinierkamera* gemessen (Abbildung 5.52). Hauptphase ist β -Wollastonit. Die Produkte mit einem $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ca}) \geq 1/20$ enthalten zusätzlich Quarz. Mit steigendem Tenoritgehalt nehmen die Intensitäten der Quarz- und Tenoritreflexe (graue Rechtecke A,B, Abbildung 5.52) zu.

► Die Produkte der *KKD*-Reihe enthalten im Gegensatz zur *KND*-Reihe Quarz. Die Bildung von Quarz ist somit nicht vom Chemismus, sondern von der Ausgangsphase abhängig. Die thermische Zersetzung von Gyrolith führt im Gegensatz zu C-S-H(I) bei gleicher chemischer Zusammensetzung zur Bildung von Quarz. Die Bildung von Quarz wird durch folgende Gleichung bestimmt:

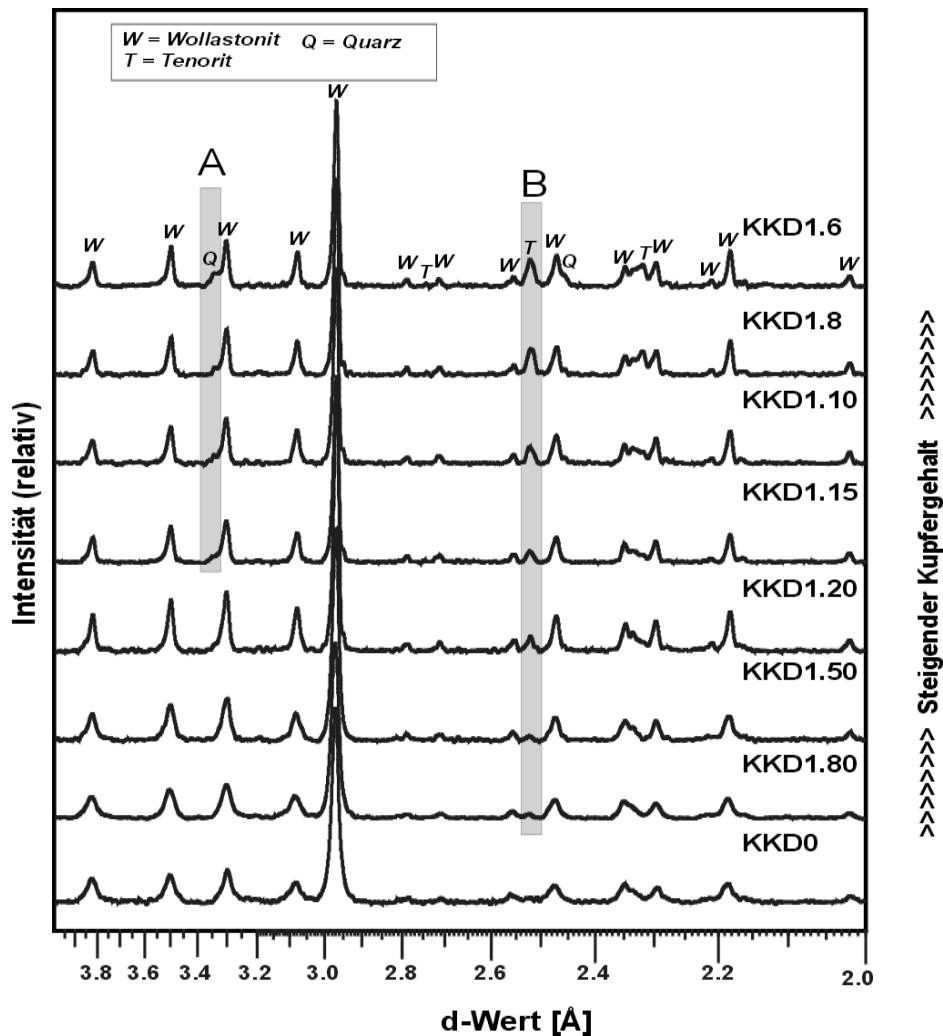
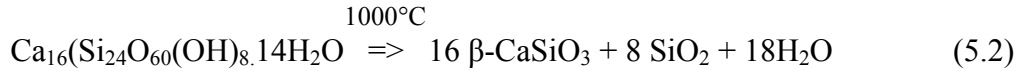


Abbildung 5.52: Röntgendiffraktogramme der *KK*-Reihe nach der DTA-TG-Analyse (*KKD*-Reihe).

* Strahlung ($\text{Cu K}\alpha$), Generatorspannung (40kV), Generatorstrom (30mA), Messzeit (180min), Schrittweite ($0.005^\circ 2\theta$), Messbereich ($8\text{-}100^\circ 2\theta$), 6 Scan-Wiederholungen.

Allerdings ist Quarz erst ab $\text{Cu}/(\text{Cu}+\text{Ca}) \geq 1/20$ röntgenographisch nachweisbar, d.h. mit steigendem Tenoritgehalt senkt sich die Wollastonitbildungstemperatur ab. Die dazu parallel verlaufende Quarzkristallisation kann früher einsetzen (\Rightarrow Kristallitgröße nimmt zu \Rightarrow Erhöhung der Intensitäten). Zudem nimmt der relative SiO_2 -Gehalt mit steigendem CuO-Gehalt (CuO reagiert nicht \Rightarrow aber $(\text{Ca}+\text{Cu})/\text{Si}$ im System bleibt konstant) zu, d.h. eine größere Menge an Quarz kann auskristallisieren.

► Pseudowollastonit ist in keiner der Proben vorhanden. Die Bildung von Pseudowollastonit wird durch den Einbau von Fremdionen (Schwermetalle) in das Ausgangsprodukt Gyrolith bestimmt (vgl. Kapitel 5.1.3.4).

5.2.3 Thermische Eigenschaften von kristallinen C-S-H-Phasen im System CuO-CaO-SiO₂-H₂O (KKO-Reihe)

5.2.3.1 Herstellung der Syntheseriehe KKO

Die Produkte der KK-Reihe wurden bei 400°C im Ofen (KKO-Reihe) behandelt. Tabelle 5.7 zeigt eine Übersicht der Produkte und deren Herstellungsdetails.

Tabelle 5.7: Übersicht der KKO Reihe.

Probe	(Ca+Cu)/Si	Cu/(Cu+Ca)	W/F ¹	Methode ²
KKO0	2/3	0	8/1	MC, HT, O
KKO1.400	2/3	1/80	8/1	MC, HT, O
KKO1.200	2/3	1/50	8/1	MC, HT, O
KKO1.100	2/3	1/20	8/1	MC, HT, O
KKO1.80	2/3	1/15	8/1	MC, HT, O
KKO1.50	2/3	1/10	8/1	MC, HT, O
KKO1.20	2/3	1/8	8/1	MC, HT, O
KKO1.15	2/3	1/6	8/1	MC, HT, O

¹W/F=Wasser/Feststoff

²MC=mechanochemisch

32h, HT=210°C 168h, im Trockenschrank (Teflon-Stahl-Autoklav), O=20h im Ofen bei 400°C

5.2.3.2 Röntgenbeugung

Die Proben der KKO-Reihe wurden auf dem Siemens D5000* mit Korundstandard gemessen. Die Proben enthalten Truscottit (Hauptphase) (Abbildung 5.53). Alle kupferhaltigen Proben enthalten analog zu ihren nanokristallinen Ausgangsprodukten Tenorit. Calcit gibt es nur in Probe KKO0. Die Intensitäten von Truscottit bleiben unbeeinflusst.

* Strahlung (CuK α), Spannung (40kV)/Strom (30mA), Divergenzblenden (0.6mm), Schrittweite (0.02°), Zählzeit (31s), Messbereich (2-58°2 θ).

- ▶ Tenorit hat keine Auswirkung auf die Bildung von Truscottit.
- ▶ Der Einbau von zeolithartigen Kupferkationen in die Truscottit-Struktur kann aufgrund der gleichbleibenden Intensitätsverhältnisse (I_{002}/I_{002}) ausgeschlossen werden (vgl. Kapitel 5.1.4).
- ▶ Analog zur Ausgangssubstanz (*KK0*) ist Calcit in der Probe *KK00* vorhanden. Die Decarbonatisierungstemperatur von Calcit liegt bei über 550°C

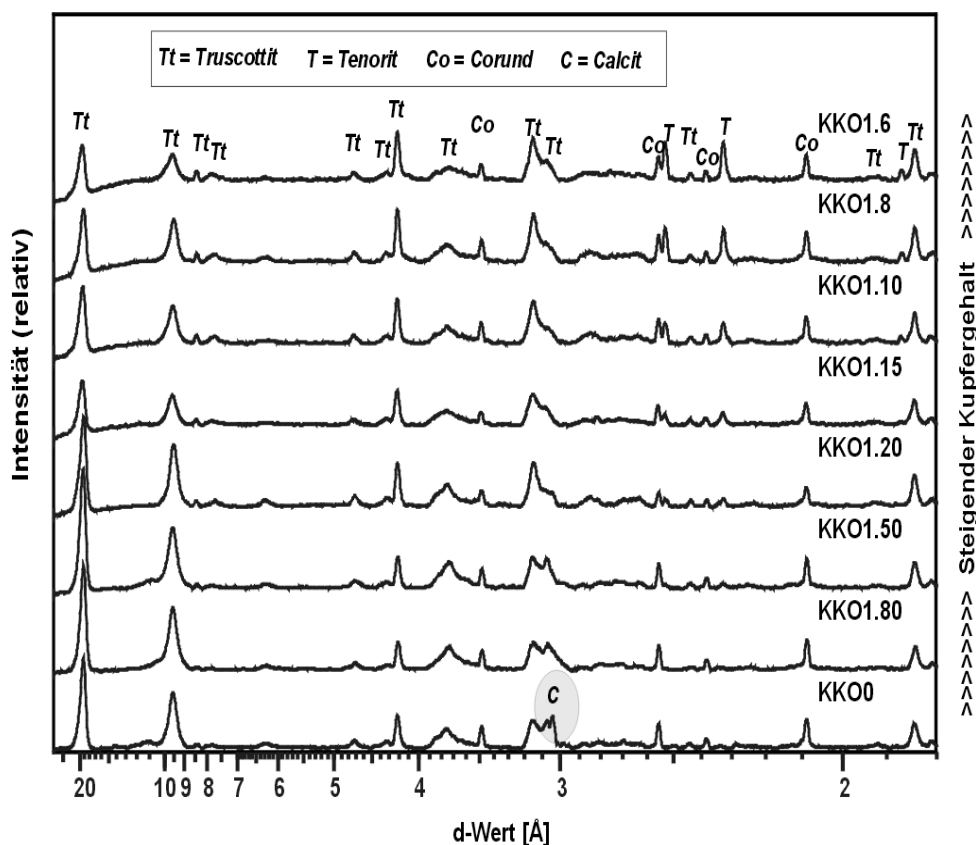


Abbildung 5.53: Röntgendiffraktogramme der KKO-Reihe.

5.2.3.3 ESEM

Die ESEM-Aufnahmen zeigen die gleichen Phasenmorphologien wie die Ausgangssubstanzen (*KK*-Reihe). Abbildung 5.54) zeigt beispielsweise die Probe *KKO1.8*.

- ▶ Die thermische Stabilität der unbekanntenen kugelförmigen Phase ist ein weiterer Hinweis auf eine Silikatphase (z.B. amorphes SiO_2).
- ▶ Die Umwandlung in Truscottit ist erwartungsgemäß (vgl. Kapitel 5.1.4.4) topotaktisch.

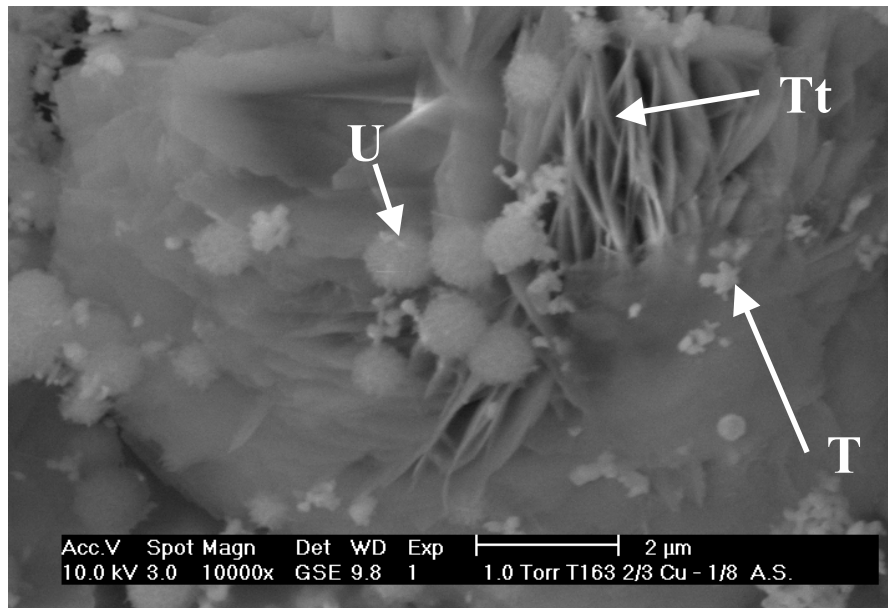


Abbildung 5.54: Probe KKO1.8, unbekannte Phase bildet Kugeln (U), Tenoritpartikel (T), Truscottit (Tt) bildet Platten.

6 Zusammenfassende Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurde der strukturelle Einbau der Schwermetalle Zink und Kupfer in nanokristalline und kristalline C-S-H-Phasen untersucht. Im folgenden sollen die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst und diskutiert werden.

6.1 Struktureller Einbau von Zink in Calciumsilikathydrate

Zink wird in C-S-H-Phasen mit einem C/S von 2/3 in erheblichen Mengen fixiert und zwar unabhängig davon, ob die Synthesen bei Raumtemperatur mechanochemisch oder unter hydrothermalen Bedingungen durchgeführt werden. Im ersten Fall bildet sich eine nanokristalline, stark fehlgeordnete Phase, die analog auch im zinkfreien System existiert und dort als C-S-H(I) bezeichnet wird. Unter hydrothermalen Bedingungen entsteht zinkhaltiger, kristalliner Gyrolith mit deutlich verschobenen Gitterkonstanten. Hier ist der geordnete kristalline Einbau also direkt nachweisbar. Zinkhaltige Fremdphasen treten unabhängig von den Synthesebedingungen erst auf, wenn der Zinkgehalt mehr als 1/5 des Calciumgehalts beträgt.

Der direkte Nachweis eines geordneten kristallinen Einbaus von Zink in C-S-H(I) ist schwierig zu führen. Röntgenbeugungsanalysen ergeben das charakteristische Reflexmuster einer zentralen Portlanditschicht [9] sowie einen Basalreflex. Dieser Basalreflex entspricht der Dicke von Schichtpaketen, die aus Portlanditschicht(en) und weiteren Elementen wie Silikatanionen und Wasser aufgebaut sind. Bei einem C/S von 2/3 beträgt der Basalabstand unabhängig vom Zinkgehalt ca. 13Å.

Mit steigendem Zinkgehalt werden die Röntgendiffraktogramme dem Reflexmuster von C-S-H-Gelen immer ähnlicher. Damit nimmt die strukturelle Ordnung des C-S-H(I) mit steigendem Zn-Gehalt von 3- auf 2- dimensional ab.

Die Koordination und Position von Zink in C-S-H(I) kann nur vermutet werden. Ein tetraedrischer Einbau von Zink in die Zwischenschicht von C-S-H(I) scheint jedoch als sinnvoll und wird durch Literaturdaten gestützt [34][35].

Die XAS-Untersuchungen von Ziegler et al. [34] ergeben eine tetraedrische Koordination für die erste Zn-Koordinationssphäre in C-S-H(I). Ein isomorpher Austausch von Ca durch Zn schließen sie aus, da Ca in C-S-H(I) 6-fach koordiniert ist. Ziegler et al. [35] schließen anhand von quantitativen Analysen eine isomorphe Substitution von Si durch Zn aus.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen mit Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie schließen eine isomorphe Substitution von Si durch Zn in den Silikatbaueinheiten ebenfalls aus, da der Zinkeinbau keine Auswirkung auf die Si 2p Bindungsenergien (BE) hat. Der Zinkeinbau führt nur zu einer Verbreiterung der Si 2p Signalbreiten. Dies könnte ein Hinweis auf eine Variation der weiteren Umgebung von Silicium sein. Eine mögliche Erklärung wäre die Bildung von Si-O-Zn Bindungen (2. Si-Koordinationssphäre), neben den Si-O-Si und Si-O-Ca, welche bereits im Reinsystem (CaO-SiO₂-H₂O) vorhanden sind.

Die IR-Spektroskopie ist ebenfalls eine sichere Methode [149] um Si-O-Zn Bindungen nachweisen zu können.

Moulin et al. [30] berichten auf der Basis von Sorptionsuntersuchungen und ^{29}Si -NMR Messungen auch über den strukturellen Einbau von Zn in C-S-H über Si-O-Zn - Bindungen. Sie machen jedoch im Vergleich zu Ziegler et al. [34][35] keine strukturellen Aussagen.

Ziegler et al. [34][35] schlagen den Einbau von Zn in die Zwischenschicht von C-S-H(I) vor. Ziegler et al. [35] erklären den Einbau von geringen Zinkmengen in C-S-H(I) über die Sorption an der Oberfläche und einer anschließenden Diffusion in die C-S-H-Partikel. Ihre XAS-Untersuchungen belegen Si-Bindungen in der zweiten Zn-Koordinationssphäre (\Rightarrow Zn-O-Si-Bindungen). Die ZnO_4 -Tetraeder in der Zwischenschicht von C-S-H(I) können nur über zwei Ecken der SiO_4 -Tetraeder, die zur Zwischenschicht zeigen, verbunden werden [35]. Aufgrund des signifikant größeren Tetraeders von ZnO_4 gegenüber SiO_4 kann ein ZnO_4 -Tetraeder in der Struktur nur über leichtes Verzerren an die SiO_4 -Tetraeder angepasst werden. Diese Aussage stützen Ziegler et al. [35] über gemessene Zn-Si-Bindungslängen von $\sim 3\text{\AA}$. Dieser Wert liegt deutlich unter der maximalen theoretischen Länge von 3.56\AA von eckenverknüpften ZnO_4 - und SiO_4 -Tetraedern [35]. Diese Aussage gilt allerdings nur für geringe Zinkgehalte.

Möglicherweise führen diese verzerrten ZnO_4 -Tetraeder mit steigendem Zinkgehalt zu einem Zerbrechen der Schichtpakete in den mechanochemisch hergestellten C-S-H(I)-Phasen dieser Arbeit. Die Struktur kann sich nicht mehr komplett anpassen.

Das Zerbrechen der Schichtpakete wird bei den experimentell bestimmten Röntgendiffraktogrammen von C-S-H(I) durch das Verschwinden der Basalreflexe deutlich.

Die Grenze des strukturellen Einbaus wird in C-S-H(I) durch das Auftreten von Zinkit auf ein $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Ca}) > 1/6$ festgelegt. Bei geringeren Zn-Gehalten liegt nur C-S-H(I) vor.

Tommaseo et al. [38] konnten ebenfalls nach der 14-tägigen Hydratation von C_3S bei gleichzeitiger Zugabe von geringen Mengen an Zinkoxid keine zinkreiche Phase nachweisen.

Von C-S-H(I) verringert sich durch den Einbau von Zink der Gesamtwassergehalt. Ob es sich dabei um molekulares H_2O oder OH-Gruppen handelt, kann aufgrund des komplexen Dehydrationsverhaltens von C-S-H(I) nicht sicher geklärt werden.

Die strukturelle Verwandtschaft von C-S-H(I) zu Tobermorit wurde in der Weise belegt, indem C-S-H(I) bei 300°C getrocknet wurde. Die beobachtete „Schrumpfung“ der Struktur von C-S-H(I) in c-Richtung entspricht dem thermischen Verhalten von 14\AA bzw. 11\AA zu 9\AA Tobermorit bei 300°C . Allerdings wird ein Basalabstand von 9\AA bei der Dehydratation nicht erreicht. Eine unvollständige „Schrumpfung“ oder ein anomales Verhalten von synthetischen oder natürlichen Tobermoriten ist bekannt [51][93][98].

Bei Gyrolith wird hingegen ein systematischer struktureller Einbau von Zink in die Struktur vorgeschlagen. Dies belegt die Verkürzung der c-Gitterkonstante des Gyroliths mit steigendem Zinkgehalt. Die Verkürzung ist nur durch einen oktaedrischen Einbau von Zink in die Ca-Position von Gyrolith vernünftig erklärbar.

Gyrolith verhält sich bei den Si 2p-Bindungsenergien zu C-S-H(I) analog. Wenn der Zinkeinbau in Gyrolith tetraedrisch in die Si-Position erfolgen würde, sollte ebenfalls eine Änderung der Si 2p-BE erkennbar sein.

Wird bei Gyrolith die Einbaugrenze von $\text{Zn}/(\text{Zn}+\text{Ca}) > 1/6$ überschritten, bildet sich zusätzlich eine unbekannte Phase. Nähere Untersuchungen der Röntgenbeugungsdiagramme deuten auf eine Struktur ähnlich der von Minehillith

$((K,Na)_2Ca_{28}Zn_5Al_4Si_{40}O_{112}(OH)_{16})$ hin (Abbildung 6.1). Bei Minehillith handelt es sich um eine den Calcium-Silikat-Hydraten ähnliche Phase, wie die strukturelle Verwandtschaft zu Reyerit zeigt [150].

Aufgrund des Chemismus ist Minehillith als Phase auszuschließen. Für eine genaue Phasenidentifikation dieser dem Minehillith ähnlichen Phase sind weitere systematische Syntheseversuche in diesem Zusammensetzungsbereich notwendig.

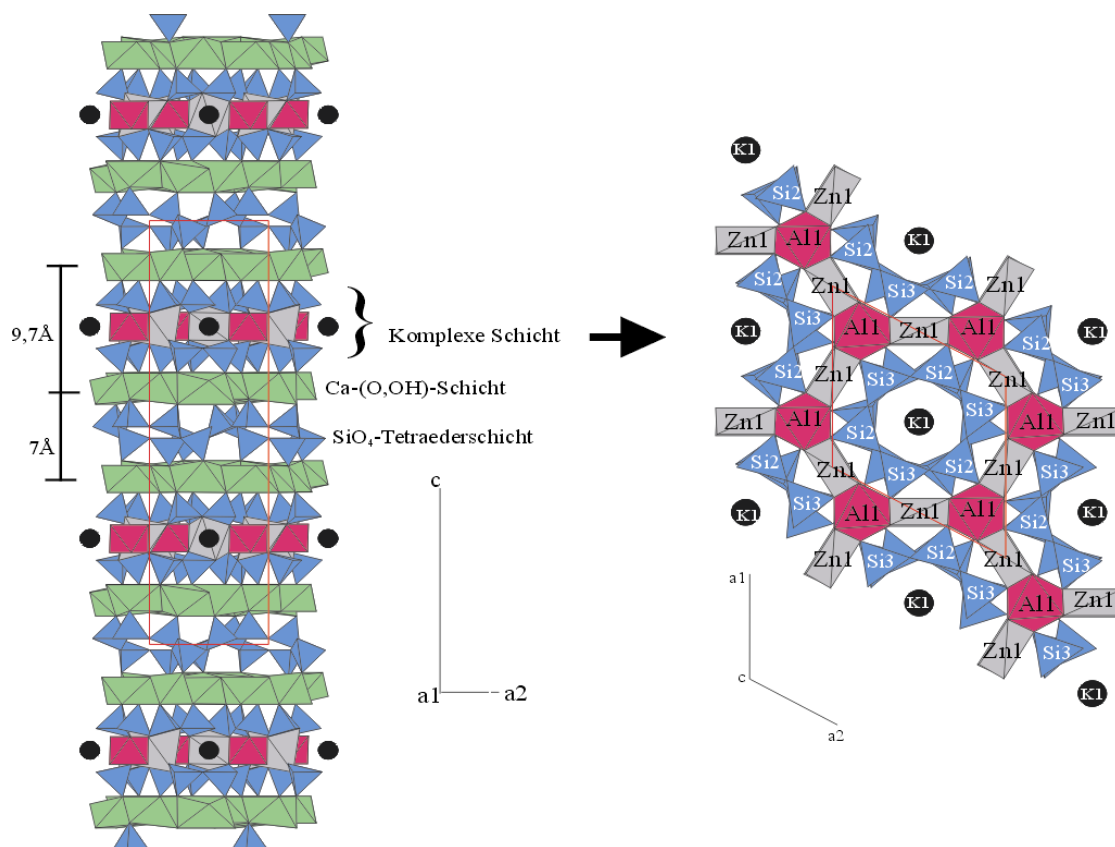


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Struktur von Minehillith (nach Dai et al. [150]).

