

# Einkristall-IR-Imaging und XRD-Untersuchung eines ungewöhnlichen Phasenübergangs $\text{Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH}) - \text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$ (Dellait)

K. Garbev, ITC; B. Gasharova, ISS; H. Bernotat-Wulf, P. Stemmermann, ITC

## Einführung

Für jeden auf der Erde lebenden Menschen wird jedes Jahr etwa  $1 \text{ m}^3$  Beton produziert, insgesamt also etwa  $6 \times 10^9 \text{ m}^3$  Beton jährlich. Dabei werden 1,2 Milliarden Tonnen  $\text{CO}_2$  in die Atmosphäre ausgestoßen [1], im Wesentlichen zur Herstellung des benötigten Zements. Die Zementindustrie trägt mit etwa 5% zur globalen  $\text{CO}_2$ -Emission bei. Hinzu kommt die Tatsache, dass die Zementproduktion jährlich um 3% steigt [2]. Bei der Herstellung von Zement wird  $\text{CO}_2$  aus den Rohstoffen (Calcinierung von Kalk,  $\text{CaCO}_3$ , 54%) und aus Brennstoffen freigesetzt [3]. Zur Verminderung klimaschädlicher Emissionen wird daher einerseits laufend der Brennprozess verbessert, andererseits werden neue Zementarten, die bei niedrigeren Temperaturen hergestellt werden können, entwickelt. Schließlich ist der Einsatz neuer  $\text{CO}_2$ -armer Rohstoffe von großem Interesse.

Herkömmlicher Zement wird im Drehrohfen bei  $1450^\circ\text{C}$  aus Rohstoffen wie Kalkstein und Ton gebrannt. Dabei entsteht als Vorprodukt Zementklinker. Dieser wird, mit Gips und Zusatzstoffen vermischt, zu Zement gemahlen. Zementklinker besteht hauptsächlich aus vier Mineralphasen, den so genannten Klinkermineralen: Alit,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  (50-70 Gew. %), Belit,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (15-30%), Tricalciumaluminat,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  (5-10%) und Tetra-calciumaluminoferrit,  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  (5-15%). Das häufigste und wichtigste Mineral Alit besitzt den höchsten Calciumoxidgehalt und die höchste technische Brenntemperatur (ca.  $1450^\circ\text{C}$ ). Da Calcium-

oxid in der Zementproduktion unter Freisetzung von  $\text{CO}_2$  aus Kalk gewonnen wird, ist Alit bezogen auf die  $\text{CO}_2$ -Emission besonders problematisch. Die Herstellung von Belit ist dagegen vorteilhafter. Zum einen wird wegen des geringeren CaO-Gehalts weniger  $\text{CaCO}_3$  zur Herstellung benötigt. Zum anderen ist die benötigte technische Brenntemperatur mit  $1300^\circ\text{C}$  niedriger. Aus diesem Grund werden so genannte „low energy“- (LE)-Belitzemente intensiv untersucht. Ziel ist die Herstellung und Stabilisierung von Belit zu optimieren.

Zur Herstellung von Belit sind zwei grundsätzliche Methoden bekannt [4, 5]. Zur direkten Synthese werden die natürlichen Rohstoffe im Temperaturbereich zwischen  $1000$  und  $1300^\circ\text{C}$  gesintert. Zur Stabilisierung werden Oxide wie  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  oder  $\text{BaO}$  zugesetzt.

Alternativ lässt sich Belit auch in einem zweistufigen Prozess kristallisieren. Zunächst werden hydrothermal hergestellte Calcium-Silikat-Hydrate (in Zementnomenklatur C-S-H-Phasen, C =  $\text{CaO}$ , S =  $\text{SiO}_2$ , H =  $\text{H}_2\text{O}$ ) wie z.B.  $\alpha\text{-Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})$  ( $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ) [6] oder Hillebrandit  $\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$  produziert, die im zweiten Schritt entwässert und bei  $600\text{-}900^\circ\text{C}$  zu Belit umgewandelt werden. Die sehr niedrige Umwandlungstemperatur macht diese Methode besonders attraktiv aber auch schwierig zu steuern. Aus diesem Grund haben wir die beteiligten Reaktionen intensiv untersucht.

