

ulm university universität ulm

Spektroskopische Untersuchungen von C-S-H und dem C-S-H-Bindemittel Celitement

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat.

an der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm

vorgelegt von

M.Sc. Daniel Hinder

aus Sigmaringen (Baden-Württemberg)

2024

Spektroskopische Untersuchungen von C-S-H und dem C-S-H-Bindemittel Celitement



Amtierender Dekan: Herr Prof. Dr. Kay-Eberhardt Gottschalk

Erstgutachter: Herr Prof. Dr. Mika Lindén

Zweitgutachter: Herr Prof. Dr. Torben Gädt

Tag der Promotion: 24.02.2025

Universität Ulm

Institut für Anorganische Chemie II

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 2017 bis Juni 2020
am Institut für Anorganische Chemie II der Universität Ulm
und von Juli 2020 bis August 2024
bei der Celitement GmbH & Co. KG in Eggenstein-Leopoldshafen
im Rahmen eines Industrieprojekts in Zusammenarbeit mit der Firma SCHWENK Zement KG
unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Mika Lindén angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis I

Kurzzusammenfassung V

Abstract VI

Eigene Publikationen VIII

Abkürzungsverzeichnis IX

Zementchemische Notation IX

Sonstige Abkürzungen X

1 Zielsetzung der Arbeit 1

2 Stand des Wissens 2

2.1 Zementchemie 2

2.1.1 Zement 2

2.1.2 Zusammensetzung und Klinkerphasen 3

2.1.3 Zementhydratation 5

2.1.3.1 Das Wasser-Bindemittel-Verhältnis 5

2.1.3.2 Kinetik der Zementhydratation 6

2.1.3.3 Theorien zum Hydratationsmechanismus 8

2.1.4 Calciumsilikathydrat C-S-H 13

2.2 Der C-S-H-Binder Celitement 16

2.2.1 Alternative Bindemittel 16

2.2.2 Celitement 18

2.2.2.1 Das Celitement Prinzip 18

2.2.2.2 Synthese und Aufbereitung 20

2.2.2.3 Aktivierung 21

2.2.3 Mechanochemie 23

2.3 Analytik 26

2.3.1 Schwingungsspektroskopie an C-S-H-Phasen 26

2.3.1.1 Konfokale Raman-Mikroskopie 26

2.3.1.2 IR-Spektroskopie 29

2.3.1.3 ^{29}Si-NMR-Spektroskopie 32

3 Experimentalteil 37

3.1 Schwingungsspektroskopie 37

3.1.1 Konfokale Raman-Mikroskopie 37

3.1.1.1 Messmethodik 37

3.1.1.2 Auswerteroutine 39

3.1.2 ATR-FTIR-Spektroskopie 44

3.1.2.1 Messmethodik 44

3.1.2.2 Auswerteroutine 45

3.1.3 ^{29}Si-NMR-Spektroskopie 47

3.1.3.1 Messmethodik 47

3.1.3.2 Auswerteroutine 48

3.2 Weitere Analysemethoden 51

3.2.1 Röntgendiffraktometrie 51

3.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse 52

3.2.3 Wärmeflusskalorimetrie 52
3.2.4 Thermogravimetrische Analyse 52
3.2.5 Stickstoffsorptionsmessung 52
3.2.6 Partikelgrößenbestimmung 53
3.2.7 Festigkeitsprüfung 53
3.2 Materialien 55
3.2.1 C_3S-System 55
3.2.1.1 Verwendete Materialien 55
3.2.1.2 Proben 56
3.2.2 Celitement-System 57
4 Ergebnisse und Diskussion 59
4.1 C_3S-System 59
4.1.1 Pulverprobe 59
4.1.2 Hydratationsversuche 63
4.1.2.1 C_3S-Hydratation mit H_2O 65
4.1.2.2 C_3S-Hydratation mit SiO_2 und H_2O 86
4.1.2.3 Hydratationsmechanismus von C_3S 110
4.2 Celitement-System 112
4.2.1 Synthese 112
4.2.1.1 Synthese mit reinem SiO_2 113
4.2.1.2 Synthese mit aluminiumhaltigem Sand 117
4.2.2 Aktivierung 123

4.2.2.1 *In situ* Aktivierung 124

4.2.2.2 Untersuchung mittels spektroskopischer Methoden 136

4.2.3 Hydratation 163

4.2.3.1 Hydratation von Celitement 164

4.2.3.2 Einfluss der Mühle auf Celitement 167

4.2.3.3 Analyse des Hydratationsverlaufs mittels IR-Spektroskopie 172

4.2.3.4 Hydratationsmechanismus von Celitement 186

5 Zusammenfassung 188

6 Ausblick 191

Literaturverzeichnis 192

Abbildungsverzeichnis 209

Tabellenverzeichnis 227

Reaktionsgleichungsverzeichnis 231

Anhang 232

Danksagung 274

Curriculum Vitae 275

Erklärung 276

Kurzzusammenfassung

Das amorphe, Calciumsilikathydrat-basierte Bindemittel Celitement stellt eine umweltfreundlichere Alternative zu Portlandzement dar. Es wird durch die mechanochemische Aktivierung einer zuvor in einem Autoklav synthetisierten C-S-H-Phase hergestellt. Bei diesem Prozess bildet sich ein hydraulisches Calcium-Hydrosilikat. Dieses sogenannte hCHS stellt eine Vorstufe des, bei der Hydratation von Portlandzement gebildeten, festigkeitsgebenden Hydratationsprodukts C-S-H dar. C-S-H wird hauptsächlich aus der Klinkerphase C_3S gebildet, die aus diesem Grund häufig als Modellsystem für Hydratationsversuche genutzt wird.

Die Analytik von Celitement und seines Hydratationsprodukts ist anspruchsvoll, da es sich aufgrund des Produktionsprozesses um Gemische aus zwei, beziehungsweise drei unterschiedlichen C-S-H-Phasen handelt. Zudem ist auch die Analytik von einer einzelnen C-S-H-Phase nicht trivial, da C-S-H amorph ist und bei der Hydratation von Zement zusammen mit anderen Hydratationsprodukten, wie Portlandit gebildet wird. Aus diesen Gründen wurden in dieser Arbeit zunächst die Hydratation von C_3S, sowie die Hydratation von C_3S mit unterschiedlicher Menge an zugegebenem Silica und die daraus entstandenen C-S-H-Phasen mit der konfokalen Raman-Mikroskopie und der ATR-FTIR-Spektroskopie, die sich gut für die Analyse von amorphen Proben eignen, untersucht. Dabei wurden *in situ* Messungen zur Analyse der Hydratationskinetik und des Hydratationsmechanismus durchgeführt und Messungen von länger hydratisierten Proben zur Analyse der C-S-H-Struktur. Von besonderer Bedeutung war die genaue Zuordnung der zahlreichen IR- und Raman-Banden von C-S-H, um diese Kenntnisse auf das Celitement-System übertragen zu können. Aus diesem Grund wurden die IR- und Raman-Spektren mit der Software Origin dekonvuliert und der Verlauf der einzelnen Banden während der Hydratation beobachtet.

Die bei der Untersuchung von C-S-H aus der Hydratation von C_3S gewonnenen Erkenntnisse wurden anschließend bei der Analyse von Celitement eingesetzt. Dabei wurden aufgrund der Komplexität der Probe neben Raman- und IR-Messungen auch ^{29}Si-NMR-Messungen an ausgewählten Proben durchgeführt. Diese ^{29}Si-NMR-Messungen dienten als Referenz für die Ergebnisse aus der Raman- und IR-Spektroskopie. Dabei sollte die Eignung der IR-Spektroskopie zur Beurteilung von Celitement, hinsichtlich dessen Aktivierung und Umsetzung während der Hydratation, geprüft werden. Sowohl aus den Anpassungen der IR-Spektren als auch aus den Anpassungen der Raman-Spektren ließen sich die mittlere Kettenlänge der in den Proben enthaltenen C-S-H-Phase bestimmen. Zudem konnte über beide Methoden der Hydratationsgrad der Probe abgeschätzt werden. Die Kombination aus IR-Spektroskopie mit Thermogravimetrie zeigte zudem einen zweistufigen Reaktionsmechanismus, der dem Hydratationsmechanismus von C_3S bei Zugabe von Silica ähnelt.

Abstract

The amorphous, calcium silicate hydrate-based binder Celitement is a more environmentally friendly alternative to Portland cement. It is produced by the mechanochemical activation of a C-S-H phase, which is beforehand synthesized in an autoclave. During this process, a hydraulic calcium hydrosilicate is formed. This so-called hCHS is a precursor of the strength-giving hydration product C-S-H, which is the product of the hydration of Portland cement. It is mainly formed from the clinker phase C_3S, which for this reason is often used as a model system for studies of the hydration.

The analysis of Celitement and its hydration product is challenging, as due to the production process it involves mixtures of two or even three different C-S-H phases. In addition, the analysis of a single C-S-H phase is not trivial, as C-S-H is amorphous and is formed during the hydration of cement together with other hydration products, such as portlandite. For these reasons in this work, the hydration of C_3S, as well as the hydration of C_3S with different amounts of added silica and the resulting C-S-H phases were first investigated using confocal Raman microscopy and ATR-FTIR spectroscopy, which are methods well suited for the analysis of amorphous samples. *In situ* measurements were performed to analyze the hydration kinetics as well as the hydration mechanism. Measurements of longer hydrated samples were used to analyze the C-S-H structure. Of particular importance was the precise assignment of the numerous IR and Raman bands of C-S-H in order to be able to transfer this knowledge to the Celitement system. For this reason, the IR and Raman spectra were deconvoluted using Origin software and the growth and decrease of the individual bands during hydration was observed.

The knowledge gained from the investigation of C-S-H from the hydration of C_3S was then used in the analysis of Celitement. Because of the complexity of the sample, ^{29}Si-NMR measurements were also carried out on selected samples in addition to Raman and IR measurements. These ^{29}Si-NMR measurements served as a reference point for the results from Raman and IR spectroscopy. The aim was to test the suitability of IR spectroscopy for assessing Celitement regarding its activation and conversion during hydration. The mean chain length of the C-S-H phase contained in the samples could be determined from the results of the deconvolution of the IR spectra as well as from the deconvolution of the Raman spectra. In addition, the degree of hydration of the sample could be estimated using both methods. The combination of IR spectroscopy with thermogravimetry also revealed a two-step reaction mechanism that is like the hydration mechanism of C_3S in samples where a considerable amount of silica was added.

Eigene Publikationen

Publikationen

J. Higl, D. Hinder, C. Rathgeber, B. Ramming, M. Lindén: *„Detailed in situ ATR-FTIR spectroscopy study of the early stages of C-S-H formation during hydration of monoclinic C_3S"*, Cement and Concrete Research, 142, 106367, **2021**.

D. Hinder, A. Zimmermann, M. Fylak: *„Mechanochemical Activation of the C-S-H binder Celitement"*, ce/papers, 6(6), 54-61, **2023**.

Posterpräsentationen

D. Hinder, M. Lindén: *„Early age hydration of monoclinic C_3S studied by Confocal Raman Microscopy"*, WITec Raman Symposium, Ulm, **2018**.

D. Hinder, M. Lindén: *„Influence of sulfate carriers on the hydration of C_3S and the formation of C-S-H"*, WITec Raman Symposium, Ulm, **2019**.

Präsentationen

D. Hinder, A. Zimmermann, M. Fylak: *„Celitement – Characterization of the C-S-H binder"*, ICCCM, Karlsruhe, **2022**.

D. Hinder: *„About the quality assurance of the X-ray amorphous binder Celitement"*, Bruker AXS CEM, Ettlingen, **2024**.

Abkürzungsverzeichnis

Zementchemische Notation

Abkürzung	Definition
C	Calciumoxid (CaO)
S	Siliziumdioxid (SiO_2)
H	Wasser (H_2O)
A	Aluminiumoxid (Al_2O_3)
F	Eisen(III)oxid (Fe_2O_3)
C_3S	Tricalciumsilikat (Alit)
C_2S	Dicalciumsilikat (Belit)
C_3A	Tricalciumaluminat
C_4AF	Calciumaluminatferrit (Brownmillerit)
C-S-H	Calciumsilikathydrat
C-(A-)S-H	Calciumaluminosilikathydrat
CH	Calciumhydroxid (Portlandit)

Sonstige Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung/Definition
ATR	**A**ttenuated **T**otal **R**eflection – abgeschwächte Totalreflexion
AFM	**A**tomic **F**orce **M**icroscope – Rasterkraftmikroskop
BET	**B**runauer **E**mmett **T**eller – Berechnungsmethode für die spezifische Oberfläche
CRM	**C**onfocal **R**aman **M**icroscopy – Konfokale Raman-Mikroskopie
CRR	**C**osmic **R**ay **R**emoval – Abzug der kosmischen Strahlung
C/S-Verhältnis	**C**alcium-**S**ilizium-Verhältnis
DTG	**D**erivative **T**hermo**G**ravimetry - Differenzialthermogravimetrie
EDX	**E**nergy **D**ispersive **X**-ray spectroscopy – energiedispersive Röntgenanalyse
FTIR	**F**ourier **T**ransform **I**nfra**R**ed spectroscopy – Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
hCHS	**H**ydraulic **C**alcium **H**ydro**S**ilicate – hydraulisches Calcium-Hydrosilikat
ICP-OES	**I**nductively **C**oupled **P**lasma **O**ptical **E**mission **S**pectometry – optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas
MCL	**M**ean **C**hain **L**ength – mittlere Kettenlänge
NA	**N**umerical **A**perture – Numerische Apertur
NMR	**N**uclear **M**agnetic **R**esonance - Kernspinresonanz
Nd:YAG	Neodymium-doped **Y**ttrium **A**luminum **G**arnet Laser – Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
SEM	**S**canning **E**lectron **M**icroscopy - Rasterelektronenmikroskopie
SHG	**S**econd **H**armonic **G**eneration - Frequenzverdoppelung
STEM	**S**canning **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy - Rastertransmissionselektronenmikroskopie
TCA	**T**rue **C**omponent **A**nalysis – Analysetool von WITec zur Identifikation verschiedener Komponenten
TEM	**T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy - Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	**T**hermo**G**ravimetric **A**nalysis – Thermogravimetrische Analyse
VDZ	**V**erein **D**eutscher **Z**ementwerke
w/b-Verhältnis	**W**asser-**B**indemittel-Verhältnis
XRD	**X**-**R**ay **D**iffractometry - Röntgendiffraktometrie
XRF	**X**-**R**ay **F**luorescence spectroscopy - Röntgenfluoreszenzanalyse

1 Zielsetzung der Arbeit

Die Hydratation von Zement und der Aufbau seiner Hydratationsprodukte ist seit Jahrzehnten Thema zahlreicher Untersuchungen. Dabei kommen verschiedene Analysemethoden wie Röntgendiffraktometrie, Wärmeflusskalorimetrie, TEM, Cryo-SEM, Lösungsanalyse, EDX und Thermogravimetrie zum Einsatz (1) (2) (3) (4) (5) (6) (7). Auch spektroskopische Methoden werden verwendet und bringen Einblicke in die Struktur des Hydratationsprodukts Calciumsilikathydrat (C-S-H), die andere Methoden nicht liefern können. So wurde in der Vergangenheit hauptsächlich die ^{29}Si-NMR-Spektroskopie eingesetzt (8) (9) (10). Auch Raman- und IR-Spektroskopie wurden gelegentlich verwendet (11) (12) (13) (14). Es wurde jedoch häufig nur eine sehr vereinfachte Auswertung eingesetzt, wodurch nicht das volle Potential dieser Methoden genutzt wurde. Dabei eignen sich diese Methoden aufgrund ihrer einfachen Probenpräparation und der Möglichkeit *in situ* Messungen durchzuführen sehr gut zu einer zeitaufgelösten Betrachtung der Hydratation von Zement.

Aufgrund dessen sollten in dieser Arbeit zunächst die Raman- und IR-Spektroskopie bei der Betrachtung der Hydratation der Klinkerphase C_3S und dessen Hydratationsprodukt C-S-H eingesetzt werden. Durch eine ausführliche Auswertung der Spektren und eine Gegenüberstellung der beiden Methoden sollte eine vollständige Identifikation der IR- und Raman-Banden von C-S-H erfolgen. Um dies zu ermöglichen, sollte auch C-S-H mit unterschiedlichem C/S-Verhältnis und somit einer unterschiedlichen Länge der in C-S-H enthaltenen Silikat-Kette, untersucht werden. Zudem sollten die bei der Untersuchung von C_3S und dem daraus entstandenem C-S-H gewonnenen Erkenntnisse an dem auf C-S-H basierenden, neuartigen Bindemittel Celitement eingesetzt werden.

Da beim Herstellungsprozess von Celitement zunächst eine C-S-H-Phase synthetisiert wird und diese anschließend mechanochemisch aktiviert wird, können Analysemethoden wie Röntgendiffraktometrie, EDX oder TEM nur wenig zur Aufklärung der ablaufenden Mechanismen und den Veränderungen innerhalb der amorphen, sehr homogenen C-S-H-Phase beitragen. Spektroskopische Methoden sind hierfür besser geeignet, jedoch stellt die Auswertung ihrer Ergebnisse eine große Herausforderung dar, da beispielsweise in einem hydratisierten Celitement drei unterschiedliche Typen von C-S-H vorliegen. So handelt es sich dabei um ein Gemisch aus nicht aktiviertem Syntheseprodukt, nicht hydratisiertem, aber aktiviertem Celitement und dem durch Hydratation entstandenen C-S-H.

Aus diesem Grund sollte in dieser Arbeit eine Auswertemöglichkeit gefunden werden, die die Ergebnisse aus aufwändigen ^{29}Si-NMR- und Raman-Messungen, über die, dank ihrem geringen Messaufwand, im täglichen Betrieb einsetzbare IR-Spektroskopie reproduzieren kann. Zudem sollte über die Anwendung der verschiedenen spektroskopischen Methoden, Thermogravimetrie und Wärmeflusskalorimetrie der Hydratationsmechanismus von Celitement abgeleitet werden.

2 Stand des Wissens

2.1 Zementchemie

2.1.1 Zement

Bei Zement handelt es sich um einen der wichtigsten und weltweit meistgenutzten Baustoffe. Er wird hauptsächlich als Bindemittel bei der Herstellung von Beton und Mörtel eingesetzt. Dabei besticht er sowohl durch seine Eigenschaften wie beispielsweise der Dauerhaftigkeit, als auch durch die hohe globale Verfügbarkeit der zur Herstellung notwendigen Rohstoffe. Aus diesen Gründen ist Zement für den Bau von Infrastruktur und Gebäuden unverzichtbar. In den vergangenen Jahrzehnten wurde jedoch der hohe CO_2-Ausstoß bei der Herstellung von Zement zunehmend zum Problem und sorgte für zahlreiche innovative Ansätze zur Senkung des CO_2-Ausstoßes bei der Zementproduktion.

Das Verfahren zur Herstellung von Zement hat seinen Ursprung zu Ende des 18. Jahrhunderts, als sich der Engländer James Parker ein Verfahren patentieren ließ, bei dem er ein bestimmtes ton- und kalkhaltiges Gestein in einem Ofen erhitzte und anschließend zu Pulver verarbeitete (15). Dieser Zement wurde als Romanzement bezeichnet, da er einem bereits in der Antike von den Römern verwendeten Baustoff, basierend auf natürlichen, vulkanischen Pozzolanen, nachempfunden war. Der heute noch gebräuchliche Name Portlandzement wurde im Jahr 1824, als Joseph Aspdin sich einen Herstellungsprozess für künstliche Steine patentieren ließ (16), geschaffen. Dabei nutzte er ein Gemisch aus Kalksteinmehl und Ton zu Herstellung und erhitzte dieses in einem Ofen. Das Produkt wurde anschließend gemahlen und entwickelte beim Anmischen mit Wasser Festigkeit. Sein Produkt unterschied sich jedoch aufgrund der geringeren Ofentemperatur im Herstellungsprozess noch in der mineralogischen Zusammensetzung vom heute bekannten Portlandzement und war eher ein Romanzement (17).

Erst Joseph Aspdin’s Sohn William und Isaac Charles Johnson beobachteten in den 1840er Jahren unabhängig voneinander, dass Zement, hergestellt aus zu scharf gebranntem, versintertem Material, aus der bisherigen Zementherstellung zwar langsamer hart wurde, aber deutlich höhere Festigkeiten erreichte. Dieser ebenfalls als Portlandzement bezeichnete Zement enthielt bereits die Klinkerphasen Belit und Alit, die Hauptbestandteile des modernen Portlandzements sind. In den folgenden Jahrzehnten wurde der Portlandzement weiter verbessert, indem unter anderem die Brenntemperatur erhöht und das Verhältnis von Calcium zu Silizium angepasst wurde. Zusätzlich wurde auch durch die Einführung des Drehrohrofens zu Ende des 19. Jahrhunderts die Homogenität des Zementklinkers verbessert. Außerdem ermöglichte der Drehrohrofen einen kontinuierlichen Betrieb und dadurch eine beträchtliche Steigerung der Produktionsmenge. (17) (18)

2.1.2 Zusammensetzung und Klinkerphasen

Der Hauptbestandteil moderner Portlandzemente ist der Portlandzementklinker. Als Rohstoffe für diesen Klinker werden in der Regel Kalkstein und eine silizium- und aluminiumhaltige Komponente wie Ton, Tonschiefer oder Kalkmergel verwendet. Außerdem kommen Korrekturstoffe, wie beispielsweise Sand zum Einsatz, wenn die gewünschte elementare Zusammensetzung nicht über die anderen Rohstoffe erreicht werden kann. Das Gemisch der Rohstoffe wird als Rohmehl bezeichnet und hat eine Zusammensetzung im in **Tabelle 1** aufgeführten Bereich. (18)

Tabelle 1: Durchschnittliche Schwankungsbreite der oxidischen chemischen Zusammensetzung von PZ-Klinker nach Stark und Wicht. (18) (Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature)

Zementbestandteile	Minimal	Maximal
CaO	60 %	69 %
SiO_2	20 %	25 %
Al_2O_3	4 %	7 %
Fe_2O_3	0,2 %	5 %
MgO	0,5 %	5 %
$Na_2O + K_2O$	0,5 %	1,5 %
SO_3	0,1 %	1,3 %

Das Rohmehl wird homogenisiert, getrocknet und vorgewärmt bevor es anschließend in einem Drehrohrofen auf etwa 1450 °C erhitzt wird. Beim Aufheizen auf diese Temperatur wird zunächst der Kalkstein entsäuert (**Reaktionsgleichung 1**), bevor es zu der Bildung von Zwischenverbindungen kommt, welche bei höheren Temperaturen erneut zerfallen. Bei 1450 °C liegt dann eine teilweise Schmelze des Rohmehls vor, in der vorhandenes Aluminiumoxid und Eisenoxid gelöst sind. Außerdem bilden sich beim Brennprozess die silikatischen Klinkerphasen Tricalciumsilikat (Alit) und Dicalciumsilikat (Belit). Dabei entsteht zunächst Belit (**Reaktionsgleichung 2**) und anschließend jenseits von 1200 °C aus Belit und Freikalk Alit (**Reaktionsgleichung 3**). (19) (20)

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$$

Reaktionsgleichung 1: Entsäuerung von Kalkstein.

$$2\,CaO + SiO_2 \rightarrow Ca_2SiO_4$$

Reaktionsgleichung 2: Bildung von Belit aus Freikalk und Sand jenseits von 900 °C.

$$Ca_2SiO_4 + CaO \rightarrow Ca_3SiO_5$$

Reaktionsgleichung 3: Bildung von Alit aus Belit und Freikalk jenseits von 1200 °C.

Das anschließende Abkühlen der Schmelze führt zur Erstarrung dieser und es bilden sich Klinkergranalien. Diese Klinkergranalien bestehen aus Kristallen aus den Klinkerphasen Alit und Belit sowie einer Zwischenmasse aus auskristallisiertem Tricalciumaluminat und Calciumaluminatferrit. Dabei liegt, basierend auf der calciumreichen Ausgangsmischung aus **Tabelle 1**, primär Alit vor (**Tabelle 2**). Die genaue prozentuale Verteilung von Alit und Belit lässt sich dabei über den Calciumgehalt im Verhältnis zu Silizium, Aluminium und Eisen einstellen. Bei einem sehr hohen Calciumgehalt kann zudem neben den Klinkerphasen noch Freikalk vorliegen. Die prozentualen Anteile der Klinkerphasen Aluminat und Aluminatferrit hingegen werden von an Aluminium- und Eisen-Anteilen im Rohmehl bestimmt. Außerdem können Magnesiumoxid (Periklas) und Calcium- oder Alkalisulfate als Nebenphasen vorliegen. (18) (19)

Tabelle 2: Die Hauptklinkerphasen von Portlandzement und ihre Anteile nach Stark und Wicht. (18) (Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature)

Bezeichnung des reinen Minerals	**Formel**	**Abkürzung**	**Bezeichnung des im Klinker vorliegenden Minerals**	**Prozentualer Bereich**
Tricalciumsilikat	3 CaO · SiO_2	C_3S	Alit	40 % – 80 %
Dicalciumsilikat	2 CaO · SiO_2	C_2S	Belit	2 % – 30 %
Tricalciumaluminat	3 CaO · Al_2O_3	C_3A	Aluminat	3 % – 15 %
Calciumaluminatferrit	4 CaO · Al_2O_3 · Fe_2O_3	C_4AF	Aluminatferrit	4 % – 15 %

2.1.3 Zementhydratation

2.1.3.1 Das Wasser-Bindemittel-Verhältnis

Zement hydratisiert bei Kontakt mit Wasser. Es werden Hydratationsprodukte gebildet, die für eine Erstarrung des Zementleims und für eine hohe Druckfestigkeit sorgen. Dabei ist das Verhältnis von Wasser zu Bindemittel von hoher Bedeutung für einen möglichst vollständigen Ablauf der Hydratation und die Ausbildung der Druckfestigkeit. Die Berechnung des w/b-Verhältnisses ist in **Formel 1** dargestellt.

$$w/b = \frac{Masse(Wasser)}{Masse(Bindemittel)} \quad \textbf{(1)}$$

Liegt das w/b-Verhältnis zu niedrig, so kann die Hydratation nicht vollständig ablaufen, da sie nach Umwandlung des vorhandenen Wassers zum Erliegen kommt. Ist das w/b-Verhältnis hingegen zu hoch gewählt, so liegt überschüssiges Wasser in den Kapillarporen vor, die je nach Menge an überschüssigem Wasser größer oder kleiner ausfallen können und zu einer Verringerung der Druckfestigkeit führen können. Die Hydratation von Zement bei unterschiedlichem w/b-Verhältnis ist in **Abbildung 1** schematisch abgebildet. (18)

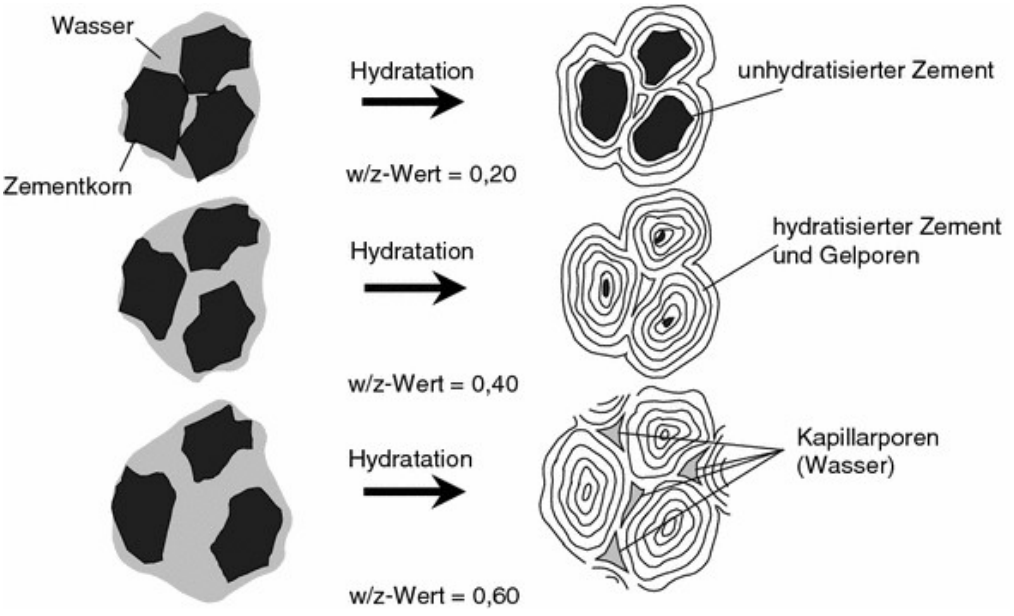

Abbildung 1: Einfluss des Wasser-Zement-Verhältnisses auf das Gefüge des Zementsteins, entnommen aus Zement und Kalk von Stark und Wicht. (18) (Mit freundlicher Genehmigung von Springer Nature)

2.1.3.2 Kinetik der Zementhydratation

Die Zementhydratation kann in zwei chemische Reaktionen unterteilt werden, die teils gleichzeitig ablaufen. Beginnend mit dem Kontakt zu Wasser kommt es zur Hydrolyse. Sie bewirkt durch das Lösen von oxidischem Calcium einen sofortigen pH-Anstieg auf ungefähr 12,5. Etwas verzögert setzt dann die Hydratation ein, bei der verschiedene Hydratationsprodukte wie beispielsweise Calciumsilikathydrat (C-S-H), Calciumaluminatsulfat (Ettringit) und Calciumhydroxid (Portlandit) gebildet werden, die ein Gefüge ausbilden und zur Erstarrung und Festigkeit des erhärteten Zements beitragen. In **Reaktionsgleichung 4** und **Reaktionsgleichung 5** sind die Hydrolyse sowie die Hydratationsreaktion von C_3S aufgeführt. Da die genaue Zusammensetzung des Hydratationsprodukts C-S-H variieren kann, wird in **Reaktionsgleichung 5** keine definierte Stöchiometrie angegeben. (18) (19)

$$Ca_3SiO_5 + 5\,H_2O \rightarrow 3\,Ca^{2+} + {H_2SiO_4}^{2-} + 4\,OH^-$$

Reaktionsgleichung 4: Hydrolyse von C_3S. (21)

$$Ca_3SiO_5 + (y+z)\,H_2O \rightarrow C_xSH_y + z\,CH$$

Reaktionsgleichung 5: Hydratation von C_3S zu stöchiometrisch undefiniertem C-S-H und Portlandit. (18)

Das Zusammenspiel von Hydrolyse und Hydratation kann gut anhand einer Wärmeflusskurve, die bei der Zementhydratation gemessen wurde, beobachtet werden. Diese Wärmeflusskurve wird in ihrem zeitlichen Ablauf und ihrer Form von den verschiedenen Klinkerphasen bestimmt und kann je nach Zusammensetzung des Klinkers unterschiedlich aussehen. So reagieren C_3S und C_3A deutlich schneller mit Wasser als C_2S oder C_4AF und sorgen somit für einen früheren Anstieg der Wärmeflusskurve und eine höhere Frühfestigkeit. C_2S hingegen reagiert deutlich langsamer, setzt weniger Wärme frei, führt zu einer Verlängerung der Hydratation und zu einer Erhöhung der Endfestigkeit. Die Wärmeflusskurve der Zementhydratation wird dazu genutzt, die Zementhydratation in verschiedene Phasen, bei denen bestimmte Hydratationsprozesse zu beobachten sind, zu unterteilen. In **Abbildung 2** ist eine solche Unterteilung anhand der Wärmeflusskurve des in dieser Arbeit untersuchten C_3S abgebildet. Der anfängliche starke Wärmefluss ist dabei auf die Benetzung der Oberfläche und das erste Herauslösen von Ionen aus dem Zementklinker zurückzuführen. Der zweite starke Wärmefluss, der in die Accelerationsperiode und die Decelerationsperiode unterteilt wird, ist das Resultat der Bildung von Hydratationsprodukten und des erneuten Lösens von Klinkerphasen. (18)

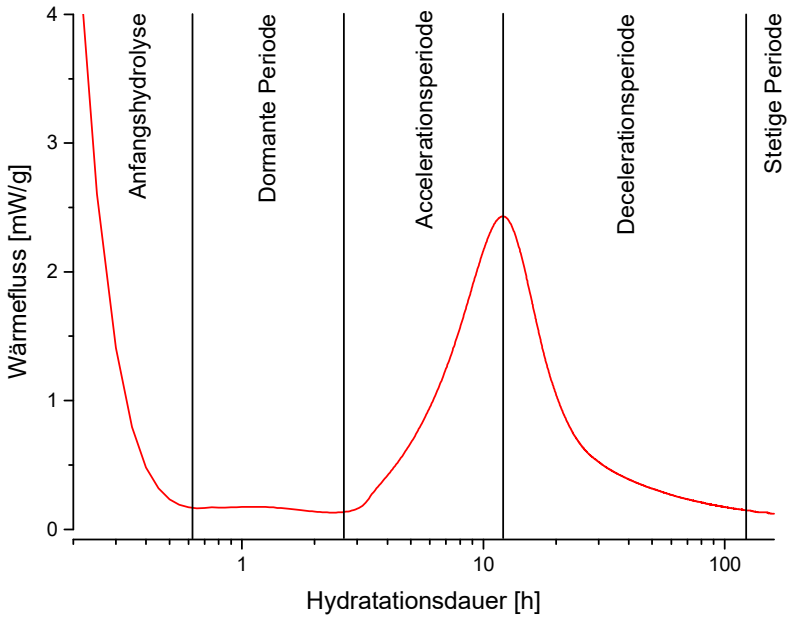

Abbildung 2: Wärmeflusskurve der Hydratation des in dieser Arbeit untersuchten C_3S. Unterteilung in die von Stark und Wicht beschriebenen fünf Perioden der Zementhydratation. (18)

Während sich die beiden Wärmeflussereignisse mit Hydrolyse und Hydratation, die aufgrund der Bildung der Hydratphasen und einer daraus resultierenden Abnahme der Ionenkonzentration in der Porenlösung einen erneuten Anstieg der Hydrolyse bedingt, erklären lassen, ist umstritten wodurch die Kinetik der Reaktion gesteuert wird. Dies ist insbesondere bei einer Vielzahl gleichzeitig ablaufender Reaktionen, wie bei der Zementhydratation, welche zahlreiche unterschiedliche Edukte und Produkte hat, nicht verwunderlich. Aus diesem Grund gibt es bis heute verschiedene Theorien hinsichtlich der Ursache und Dauer der dormanten Periode, der Gründe für das Einsetzen der Accelerationsperiode und des verantwortlichen Mechanismus für das Einsetzens der Decelerationsperiode.

2.1.3.3 Theorien zum Hydratationsmechanismus

Die ersten Theorien über den Ablauf der Zementhydratation wurden bereits Ende es 19. Jahrhunderts aufgestellt. Dabei handelte es sich um die Kristalltheorie von Le Chatelier (22) und die Kolloidtheorie von Michaëlis (23). Bei der Kristalltheorie wird zunächst als Folge von Hydrolyse und Hydratation eine Übersättigung der Lösung hinsichtlich der Hydratphasen erwartet. Diese Hydrate fallen dann im zweiten Hydratationsschritt in Form von nadelförmigen Kristallen aus. Die dormante Periode wurde in dieser Theorie auf die Dauer bis zum Erreichen der Übersättigung hinsichtlich der Hydratphasen zurückgeführt. Erst mit Beginn der Kristallbildung beginnt dann das weitere Auflösen des Zements, infolgedessen die Kristalle wachsen können. In der Kolloidtheorie hingegen wird erwartet, dass sich statt ausschließlich kristalliner Hydratationsprodukte auch eine Gel-Phase aus verschiedenen Hydraten bildet. Diese Gel-Phase bildet eine Hülle um die hydratisierenden Klinkerkörner. In einem zweiten Schritt nach der Bildung der Hülle schrumpft und verdichtet sich diese aufgrund von Wasserverlust. Der Wasserverlust wird dabei auf die Bildung weiterer Hydrate aus zu diesem Zeitpunkt noch teilweise unhydratisierten Klinkerkörnern zurückgeführt. Durch das Verdichten wird die Hülle um die Klinkerkörner immer undurchlässiger und die Hydratation kommt aufgrund von Wassermangel an der Klinkeroberfläche zum Erliegen. (18) (24)

Neben der Dauer bis zur Übersättigung der Lösung hinsichtlich Hydratationsprodukten wurden auch weitere Theorien zur Erklärung der dormanten Periode, die oft auch als Induktionsperiode bezeichnet wird, aufgestellt. Deren Existenz wurde bei vielen Theorien mit der Bildung einer für Silikate undurchlässigen Hydrathülle um die C_3S-Körner begründet. Für den darauffolgenden Beginn der Accelerationsperiode lieferten diese Theorien jedoch unterschiedliche Erklärungen, auf Basis deren sich diese Theorien in zwei Gruppen unterteilen lassen. Die eine Gruppe der Theorien geht von einer schrittweisen Umwandlung des Hydratationsprodukts aus, bei der sich die Durchlässigkeit der Hydrathülle erhöht. Dabei wird in der Regel eine Veränderung in der Struktur des bei der Hydratation gebildeten C-S-H als Grund aufgeführt. Die andere Gruppe hingegen begründet den Beginn der Accelerationsperiode mit einem plötzlichen Aufbrechen der Hydrathülle. Das Aufbrechen der Hydrathülle wurde dabei auf osmotischen Druck durch Wanderung von Wasser ins Innere der Hydrathülle zurückgeführt. Diese Wanderung ist dabei das Resultat einer Konzentrationserhöhung von Silikat-Anionen im Inneren der Hydrathülle. (24)

Da jedoch weder SEM noch AFM bisher eine kontinuierliche Hydrathülle zu einem frühen Hydratationszeitpunkt entdecken konnten, gerät die Theorie, dass die dormante Periode auf eine teilweise undurchlässige Hydrathülle zurückzuführen ist, zunehmend in Kritik (21) (24). Aus diesem Grund wurde in den letzten Jahrzehnten vermehrt versucht, die Kinetik der Zementhydratation über das Lösungs- und Fällungsverhalten der Edukte und Produkte zu erklären.

So erklärten Fujii und Kondo (1975) (25) die dormante Periode mit der Adsorption von Wasser auf der C_3S-Oberfläche und infolgedessen einer herabgesetzten Lösungsenthalpie. Eine weitere Hydrolyse wir in diesem Zustand erst wieder energetisch günstig, wenn die Calcium-Konzentration aufgrund der Bildung und des anschließenden Wachstums von Portlanditkristallen stark abnimmt. Auch Barret *et al.* (1984) (26) begründeten die dormante Periode mit einer Veränderung der Oberfläche von C_3S bei Kontakt mit Wasser. Dabei kommt es bei Kontakt mit Wasser zu einer schnellen Oberflächenhydroxylierung. Das Resultat dieser Oberflächenhydroxylierung ist eine hohe Menge an OH^--Ionen in der Lösung, was ein selektives Herauslösen von Ca^{2+}-Ionen begünstigt. Wenn das System an dem Punkt angekommen ist, an dem alle OH^--Ionen aus der Anfangshydrolyse mit Ca^{2+} ausgeglichen sind, kann ein weiteres Lösen von Ca^{2+}-Ionen nur mit gleichzeitigem Lösen von hydroxylierten Silikat-Anionen stattfinden, wodurch die deutlich langsamere Lösungsgeschwindigkeit von Silikat geschwindigkeitsbestimmend wird. Eine weitere Theorie, bei der die Veränderung der Oberfläche von C_3S für die Existenz und Dauer der dormanten Periode maßgeblich ist, ist die „Etch-Pit"-Theorie von Juilland *et al.* (2010) (27). Die Hydrolyse von C_3S läuft bei der zu Beginn starken Untersättigung über die Bildung von Ätzgruben ab. Nachdem die Lösung nicht mehr untersättigt ist, können keine weiteren Ätzgruben gebildet werden und das weitere Lösen von C_3S läuft nur noch über einen schrittweisen Rückzug, ausgehend von den Ätzgruben, ab. Erst bei einem sich beschleunigenden Wachstum von Hydraten kommt das System wieder in einen Zustand in dem neue Ätzgruben gebildet werden können und die Hydrolyse von C_3S erneut zunimmt.

Neben den Theorien, die primär auf dem Einfluss des Lösungsverhaltens von C_3S basieren, gibt es auch Theorien, die die Nukleation und das Wachstum der Hydratationsprodukte betrachten, um die Kinetik der Zementhydratation zu erklären. So führten Young *et al.* (1977) (28) die Dauer der dormanten Periode und den Beginn der Accelerationsperiode auf die Nukleation von Portlandit zurück. Sie beobachteten eine maximale Übersättigung hinsichtlich Portlandit zum Ende der dormanten Periode, was durch Nukleation und Wachstum von Portlandit ab diesem Zeitpunkt erklärt werden kann. Sie schlossen jedoch auch ein gemeinsames Wachstum von Portlandit und C-S-H aus denselben Nuklei nicht aus, wodurch die starke Übersättigung hinsichtlich Portlandit erklärt werden kann, da das Wachstum von Portlandit zunächst eingeschränkt sein könnte. Wie Nukleation und Wachstum von Portlandit wurden auch Nukleation und Wachstum von C-S-H als geschwindigkeitsbestimmend vermutet. So vermuteten Garrault und Nonat (2001) (29) auf Basis von Untersuchungen von vorhydratisiertem C_3S und Variation der Calcium-Konzentration, dass die Dauer der dormanten Periode und der Beginn der Accelerationsperiode nur durch die Nukleation und das Wachstum von C-S-H bestimmt wird. In Simulationen ermittelten sie zudem eine Korrelation zwischen dem anfänglichen Hydratationsverlauf und der Anzahl an C-S-H-Nuklei, die in den ersten Minuten der Hydratation gebildet wurden. Auch das von Thomas (2007) (30) angewendete Grenzflächen-Keimbildungsmodell, welches von einer Nukleation an verschiedenen Stellen der Oberfläche von C_3S ausgeht, ermöglichte eine gute Nachbildung der Hydratationskurve. Als Resultat dessen wird die dormante Periode nicht auf einen zusätzlichen chemischen

Prozess, sondern eine langsame Reaktion aufgrund der zu diesem Zeitpunkt geringen Anzahl an C-S-H-Nuklei zurückgeführt.

Die in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Theorien stellen nur eine Auswahl an Theorien dar, die mit unterschiedlichen Perspektiven die dormante Periode und den Beginn der Accelerationsperiode zu erklären versuchen. Dabei haben sie gemeinsam, dass sie sich nahezu ausschließlich auf die Hydratation von C_3S, welches häufig als Modellsystem für Zement verwendet wird, beziehen. Durch Anwesenheit weiterer Klinkerphasen, Nebenphasen und Zusätze ist die Realität der Zementhydratation um ein Vielfaches komplizierter und noch immer ein relevantes Forschungsthema. Aufgrund der ständigen Weiterentwicklung von Messmethoden und die gesteigerte Leistungsfähigkeit von Computersimulationen wurde zudem auch in den letzten Jahren weiterhin Forschung am Modellsystem C_3S betrieben. Einige ausgewählte Arbeiten, sowie die Grundzüge der beschriebenen Mechanismen sind in **Tabelle 3** aufgelistet.

Tabelle 3: Ausgewählte Studien zur Hydratation von C_3S in den vergangenen Jahren.

Autoren und Jahr	Analysemethoden	Beobachtung bezüglich Hydratation und Mechanismus
Jansen *et al.* 2011 (31)	Röntgen-diffraktometrie und Wärmefluss-kalorimetrie	Vor der Accelerationsperiode nahezu kein Auflösen von C_3S. Über Abnahme von C_3S gemessen in XRD kann die Wärmeflusskurve nachgebildet werden. Lösen von C_3S und Bildung der Hydratationsprodukte läuft simultan ab.
Kumar *et al.* 2012 (32)	Computersimulation mit C_3S-Partikeln verschiedener Größe	Simulation des Hydratationsvorgangs über zwei Mechanismen. Zunächst durch Sättigung der Lösung kontrollierte Auflösung (Ätzgruben) bis zum Ende der dormanten Periode, dann Kinetik kontrolliert durch Wachstum von C-S-H.
Bergold *et al.* 2015 (33)	Röntgen-diffraktometrie, BET und Wärmefluss-kalorimetrie	Die dormante Periode wird auf die Bildung von dimerischem C-S-H aus Monomeren zurückgeführt. Daher ist die Hydratationskinetik durch die Nukleation von dimerischem C-S-H kontrolliert. Der Übergang von Accelerationsperiode zu Decelerationsperiode wird auf einen Rückgang der C_3S-Oberfläche zurückgeführt.
Bullard *et al.* 2015 (34)	Computersimulation mit Berücksichtigung von gekoppelten Transportprozessen und Reaktionen	Während der Hydratation liegt lange eine Untersättigung bezüglich C_3S und eine Übersättigung bezüglich C-S-H vor. Die Hydratation ist daher von Auflösung und von Wachstum gesteuert. Die Decelerationsperiode ist auf Bedeckung der Oberfläche zurückzuführen.

Nicoleau und Nonat 2016 (35)	Analyse der Kinetik auf Basis von Daten aus verschiedenen Literaturquellen	Die dormante Periode ist durch die zunächst geringe Menge an C-S-H-Nuklei verursacht. Die Accelerationsperiode und die Decelerationsperiode werden ausschließlich über das Auflösungsverhalten von C_3S gesteuert.
Pustovgar *et al.* 2016 (36)	^{29}Si-NMR-Messungen von C_3S während der Hydratation	In der dormanten Periode nahezu ausschließlich Silikat-Monomere vorhanden. Bildung von Dimeren während der Accelerationsperiode, später Kettenwachstum. Decelerationsperiode wird durch Bedeckung der Oberfläche von C_3S durch C-S-H eingeleitet, da hydroxylierte Monomere nicht abnehmen.
Nehring *et al.* 2018 (37)	Röntgen-diffraktometrie und Wärmefluss-kalorimetrie	Auflösungsrate von C_3S variiert nach Hydratationsschritten. Sie wird nach dem Maximum des Wärmeflusses über eine ausgefällte Hydratphase bestimmt. Entweder über eine Diffusionsbarriere oder Bedeckung der C_3S-Oberfläche.
Krautwurst *et al.* 2018 (38)	Cryo-TEM, STEM EDX, dynamische Lichtstreuung, Trübungsmessung, Potentiometrie	C-S-H-Nuklei werden in einem Mechanismus bestehend aus zwei Schritten gebildet. Zunächst Bildung von amorphen calciumarmen Präkursoren, dann Bildung von eigentlichem C-S-H durch Agglomeration. Während dormanter Periode vermutlich nur Bildung der Präkursoren.
Reza Andalibi *et al.* 2018 (39)	Thermodynamisch-kinetisches Berechnungsmodell	Es kommt zunächst zu einer primären Nukleation, bei der wenige Nanometer große C-S-H-Kristallite entstehen. Anschließend wird eine energetisch günstigere sekundäre Nukleation erwartet. Nach der Nukleation kommt es zum Wachstum der Kristallite.
Naber *et al.* 2019 und 2020 (40) (41)	ICP-OES, Röntgen-diffraktometrie, Berechnung von Reaktions-geschwindigkeit	Abweichung von theoretischer Auflösungsrate von C_3S und gemessener Auflösungsrate von C_3S aufgrund von Bedeckung durch C-S-H-Schicht. Kein Einfluss von Partikelgröße und w/b-Verhältnis auf Hydratationskinetik. Der Zeitpunkt der Portlanditbildung hat keine Auswirkung auf die Hydratationskinetik.
Higl, Hinder *et al.* 2021 (42)	ATR-FTIR-Spektroskopie	Die Bildung von C-S-H läuft zunächst über Dimere ab und ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Später kann das Wachstum der C-S-H-Ketten beobachtet werden. Die Bildung weiterer Dimere findet auch während des Kettenwachstums statt, verlangsamt sich aber.

Aretxabaleta *et al.* 2022 (43)	Verschiedene Computer-simulationen	Umwandlung einer zunächst gebildeten Monoschicht aus Portlandit zu einer C-S-H-Monoschicht in einer Kondensationsreaktion mit einem Silikat-Dimer. Dabei ist die Umwandlung energetisch günstig.
Martin *et al.* 2024 (44)	Kinetische Monte Carlo Computer-simulation	Die gesamte Kinetik der Hydratation von C_3S wurde über die Auflösung der C_3S-Körner erklärt. Während der dormanten Periode öffnen sich Ätzgruben in den C_3S-Körnern. Accelerations- und Decelerationsperiode werden auf Zunahme und Abnahme der reaktiven Oberfläche zurückgeführt.

Während zahlreiche Arbeiten sich mit der dormanten Periode und der Accelerationsperiode beschäftigen, wurden zum Einsetzen der Decelerationsperiode verhältnismäßig wenig Theorien publiziert. Dabei gehen die Theorien zur Decelerationsperiode in der Regel von einem diffusionskontrollierten Prozess aus, bei dem die dichte Hülle an Hydratationsprodukten um die Klinkerkörner als Barriere fungiert. Allerdings kann auch die Reduktion der reaktiven Oberfläche aufgrund des vollständigen Verbrauchs kleiner Partikel oder, je nach w/b-Verhältnis, auch ein Mangel an Wasser oder Platz zur Verlangsamung der Hydratation führen. (21)

2.1.4 Calciumsilikathydrat C-S-H

Bei C-S-H handelt es sich um das primäre Hydratationsprodukt der Klinkerphasen C_3S und C_2S. Ihm wird der Großteil der entwickelten Festigkeit von Zement zugeschrieben. Aus diesem Grund ist es für die Bauchemie von hoher Bedeutung und Thema zahlreicher Forschungsarbeiten. Seine Struktur wird häufig mit der in **Abbildung 3** gezeigten Struktur des natürlich vorkommenden, wasserhaltigen Calcium-Silikats 14 Å Tobermorit verglichen, welches aufgrund seiner gleichmäßigeren Struktur in vielen Untersuchungen als vereinfachtes Modell hinzugezogen wird (45) (46) (47) (48) (49).

Die Struktur von 14 Å Tobermorit ist aus zwei Schichten von Calcium-Polyedern, an denen lange Silikat-Dreierketten angelagert sind aufgebaut. Dabei ist jeder dritte SiO_4-Tetraeder nicht an die Calcium-Schicht angelagert, sondern ragt in die 14 Å breite Zwischenschicht, die mit Wasser und Calcium-Kationen gefüllt ist, hinein. Über ein Calcium-Kation findet eine Verbrückung mit der gegenüberliegenden Silikat-Dreierkette statt. Bei der Struktur von 11 Å Tobermorit hingegen sind die gegenüberliegenden Silikat-Dreierketten direkt über die SiO_4-Tetraeder in verbrückender Position verknüpft (**Abbildung A 1**). (45) (49) (50)

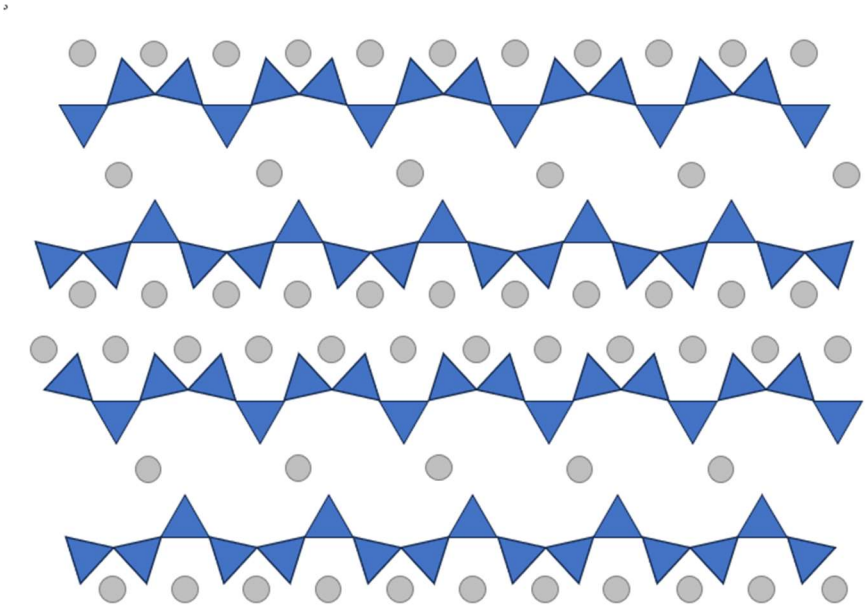

Abbildung 3: Schematischer Aufbau der Struktur von 14 Å Tobermorit. SiO_4-Tetraeder in blau und Calcium-Kationen in grau.

Im Gegensatz zu den Strukturen von Tobermorit ist C-S-H jedoch unregelmäßiger in seinem Aufbau. Dies hängt mit dem deutlich höheren Calcium-Silizium-Verhältnis von C-S-H zusammen, welches bei C-S-H aus der Hydratation von Portlandzement gemäß der Untersuchung von Allen *et al.* (2007) (51) bei 1,7 liegt. Aus diesem

Grund besteht die Dreierkettenstruktur von C-S-H im Gegensatz zu 14 Å Tobermorit, dessen C/S-Verhältnis bei 0,83 liegt, nicht aus durchgehenden Silikat-Ketten, sondern aus deutlich kürzeren Bausteinen, die in verbrückender Position über Calcium-Ionen verbunden sind (**Abbildung 4**). Daher wird die Struktur von C-S-H häufig als defektive Tobermoritstruktur bezeichnet. (45) (46) (48) (49) (52) (53)

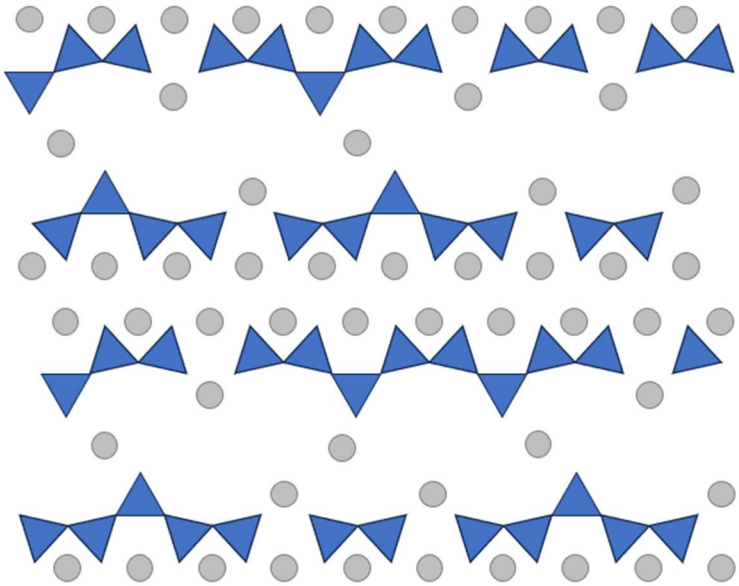

Abbildung 4: Schematischer Aufbau der Struktur von C-S-H. SiO_4-Tetraeder in blau und Calcium-Kationen in grau.

Die Untersuchung von C-S-H ist anspruchsvoll, da es amorph ist und je nach C/S-Verhältnis im System eine unterschiedliche Zusammensetzung haben kann. So hat eine Variation des C/S-Verhältnis im C-S-H eine Änderung der mittleren Kettenlänge zur Folge, die über die Anteile an endständigen Q^1-SiO_4-Tetraedern und in der Kette liegenden Q^2-SiO_4-Tetraedern berechnet werden kann (**Formel 2**). Eine Verringerung des C/S-Verhältnisses geht mit längeren Silikat-Ketten, mehr Tetraedern im Ketteninneren und somit einer längeren MCL einher, da die verbrückenden Positionen in der Silikat-Kette vermehrt von SiO_4-Tetraedern anstatt von Calcium-Ionen besetzt sind. (54) (55) (56) (57)

$$MCL = \frac{2 * (Q^1 + Q^2)}{Q^1} \qquad \textbf{(2)}$$

Diese Unterschiede im C/S-Verhältnis von C-S-H können sich auch auf die Morphologie der C-S-H-Phase auswirken. Bei niedrigen C/S-Verhältnissen wird von einer zerknitterten Folienstruktur berichtet (11) (52) (54). Bei einem hohen Calcium-Gehalt im System hingegen, kann es zu einer Ausbildung von fibrillärem C-S-H kommen (54). Neben Unterschieden aufgrund des C/S-Verhältnisses kann es auch zu lokalen Unterschieden

bezüglich der Morphologie kommen, die auf die ursprünglichen Ausmaße der C_3S-Körner zurückgeführt werden können (58).

Aufgrund dieser hohen Variabilität der C-S-H-Struktur und Morphologie, sowie zusätzlichen Einflüssen von anderen im Zement vorhandenen Ionen wie Aluminat, Alkalien, Magnesium oder Sulfat ist die Untersuchung von synthetischem oder aus der Hydratation entstandenem C-S-H auch nach Jahrzehnten der Forschung noch immer sehr relevant. Hierfür sind insbesondere spektroskopische Methoden, die die Molekülschwingungen innerhalb der Silikat-Kette betrachten können, geeignet.

2.2 Der C-S-H-Binder Celitement

2.2.1 Alternative Bindemittel

Die Herstellung von Zement trägt wesentlich zum weltweiten CO_2-Ausstoß bei. So wurden laut einer Studie von Andrew (2019) (59) im Jahr 2018 etwa 1,5 Gt CO_2 durch die Entsäuerung von Kalkstein bei der Produktion von Portlandzementklinker verursacht. Zusätzlich zu den durch die Rohstoffe verursachten Emissionen fallen noch weitere 60 % durch Betrieb der Hochtemperaturöfen an. Die daraus resultierenden 2,4 Gt CO_2 entsprechen zwischen 7 % und 8 % des gesamten, in diesem Jahr durch die Menschheit verursachten CO_2-Ausstoßes. Um den CO_2-Ausstoß der Zementindustrie zu reduzieren, bieten sich somit verschiedene Möglichkeiten. Zum einen kann versucht werden, den Produktionsprozess weiter hinsichtlich Energieverbrauch und CO_2-Ausstoß zu optimieren. Dies wird beispielsweise über Ersatz von Kohle durch Sekundärbrennstoffe wie Klärschlamm und Nutzung der Abwärme umgesetzt. Eine weitere Möglichkeit ist die Herabsetzung des Klinkergehalts in Zement. Gemäß einem Bericht des VDZ aus 2020 (60) wurde der Klinkergehalt von Zement in Deutschland bereits auf 71 % abgesenkt. Ein weiteres Absenken wird durch Zulassung neuer Zement mit teils unter 50 % Klinkergehalt angestrebt. Dies kann über Zugabe von inerten oder reaktiven Zumahlstoffen wie Kalksteinmehl, Hüttensand, Flugasche und kalziniertem oder mechanochemisch aktiviertem Ton erreicht werden (61) (62) (63) (64).

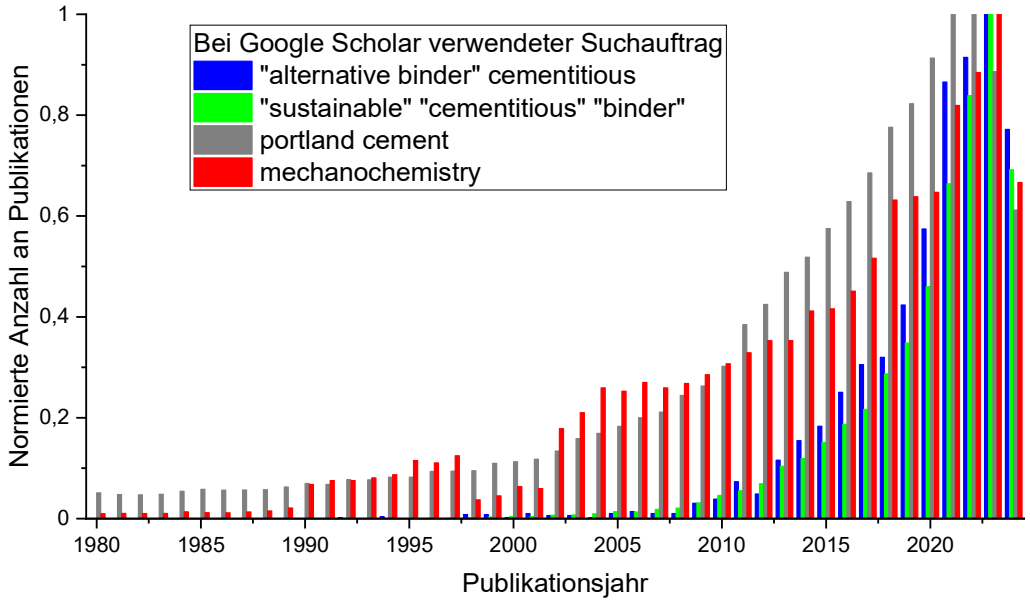

Abbildung 5: Anstieg des Forschungsinteresses an alternativen, nachhaltigeren Bindemitteln, basierend auf der Anzahl von Publikationen pro Jahr auf Google Scholar (Stand 07.08.2024).

Zusätzlich zu den Methoden zur Einsparung von CO_2 bei der Herstellung von traditionellen Portlandzementen, wuchsen in den vergangenen Jahren auch die Bestrebungen über alternative, umweltfreundlichere Bindemittel den CO_2-Ausstoß der Branche zu reduzieren. So ist in den letzten Jahren das Forschungsinteresse an alternativen Bindemitteln stark angestiegen (**Abbildung 5**). Der Markt wird jedoch nach wie vor von Zementen, die auf Basis von Portlandzement hergestellt wurden, dominiert. Im Jahr 2022 betrug der Anteil von Portlandzementklinker 99,8 % der weltweiten Klinkerproduktion (65).

Um CO_2-Emissionen zu senken, sollten die alternativen Bindemittel im Idealfall auf Seite der Rohstoffe CO_2 einsparen und zusätzlich elektrifizierbar sein. Bei alternativen Bindemitteln handelt es sich im Gegensatz zu den meisten Zumahlstoffen um Stoffe, die hydraulisch sind. Dabei müssen diese Bindemittel in ihren Eigenschaften, wie beispielsweise der Endfestigkeit, Festigkeitsentwicklung, Verarbeitbarkeit und Herstellungskosten Portlandzement möglichst nahekommen, da sie ansonsten möglicherweise nicht vom Markt akzeptiert werden. Nennenswerte Alternativen zu Portlandzement sind in **Tabelle 4** zu finden.

Tabelle 4: Alternative Bindemittel, Abschätzung deren Potenzial und wesentliche Nachteile und Risiken. (65) (66) (67) (68)

Bindemittelklasse	CO_2-Einsparung	Elektrifizierbar	Nachteile/Risiken
Belit-Zemente	Gering	Nein	Schlechtere Frühfestigkeiten
Ye'elemit-Zemente	Hoch	Nein	Teuer, seltenere Rohstoffe
Alkali-aktivierte B.-m.	Hoch	Ja	Rohstoffe nur in geringer Menge verfügbar
C-S-H-Bindemittel	Hoch	Ja	Skalierbarkeit des Produktionsprozesses
Mg-basierte Bindem.	Sehr hoch	?	Kein etablierter Herstellungsprozess

2.2.2 Celitement

2.2.2.1 Das Celitement Prinzip

Bei Celitementen handelt es sich um eine Familie neuartiger, amorpher, hydraulischer Calcium-Hydrosilikate. Sie werden über die mechanochemische Aktivierung einer mittels hydrothermaler Synthese in einem Autoklav hergestellten C-S-H-Phase produziert (**Abbildung 6**). Das Ergebnis der mechanochemischen Aktivierung ist ein feines Pulver, welches hydraulische Calcium-Hydrosilikat-Bausteine (hCHS) enthält und beim Anmischen mit Wasser Druckfestigkeiten auf ähnlichem Niveau wie Portlandzement erreicht.

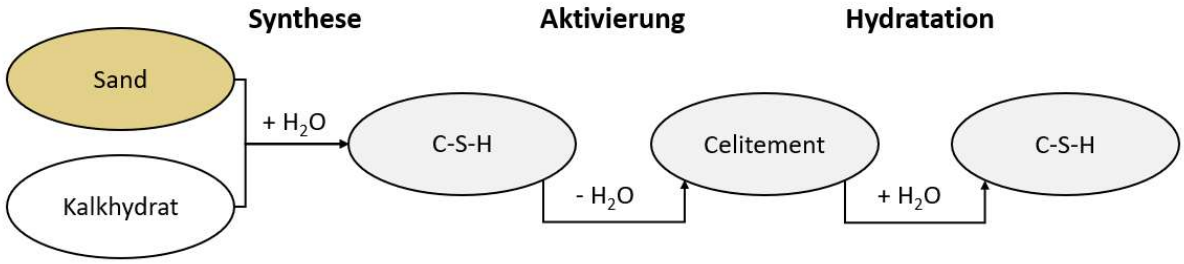

Abbildung 6: Schematischer, vereinfachter Herstellungsprozess von Celitement.

Die Entwicklung von Celitement erfolgte zunächst im Labormaßstab am Karlsruher Institut für Technologie. Die Grundidee für ein Bindemittel auf Basis eines hydraulischen Calcium-Hydrosilikats entstand aus Untersuchungen zur Hydratation von C_3S und C_2S, bei der von der Bildung einer hochreaktiven Zwischenphase ausgegangen wurde (69) (70). Um diese Zwischenphase künstlich herzustellen, wurde der aus Synthese und mechanochemischer Aktivierung bestehende Herstellungsprozess von Celitement entwickelt und patentiert (71) (72) (73). Dabei wurde bei den ersten Celitementen eine Vermahlung des Syntheseprodukts mit Quarzsand oder Hochofenschlacke durchgeführt (74) (75). Dieser mittlerweile nicht mehr angewendete Herstellungsprozess wird fälschlicherweise auch heute noch in einigen Publikationen beschrieben. Celitemente der neuen Generation werden nahezu ausschließlich aus dem Syntheseprodukt hergestellt (76) (77). Diese Art von Celitement besteht hauptsächlich aus hCHS, nicht aktiviertem Syntheseprodukt und Nebenbestandteilen aus den Rohstoffen.

Das Grundlegende Ziel bei der Entwicklung von Celitement war es, ein Bindemittel zu entwickeln, welches den Eigenschaften von Portlandzement möglichst nahekommt und somit in vielen Bereichen eingesetzt werden kann, gleichzeitig aber bei seiner Herstellung im Vergleich zur Herstellung von Portlandzement deutlich weniger CO_2 verursacht (69). So kann der Herstellungsprozess vollständig elektrifiziert und damit bei Verwendung von grünem Strom CO_2-neutral durchgeführt werden. Außerdem liegt das C/S-Verhältnis niedriger als bei Portlandzement, wodurch weniger rohstoffbedingtes CO_2 aus der Calciumquelle freigesetzt wird. Dieses geringere C/S-Verhältnis von etwa 1,2 wird ermöglicht, da kein Calcium für andere Hydratationsprodukte als C-S-H benötigt wird und die

entstehende C-S-H-Phase zudem ein geringeres C/S-Verhältnis aufweist als das bei der Hydratation von Portlandzement entstehende C-S-H. Die Kombination der Einsparungen auf Seite der Rohstoffe und durch den elektrifizierbaren Herstellungsprozess führen zu einer deutlichen Reduktion des CO_2-Ausstoßes im Vergleich zur Herstellung von Portlandzement.

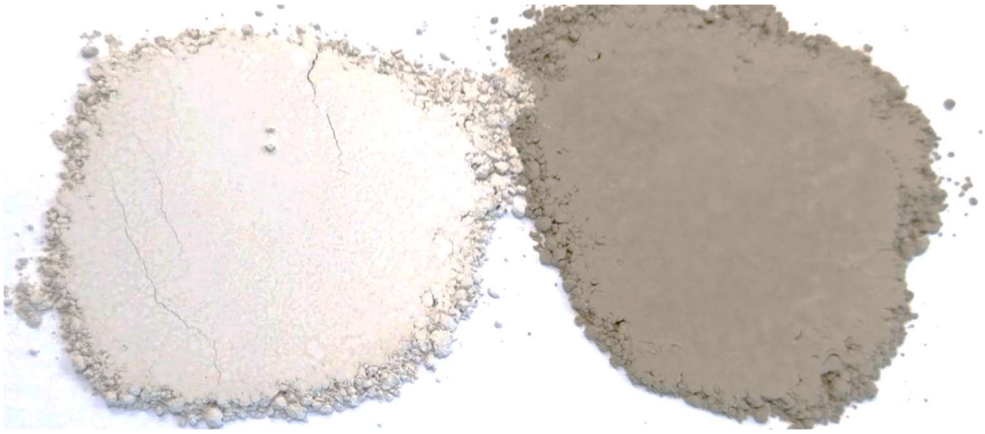

Abbildung 7: Celitement (links) und ein CEM I (rechts).

Neben dem geringeren CO_2-Ausstoß hat Celitement weitere Vorteile gegenüber herkömmlichem Zement. So besitzt es aufgrund des um ein vielfaches geringeren Eisenanteils einen höheren Weißegrad (**Abbildung 7**) und eignet sich daher sehr gut für Sichtbeton. Celitement erreicht zudem bei geringer Hydratationswärme hohe Frühfestigkeiten, was bei der Herstellung von Fertigbauteilen von Vorteil ist, da die Bauteile früher ausgeschalt werden können und Rissbildung besser vermieden werden kann. Außerdem bildet es infolge der Abwesenheit anderer Hydratationsprodukte neben C-S-H eine sehr dichte Mikrostruktur aus und zeigt daher sehr gute Dauerhaftigkeitseigenschaften, wie eine geringe Carbonatisierungstiefe und einen sehr niedrigen Chloridmigrationskoeffizient (78). Aufgrund der sehr geringen Menge an Aluminium weist das Hydratationsprodukt von Celitement auch einen sehr guten Sulfatwiderstand auf. Ein weiterer Vorteil ist die nahezu monophasige Zusammensetzung von Celitement, wodurch die Hydratation weniger kompliziert ist als bei Portlandzement. Außerdem enthält es im Gegensatz zu Portlandzement auch keine Schwermetalle und benötigt keinen Sulfatträger. Es ist somit neben dem geringeren CO_2-Ausstoß bei der Herstellung auch in dieser Hinsicht umweltfreundlicher. (69) (79)

Aktuell wird Celitement in einer Pilotanlage mit einer maximalen Produktionsmenge von etwa 100 t pro Jahr hergestellt. Dabei werden verschiedene Rohstoffzusammensetzungen und Prozessparameter getestet und das Material weiter optimiert. Celitement ist derzeit noch nicht auf dem Markt erhältlich, wird aber von verschiedenen Unternehmen in unterschiedlichen Anwendungsbereichen getestet und bei der Entwicklung möglicher neuer Produkte eingesetzt. Die Errichtung einer Industrieanlage mit einer Kapazität von 50000 t pro Jahr ist für die nahe Zukunft vorgesehen.

2.2.2.2 Synthese und Aufbereitung

Der erste Schritt der Celitement-Produktion ist die Synthese einer C-S-H-Phase in einem Autoklav (**Abbildung 8**). Als Edukte werden Kalkhydrat und Sand eingesetzt. Dabei wird das molare C/S-Verhältnis auf 1,2 eingestellt. Sand und Kalkhydrat werden zunächst in einem Mischer mit Wasser vermengt und granuliert. Aus dem Granulat werden aufgrund der besseren Handhabung in einer Formsteinpresse Steine gepresst. Diese Steine werden anschließend in den Autoklav gegeben, wo sie für sechs Stunden bei über 200 °C und über 10 bar in Wasserdampfatmosphäre verbleiben. In diesem Zeitraum bildet sich eine C-S-H-Phase mit C/S-Verhältnis 1,2. Nach der Synthese liegt ein Produkt vor, welches gemäß Rietveld-Analyse von Röntgendiffraktogrammen zu etwa 85 % amorph ist und ansonsten nur geringe Mengen an Quarz und Feldspat aus der Sandkomponente sowie Portlandit und Calcit aus dem Kalkhydrat enthält (**Abbildung A 39**).



Abbildung 8: Autoklav im Technikum der Celitement GmbH & Co. KG.

Die Steine werden nach der Synthese zerkleinert, sodass ein aus Syntheseprodukt bestehendes Granulat mit einer maximalen Partikelgröße von 2 mm vorliegt. Anschließend wird das Syntheseprodukt bei etwa 200 °C getrocknet und verliert dabei gut 15 % seiner Masse. Die Restfeuchte des Syntheseprodukts liegt nach dem Trocknungsschritt bei unter einem Prozent.

2.2.2.3 Aktivierung

Die Besonderheit in der Produktion von Celitement ist die mechanochemische Aktivierung. Dabei wird das zerkleinerte, getrocknete Syntheseprodukt in einer Rührwerkskugelmühle Netzsch SpheRho (**Abbildung 9**) aktiviert. Diese Mühle hat ein Fassungsvermögen von 300 L und eignet sich in einer größeren Ausbaustufe zur großtechnischen Produktion. Eine derartige Mühle wird aktuell für eine, im Werk der SCHWENK Zement GmbH & Co. KG in Allmendingen entstehende, Anlage zur mechanochemischen Aktivierung von Tonen konstruiert (62).



Abbildung 9: Rührwerkskugelmühle SpheRho im Technikum der Celitement GmbH & Co. KG.

Beim Aktivierungsprozess wird das Syntheseprodukt gemeinsam mit Mahlhilfe und eventuellen Zumahlstoffen in die Mühle gegeben. Bei der Aktivierung entstehen feine Primärpartikel, die sich anschließend zu Agglomeraten verbinden. Diese Agglomerate erreichen dabei eine bestimmte Größe, welche durch die Mühle und ihre Betriebsweise bestimmt wird. Außerdem wird das Material beim Aktivierungsprozess auf etwa 200 °C erhitzt. Durch die Temperatur und die Zerstörung der C-S-H-Struktur kommt es zu einer Abnahme des im Material enthaltenen Wassers. Gleichzeitig läuft eine leichte Carbonatisierung durch die Kühlluft ab. Nach einem Durchlauf in der Mühle durchläuft das Material den Aktivierungsprozess noch ein zweites Mal, bis es den erwünschten Aktivierungsgrad erreicht hat. Dieser zweite Durchlauf wird bei der Produktion auf einer größeren Mühle entfallen und kann voraussichtlich auch bei der SpheRho mit einer Veränderung der Betriebsweise abgeschafft werden. Versuche hierzu laufen aktuell.

Bevor im Jahr 2021 die Netzsch SpheRho in Betrieb genommen wurde, wurden zahlreiche Versuche mit verschiedenen Mühlentypen durchgeführt. Darunter auch eine kleine Palla-Mühle und eine Kugelmühle. Proben dieser beider Mühlen, insbesondere der kleinen Palla-Mühle (**Abbildung 10**) wurden ebenfalls in dieser Arbeit betrachtet. Diese Mühlen eignen sich jedoch nicht für eine großtechnische Produktion, da sie nicht mit kontinuierlichem Materialdurchlauf betrieben werden können. Sie werden aufgrund der geringeren nötigen Materialmenge für Vorversuche verwendet. Es muss jedoch beachtet werden, dass es sich bei diesen Mühlen im Gegensatz zu der Rührwerkskugelmühle um geschlossene Mühlen handelt. Bei der Mahlung kommt es weder zu einer nennenswerten Abnahme des Wassergehalts noch einer Carbonatisierung. Das in diesen Mühlen entstandene Celitement ist aus diesen Gründen, sowie aufgrund der gröberen Agglomerate nicht in allen Eigenschaften mit dem Celitement aus der SpheRho vergleichbar.



Abbildung 10: Kleine Palla-Mühle im Technikum der Celitement GmbH & Co. KG.

2.2.3 Mechanochemie

Das Gebiet der Mechanochemie umfasst gemäß Friedrich Wilhelm Ostwald (1919) (80), der diesen Begriff als erster in einem Lehrbuch verwendete, um ein Teilgebiet der Chemie zu beschreiben, alle chemischen und physikalisch-chemischen Veränderungen, die mittels Einbringung von mechanischer Energie ablaufen. Auch wenn dieser den Begriff prägte, fanden mechanochemische Reaktionen bereits vor tausenden Jahren Anwendung. So war beispielsweise bereits in der Antike die Reaktion zwischen Quecksilbersulfid und Kupfer unter mechanischer Einwirkung bekannt und dokumentiert. Im 19. Jahrhundert sorgten insbesondere die Forschungen von Faraday und Lea für aufkommendes Interesse am Gebiet der Mechanochemie, ehe dieses dann von Ostwald als solches definiert wurde. (81) (82)

Im Jahr 1952 prägte Adolf Smekal bei einem Kongress den Begriff mechanische Aktivierung. Er beschrieb damit einen Prozess, bei dem die chemische Reaktivität eines Stoffs erhöht wird, ohne dass dessen chemische Komposition verändert wird (81) (83). Juhász und Opoczky (1990) (84) hingegen unterschieden zwischen drei unterschiedlichen Stufen der mechanischen Aktivierung. Im ersten Schritt erfolgt eine Zerkleinerung der Partikel, was eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche zur Folge hat, welche eine Steigerung der Reaktivität bedingt. Im zweiten Schritt, der Oberflächenaktivierung, findet eine Aktivierung an der Oberfläche statt und im dritten Schritt, der mechanochemischen Aktivierung, werden die Partikel vollständig in eine andere Struktur umgewandelt und somit aktiviert.

Diese drei Stufen der mechanischen Aktivierung werden als Rittinger Stufe, Aggregationsstufe und Agglomerationsstufe bezeichnet. In der Rittinger Stufe findet eine starke Zunahme der spezifischen Oberfläche statt, die proportional zum Energieeintrag erfolgt. Eine Interaktion zwischen den einzelnen Partikeln findet nicht statt. In der Aggregationsstufe kommt es weiterhin zu einer Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, jedoch ist diese nicht mehr proportional zum Energieeintrag. Dies kann auf die Bildung von losen Aggregaten zurückgeführt werden. In der Agglomerationsstufe kommt es dann aufgrund der Bildung von Agglomeraten zur Abnahme der spezifischen Oberfläche. In dieser Stufe kann es zu Strukturveränderungen und mechanochemischen Reaktionen kommen. Dabei bilden zuvor eigenständige Partikel stabile Agglomerate aus, bei denen sie über chemische Bindungen miteinander verbunden sind. Dadurch kommt es auch spätestens in der Agglomerationsphase zu einer Vergröberung des Materials. Die drei Schritte müssen dabei nicht nacheinander ablaufen, sondern können auch simultan ablaufen. (82) (83) Bei der Aktivierung eines sehr porösen Materials kann der typische dreistufige Prozess der mechanochemischen Aktivierung nur anhand der Partikelgröße verfolgt werden, da die Oberfläche aufgrund der Verdichtung des Materials über alle Stufen hinweg abnimmt (**Abbildung 11**) (77).

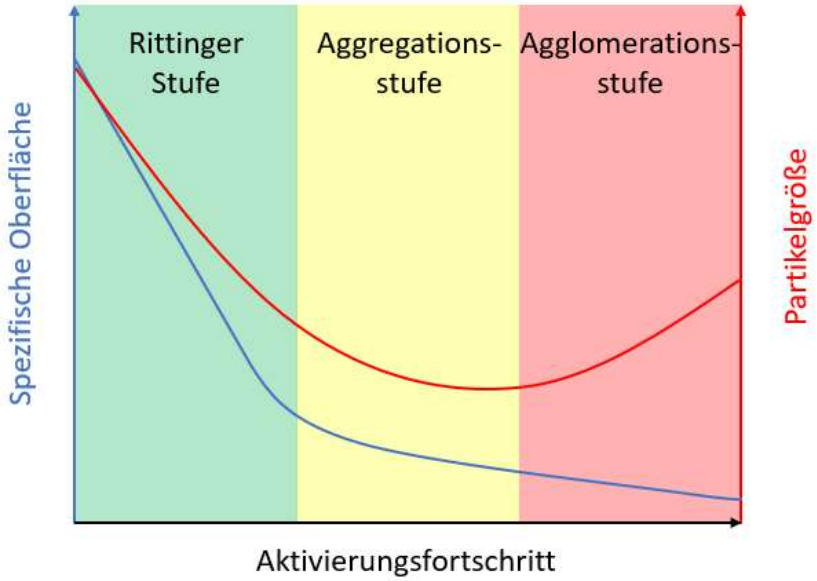

Abbildung 11: Anwendung der Aufteilung in die drei Stufen der Aktivierung nach Juhász und Opoczky auf den Verlauf von spezifischer Oberfläche und Partikelgröße bei Celitement. (77) (84)

Die mechanische Aktivierung wird dabei durch die hohe punktuelle Energie, welche beim Auftreffen der stark beschleunigten Mahlkörper auf das Mahlgut übertragen wird, ermöglicht. Dabei entsteht für einige Nanosekunden ein sogenanntes Triboplasma, welches bei der Relaxation Bruchstellen, Gitterstörungen oder im Falle einer mechanochemischen Aktivierung eine Rekombination der Bestandteile des Triboplasmas hinterlassen kann. Auch die Freisetzung von Gasen kann ein Ergebnis der Erzeugung von Triboplasma sein. (82)

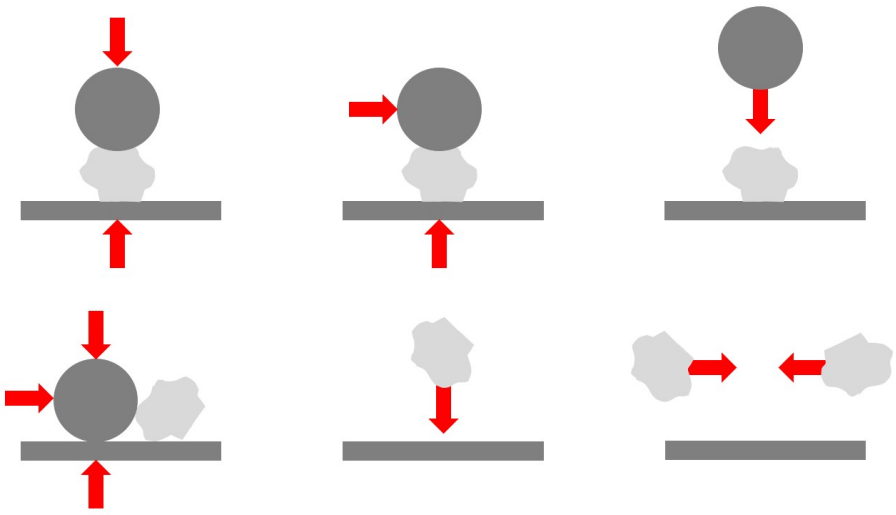

Abbildung 12: Arten der Energieübertragung beim Mahlvorgang. Kompression (oben links), Reibung (oben Mitte), Schlagkräfte durch Aufprall des Mahlkörpers (oben rechts), Scherkräfte (unten links), Schlagkräfte durch Kollision der Partikel mit der Mühlenwand oder untereinander (unten Mitte und rechts). Angelehnt an Baláž. (82)

Die Energieübertragung im Mahlvorgang auf das Mahlgut kann dabei über verschiedene Arten erfolgen (**Abbildung 12**), wobei die Art der Energieübertragung die Eigenschaften des entstehenden Produkts beeinflusst. Der prozentuale Anteil der jeweiligen Art der Energieübertagung ist dabei abhängig vom Mühlentyp und der Betriebsweise der Mühle. So findet beispielsweise in einer Kugelmühle, bei der die Mahlkörper im Mühleninneren nach oben befördert werden und anschließend herunterfallen, neben Energieübertragung durch Kompression, Reibung und Scherkräfte, beim Herunterfallen der Mahlkörper auch Energieübertragung durch Schläge statt. Bei einer Rührwerkskugelmühle hingegen, bei der die in der Regel kleineren Mahlkörper durch Schlagwerkzeuge beschleunigt werden, findet die Energieübertragung vor allem durch Scherkräfte statt und Schläge spielen eine untergeordnete Rolle. Dabei ist das Verhältnis der unterschiedlichen Energieübertragungsarten in einer Mühle zusätzlich abhängig von der Umlaufsgeschwindigkeit der Mühle und der Größe der Mahlkörper. Neben der Mahldauer und der Temperatur in der Mühle haben somit auch Auswahl der Mühle, Material und Größe der Mahlkörper sowie die Betriebsweise der Mühle einen großen Einfluss auf das Produkt der mechanochemischen Aktivierung. (82) (85)

Die Mechanochemie erfreut sich wachsender Beliebtheit. Das liegt unter anderem daran, dass sie einige Prinzipien der grünen Chemie umsetzt. So wird Abfall vermieden, die Energieeffizienz gesteigert und es werden sicherere Synthesewege mit weniger gefährlichen Lösemitteln erschlossen. (86) Sie wird heute in vielen verschiedenen Anwendungsgebieten eingesetzt. Darunter befindet sich neben der Pharmazie, dem Abfallmanagement, der Metallurgie auch die Bauindustrie. So wurde unter anderem bereits die Aktivierung von Tonen, Sand und Zement versucht. (63) (82) Aufgrund der großen Mengen an Material, die in der Bauindustrie notwendig sind, beschränkt sich die bisherige Anwendung der Mechanochemie hauptsächlich auf den Labormaßstab. Jedoch gibt es auch Bestrebungen, die Mechanochemie im industriellen Maßstab anzuwenden. So wird in den kommenden Jahren mechanochemisch aktivierter Ton als Zumahlstoff in Zement eingesetzt werden (62).

2.3 Analytik

2.3.1 Spektroskopie an C-S-H-Phasen

2.3.1.1 Konfokale Raman-Mikroskopie

Die Raman-Spektroskopie wurde bereits in den 70er Jahren zur Charakterisierung der Klinkerphasen von Zement eingesetzt. (87) Sie eignet sich aufgrund ihrer im Vergleich zur IR-Spektroskopie geringen Wasserbande, die auf den Bereich von 3000 cm^{-1} bis 3800 cm^{-1} beschränkt ist, sehr gut zur Analyse von Proben mit hohem Wasseranteil und somit auch zur *in situ* Betrachtung der Zement-Hydratation.

Mittels der Messtechnik der konfokalen Raman-Mikroskopie, die erstmals 2013 auf dem Gebiet der Zementchemie eingesetzt wurde, (88) ist es im Gegensatz zur herkömmlichen Raman-Spektroskopie ohne konfokalen Aufbau möglich, ortsaufgelöste Messungen durchzuführen und auf Basis der gemessenen Einzelspektren die lokale Verteilung verschiedener Komponenten aufzulösen. Dies ist insbesondere für die Betrachtung hydratisierter Zementmaterialen oder gar einer *in situ* Beobachtung der Zementhydratation sehr interessant (12) (89). Dabei gilt für die maximal erreichbare laterale Auflösung das Rayleigh-Kriterium. So kann bei der konfokalen Raman-Mikroskopie die maximal erreichbare laterale Auflösung über **Formel 3** berechnet werden. Sie ist abhängig von der Wellenlänge λ des zur Anregung eingesetzten Lasers und der numerischen Apertur NA des verwendeten Objektivs. (90)

$$\Delta x = \frac{0{,}61 * \lambda}{NA} \qquad \textbf{(3)}$$

Die Anwendung der konfokalen Raman-Mikroskopie ermöglicht neben der Erstellung von Raman-Images auch die Herstellung von Durchschnittsspektren der ganzen Probe oder eines ausgewählten Bereichs und somit die Messung nahezu phasenreiner Spektren. Für diese, in **Abbildung 13** abgebildeten Spektren, findet sich in der über die letzten Jahrzehnte veröffentlichten wissenschaftlichen Literatur ein umfangreicher, wachsender Datensatz an Spektren mit Zuordnung ihrer Banden wieder. Die wichtigsten Banden von C_3S, C_2S, Portlandit und C-S-H, sowie ihre aktuelle in der Literatur gebräuchliche Zuordnung zu den verschiedenen Molekülschwingungen sind in **Tabelle 5** bis **Tabelle 8** aufgelistet.

Dabei wurden zunächst vor allem die, aufgrund ihrer Kristallinität und Homogenität, gut messbaren Spektren der verschiedenen Klinkerphasen von Zement analysiert (87) (91). Bei der Messung von C-S-H wurde sich in dieser Zeit nahezu ausschließlich auf die Bande der Deformationsschwingung bei 670 cm^{-1} bezogen. Dies lag vor allem an der starken Überlagerung der anderen Raman-Banden von C-S-H durch die Banden von C_3S und C_2S.

Erst 1997 veröffentlichten Kirkpatrick *et al.* (46) Raman-Spektren von synthetischem C-S-H mit unterschiedlichem C/S-Verhältnis und ordneten die verschiedenen Banden im Bereich der Si-O-Streckschwingungen von 800 bis 1100 cm^{-1} Q^1-, Q^2- und Q^3-SiO_4-Tetraedern zu. Dabei bezogen sie sich für die Zuordnung auf die Spektren von Tobermorit und Jennit, sowie anderen silikatischen Komponenten. Garbev, Black *et al.* (92) (93) untersuchten 2007 die Struktur von synthetischem C-S-H über einen breiten C/S-Bereich sowie dessen Carbonatisierung. Auf Basis ihrer Ergebnisse konnten sie eine noch präzisere Zuordnung der einzelnen Banden durchführen. Diese Zuordnung wurde in den folgenden Jahren von verschiedenen Arbeitsgruppen aufgegriffen und bildet die Grundlage für die in **Tabelle 8** angegebene Zuordnung der Banden von C-S-H (12) (94) (95).