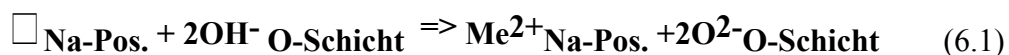
Durch die Simulation von Röntgendiffraktogrammen konnte der Einbau von Zink in die X-Schicht des Gyroliths belegt werden. Neben einer Besetzung der Ca8-Position ist auch eine Besetzung der Na1-Position möglich.

Eine vollständige Besetzung aller möglichen Positionen der X-Schicht, inklusive der Na1-Position, entspricht einem $Zn/(Zn+Ca)$ von $1/5.6$. Dieser Wert liegt zwischen den

experimentell untersuchten Werten von $1/6$ und $1/4$. Diese Interpretation setzt voraus, dass keine röntgenamorphen Phasen existieren. Dies konnte durch eine Quantifizierung mit der Rietveldmethode ausgeschlossen werden.

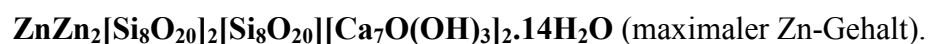
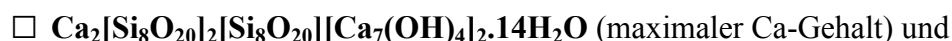
Eine Besetzung der Na1-Position von Gyrolith mit Zink ist bisher aus der Literatur nicht bekannt. Die vergangenen Untersuchungen beschäftigten sich entweder mit natürlichen Phasen [11] oder mit synthetischen reinen Calcium-Silikat-Hydraten [112][113]. Eine zusätzliche Besetzung der Na1-Position ergibt außerdem einen Gyrolith Mischkristall mit größerem $(Ca+Zn)/Si$ -Verhältnis, so dass die durchgeführten Synthesen nicht mehr stöchiometrisch sind. Tatsächlich entsteht in den entsprechenden Synthese Quarz als Nebenphase.

Der durch Besetzung der Na1-Position in Gyrolith entstehende positive Ladungsüberschuss muss ausgeglichen werden. In Reyerit erfolgt dieser Ausgleich über die Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} [117]. Da in den Synthesen kein Al vorhanden ist, müssen andere Mechanismen wirken. Die Lösung liegt in folgender Gleichung:



Der Ladungsausgleich erfolgt durch gekoppelte Substitution von OH-Gruppen gegen Sauerstoffe plus Metallkationen. Eine Abnahme der OH-Gruppenanteile mit steigendem Zinkgehalt konnte zweifelsfrei mit DTA-TG nachgewiesen werden. Die Hydroxyl-Sauerstoff-Substitution erfolgt möglicherweise in der Oktaederschicht in direkter Umgebung zur Na1-Position (Struktur von Merlino [11]). Für den Beweis dieser Hypothese sind IR-spektroskopische Untersuchungen notwendig. Mit der IR-Spektroskopie ist eine Differenzierung unterschiedlich positionierter OH-Gruppen möglich, da eine Änderung der Umgebung das OH-Schwingungsverhalten beeinflusst. Ein Strukturmodell für das zinkreiche Endglied von Gyrolith ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

Die beiden Endglieder lauten somit:



Nach dem Ausheizen der Proben lag unabhängig vom Zinkgehalt Truscottit vor, der durch Zn-Einbau modifiziert ist. Die Umwandlung Gyrolith-Truscottit ist unabhängig vom Zinkgehalt topotaktisch. Dies bestätigen die Untersuchungen an reinen Ca-Gyrolithen [50].

Ein Einbau von Zn bzw. Ca in die zeolithartigen Kanäle der S2-Schicht von Truscottit (Abbildung 6.3) wird deshalb vorgeschlagen. Da bei der Dehydratation von reinem Ca-Gyrolith die Kationen aus der X-Schicht direkt in die Hohlräume von Truscottit ($\text{Ca}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{58}(\text{OH})_{12}$) eingebaut werden [151], sind diese Ergebnisse ein zusätzlicher Beleg für den Einbau von Zink in die X-Schicht von Gyrolith.

Die Dehydrationsreaktion von Zn/Ca-Gyrolith zu Zn/Ca-Truscottit mit einem maximalen Zinkgehalt erfolgt über den Verlust von nur 10 Wassermolekülen und der Reaktion:



Daraus ergibt sich für die zinkreichen Endglieder folgende Gesamtreaktion:



Der Ladungsausgleich in Truscottit erfolgt somit über zusätzliche OH-Gruppen. Mit der IR-Spektroskopie könnten diese OH-Gruppen nachgewiesen werden.

Die experimentell bestimmte thermische Zersetzung von Ca/Zn-Truscottit beginnt ab 550°C . Die obere thermische Stabilität liegt bei ca. 700°C . Dies entspricht den Ergebnissen von Okada et al. [156].

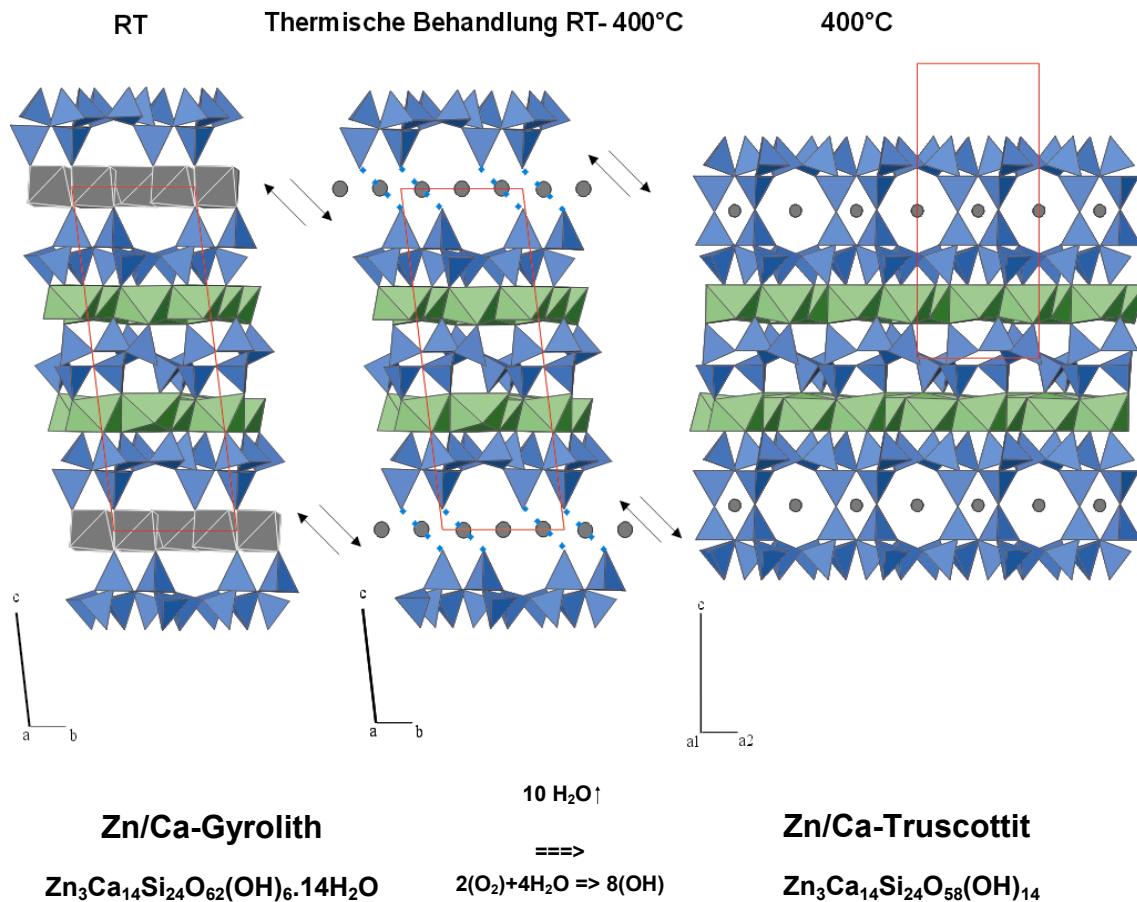


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Umwandlung von Zn/Ca-Gyrolith (RT) in Zn/Ca-Truscottit-Struktur (400°C) mit jeweils maximalem Zinkgehalt (Endglieder). Grün: Calcium-Oktaeder, blau: Silicium-Tetraeder, grau: Zink-Tetraeder/Kationen.

Durch Ausheizversuche bei 1000°C konnte eine Abhängigkeit der thermischen Stabilität von C-S-H(I) und Gyrolith vom Zinkgehalt belegt werden.

Mit steigendem Zinkgehalt nimmt die thermische Stabilität von C-S-H(I) und Gyrolith bis zu einem bestimmten Zinkgehalt zunächst zu. Bei höheren Gehalten werden die Strukturen destabilisiert.

Neben den Reaktionsprodukten β -Wollastonit und Quarz ist zusätzlich Calcium-Zink-Silikat vorhanden.

Dies könnte ein Hinweis für einen Zinkeinbau in die Silikatstruktur von C-S-H(I) bzw. Gyrolith sein. Gyrolith zeigt im Durchschnitt höhere Transformationstemperaturen in Wollastonit als C-S-H(I). Dies wird durch den geringeren Polymerisationsgrad von C-S-H(I) im Vergleich zu Gyrolith erklärt. Aus Gyrolith entsteht neben β -Wollastonit zusätzlich Pseudowollastonit (α -Wollastonit). Dies deutet auf etwas unterschiedliche Zinkeinbaumechanismen in beiden C-S-H-Strukturen hin.

Damit ergeben sich bei 1000°C folgende Dehydratationsreaktionen für die Endglieder von Zn/Ca-Gyrolith* bzw. Zn-C-S-H(I)†:

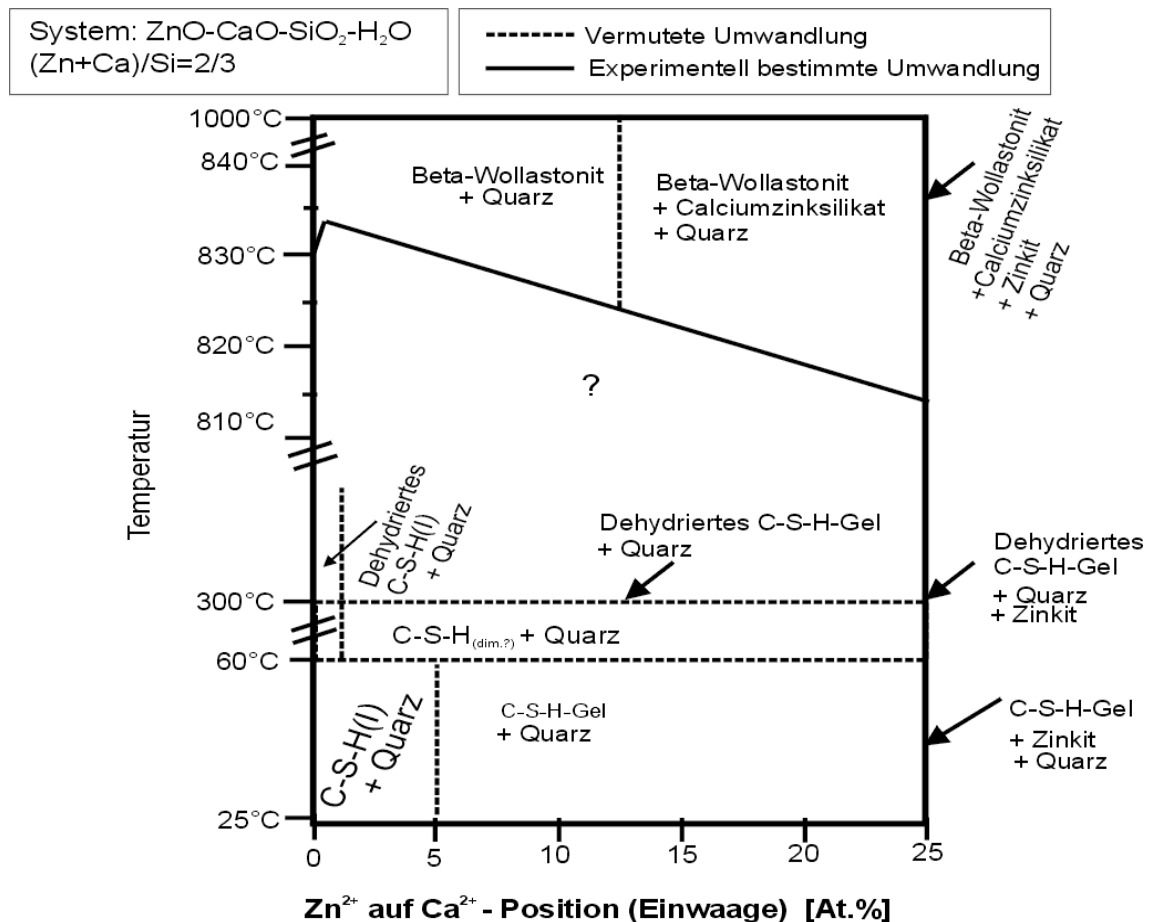
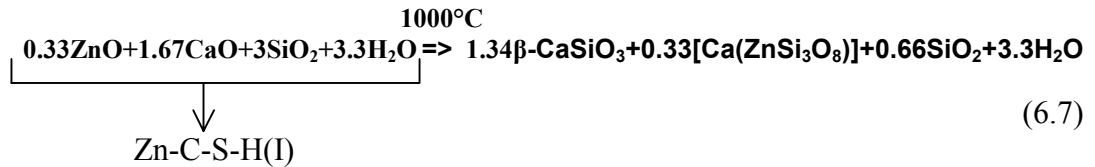
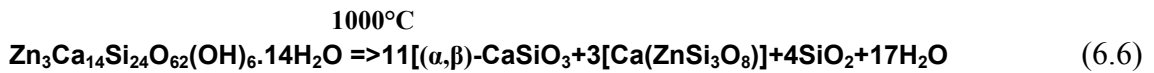


Abbildung 6.4: Experimentell bestimmte Phasenumwandlung nanokristalliner Phasen bei nicht gesättigtem Wasserdampfpartialdruck im System ZnO-CaO-SiO₂-H₂O mit (Zn+Ca)/Si=2/3.

* gilt für die berechnete Strukturformel mit einem Zn/(Ca+Zn)=1/5.67.

† gilt für die experimentell bestimmte Grenze von Zn/(Ca+Zn)=1/6. Die Wasseranteile wurden anhand des experimentell bestimmten Gesamtgewichtsverlusts berechnet. Zwischen OH-Gruppen und molekularem Wasser kann nicht unterschieden werden. Die Struktur von C-S-H(I) ist unbekannt.

Die gewonnenen Ergebnisse sind getrennt für die nanokristallinen in Abbildung 6.4 und kristallinen Phasen im untersuchten Zusammensetzungsbereich zwischen 25°C und 1000°C* in Abbildung 6.5 dargestellt. Die Diagramme stellen keine thermodynamischen Stabilitäten dar und können als Basis für weitere Untersuchungen im System ZnO-CaO-SiO₂-H₂O verwendet werden.

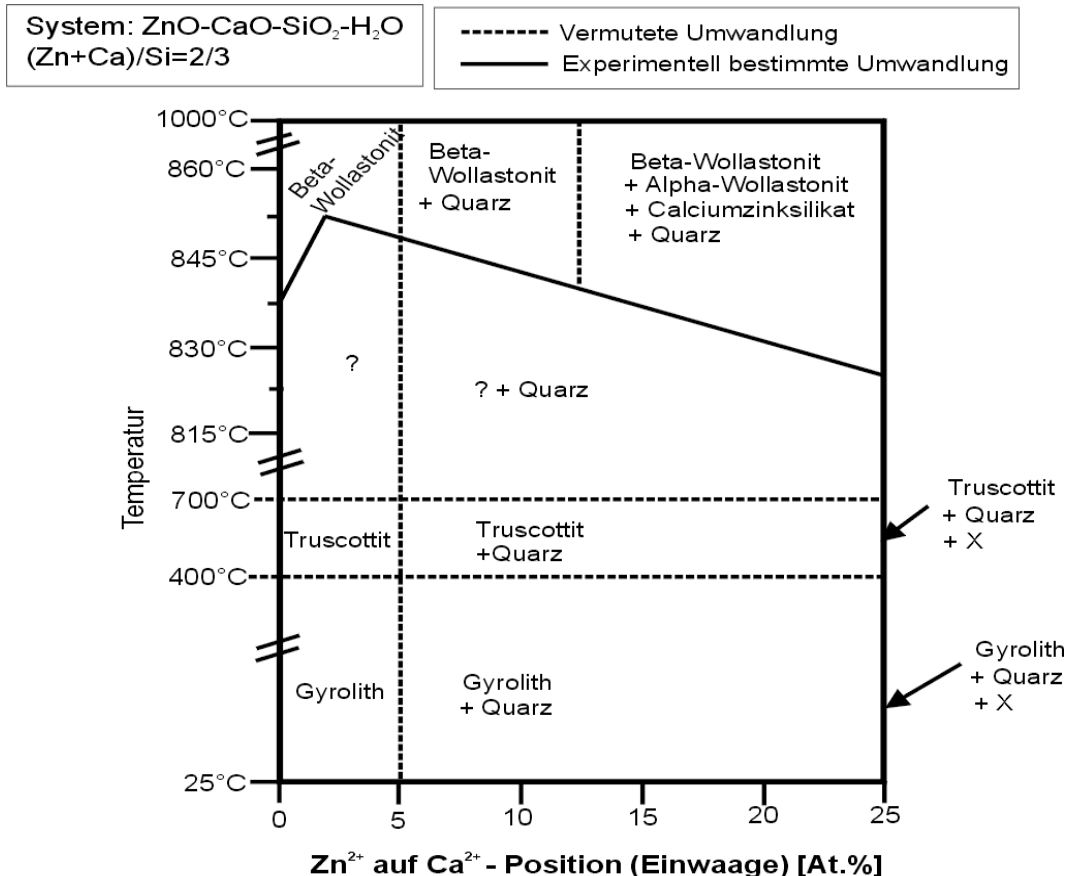


Abbildung 6.5: Experimentell bestimmte Phasenumwandlung kristalliner Phasen bei nicht gesättigtem Wasserdampfdruck im System ZnO-CaO-SiO₂-H₂O mit (Zn+Ca)/Si=2/3. X=unbekannte Phase (vermutlich ähnlich zu Minehillith).

* Unter nicht gesättigtem Wasserdampfdruck

6.2 Struktureller Einbau von Kupfer in Calciumsilikathydrate

Mit mechanochemischen und hydrothermalen Synthesen war es nicht möglich, Kupfer strukturell in nanokristalline und kristalline C-S-H-Phasen nachweislich einzubauen. Nanokristalline C-S-H-Phasen wurden aufgrund des typischen Reflexmusters bei der Röntgenbeugung und durch elektronenmikroskopische Untersuchungen als C-S-H(I) identifiziert. Hydrothermal behandelte Proben lagen eindeutig als Gyrolith vor.

Die quantitative Analyse mit der Rietveldmethode ergab auch keine Reaktion von CuO mit den anderen Reaktanden. Dies liegt möglicherweise an der geringen Kupferlöslichkeit im hochalkalischen Bereich [46]. Für den Einbau von Schwermetallen in synthetische Gyrolithe ist möglicherweise eine erfolgreiche mechanochemische Vorbehandlung der Ausgangsmaterialien von Bedeutung. Grundlegende strukturelle Änderungen konnten durch die Zugabe von CuO weder bei C-S-H(I) noch bei Gyrolith nachgewiesen werden. Beispielsweise konnte eine Verkürzung der c -Gitterkonstante, wie sie für Zn-haltige Gyrolithe auftritt, mit steigendem Kupfergehalt nicht festgestellt werden. Bei Gyrolith nahmen lediglich die Reflexintensitäten mit hk -Anteil im Röntgenbeugungsdiagramm zu. Dies weist auf eine bessere Ordnung der Struktur von Gyrolith in der ab -Ebene hin. Diesem Trend entspricht auch die verstärkte Bildung von Gyrolith-Platten mit steigendem Kupfergehalt.

Jedoch muss sich das C/S-Verhältnis im System durch die fehlende Reaktion von CuO mit den restlichen Oxiden erniedrigen. In den hydrothermalen Synthesen bildet sich eine röntgenamorphe kugelförmige unbekannte Phase. Möglicherweise handelt es sich um eine Art Zeolith bzw. um eine amorphe SiO_2 -Phase. Die Größe der kohärent streuenden Domänen der unbekannt Phase ist für die Erfassung mit XRD nicht ausreichend. Die Bildung von Zeolithphasen während der hydrothermalen Behandlung ist allerdings bekannt [157].

In den mechanochemischen Synthesen war keine weitere Phase nachweisbar. Dies könnte bedeuten, dass ein C-S-H(I) mit niedrigen C/S vorliegt bzw. dass sich eine amorphe SiO_2 -reiche Phase gebildet hat. C-S-H(I)-Phasen mit unterschiedlichem C/S sind aber unwahrscheinlich, da sich mit abnehmendem C/S-Verhältnis die Basalreflexlagen verschieben müssten [9].

Die Ausheizversuche bei 1000°C ergaben eine Destabilisierung der Strukturen von Gyrolith und C-S-H(I) mit steigendem Kupfergehalt. Dies macht sich durch eine Erniedrigung der β -Wollastonit-Bildungstemperatur bemerkbar. Jedoch besteht auch die Möglichkeit, dass die β -Wollastonit-Bildungstemperatur durch das abfallende C/S-Verhältnis im System erniedrigt ist. Die früher einsetzende Kristallisation von Wollastonit mit zunehmendem Tenoritgehalt fördert das Kristallwachstum. Eine schwermetallhaltige Silikatphase war nicht vorhanden.