Dicalciumsilikat existiert in Abhängigkeit von der Temperatur in mehreren polymorphen Modifika-

tionen [7]. Vor allem die Modifikationen  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  (Belit) und  $\alpha'_1\text{-C}_2\text{S}$  sind, wegen ihres hydraulischen Verhaltens (= Festigkeitsentwicklung durch Reaktion mit Wasser unter Bildung von Hydratphasen) als Zement geeignet. Eine dritte, hydraulisch reaktive polymorphe Modifikation,  $x\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ , entsteht nach [8] nur als Entwässerungsprodukt der C-S-H-Phase  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  bei  $390\text{-}490^\circ\text{C}$  an Luft. Alpha- $\text{Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})$  kommt in hydrothermal behandeltem Zementstein vor. In dieser Arbeit wird die Entwässerung von  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  genauer untersucht.

## Experimentelles

Hydrothermal hergestelltes  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  wurde an Luft bei  $400$ ,  $450$ ,  $500$ ,  $600$ ,  $700$ ,  $800$ ,  $900$ ,  $1000$ ,  $1100$ ,  $1200$ , und  $1450^\circ\text{C}$  jeweils für 2 Stunden aufgeheizt. Einzelne Kristalle wurden unter dem Polarisationsmikroskop zur Infrarotspektroskopie (IR) ausgesucht. IR-Messungen wurden am IR-Strahlrohr der ANKA mit einem IR-Scope2-Mikroskop von Bruker in Transmission im mittleren IR-Bereich (MIR) durchgeführt. Als Proben-träger diente ein KBr-Einkristall. Nicht polarisierte Spektren für Mappings wurden mit einer Blende von  $6 \mu\text{m}$  im Abstand von  $1,5 \mu\text{m}$  (oversampling) in  $a$ - $b$ -Ebene der Kristalle aufgenommen und um den Untergrund korrigiert.

Hochtemperatur-Röntgenbeugungsmessungen an  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Pulver wurden mit einer Kamera HTC1200 von PAAR auf einem D8-Advance-Diffraktometer mit  $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -Strahlung und ortsempfindlichem Detektor im Tempera-

turbereich von 200 bis 900°C aufgenommen.

Aufgeheizte Pulverproben von  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH wurden *ex situ* am Diffraktionsstrahlrohr der ANKA mit einer Wellenlänge von 0.94934 Å im 2 $\theta$ -Bereich 5-55° gemessen.

## Ergebnisse und Diskussion

### Röntgendiffraktion

Abb. 1 zeigt die *in situ* gemessenen Diffraktogramme von  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH im Temperaturbereich 200-900°C. Im oberen Teil der Abbildung ist der gesamte gemessene 2-Theta-Bereich (10-58° 2-Theta) dar-

gestellt. Im unteren Teil der Abbildung ist der Bereich 28-35° 2-Theta vergrößert. Während  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH bei 200°C noch unverändert vorliegt, beginnt bei 300°C das Wachstum von Reflexen des Ca<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][SiO<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> (weiße Pfeile). Die Verbindung ist auch unter dem Mineralnamen Dellait bekannt. Bis 400°C sind beide Phasen nebeneinander vorhanden, wobei die Intensitäten der  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH-Reflexe mit steigender Temperatur stark abnehmen. Über 400°C ist röntgenographisch kein  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH nachweisbar. Zwischen 400-650°C bilden Dellait und x-C<sub>2</sub>S eine stabile Phasengesellschaft. Bei 900°C ist  $\alpha'$ <sub>L</sub>C<sub>2</sub>S die Hauptphase. Als Ne-

benphase ist weiter x-C<sub>2</sub>S vorhanden.