Lediglich bei der Bande zwischen 1040 und 1080 cm^{-1} gab es in den letzten Jahren vermehrt abweichende Zuordnungen. So wurde die Bande von Garbev *et al.* (92) als Streckschwingung von Q^2 zugeordnet, während andere Publikationen von einer Q^3-Bande in diesem Bereich berichteten (89) (94) (96) (97).

Tabelle 5: Aus der Literatur bekannte relevante Raman-Banden von m-C_3S. (12) (98) (99) (100) (101) (102)

Bandenposition [rel. cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
517 - 522	niedrig	ν_4 [SiO_4^{2-}]
541 - 558	niedrig	ν_4 [SiO_4^{2-}]
826 - 842	hoch	ν_1 [SiO_4^{2-}]
850 - 854	mittel	ν_1 [SiO_4^{2-}]
891 - 899	mittel	ν_1 [SiO_4^{2-}]
915 - 916	niedrig	ν_1 oder ν_3 [SiO_4^{2-}] / ν_3 [SiO_4^{2-}]

Tabelle 6: Aus der Literatur bekannte relevante Raman-Banden von β-C_2S. (12) (98) (100) (102) (103)

Bandenposition [rel. cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
369 - 370	niedrig	ν_2 [SiO_4^{2-}]
409 - 426	niedrig	ν_2 [SiO_4^{2-}]
517 - 522	niedrig	ν_4 [SiO_4^{2-}]
536 - 541	niedrig	ν_4 [SiO_4^{2-}]
555 - 557	niedrig	ν_4 [SiO_4^{2-}]
858 - 860	hoch	ν_1 [SiO_4^{2-}]
897 - 898	niedrig	ν_1 [SiO_4^{2-}]
976 - 990	mittel	ν_3 [SiO_4^{2-}]

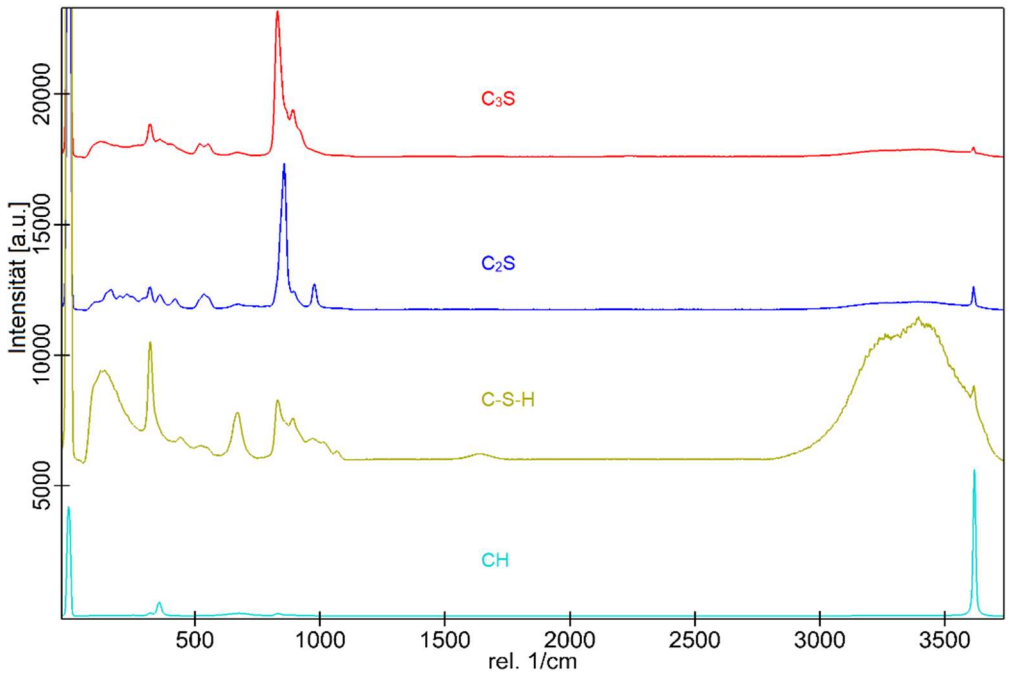

Abbildung 13: Raman-Spektren von m-C_3S, β-C_2S, C-S-H und Portlandit.

Tabelle 7: Aus der Literatur bekannte relevante Raman-Banden von Portlandit. (12) (92) (96) (99) (101) (104) (105)

Bandenposition [rel. cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
250 - 255	niedrig	ν_4 $[Ca(OH)_2]$ / O-H Translation / E_g
353 - 359	mittel	ν_2 $[Ca(OH)_2]$ / O-H Translation / A_{1g}
675 - 680	mittel	ν_3 $[Ca(OH)_2]$ / O-H Deformation / E_g
3616 - 3620	hoch	ν_1 $[Ca(OH)_2]$ / O-H Streckschwingung / A_{1g}

Tabelle 8: Aus der Literatur bekannte relevante Raman-Banden von C-S-H. Bandenpositionen variieren aufgrund von unterschiedlichem C/S-Verhältnis und Überlagerungen. (11) (12) (89) (92) (94) (95)

Bandenposition [rel. cm^{-1}]	Intensität (C/S > 1,2)	Zuordnung
435 - 450	niedrig	ν_2 $[SiO_4^{2-}]$ / O_{non}-Si-O_{non}
550 - 620	niedrig	Sym. Deformationsschwingung von Q^3
660 - 678	mittel	Sym. Deformationsschw. von Q^2 / Q^{2p}
874 - 897	mittel	ν_1 $[SiO_4^{2-}]$ Q^1
955 - 983	niedrig	ν_1 $[SiO_4^{2-}]$ Q^1 / ν_3 $[SiO_4^{2-}]$ Q^1
1008 - 1040	niedrig	ν_1 $[SiO_4^{2-}]$ Q^2 / ν_3 $[SiO_4^{2-}]$ Q^2
1040 - 1082	niedrig	ν_1 $[SiO_4^{2-}]$ Q^3

2.3.1.2 IR-Spektroskopie

Bei der IR-Spektroskopie handelt es sich wie bei der Raman-Spektroskopie um eine Form der Schwingungsspektroskopie. Anders als bei der Raman-Spektroskopie, die nur Molekülschwingungen erfasst, bei denen sich die Polarisierbarkeit des Moleküls ändert, sind im IR-Spektrum Molekülschwingungen zu sehen, bei denen sich bei der Schwingung das Dipolmoment ändert. Daher stellt die IR-Spektroskopie eine komplementäre Methode zur Raman-Mikroskopie dar. (90)

Sie wurde wie auch die Raman-Spektroskopie bereits in den 1970er und 1980er Jahren auf dem Gebiet der Zementchemie eingesetzt. Auch hier wurden zunächst hauptsächlich die trockenen, kristallinen Klinkermodifikationen analysiert und ausführlich beschrieben (102) (106). In den folgenden Jahren wurde dann die in **Tabelle 9** und **Tabelle 10** aufgelistete Zuordnung der Banden zu den verschiedenen Schwingungsmodi vorgenommen (100) (107) (108).

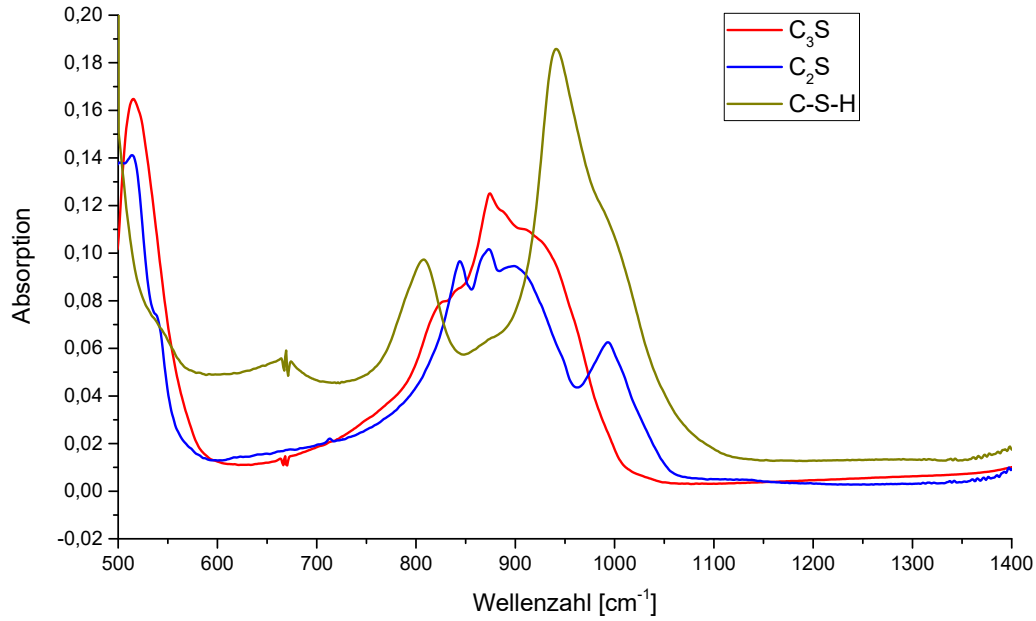

Abbildung 14: Veranschaulichung der Überlagerung der Spektren von C_3S, C_2S und C-S-H im Bereich der Silica-Streckschwingungen.

Die Analyse der C-S-H-Phase erstreckte sich, ähnlich wie bei der Raman-Spektroskopie, zunächst nur auf die Banden bei 810 cm^{-1} und 970 cm^{-1} (109). Dies lag wie auch bei der Raman-Spektroskopie unter anderem an der Überlagerung durch Banden von C_3S und C_2S (**Abbildung 14**). Zudem besitzt das IR-Spektrum von Wasser neben der breiten Bande der verschiedenen O-H-Streckschwingungen im Bereich von 3000 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} auch im Bereich bis 1000 cm^{-1} eine Bande, die auf die Libration der Wassermoleküle zurückzuführen ist. Diese Bande

überlagert ebenfalls einen Großteil der Schwingungen von C-S-H. Aus diesen Gründen wurden über Jahrzehnte hinweg nur die beiden ausgeprägtesten und freistehenden Banden zur Beschreibung von C-S-H verwendet.

Wie auch bei den Raman-Spektren von C-S-H brachte auch bei der IR-Spektroskopie erst die Analyse von synthetisch hergestellten C-S-H-Proben mit variierendem C/S-Verhältnis und der Vergleich mit den Spektren von Tobermorit und Jennit durch Yu *et al.* (1999) (47) weitere Erkenntnisse bezüglich der IR-Banden von C-S-H. Allerdings beschränkte sich auch hier die Zuordnung der breiten Bande der Si-O-Streckschwingung mit Peak bei 970 cm^{-1} zu Q^2-SiO_4-Tetraedern und die Bande bei 810 cm^{-1} zur Si-O-Streckschwingung von Q^1-SiO_4-Tetraedern. Zudem wurde von einer Verbreiterung der Bande der Si-O-Si-Deformationsschwingung bei 670 cm^{-1} mit steigendem C/S-Verhältnis berichtet.

In den 2010er Jahren wurden erste Versuche unternommen, die breite Bande der Si-O-Streckschwingungen in mehrere Banden aufzuteilen (110) (111). Allerdings wurde erst in den vergangenen Jahren durch *in situ* Messungen der Synthese von John und Stephan (2021) (112) sowie *in situ* Messungen der C_3S-Hydratation von Higl, Hinder *et al.* (2021) (40) eine genauere Betrachtung und Zuordnung der IR-Banden von C-S-H möglich. Der aktuelle Stand bezüglich der IR-Banden von C-S-H ist in **Tabelle 11** zusammengefasst.

Tabelle 9: Aus der Literatur bekannte relevante IR-Banden von m-C_3S. (100) (102) (107) (108) (110) (113)

Bandenposition [rel. cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
448 - 460	niedrig	ν_2 [SiO_4^{2-}]
518 - 525	mittel	ν_4 [SiO_4^{2-}]
810 - 816	niedrig	ν_1 [SiO_4^{2-}]
875 - 890	hoch	ν_3 [SiO_4^{2-}]
934 - 940	hoch	ν_3 [SiO_4^{2-}]
995 - 997	niedrig	ν_3 [SiO_4^{2-}]

Tabelle 10: Aus der Literatur bekannte relevante IR-Banden von β-C_2S. (100) (102) (106) (113) (114) (115)

Bandenposition [rel. cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
509 - 520	mittel	ν_4 [SiO_4^{2-}]
538 - 542	niedrig	ν_4 [SiO_4^{2-}]
844 - 849	mittel	ν_1 [SiO_4^{2-}]
879	hoch	ν_3 [SiO_4^{2-}]
896 - 911	hoch	ν_3 [SiO_4^{2-}]
990 - 995	hoch	ν_3 [SiO_4^{2-}]

Tabelle 11: Aus der Literatur bekannte relevante IR-Banden von C-S-H. Bandenpositionen variieren aufgrund von unterschiedlichem C/S-Verhältnis. Die Zuordnung einiger Banden ist aktuell nicht eindeutig geklärt. (42) (47) (110) (112) (113) (116) (117)

Bandenposition [rel. cm^{-1}]	Intensität (C/S > 1,2)	Zuordnung
665 - 682	niedrig	v_4 [SiO_4^{2-}] / Si-O-Si
807 - 820	mittel	v_1 [SiO_4^{2-}] Q^1
836	niedrig	Oligomere
909 - 930	niedrig	v_3 [SiO_4^{2-}] Q^2 / Q^{2b}
944 - 950	mittel	v_3 [SiO_4^{2-}] Q^1 / Q^2
960 - 972	hoch	v_3 [SiO_4^{2-}] Q^2
1000 - 1018	mittel	v_3 [SiO_4^{2-}] Q^1
1050 - 1059	niedrig	v_3 [SiO_4^{2-}] Q^2 / Q^{2b}

2.3.1.3 ^{29}Si-NMR-Spektroskopie

Die ^{29}Si-NMR-Spektroskopie ist eine seit Jahrzehnten zur Untersuchung von C-S-H und C-(A-)S-H-Phasen sehr beliebte Methode. Hierbei wird die isotrope chemische Verschiebung eines SiO_4-Tetraeders bestimmt, welche durch die unterschiedlich starke Abschirmung aufgrund der Anwesenheit verschiedener Bindungspartner an dessen Sauerstoff-Atomen beeinflusst wird. Die unterschiedlich stark verknüpften Tetraeder sind dabei in ihrer chemischen Verschiebung systematisch nach Q^0, Q^1, Q^2, Q^3 und Q^4 unterteilt. Von diesen möglichen Arten an SiO_4-Tetraedern spielen jedoch nur die Q^1-, Q^2- und Q^3-Tetraeder bei der Analyse von C-S-H eine Rolle. Da C_3S und C_2S nur unverknüpfte Q^0-Tetraeder enthalten, kommt es durch Anwesenheit von Klinkerkörnern nicht zu einer Störung der Signale von C-S-H. Dies ermöglichte beispielsweise die *in situ* Betrachtung der Hydratation von C_3S von Pustovgar *et al.* (2016) (36).

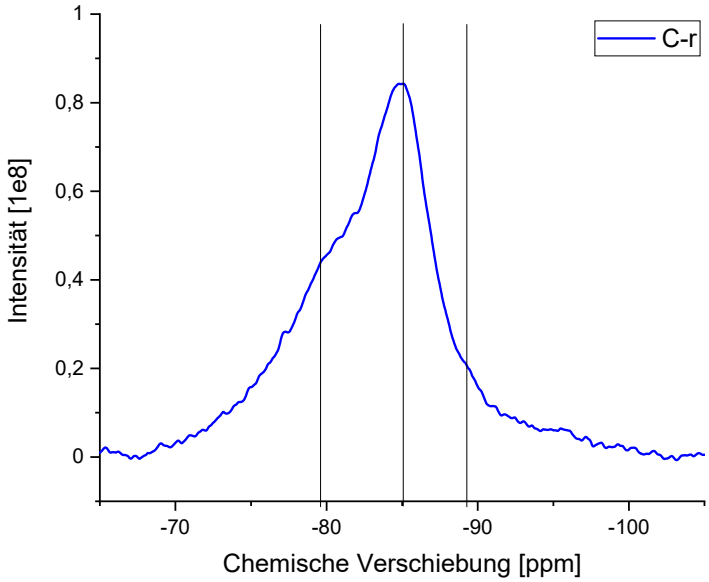

Abbildung 15: ^{29}Si-NMR-Spektrum einer Celitement Syntheseprobe mit Peak bei -85 ppm und Schultern bei -79 ppm und -89 ppm.

In dieser Arbeit wurden jedoch keine Messungen an hydratisierenden C_3S-Proben, sondern an dem Syntheseprodukt der Celitementherstellung und dem aktivierten Celitement durchgeführt. Dabei wurde das ^{29}Si-NMR-Spektrum des Syntheseprodukts (**Abbildung 15**) von einer Bande bei etwa -85 ppm bestimmt. Diese Bande wurde bereits in den 1980er Jahren bei Beobachtungen der C_3S-Hydratation und an synthetischem C-S-H mit unterschiedlichem C/S-Verhältnis bei -85,1 ppm beobachtet und einer Q^2-Spezies zugeordnet (118) (119) (120). Die Zuordnung wurde in späteren Untersuchungen bestätigt und von Klur *et al.* (1998) (121) über die Analyse von homonuklearen Dipol-Kopplungen in C-S-H mit einem C/S-Verhältnis von 0,9 näher spezifiziert. Sie

ordneten die Bande Q^2-SiO_4-Tetraedern in gepaarter (pairing) Position zu (Q^{2p}), da diese Tetraeder identische Nachbarn, Nachbarn einer anderen Q^2-Spezies und auch Q^1-Tetraeder als Nachbarn aufwiesen. Dies ist bei der Dreierkettenstruktur von C-S-H nur bei Tetraedern in gepaarter Position möglich (**Abbildung 16**).

Neben dem Peak bei -85,1 ppm weist das ^{29}Si-NMR-Spektrum von Celitement-Synthesematerial auch noch eine klar erkennbare Schulter bei ungefähr -79 ppm auf. Die weniger negative chemische Verschiebung der verursachenden Bande spricht für eine weniger starke Abschirmung durch Bindungspartner des SiO_4-Tetraeders und somit für ein Kettenende. Bei Untersuchungen des aus der C_3S-Hydratation entstandenen C-S-H, wurde an dieser Position eine Bande gefunden, welche die höchste Intensität aufwies (118) (119). Bei Verringerung des C/S-Verhältnisses durch Zugabe von Silica und bei synthetischem C-S-H mit niedrigerem C/S-Verhältnis nahm die relative Intensität der Bande im Vergleich zur Q^{2p}-Bande ab (118) (120) (122) (123). Aufgrund der zu erwartenden höheren Polymerisation der SiO_4-Tetraeder bei einem geringeren C/S-Verhältnis und der einhergehenden Abnahme der Kettenenden, wurde diese Bande zweifelsfrei Q^1 zugeordnet. Dies wurde von Klur *et al.* (1998) (121) bestätigt, die nur Q^{2p}-Tetraeder als Nachbarn vorfanden. Brunet *et al.* (124) führten 2004 Messungen analog zu den Messungen von Klur *et al.* durch, verwendeten hier jedoch auch C-S-H mit einem höheren C/S-Verhältnis. Sie beobachteten eine Kopplung der Signale zweier Q^1-Tetraeder, was sie mit der Existenz von Dimeren erklärten. Die Position der von Dimeren stammenden Q^1-Bande unterschied sich nicht wesentlich von der Position der Bande der Kettenenden.

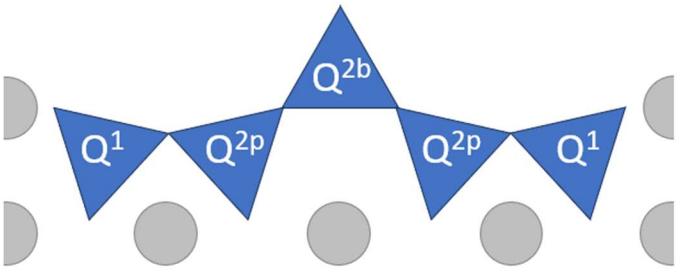

Abbildung 16: Schematische Darstellung einer C-S-H-Kette mit fünf Kettengliedern. Die SiO_4-Tetraeder (blau) befinden sich in drei unterschiedlichen Positionen und sind dadurch unterschiedlich stark durch andere Tetraeder und Calcium-Kationen (grau) abgeschirmt.

Zusätzlich zu SiO_4-Tetraedern am Kettenende und in gepaarter Position, liegen in der C-S-H-Dreierkettenstruktur Tetraeder in verbrückender (bridging) Position vor (**Abbildung 16**). Hierbei handelt es sich ebenfalls um eine Q^2-Spezies, die jedoch etwas geringer von ihrer Umgebung abgeschirmt wird als Tetraeder in gepaarter Position. Daher muss ihre Bande eine leicht weniger negative Verschiebung als die Bande von Q^{2p} aufweisen und sollte somit zwischen den Q^1 und Q^{2p}-Banden liegen. Sie wurde bei frühen NMR-spektroskopischen Untersuchungen von C-S-H, aufgrund ihrer Nähe zur Q^{2p}-Bande und ihrer geringeren Intensität, zunächst nicht als eigenständige

Bande erkannt. Mit Verbesserungen der Messtechnik wurde diese Bande sichtbar. Bei der Synthese von Tobermorit aus C-S-H fanden Sato und Grutzeck (1991) (125) eine Bande mit Peak bei -83 ppm, welche sie auf Tetraeder in verbrückender Position zurückführten. Diese Begründung wurde auch von Brough *et al.* (1994) (122) aufgegriffen, die bei der Hydratation von C_3S mit Zugabe von amorphem Silica eine Schulter bei etwa -84 ppm vorfanden. Okada *et al.* (1994) (56) hingegen fanden bei der Synthese von C-S-H mit unterschiedlichen C/S-Verhältnissen im Bereich von -81,5 ppm bis -83,7 ppm drei Banden, welche sie zum Teil protonierten Q^1 und protonierten Q^2-Tetraedern zuordneten. Auch Cong und Kirkpatrick (1996) (123) beobachteten eine Schulter im Bereich von -82,5 bis -84 ppm. Sie begründeten diese mit einer Störung in der C-S-H-Struktur.

Die Bestimmung der benachbarten Tetraeder von Klur *et al.* (1998) (121) zeigte für die Bande bei -82,1 ppm nur eine Korrelation mit der, auf Q^{2p} zurückgeführten Bande bei -85 ppm. Dies bestätigte die Zuordnung der Bande zu Tetraedern in verbrückender Position (Q^{2b}). Außerdem sahen sie eine weitere Bande bei -83,9, konnten sie aber aufgrund von Signalüberlagerung nicht eindeutig zuordnen. Die Summe der Intensitäten der beiden Banden bei -82,1 ppm und -83,9 ppm betrug die Hälfte der Intensität der Q^{2p}-Bande. Sie entsprach somit dem aufgrund der Dreierkettenstruktur erwarteten Verhältnis zwischen Q^{2p} und Q^{2b} und wurde ebenfalls Tetraedern in verbrückender Position zugeordnet. Die Existenz von zwei Q^{2b}-Banden wurde damit begründet, dass SiO_4-Tetraeder in verbrückender Position, im Gegensatz zu den Tetraedern in gepaarter Position, über unterschiedliche Bindungspartner an ihren beiden freien Sauerstoff-Atomen verfügen können. Sie ordneten die Bande bei -82,1 ppm einem verbrückenden SiO_4-Tetraeder koordiniert mit zwei Protonen zu und die Bande bei -83,9 ppm einem Tetraeder mit einem Proton und einem Calcium-Kation. Diese Zuordnung passt zu der Entdeckung einer sehr starken Korrelation zwischen chemischer Verschiebung und Summe der Bindungsstärken zwischen den vier Sauerstoff-Atomen eines SiO_4-Tetraeders und ihren Kationen (126). Sie wurde von Brunet *et al.* (2004) (124) bei ähnlichen Versuchen an synthetischem C-S-H mit unterschiedlichen C/S-Verhältnissen bestätigt. Hierbei zeigte bei hohem C/S-Verhältnis die Bande bei -84 ppm eine höhere Intensität, während bei niedrigen C/S-Verhältnissen die Bande bei -82 ppm stärker hervortrat.

Messungen an C-S-H mit niedrigem C/S-Verhältnis zeigten zudem, wie auch das Celitement-Synthesematerial (**Abbildung 15**), eine Schulter bei etwa -96 ppm (56) (122) (125). Eine Bande an dieser Position war bereits aus der Struktur von Tobermorit bekannt, die eine Verbindung zweier gegenüberliegender Silikat-Ketten über Tetraeder in verbrückender Position aufweist (**Abbildung 17**) (127) (128). Daher wurde diese Bande Q^3-SiO_4-Tetraedern zugeordnet. Okada *et al.* (1994) (56) berichteten zudem noch von einer weiteren Q^3-Bande bei etwa -90 ppm. Klur's Korrelationen (121) bezüglich der nächsten Nachbarn in den Silikat-Ketten mittels homonuklearer Dipol-Kopplungen zeigten, dass eine breite Q^3-Bande bei -91,5 ppm existiert. Zusätzlich wurde eine Bande bei -87,3 ppm gefunden, welche eine Korrelation zur Q^3-Bande zeigte. Diese Bande wurde SiO_4-Tetraedern in gepaarter Position, die sich neben einem Q^3-Tetraeder befinden, zugeordnet und als Q^{2v} bezeichnet.

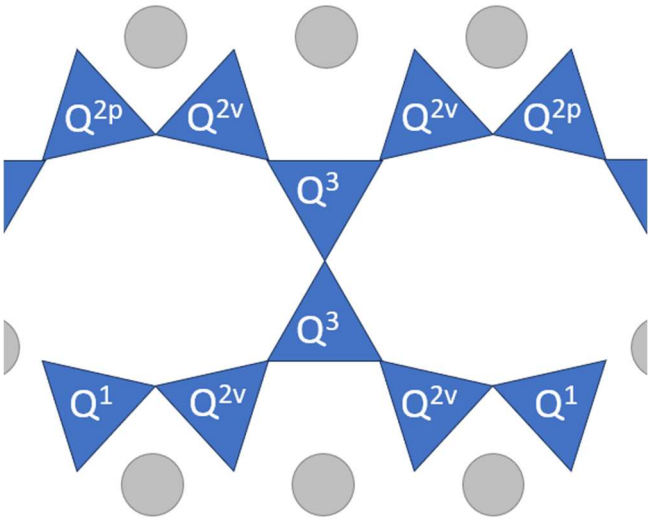

Abbildung 17: Schematische Darstellung einer C-S-H-Struktur, bei der die SiO_4-Tetraeder (blau) in verbrückender Position miteinander verknüpft sind. Die Tetraeder neben den Q^3-Tetraedern werden hierbei als Q^{2v} bezeichnet.

Yang *et al.* (2021) (129) kommen bei Betrachtung der Zeitkonstante der $^{1}H \rightarrow {}^{29}Si$ Magnetisierung ihrer $^{29}Si\{^{1}H\}$cross-polarization-NMR Messungen ebenfalls zu dem Schluss, dass es sich um eine Bande eines Q^2-SiO_4-Tetraeders in gepaarter Position handeln muss. Da sie diese Bande nur bei C-S-H mit niedrigem C/S-Verhältnis beobachteten, allerdings keine Q^3-Bande vorfanden, wiesen sie die Bande Tetraedern in gepaarter Position in der Mitte längerer Silikat-Ketten zu.

Neben der Untersuchung von C-S-H-Phasen, wurden auch C-(A-)S-H-Phasen mittels ^{29}Si-NMR-Spektroskopie untersucht. So beobachteten Richardson, Groves *et al.* (1) (8) (130) (131) bei ihren Untersuchungen hinsichtlich des Einbaus von anderen Elementen in die Silikat-Kette des C-S-H einen Einbau von AlO_4-Tetraedern in verbrückender Position. Sie beobachteten eine Bande zwischen -80 ppm und -82 ppm, welche sie den Q^{2p}-SiO_4-Tetraedern neben dem eingebauten AlO_4-Tetraeder zuwiesen. Diese SiO_4-Tetraeder bezeichneten sie aufgrund der Bindung zu einem AlO_4-Tetraeder als $Q^2(1Al)$. Bei der Beobachtung von mit Aluminium substituiertem Tobermorit beobachteten Sun *et al.* (2006) (132) eine zusätzliche Bande im Bereich von -91 bis -94 ppm. Diese ordneten sie, wie zuvor Komarneni *et al.* (133), einem Q^3-SiO_4-Tetraeder zu, der mit einem AlO_4-Tetraeder in verbrückender Position einer gegenüberliegenden Kette verbunden ist, $Q^3(1Al)$. Zusätzlich schlossen sie aus der Abwesenheit einer Bande im Bereich von etwa -75 ppm, dass kein $Q^1(1Al)$ vorliegt und die AlO_4-Tetraeder ausschließlich in verbrückender Position vorliegen können und zusätzlich, wie in **Abbildung 18** gezeigt, Bindungen mit gegenüberliegenden Q^{2b}-SiO_4-Tetraedern eingehen können. Die weniger stark negative chemische Verschiebung von Banden von SiO_4-Tetraedern mit AlO_4-Tetraedern als Nachbar, ist über die Korrelation zwischen den Bindungsstärken und der chemischen Verschiebung zu erklären (126). So ist die Bindungsstärke der Al-O-Bindung deutlich geringer als die Bindungsstärke der Si-O-Bindung (**Tabelle 12**).

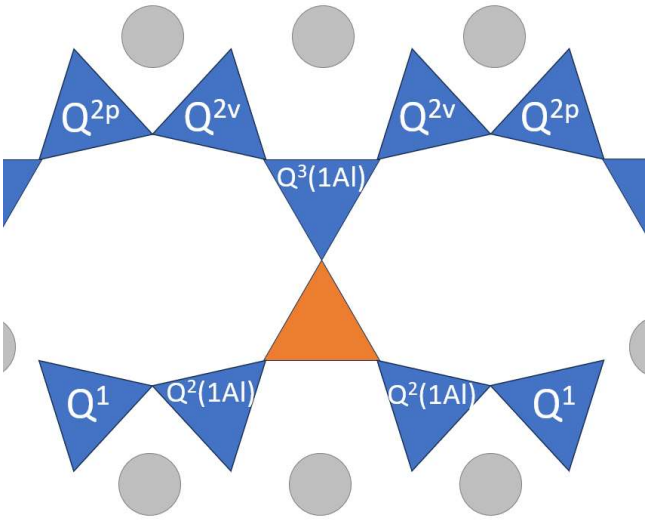

Abbildung 18: Schematische Darstellung einer C-(A-)S-H-Struktur, bei der ein AlO_4-Tetraeder (orange) in verbrückender Position vorliegt und mit einem SiO_4-Tetraeder (blau) der gegenüberliegenden C-S-H Kette verknüpft ist. Die mit diesem AlO_4-Tetraeder verbundenen SiO_4-Tetraeder erhalten den Zusatz (1Al).

Tabelle 12: Bindungsenergien zwischen Sauerstoff und den in Celitement vorhandenen Elementen. (134)

Bindung	**Si-O**	**Ca-O**	**H-O**	**Na-O**	**K-O**	**Al-O**
Bindungsenergie	798 kJ/mol	464 kJ/mol	428 kJ/mol	257 kJ/mol	239 kJ/mol	512 kJ/mol

Aufgrund dieser Korrelation sind bei einer mechanochemischen Veränderung der Ketten von C-S-H, wie beim Herstellungsprozess von Celitement, weitere Banden mit einer weniger negativen chemischen Verschiebung als bei C-S-H-Phasen üblich denkbar. So wurde bei C-(A-)-S-H-Phasen bereits die Position einer Bande für Q^1(1Al) bei etwa -75 ppm vermutet (131) (132). Auch bei C-S-H-Phasen besteht die theoretische Möglichkeit für Banden mit einer weniger negativen Verschiebung. So ermittelten Rejmak *et al.* (135) (136) bei theoretischen Studien bezüglich der isotropischen Abschirmung von SiO_4-Tetraedern in C-S-H eine Bandenposition von etwa -75 ppm für einen endständigen SiO_4-Tetraeder, der nicht über Calcium koordiniert ist.

3 Experimentalteil

3.1 Spektroskopie

3.1.1 Konfokale Raman-Mikroskopie

3.1.1.1 Messmethodik

Die Raman-Spektren wurden mit dem WITec alpha300 R konfokalen Raman-Mikroskop gemessen. Dabei kam ein auf -60 °C temperierter EMCCD-Detektor (1600 x 200 px) zum Einsatz. Zur Anregung wurde ein SHG Nd:YAG Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm verwendet. Bei Pulvermessungen wurde der Laserstrahl von oben mit einem 50x Objektiv (NA = 0,7) auf die Probe fokussiert. Das unelastisch gestreute Licht wurde über eine multimodale Faser mit 100 µm Durchmesser, die gleichzeitig die Funktion einer Aperturblende übernahm, über ein optisches Gitter zum Detektor geleitet. Bei Messungen über einen Wellenzahlbereich von 0 cm^{-1} bis 3750 cm^{-1} wurde ein 600 g/mm Gitter verwendet. Für höher auflösende Messungen im Silica-Bereich kam ein 1800 g/mm Gitter zum Einsatz. Die Probe konnte über einen Piezo-gesteuerten Tisch automatisiert abgerastert werden, um Flächenscans für Raman-Imaging und repräsentativere Durchschnittsspektren zu erhalten.

Bei *in situ* Messungen der Hydratation wurde 1 g der Probe mit einer Menge an demin. H_2O vermengt, sodass sich eine Paste ergab. Diese wurde vor Beginn der Messung eine Minute mit einem Spatel gerührt. Anschließend wurde die Probe in einen Probenträger aus Teflon gegeben, an dessen Unterseite ein CaF_2 Deckglas befestigt war (**Abbildung 19**). Um eine glatte Oberfläche der Probe zu erhalten, wurde bei den Hydratationsmessungen die Strahlungsquelle unterhalb des Piezo-gesteuerten Tischs eingebaut. Die Laserstrahlung wurde hierbei über ein 63x Objektiv (NA = 0,75) auf die Unterseite der Probe fokussiert.

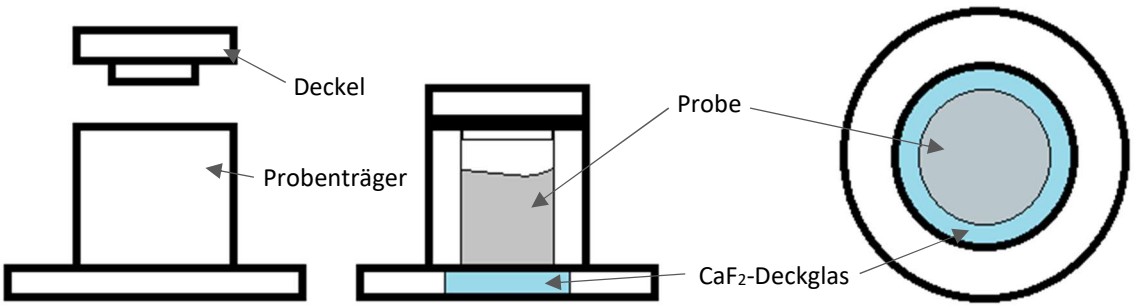

Abbildung 19: Probenträger zur *in situ* Raman-Messung der Hydratation aus Teflon mit Deckel (Seitenansicht, links), gefüllt mit Paste zur *in situ* Messung (Seitenansicht, Mitte und Ansicht von unten, rechts).

Bei der Wahl der Messparameter, Scanbereich, Pixeldichte und Integrationszeit mussten entsprechend der gewünschten Spektrenqualität, zeitlichen Auflösung und Größe sowie Auflösung des Raman-Images Kompromisse getroffen werden (**Tabelle 13**). Bezüglich der Auflösung des Raman-Images galt zudem das bereits in **Kapitel 2.3.1.1** erwähnte Rayleigh-Kriterium (**Formel 3**) als Grenze. Außerdem musste die Laserleistung entsprechend der Probe angepasst werden. So wurde bei Pulverproben, die innerhalb der gewählten Messdauer keine Zersetzung zeigten, mit der vollen Ausgangsleistung von 35 mW gemessen. Bei Hydratationsproben hingegen wurde nur mit einer Leistung von 10 mW bis 15 mW gemessen, um eine Beeinflussung der Hydratationskinetik möglichst gering zu halten.

Tabelle 13: Beispielhafte verwendete Messprogramme der konfokalen Raman-Mikroskopie.

Messprogramm	Integrationszeit	Fläche	Pixel	Pixelabstand	Scandauer
Pulverprobe	0,4 s	20 x 20 µm^2	20 x 20 px	1 µm	~ 3 min
***In situ* Spektren**	0,5 s	35 x 35 µm^2	70 x 70 px	0,5 µm	~ 45-50 min
***In situ* Imaging**	0,5 s	75 x 75 µm^2	150 x 150 px	0,5 µm	~ 3,5 h
Imaging	2 s	100 x 100 µm^2	200 x 200 px	0,5 µm	~ 24 h

3.1.1.2 Auswerteroutine

Die Auswertung der Raman-Daten erfolgte mit der Software WITec Project FIVE. Dabei wurden bei jedem Scan zunächst Artefakte, entstanden aufgrund der Beeinflussung des CCD-Detektors durch kosmische Strahlung, entfernt (CRR, Cosmic Ray Removal, **Abbildung 20**). Anschließend wurde ein immer gleichbleibender Hintergrundabzug durchgeführt, um Fluoreszenz- und Streulichteffekte zu entfernen. Dazu wurde der „Shape"-Modus gewählt (**Abbildung 21**), bei dem ein rundes Objekt einer bestimmten Größe unterhalb des Spektrums entlanggeführt wird und damit den Hintergrund möglichst komplett erfasst. Die Größe des Objekts wurde dabei so gewählt, dass es nicht in die Peaks der Probe eindringen konnte. Die breite Wasserbande von 2700 – 3700 cm^{-1} wurde bei den Glättungen von Hydratationsproben außen vorgelassen, da sie vom Hintergrundabzug stark verfälscht worden wäre.

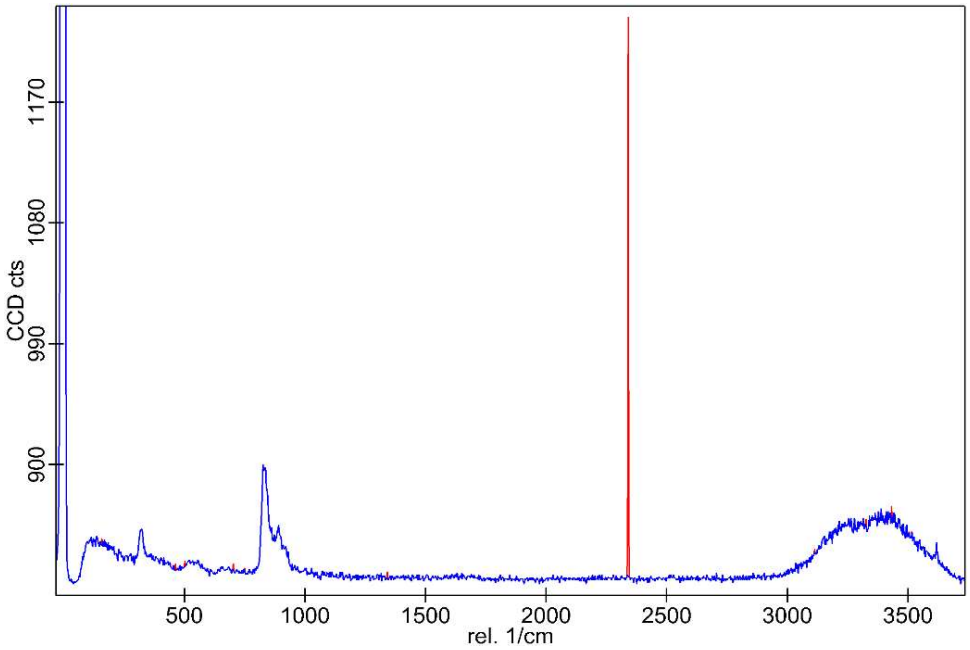

Abbildung 20: Raman-Spektrum eines Punkts einer Flächenmessung mit einem Artefakt aus kosmischer Hintergrundstrahlung. Nach Anwendung von CRR resultierendes Spektrum (blau) und entfernte Bereiche (rot).

Um aus den Scans aussagekräftige Spektren zu erhalten und das Verhältnis zwischen Signal und Hintergrundrauschen zu verbessern, wurde anschließend ein Durchschnittsspektrum gebildet. Wenn nicht die komplette Fläche der Scans verwertbar war, wurde zudem noch eine Maske eingesetzt, um Stellen mit organischem Material, erhöhter Fluoreszenz oder großen Portlanditkristallen nicht in das Durchschnittsspektrum miteinzubeziehen. Dieses Vorgehen wurde sowohl zur Erzeugung von Spektren von Pulverproben als auch von *in situ* Spektren angewandt. Bei *in situ* Spektren wurde für alle Spektren einer Messreihe dieselbe Maske eingesetzt, um die Ergebnisse nicht zu verfälschen.

Mittels Raman-Image-Scans konnten Raman-Images erstellt werden, welche die räumliche Verteilung verschiedener Komponenten der Probe darstellten. Dabei handelt es sich um eine Kombination von Einzelbildern zur Verteilung jeder Komponente, wobei jeder Komponente eine unterschiedliche Farbe zugewiesen wird (**Abbildung 22**). Diese Farbenzuweisung ist in **Tabelle 14** angegeben und wurde bei allen Raman-Images in der Arbeit beibehalten.

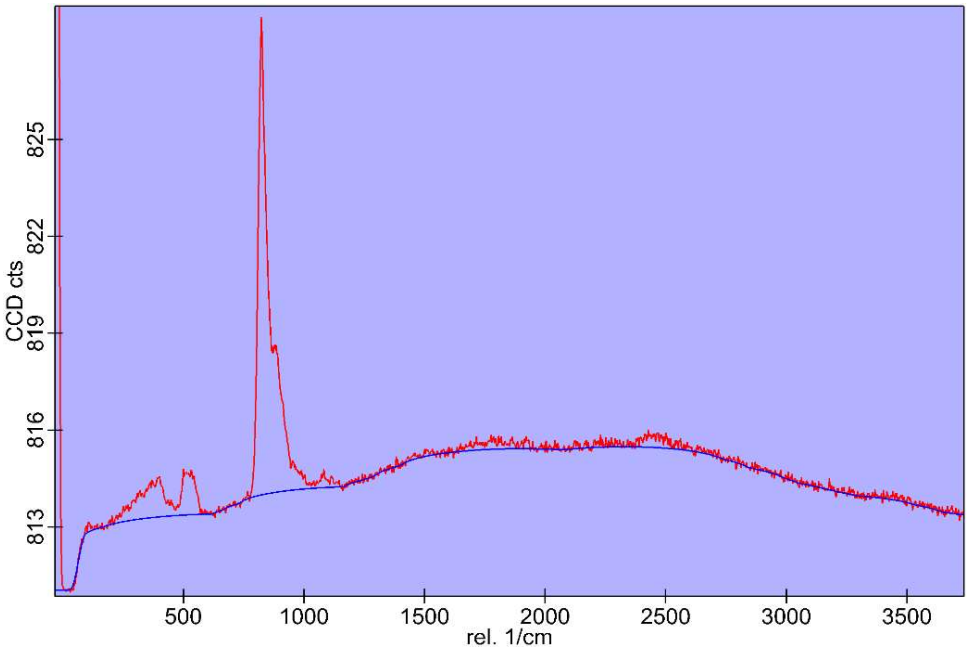

Abbildung 21: Raman-Spektrum mit signifikantem Hintergrund aufgrund von Streulichteffekten (rot) und Anpassung des Hintergrunds für den Hintergrundabzug in blau.

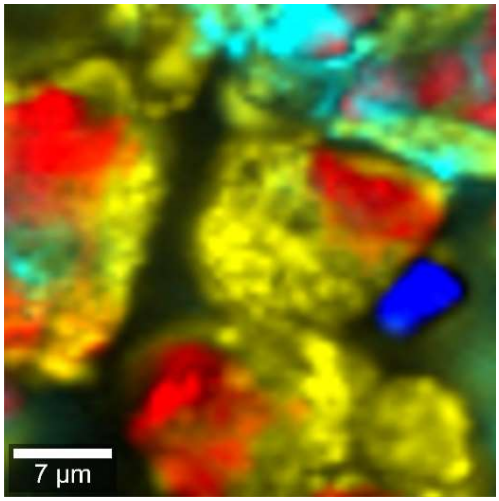

Abbildung 22: Raman-Image einer sieben Tage hydratisierten Probe mit vier Komponenten: C-S-H (gelb), C_3S (rot), C_2S (blau) und Portlandit (türkis).

Tabelle 14: Farbzuweisung bei Raman-Images.

Komponente	C_3S	C_2S	C-S-H	CH	Wasser
Farbe	Rot	Blau	Gelb	Türkis	Weiß

Die Einzelkomponenten-Raman-Images zur Erstellung des beispielhaften Raman-Images aus **Abbildung 22** wurden mit Hilfe des Tools True Component Analysis (TCA) erzeugt. Die Vorgehensweise bei der Anwendung der TCA ist in **Abbildung 23** dargestellt.

Das Programm erstellt zu Beginn der TCA ein Kontrastbild, bei dem die Gesamtintensität der einzelnen Spektren des Raman-Images dargestellt wird (**Abbildung 23A**). Nun wird der Punkt mit der aktuell höchsten Gesamtintensität als Spektrum einer ersten Komponente ausgewählt. Mit dem Spektrum dieser Komponente (im Beispiel aus **Abbildung 23** C_2S) wird anschließend versucht, jedes weitere Spektrum der gemessenen Fläche abzubilden. Daraus resultiert ein Raman-Image, welches die Verteilung dieser Komponente zeigt (**Abbildung 23C**). Von den verbleibenden Signalen wird dann ein neues Kontrastbild erstellt (**Abbildung 23B**).

Bei weiteren Iterationen dieses Vorgangs wird mittels Kombination aller zum jeweiligen Zeitpunkt bereits entnommenen Spektren (im Beispiel C_2S, CH und C_3S, **Abbildung 23E**) versucht, jedes verbleibende Spektrum in der Messfläche bestmöglich abzubilden (im Beispiel ein Spektrum des Bereichs mit C-S-H, **Abbildung 23F**). Die Fläche zwischen den gemessenen Spektren und der Kombination der bereits entnommenen Spektren bildet die Grundlage für das neue Kontrastbild, anhand dessen das Spektrum der nächsten Komponente ausgewählt wird. Dieser Vorgang kann beliebig oft wiederholt werden, bis auf dem Kontrastbild keine Partikel mehr zu erkennen sind. Es wurden alle Spektren des Flächen-Scans über eine Kombination der zuvor entnommenen Spektren hinreichend abgebildet (**Abbildung 23D**). Das Resultat der TCA sind Spektren von jeder in der Probe enthaltenen Komponente und dazugehörige Raman-Images, auf denen die Verteilung der Komponente im Material dargestellt ist. Diese Raman-Images können direkt für das Erstellen eines kombinierten Raman-Images mit mehreren Komponenten (**Abbildung 22**) verwendet werden.

Da es sich bei den Spektren aus der TCA nicht um Durchschnittsspektren handelte, wiesen sie zum Teil ein ungünstiges Verhältnis zwischen Signal und Rauschen auf. Außerdem stellten sie nur einen Datenpunkt im Imagescan dar. Beide Probleme konnten über die Nutzung einer Level-Maske behoben werden. Dabei können über einen variablen Grenzwert gezielt die Bereiche der Probe ausgewählt werden, die eine große Menge der gewünschten Komponente enthalten (**Abbildung 24**). Anschließend wurde aus den ausgewählten Bereichen eine Maske erstellt und damit ein für die Komponente optimiertes Durchschnittsspektrum gebildet. Diese Methodik zur Verbesserung der Spektrenqualität und Aussagekraft wurde nicht bei *in situ* Messungen angewandt, sondern ausschließlich bei der Charakterisierung einer bestimmten Komponente.

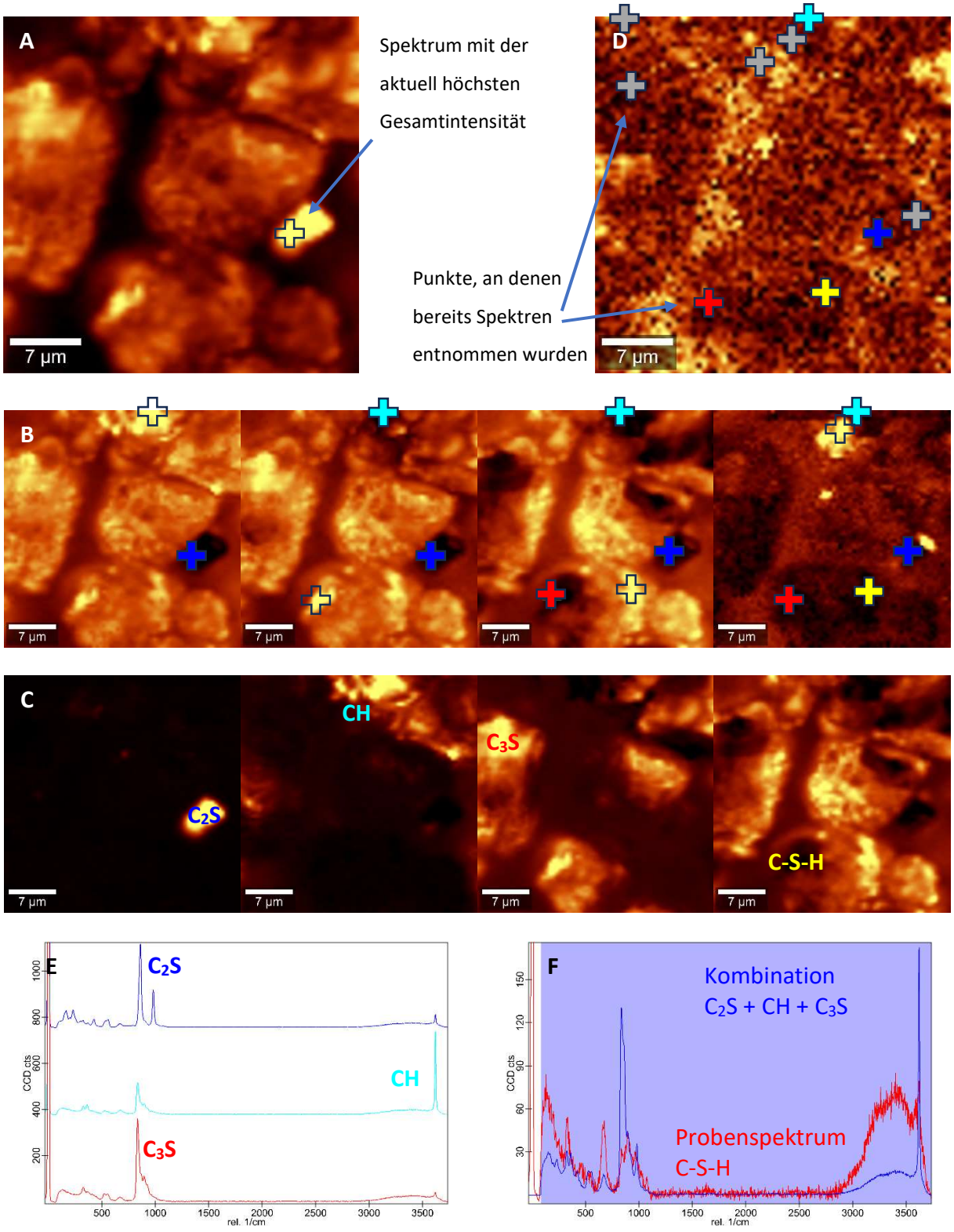

Abbildung 23: Kontrastbild der Gesamtintensität der Raman-Spektren (A), Kontrastbilder zur schrittweisen Auswahl der Punkte mit aktuell höchster Gesamtintensität (B), darunter die Verteilungen der einzelnen Komponenten (C), finales Kontrastbild (D), Spektren der bereits ausgewählten Komponenten (E) und Versuch, ein Spektrum (rot) über Spektren bereits ausgewählter Komponenten (blau) zu rekonstruieren (F).

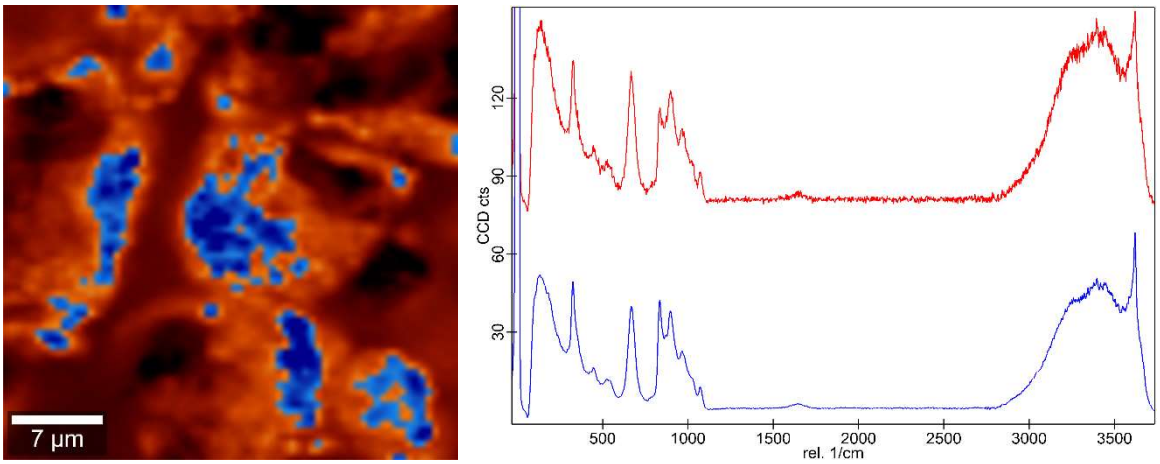

Abbildung 24: Raman-Image zur Verteilung von C-S-H mit angewandter Level-Maske (links) und Vergleich des Spektrums von C-S-H aus TCA (rot) und des Durchschnittsspektrums aus dem mittels Level-Maske ausgewählten Bereich (blau).

3.1.2 ATR-FTIR-Spektroskopie

3.1.2.1 Messmethodik

Die Messungen der IR-Spektren der C_3S-Proben wurden mit einem Bruker Tensor 27 FTIR-Spektrometer mit einem Diamanten als ATR-Element (PIKE Miracle™) durchgeführt. Gemessen wurde über einen Wellenzahlbereich von 500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} mit einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1}. Die Messung eines Spektrums bestand aus 20 Einzelspektren. Für die Messungen wurde die Software OPUS verwendet.

Die Messungen der Celitement-Proben wurden mit einem Bruker ALPHA II FTIR-Spektrometer und dem zugehörigen QuickSnap ATR-Probenmodul, welches ebenfalls über einen Diamanten als ATR-Element verfügt, durchgeführt. Gemessen wurde über einen Wellenzahlbereich von 400 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} mit einer spektralen Auflösung von 2 cm^{-1}. Die Messung eines Spektrums bestand aus 50 Einzelspektren. Für die Messungen wurde die Software OPUS verwendet.

Pulverproben wurden dabei mit einem Drehmomentstempel auf die Oberfläche des ATR-Elements gepresst. Für die *in situ* Hydratationsmessungen wurde 1 g der Probe mit einer Menge an demin. H_2O vermengt, sodass sich eine Paste ergab. Diese wurde vor Beginn der Messung eine Minute mit einem Spatel gerührt. Anschließend wurde ein Teil der Paste in einen Probenhalter aus Teflon gegeben (**Abbildung 25**), um sie möglichst luftdicht auf dem ATR-Element anzubringen. Der Probenhalter wurde dann mit dem Stempel angepresst. Das erste Spektrum wurde fünf Minuten nach dem Anrühren der Paste aufgenommen, anschließend wurde alle 15 Minuten gemessen.

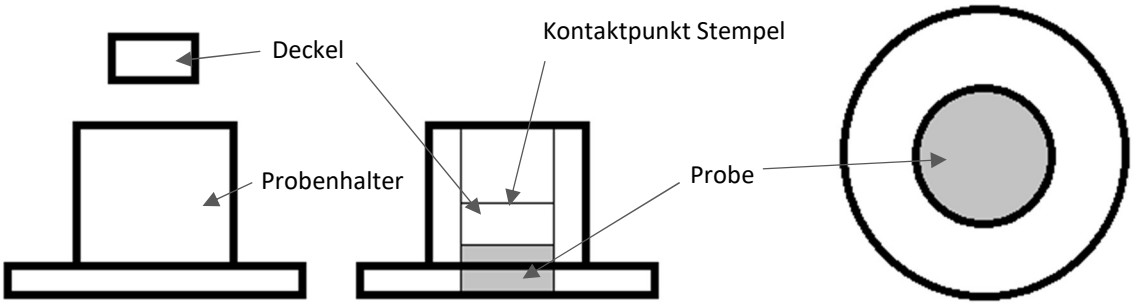

Abbildung 25: Probenhalter zur *in situ* IR-Messung der Hydratation aus Teflon mit Deckel (Seitenansicht, links), gefüllt mit Paste zur in situ Messung (Seitenansicht, Mitte und Ansicht von unten, rechts).

3.1.2.2 Auswerteroutine

Die Pulverspektren wurden mit der Software OPUS vorbearbeitet. Dabei wurde ein Mittelwert aus mehreren aufgenommenen Spektren gebildet. Anschließend wurden sie mithilfe der Software Origin mit Gauß-Peaks dekonvuliert. Bei Vergleich unterschiedlicher Spektren einer Serie von Pulverproben wurde zudem noch eine Normierung der Spektren durchgeführt.

Bei den Spektren der *in situ* Hydratationsmessungen wurde keine Normierung durchgeführt. Stattdessen wurde das Spektrum von H_2O (**Abbildung 26**), analog zu der Publikation von Higl, Hinder *et al.* (2021) (42), abgezogen (**Abbildung 27**). Hierzu wurde ein Faktor, basierend auf der Differenz der Mittelwerte eines Bereichs ohne Signale (2500 cm^{-1} bis 2700 cm^{-1}) und des Bereichs, in dem die breite Bande der O-H-Streckschwingungen ein Plateau bildet (3200 cm^{-1} bis 3400 cm^{-1}), berechnet. Anschließend wurde aufgrund der während der Messung zunehmenden Hintergrundverschiebung, welche vermutlich auf Veränderungen in der Probenkonsistenz und dem Kontakt der Probe zum ATR-Kristall zurückzuführen ist, ein linearer Hintergrundabzug durchgeführt. Als Referenz für den Hintergrundabzug wurde der Bereich zwischen 1200 cm^{-1} und 1250 cm^{-1} verwendet. Dieser Bereich wurde ausgewählt, da er frei von Signalen war und möglichst nahe an den Banden der Si-O-Streckschwingungen von C-S-H lag. Bei Messungen der Hydratation von C_3S mit Silica musste der Bereich aufgrund des IR-Spektrums von Silica zu höheren Wellenzahlen verschoben werden (1280 cm^{-1} bis 1330 cm^{-1}).

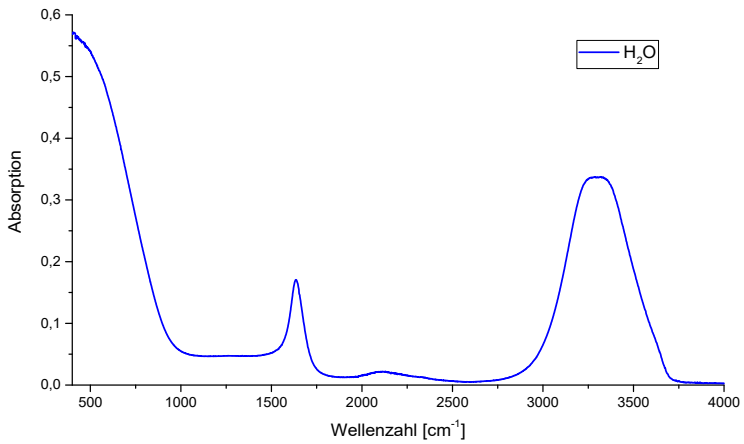

Abbildung 26: Für den Wasserabzug verwendetes IR-Spektrum von Wasser.

Anschließend wurden zur besseren Visualisierung des Hydratationsverlaufs Differenzspektren gebildet. Diese Vorgehensweise wurde von Ylmén *et al.* (13) (137) (138) auf dem Gebiet der Zementhydratation etabliert und auch von Higl, Hinder *et al.* (42) zur Untersuchung der Hydratation von C_3S angewandt. Dazu wurde von allen Spektren das nach fünf Minuten gemessene Spektrum abgezogen (**Abbildung 27C**). Die daraus resultierenden Spektren wurden mithilfe der Software Origin mit Gauß Peaks dekonvuliert.

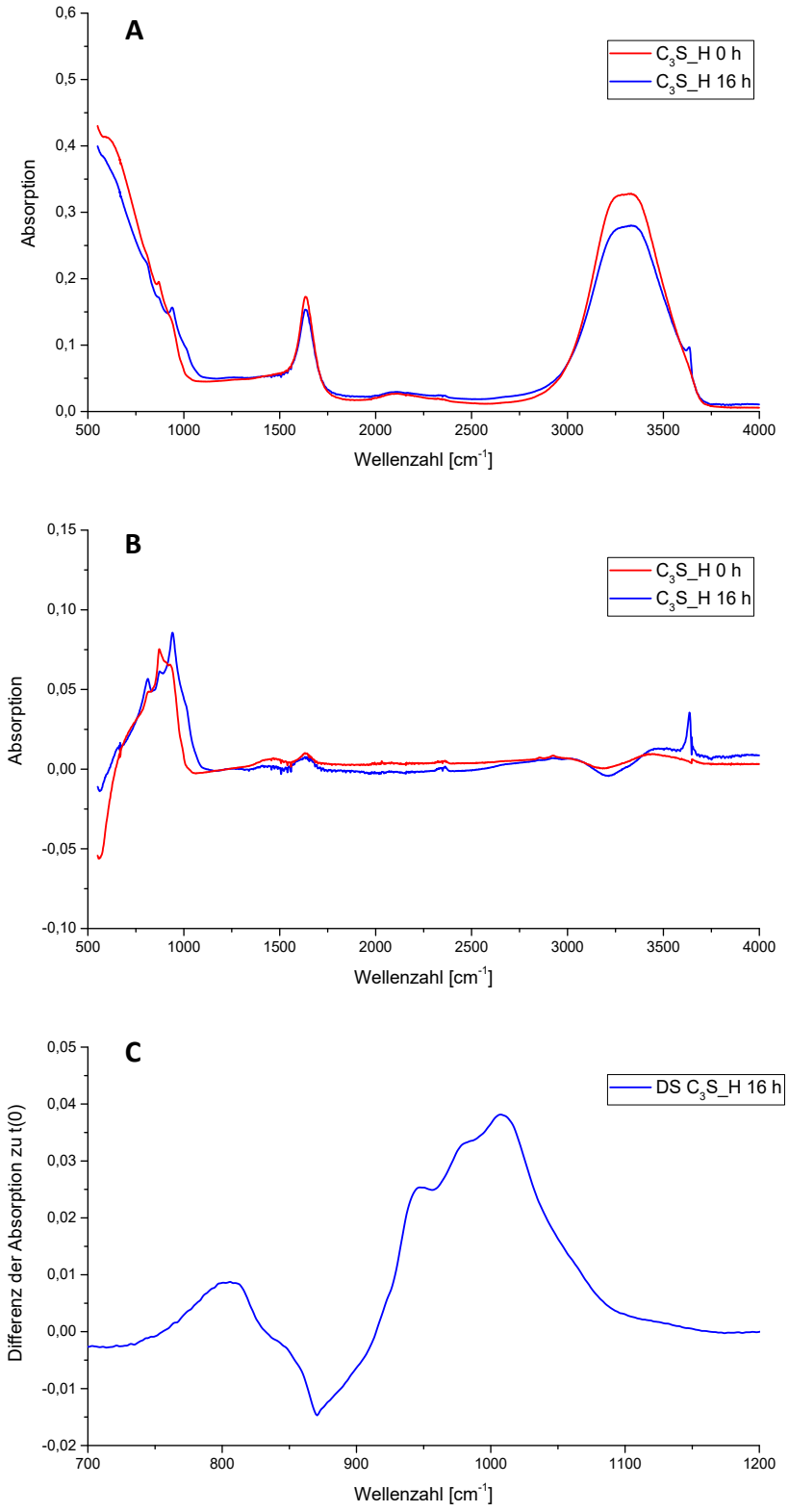

Abbildung 27: IR-Spektren einer *in situ* Messung der Hydratation von C_3S zu Hydratationsbeginn (rot) und nach 16 Stunden Hydratationsdauer (blau) (A). Dieselben Spektren nach Wasser- und Hintergrundabzug (B). Silica-Bereich des aus beiden Spektren gebildeten Differenzspektrums (C).

3.1.3 ^{29}Si-NMR-Spektroskopie

3.1.3.1 Messmethodik

Die ^{29}Si-Festkörper-NMR Messungen wurden an der TU München mit einem Bruker Avance 300 Spektrometer (300 MHz) im Magic Angle Spinning Modus durchgeführt. Dabei wurde mit einer magnetischen Feldstärke von 7,0455 T bei einer Resonanzfrequenz von 59,63 MHz gemessen. Die Proben wurden zur Messung in 7 mm Zirkonium(IV)-Oxid Rotoren gefüllt. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur mit Einzelpulsanregung (Pulslänge 5 µs, 8 dB) und mit einer Wiederholrate von 45 s durchgeführt. Die Rotationsgeschwindigkeit des Rotors betrug 5 kHz. Die chemischen Verschiebungen sind relativ zum Standard Tetramethylsilan $Si(CH_3)_4$ angegeben und zusätzlich zum externen sekundären Standard Tetrakis(trimethylsilyl)silan referenziert.

Neben den Messungen an der TU München wurden auch Messungen an der Universität Ulm durchgeführt. Dabei wurde ein Bruker Avance 400 Spektrometer eingesetzt und 4 mm Zirkonium(IV)-Oxid Rotoren verwendet. Auch hier wurden die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Anregung erfolgte mit einer Pulslänge von 4 µs. Die Wiederholrate betrug auch hier 45 s. Die Rotationsgeschwindigkeit des Rotors betrug in Abhängigkeit der Messung 4,5 kHz oder 5 kHz.

3.1.3.2 Auswerteroutine

Die ^{29}Si-NMR-Spektren wurden mit Origin unter Verwendung von Pseudo-Voigt Peaks dekonvuliert. Dabei wurden aufgrund der Dreierketten-Struktur von C-S-H, bei der Q^2-SiO_4-Tetraeder in zwei unterschiedlichen Positionen vorliegen, zwei Peaks von Q^2-SiO_4-Tetraedern benötigt, welche mit Q^{2p} und Q^{2b} bezeichnet werden. Da die Silikat-Ketten Unterbrechungen aufweisen, wurden zusätzlich Peaks für die endständigen Q^1-SiO_4-Tetraeder benötigt (**Abbildung 4** und **Abbildung 16**). Im Fall einer Verknüpfung der beiden gegenüberliegenden Silikat-Ketten (**Abbildung 17**) war außerdem ein Peak zur Abbildung der Q^3-SiO_4-Tetraeder notwendig. Zudem wurde, insbesondere bei Proben mit einem erhöhten Anteil an Q^3-SiO_4-Tetraedern, ein dritter Peak im Bereich des Signals von Q^2-SiO_4-Tetraedern benötigt. Hierzu wurde analog zu Klur *et al.* (121) ein Peak, der über die Nachbarschaft zu Q^3-SiO_4-Tetraedern definiert ist, verwendet. Die Bezeichnung Q^{2v} wurde von Klur *et al.* übernommen.

Da bei den Fits der ^{29}Si-NMR-Spektren von Celitement eindeutig ein geringer Anteil an Q^3-SiO_4-Tetraedern vorhanden war, insbesondere auch bei aktiviertem Celitement mit kurzen Silikat-Ketten, erscheint die Zuordnung des Peaks zwischen -88 ppm und -89 ppm als Q^2-SiO_4-Tetraeder in gepaarter Position die beste Wahl zu sein. Eine alternative Erklärung über Q^2-SiO_4-Tetraeder im Inneren einer längeren Kette (97) (129), ist bei den eher kurzen Ketten von Celitement unwahrscheinlich. Für die Berechnung der mittleren Kettenlänge spielt die genaue Auswahl der Zuordnung zudem keine Rolle, da auch alternative Zuordnungen die Bande als zugehörig zu Q^2-Tetraedern sehen.

Tabelle 15: Für die Fits der ^{29}Si-NMR-Spektren verwendete Peaks, deren Zuordnung und in den Fits angewandte Ober- und Untergrenze.

Bezeichnung	Beschreibung	Obergrenze	Untergrenze
Q^1(OH)	Kettenenden mit geringer Bindungsstärke	-74,5 ppm	-75,2 ppm
Q^1	Kettenenden in üblicher C-S-H Struktur	-79,4 ppm	-80,0 ppm
Q^{2b}	Tetraeder in verbrückender Position	-82,6 ppm	-84,0 ppm
Q^{2p}	Tetraeder in gepaarter Position	-85,1 ppm	-85,6 ppm
Q^{2v}	Tetraeder in gepaarter Position neben Q^3	-88,0 ppm	-89,0 ppm
Q^3	Vernetzende Tetraeder in Q^{2b} Position	(-92,0 ppm)	(-97,0 ppm)

Damit ergeben sich für die Fits des Syntheseprodukts die fünf in **Tabelle 15** aufgelisteten Peaks Q^1, Q^{2b}, Q^{2p}, Q^{2v} und Q^3 mit leichter Variation in ihrer exakten Position. Die Position von Q^3 wurde bei den Fits im Gegensatz zu den anderen Peaks bei den Fits kaum eingeschränkt, da auch bei Q^3 noch Unterscheidungen, basierend auf dem Bindungspartner des freien Sauerstoff-Atoms und der Umgebung des Tetraeders, vorgenommen werden

können. Aufgrund der geringen Intensität der Q^3-Bande, deren genaue Position teils auch durch Rauschen beeinflusst worden sein kann, wurde darauf jedoch verzichtet. Bei der Aktivierung von Celitement wurde zudem die Bildung einer weiteren Bande mit einer weniger negativen Verschiebung als Q^1 beobachtet. Diese Bande wurde weniger stark abgeschirmten Kettenenden zugeordnet und als Q^1(OH) bezeichnet. Die Begründung der Zuordnung erfolgt in **Kapitel 4.2.2.2**.

Neben Einschränkungen der Peakposition wurde auch die Peakbreite eingeschränkt. Dabei wurden jedoch sehr lockere Beschränkungen gewählt, da sich die Proben von Syntheseprodukt, Hydratationsprodukt und insbesondere aktiviertem Celitement sehr stark in ihrer Unordnung unterschieden. So kann bei aktiviertem Celitement aufgrund der Zerstörung der C-S-H-Struktur von breiteren Banden ausgegangen werden. Außerdem wurde darauf geachtet, dass entsprechend **Formeln 4** und **5** das Verhältnis zwischen Q^{2p} und Q^{2b} minimal 2:1 und das Verhältnis zwischen Q^{2v} und Q^3 maximal 2:1 betrug. Durch diese Verhältnisse wurde den theoretischen Vorgaben der Dreierkettenstruktur (**Abbildung 16** und **Abbildung 17**), sowie früheren Beobachtungen und Berechnungen entsprochen (57) (124) (139).

$$Q^{2p} \geq 2 * Q^{2b} \quad \textbf{(4)}$$

$$2 * Q^3 \geq Q^{2v} \quad \textbf{(5)}$$

Bei Vorkommen von AlO_4-Tetraedern in der C-S-H-Struktur musste das Fit-System entsprechend angepasst und erweitert werden. Da jeder AlO_4-Tetraeder in verbrückender Position eingebaut wird, muss er mindestens zwei SiO_4-Tetraeder in gepaarter Q^2-Position als Nachbarn haben. Q^2(1Al) wurde daher auf das Doppelte des Anteils von Al-Atomen relativ zu Si-Atomen fixiert. Außerdem kann er im Fall einer Verknüpfung mit der gegenüberliegenden Kette mit einem weiteren SiO_4-Tetraeder in Q^3-Position verbunden sein. Der Anteil an Q^3(1Al)-Tetraedern kann also maximal den selben Wert wie der Anteil von Al-Atomen relativ zu Si-Atomen erreichen. Damit ergab sich zwischen Q^2(1Al) und Q^3(1Al) folgende Beziehung:

$$Q^2(1Al) \geq 2 * Q^3(1Al) \quad \textbf{(6)}$$

Zudem musste beim Vorkommen von AlO_4-Tetraedern in der C-S-H-Struktur die Peakfläche der Q^3(1Al)-SiO_4-Tetraeder zu der Peakfläche der Q^3-SiO_4-Tetraeder addiert werden, bevor das in **Formel 5** angegebene Kriterium bezüglich des Zusammenhangs von Q^3 und Q^{2v} überprüft wurde.

Die mittlere Kettenlänge (MCL) wurde bei Auftreten von Q^3-Tetraedern gemäß **Formel 7** berechnet, die eine Adaption der von Lothenbach *et al.* (2022) (97) verwendeten Formel zur Bestimmung bei 11 Å Al-Tobermorit für

nicht vollständig vernetzte C-S-H-Ketten darstellt. Zusätzlich wurde **Formel 8** angewandt, um einen MCL-Wert zu errechnen, der besser mit typischerweise unverknüpften C-S-H-Ketten übereinstimmt.

$$MCL = \frac{4 * (Q^1 + Q^1(OH) + Q^{2p} + Q^{2b} + Q^{2v} + \frac{3}{2}Q^2(1Al) + Q^3 + Q^3(1Al))}{Q^1 + Q^1(OH)} \quad \textbf{(7)}$$

$$MCL = \frac{2 * (Q^1 + Q^1(OH) + Q^{2p} + Q^{2b} + Q^{2v} + \frac{3}{2}Q^2(1Al) + Q^3 + Q^3(1Al))}{Q^1 + Q^1(OH)} \quad \textbf{(8)}$$

3.2 Weitere Analysemethoden

3.2.1 Röntgendiffraktometrie

Mittels Röntgendiffraktometrie können die unterschiedlichen kristallinen Anteile einer Probe analysiert werden. Röntgenstrahlen eignen sich aufgrund ihrer Wellenlänge λ im Bereich von 10^{-10} m, welcher der atomaren Dimension Å entspricht, zur Analyse der Kristallgitter in einer Probe. Hierzu wird eine Probe aus einem stetig variierten Einfallswinkel Θ mit Röntgenstrahlung bestrahlt. Die reflektierte Strahlung wird von einem im selben Winkel zur Probe stehenden Detektor gemessen. Bei Reflexion an einem regelmäßig aufgebauten Kristallgitter kommt es zu einer Überlagerung der Strahlung, die an unterschiedlichen Netzebenen gestreut wird. Der daraus resultierende Gangunterschied verursacht bei bestimmten Einfallswinkeln eine konstruktive Interferenz. Der hierzu benötigte Einfallswinkel wird gemäß der Bragg-Gleichung (**Formel 9**) vom Netzebenenabstand d der Kristallstruktur bestimmt. Da bei amorphen Phasen wie C-S-H und Celitement keine einheitliche Kristallstruktur vorliegt, zeigen diese Komponenten sehr breite Banden anstatt scharfer Reflexe (**Abbildung A 3**).

$$d = \frac{n * \lambda}{2 * \sin\Theta} \qquad \textbf{(9)}$$

Um eine Quantifizierung des amorphen Anteils vorzunehmen und damit auch eine genaue Quantifizierung der kristallinen Anteile durchzuführen, wurde den Proben 20 % Korund als Standard beigemischt. Die Proben und Korund wurden in einem Achatmörser sanft vermischt, um eine zusätzliche Beschädigung der Kristallstrukturen gering zu halten. Von den Proben mit internem Standard wurden mittels Frontloading Verfahren Pulverpresslinge angefertigt.

Die Messung der Proben erfolgte in einem PANalytical MPD X'pert Pro Diffraktometer, ausgestattet mit einer Empyrean Cu-Anode mit Ni-Filter sowie einem PIXcel Detektor-System. Es wurde mit der Software X'pert Data Collector betrieben. Die Messungen wurden bei einer Generatorleistung von 45 kW bei 40 mA im Winkelbereich 5 °2Θ bis 120 °2Θ durchgeführt. Die Strahlung wurde durch eine Soller-Blende mit 0,04 rad und außerdem durch eine automatisch variierbare Divergenzblende geleitet. Damit konnte bei jedem Einfallswinkel eine gleichbleibende Probenfläche mit 10 mm vermessen werden. Der Probenträger rotierte während der gesamten Messung, um Effekte durch eine eventuelle Vorzugsorientierung der enthaltenen Kristalle zu vermeiden.

Die Auswertung der Diffraktogramme mit der in der Analytik von zementären Systemen etablierten Rietveld-Methode ermöglichte die Quantifizierung der einzelnen Komponenten und wurde mit der Software TOPAS 6 von Bruker durchgeführt.

3.2.2 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung über die Röntgenfluoreszenzanalyse wurde mit einem MagiX PRO von PANalytical vorgenommen. Die Messungen wurden im Labor von SCHWENK Zement in Karlstadt gemäß DIN EN 196-2 durchgeführt. Dabei wurden die Proben zunächst bei 950 °C bis zur Massenkonstanz geglüht, um den Glühverlust zu bestimmen. Anschließend wurde eine Schmelztablette unter Einsatz eines K1 Prime Fluxer von Katanax hergestellt. Dabei wurde die mit Aufschlussmittel vermischte Probe auf 1070 °C erhitzt. Als Aufschlussmittel wurde eine Lithiumborat-Mischung von Katanax eingesetzt. Das Verhältnis zwischen Probe und Aufschlussmittel Betrug 1:11. Die hergestellte Schmelztablette wurde anschließend mit einer Rh-Röhre mit einer Leistung von 4 kW als Strahlungsquelle gemessen. Die Röntgenenergiespektren wurden auf Basis einer Kalibration automatisch ausgewertet und die chemische Zusammensetzung der Probe ausgegeben.

3.2.3 Wärmeflusskalorimetrie

Die Messungen der Hydratationswärme und des Wärmeflusses wurden mit einem TAM Air Kalorimeter mit acht Probenplätzen von der Firma TA Instruments durchgeführt. Dabei wurde 1 g der Probe in 20 mL Admix Ampullen vorgelegt. Nachdem die Probe und das für die Hydratation zuzugebende Wasser auf 20 °C temperiert wurden, wurde eine dreißigminütige Hintergrundmessung durchgeführt. Anschließend wurde die Messung gestartet und die für die Messung benötigte Menge an Wasser über Spritzen zugegeben. Bei Celitement wurde immer mit einem w/b-Verhältnis von 1,0 gemessen. Bei C_3S und C_3S mit zusätzlichem Silica wurde das w/b-Verhältnis auf den bei der *in situ* IR-Spektroskopie angewandten Wert eingestellt. Die Kalorimetrie-Messungen wurden frühestens nach drei und spätestens nach sieben Tagen Hydratationsdauer beendet.

3.2.4 Thermogravimetrische Analyse

Der Massenverlust beim Erhitzen einer Probe auf 1000 °C wurde mit einer Netzsch TG 209 F3 Tarsus, ausgestattet mit einem automatischen Probenwechsler, bestimmt. Dabei wurde eine Heizrate von 10 K/min eingesetzt und in Stickstoffatmosphäre gemessen. Die Probenmasse wurde automatisch vom Gerät bestimmt und betrug bei allen Proben etwa 70 g. Um Carbonatisierung vorzubeugen, wurde der Wartebereich des Probenwechslers dauerhaft mit Stickstoff geflutet.

3.2.5 Stickstoffsorptionsmessung

Die Stickstoffsorptionsmessung ist eine Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche. Sie wurde mit einem Nova 800 Physisorption Analyzer von Anton Paar durchgeführt. Die Messungen wurden im Labor von SCHWENK Zement in Karlstadt durchgeführt. Dabei wurde das in DIN ISO 9277 beschriebene Verfahren

angewandt. Die Proben wurden vor der Messung bei 105 °C getrocknet und nach Einsetzen in das Probengefäß entgast. Anschließend wurde eine 5-Punkt BET-Isotherme gemessen, durch die eine lineare Regressionsgerade gelegt wurde, über die sich die Menge an adsorbiertem Stickstoff in einer Monoschicht bestimmen ließ. Aus diesem Ergebnis konnte die spezifische Oberfläche der Probe berechnet werden. Dabei wurde neben der äußeren Oberfläche auch die Oberfläche, der von außen zugänglichen Poren bis zu einem Durchmesser von mindestens 2 nm berücksichtigt.

3.2.6 Partikelgrößenbestimmung

Zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung von Celitement-Pulvern wurde der CAMSIZER X2 von Microtrac Retsch verwendet. Damit konnten am trockenen Pulver die Partikel im Bereich von 2 µm bis 2000 µm erfasst werden. Bei der Messung wurde das Pulver im X-Jet Modul über einer Venturidüse mit Druckluft dispergiert. Der Dispergierdruck betrug 100 kPa. Die dispergierten Partikel wurden von zwei Kameras mit unterschiedlicher Auflösung aufgenommen. Dabei wurde über Belichtung mittels Stroboskop-LEDs die Aufnahme von 300 Bildern je Sekunde ermöglicht, welche von der CAMSIZER-Software automatisch ausgewertet wurden.

Zur Bestimmung der Partikelgröße wurde die Methode xc_{min} angewandt, da diese Methode am ehesten an eine Sieblinie angelehnt ist. Dabei wurde der minimale Partikeldurchmesser verwendet. Außerdem wurde die Rundheit der Partikel beobachtet. Die Angabe der Kenngrößen erfolgte zudem nicht über Partikelanzahl, sondern volumetrisch.

Tabelle 16: Bei CAMSIZER Messungen ermittelte Kenngrößen.

Kenngröße	Beschreibung	Formel
$Q_3(10)$	Maximale Partikelgröße der feinsten 10 %	-
$Q_3(50)$	Median der Partikelgröße des Probenvolumens	-
$Q_3(90)$	Minimale Partikelgröße der gröbsten 10 %	-
$Q_3(98)$	Minimale Partikelgröße der gröbsten 2 %	-
$Mv_3(x)$	Mittelwert der Partikelgröße	$\mathrm{Mv_3(x)} = \sum_{i=1}^{n} \mathrm{V_i x_i} \,/\, \sum_{i=1}^{n} \mathrm{V_i}$
$SPHT_3$	Rundheit der Partikel	$\mathrm{SPHT} = 4\pi \mathrm{A} \,/\, \mathrm{U^2}$

3.2.7 Festigkeitsprüfung

Die Druckfestigkeit von Celitement-Proben wurde nach einem, zwei, sieben und 28 Tagen bestimmt. Diese Bestimmung fand nach DIN E 196-1 im Mörtellabor von SCHWENK Zement in Karlstadt statt. Dazu wurden zunächst prismatische Prüfkörper mit den Maßen 40 mm × 40 mm × 1600 mm hergestellt.

Zur Herstellung der Prismen wurde ein Mörtel aus Zement und CEN-Normensand im Verhältnis von 1:3 bei einem w/b-Verhältnis von 0,4 hergestellt. Das w/b-Verhältnis weicht von der Norm ab, da bei Celitement bereits Wasser enthalten ist und somit weniger zugegeben werden muss, um vergleichbare Daten zu erhalten. Der Mörtel wurde unter Anwendung des in der Norm festgelegten Mischprogramms hergestellt, in die Prüfkörperform gegeben und durch Vibration verdichtet. Nach 24 Stunden wurden die Prüfkörper aus der Form ausgeschalt und anschließend bis zur Prüfung im Wasserbad bei 20 °C gelagert.

Die Prüfung der Festigkeit fand mit einer Biegezug-Druckprüfmaschine DB-300/30 der Walter + Bai AG statt. Dabei wurden die Prismen zunächst auf die Biegezugsfestigkeit geprüft, indem die beiden Enden der Prismen auf eine Halterung gegeben wurden und auf die Mitte der Prismen zunehmend Druck ausgeübt wurde. Am Zeitpunkt des Bruchs des Prüfkörpers wurde die Biegezugfestigkeit bestimmt. Danach wurde and den beiden Hälften die Druckfestigkeit gemessen, indem der Prüfkörper bis zur Strukturschädigung von oben durch eine Presse unter Druck gesetzt wurde.

3.2 Materialien

3.2.1 C_3S-System

3.2.1.1 Verwendete Materialien

Für die Untersuchungen der Hydratation von C_3S wurde monoklines C_3S von der Firma SCHWENK Zement GmbH & Co. KG aus $CaCO_3$ (Merck) und SiO_2 (Alfa Aesar) synthetisiert. Um die monoklinische (M3) Modifikation des C_3S zu stabilisieren, wurden Al_2O_3 (Alfa Aesar) und MgO (Merck) eingesetzt. Dabei wurde die in **Tabelle 17** angegebene Rezeptur verwendet. Es ergab sich ein molares C/S-Verhältnis von 2,97. Das synthetisierte Material wurde bis zu einem d_{50} von 12,3 µm aufgemahlen.

Tabelle 17: Rezeptur der C_3S Synthese. (140)

	CaO	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**MgO**	**C/S-Verhältnis**
m-C_3S	71,7 %	25,9 %	0,6 %	1,8 %	2,97

Bei den Hydratationsversuchen von C_3S wurde mit demineralisiertem H_2O gearbeitet. Zudem wurden bei einer Versuchsreihe bis zu 40 % des C_3S durch kolloidales SiO_2 (Merck) ersetzt.

3.2.1.2 Proben

Am System C_3S wurden Hydratationsmessungen mit H_2O bei w/b = 0,5 durchgeführt. Zusätzlich wurde das in der Probe vorliegende C/S-Verhältnis variiert. Hierzu wurde eine zunehmende Menge der Probe mit kolloidalem SiO_2 ersetzt. Die daraus resultierenden C/S-Verhältnisse wurden so gewählt, dass der komplette Bereich von reinem C_3S bis hin zu den bei Jennit und bei Tobermorit auftretenden C/S-Verhältnissen (49) abgedeckt war. Mit 1,76 wurde auch ein C/S-Verhältnis gewählt, welches im Bereich des durchschnittlichen C/S-Verhältnis einer bei der Hydratation von Portlandzement entstandenen C-S-H-Phase liegt (131). Mit 1,12 und 1,30 waren zudem Proben dabei, deren C/S-Verhältnisse im Bereich der C/S-Verhältnisse von Celitement liegen (77). Mit zunehmender Zugabe von kolloidalem SiO_2 war aufgrund der hohen Oberfläche ein Anheben des w/b-Verhältnisses notwendig. Die Hydratation der Proben (**Tabelle 18**) wurde mittels Raman-Mikroskopie und IR-Spektroskopie *in situ* verfolgt.

Tabelle 18: Proben zur *in situ* Hydratationsmessung am C_3S-System.

Probenbezeichnung	Anteil C_3S	Anteil SiO_2	C/S-Verhältnis	Vergleichssystem	w/b-Verhältnis
C_3S_H	100 %	0%	2,97	C_3S	0,4 bis 1,0
C_3S(2,5)_H	97,5 %	2,5 %	2,7	-	0,66
C_3S(5)_H	95 %	5 %	2,47	-	0,75
C_3S(10)_H	90 %	10 %	2,08	-	1,0
C_3S(15)_H	85 %	15 %	1,76	C-S-H (131)	1,5
C_3S(20)_H	80 %	20 %	1,51	Jennit (49)	2,0
C_3S(25)_H	75 %	25 %	1,30	Celitement (77)	2,2 bis 2,5
C_3S(30)_H	70 %	30 %	1,14	Celitement (77)	2,5 bis 3,0
C_3S(40)_H	60 %	40 %	0,83	Tobermorit (49)	3,0 bis 4,0

3.2.2 Celitement-System

Die Proben für die Untersuchung von Celitement wurden von der Firma Celitement GmbH & Co. KG bereitgestellt. Es wurden zwei Gruppen von Material untersucht, welches unterschiedlich synthetisiert wurde. Dabei handelte es sich zum einen um eine Reihe von Proben, die extern synthetisiert wurden und eine besonders hohe Reinheit aufwiesen. Diese Proben werden in der Arbeit als C-r (Celitement rein) bezeichnet. Sie eignen sich aufgrund der hohen Reinheit sehr gut als Modellsystem für die Analytik und ermöglichen eine präzisiere Interpretation der Ergebnisse. Da für ihre Herstellung allerdings besonders reine Synthesematerialien verwendet werden, spielen sie für die Produktion im industriellen Maßstab keine Rolle.