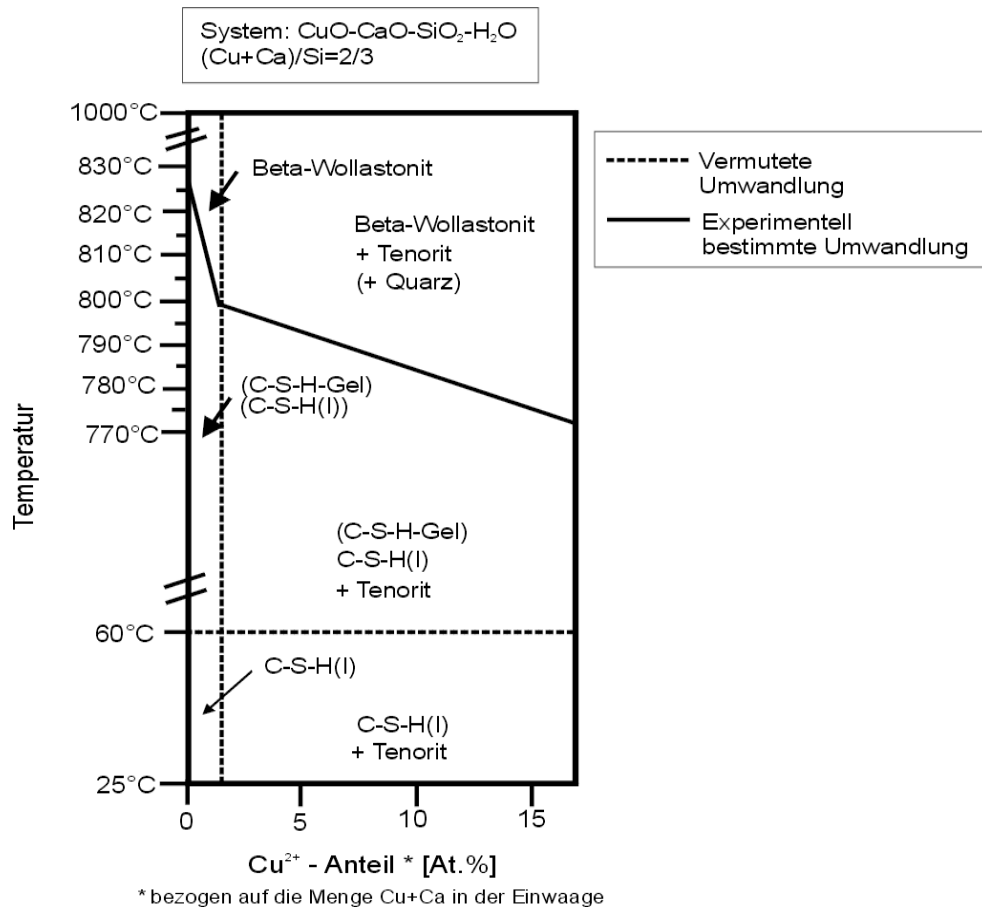


Abbildung 6.6: Experimentell bestimmte Phasenumwandlung nanokristalliner Phasen bei nicht gesättigtem Wasserdampfpartialdruck im System $\text{CuO-CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ mit $(\text{Cu+Ca})/\text{Si}=2/3$.

Die thermische Zersetzung von Gyrolith führt im Gegensatz zu C-S-H(I) bei gleicher chemischer Zusammensetzung zur Bildung von Quarz. Die Bildung von Quarz ist somit nicht vom Chemismus, sondern von der Ausgangsphase abhängig.

Pseudowollastonit (α -Wollastonit) ist in keiner der Proben vorhanden. Die Bildung von Pseudowollastonit wird durch den Einbau von Fremdionen in das Ausgangsprodukt Gyrolith bestimmt.

In Abbildung 6.6 und Abbildung 6.7 sind die Umwandlungen im untersuchten Zusammensetzungsbereich zwischen 25°C und 1000°C dargestellt.

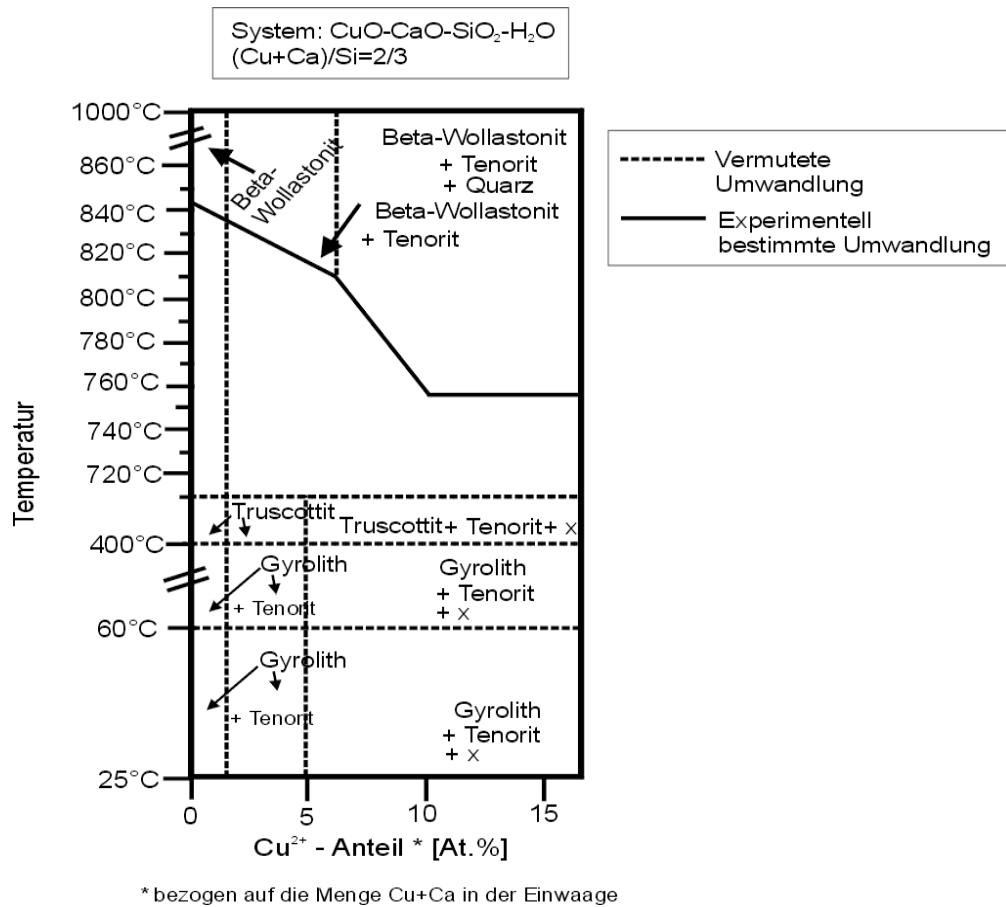


Abbildung 6.7: Experimentell bestimmte Phasenumwandlung kristalliner Phasen bei nicht gesättigtem Wasserdampfpartialdruck im System $\text{CuO-CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ mit $(\text{Cu}+\text{Ca})/\text{Si}=2/3$.

7 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die in dieser Arbeit verwendete Vorgehensweise bei der Synthese und der Charakterisierung von schwermetallhaltigen C-S-H-Phasen stellt eine Neuerung zu bisherigen aus der Literatur bekannten Ansätzen dar. Im Vergleich zu vergangenen Studien [30][34][35][37] wurden in dieser Arbeit sowohl die Schwermetalle als auch Calcium und Silicium direkt bei der mechanochemischen C-S-H-Synthese als oxidische Verbindungen hinzugegeben. Der Weg über die Synthese von reinen C-S-H-Phasen und die anschließende Behandlung mit schwermetallhaltigen Lösungen entfiel. Durch die lückenlose Synthese unter CO₂-freien Bedingungen (Glovebox), konnte eine Carbonatisierung weitgehend verhindert werden. Ein Arbeiten in ungestörten Systemen war dadurch erst möglich. Durch die zweistufige Synthesemethode war ein direkter Vergleich der nanokristallinen Phasen und ihrer kristallinen Analogon möglich. Die strukturelle Verwandtschaft zwischen beiden Produkten konnte abgeleitet werden. Bestehende Strukturmodelle von reinen C-S-H-Phasen wurden überprüft und bestätigt (z.B. Gyrolith [11]). Neue Strukturmodelle für schwermetallhaltige C-S-H-Phasen wurden aufgestellt. Diagramme von Phasenumwandlungstemperaturen für die jeweiligen chemischen Zusammensetzungsbereiche wurden erstellt.

Die Kombination von röntgenographischen, elektronenmikroskopischen und spektroskopischen Messmethoden erlaubte nicht nur Aussagen über den Chemismus, sondern auch über die strukturellen Eigenschaften schwermetallhaltiger C-S-H-Phasen. Allerdings besitzen die hier untersuchten nanokristallinen und kristallinen C-S-H-Phasen im Vergleich zu den C-S-H-Gelen im Zementstein eine höhere strukturelle Ordnung. Strukturelle Untersuchungen der Fernordnung wurden dadurch erst möglich. Die Übertragbarkeit auf Zementstein ist aber beschränkt.

Der strukturelle Einbau von Zink war sowohl bei den nanokristallinen Phasen als auch kristallinen Phasen erfolgreich. Die maximalen Einbaugrenzen wurden ermittelt. Zudem konnte Zink in der Struktur von Gyrolith und Truscottit mit ziemlicher Genauigkeit lokalisiert werden, wengleich einige strukturelle Vereinfachungen, insbesondere bei den XRD-Simulationen, gemacht wurden.

Der Einbau von Kupfer in C-S-H(I) und Gyrolith war nicht möglich. Jedoch konnten die Ergebnisse für weitere strukturelle Aussagen genutzt werden.

Untersuchungen zur Mobilisierung von Spurenelementen in der Literatur weisen innerhalb kurz- und mittelfristiger Zeiträume auf eine sichere Fixierung der Schadstoffe hin. Da der strukturelle Einbau von Zink in C-S-H(I) und Gyrolith nachgewiesen worden ist, besteht die Möglichkeit des strukturellen Einbaus von Zink in C-S-H-Gele im Zementstein (C-S-H-Gel_{zem}). Diese Hypothese wird durch die Tatsache gestützt, dass die XRD-Reflexmuster der nanokristallinen Phasen Ähnlichkeiten zu denen von C-S-H-Gel aufweisen.

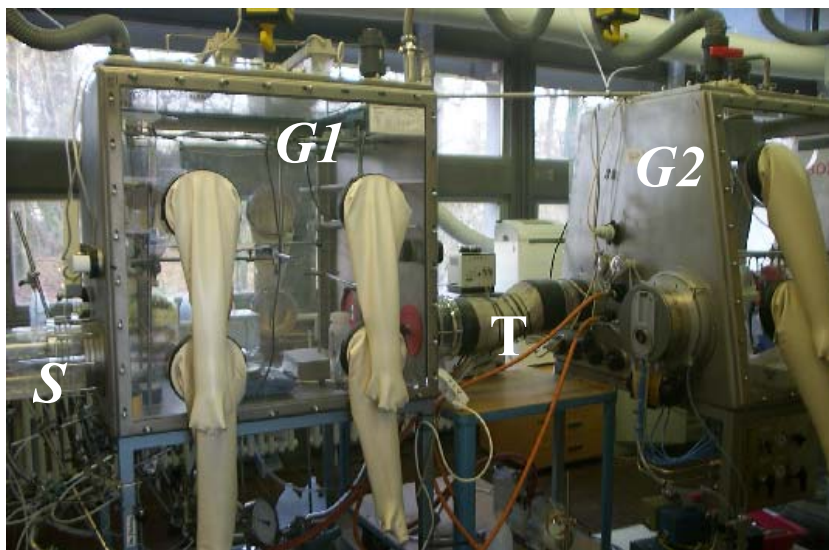
Die Ergebnisse zeigen aber lediglich ein Potential für die Schwermetallsorption solcher Gele. Für die weitere Untersuchung von C-S-H-Gelen werden spektroskopische Methoden wie XAS von Bedeutung sein. Auch Untersuchungen zur Lösungskinetik der hier untersuchten Materialien sind notwendig, um sichere Aussagen über das Langzeitverhalten dieser Materialien bei der Verwitterung treffen zu können.

Neben den Aussagen über die Schwermetallfixierung im Zementstein könnten die Ergebnisse auch im Bereich anderer technischer Gebiete Anwendung finden. Truscottit

und Gyrolith stellen durch ihr hohes Schwermetallsorptionspotential eine Alternative zu anderen Ionenaustauschern dar (z.B. Zeolith). Sorptionsversuche mit reinen Ca-Gyrolithen können weitere Informationen über die Ionenaustauschkapazität und das Sorptionsverhalten von Gyrolith in wässrigen Lösungen bringen.

8 Anhang

8.1 Synthese und Analytik unter CO₂-freien Bedingungen



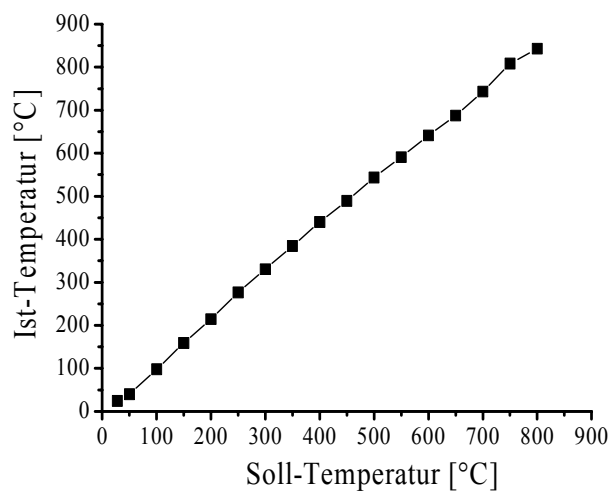
Glovebox (*G1*): Probenpräparationsraum mit Schleuse (*S*); Glovebox (*G2*): Probentrocknungsraum. Beide Gloveboxen sind über einen Tunnel (*T*) verbunden.



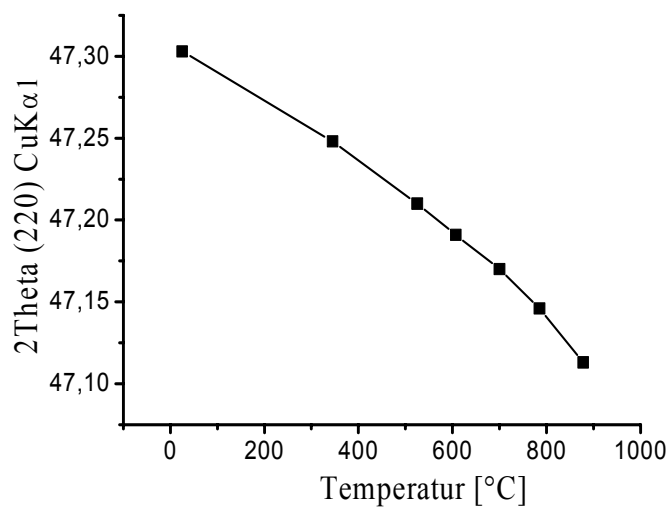
Das VG Escascope (*E*) am Interface Analysis Centre der Universität Bristol (England). Die Probenvorbereitung erfolgt in einer Handschuhtasche (*H*) (Atmosbag, Fa. Aldrich).

8.2 Kalibrationskurven für Hochtemperaturmessungen mit der HTK 1200 (Anton Paar GmbH)

8.2.1 Temperaturkalibrierung mittels Bornitrid



8.2.2 Wärmeausdehnungskalibrierung mittels Silicium-Standard



8.3 DTA-TG

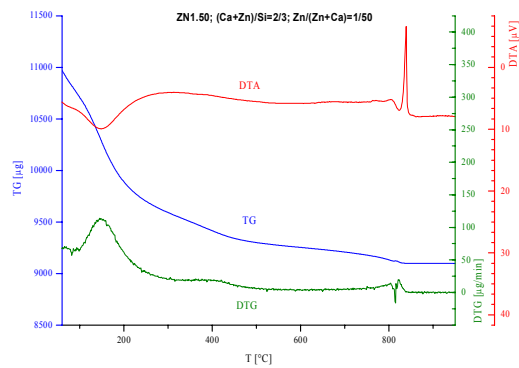
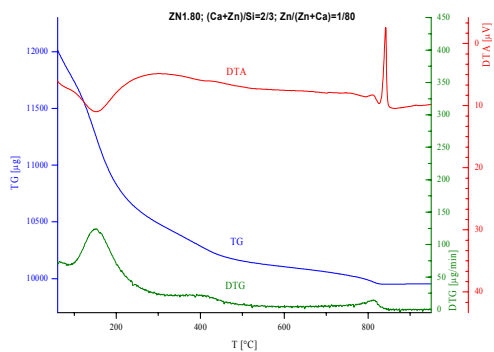
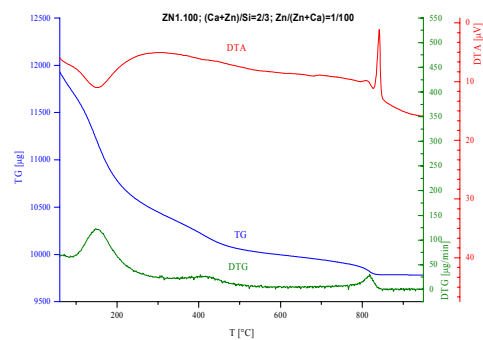
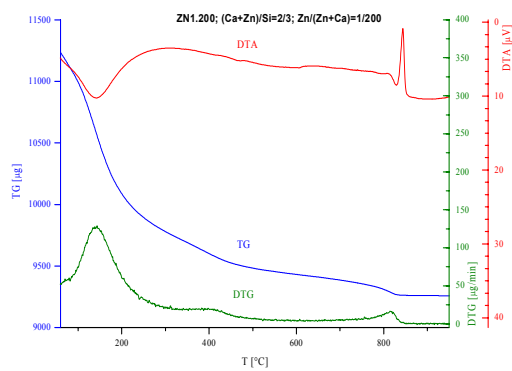
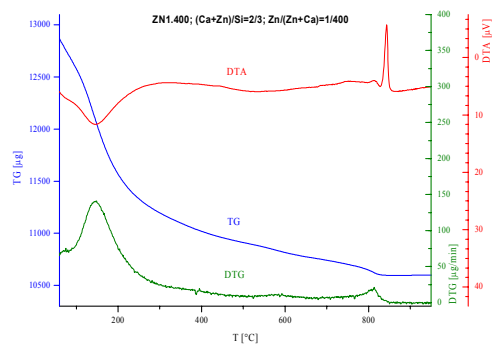
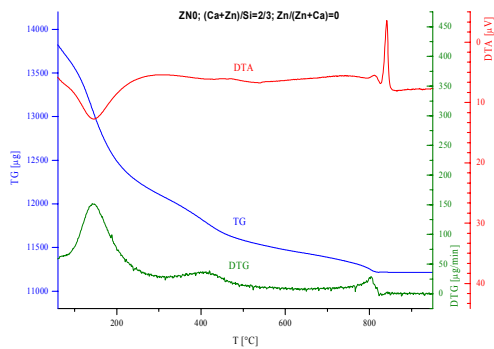
Farberklärung für die folgenden DTA-TG Messkurven:

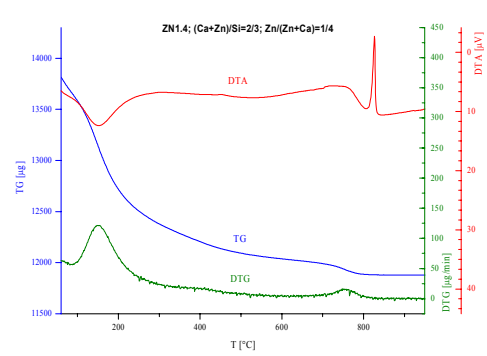
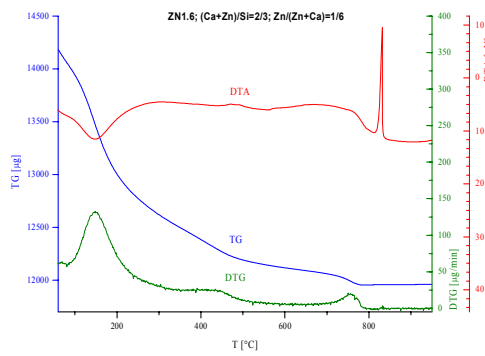
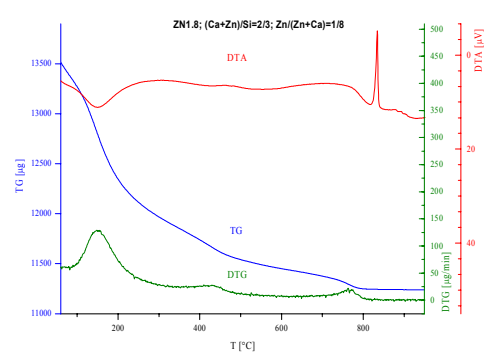
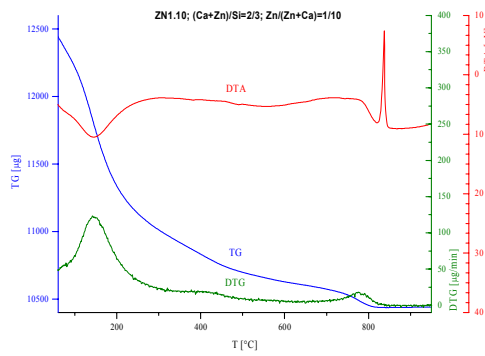
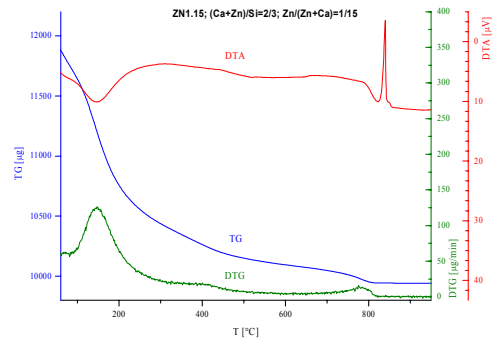
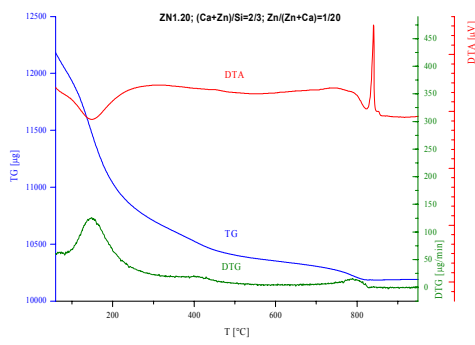
Blau: TG [μg]

Rot: DTA [μV]