Die Bildung von Ca<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][SiO<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> (Dellait) durch Entwässerung bei Normaldruck ist bisher nicht beschrieben worden. Alle in der Literatur vorhandenen Daten zur Synthese von Dellait deuten auf eine Stabilität bei Temperaturen über 350°C und Drücken über 350 bar. Die in unseren Versuchen hergestellten Dellaite sind auch nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur stabil. Dies zeigen die Röntgenpulveraufnahmen des behandelten  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH. In Abb. 2 sind drei Aufnahmen (*ex situ*) gezeigt. Die untere Kurve zeigt das als Ausgangssubstanz benutzte  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH nach der hydrothermalen Synthe-

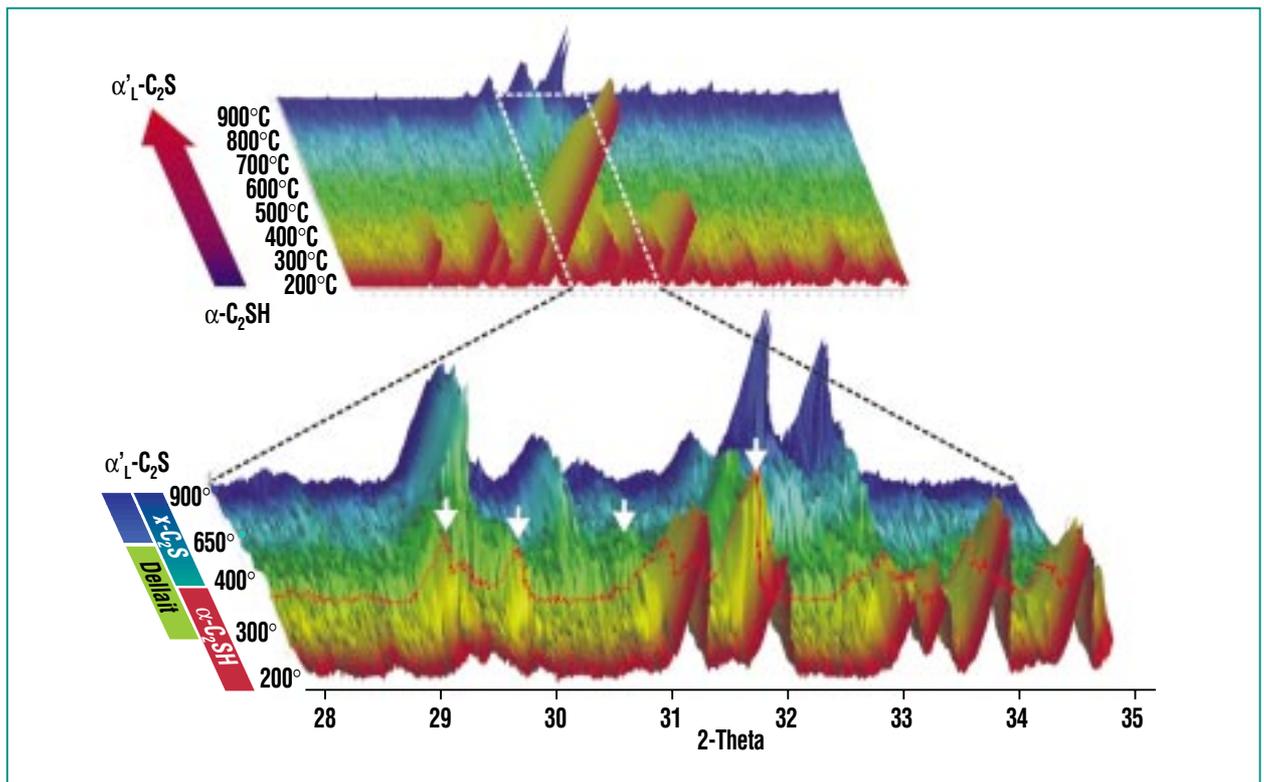
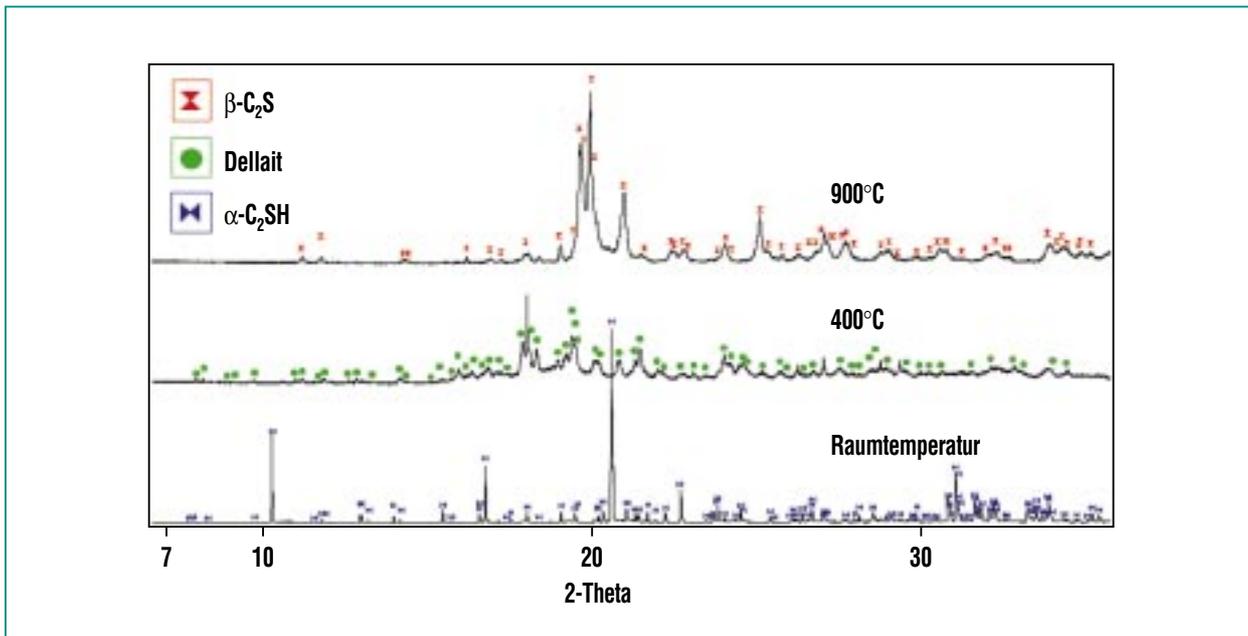