Die zweite Gruppe von Proben wurde in der Celitement-Pilotanlage gemäß dem Standardverfahren im Autoklav synthetisiert. Sie werden im Folgenden als C-s (Celitement Standard) bezeichnet. Dabei wurden Sande eingesetzt, die nur bedingt reaktive Nebenbestandteile wie Feldspate und Calcit enthielten. Bei diesen Sanden handelt es sich um ein Naturprodukt. Daher unterscheiden sich die daraus synthetisierten Proben teilweise in ihrer chemischen und mineralogischen Zusammensetzung. Um diese Variation zu berücksichtigen, wurden die in der Arbeit untersuchten Celitement-Proben gemäß ihrer Synthese gruppiert (**Tabelle 19**).

Tabelle 19: In der Arbeit verwendete Synthesegruppen.

Synthesegruppe	C/S-Verhältnis	Besonderheit der Synthesegruppe
C-r	1,25	Externe Synthese mit besonders hoher Reinheit und Umsetzung
C-s-1	1,20	Standard
C-s-2	1,20	Hoher Anteil an Feldspaten
C-s-3	1,20	Geringer Anteil an Feldspaten

Des Weiteren wurden für die Aktivierungsmahlung unterschiedliche Mühlentypen eingesetzt. Neben dem Mühlentyp wurde, um unterschiedliche Energieeinträge zu prüfen, auch die Aktivierungsdauer, bzw. Anzahl der Durchläufe oder die Aktivierungsintensität durch Änderung der Mühlenleistung oder der Materialaufgaberate variiert. Die Mühlentypen und die Bezeichnung der damit aktivierten Proben sind in **Tabelle 20** aufgelistet. Dabei ergibt sich mit Einbezug des Synthesetyps das folgende Probenbezeichnungsschema:

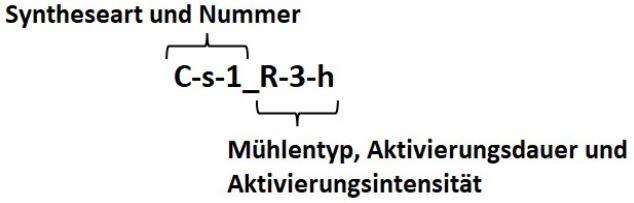

Abbildung 28: Probenbezeichnung der Celitement-Proben.

Tabelle 20: Zur Aktivierung von Celitement eingesetzte Mühlen und Variationen der Aktivierungsmahlung.

Mühlentyp	Aktivierungsdauer	Aktivierungsmahlung	Probenkürzel
Rührwerkskugelmühle	1 Durchlauf	Geringe Intensität	R-1-g
		Mittlere Intensität	R-1-m
		Hohe Intensität	R-1-h
	2 Durchläufe	Geringe Intensität	R-2-g
		Mittlere Intensität	R-2-m
		Hohe Intensität	R-2-h
	3 Durchläufe	Geringe Intensität	R-3-g
		Mittlere Intensität	R-3-m
		Hohe Intensität	R-3-h
Palla-Mühle (klein)	1 h	Keine Variation	Pk-1
	2 h		Pk-2
	3 h		Pk-3
	6 h		Pk-6
	x min	*in situ* Probennahme	Pk-is-x
Kugelmühle	24 h	Keine Variation	K

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 C_3S-System

4.1.1 Pulverprobe

Zur Charakterisierung der synthetisch hergestellten C_3S-Probe wurde ein Raman-Imagescan mit einer Fläche von 80 µm x 80 µm und Pixeln im Abstand von 0,33 µm aufgenommen. Das resultierende Durchschnittsspektrum (**Abbildung 29**) wird dominiert von den für m-C_3S bekannten Banden der asymmetrischen Deformationsschwingung der SiO_4-Tetraeder bei 520 cm^{-1} und 545 cm^{-1} sowie deren symmetrischer Streckschwingung bei 830 cm^{-1} und 890 cm^{-1} (**Tabelle 5**). Eine Schulter bei 860 cm^{-1} ist auf eine geringe Menge an β-C_2S zurückzuführen und wird der symmetrischen Streckschwingung der SiO_4-Tetraeder zugeordnet (**Tabelle 6**).

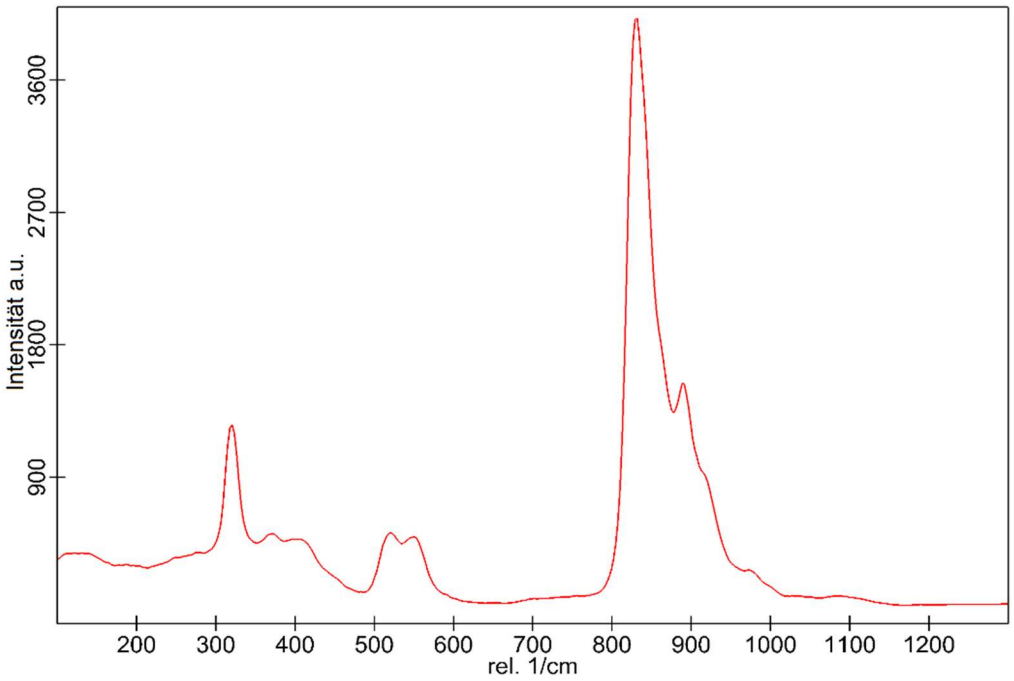

Abbildung 29: Durchschnittsspektrum des synthetisch hergestellten C_3S.

Tabelle 21: Daten aus der Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms (**Abbildung A 2**) der C_3S-Probe.

	C_3S	**C_2S**	**Periklas**	**Calcit**	**amorph**
C_3S	77,2 %	3,7 %	1,3 %	0,3 %	17,5 %
C_3S (ohne amorph)	93,6 %	4,5 %	1,6 %	0,4 %	-

Auf einem mittels TCA erstellten Raman-Image der Messung können neben den zahlreichen m-C_3S-Körnern auch vereinzelt Körner bestehend aus β-C_2S identifiziert werden (**Abbildung 30**). Die Probe besteht jedoch zu etwa 95 % aus C_3S-Körnern. Dieses Ergebnis wird von den Daten aus der Rietveld-Verfeinerung des Röntgendiffraktogramms (**Tabelle 21**) bestätigt.

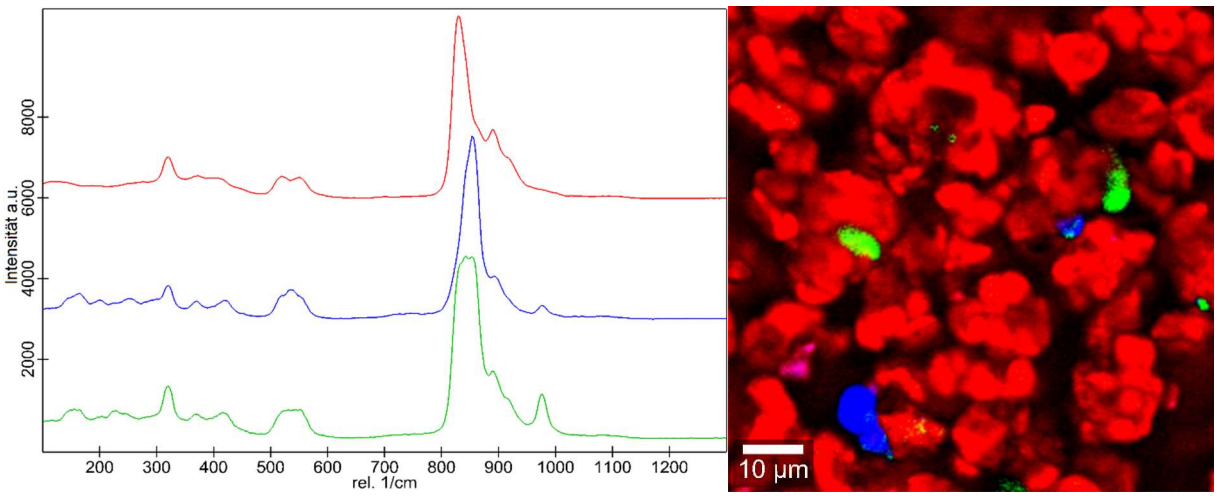

Abbildung 30: Durchschnittsspektren der unterschiedlichen in der C_3S-Probe enthaltenen Komponenten m-C_3S (rot), β-C_2S (blau) und einer weiteren C_2S-Phase (grün) sowie Raman-Image der vermessenen Probenfläche.

Bei der TCA wurde neben m-C_3S und β-C_2S noch eine dritte Calciumsilikat-Phase gefunden. Dabei handelt es sich ebenfalls um ein Dicalcium-Silikat. Aufgrund der gut von den anderen Banden separierten Bande bei ungefähr 975 cm^{-1} kann es sich nicht um γ-C_2S handeln. Möglich wären ein strukturell etwas anderes β-C_2S oder eine Modifikation von α-C_2S. So weist es ein für α-C_2S typisches Raman-Spektrum mit breiten Doppelpeaks im Bereich von 840 cm^{-1} bis 860 cm^{-1} sowie im Bereich von 515 cm^{-1} bis 555 cm^{-1} auf. Diese Modifikation von C_2S ist in ihrer Reinform nicht bei Umgebungstemperatur stabil und wandelt sich normalerweise beim Abkühlen des Materials in β- oder γ-C_2S um. Sie kann aber über den Einbau von Bariumoxid oder Bortrioxid stabilisiert werden. (103)

Das in dieser Arbeit verwendete Material enthielt weder Bariumoxid noch Bortrioxid, jedoch Magnesiumoxid und Aluminiumtrioxid. Eine stabilisierende Wirkung dieser zu Bariumoxid und Bortrioxid ähnlichen Oxide auf die α-C_2S-Modifikation ist denkbar. So zeigten beispielsweise auch Natriumoxid und Kaliumoxid eine unterschiedlich starke stabilisierende Wirkung auf α-C_2S (141).

Ein möglicher Grund für die breiten Doppelpeaks könnte auch eine Überlagerung von β-C_2S und m-C_3S sein. Um dies zu überprüfen, wurde versucht, das Spektrum durch Kombination der Spektren von β-C_2S und m-C_3S nachzubilden (**Abbildung 31**). Das mathematisch nachgebildete Spektrum zeigte, außer bei einer zusätzlichen

Bande bei 226 cm^{-1} und der Bande bei 976 cm^{-1}, eine gute Übereinstimmung. Die Abweichungen bei diesen Banden können durch eine Störung der Kristallstruktur durch den Einbau von Fremd-Ionen oder durch eine unterschiedliche Orientierung der Kristallstruktur im Verhältnis zum Laserstrahl entstehen.

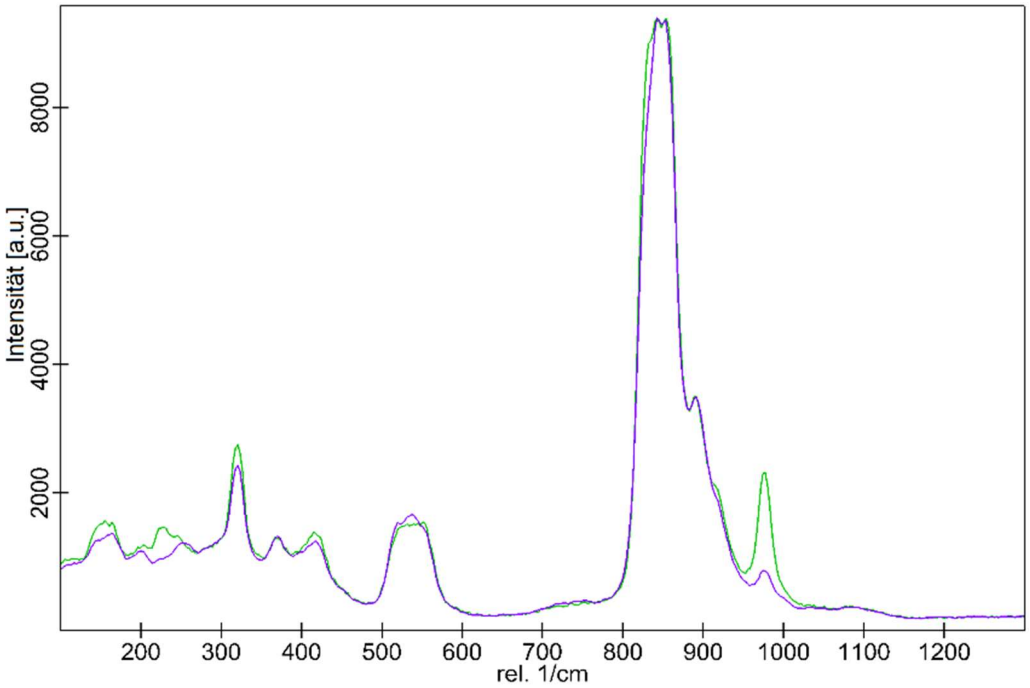

Abbildung 31: Spektrum der zweiten C_2S-Phase (grün) und Kombination der Spektren von m-C_3S und β-C_2S (lila).

Neben dem Raman-Spektrum der trockenen C_3S-Probe wurde auch ein IR-Spektrum aufgenommen (**Abbildung 32**). Das IR-Spektrum der trockenen C_3S-Probe zeigte den Literaturwerten aus **Tabelle 9** weitgehend entsprechende Banden der symmetrischen und asymmetrischen Deformationsschwingung der SiO_4-Tetraeder bei 447 cm^{-1} und 516 cm^{-1}. Außerdem lag im Bereich von 700 cm^{-1} bis 1000 cm^{-1} eine breite, durch die symmetrischen und asymmetrischen Si-O-Streckschwingungen verursachte Bande mit einem Peak bei 876 cm^{-1}. Schultern bei 889 cm^{-1} und 941 cm^{-1} sind ebenfalls auf C_3S zurückzuführen. Des Weiteren waren Schultern bei 844 cm^{-1} und 910 cm^{-1} zu erkennen. Diese beiden Schultern sind durch den geringen Anteil an C_2S in der Probe zu erklären (**Tabelle 10**).

Der Bereich der Silica-Streckschwingungen des IR-Spektrums der C_3S-Probe wurde in Origin dekonvuliert (**Abbildung 33**), um die Anteile an C_2S besser darzustellen und die Peaks von C_3S als Grundlage für die Origin-Fits der Differenzspektren der *in situ* Hydratation von C_3S-Proben zu verwenden. Als Grundlage für die Dekonvolution wurden die in **Tabelle 9** angegebenen Banden von C_3S sowie die in **Tabelle 10** angegeben Banden von C_2S genutzt. Zusätzlich wurde eine breite Bande bei 795 cm^{-1} benötigt.

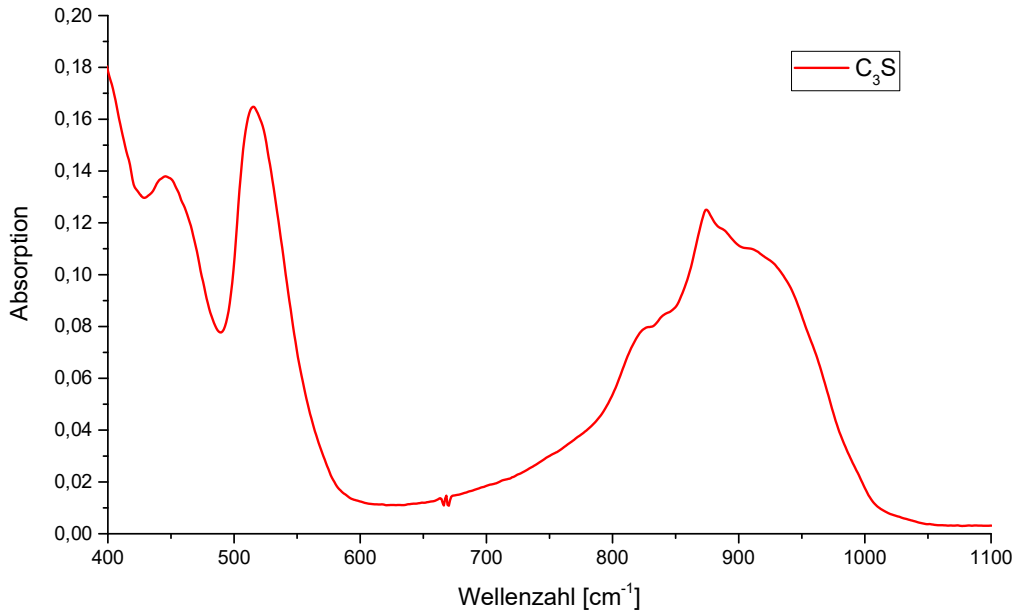

Abbildung 32: IR-Spektrum von synthetisch hergestelltem C_3S mit etwa 5 % C_2S.

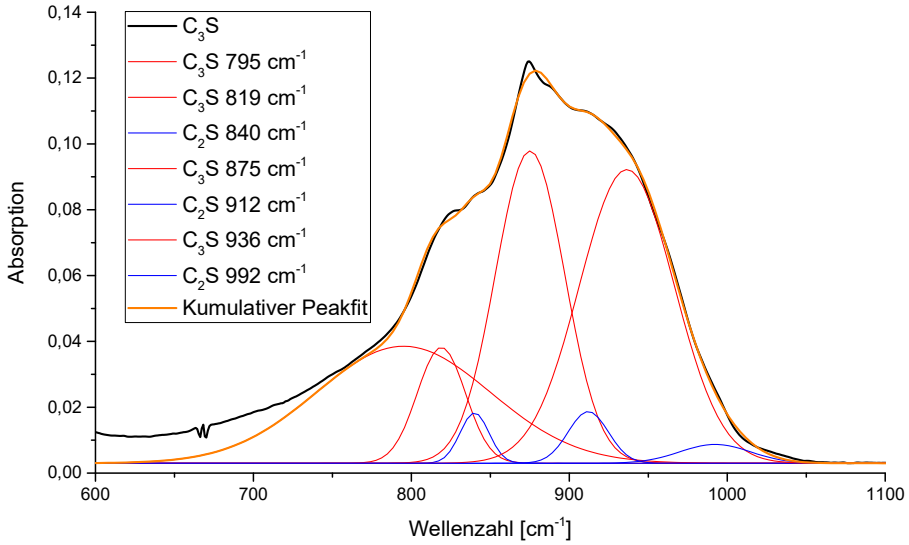

Abbildung 33: Dekonvolution des IR-Spektrums von C_3S im Bereich der Silica-Streckschwingungen. Banden von C_3S in rot und C_2S in blau.

4.1.2 Hydratationsversuche

Bei den *in situ* Messungen der Hydratation von C_3S kam es sowohl bei den Raman-Messungen wie auch bei den ATR-FTIR-Messungen zu messtechnischen Schwierigkeiten. So kam es bei beiden Messmethoden gelegentlich zu Signalverlust, da sich die Probe aufgrund von Austrocknen oder Schwinden vom ATR-Kristall bzw. vom CaF_2-Deckglas ablöste. Dies war insbesondere bei Proben, die ein höheres w/b-Verhältnis benötigten, problematisch. Um dem entgegenzuwirken, wurde die verwendete Probenmenge etwas reduziert und die Messzelle zusätzlich abgedichtet.

Bei den Raman-Messungen trat zusätzlich insbesondere bei der Hydratation von reinem C_3S die vermehrte Bildung von teils über 100 µm großen Portlanditkristallen an der Oberfläche des CaF_2-Deckglases auf (**Abbildung 34**). Die Bildung großer Portlanditkristalle bei der Hydratation von C_3S ist nicht unüblich und konnte von Kjellsen und Justnes (2004) (142) bei SEM-Messungen an einem Probenquerschnitt beobachtet werden. Eine bevorzugte Bildung an Kontaktflächen wurde zudem von John und Stephan (2021) (112) beobachtet und ist auf einen Wasserfilm, welcher das Wachstum der Kristalle begünstigt, zurückzuführen. Dieser Effekt kommt durch den Einbau des zunächst frei verfügbaren Wassers in die Hydratationsprodukte von C_3S zu Stande. Dabei kommt es durch den Verbrauch des Wassers zu einer Übersättigung hinsichtlich Ca^{2+} und OH^- und infolgedessen zur Bildung von Portlanditkristallen. (143)

Von der Portlanditbildung betroffene Bereiche zeigten beim Raman-Imaging zudem größere C_3S-Körner als Bereiche, die frei von großen Portlanditkristallen waren (**Abbildung 34**, oben links). Dies ist auf Wassermangel durch Verbrauch bei der Bildung von Portlandit, sowie den Einschluss der Körner in die Portlanditkristalle zurückzuführen. So beobachteten auch Torres-Carrasco *et al.* (2019) (14) den Einfluss der Portlanditbildung auf die Verteilung von Wasser. Bei den Körnern von C_2S konnten nach drei Tagen keine deutlichen Unterschiede zwischen eingeschlossenen und freien Körnern festgestellt werden. Im Gegensatz zu den meist von C-S-H bedeckten C_3S-Körnern, zeigten sie auch keine deutliche Hülle aus C-S-H. Dies passt zur deutlich langsameren Hydratationskinetik von C_2S.

Neben dem lokalen Einfluss auf die Hydratationskinetik ist die Bildung von Portlandit auch für die Auswertung der Spektren und Images problematisch. So ist Portlandit stärker Raman-aktiv als C-S-H und besitzt eine breite Bande bei etwa 680 cm^{-1}, welche sich mit der einzigen nicht durch C_3S und C_2S überlagerten Bande von C-S-H bei etwa 670 cm^{-1} überlagert (**Tabelle 7** und **Tabelle 8**). Die Überlagerung des Spektrums von C-S-H im Bereich von 800 bis 1000 cm^{-1} durch zahlreiche andere Komponenten, wie C_3S und C_2S (**Abbildung 34**) und zusätzlich dessen breiten Banden untereinander, erschwert die Interpretation des Raman-Spektrums von C-S-H. Die wichtigsten Banden von C-S-H und deren gängige Zuordnungen sind in **Tabelle 8** aufgelistet.

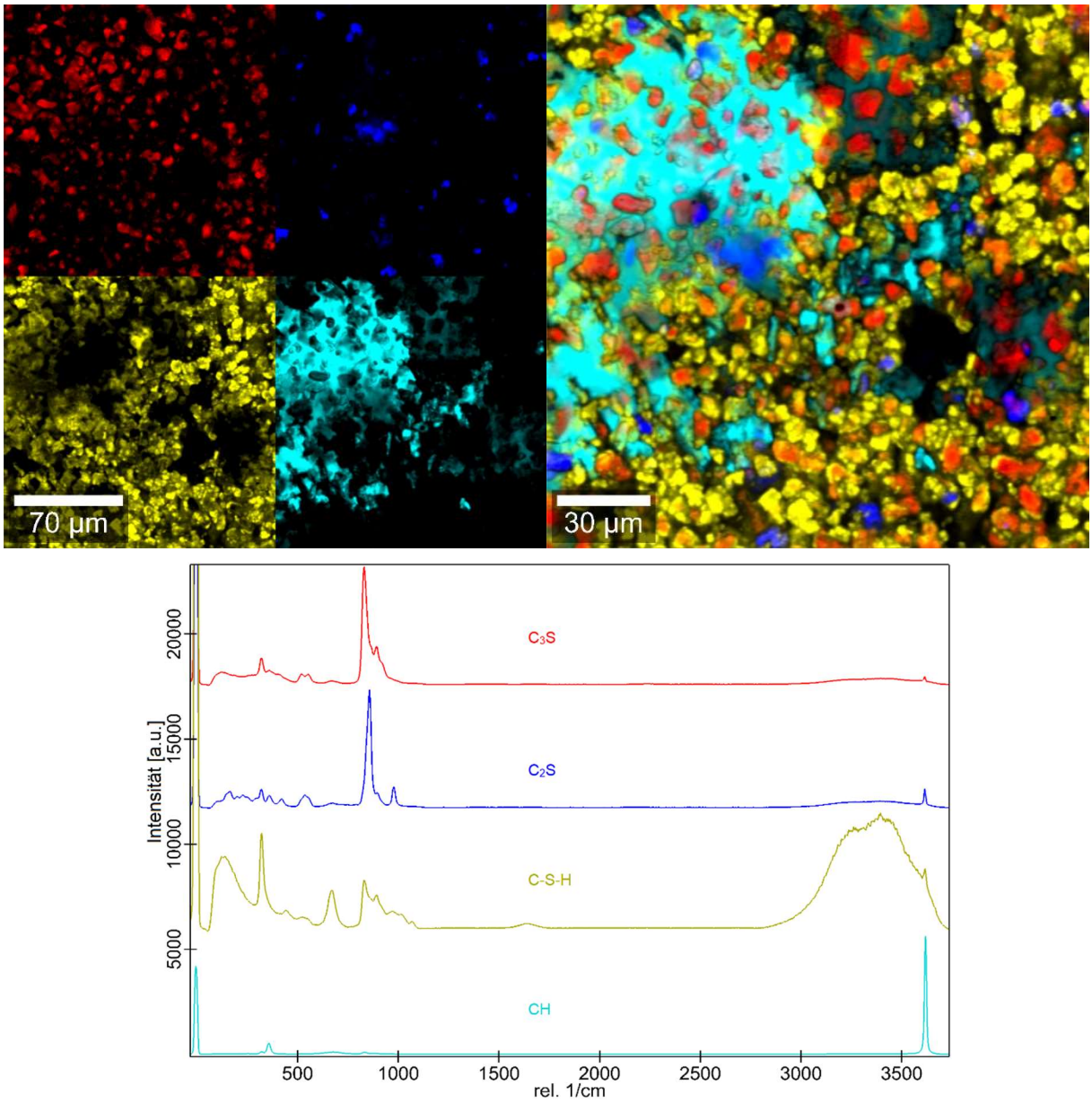

Abbildung 34: Raman-Image einer drei Tage bei w/b = 0,5 hydratisierten C_3S-Probe (oben rechts) mit den Phasen C_3S (rot), C_2S (blau), C-S-H (gelb) und CH (türkis). Verteilung der einzelnen Komponenten (oben links) und für das Imaging verwendete Spektren der Komponenten (unten).

Wie beim Raman-Spektrum von C-S-H ist auch die Analyse des IR-Spektrums von C-S-H aufgrund von Überlagerungen durch andere Komponenten wie C_3S und C_2S erschwert (**Abbildung 14**). Zudem ist die Überlagerung der C-S-H Banden durch Wasser und durch die verschiedenen Banden von C-S-H untereinander bei dessen IR-Spektren ein größeres Problem als bei den Raman-Spektren.

4.1.2.1 C_3S-Hydratation mit H_2O

Die *in situ* Raman-Spektren der Hydratation einer aus der C_3S-Probe mit demineralisiertem Wasser (w/b = 0,5) angerührten Paste zeigten in den ersten sechs Stunden keine große Änderung (**Abbildung 35** und **Abbildung 36**). Nur die Bande von C_3S bei 835 cm^{-1} nahm in den ersten Stunden etwas zu. Dies war vermutlich dem langsamen Absetzen der Probe geschuldet. Nach neun Stunden konnte die Bildung einer geringen Menge von C-S-H (670 cm^{-1}) und im Gegenzug eine leichte Abnahme von C_3S und Wasser beobachtet werden. Nach 18 Stunden hatte eine sprunghafte Abnahme von Wasser stattgefunden und die Bildung von Portlandit (3620 cm^{-1}) hatte begonnen (**Abbildung 36**). Zu diesem Zeitpunkt hatte auch die Bande von C_3S stark abgenommen. In den folgenden Stunden nahmen die Banden von C_3S und Wasser weiter ab, während die Bande von Portlandit weiter mit variierender Geschwindigkeit zunahm. Das Wachstum von C-S-H konnte in Bereichen mit Portlandit aufgrund der Signalüberlagerung nicht mehr beobachtet werden.

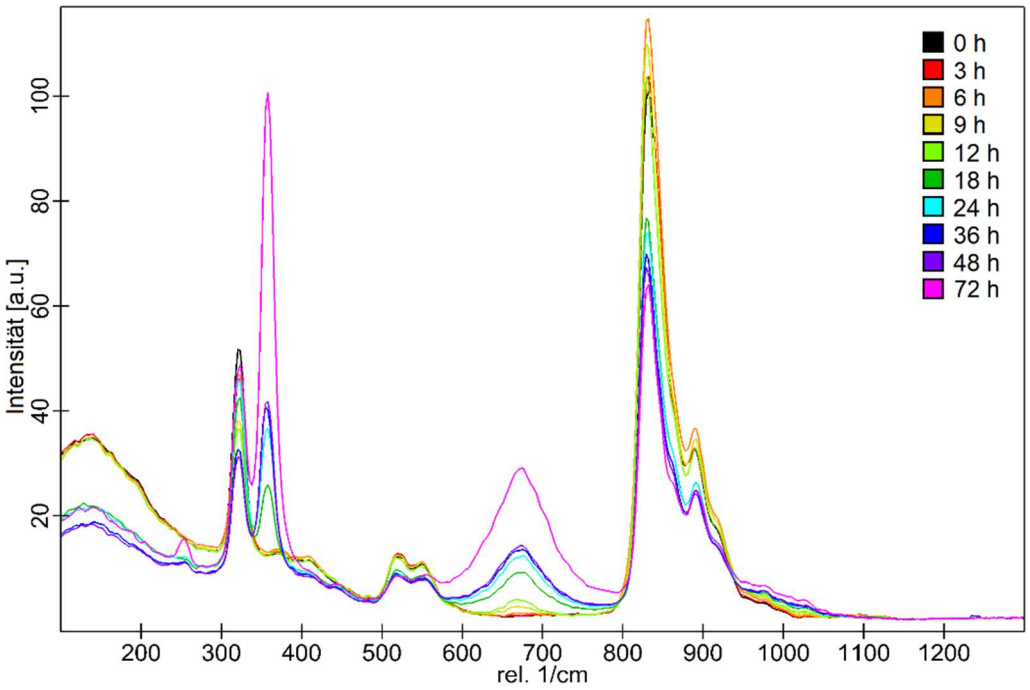

Abbildung 35: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5.

Um die lokalen Veränderungen im Wasserhaushalt der Probe zu beobachten, wurden Raman-Images erstellt, die die Verteilung von Wasser zeigen (**Abbildung 37**). Nach dem Anmischen der Probe waren die Kapillarporen zwischen den C_3S- und C_2S-Körnern vollständig mit Wasser gefüllt. Nach 12 Stunden Hydratation waren sie noch immer vollständig gefüllt. Außerdem war um die C_3S-Körner eine Veränderung im Wasserhaushalt erkennbar. Dies ist auf die Bildung von C-S-H zurückzuführen. Nach 18 Stunden waren alle größeren Kapillarporen frei von Wasser. Portlandit hatte sich jedoch nur im oberen Bereich des Bildausschnittes gebildet (**Abbildung 38**). Eine

Verdrängung von Wasser durch Portlandit kann also ausgeschlossen werden. Stattdessen müssen der Verbrauch von Wasser für die Hydratation sowie das Verdunsten von Wasser aus der Probe die Gründe für das Austrocknen der Kapillarporen sein. Aufgrund der Messung an der Unterseite der Probe kann davon ausgegangen werden, dass an dieser Stelle zuletzt Wasser in den Kapillarporen vorhanden war. Eine starke Zunahme der Konzentration von Ca^{2+} und OH^- in der zuletzt verbliebenen Porenlösung und die daraus resultierende Übersättigung hinsichtlich Portlandit, dürfte die Auskristallisation von Portlandit direkt am Deckglas ausgelöst haben.

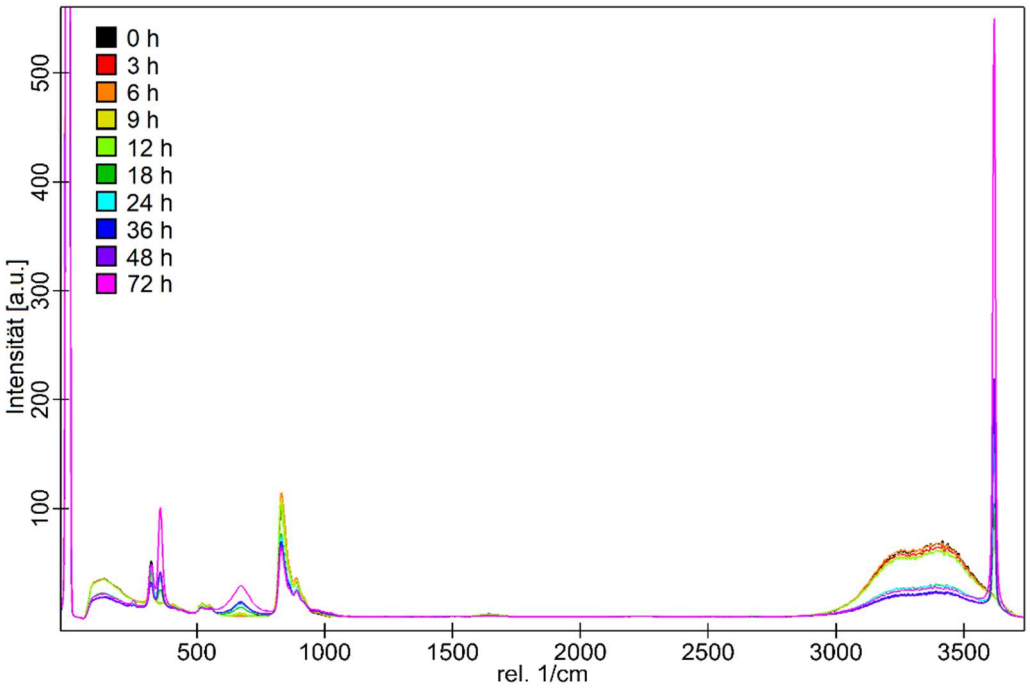

Abbildung 36: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5.

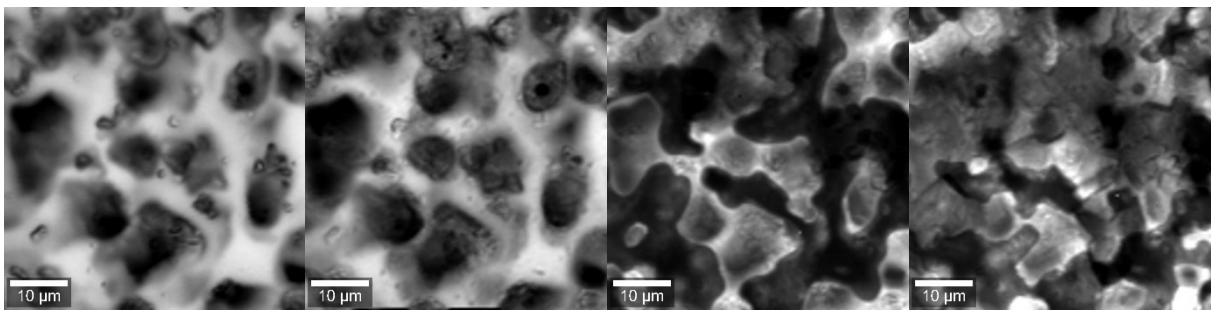

Abbildung 37: Wasser (weiß) in der C_3S-Paste mit w/b = 0,5 zu Hydratationsbeginn, nach 12 h, nach 18 h und nach 72 h (von links nach rechts).

Auch nach dem Austrocknen der Kapillarporen kommt die Hydratation jedoch nicht zum Erliegen. Das wird sowohl in den Spektren (**Abbildung 35**), wie auch den Raman-Images (**Abbildung 37** und **Abbildung 38**) deutlich.

Hier ist eine weitere Veränderung in der Verteilung von Wasser erkennbar. Dies ist auf eine Umwandlung des Wassers, welches die noch freien Partikel umschloss, zu C-S-H und Portlandit zurückzuführen. So ist auch noch eine deutliche Zunahme von Portlandit am dritten Tag der Hydratation erkennbar. Das Voranschreiten der C-S-H-Bildung nach dem Austrocknen der Kapillarporen wurde zusätzlich anhand von Durchschnittspektren des Probenbereichs, der nach 48 Stunden keine starke Portlanditbildung zeigte, verfolgt (**Abbildung 39**). Dabei konnte an der Bande bei 670 cm^{-1} weiterhin die Bildung von C-S-H verfolgt werden, jedoch mit abnehmender Geschwindigkeit nach 18 Stunden. Das Signal von C_3S bei 835 cm^{-1} nimmt auch im Bereich ohne Portlanditbildung insbesondere zwischen 12 und 18 Stunden ab. Die Abnahme ist jedoch weniger sprunghaft, was darauf schließen lässt, dass ein Teil der Abnahme auf Maskierung durch die Hydratationsprodukte zurückzuführen ist.

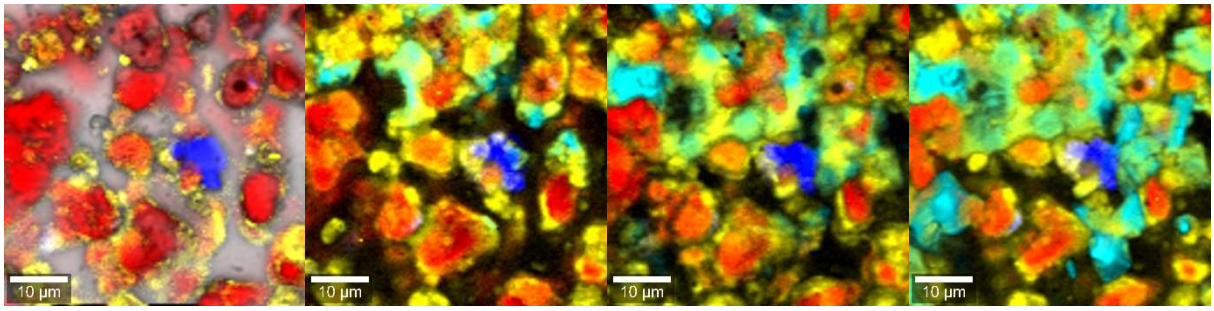

Abbildung 38: Raman-Images einer C_3S-Paste mit w/b = 0,5. Abgebildet sind C_3S (rot), C_2S (blau), C-S-H (gelb) und CH (türkis) nach 12 h, 18 h, 48 h und 72 h (von links nach rechts).

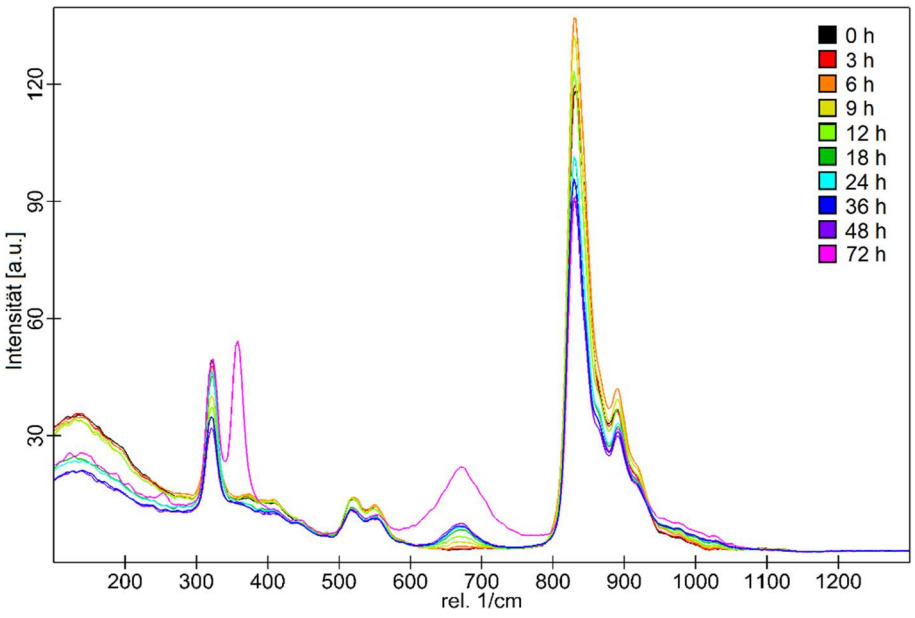

Abbildung 39: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5. Durchschnittsspektren der Bereiche ohne Portlanditbildung in den ersten zwei Tagen.

Um die Phasenentwicklung während der Hydratation genauer zu untersuchen, wurde die maximale Intensität der Banden von C-S-H (bei etwa 670 cm^{-1}), C_3S (bei etwa 835 cm^{-1}), Wasser (bei etwa 3400 cm^{-1}) und Portlandit (bei etwa 3620 cm^{-1}) über drei Tage gegen die Hydratationsdauer aufgetragen (**Abbildung A 7**). Da die Bande von Portlandit durch einen Wasserhintergrund leicht angehoben und die Bande von C-S-H bei Anwesenheit von Portlandit stark beeinflusst wird, wurde die Intensität dieser Banden um den Beitrag der störenden Banden korrigiert. Dies wurde mit den Durchschnittsspektren des Bereichs, in dem sich früh Portlandit bildete (**Abbildung 40**, rechts), und mit den Durchschnittsspektren des Probenbereichs ohne frühe Portlanditbildung durchgeführt (**Abbildung 40**, links). Zusätzlich wurde die Kurve der Hydratationswärme aus der Wärmeflusskalorimetriemessung der Hydratation von C_3S mit dem w/b-Verhältnis 0,5 aufgetragen. Dabei wurde die bei der Anfangshydrolyse freigesetzte Wärme nicht berücksichtigt, indem die Wärme nach 30 Minuten Hydratationsdauer als Nullpunkt gewählt wurde. Die vollständige Kurve der Messung der Hydratationswärme ist in **Abbildung 82** zu finden.

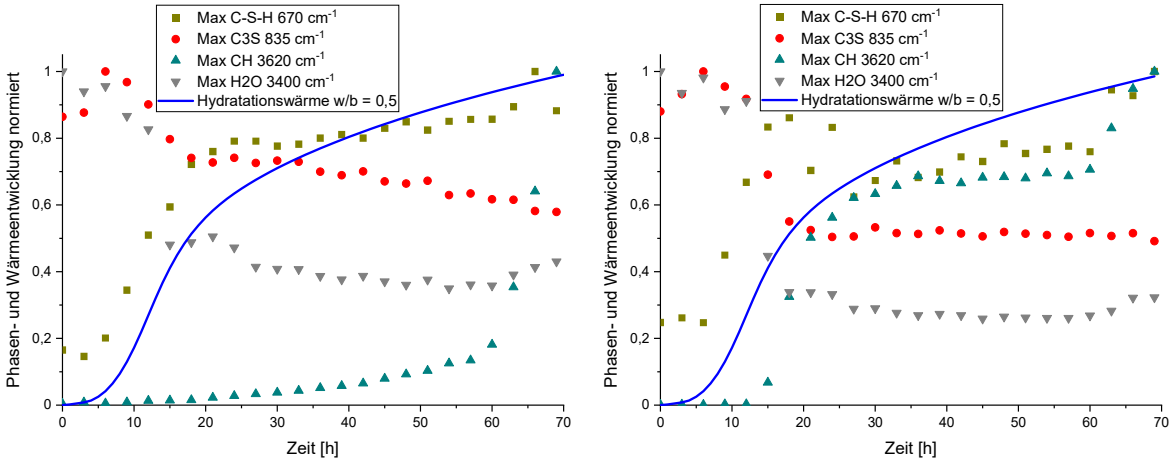

Abbildung 40: Normierte Phasenentwicklung von C-S-H (korrigiert, dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis), Portlandit (korrigiert, türkises Dreieck) und Wasser (graues Dreieck) bei der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5. Auf Basis des Bereichs ohne (links) und mit früher Portlanditbildung (rechts).

Die ersten Stunden der Hydratation zeigten in beiden Bereichen der Probe keine Bildung von Hydratationsprodukten und stellen somit die dormante Periode dar. Auch die Wärmekurve zeigte erst nach etwa drei Stunden einen Anstieg. Die Accelerationsperiode der Hydratation konnte bei der Raman-Messung mit der Bildung von C-S-H und der Abnahme von C_3S und Wasser erst nach sechs bis neun Stunden festgestellt werden. Zu diesem Zeitpunkt begann auch der starke Anstieg der Wärmekurve. Bis 18 Stunden nahm die Menge an C-S-H stark zu. In diesem Zeitraum fand auch eine deutliche Abnahme von C_3S und Wasser statt. Zu diesem Zeitpunkt lässt auch die Wärmeentwicklung nach.

Das Signal von Wasser blieb zunächst nahezu konstant und begann ähnlich wie das Signal von C_3S abzunehmen. Dabei fiel im Probenbereich mit früher Portlanditbildung der Wasserverlust stärker aus als im Bereich ohne frühe Portlanditbildung. Auch im Probenbereich ohne frühe Portlanditbildung fiel das Signal von Wasser im Zeitraum, in dem die Portlanditbildung begann, auf 50 % des Ausgangswerts. Der Wasserverlust stoppte die Hydratation nicht ab. So konnte in den Bereichen, in denen sich zunächst kein Portlandit bildete, ein weiteres Wachstum von C-S-H bis etwa 20 Stunden beobachtet werden (**Abbildung 40**, links). Danach stellte sich die stetige Phase ein, in der eine sehr langsame kontinuierliche Bildung von C-S-H sowie ein stetiger Verbrauch von C_3S stattfand.

Portlandit begann sich nach 15 Stunden in einigen Bereichen der Probe zu bilden. Das stärkste Wachstum von Portlandit wurde jedoch erst zwischen 15 und 21 Stunden beobachtet und somit nach der Abnahme von Wasser und zeitgleich mit der stärksten Abnahme von C_3S (**Abbildung 40**, rechts). Dabei war die Abnahme von C_3S in Bereichen mit Portlanditbildung ausgeprägter als in Bereichen ohne Bildung von Portlandit, was ein Verdecken der Klinkerkörner durch Portlandit, welches sich teilweise zwischen den Körnern und dem Deckglas gebildet haben muss, bestätigt. Dieser Effekt ist auch an der Intensität von C-S-H, welches sich bereits an den Körnern gebildet hatte, erkennbar. Im weiteren Verlauf blieben die Intensitäten der C_3S-Bande und der C-S-H-Bande dann konstant. Dies spricht, wie auch die größeren C_3S-Körner in Bereichen mit Portlandit aus **Abbildung 34**, für eine enge Ummantelung der Klinkerkörner durch Portlandit, was eine weitere Hydratation verhinderte.

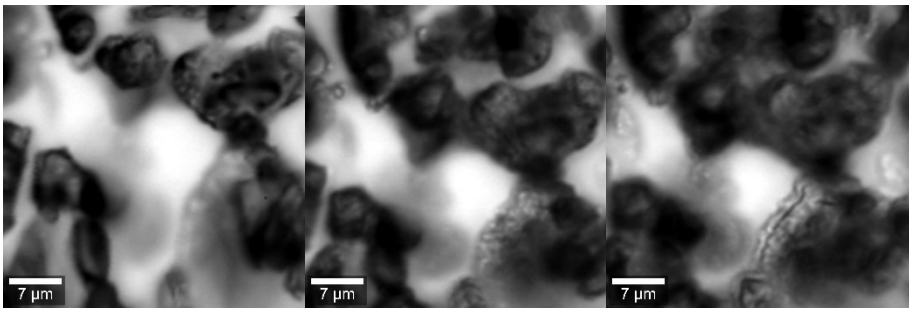

Abbildung 41: Wasser (weiß) in der C_3S-Paste mit w/b = 1,0 zu Hydratationsbeginn, nach 12 h und nach 48 h (von links nach rechts).

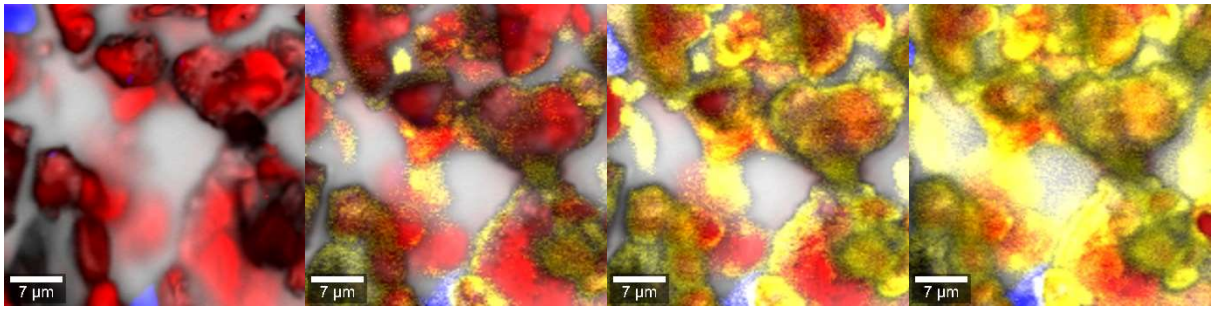

Abbildung 42: Raman-Images einer C_3S-Paste mit w/b = 1,0. Abgebildet sind C_3S (rot), C_2S (blau), C-S-H (gelb) und Wasser (weiß) zu Hydratationsbeginn, nach 12 h, 24 h und 48 h (von links nach rechts).

Um den Einfluss des Austrocknens der Kapillarproben genauer zu untersuchen, wurde eine weitere C_3S-Probe mit w/b = 1,0 angemischt. Bei diesem deutlich höheren w/b-Wert liegt Wasser so stark im Überschuss vor, dass dessen Verbrauch durch die Bildung von C-S-H und Portlandit keinen großen Einfluss auf den Wasserhaushalt haben dürfte. Ein Austrocknen der Kapillarporen war daher nicht zu erwarten und konnte auch nicht beobachtet werden (**Abbildung 41**).

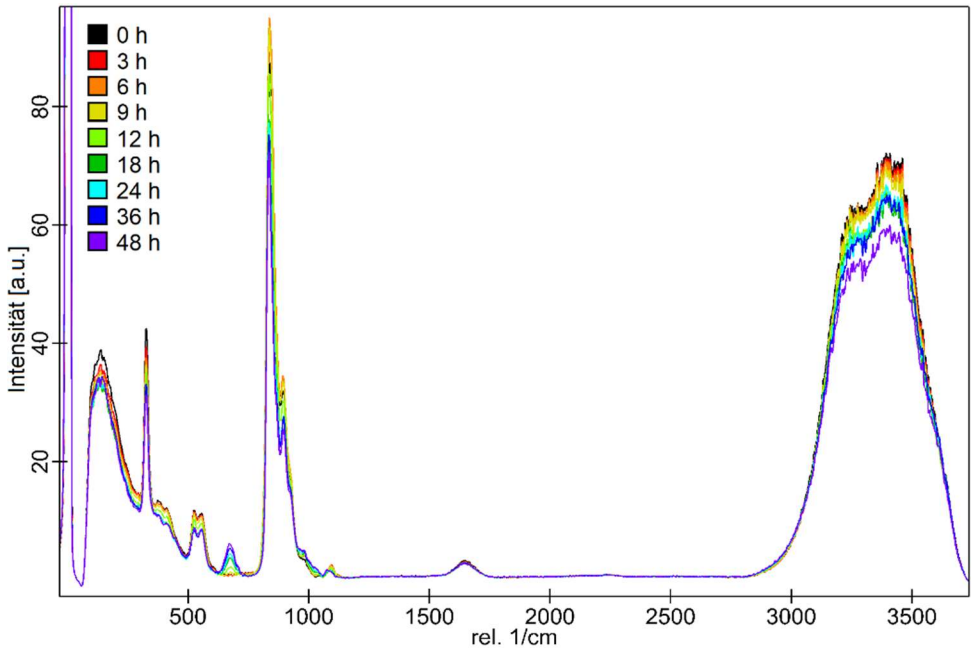

Abbildung 43: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 1,0.

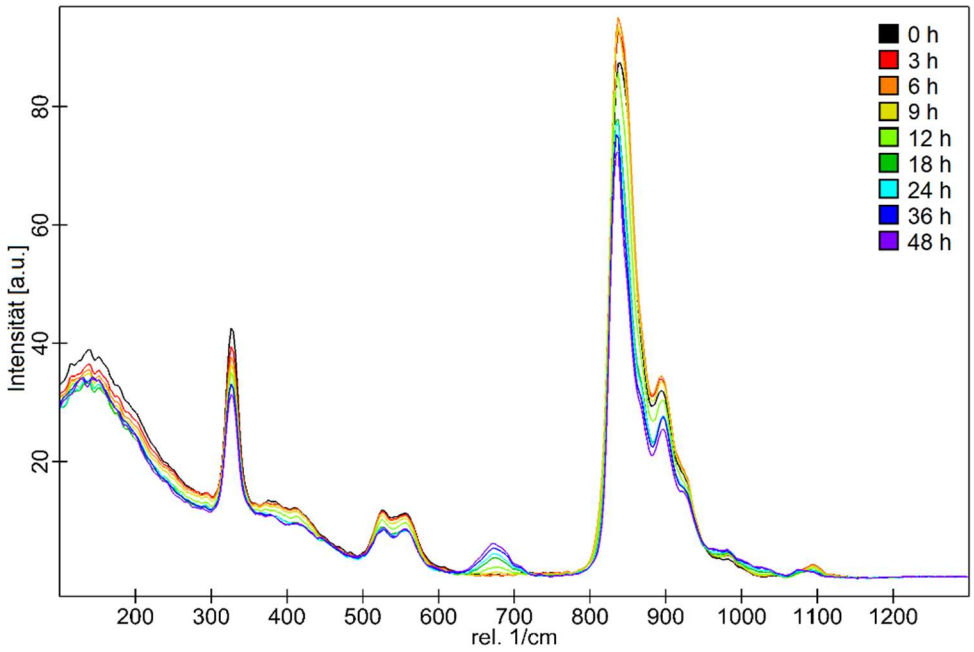

Abbildung 44: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 1,0.

Dementsprechend ist bei den Durchschnittsspektren der Probe eine leichte kontinuierliche Wasserabnahme im Bereich von 2700 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} zu erkennen (**Abbildung 43**). Große Sprünge aufgrund des Austrocknens der Kapillarporen waren nicht zu beobachten. Auch eine Bildung von Portlandit konnte nicht beobachtet werden. Somit blieb zumindest das Deckglas frei von Portlandit und die Entwicklung von C-S-H konnte besser verfolgt werden (**Abbildung 42**). Die Abnahme der C_3S-Bande konnte bei dieser Probe ebenfalls besser beobachtet werden, da kein Einschluss von C_3S-Körnern durch Portlandit erfolgte, wodurch kein plötzlicher Abfall der Signalintensität stattfand und die Körner auch weiter an der Hydratation teilnehmen konnten (**Abbildung 44**).

Wie bei der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5 wurde auch von der Hydratation bei w/b = 1,0 die Phasenentwicklung basierend auf der Intensität der prominentesten Banden von Wasser, C-S-H, C_3S und Portlandit grafisch aufgetragen (**Abbildung 45**). Analog zu Studien von Thomas (2007) (30) und Kirby *et al.* (2012) (144) konnte hierbei, außer möglicherweise einer minimalen Verlängerung der dormanten Periode, keine wesentliche Veränderung in der Frühphase der Hydratationskinetik durch das höhere w/b-Verhältnis beobachtet werden. Dies wurde dabei durch oberflächennahe Nukleation von C-S-H in der Frühphase der Hydratation erklärt. Bestimmend für die Rate, mit der C-S-H gebildet wird, ist laut dieser Theorie die Oberfläche der Klinkerkörner und nicht das w/b-Verhältnis.

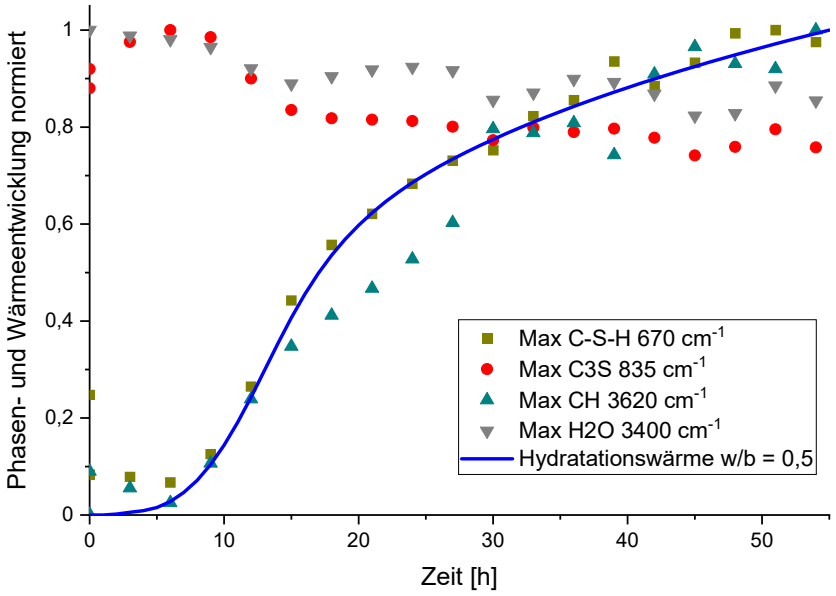

Abbildung 45: Normierte Phasenentwicklung von C-S-H (korrigiert, dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis), Portlandit (korrigiert, türkiser Pfeil nach oben) und Wasser (grauer Pfeil nach unten) bei der Hydratation von C_3S mit w/b = 1,0.

Das erste C-S-H konnte erst nach etwa neun Stunden, und somit etwas später als bei w/b = 0,5 gefunden werden. Wie bei der Probe mit w/b = 0,5 verlangsamte sich jedoch auch hier die C-S-H-Bildung nach etwa 18 Stunden. Ein deutlicher Unterschied lag im weniger ausgeprägten Abflachen der Kurve der C-S-H-Bildung. Das kann an einer insgesamt leicht verlangsamten Hydratation liegen. Wahrscheinlicher ist allerdings, dass bei der Probe mit w/b = 0,5 durch das Austrocknen der Kapillarporen der Platz für eine zusätzliche C-S-H-Bildung ausging und somit der Übergang in ein durch Diffusion kontrolliertes Regime, wie von Bishnoi und Scrivener (2009) (145) beschrieben, nicht möglich war. Im durch Diffusion kontrollierten Regime sind die C_3S-Körner bereits von einer dichten C-S-H-Schicht umschlossen und es wird langsam der von den C_3S-Körnern weiter entfernte Porenbereich mit C-S-H gefüllt. Dies ist durch das Austrocknen der Kapillarporen nicht möglich. Stattdessen kann nur eine weitere Verdichtung der C-S-H-Phase direkt an der Klinkeroberfläche stattfinden. So ist bei den Raman-Images der Probe mit w/b = 1,0 in **Abbildung 42** nach 48 Stunden C-S-H in den Kapillarporen zu finden, während bei einem w/b-Verhältnis von 0,5 auch nach 72 Stunden kein C-S-H in den Kapillarporen zu finden war und diese stattdessen langsam mit Portlandit gefüllt wurden (**Abbildung 38**).

Ley-Hernandez *et al.* (2018) (146) führten die Unempfindlichkeit der Zement-Hydratation hinsichtlich des w/b-Verhältnisses auf Sedimentation der Klinkerkörner zurück, wodurch die Hydratation nur in einem Teil der Paste stattfinden konnte. Nur ein Aufbrechen der Sedimentation durch ein erneutes Aufrühren der Paste führte zu einer höheren Umsetzungsrate. Dementsprechend müsste die Umsetzungsrate bei beiden Proben zunächst ähnlich sein und nach dem Austrocknen der Kapillarporen bei der Probe mit w/b = 1,0 höher liegen. Die Phasenentwicklungskurve des portlanditfreien Bereichs der Probe mit w/b = 0,5 zeigte jedoch nach zwei Tagen Hydratationsdauer nur noch 66 % C_3S im Vergleich zum Maximalwert, während die Probe mit w/b = 1,0 noch bei 75 % lag (**Abbildung 40** und **Abbildung 45**).

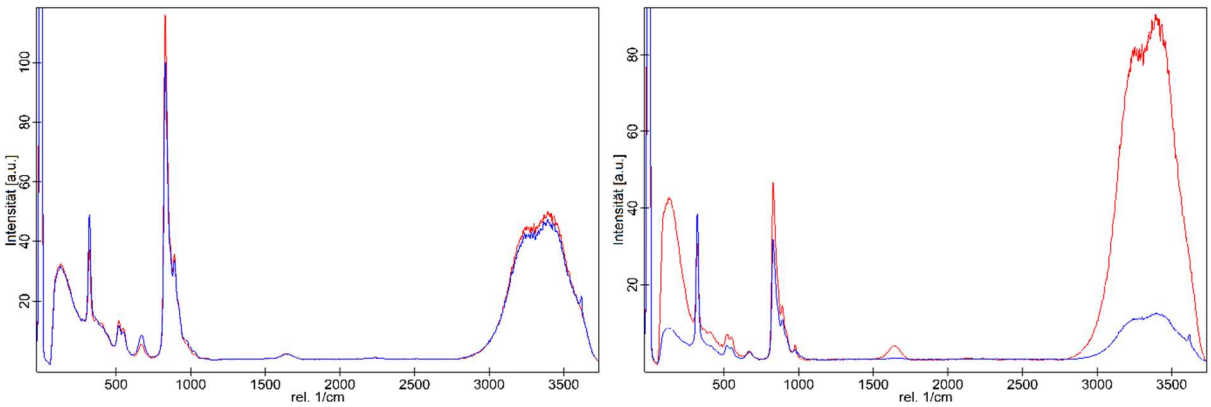

Abbildung 46: Raman-Durchschnittsspektren der Probenbereiche der Hydratationsprobe mit w/b = 0,5 ohne starke Änderung im Wassergehalt (links) und mit Austrocknung der Kapillarporen (rechts) nach 12 h (rot) und 18 h (blau).

Eine genauere Untersuchung einzelner C_3S-Körner der Probe mit w/b = 0,5 zeigte ein uneinheitliches Verhalten der Signalintensität zum Zeitpunkt des Austrocknens der Kapillarporen. So nahm die Intensität der C_3S-Bande bei 835 cm^{-1} bei Körnern, die zwischen sich und dem Deckglas nach dem Austrocknen kein Wasser mehr hatten, deutlich stärker ab als bei anderen Körnern (**Abbildung 46**). Dies ist insbesondere anhand der Raman-Images basierend auf der Intensität der C_3S-Bande der Probe vor und nach dem Austrocknen erkennbar (**Abbildung 47**). Die Bereiche, bei denen sich nach dem Austrocknen noch immer Wasser zwischen den C_3S-Körnern und dem Deckglas befindet, sind nahezu unverändert, während die Signalintensität im Rest der Probe deutlich abgenommen hat. Bei dem hohen C_3S-Verbrauch der vom Austrocknen der Kapillarporen betroffenen Probe handelt es sich also um ein Artefakt.

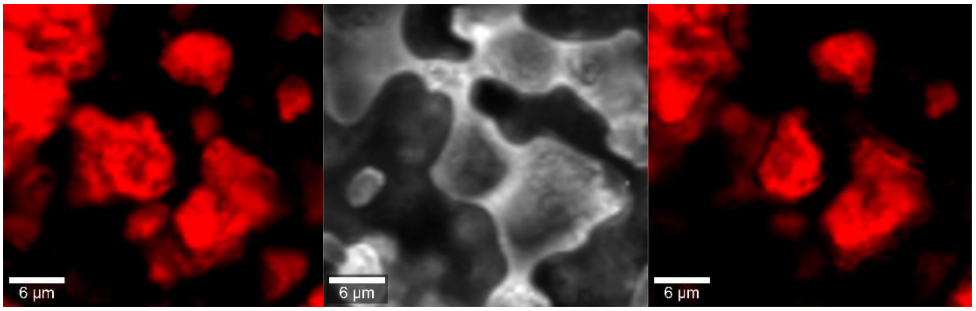

Abbildung 47: Signalintensität von C_3S-Körnern vor (links) und nach dem Austrocknen der Kapillarporen (rechts). Bereich mit Wasser zwischen den Körnern und dem Deckglas (weiß, Mitte).

Im Bereich der Wasserbande konnte trotz Abwesenheit großer Portlanditkristalle in den Spektren eine leichte Veränderung der Bandenform bei 3620 cm^{-1} beobachtet werden (**Abbildung 48**). Diese ist auf die Bildung von amorphem Portlandit in der Zwischenschicht der C-S-H-Struktur zurückzuführen. Die Auswertung der zeitlichen Entwicklung ist aufgrund der sehr geringen Intensität und der zusätzlichen Überlagerung durch die breite Wasserbande schwierig (**Abbildung A 8**). Auch nach der Korrektur sind noch Einflüsse von Änderungen der Wasserbande auf die Peak Entwicklung von Portlandit zu erkennen. Jedoch kann in **Abbildung 45** ein ähnlicher zeitlicher Verlauf wie von C-S-H festgestellt werden. So begann die Bildung von Portlandit ebenfalls nach etwa neun Stunden und zeigte auch nach 18 Stunden eine leichte Verringerung der Geschwindigkeit.

Während bei den *in situ* Raman-Messungen eine Variation des w/b-Verhältnisses möglich war, musste bei den ATR-FTIR-Messungen das w/b-Verhältnis so gering wie möglich gehalten werden, um ein Ablösen der Probe vom ATR-Kristall und einen damit einhergehenden Abfall der Signalintensität bestmöglich zu vermeiden. Zudem wurde durch den für die Messung notwendigen Anpressdruck überschüssiges Wasser aus der Probe gepresst, wodurch Messungen bei höheren w/b-Verhältnissen nicht realisierbar waren. Da sich bei der IR-Spektroskopie die Banden von Portlandit nicht mit den Banden von C-S-H überlagern, musste allerdings auch nicht versucht werden, die Entstehung von Portlandit über eine Erhöhung des w/b-Verhältnisses zu vermeiden. So liegt die

Bande der Gitterschwingung von Portlandit bei etwa 350 cm^{-1} und die Bande der O-H-Streckschwingung bei ungefähr 3640 cm^{-1} (113) (114).

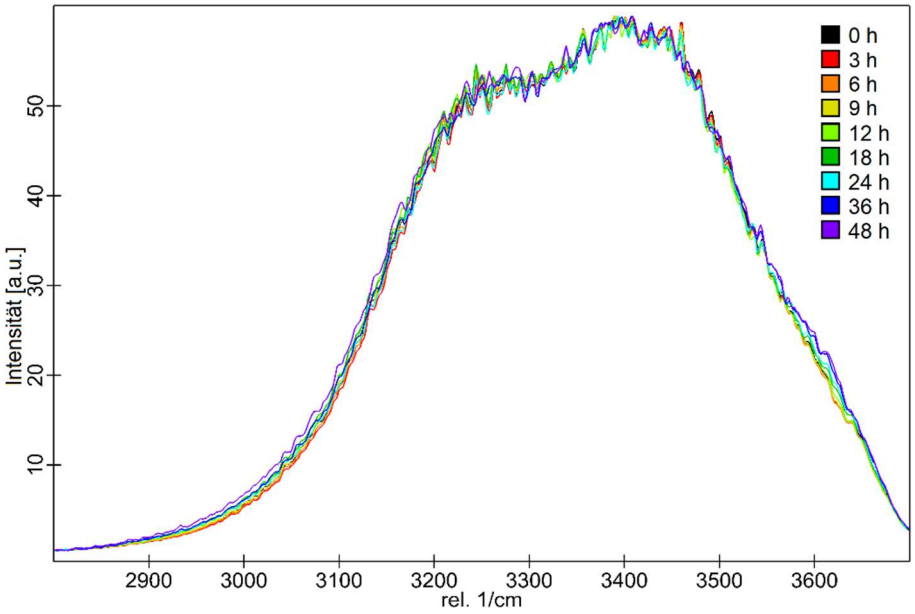

Abbildung 48: Veränderung der normierten Wasserbande bei der Hydratation von C_3S bei w/b = 1,0.

In **Abbildung 49** sind die IR-Spektren einer *in situ* Messung der Hydratation von C_3S mit einem w/b-Wert von 0,5 abgebildet. Bei einer genaueren Betrachtung des Bereichs, in dem die Banden der Silica-Streckschwingungen zu finden sind (**Abbildung 50**), sind zu Hydratationsbeginn die Banden von C_3S bei etwa 820 cm^{-1}, 875 cm^{-1} und 940 cm^{-1} und von C_2S bei etwa 840 cm^{-1} und 910 cm^{-1} erkennbar. Um dies zu verdeutlichen, sind in **Abbildung 51** die Spektren nach Abzug des Wasserhintergrunds dargestellt. Im Spektrum nach vier Stunden Hydratationsdauer ist im Bereich um 1000 cm^{-1} ein leichter Anstieg der Signalintensität zu beobachten. Dies verstärkt sich in den folgenden Stunden und wird von einer Intensitätsabnahme der C_3S-Banden begleitet. Im Zeitraum von sechs bis zwölf Stunden verändert sich der Bereich von 750 cm^{-1} bis 1100 cm^{-1} sehr stark. Die Banden von C_3S sind kaum noch zu erkennen, stattdessen sind nun die für C-S-H typischen Banden bei etwa 810 cm^{-1} und 940 cm^{-1} sowie eine Schulter bei 1010 cm^{-1} klar zu erkennen. In den folgenden Stunden nehmen diese Banden weiter zu. Die Geschwindigkeit des Wachstums geht allerdings stark zurück.

Neben den Banden von C_3S und C-S-H können bei Betrachtung des ganzen Spektrums (**Abbildung 49**) auch die Banden von Wasser und Portlandit beobachtet werden. Die breite Bande der O-H-Streckschwingungen von Wasser im Bereich von etwa 2800 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} nimmt während des gesamten Hydratationsverlaufs mit variierender Geschwindigkeit ab. Die stärkste Änderung ist zwischen sechs und zwölf Stunden zu beobachten. Die Bildung von Portlandit ist erstmals nach sechs Stunden zu beobachten und die Intensität der Bande nimmt durchgehend zu. Auch hier verringert sich nach zwölf Stunden die Geschwindigkeit der Zunahme.

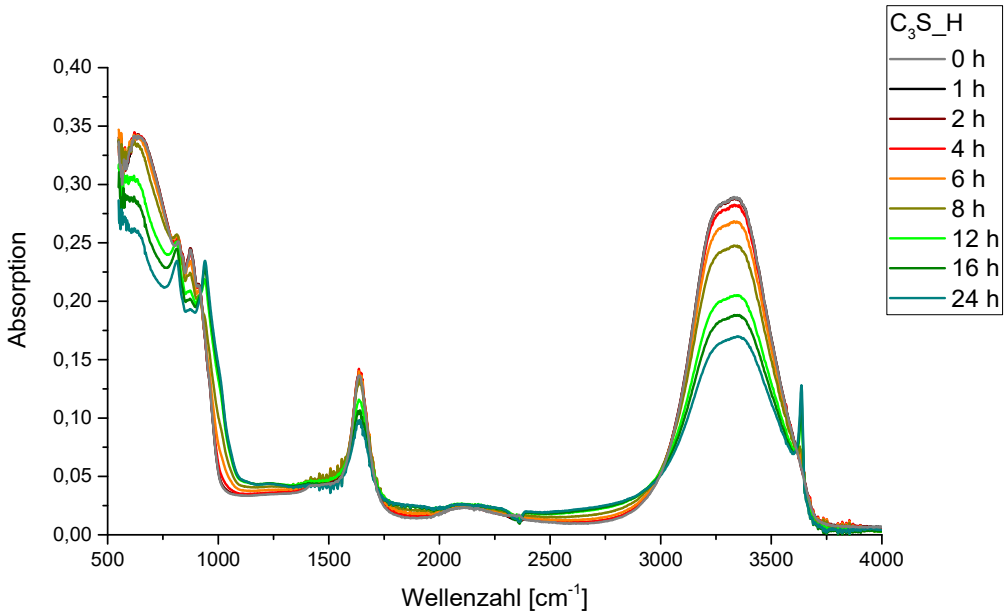

Abbildung 49: *In situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5.

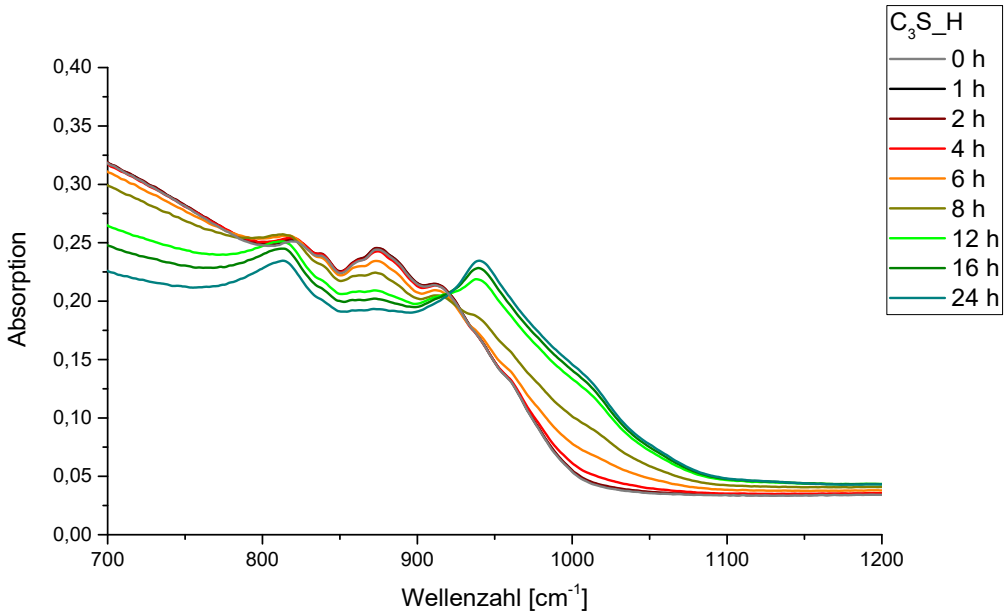

Abbildung 50: *In situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5. Zoom auf den Bereich der Banden von Silica-Streckschwingungen.

Um die Änderungen noch genauer zu beobachten, wurden Differenzspektren gebildet (**Abbildung 52**). Bei den Differenzspektren ist die Schulter bei etwa 1010 cm^{-1} aus den unbearbeiteten Spektren von **Abbildung 50** als

eigenständige Bande erkennbar. Außerdem kann eine Schulter bei ungefähr 1050 cm^{-1} erahnt werden. Im Bereich zwischen 820 cm^{-1} und 920 cm^{-1} kann zudem deutlich die Abnahme des Signals von C_3S verfolgt werden.

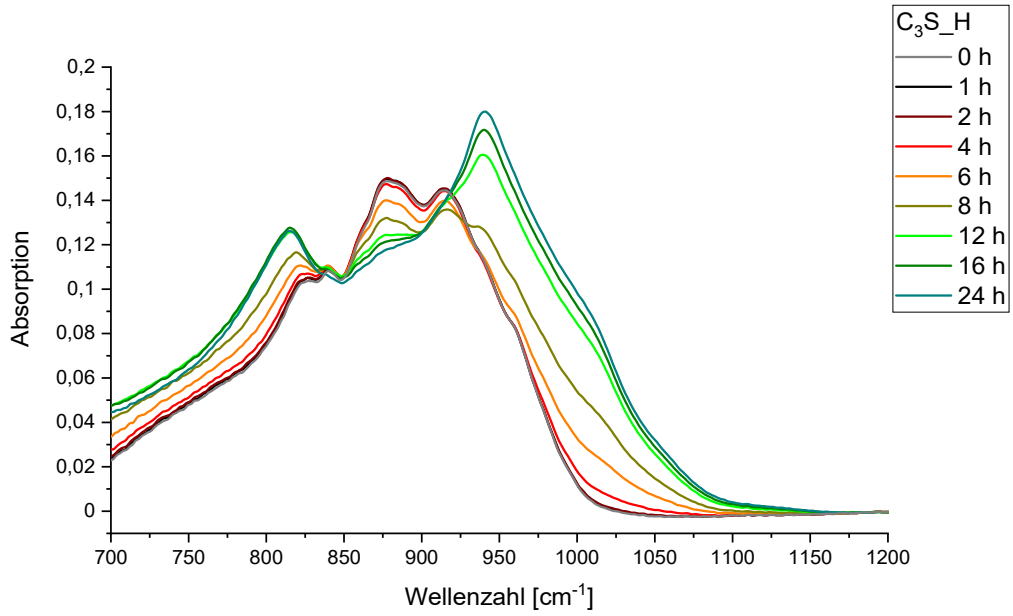

Abbildung 51: Silica-Bereich der *in situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5 nach Abzug des Spektrums von Wasser.

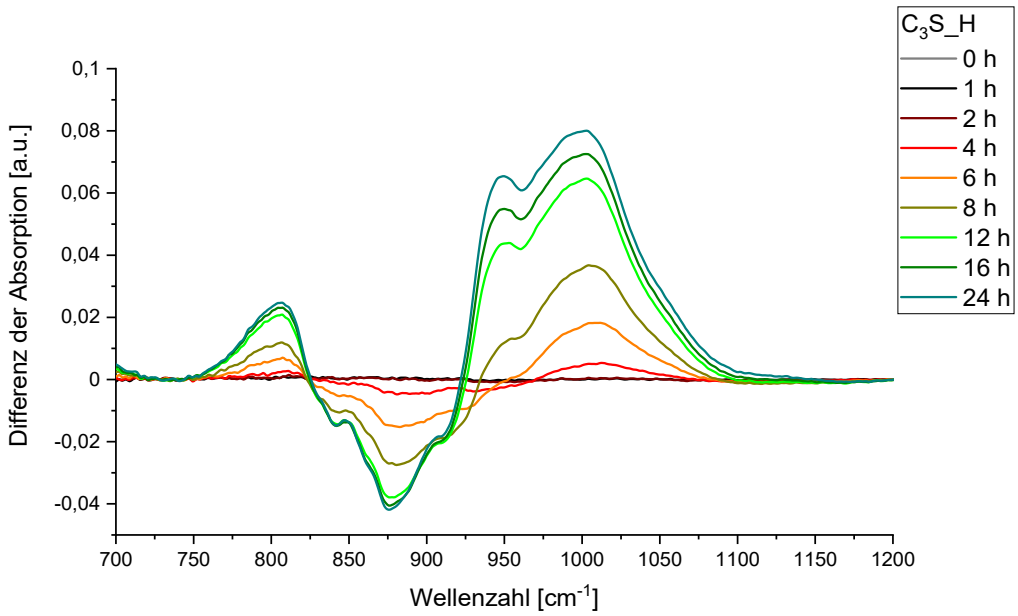

Abbildung 52: Differenzspektren gebildet aus den *in situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5, nach Abzug des Spektrums von Wasser.

Aufgrund der starken Überlagerung der zunehmenden Banden von C-S-H mit den abnehmenden Banden von C_3S sowie der einzelnen C-S-H-Banden untereinander wurden Dekonvolutionen der Differenzspektren mit Origin durchgeführt. Dabei wurde der Fit der C_3S-Probe (**Abbildung 33**) als Grundlage für die Banden von C_3S verwendet. Für die Banden von C-S-H wurden die aus der Literatur bekannten Banden (**Tabelle 11**) verwendet. Zusätzlich wurden noch Banden bei etwa 785 cm^{-1}, 855 cm^{-1}, 1075 cm^{-1} und 1120 cm^{-1} benötigt. Alle Banden wurden hinsichtlich ihrer Position und Breite beschränkt, um die Fits möglichst vergleichbar zu machen. Außerdem wurden bei allen Fits die Flächenverhältnisse der C_3S-Banden beibehalten. Dazu wurden die Flächen der Banden bei etwa 820 cm^{-1} und 935 cm^{-1} an die Fläche der Bande bei 875 cm^{-1} gekoppelt. Diese Bande wurde ausgewählt, da sie insbesondere zu späteren Zeitpunkten am wenigsten von den C-S-H-Banden beeinflusst wurde (**Abbildung 55**). Somit konnten unrealistisch hohe Flächenwerte bei sich stark überlagernden C_3S- und C-S-H-Banden vermieden werden.

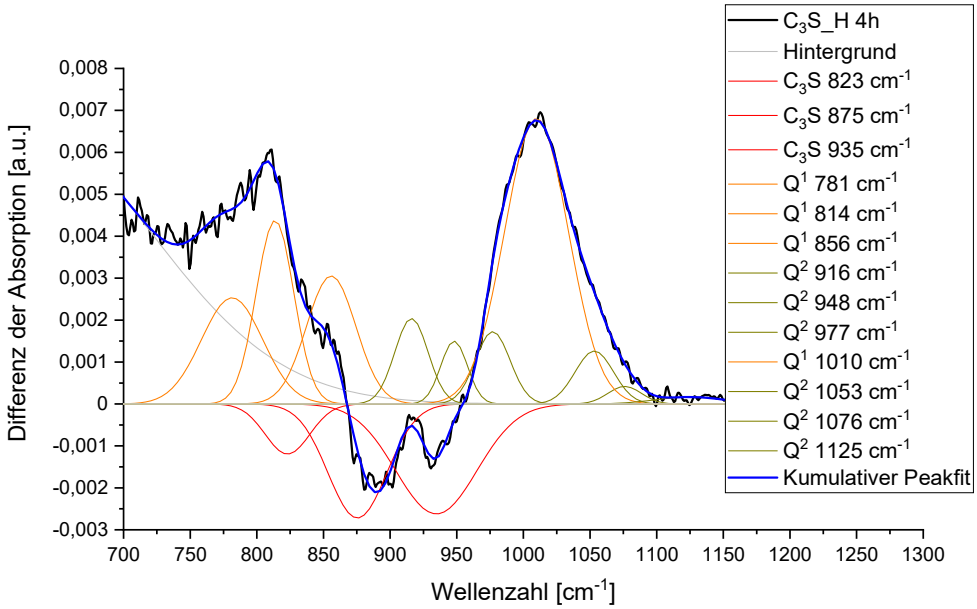

Abbildung 53: IR-Differenzspektrum der Probe von C_3S nach vier Stunden Hydratation bei w/b = 0,5 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

Mit den für die Fits ausgewählten Banden, konnten sowohl Differenzspektren nach kurzer Hydratationsdauer als auch Differenzspektren nach langer Hydratationsdauer nahezu exakt abgebildet werden (**Abbildung 53** bis **Abbildung 55**). Die Banden wurden entsprechend ihres Verhaltens im Verlauf der Hydratation Q^1- und Q^2-SiO_4-Tetraedern zugewiesen. Hierzu wird von einer anfänglichen Bildung kurzer Kettenglieder mit einem hohen Anteil an Q^1-Tetraedern und einem späteren Kettenwachstum mit damit einhergehendem Anstieg des Verhältnisses von Q^2 zu Q^1 ausgegangen. Es wurden daher Q^1-Tetraedern Banden zugewiesen, die bereits nach vier Stunden

deutlich ausgeprägt waren (**Abbildung 53**) und nur in den ersten zehn Stunden der Hydratation ein starkes Wachstum zeigten.

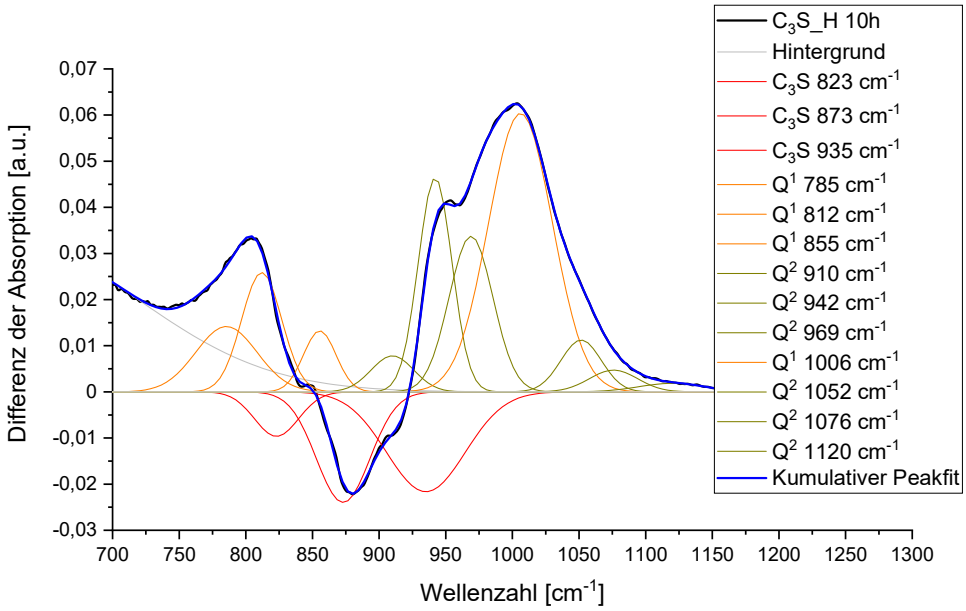

Abbildung 54: IR-Differenzspektrum der Probe von C_3S nach zehn Stunden Hydratation bei w/b = 0,5 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

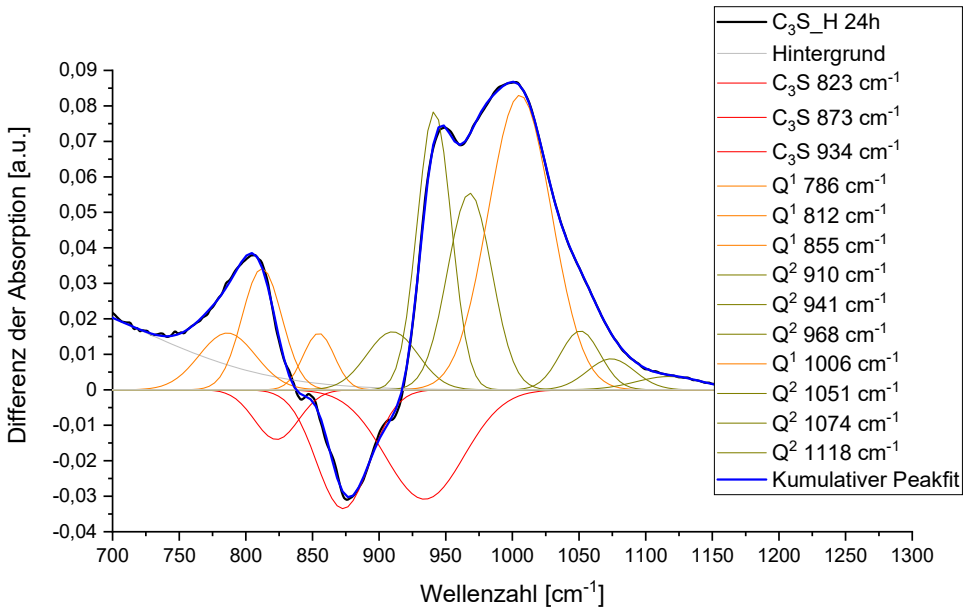

Abbildung 55: IR-Differenzspektrum der Probe von C_3S nach 24 Stunden Hydratation bei w/b = 0,5 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

Zu Q^2-Tetraedern zugeordnete Banden hingegen waren nach vier Stunden Hydratationsdauer nur gering ausgeprägt und zeigten auch nach zehn Stunden Hydratationsdauer noch ein deutliches Wachstum. So ist beim Vergleich der Differenzspektren nach zehn und 24 Stunden (**Abbildung 54** und **Abbildung 55**) beispielsweise eine, im Verhältnis zur Bande bei 1006 cm^{-1}, stärkere Zunahme der Banden bei 910 cm^{-1} und 941 cm^{-1} erkennbar. Um diese Unterschiede in der Intensitätszunahme der verschiedenen Banden zu verdeutlichen und mit der Entwicklung der Hydratationswärme zu vergleichen, wurde in **Abbildung 56** der Verlauf der Flächen der vier signifikantesten Banden von C-S-H sowie die Hydratationswärme aus der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5 abgebildet.