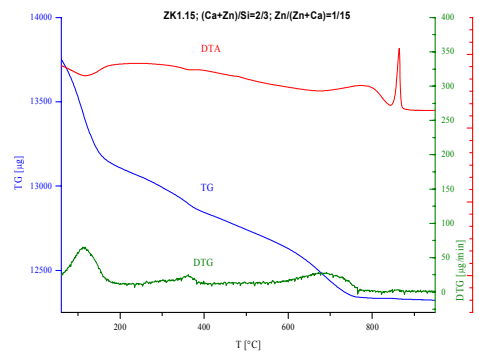
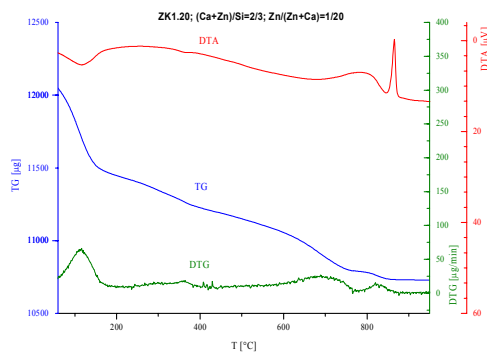
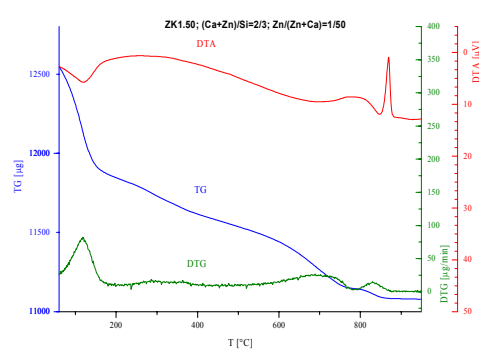
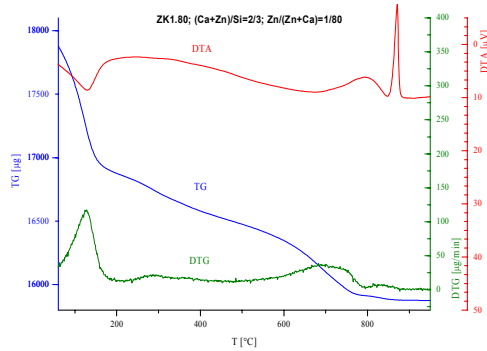
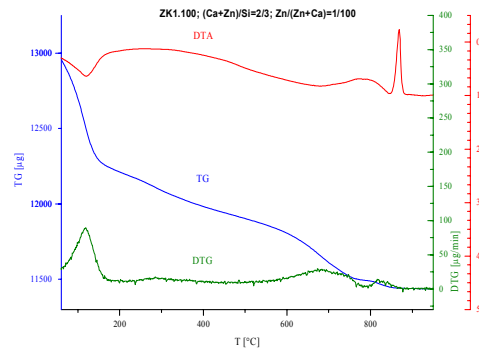
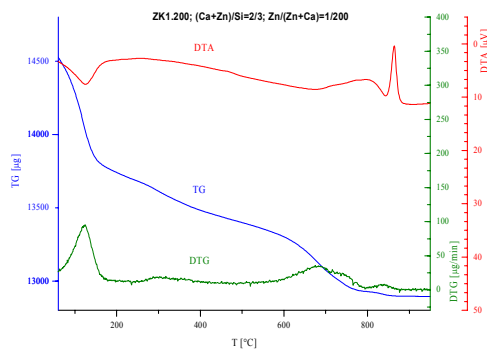
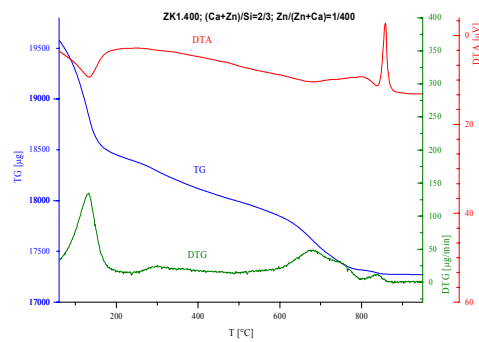
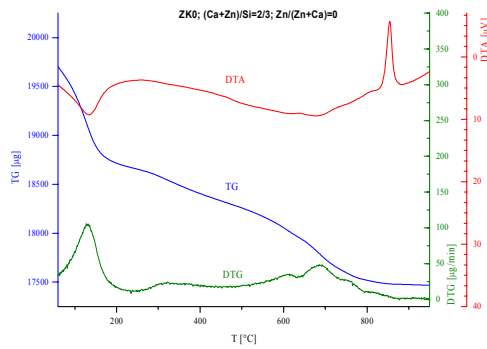
Dunkelgrün: DTG [$\mu\text{g}/\text{min}$]

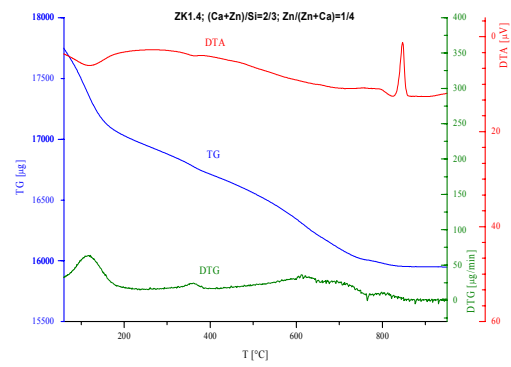
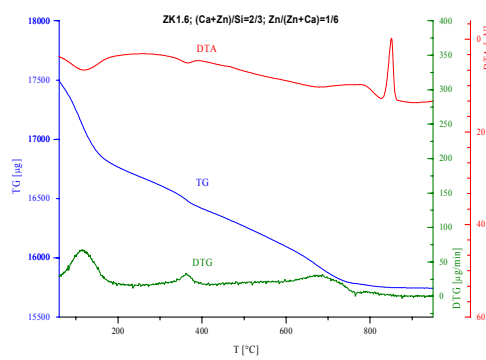
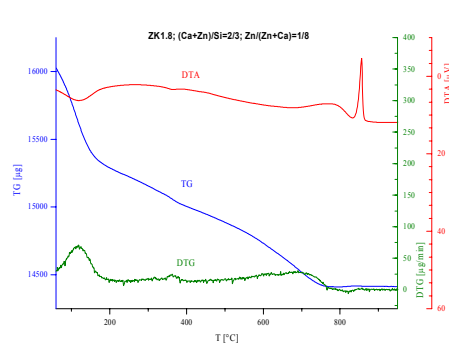
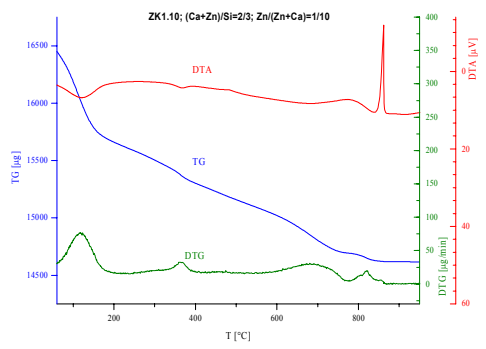
8.3.1 Messkurven: ZN-Reihe



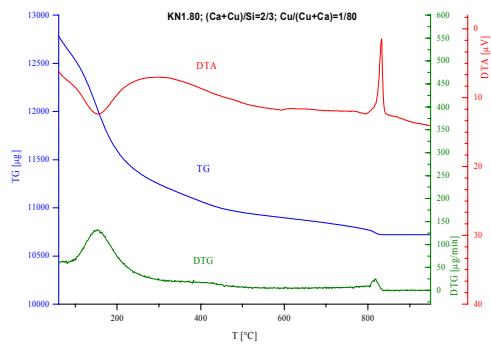
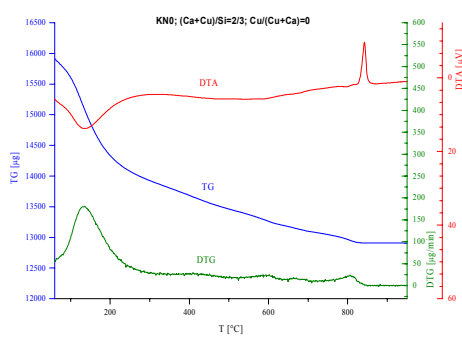


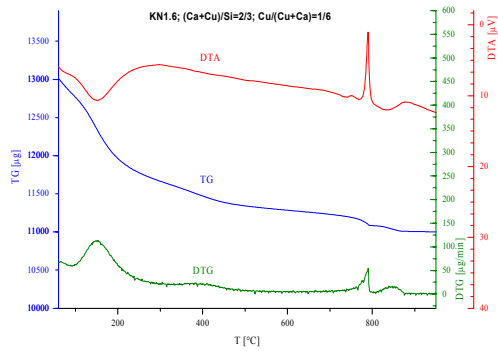
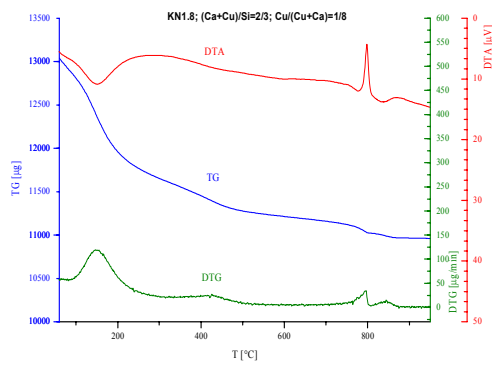
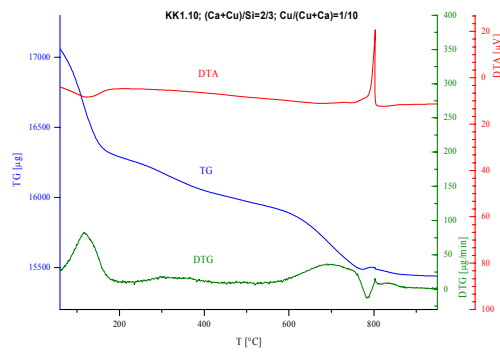
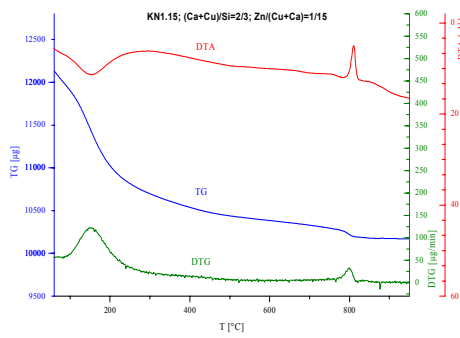
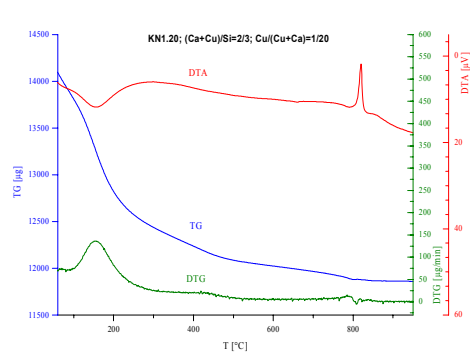
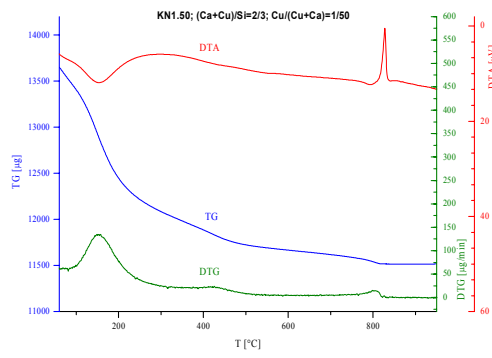
8.3.2 Messkurven: ZK-Reihe



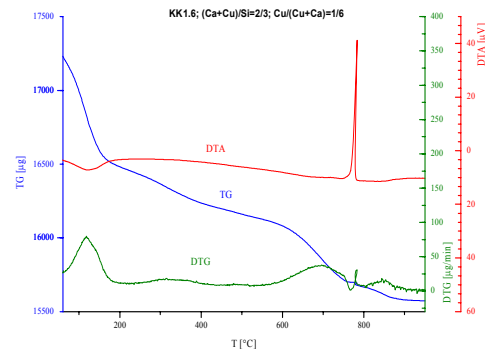
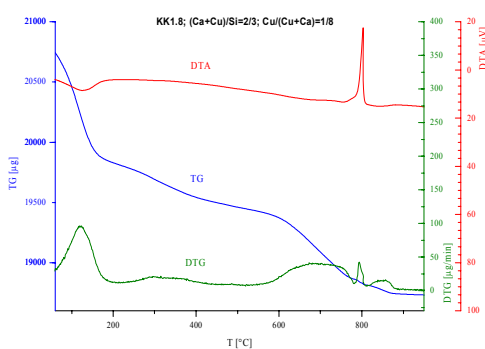
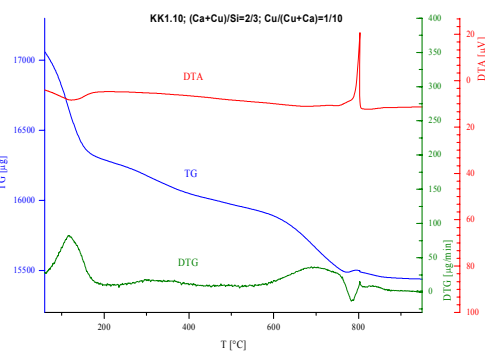
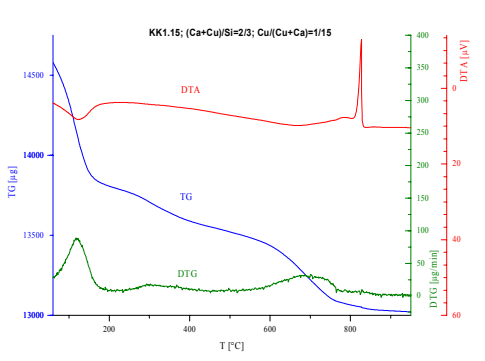
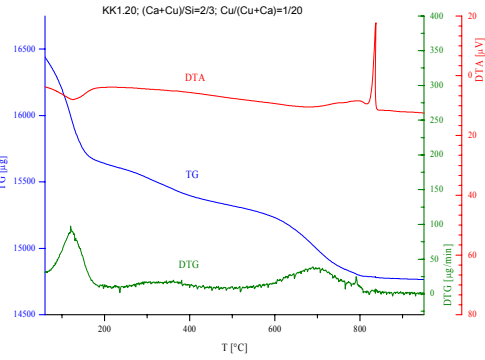
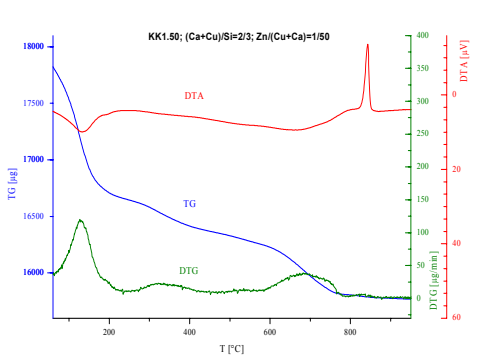
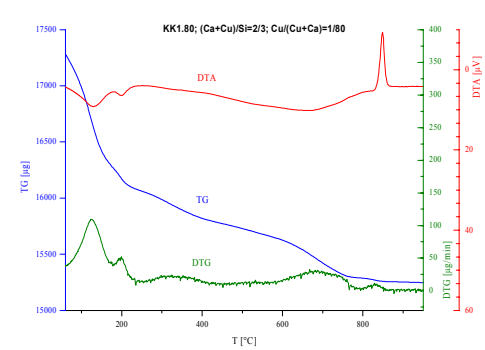
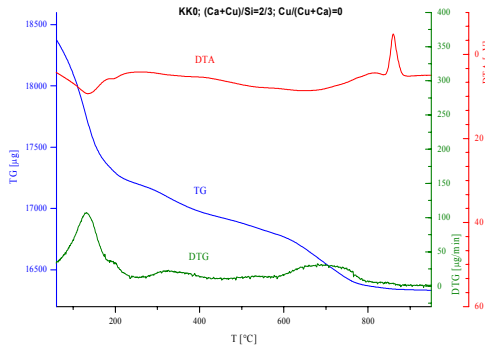


8.3.3 Messkurven: KN-Reihe





8.3.4 Messkurven: KK-Reihe



8.4 XPS

Blau: Profilanpassung 1 (niedrigere Bindungsenergie)

Rot: Profilanpassung 2 (höhere Bindungsenergie)

Dunkelgrün: Untergrund

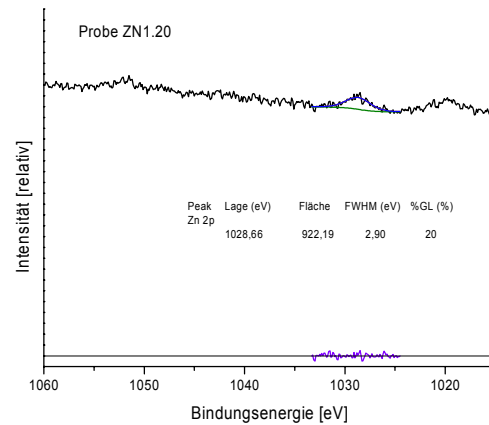
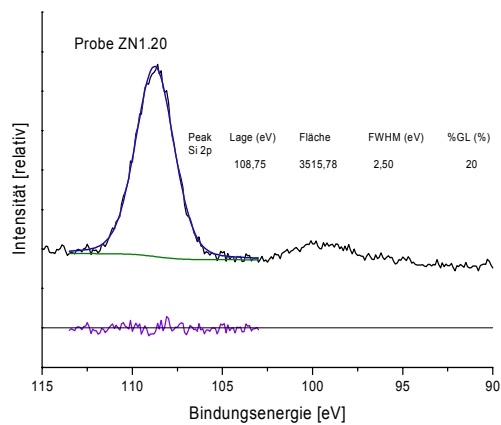
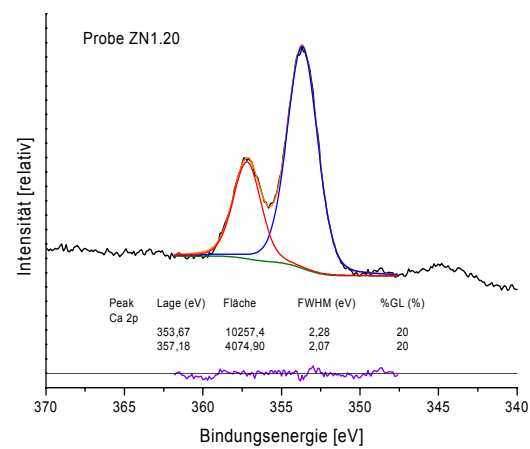
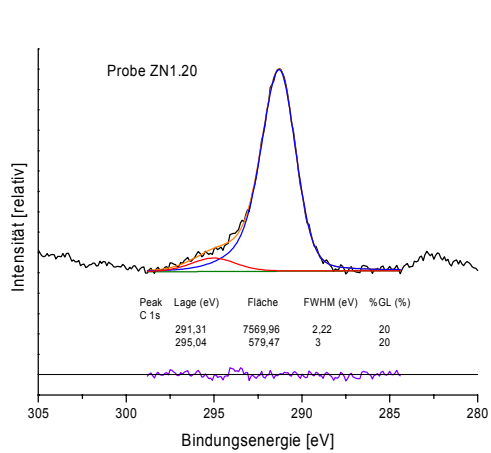
Orange: Gesamt-Profilanpassung (Profilanpassung 1,2 + Auger-Peak 1,2)

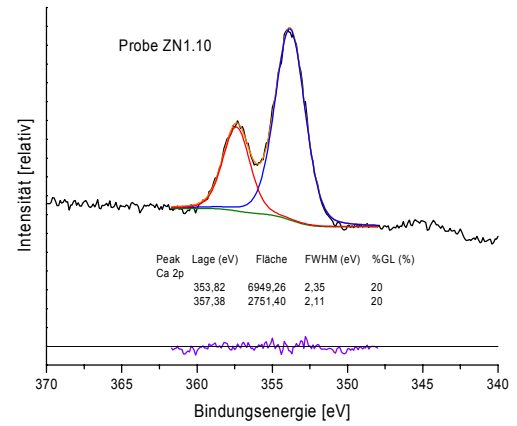
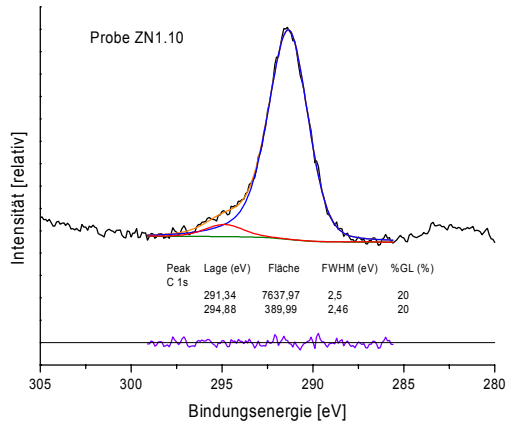
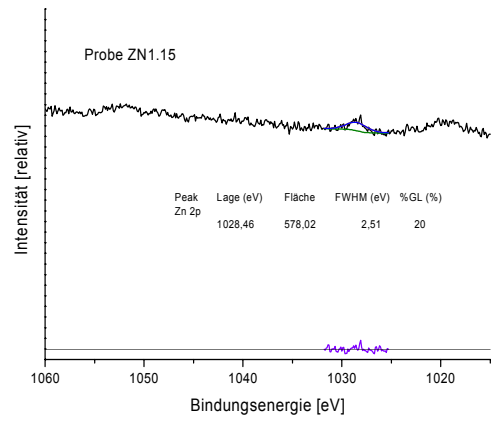
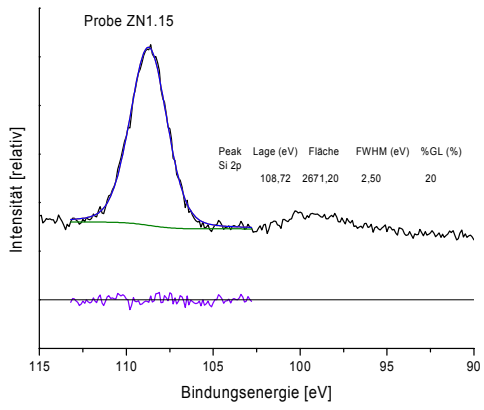
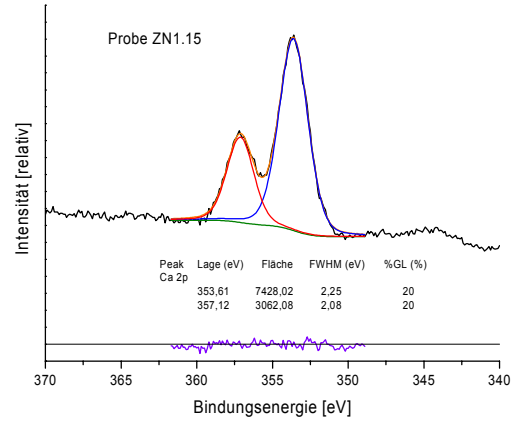
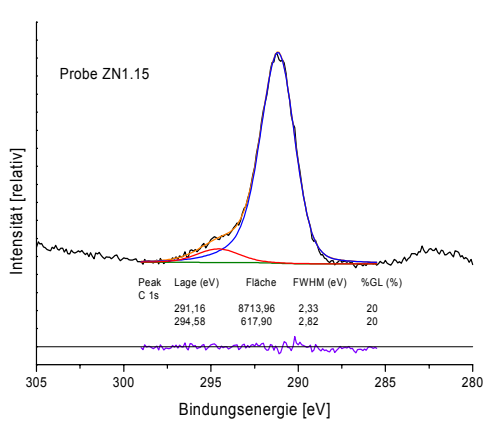
Violett: Differenz