Abb. 1: Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramm von  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH im Temperaturbereich 200-900°C. Oben: Gesamter 2-Theta-Bereich. Unten: Ausschnitt 28-35° 2-Theta. Über 300°C beginnt das Wachstum von Dellait (weiße Pfeile). Die rote Kurve zeigt die Messung bei 350°C. Dellait und  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH koexistieren.



**Abb. 2:** Hochauflösende Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH (nicht behandelt, unten),  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH bei 400°C 2Stunden getempert und abgekühlt (Mitte) und  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH bei 900°C getempert und abgekühlt (oben). Die Symbole in den Diffraktogrammen kennzeichnen die, für die angegebenen Verbindungen, charakteristischen Peaks.

se. Die mittlere Kurve zeigt bei 400°C für 2 Stunden an Luft getempertes  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH nach dem Abkühlen bei Raumtemperatur. Die Probe besteht hauptsächlich aus Dellait. Die obere Kurve zeigt  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH, das bei 900°C für 2 Stunden getempert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Diese Probe besteht aus  $\beta$ -C<sub>2</sub>S. Der Phasenbestand unterscheidet sich damit von der *in situ* bei 900°C beobachteten Probe (Hauptphase  $\alpha'$ -C<sub>2</sub>S, Abb. 1).

### IR-Spektroskopie

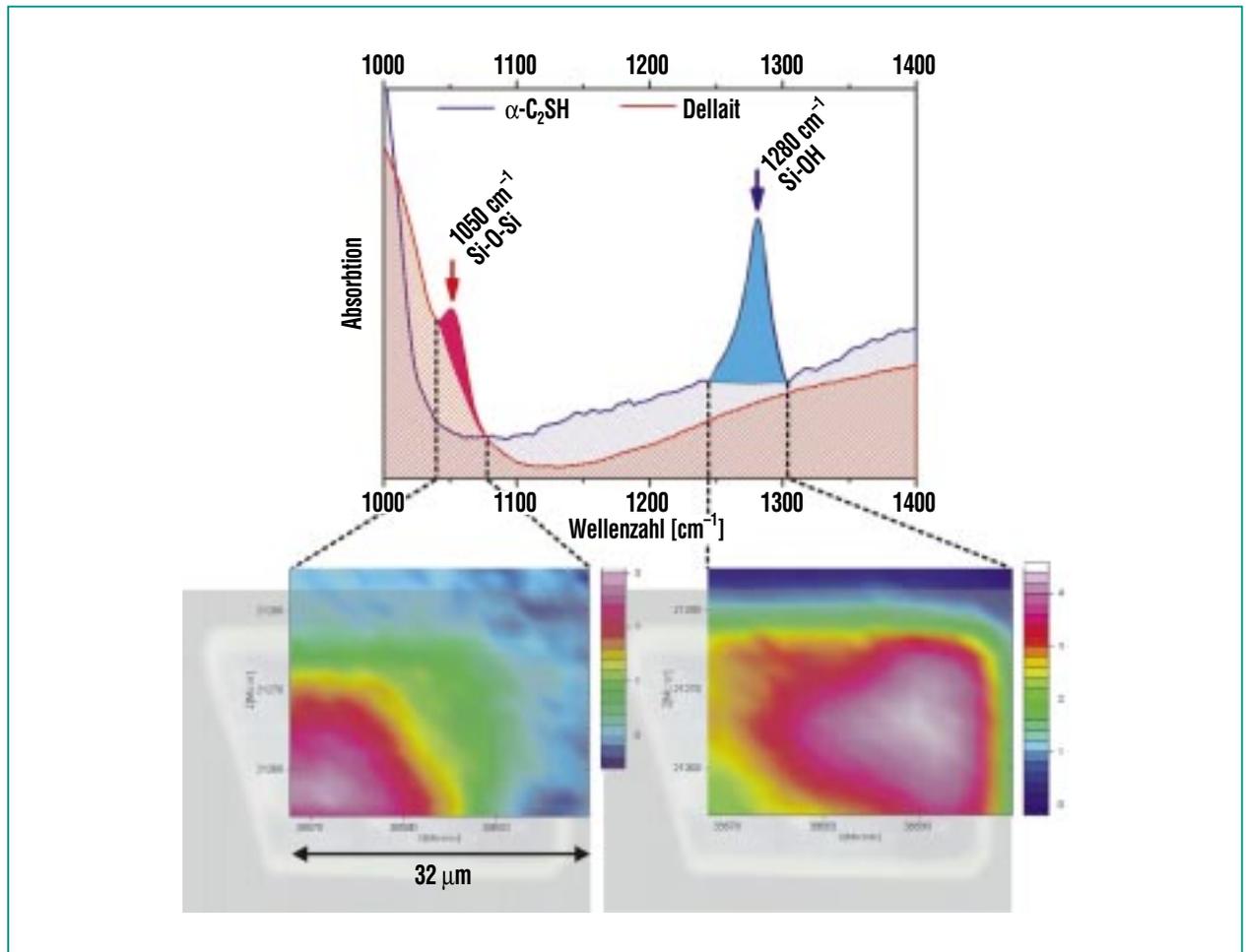
Um die Bildung von Dellait bei der Entwässerung von  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH besser zu verstehen, wurden einzelne thermisch behandelte bzw. unbehandelte  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH-Kristalle mit IR-Spektroskopie untersucht. Unbehandelte  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH-Kristalle zeigen IR-Spektren, wie sie bereits von

Pampuh und Swiderski [9] beschrieben wurden. Sehr typisch sind Si-OH-Streckschwingungen bei 1280 cm<sup>-1</sup> (Abb. 3 oben, blaue Kurve), da die Struktur von  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH aus isolierten Silikattetraedern besteht, wobei Silizium jeweils durch drei Sauerstoffe und eine OH-Gruppe koordiniert ist. Auch die Bande bei 3535 cm<sup>-1</sup> im Bereich der OH-Streckschwingungen ist für  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH charakteristisch (Abb. 4 oben, blaue Kurve).