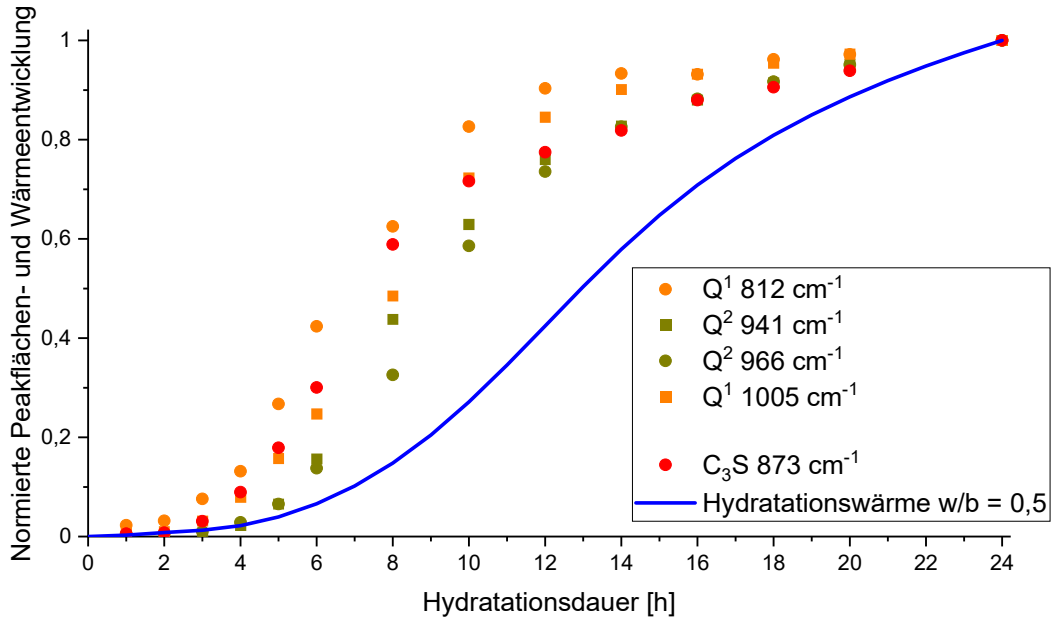

Abbildung 56: Normierte Entwicklung der vier Banden mit der höchsten Intensität im IR-Differenzspektrum der Hydratation von C_3S, der Bande von C3S bei 873 cm^{-1} und der Hydratationswärme bei w/b = 0,5.

Die Flächen der beiden Banden, welche Q^1-Tetraedern zugeordnet wurden (812 cm^{-1} und 1005 cm^{-1}), zeigen beide einen deutlich früheren und stärkeren Anstieg als die Banden, die Q^2-Tetraedern zugeordnet wurden (941 cm^{-1} und 966 cm^{-1}). Eine Auftragung analog zu **Abbildung 56** wurde auch für die Banden mit geringerer Intensität vorgenommen (**Abbildung A 9**). Zudem wurde der Verlauf der Fläche der Bande von C_3S bei 873 cm^{-1} aufgetragen. Dieser beschreibt den Verbrauch von C_3S während des Hydratationsvorgangs. Die Kurve korreliert zunächst mit der Entwicklung der Banden der Q^1-Tetraeder, flacht jedoch nach zehn Stunden Hydratationsdauer weniger stark ab und korreliert ab diesem Zeitpunkt stark mit der Entwicklung der Q^2-Tetraeder. Dies deutet darauf hin, dass die Hydratation zunächst durch die Bildung von C-S-H mit kurzen Kettenlängen dominiert wird, dies zu einem späteren Zeitpunkt dann aber in einen Prozess, der primär von Kettenwachstum bestimmt wird,

übergeht. Die Kurve der Hydratationswärme scheint hinter der Bildung von C-S-H und dem Verbrauch von C_3S zurückzuliegen.

Um diesen unterschiedlichen Verlauf genauer zu betrachten, wurde in **Abbildung 57** die zeitliche Änderung der Peakfläche gegen den Wärmefluss aufgetragen. Auch hier ist eine Abweichung zwischen IR-Daten und Kalorimetriedaten, wie sie auch bei der *in situ* IR-Messung von Ylmén *et al.* (2014) (138) auftrat, klar erkennbar. Dies kann jedoch zumindest teilweise über die Art der Messmethode erklärt werden und wird an späterer Stelle diskutiert.

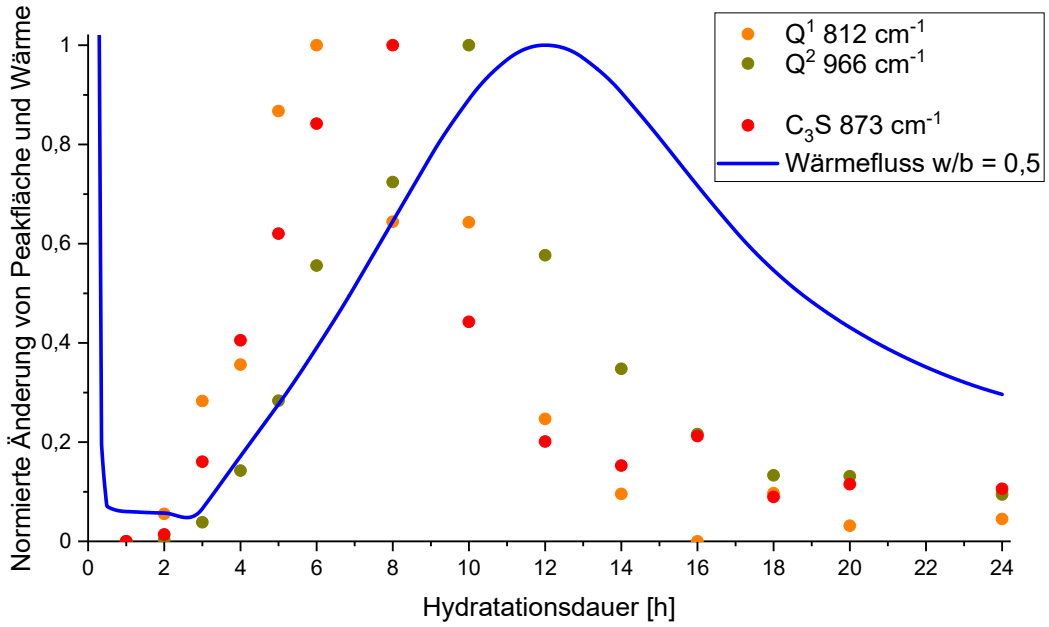

Abbildung 57: Entwicklung der Änderungsrate der Peakflächen von C-S-H und C_3S sowie Wärmefluss bei der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5.

Die Fits zeigen, an welchen Punkten die Abnahme von C_3S und das Wachstum von C-S-H am besten verfolgt werden kann. Für eine Betrachtung der Phasenentwicklung von C_3S und C-S-H, ohne Dekonvolution aller Spektren, wurden daher die Bereiche um 875 cm^{-1} und 1010 cm^{-1} ausgewählt. Der Verlauf dieser Bereiche in den Differenzspektren wurde in **Abbildung 58** aufgetragen. Zusätzlich wurden auch die Abnahme von Wasser und die Zunahme von Portlandit aufgetragen. Um Portlandit zu beobachten, wurde der Verlauf der O-H-Streckschwingungsbande bei 3637 cm^{-1} im Differenzspektrum verwendet. Für die Auftragung von Wasser wurde der für den Wasserabzug in der Spektrenaufbereitung genutzte Wert verwendet. Alle Werte wurden zur besseren Vergleichbarkeit ihres Verlaufs auf ihr Minimum und ihr Maximum innerhalb von 24 Stunden Messdauer normiert.

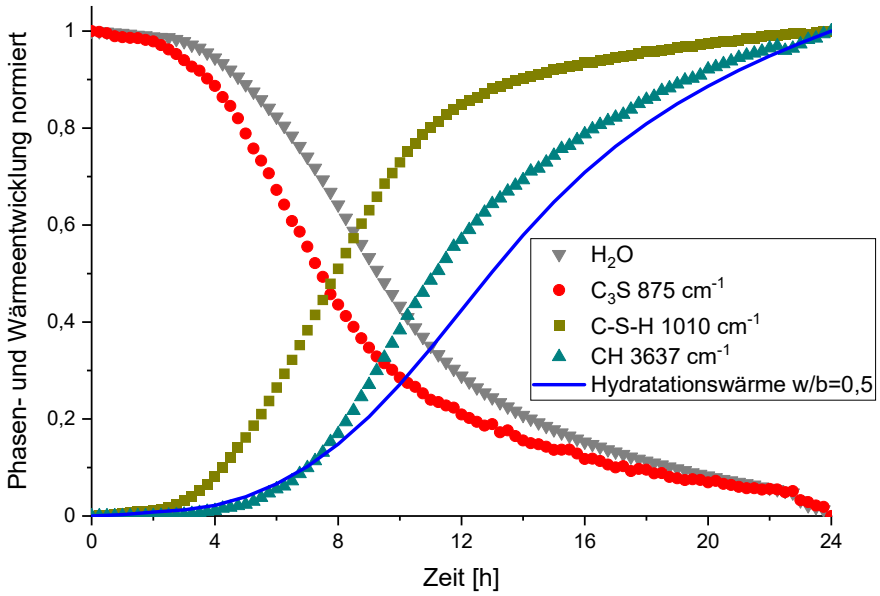

Abbildung 58: Auf 24 Stunden Messdauer normierte Phasenentwicklung von C-S-H (korrigiert, dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis), Portlandit (korrigiert, türkiser Pfeil nach oben) und Wasser (grauer Pfeil nach unten) bei der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5, gemessen *in situ* mittels IR-Spektroskopie.

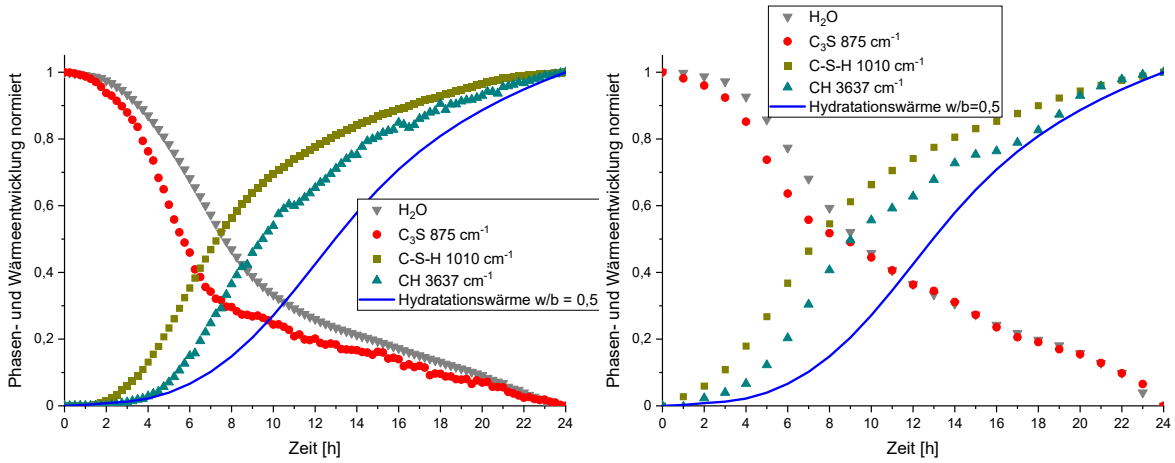

Abbildung 59: Auf 24 Stunden Messdauer normierte Phasenentwicklung von C-S-H (korrigiert, dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis), Portlandit (korrigiert, türkiser Pfeil nach oben) und Wasser (grauer Pfeil nach unten) bei der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5, gemessen *in situ* mittels IR-Spektroskopie. Messung 2 links, Messung 3 rechts.

In der Auftragung der Phasenentwicklung ist anhand der Zunahme von C-S-H und der Abnahme von C_3S erkennbar, dass die Hydratation nach drei bis vier Stunden beginnt. Die Bildung von Portlandit beginnt erst nach ungefähr sechs Stunden und geht mit einer verstärkten Abnahme von Wasser einher. Während sich die Abnahme

von C_3S nach etwa acht Stunden deutlich verlangsamt, nimmt ab diesem Zeitpunkt die Portlanditbildung stark zu. Das deutet auf eine vorhergehende Zunahme von Calcium-Ionen im Verhältnis zu Silikat-Ionen in der Porenlösung hin, die das Resultat des Verbrauchs von Silikat für die Bildung von C-S-H und einer gleichzeitigen Abnahme der freien, zur Auflösung von C_3S verfügbaren Klinkeroberfläche ist. Kurze Zeit später verlangsamt sich auch die Bildung von C-S-H. Nach ungefähr 14 Stunden verringern sich auch die Wasserabnahme und Portlanditbildung. Die Hydratation schreitet jedoch bis zum Ende der Messung nach 24 Stunden weiter voran und ist auch hier noch nicht zum Erliegen gekommen. Diese Ergebnisse wurden mit weiteren Messungen über längere Zeit bestätigt (**Abbildung 59** und **Abbildung 60**).

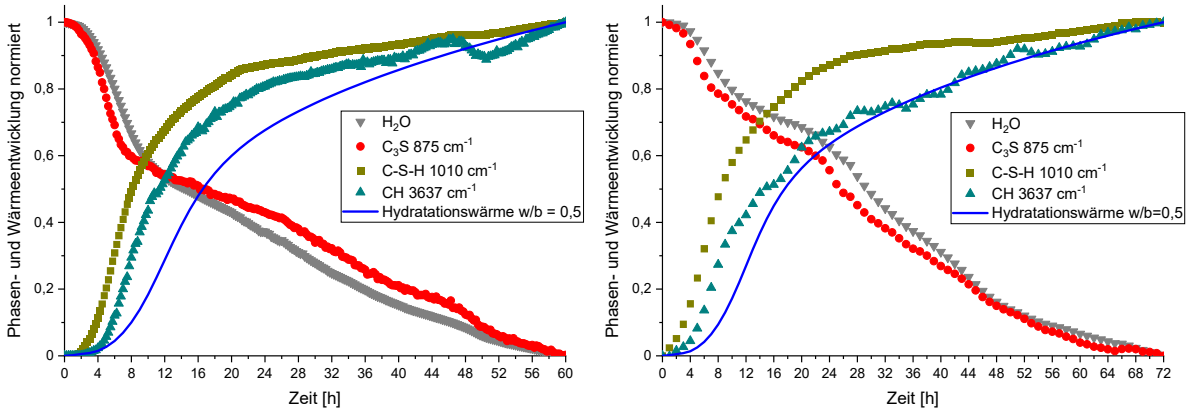

Abbildung 60: Normierte Phasenentwicklung von C-S-H (korrigiert, dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis), Portlandit (korrigiert, türkiser Pfeil nach oben) und Wasser (grauer Pfeil nach unten) bei der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5, gemessen mittels *in situ* IR-Spektroskopie. Messung 2 auf 60 Stunden Messdauer normiert (links) und Messung 3 auf 72 Stunden Messdauer normiert (rechts).

Die Daten zur Phasenentwicklung von C-S-H, Portlandit, C_3S und Wasser aus den IR-Messungen wurden mit den Daten aus den Raman-Messungen abgeglichen. Hierzu wurden den drei IR-Messungen die Ergebnisse aus den Raman-Messungen der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5 und w/b = 1 gegenübergestellt (**Abbildung 61**). Zusätzlich zu den Daten aus der IR- und Raman-Spektroskopie wurde noch die Entwicklung der Hydratationswärme der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5 aufgetragen. Zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Verlauf der Hydratationswärme und der unterschiedlichen Phasen wurden auch die Kurven der abnehmenden Phasen C_3S und Wasser als zunehmend aufgetragen. Zudem wurden die Kurven auf 48 Stunden normiert. Da die verbleibenden Signale von C_3S und Wasser zu diesem Zeitpunkt sich bei jeder Messung unterscheiden, und für die Betrachtung des zeitlichen Verlaufs in **Abbildung 61** nicht von Bedeutung sind, wurden sie als Minimalwerte für die Normierung verwendet, obwohl sowohl von C_3S als auch von Wasser noch Banden in den Spektren zu finden waren. Die IR-Messung, welche nach 24 Stunden abgebrochen wurde, wurde so normiert, dass ihre Werte zwischen den Werten der beiden längeren IR-Messungen lagen.

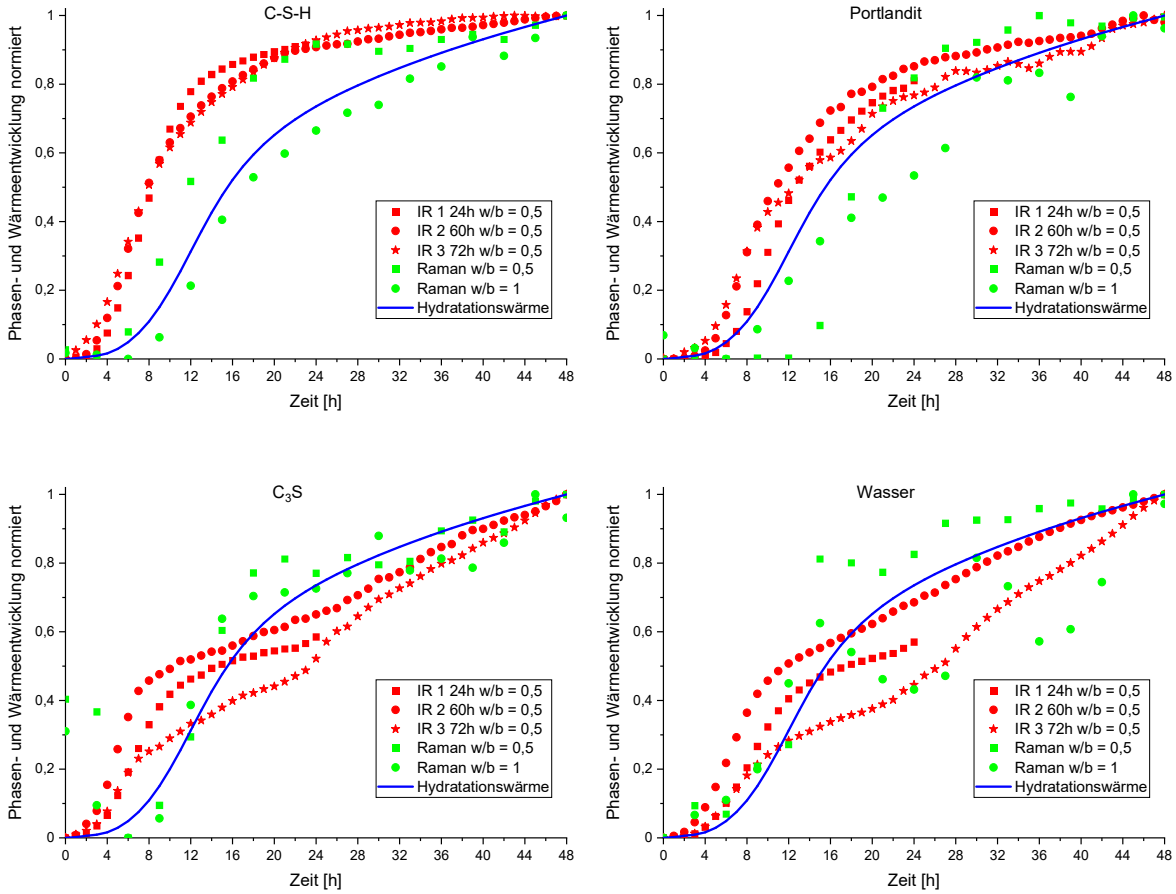

Abbildung 61: Gegenüberstellung der Zunahme von C-S-H und Portlandit und der Abnahme von C_3S und Wasser gemessen mit IR- und Raman-Spektroskopie und der freigesetzten Hydratationswärme, gemessen bei w/b = 0,5.

Beim Vergleich der Ergebnisse aus den spektroskopischen Methoden zeigten sich systematische methodenabhängige Unterschiede. So konnten sowohl C-S-H als auch CH bei den IR-Messungen früher detektiert werden als bei den Raman-Messungen. Bei C-S-H ist das sowohl auf die höhere Sensitivität der IR-Spektroskopie zurückzuführen, als auch auf die Möglichkeit, die Bildung von Dimeren anhand der Bande der Q^1-SiO_4-Tetraeder bei 1010 cm^{-1} zu verfolgen. Bei der Raman-Spektroskopie hingegen kann aufgrund von Überlagerungen mit C_3S nur die Bande von C-S-H bei 670 cm^{-1} beobachtet werden, die eher Q^2 zuzuordnen ist. Außerdem liegt aufgrund des stärkeren Hintergrundrauschens das Detektionslimit höher. Dies ist auch ein Grund für die spätere Detektion von Portlandit bei der Raman-Spektroskopie. Bei der Hydratation mit w/b = 0,5 kam es bei den Raman-Messungen zudem ab 15 Stunden Hydratationsdauer zur lokalen Bildung von kristallinem Portlandit im Messbereich. Dieser kristalline Portlandit weist ein deutlich stärkeres Signal auf als der amorphe Portlandit, wodurch der amorphe Portlandit nicht mehr beobachtet werden kann. Da bei der Messung mittels ATR-FTIR-Spektroskopie eine größere Fläche gemessen wird, spielt ein lokales Portlanditwachstum keine Rolle für den zeitlichen Verlauf der Kurve.

Auch die Kurve der Hydratationswärme hing stark hinter der Kurve von C-S-H aus der IR-Spektroskopie zurück. Diese zeitliche Verschiebung zwischen C-S-H-Bildung und Zunahme der Wärmeentwicklung wurde auch von Ylmén *et al.* (2014) (138) beobachtet. Sie kann damit erklärt werden, dass die Wärmeflusskalorimetrie das komplette Probenvolumen beobachtet, wohingegen die ATR-FTIR-Spektroskopie durch ihre Eindringtiefe limitiert ist. Damit werden die Oberfläche der Klinkerkörner und die Veränderungen darauf, sowie in den Zwischenräumen zwischen den Klinkerkörnern und dem ATR-Kristall, überproportional stark gewichtet. Zudem wird der Großteil der Hydratationswärme nicht durch die Bildung von C-S-H oder Portlandit verursacht, sondern durch die Auflösung von C_3S. Da bereits in den ersten Minuten nach Anmischen der Paste eine größere Menge an C_3S in Lösung geht, kann die Bildung von C-S-H trotz nur minimaler weiterer Auflösung von C_3S beginnen. So beobachteten Naber *et al.* (2019) (40) in den ersten Stunden der Hydratation einen stetigen Abfall der Konzentration von Silikat in der Porenlösung, bevor sie aufgrund der Beschleunigung der Auflösung von C_3S wieder ansteigt. In diesem Zeitraum kann, basierend auf der Zunahme der Parkfläche von Q^1-SiO_4-Tetraedern, die Bildung von Dimeren ohne nennenswerten Einfluss auf die Hydratationswärme beobachtet werden (**Abbildung 56**).

Neben dem späteren Anstieg der Hydratationswärme im Vergleich zu C-S-H, konnte auch ein schwächeres Abflachen der Kurve beobachtet werden. Die Gegenüberstellung der Änderungsrate der Peakflächen aus den Origin-Fits mit dem Wärmefluss in **Abbildung 57** zeigt eine klare Diskrepanz zwischen den zeitlichen Maxima von Wärmefluss und Flächenzunahme von C-S-H. Dies kann damit begründet werden, dass die Bildung von C-S-H an der Oberfläche von C_3S stattfindet. Da die C_3S-Körner im Hydratationsverlauf schrumpfen, zieht sich deren Oberfläche ins Probeninnere zurück, und weiteres darauf gebildetes C-S-H wird vom bereits zuvor gebildeten C-S-H verdeckt. Die Phasenentwicklungskurven von C-S-H aus der Raman-Spektroskopie hingegen zeigen einen Verlauf, der der Entwicklung der Hydratationswärme näherkommt. Grund dafür ist, dass bei der konfokalen Raman-Spektroskopie nicht nur an der Probenoberfläche gemessen wird, sondern in einer Fokusebene, die bei den Messungen gezielt etwas ins Innere der Probe verschoben war.

Da Portlandit kontinuierlich während der Hydratation gebildet wird, und das Wachstum durch das Ausfüllen der Kapillarporen nicht für die IR-Spektroskopie versteckt abläuft, kommen die Phasenentwicklungskurven der Kurve der Hydratationswärme näher als die C-S-H-Kurven. Auch hier kann bei den Kurven aus der IR-Spektroskopie ein leicht früherer Anstieg und ein etwas stärkeres Abflachen beobachtet werden, was über die Einflüsse der unterschiedlichen Messmethoden begründet werden kann. Für die Bildung von Portlandit ist die Konzentration der Calcium-Ionen entscheidend. Diese steigt in den ersten Stunden der Hydratation langsam an, bis an ihrem Maximum eine Übersättigung hinsichtlich Portlandit eintritt. Dieses Maximum liegt zeitlich nahe beim Minimum der Silikat-Konzentration. (40) Zu diesem Zeitpunkt muss sich also bereits eine C-S-H-Phase gebildet haben, was zu dem früheren Wachstum der Q^1-Banden bei der IR-Spektroskopie passt.

Die aus den IR-Messungen ermittelten Kurven des Verbrauchs von C_3S zeigen ebenfalls eine deutlich früher beginnende Änderung als die Wärmekurve. Da die Wärme, wie bereits erwähnt, hauptsächlich durch die Auflösung von C_3S entsteht, sollten diese Kurven ein ähnliches Verhalten zeigen. Der Verlauf der Abnahme von C_3S korreliert zu Beginn sehr gut mit der Phasenentwicklungskurve von C-S-H. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Bildung von C-S-H an der Oberfläche der C_3S-Körner zu einer Abschirmung führt, die für die überraschend starke Abnahme verantwortlich ist. Auch hier zeigt sich, dass diese Abschirmung bei der konfokalen Raman-Spektroskopie kein Problem darstellt. So liegen die Phasenentwicklungskurve von C_3S aus der Raman-Spektroskopie nahezu exakt auf der Wärmekurve. Lediglich das spätere Abflachen der Wärmekurve aufgrund der Trägheit der Methode führt zu einem leichten Unterschied.

Sowohl die IR-Spektroskopie als auch die konfokale Raman-Spektroskopie haben Vor- und Nachteile bei der Betrachtung der Hydratation von C_3S. So eignet sich aufgrund des Abschirmungseffekts an der Probenoberfläche die *in situ* IR-Spektroskopie nicht so gut zur Beobachtung der Abnahme von C_3S wie die *in situ* Raman-Spektroskopie. Allerdings ist sie sensitiver hinsichtlich der Bildung der ersten C-S-H-Komponenten und somit dem eigentlichen Beginn der Hydratation. Mit ihr kann zudem die frühe Bildung von Dimeren und der Übergang zum Kettenwachstum beobachtet werden, während bei der *in situ* Raman-Spektroskopie höhere Mengen an C-S-H nötig sind, um ein Signal zu erhalten, und nicht zwischen der Bildung von Dimeren und dem Kettenwachstum unterschieden werden kann. Eine Verwendung von beiden Methoden ist bei der Beobachtung der Hydratation von C_3S also sinnvoll. Daher wurden auch im folgenden Teil der Arbeit beide Methoden eingesetzt.

4.1.2.2 C_3S-Hydratation mit SiO_2 und H_2O

Die Hydratation von C_3S mit unterschiedlichen Mengen an hochreaktivem kolloidalen SiO_2 als Zusatzstoff wurde ebenfalls mittels konfokaler Raman-Mikroskopie und ATR-FTIR-Spektroskopie beobachtet. Dabei war es aufgrund der hohen Oberfläche des SiO_2 notwendig, mit einem deutlichen Wasserüberschuss zu arbeiten. Aufgrund dessen kam es verstärkt zu einem Schwinden der Probe bei Voranschreiten der Hydratation. Dies führte bei den Raman-Messungen zu einem Ablösen vom CaF_2-Deckglas und bei den IR-Messungen zu einem Ablösen vom ATR-Kristall. Das Resultat davon war eine starke Abnahme der Signalintensität, wie hier bei der Raman-Messung an einer Probe mit 30 % SiO_2 und einem w/b-Verhältnis von drei insbesondere zwischen 24 und 36 Stunden zu beobachten war (**Abbildung 62**).

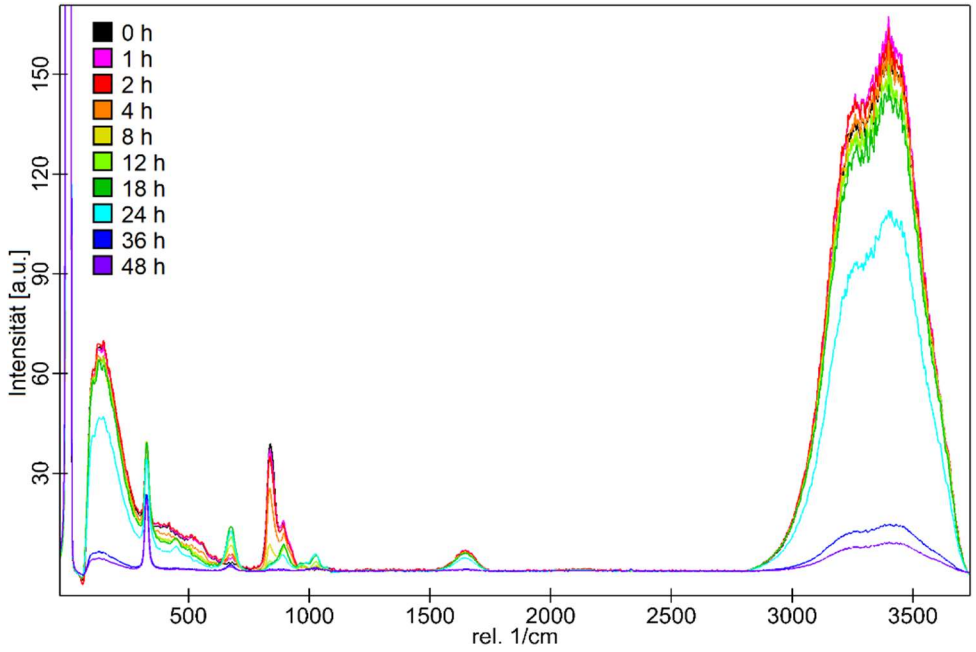

Abbildung 62: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 30 % SiO_2 bei w/b = 3,0.

Dieser starke Verlust der Signalintensität hatte starke Sprünge in den Diagrammen zur Phasenentwicklung zur Folge. Daher wurden diese zusätzlich anhand der breiten Wasserbande bei 2700 cm^{-1} bis 3700 cm^{-1} korrigiert. Da somit der gesamte Wellenzahlbereich von 0 cm^{-1} bis 3750 cm^{-1} benötigt wurde, musste das optische Gitter mit der geringeren spektralen Auflösung verwendet werden (600 g/mm, 3 cm^{-1}). Um sicherzustellen, dass keine Banden von C-S-H unentdeckt blieben und die vorhandenen Banden von C_3S korrekt zugeordnet wurden, wurde eine Messung mit 15 % SiO_2 mit dem höher auflösenden optischen Gitter (1800 g/mm, 1 cm^{-1}) durchgeführt (**Abbildung 63**). Diese Probe wurde ausgewählt, da bei einem C/S-Verhältnis von 1,7 keine größere Menge an Portlandit zu erwarten war und das Schwinden nicht so stark ausgeprägt war wie bei höheren Mengen an kolloidalem SiO_2.

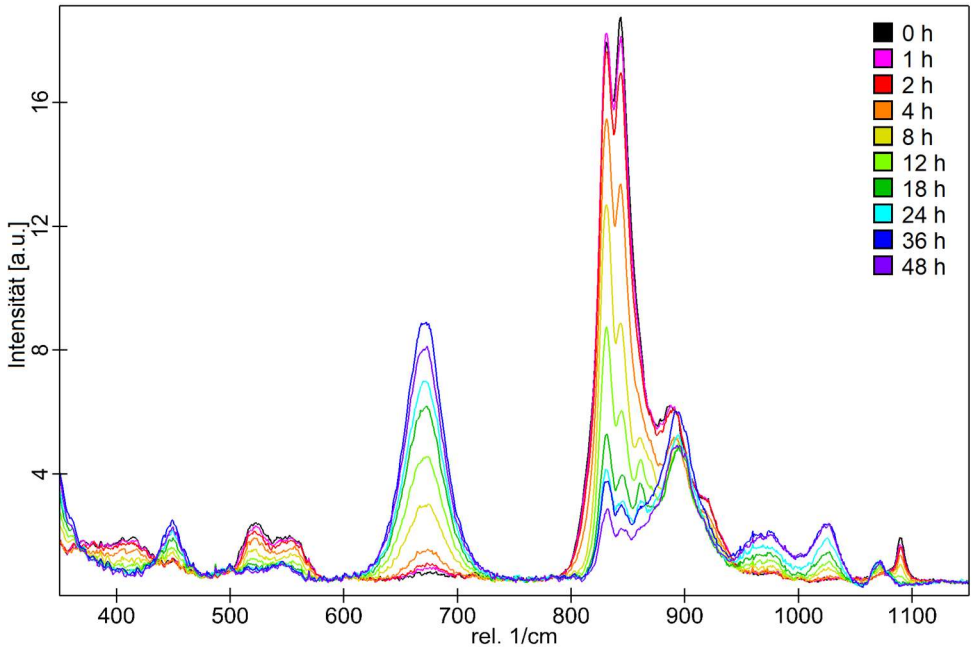

Abbildung 63: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 15 % SiO_2 bei w/b = 1,5. Die Messung wurde mit dem optischen Gitter mit 1800 g/mm durchgeführt.

Die Raman-Spektren von C_3S zu Hydratationsbeginn und von C-S-H nach 24 Stunden wurden den Spektren aus einer identischen Messung mit geringerer spektraler Auflösung gegenübergestellt (**Abbildung 64**, oben). Dabei waren sich die beiden Messungen von C_3S sehr ähnlich. Lediglich die Bande mit Peak bei 835 cm^{-1} teilte sich bei der Messung mit der höheren spektralen Auflösung in zwei Peaks bei 830 cm^{-1} und 840 cm^{-1} auf. Ansonsten waren die Banden etwas schärfer und die Schultern etwas deutlicher erkennbar. Abgesehen von einer durch unterschiedliche Menge an C_3S verursachten Abweichung der Intensität im Bereich von 800 cm^{-1} bis 950 cm^{-1}, waren sich die Messungen von C-S-H (**Abbildung 64**, unten) sogar noch ähnlicher. Eine Aufspaltung von Banden war nicht zu erkennen. Aufgrund der höheren Bandenbreite des amorphen C-S-H änderte sich ihre Form nicht. Der größte Unterschied zwischen den beiden Messungen lag im Verhältnis von Signal zu Rauschen. Da beim höher auflösenden Gitter die Intensität eines Datenpunkts auf drei Datenpunkte aufgeteilt wird, beträgt die Intensität nur noch ein Drittel im Vergleich zur Messung mit dem anderen Gitter. Das kann insbesondere nach kurzer Hydratationsdauer und entsprechend geringer Intensität der C-S-H-Banden problematisch sein.

Neben der Korrektur der Intensität über die Wasserbande und der genauen Beobachtung von Portlandit, die nur bei einer Messung über das ganze Raman-Spektrum möglich waren, zeigte sich auch das bessere Verhältnis von Signal zu Rauschen als Vorteil des optischen Gitters mit der geringeren spektralen Auflösung. Im Folgenden wurde daher nur dieses Gitter verwendet. Die *in situ* Durchschnittsspektren der unter Nutzung des groben Gitters analysierten Proben bildeten die Grundlage für die Phasenentwicklungskurven und befinden sich im Anhang (**Abbildung A 12** bis **Abbildung A 24**).

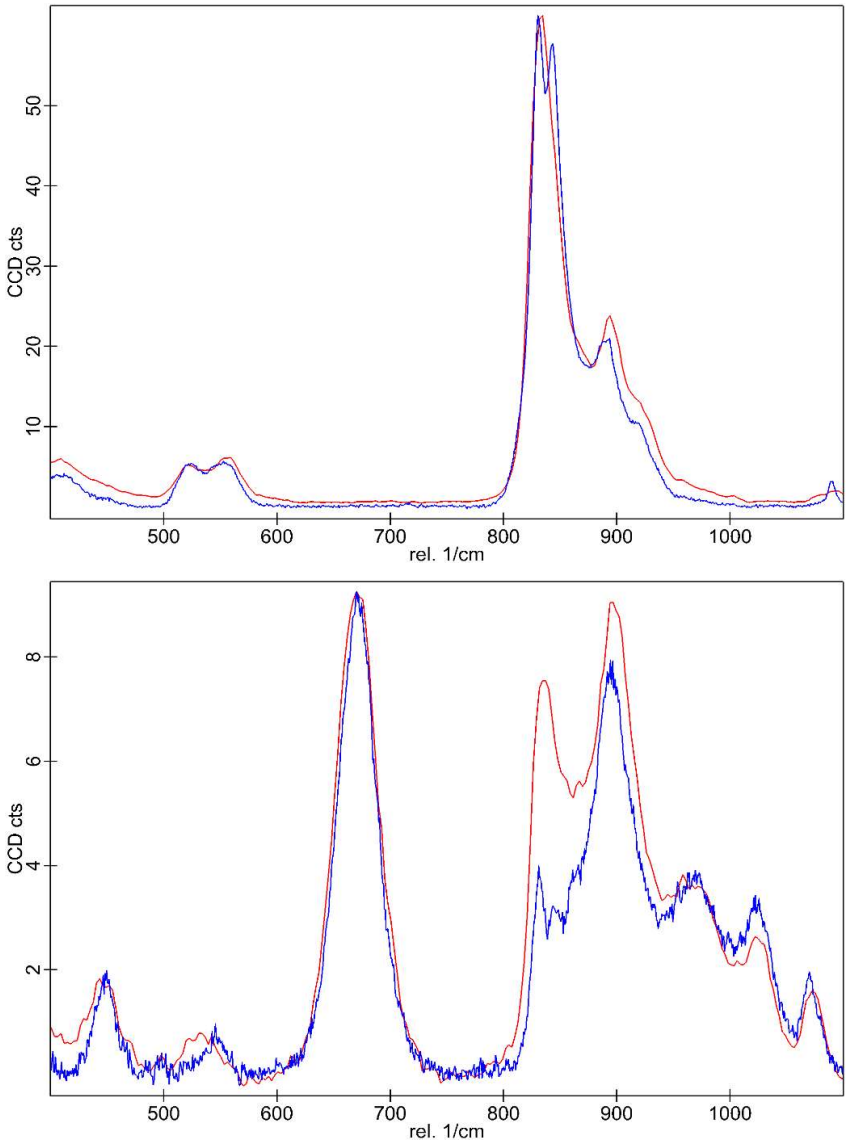

Abbildung 64: Vergleich der Raman-Spektren einer Probe mit 15 % SiO_2, gemessen mit hoher spektraler Auflösung (1 cm^{-1}, blau) und geringer spektraler Auflösung (3 cm^{-1}, rot). Vergleich von C_3S zu Hydratationsbeginn (oben) und Vergleich von C-S-H nach einem Tag Hydratationsdauer (unten).

Die Phasenentwicklungskurven der Messungen mit Zugabe von kolloidalem SiO_2 zeigten mehrere Trends (**Tabelle 22**). So verschob sich das Ende der dormanten Periode, wie von Björnström et al. (2004) (147) bereits bei geringen Mengen an Silica beobachtet, mit zunehmender Menge an SiO_2 zu kürzeren Zeitpunkten. Das Ende der dormanten Periode wurde hier als Zeitpunkt definiert, ab dem sich die Abnahme des Signals von C_3S beschleunigt und gleichzeitig eine Bildung von Hydratationsprodukten, insbesondere C-S-H, zu erkennen ist. Während es bei der Hydratation einer Probe mit 2,5 % SiO_2 bei sieben Stunden lag (**Abbildung 65**), und somit in einem ähnlichen Bereich wie bei der Hydratation von reinem C_3S, lag es bei 15 % SiO_2 bei drei Stunden (**Abbildung 65**). Bei 40 % SiO_2 war keine dormante Periode mehr zu erkennen (**Abbildung 66**).

Tabelle 22: Einfluss von kolloidalem SiO_2 auf das Hydratationsverhalten von C_3S, beobachtet mittels Raman-Spektroskopie.

Probe	C/S	w/b	Ende dormante Periode	Verbrauch C_3S (30 h)	Bildung kristallines CH	Signal Ca-OH Bindung
C_3S_H	2,97	0,5	6 – 9 h	(36 %)	nach 18 h	ja
C_3S_H	2,97	1	ca. 9 h	23 %	nein	ja
C_3S(2,5)_H	2,7	0,66	7 h	45 %	nach 18 h	ja
C_3S(5)_H	2,47	0,75	4 – 5 h	80 %	nach 15 h	ja
C_3S(10)_H	2,08	1	3 – 4 h	84 %	nach 8 h	ja
C_3S(15)_H	1,76	1,5	3 h	78 %	minimal	ja
C_3S(20)_H	1,51	2	2 – 3 h	91 %	nein	ja
C_3S(30)_H	1,14	3	1 – 2 h	93 %	nein	gering
C_3S(40)_H	0,83	4	< 1 h	94 %	nein	nein

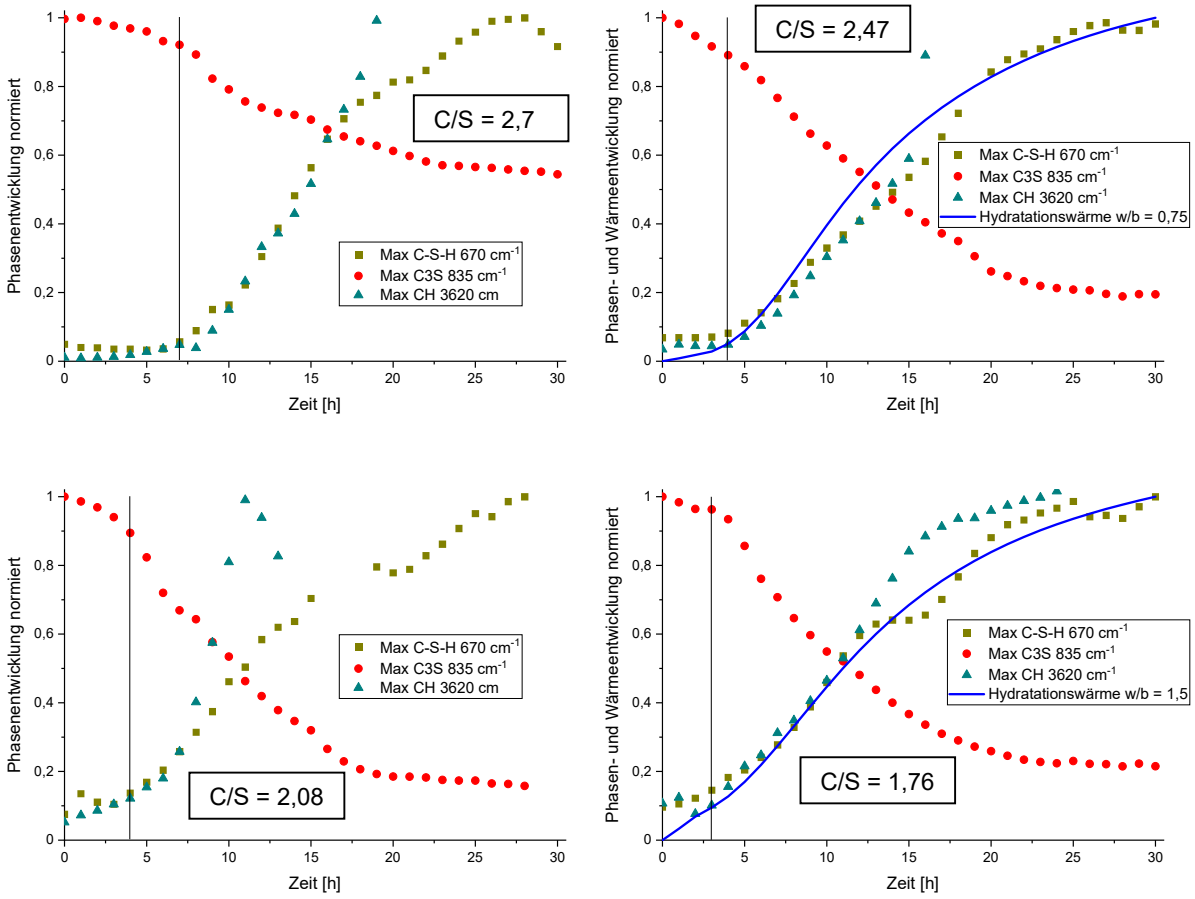

Abbildung 65: Normierte Raman-Phasenentwicklung von C-S-H (dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis) und Portlandit (türkises Dreieck) und Wasser bei der Hydratation von C_3S-Proben mit 2,5 % SiO_2 (w/b = 0,66, oben links), 5 % SiO_2 (w/b = 0,75, oben rechts), 10 % SiO_2 (w/b = 1, unten links) und 15 % SiO_2 (w/b = 1,5, unten rechts).

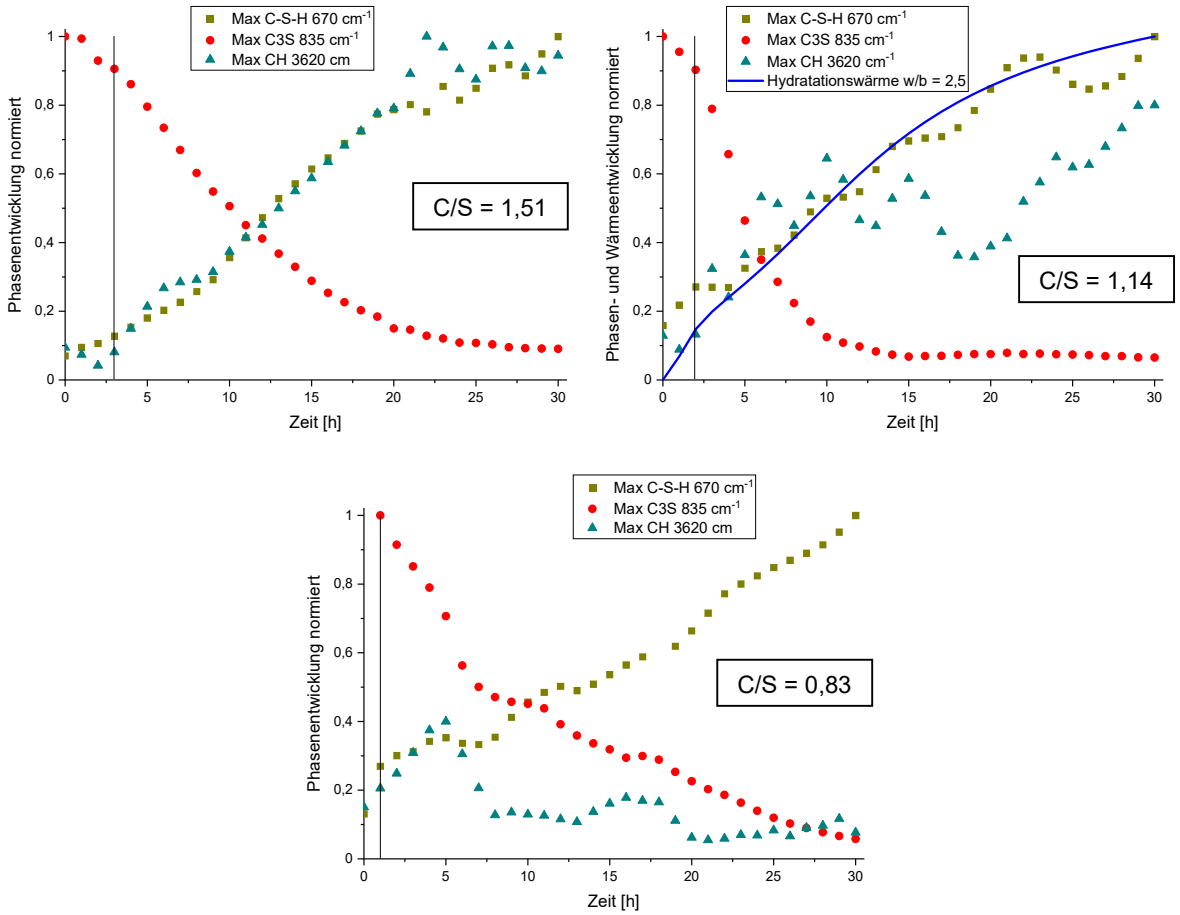

Abbildung 66: Normierte Raman-Phasenentwicklung von C-S-H (dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis) und Portlandit (türkises Dreieck) und Wasser bei der Hydratation von C_3S-Proben mit 20 % SiO_2 (w/b = 2, oben links), 30 % SiO_2 (w/b = 3, oben rechts) und 40 % SiO_2 (w/b = 4, unten).

Neben einem früheren Ende der dormanten Periode und somit einem früheren Beginn der Accelerationsperiode, konnte auch ein Trend beim Hydratationsgrad von C_3S mittels Raman-Spektroskopie beobachtet werden. Dieser wurde anhand der Intensität der C_3S-Bande nach 30 Stunden bestimmt. Zu diesem Zeitpunkt hatten alle Proben die stetige Phase erreicht. Bereits die Substitution geringer Mengen an C_3S durch kolloidales SiO_2 führten zu einer deutlichen Steigerung des Hydratationsgrades. So wurden bei 2,5 % SiO_2 45 % und bei 5 % SiO_2 schon 80 % des vorhandenen C_3S umgesetzt (**Abbildung 65**), während es bei reinem C_3S zu diesem Zeitpunkt nur maximal 36 % waren (**Abbildung 40**). Bei einem hohen Anteil an SiO_2 kam es sogar zu einer nahezu vollständigen Umsetzung (**Abbildung 66**).

Bei der Beobachtung der Bande der Ca-OH-Streckschwingung zeigten sich verschiedene, durch den Gehalt an kolloidalem SiO_2 gesteuerte Effekte. Um diese zu verdeutlichen, wurden die Phasenentwicklungskurven von Portlandit in der Frühphase an die Bildung von C-S-H angepasst anstatt normiert. Dadurch kann zunächst die

Zunahme von Ca-OH-Bindungen innerhalb der C-S-H-Struktur verfolgt werden, bevor bei Proben mit einem hohen C/S-Verhältnis die Bildung von kristallinem Portlandit einsetzt und die Kurve von Portlandit von der C-S-H-Kurve nach oben abweicht. Die sehr ähnliche Zunahme des Signals der Ca-OH-Bindung, bis zum Beginn der Bildung von kristallinem Portlandit, unterstützt die in den letzten Jahren vermutete Anwesenheit von XRD-amorphem Portlandit in der Zwischenschicht oder den Gel-Poren der C-S-H-Struktur (148) (149) (150) (151). Die Größe dieser Portlanditkristalle muss dabei aufgrund des geringen Durchmessers der Zwischenschicht im Nanometerbereich liegen.

Die Zunahme von Ca-OH-Bindungen begann, wie die Bildung von C-S-H, nach der dormanten Periode. Die Bildung von kristallinem Portlandit erst, wenn eine Übersättigung an Calcium-Ionen in der Lösung vorlag. Aufgrund der beschleunigenden Wirkung des SiO_2 auf C-S-H-Bildung und Kettenwachstum, kam es zu einer schnelleren Auflösung von C_3S, wodurch die Übersättigung früher erreicht wurde. So konnte bei Proben mit einem Gehalt von bis zu 10 % SiO_2 die Bildung von kristallinem Portlandit zu zunehmend früheren Zeitpunkten festgestellt werden (**Abbildung 65**). Bei allen Proben mit einem C/S-Verhältnis von über 1,76 wurde die Bildung von kristallinem Portlandit beobachtet. Dieses C/S-Verhältnis entspricht ziemlich genau dem C/S-Verhältnis in C-S-H, welches bei der Hydratation von Systemen mit Calcium-Überschuss hinsichtlich der C-S-H-Phase wie C_2S oder C_3S entsteht. So ermittelten verschiedene Gruppen ein maximales C/S-Verhältnis in C-S-H von etwa 1,7, welches sich bei Systemen mit einem C/S-Verhältnis von 1,7 und höher einstellt (1) (51) (152). Ein höheres C/S-Verhältnis führte zu entsprechenden Mengen an kristallinem Portlandit als Nebenphase.

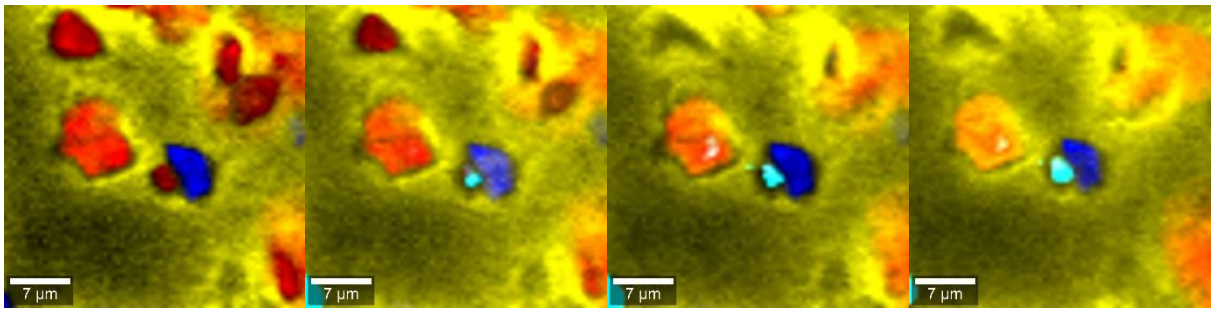

Abbildung 67: Raman-Images der C_3S-Paste mit 15 %SiO_2 und w/b = 1,5. Abgebildet sind C_3S (rot), C_2S (blau), C-S-H (gelb) und Portlandit (türkis) nach 15 h, 18 h, 24 h und 30 h (von links nach rechts).

Bei der Probe mit einem C/S-Verhältnis von 1,76 konnte in den Durchschnittsspektren (**Abbildung A 19**) keine Bildung von kristallinem Portlandit erkannt werden. Die Raman-Images der Probe in **Abbildung 67** zeigten jedoch ab ungefähr 18 Stunden Hydratationsdauer die Bildung einer geringen Menge an kristallinem Portlandit. Dabei bildeten sich im gemessenen Bereich in der Nähe von zwei C_2S-Körnern zur selben Zeit Portlanditkristalle. Die Kristalle wuchsen im Gegensatz zu Proben mit einem höheren C/S-Verhältnis nur unwesentlich. Die Abwesenheit größerer Mengen an Portlandit bei diesem C/S-Verhältnis weichen von den Ergebnissen einer Raman-Studie von

Garbev *et al.* (2007) (92) ab, die bereits bei einem C/S-Verhältnis von 1,5 kristallinen Portlandit in ihrem synthetisch hergestellten C-S-H vorfanden. Dies kann damit begründet werden, dass Garbev *et al.* Untersuchungen an einer vollständig umgesetzten Probe durchführten, während bei den in dieser Arbeit analysierten Proben auch nach 30 Stunden noch signifikante Mengen an C_3S vorlagen, wodurch das reale, zu diesem Zeitpunkt im C-S-H vorliegende C/S-Verhältnis geringer sein kann als das berechnete C/S-Verhältnis der gesamten Probe. Zudem stellten Chen *et al.* (2004) (153) bei Untersuchung verschiedener C-S-H-Proben Unterschiede zwischen synthetisch hergestelltem C-S-H und aus Hydratation entstandenem C-S-H fest. So stellte sich bei synthetisch hergestelltem C-S-H die Calcium-Sättigung bei C/S = 1,5 ein. Bei C-S-H aus der Hydratation von C_3S hingegen erst bei einem C/S-Verhältnis von etwa 1,8.

Bei den Proben mit einem C/S-Verhältnis von 1,76 und 1,51 konnte die kontinuierliche Zunahme von Ca-OH-Bindungen, welche sich in der C-S-H-Struktur befinden, beobachtet werden. So zeigten die Banden von C-S-H und Portlandit bei diesen beiden Proben einen nahezu identischen Verlauf (**Abbildung 65** und **Abbildung 66**). Die Anwesenheit von Ca-OH-Bindungen, bei gleichzeitiger Abwesenheit von kristallinem Portlandit, ist für Proben im C/S-Bereich von 1,2 bis 1,7 typisch. So beobachteten Thomas *et al.* (154) (155) bei der schrittweisen Dekalzifizierung von C-S-H in diesem Bereich das Abnehmen von Ca-OH-Bindungen in C-S-H, bevor bei einer weiteren Abnahme des C/S-Verhältnisses schließlich die Abnahme von Si-O-Ca-Bindungen folgt. Yu *et al.* (1999) (47) kamen bei der Untersuchung von synthetischem C-S-H mittels IR-Spektroskopie zu einem ähnlichen Ergebnis und beobachteten bei Proben mit einem C/S-Verhältnis ≥ 1,3 ein Signal, welches Ca-OH-Bindungen zuzuordnen ist. Ein C/S-Verhältnis < 1,3 führte zu einer Erhöhung der Länge der Silikat-Ketten.

Bei der Probe mit C/S-Verhältnis 1,14 erfolgte die Bildung von Ca-OH-Bindungen nur zu Beginn der Hydratation, während C_3S rapide abnahm. Danach begann die Intensität im Bereich der Bande der Ca-OH-Streckschwingung zu schwanken und nahm nicht mehr so stark zu wie die Bande von C-S-H. Hier liegt ein Mangel an Calcium vor, wodurch später gebildetes C-S-H keinen amorphen Portlandit mehr in seine Struktur einbauen konnte. Beim C/S-Verhältnis 0,83 kam es nur kurzzeitig zur Bildung von Ca-OH-Bindungen. Nach der stärksten Abnahme von C_3S kam es sogar wieder zu einem Abfall der Intensität im Bereich der Bande von Portlandit. Sämtliche Calcium-Ionen, die zuvor über OH-Gruppen stabilisiert waren, wurden für die Bildung von neuem C-S-H verbraucht. Anschließend stagnierte die Intensität auf niedrigstem Niveau (**Abbildung 66**).

Für die Messungen mit 5 %, 15 % und 30 % Silica-Gehalt wurden zusätzlich Wärmeflusskalorimetrie-Messungen durchgeführt. Dabei folgte die Kurve der Hydratationswärme insbesondere bei der Probe mit 30 % Silica-Gehalt eher der C-S-H-Entwicklung als der C_3S-Abnahme. Dies dürfte damit zusammenhängen, dass C_3S-Abnahme und C-S-H-Entwicklung bei der hohen Hydratationsgeschwindigkeit sehr gut korrelieren. Während die Bildung von C-S-H im kompletten Probenbereich zu beobachten war, konnte die C_3S-Abnahme aufgrund des hohen Silica-

und C-S-H-Volumens nur anhand von sehr wenigen C_3S-Körnern verfolgt werden. Sollte es sich dabei vermehrt um kleinere Körner gehandelt haben, ist davon auszugehen, dass diese komplett umgesetzt sind, während in anderen Bereichen der Probe noch C_3S vorhanden ist. Dieses vollständige Auflösen kleinerer C_3S-Körner ist bereits bei der Probe mit 15 % Silica-Gehalt gut erkennbar (**Abbildung 67**).

Neben der Beobachtung der Phasenentwicklung über die ersten Stunden der Hydratation wurden auch nach sieben Tagen Raman-Spektren von den Proben aufgenommen. Die Durchschnittsspektren der entstandenen C-S-H-Phasen sind in **Abbildung 68** dargestellt. Dabei ist bei den Proben ohne Zugabe von kolloidalem SiO_2 und mit 2,5 % SiO_2-Gehalt noch ein deutlicher Beitrag von C_3S anhand der Bande bei etwa 835 cm^{-1} erkennbar. Bei höherem SiO_2-Gehalt hingegen befand sich zu diesem Zeitpunkt nahezu kein unhydratisiertes C_3S mehr in der Probe, sodass hier auch die Banden der Si-O-Streckschwingungen von C-S-H, welche sonst durch die Banden von C_3S überlagert werden, analysiert werden konnten.

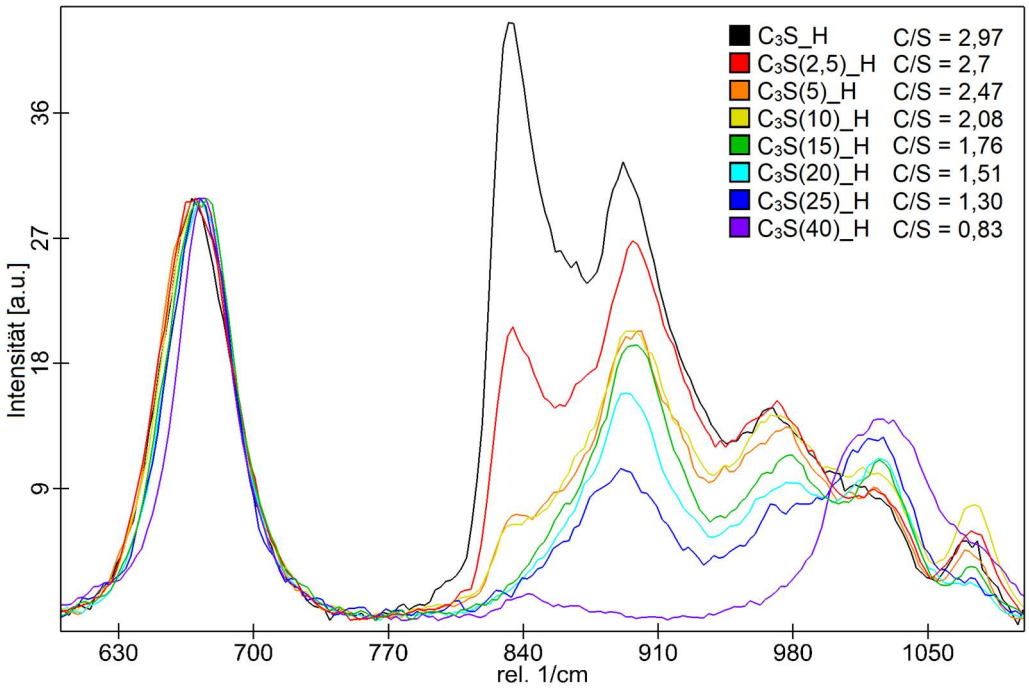

Abbildung 68: Raman-Banden von C-S-H aus der Hydratation von C_3S mit unterschiedlichem Gehalt an kolloidalem SiO_2. Die Hydratationsdauer betrug sieben Tage. Die Spektren wurden auf das Maximum der Bande bei 670 cm^{-1} normiert.

Da sich die Banden teils stark überlagerten, wurde eine Dekonvolution mittels Gauß-Peaks durchgeführt (**Abbildung 69** bis **Abbildung 71**). Hierbei wurde zur bestmöglichen Vergleichbarkeit der Peakflächen die Position und Breite der Peaks so gewählt, dass sich alle Spektren mit denselben Parametern anpassen ließen. Die

verwendeten Peaks für C-S-H sind alle aus der Literatur bekannt (**Tabelle 8**), wurden allerdings nicht in jeder Arbeit gleich zugeordnet. Insbesondere die Zuordnung der Bande bei ungefähr 970 cm^{-1} ist umstritten und wird aufgrund von ihrer Position und eher geringen Intensität in der Literatur häufig entweder einer Si-O-Streckschwingung von Q^1- oder Q^2-SiO_4-Tetraedern zugeordnet (12) (89) (94) (95) (97) (116). Neben den C-S-H-Peaks wurden auch noch Peaks für $CaCO_3$ bei 1073 cm^{-1}, sowie Peaks für C_3S bei 836 cm^{-1} und 860 cm^{-1} benötigt, um die Raman-Spektren zufriedenstellend anpassen zu können.

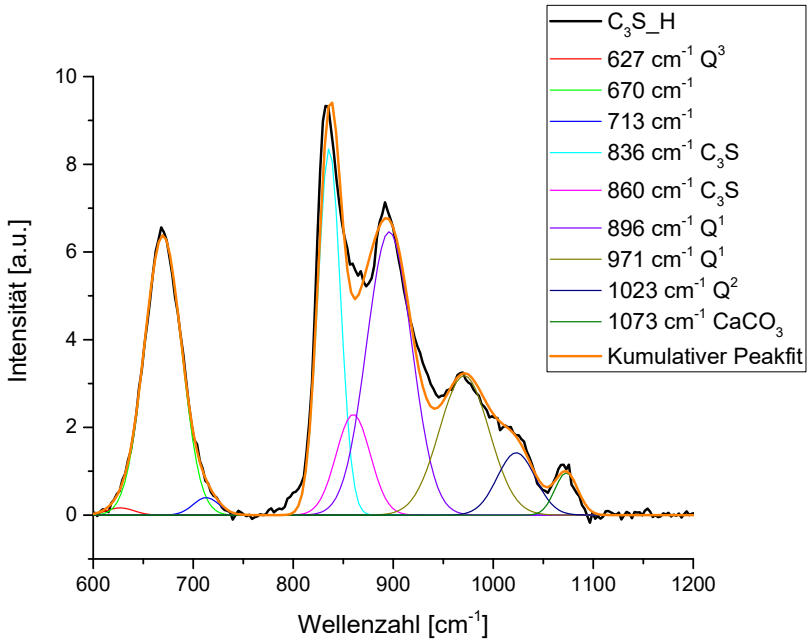

Abbildung 69: Raman-Spektrum des C-S-H aus der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S, angepasst mit Gauß-Peaks.

Das Raman-Spektrum der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S (**Abbildung 69**) zeigte insbesondere bei den Banden, die in dieser Arbeit der Streckschwingung von Q^1-SiO_4-Tetraedern zugewiesen wurden, eine hohe Intensität. Dabei erreichte im Fit der größere der beiden Peaks (896 cm^{-1}) eine nahezu identische Intensität wie die freistehende C-S-H-Bande der symmetrischen Si-O-Si-Deformationsschwingung bei 670 cm^{-1}. Der kleinere der beiden Peaks bei 971 cm^{-1} erreichte im Vergleich zum größeren Q^1-Peak etwa die halbe Intensität. Dieses Verhältnis blieb über alle Proben mit unterschiedlichem C/S-Verhältnis sehr ähnlich (**Tabelle 23**). Daher scheint eine Zuordnung des Peaks zu Q^1-SiO_4-Tetraedern korrekt. Im Vergleich zu den Q^1-Peaks zeigt der Peak der Q^2-Streckschwingung bei 1023 cm^{-1} nur eine geringe Intensität. Das C-S-H in der Probe hat also eine sehr geringe Kettenlänge. Ungenauigkeiten im Fit zwischen den beiden Peaks von Q^1 und den Peaks von C_3S können durch weitere, aufgrund ihrer recht geringen Intensität und Position nicht berücksichtigten, Banden von C_3S im Bereich von 860 bis 950 cm^{-1} verursacht werden. Dies ist der Grund für eine leichte Abweichung

des Q^1-Intensitätsverhältnisses der reinen C_3S-Probe mit dem C/S-Verhältnis von 2,97 von den Intensitätsverhältnissen der Proben mit einem geringeren Anteil an unhydratisiertem C_3S (**Tabelle 23**).

Tabelle 23: Verhältnis der Intensität der Q^1-Peaks bei 971 cm^{-1} und 896 cm^{-1} im C/S-Bereich von 1,3 bis 2,97.

C/S-Verhältnis	1,3	1,51	1,76	2,08	2,4	2,7	2,97
I(971)/I(896)	0,65	0,56	0,54	0,71	0,66	0,59	0,49

Bei der Probe mit 20 % Silica-Gehalt (**Abbildung 70**) spielen die Banden von C_3S keine Rolle mehr. Die Intensität der Q^1-Peaks ist im Verhältnis zum Q^2-Peak bei 1023 cm^{-1} deutlich geringer als bei der Probe ohne Silica. Die Länge der Silikat-Ketten in der C-S-H-Struktur ist also höher als bei dem C-S-H, welches aus der Hydratation von reinem C_3S entstanden ist. Auch der Peak der symmetrischen Si-O-Si Deformationsschwingung bei 672 cm^{-1} zeigt nun eine deutlich höhere Intensität als die Q^1-Peaks.

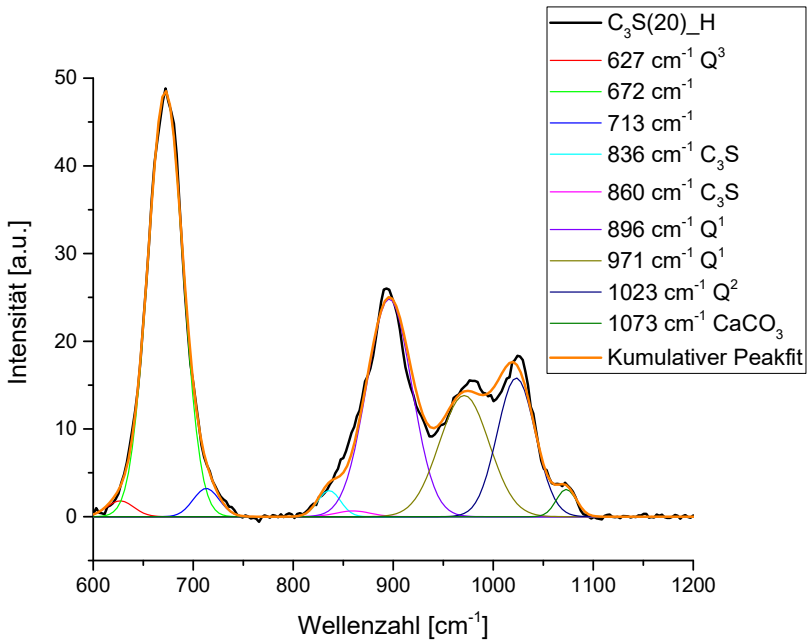

Abbildung 70: Raman-Spektrum des C-S-H aus der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S mit 20 % SiO_2, angepasst mit Gauß-Peaks.

Eine weitere Erhöhung des Silica-Gehalts auf 40 % führte zu starken Veränderungen im Raman-Spektrum der C-S-H-Phase (**Abbildung 71**). Die Q^1-Peaks sind in diesem Spektrum nicht mehr zu erkennen. Stattdessen ist im Bereich um 1070 cm^{-1} eine Schulter zu erkennen, die eine andere Breite und Position besitzt als der Peak von $CaCO_3$, der bei den Raman-Spektren der anderen Proben bei 1073 cm^{-1} vorhanden war. Dabei handelt es sich um

die Bande der Streckschwingung von Q^3-SiO_4-Tetraedern. Für die Anwesenheit von Q^3-Tetraedern in der Probe mit 40 % Silica spricht auch die Schulter bei 627 cm^{-1}. Das Spektrum der Probe zeigt dabei eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den von Kirkpatrick *et al.* (1997) (46) gemessenen Spektren von 11 Å und 14 Å Tobermorit. Diese Ähnlichkeit und das Auftreten von Q^3-SiO_4-Tetraedern sind bei einem C/S-Verhältnis von unter 0,9 nicht ungewöhnlich. So beobachteten verschiedene Arbeitsgruppen, die Silica zur Synthese von C-S-H einsetzten, in diesem Bereich die vermehrte Anwesenheit von Q^3-Tetraedern und gleichzeitig nahezu vollständige Abwesenheit von Q^1-Tetraedern (121) (124) (125). Zudem liegt das C/S-Verhältnis einer theoretischen Tobermoritstruktur mit unendlich langen Ketten bei 0,83, was dem C/S-Verhältnis der Probe mit 40 % SiO_2 entspricht (20) (48) (49).

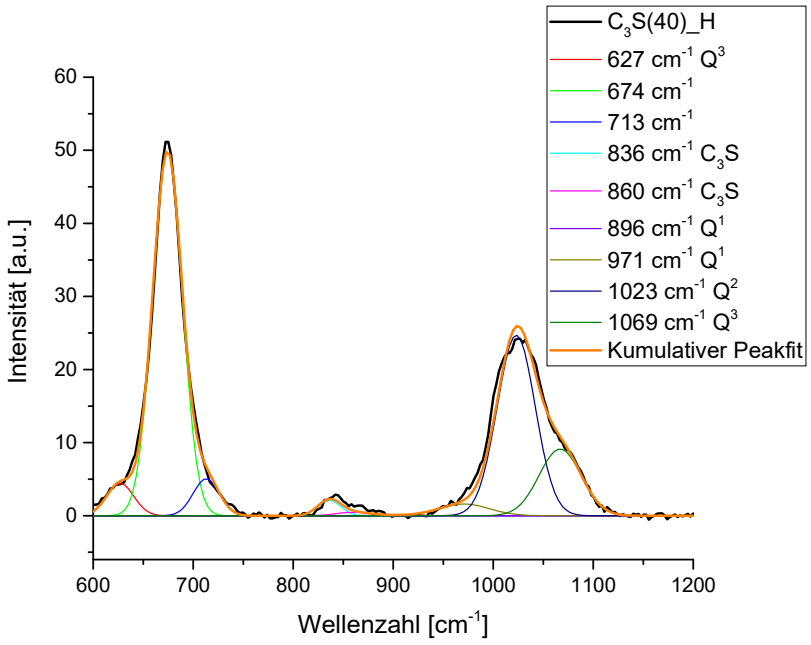

Abbildung 71: Raman-Spektrum des C-S-H aus der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S mit 40 % SiO_2, angepasst mit Gauß-Peaks.

Um die Veränderung innerhalb der Silikat-Kette über das C/S-Verhältnis zu betrachten, wurde das Verhältnis zwischen den Flächen der Raman-Peaks der endständigen Q^1-SiO_4-Tetraeder und der innerhalb der Ketten liegenden Q^2- und Q^3-Tetraeder beobachtet. Dazu wurde die Fläche des Peaks bei 896 cm^{-1} durch die Summe der Flächen der Peaks bei 1023 cm^{-1} und 1070 cm^{-1} dividiert. Die zweite durch Q^1-Tetraeder verursachte Bande bei 972 cm^{-1} wurde nicht berücksichtigt, da sie durch die benachbarte Q^2-Bande beeinflusst werden kann. Das Flächenverhältnis wurde gegen das C/S-Verhältnis der Proben aufgetragen. Dabei wurden die Proben mit hohem C/S-Verhältnis außen vorgelassen, da die Q^1-Bande aufgrund von Überlagerung des noch vorhandenen C_3S

überschätzt sein kann. Zusätzlich zu den Proben aus der C_3S-SiO_2-Messreihe wurden zur Kontrolle noch die Daten von drei synthetisch hergestellten C-S-H Proben betrachtet.

Das in **Abbildung 72** aufgetragene Verhältnis zeigte insbesondere im C/S-Bereich von 1,1 bis 1,6 eine starke Zunahme. So wies die Kurve des polynomischen Fits bei 1,1 ein Verhältnis von etwa 1:2 auf, während es bei 1,5 bereits bei 2:1 lag. Ein Verhältnis von 3:1 im Bereich von mit Calcium gesättigtem C-S-H kommt dabei dem von Cuesta *et al.* (2021) (148) mittels ^{29}Si-NMR-Spektroskopie für diese Art von C-S-H ermittelten Verhältnis zwischen Q^1- und Q^2-SiO_4-Tetraedern sehr nahe. So erhielten sie bei der Hydratation von C_3S mit Silica bei C/S-Verhältnissen ab 1,8 zwischen 72 % und 79 % Q^1. Das Verhältnis der Flächen des Raman-Peaks von Q^1 zu den Flächen der Q^2- und Q^3-Peaks bewegt sich folgendermaßen exakt in dem Bereich, in dem sich auch das Verhältnis der Flächen von NMR-Peaks bewegt.

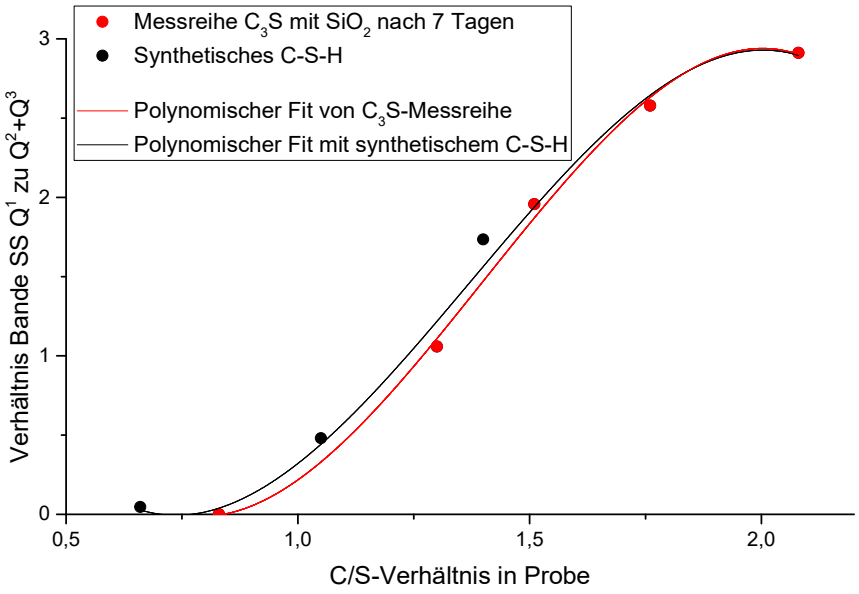

Abbildung 72: Veränderung des Verhältnisses der Raman-Peakflächen der Q^1-Streckschwingung zu den Peakflächen der Q^2- und Q^3-Streckschwingung mit zunehmendem C/S-Verhältnis. Gemessen an sieben Tage hydratisierten Proben von C_3S mit unterschiedlichem Silica-Gehalt.

Um zu überprüfen, ob die Ergebnisse aus den Fits der Raman-Spektren über den gesamten C/S-Bereich von C-S-H mit mittels ^{29}Si-NMR gewonnenen Daten vergleichbar sind, wurden aus den Flächenverhältnissen mittlere Kettenlängen berechnet. Dazu wurde zunächst der prozentuale Anteil an Q^1-Tetraedern aus dem Verhältnis der Peakflächen bestimmt und anschließend gemäß einer vereinfachten Variante von **Formel 8** die mittlere Kettenlänge berechnet. Die erhaltenen Werte der mittleren Kettenlänge bewegten sich alle in einem, aus zahlreichen Publikationen bekannten Bereich (**Abbildung 73**) (54) (57) (116) (121) (123) (124) (148) (156). Die

Annäherung der mittleren Kettenlänge der C-S-H-Proben aus der C_3S-Hydratation an die obere Grenze der MCL-Literaturwerte kann über eine noch nicht zu 100 % abgeschlossene Hydratation des C_3S erklärt werden. So führt nicht umgesetztes C_3S zu einem niedrigeren C/S-Verhältnis im C-S-H als in der gesamten Probe. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Datenpunkte zu leicht höheren C/S-Verhältnissen verschoben sind. Da für die C/S-Verhältnisse zwischen 0,83 und 1,3 leider keine Messdaten vorhanden waren, wurden auf Basis des polynomischen Fits aus **Abbildung 72** Datenpunkte für die C/S-Verhältnisse 0,9, 1,0, 1,1 und 1,2 gebildet, um den theoretischen weiteren Verlauf der Kurve abzubilden. Diese Datenpunkte befanden sich ebenfalls im Bereich der Literaturwerte von C-S-H bei diesen C/S-Verhältnissen. Es zeigte sich also, dass aus den Peakflächen der Streckschwingungsbanden von C-S-H die mittlere Kettenlänge errechnet werden kann.

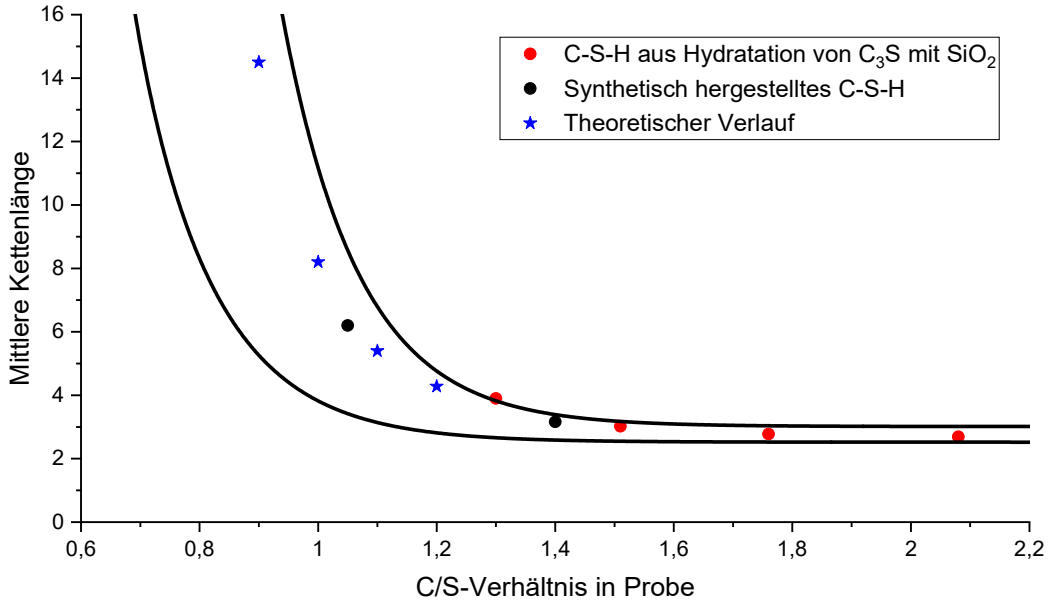

Abbildung 73: Mittlere Kettenlänge, berechnet aus den Raman-Fits der Proben aus der Hydratation von C_3S mit SiO_2 (rot), der synthetischen C-S-H-Proben (schwarz) und theoretischer Datenpunkte aus dem polynomischen Fit aller Proben aus **Abbildung 72** (blau). Die schwarzen Linien begrenzen den Bereich, in dem Datenpunkte aus der Literatur liegen.

Neben den Banden der Streckschwingungen wurde auch die Bande der Si-O-Si-Deformationsschwingung bei 670 cm^{-1} näher betrachtet (**Abbildung 68**). Diese Bande ist nicht eindeutig Q^1- oder Q^2-SiO_4-Tetraedern zuzuordnen, da sie ein verbrückendes Sauerstoff-Atom zwischen zwei beliebigen SiO_4-Tetraedern beschreibt. Ihre Intensität wächst allerdings mit zunehmender Polymerisation, da sich im Vergleich zu Q^1-SiO_4-Tetraedern bei jedem Q^2-Tetraeder die doppelte Menge an Sauerstoff-Atomen in verbrückender Position befindet. Aus diesem Grund wird sie in zahlreichen Literaturquellen als Q^2-Bande bezeichnet. Die Bande wurde bei den Fits der

Raman-Spektren aufgrund ihrer geringen Überlagerung mit anderen Banden, sowie ihrer deutlichen Veränderung bei variierendem C/S-Verhältnis, als einzige Bande nicht in Position und Breite eingeschränkt. Die Entwicklung von Position und Breite sind in **Tabelle 24** aufgetragen. Da es sich um die Bande einer Deformationsschwingung handelt, gibt es zwei mögliche Gründe für eine Änderung der Bandenposition. Zum einen den Polymerisationsgrad, der bei einer Erhöhung eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen bewirkt, während eine Verringerung eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen zur Folge hat. Der zweite Grund für eine Verschiebung des Peaks, ist eine Änderung des Bindungswinkels der Si-O-Si-Bindung. Dabei wird einer Erhöhung des Bindungswinkels eine Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen zugesprochen, während eine Verringerung des Bindungswinkels mit der Verschiebung zu höheren Wellenzahlen einhergeht (92).

Tabelle 24: Entwicklung von Position und Halbwertsbreite der Si-O-Si-Deformationsschwingungsbande bei 670 cm^{-1}.

C/S-Verhältnis	**0,83**	**1,3**	**1,51**	**1,76**	**2,08**	**2,4**	**2,7**	**2,97**
Pos. Si-O-Si SB	674,2	672,1	672,1	672,1	670,7	669,9	669,2	669,7
FWHM Si-O-Si SB	35	40	41	41	43	45	45	43

Die in den Raman-Spektren der sieben Tage hydratisierten Proben beobachtete Verschiebung zu einer höheren Wellenzahl bei gleichzeitigem Anstieg des Polymerisationsgrades steht im Widerspruch zu den an synthetischem C-S-H gemessenen Ergebnissen von Garbev *et al.* (2007) (92) und Gardner *et al.* (2020) (157). Da der Polymerisationsgrad nicht der Grund für die hier beobachtete Bandenverschiebung sein kann, muss der Bindungswinkel sich mit abnehmendem C/S-Verhältnis verringert haben. Dies ist ebenfalls untypisch, kann aber über die zunehmende Ordnung der Proben bei einem geringeren C/S-Verhältnis erklärt werden. So liegt die Bandenposition der Probe mit C/S = 0,83 nahezu im Bereich von Tobermorit (46). Mit der Annäherung an Tobermorit geht auch eine zunehmende Ordnung der Struktur einher. Dies führt zu einer geringeren Halbwertsbreite der Bande und ist bei den Proben mit abnehmendem C/S-Verhältnis zu beobachten. So beobachteten auch Ortaboy *et al.* (2017) (94) einen Anstieg der Bandenposition und eine gleichzeitige Abnahme der Halbwertsbreite.

Während sich die *in situ* Messungen mittels Raman-Spektroskopie für die Beobachtung der Hydratationskinetik sowie die Zu- und Abnahme der verschiedenen Komponenten eignete, war die Bestimmung der Anteile an Q^1- und Q^2-SiO_4-Tetraedern in C-S-H erst nach einer längeren Hydratationszeit möglich. Dies ist, wie in **Kapitel 4.1.2.1** gezeigt, bei der ATR-FTIR-Spektroskopie aufgrund der höheren Signalintensität der von C-S-H verursachten Banden bereits bei *in situ* Messungen möglich. Aus diesem Grund wurden insbesondere bei Proben mit höherem Silica-Gehalt und somit einem niedrigerem C/S-Verhältnis *in situ* IR-Messungen durchgeführt. So

konnte bei der *in situ* IR-Messung an einer Probe mit 25 % Silica-Gehalt und einem daraus resultierenden C/S-Verhältnis von 1,3 eine Veränderung in der C-S-H-Phase beobachtet werden (**Abbildung 74**).

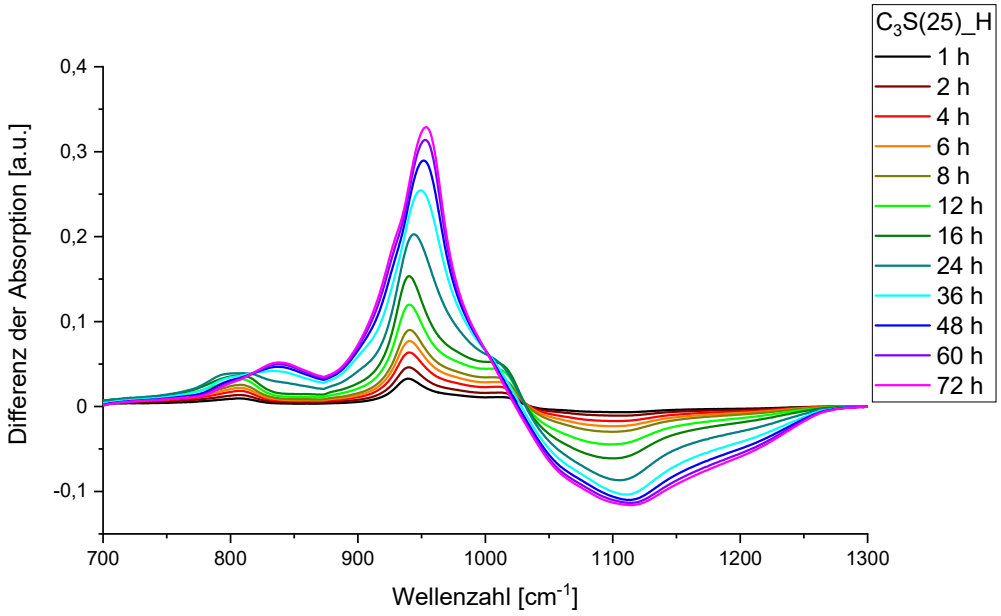

Abbildung 74: IR-Differenzspektren der Hydratation von C_3S mit 25 % SiO_2 bei einem w/b-Verhältnis von 2,2 (Reinspektren in **Abbildung A 30**).

Nach etwa 24 Stunden Hydratationsdauer ist die Entstehung einer Bande bei etwa 840 cm^{-1} zu beobachten. Außerdem beginnt eine Verschiebung der Bande bei etwa 940 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen. Diese Verschiebung setzt sich über die nächsten 36 Stunden fort, bis der Peak der Bande nach ungefähr 60 Stunden Hydratationsdauer bei 953 cm^{-1} zu finden ist. Gleichzeitig ist bei den Q^1-Banden bei 810 cm^{-1} und 1010 cm^{-1} eine Abnahme zu beobachten. Dies deutet auf ein nach etwa 24 Stunden einsetzendes Kettenwachstum hin.

Die Abnahme der Banden von C_3S konnte bei Zugabe einer größeren Menge an Silica nicht verfolgt werden. Grund dafür waren die starke Überlagerung durch die Banden von C-S-H, sowie die starke volumetrische Verdünnung durch das zugegeben Silica, die auch in Raman-Images (**Abbildung 67**) zu beobachten war. Jedoch konnte die Abnahme der für Silica typischen Banden im Bereich von 1050 cm^{-1} bis 1250 cm^{-1} beobachtet werden. Die Verformung dieser, im Differenzspektrum zu negativen Werten wachsenden Banden, deutet auf eine Überlagerung mit Banden von C-S-H hin. Um diese Banden und die Veränderung der sich überlappenden Banden von Q^1- und Q^2-Tetraedern in C-S-H besser in ihrer Entwicklung beobachten zu können, wurden die Differenzspektren mit der Software Origin dekonvuliert. Dazu wurden dieselben Banden verwendet wie bei den Origin Fits der Hydratation von C_3S in **Kapitel 4.1.2.1**.