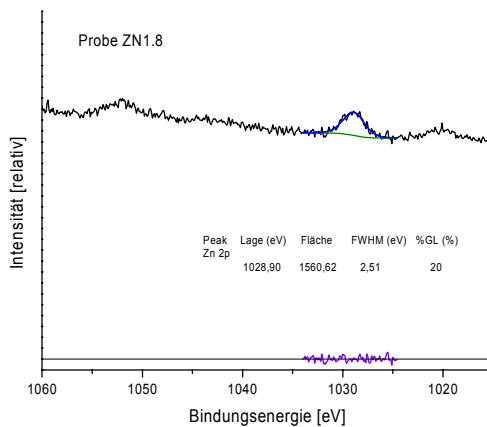
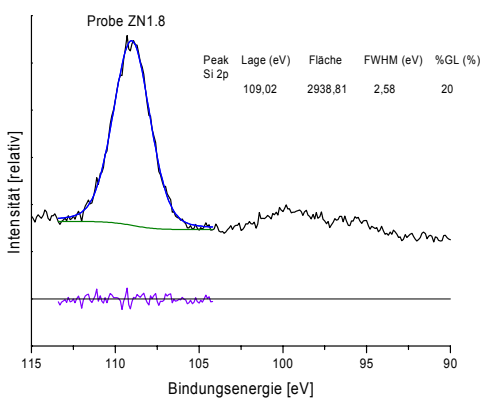
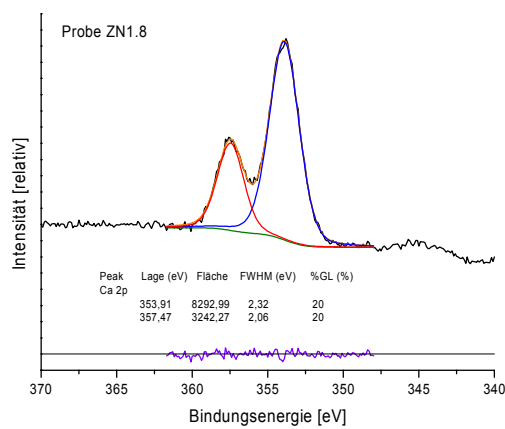
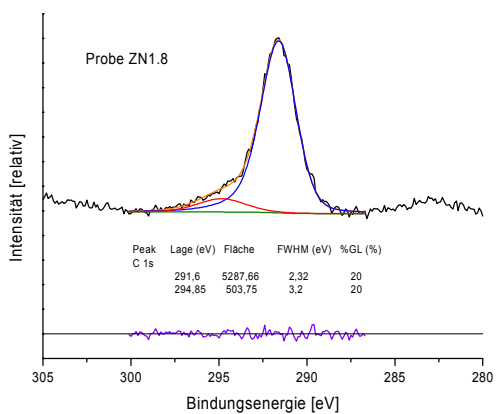
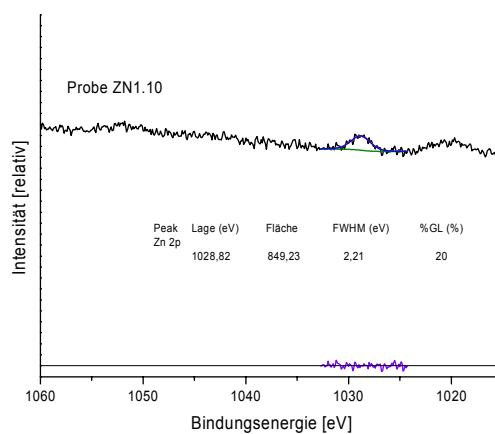
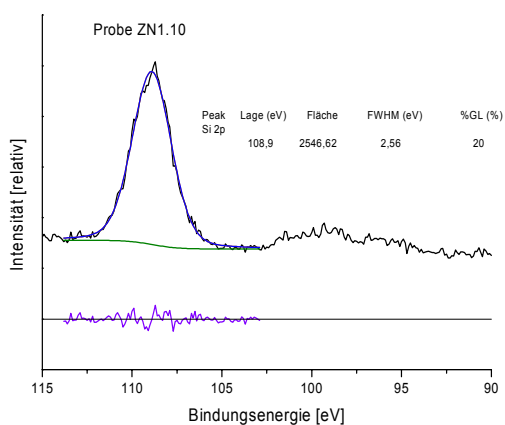
Pink: Auger-Peak1

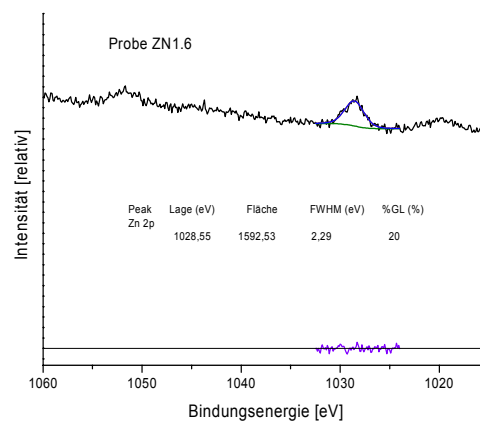
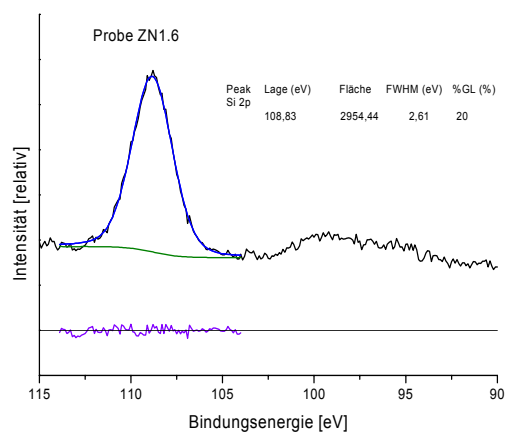
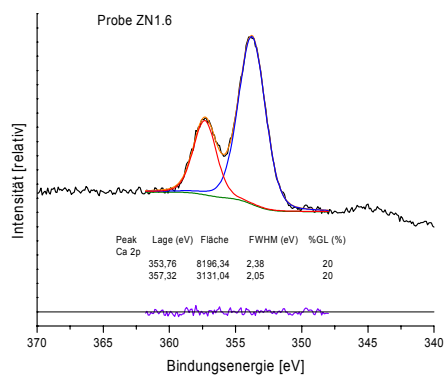
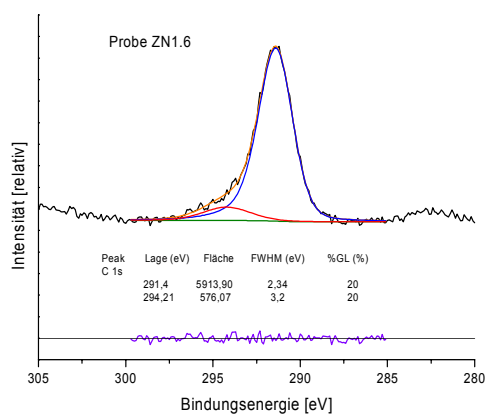
Hellgrün: Auger-Peak2

8.4.1 Profilanpassung: ZN-Reihe

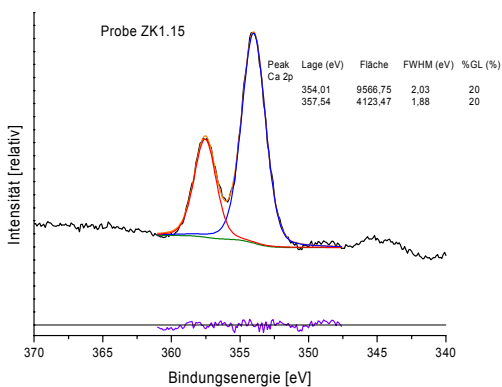
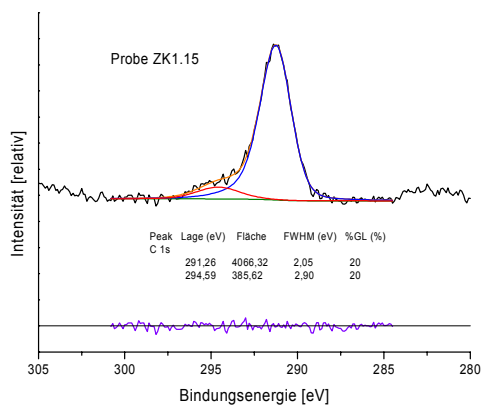
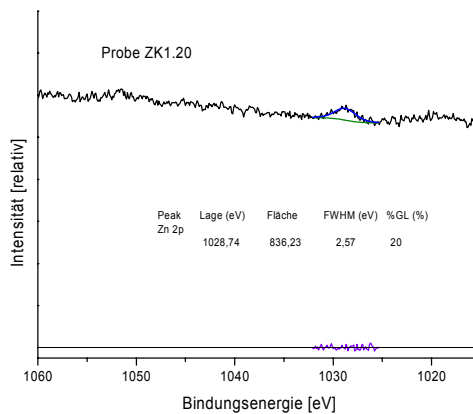
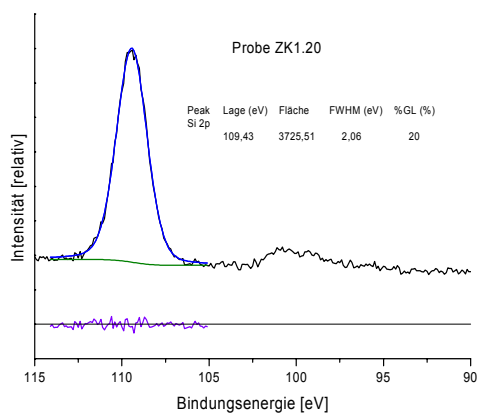
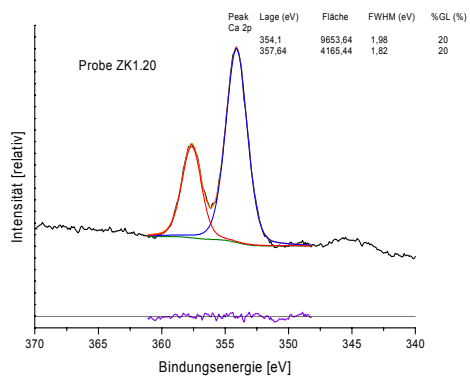
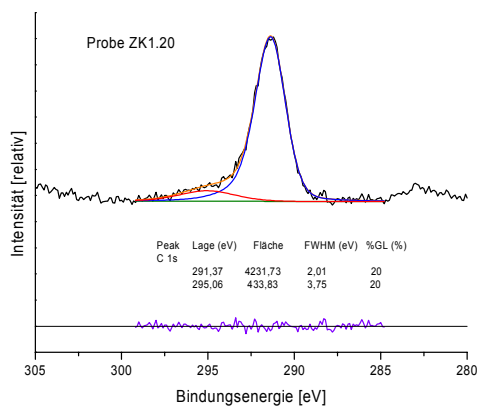


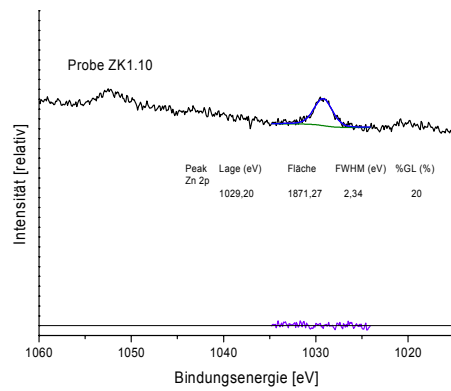
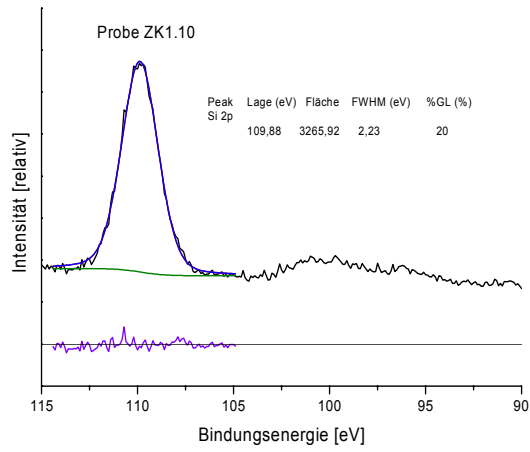
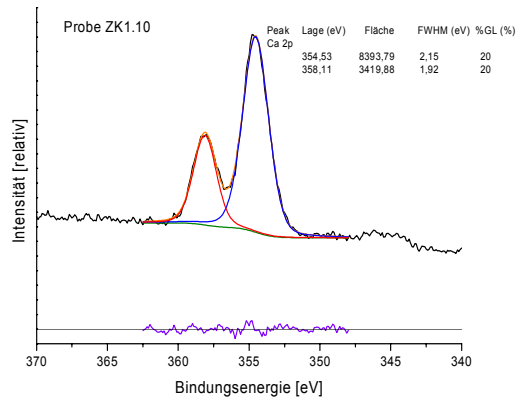
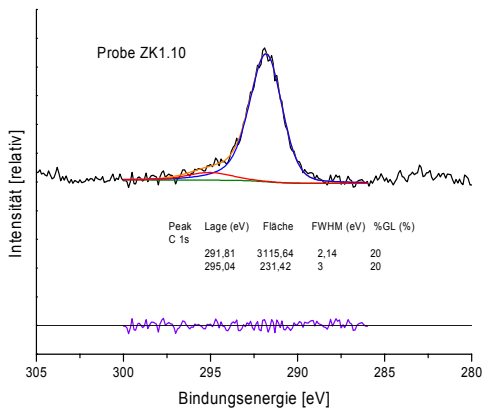
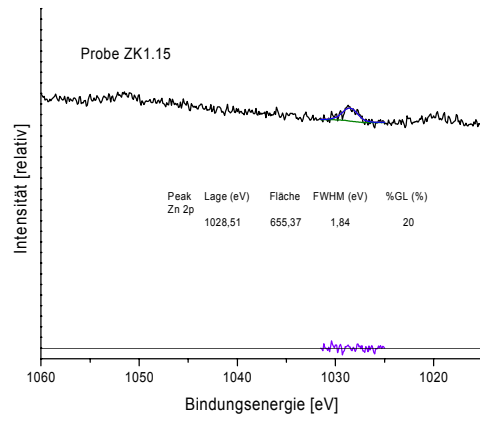
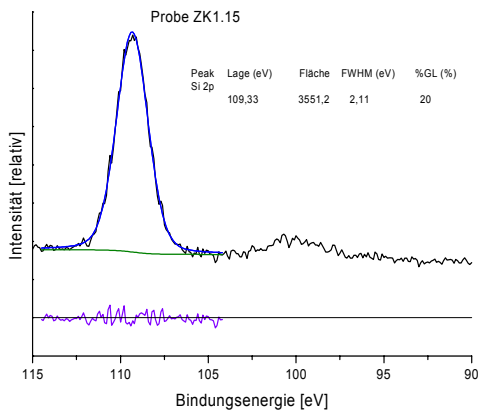


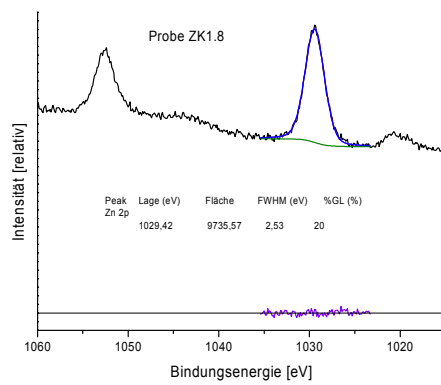
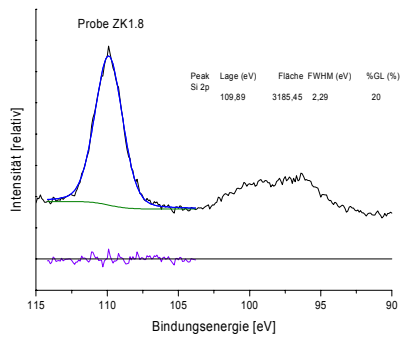
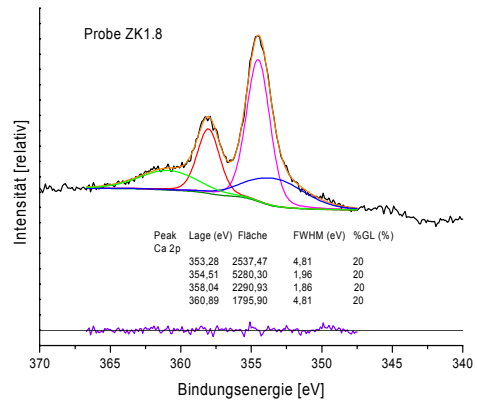
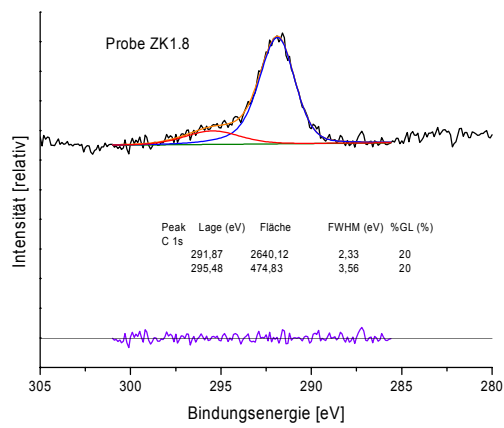


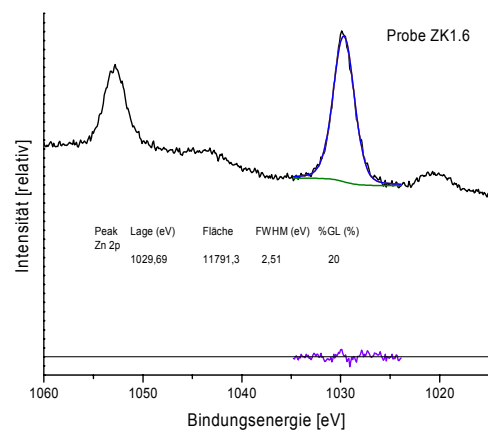
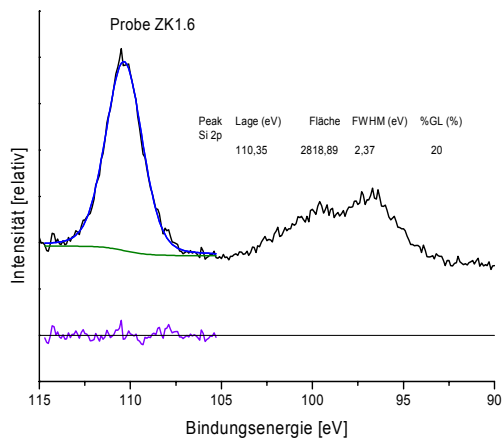
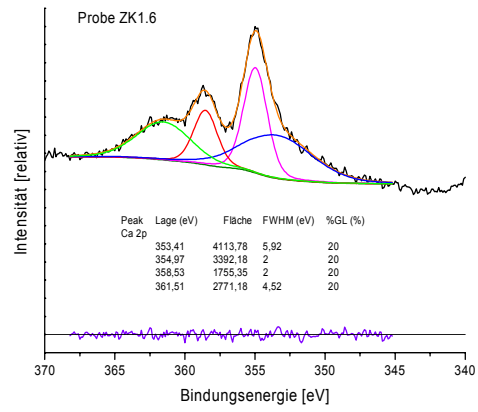
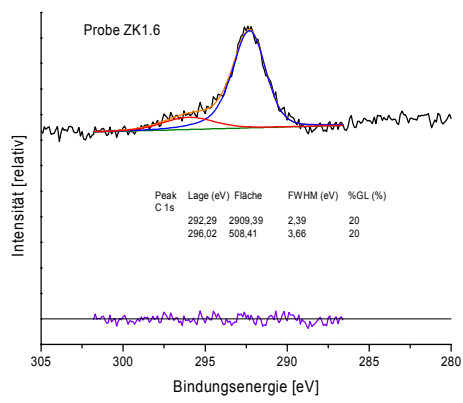


8.4.2 Profilanpassung: ZK-Reihe









8.5 XRD

8.5.1 Nomenklatur und Berechnung der R-Werte

(nach Neubauer & Götz-Neunhoeffler [134])

Profil-R-Werte:

$$\text{Ungewichteter R-Profil-Wert} = R_p = \sqrt{\frac{\sum_i [y(i)^{obs} + y(i)^{calc}]^2}{\sum_i (y(i)^{obs})^2}}$$

$y(i)^{obs}$ = Gemessene Gesamtintensität an der Stelle i

$y(i)^{calc}$ = Berechnete Gesamtintensität an der Stelle i

$$\text{Gewichteter R-Profil-Wert} = R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w(i)[y(i)^{obs} + y(i)^{calc}]^2}{\sum_i w(i)[y(i)^{obs}]^2}}$$

$$w(i) = \frac{1}{y(i)^{obs}} = \frac{1}{Z \cdot t} = \text{Wichtungsfaktor an der Stelle } i,$$

definiert als die reziproke Intensität an der Stelle ,

Z = Zählrate, t = Zeit

$$\underline{\text{Expected R-Profit-Wert}} = \mathbf{R}_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{N - M + C}{\sum_i w(i) [y(i)^{\text{obs}}]^2}}$$

$N = \text{Zahl der Messpunkte } y(i)^{\text{obs}}$

$M = \text{Zahl der verfeinerten Parameter}$

$C = \text{Anzahl der gekoppelten Parameter}$

$$\underline{\text{Goodness Of Fit}} = \mathbf{GOF} = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} = \sqrt{\frac{\sum_i w(i) [y(i)^{\text{obs}} + y(i)^{\text{calc}}]^2}{N - M + C}}$$

$GOF = 1 = \text{optimale Anpassung}$

$GOF > 1$ Modellfehler überwiegen statistische Fehler

$GOF < 1$ Statistische Fehler überwiegen Modellfehler (Schlechte Statistik)

Struktur-R-Werte:

$$\underline{\text{Bragg-R-Wert}} = \mathbf{R}_B = \frac{\sum_k |I(k)^{\text{obs}} - I(k)^{\text{calc}}|}{\sum_k I(k)^{\text{obs}}}$$

$I(k)^{\text{obs}} =$

$$\sum_i \left\{ I(k)^{\text{calc}} \cdot \frac{y(i)^{\text{obs}}}{y(i)^{\text{calc}}} \right\}$$

$I(k)^{\text{calc}} = \text{Berechnete Intensität des Reflexes } k$

$F(k)^{\text{calc}} = \text{Berechneter Strukturfaktor des Reflexes } k$

8.5.2 LeBail-Methode: Wertetabelle der ZK-Reihe

Gyrolith	ZK0	ZK1.400	ZK1.200	ZK1.100	ZK1.80	ZK1.50	ZK1.20	ZK1.15	ZK1.10	ZK1.8	ZK1.6	ZK1.4
a (Å)	9.7290(8)	9.7324(4)	9.744(1)	9.741(16)	9.7389(8)	9.732(2)	9.7412(8)	9.7340(9)	9.7335(9)	9.7256(9)	9.728(2)	9.736(1)
b(Å)	9.7290(8)	9.7324(4)	9.744(1)	9.746(16)	9.7389(8)	9.732(2)	9.7412(8)	9.7340(9)	9.7335(9)	9.7256(9)	9.728(2)	9.736(1)
c(Å)	22.370(3)	22.391(2)	22.368(3)	22.332(25)	22.349(3)	22.350(3)	22.338(3)	22.295(3)	22.319(3)	22.3264(35)	22.266(6)	22.265(3)
α(°)	94.90(1)	95.810(4)	95.858(4)	95.81(8)	94.90(1)	95.82(1)	94.90(2)	94.92(2)	94.90(2)	94.96(2)	94.92(3)	94.80(1)
β(°)	92.13(1)	91.390(4)	91.362(4)	91.37(7)	92.06(1)	91.40(1)	92.27(2)	92.46(1)	92.49(2)	92.48(2)	92.49(3)	92.18(1)
γ(°)	120.00	120.00	120.00	120.00	120.00	120.00	120.00	120.00	120.00	120.00	120.00	120.00
V (Å³)	1819.2(4)	1820.4(2)	1822.9(5)	1818(6)	1821.4(4)	1817(8)	1820.7(4)	1813.7(4)	1815.4(4)	1812.8(5)	1808.8(8)	1813.7(4)
R_{Bragg}	0.128	0.773	1.225	1.017	0.236	2.99	0.193	0.210	0.284	0.311	0.352	0.124
R_{exp}	6.256	6.35	6.465	3.97	6.613	3.90	6.259	6.627	6.347	6.150	6.077	5.830
R_{wp}	9.346	8.28	8.681	8.66	10.528	13.78	10.286	9.472	11.030	10.797	10.572	12.956
R_p	6.745	6.05	6.292	6.14	7.535	7.23	7.707	7.093	8.324	8.151	7.864	9.390
DWS	1.122	1.30	1.127	1.14	0.841	0.40	0.894	1.051	0.837	0.862	0.686	0.488
GOF	1.494	1.21	1.343	2.18	1.592	3.54	1.643	1.429	1.738	1.756	1.740	2.222

Instrumentelle Parameter (D5000)

Strahlung: CuK α ; Spannung/Strom:40kV/30mA; Szintillationszähler; Messbereich: 3-58°2 θ ;
 Schrittweite: 0.02°2 θ ; Zählzeit: 31s; Primär-/Sekundärradius: 200.5mm; Detektorblende: 0.1x12mm;
 Divergenzblende: 0.6mm; Primärer/Sekundärer Soller: 4.6mm

8.5.3 Rietveld-Methode: Wertetabelle der KN-Reihe

Quant.	KN0¹	KN1.80	KN1.50	KN1.20	KN1.15	KN1.10	KN1.8	KN1.6
Corund (Gew.-%)	100	98.7(3)	58.7(2)	81(1)	81.2(9)	71.3(9)	65.8(9)	61.2(8)
Tenorit (Gew.-%)	X	1.2(3)	2.8(4)	19(1)	18.7(9)	28.7(9)	34.1(9)	38.7(8)
Vaterit (Gew.-%)	x	x	38.4(2)	x	x	x	x	x
R_{exp}	X	9.927	9.956	9.340	8.831	8.770	8.613	8.177
R_{wp}	X	11.621	11.282	10.359	10.254	9.525	9.711	9.183
R_p	X	9.211	8.925	8.193	8.193	7.492	7.650	7.245
DWS	x	1.524	1.612	1.761	1.567	1.687	1.726	1.696
GOF	X	1.171	1.133	1.109	1.161	1.086	1.127	1.123

¹Die Tenorit freie Probe KN0 wurde nicht quantifiziert. Es gilt der theoretische Wert von 100% für Corund.