Dellait besitzt dagegen keine der erwähnten Schwingungen. Wie aus der Strukturformel Ca<sub>6</sub>[Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>][SiO<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> hervorgeht, ist das Mineral sowohl aus isolierten Tetraedern [SiO<sub>4</sub>], als auch aus gepaarten Silikatgruppen [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>] aufgebaut. Kein Tetraeder enthält OH-Gruppen. Die Si-O-Si-Bindungen der [Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]-Gruppen verursachen im IR-Spektrum eine

neue Bande bei 1050 cm<sup>-1</sup>[10]. Diese Bande ist im IR-Spektrum eines bei 400°C aufgeheizten  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH-Kristalls deutlich sichtbar (Abb. 3 oben, rote Kurve). Außerdem sind für Dellait im Bereich der OH-Streckschwingungen zwei Banden bei 3574 cm<sup>-1</sup> und 3594 cm<sup>-1</sup> charakteristisch (Abb. 4 oben, rote Kurve).

Die dargestellten Unterschiede in den IR-Spektren von  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH und Dellait wurden bei einer Serie von IR-Mappings an temperaturbehandelten  $\alpha$ -C<sub>2</sub>SH-Kristallen ausgenutzt. Als Beispiel ist das Mapping eines bei 350°C behandelten Kristalls (Ausschnitt 32 x 30µm) gezeigt. In dem gemessenen Bereich wurden Schrittweise 440 Messungen (22 x 20 Punkte) im Abstand von 1.5 µm durchgeführt. Abb. 3 fasst Mappings im Bereich der Silikatstreckschwingungen zu-



**Abb. 3:** IR-Mappings im Bereich der Silikatstretschwingungen. Oben: IR-Spektren von  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  (blau) und Dellait (aus  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ , bei 400°C getempert, rot). Die Integrationsbereiche sind jeweils angegeben. Unten: Mapping im Bereich 1030-1080  $\text{cm}^{-1}$  (links) und im Bereich 1240-1310  $\text{cm}^{-1}$  (rechts). Unter den Mappings ist ein Bild des Kristalls dargestellt.

sammen. Die Abb. 3 unten links zeigt die räumliche Verteilung der Intensität der Bande bei 1050  $\text{cm}^{-1}$  (Dellait). Die Spektren wurden über den Bereich 1030-1080  $\text{cm}^{-1}$  integriert. Die starke Intensität dieser Bande im Inneren des Kristalls zeigt, dass der Kristallkern im Wesentlichen aus Dellait besteht. Das Bild unten rechts in Abb. 3 zeigt dagegen die räumliche Verteilung der Intensität der Bande bei 1280  $\text{cm}^{-1}$ , die typisch für  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  ist. In diesem Fall wur-