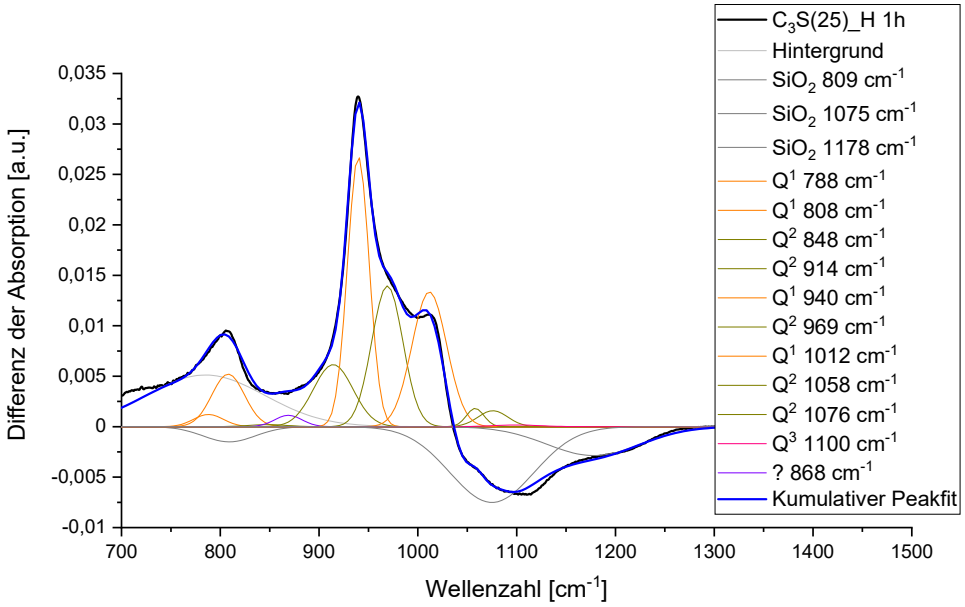

Abbildung 75: IR-Differenzspektrum der Probe von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt nach einer Stunde Hydratation bei w/b = 2,2 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

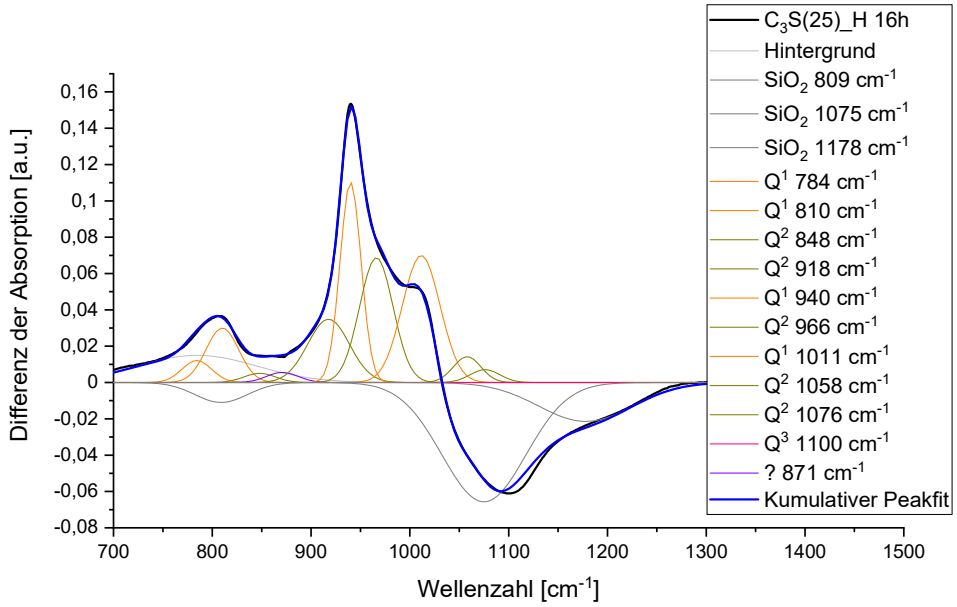

Abbildung 76: IR-Differenzspektrum der Probe von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt nach 16 Stunden Hydratation bei w/b = 2,2 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

Die Bandenpositionen waren den Bandenpositionen aus der Hydratation von C_3S zu Beginn der Hydratation sehr ähnlich (**Abbildung 75**). Allerdings waren bereits zu dem frühen Zeitpunkt die Banden, welche Q^2-SiO_4-Tetraedern zugeordnet wurden, deutlich ausgeprägter als nach einem Tag Hydratation von reinem C_3S.

Insbesondere die Bande bei 940 cm^{-1} zeigte eine hohe Intensität. Diese Bande wurde bei der Hydratation von C_3S Q^2-Tetraedern zugeordnet, nahm bei der Hydratation von C_3S mit 25 % Silica-Gehalt jedoch im Verhältnis zu den anderen Q^2-Tetraedern zugeordneten Banden ab (**Abbildung 76** bis **Abbildung 79**).

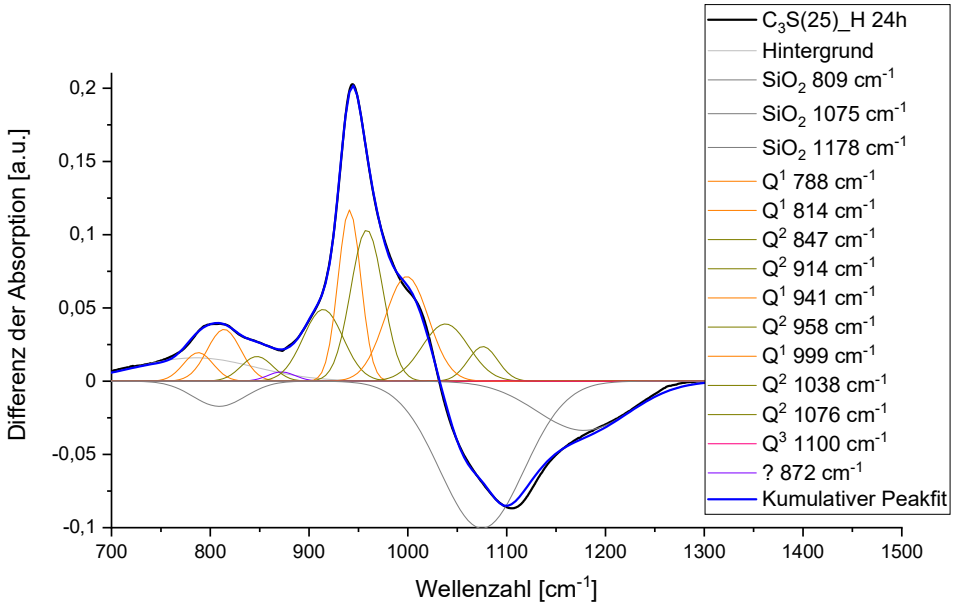

Abbildung 77: IR-Differenzspektrum der Probe von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt nach 24 Stunden Hydratation bei w/b = 2,2 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

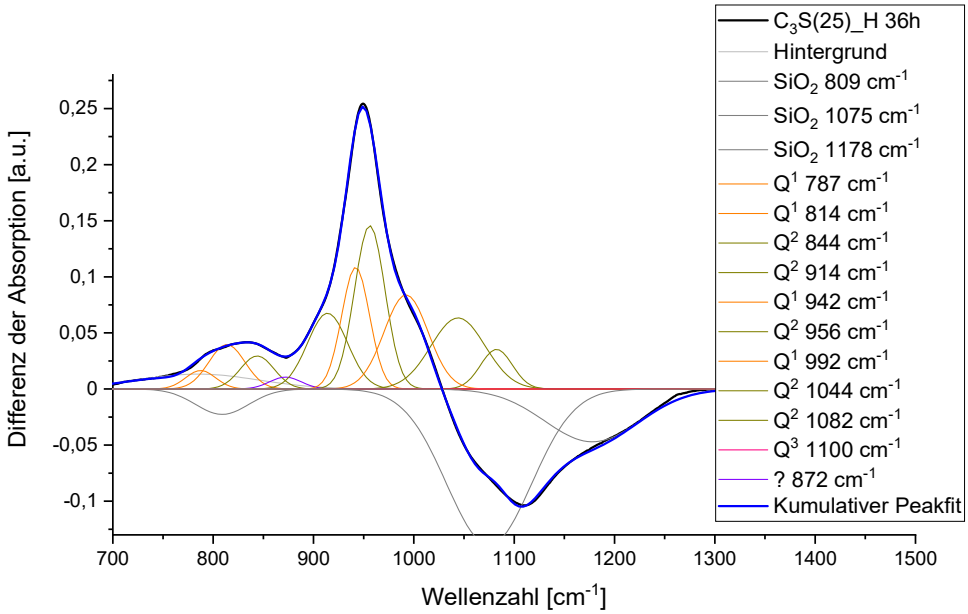

Abbildung 78: IR-Differenzspektrum der Probe von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt nach 36 Stunden Hydratation bei w/b = 2,2 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

Nach 24 Stunden Hydratationsdauer (**Abbildung 77**) kam es dann zu einer Verschiebung des Maximums der Differenzspektren zu höheren Wellenzahlen. Dies konnte in den Fits mit einer stärkeren Zunahme der Bande bei 960 cm^{-1} als der Bande bei 940 cm^{-1} abgebildet werden. Außerdem wuchsen die Banden bei 845 cm^{-1}, 1040 cm^{-1} und 1080 cm^{-1} ab diesem Zeitpunkt stärker.

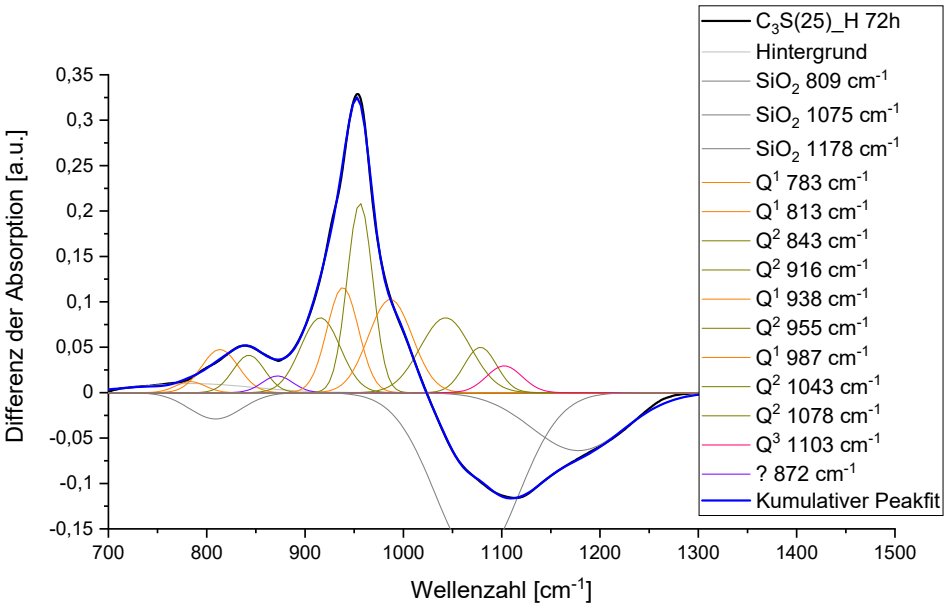

Abbildung 79: IR-Differenzspektrum der Probe von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt nach 72 Stunden Hydratation bei w/b = 2,2 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

Nach 72 Stunden Hydratationsdauer (**Abbildung 79**) wurde das Differenzspektrum von den Banden der Q^2-SiO_4-Tetraeder dominiert und eine Bande bei 1100 cm^{-1} wurde für die Fits nötig. Außerdem hatte sich auch das kleinere Maximum bei 810 cm^{-1} zu etwa 835 cm^{-1} verschoben. Die Bande von Q^1-Tetraedern bei 1010 cm^{-1} hatte sich hingegen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und konnte im Differenzspektrum nur noch als schwach ausgeprägte Schulter erkannt werden.

Die Zuordnung der Banden in dieser Fit-Serie wurde, wie auch in **Kapitel 4.1.2.1**, basierend auf der Entwicklung der Peakfläche über die Hydratationsdauer vorgenommen. Die Zunahme der fünf am deutlichsten ausgeprägten Banden sowie die Abnahme der Bande von SiO_2 bei 1075 cm^{-1} wurden in **Abbildung 80** aufgetragen.

Die Bande bei 940 cm^{-1} zeigt in der Auftragung der normierten Peakfläche ein sehr ähnliches Wachstum wie die Banden von Q^1-Tetraedern bei 810 cm^{-1} und 1010 cm^{-1} und unterscheidet sich deutlich von den Q^2-Banden bei 915 cm^{-1} und 960 cm^{-1}. Dies steht im Widerspruch zu den Ergebnissen aus der Hydratation von C_3S ohne SiO_2 (**Abbildung 56**). John und Stephan (2021) (112) wiesen die Bande bei der *in situ* Beobachtung der Synthese von

C-S-H mit einem C/S-Verhältnis von 0,8 aus $Ca(OH)_2$ und nano-Silica Dimeren und somit Q^1-Tetraedern zu. Dieselbe Zuordnung nahmen sie auch für die Banden bei 809 cm^{-1} und 1018 cm^{-1} vor. Die Bande war in ihren Spektren allerdings deutlich stärker ausgeprägt als die anderen Banden von Q^1-Tetraedern. Zudem zeigte sie im Gegensatz zu den anderen Dimeren zugeordneten Banden keine Abnahme im späteren Reaktionsverlauf, sondern stagnierte. Dies könnte ein Indiz dafür sein, dass es sich hierbei um eine Bande handelt, die endständigen Q^1-Tetraedern von längeren Ketten zuzuordnen ist, während die anderen Banden sowohl endständigen als auch dimerischen Q^1-Tetraedern zuzuordnen sind.

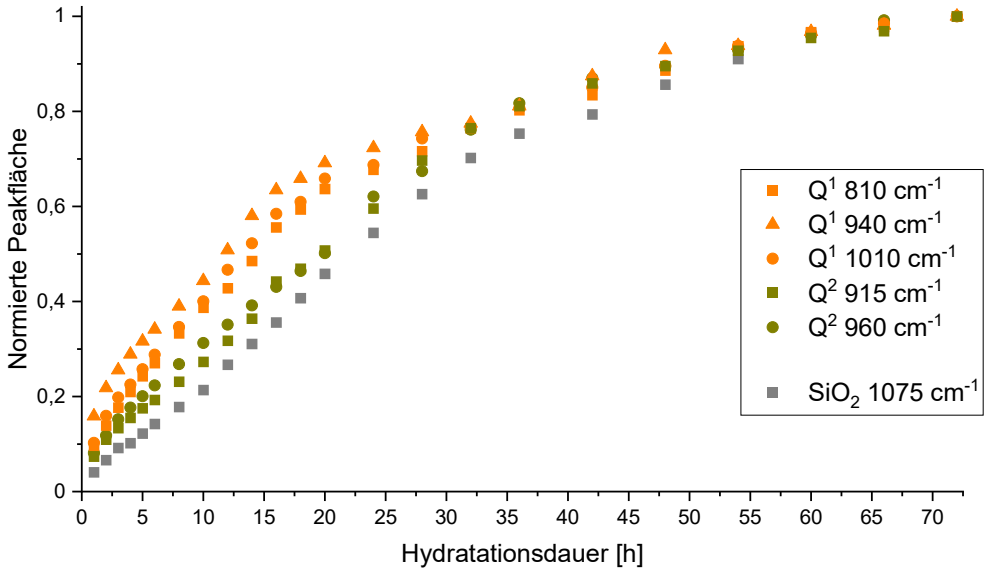

Abbildung 80: Normierte Entwicklung der Banden von Q^1- und Q^2-SiO_4-Tetraedern bei der Hydratation von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt und der Bande von SiO_2 bei 1075 cm^{-1}. Bestimmt über Peak-Anpassung der IR-Differenzspektren.

Da bei dem niedrigen C/S-Verhältnis von höchstens 1,3 bereits zu Beginn die Signale von Q^2-Tetraedern klar erkennbar sind und die mittlere Kettenlänge von C-S-H mit diesem C/S-Verhältnis bei über 3 liegt, liegen bereits C-S-H-Ketten und Dimeren vor (123). Aufgrund dessen entfällt der Beitrag an dimerischen Q^1-Tetraedern zum Teil und es besteht zusätzlich vermutlich ein Gleichgewicht zwischen der Nachbildung von Dimeren und dem Wachstum zu längeren Ketten. Damit ist der ähnliche Verlauf der Banden bei 810 cm^{-1}, 940 cm^{-1} und 1010 cm^{-1} erklärbar. Gleichzeitig kann damit das frühere Auftreten der Banden bei 810 cm^{-1} und 1010 cm^{-1} bei der Hydratation von C_3S erklärt werden, da sich hier zunächst Dimere bilden, die dann teilweise zu längeren Ketten wachsen. Aufgrund der geringen mittleren Kettenlänge bei der Hydratation von reinem C_3S von etwa 2,2 bis 2,8 (54) (57) (123), müsste der Großteil der Q^2-Tetraeder einen Q^1-Tetraeder als Nachbarn haben. Ein ähnlicher Verlauf der Banden bei 940 cm^{-1} und 965 cm^{-1} ergibt bei der Hydratation von C_3S also Sinn.

Die Bande bei 1075 cm^{-1} bildet den Verbrauch von SiO_2 ab und ähnelt im zeitlichen Verlauf den Banden der Q^2-SiO_4-Tetraeder. Sie beschreibt das Voranschreiten der Hydratation und flacht etwas langsamer ab als die Banden von Q^1 und Q^2. Es wird also auch zu späteren Zeitpunkten noch SiO_2 verbraucht, kann aber nicht mehr vollständig über die Bildung oder das einfache Wachstum von C-S-H-Ketten erklärt werden.

Zusätzliche Informationen über den Reaktionsmechanismus in diesem Zeitraum liefern die Banden mit geringerer Intensität, deren Entwicklung der Peakfläche in **Abbildung 81** aufgetragen ist. Dabei handelt es sich um die Bande bei 787 cm^{-1}, die in den ersten 24 Stunden der Hydratation kontinuierlich ansteigt, dann ein Maximum erreicht und im weiteren Verlauf mit abnehmender Geschwindigkeit abfällt. Der Beginn dieses Abfalls liegt kurz nach dem Abflachen der zu den Q^1-Banden gehörigen Kurven. Diese Bande wurde, bei der *in situ* Synthese von John und Stephan (112) in den ersten Stunden der Hydratation beobachtet und verschwand bei C/S = 0,8 wieder vollständig. Bei einer Synthese mit C/S = 1,4 blieb die Bande bis zum Ende der Synthese, wuchs aber nach einigen Stunden im Gegensatz zu den anderen Q^1-Banden nicht mehr. Dies deutet, wie auch die Ergebnisse aus **Abbildung 81**, darauf hin, dass die Bande zu dimerischen Q^1-SiO_4-Tetraedern gehört, die ab einem bestimmten Zeitpunkt nicht weiter nachgebildet werden können, da es aufgrund der geringen Restmenge an C_3S nicht mehr ausreichend verfügbares Calcium in der Lösung gibt. Dies stimmt gut mit den Daten zur Abnahme von C_3S aus der Raman-Spektroskopie überein. Hier war in den vergleichbaren Messungen nach etwa 24 Stunden kaum noch C_3S vorhanden (**Abbildung 66**).

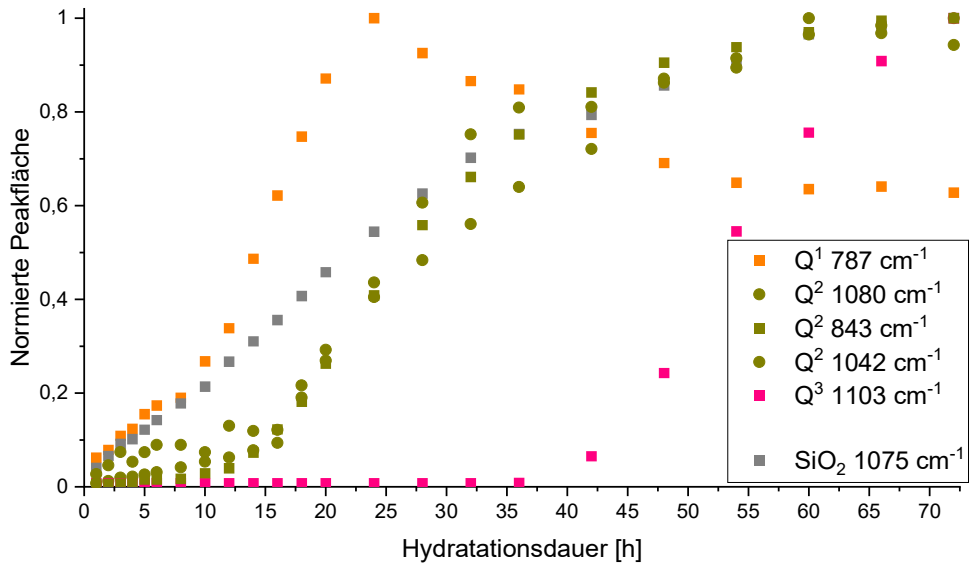

Abbildung 81: Normierte Entwicklung der restlichen, für die Anpassung der IR-Differenzspektren der Hydratation von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt verwendeten Banden und der Bande von SiO_2 bei 1075 cm^{-1}.

Neben der Bande von dimerischen Q^1-Tetraedern konnten drei zu Q^2-Tetraedern zugeordnete Banden mit einem sehr ähnlichen Verlauf beobachtet werden. Diese Banden bei 843 cm^{-1}, 1042 cm^{-1} und 1080 cm^{-1} spielten bei der Hydratation von C_3S ohne SiO_2 nahezu keine Rolle, sind bei der Hydratation mit 25 % SiO_2-Gehalt jedoch am Ende der Hydratation deutlich ausgeprägt und weisen gegen Ende der Messung einen sehr ähnlichen Verlauf wie die Abnahme von SiO_2 auf (**Abbildung 81**). Aufgrund der späten Zunahme der Fläche der Banden liegt ein Bezug zu längeren C-S-H-Ketten nahe. Es könnte sich hierbei um Banden von Q^2-SiO_4-Tetraedern handeln, die weitere Q^2-SiO_4-Tetraeder als Nachbarn haben. Dies erfordert mindestens fünf Kettenglieder in der C-S-H-Kette, was bei der Hydratation von reinem C_3S kaum vorkommen dürfte und die sehr geringe Intensität dieser Banden bei dieser Messung erklären kann. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass es sich um Q^2-Tetraeder in verbrückender Position handelt (Q^{2b}). Diese Q^{2b}-Tetraeder liegen ebenfalls zwischen zwei Q^2-Tetraedern in gepaarter Position und können durch Bildung längerer C-S-H-Ketten oder Verbrückung von kürzeren, möglicherweise dimerischen Einheiten entstehen. Dabei würde ein SiO_4-Tetraeder an einer verbrückenden Stelle eingefügt, an welcher zuvor zwei Q^1-Tetraeder über Calcium koordiniert waren. Dieser Vorgang wäre insbesondere bei Calcium-Mangel in der Lösung begünstigt, da durch den Einbau ein Calcium-Ion frei wird. Eine Zuweisung von Banden zu Q^{2b}-Tetraedern wurde bei Simulationen des IR-Spektrums von Tobermorit 11 Å und Tobermorit 14 Å für Banden in der Nähe der hier beobachteten Banden bei 843 cm^{-1} und 1042 cm^{-1} vorgenommen (49). Auch andere kürzlich erschienene Veröffentlichungen weisen die Banden im Bereich von 1050 cm^{-1} Q^{2b}-Tetraedern zu (116) (158).

Bei 1103 cm^{-1} wurde noch eine weitere Bande beobachtet. Diese Bande ist bei der *in situ* Messung an synthetischem C-S-H mit C/S = 0,8 von John und Stephan (112) ebenfalls zu beobachten und wird oligomerischem C-S-H zugewiesen. Ihr sehr spätes Auftreten bei der Hydratation von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt deutet darauf hin, dass es sich um Q^3-SiO_4-Tetraeder handeln könnte. Sie entstehen durch die Verknüpfung von zwei Q^{2b}-Tetraedern. Die Tatsache, dass die Bande erst nach der Bildung einer großen Menge an Q^{2b}-Tetraedern auftrat und zeitlich mit der verringerten Zunahme der Q^{2b}-Banden korreliert, passt zur Zuordnung zu Q^3.

Die Hydratation von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt kann also in mehrere Bereiche unterteilt werden. Zunächst findet die Bildung von Dimeren statt, von denen ein Großteil direkt zu längeren Ketten wächst. Nach etwa 24 Stunden ist nahezu alles C_3S verbraucht und ein Calcium-Mangel setzt ein. Dies begünstigt die Verknüpfung der zuvor entstandenen kürzeren Ketten oder Dimeren. Dadurch entstehen Silikat-Ketten mit fünf oder mehr Kettengliedern. Diese Ketten verfügen über SiO_4-Tetraeder in verbrückender Position. Anschließend kommt es noch zur teilweisen Verknüpfung dieser Q^{2b}-SiO_4-Tetraeder mit weiteren Q^{2b}-Tetraedern der gegenüberliegenden C-S-H-Kette.

Neben in situ Raman- und IR-Spektroskopie-Messungen wurden auch Wärmeflusskalorimetrie-Messungen von Proben mit unterschiedlichem SiO_2-Gehalt durchgeführt (**Abbildung 82**). Dabei führte das Ersetzen von einer

zunehmenden Menge an C_3S durch SiO_2 zur Beschleunigung der Hydratation. Während die Probe ohne SiO_2 über eine mehrstündige dormante Periode verfügt, ist diese bei 30 % SiO_2-Gehalt nicht mehr vorhanden. Anhand der kumulativen Hydratationswärme ist zudem erkennbar, dass durch die Zugabe von SiO_2 bedeutend mehr C_3S umgesetzt wird. Für diesen Effekt reichen bereits geringe Mengen an SiO_2. Dies konnte auch in den *in situ* Raman-Messungen beobachtet werden (**Abbildung 65**). Aus den Daten der Wärmeflusskalorimetrie-Messungen und der, mittels Raman-Spektroskopie bestimmten, Abnahme von C_3S wurde in **Tabelle 25** die Hydratationswärme pro umgesetztem Gramm C_3S errechnet. Die Werte stiegen mit zunehmendem Silica-Gehalt an und befinden sich in der Region des Literaturwertes von 517 ± 13 J/g (20).

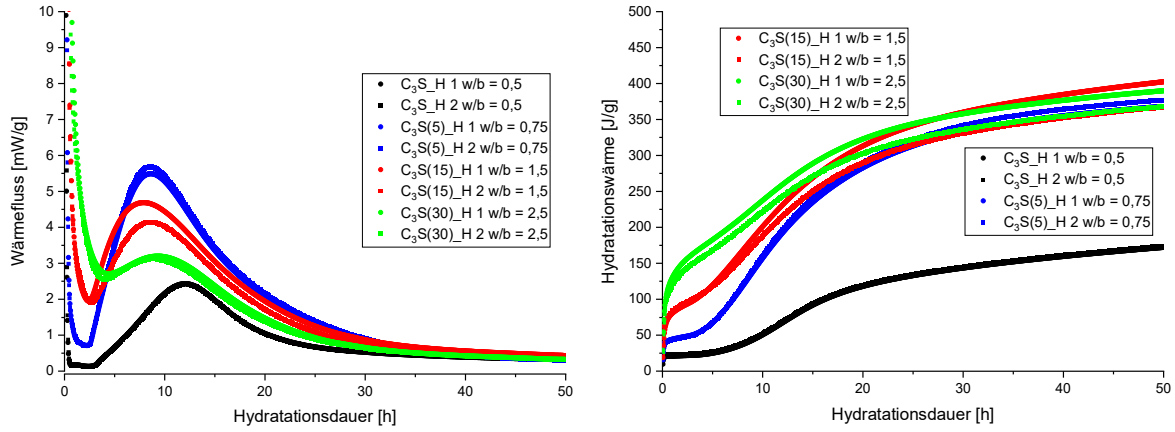

Abbildung 82: Wärmefluss (links) und kumulative Hydratationswärme (rechts) der Hydratation von reinem C_3S (schwarz) und C_3S-Proben mit 5 % SiO_2 (blau), 15 % SiO_2 (rot) und 30 % SiO_2 (grün).

Dass der errechnete Wert bei der reinen Probe von C_3S niedriger liegt als der Literaturwert, dürfte an der Messmethode liegen. So kann bei der Raman-Spektroskopie die Abnahme von C_3S, aufgrund der Bildung von Hydratphasen an dessen Oberfläche, überschätzt werden. Beispielsweise wurde in **Abbildung 40** zum Zeitpunkt der Bildung von Portlandit ein starkes Absinken der Intensität der C_3S-Bande beobachtet. Der wahre Umsetzungsgrad dürfte also etwas niedriger als die hier ermittelten 36 % sein, wodurch die Wärme pro umgesetztem Gramm C_3S höher läge und damit dem Literaturwert näher käme.

Der Literaturwert ist jedoch nur für die Hydratation ohne Silica-Zugabe gültig, da bei zunehmender Menge an Silica mehr C-S-H und weniger Portlandit gebildet wird, die sich in ihrer Standardbildungsenthalpie unterscheiden. So liegt die Standardbildungsenthalpie von Portlandit bei -985,2 kJ/mol (134), während sie bei C-S-H vom C/S-Verhältnis abhängig ist. Nach Roosz *et al.* (2018) (159) lag sie bei C/S = 1,41 bei -2368,6 kJ/mol und bei C/S = 0,97 nur noch bei -2027,7 kJ/mol. Für ein C/S-Verhältnis von 1,6 wurde sie zudem auf -2542,4 kJ/mol geschätzt.

Eine Veränderung des C/S-Verhältnisses im entstandenen C-S-H ist bei den in **Tabelle 25** betrachteten Proben allerdings erst bei der Probe mit 30 % Silica-Gehalt zu erwarten. Davor ist lediglich eine vermehrte Bildung von C-S-H zulasten von Portlandit zu erwarten, wobei pro zusätzlichem mol C-S-H etwa 1,7 mol weniger Portlandit entstehen müssen. Da die Standardbildungsenthalpie von C-S-H mit C/S = 1,7 über -2600 kJ/mol liegen müsste, während das 1,7-fache der Standardbildungsenthalpie von Portlandit nur -1674,8 kJ/mol beträgt, muss die Wärme pro umgesetztem Gramm C_3S, wie beobachtet, mit zunehmendem Silica-Gehalt steigen.

Tabelle 25: Bestimmung der Hydratationswärme pro Gramm hydratisiertes C_3S, basierend auf der Abnahme des Raman-Signals von C_3S nach 30 Stunden Hydratation und der Hydratationswärme zu diesem Zeitpunkt.

Probe	Wärme n. 30 h [J/g]	C_3S in 1 g Probe [g]	Umgesetztes C_3S 30 h [%] aus Raman und [g]		Wärme umg. C_3S [J/g]
C_3S_H w/b = 0,5	144,2	1,00	36	0,36	401
C_3S(5)_H w/b = 0,75	337,2	0,95	80	0,76	444
C_3S(15)_H w/b = 1,5	345,5	0,85	78	0,66	523
C_3S(30)_H w/b = 2,5	347,4	0,70	93	0,65	533

Die Entwicklung der Hydratationswärme bei der Hydratation von C_3S wurde in **Abbildung 83** der Entwicklung der Intensität der IR-Banden von C-S-H und der IR-Bande von Portlandit gegenübergestellt. Dabei hing wie in **Abbildung 61** die Kurve der Hydratationswärme deutlich hinter den Phasenentwicklungskurven von C-S-H und Portlandit zurück, die alle sehr gleichmäßig in einem leichten zeitlichen Abstand zueinander wachsen.

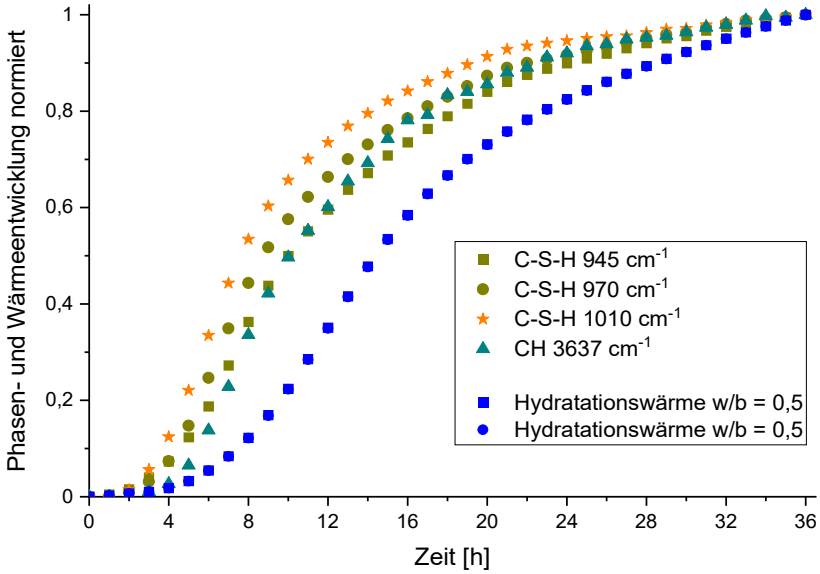

Abbildung 83: Phasenverlauf, bestimmt über die Absorption bei der IR-Spektroskopie, und Entwicklung der Hydratationswärme bei der Hydratation von C_3S.

In **Abbildung 84**, in der dieselbe Auftragung für die Hydratation von C_3S mit 30 % SiO_2 zu sehen ist, lag die Kurve der Hydratationswärme nur hinter der Kurve der Q^1-Spezies zurück. Diese wird jedoch am meisten von der Verfügbarkeit und Auflösung von C_3S beeinflusst und sollte daher am ehesten mit der Hydratationswärme korrelieren. Im Gegensatz zu der Hydratation von C_3S ohne SiO_2 sind sehr deutlich unterschiedliche Abschnitte der Hydratation erkennbar. Die Hydratation beginnt sofort und es wird in den ersten Stunden der Großteil an Q^1-Spezies gebildet, wie an der starken Zunahme der Bande bei 1000 cm^{-1} deutlich wird. Die Bande bei 940 cm^{-1}, welche nur nicht-dimerische Q^1-SiO_4-Tetraeder betrachtet, zeigt zunächst ein langsameres Wachstum, flacht aber auch später ab. Die Bande der Q^2-SiO_4-Tetraeder hingegen zeigt insbesondere zu späteren Zeitpunkten noch ein starkes Wachstum und wird zu Beginn vermutlich durch Überlagerung durch die beiden benachbarten Q^1-Banden etwas verfälscht. Besonders interessant ist die Bande von Portlandit, die nach einigen Stunden zu wachsen beginnt, ein Plateau erreicht und schließlich vollständig verschwindet. Nach ihrem Verschwinden kommt es dann zu einer Verlangsamung der Hydratation, wie am Abflachen der Kurve von SiO_2 erkennbar ist. Das Plateau erreichte die Kurve von Portlandit zu dem Zeitpunkt, an dem die Kurve der Q^1-Spezies abzuflachen beginnt und SiO_2 mit zunehmender Geschwindigkeit verbraucht wird. Ab diesem Punkt begann vermutlich ein Abfall der Konzentration der Calcium-Ionen in der Porenlösung, bis schließlich das Auflösen des zuvor gebildeten Portlandits energetisch günstig war. Zu diesem Zeitpunkt war aufgrund des Calcium-Mangels zwar noch ein Kettenwachstum anhand der Zunahme von Q^2-Tetraedern zu beobachten, aber nahezu keine Bildung neuer C-S-H-Ketten mehr.

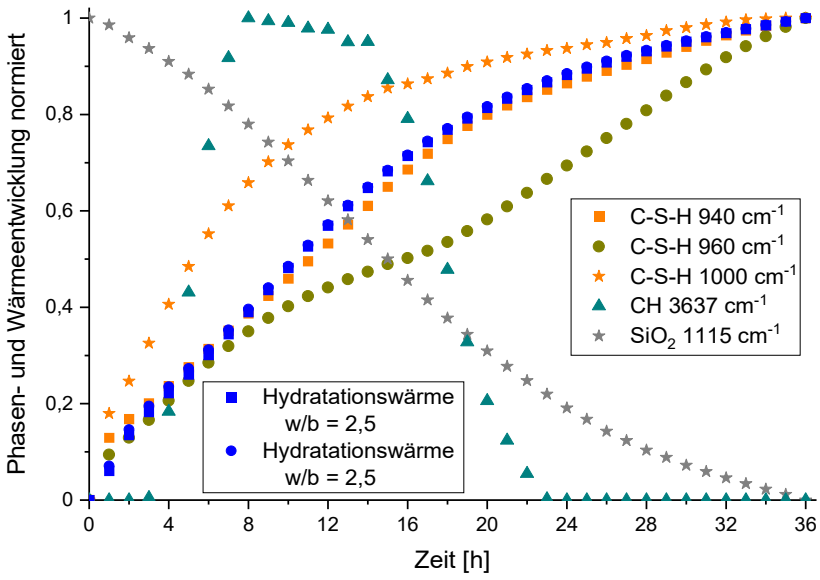

Abbildung 84: Phasenverlauf, bestimmt über die Absorption bei der IR-Spektroskopie, und Entwicklung der auf die Wärme nach 36 h normierten Hydratationswärme bei der Hydratation von C_3S mit 30 % SiO_2-Gehalt.

4.1.2.3 Hydratationsmechanismus von C_3S

Basierend auf den Ergebnissen aus der Hydratation von C_3S aus **Kapitel 4.1.2.1** und der Hydratation von C_3S mit unterschiedlichem Silica-Gehalt (**Kapitel 4.1.2.2**) lässt sich ein Mechanismus für die Hydratation von C_3S mit Wasser ableiten. Dabei konnte zum Ende der dormanten Periode mittels IR-Spektroskopie, wie bei den ^{29}Si-NMR-Messungen von Pustovgar *et al*. (2016) (36), die Bildung einer dimerischen C-S-H-Phase beobachtet werden, deren Existenz bereits in früheren Theorien zur Hydratation von C_3S vermutet wurde (33) (160) Diese dimerische C-S-H-Phase zeigt dabei noch eine eher geringe Intensität und stellt vermutlich die von Garrault und Nonat (2001) (29) vermuteten, ersten geschwindigkeitsbestimmenden Nukleationskeime für C-S-H auf der Oberfläche von C_3S dar (**Abbildung 85**).

Mit Einsetzen der Accelerationsperiode konnte dann die Ausbildung der Banden von Q^2-SiO_4-Tetraedern in den IR-Differenzspektren beobachtet werden. Daher scheint die Accelerationsperiode, wie von Bergold *et al.* (2015) (33) vermutet, mit der Bildung längerer C-S-H-Ketten zusammenzuhängen. Möglicherweise beginnt die Bildung längerer Ketten erst, wenn die dimerische C-S-H-Phase sich auf den C_3S-Körnern ansammelt und die eigentliche C-S-H-Struktur aufgebaut wird. Dafür spricht auch das zeitgleiche Wachstum der C-S-H-Bande in den Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit Silica mit der Bande der Ca-OH-Streckschwingung, die in diesem Fall auf amorphen Portlandit in der C-S-H Zwischenschicht zurückzuführen ist.

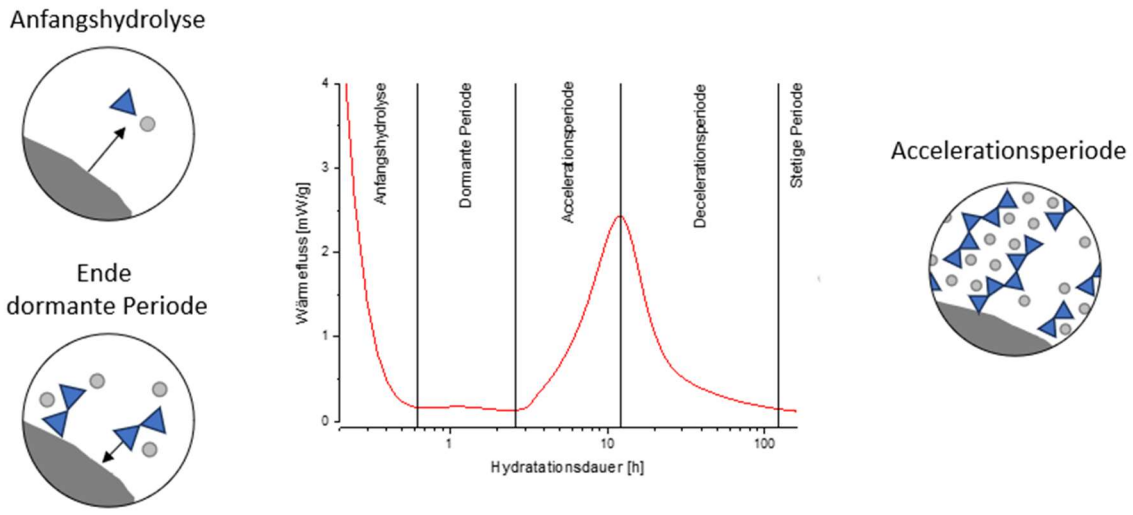

Abbildung 85: Schematischer Ablauf der Hydratation von C_3S.

Bei der Hydratation von C_3S mit einem w/b-Verhältnis von 0,5 und bei der Hydratation mit geringem Silica-Gehalt kommt es neben der Bildung von C-S-H auch zur Bildung von kristallinem Portlandit. Die Portlanditbildung läuft allerdings, wie in den Phasenverläufen aus IR- und Raman-Spektroskopie zu erkennen ist, nicht zeitgleich mit der

C-S-H-Bildung ab, sondern setzt zu einem späteren Zeitpunkt ein. Zu diesem Zeitpunkt ist eine starke Übersättigung hinsichtlich Portlandit erreicht und das Wachstum von kristallinem Portlandit beginnt. Dieser Zeitpunkt liegt eher im Bereich der maximalen Rate der C-S-H-Bildung und C_3S-Abnahme und somit kurz vor der Decelerationsperiode. Durch die Bildung von Portlandit werden Calcium-Ionen aus der Lösung entnommen. Infolgedessen müsste die Hydrolyse von C_3S begünstigt sein. Da sich die Rate der Hydrolyse jedoch, wie von Nicoleau und Nonat (2016) (35) beobachtet, verringert, kann davon ausgegangen werden, dass weniger C_3S-Oberfläche für die Hydrolyse verfügbar ist als für ein Aufrechterhalten der Hydratationsrate nötig wäre. Dies kann durch die Auflösung kleinerer C_3S-Körner (33), die Bedeckung der C_3S-Oberfläche mit Hydratphasen (34) (40) (41) oder die Austrocknung der Kapillarporen, die auch mit der Bildung von Portlandit zusammenhängen kann, verursacht werden.

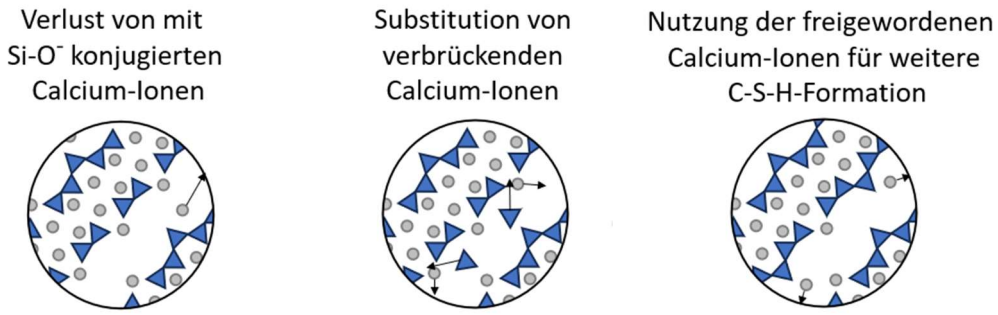

Abbildung 86: Kettenwachstum bei System mit Calcium-Mangel nach bereits erfolgter Auflösung von Portlandit.

Ein hoher Gehalt an Silica sorgt zudem für eine schrittweise Veränderung in der C-S-H-Struktur. So zeigen die Proben nach sieben Tagen Hydratationsdauer große Unterschiede hinsichtlich der mittleren Kettenlänge. Auch bei diesen Versuchen läuft die Hydratation, wenn auch beschleunigt, zunächst über Dimere ab. Anschließend findet ein Kettenwachstum statt. Sobald dem System das C_3S ausgeht, kommt es aufgrund der hohen Konzentration von Silikat-Ionen zu weiteren Hydratationsschritten, bei denen zusätzliche Calcium-Quellen die Hydratation aufrechterhalten. Zunächst findet die Auflösung von zuvor gebildetem kristallinen Portlandit statt, dann werden die mit den verbrückenden SiO_4-Tetraedern der Silikat-Ketten entfernt. Anschließend wird verbrückendes Calcium in der C-S-H-Struktur durch SiO_4-Tetraeder ersetzt, wodurch die C-S-H-Ketten erneut länger werden (**Abbildung 86**). Durch den Mangel an Calcium-Ionen in der Zwischenschicht kann schließlich sogar eine Verknüpfung der gegenüberliegenden C-S-H-Ketten über die SiO_4-Tetraeder in verbrückender Position einsetzen.

4.2 Celitement-System

4.2.1 Synthese

Bei der Synthese von Celitement aus einem natürlich gewonnenen unreinen Sand, der neben Quarz auch Feldspate und Carbonate enthält, kann die Zusammensetzung des Syntheseprodukts hinsichtlich der Elemente Aluminium, Eisen, Kalium und Natrium variieren. Daher wurden die Syntheseprodukte aus unterschiedlichen Sand-Lieferungen über die Probenbezeichnung C-s-1, C-s-2 und C-s-3 voneinander abgegrenzt. Das C/S-Verhältnis und die Synthesebedingungen im Autoklav wurden bei allen Syntheseprodukten gleich gehalten, wodurch diese Proben sich trotz dem leichten Unterschied in ihrer chemischen Zusammensetzung und ihren Nebenphasen gut vergleichen lassen. Teilweise können diese Unterschiede sogar zu einer besseren Aufklärung der Mechanismen bei der Aktivierung genutzt werden.

Neben den Syntheseprodukten C-s wurde auch ein extern, mit sehr reinem Sand synthetisiertes Syntheseprodukt C-r betrachtet. Dieses Syntheseprodukt unterschied sich deutlich von den anderen Syntheseprodukten, da es nahezu keine Nebenbestandteile enthielt und einen höheren Umsetzungsgrad aufwies. Zudem wurde es in einem anderen Autoklav mit leicht abweichenden Synthesebedingungen hergestellt. Aufgrund seiner hohen Reinheit ist es allerdings das ideale Modellsystem und wurde im folgenden Kapitel zuerst untersucht.

4.2.1.1 Synthese mit reinem SiO_2

Das getrocknete Produkt C-r, welches mittels hydrothermaler Synthese aus den möglichst reinen Edukten hergestellt wurde, weist ein C/S-Verhältnis von 1,25 auf. Es enthält neben Wasserstoff und einer geringen Menge Kohlenstoff, die beim Ausglühen der Probe vor der Röntgenfluoreszenzanalyse entweichen, nahezu ausschließlich Calcium, Silizium und Sauerstoff (**Tabelle 26**). Es ist zu über 95 % amorph mit sehr geringen Mengen an Tobermorit und Quarz als Nebenbestandteilen (**Tabelle 27**). Zudem verfügt es mit 100 m^2/g über eine sehr hohe Oberfläche.

Tabelle 26: Elementare, glühverlustfreie Zusammensetzung des Syntheseprodukts C-r, bestimmt durch XRF.

	CaO	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**MgO**	**K_2O**	**Na_2O**	**Sonstige**
C-r	53,1 %	45,6 %	0,2 %	0,4 %	0,6 %	0 %	0 %	0,1 %

Tabelle 27: Daten aus der Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms (**Abbildung A 3**) des Synthesematerials.

	amorph	**Quarz**	**Portlandit**	**Tobermorit**	**α-C_2SH**	**Calcit**	**Feldspat**
C-r	96,3 %	0,9 %	0,0 %	2,1 %	0,3 %	0,4 %	0,0 %

Der hohe amorphe Anteil sowie die Abwesenheit des Basal-Reflexes im Röntgendiffraktogramm (**Abbildung A 3**) verdeutlichen, dass es sich beim Syntheseprodukt um ein Material mit einer hohen Unordnung handelt. Dabei ist aufgrund des C/S-Verhältnisses mit einer für C-S-H typischen Tobermorit-Defektstruktur zu rechnen. Bei NMR-Messungen sollten also Signale von Q^1- und Q^2-SiO_4-Tetraedern vorzufinden sein. Zusätzlich scheint, basierend auf der Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms, eine lokale Bildung von 11 Å Tobermorit vorzuliegen, dessen Struktur auch Q^3-Tetraeder enthält.

Das NMR-Spektrum der Probe C-r wurde mittels der in **Kapitel 3.1.3.2** beschriebenen Fit-Methode angepasst (**Abbildung 87**). Aus den Anteilen der verschiedenen SiO_4-Tetraeder wurde die mittlere Kettenlänge berechnet. Dabei wurde bei Anwendung von **Formel 7**, welche die Verknüpfung gegenüberliegender Silikat-Ketten bei der Berechnung berücksichtigt, eine mittlere Kettenlänge von 10,2 berechnet. Die Berechnung der mittleren Kettenlänge über **Formel 8**, bei der die Verknüpfung gegenüberliegender Silikat-Ketten nicht berücksichtigt wurde, ergab einen Wert von 5,1. Im Folgenden wurden bei Anpassungen immer beide Werte berechnet. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit Literaturwerten, die in der Regel von unverknüpftem C-S-H stammen, zu gewährleisten, wurde allerdings nur der mit **Formel 8** berechnete Wert diskutiert. Dieser Wert liegt mit 5,1 höher als für eine C-S-H-Phase mit einem C/S-Verhältnis von etwa 1,2 üblich. So wurden in verschiedenen Arbeiten für

C-S-H mit vergleichbarem C/S-Verhältnis mittlere Kettenlängen zwischen 2,2 und 3,9 berichtet (11) (54) (57) (123) (148). Der erhöhte Anteil an Q^2-Tetraedern kann auf eine durch die Synthesebedingungen erhöhte Polymerisation zurückgeführt werden. So berichteten Young (1988) (118), Gallucci *et al.* (2013) (161) und Ortaboy *et al.* (2017) (94) von einem signifikanten Einfluss der Temperatur auf den Polymerisationsgrad. Bei einer Synthese unter Druck in einem Autoklav beobachteten Wang *et al.* (2022) (52) eine noch stärkere Erhöhung des Polymerisationsgrads als bei einer bloßen Temperaturerhöhung.

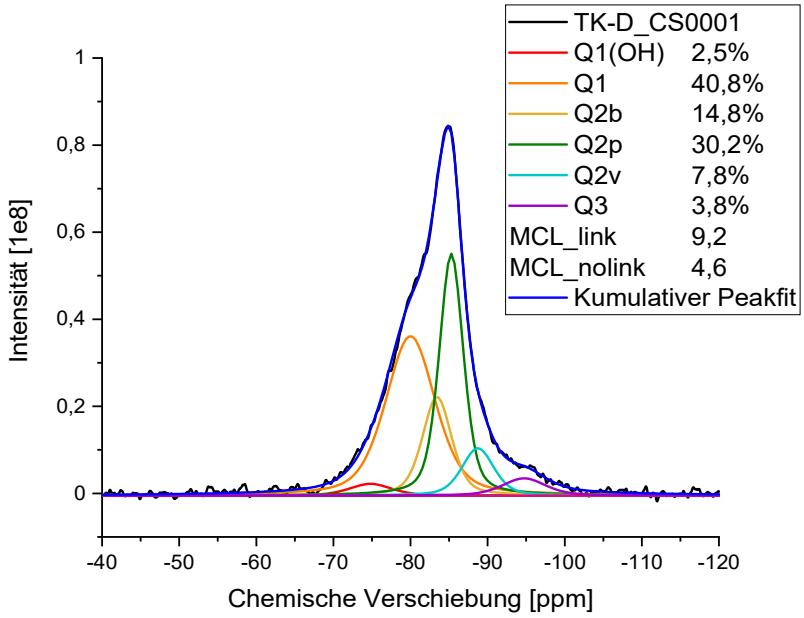

Abbildung 87: ^{29}Si-NMR-Spektrum der Syntheseprobe C-r angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks.

Zudem wurden bei der Probe C-r über 4 % Q^3-SiO_4-Tetraeder gefunden, obwohl die C-S-H-Struktur üblicherweise, im Gegensatz zu der verwandten Struktur von 11 Å Tobermorit, keine Verknüpfung zwischen den parallel verlaufenden Silikat-Ketten aufweist. Dies kann möglicherweise durch lokale Bildung von 11 Å Tobermorit während der Synthese erklärt werden. So beobachteten auch Wang *et al.* (2022) (52) bei ihrer Versuchsreihe bezüglich des Einflusses von Druck und Temperatur auf die Struktur von C-S-H eine vermehrte Bildung von 11 Å Tobermorit und Xonotlit. Bei Xonotlit (C/S-Verhältnis = 1,0) handelt es sich, wie auch bei Tobermorit (C/S-Verhältnis = 0,83), um ein Calciumsilikathydrat. Das Auftreten größerer Mengen an Xonotlit in Celitement ist jedoch trotz ähnlicherem C/S-Verhältnis aufgrund der kurzen Synthesedauer und geringen Menge an Q^3-Tetraedern unwahrscheinlich, da die hydrothermale Synthese von Xonotlit aus C-S-H über das Zwischenprodukt 11 Å Tobermorit verläuft (162). Wang *et al.* (52) führten die Bildung von Tobermorit und Xonotlit auf ein Austreiben von Wasser aus der Zwischenschicht zurück, wodurch sich die Dicke dieser Schicht verringerte und eine Verknüpfung der beiden parallel verlaufenden Silikat-Ketten möglich wurde.

Eine weitere Ursache für die Existenz von Q^3-Tetraedern in Celitement kann die hohe Trocknungstemperatur von über 200 °C sein. Cong und Kirkpatrick (1995) (163) beobachteten beim Erhitzen eines C-S-H mit einem C/S-Verhältnis von 1,19 auf über 100°C, neben einer Erhöhung des Polymerisationsgrades, auch die Bildung einer kleinen Menge an Q^3-Tetraedern. Dies erklärten sie mit einer Verringerung des Abstands zwischen den Silikat-Ketten aufgrund von Verdampfen des Wassers aus der Zwischenschicht, wodurch die Verknüpfung zweier Tetraeder in verbrückender Position ermöglicht wird.

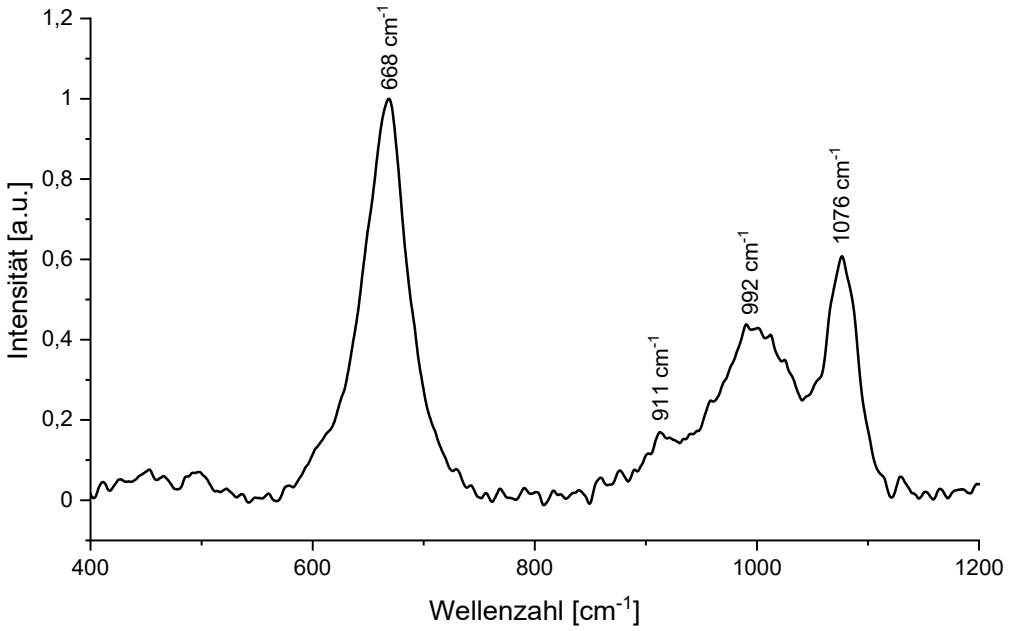

Abbildung 88: Raman-Spektrum der Syntheseprobe C-r.

Neben der ^{29}Si-NMR-Spektroskopie wurden auch die Raman- und IR-Spektroskopie zur Charakterisierung des Syntheseprodukts eingesetzt (**Abbildung 88** und **Abbildung 89**). Das Raman-Spektrum zeigt neben der Bande der symmetrischen Si-O-Si Deformationsschwingung bei 668 cm^{-1} zwei weitere auf eine C-S-H-Phase zurückzuführende Banden bei 911 cm^{-1} und 992 cm^{-1}. Die Bande bei 911 cm^{-1} liegt im Bereich der Q^1-Streckschwingungen, während die Bande bei 992 cm^{-1} vermutlich eine Kombination aus der Q^1-Streckschwingung bei ungefähr 970 cm^{-1} und der Q^2-Streckschwingung bei etwa 1025 cm^{-1} darstellt. Im Vergleich zu den Spektren von C-S-H nach sieben Tagen Hydratation aus der Silica-Versuchsreihe, ist die Bande bei 911 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben (**Abbildung 68**). Zudem scheint der Anteil an Q^1 deutlich geringer zu sein, als bei Probe $C_3S(25)_H$, welche ein ähnliches C/S-Verhältnis hat. Dies weist, wie auch die hohe mittlere Kettenlänge des Syntheseprodukts C-r darauf hin, dass es sich um eine andere Art von C-S-H handelt als bei einer Hydratationsreaktion entsteht. Auch die Anwesenheit von Q^3-SiO_4-Tetraedern wird von der Raman-

Spektroskopie bestätigt. So ist eine Schulter bei etwas über 600 cm^{-1} zu erkennen, die der symmetrischen Deformationsschwingung von Q^3-Tetraedern zugeordnet wird (46) (94). Neben den C-S-H-Banden ist im Spektrum auch eine deutlich ausgeprägte Bande von Calciumcarbonat bei 1076 cm^{-1} zu finden (96).

Das IR-Spektrum wird im Bereich der Silica-Streckschwingungen von den aus **Kapitel 4.1.2.2** bekannten Q^2-Banden von C-S-H bei 922 cm^{-1} und 958 cm^{-1} dominiert. Des Weiteren ist noch eine Schulter bei 852 cm^{-1}, sowie eine Verbreiterung der Bande jenseits der 1000 cm^{-1}, zu finden. Die große Bande bei 448 cm^{-1} wird Si-O-Si-Deformationsschwingungen zugeordnet und in der Literatur nicht eindeutig Q^1- oder Q^2-Tetraedern zugeschrieben (47) (52) (112). Außerdem ist eine Bande bei 658 cm^{-1} vorhanden, die einer Si-O-Si-Deformationsschwingung zugeschrieben wird und von Wang *et al.* (2022) (52) mit Q^2-Tetraedern verbunden wurde. Andere Quellen führen die Bande teilweise auf die Librationsbewegung von Wasser zurück und sehen keine Abhängigkeit zum C/S-Verhältnis (97) (116) (117). Abgesehen von den C-S-H-Banden sind, wie auch im Raman-Spektrum, Banden von Calcit zu finden. Diese liegen im Bereich zwischen 1400 und 1500 cm^{-1} und sind den asymmetrischen Streckschwingungen von Calciumcarbonat zuzuschreiben (114).

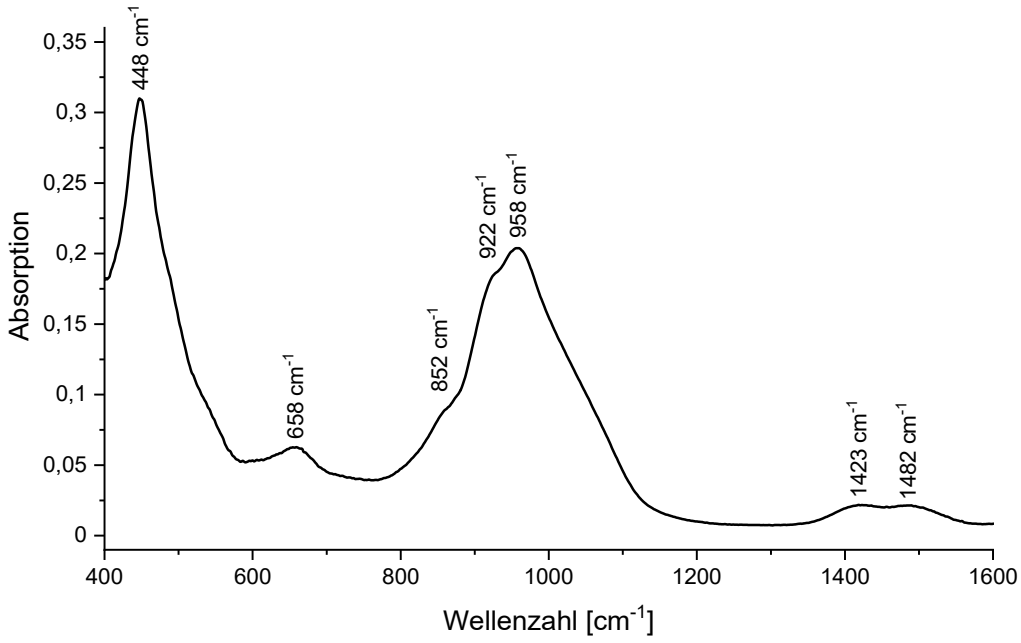

Abbildung 89: IR-Spektrum der Syntheseprobe C-r.

4.2.1.2 Synthese mit aluminiumhaltigem Sand

Die getrockneten Produkte C-s aus der hydrothermalen Synthese mit aluminiumhaltigem Sand weisen ein C/S-Verhältnis von ungefähr 1,2 auf. Sie enthalten neben den Elementen Wasserstoff und einer geringen Menge Kohlenstoff, die beim Ausglühen der Probe vor der Analyse entweichen, hauptsächlich Calcium, Silizium und Sauerstoff. Im Gegensatz zum Syntheseprodukt C-r entfallen allerdings auch über 5 % der oxidischen Elementzusammensetzung auf Aluminium, Eisen, Magnesium, Kalium und Natrium (**Tabelle 28**). Aufgrund der geringeren Reaktivität des Sandes und den Verunreinigungen, weisen die Syntheseprodukte C-s, die sich in der elementaren Zusammensetzung und den kristallinen Nebenphasen unterscheiden, eine geringere Amorphizität auf als C-r. Insbesondere die Syntheseprodukte vom Typ C-s-1 und C-s-2, mit einem etwas höheren Aluminium- und Kalium-Anteil, enthalten eine größere Menge an kristallinen Nebenphasen und dementsprechend weniger amorphes C-S-H (**Tabelle 29**). Da die hohe Oberfläche der Syntheseprodukte hauptsächlich auf die C-S-H-Phase zurückzuführen ist, weisen die Proben mit mehr Nebenphasen mit 80 bis 90 m^2/g auch eine etwas geringere Oberfläche auf als die sehr reine Probe (100 m^2/g).

Tabelle 28: Typische elementare, glühverlustfreie Zusammensetzung der unterschiedlichen Syntheseprodukte C-s, bestimmt durch XRF.

	CaO	**SiO_2**	**Al_2O_3**	**Fe_2O_3**	**MgO**	**K_2O**	**Na_2O**	**Sonstige**
C-s-1	49,4 %	44,6 %	1,9 %	0,8 %	1,8 %	1,0 %	0,4 %	0,1 %
C-s-2	49,2 %	44,1 %	2,5 %	0,9 %	1,8 %	1,0 %	0,4 %	0,1 %
C-s-3	50,1 %	45,1 %	1,3 %	0,8 %	1,7 %	0,7 %	0,2 %	0,1 %

Tabelle 29: Typische Zusammensetzung der unterschiedlichen Syntheseprodukte C-s, bestimmt über Rietveld-Verfeinerung der XRD-Diffraktogramme. Exemplarische Diffraktogramme im Anhang (**Abbildung A 34** bis **Abbildung A 36**).

	amorph	**Quarz**	**Portlandit**	**Tobermorit**	**α-C_2SH**	**Calcit**	**Feldspat**
C-s-1	89,5 %	5,8 %	1,6 %	0,5 %	0,4 %	1,6 %	0,6 %
C-s-2	89,1 %	5,0 %	1,7 %	0,8 %	0,1 %	2,6 %	0,7 %
C-s-3	91,4 %	4,8 %	1,0 %	0,4 %	0,2 %	1,9 %	0,3 %

Ein Vergleich der ^{29}Si-NMR-Spektren in **Abbildung 90** zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den Syntheseprodukten C-r und C-s. Dies ist auf den Einbau von Aluminium in die Silikat-Kette von C-S-H zurückzuführen. Während das Syntheseprodukt C-r ausgeprägtere Peaks im Bereich von Q^{2p}, Q^{2v} und Q^3

bei -85 ppm, -89 ppm und -95 ppm zeigt, besitzen die Syntheseprodukte C-s eine ausgeprägtere Schulter bei etwa -81 ppm und einen schwachen zusätzlichen Peak bei -92 ppm.

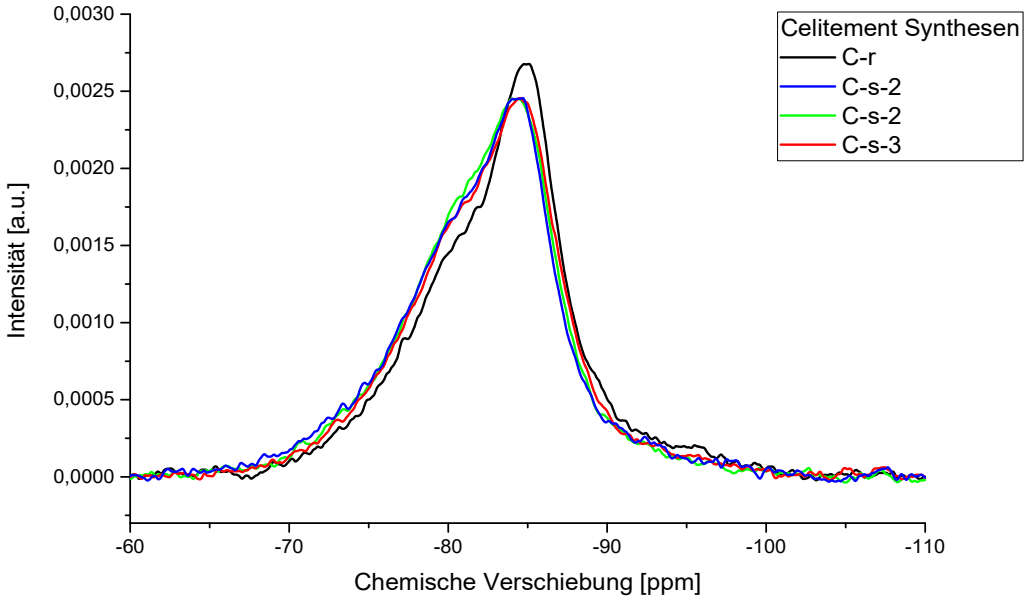

Abbildung 90: ^{29}Si-NMR-Spektren von Syntheseproben mit unterschiedlichem Al-Gehalt.

Für eine korrekte Anpassung der NMR-Spektren von Proben mit Aluminium-Gehalt ist es hilfreich, die Menge an Aluminium, die im C-(A-)S-H vorliegt, zu kennen. Diese ist dabei nicht identisch mit dem gesamten aus der XRF ermittelten Aluminium-Gehalt der Probe. Ein Teil des Aluminiums kann anstatt in C-S-H in Nebenphasen wie Aluminiumhydroxid oder Feldspaten gebunden sein. Aus diesem Grund wurde der Aluminium-Gehalt aus der XRF um die bei der Rietveld-Verfeinerung der Diffraktogramme in Nebenphasen identifizierten Menge an Aluminium korrigiert. Dabei würde 1 % Feldspat nur 0,15 % Al_2O_3 aus der Elementaranalyse über XRF binden, was bei keinem der Syntheseprodukte erreicht wurde. Somit sind gemäß XRD bei allen Syntheseprodukten über 90 % des Aluminiums in C-(A-)S-H zu finden.

Zusätzlich wurden ^{27}Al-NMR-Spektren einer aluminiumreichen Probe C-s-2 einer aluminiumarmen Probe C-s-3 gemessen (**Abbildung 91**). Da hauptsächlich AlO_4-Tetraeder in die Ketten der C-(A-)S-H-Struktur eingebaut werden und Al-Pentaeder und Oktaeder vermehrt in Nebenphasen vorkommen, kann das Verhältnis von Al(IV) zu Al(V) und Al(VI) weiteren Aufschluss über die Position von Aluminium geben (132) (158). Dabei ist der breite Peak um 60 ppm auf Al(IV) in verbrückender und verknüpfender Position zurückzuführen und der Peak jenseits von 20 ppm auf Al(IV) (11) (97) (158). Yan *et al.* (158) führten zudem die flach abfallende Schulter des Al(VI)-Peaks auf Seite der niedrigeren chemischen Verschiebung auf in C-(A-)S-H eingebautes oktaedrisches Aluminium

zurück. Diese Al-Oktaeder werden ebenfalls in verbrückender Position eingebaut, führen aber nicht zu einer Vernetzung. Ein Peak von Al(V) dazwischen ist nicht zu erkennen. Die Spektren aus **Abbildung 91** zeigen beide ein sehr ähnliches Verhältnis zwischen Al(IV) und Al(VI), welches sehr stark auf Seite des tetraedrisch koordinierten Aluminiums liegt. Damit ist das Ergebnis, dass sich nahezu alles Aluminium in C-(A)-S-H wiederfindet, aus der Kombination von XRF und XRD bestätigt.

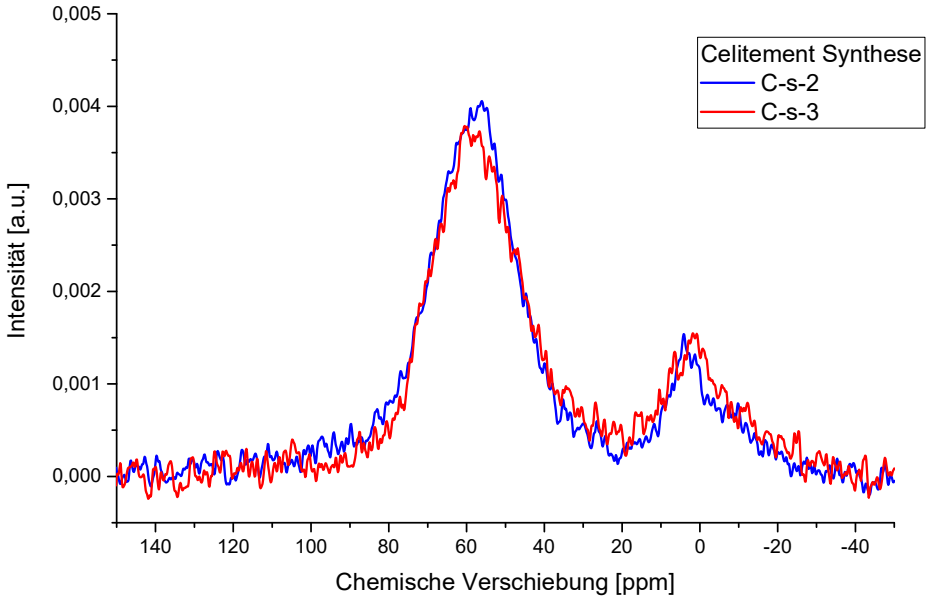

Abbildung 91: ^{27}Al-NMR-Spektren von Syntheseproben mit unterschiedlichem Al-Gehalt.

Daher wurde für die Dekonvolution der ^{29}Si-NMR-Spektren von Syntheseprodukten, die mit aluminiumhaltigem Sand hergestellt wurden, der aus XRF und XRD berechnete Wert für Aluminium in der C-(A-)S-H-Phase verwendet. Dieser Wert wurde auf die Stoffmenge von Al-Atomen relativ zu Si-Atomen umgerechnet, um zu bestimmen, welchem Anteil an SiO_4-Tetraedern ein AlO_4-Tetraeder als Bindungspartner zur Verfügung steht.

Tabelle 30: Anteile der verschiedenen SiO_4-Tetraeder in den C-S-H und C-(A-)S-H-Phasen der Synthesen C-r und C-s, sowie die relativen molaren Anteile an AlO_4-Tetraedern zu SiO_4-Tetraedern. MCL berechnet mit **Formel 8**.

Synthese	Al/Si	Q^1(OH)	Q^1	Q^2(1Al)	Q^{2b}	Q^{2p}	Q^{2v}	Q^3(1Al)	Q^3	MCL
C-r	-	4,3 %	35,1 %	-	15,9 %	32,2 %	8,3 %	-	4,2 %	5,1
C-s-1	5,1 %	2,7 %	33,5 %	10,2 %	15,0 %	30,0 %	5,7 %	1,2 %	1,8 %	5,8
C-s-2	6,9 %	5,1 %	41,6 %	13,8 %	10,1 %	20,2 %	6,1 %	1,6 %	1,5 %	4,6
C-s-3	3,4 %	3,3 %	42,2 %	6,7 %	14,0 %	27,5 %	4,2 %	0,4 %	1,7 %	4,5

Neben den Restriktionen bezüglich SiO_4-Tetraeder mit einem AlO_4-Tetraeder als Nachbarn, wurden die aus **Formel 4** und **5** bekannten Restriktionen für die anderen Q^2- und Q^3-SiO_4-Tetraeder angewandt. Die mit diesen Restriktionen durchgeführten Dekonvolutionen lieferten die in **Tabelle 30** aufgelisteten Werte. Die Fits der Syntheseprodukte mit geringem und hohem Al-Gehalt sind in **Abbildung 92** und **Abbildung 93** zu sehen.

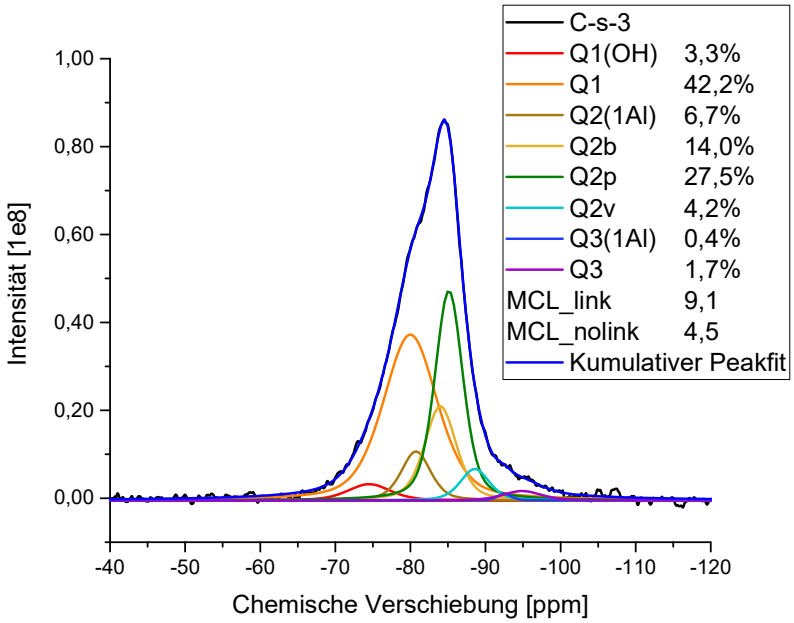

Abbildung 92: ^{29}Si-NMR-Spektrum der Syntheseprobe C-s-3 angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks.

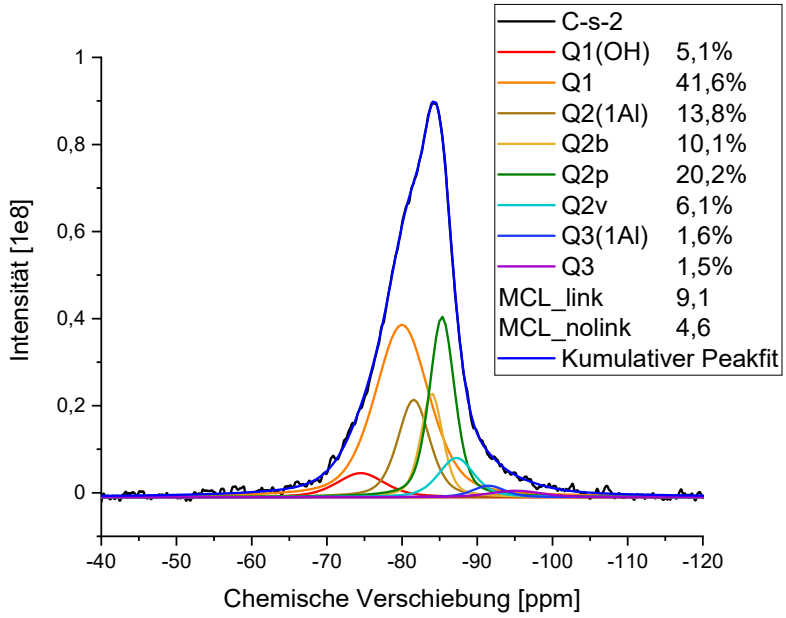

Abbildung 93: ^{29}Si-NMR-Spektrum der Syntheseprobe C-s-2 angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks.

Die Syntheseprodukte C-s-2 und C-s-3 weisen beide eine niedrigere mittlere Kettenlänge auf als das Syntheseprodukt C-s-1. Der Unterschied hinsichtlich der mittleren Kettenlänge kann durch die Probenpräparation entstanden sein, da die Proben vor der Analyse aufgemahlen wurden. Dies kann bereits einen Einfluss auf die Kettenlänge haben. Dabei wurden vermutlich vor allem Bindungen zwischen Q^2-Tetraedern gebrochen, da die prozentuale Anzahl vernetzender Tetraeder, berechnet nach **Formel 10,** mit ansteigendem Al-Gehalt wuchs (**Tabelle 31**). Dies stimmt mit den Ergebnissen einer Computersimulationsstudie von Manzano *et al.* (2008) (164) überein, die eine Zunahme der Vernetzung bei steigendem Al-Gehalt errechneten. Dabei lagen ihre Werte für ein mit C-r vergleichbares System ohne Aluminium bei etwa 6 % und ein System mit der beinahe doppelten Menge an Aluminium als bei C-s-2 bei etwa 9,5 %. Die niedrigeren Werte in **Tabelle 31** hängen vermutlich damit zusammen, dass die Synthese nicht ihren Endzustand erreicht hatte. Dies kann an den Werten für Quarz und Portlandit in **Tabelle 29** abgelesen werden. Die Probe C-r, die nahezu keinen Quarz mehr aufwies (**Tabelle 27**) kommt dem Literaturwert deutlich näher als die anderen Proben. Dass diese Probe näher am Endzustand ist, dürfte auf die Feinheit des eingesetzten Sandes zurückzuführen sein, die bei C-r höher war.

$$Q^3(\%) = \frac{Q^3 + 2 * Q^3(1Al)}{100 + 0{,}5 * Q^2(1Al)} \qquad \textbf{(10)}$$

Tabelle 31: Prozentualer gemeinsamer Anteil an Al- und Si-Q^3-Tetraedern in den Syntheseprodukten.

Syntheseprodukt	**C-r**	**C-s-1**	**C-s-2**	**C-s-3**
Q^3(%)	4,2 %	3,9 %	4,4 %	2,5 %

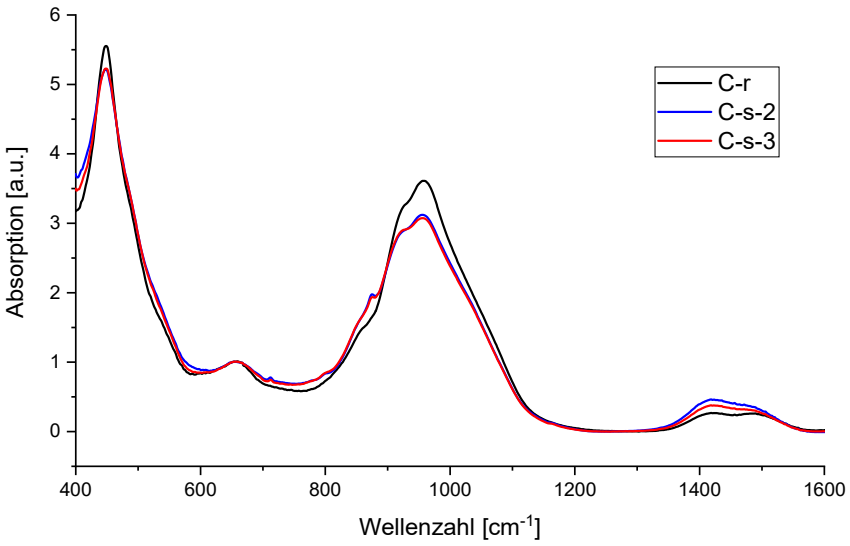

Abbildung 94: IR-Spektren der Syntheseprodukte C-r, C-s-2, C-s-3. Normierung auf den Bereich um 650 cm^{-1}.

Die unterschiedlichen Syntheseproben wurden auch mittels IR-Spektroskopie untersucht (**Abbildung 94**). Dabei zeigte sich insbesondere zwischen der Probe C-r und den Proben C-s ein deutlicher Unterschied. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Probe C-r extern synthetisiert wurde und dabei ein anderer, reinerer und feinerer Sand als Edukt verwendet wurde, was zu einem höheren Umsetzungsgrad führte. Aus diesem Grund sind die Banden der Si-O-Streckschwingungen von C-S-H im Bereich zwischen 900 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} bei dieser Probe stärker ausgeprägt, während im Bereich der Signale von Sand bei etwa 800 cm^{-1} eine geringere Absorption des Lichts vorliegt. Auch im Bereich von 850 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} ist die Signalintensität der Probe C-r etwas geringer als bei den Proben C-s. Dies könnte daran liegen, dass bei den Proben C-s ein höherer Magnesiumgehalt vorlag (**Tabelle 28**) und daher möglicherweise eine geringe Menge an M-S-H gebildet wurde. So zeigt M-S-H eine Q^2-Bande mit Peak zwischen 870 cm^{-1} und 880 cm^{-1} (165). Zudem ist das Produkt gleichmäßiger, da weniger Fremdionen in den Rohstoffen enthalten waren und besitzt daher schmalere Banden. Der Vergleich der Spektren der beiden C-s-Proben, die sich nur in den vorhandenen Nebenphasen sowie dem Aluminiumanteil unterscheiden, zeigte nahezu keinen Unterschied. Lediglich der Anteil an Carbonat war, wie auch in der Rietveld-Verfeinerung ermittelt, bei der Probe C-s-2 höher.

4.2.2 Aktivierung

Da es sich bei der Aktivierung um den entscheidenden Schritt im Herstellungsprozess von Celitement handelt, wurde diese ausführlich untersucht. So wurde zunächst die Aktivierung in einem *in situ* Versuch, durchgeführt in der kleinen Palla-Mühle, bei dem in kurzen zeitlichen Abständen eine geringe Probenmenge aus der Mühle entnommen wurde, beobachtet. Diese Proben-Serie, genannt C-s-1_Pk-is, ist von Bedeutung, da bei der Herstellung von Celitement die Frühphase der Aktivierung üblicherweise nicht beobachtet werden kann. So dauern die Versuchsmahlungen in der kleinen Palla-Mühle im Normalbetrieb drei Stunden, da nach dieser Aktivierungsdauer ein gut aktiviertes Material mit den gewünschten Eigenschaften entsteht. Auch die Celitemente, die in der Rührwerkskugelmühle aktiviert werden, sind bereits nach nur einem Durchlauf so weit aktiviert, dass sie etwa einer zweistündigen Mahlung in der kleinen Palla-Mühle entsprechen. Die für die Mechanochemie typischen Phasen aus **Abbildung 11** wurden zu diesem Zeitpunkt bereits durchlaufen und es werden Agglomerate gebildet. Aus diesem Grund wurde entschieden, einen Sonderversuch durchzuführen, der auch die Vorgänge in den früheren Phasen betrachtet.

Neben der Beobachtung des Aktivierungsvorganges lag der Fokus auf der Charakterisierung von Celitement über die verschiedenen spektroskopischen Methoden. Dadurch sollten Einblicke in die Beschaffenheit von Celitement nach der Aktivierung gewonnen werden. Außerdem war es für die Produktionskontrolle von Celitement von Bedeutung, das Potential der IR-Spektroskopie möglichst gut auszuschöpfen, da diese sich aufgrund ihrer einfachen Probenpräparation und kurzen Messdauer gut zur zeitnahen Überprüfung des produzierten Materials eignet. Für diese genaue Betrachtung des Aktivierungsprodukts wurde das sehr reine und homogene Syntheseprodukt C-r ausgewählt, da insbesondere bei der NMR-Spektroskopie der Aluminiumgehalt eine große Rolle spielt und Nebenphasen wie Quarz und Calcit die Auswertung der IR- und Raman-Spektren erschweren können.

Wichtig für die Bewertung der IR-Spektroskopie als Analysemethode ist zudem auch die Belastbarkeit der Messergebnisse, unabhängig von der für die Aktivierung eingesetzten Mühle, der Aktivierungsdauer und der Betriebsweise der Mühle. Daher wurden Proben mit unterschiedlicher Mahldauer in der kleinen Palla-Mühle, sowie Proben aus der Rührwerkskugelmühle bei unterschiedlicher Betriebsweise analysiert.

4.2.2.1 *In situ* Aktivierung

Um ein besseres Verständnis über die einzelnen Abläufe im Aktivierungsprozess zu erhalten, wurde die Aktivierung eines typischen Syntheseprodukts (C-s-1) in der kleinen Palla-Mühle *in situ* beobachtet. Dazu wurde in bestimmten zeitlichen Intervallen eine Probe aus dem Mühleninneren genommen und anschließend die Aktivierung fortgesetzt. Die Zeitpunkte der Probennahme lagen zunächst enger beisammen und wurden später seltener. Die letzte Probe wurde nach sechsstündiger Aktivierung entnommen. Für die Bezeichnung der Proben wurde C-s-1_Pk-is-x gewählt, wobei Pk für kleine Palla-Mühle, is für *in situ* und x für die Aktivierungsdauer in Minuten steht.

Durch die ständige Unterbrechung der Mahlung sowie dem Öffnen der Mühle zur Probennahme, sind bei einem Vergleich der *in situ* Ergebnisse mit Ergebnissen aus der Aktivierung anderer Celitement-Proben in der kleinen Palla-Mühle zwei Fehlerquellen zu berücksichtigen. So stieg die Temperatur in der Mühle, insbesondere bei der häufigen Probennahme zu Beginn, weniger stark an als üblich. Dieser geringere Temperaturanstieg zu Beginn wirkte sich auch auf die Endtemperatur aus. Sie lag etwa 20 °C niedriger als bei einer vergleichbaren Probe (**Abbildung A 37**). Außerdem war durch das Öffnen der Mühle ein Entweichen von Wasserdampf sowie eine leichte Carbonatisierung möglich. Für eine nähere Betrachtung der Aktivierung eignete sich dieses Vorgehen trotzdem sehr gut.

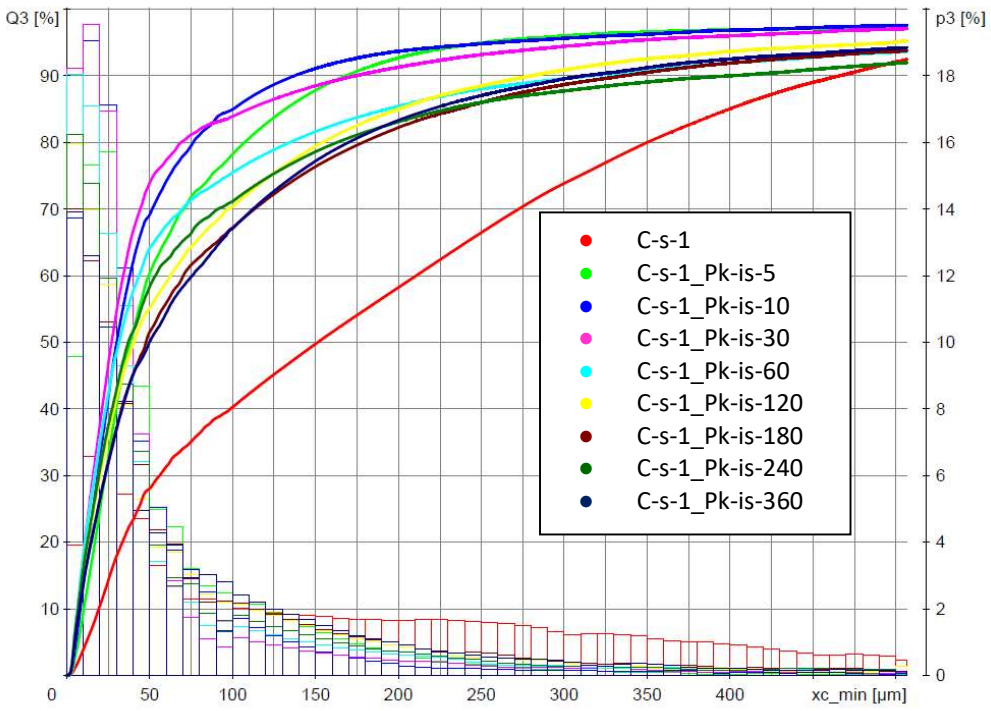

Abbildung 95: Partikelgrößenverteilung während der Aktivierung C-s-1_Pk-is.