Instrumentelle Parameter (D5000)

Strahlung: CuK α ;
 Spannung/Strom: 40kV/40mA;
 Messbereich: 3-80°2 θ ;
 Schrittweite: 0.02°2 θ ; Zählzeit: 22s; Szintillationszähler;
 Sekundärmonochromator (Graphit); Primär-/Sekundärradius: 200.5mm;
 Detektorblende: 0.1x12mm;
 Divergenzblende: 0.6mm;
 Primärer/Sekundärer Soller: 4.6mm

8.5.4 Rietveld-Methode: Wertetabelle der *KK*-Reihe

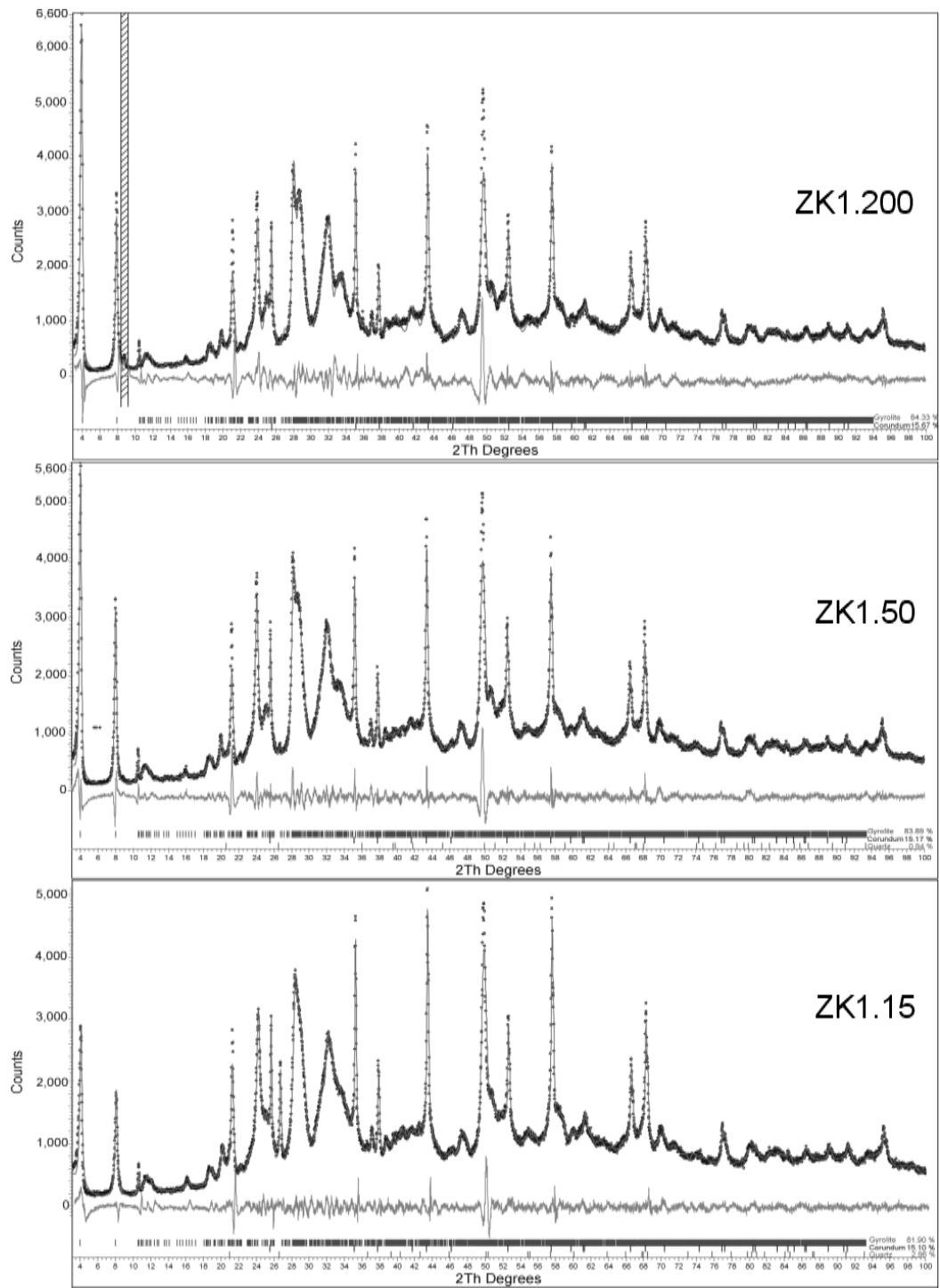
<i>Gyrolith</i>	KK0	KK1.80	KK1.50	KK1.20	KK1.15	KK1.10	KK1.8	KK1.6
a (Å)	9.7165(22)	9.7076(29)	9.7083(52)	9.7001(29)	9.6941(31)	9.7019(26)	9.7036(19)	9.6962(19)
b(Å)	9.7165(22)	9.7076(29)	9.7083(52)	9.7001(29)	9.6941(31)	9.7019(26)	9.7036(19)	9.6962(19)
c(Å)	22.4315(54)	22.4552	22.448(11)	22.4118(71)	22.3828(75)	22.3709(72)	22.4366(59)	22.3856(58)
α(°)	95.610(39)	95.631(35)	95.347(34)	94.880(29)	95.141(28)	95.539(31)	95.441(27)	95.322(37)
β(°)	90.904(33)	90.966(34)	91.435(30)	92.010(29)	91.473(29)	91.457(25)	91.431(21)	91.605(32)
γ(°)	120	120	120	120	120	120	120	120
V (Å³)	1820.11(94)	1818.4(12)	1818.0(22)	1812.2(12)	1808.2(13)	1808.4(11)	1814.92(88)	1808.01(87)
R_{Bragg}	2.755	2.982	3.135	2.743	2.711	2.601	2.206	1.652
R_{exp}	8.982	7.62	7.39	7.52	7.67	7.60	7.32	7.24
R_{wp}	14.55	14.03	14.45	12.30	12.53	12.07	11.18	10.36
R_p	11.26	10.59	10.89	9.35	9.60	9.43	8.77	8.08
DWS	0.69	0.65	0.58	0.81	0.83	0.86	0.99	1.06
GOF	1.74	1.84	1.96	1.64	1.63	1.59	1.53	1.43
Quant.	KK0	KK1.80	KK1.50	KK1.20	KK1.15	KK1.10	KK1.8	KK1.6
Corund (Gew.-%)	18.5(7)	17.65(70)	19.16(56)	15.21(45)	19.20(51)	17.64(54)	17.79(44)	17.49(50)
Gyrolith (Gew.-%)	81.1(7)	82.01(72)	80.84(56)	83.99(46)	78.72(53)	80.38(55)	78.87(46)	77.79(54)
Calcit (Gew.-%)	0.35(19)	X	X	X	X	X	X	X
Tenorit (Gew.-%)¹	x	0.35(15)	0.002(78)	0.80(12)	2.08(16)	1.98(12)	3.34(14)	4.72(17)
(Gew.-%)²	0	15.30	21.71	2.17	23.50	16.65	18.50	18.28

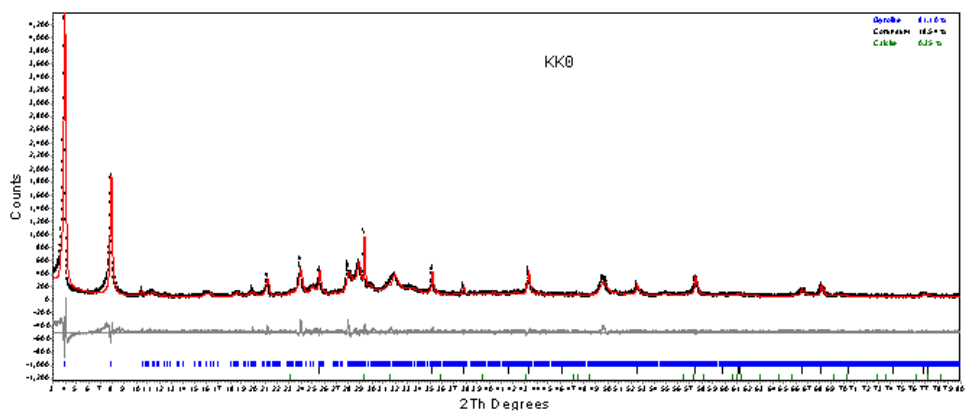
¹Ausgabeergebnisse von Topas; ²Ausgabeergebnisse von Topas umgerechnet auf die Einwaage

Instrumentelle Parameter (D5000)

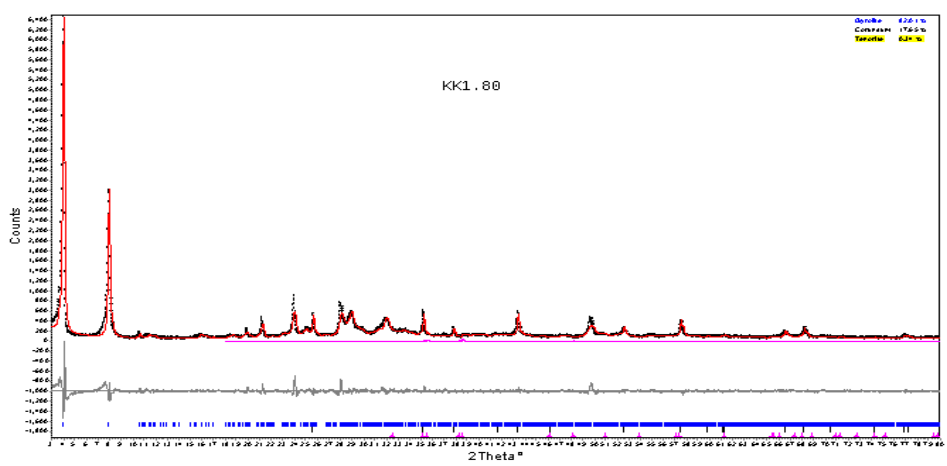
Strahlung: CuK α ; Spannung/Strom: 40kV/40mA; Szintillationszähler; Messbereich: 3-80°2 θ ; Schrittweite: 0.02°2 θ ; Zählzeit:22s; Sekundärmonochromator (Graphit); Primär-/Sekundärradius: 200.5mm; Detektorblende: 0.1x12mm; Divergenzblende: 0.6mm; Primärer/Sekundärer Soller: 4.6mm

8.5.5 Rietveldplots: ZK-Reihe

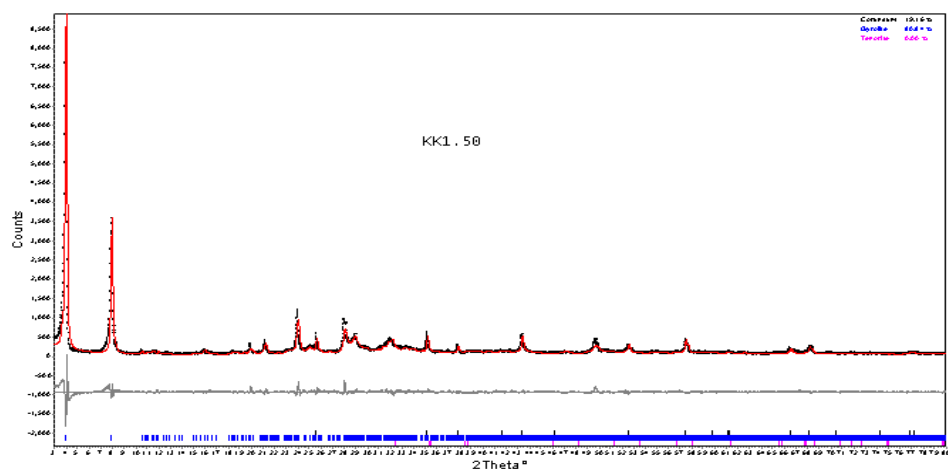


8.5.6 Rietveldplots: *KK*-Reihe

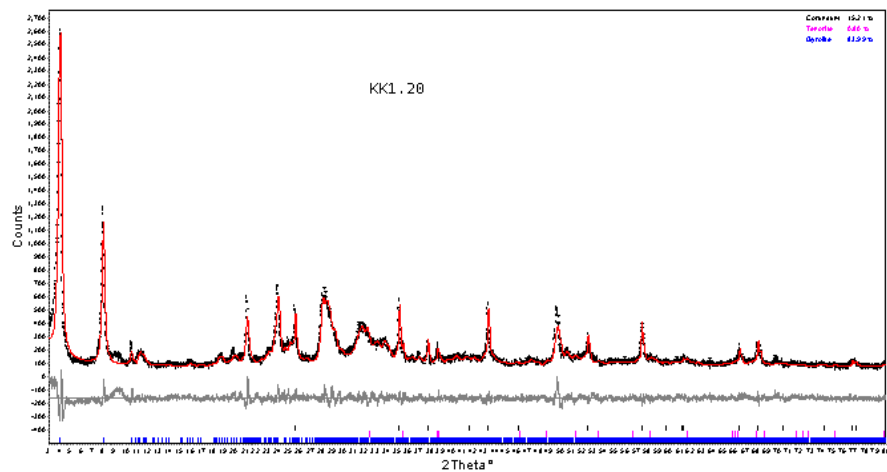
KK0



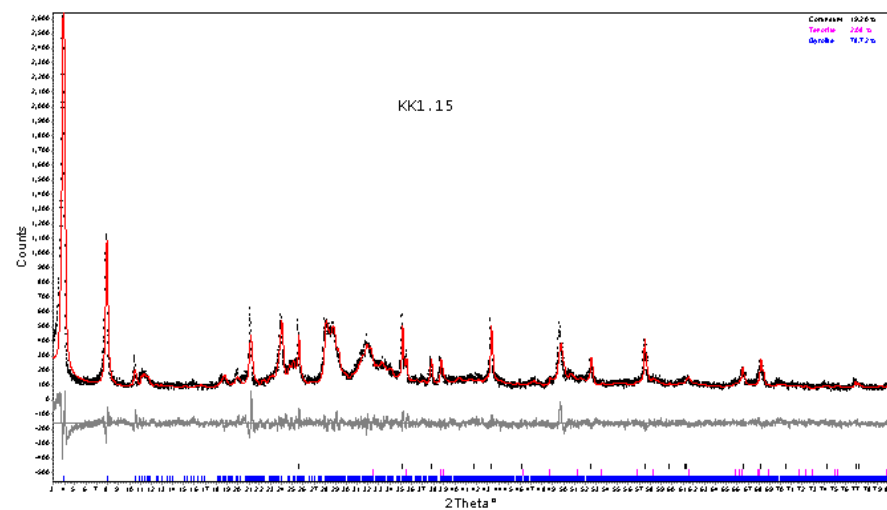
KK1.80



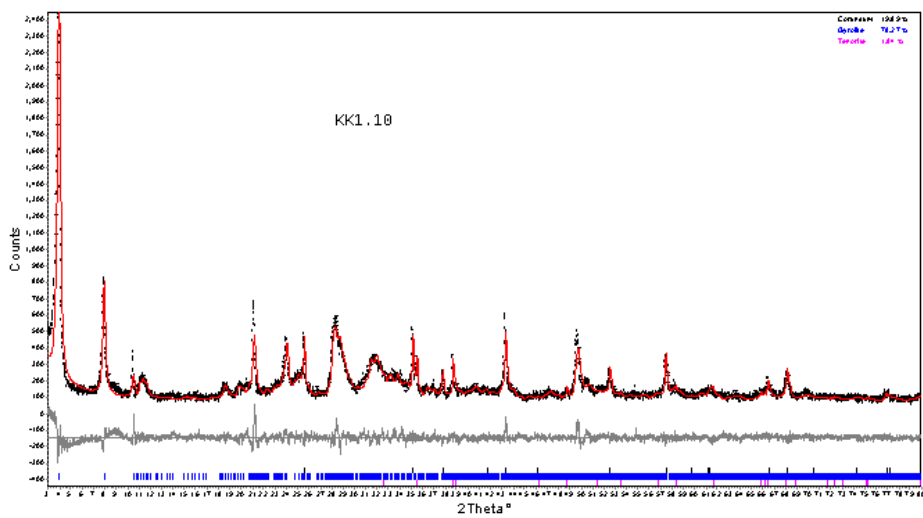
KK1.50



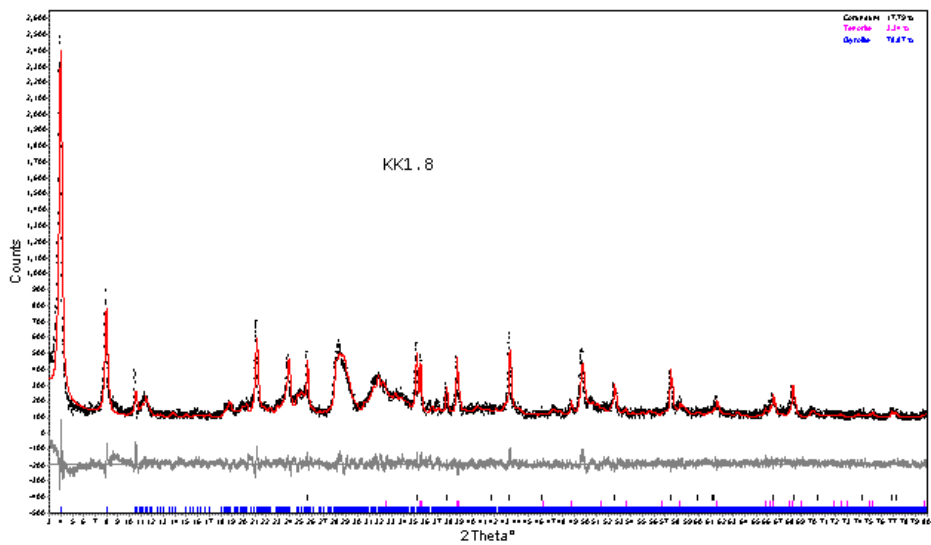
KK1.20



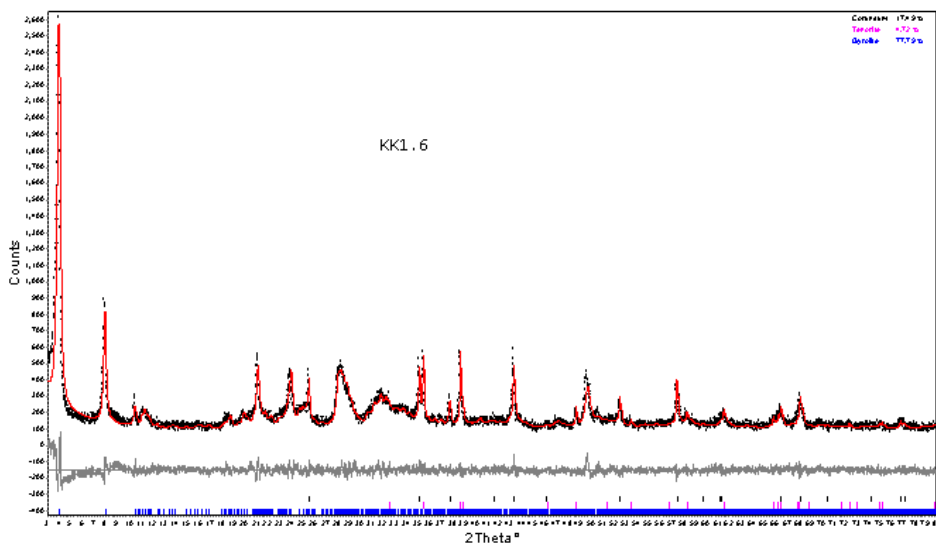
KK1.15



KK1.10



KK1.8



KK1.6

9 Abkürzungsverzeichnis

A	<u>A</u> ₂ <u>O</u> ₃ (Zementnomenklatur)
AFm	<u>A</u> ₂ <u>O</u> ₃ - <u>F</u> ₂ <u>O</u> ₃ - <u>m</u> ono-Phasen (Aluminatferratmonosulfathydrat)
AFt	<u>A</u> ₂ <u>O</u> ₃ - <u>F</u> ₂ <u>O</u> ₃ - <u>t</u> ri-Phasen (Aluminatferrattrisulfathydrat)
ASR	<u>A</u> lkali- <u>S</u> ilica- <u>R</u> eaktion
BE	<u>B</u> indungs <u>e</u> nergie
BO	brückenbildende Sauerstoffe (engl. <u>B</u> ridging <u>O</u> xxygen)
BSE	Rückstreuelektronen (engl. <u>B</u> ack- <u>S</u> cattered- <u>E</u> lectrons)
CEM 1	Europäischer Normalzement, siehe auch OPC
CH	Calciumhydroxid (Zementnomenklatur)
C	CaO (Zementnomenklatur)
\bar{C}	<u>C</u> O ₂ (Zementnomenklatur)
CN	Koordinationszahl (engl. <u>C</u> oordination <u>N</u> umber)
C/S	molCaO/molSiO ₂ (Zementnomenklatur)
C-S-H	<u>C</u> alcium <u>s</u> ilikathydrat-Phasen (<u>C</u> aO, <u>S</u> iO ₂ , <u>H</u> ₂ O)
DIN	<u>D</u> eutsches <u>I</u> nstitut für <u>N</u> ormung
DTA	<u>D</u> ifferenz- <u>T</u> hermo <u>a</u> nalyse
DTG	<u>D</u> ifferenz- <u>T</u> hermo <u>g</u> ravimetrie
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (engl. <u>E</u> nergy <u>D</u> ispersive <u>X</u> -ray Spectroscopy)
ESEM	Rasterelektronenmikroskop zum Messen unter gesättigtem Wasserdampfpartialdruck (engl. <u>E</u> nvironmental <u>S</u> canning <u>E</u> lectron <u>M</u> icroscopy)
F	<u>F</u> e ₂ O ₃ (Zementnomenklatur)
GSE	Elektronen-Detektor zum Messen unter gesättigtem Wasserdampfpartialdruck (engl. <u>G</u> aseous <u>S</u> ecundary <u>E</u> lectron Detector) siehe ESEM
H	<u>H</u> ₂ O (Zementnomenklatur)
ICDD	<u>I</u> nternational <u>C</u> entre for <u>D</u> iffraction <u>D</u> ata
ICSD	<u>I</u> norganic <u>C</u> ystal <u>S</u> tructure <u>D</u> atabase