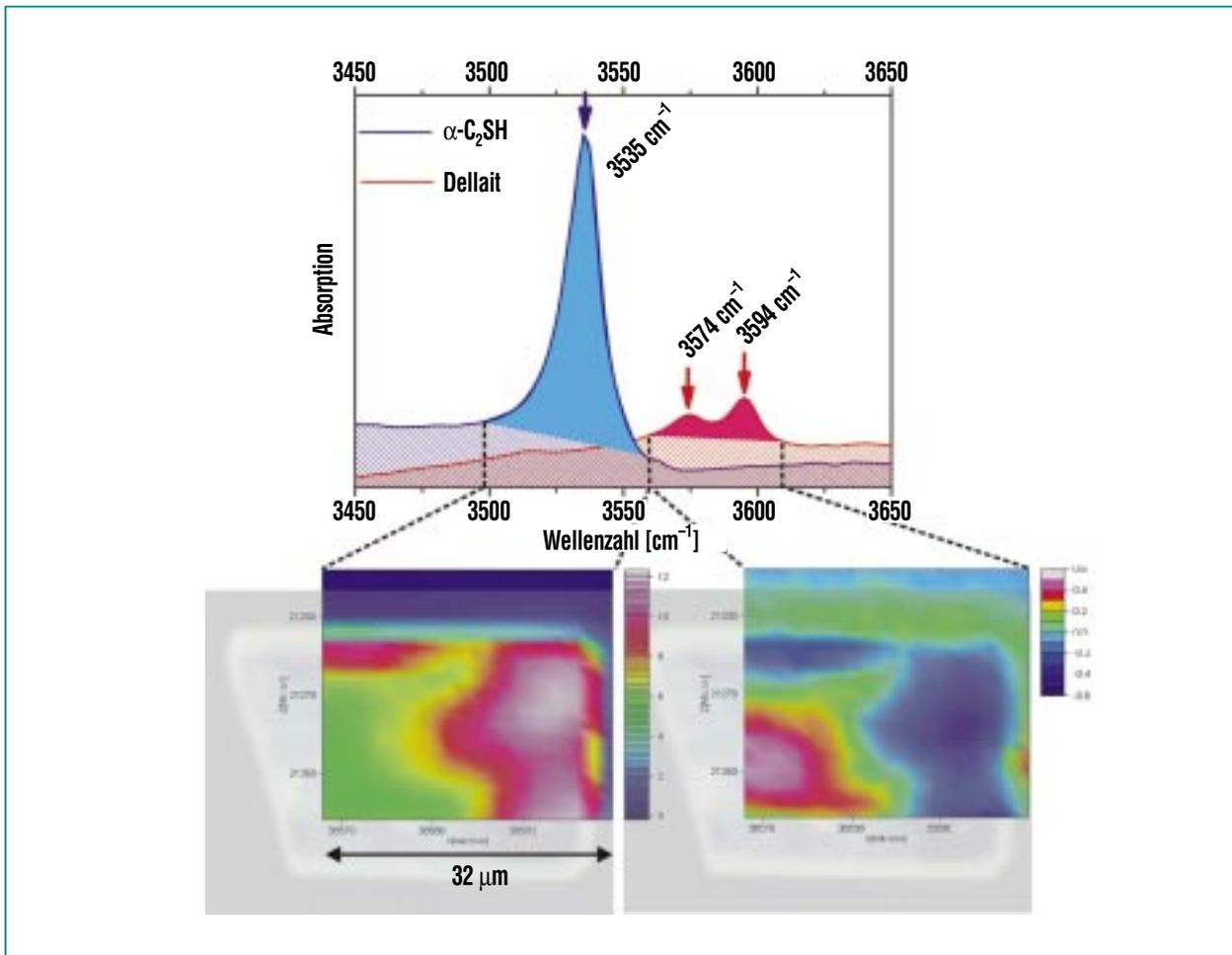
de die Integration über den Bereich 1240-1310  $\text{cm}^{-1}$  durchgeführt.  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  ist am Rand angereichert.

Abb. 4 (unten links) zeigt die Integration der für  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  typischen Bande bei 3535  $\text{cm}^{-1}$  über den Bereich 3500-3560  $\text{cm}^{-1}$ . Die Bande zeigt eine höhere Intensität in äußeren Bereichen des Kristalls. Eine Integration im Frequenzbereich 3560-3610  $\text{cm}^{-1}$  (Doppelbande 3574 und 3594  $\text{cm}^{-1}$ , typisch für Dellait) zeigt dagegen ei-

ne Verstärkung der Intensität im Kristallinneren.

Da die einzelnen Mappings sich sehr gut überdecken und als komplementär betrachtet werden können, ist eine Beeinflussung der IR-Absorption durch die Kristalldicke auszuschließen.

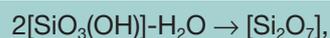
Die Bildung einer bisher nur als „Hochdruckphase“ bekannten Verbindung beim Aufheizen an Luft ist höchst interessant und bedarf einer Erklärung. Die durch syn-



**Abb. 4:** IR-Mappings im Bereich der OH-Streckschwingungen. Oben: IR-Spektren von  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  (blau) und Dellait (aus  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ , bei 400°C getempert, rot). Die Integrationsbereiche sind jeweils angegeben. Unten: Mapping im Bereich 3500–3560 $\text{cm}^{-1}$ (links) und im Bereich 3560–3610 $\text{cm}^{-1}$ (rechts). Unter den Mappings ist ein Bild des Kristalls dargestellt.