Die optische Analyse der Partikelgrößenverteilung mittels Camsizer zeigte in den ersten 30 Minuten der Aktivierung einen Anstieg des Feinanteils (**Abbildung 95**). Anschließend ist die Abnahme des Feinanteils und die Zunahme des Grobanteils zu erkennen. Dies deutet auf die Bildung von mehrere 100 µm großen Agglomeraten aus mechanochemisch aktiviertem Celitement hin. Nach 120 Minuten Aktivierung scheint die finale Partikelgrößenverteilung erreicht zu sein. Die folgenden Proben zeigen keine systematischen Abweichungen voneinander.

Während der Aktivierungsmahlung konnte über die Rietveld-Verfeinerung der Röntgendiffraktogramme die Zunahme des amorphen Anteils von etwa 86,5 % auf 92,5 % beobachtet werden (**Abbildung 96**). Dieser Anstieg zeigte den gleichen zeitlichen Verlauf, wie die Abnahme der Fläche des Reflexes bei 49,7 °2Θ, welcher der C-S-H-Phase aus dem Syntheseprodukt zugeordnet werden kann (112) (116) (166). Neben der Abnahme des Syntheseprodukts waren auch bei Calcit, Portlandit und Tobermorit deutliche Abnahmen zu erkennen. Calcit und Portlandit zeigten dabei ein nahezu identisches zeitliches Verhalten wie der C-S-H-Reflex. Tobermorit war aufgrund der geringen Menge schon früher nicht mehr im Material aufzufinden. Außerdem lagen Quarz und Feldspate als Nebenphasen vor. Quarz zeigte eine leichte Abnahme, die Feldspate hingegen nicht. Die Diffraktogramme des Synthesematerials und der 6 Stunden aktivierten Probe sind in **Abbildung A 39** und **Abbildung A 40** zu finden.

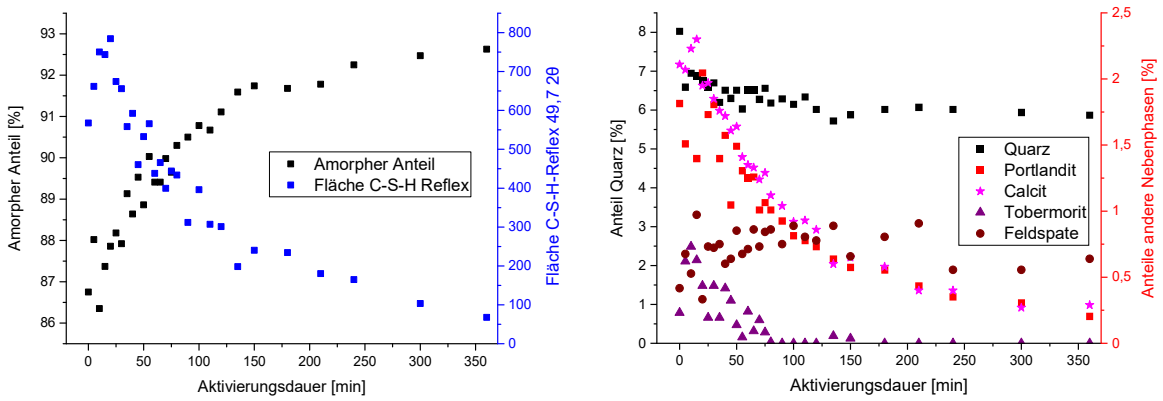

Abbildung 96: Veränderung der Fläche eines C-S-H Reflexes im Diffraktogramm und amorpher Anteil, bestimmt über die Rietveld-Verfeinerung mit zunehmender Aktivierungsdauer (links), sowie prozentuale Anteile der in Celitement vorhandenen Nebenphasen bestimmt über die Rietveld-Verfeinerung (rechts).

Da bei der Aktivierung in einer Mühle neben einer Phasenumwandlung auch die Amorphisierung einer Phase der Grund für ein abnehmendes Signal im Diffraktogramm sein kann, wurden auch Thermogravimetriemessungen an den Proben durchgeführt (**Abbildung 97**). Dabei wurde eine Verringerung der gesamten Massenabnahme bei

Erhitzen auf 1000 °C mit fortschreitender Aktivierung beobachtet. Dies kann mit dem Entweichen von Wasserdampf beim Öffnen der Mühle begründet werden. Die einzige Ausnahme von diesem Trend bildet die Probe nach sechs Stunden Aktivierungsdauer. Hier ist, aufgrund von zunehmender Carbonatisierung, die Massenabnahme höher als nach vierstündiger Aktivierung.

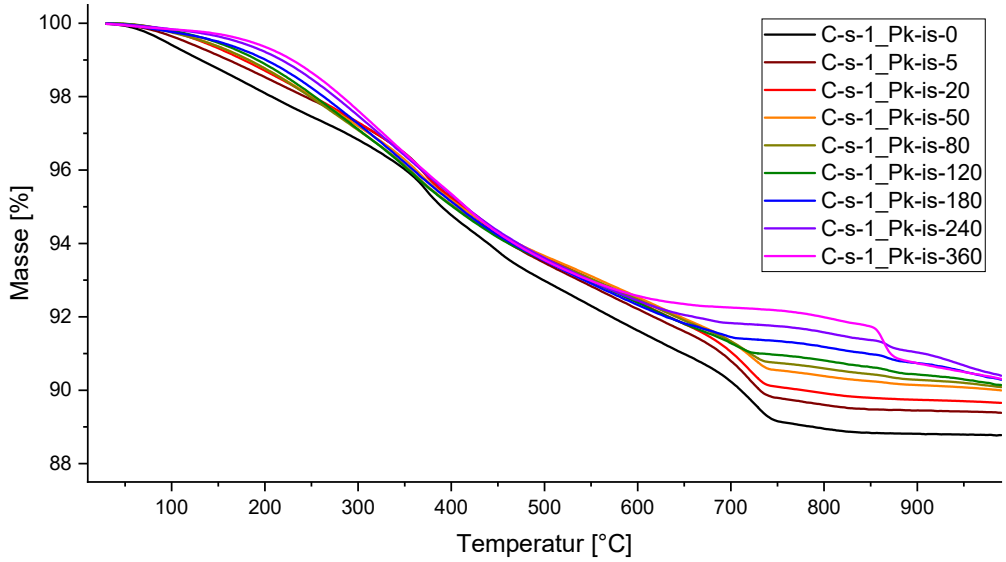

Abbildung 97: Thermogravimetriekurven ausgewählter Proben der in situ Aktivierung von C-s-1.

Zur besseren Aufschlüsselung der verschiedenen Bereiche, in denen eine Massenabnahme stattfand, wurden die differenzierten TG-Kurven in **Abbildung 98** genutzt. Hierbei waren Bereiche erkennbar, in denen die Massenabnahme mit längerer Aktivierungsdauer zunahm, wie zwischen 250 °C und 350 °C, und abnahm, wie zwischen 550 °C und 750 °C. Um diese Änderungen genauer zu analysieren, wurden die Massenabnahmen in eng gewählten Bereichen separat betrachtet. Dazu wurden die Schnittpunkte der DTG-Kurven unterschiedlicher Proben als Grenzen gewählt. Breitere Bereiche, in denen kein eindeutiger Schnittpunkt zu erkennen war, wurden bei der Auswertung nicht berücksichtigt. Außerdem wurden für das Syntheseprodukt C-S-H und das Aktivierungsprodukt hCHS möglichst weit voneinander entfernte, relativ kleine Bereiche gewählt, um eine Überlagerung der entgegengesetzten Entwicklung der Signale gering zu halten. Aus diesem Grund kann mit der hier verwendeten, auf ein sauberes Darstellen der Entwicklung der einzelnen Komponenten ausgerichteten Auswertemethodik, keine Quantifizierung vorgenommen werden.

Die für die Auswertung verwendeten Bereiche sind in **Abbildung A 41** eingezeichnet. Eine Besonderheit stellten die drei definierten Peaks der DTG-Kurve im Bereich von 350 °C bis 470 °C dar, da unter diesen Peaks zusätzlich ein breites, mit der Aktivierung wachsendes Signal lag, welches auf die Si-OH-Gruppen in hCHS zurückzuführen

ist. Um diese Peaks unabhängig von dem breiten Signal beobachten zu können, wurde versucht, den Hintergrund mittels drei kurzer Geraden über definierte Temperaturbereiche abzubilden (**Abbildung A 42**).

Die normierten Ergebnisse dieser Auswertemethodik sind in **Abbildung 99** zu sehen. Dabei wurden zwei Signale beobachtet, die auf Portlandit zurückgeführt werden können. Diese Signale zeigen ein ähnliches Verhalten und insbesondere die Massenabnahme im Bereich von 430 °C bis 470 °C hat eine starke Ähnlichkeit mit der Abnahme von Portlandit in den Rietveld-Daten (**Abbildung 96**). Dieses Signal wird in der Literatur kristallinem Portlandit zugeordnet (2), während das andere Signal bei 350 °C bis 400 °C auf fein verteilten, weniger regelmäßigen Portlandit zurückgeführt wird (116) (167). Dabei ist wahrscheinlich, dass dieser fein verteilte Portlandit auf verbrückende Calcium-Ionen aus der Kette von C-S-H zurückzuführen ist, die aufgrund von Substitution durch AlO_4-Tetraeder oder Alkalien frei wurden. Für die Zuordnung dieser beiden Signale spricht auch ein Vergleich der Syntheseprodukte C-s-1 und C-r (**Abbildung A 43**). Bei C-r war gemäß der Rietveld-Verfeinerung kein Portlandit enthalten (**Tabelle 27**). Dementsprechend ist in der DTG-Kurve dieser Probe das Signal von kristallinem Portlandit nicht vorhanden. Da bei dieser Probe außerdem kaum Elemente wie Aluminium, Kalium und Natrium vorhanden waren (**Tabelle 26**), fehlt auch das Signal von fein verteiltem Portlandit.

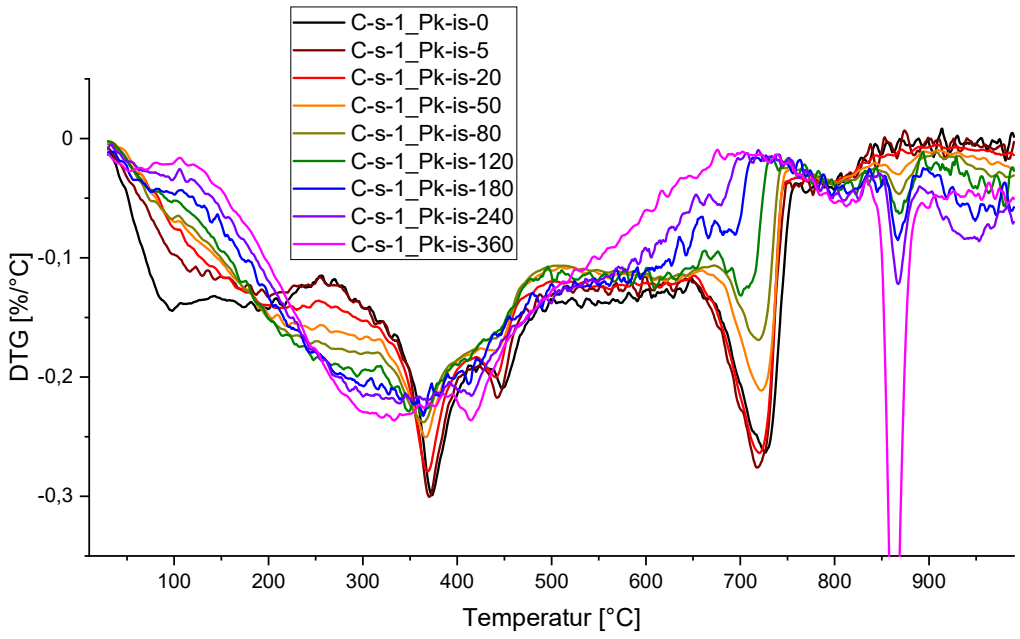

Abbildung 98: DTG-Kurven ausgewählter Proben der *in situ* Aktivierung von C-s-1.

Eine andere mögliche Erklärung für die Massenabnahme im Bereich zwischen 350 °C und 400 °C wäre Brucit, dessen Massenabnahme ebenfalls in diesem Bereich liegt (168) (169) (170). So enthielt das Syntheseprodukt C-s-1 1,8 % Magnesium (**Tabelle 28**). In Röntgendiffraktogrammen (**Abbildung A 34**) konnten allerdings keine

Reflexe von Brucit gefunden werden. Zudem enthielt auch das Syntheseprodukt C-r 0,6 % Magnesium (**Tabelle 26**), somit hätte auch hier in der DTG-Kurve (**Abbildung A 43**) eine auf Brucit zurückzuführende Massenabnahme gefunden werden müssen.

Der für das Syntheseprodukt C-S-H ausgewählte Bereich zwischen 150 °C und 175 °C zeigt in den ersten 90 Minuten starke Schwankungen und erst danach eine gleichmäßige Abnahme. Die Schwankungen können auf einen Beitrag von freiem Wasser zurückgeführt werden, welches in diesem Zeitraum sehr ähnliche Schwankungen zeigte. Der Abnahme von C-S-H entgegengesetzt nimmt das Signal von hCHS von Beginn an zu. Dies war insbesondere zwischen 40 und 80 Minuten Aktivierungsdauer der Fall. Die Abnahme von C-S-H und die Zunahme von hCHS setzen sich bis zum Ende der Aktivierung fort, verlangsamten sich jedoch etwas. Dabei verläuft die Zunahme von hCHS gegenläufig zur Abnahme von kristallinem Portlandit.

Auch im CO_2-Bereich der TG-Kurve konnte ein ähnlicher Verlauf zur Röntgendiffraktometrie festgestellt werden (**Abbildung 99**). So zeigte das Signal zwischen 650 °C und 760 °C, welches Calcit zugeordnet wird (171) (172), auch bei den DTG-Kurven ein sehr ähnliches Verhalten wie das Signal von kristallinem Portlandit und nahm von Beginn an ab. Damit verlief die Abnahme von Calcit auch mit der gleichen Geschwindigkeit, wie die Zunahme von hCHS. Amorphes Calciumcarbonat, dem das Signal zwischen 600 °C und 650 °C zugeordnet wurde (166) (172), nahm hingegen in den ersten 120 Minuten kaum ab. Erst nachdem das Signal von Calcit nahezu vollständig verschwunden war, begann eine verstärkte Abnahme des Signals von amorphem Calciumcarbonat (**Abbildung 98**). Eine weitere mögliche Erklärung für dieses Signal wäre die Zersetzung von Mg-OH-Gruppen aus M-S-H (165). Die hier beobachtete Massenabnahme in diesem Bereich ist allerdings zu stark für die geringe Menge an M-S-H, die im Material vorliegen könnte.

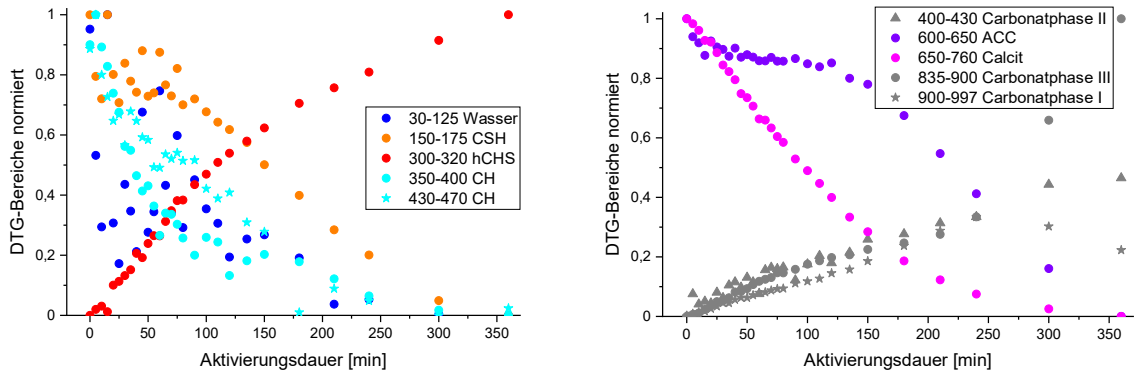

Abbildung 99: Zeitlicher Verlauf der Signale, die auf eine durch Wasser verursachte Massenabnahme (links) und auf eine von CO_2 verursachte Massenabnahme zurückzuführen sind (rechts).

Bei der *in situ* Analyse der Aktivierung von Celitement zeigten sich allerdings noch drei weitere Signale, die Carbonatphasen zugeordnet werden können. Dabei liegen zwei im CO_2-Bereich der TG-Kurve und das dritte bei einer deutlich niedrigeren Temperatur von etwas über 400 °C. All diese Carbonatphasen zeigten zunächst einen nahezu linearen Anstieg und wurden aufgrund ihres ähnlichen Verhaltens in den ersten vier Stunden der Aktivierung auf diesen Zeitpunkt normiert. Das Signal bei 400 °C stieg auch nach vier Stunden weiter linear an. Das Signal der Carbonatphase jenseits von 900 °C hingegen ging nach vier Stunden Aktivierung zurück. Gleichzeitig zeigte das schmale Signal im Bereich von 835 °C bis 900 °C einen sehr starken Anstieg. Der Anstieg von diesem Signal geht mit dem erneuten Anstieg der gesamten Massenabnahme nach vier Stunden Aktivierungsdauer einher. Das Signal könnte daher sowohl auf eine Veränderung in der Carbonatstruktur durch Amorphisierung mit einer daraus resultierenden Absenkung der Zersetzungstemperatur als auch auf eine weitere Aufnahme von CO_2 zurückzuführen sein. Für die Aufnahme von CO_2 als Ursache spricht, dass die Verhältnisse der Signale von Carbonatphasen untereinander bei der Probe, die sechs Stunden ohne Öffnen der Mühle aktiviert wurde, unverändert sind (**Abbildung A 44**) und die gesamte Massenabnahme bei dieser Probe geringer ist (**Abbildung A 45**). Zudem ist dieses Signal bei der Aktivierung in der Rührwerkskugelmühle, die permanent mit Umgebungsluft gekühlt wird, deutlich stärker ausgeprägt (77).

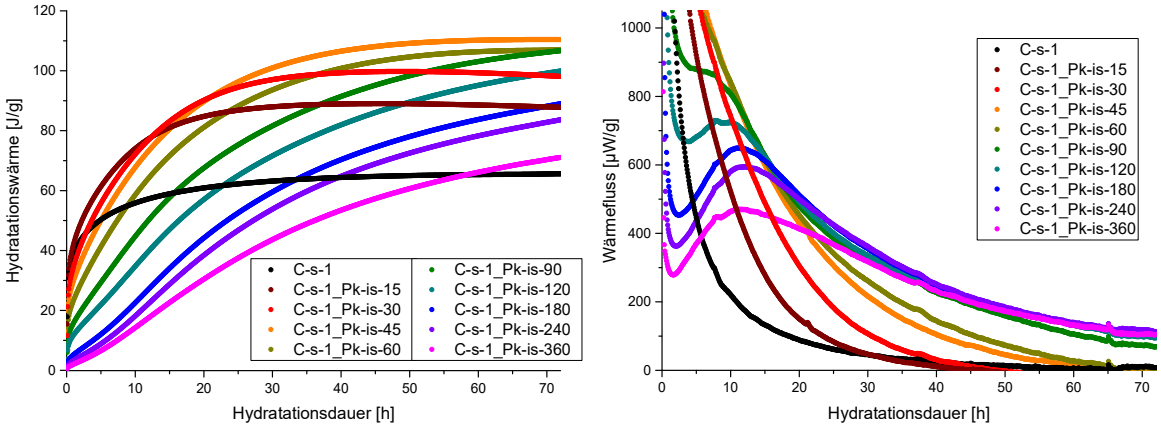

Abbildung 100: Entwicklung der Hydratationswärme (links) und Wärmeflusskurve (rechts) von ausgewählten Proben der *in situ* Beobachtung der Aktivierung von C-s-1.

Neben der Veränderung in der Zusammensetzung von Celitement während der voranschreitenden Aktivierung, wurde auch das Hydratationsverhalten untersucht. Dazu wurde die Wärmeflusskalorimetrie eingesetzt. Der Verlauf der Hydratationswärme und die zugehörigen Wärmeflusskurven sind in **Abbildung 100** aufgetragen. Von besonderem Interesse waren die Hydratationswärme bei Messende nach 72 Stunden sowie der Wärmefluss zu diesem Zeitpunkt, das Maximum des Hydratationspeaks, welches nach einigen Stunden auftrat und der maximale Wärmefluss zu Beginn der Messung, der auf die Benetzung der Oberfläche durch Wasser

zurückzuführen ist. Dieser maximale Wärmefluss zu Beginn der Messung ist dabei nicht in **Abbildung 100** abzulesen, da er Werte von bis zu 80000 mW/g erreichte, während der maximale Wärmefluss zum Zeitpunkt der Hydratation unter 1000 mW/g betrug. Die Werte des maximalen Wärmeflusses zu Beginn der Messung sind in **Abbildung 102A** zu finden.

Die Hydratationswärme nach 72 Stunden Hydratationsdauer nahm zunächst mit zunehmender Aktivierungsdauer zu und erreichte ein Maximum nach 45 Minuten Aktivierungsdauer. Anschließend veränderte sie sich zunächst kaum, bevor sie ab 120 Minuten Aktivierungsdauer zu fallen begann. Hier zeigten allerdings die Proben ab 90 Minuten Aktivierungsdauer nach 72 Stunden Hydratation noch einen deutlichen Wärmefluss, während die Proben mit einer kürzeren Aktivierungsdauer keinen Wärmefluss mehr aufwiesen. Daher würde sich die bei der Hydratation freigesetzte Wärme bei längerer Hydratationsdauer noch etwas weiter angleichen.

Die Wärmeflusskurven zeigen zudem eine deutliche Veränderung mit zunehmender Aktivierungsdauer (**Abbildung 100**). So ist bei der Kurve des Syntheseprodukts ein starker Abfall des Wärmeflusses zu beobachten. Nahezu die gesamte Wärme kann auf die anfängliche Benetzung der Oberfläche zurückgeführt werden. Bei einer Aktivierungsdauer von 60 Minuten ist die Wärmeflusskurve noch immer von diesem starken Abfall geprägt, er zieht sich allerdings deutlich in die Länge. Zu diesem Zeitpunkt fiel auch der Beitrag der anfänglichen Benetzungswärme geringer aus (**Abbildung 102A**). Die Veränderung der Form der Wärmeflusskurve kann mit einer Hydratationsreaktion und zeitgleichem, kontinuierlichem in Lösung gehen der C-S-H-Bausteine in Celitement erklärt werden. Dabei zeigt sich jedoch noch kein, für die Hydratation von Zement typisches, Profil einer Wärmeflusskurve. So ist kein lokales Minimum der Induktionsperiode nach dem anfänglichen, durch die Benetzung der Oberfläche mit Wasser verursachten Maximum vorhanden.

Nach 90 Minuten Aktivierungsdauer lässt sich das für eine Hydratation typische Profil erkennen, welches sich bis zu einem Zeitpunkt von 240 Minuten stärker ausprägt. Dabei verschiebt sich das Hydratationsmaximum leicht nach hinten und der Wärmefluss bleibt länger bestehen. Dieses typische Profil kann darauf zurückgeführt werden, dass sich die Oberfläche von Celitement mit zunehmender Aktivierung verringert, gleichzeitig aber ein höherer Prozentsatz des Syntheseprodukts aktiviert wurde und somit hydraulisch aktiv ist. Nach 360 Minuten Aktivierung verschiebt sich dann das Maximum wieder zu einem früheren Zeitpunkt und auch der langfristige Wärmefluss ist etwas geringer als bei vorhergehenden Proben. Dies könnte an der, bei der TG-Auswertung beobachteten, Carbonatisierung eines Teils des aktivierten Materials liegen. Ein weiterer Grund könnte die sehr geringe Oberfläche sein, sodass bei mehr als vierstündiger Aktivierung die zusätzliche Oberflächenabnahme einen stärkeren Effekt hatte als die Aktivierung von bisher nicht aktiviertem Material. Um dies zu überprüfen wurden der Wärmefluss am Hydratationspeak, bei dem die Umsetzungsrate maximal sein sollte, und die am dritten Tag der Hydratation freigesetzte Wärme, die bei Celitement ein guter Indikator für die Endfestigkeit der

Probe und somit das langfristige Hydratationspotential ist, auf den maximalen Wärmefluss bei der Benetzung der Probe normiert (**Abbildung 101**). Diese Größe wurde stellvertretend für die Oberfläche ausgewählt. Die sehr starke Korrelation von spezifischer Oberfläche und dem maximalen Wärmefluss beim Anmischen von Celitement mit Wasser wurde bereits von Hinder *et al.* (2023) (77) gezeigt. Sie ist darauf zurückzuführen, dass die Oberfläche von aktiviertem und nicht aktiviertem Material eine ähnliche Oberflächenenergie besitzt, was eine lineare Korrelation mit der BET-Oberfläche ermöglicht. Diese ähnliche Oberflächenenergie ist darauf zurückzuführen, dass aufgrund der Trocknung auch dem nicht aktivierten Material sämtliches nicht chemisch gebundenes Wasser fehlt.

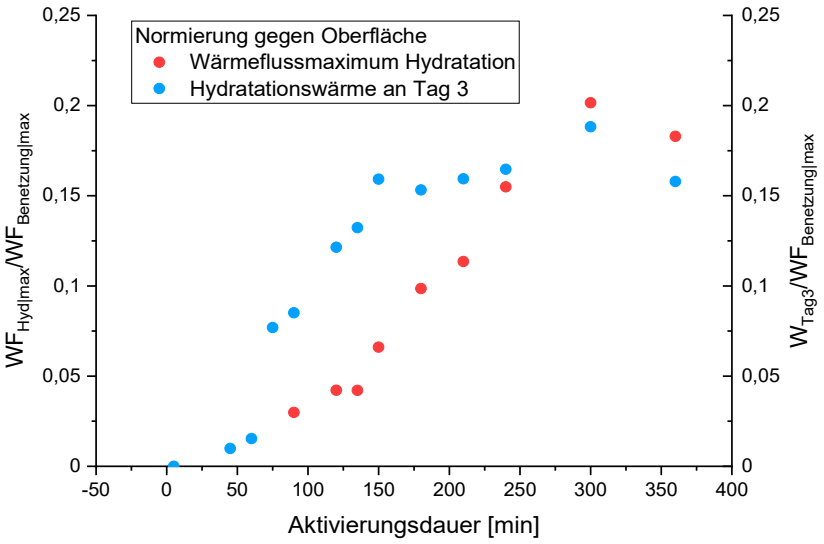

Abbildung 101: Verlauf des oberflächennormierten Wärmeflussmaximums bei der Hydratation (rot) und der oberflächennormierten Hydratationswärme, die am dritten Tag der Hydratation freigesetzt wurde (blau). Normierung über den maximalen anfänglichen Wärmefluss bei der Benetzung der Oberfläche.

Dabei zeigte sich bei beiden Größen ein Abfall nach fünf Stunden Aktivierung (**Abbildung 101**). Dieser Abfall kann nicht ausschließlich über die Größe der Oberfläche erklärt werden, da eine Limitierung der Hydratation durch die Oberfläche aufgrund der Oberflächennormierung zu einem Plateau führen könnte, nicht aber zu einer Abnahme. Stattdessen liegt vermutlich zusätzlich eine grundlegende Veränderung im Material vor, wie sie bei der DTG-Kurve im Carbonatbereich zu erkennen ist (**Abbildung 98**). Diese starke Änderung findet erst nach mehr als fünf Stunden Aktivierungsdauer statt. Bis zu diesem Zeitpunkt stieg der oberflächennormierte Wärmefluss am Hydratationsmaximum stetig an. Bei der oberflächennormierten Hydratationswärme an Tag drei der Hydratation hingegen wurde nach etwa dreistündiger Aktivierung eine deutliche Abnahme der Steigung beobachtet. Da die Hydratationswärme an Tag drei bei Celitement eine starke Korrelation mit der Druckfestigkeit nach 28 Tagen

Hydratationsdauer zeigt, ist eine längere Aktivierung als 180 Minuten nicht mehr energieeffizient und spätestens nach mehr als fünf Stunden Aktivierungsdauer schädlich für das Material. So wurden auch bei Hinder *et al.* (77) bei einer zu langen Aktivierung von Celitement in der Rührwerkskugelmühle abnehmende Druckfestigkeiten nach 28 Tagen beobachtet.

Absolut gesehen ist die Änderung des maximalen Wärmeflusses bei der Benetzung und somit der spezifischen Oberfläche im Zeitraum von 240 Minuten Aktivierungsdauer bis zu 360 Minuten Aktivierungsdauer eher gering. Prozentual gesehen nahm er in diesem Zeitraum aber um 36 % ab. Derselbe Effekt war auch bei den Proben aus der Rührwerkskugelmühle zu beobachten, die von Hinder *et al.* (2023) (77) untersucht wurden. Hier nahmen ebenfalls der maximale Wärmefluss bei der Benetzung und die gesamte Hydratationswärme nach langer Aktivierungsdauer weiter ab und lagen am Ende in einem ähnlichen Bereich wie bei den Proben am Ende der *in situ* Aktivierung. Bei diesen Proben wurde zudem eine geringere Druckfestigkeit nach 28 Tagen gemessen als bei weniger lange aktivierten Proben. Es ist also denkbar, dass für Celitement ein Optimum existiert, an dem eine möglichst große Menge von Syntheseprodukt aktiviert ist, aber gleichzeitig die Oberfläche nicht zu gering ist, um das im Material vorhandene Potenzial vollständig zu nutzen.

Für Celitement existiert also ein Aktivierungsfenster, in dem sich die Proben befinden sollten, um ausreichend aktiviert zu sein, ohne unnötig viel Energie in die Aktivierung zu stecken oder das Material gar zu übermahlen. Neben der Wärmeflusskalorimetrie wurde für die zeitliche Definition dieses Fensters auch die Daten der anderen Methoden verwendet (**Tabelle 32**).

Tabelle 32: Notwendige Minimaldauer und Maximaldauer der Aktivierungsmahlung von Celitement in der kleinen Palla-Mühle, abgeleitet aus ausgewählten Messdaten verschiedener Analysemethoden.

Messmethode	Minimaldauer	Betrachtete Größe	Maximaldauer	Betrachtete Größe
Camsizer	120 min	$Q_3(10)$ Feinanteil	240 min	$Q_3(90)$ Grobanteil
XRD	135 min	Fläche C-S-H 49,7 2Θ	-	-
TGA	Ca. 150 min	MA(hCHS) 300-320 °C	240 min	MA($CaCO_3$) 835-900 °C
WF-Kalorimetrie	120 min	Wärme Tag 3	180 min	Wärme Tag 3
IR-Spektroskopie	100 min	Position Si-O-SS-Peak	210 min	Position Si-O-SS-Peak

Um die Auswahl der Grenzen dieses Aktivierungsfensters zu veranschaulichen, sind in **Abbildung 102A** bis **Abbildung 102C**, neben dem maximalen Wärmefluss bei der Benetzung der Probe, auch die Kenngrößen aus der Analyse der Partikelgrößenverteilung mittels Camsizer aufgetragen. Dabei wurde neben dem volumetrischen Mittelwert der Partikelgröße Mv_3, der zunächst stark abfiel und dann eine steigende Tendenz bis 240 Minuten Aktivierungsdauer zeigte, was dem typischen mechanochemischen Aktivierungsprozess entspricht

(**Kapitel 2.2.3**), auch die Grenzen für die feinsten 10 % des Probenvolumens $Q_3(10)$ und die gröbsten 10 % des Probenvolumens $Q_3(90)$ abgebildet. Hierbei war beim Grobanteil zunächst eine gleichmäßige Zunahme zu beobachten, welche auf die Bildung von Agglomeraten zurückzuführen ist, ehe der Wert nach einer Stunde in einem breiten Bereich zu schwanken begann. Der Feinanteil wurde in dieser Stunde immer feiner, dann aber nach etwa 100 bis 120 Minuten wieder gröber. An dem unterschiedlichen Verhalten von Feinanteil und Grobanteil ist erkennbar, dass sich die Rittinger Stufe und die Aggregationsstufe in diesem Zeitraum teilweise überlagerten. Zusätzlich wurde auch noch die Sphärizität der Partikel betrachtet. Diese zeigte die Veränderung von kantigem, zerkleinertem Syntheseprodukt zu runderen Partikeln aus aktiviertem Celitement. Nach etwa 50 Minuten Anstieg stabilisierte sich die Sphärizität. Dabei ist allerdings zu beachten, dass im Kern eines runden Partikels noch immer ein kantiges Partikel des Syntheseprodukts vorliegen kann, welches von kleineren aktivierten Partikeln ummantelt ist und dadurch eine rundere Form erhält.

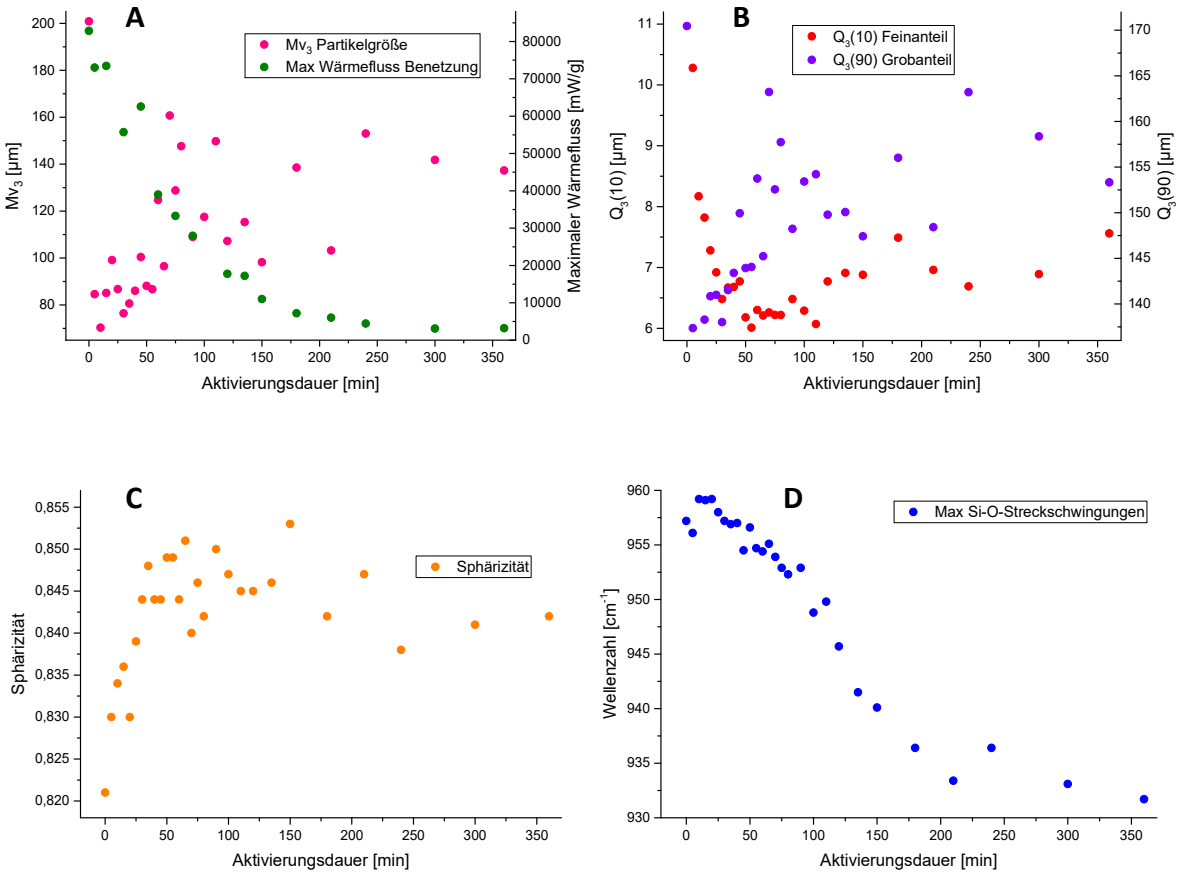

Abbildung 102: Bei der Aktivierung von Celitement wichtige Kenngrößen. Betrachtung anhand der *in situ* Aktivierung von C-s-1 in der kleinen Palla-Mühle. Verlauf des volumetrischen Mittelwerts der Partikelgröße und maximaler Wärmefluss durch Benetzung der Partikeloberfläche (A), Verlauf des Feinstanteils und Grobanteils (B), Entwicklung der Sphärizität der Partikel (C) und Veränderung der Position des Maximums des breiten Peaks der Si-O-Streckschwingungen im IR-Spektrum (D).

Zusätzlich zu den bisher betrachteten Methoden wurden auch IR-Spektren von jeder Probe gemessen und anschließend normiert. Diese Spektren sind in **Abbildung 103** zu sehen und bilden die Grundlage für die Differenzspektren aus **Abbildung 104**. Dabei konnte die Zunahme der Absorption in den Bereichen über 500 cm^{-1} und von 660 cm^{-1} bis 940 cm^{-1} beobachtet werden. Gleichzeitig nahm die Absorption in den Bereichen unter 500 cm^{-1} und um 955 cm^{-1} ab. Letzteres führte zusammen mit der Zunahme unter 940 cm^{-1} zu einer Verschiebung des Maximums der Si-O-Bande bei etwa 950 cm^{-1} (**Abbildung 102D**). Diese Verschiebung setzt nach über 90 Minuten Aktivierungsdauer ein und ist nach 210 Minuten abgeschlossen. Sie ist eine einfache Möglichkeit die Aktivierung mittels IR-Spektroskopie zu verfolgen und zeigt einen ähnlichen Verlauf wie die Zunahme von hCHS (**Abbildung 99**) und die Abnahme des maximalen anfänglichen Benetzungswärmeflusses (**Abbildung 102A**).

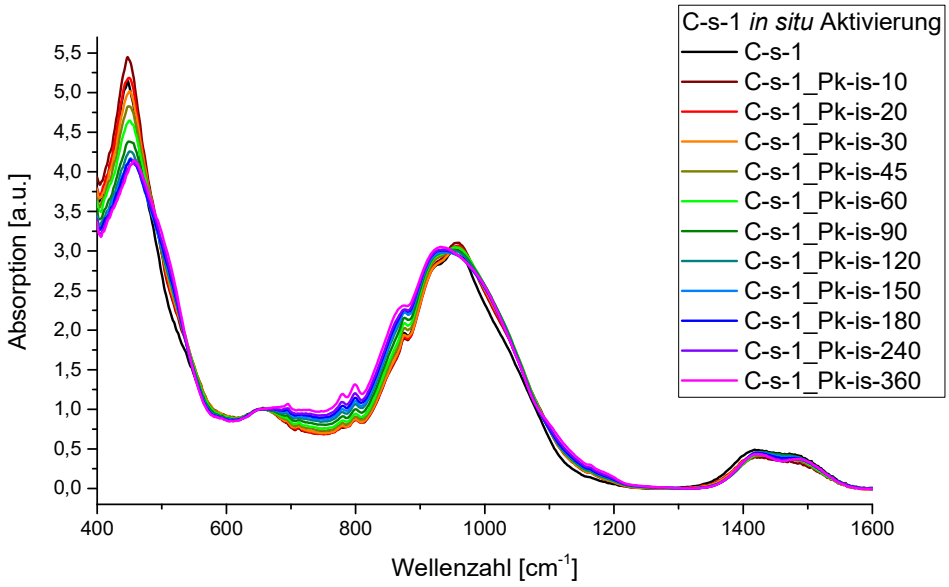

Abbildung 103: IR-Spektren der *in situ* Aktivierung von C-s-1 in der kleinen Palla-Mühle. Normiert auf den Bereich bei 650 cm^{-1}.

Auch nachdem die Verschiebung abgeschlossen war, setzte sich allerdings die Aktivierung fort. So ist selbst im Zeitraum von vier bis sechs Stunden eine weitere Aktivierung zu beobachten, die allerdings, wie in der Wärmeflusskalorimetrie deutlich wurde (**Abbildung 100**), bei der Hydratation aufgrund der zu geringen Oberfläche oder einer Veränderung im Material nicht genutzt werden kann. Für eine Veränderung im Material aufgrund von Carbonatisierung, wie sie bei der Thermogravimetrie beobachtet wurde (**Abbildung 97** und **Abbildung 98**), spricht auch die Veränderung im Profil der Carbonat-Banden bei 1400 cm^{-1} bis 1500 cm^{-1}. Eine ausführlichere Analyse von Celitement mittels IR-Spektroskopie erfolgt, gemeinsam mit der Analyse durch NMR-Spektroskopie und Raman-Spektroskopie, im nächsten Kapitel.

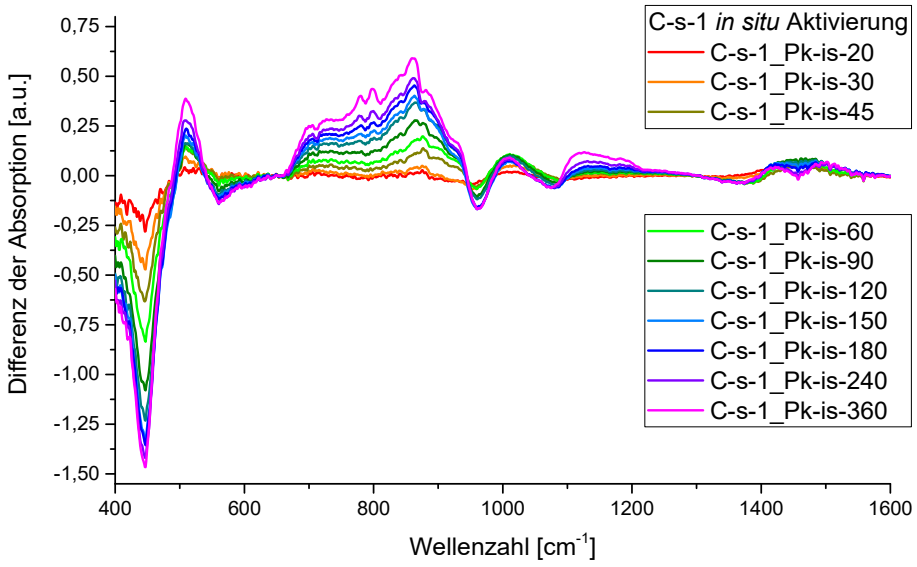

Abbildung 104: IR-Differenzspektren *in situ* Aktivierung von C-s-1, nach Normierung auf den Bereich bei 650 cm^{-1}. Gebildet durch Subtraktion des Spektrums nach 10 Minuten Aktivierungsdauer.

4.2.2.2 Untersuchung mittels spektroskopischer Methoden

Wie bei der *in situ* Betrachtung der Aktivierung in **Kapitel 4.2.2.1** deutlich wurde, finden bei der mechanochemischen Aktivierung von Celitement Veränderung auf makroskopischer Ebene und auf molekularer Ebene statt. Um diese Veränderungen auf molekularer Ebene näher zu betrachten, wurden in diesem Kapitel ^{29}NMR-Spektroskopie, Raman-Spektroskopie und IR-Spektroskopie eingesetzt. Dabei war das Ziel, die mittlere Kettenlänge und den Anteil an aktiviertem Material beim Syntheseprodukt C-r sowie den daraus in der kleinen Palla-Mühle (Proben Pk) und in der Rührwerkskugelmühle (Proben R) hergestellten Proben zu ermitteln. Des Weiteren sollte das Potential der IR-Spektroskopie bei der Analytik von Celitement untersucht werden, um diese zu einem späteren Zeitpunkt zur Produktionskontrolle einsetzen zu können. Dazu war auch die Untersuchung des Einflusses von einem erhöhten Anteil an Feldspaten und somit Aluminium in den Rohstoffen notwendig.

Bei der Aktivierungsmahlung von Celitement kommt es durch hohe punktuelle Energieeinträge beim Kontakt zwischen Mahlkörper und Mahlgut zu einem Aufbrechen der Silikat-Ketten von C-S-H. Dabei verringert sich die Kettenlänge und der Anteil an Q^1-SiO_4-Tetraedern steigt, während der Anteil an Q^2-Tetraedern fällt. Dieser Prozess lässt sich anhand von NMR-Spektren gut verfolgen und kann sowohl durch eine Verlängerung der Mahldauer, wie in der kleinen Palla-Mühle (**Abbildung 105** und **Abbildung 107**), als auch durch eine Variation der Mahlintensität, die bei Einsatz der Rührwerkskugelmühle möglich ist (**Abbildung 108** und **Abbildung 109**), beeinflusst werden.

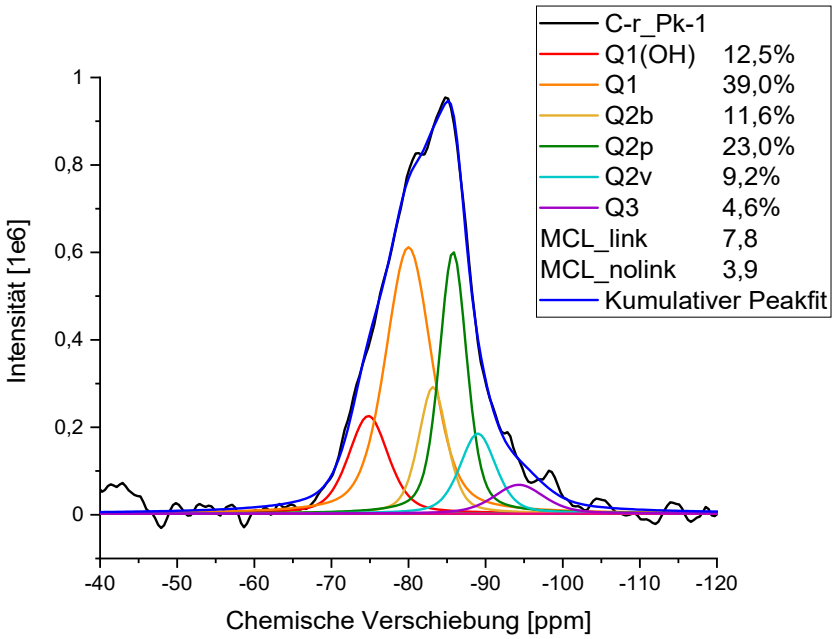

Abbildung 105: ^{29}Si-NMR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-1 angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks.

Zusätzlich zu der Veränderung im Verhältnis der Q^1- und Q^2-Peaks zueinander, kann insbesondere im NMR-Spektrum der nur eine Stunde in der kleinen Palla-Mühle aktivierten Probe C-r_Pk-1 (**Abbildung 105**) die Entstehung einer Schulter bei ungefähr -75 ppm beobachtet werden. Bei weiterer Amorphisierung des Materials ist diese Schulter aufgrund von Überlagerungen der sich verbreiternden Peaks nicht mehr zu erkennen, der zugehörige Peak wächst jedoch. Mit seiner Position bei -75 ppm liegt der Peak an der Grenze zwischen Q^0- und Q^1-SiO_4-Tetraedern.

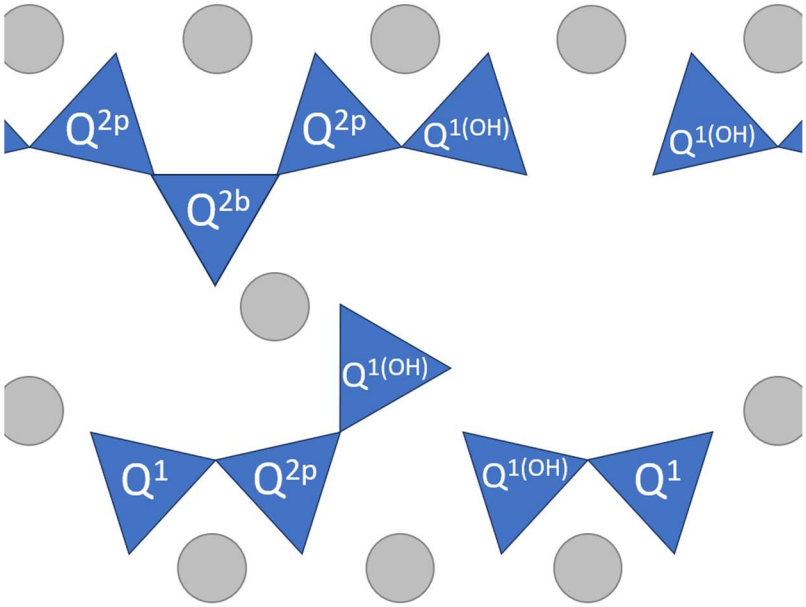

Abbildung 106: Schematische Darstellung einer C-S-H-Struktur, bei der die SiO_4-Tetraeder (blau) zum Teil als Q^1(OH) vorliegen. Entstehung in der oberen Kette durch Entfernen eines verbrückenden Calcium-Kations (grau). Entstehung in der unteren Kette durch Aufspaltung eines Pentamers.

Gemäß der von Smith *et al.* (1982) (126) entdeckten Korrelation zwischen der isotropen chemischen Verschiebung und der gesamten Bindungsenergie der Kation-Sauerstoff-Bindungen, müssten die Q^1-SiO_4-Tetraeder über schwächere Bindungen verfügen als bei Q^1-Tetraedern in der C-S-H-Struktur üblich. Dies ist aufgrund einer Veränderung der Struktur durch mechanochemische Aktivierung möglich, wodurch die Kettenenden in einer anderen Umgebung vorliegen als bei einem aus der Hydratation gebildeten C-S-H. Während ein Q^1-SiO_4-Tetraeder in einer C-S-H-Kette üblicherweise über zwei Si-O-Ca-Bindungen zur Ca-O-Schicht, sowie einer Si-O-Ca-Bindung zu einem verbrückenden Calcium-Kation verfügen, kann bei der mechanochemischen Aktivierung, insbesondere an Bruchstellen, das verbrückende Calcium-Kation fehlen (**Abbildung 106**). Zudem sind auch Kettenenden vorstellbar, die keinen Kontakt mehr mit der Ca-O-Schicht haben. Anstatt mit Calcium als Bindungspartner können die Sauerstoffatome dieser Kettenendungen durch die Bildung von Hydroxylgruppen abgesättigt werden. In geringerem Maße sind auch Absättigung durch Alkalien und über

Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierte, negative Ladungen möglich. Diese alternativen Bindungspartner von Sauerstoff weisen alle eine geringere Bindungsenergie als Calcium auf (**Tabelle 12**). Damit wird eine geringere gesamte Bindungsenergie der Kation-Sauerstoff-Bindungen an einem Q^1-SiO_4-Tetraeder und somit eine Veränderung der isotropen chemischen Verschiebung zu weniger negativen Werten möglich.

Bei theoretischen Studien, bezüglich der isotropischen Abschirmung von SiO_4-Tetraedern in C-S-H, kamen Rejmak *et al.* (2012 und 2013) (135) (136) zu dem Ergebnis, dass Q^1- und Q^2-SiO_4-Tetraeder, bei denen eine Si-O-Ca-Bindung durch eine Si-O-H-Bindung ersetzt wird, weniger stark abgeschirmt sind. Daher wurde für diese Tetraeder mit der Bezeichnung Q^1(OH) und Q^{2b}(OH) eine weniger negative isotrope chemische Verschiebung berechnet (**Tabelle 33**). Die berechnete chemische Verschiebung von Q^1(OH) stimmt genau mit dem Peak überein, der in NMR-Fits von Celitement beobachtet wurde und mit zunehmender Aktivierung wächst. Ein Peak von Q^{2b}(OH) konnte aufgrund der Position nahe der intensiveren Peaks von Q^1, Q^{2p} und Q^{2b} nicht beobachtet werden. Zudem weist stark aktiviertes Celitement nur einen geringen Anteil an Q^{2b}-Tetraedern auf (**Abbildung 109**).

Tabelle 33: Berechnete chemische Verschiebungen der unterschiedlichen SiO_4-Tetraeder bei dimerischen und pentamerischen Tobermorit-basierten Modellen. (135)

SiO_4-Tetraeder	**Q^1(OH)**	**Q^1**	**Q^{2b}**	**Q^{2b}(OH)**	**Q^{2p}**
Tobermorit 5 Modell	-75,4 ppm	-80 ppm	-81,2 ppm	-79,6 ppm	-85,3 ppm
Tobermorit 2 Modell	-74,0 ppm	-81,5 ppm	-	-	-

Bei dem Calciumsilikat Kilchoanit, welches gemäß Taylor (1971) (173) aus monomerischen und trimerischen Silikat-Ketten besteht, die von Calcium-Ionen umgeben sind, wurden zudem von Bell *et al.* (1990) (128) drei Peaks, mit chemischen Verschiebungen von -73,1 ppm, -75,3 ppm und -85,6 ppm, in dessen ^{29}Si-NMR-Spektrum gefunden. Dabei wiesen der Peak bei -75,3 ppm in etwa die doppelte Intensität auf wie der Q^2-Peak bei -85,6 ppm und wurde dementsprechend Q^1-SiO_4-Tetraedern zugeordnet.

Die Fits der ^{29}Si-NMR-Spektren der unterschiedlich aktivierten Celitemente wurden mit den üblichen Restriktionen (**Formeln 4** und **5**) für Q^{2p}, Q^{2b}, Q^{2v} und Q^3 durchgeführt und sind in **Abbildung 105** und **Abbildung 107** bis **Abbildung 109** zu sehen. Bei der Aktivierung des Syntheseprodukts C-r konnte in beiden Mühlen eine, mit Aktivierungsdauer oder Aktivierungsintensität zunehmende, Aktivierung verfolgt werden. Es kam während des Aktivierungsvorgangs zu einer Abnahme der Q^2-Tetraeder und einer Zunahme der Q^1-Tetraeder, insbesondere von Q^1(OH). Das Verhältnis von Q^1(OH) zu Q^1 war bei den in der Rührwerkskugelmühle aktivierten Celitementen höher. Da selbst bei der höchsten Aktivierungsintensität der Anteil an Q^1 im Vergleich zum Synthesematerial anstieg, kann auf Basis der ^{29}Si-NMR-Daten nicht mit Sicherheit

gesagt werden, ob $Q^1(OH)$ aus Q^1 gebildet werden kann oder ob dazu zwingend die Spaltung einer Bindung zwischen Q^2-Tetraedern notwendig ist.

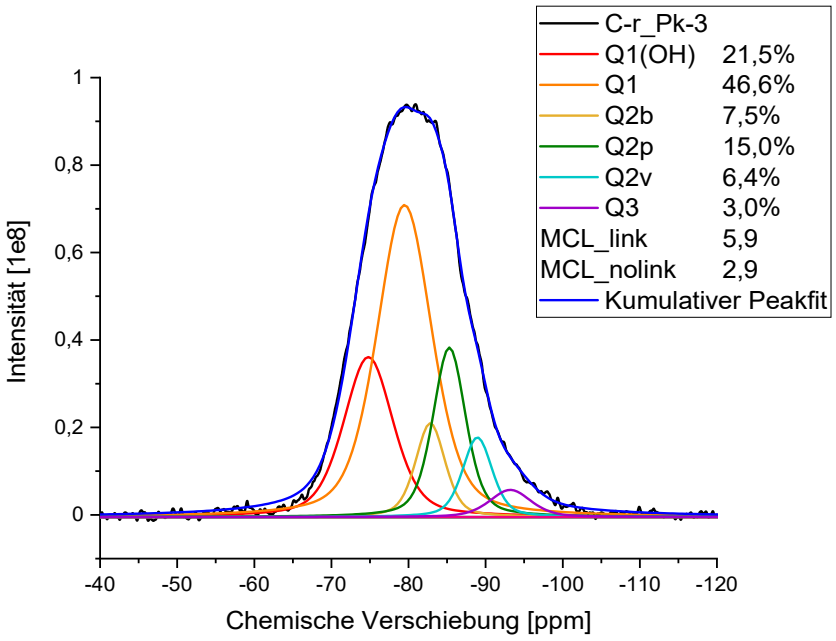

Abbildung 107: ^{29}Si-NMR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-3 angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks.

Während Q^2 schon bei geringer Aktivierungsdauer eine Abnahme zeigte, stieg der Anteil an Q^3-Tetraedern bei geringer Aktivierungsdauer und auch bei geringer Aktivierungsintensität leicht an (**Tabelle 34**). Dies kann an einer vermehrten Spaltung innerhalb unverknüpfter Silikat-Ketten und einer Verknüpfung zweier Ketten während der Aktivierungsmahlung liegen. Das ist insbesondere zu Beginn der Aktivierung vorstellbar, da zu diesem Zeitpunkt die Partikelgröße des Syntheseprodukts noch recht groß sind, wodurch die Kontakte mit den Mahlkörpern stärker abgefedert werden und es im Inneren des Partikels zu einer durch Komprimierung und Temperatur begünstigten Verknüpfung von gegenüberliegenden Ketten kommen könnte. So beobachteten Yu und Kirkpatrick (1999) (174) beim Erhitzen von synthetisch hergestelltem 14 Å Tobermorit eine Reduktion der Zwischenschichtdicke von 14 Å bis hin zu 9,6 Å bei 350 °C. Gleichzeitig fand auch eine Zunahme von Q^3-Tetraedern statt.

Tabelle 34: Anteile der verschiedenen SiO_4-Tetraeder in der Syntheseprobe C-r und den daraus hergestellten Celitementen. MCL berechnet mit **Formel 8**.

Probe	$Q^1(OH)$	Q^1	Q^{2b}	Q^{2p}	Q^{2v}	Q^3	MCL
C-r	4,3 %	35,1 %	15,9 %	32,2 %	8,3 %	4,2 %	5,1
C-r_Pk-1	11,5 %	38,4 %	11,2 %	24,1 %	9,6 %	5,2 %	4,0
C-r_Pk-3	19,8 %	48,3 %	6,7 %	15,0 %	6,7 %	3,4 %	2,9
C-r_R-3-g	20,5 %	42,1 %	7,6 %	16,1 %	8,9 %	4,7 %	3,2
C-r_R-3-h	27,9 %	44,6 %	6,3 %	13,4 %	5,2 %	2,7 %	2,8

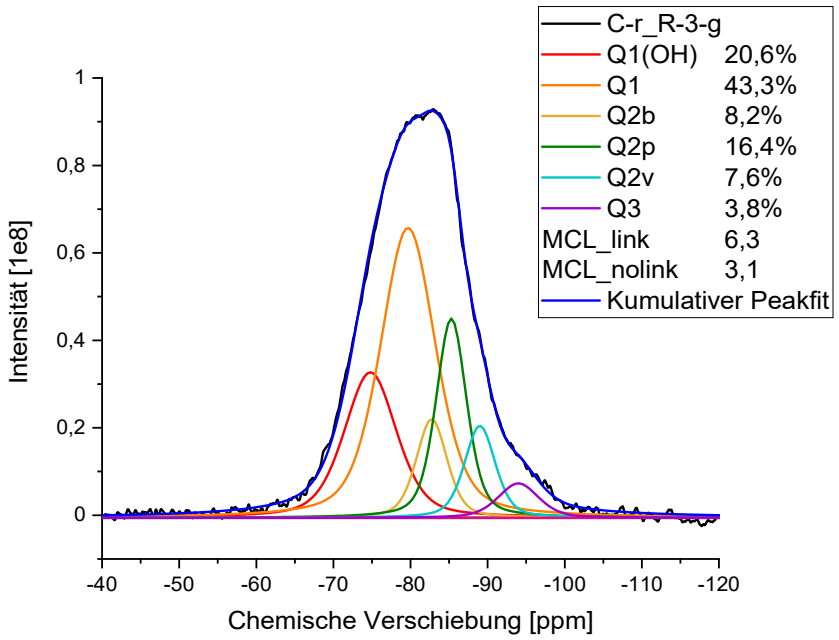

Abbildung 108: ^{29}Si-NMR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-3-g angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks.

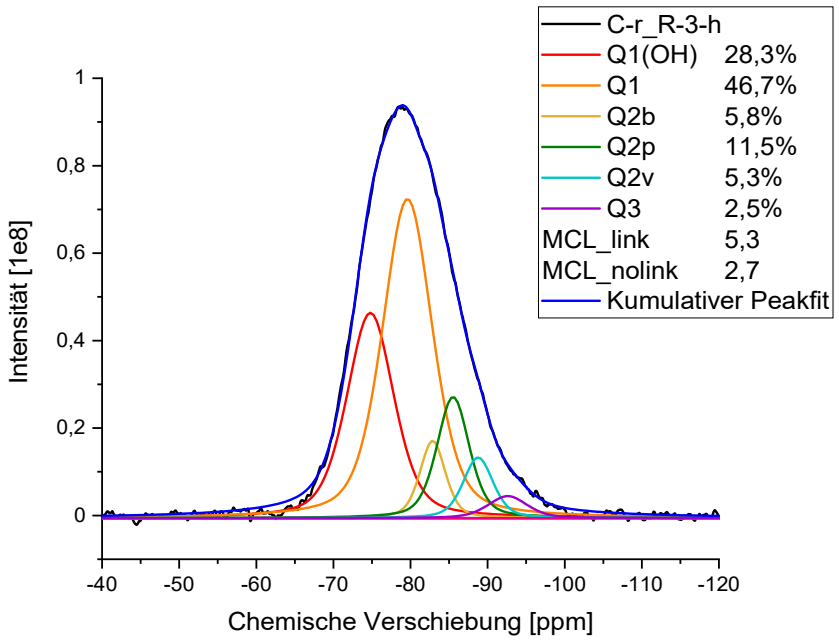

Abbildung 109: ^{29}Si-NMR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-3-h angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks.

In der Anfangsphase der Aktivierungsmahlung wird zudem noch ein erheblicher Teil der Energie für die Zerkleinerung der Synthesepartikel benötigt (77). Im späteren Verlauf der Aktivierung wird der Großteil der nun feiner gemahlenen Partikel des Syntheseprodukts starken Belastungen ausgesetzt. Infolgedessen findet dann

auch eine Spaltung an Q^3-Tetraedern statt. Auch die Zunahme von Q^3 bei der Mahlung mit geringer Aktivierungsintensität legt diesen Zusammenhang mit der Intensität der Belastung nahe.

Wie von den Celitement-Proben aus dem Syntheseprodukt C-r, wurden auch ^{29}Si-NMR-Spektren von den Celitementen, die aus den aluminiumhaltigen Syntheseprodukten C-s entstanden, aufgenommen. Die Spektren von einigen vergleichbaren, in der Rührwerkskugelmühle mit hoher Aktivierungsintensität in zwei (R-2-h) oder drei Durchläufen (R-3-h) aktivierten Proben, sind in **Abbildung 110** zu sehen. Dabei ist ein deutlicher Unterschied zwischen den Celitementen mit geringem Al-Gehalt (C-r und C-s-3) und den Celitementen mit hohem Al-Gehalt erkennbar (C-s-2). Die Celitemente mit hohem Al-Gehalt zeigen im Bereich der Q^2- und Q^3-SiO_4-Tetraeder eine geringere Intensität und auf der Seite der Q^1-SiO_4-Tetraeder eine höhere Intensität. Diese zusätzliche Intensität konnte bei Fits nicht vollständig durch den Q^1(OH)-Peak abgebildet werden (**Abbildung 112A-C**). Möglicherweise handelt es sich hierbei um ein zusätzliches Signal von Q^1(1Al), welches bei etwa -75 ppm erwartet wird (131), aber bei C-S-H-Phasen nicht auftritt, da AlO_4-Tetraeder nur in verbrückender Position eingebaut werden und somit keine Q^1-Tetraeder als Nachbarn in Frage kommen. Bei Celitement kann das aufgrund der Spaltung von Q^2-Bindungen möglich werden. Darüber hinaus ist sogar ein Q^1(OH)(1Al)-Tetraeder denkbar, dessen Signal aufgrund seiner geringeren Abschirmung bei höheren Werten als -75 ppm liegen müsste.

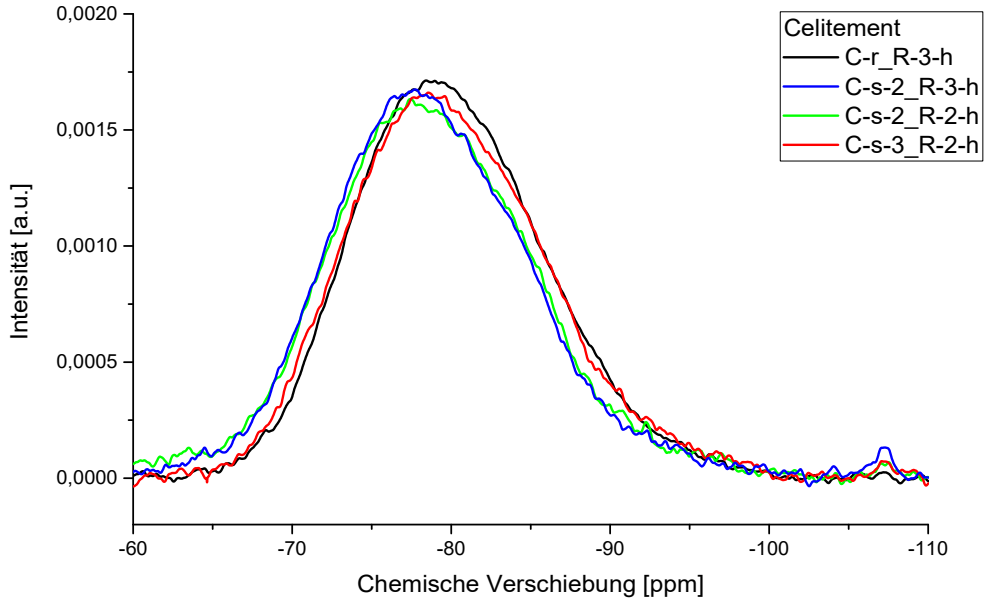

Abbildung 110: ^{29}Si-NMR-Spektren von Celitement-Proben mit unterschiedlichem Al-Gehalt.

Diese mit dem Al-Gehalt in der Celitement-Probe ansteigende Schulter bestätigt zudem die Zuordnung des Signals im Bereich um -75 ppm zu Q^1(OH), da die Erhöhung des Al-Anteils in der Probe keinen wesentlichen

Einfluss auf die chemische Verschiebung von Q^0-SiO_4-Tetraedern haben dürfte, wohingegen Q^1(OH)-SiO_4-Tetraeder bei Substitution ihres benachbarten SiO_4-Tetraeders durch einen AlO4-Tetraeder einen deutlichen Einfluss auf ihre chemische Verschiebung erfahren dürften. Um die Position des zusätzlichen Peaks näher zu bestimmen, wurden Differenzspektren zwischen den Proben mit hohem und niedrigem Al-Gehalt und der aluminiumfreien Probe gebildet (**Abbildung 111**). Dabei zeigten beide Differenzspektren ein Maximum bei etwa -71 ppm.

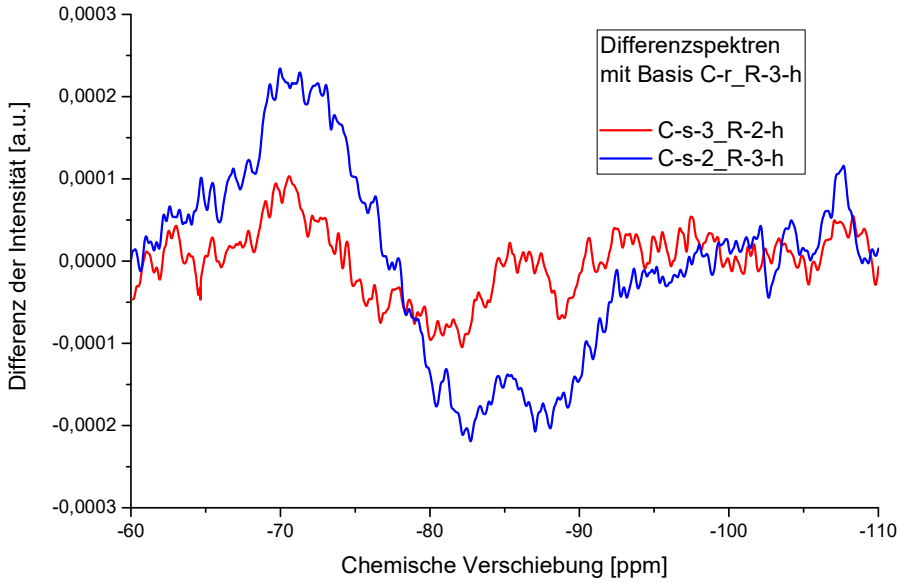

Abbildung 111: ^{29}Si-NMR-Differenzspektren gebildet aus Celitement-Proben mit unterschiedlichem Al-Gehalt, von denen das Spektrum von aluminiumfreiem Celitement abgezogen wurde.

Für einen weiteren Fit (**Abbildung 112D**) wurde, den Differenzspektren entsprechend, ein zusätzlicher Peak mit einer chemischen Verschiebung von ungefähr -71 ppm eingefügt. Mit Hilfe dieses Peaks, der im Verhältnis zu den anderen Q^1-Peaks eine geringe Intensität aufwies, ließ sich das Spektrum bedeutend besser anpassen als bei den vorherigen Versuchen ohne diesen Peak. Bei den anderen Fit-Versuchen handelte es sich um einen Fit mit einer freien Anpassung der Q^2(1Al)- und Q^3(1Al)-Tetraeder (**Abbildung 112A**), einen Fit bei dem Q^2(1Al) und Q^3(1Al) während der Aktivierung konstant bleiben (**Abbildung 112B**) und einen Fit bei dem die Flächen der Q^2- und Q^3-Peaks ihr Verhältnis aus dem Synthesematerial beibehalten und gleichmäßig abnehmen (**Abbildung 112C**). Von diesen Fits kam die freie Anpassung der Q^2(1Al)- und Q^3(1Al)-Peaks dem gemessenen Spektrum am nächsten, jedoch müsste dabei nahezu jede Si-O-Al-Verbindung gespalten und der Großteil von Aluminium aus der C-(A-)S-H-Phase entfernt worden sein, da kaum Q(1Al)-Tetraeder mehr vorhanden waren. Dieses Problem konnte ebenfalls mit der Einführung des Q^1(OH)(1Al)-Peaks behoben werden, der AlO_4-Tetraeder in Ketten, die kürzer als fünf Einheiten sind, ermöglicht. Dabei kann der AlO_4-Tetraeder theoretisch im Falle von Dimeren

endständig sein oder im Ketteninneren vorliegen. In **Tabelle 35** wurde für beide Fälle der prozentuale Anteil an AlO_4-Tetraedern im Verhältnis zu SiO_4-Tetraedern berechnet. Dabei kommt der Fall mit Dimeren dem Verhältnis aus der Synthese relativ nahe.

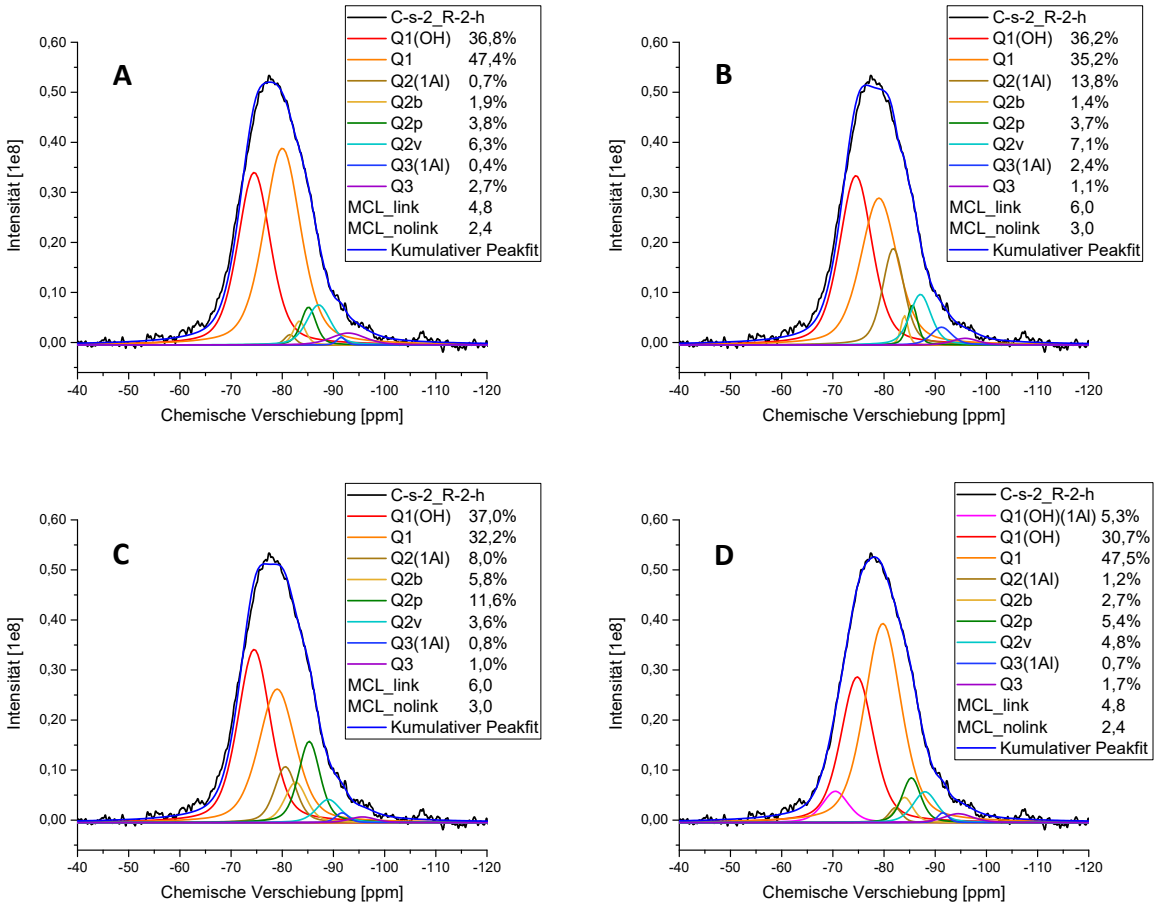

Abbildung 112: Dekonvolutionen des ^{29}Si-NMR-Spektrums der Celitement-Probe C-s-2_R-2-h angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks. Freie Anpassung, nahezu ohne Q^2(1Al) und Q^3(1Al) (A), mit allem Q^2(1Al) und Q^3(1Al) des zugehörigen Syntheseprodukts (B), mit Q^2- und Q^3-Peakverhältnissen aus dem Syntheseprodukt C-s-2 (C), mit zusätzlichem Q^1(OH)(1Al) Peak (D).

Die Fit-Methode mit dem Q^1(OH)(1Al)-Peak wurde auch an den Celitement-Proben C-s-2_R-3-h und C-s-3_R-2-h durchgeführt (**Abbildung A 46** und **Abbildung A 47**). Auch diese beiden Proben ließen sich mit dieser Methode gut anpassen. Die Proben mit einem höheren Al-Gehalt zeigen dabei einen höheren Anteil an Q^1(OH)-Tetraedern (**Tabelle 36**). Möglicherweise wird dem Q^1(OH)-Peak bei den Fits dieser Proben noch ein Teil des Q^1(OH)(1Al)-Peaks zugewiesen, wodurch dieser etwas unterschätzt werden und somit die Abweichung zwischen dem prozentualen Anteil an Al relativ zu Si zustande kommen könnte.

Tabelle 35: Anteil an SiO_4-Tetraedern mit einem benachbarten AlO_4-Tetraeder bei den verschiedenen Fit-Varianten von C-s-2_R-2-h aus **Abbildung 112**. Berechnung des in der Probe vorhandenen Al relativ zu Si und Vergleich mit dem Wert des Syntheseprodukts.

Fit	Q^1(OH)(1Al)	Q^2(1Al)	Q^3(1Al)	Al/Si Syn.	Al/Si Dimer	Al/Si Oligo.
Freie Anpassung	-	0,7 %	0,4 %	6,9 %	-	0,4 %
Al ist konstant	-	13,8 %	2,4 %	6,9 %	-	6,9 %
Konstante Abnahme	-	8,0 %	0,8 %	6,9 %	-	4,0 %
Frei mit Q^1(OH)(1Al)	5,3 %	1,2 %	0,7 %	6,9 %	5,9 %	3,3 %

Tabelle 36: Anteile der verschiedenen SiO_4-Tetraeder in Celitementen mit unterschiedlichem Al-Gehalt. MCL berechnet mit **Formel 8**. Zum Vergleich die Daten der Syntheseprodukte.

Anteile [%] Probe	Q^1 (OH) (1Al)	Q^1 (OH)	Q^1	Q^2 (1Al)	Q^{2b}	Q^{2p}	Q^{2v}	Q^3 (1Al)	Q^3	MCL	Al/Si Syn.	Al/Si Dim.
C-r_R-3-h	-	27,9	44,6	-	6,3	13,4	5,2	-	2,7	2,8	-	-
C-s-2_R-2-h	5,3	30,7	47,5	1,2	2,7	5,4	4,8	0,7	1,7	2,4	6,9%	5,9%
C-s-2_R-3-h	3,9	30,5	49,0	0,6	3,2	6,3	4,3	0,3	1,9	2,4	6,0%	4,2%
C-s-3_R-2-h	2,1	26,1	50,4	0,4	3,4	6,8	7,2	0,4	3,3	2,5	3,4%	2,3%
C-r	-	4,3	35,1	-	15,9	32,2	8,3	-	4,2	5,1	-	-
C-s-2	-	5,1	41,6	13,8	10,1	20,2	6,1	1,6	1,5	4,6	6,9%	-
C-s-3	-	3,3	42,2	6,7	14,0	27,5	4,2	0,4	1,7	4,5	3,4%	-

Die Proben mit höherem Al-Gehalt enthalten, dem hohen Q^1-Anteil entsprechend, auch einen geringeren Anteil an Q^{2b}- und Q^{2p}-Tetraedern. Der Grund hierfür kann bei einer Gegenüberstellung von Syntheseprodukt und dem daraus entstandenen Celitement gefunden werden. So enthielten bereits die Syntheseprodukte mit dem höchsten Al-Gehalt weniger Q^{2p}- und Q^{2b}-Tetraeder als die Proben mit wenig oder ohne Al. Sie enthielten stattdessen größere Mengen an Q^2(1Al) und Q^3(1Al), die bei der Aktivierung deutlich stärker abnahmen, was zu einer höheren Menge an Q^1(OH) und Q^1(OH)(1Al) im Celitement führte. Der Grund für die stärkere Abnahme von Q^2(Al) als Q^{2p} ist in der schwächeren Bindungsstärke der Al-O-Bindung zu finden (134). Si-O-Al-Verbindungen lassen sich leichter aufspalten als Si-O-Si-Verbindungen.

Außerdem sind in den aus dem Syntheseprodukt mit hohem Aluminium-Gehalt (C-s-2) entstandenen Celitementen nach zwei und drei Durchläufen bei hoher Intensität nahezu die identischen Anteile an Q^1-, Q^2- und Q^3-Tetraedern zu finden. Auch die mittlere Kettenlänge nach zwei und drei Durchläufen ist identisch. Der Aktivierungsprozess scheint nach zwei Durchläufen durch die Rührwerkskugelmühle abgeschlossen zu sein.

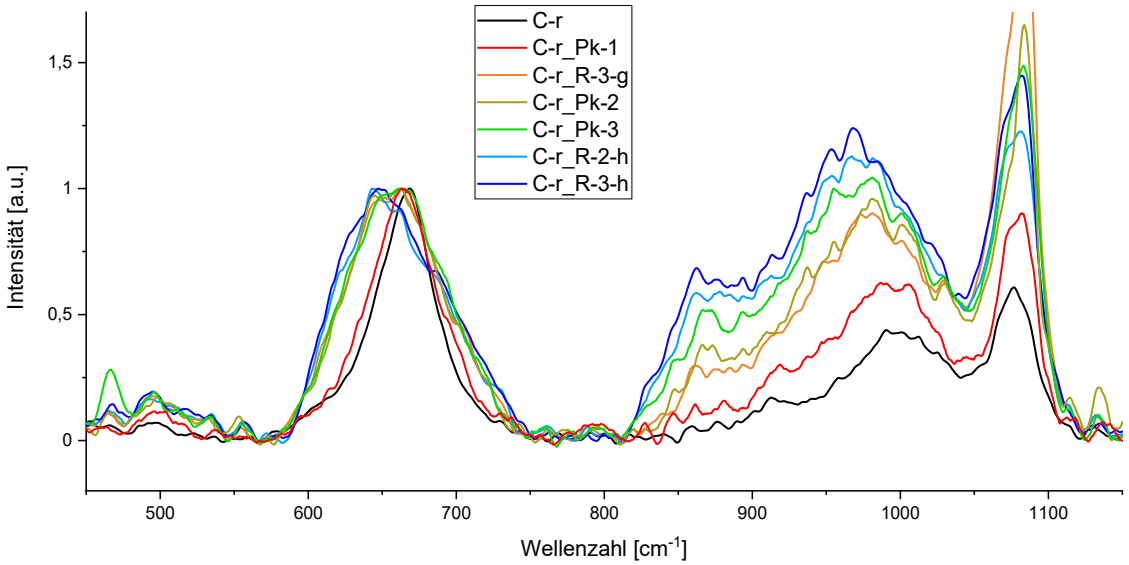

Abbildung 113: Raman-Banden von Celitement-Proben, entstanden aus dem Synthesematerial C-r, hergestellt mit unterschiedlicher Aktivierungsdauer (Proben Pk) und Aktivierungsintensität (Proben R). Normiert auf die Bande bei 670 cm^{-1}.

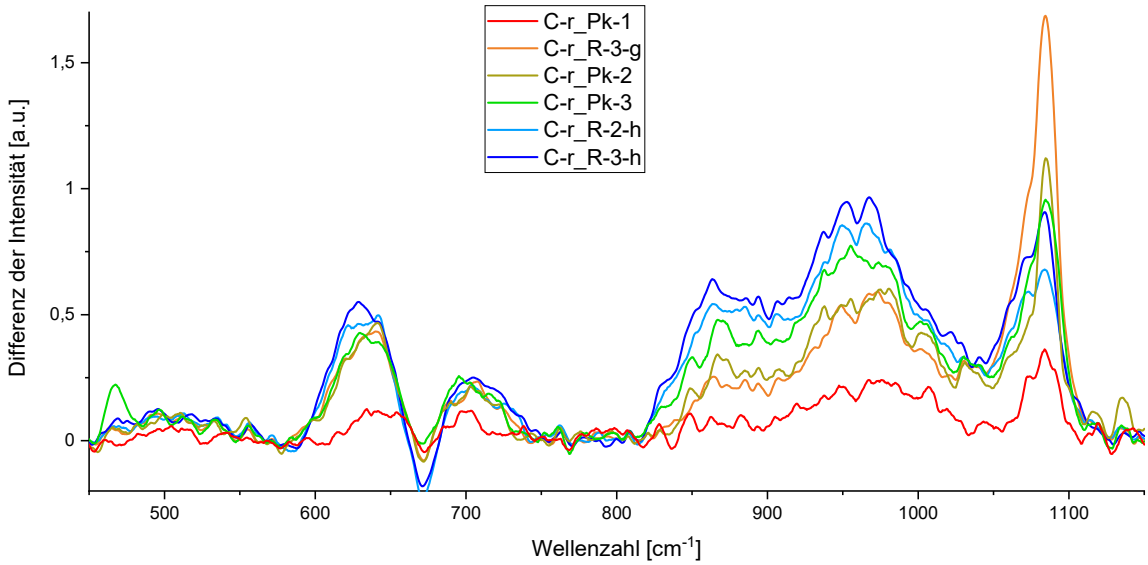

Abbildung 114: Raman-Differenzspektren von Celitement-Proben, entstanden aus dem Synthesematerial C-r.

Neben der ^{29}Si-NMR-Spektroskopie, die trotz der durch die starke Amorphisierung verbreiterten Peaks eine recht präzise Quantifizierung der verschiedenen SiO_4-Tetraeder ermöglicht, wurde zur Bestätigung der Ergebnisse auch bei den Celitement-Proben die Raman-Spektroskopie eingesetzt. In **Abbildung 113** sind die Raman-Spektren des Syntheseprodukts C-r sowie der daraus hergestellten Celitemente zu sehen. Diese Celitemente wurden in der

kleinen Palla-Mühle mit unterschiedlicher Aktivierungsdauer und in der Rührwerkskugelmühle mit unterschiedlicher Aktivierungsintensität hergestellt. Die Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf das Maximum der Bande der symmetrischen Deformationsschwingung von C-S-H zwischen 600 cm^{-1} und 700 cm^{-1} normiert. Insbesondere zu Beginn der Aktivierung ist eine starke Veränderung des Spektrums zu erkennen, während ähnlich zu den Ergebnissen der NMR-Fits in **Tabelle 36** der Unterschied zwischen zwei und drei Durchläufen in der Rührwerkskugelmühle bei hoher Intensität nur minimal ist.

Um die Veränderungen während der Aktivierung besser auf die Veränderung einzelner Peaks zurückführen zu können, wurden aus den normierten Raman-Spektren von **Abbildung 113** Differenzspektren gebildet (**Abbildung 114**). Hierzu wurde von jedem Spektrum einer Celitement-Probe das Spektrum des Syntheseprodukts abgezogen. Anschließend wurde das Differenzspektrum der am stärksten aktivierten Probe C-r_R-3-h, die über drei Durchläufe durch die Rührwerkskugelmühle mit hoher Aktivierungsintensität aktiviert wurde, mit Gauß-Peaks angepasst (**Abbildung 115**).

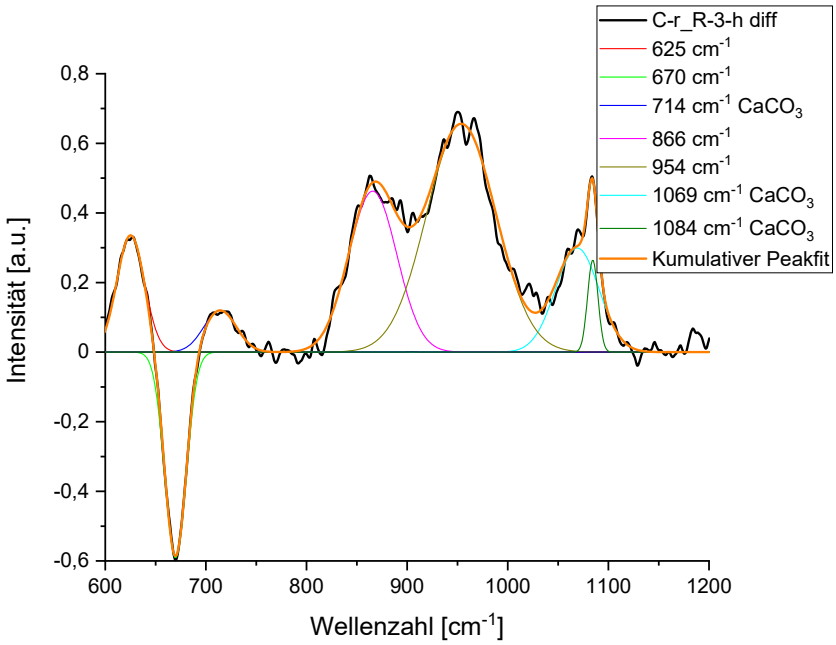

Abbildung 115: Raman-Differenzspektrum der Celitement-Probe C-r_R-3-h (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in orange.

Für die Anpassung in **Abbildung 115** wurden sieben Peaks benötigt. Dabei handelte es sich zum einen um drei Banden von Calciumcarbonat bei 714 cm^{-1}, 1069 cm^{-1} und 1084 cm^{-1} (96). Diese Banden wuchsen während der Aktivierung, da die Kühlluft der Rührwerkskugelmühle während der Aktivierung zu einer leichten Carbonatisierung der Proben führte. Außerdem nahm eine Bande im Bereich der Si-O-Si-Deformations-

schwingungen bei 625 cm^{-1} zu, während die Bande bei 670 cm^{-1} abnahm. Im Bereich der Si-O-Streckschwingungen wurde das Wachstum zweier Banden bei 866 cm^{-1} und 954 cm^{-1} beobachtet. Diese beiden Banden liegen im Bereich der Streckschwingungen von Q^1-SiO_4-Tetraedern, sind aber nicht an der gleichen spektralen Position zu finden, wie die aus **Kapitel 4.1.2.2** bekannten Q^1-Streckschwingungen bei 895 cm^{-1} und 970 cm^{-1}.