MAS-NMR	<u>M</u> agic <u>A</u> ngle <u>S</u> pinning NMR (siehe NMR)
MDO	<u>M</u> aximal <u>D</u> egree of <u>O</u> rd
NIST	<u>N</u> ational <u>I</u> nstitute for <u>S</u> tandards and <u>T</u> echnology, USA
NBO	nichtbrückenbildende Sauerstoffe (engl. <u>N</u> on- <u>B</u> ridging <u>O</u> xygen)
OD	<u>O</u> rd- <u>D</u> isorder
OPC	Portland Zement (brit. engl. <u>O</u> rdinary <u>P</u> ortland <u>C</u> ement), siehe auch CEM I
PDF	<u>P</u> owder <u>D</u> iffraction <u>F</u> ile
PSD	Ortsaufgelöste Detektion (engl. <u>P</u> osition <u>S</u> ensitive <u>D</u> etection)
Qⁿ	über n Ecken verknüpfte Silikattetraeder (Nomenklatur der Spektroskopie)
REM	<u>R</u> asterelektronen <u>m</u> ikroskop
RG	<u>R</u> aumgruppe
S	<u>S</u> iO ₂ (Zementnomenklatur)
\bar{S}	<u>S</u> O ₃ (Zementnomenklatur)
SANS	Kleinwinkelneutronenstreuung (engl. <u>S</u> mall- <u>A</u> ngle <u>N</u> eutron <u>S</u> cattering)
SE	<u>S</u> ekundärelektronen
TG	<u>T</u> hermogravimetrie
TEM	<u>T</u> ransmissionselektronen <u>m</u> ikroskopie
TMS	<u>T</u> rimethylsilylation
W/F	<u>W</u> asser/ <u>F</u> eststoff (Gewichtsverhältnis)
W/Z	<u>W</u> asser/ <u>Z</u> ement (Gewichtsverhältnis)
XPS	Röntgenphotoelektronen-Spektroskopie (engl. <u>X</u> -Ray <u>P</u> hotoelectron <u>S</u> pectroscopy)
XAS	Röntgenabsorptionsspektroskopie (engl. <u>X</u> -Ray <u>A</u> bsorption <u>S</u> pectroscopy)
XRD	Röntgenbeugung (engl. <u>X</u> -Ray <u>D</u> iffraction)

10 Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 5.1: Probenübersicht ZN Reihe	25
Tabelle 5.2: Probenübersicht der ZK-Reihe	41
Tabelle 5.3: Phasen-Quantifizierung der Proben <i>ZK1.200, 1.50, 1.15</i>	46
Tabelle 5.4: Zur Simulation verwendete Besetzung der Position 0.33020, 0.67180, 0.49830 (Ca8) und 0, 0, 1/2 (Na1) in Gyrolith.	56
Tabelle 5.5: Übersicht KN- Reihe.	65
Tabelle 5.6: Übersicht KK Reihe	73
Tabelle 5.7: Übersicht der KKO Reihe.....	83

11 Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 3.1: Chemographisches Dreieck des Systems CaO-SiO ₂ -H ₂ O (nach Taylor [9] & Garbev [50]).	8
Abbildung 3.2: Stabilitätsfelder verschiedener C-S-H-Phasen (modifiziert nach Garbev [50]).	12
Abbildung 3.3: Schematische Zeichnung von 11Å Tobermorit (A) entlang [010] und (B) entlang [210] (nach Merlino et al. [51]).	13
Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Dehydratation von Tobermorit 11Å bei 300°C (modifiziert nach Merlino [51])......	15
Abbildung 3.5: Schematische Darstellung von natürlichem Gyrolith (nach Merlino [11]).	17
Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Gyrolithschichtelemente A) S ₂ -Schicht B) O-Schicht C) X-Schicht (nach Merlino [11]).	18
Abbildung 3.7: Schematische Struktur von Reyerit (nach Merlino [117]).	18
Abbildung 5.1: Pulverdiffraktogramme der Synthesereihe ZN.....	26
Abbildung 5.2: Probe ZN0, GSE-Bild, nanokristalline C-S-H-Phase mit Zn/(Zn+Ca)=0 bildet kompakte Aggregate aus feinen Fasern.	27
Abbildung 5.3: Probe ZN1.20, GSE-Bild, nanokristalline C-S-H-Phase mit Zn/(Zn+Ca)=1/20 bildet kompakte Aggregate.....	28

Abbildung 5.4: Probe <i>ZN1.8</i> , GSE-Bild, nanokristalline C-S-H-Phase mit $Zn/(Zn+Ca)=1/8$ bildet kompakte Aggregate.	28
Abbildung 5.5: Probe <i>ZN1.4</i> , GSE-Bild, nanokristalline C-S-H-Phase mit $Zn/(Zn+Ca)=1/4$ bildet kompakte Aggregate. Partikel aus Zinkit sind erkennbar.	29
Abbildung 5.6: Probe <i>ZN1.4</i> , BSE-Bild, nanokristalline C-S-H-Phase mit $Zn/(Zn+Ca)=1/4$ bildet kompakte Aggregate. Die hellen weißen, punktförmigen Aggregate (starke Rückstreuung) sind vermutlich Zinkit.	29
Abbildung 5.7: DTA-TG(DTG)-Diagramm der Probe <i>ZN0</i>	31
Abbildung 5.8: Übersicht der TG-Messwerte der <i>ZN</i> -Reihe innerhalb verschiedener Temperaturintervalle.	31
Abbildung 5.9: Onset-Temperaturen der Kristallisation von Wollastonit in Abhängigkeit vom Zinkgehalt in den Proben der <i>ZN</i> -Reihe.	32
Abbildung 5.10: Röntgendiffraktogramme der <i>ZN</i> - Reihe nach der DTA-TG-Analyse (<i>ZND-Reihe</i>).	33
Abbildung 5.11: XPS-Plot (C1 s -BE) der Probe <i>ZN1.8</i> . Rot: Profilanpassung 1, Blau: Profilanpassung 2, Orange: Summe Profilanpassung (Fit) 1,2 Grün: Untergrund, Violett: Differenz zwischen Summe Fit 1,2 und Messung.	34
Abbildung 5.12: XPS-Plot (Ca 2p-BE) der Probe <i>ZN1.8</i> . Rot: Profilanpassung 1, Blau: Profilanpassung 2, Orange: Summe Profilanpassung 1,2 Grün: Untergrund, Violett: Differenz zwischen Summe Fit1,2 und Messung.	35
Abbildung 5.13: Ca 2p _{2/3} -Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der <i>ZN</i> -Reihe in Abhängigkeit vom Zn-Gehalt.	36
Abbildung 5.14: XPS-Plot (Si 2p-BE) der Probe <i>ZN1.8</i> . Rot: Blau: Profilanpassung, Grün: Untergrund, Violett: Differenz zwischen Profilanpassung und Messung.	37
Abbildung 5.15: Si 2p-Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der <i>ZN</i> -Reihe in Abhängigkeit des Zn-Gehaltes.	37
Abbildung 5.16: XPS-Plot (Zn 2p-BE) der Probe <i>ZN1.8</i> . Rot: Blau: Profilanpassung, Grün: Untergrund, Violett: Differenz zwischen Profilanpassung und Messung.	38
Abbildung 5.17: Pulverdiffraktogramme der Syntheseriehe <i>ZN</i>	40
Abbildung 5.18: Röntgendiffraktogramme der <i>ZK</i> -Reihe.	43
Abbildung 5.19: Die c-Gitterkonstante von Gyrolith in Abhängigkeit vom Zinkgehalt bei der Einwaage. .	44
Abbildung 5.20: Probe <i>ZK0</i> , GSE-Bild, Gyrolith-Aggregate, ohne Zink, bestehend aus feinfilzigen Fasern.	47
Abbildung 5.21: Probe <i>ZK1.20</i> , GSE-Bild, Gyrolith-Aggregate [$Zn/(Zn+Ca)=1/20$], bestehend aus leicht filzigen Plättchen.	47
Abbildung 5.22: Probe <i>ZK1.8</i> , GSE-Bild, Gyrolith [$Zn/(Zn+Ca)=1/8$] bildet kugelförmige Aggregate.	48

Abbildung 5.23: DTA-TG(DTG)-Plot der Probe <i>ZK0</i>	49
Abbildung 5.24: Übersicht der TG-Messwerte der <i>ZN</i> -Reihe innerhalb verschiedener Temperaturintervalle.	50
Abbildung 5.25: Onset-Temperaturen der Kristallisation von Wollastonit in Abhängigkeit vom Zinkgehalt in den Proben der <i>ZK</i> -Reihe.	51
Abbildung 5.26: Röntgendiffraktogramme der <i>ZK</i> -Reihe nach der DTA-TG-Analyse (<i>ZKD</i> -Reihe).	52
Abbildung 5.27: Probe <i>ZKD0</i> , GSE-Bild, topotaktische Umwandlung von Gyrolith in Wollastonit.	53
Abbildung 5.28: Ca 2p _{2/3} -Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der <i>ZK</i> -Reihe in Abhängigkeit vom Zn-Gehalt.	54
Abbildung 5.29: Si 2p Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der <i>ZK</i> -Reihe in Abhängigkeit vom Zn-Gehalt.	55
Abbildung 5.30: Simulierte Röntgendiffraktogramme von Zn-substituierten Gyrolithen. Mit steigendem Zinkgehalt nehmen I ₀₀₁ und I ₀₀₂ ab. Das I ₀₀₂ /I ₀₀₁ bleibt konstant.	57
Abbildung 5.31: Die Strukturfaktoren F ₀₀₁ und F ₀₀₂ von Gyrolith nehmen mit steigendem Zinkgehalt ab.	58
Abbildung 5.32: Röntgenbeugungsdiagramme der <i>ZKO</i> -Reihe.	60
Abbildung 5.33: Temperaturaufgelöste Röntgendiffraktogramme der Probe <i>ZK1.20</i> zwischen 54°C und 202°C.	62
Abbildung 5.34: Temperaturaufgelöste Röntgendiffraktogramme der Probe <i>ZK1.20</i> zwischen 216°C und 638°C.	62
Abbildung 5.35: Ermittelte d ₀₀₂ -Werte der Probe <i>ZK1.20</i> in Abhängigkeit von der Heiztemperatur.	63
Abbildung 5.36: Temperaturaufgelöste Röntgendiffraktogramme zwischen 654°C und 746°C.	63
Abbildung 5.37: Probe <i>ZKO1.8</i> , GSE-Bild, Truscottit bildet kugelförmige Aggregate. Die Umwandlung von Gyrolith in Truscottit ist topotaktisch.	64
Abbildung 5.38: Pulverdiffraktogramme der Syntheseriehe <i>KN</i>	66
Abbildung 5.39: Probe <i>KN1.6</i> , BSE-Bild, nanokristalline C-S-H-Phase mit Cu/(Cu+Ca)=1/6 bildet kompakte Aggregate. Helle Partikel von Tenorit sind erkennbar.	67
Abbildung 5.40: Molare Verhältnisse von H ₂ O und SiO ₂ in Abhängigkeit vom Kupfergehalt der Proben.	68
Abbildung 5.41: Onset-Temperaturen der Kristallisation von Wollastonit in Abhängigkeit vom Kupfergehalt in den Proben der <i>KN</i> -Reihe.	69
Abbildung 5.42: Röntgendiffraktogramme der <i>KN</i> -Reihe nach der DTA-TG-Analyse (<i>KND</i> -Reihe).	71
Abbildung 5.43: Vergleich der CuO-Anteile in der Einwaage und dem Endprodukt (abzüglich des Wassers).	72
Abbildung 5.44: Röntgendiffraktogramme der Syntheseriehe <i>KK</i>	74

Abbildung 5.45: Röntgendiffraktogramme (sXRD) der Proben KK1.15 und KK 1.50.	76
Abbildung 5.46: Probe <i>KK0</i> , GSE-Bild, fast kugelförmige Gyrolith-Aggregate [Cu/(Cu+Ca)=0], bestehend aus leicht filzigen Plättchen.	77
Abbildung 5.47: Probe <i>KK1.8</i> , GSE-Bild, Gyrolith [Zn/(Zn+Ca)=1/8] bildet kugelförmige Aggregate. Daneben sind die unbekannte kugelförmige Phase (U) und einzelne Partikel von Tenorit (T) erkennbar.	78
Abbildung 5.48: Probe <i>KK1.8</i> , GSE-Bild, Gyrolith [Zn/(Zn+Ca)=1/8] bildet Platten (G). Die unbekannte Phase (U) bildet Kugeln. Partikel von Tenorit (T) sind vorhanden.	78
Abbildung 5.49: Probe <i>KK1.8</i> . GSE-Bilder, Bild A) Gyrolithplatten (G) und röntgenamorphe kugelförmige Phase (U); Bildausschnitt B) röntgenamorphe Phase.	79
Abbildung 5.50: ESEM/EDX-Aufnahmen der Probe <i>KK1.6</i> : A) GSE-Bild, B) BSE-Bild, C-F) EDX-Mapping	80
Abbildung 5.51: Onset-Temperaturen der Kristallisation von Wollastonit in Abhängigkeit vom Kupfergehalt in den Proben der <i>KK</i> -Reihe.	81
Abbildung 5.52: Röntgendiffraktogramme der <i>KK</i> - Reihe nach der DTA-TG-Analyse (<i>KKD</i> -Reihe).	82
Abbildung 5.53: Röntgendiffraktogramme der <i>KKO</i> -Reihe.	84
Abbildung 5.54: Probe <i>KKO1.8</i> , unbekannte Phase bildet Kugeln (U), Tenoritpartikel (T), Truscottit (Tt) bildet Platten.	85
Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Struktur von Minehillith (nach Dai et al. [150]).	88
Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der beiden Endglieder Ca-Gyrolith (max. Ca-Gehalt) und Zn/Ca-Gyrolith (max. Zn-Gehalt).	90
Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der Umwandlung von Zn/Ca-Gyrolith (RT) in Zn/Ca-Truscottit-Struktur (400°C) mit jeweils maximalem Zinkgehalt (Endglieder). Grün: Calcium-Oktaeder, blau: Silicium-Tetraeder, grau: Zink-Tetraeder/Kationen.	92
Abbildung 6.4: Experimentell bestimmte Phasenumwandlung nanokristalliner Phasen bei nicht gesättigtem Wasserdampfpartialdruck im System ZnO-CaO-SiO ₂ -H ₂ O mit (Zn+Ca)/Si=2/3.	93
Abbildung 6.5: Experimentell bestimmte Phasenumwandlung kristalliner Phasen bei nicht gesättigtem Wasserdampfpartialdruck im System ZnO-CaO-SiO ₂ -H ₂ O mit (Zn+Ca)/Si=2/3. X=unbekannte Phase (vermutlich ähnlich zu Minehillith).	94
Abbildung 6.6: Experimentell bestimmte Phasenumwandlung nanokristalliner Phasen bei nicht gesättigtem Wasserdampfpartialdruck im System CuO-CaO-SiO ₂ -H ₂ O mit (Cu+Ca)/Si=2/3.	96
Abbildung 6.7: Experimentell bestimmte Phasenumwandlung kristalliner Phasen bei nicht gesättigtem Wasserdampfpartialdruck im System CuO-CaO-SiO ₂ -H ₂ O mit (Cu+Ca)/Si=2/3.	97

12 Literaturverzeichnis

- [1] Verein Deutscher Zementwerke e.V. (2003): <http://www.vdz-online.de>
- [2] Wanzura, F., Wendt, B. (2003): Einfluss des Sekundärstoff-Einsatzes auf die Schwermetallgehalte in PZ-Klinkern und Zementen. 15. Internationale Baustofftagung Weimar (Ibausil). Tagungsbericht Band 1, 309-322. ISBN 3-00-010932-3.
- [3] Umweltbundesamt (2003): <http://www.umweltbundesamt.de>
- [4] Hårdtl, R. (1995): Veränderung des Betongefüges durch die Wirkung von Steinkohlenflugasche und ihr Einfluß auf die Betoneigenschaften (The Change of Concrete Structure by the Efficiency of Fly Ash and its Influence on Concrete Properties). In: Schriftenreihe des Deutschen Ausschusses für Stahlbeton, Nr. 448 = Dissertation, 1995).
- [5] Bolio-Arceo, H., Glasser, F.P. (1998): Zinc oxide in cement clinkering: part I: Systems CaO-ZnO-Al₂O₃ and CaO-ZnO-Fe₂O₃. Advances in Cement Research 1 (10), 25-32.
- [6] Andrade, F.R.D., Maringolo, V., Kihara, Y. (2003): Incorporation of V, Zn and Pb into the crystalline phases of Portland clinker. Cem. Concr. Res. 33, 63-71.
- [7] Glasser, F.P. (1997): Fundamental Aspects of Cement Solidification and Stabilisation. J. Hazard. Mater. 52, 151-170.
- [8] Taylor, H.F.W. (1990): Hydration of Portland cement. Cement Chemistry, Academic Press. Harcourt Brace Jovanovich Publishers, London San Diego New York Boston Sydney Tokyo Toronto, 199-242.
- [9] Taylor, H.F.W. (1964): The Calcium Silicate Hydrates. The Chemistry of Cements, Academic Press, London, 167-232.
- [10] Zhang, X., Chang, W., Zhang, T., Ong, C.K. (2000): Nanostructure of Calcium Silicate Hydrate Gels in Cement Paste. J. Am. Ceram. Soc. 83 (10), 2600-2604.
- [11] Merlino, S. (1988): Gyrolite: its crystal structure and crystal chemistry. Mineral. Mag. 52, 377-387.
- [12] Gong, W.L., Wang, L.M., Ewing, R.C., Vernaz, E., Bates, J.K., Ebert, W.L. (1998): Analytical electron microscopy study of surface layers formed on the French SON68 nuclear waste glass during vapour hydration at 200°C. Journal of Nuclear Materials 254, 249-265.

- [13] Hodgkinson, E.S., Hughes, C.R. (1999): The mineralogy and geochemistry of cement/rock reactions: high resolution studies of experimental and analogue materials. In: Metcalfe, R., Rochelle, C.A. (Eds.). Chemical containment of waste in the geosphere. Special Publication Geological Society, London, 195-211.
- [14] Bundesverband der Deutschen Zementindustrie (2002): <http://www.bdzement.de>
- [15] Bundesverband der Deutschen Zementindustrie (1999): <http://www.bdzement.de>
- [16] Taylor H.F.W. (1990): Portland cement and its major constituent phases. Cement Chemistry, Academic Press. Harcourt Brace Jovanovich Publishers, London San Diego New York Boston Sydney Tokyo Toronto, 1-32.
- [17] Black, L., Stumm, A., Garbev, K., Stemmermann, P., Hallam, K.R., Allen, G.C. (2003): X-ray Photoelectron Analysis of Cement Clinker Phases. *Cem. Concr. Res.* 33 (10), 1561-1565.
- [18] Wicht, B. (1992): Carbonatisierung von Beton. IRB Verlag, Stuttgart.
- [19] Stumm, A. (2001): Tobermorit: Synthese und Reaktion in sauren Medien, Diplomarbeit. Universität Heidelberg.
- [20] Beuchle, G., Stemmermann, P. (2000): Korrosion von Calciumsilikathydraten in saurer Lösung als Modell für die Carbonatisierung. *Eur. J. Mineral.* (1), 13. 12. Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft.
- [21] Catinaud, S., Beaudoin, J.J., Marchand, J. (2000): Influence of limestone addition on calcium leaching mechanisms in cement-based materials. *Cem. Concr. Res.* 30, 1961-1968.
- [22] Groves, G.W., Brough, A., Richardson, I., Dobson, C.M. (1991) : Progressive changes in the structure of hardened C₃S cement pastes due to carbonation. *J. Am. Ceram. Soc.* 74, 2891-2896.
- [23] Heukamp, F.H., Ulm, F.J., Germaine, J.T. (2003): Poroplastic properties of calcium-leached cement-based materials. *Cem. Concr. Res.* 33 (8), 1155-1173.
- [24] Suzuki, K., Nishikawa, T., Suketoshi, I. (1985): Formation and carbonation of C-S-H in water. *Cem. Concr. Res.* 15, 213-224.
- [25] Achternbosch, M., Bräutigam, K.R., Hartlieb, N., Kupsch, C., Stemmermann, P., Richers, U. (2003): Untersuchung des Einflusses der Mitverbrennung von Abfällen in Zementwerken auf die Schwermetallbelastung des Produktes im Hinblick auf die Zulässigkeit der Abfallverwertung. Im Auftrag des Bundesumweltamtes. UFOPLAN 200 33 335.
- [26] Odler, I., Schmidt, O. (1980): Structure and properties of Portland cement clinker doped with zinc oxide. *J. Am. Ceram. Soc.* 60, 13-16.

- [27] Murat, M., Sorrentino, F. (1996): Effect of large intakes of Cd, Pb, Cr, Zn to cement raw meal on the mineralogical composition of the clinker. Proceedings of the 18th international conference on cement microscopy, Houston, Texas, 272-279.
- [28] Gougar, M.L.D., Scheetz, B.E., Roy, D.M. (1996): Ettringite and C-S-H portland cement phases for waste ion immobilization: a review. *Waste Management* 16 (4), 295-303.
- [29] Bolio-Arceo, H., Glasser, F.P. (2000): Zinc oxide in Portland cement. Part II: hydration, strength gain and hydrate mineralogy. *Advances in Cement Research* 4 (12), 174-179.
- [30] Moulin, I., Stone, W.E.E., Sanz, J., Bottero, J.I., Mosnier, F., Haehnel, C. (1999): Lead and Zinc retention during hydration of tri-calcium silicate, a study by sorption isotherms and ²⁹SiNMR spectroscopy. *Langmuir* 15, 2829-2835.
- [31] Arliguie, G., Grandet, J. (1990): Influence de la composition d'un ciment Portland sur son hydratation en presence de zinc. *Cem. Concr. Res.* 20, 517-524.
- [32] Mollah, M.Y.A., Hess, T.R., Tsai, Y.N., Cocke, D.L. (1993): An FTIR and XPS Investigations of the Effects of Carbonation on the Solidification/Stabilization of Cement Based Systems -Portland Type V with Zinc. *Cem. Concr. Res.* 23, 773-784.
- [33] Poon, C.S., Clark, A.I., Peters, C.J., Perry, R. (1985): Mechanisms of metal fixation and leaching by cement based fixation processes. *Waste Manage Res.* 3, 127-142.
- [34] Ziegler, F., Scheidegger, A.M., Johnson, C.A., Dähn, R., Wieland, E. (2001): Sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: X-ray absorption fine structure (XAFS) investigation. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1550-1555.
- [35] Ziegler, F., Gieré, R., Johnson, C.A. (2001): The sorption mechanisms of zinc to calcium silicate hydrate: Sorption and microscopic investigations. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4556-4561.
- [36] Cocke, D.L., Mollah, M.Y.A., Parga, J. R., Hess, T.R., Ortego, J.D. (1992): An XPS and SEM/EDS Characterization of Leaching Effects on Lead- and Zinc-Doped Portland Cement, *Journal of Hazardous Materials* 30, 83-95.
- [37] Johnson, C.A., Kersten, M. (1999): Solubility of Zn(II) in Association with Calcium Silicate Hydrates in Alkaline Solutions. *Environ. Sci. Technol.* 33, 2296-2298.
- [38] Tommaseo, C.E., Kersten, M. (2002): Aqueous solubility diagrams for cementitious waste stabilization systems. 3. Mechanism of zinc immobilization by calcium silicate hydrate. *Environ. Sci. Technol.* 36, 2919-2925.