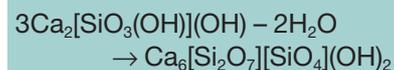
chrotrongestützte IR-Spektroskopie eindeutig ermittelte räumliche Verteilung von Dellait und  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  zeigt, dass die Entstehung von Dellait im Kern einzelner  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ -Einkristalle stattfindet. Dies wird als Hinweis für einen „Autoklaveneffekt“ einzelner Kristalle interpretiert, bei dem die Diffusion von  $\text{H}_2\text{O}$  eine entscheidende Rolle spielt. Die Entwässerung von  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  ist ein mehrstufiger Prozess, da seine Struktur unterschiedlich stark gebundene OH-Gruppen besitzt.

Während OH-Gruppen aus der Koordinationshülle von Calcium bei höheren Temperaturen entwässern, sind OH-Gruppen, die Silizium koordinieren relativ schwach gebunden. Bei Entwässerung von zwei isolierten  $[\text{SiO}_3(\text{OH})]$ -Gruppen kann Kondensation stattfinden:



der erste Schritt zur Bildung von Dellait. Insgesamt ergibt sich als

Reaktionsgleichung für den Phasenübergang  $\alpha\text{-C}_2\text{SH} \rightarrow$  Dellait:



Wir vermuten, dass diese Reaktion, wegen des in äußeren Bereichen einzelner Kristalle fehlenden Dampfdrucks, nicht vollständig ablaufen kann. Daher erwarten wir zunehmende Bildung von  $x\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$  an den Kristallrändern.

## Zusammenfassung

Bei den Untersuchungen des thermischen Verhaltens von  $\alpha\text{-Ca}_2[\text{SiO}_3(\text{OH})](\text{OH})$  ( $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$ ) wurde ein bisher unbekannter Phasenübergang dieser Phase zu  $\text{Ca}_6[\text{Si}_2\text{O}_7][\text{SiO}_4](\text{OH})_2$  (Dellait) bei ca. 300°C entdeckt. Die Stabilität

von Dellait erstreckt sich von ca. 300 bis 650°C. Damit wurden bisherige Spekulationen über eine nicht vollständige Entwässerung von  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  im Bereich 390-490° bestätigt und erklärt. Nach Abkühlen bleibt Dellait stabil. Die räumliche Verteilung von Dellait und  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  innerhalb eines Kris-

talls zeigt die Bildung von Dellait im Kern. Da Dellait bisher nur als Hochdruckphase bekannt war, ist seine Entstehung unter Normaldruck äußerst interessant.

## Literatur

- [1] E. Gartner, *Cem. Concr. Res.*, (2004) 34, 1489-98
- [2] R. McCaffrey, (2002) *Cement and Lime Magazine; Environmental Special Issue*
- [3] A. Guerrero, S. Goni, I. Campillo, A. Moragues, *Environ. Sci. Technol.*, (2004) 38, 3209-13
- [4] A.K. Chatterjee, *Cem. Concr. Res.*, (1996). 26 [8] 1213-25
- [5] A.K. Chatterjee, *Cem. Concr. Res.*, (1996). 26 [8] 1227-37
- [6] H. Ishida, S. Yamazaki, K. Sasaki, Y. Okada, T. Mitsuda, *J. Am. Ceram. Soc.* (1993) 76 (7) 1707-12
- [7] I. Nettleship, K.G. Slavick, Y.J. Kim, W.M. Kriven, *J. Am. Ceram. Soc.*, (1992) 75, 2400-06
- [8] H. Toraya, S. Yamazaki, *Acta Cryst* (2002) B58, 613-21
- [9] H. Pampuch, M. Swiderski, *Ceramika*, (1980) 30, 37-45
- [10] D.M. Roy, *Am. Miner.* (1958) 43, 1009-28