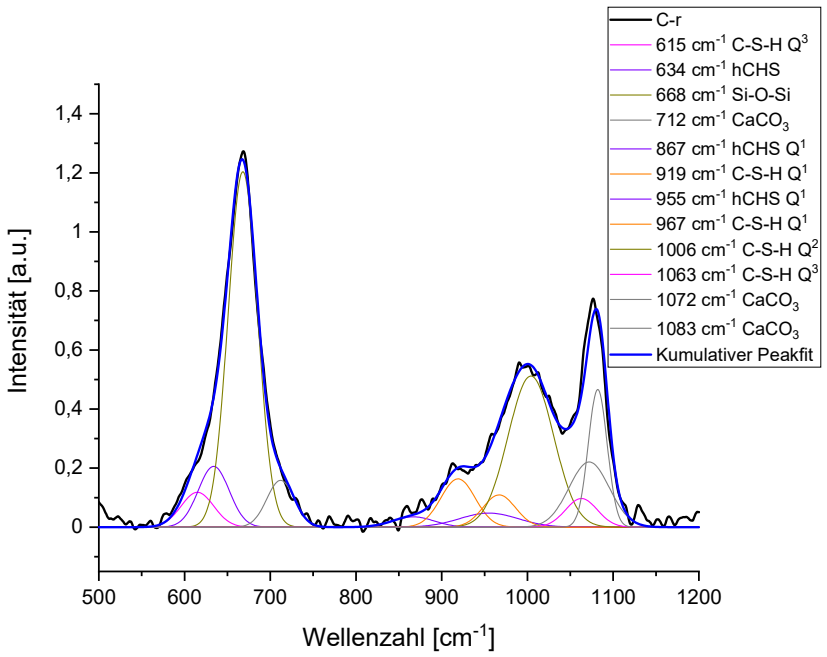

Abbildung 116: Raman-Spektrum des Syntheseprodukts C-r (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

Anschließend wurde versucht, das Raman-Spektrum der Syntheseprobe C-r mit den sich verändernden Banden und den bereits bekannten Banden von C-S-H anzupassen (**Abbildung 116**). Die drei Banden von Silica-Schwingungen, die bei der Anpassung des Differenzspektrums positiv waren, wurden der aktivierten Celitement-Komponente hCHS zugeschrieben. Die sechs aus C-S-H bekannten Banden behielten ihre übliche Zuordnung, lagen jedoch nicht an genau der Position, die von dem durch Hydratation entstandenen C-S-H bekannt war. Damit ergaben sich zwölf Banden, inklusive der drei Banden von Calciumcarbonat, mit denen eine sehr gute Anpassung des Spektrums möglich war. Da es insbesondere bei den Banden der Q^1-Streckschwingungen zu einer starken Überlagerung kam, wurde versucht, die Präzision des Fits durch Beibehaltung des Verhältnisses der Peakflächen der beiden stark überlagerten C-S-H Q^1-Banden zu verbessern. Die Notwendigkeit dessen ist insbesondere bei Proben mit höherem hCHS-Q^1-Anteil, wie er bei stark aktiviertem Celitement vorliegt, deutlich zu erkennen (**Abbildung 117** und **Abbildung 118**). Auch deren Spektren ließen sich gut mit den ausgewählten Banden, unter Beibehaltung der Verhältnisse der Flächen der Q^1-Peaks, anpassen. Dabei wurden die Position und Breite der Banden über alle Fits hinweg beibehalten.

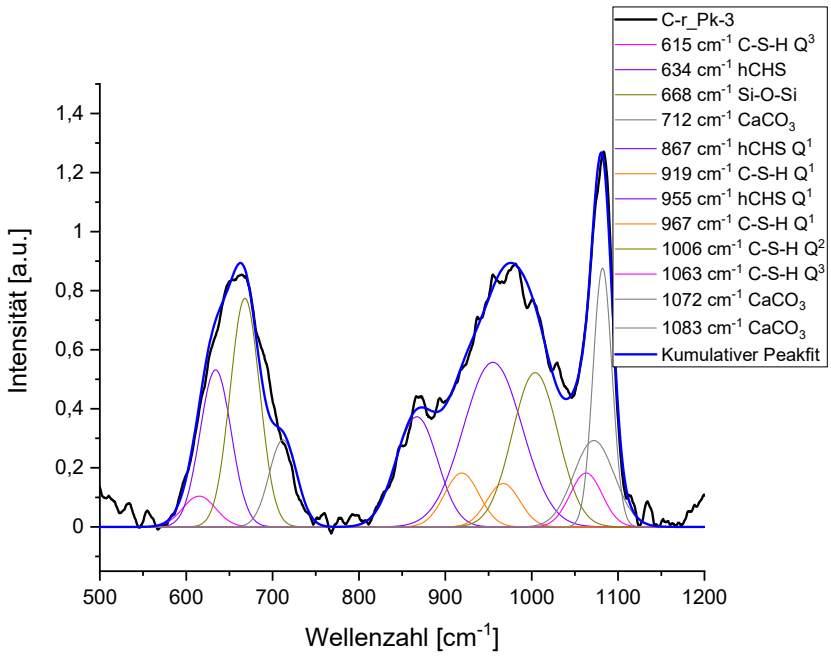

Abbildung 117: Raman-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-3 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

Da die Intensität der Raman-Spektren in verschiedenen spektralen Bereichen variierte, wurde zu einer besseren Betrachtung der Ergebnisse aus den Fits, auf die gesamte Fläche der Si-O-Streckschwingungen normiert. In **Tabelle 37** sind die erhaltenen Werte für das Syntheseprodukt und die in der jeweiligen Mühle am stärksten aktivierte Probe (**Abbildung 116** bis **Abbildung 118**), sowie vier weitere Proben der C-r Serie (**Abbildung A 48** bis **Abbildung A 51**) aufgelistet.

Tabelle 37: Aus den Fits der Raman-Spektren der C-r Serie errechnete prozentuale Anteile der Peakflächen der einzelnen Si-O-Streckschwingungen.

Probe	Q^1 867 cm^{-1} hCHS	Q^1 919 cm^{-1} C-S-H	Q^1 955 cm^{-1} hCHS	Q^1 967 cm^{-1} C-S-H	Q^2 1004 cm^{-1} C-S-H	Q^3 1063 cm^{-1} C-S-H	867/ 955
C-r	3,6 %	14,1 %	7,0 %	8,9 %	58,6 %	7,8 %	0,52
C-r_Pk-1	8,2 %	8,7 %	24,2 %	6,6 %	43,9 %	8,5 %	0,34
C-r_Pk-2	13,7 %	6,9 %	33,4 %	5,8 %	33,0 %	7,2 %	0,41
C-r_Pk-3	17,4 %	7,1 %	36,8 %	5,4 %	26,8 %	6,6 %	0,47
C-r_R-3-g	13,6 %	4,9 %	36,8 %	4,7 %	33,2 %	6,8 %	0,37
C-r_R-2-h	20,3 %	6,6 %	37,6 %	5,4 %	25,1 %	4,9 %	0,54
C-r_R-3-h	21,6 %	5,6 %	42,5 %	3,0 %	23,4 %	3,8 %	0,51

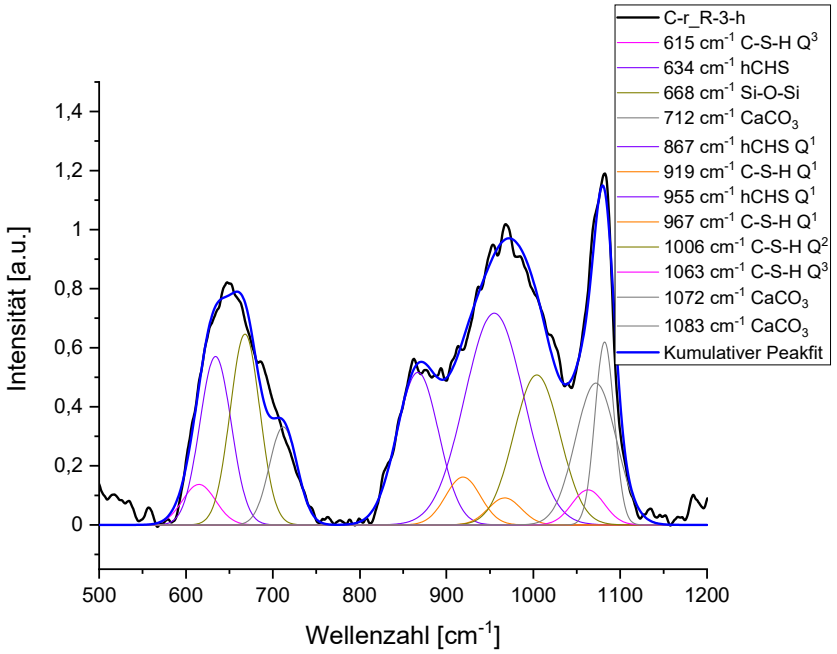

Abbildung 118: Raman-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-1 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

Die beiden hCHS zugeordneten Q^1-Banden bei 867 cm^{-1} und 955 cm^{-1} zeigten mit zunehmender Aktivierung einen kontinuierlichen Anstieg. Dabei schwankte das Verhältnis ihrer Peakflächen zwischen 1:2 und 1:3 (**Tabelle 37**). Es näherte sich insbesondere bei der Probe C-r_Pk-1 mit der geringsten Aktivierungsdauer und der Probe C-r_R-3-g, die mit geringer Aktivierungsintensität hergestellt wurde, 1:3 an. Das deutet darauf hin, dass die beiden Banden zwar beide zu hCHS gehören, aber möglicherweise unterschiedlichen Ursprung haben. Die Bande bei 867 cm^{-1} scheint eine höhere Belastung zu benötigen, während die Bande bei 955 cm^{-1} bereits während der frühen Aktivierung des Materials zunimmt. Dies legt zusammen mit der spektralen Position die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um eine zu Q^1(OH)-SiO_4-Tetraedern gehörende Schwingung handeln könnte, während die andere Schwingung zu Q^1–Tetraedern gehört. Auch die deutlich höhere Intensität der Bande bei 955 cm^{-1} spricht für diese Zuordnung, da bei den NMR-Messungen der Anteil an Q^1-Tetraedern stets deutlich höher lag als der Anteil der Q^1(OH)-Tetraeder (**Tabelle 34**). Da in den NMR-Messungen zudem der Anteil an Q^1-Tetraedern mit zunehmender Aktivierung anstieg, die beiden Raman-Q^1-Banden von C-S-H jedoch abnehmen, ergibt die Zuordnung einer ansteigenden Bande von hCHS zu Q^1-Tetraedern auch in dieser Hinsicht Sinn.

Eine Gegenüberstellung mit den Ergebnissen aus der NMR-Spektroskopie (**Tabelle 38**) zeigte insbesondere bei den Anteilen der Q^1- und Q^2-Tetraedern sehr ähnliche Werte. Bei den weniger hohen Anteilen von Q^1(OH) und Q^3 hingegen zeigten sich systematische Abweichungen. Diese Abweichung kann im Fall von Q^1(OH) auf die Vorbehandlung der Spektren zurückgeführt werden. So können Banden am Rand einer Serie von Banden durch

den Hintergrundabzug stärker beeinflusst werden. Die Abweichung bei Q^3 hingegen kann mit der Überlagerung durch die Banden von Calciumcarbonat zusammenhängen.

Tabelle 38: Prozentuale Anteile der Peakflächen unterschiedlicher SiO_4-Tetraeder in NMR- und Raman-Spektren.

Probe	Q^1(OH) N	Q^1(OH) R	Q^1 N	Q^1 R	Q^2 N	Q^2 R	Q3 N	Q3 R
C-r	4,3 %	3,6 %	35,1 %	30,1 %	56,5 %	58,6 %	4,2 %	7,8 %
C-r_Pk-1	11,5 %	8,2 %	38,4 %	39,5 %	44,9 %	43,9 %	5,2 %	8,5 %
C-r_Pk-2	-	13,7 %	-	46,2 %	-	33,0 %	-	7,2 %
C-r_Pk-3	19,8 %	17,4 %	48,3 %	49,3 %	28,4 %	26,8 %	3,4 %	6,6 %
C-r_R-3-g	20,5 %	13,6 %	42,1 %	46,4 %	32,6 %	33,2 %	4,7 %	6,8 %
C-r_R-2-h	-	20,3 %	-	49,7 %	-	25,1 %	-	4,9 %
C-r_R-3-h	27,9 %	21,6 %	44,6 %	51,1 %	24,9 %	23,4 %	2,7 %	3,8 %

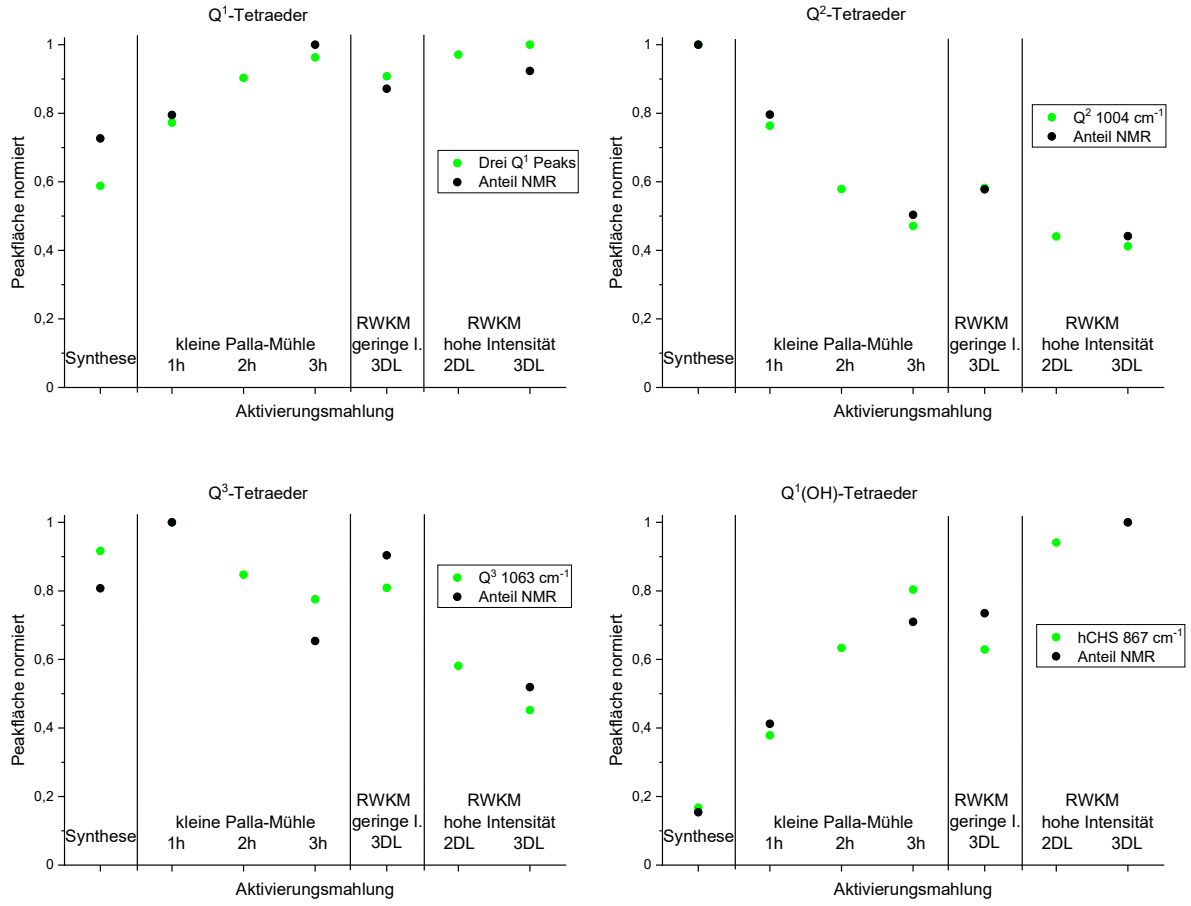

Abbildung 119: Normierter Verlauf der Anteile der unterschiedlichen SiO_4-Tetraeder bei unterschiedlichen Aktivierungsmahlungen. Vergleich zwischen der Bestimmung über Raman- und ^{29}NMR-Spektroskopie.

In **Abbildung 119** wurden die Daten der Raman-Fits den Daten der NMR-Fits gegenübergestellt. Aufgrund der in **Tabelle 38** beobachteten, systematischen Abweichungen, wurden sowohl die NMR-, als auch die Raman-Daten auf den maximalen Wert normiert, der für jede Art von SiO_4-Tetraeder bestimmt wurde. Dabei wurden für die mittels Raman-Spektroskopie bestimmten Datenpunkte der Q^1-Tetraeder die Peakflächen der Q^1-Banden von C-S-H und der Bande von hCHS bei 955 cm^{-1} vor der Normierung aufaddiert. Bei den NMR-Datenpunkten für die Q^2-Tetraeder wurden die mittels NMR bestimmten Anteile von Q^{2p}, Q^{2b} und Q^{2v} ebenfalls vor der Normierung aufaddiert. Für die Gegenüberstellung der Daten der Q^1(OH)- und Q^3-Tetraeder wurden direkt die zugehörigen Raman- und NMR-Daten normiert.

Insbesondere der Verlauf der SiO_4-Tetraeder mit höheren Anteilen zeigte ein sehr ähnliches Verhalten. So konnte in **Abbildung 119** für die Q^2-Tetraeder ein nahezu deckungsgleicher Verlauf der Raman- und NMR-Daten beobachtet werden. Auch die Daten der Q^1- und Q^1(OH)-Tetraeder zeigten nur geringe Abweichungen bei einigen Proben. Dies bestätigt die auf Basis ihres Flächenverhältnisses und ihrer spektralen Position vorgenommene Zuordnung der beiden Banden von hCHS zu Q^1 und Q^1(OH). Lediglich die Gegenüberstellung der Q^3-Tetraeder, die nur einen geringen Anteil aller SiO_4-Tetraeder darstellten, zeigte etwas stärkere Abweichungen. Die Raman- und NMR-Messungen zeigten jedoch den gleichen Trend, zunächst ansteigend und erst bei langer oder intensiver Aktivierung abfallend.

Da sowohl die ^{29}Si-NMR-, als auch die Raman-Spektroskopie, für eine schnelle Produktionskontrolle nicht in Frage kommen, wurden die Celitement-Proben zusätzlich mittels IR-Spektroskopie analysiert. Das IR-Spektrum des Synthesematerials wurde von zu Q^2-SiO_4-Tetraedern zugeordneten Banden dominiert (**Abbildung 89**). Das in **Abbildung 120** gezeigte Spektrum, der mit drei Durchläufen hoher Intensität in der Rührwerkskugelmühle aktivierten Celitement-Probe C-r_R-3-h, hingegen besitzt Peaks und Schultern, die im Verhältnis dazu verschoben sind. So ist eine Schulter bei 1006 cm^{-1} zu erkennen, die auf Q^1 zurückgeführt werden kann (42) (112). Außerdem kommt es zu Verschiebungen von Peaks in Richtung der Positionen von Q^1-Schwingungen. So verschiebt sich der Peak der Deformationsschwingung von 448 cm^{-1} zu 466 cm^{-1} und somit in Richtung der auf Q^1 zurückzuführenden Bande bei 480 bis 490 cm^{-1} (112) (116). Außerdem verschwand die Bande der Streckschwingung von Q^2-Tetraedern bei 958 cm^{-1}. Generell kam es durch die Aktivierung und Amorphisierung zu einer Verbreiterung der Banden. Dies kann auch bei der am längsten in der kleinen Palla-Mühle aktivierten Probe C-r_Pk-6 beobachtet werden (**Abbildung A 52**). Allerdings sind hier die Verschiebungen der Peaks nicht so ausgeprägt wie in **Abbildung 120**.

Um die Veränderung des IR-Spektrums während der Aktivierung besser nachzuverfolgen, wurden in **Abbildung 121** die Spektren der Aktivierungsserie von C-r in der kleinen Palla-Mühle aufgetragen. Anschließend wurden zwei Bereiche ausgewählt, auf die normiert wurde. Diese Bereiche wurden so gewählt, dass sie nicht auf

einer Bande lagen, sie somit nicht durch Bandenverschiebungen beeinflusst wurden, und zusätzlich zwei Extrema, hinsichtlich der Veränderung während der Aktivierungsmahlung darstellten.

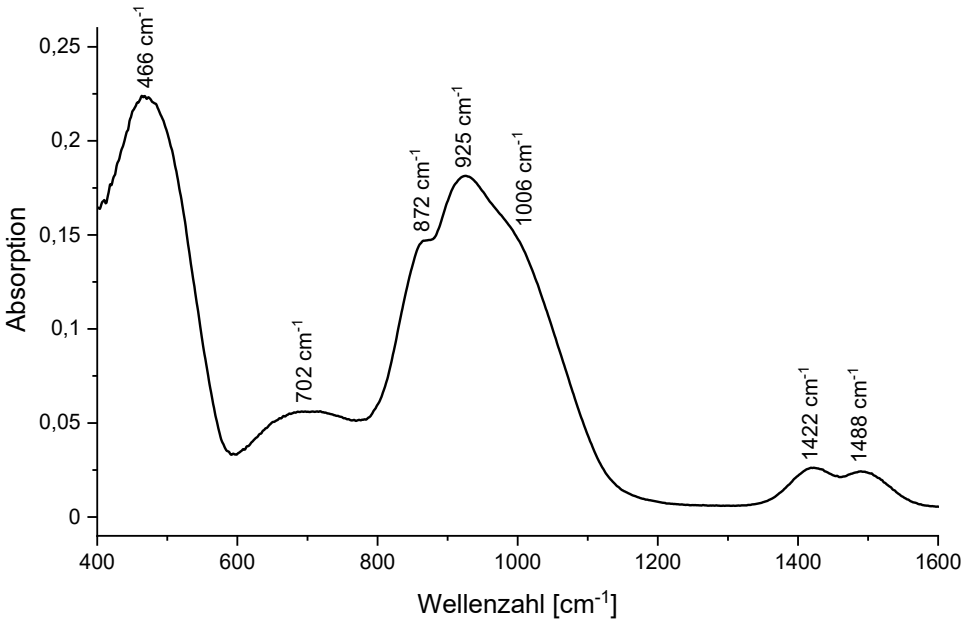

Abbildung 120: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-3-h.

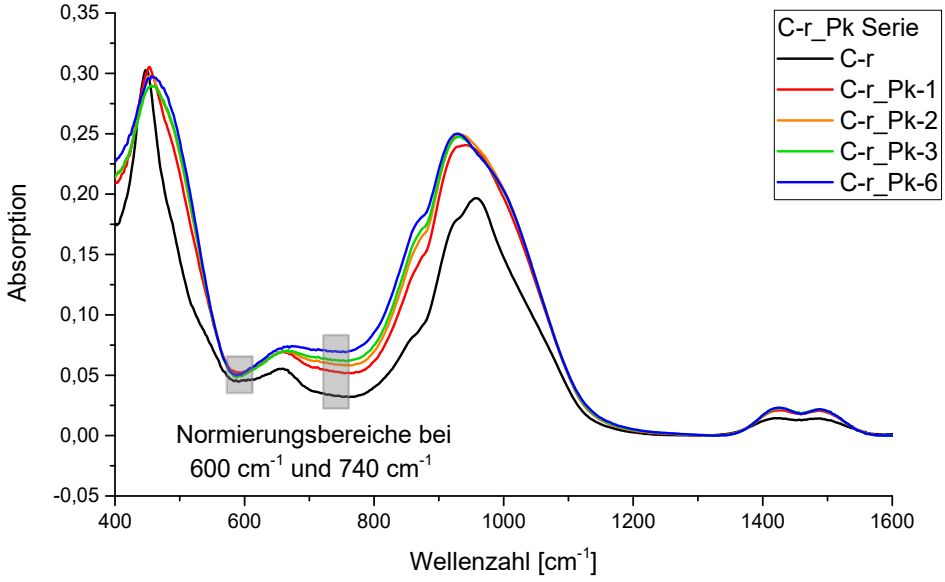

Abbildung 121: IR-Spektren der C-r_Pk Serie mit extremen Normierungsbereichen für Differenzspektren.

Aus diesen Normierungen (**Abbildung A 53** und **Abbildung A 54**) wurden durch Abzug des normierten Spektrums von C-r anschließend Differenzspektren gebildet. Die Differenzspektren der Normierung auf den Bereich um 600 cm^{-1} (**Abbildung 122**) eignete sich sehr gut, um zunehmende Banden zu verfolgen, während das Differenzspektrum der Normierung auf den Bereich um 740 cm^{-1} (**Abbildung 123**) abnehmende Banden gut aufzeigte.

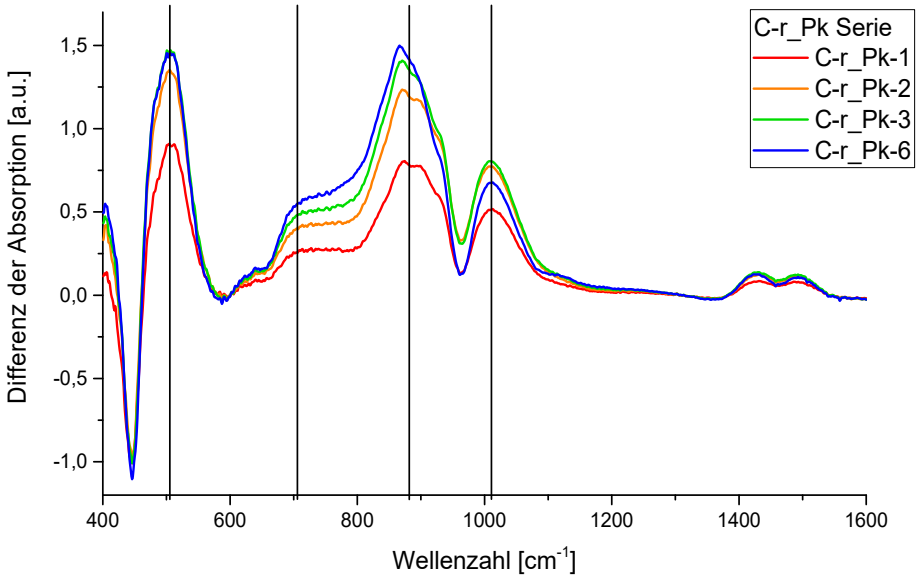

Abbildung 122: IR-Differenzspektren der C-r_Pk Serie nach Normierung auf den Bereich um 600 cm^{-1}.

Abbildung 122 zeigte zunehmende Banden bei etwa 500 cm^{-1}, 700 cm^{-1}, 880 cm^{-1} und 1005 cm^{-1}. **Abbildung 123** hingegen zeigte abnehmende Banden bei etwa 450 cm^{-1}, 550 cm^{-1}, 655 cm^{-1}, 920 cm^{-1}, 960 cm^{-1} und 1070 cm^{-1}. Bei den drei abnehmenden Banden im Bereich der Si-O-Streckschwingungen handelt es sich, wie bereits in **Kapitel 4.1.2.2** gezeigt, um Banden, welche Q^2-Tetraedern zuzuordnen sind. Auch in der IR-Spektroskopie kann also die Spaltung von Si-O-Si-Bindungen und somit Abnahme der Kettenlänge bei der Aktivierung beobachtet werden.

Da für die Betrachtung der Aktivierung sowohl die Zunahme der Signale von Q^1-SiO_4-Tetraedern als auch die Abnahme der Signale von Q^2-SiO_4-Tetraedern interessant sind, wurde für die Spektrenanpassung mit Gauß-Peaks eine weitere Normierung auf einen zwischen den Extremen liegenden Bereich bei 650 cm^{-1} durchgeführt (**Abbildung A 55**). Bei den aus dieser Normierung gebildeten Differenzspektren in **Abbildung 124** sind sowohl zunehmende Banden, insbesondere bei 500 cm^{-1}, 880 cm^{-1} und 1010 cm^{-1}, als auch abnehmende Banden bei 450 cm^{-1} und 960 cm^{-1}, erkennbar. Daher eignet sich diese Normierung am besten, um bei Anpassungen der Spektren die Zunahme und auch die Abnahme von Peaks zu erfassen.

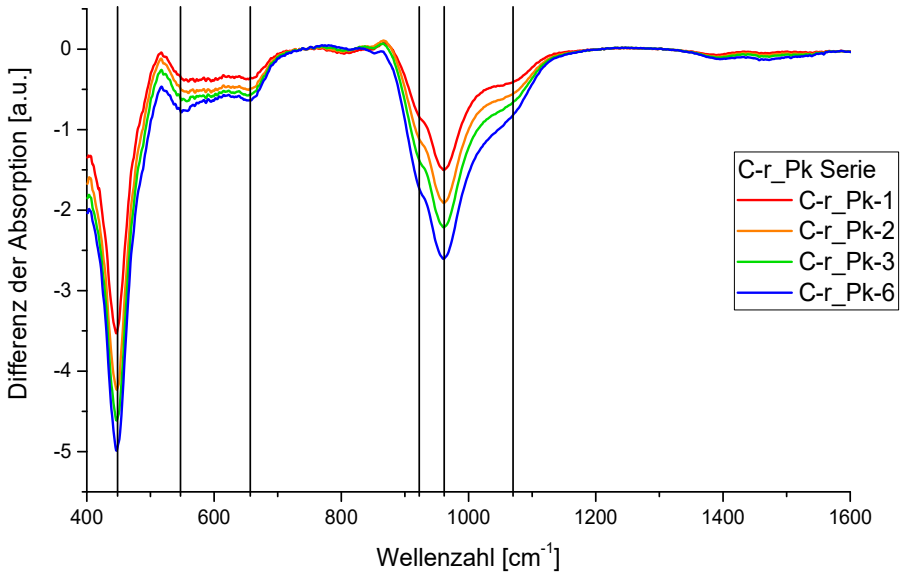

Abbildung 123: IR-Differenzspektren der C-r_Pk Serie nach Normierung auf den Bereich um 740 cm^{-1}.

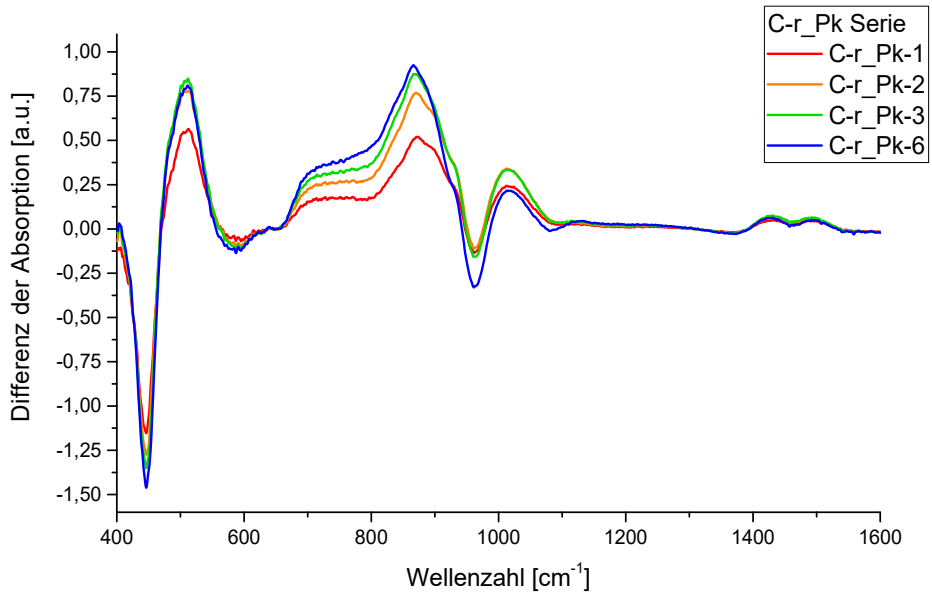

Abbildung 124: IR-Differenzspektren der C-r_Pk Serie nach Normierung auf den Bereich um 650 cm^{-1}.

Für die Erstellung der Origin-Fits aller normierten Spektren vom Syntheseprodukt (**Abbildung 125**) bis zur maximal aktivierten Probe (**Abbildung 129**) wurde eine hohe Anzahl an Peaks benötigt. Diese Peaks stammen aus der Analyse der zuvor gebildeten Differenzspektren oder sind bereits aus den Fits von C-S-H in **Kapitel 4.1.2.2**

bekannt. Die Peaks, ihre Zuordnung und eventuelle Literaturquellen sind in **Tabelle 39** aufgelistet. Zusätzlich wurde bei niedrigen Wellenzahlen ein Peak für den Hintergrund benötigt.

Tabelle 39: Für die Fits der IR-Spektren der C-r Serie benötigte Banden, deren Position, Zuordnung und Quellen.

Position	Zuordnung	Quellen	Position	Zuordnung	Quellen
175 cm^{-1}	Hintergrund	-	**868 cm^{-1}**	Def. $CaCO_3$	(175) (176)
450 cm^{-1}	Deform. Q^2	(77), **Abbildung 123**	**885 cm^{-1}**	Streck. Q^1	**Abbildung 122**
495 cm^{-1}	Deform. Q^1	(112) (116) (77)	**914 cm^{-1}**	Streck. Q^2	(97) (116)
535 cm^{-1}	unbekannt	-	**940 cm^{-1}**	Streck. Q^1	(112), **Kapitel 4.1.2.2**
650 cm^{-1}	Def. Q^2/H_2O Lib.	(49) (52) (116)	**970 cm^{-1}**	Streck. Q^2	(110) (112) (116)
730 cm^{-1}	Q^1?	**Abbildung 122**	**1008 cm^{-1}**	Streck. Q^1	(42) (112)
780 cm^{-1}	Streck. Q^1 Dimer	**Kapitel 4.1.2.2**	**1048 cm^{-1}**	Streck. Q^2	(42) (49) (97)
812 cm^{-1}	Streck. Q^1	(42) (47) (112)	**1088 cm^{-1}**	Streck. Q^2	**Kapitel 4.1.2.2**
848 cm^{-1}	Streck. Q^2	(112), **Kapitel 4.1.2.2**	**1120 cm^{-1}**	Streck. Q^3	**Kapitel 4.1.2.2**

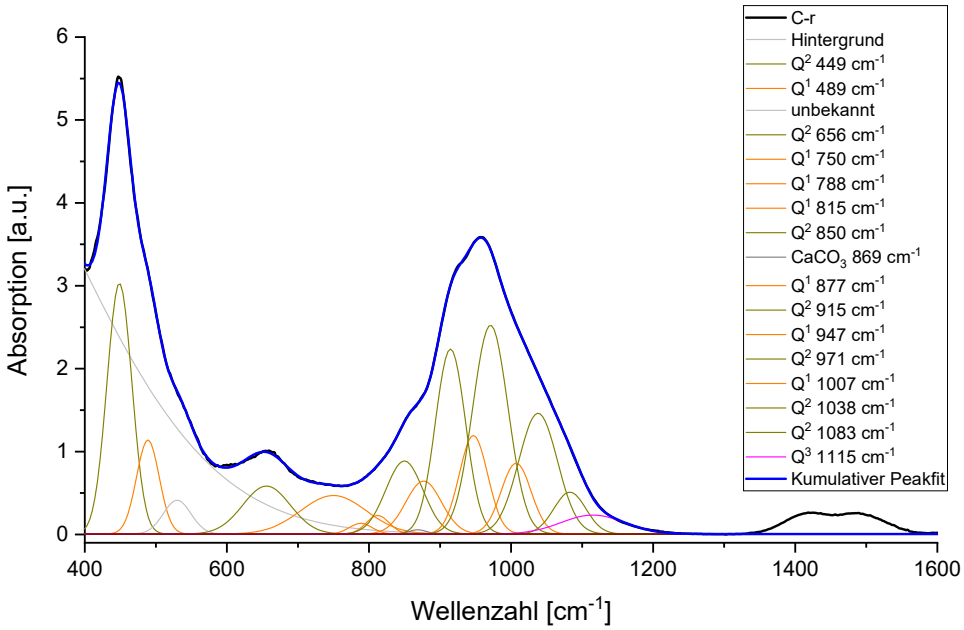

Abbildung 125: IR-Spektrum des Syntheseprodukts C-r (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

Das angepasste Spektrum des Syntheseprodukts C-r in **Abbildung 125** zeigt stark ausgeprägte Banden, die auf Schwingungen von Q^2-SiO_4-Tetraedern zurückzuführen sind. Mit zunehmender Aktivierung steigt der Anteil der Q^1-Tetraeder und dementsprechend auch die Absorption durch ihre Schwingungen an. Dies ist bei der Anpassung

eines aktivierten Spektrums in **Abbildung 126** gut zu erkennen. Bei der Probe mit der stärksten Aktivierung wird das Spektrum hingegen von den Banden der Q^1-Tetraeder dominiert (**Abbildung 129**).

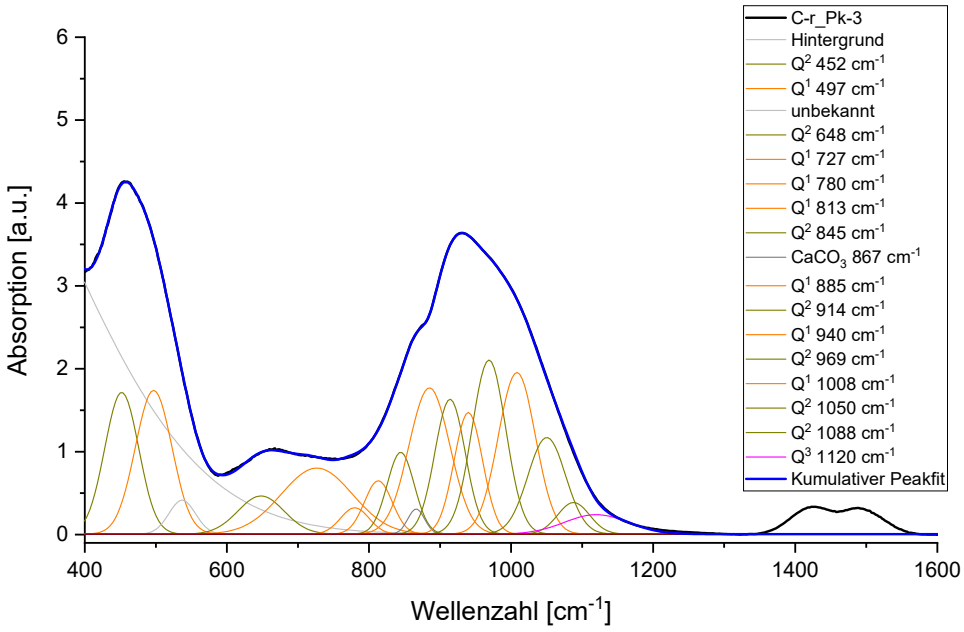

Abbildung 126: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-3 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

Zur besseren Visualisierung der Veränderung der verschiedenen Banden wurden deren Peakflächen über den Aktivierungszeitraum hinweg normiert und gemeinsam in **Abbildung 127** aufgetragen. Hierbei konnte bei der C-r_Pk-Serie ein Zunehmen der Q^1-Banden und ein gleichzeitiges Abnehmen der Q^2-Banden mit steigender Aktivierungsdauer beobachtet werden. Dabei war sowohl bei Q^1 als auch bei Q^2 die Veränderung in den ersten Stunden am größten. Eine in **Kapitel 4.1.2.2** auf die Si-O-Streckschwingung von dimerischen Q^1-Tetraedern zurückgeführte Bande bei 780 cm^{-1} hingegen, zeigte den stärksten Anstieg erst nachdem bereits eine Stunde aktiviert wurde. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Bruchstücke längerer Ketten zunächst nicht unbedingt Dimere sein müssen, bei einer weiteren Aktivierung jedoch dazu werden können. Dazu passt auch das Verhalten der Bande bei 940 cm^{-1}, die in **Kapitel 4.1.2.2** auf Q^1-SiO_4-Tetraeder, die das Ende einer nicht dimerischen C-S-H-Kette darstellen, zurückgeführt wurde. So wächst diese Bande insbesondere in der ersten Stunde der Aktivierung, erreicht dann einen Höhepunkt und nimmt bei hoher Aktivierungsdauer wieder ab. Bei der zu Q^3-Tetraedern zugeordneten Bande bei 1120 cm^{-1} war während der Aktivierung nahezu keine Änderung zu erkennen.

Neben der C-r_Pk-Serie wurde auch die C-r_R-Serie mittels IR-Spektroskopie untersucht. Dabei wurde ebenfalls auf den Bereich bei 650 cm^{-1} normiert (**Abbildung A 59**), da dies auch bei diesem Datensatz zu zunehmenden und abnehmenden Banden im Differenzspektrum in **Abbildung 128** führte. Auch die Spektren dieser Serie, bei

der das Spektrum von C-r_R-3-h den maximalen Aktivierungszustand darstellte (**Abbildung 129**), ließen sich gut mit dem Fit-System, basierend auf den Banden aus **Tabelle 39**, anpassen.

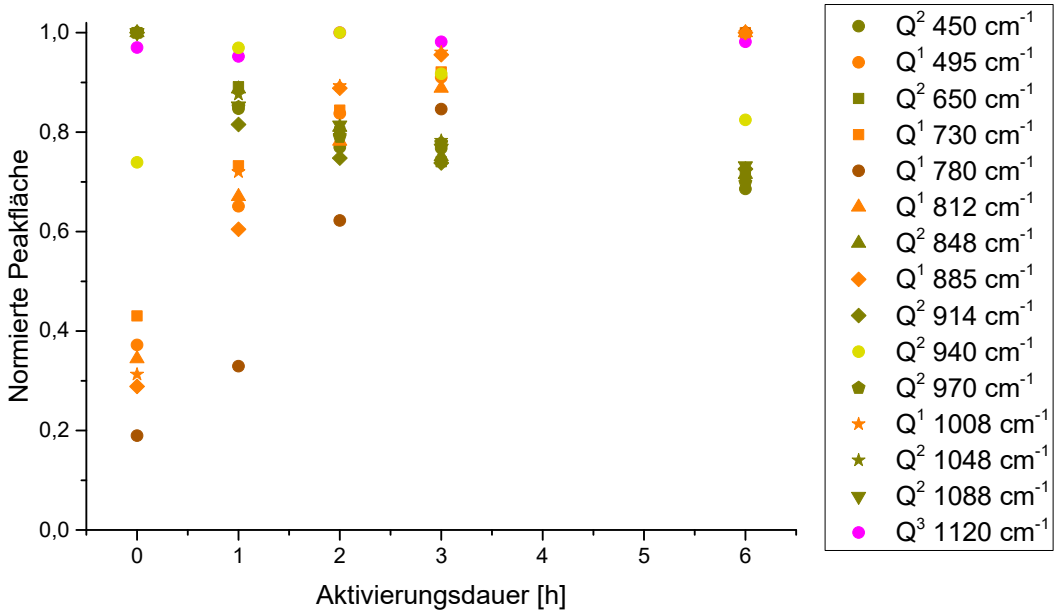

Abbildung 127: Normierte Entwicklung der IR-Banden, ermittelt über Peak-Anpassung, bei Aktivierungsmahlungen von C-r mit unterschiedlicher Dauer in der kleinen Palla-Mühle.

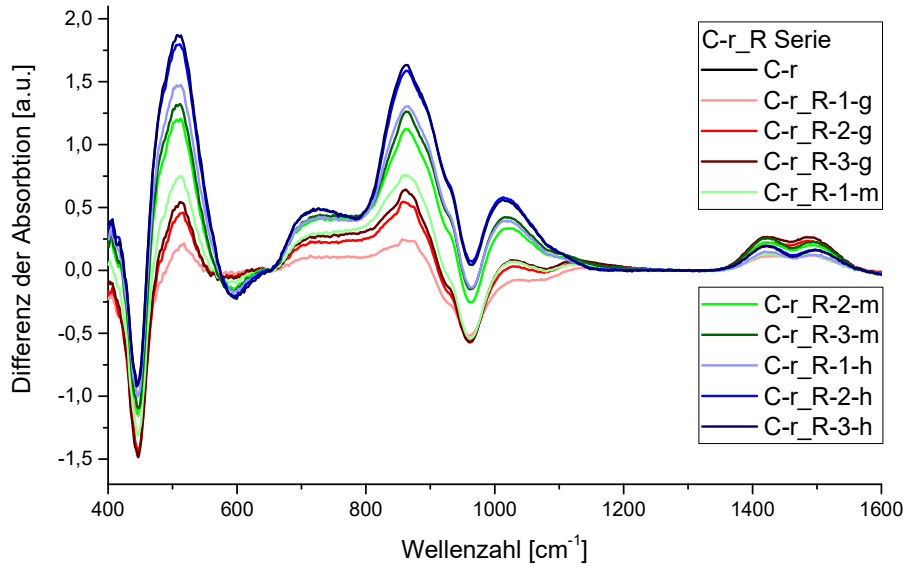

Abbildung 128: IR-Differenzspektren der C-r_R Serie mit Variation der Aktivierungsintensität, nach Normierung auf den Bereich bei 650 cm^{-1}.

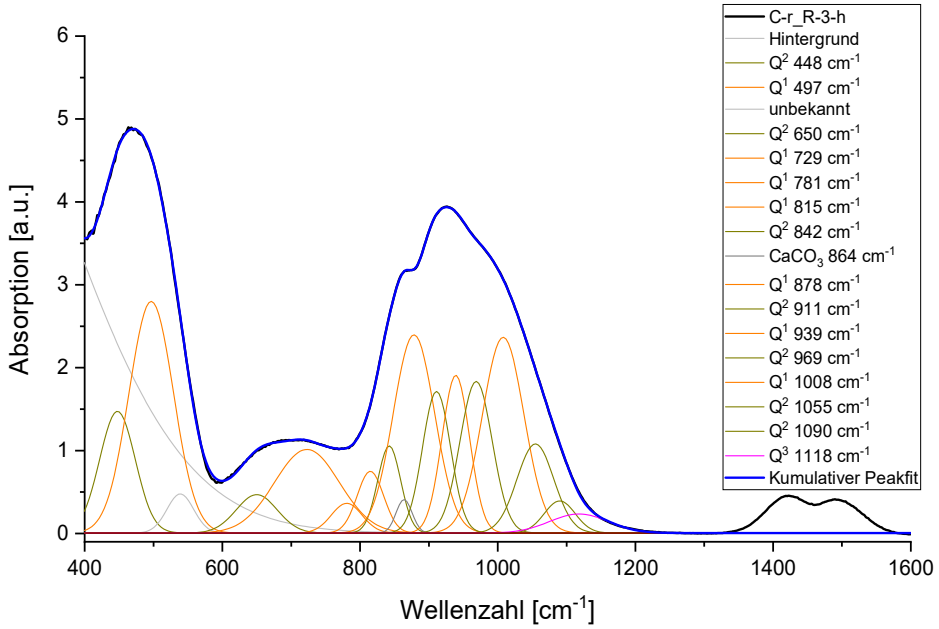

Abbildung 129: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-3-h (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

Wie bereits bei der Serie C-r_Pk wurden auch die normierten Peakflächen der Fits der C-r_R-Serie (**Abbildung A 60** bis **Abbildung A 67**) grafisch aufgetragen. Dabei müssen die Abschnitte in **Abbildung 130** separat betrachtet werden, da sie von drei Aktivierungsversuchen in der Rührwerkskugelmühle mit unterschiedlicher Intensität stammen. Diese Intensitäten wurden so gewählt, dass der erste Durchlauf der Aktivierung mit hoher Intensität denselben Energieeintrag erfuhr wie der zweite Durchlauf der Aktivierung mit mittlerer Intensität und der erste Durchlauf mit mittlerer Intensität denselben Energieeintrag erfuhr wie der zweite Durchlauf mit geringer Intensität. Jeder der Aktivierungsversuche erfolgte über drei Durchläufe hinweg, bei denen stets der links abgebildete Datensatz die Ausgangsprobe C-r darstellt.

Abgesehen von der Aktivierung bei geringer Intensität, findet bei der Aktivierung in der Rührwerkskugelmühle immer die größte Veränderung der Q^1- und Q^2-Banden beim ersten Durchlauf statt, während der dritte Durchlauf kaum eine weitere Veränderung bewirkt. Dies ist auch in den Differenzspektren klar zu erkennen (**Abbildung 128**). Bei der Aktivierung mit geringer Intensität ist nach dem ersten Durchlauf nur eine sehr geringe Aktivierung zu beobachten. Hier dürfte, ähnlich wie bei einer kurzen Aktivierungsdauer in der kleinen Palla-Mühle, ein erheblicher Anteil der Energie nicht in die Aktivierung, sondern die Mahlung geflossen sein. Bei dieser geringen Aktivierungsintensität zeigte sich zudem, wie bei den NMR-Daten dieser Aktivierungsmahlung, eine leichte Zunahme der Bande von Q^3. Im Gegensatz zur Aktivierung in der kleinen Palla-Mühle nimmt die Bande der Q^3-Tetraeder bei der Aktivierung mit hoher Intensität wieder ab.

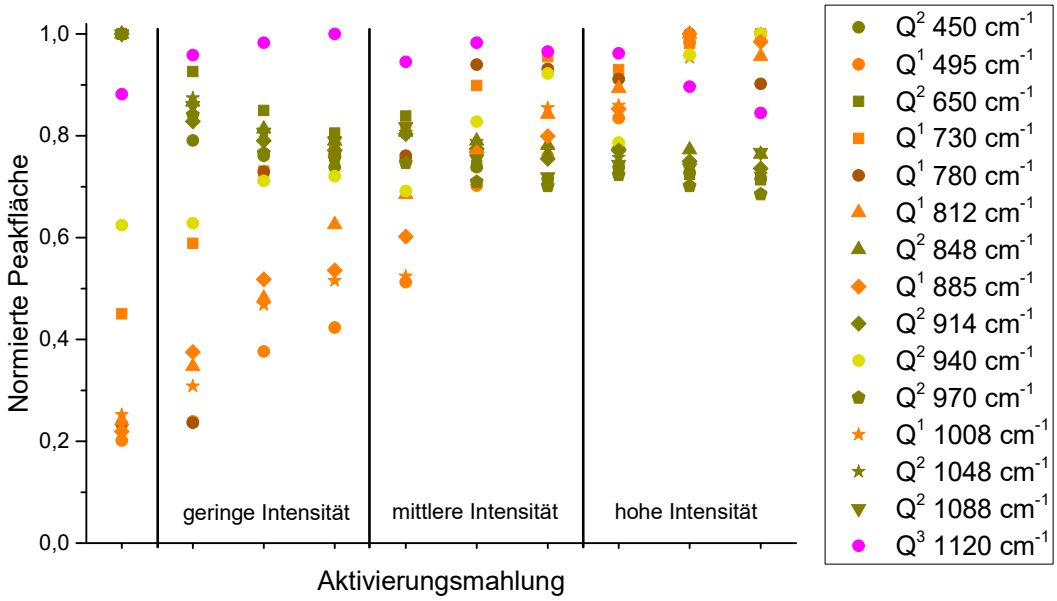

Abbildung 130: Normierte Entwicklung der IR-Banden, ermittelt über Peak-Anpassung, bei Aktivierungsmahlungen von C-r mit unterschiedlicher Intensität in der Rührwerkskugelmühle.

Aus den mittels Peak-Anpassung ermittelten Flächen der einzelnen Banden ließ sich zudem ein Wert für die mittlere Kettenlänge bestimmen. Dazu wurde zunächst die Summe aller Peakflächen der Q^2- und Q^3-Banden durch die Summe aller Peakflächen der verschiedenen Q^1-Banden dividiert. Das daraus erhaltene Verhältnis wurde zur Vereinfachung als Q^2/Q^1-bezeichnet. Die Formel zur Berechnung der mittleren Kettenlänge (**Formel 2**) wurde so umgestellt, dass das Verhältnis Q^2/Q^1 direkt eingesetzt werden konnte (**Formel 11**).

$$MCL = 2 * \left(\frac{Q^2}{Q^1} + 1\right) \quad \textbf{(11)}$$

$$MCL = 2 * \left(\frac{Q^2}{Q^1} * k + 1\right) \quad \textbf{(12)}$$

Zunächst zeigten sich systematische Abweichung zwischen den mittleren Kettenlängen, die aus den NMR-Spektren und den IR-Spektren bestimmt wurden (**Abbildung A 68**). Dies ist zu erwarten, da es sich bei der IR-Spektroskopie nicht um eine quantitative Methode handelt. Aus diesem Grund wurde ein Korrekturfaktor eingeführt. Mit diesem Korrekturfaktor k (**Formel 12**), der für die Ergebnisse der IR-Spektroskopie 0,6 betrug, ergaben sich für alle Proben nahezu identische mittlere Kettenlängen wie bei der NMR-Spektroskopie. Auch bei der Raman-Spektroskopie wurde ein Korrekturfaktor benötigt. Dieser betrug jedoch 0,9 und musste nur eine

minimale systematische Abweichung ausgleichen. Diese Abweichung ist auf die bereits diskutierte Unterschätzung des Anteils an $Q^1(OH)$ und die Überschätzung von Q^3 zurückzuführen. Die Ergebnisse nach Anwendung der Korrekturfaktoren sind in **Abbildung 131** dargestellt. Zusätzlich sind in **Tabelle 40** die mittleren Kettenlängen aller Proben, für die Anpassungen der IR-Spektren vorgenommen wurden, aufgelistet.

Nach Anwendung der Korrekturfaktoren sind die Ergebnisse aller drei Methoden nahezu identisch. Dies trifft insbesondere auf stark aktivierte und somit homogenere Proben zu. Nur zwei Messungen weichen etwas stärker von den Ergebnissen der anderen Methoden ab. Diese beiden Ausreißer sind jedoch gut erklärbar. So lag das Ergebnis der mittleren Kettenlänge des Syntheseprodukts bei der Bestimmung mittels Raman-Spektroskopie um ca. 10 % über den Ergebnissen aus der IR- und der NMR-Spektroskopie. Dies kann mit einem besonders hohen Einfluss des Hintergrundrauschens und des Hintergrundabzugs bei der Aufbereitung der Spektren erklärt werden. Der Einfluss war bei dieser Probe besonders hoch, da die Signalintensität der Streckschwingungsbanden deutlich geringer als bei den anderen Proben war (**Abbildung 113**).

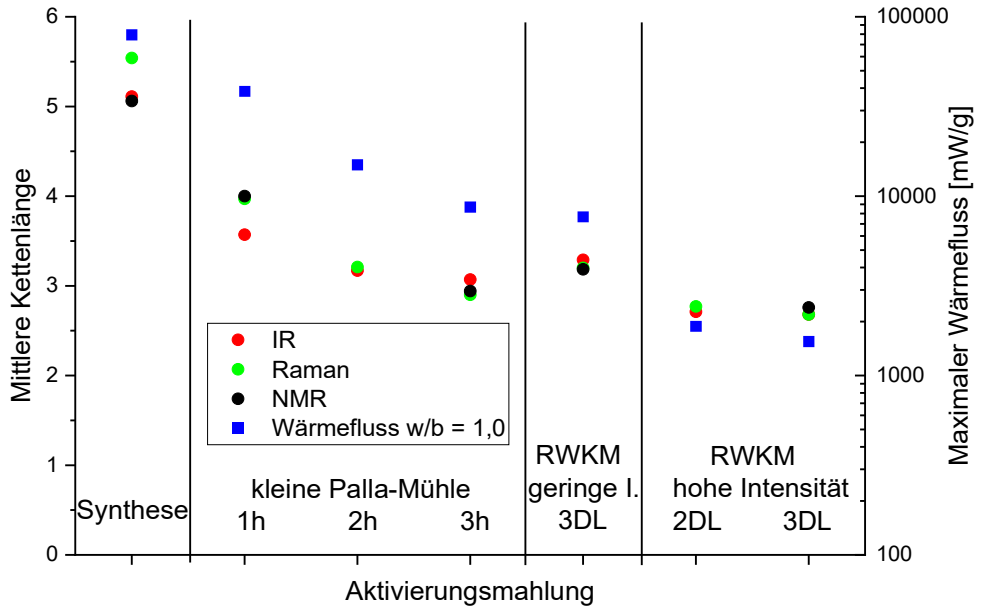

Abbildung 131: Mittlere Kettenlänge von Syntheseprodukt C-r und den verschiedenen daraus entstandenen Celitemente, bestimmt über IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie unter Anwendung von Korrekturfaktoren.

Die zweite Messung, die ein abweichendes Ergebnis zeigte, war die IR-Messung der nur eine Stunde aktivierten Probe aus der kleinen Palla-Mühle. Hier lag die mittlere Kettenlänge etwas mehr als 10 % unter den Ergebnissen aus der Raman- und NMR-Spektroskopie. Dies kann damit erklärt werden, dass die IR-Spektroskopie aufgrund ihrer verhältnismäßig geringen Eindringtiefe hauptsächlich die Partikeloberfläche betrachtet, während die

konfokale Raman-Spektroskopie aufgrund der Positionierung ihrer Fokusebene etwas tiefer im Probeninneren messen kann und die NMR-Spektroskopie die komplette Probe betrachtet. Bei gering aktivierten Proben, in denen neben feinen aktivierten Partikeln noch gröbere Partikel vorliegen, die nur eine dünne Schicht aktiviertes Material an der Oberfläche vorweisen, kann es daher je nach Messmethode zu Diskrepanzen kommen, da oberflächennahe Messungen die noch nicht aktivierten Partikelzentren nicht erfassen können. Eine Überschätzung der Aktivierung durch die IR-Spektroskopie ist daher bei der Probe C-r_Pk-1 nicht unerwartet.

Tabelle 40: Mittlere Kettenlängen der Celitemente der C-r-Serie. Bestimmung über die Daten aus Anpassung der Peaks von IR-, Raman- und NMR-Spektren.

Probe	MCL_{IR}	MCL_{Raman}	MCL_{NMR}	Probe	MCL_{IR}	MCL_{Raman}	MCL_{NMR}
C-r	5,11	5,54	5,06	**C-r_R-3-g**	3,29	3,20	3,18
C-r_Pk-1	3,57	3,97	4,00	**C-r_R-1-m**	3,21	-	-
C-r_Pk-2	3,17	3,20	-	**C-r_R-2-m**	2,91	-	-
C-r_Pk-3	3,07	2,90	2,94	**C-r_R-3-m**	2,83	-	-
C-r_Pk-6	2,95	-	-	**C-r_R-1-h**	2,83	-	-
C-r_R-1-g	4,10	-	-	**C-r_R-2-h**	2,71	2,77	-
C-r_R-2-g	3,42	-	-	**C-r_R-3-h**	2,68	2,68	2,76

Neben der Bestimmung der mittleren Kettenlänge, wurde bei diesen Proben, wie in **Kapitel 4.2.2.1** auch der maximale Wärmefluss bei Benetzung der Probenoberfläche als Maß für die Oberfläche betrachtet. Dabei ist ein systematischer Unterschied zwischen den Proben aus der Rührwerkskugelmühle und den Proben aus der kleinen Palla-Mühle zu erkennen. So weisen die Proben aus der kleinen Palla-Mühle bei schwacher Aktivierung eine deutlich höhere Oberfläche auf als die Proben aus der Rührwerkskugelmühle mit einer vergleichbaren mittleren Kettenlänge (**Abbildung 132**). Das könnte an einer systematischen Unterschätzung der über die IR-Spektroskopie bestimmten, mittleren Kettenlänge bei schwach aktivierten Proben aus der kleinen Palla liegen, was vermutlich auf den Partikelaufbau zurückzuführen ist. Bei der sechs Stunden aktivierten Probe C-r_Pk-6 ist beim Maximum des Benetzungswärmeflusses keine Abweichung mehr von den Proben aus der Rührwerkskugelmühle mit vergleichbarer mittlerer Kettenlänge zu erkennen.

Derselbe Effekt wie beim Benetzungswärmefluss, ist auch beim Maximum des Wärmeflusses der Hydratation festzustellen. Zudem zeigen die Maxima des Wärmeflusses aufgrund von Benetzung und Hydratation eine sehr starke Korrelation zueinander. Es nehmen also, basierend auf der Wärmeflusskurve, mit zunehmender Aktivierung sowohl die Oberfläche als auch die maximale Hydratationsrate ab. Auch der Zeitpunkt des Hydratationsmaximums und somit der Übergang von Accelerationsperiode zu Decelerationsperiode verschiebt sich mit zunehmender Aktivierung. So dauert es bei Proben mit einer kürzeren mittleren Kettenlänge länger bis

das Hydratationsmaximum erreicht wird und es liegt, der geringeren Oberfläche entsprechend, ein geringerer Wärmefluss bei Erreichen des Maximums vor. Der Zeitpunkt des Hydratationsmaximums wird bei den Proben aus der kleinen Palla-Mühle unabhängig von der mittleren Kettenlänge deutlich früher erreicht als bei den Proben aus der Rührwerkskugelmühle. Das spricht, wie auch der unterschiedliche Benetzungswärmefluss bei geringer Aktivierung, für einen systematischen Unterschied im Partikelaufbau der Celitemente aus unterschiedlichen Mühlen. Der Partikelaufbau und sein Einfluss auf die Hydratation werden im **Kapitel 4.2.3.2** näher betrachtet.

Zudem erreichten die Proben der C-r-Serie aus der kleinen Palla-Mühle ihr Hydratationsmaximum deutlich früher als die bei der in situ Aktivierung in **Kapitel 4.2.2.1** betrachtete Probe, die aus dem Syntheseprodukt C-s-1 hergestellt wurde. Das ist möglicherweise auf die Abwesenheit von aluminiumhaltigen Nebenphasen bei der Herstellung von Syntheseprodukt C-r zurückzuführen. So wurde von Begarin *et al.* (2011) (177) und Wagner *et al.* (2020) (178) ein verlangsamender Einfluss von Aluminium auf die Hydratation von C_3S beobachtet. Dies wurde auf eine geringere Übersättigung der Porenlösung bezüglich C-S-H bei Anwesenheit von Aluminat-Ionen, sowie die Ausbildung einer C-(A-)S-H-Phase, die nicht für ein Wachstum von C-S-H genutzt werden kann, zurückgeführt.

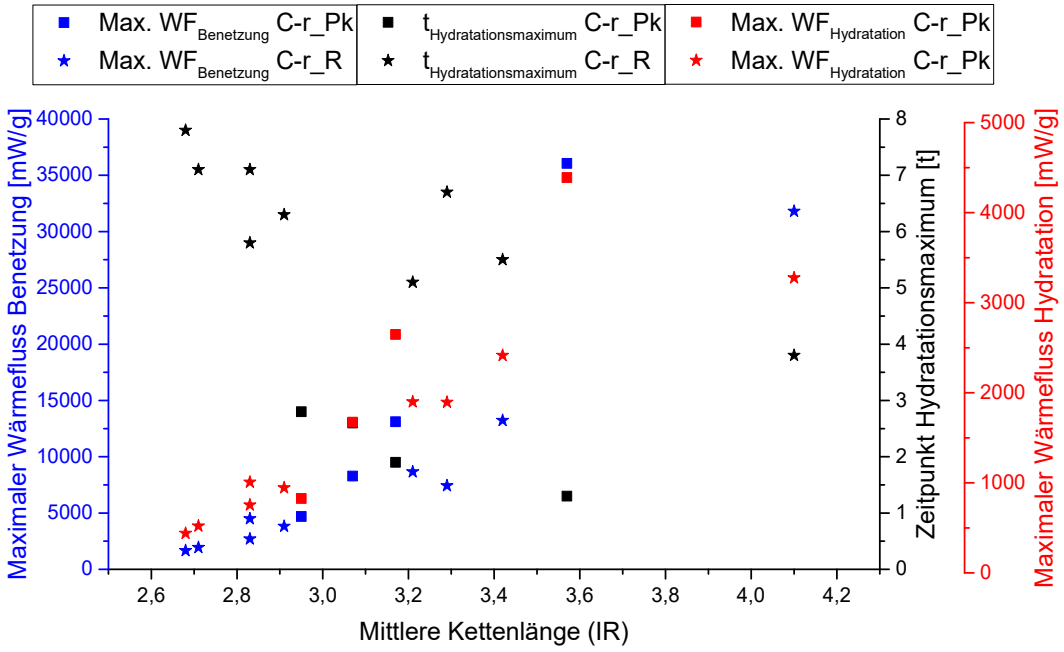

Abbildung 132: Maximaler Wärmefluss bei Benetzung (blau) und bei Hydratation (rot), sowie Zeitpunkt des Maximums bei der Hydratation (schwarz) in Abhängigkeit von der mittleren Kettenlänge bei Proben der C-r_Pk-Serie (Quadrate) und Proben der C-r_R-Serie (Sterne).

4.2.3 Hydratation

Wie bereits in **Kapitel 4.2.2.2** deutlich wurde, gibt es verschiedene Faktoren, die die Hydratation von Celitement beeinflussen können. So kann neben der spezifischen Oberfläche und dem Aktivierungsgrad auch die Mühle, in der das Celitement hergestellt wurde, dessen Hydratationskinetik und damit vermutlich auch die bei der Hydratation ausgebildete Festigkeit beeinflussen.

Für die industrielle Produktion von Celitement ist dabei insbesondere der Einfluss der für die Aktivierung eingesetzten Mühle von hoher Bedeutung. Um diesen zu prüfen, wurden zunächst 28 Tage hydratisierte Celitemente aus unterschiedlichen Mühlen mittels ^{29}Si-NMR-Spektroskopie betrachtet. Dabei lag der Fokus auf ihrer mittleren Kettenlänge, Druckfestigkeit und ihrem Hydratationsgrad nach 28 Tagen Hydratation.

Anschließend wurden die Celitemente aus unterschiedlichen Mühlen in **Kapitel 4.2.3.2** ausführlich charakterisiert und, basierend auf den Unterschieden in ihrem Hydratationsverhalten und den Partikeleigenschaften des Hydratationsprodukts, ein Modell bezüglich der Aktivierungsvorgänge in den Mühlen erarbeitet.

Zuletzt sollte noch ein Hydratationsmechanismus für Celitement aufgestellt werden. Hierzu wurden nach unterschiedlicher Hydratationsdauer abgestoppte Proben mittels IR-Spektroskopie und Thermogravimetrie hinsichtlich ihres Hydratationsfortschritts untersucht. Die Ergebnisse daraus wurden mit der Wärmeflusskurve aus der Wärmeflusskalorimetrie gegenübergestellt und basierend darauf ein Hydratationsmechanismus für Celitement abgeleitet.

4.2.3.1 Hydratation von Celitement

Bei der Hydratation von Celitement kommt es zu einer Rekombination der C-S-H-Bausteine, die zuvor bei der Aktivierung aus dem synthetisch hergestellten C-S-H gebildet wurden. Dies lässt sich sehr gut anhand der mit Pseudo-Voigt-Peaks angepassten ^{29}Si-NMR-Spektren von Syntheseprodukt, aktiviertem Material und Hydratationsprodukt verfolgen (**Abbildung 133**).

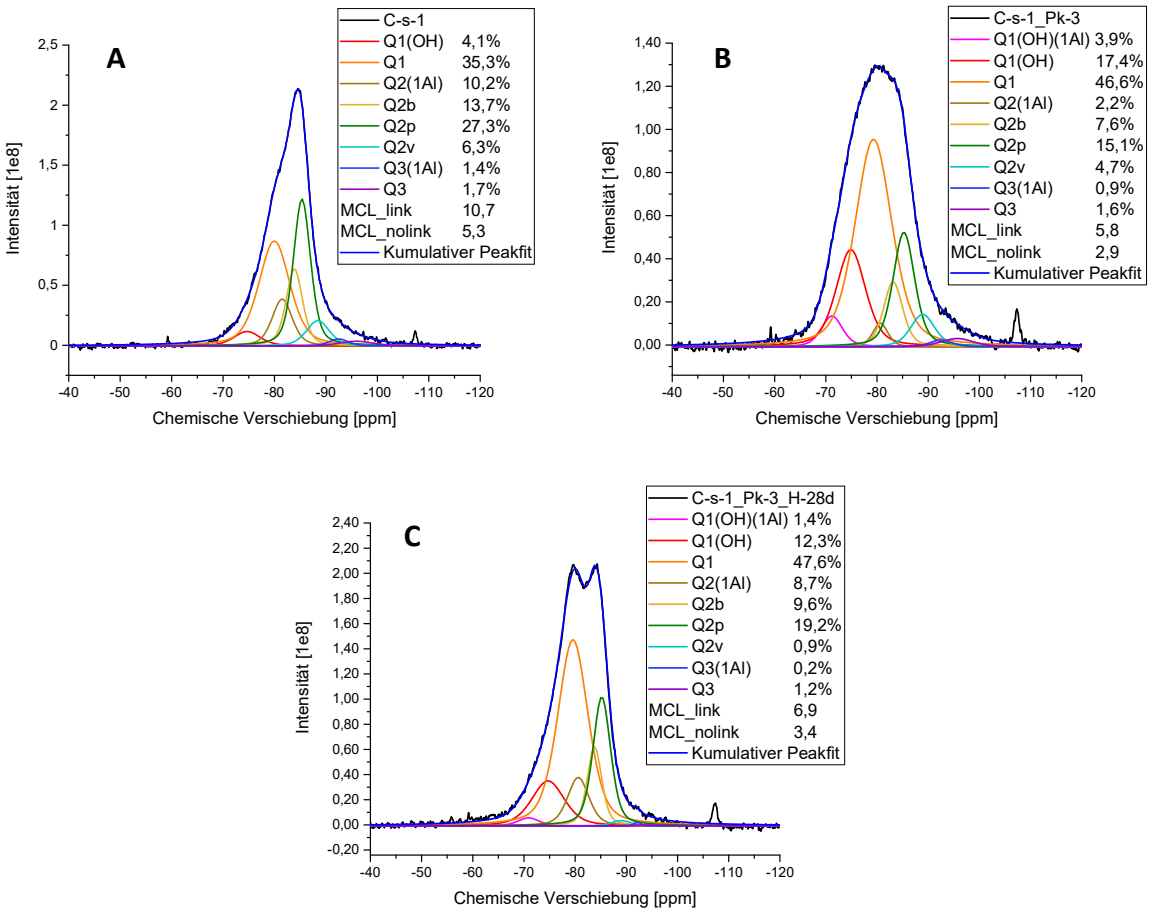

Abbildung 133: ^{29}Si-NMR-Spektren des Syntheseprodukts C-s-1 (A), des durch Aktivierung von C-s-1 in der kleinen Palla-Mühle hergestellten Celitements (B) und des daraus entstandenen Hydratationsprodukts nach 28 Tagen Hydratation.

Das bei der Hydratation nach 28 Tagen gebildete C-S-H (**Abbildung 133C**) erreicht bei weitem nicht dieselbe mittlere Kettenlänge, die im Syntheseprodukt vorlag (**Abbildung 133A**). Dies ist nicht unerwartet, da die mittlere Kettenlänge des Syntheseprodukts aufgrund von Druck und Temperatur, der das Material bei der Synthese und Trocknung ausgesetzt war, deutlich höher lag als für ein C/S-Verhältnis von 1,2 zu erwarten wäre. Die mittlere

Kettenlänge des Hydratationsprodukts hingegen liegt mit 3,4 im für C-S-H üblichen Bereich (**Abbildung 73**), darin jedoch eher am unteren Ende. So beobachteten Cuesta *et al.* (2021) (148) und Cong und Kirkpatrick (1996) (123) eine mittlere Kettenlänge von über 3,6. Der Grund für die leicht niedrigere mittlere Kettenlänge bei hydratisiertem Celitement könnte eine nicht vollständige Umsetzung von Celitement bei der Hydratation sein. Dafür spricht auch die Anwesenheit von nicht abreagierten Q^1(OH)-Tetraedern nach Abbruch der Hydratation nach 28 Tagen (**Abbildung 133C**).

Um zu überprüfen, aus welchem Grund keine vollständige Umsetzung stattfindet, wurden zunächst die angepassten NMR-Spektren von in verschiedenen Mühlen hergestellten Celitementen sowie deren Hydratationsprodukten, verglichen (**Abbildung 133B**, **Abbildung 133C**, **Abbildung 112D** und **Abbildung A 69** bis **Abbildung A 71**). Hierzu wurde eine drei Stunden aktivierte Probe aus der kleinen Palla-Mühle (Pk-3), eine Probe nach zwei Durchläufen mit hoher Intensität in der Rührwerkskugelmühle (R-2-h) und eine Probe aus der Kugelmühle (K), die bis zum Erreichen eines statischen Zustands aktiviert wurde, verwendet. Es ergaben sich die in **Tabelle 41** aufgeführten prozentualen Anteile der verschiedenen SiO_4-Tetraeder.

Tabelle 41: Über ^{29}Si-NMR bestimmte Anteile der verschiedenen SiO_4-Tetraeder in Celitementen, die mit unterschiedlichen Mühlen aktiviert wurden, sowie deren Hydratationsprodukt nach 28 Tagen Hydratation. MCL berechnet mit **Formel 8**.

Anteile [%]	**Q^1**	**Q^1**	**Q^1**	**Q^2**	**Q^{2b}**	**Q^{2p}**	**Q^{2v}**	**Q^3**	**Q^3**	**MCL**
	(OH)	**(OH)**		**(1Al)**				**(1Al)**		
Probe	**(1Al)**									
C-s-1_Pk-3	3,9	17,4	46,6	2,2	7,6	15,1	4,7	0,9	1,6	2,9
C-s-2_R-2-h	5,3	30,7	47,5	1,2	2,7	5,4	4,8	0,7	1,7	2,4
C-s-2_K	3,4	23,6	50,0	0,6	5,4	10,7	4,1	0,4	1,7	2,6
C-s-1_Pk-3_H-28d	1,4	12,3	47,6	8,7	9,6	19,2	0,9	0,2	0,2	3,4
C-s-2_R-2-h_H-28d	0,4	12,9	41,6	13,4	8,6	17,2	3,9	1,2	0,7	3,9
C-s-2_K_H-28d	2,3	9,7	51,4	9,6	7,9	15,8	2,2	0,5	0,6	3,4

Anhand der mittleren Kettenlänge und der Summe aus Q^1(OH) und Q^1(OH)(1Al) ist deutlich zu erkennen, dass die auf der Rührwerkskugelmühle aktivierte Probe C-s-2_R-2-h, den höchsten Aktivierungsgrad aufweist. Die auf der kleinen Palla-Mühle aktivierte Probe hingegen den geringsten. Nach der Hydratation hebt sich das Hydratationsprodukt von C-s-2_R-2-h von den Hydratationsprodukten der beiden anderen Proben ab und weist eine höhere mittlere Kettenlänge auf, obwohl die mittlere Kettenlänge beim aktivierten Material am geringsten war. Der anhand von **Formel 13** berechnete Hydratationsgrad dieser Probe fällt höher aus als bei den anderen

beiden Proben (**Tabelle 42**). Die Probe C-s-2_K aus der Kugelmühle zeigte ebenfalls eine bessere Umsetzung als die Probe aus der kleinen Palla-Mühle. So nahm ihre mittlere Kettenlänge um 0,8 zu, während die mittlere Kettenlänge der Probe C-s-2_Pk-3 nur um 0,5 zunahm. Außerdem enthielt die Probe aus der Kugelmühle nach der Hydratation deutlich weniger Q^1(OH) als die Probe aus der kleinen Palla-Mühle.

$$HG_{Celi} = \frac{(Q^1(OH)_{Celi} + Q^1(OH)(1Al)_{Celi}) - (Q^1(OH)_{Hyd} + Q^1(OH)(1Al)_{Hyd})}{Q^1(OH)_{Celi} + Q^1(OH)(1Al)_{Celi}} \quad \textbf{(13)}$$

Tabelle 42: Über ^{29}Si-NMR bestimmte Hydratationsgrade der auf unterschiedlichen Mühlen aktivierten Celitemente nach 28 Tagen Hydratation, berechnet mittels **Formel 13**.

Probe	MCL_{Celi}	MCL_{Hyd}	Anteile Q^1(akt.)$_{Celi}$	Anteile Q^1(akt.)$_{Hyd}$	Hydratations-grad
C-s-1_Pk-3	2,9	3,4	21,3 %	13,7 %	36 %
C-s-2_R-2-h	2,4	3,9	36,0 %	13,3 %	63 %
C-s-2_K	2,6	3,4	27,0 %	12,0 %	56 %

Derartig große Unterschiede beim Hydratationsgrad wie in **Tabelle 42** können nicht durch die geringen Unterschiede in der Zusammensetzung der Synthese begründet werden. Stattdessen müssen sich die Celitemente in ihren Hydratationseigenschaften und in ihrer Granulometrie unterscheiden.

4.2.3.2 Einfluss der Mühle auf Celitement

Da beim Hydratationsgrad deutliche Unterschiede zwischen den, in verschiedenen Mühlen hergestellten, Celitement-Proben beobachtet wurden, erfolgte eine Untersuchung der Proben hinsichtlich ihrer Morphologie und ihrer Hydratationskinetik. Dazu wurde zunächst die Partikelgrößenverteilung der Proben (**Abbildung 134**) sowie deren spezifische Oberfläche und Dichte (**Tabelle 43**) verglichen.

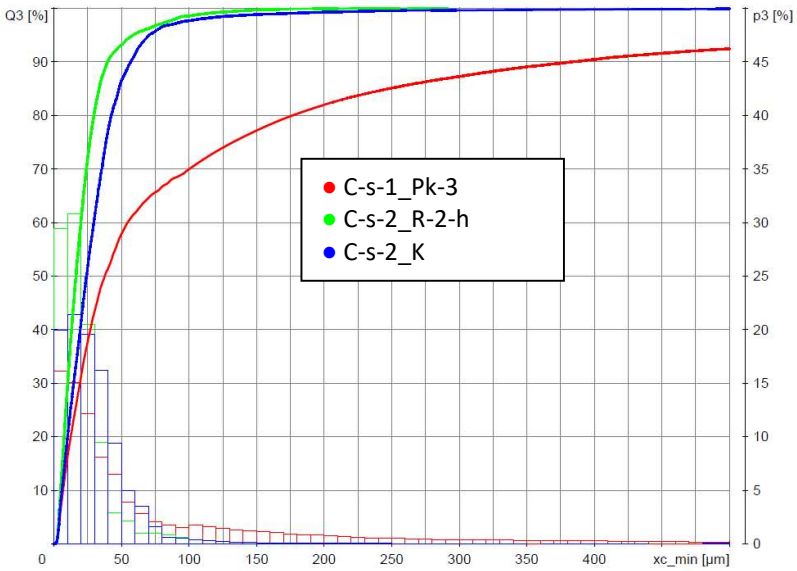

Abbildung 134: Partikelgrößenverteilung der Celitement-Proben aktiviert mit unterschiedlichen Mühlentypen.

Tabelle 43: Spezifische Oberfläche und Dichte der Celitement-Proben aktiviert mit unterschiedlichen Mühlentypen.

Probe	C-s-1_Pk-3	C-s-2_R-2-h	C-s-2_K
BET-Oberfläche [m^2/g]	14,33	8,35	20,75
Max. Benetzungswärme [mW/g]	6210	3057	13922
Dichte [g/cm^3]	2,64	2,74	2,63

Sowohl die Partikelgrößenverteilung (**Abbildung 134**) als auch die spezifische Oberfläche, Dichte und maximale Benetzungswärme (**Tabelle 43**) der Proben weisen deutliche, vom Mühlentyp abhängige Unterschiede auf. So ist die Probe C-s-2_R-2-h aus der Rührwerkskugelmühle am feinsten und weist gleichzeitig die geringste spezifische Oberfläche auf. Es kann also davon ausgegangen werden, dass dieses Material nahezu keine Bruchstücke von nicht aktiviertem Syntheseprodukt enthält, da die Syntheseprodukte hohe spezifische Oberflächen von ca. 100 m^2/g aufweisen (77). Bei dieser Probe ist zudem die höchste Dichte zu beobachten, die Partikel dieser

Probe sind also kleiner, weniger porös und stärker kompaktiert. Die Probe C-s-2_K aus der Kugelmühle ist ebenfalls relativ fein und enthält kaum Partikel mit einem minimalen Durchmesser von mehr als 100 µm, weist allerdings die höchste Oberfläche und geringste Dichte auf. Die Partikel dieser Probe enthalten im Kern vermutlich noch Syntheseprodukt, welches nicht aktiviert und stattdessen von einer dicken Hülle an aktiviertem Material umschlossen wurde (**Abbildung 135**). Dafür spricht auch die sehr hohe Sphärizität der Partikel, die bei 0,874 liegt, während die anderen Proben nur Sphärizitäten von 0,846 und 0,847 aufweisen.

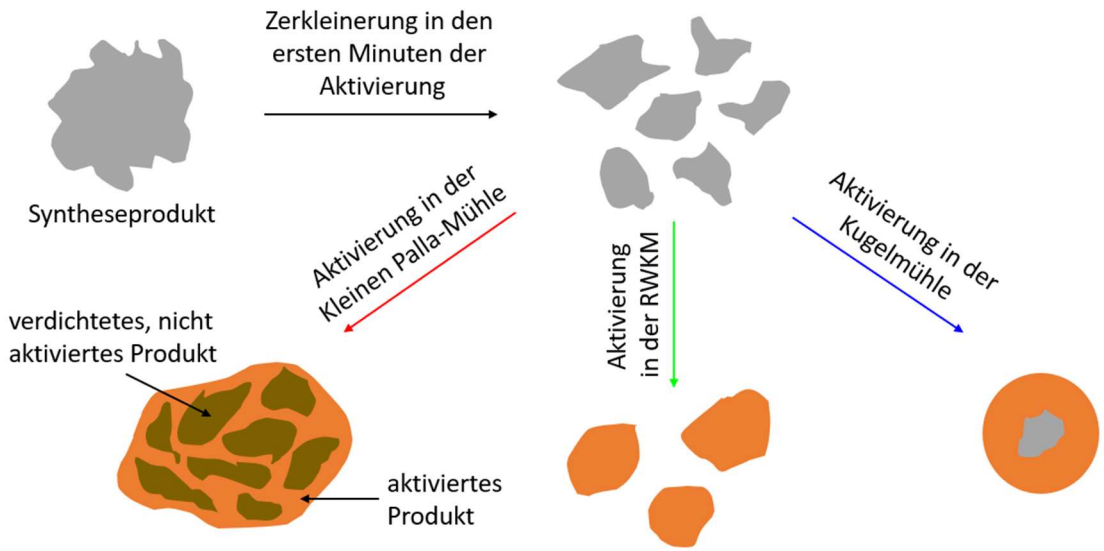

Abbildung 135: Schematischer Aktivierungsprozess mit Produkt aus den unterschiedlichen in dieser Arbeit verwendeten Mühlentypen.

Die Probe C-s-1_Pk-3, die in der kleinen Palla-Mühle aktiviert wurde, ist deutlich gröber als die anderen Proben. Sie besitzt jedoch eine geringere Oberfläche als das Produkt aus der Kugelmühle. In den Daten aus der NMR-Spektroskopie war außerdem erkennbar, dass diese Probe am wenigsten aktiviertes Material enthält (**Tabelle 41**). Die Kombination dieser Ergebnisse deutet darauf hin, dass die feinen Partikel in der kleinen Palla-Mühle, bevor sie vollständig aktiviert wurden, bereits Agglomerate gebildet haben und nicht weiter aktiviert werden konnten. Dafür spricht auch die früh einsetzende Zunahme des Grobanteils in **Kapitel 4.2.2.1**. Dieser Grobanteil verändert sich dann nach etwa 90 Minuten nicht mehr wesentlich und zeigt nur noch Schwankungen innerhalb eines Bereichs. Möglicherweise entsteht hier ein Gleichgewicht aus zerfallenden und neu gebildeten Agglomeraten. Durch diesen Prozess wird immer wieder nicht aktiviertes Material freigesetzt. Die Aktivierung kann noch langsam voranschreiten. Eine vollständige Aktivierung würde bei diesem Prozess allerdings sehr lange dauern, weswegen sich auch nach Ende der Aktivierungsmahlung noch nicht aktivierte, jedoch vermutlich komprimierte, Partikel im Inneren der Agglomerate befinden dürften. Dafür ergibt sich für die Partikel aus der Aktivierung in unterschiedlichen Mühlentypen das in **Abbildung 135** gezeigte theoretische Bild.

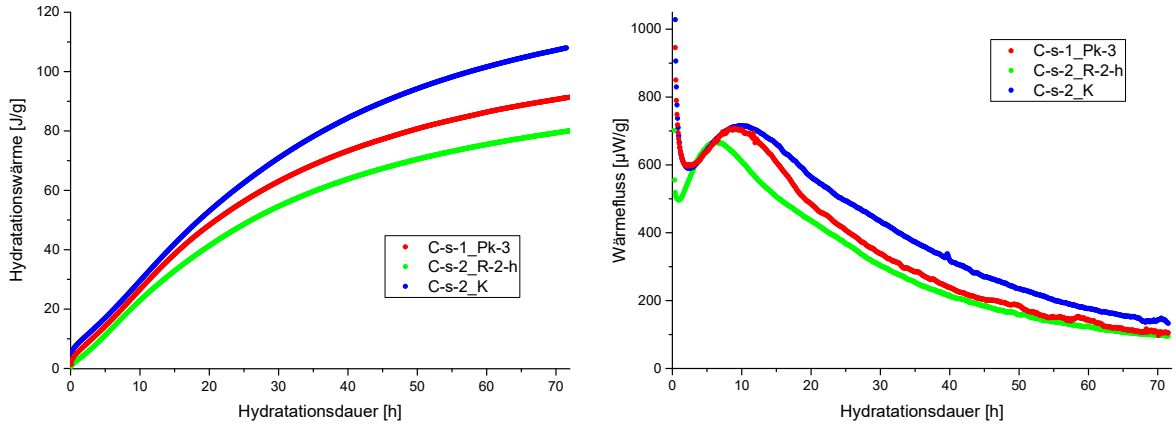

Abbildung 136: Entwicklung der Hydratationswärme (links) und Wärmeflusskurve (rechts) der mit unterschiedlichen Mühlentypen aktivierten Celitement-Proben. Die Messungen wurden bei einem w/b-Verhältnis von 1,0 durchgeführt.

Auch bei der Frühphase der Hydratation, die mittels Wärmeflusskalorimetrie beobachtet wurde (**Abbildung 136**), zeigten sich Unterschiede. Hierbei ist jedoch das in **Kapitel 4.2.2.2** beobachtete systematische frühere Erreichen des Hydratationsmaximums der Proben aus der kleinen Palla-Mühle, im Vergleich zu den Proben aus der Rührwerkskugelmühle, nicht vorhanden. Somit scheint der, im Vergleich zu den Proben der Serie C-r, höhere Aluminium-Gehalt sich stärker auf die Proben aus der kleinen Palla-Mühle auszuwirken als auf die Proben aus der Rührwerkskugelmühle. Das könnte daran liegen, dass bei der geringeren Aktivierungsintensität in der kleinen Palla-Mühle im Verhältnis zu Q^1(OH) mehr Q^1(OH)(1Al) gebildet wird (**Tabelle 41**), was mit der geringeren Bindungsenergie der Al-O-Bindung begründet werden kann (134). Als Folge davon könnten bei der Hydratation von Probe C-s-1_Pk-3 das Verhältnis von Aluminat-Ionen zu Silikat-Ionen in der Porenlösung höher sein als bei Probe C-s-2_R-2-h, wodurch bevorzugt C-(A-)S-H-Phasen gebildet werden (178). Diese C-(A-)S-H-Phasen wiederum können nach Begarin *et al.* (177) nicht als Keime für das Wachstum von C-S-H dienen, was die Hydratationsgeschwindigkeit verringern kann. Ein weiterer möglicher Grund für die geringere Beeinflussung der Proben aus der Rührwerkskugelmühle könnte sein, dass das aktivierte Material aufgrund der geringen Oberfläche zu Beginn der Hydratation schlechter zugänglich ist und erst später durch Diffusion von Wasser in das Partikelinnere erreicht wird. Somit könnte dieser diffusionskontrollierte Mechanismus für diese Proben mit geringer Oberfläche und hoher Dichte früher geschwindigkeitsbestimmend werden.

Die Proben mit einer höheren Oberfläche und geringeren Dichte zeigten erwartungsgemäß in den ersten Minuten ein höheres Wärmeflussmaximum. Das durch die Hydratation verursachte Wärmeflussmaximum nach einigen Stunden wurde dann bei den Proben C-s-1_Pk-3 und C-s-2_K aus der kleinen Palla-Mühle und der Kugelmühle nahezu gleichzeitig erreicht. Anschließend nahm der Wärmefluss bei C-s-1_Pk-3 deutlich stärker ab

als bei C-s-2_K. Dies liegt vermutlich daran, dass weniger aktiviertes Material in der Celitement-Probe aus der kleinen Palla-Mühle als in der Celitement-Probe aus der Kugelmühle vorlag und sich die Hydratation dadurch stärker verlangsamte. Auch die Zugänglichkeit des aktivierten Materials könnte hierbei eine Rolle spielen, was den geringen Hydratationsgrad der Probe aus der kleinen Palla-Mühle in **Kapitel 4.2.3.1** erklären würde. So sollte bei der Hydratation der Agglomerate aus der kleinen Palla-Mühle von außen nach innen bereits nach relativ kurzer Hydratation nicht reaktives Material an die Oberfläche gelangen, da dieses auch oberflächennah im Agglomerat zu finden sein sollte (**Abbildung 135**). Außerdem dürfte aktiviertes Material im Inneren der Partikel aufgrund ihrer höheren Größe schwerer durch Diffusion erreichbar sein als bei den Proben mit kleineren Partikeln. Dies könnte durch die Bereiche von nicht aktiviertem Material, die das aktivierte Material zum Teil abschirmen, weiter erschwert werden, da sie zwar für Wasser durchlässiger sein sollten, aber ähnlich wie nicht aktiviertes Synthesematerial viel Wasser aufnehmen können (**Abbildung 137**).