- [39] Long, S., Liu, C., Wu, Y. (1998): ESCA Study on the Early C₃S Hydration in NaOH Solution and Pure Water. *Cem. Concr. Res.* 28 (2), 245-249.
- [40] Ménétrier, D., Jawed, I., Sun, T.S., Skalny, J. (1979): ESCA and SEM Studies on Early C₃S Hydration. *Cem. Concr. Res.* 9, 473-482.
- [41] Regourd, M., Thomassin, J.H., Baillif, P., Touray, J.C. (1980): Study of the Early Hydration of Ca₃SiO₅ by X-ray Photoelectron Spectrometry. *Cem. Concr. Res.* 10, 223-230.
- [42] Thomassin, J.H., Regourd, M., Baillif, P., Touray, J.C. (1980): Étude de l'hydratation initiale du silicate bicalcique β par spectrométrie de photo-électrons. *C. R. Acad. Sc. Paris* 290, 1-3.
- [43] McWhinney, H.G., Cocke, D.L., Balke, K., Ortego, J.D. (1990): An Investigation of Mercury Solidification and Stabilization in Portland Cement Using X-ray Photoelectron Spectroscopy and Energy Dispersive Spectroscopy. *Cem. Concr. Res.* 20, 79-91.
- [44] Cocke, D.L., McWhinney, H.G., Dufner, D.C., Horrell, B. (1989): An XPS and EDS Investigation of Cement Doped with Pb²⁺ and Cr³⁺ Cations. *Hazardous Waste & Hazardous Materials* 6 (3), 251-267.
- [45] Cocke, D.L., Mollah, M.Y.A., Parga, J.R., Hess, T.R., Ortego, J.D. (1992): An XPS and SEM/EDS Characterization of Leaching Effects on Lead- and Zinc-Doped Portland Cement. *Journal of Hazardous Materials* 30, 83-95.
- [46] Brookins, D.G. (1988): *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*. Springer Verlag Heidelberg. ISBN 3-540-18485-6.
- [47] Polletini, A., Pomi, R., Sirini, P. (2000): Fractional Design to Investigate the Influence of Heavy Metals and Anions on Acid Neutralization Behaviour of Cement-Based Products. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1584-1591.
- [48] Garavaglia, R., Caramuscio, P. (1994): Coal Fly-Ash Leaching Behaviour and Solubility Controlling Solids. In: Goumans, J.J.J.M., Van der Sloot, H.A., Aalbers, T.G.: *Environmental Aspects of Construction with Waste Materials. Studies in Environmental Science* 60, Utrecht, Elsevier Science BV.
- [49] VDZ (2001): *Umweltdaten der deutschen Zementindustrie-Aktualisierung 2001*.
- [50] Garbev, K. (2003): *Struktur, Eigenschaften und quantitative Rietveldanalyse von hydrothermal kristallisierten Calciumsilikathydraten (C-S-H-Phasen)*. Inaugural-Dissertation. Universität Heidelberg.
- [51] Merlino, S., Bonaccorsi, E., Armbruster, T. (1999): Tobermorite - Their real structure and order-disorder (OD) character. *Am. Miner.* 84, 1613-1621.

- [52] Richardson, I.G. (1999): The nature of C-S-H in hardened cement. *Cem. Concr. Res.* 29, 1131-1147.
- [53] Taylor, H.F.W. (1990): Hydration of the Calcium Silicate Phases. *Cement Chemistry*, Academic Press. Harcourt Brace Jovanovich Publishers, London San Diego New York Boston Sydney Tokyo Toronto, 142-152.
- [54] Taylor, H.F.W. (1993): Nanostructure of C-S-H: Current Status. *Adv. Cem. Bas. Mater.* 1, 38-46.
- [55] Cong, X.D., Kirkpatrick, R.J. (1996): ^{29}Si MASNMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate. *Adv. Cem.-Based Mater.* 3 (3-4), 144-56.
- [56] Xu, Z., Viehland, D. (1996): Observation of a Mesostructure in Calcium Silicate Hydrate Gels of Portland Cement. *Phys. Rev. Lett.* 77, 952-955.
- [57] Viehland, D., Li, J.F., Yuan, L.J., Xu, Z. (1996): Mesostructure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) Gels in Portland Cement Paste: Short-Range Ordering, Nanocrystallinity, and Local Compositional Order. *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 1731-1744.
- [58] Zhang, X., Chang, W., Zhang, T., Ong, C.K. (2000): Nanostructure of Calcium Silicate Hydrate Gels in Cement Paste. *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (10), 2600-2604.
- [59] Popova, A., Geoffroy, G., Gartner, E.M., Lapp, A. (2002): Calcium Silicate Hydrates Studied by Small-Angle Neutron Scattering (SANS). *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (5), 1303-1305.
- [60] Dent-Glasser, L.S., Lachowski, E.E., Mohan, K., Taylor, H.F.W. (1978): A multi-method study of C_3S hydration. *Cem. Concr. Res.* 8, 733-739.
- [61] Lippmaa, E., Magi, M., Tarmak, M., Wieker, W., Grimmer, A.-R. (1982): A High-Resolution ^{29}Si NMR Study of the Hydration of Tricalcium Silicate. *Cem. Concr. Res.* 12, 597-602.
- [62] Richardson, I.G., Brough, A.R., Brydson, R. Groves, G.W., Dobson, C.M. (1993): The location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS. *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 2285-2288.
- [63] Richardson, I.G., Brough, A.R., Groves, G.W., Dobson, C.M. (1994): The characterization of hardened alkali activated blast-furnace slag pastes and the nature of the calcium silicate hydrate (C-S-H) phase. *Cem. Concr. Res.* 24, 813-829.
- [64] Cong, X.D., Kirkpatrick, R.J., Diamond, S. (1993): ^{29}Si MASNMR Spectroscopic Investigation of Alkali Silica Reaction Product Gels. *Cem. Concr. Res.* 23, 811-823.
- [65] Colombet, P., Grimmer, A.R. (Eds.) (1998): Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement Based Materials. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.

[66] Kirkpatrick, R.J., Yarger, J.L., McMillan, P.F., Yu, P., Cong, X.D. (1997): Raman Spectroscopy of C-S-H, Tobermorite, and Jennite. *Adv. Cem. Bas. Mater.* 5, 93-99.

[67] Yu, P., Kirkpatrick, R.J., Poe, B., McMillan, P.F., Cong, X. (1999): Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (3), 724-748.

[68] Fujii, K., Kondo, W. (1983): Estimation of Thermochemical data for Calcium Silicate Hydrate (C-S-H). *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (12), 220-221.

[69] Taylor, H.F.W. (1986): Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. *J. Am. Ceram. Soc.* 69, 464-67.

[70] Taylor, H.F.W. (1992): Tobermorite, jennite, and cement gel. *Zeitschrift für Kristallographie* 202, 41-50.

[71] Bonaccorsi, E., Merlino, S. (2003): The crystal structure of jennite and 1.4nm Tobermorite. 1st H.F.W. Taylor Memorial Lecture. Structural Studies of Hydrates. 23rd Cement and Concrete Science, Leeds, UK, 8-9 September.

[72] Liebau, F. (1985): Structural Chemistry of Silicates - Parameters Used in the Crystal Chemical Classification of Silicate Anions. Springer Verlag Berlin Heidelberg New York Tokyo, 52-68.

[73] Richardson, I.G., Groves, G.W. (1992): The microstructure and microanalysis of hardened cement pastes involving ground granulated blast-furnace slag. *J. Mater. Sci.* 27, 6204-6212.

[74] Okada, Y., Ishida, H., Sasaki, K., Young, J. F., Mitsuda, T. (1994): Characterization of C-S-H from Highly Reactive β -Dicalcium Silicate Prepared from Hillebrandite. *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (5), 1313-1318.

[75] Rodger, S.A., Groves, G.W., Clayden, N.J., Dobson, C.M. (1987): A Study of Tricalcium Silicate Hydration from Very Early to Very Late Stages, pp. 13–20 in *Microstructural Developments during Hydration of Cement*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 85. Edited by L.J. Struble and P.W. Brown. Materials Research Society, Pittsburgh, PA.

[76] Grutzeck, M., Benesi, A., Fanning, B. (1989): Silicon-29 Magic Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of Calcium Silicate Hydrates. *J. Am. Ceram. Soc.* 72, 665-68.

[77] Grutzeck, M., Kwan, S., Thompson, J.L., Benesi, A. (1999): A sorosilicate model for calcium silicate hydrate (C-S-H). *Journal of Materials Science Letters* 18, 217-220.

[78] Thomas, S., Meise-Gresch, K., Müller-Warmuth, W., Odler, I. (1993): MAS NMR Studies of partially carbonated portland cement and tricalcium silicate pastes. *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (8), 1998-2004.

- [79] Cong, X., Kirkpatrick, R.J. (1995): Effects of the temperature and relative humidity on the structure of C-S-H gel. *Cem. Concr. Res.* 25 (6), 1237-1245.
- [80] Ortego, J.D., Barroeta, Y., Cartledge, F.K., Akhter, H. (1991): Leaching effects on silicate polymerization. An FTIR and ^{29}Si NMR study of lead and zinc in Portland cement. *Environ. Sci. Technol.* 25, 1171-1174.
- [81] Jauberthie, R., Temimi, M., Laquerbe, M. (1996): Hydrothermal transformation of Tobermorite gel to 10Å Tobermorite. *Cem. Concr. Res.* 26, 1335-1339.
- [82] Okada, Y., Masuda, T., Ishida, H. (1995): Behavior of silicate anions on the formation processes of Gyrolite followed by - ^{29}Si -NMR. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakajutsu Ronbunshi. Journal of the Ceramic Society of Japan* 103 (2), 124-127.
- [83] Taylor, H.F.W. (1950): Hydrated Calcium Silicates. Part I. Compound Formation at Ordinary Temperatures. *J. Chem. Soc.* 30, 3682-3690.
- [84] Liebau, F. (1956): Bemerkungen zur Systematik der Kristallstrukturen von Silikaten mit hochkondensierten Anionen. *Physikal. Chem.* 206, 73-92.
- [85] Hoffmann, C., Armbruster, T. (1997): Clinotobermorite, $\text{Ca}_5[\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - $\text{Ca}_5[\text{Si}_6\text{O}_{17}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a natural C-S-H (I) type cement mineral: determination of the substructure. *Z. Kristallogr.* 212, 864-873.
- [86] Dowty, E. (1998). *Atoms Version 4.1 alpha*.
- [87] Hamid, S.A. (1981): The crystal structure of 11 Å Tobermorite $\text{Ca}_{2.25}[\text{Si}_3\text{O}_{7.5}(\text{OH})_{1.5}] \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$. *Z. Kristall.* 154, 189-198.
- [88] Zadov, A.E., Chukanov, N.V., Organova, N.I., Belakovsky, D.I., Fedorov, A.V., Kartashov, P.M., Kuzmina, O.V., Litzarev, M.A., Mokhov, A.V., Loskutov, A.B., Finko, V.I. (1995): The new findings and study of the Tobermorite group minerals. *Proceedings of the Russian Mineralogical Society* 124, 36-54.
- [89] Richardson, I.G., Brough, A.R., Brydson, R., Groves, G.W., Dobson, C.M. (1993): The location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by ^{29}Si and ^{27}Al NMR and EELS. *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 2285-2288.
- [90] Faucon, P., Petit, J.C., Charpentier, T., Jacquinet, J.F., Adenot, F. (1999): Silicon substitution for aluminum in calcium silicate hydrates, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (5), 1307-1312.
- [91] Huber, M., Fehr, K.T. (2000): Crystal chemistry of aluminium bearing 1.13 nm tobermorite. Eds.: Rammlmair, D., Mederer, J., Oberthür, Th., Heimann, R.B., Pentinghaus, H. *Applied Mineralogy* 2, 807-810.

- [92] Stumm, A., Garbev, K., Beuchle, G., Stemmermann, P. (2001): Korrosion von synthetischen Tobermoriten in saurer Lösung als Modell für den Hydrolyseschritt bei der Carbonatisierung. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft. European Journal of Mineralogy* 13 (1), 184.
- [93] Black L., Stumm A., Garbev K., Stemmermann P., Hallam K. R., Allen G. C., (2004): X-ray Photoelectron Spectroscopy of Aluminium-Substituted Tobermorite. *Cem. Concr. Res.*, accepted for publication.
- [94] Beuchle, G., Stumm, A., Garbev K., Brough A.R. (2004): MAS NMR-Untersuchung des Al-Einbaus in synthetische Tobermorite und der Änderung des thermischen Verhaltens. *Zeitschrift für Kristallographie, Supplement Issue* 21, 145.
- [95] Beuchle, G., Garbev K., Stumm, A., Brough A.R. (2004): XRD and MAS NMR Investigation of Structure and Thermal Behaviour of Synthetic Tobermorites. *Structural Studies of Hydrates. 23rd Cement and Concrete Science*, Leeds, UK, 8-9 September.
- [96] McConell, J.D.C. (1954): The hydrated calcium silicates riversideite, tobermorite, and plombierite. *Miner. Mag.* 30, 293-305.
- [97] Merlino, S., Bonaccorsi, E., Armbruster, T. (2000): The real structures of clinotobermorite and tobermorite 9Å: OD character, polytypes, and structural relationships. *Eur. J. Mineral.* 12, 411-429.
- [98] Mitsuda, T., Taylor, H.F.W. (1978): Normal and anomalous Tobermorites. *Miner. Mag.* 42, 229-235.
- [99] Bell, N.S., Venigalla, S., Gill, P.M., Adair, J.H. (1996): Morphological Forms of Tobermorite in Hydrothermally Treated Calcium Silicate Hydrate Gels. *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 2175-2178.
- [100] Gard, J.A., Howison, J.W., Taylor, H.F. (1959): Synthetic compounds related to Tobermorite: an electron-microscope, X-ray, and dehydration study. *Magazine of Concrete Research* 11, 151-158.
- [101] Shaw, S., Clark, S.M., Henderson, C.M.B. (2000): Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates, Tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and xonotlite ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$): an in situ synchrotron study. *Chemical Geology* 167, 129-140.
- [102] Butt, J.M., Raschkowitsch, L.M., Heiker, D.M., Maier, A.A. & Goratschewa. O.I. (1961): Die Bedingungen für die Bildung von Kalziumhydrosilikaten und deren Eigenschaften. *Silikattechn.* 12, 281-287.
- [103] Mitsuda, T., Taylor H.F.W. (1975): Influence of aluminium on the calcium silicate hydrate gels into 11Å Tobermorite at 90°C and 120°C. *Cem. Concr. Res.* 5, 203-210.

- [104] El-Hemaly, S.A.S., Mitsuda, T., Taylor, H.F.W. (1977): Synthesis of normal and anomalous Tobermorite. *Cem. Concr. Res.* 7, 429-438.
- [105] Assarsson, G.O. (1956): Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica in atmospheres of unsaturated steam. *J. Phys. Chem.* 60, 1559-1564.
- [106] Assarsson, G.O. (1957): Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica, the reactions between 180 and 220°. *J. Phys. Chem.* 61, 473-479.
- [107] Assarsson, G.O. (1958): Hydrothermal reactions between calcium hydroxide and amorphous silica, the reactions between 120 and 160°. *J. Phys. Chem.* 62, 223-228.
- [108] Assarsson, G.O. (1961): Hydrothermale Reaktion zwischen Calciumhydroxid und kieselsäurehaltigen Stoffen bei 120°-220°C. *Zement-Kalk-Gips* 12, 537-544.
- [109] Anderson, T. (1851): Description and Analysis of Gyrolite, a New Mineral Species. *Phil. Mag. Sec. 4* (1), 111-115.
- [110] Flint, E.P., McMurdie, H.F., Wells, L.S. (1938): Formation of hydrated calcium silicate at elevated temperatures and pressures. *Journal of Research of the National Bureau of Standards* 21, 617-638.
- [111] Gard, J.A., Mitsuda, T., Taylor H.F.W. (1975): Some observations on Assarsson's Z-phase and its structural relations to Gyrolite, Truscottite, and reyerite. *Mineral. Mag.* 40, 325-333.
- [112] Shaw, S. (1999): Hydrothermal formation and high temperature dehydration of calcium silicate hydrate (C-S-H) phases: an in situ synchrotron study. Ph.D. thesis, University of Manchester.
- [113] Shaw, S., Henderson, C.M.B., Clark, S.M. (2002): In-situ synchrotron study of the kinetics, thermodynamics, and reaction mechanisms of the hydrothermal crystallisation of Gyrolite, $\text{Ca}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_8 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$. *Amer. Mineral.* 87, 533-541.
- [114] Luke, K., Taylor, H.F.W., Kalousek, G.L. (1981): Some factors affecting formation of truscottite and xonotlite at 300–350°C. *Cement and Concrete Research* 11 (2), 197-203.
- [115] Luke, K., Taylor, H.F.W. (1984): Equilibria and non-equilibria in the formation of xonotlite and truscottite. *Cement and Concrete Research* 14 (5), 657-662.
- [116] Mackay, A.L., Taylor, H.F.W. (1953): Gyrolite. *Mineral. Mag.* 30, 80-91.
- [117] Merlino, S. (1988): The structure of reyerite, $(\text{Na,K})_2\text{Ca}_{14}\text{Si}_{22}\text{Al}_2\text{O}_{58}(\text{OH})_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Mineral. Mag.* 52, 247-256.
- [118] Cornu, F., Himmelbauer A. (1906): Reyerit. *Tschermaks Mineralogisch Petrographische Mitteilungen* 25, 519.

[119] Hövig, P. (1914): De Goudertsen van de Lebongstreek (Benkoelen). Jaarboek van het Mijnwezen in Nederlandsch Oost-India, Batavia 41 (for 1912), 202.

[120] Buckner, D., Roy, D.M., Roy, R. (1960): Studies in the System CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O. II: The System CaSiO₃-H₂O. Amer. J. Sci. 258, 132-147.

[121] Funk, H. (1961): Über Calciumsilikathydrate mit der Zusammensetzung CaO₂SiO₂.0.5-2H₂O und die Synthese des Reyerit (=Truscottit) (CaO.2SiO₂.0.5H₂O). Z. Anorg. Allgem. Chem. 313, 1-13.

[122] Lachowski, E.E., Murray L.W., Taylor, H.F.W. (1979): Truscottit: composition and ionic substitutions. Mineral. Mag. 43, 333-336.

[123] Garbev, K. (2004): Persönliche Mitteilung

[124] Funk, H., Thilo, E. (1955): Acid Silicates: IV, Calcium Trihydrogen Monosilicate Ca[OSi(OH)₃]₂ and its Conversion into Calcium Tetrahydrogen Disilicate Ca[Si₂O₃(OH)₄] Z. Anorg. Allgem. Chem. 278, 237-248.

[125] Funk, H. (1961): Über Calciumsilikathydrate mit der Zusammensetzung CaO₂SiO₂.0.5-2H₂O und die Synthese des Reyerits (=Truscottit) (CaO.2SiO₂.0.5H₂O). Z. Anorg. Allgem. Chem. 313, 1-13.

[126] Saito, F., Mi, G., Hanada, M. (1997): Mechanochemical synthesis of hydrated calcium silicates by room temperature grinding. Solid State Ionics 101-103, 37-43.

[127] Sasaki, K., Masuda, T., Ishida, H., Mitsuda, T. (1996): Synthesis of Calcium Silicate Hydrate with Ca/Si=2 by Mechanochemical Treatment. J. Am. Ceram. Soc. 80, 472-476.

[128] Pease, R. S. (1952): An X-ray study of boron nitride. Acta Cryst. 5, 356-361.

[129] Dutta, B.N. (1962): Lattice constants and thermal expansion of silicon up to 900 C. Phys. Stat. Solid 2, 984-987.

[130] Le Bail, A., Duroy, H., Fourquet, J.L. (1988): Ab initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray-powder diffraction. Materials Research Bulletin 23 (3), 447-452.

[131] Bruker AXS (2000): TOPAS V2.0: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. User Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.

[132] Pawley, G.S. (1981): Seminal paper on using the lattice parameters as constraints in decomposing a powder pattern into constituent Bragg reflection intensities which then 'may well be usable as the starting point for application of direct methods'; EDNIP used. J. Appl. Crystallogr. 14, 357-361.

[133] Young, R.A. (1995): The Rietveldmethod. Oxford University Press, New York.

- [134] Neubauer, J., Götz-Neunhoeffler, F. (2001): DMG-Doktorandenkurs: Zementmineralogie - Qualitative und quantitative Phasenanalyse. LM, Universität Erlangen-Nürnberg.
- [135] Cheary, R.W., Coelho, A.A. (1992): A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *J. Appl. Cryst.* 25, 109-121.
- [136] Kraus, W., Nolze, G. (1996): POWDER CELL - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.* 29, 301-303.
- [137] Philips (1996): Environmental Scanning Electron Microscopy - An Introduction to ESEM. User Manual, Philips Electron Optics, Eindhoven, The Netherlands.
- [138] Donald, M.A. (1998): Environmental scanning electron microscopy for the study of 'wet' systems. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 3, 143-147.
- [139] Möser, B. (2003): Nano-Charakterisierung von Hydratphasen mittels Rasterelektronenmikroskopie. 15. Internationale Baustofftagung Weimar (Ibausil). Tagungsbericht Band 1, 589-607. ISBN 3-00-010932-3.
- [140] Langenfeld, M., Stark, J. (1998): Frühe Hydratation von Portlandzement unter Zusatzmitteleinfluß - dargestellt im ESEM-FEG. Manuskript zum Vortrag auf der EDO-Tagung Saarbrücken (27.9. - 30.9.1998).
- [141] Jiang, W., Silsbee, M.R., Roy, D.M. (1997): Similarities and differences of microstructure and macro properties between portland and blended cement. *Cem. Concr. Res.* 27 (10), 1501-1511.
- [142] Mouret, M., Bascoul, A., Escadeillas, G. (1999): Microstructural features of concrete in relation to initial temperature-SEM and ESEM characterization. *Cem. Concr. Res.* 29, 369-375.
- [143] Kjellsen, K.O., Jennings, H.M. (1996): Observations of microcracking in cement paste upon drying and rewetting by environmental scanning electron microscopy. *Advanced Cement Based Materials* 3 (1), 14-19.
- [144] Freyburg, E., Berninger, A.M. (2003): Field experiences in concrete deterioration by thaumasite formation: possibilities and problems in thaumasite analysis. *Cement & Concrete Composites* 25, 1105-1110.
- [145] Heukamp, F.H., Ulm, F.J., Germaine, J.T. (2001): Mechanical properties of calcium-leached cement pastes Triaxial stress states and the influence of the pore pressure. *Cem. Concr. Res.* 31, 767-774.

[146] Moulder, J.F., Stickle, W.F., Sobol, P.E., Bomben, K.D. (1992): Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Edited by Chastain, J., published by Perkin-Elmer Corporation.

[147] XPS-Peak 4.1. Freeware for XPS Community. Download unter: <http://www.phy.cuhk.edu.hk/~surface/>

[148] Stumm, A., Garbev, K., Black, L., Beuchle, G., Stemmermann, P. (2004): Der Effekt von Aluminium auf die Struktur von Tobermorit und dessen Dehydratationsverhalten bei 300°C. Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft. European Journal of Mineralogy 16, 142 bzw. Posterpräsentation auf der DMG-Tagung 2004.

[149] Gasharova, B. (2004): Persönliche Mitteilung

[150] Dai, Y., Post, J.E., Appleman, D.E. (1995): Crystal structure of minehillite: Twinning and structural relationships to reyerite. American Mineralogist 80, 173-178.

[151] Garbev, K. (2004): Persönliche Mitteilung

[152] Black, L., Garbev, K., Stemmermann, P., Hallam, K.R., Allen, G.C. (2003): Characterisation of Crystalline C-S-H Phases by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Cem. Concr. Res. 33 (6), 899-911.

[153] Black, L., Garbev, K., Stemmermann, P., Hallam, K.R., Allen, G.C. (2003): Erratum to "Characterisation of Crystalline C-S-H Phases by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)". Cem. Concr. Res. 33(6) (2003) 899-911, Cem. Concr. Res. 33(11) (2003) 1913.

[154] Cagliotti, G., Paoletti, A., Ricci, F. P. (1958): Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. Nucl. Instrum. Methods 3, 223-228.

[155] Hahn, T. (1983): International Tables for Crystallography A. Space Group Symmetry. Edited by Reidel, D.. Published for The International Union of Crystallography. Publishing Company Dordrecht Holland, Boston USA.

[156] Okada, Y., Fang, Y, Ishida, H., Nishido, H. (1994): Dehydration processes of gyrolite. Journal of the Ceramic society of Japan. 102(5), 449-455.

[157] Bornefeld, M. (2003): Reaktion von Tobermorit und seiner Vorläuferphase C-S-H(I) mit Kieselsäure. Diplomarbeit. Mineralogisches Institut der Universität Heidelberg.