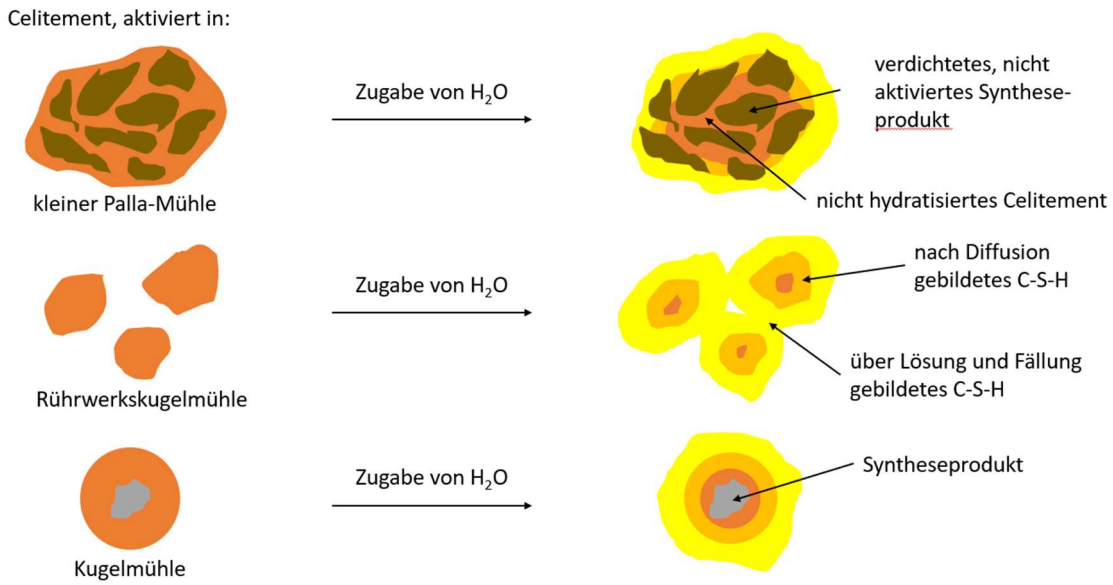

Abbildung 137: Hydratationsschema von Celitement-Partikeln aus Aktivierung in verschiedenen Mühlen.

Bei der Hydratation von Probe C-s-2_R-2-h verringert sich, aufgrund ihrer geringen Oberfläche, der Wärmefluss der Hydratation deutlich früher als bei den anderen beiden Proben. Das kann mit dem Übergang in ein durch die Diffusion von Wasser in das Innere der Partikel kontrolliertes Regime erklärt werden. Der Wärmefluss nimmt währenddessen stetig (**Abbildung 136**), allerdings nicht so stark wie bei der Probe aus der kleinen Palla-Mühle, ab. Nach drei Tagen Hydratationsdauer weisen die beiden Proben denselben Wärmefluss auf und im weiteren Verlauf müsste der Wärmefluss der Probe aus der Rührwerkskugelmühle höher liegen.

Zu diesen Vermutungen hinsichtlich des unterschiedlichen Hydratationsverhaltens der Proben passt auch die in **Abbildung 138** gezeigte Entwicklung der Druckfestigkeiten. Dabei liegen nach einem Tag die Proben aus der

Rührwerkskugelmühle und der Kugelmühle nahezu gleichauf. Die Kugelmühle zeigt bis Tag zwei allerdings eine deutliche Zunahme der Druckfestigkeit, während sie bei der Probe C-s-2_R-2-h aufgrund der früheren Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit nur leicht ansteigt. Im weiteren Hydratationsverlauf nähert sich die Druckfestigkeit der Probe aus der Rührwerkskugelmühle dann aber wieder sukzessive der Druckfestigkeit der Probe aus der Kugelmühle an. Die Probe aus der kleinen Palla-Mühle hingegen zeigt auch bei der Druckfestigkeitsentwicklung ein ähnliches Verhalten wie die Probe aus der Kugelmühle und nimmt von Tag eins zu Tag zwei stark zu, entwickelt aber trotz ähnlichem Wärmefluss deutlich weniger Festigkeit. Dies könnte damit zusammenhängen, dass auch die nicht aktivierte Oberfläche zur Wärmeentwicklung beiträgt, aber vermutlich kaum einen Effekt auf die Festigkeit hat. Anschließend nimmt sie nur noch um 44 % zu und ähnelt damit weiterhin der Probe aus der Kugelmühle, deren Druckfestigkeit im selben Zeitraum von zwei bis 28 Tagen um 51 % zunahm. Die Druckfestigkeit der Probe aus der Rührwerkskugelmühle nahm in diesem Zeitraum hingegen um 75 % zu.

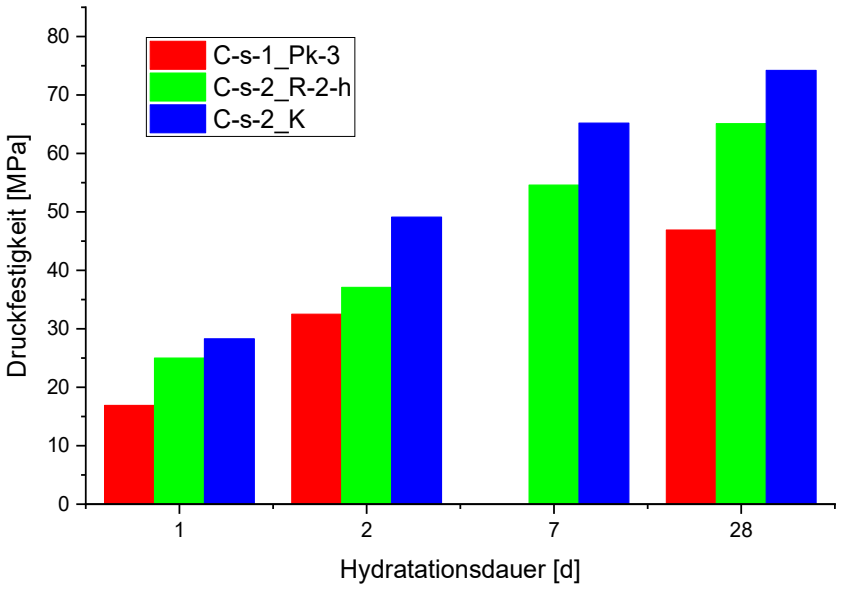

Abbildung 138: Entwicklung der Druckfestigkeit von Mörtelprismen, hergestellt aus den mit unterschiedlichen Mühlentypen aktivierten Celitement-Proben.

Die Druckfestigkeiten der Proben gehen weit auseinander. So liegt die Druckfestigkeit der Probe aus der kleinen Palla-Mühle trotz ihrem ähnlichen Verlauf deutlich hinter der Druckfestigkeit der Probe aus der Kugelmühle zurück. Dies könnte neben dem geringeren Hydratationsgrad auch an einem zusätzlichen destabilisierenden Effekt der, durch ihren Aufbau nicht vollständig hydratisierten Celitement-Partikel dieser Probe im Mörtel liegen. So bestehen diese aus mehreren Bruchstücken, die nicht direkt in die C-S-H-Struktur eingebaut sind und bei Ausübung von Druck leichter beschädigt werden könnten als die C-S-H-Phase.

4.2.3.3 Analyse des Hydratationsverlaufs mittels IR-Spektroskopie

Um den Hydratationsverlauf genauer zu beobachten, wurden Celitement-Proben in Schnappdeckelgläschen mit Wasser angemischt und durch Trocknung bei 100 °C nach unterschiedlichen Zeiträumen abgestoppt. Dazu wurden die Proben C-s-1_Pk-3 und C-r_Pk-3 verwendet, die je drei Stunden in der kleinen Palla-Mühle aktiviert wurden. Probe C-s-1_Pk-3 konnte ohne Fließmittel mit einem w/b-Verhältnis von 0,5 verarbeitet werden. Bei Probe C-r_Pk-3 war ein w/b-Verhältnis von 0,6 notwendig. Die abgestoppten und getrockneten Proben wurden anschließend mittels IR-Spektroskopie und Thermogravimetrie untersucht. Zudem wurden Raman- und NMR-Messungen der Probe C-s-1_Pk-3, des zugehörigen Syntheseprodukts C-s-1 und ihrem Hydratationsprodukt nach 28 Tagen Hydratation durchgeführt.

Die Raman- (**Abbildung 139**), IR- (**Abbildung 140**) und die bereits in **Kapitel 4.2.3.1** gezeigten NMR-Spektren dieser Probe, ihres Synthesematerials und ihres Hydratationsprodukts wurden mit den bereits für die mit reinem Sand hergestellten Celitement-Proben in **Kapitel 4.2.2.2** etablierten Fit-Systemen angepasst (**Abbildung 133** und **Abbildung A 72** bis **Abbildung A 77**). Anschließend wurden die Anpassungen analog zu **Kapitel 4.2.2.2** ausgewertet und ihre, auf Basis der Verhältnisse der Q^1-Peaks und Q^2- und Q^3-Peaks bestimmten, mittleren Kettenlängen in **Abbildung 141** gegenübergestellt.

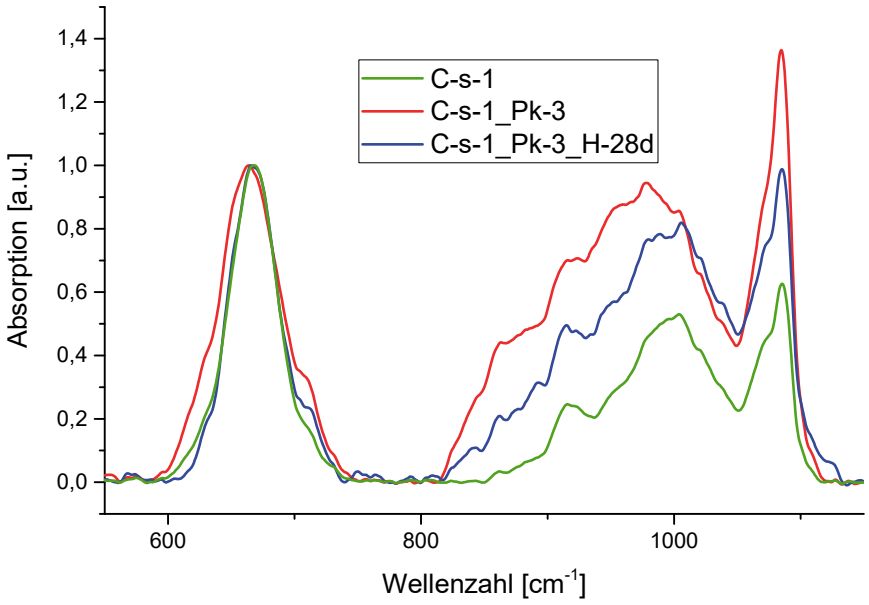

Abbildung 139: Auf den Bereich um 670 cm^{-1} normierte Raman-Spektren der Syntheseprobe C-s-1 (grün), Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 (rot) und der nach 28 Tagen Hydratation daraus entstandenen Probe C-s-1_Pk-3_H-28d (blau).

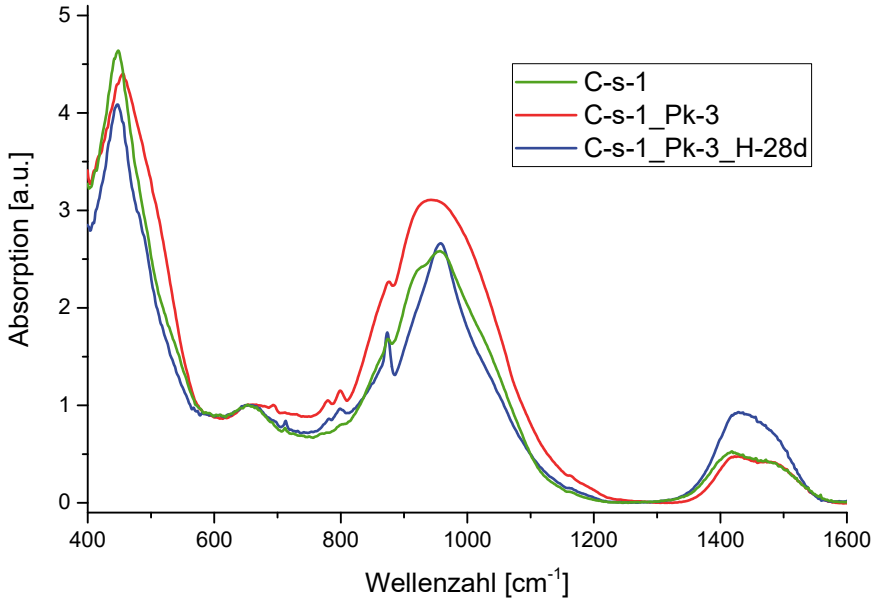

Abbildung 140: Auf den Bereich um 650 cm^{-1} normierte IR-Spektren der Syntheseprobe C-s-1 (grün), Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 (rot) und der nach 28 Tagen Hydratation daraus entstandenen Probe C-s-1_Pk-3_H-28d (blau).

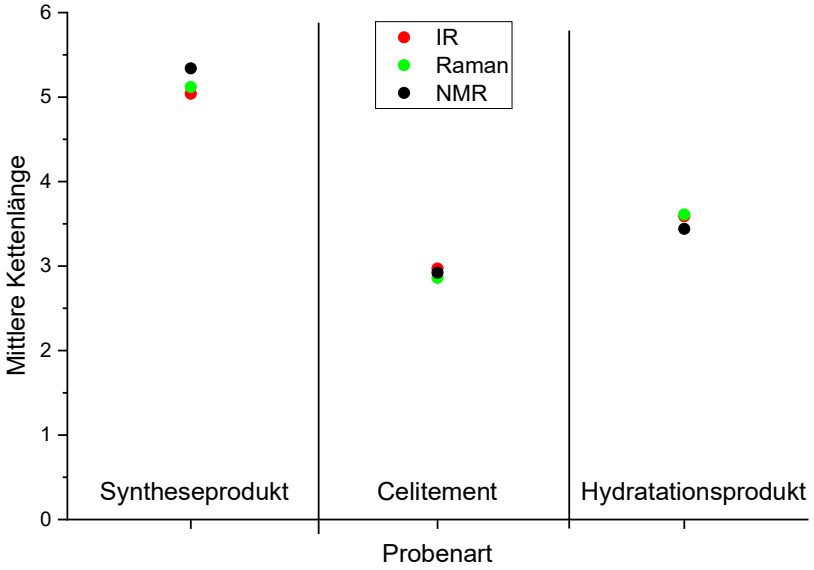

Abbildung 141: Mittlere Kettenlänge von Syntheseprodukt C-s-1, dem durch Aktivierung in der kleinen Palla-Mühle entstanden Celitement C-s-1_Pk-3 und dessen Hydratationsprodukt nach 28 Tagen, bestimmt über IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie unter Anwendung der aus **Kapitel 4.2.2.2** bekannten Korrekturfaktoren.

Dabei zeigte sich, wie auch zuvor bei den C-r-Proben in **Kapitel 4.2.2.2**, eine gute Übereinstimmung der Daten für die mittlere Kettenlänge (**Abbildung 141**). Tendenziell zeigten die beiden Proben, bei denen der Unterschied zwischen Partikeloberfläche und dem Inneren die größte Rolle gespielt haben dürfte, etwas größere Abweichungen. So kann beim kurz aufgemahlenen Syntheseprodukt davon ausgegangen werden, dass an der Oberfläche eine geringe Aktivierung vorliegt, das Innere der Partikel jedoch unverändert ist. Bei der Hydratation hingegen müsste das Partikelinnere bei einem Hydratationsgrad von nur 36 % (**Tabelle 42**) unhydratisiert vorliegen, während die Oberfläche von C-S-H bedeckt ist. Aus diesen Gründen wird die mittlere Kettenlänge von der IR-Spektroskopie beim Syntheseprodukt unterschätzt und beim Hydratationsprodukt, insbesondere zu frühen Zeitpunkten, überschätzt. Beim homogeneren Celitement sind die Abweichungen sehr gering.

Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse zeigt, dass die Korrekturfaktoren, die für die C-r-Probenserie bestimmt wurden, auch auf Celitement, hergestellt aus Syntheseprodukt C-s, anwendbar sind. Damit lassen sich über die IR-Spektroskopie die Anteile an Q^1-SiO_4-Tetraedern und SiO_4-Tetraedern mit höherer Verknüpfung bestimmen. Für die Beurteilung von Celitement wären jedoch insbesondere der Anteil an Q^1(OH), der Aktivierungsgrad und der Hydratationsgrad interessant. Aus diesem Grund wurde die Beziehung zwischen dem Anteil aller in einer Probe vorhandenen Q^1-SiO_4-Tetraeder und der für aktiviertes Material typischen Q^1(OH)-Tetraeder betrachtet. Hierzu wurden neben den bereits in dieser Arbeit betrachteten NMR-Daten der C-s-Serie einige weitere Datenpunkte aus synthetisierten, aktivierten und hydratisierten Proben hinzugenommen. Es ergab sich ein Verlauf des Verhältnisses der Q^1(OH)-SiO_4-Tetraeder zur Summe aller Q^1-SiO_4-Tetraeder, der gut mit einer Exponentialfunktion angepasst werden konnte (**Abbildung 142**, links). Zusätzlich wurde auch eine Anpassung mit einer quadratischen Funktion durchgeführt (**Abbildung 142**, rechts). Beide Funktionen erreichten ein R^2 von über 0,97 und wurden daher zur Berechnung von Q^1(OH) und des Hydratationsgrades in **Tabelle 44** eingesetzt.

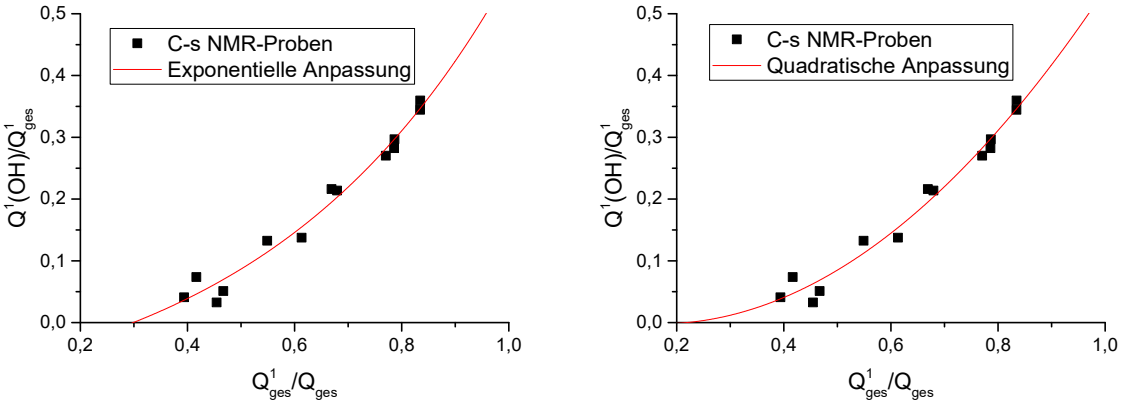

Abbildung 142: Aus Anpassung der NMR-Spektren erhaltener Verlauf des Anteils von Q^1(OH) an allen Q^1-SiO_4-Tetraedern gegenüber dem prozentualen Anteil an Q^1-SiO_4-Tetraedern in der Probe. Anpassung mit einer exponentiellen Funktion (links) und mit einer quadratischen Funktion (rechts).

Tabelle 44: Bestimmung des prozentualen Anteils von Q^1(OH)-SiO_4-Tetraedern in den Proben C-s-1, C-s-1_Pk-3 und C-s-1_Pk-3_H-28d und des Hydratationsgrades nach 28 Tagen Hydratation von C-s-1_Pk-3.

Methode	C-s-1	C-s-1_Pk-3	C-s-1_Pk-3_H-28d	Hydratationsgrad
NMR (Anpassung)	4,1 %	21,4 %	13,7 %	36 %
Raman (Anpassung)	1,7 %	17,9 %	10,0 %	44 %
Raman (exp. Funktion)	3,5 %	21,8 %	11,7 %	46 %
Raman (quad. Funktion)	3,7 %	21,9 %	11,5 %	47 %
IR (exp. Funktion)	3,8 %	19,7 %	11,9 %	40 %
IR (quad. Funktion)	4,0 %	19,8 %	11,7 %	41 %

Die Bestimmung der Anteile an Q^1(OH)-Tetraedern und des Hydratationsgrades aus dem Anteil an Q^1-Tetraedern über die exponentielle Anpassung und die quadratische Anpassung ergaben ähnliche Werte. Dabei lag der Hydratationsgrad, sowohl bei der Berechnung aus dem mittels Raman-Spektroskopie bestimmten Anteil an Q^1-Tetraedern, als auch aus dem mittels IR-Spektroskopie bestimmten Anteil an Q^1-Tetraedern, höher als bei Berechnung über **Formel 13** aus der Anpassung der NMR-Spektren. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in der hydratisierten Probe der Anteil an nicht hydratisiertem, aktiviertem Material insbesondere bei der IR-Spektroskopie unterschätzt wird. So wird bei der IR-Spektroskopie aufgrund ihrer geringen Eindringtiefe vor allem die Hülle aus Hydratationsprodukten, die sich um einen Kern, bestehend aus dem nicht hydratisierten Celitement-Partikel, gebildet hat, betrachtet. Bei der Raman-Spektroskopie können zudem Rauschen und die Nachbereitung der Spektren zu Abweichungen führen. Außerdem wurde bereits eine systematische Abweichung der Daten aus der Raman-Anpassung in **Tabelle 38** festgestellt. Diese führt aber im Vergleich zu den aus der Berechnung über den, mittels Raman-Spektroskopie bestimmten, gesamten Anteil an Q^1-Tetraedern zu keiner weiteren Abweichung. Prinzipiell scheint eine Abschätzung des Hydratationsgrades mittels Raman- und IR-Spektroskopie möglich, kann jedoch aufgrund der Messmethodik keine exakten Werte liefern. Die Anwendung der Methodik bei den IR-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten der Hydratation von Celitement-Proben kann aber trotzdem Informationen über den Hydratationsverlauf liefern. So eignet sich insbesondere die IR-Spektroskopie als oberflächennahe Methode zur Betrachtung von Veränderungen im Hydratationsprodukt während der Hydratation und vermutlich auch, um Unterschiede zwischen Hydratationsprodukten verschiedener Celitemente aufzuzeigen.

Daher wurde die IR-Spektroskopie, neben der Bestimmung der mittleren Kettenlänge nach Aktivierung und Hydratation und der daraus abgeleiteten Bestimmung des Hydratationsgrades, auch zur zeitaufgelösten Beobachtung der Hydratation von C-s-1_Pk-3 und C-r_Pk-3 eingesetzt. Die IR-Spektren der beiden Proben wurden zur besseren Darstellung auf den spektralen Bereich um 740 cm^{-1} normiert, da hiermit zu- und abnehmende Bereiche im Spektrum bestmöglich beobachtet werden konnten (**Abbildung A 78** und

Abbildung A 79). Anschließend wurden Differenzspektren gebildet, um die Änderungen während der Hydratation bestmöglich verfolgen zu können. Dabei diente das Spektrum des Pulvers vor dem Anmischen mit Wasser als Referenz. Diese Differenzspektren sind in **Abbildung 143** und **Abbildung 144** zu sehen. Bei beiden Proben ist ein ähnliches Verhalten zu beobachten. Unterschiede liegen lediglich in der Ausprägung von Zu- und Abnahme der Bandenintensität und dem zeitlichen Verlauf. So zeigten beide Proben während der Hydratation eine Zunahme in den Bereichen der Q^2-SiO_4-Tetraedern zugeordneten Banden (**Tabelle 39**) bei 445 cm^{-1}, 650 cm^{-1} und 965 cm^{-1}. Gleichzeitig ist eine Abnahme in den Bereichen der Q^1-SiO_4-Tetraeder zugeordneter Banden bei 505 cm^{-1}, 890 cm^{-1} und 1010 cm^{-1} zu beobachten. Außerdem findet eine Zunahme der Carbonat-Banden im Bereich um 1450 cm^{-1} statt.

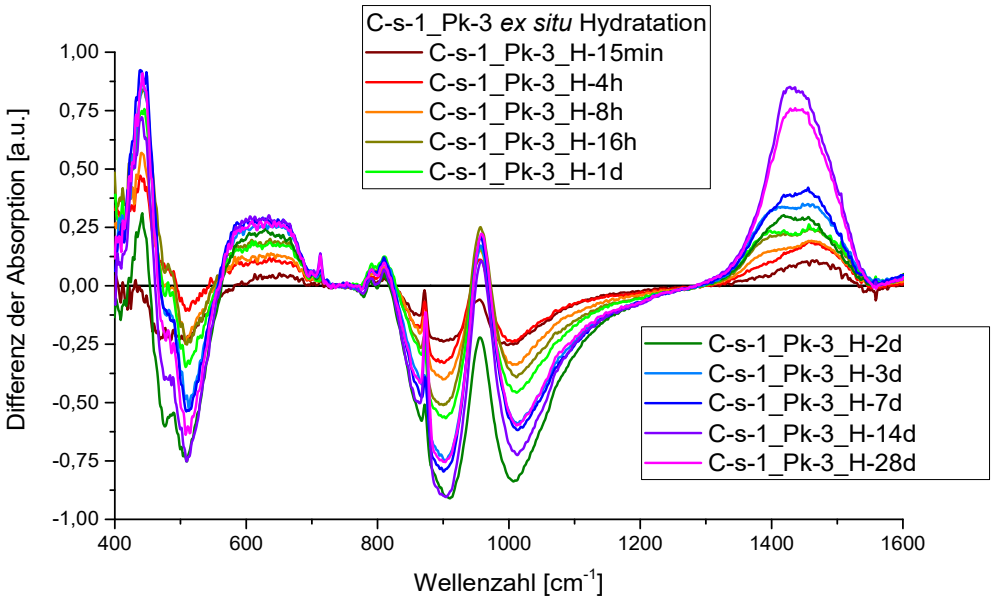

Abbildung 143: IR-Differenzspektren der Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 nach unterschiedlicher Hydratationsdauer bei einem w/b-Verhältnis von 0,5. Normiert wurde auf den Bereich um 740 cm^{-1}.

Beide Proben zeigen, im Vergleich zur Probe des unhydratisierten Celitements, bereits in den ersten 15 Minuten der Hydratation eine deutliche Abnahme in den Q^1-Bereichen und eine leichte Zunahme in den Q^2-Bereichen. Diese Abnahme setzt sich bei der Probe C-s-1_Pk-3 bis nach zwei Tagen Hydratationsdauer fort. Bei der Probe C-r_Pk-3 hingegen endet sie bereits nach einem Tag oder wird durch Zunahme von Q^2-Banden überlagert. Die Zunahme der Q^2-Banden kann auch im weiteren Verlauf beobachtet werden. Nach einer bzw. zwei Wochen ist bei beiden Proben zudem eine deutliche Veränderung in der Carbonatphase zu beobachten. Da eine Normierung auf einen Bereich immer einen systematischen Fehler einführen kann, wurden für eine genauere Betrachtung noch Anpassungen der Spektren durchgeführt.

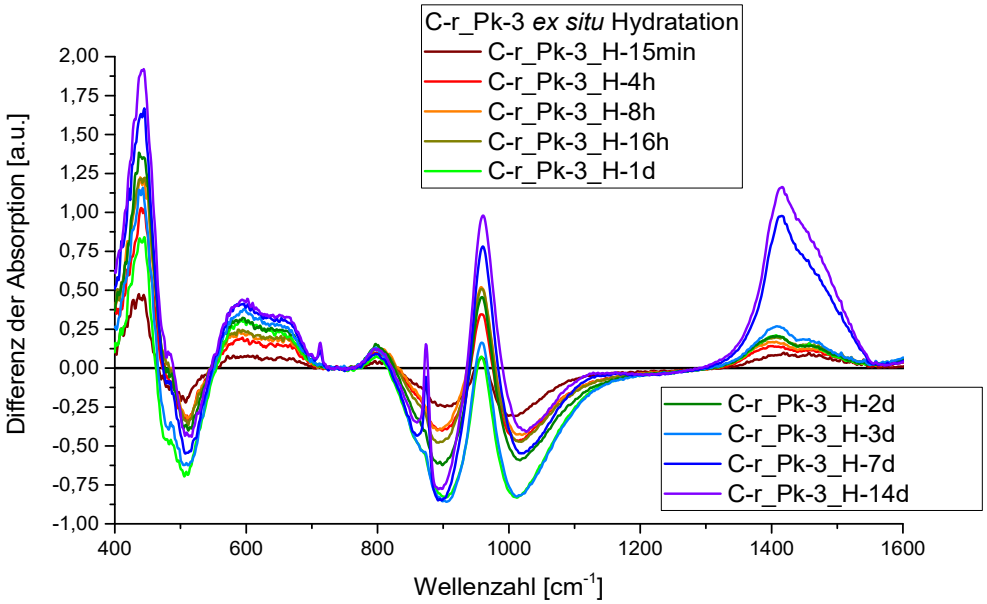

Abbildung 144: IR-Differenzspektren der Celitement-Probe C-r_Pk-3 nach unterschiedlicher Hydratationsdauer bei einem w/b-Verhältnis von 0,6. Normiert wurde auf den Bereich um 740 cm^{-1}.

Exemplarisch befinden sich die Anpassungen der IR-Spektren der beiden Celitemente C-r_Pk-3 und C-s-1_Pk-3, sowie ihrer Hydratationsprodukte C-r_Pk-3_H-14d und C-s-1_Pk-3_H-28d in **Abbildung 126**, **Abbildung A 76**, **Abbildung A 80** und **Abbildung A 77**. Die Anteile an Q^1-SiO_4- und Q^2-SiO_4-Tetraedern, die sich aus der Anpassung der IR-Spektren zu verschiedenen Zeitpunkten an den ersten drei Tage der Hydratation ergeben, sind in **Abbildung 145** und **Abbildung 146** abgebildet und der Kurve des spezifischen Wärmeflusses der jeweiligen Probe gegenübergestellt. Dabei ist bei beiden Proben ein klarer Zusammenhang zwischen dem Wärmefluss und dem Kettenwachstum zu erkennen.

Bei beiden Proben nimmt direkt nach dem Anmischen mit Wasser der Anteil an Q^2-SiO_4-Tetraedern etwas zu. Diese Zunahme ist bei der aluminiumfreien, schnelleren Probe C-r_Pk-3 (**Abbildung 145**) deutlich stärker ausgeprägt als bei der aluminiumhaltigen Probe C-s-1_Pk-3 (**Abbildung 146**). Anschließend ändern sich die Anteile von Q^1- und Q^2-Tetraedern bei beiden Proben bis zum Erreichen des Hydratationsmaximums nach drei bzw. zehn Stunden kaum. Nach Erreichen des Hydratationsmaximums steigt dann bei beiden Proben der Anteil an Q^2-SiO_4-Tetraedern stark an. Mit dem Abflachen der Wärmeflusskurve verlangsamt sich schließlich auch der Anstieg des Anteils an Q^2-Tetraedern, setzt sich allerdings wie auch der Wärmefluss weiter fort. In **Tabelle 45** wurde die langfristige Entwicklung Kettenlänge der Druckfestigkeit und dem Hydratationsgrad, berechnet gemäß **Formel 13**, gegenübergestellt. Die Berechnung des Hydratationsgrades erfolgte dabei über die Anteile an Q^1(OH), die durch die Methode der exponentiellen Anpassung aus **Abbildung 142** bestimmt wurden.

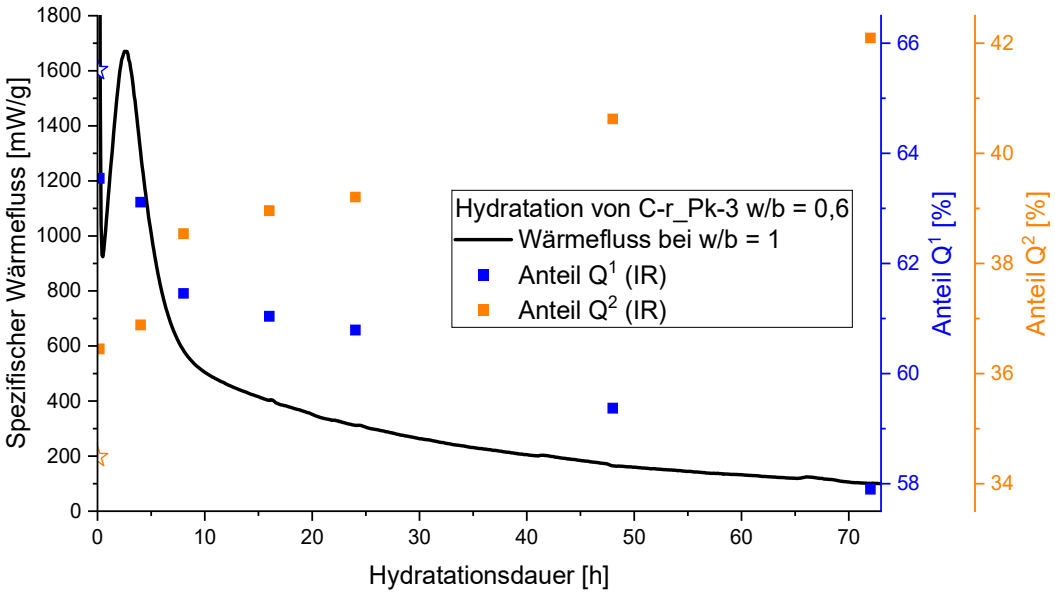

Abbildung 145: Veränderung des Anteils an Q^1-SiO_4-Tetraedern (blau) und des Anteils an Q^2-SiO_4-Tetraedern (orange) während der ersten drei Tage der Hydratation von C-r_Pk-3 (Werte der Ausgangsprobe als Sterne dargestellt). Gegenüberstellung mit der Wärmeflusskurve (schwarz).

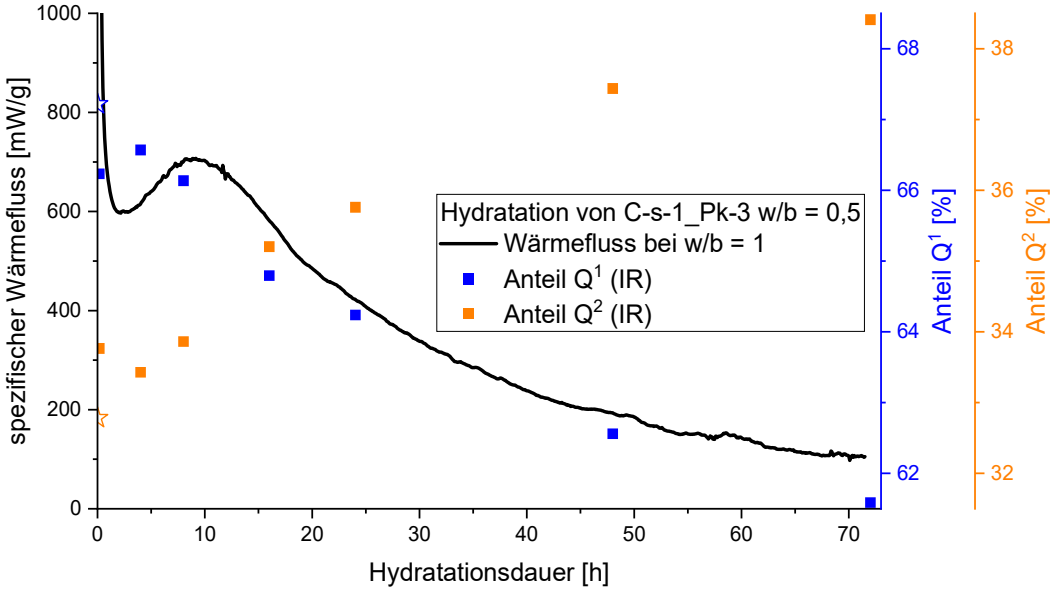

Abbildung 146: Veränderung des Anteils an Q^1-SiO_4-Tetraedern (blau) und des Anteils an Q^2-SiO_4-Tetraedern (orange) während der ersten drei Tage der Hydratation von C-s-1_Pk-3 (Werte der Ausgangsprobe als Sterne dargestellt). Gegenüberstellung mit der Wärmeflusskurve (schwarz).

Tabelle 45: Gegenüberstellung von mittlerer Kettenlänge, Druckfestigkeit und Hydratationsgrad bei der Hydratation von C-r_Pk-3 und C-s-1_Pk-3.

	1 Tag	2 Tage	7 Tage	14 Tage	28 Tage
MCL (C-r_Pk-3)	3,29	3,37	3,60	3,81	-
DF (C-r_Pk-3)	28,1 MPa	-	52,7 MPa	-	62,1 MPa
HG (C-r_Pk-3)	17 %	22 %	35 %	45 %	-
MCL (C-s-1_Pk-3)	3,11	3,20	3,41	3,52	3,59
DF (C-s-1_Pk-3)	16,9 MPa	32,5 MPa	-	-	46,9 MPa
HG (C-s-1_Pk-3)	11 %	17 %	30 %	37 %	40 %

Die Gegenüberstellung von Druckfestigkeit und mittlerer Kettenlänge zeigte einen Zusammenhang der beiden Größen. So erreichte Probe C-r_Pk-3 deutlich höhere Druckfestigkeiten und zeigte nach sieben Tagen bereits einen höhere mittlere Kettenlänge als Probe C-s-1_Pk-3 nach 28 Tagen. Neben der höheren mittleren Kettenlänge erreichte Probe C-r_Pk-3 auch einen höheren Hydratationsgrad. Der Unterschied zeigte sich insbesondere in der Frühphase der Hydratation. So lagen der Hydratationsgrad von Probe C-r_Pk-3 nach einem Tag und der Hydratationsgrad von Probe C-s-1_Pk-3 nach zwei Tagen gleichauf und auch ihre Druckfestigkeiten zu diesen Zeitpunkten waren mit 28,1 MPa und 32,5 MPa vergleichbar.

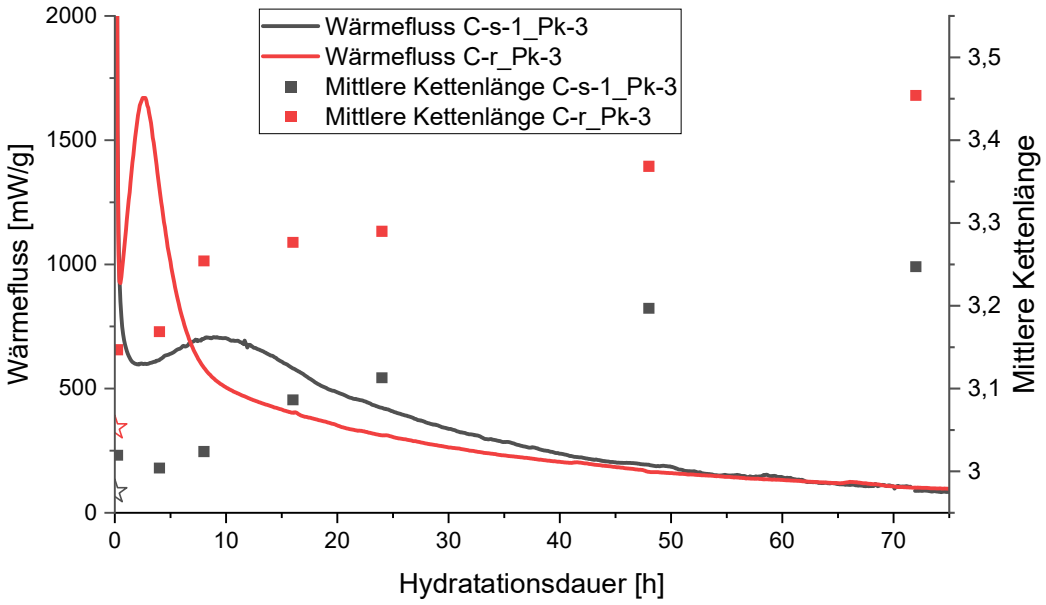

Abbildung 147: Vergleich der Hydratation der Proben C-s-1_Pk-3 und C-r_Pk-3 anhand ihres Wärmeflusses und Entwicklung der mittleren Kettenlänge in den ersten 72 Stunden der Hydratation. Die mittleren Kettenlängen der Ausgangsproben sind als Sterne dargestellt.

Für einen besseren Vergleich der Frühphase der Hydratation wurden zudem in **Abbildung 147** die zeitliche Entwicklung der Wärmeflusskurven und der mittleren Kettenlänge der beiden Proben gegenübergestellt. Dabei ist der unterschiedliche kinetische Verlauf der Hydratation der beiden Proben sehr gut anhand des Wärmeflusses und der Entwicklung der mittleren Kettenlänge erkennbar. So hat die Hydratation von C-s-1_Pk-3 nach acht Stunden noch gar nicht richtig begonnen, während die stärkste Zunahme der mittleren Kettenlänge bei Probe C-r_Pk-3 bereits abgeschlossen ist.

Der große Unterschied in der Kinetik kann über die unterschiedliche chemische Zusammensetzung der beiden Proben erklärt werden. So unterscheiden sich die beiden Syntheseprodukte hinsichtlich ihres Gehalts an Alkalien, Eisen und Aluminium sowie in ihrem C/S-Verhältnis (**Tabelle 26** und **Tabelle 28**). Insbesondere von Aluminium ist dabei ein verlangsamender Einfluss auf die Hydratationskinetik zu erwarten (177) (178). Zudem war auch der Anteil an Nebenphasen bei Syntheseprodukt C-r deutlich geringer als bei Syntheseprodukt C-s-1 (**Tabelle 27** und **Tabelle 29**). Neben den stofflichen Unterschieden zeigten die Proben auch leichte Unterschiede hinsichtlich ihrer Partikeleigenschaften (**Tabelle 46**). Hierbei ist insbesondere die höhere Oberfläche von C-r_Pk-3 zu beachten, die ebenfalls zu einer weiteren Beschleunigung der Hydratation beigetragen haben kann, und vermutlich für die deutlich stärkere Änderung innerhalb der ersten 15 Minuten der Hydratation verantwortlich ist.

Tabelle 46: Partikeleigenschaften der Proben C-s-1_Pk-3 und C-r_Pk-3.

Probe	**C-s-1_Pk-3**	**C-r_Pk-3**
BET-Oberfläche [m^2/g]	14	25
Mv_3 [µm]	147	138
Dichte [g/cm^3]	2,64	2,67
Sphärizität	0,846	0,841

Eine weitere Methode, die eine Aussage bezüglich des Hydratationsgrades treffen kann, ist die Thermogravimetrie. So nimmt die in **Abbildung A 81** und **Abbildung A 82** beobachtete Massenabnahme bei beiden Proben mit fortschreitender Hydratation zu und schwankt lediglich aufgrund der unterschiedlichen Menge an freiem Wasser nach der Trocknung etwas. Hier weisen beispielsweise die in **Abbildung 148** dargestellten TG-Kurven der hydratisierten Proben C-s-1_Pk-3_H-7d und C-r_Pk-3_H-3d einen sehr ähnlichen Verlauf auf. Zudem haben beide nahezu exakt 6 %-Einheiten zusätzliche Massenabnahme im Vergleich zu den zugehörigen Celitement-Proben. Sie haben zu diesen Zeitpunkten also eine ähnliche Menge an Wasser in der entstandenen C-S-H-Struktur gebunden. Dies passt gut zu dem ungefähr mit doppelter Geschwindigkeit ansteigenden, über IR-Spektroskopie bestimmten Hydratationsgrad von Probe C-r_Pk-3 im Vergleich zu Probe C-s-1_Pk-3 (**Tabelle 45**).

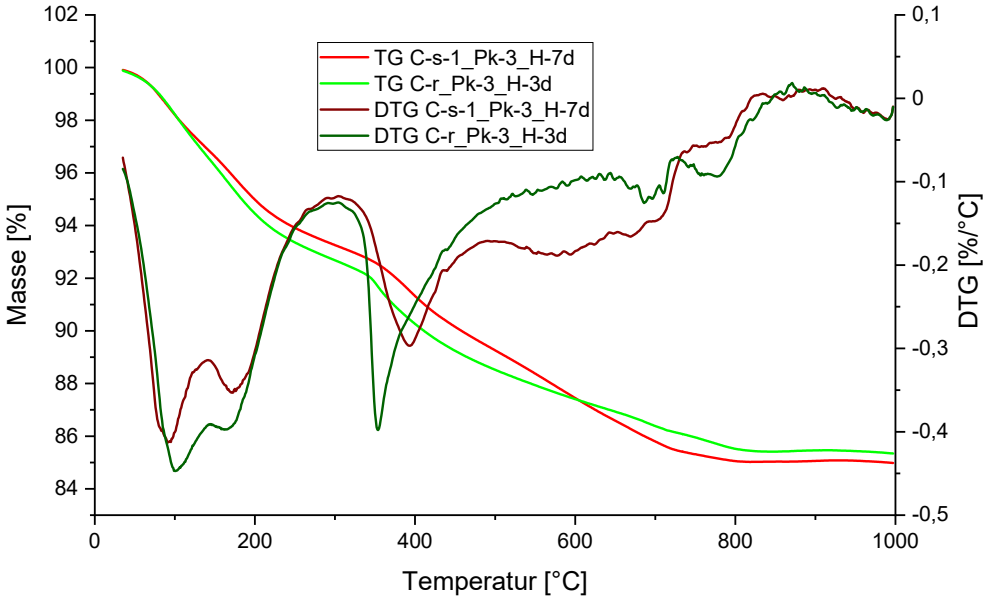

Abbildung 148: TG- und DTG-Kurven der Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 nach sieben Tagen Hydratationsdauer bei w/b = 0,5 und der Celitement-Probe C-r_Pk-3 nach drei Tagen Hydratationsdauer bei w/b = 0,6.

Während sich die TG- und DTG-Kurven in **Abbildung 148** ihrer Form und der Verteilung der Massenabnahme über den Temperaturbereich ähneln, gibt es auch charakteristische Unterschiede, die vermutlich auf die unterschiedlichen Zusammensetzungen der Syntheseprodukte zurückzuführen sind. Diese Unterschiede finden sich auch in den DTG-Kurven der beiden Proben zu anderen Zeitpunkten der Hydratation wieder (**Abbildung 149** und **Abbildung 150**). So zeigen die DTG-Kurven von Probe C-r ein engeres Signal, beginnend bei etwa 350 °C, welches in **Kapitel 4.2.2.1**, in Anlehnung an die Literatur, auf fein verteilten Portlandit zurückgeführt wurde, der aus Calcium gebildet wurde, welches zuvor in die Silikat-Kette von C-S-H eingebaut war (116). Das im Verhältnis zu C-s-1_Pk-3 engere Signal bei der Hydratation von C-r_Pk-3 spricht für eine gleichmäßigere Beschaffenheit und gleichmäßigere Verteilung des Portlandits in der C-S-H-Phase der Probe. Das breitere Signal bei den DTG-Kurven der Hydratationsproben von C-s-1_Pk-3, dessen Peak zudem zu einer etwas höheren Temperatur verschoben ist, könnte durch größere Kristalle und möglicherweise auch den Einbau von Fremdionen verursacht werden. Außerdem kann das Signal zusätzlich durch die Massenabnahme der Carbonatphase im Bereich von 400 °C bis 430 °C beeinflusst werden. So enthalten aus Syntheseprodukt C-s-1 hergestellte Celitemente aufgrund der Rohstoffe bereits mehr Carbonat als die sehr reinen Celitemente aus Syntheseprodukt C-r. Dementsprechend finden sich bei DTG-Kurven der Hydratationsprodukten von C-s-1 (**Abbildung 150**) auch die aus der *in situ* Aktivierung in **Kapitel 4.2.2.1** bekannten Signale von amorphem Calciumcarbonat im Bereich um 600 °C und einer weiteren Carbonatphase zwischen 800 °C und 900 °C wieder. Außerdem ist noch das Signal von Calcit bei etwa 700 °C vorhanden. Dieses Signal tritt auch bei den Proben der Hydratation von C-r_Pk-3 auf und zeigt eine starke Zunahme zwischen drei und sieben Tagen Hydratation, während es bei den Proben aus der Hydratation von

C-s-1_Pk-3 erst nach sieben Tagen deutlich zunimmt. Die Zunahme passt bei beiden Proben zeitlich zu einer Zunahme und Veränderung im Carbonatbereich der zugehörigen IR-Spektren (**Abbildung 143** und **Abbildung 144**).

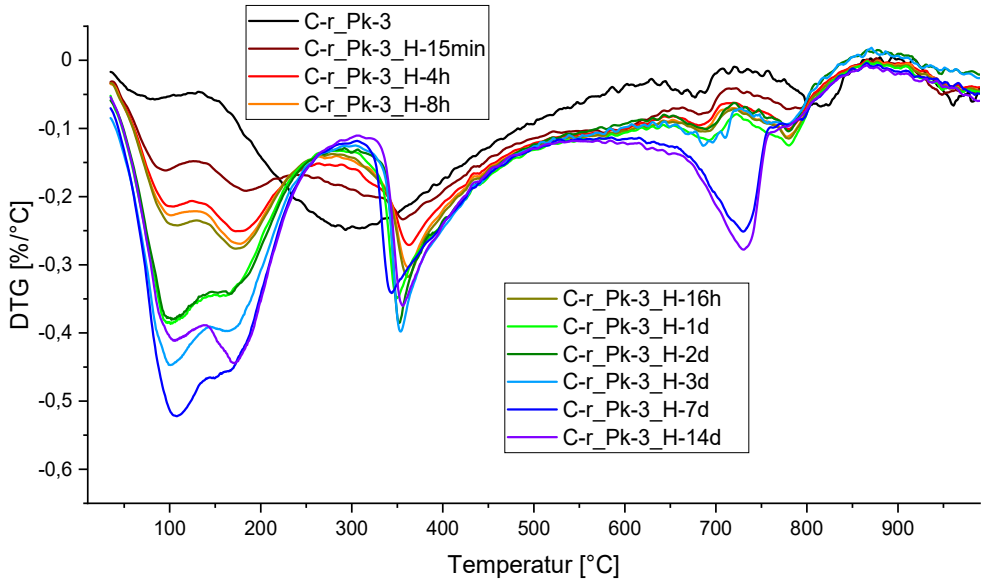

Abbildung 149: DTG-Kurven der Celitement-Probe C-r_Pk-3 nach unterschiedlicher Hydratationsdauer bei einem w/b-Verhältnis von 0,6.

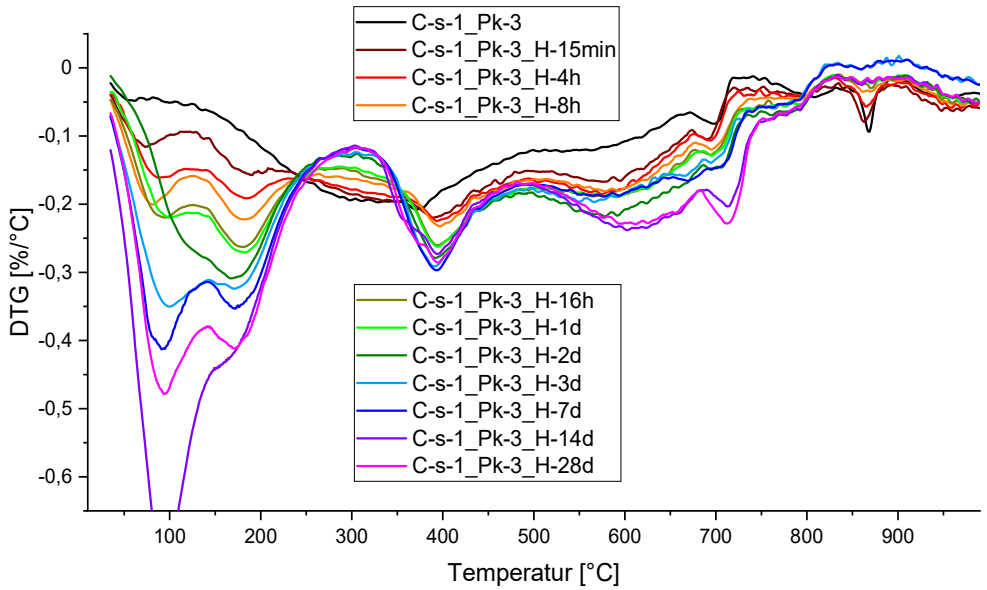

Abbildung 150: DTG-Kurven der Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 nach unterschiedlicher Hydratationsdauer bei einem w/b-Verhältnis von 0,5.

Die Massenabnahme verschiedener Bereiche wurde ähnlich wie in **Kapitel 4.2.2.1** ausgewertet. Dabei wurden bei den Bereichen von C-S-H, hCHS und von fein verteiltem Portlandit leichte Anpassungen der Grenzen vorgenommen (**Abbildung A 83**). Die Massenabnahme in diesen drei Bereichen wurde auf das Minimum und das Maximum innerhalb der ersten 14 Tage der Hydratation normiert und in **Abbildung 151** und **Abbildung 152** dem spezifischen Wärmefluss und dem Verlauf der mittleren Kettenlänge während der ersten drei Tage der Hydratation gegenübergestellt. Da sich die Massenabnahme im Bereich von 350 °C bis 385 °C, der fein verteiltem Portlandit zugeordnet wurde, in den ersten acht Stunden bei der Hydratation von C-s-1_Pk-3 verringerte und anschließend anstieg, wurden die ersten Werte in **Abbildung 152** auf 0 gesetzt. Die Abnahme ist vermutlich auf das Auflösen von bei der Aktivierung amorphisiertem Portlandit zurückzuführen, dessen Massenabnahme im selben Temperaturbereich stattfindet.

Bei der Hydratation von C-r_Pk-3 zeigen Wärmeflusskurve und die Abnahme von hCHS einen ähnlich schnellen Verlauf (**Abbildung 151**). So ändert sich nach den ersten acht Stunden die Massenabnahme im Temperaturbereich von hCHS nur noch geringfügig. Die von C-S-H und fein verteiltem Portlandit verursachten Massenabnahmen hingegen haben zu diesem Zeitpunkt erst etwa 50 % ihres Wertes nach 14 Tagen, auf den normiert wurde, erreicht und zeigen damit einen trägeren Verlauf, der eher mit der Zunahme der mittleren Kettenlänge vergleichbar ist.

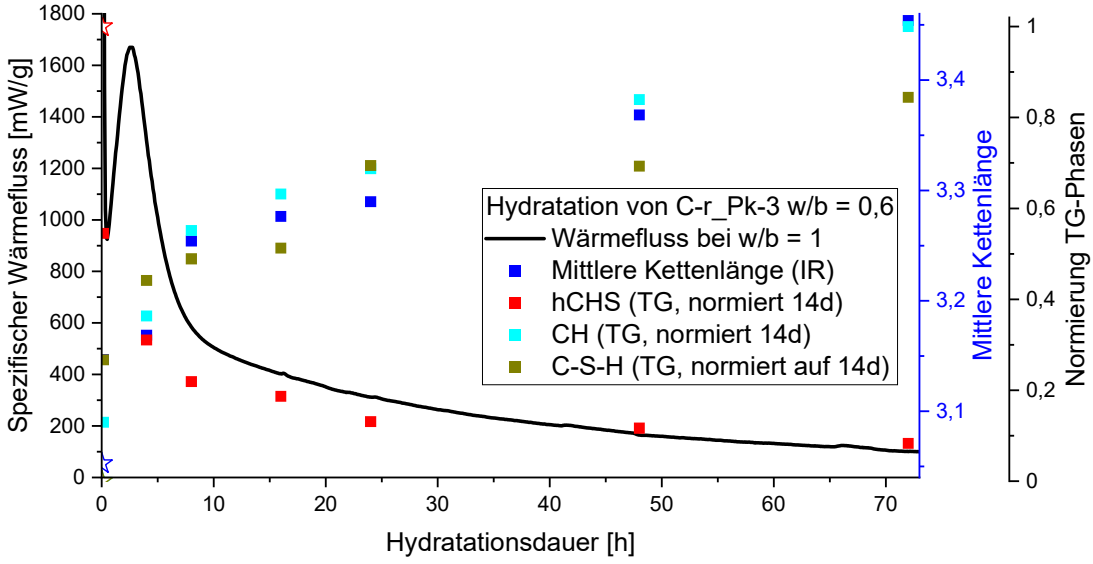

Abbildung 151: Entwicklung der über TG bestimmten Menge an hCHS (rot), Portlandit (türkis) und C-S-H (dunkelgelb), der über IR bestimmten mittleren Kettenlänge (blau) und des Wärmeflusses (schwarz) während der ersten drei Tagen der Hydratation von C-r_Pk-3. Werte der Ausgangsprobe als Sterne dargestellt.

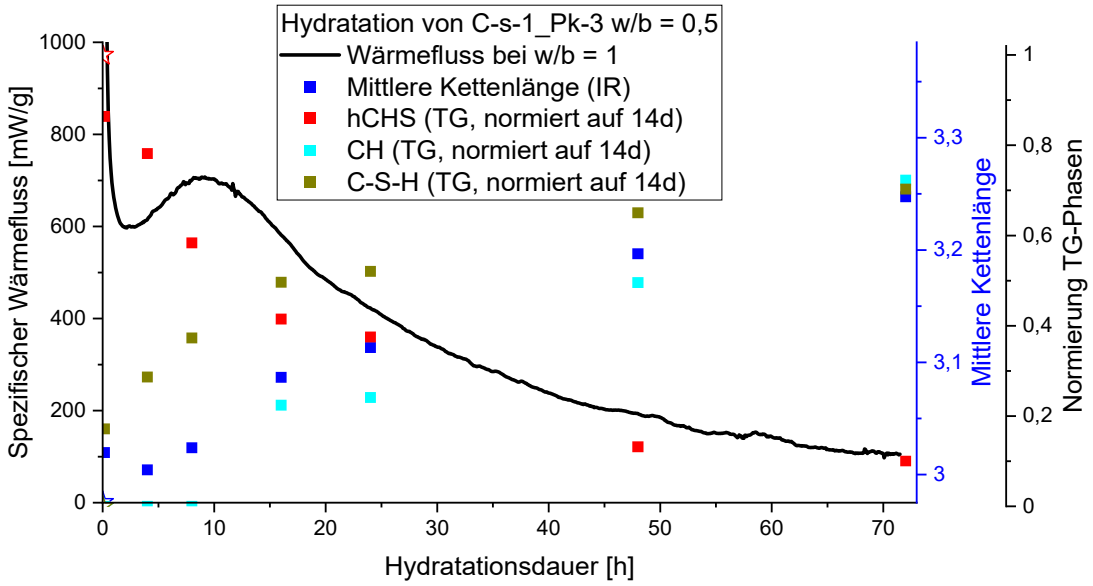

Abbildung 152: Entwicklung der über TG bestimmten Menge an hCHS (rot), Portlandit (türkis) und C-S-H (dunkelgelb), der über IR bestimmten mittleren Kettenlänge (blau) und des Wärmeflusses (schwarz) während der ersten drei Tagen der Hydratation von C-s-1_Pk-3. Werte der Ausgangsprobe als Sterne dargestellt.

Die im Vergleich zu C-r_Pk-3 langsamere Hydratation von C-s-1_Pk-3 ermöglicht eine bessere Auflösung der Phasenänderungen in der Frühphase. Die Abnahme der Massenabnahme von hCHS findet hier deutlich langsamer statt und liegt beim Maximum der Wärmeflusskurve nach zehn Stunden bei etwa 50 %. Bei der Probe C-r_Pk-3 lagen sowohl Maximum der Wärmeflusskurve als auch 50 % der gesamten Abnahme von hCHS bei einer Hydratationsdauer von etwa zwei bis drei Stunden. Im Vergleich zur Abnahme von hCHS ist auch hier die Zunahme der Massenabnahme, welche auf C-S-H zurückzuführen ist, etwas verzögert. Noch stärker verzögert sind die Zunahme der mittleren Kettenlänge und die Bildung von fein verteiltem Portlandit.

Der gemeinsame zeitliche Verlauf der Zunahme der mittleren Kettenlänge und der Zunahme des Signals von fein verteiltem Portlandit spricht für die in **Kapitel 4.2.2.1** vorgenommene Zuordnung und Begründung. Hier wurde der fein verteilte Portlandit als Resultat der Substitution von Calcium-Ionen, welche in verbrückender Position in der C-S-H-Kette eingebaut waren, vermutet. Diese Substitution kann nur mit einhergehendem Kettenwachstum erfolgen, daher müssen die Zunahme der mittleren Kettenlänge und die Bildung von fein verteiltem Portlandit gleichzeitig erfolgen. Außerdem sprach der gemeinsame Verlauf der Raman-Bande bei 670 cm^{-1}, die vor allem mit längeren C-S-H-Ketten in Verbindung steht, und der Bande von amorphen Portlandit bei der Auswertung der Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit unterschiedlichem Silica-Gehalt (**Kapitel 4.1.2.2**) ebenfalls für einen Zusammenhang zwischen fein verteiltem Portlandit und Kettenwachstum. Somit ergibt sich der in **Kapitel 4.2.3.4** beschriebene Hydratationsmechanismus für Celitement.

Zuletzt wurde noch versucht, auf Basis der Massenabnahme im hCHS zugeordneten Bereich von 285 °C bis 310 °C, den Hydratationsgrad zu errechnen. Dabei wurden die späten Zeitpunkte der Hydratation gewählt, da bei frühen Zeitpunkten keine Vergleichbarkeit zu Ergebnissen aus der IR-Spektroskopie gegeben war. Das lag daran, dass die Abnahme von hCHS zeitlich nicht direkt mit dem Kettenwachstum, auf dem die Berechnung über die IR-Spektren basiert, zusammenhängt. So wurde auch in den TG-Daten deutlich, dass zunächst hCHS abnimmt, bevor C-S-H gebildet wird und das Kettenwachstum sogar noch später einsetzt (**Abbildung 152**). Die Betrachtung des Hydratationsgrads bei den gewählten Zeitpunkten, zu denen die Kinetik keine große Rolle mehr spielt, ergab über alle Methoden hinweg vergleichbare Ergebnisse (**Tabelle 47**).

Tabelle 47: Hydratationsgrad bestimmt über NMR, IR und TG.

Probe	HG über NMR	HG über IR	HG über TG
C-r_Pk-3_H-14d	-	45 %	52 %
C-s-1_Pk-3_H-14d	-	37 %	37 %
C-s-1_Pk-3_H-28d	36 %	40 %	36 %

4.2.3.4 Hydratationsmechanismus von Celitement

Durch die Verbindung der Ergebnisse aus den Anpassungen der IR-Spektren und NMR-Spektren mit den Ergebnissen der Thermogravimetrie lässt sich auch für Celitement ein Hydratationsmechanismus ableiten. So kommt es bei Celitement ab Kontakt mit Wasser zu einer Umsetzung von hCHS. Eine richtige dormante Periode wie bei der Hydratation von C_3S (**Kapitel 4.1.2.3**) existiert bei Celitement nicht. Dies liegt daran, dass bei Celitement bereits die dimerische C-S-H-Phase, deren Bildung gegen Ende der dormanten Periode beobachtet wurde, vorliegt und somit schnell eine grundlegende, dimerische C-S-H-Struktur aufgebaut werden kann. Bei Celitement geht also die Anfangshydrolyse direkt in die Accelerationsperiode über. Dabei wird die Dauer der Accelerationsperiode über verschiedene Faktoren, wie beispielsweise die Partikelgrößenverteilung, den Aktivierungsgrad, die spezifische Oberfläche und die vorhandenen Nebenphasen bestimmt.

Mit dem Übergang von Accelerationsperiode zu Decelerationsperiode wird dann ein verstärktes Wachstum der mittleren Kettenlänge sowie die Entstehung von fein verteiltem Portlandit beobachtet. Das spricht für einen zweistufigen Mechanismus, bei dem sich bis zu diesem Zeitpunkt bereits eine C-S-H-Struktur ausgebildet hat, die hauptsächlich aus über Calcium-Ionen miteinander verbrückten Dimeren besteht (**Abbildung 153**). Ab diesem Zeitpunkt setzt dann die zweite Stufe des Hydratationsmechanismus ein, bei der die verbrückenden Calcium-Ionen in der Silikat-Kette des C-S-H durch SiO_4-Tetraeder ersetzt werden und dementsprechend längere C-S-H-Ketten gebildet werden. Es kommt zur Heilung der zuvor bei der mechanochemischen Aktivierung aufgebrochenen C-S-H-Ketten. Die hierzu benötigten SiO_4-Tetraeder müssen dabei als Monomere vorliegen.

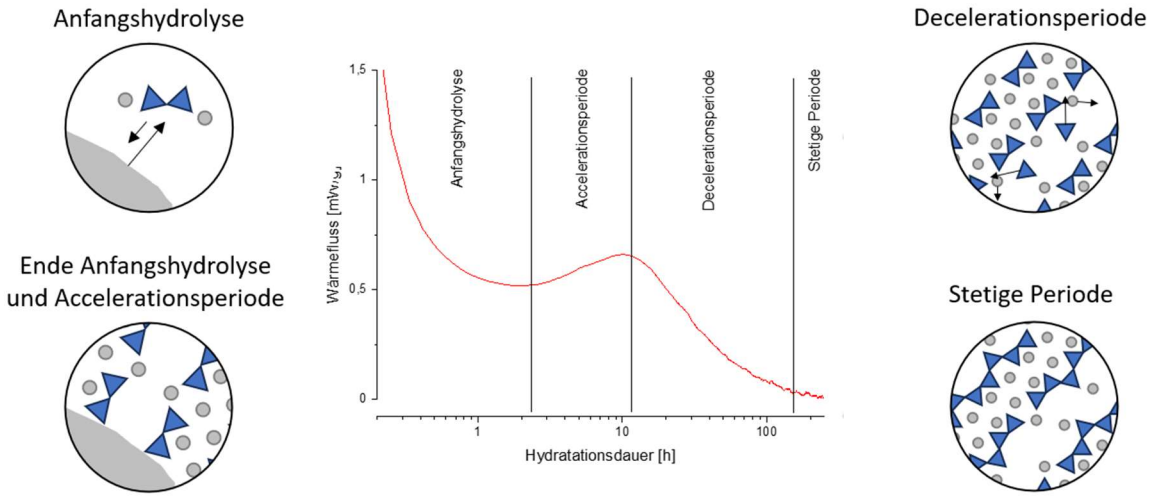

Abbildung 153: Schematischer Hydratationsmechanismus von Celitement.

Bei Celitement wird allerdings im Gegensatz zu C_3S davon ausgegangen, dass kein bedeutender Anteil an Monomeren im aktivierten Produkt vorliegt. Aus diesem Grund müssen sich diese zunächst durch Hydrolyse von dimerischem hCHS bilden. Anschließend müssen diese Monomere in die Silikat-Kette von C-S-H eingebaut werden, wozu zwei neue Bindungen geknüpft werden müssen. Dieser Prozess des Kettenwachstums läuft langsamer ab als der Aufbau der dimerischen Silikat-Kette, ist aber im diffusionskontrollierten Regime nach einer Ummantelung der Celitement-Partikel durch die dimerische C-S-H-Phase für eine weitere Hydratation und Festigkeitsentwicklung entscheidend, da zu diesem Zeitpunkt bereits ein Großteil des bei der Hydratation umgesetzten hCHS zum Aufbau der dimerischen C-S-H-Struktur beigetragen hatte.

Allerdings wird auch während der Decelerationsperiode noch eine weitere Abnahme von hCHS beobachtet. Dies dürfte auf die Diffusion von Wasser in das noch nicht hydratisierte Innere der Celitement-Partikel zurückzuführen sein, wodurch auch in diesen Bereichen ebenfalls eine Umwandlung von hCHS zur ursprünglichen C-S-H-Struktur, sowie die Bildung der für das Kettenwachstum nötigen Monomere möglich wird. Dabei sind ähnlich wie bei der Hydratation von C_3S zwei Bereiche von C-S-H mit unterschiedlicher Dichte außerhalb und innerhalb des ursprünglichen Celitement-Partikels denkbar.

Da Celitement mit 1,2 bzw. 1,25 ein deutlich geringeres C/S-Verhältnis als C_3S aufweist, kam es zu keiner Bildung von kristallinem Portlandit. Der Hydratationsmechanismus ist also eher mit der Hydratation einer C_3S-Probe mit 25 % bis 30 % Silica-Gehalt vergleichbar. Bei der Hydratation einer solchen Probe wurde in **Kapitel 4.1.2.2** ebenfalls kein kristallines Portlandit vorgefunden. Zudem bewegte sich das System mit 30 %, welches einem C/S-Verhältnis von 1,14 entsprach, tendenziell im Bereich des Calcium-Mangels, da entstandener amorpher Portlandit sogar für eine weitere Hydratation des Silica benötigt wurde. Dies scheint bei Celitement, mit einem C/S-Verhältnis von 1,2 und höher, aufgrund der Bildung von amorphem, fein verteilten Portlandit nicht der Fall zu sein.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden die IR- und Raman-Spektren von C-S-H ausführlich analysiert und die zahlreichen Banden unterschiedlich verknüpften SiO_4-Tetraedern zugeordnet. Die finale Zuordnung aus dieser Arbeit, welche auch für die Anpassungen der IR- und Raman-Spektren von C-S-H und Celitement verwendet wurde, ist in **Tabelle 48** aufgelistet. Diese Zuordnung ergab sich aus der *in situ* Beobachtung der Hydratation von C_3S mit zugegebenem Silica. Dabei konnte nach einiger Zeit eine Veränderung im Spektrum beobachtet werden, die auf eine Umwandlung der C-S-H-Struktur mit kurzen Kettengliedern, welche über Calcium-Ionen verbrückt sind, zu längeren Silikat-Ketten, bei denen auch die verbrückende Position der Dreierkettenstruktur von einem SiO_4-Tetraeder eingenommen wird, schließen lässt. Diese Umwandlung ist auf einen Mangel an Calcium zurückzuführen. Dieser Mangel an Calcium äußerte sich zunächst über das Abstoppen der Bildung von kristallinem Portlandit, dann über die Abnahme des zuvor gebildeten kristallinen Portlandit und schließlich über die Abnahme von amorphem Portlandit und der Verlängerung der Silikat-Ketten. Nach Einnahme der verbrückenden Positionen in der Kette der C-S-H-Struktur konnte zudem die Verknüpfung zweier gegenüberliegender Silikat-Ketten beobachtet werden. Über diesen schrittweise ablaufenden Prozess ließen sich die Banden gut zuordnen.

Tabelle 48: Zuordnung der in **Kapitel 4.1.2.1**, **Kapitel 4.1.2.2** und **Kapitel 4.2.2.2** beobachteten Banden von C-S-H.

Verknüpfung SiO_4-Tetraeder	Deformationsschwingungen	Streckschwingungen
Q^1-SiO_4-Tetraeder	495 cm^{-1}	810 cm^{-1}, 885 cm^{-1}, 1010 cm^{-1}
Q^1-SiO_4-Tetraeder (dimerisch)		787 cm^{-1}
Q^1-SiO_4-Tetraeder (oligomerisch)		940 cm^{-1}
Q^2-SiO_4-Tetraeder	450 cm^{-1}, 650 cm^{-1}	915 cm^{-1}, 965 cm^{-1}
Q^2-SiO_4-Tetraeder (verbrückend)		845 cm^{-1}, 1045 cm^{-1}, 1085 cm^{-1}
Q^3-SiO_4-Tetraeder		1120 cm^{-1}

Beim Vergleich der Daten aus den *in situ* Messungen mittels Raman- und IR-Spektroskopie wurden methodenabhängige Unterschiede festgestellt. So zeigte sich die IR-Spektroskopie aufgrund der geringeren Eindringtiefe und der Möglichkeit auch geringe Mengen an dimerischem C-S-H zu bestimmen, als sensitiver hinsichtlich des Beginns der Hydratation. Außerdem konnte bei der IR-Spektroskopie die Umwandlung dieser zum Ende der dormanten Periode gebildeten dimerischen C-S-H-Struktur zu längerkettigem C-S-H beobachtet werden. Diese Umwandlung fand in der Accelerationsperiode statt. Die konfokale Raman-Spektroskopie hingegen lieferte Ergebnisse, deren Kinetik gut mit der Wärmeentwicklung während der Hydratation übereinstimmte. Zudem konnte durch die ortsaufgelöste Messung der konfokalen Raman-Mikroskopie das

Wachstum der unterschiedlichen Hydratationsprodukte sowie die Abnahme von C_3S besser verfolgt werden. Über die mittels Raman-Spektroskopie bestimmte Abnahme von C_3S konnte zudem der Hydratationsgrad bestimmt werden. Dieser lag bei einer reinen C_3S-Probe nach 30 Stunden Hydratationsdauer bei etwa 30 % und erhöhte sich mit zunehmendem Silica-Gehalt bis zu über 90 %. Aus den Raman-Spektren von sieben Tage alten Proben konnte zudem die mittlere Kettenlänge ermittelt werden, die mit zunehmendem Silica-Gehalt und somit abnehmendem C/S-Verhältnis anstieg. Damit lieferten die beiden Methoden Ergebnisse, aus deren Kombination in **Kapitel 4.1.2.3** ein Hydratationsmechanismus abgeleitet werden konnte.

Bei der Analyse von Celitement wurde dann der Fokus auf die IR-Spektroskopie gelegt, da diese bei der geplanten industriellen Produktion von Celitement zur Überwachung des Herstellungsprozesses eingesetzt werden kann. Da es sich bei Celitement und insbesondere dessen Hydratationsprodukt um ein Gemisch unterschiedlich reaktiver C-S-H-Phasen handelt, war dessen Analytik eine große Herausforderung. Aus diesem Grund wurden zunächst die ^{29}Si-NMR- und die Raman-Spektroskopie eingesetzt. Die daraus gewonnenen Daten dienten als Referenz für die Daten aus der Anpassung der IR-Spektren.

Die Syntheseprodukte mit unterschiedlicher Rohstoffzusammensetzung ließen sich sehr gut mit den von C-S-H bekannten NMR-Banden anpassen. Bei der Anpassung von aktiviertem Material wurden noch zusätzliche Banden gefunden, welche als Q^1(OH) und Q^1(OH)(1Al) bezeichnet wurden. Diese Banden sind auf weniger stark abgeschirmte Q^1-SiO_4-Tetraeder zurückzuführen. Diese Art von SiO_4-Tetraeder kann bei der Zerstörung der C-S-H-Struktur durch die mechanochemische Aktivierung des Syntheseprodukts entstehen, bei der die Silikat-Ketten in kleinere Bruchstücke aufgespalten werden. So ist beim Aktivierungsvorgang bei allen spektroskopischen Methoden ein Rückgang der Q^2-Banden im Vergleich zu den Q^1-Banden zu beobachten. In den Raman-Spektren traten zusätzlich zwei neue Banden auf, die mit zunehmender Aktivierung an Intensität gewannen und der reaktiven Komponente hCHS zugeordnet wurden. Die Bildung der reaktiven Komponente konnte auch in den DTG-Kurven der Thermogravimetrie beobachtet werden. Außerdem kommt es beim Aktivierungsvorgang zu einer Verringerung der Oberfläche und der Ausbildung von Agglomeraten. Die Bildung von Agglomeraten ist typisch für mechanochemische Prozesse, bei denen zunächst eine Feinmahlung abläuft, sich anschließend Aggregate und schließlich Agglomerate bilden.

Um den Aktivierungsfortschritt zu beschreiben, eignet sich insbesondere die mittlere Kettenlänge. Aus der Anpassung der ^{29}Si-NMR-Spektren des Syntheseprodukts ergaben sich mittlere Kettenlängen im Bereich von 4,5 bis 5,8. Eine intensive Aktivierung führte zu einer mittleren Kettenlänge von 2,4. Die Bestimmung der mittleren Kettenlänge ist direkt über die Flächen der Banden möglich. Aus den Anpassungen der Raman-Spektren lassen sich ebenfalls die Anteile der verschiedenen SiO_4-Tetraeder bestimmen. Die Berechnung der mittleren Kettenlänge zeigte jedoch eine geringe systematische Abweichung, sodass ein Korrekturfaktor mit einbezogen

wurde. Auch aus den Anpassungen der IR-Spektren wurde versucht, die mittlere Kettenlänge zu errechnen. Dies war über das Verhältnis zwischen der gesamten Fläche aller Q^2-Banden und der gesamten Fläche aller Q^1-Banden, unter Einbezug eines Korrekturfaktors, möglich.

Zusätzlich zu der Analyse des Syntheseprodukts und der Untersuchung des Aktivierungsvorgangs wurde auch die Hydratation von Celitement untersucht. Dabei waren insbesondere der Hydratationsgrad und der Hydratationsmechanismus von Interesse. Der Hydratationsgrad ließ sich mit der ^{29}Si-NMR-Spektroskopie über die Abnahme der Bande der Q^1(OH)-Tetraeder ermitteln und zeigte eine deutliche Abhängigkeit von der für die Aktivierung verwendete Mühle. Dies kommt dadurch zustande, dass die Eigenschaften der bei der Aktivierung gebildeten Agglomerate stark vom Mühlentyp abhängig sind. Außerdem existieren je nach Mühlentyp vermutlich unterschiedliche Grenzen für die Aktivierung. So ermöglicht die Rührwerkskugelmühle eine nahezu vollständige Aktivierung, während insbesondere die kleine Palla-Mühle nur einen geringeren Aktivierungsgrad ermöglicht.

Neben der NMR-Spektroskopie wurden auch die IR-Spektroskopie und die Thermogravimetrie zur Berechnung des Hydratationsgrades eingesetzt und lieferten vergleichbare Ergebnisse. Auch zur Definition eines Hydratationsmechanismus spielten diese beiden Analysemethoden eine entscheidende Rolle. So konnte über die Thermogravimetrie die schnelle Abnahme von hCHS und langsamere Bildung von C-S-H und fein verteiltem Portlandit beobachtet werden, während über die IR-Spektroskopie die Zunahme der mittleren Kettenlänge verfolgt werden konnte. Unter Einbezug der Wärmeflusskalorimetrie ergab sich der in **Kapitel 4.2.3.4** beschriebene zweistufige Hydratationsmechanismus. Dabei kommt es zunächst zur Bildung einer aus Dimeren bestehenden C-S-H-Struktur, die mit zunehmender Hydratationsdauer zu C-S-H mit längeren Silikat-Ketten umgewandelt wird.

Somit konnten die wichtigsten Ziele der Arbeit erfüllt werden:

- Neue Erkenntnisse über die IR-Banden und Raman-Banden von C-S-H wurden gewonnen.
- Die reaktive Komponente von Celitement konnte über die ^{29}Si-NMR-Spektroskopie quantifiziert werden.
- Die mittlere Kettenlänge von C-S-H in Celitement konnte über Raman- und IR-Spektroskopie bestimmt werden.
- Der Hydratationsfortschritt und Hydratationsgrad von Celitement konnte über die IR-Spektroskopie bestimmt werden.
- Hydratationsmechanismen für C_3S und Celitement wurden aufgestellt.

6 Ausblick

Die Leistungsfähigkeit der IR-Spektroskopie bei der Analytik von Celitement wurde durch die Bestimmung der mittleren Kettenlänge und des Hydratationsgrades unter Beweis gestellt. Für den Einsatz in der Prozess- und Qualitätskontrolle in einem industriellen Herstellungsprozess muss jedoch die Auswertung noch vereinfacht und bestenfalls automatisiert werden. Das kann über eine eventuell mögliche vereinfachende Bearbeitung des Auswertungsprozesses oder über den Aufbau einer großen Datenbank an ausgewerteten Spektren und den Einsatz von Algorithmen, die die Ähnlichkeit gemessener Spektren mit den Spektren in der Datenbank abgleichen, geschehen. Eine weitere Möglichkeit wäre eine künstliche Intelligenz, die mit den Daten angelernt wird.

Zusätzlich muss die Auswertung bei verschiedensten Celitementen und insbesondere auch bei Fehlchargen oder Versuchen mit abweichender Rezeptur oder Synthesebedingungen überprüft werden. Für Proben, die Extremwerte darstellen, sollten auch weiterhin ^{29}Si-NMR-Spektren und eventuell Raman-Spektren gemessen werden, um weiterhin die Ergebnisse der drei Methoden abgleichen zu können und somit methodenabhängige Fehler auszuschließen. Auch die Thermogravimetrie kann hier zu einer Bestätigung der Ergebnisse hinzugezogen werden.

Außerdem müssen die Einflüsse verschiedener Faktoren, wie die Feinheit der Probe, das Alter der Probe oder auch unterschiedliche Nebenphasen auf die IR-Spektren abgeprüft werden. Insbesondere Nebenphasen wie Quarz, die auch im Silica-Bereich des IR-Spektrums Banden aufweisen, müssen noch in den Auswertungsprozess mit einbezogen werden. Möglicherweise können damit noch präzisere Ergebnisse hinsichtlich der mittleren Kettenlänge und des Hydratationsgrades erzielt werden.

Bei Inbetriebnahme einer industriellen Produktionsanlage müssen zudem ebenfalls zu Beginn einige Proben mittels IR- und ^{29}Si-NMR-Spektroskopie analysiert werden, da bei dieser Anlage eine Mühle mit einem deutlich größeren Volumen zum Einsatz kommen wird. Bevor es dazu kommt, können noch die bereits vorhandenen Daten der bisher eingesetzten unterschiedlichen Mühlen mit der etablierten Methode ausgewertet werden und somit kann bereits eine Abschätzung der Übertragbarkeit zwischen verschiedenen Mühlen getroffen werden.

Literaturverzeichnis

1. *Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes.* **I.G. Richardson, G.W. Groves.** 1993, J. Mater. Sci., 28, pp. 265-267.

2. *Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods.* **K.L. Scrivener, T. Füllmann, E. Gallucci, G. Walenta, E. Bermejo.** 2004, Cem. Concr. Res., 34(9), pp. 1541-1547.

3. *Long-term cement hydration studies with isothermal calorimetry.* **O. Linderoth, L. Wadsö, D. Jansen.** 2021, Cem. Concr. Res., 141, 106344.

4. *A remastered external standard method applied to the quantification of early OPC hydration.* **D. Jansen, F. Goetz-Neunhoeffer, C. Stabler, J. Neubauer.** 2011, Cem. Concr. Res., 41(6), pp. 602-608.

5. *Application of cryo scanning electron microscopy for the investigation of early OPC-hydration.* **M. Fylak, H. Pöllmann, R. Wenda.** 2012, 34th International Conference on Cement Microscopy, pp. 116-137.

6. *Influence of limestone on the hydration of Portland cements.* **B. Lothenbach, G. Le Saout, E. Gallucci, K. Scrivener.** 2008, Cem. Concr. Res., 38(6), pp. 848-860.

7. *Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement.* **B. Lothenbach, F. Winnefeld.** 2006, Cem. Concr. Res., 36(2), pp. 209-226.

8. *The structure of the calcium silicate hydrate phases present in hardened pastes of white Portland cement/blast-furnace slag blends.* **I.G. Richardson, G.W. Groves.** 1997, J. Mater. Sci., 32, pp. 4793-4802.

9. *The effect of alkali ions on the incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C–S–H) phase resulting from Portland cement hydration studied by 29Si MAS NMR.* **J. Skibsted, M.D. Andersen.** 2013, J. Am. Ceram. Soc., 96(2), pp. 651-656.

10. *Characterization of white Portland cement hydration and the C-S-H structure in the presence of sodium aluminate by 27Al and 29Si MAS NMR spectroscopy.* **M.D. Andersen, H.J. Jakobsen, J. Skibsted.** 2004, Cem. Concr. Res., 34(5), pp. 857-868.

11. *Characterisation of cement hydrate phases by TEM, NMR and Raman spectroscopy.* **I.G. Richardson, J. Skibsted, L. Black, R.J. Kirkpatrick.** 2010, Adv. Cem. Res., 22(4), pp. 233-248.

12. *Confocal Raman microscopy as a non-destructive tool to study microstructure of hydrating cementitious materials.* **J. Higl, M. Köhler, M. Lindén.** 2016, Cem. Concr. Res., 88, pp. 136-143.

13. *Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques.* **R. Ylmén, U. Jäglid, B.M. Steenari, I. Panas.** 2009, Cem. Concr. Res., 39(5), pp. 433-439.

14. *In situ full view of the Portland cement hydration by confocal Raman microscopy.* **M. Torres-Carrasco, A. del Campo, M.A. de la Rubia, E. Reyes, A. Moragues, J.F. Fenández.** 2019, J. Raman Spectrosc., 50(5), pp. 720-730.

15. *A certain cement or terras to be used in aquatic and other buildings and stucco work.* **J. Parker.** 1796, Patent Nr. 2120.

16. *An improvement in the modes of producing an artificial stone.* **J. Aspdin.** 1824, Patent Nr. BP 5022.

17. *Lea's chemistry of cement and concrete.* **P.C. Hewlett.** 4. Edition, s.l. : Elsevier Butterworth-Heinemann, 2003.

18. *Zement und Kalk - Der Baustoff als Werkstoff.* **J. Stark, B. Wicht.** s.l. : Birkhäuser Basel, 2000.

19. *Bauchemie.* **H. Knoblauch, U. Schneider.** 2. Edition, s.l. : Werner Verlag, 2006.

20. *Cement chemistry.* **H.F.W. Taylor.** 2. Edition, s.l. : Thomas Telford Publishing, 1997.

21. *Mechanisms of cement hydration.* **J.W. Bullard, H.M. Jennings, R.A. Livingston, A. Nonat, G.W. Scherer, J.S. Schweitzer, K.L. Scrivener, J.J. Thomas.** 2011, Cem. Concr. Res., 41(12), pp. 1208-1223.

22. *Recherches expérimentales sur la constitution des ciments hydrauliques.* **H. Le Chatelier.** 1887.

23. *The setting of calcareous hydraulic cements.* **W.S. Michaëlis.** 1909, Z. Chem. Ind. Kolloide, 5, pp. 9-22.

24. *Cement hydration mechanisms through time - a review.* **E. John, B. Lothenbach.** 2023, J. Mater. Sci., 58(24), pp. 9805-9833.

25. *Rate and mechanism of hydration of tricalcium silicate in an early stage.* **K. Fujii, W. Kondo.** 1975, J. Ceramic. Assoc. Japan, 83(5), pp. 214-226.

26. *Mechanism of C3S dissolution and problem of the congruency in the very initial period and later on.* **P. Barret, D. Ménétrier, D. Bertrandie.** 1983, Cem. Concr. Res., 13(5), pp. 728-738.

27. *Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration.* **P. Juilland, E. Gallucci, R. Flatt, K. Scrivener.** 2010, Cem. Concr. Res., 40(6), pp. 831-844.

28. *Compositions of solutions in contact with hydrating tricalcium silicate pastes.* **J.F. Young, H.S. Tong, R.L. Berger.** 1977, J. Am. Ceram. Soc., 60(5-6), pp. 193-198.

29. *Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: experimental study and numerical simulations.* **S. Garrault, A. Nonat.** 2001, Langmuir, 17(26), pp. 8131-8138.

30. *A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration.* **J.J. Thomas.** 2007, J. Am. Ceram. Soc., 90(10), pp. 3282-3288.

31. *The hydration of alite: a time-resolved quantitative X-ray diffraction approach using the G-factor method compared with heat release.* **D. Jansen, S.T. Bergold, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer.** 2011, Appl. Crystallogr., 44(5), pp. 895-901.

32. *Modelling early age hydration kinetics of alite.* **A. Kumar, S. Bishnoi, K.L. Scrivener.** 2012, Cem. Concr. Res., 42(7), pp. 903-918.

33. *Mechanically activated alite: New insights into alite hydration.* **S.T. Bergold, F. Goetz-Neunhoeffer, J. Neubauer.** 2015, Cem. Concr. Res., 76, pp. 202-211.

34. *Time dependent driving forces and the kinetics of tricalcium silicate hydration.* **J.W. Bullard, G.W. Scherer, J.J. Thomas.** 2015, Cem. Concr. Res., 74, pp. 26-34.

35. *A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration.* **L. Nicoleau, A. Nonat.** 2016, Cem. Concr. Res., 86, pp. 1-11.

36. *Understanding silicate hydration from quantitative analyses of hydrating tricalcium silicates.* **E. Pustovgar, R.P. Sangodkar, A.S. Andreev, M. Palacios, B.F. Chmelka, R.J. Flatt, J.B. d'Espinose de Lacaillerie.** 2016, Nat. Commun., 7(1), 10952.

37. *Implications for C3S kinetics from combined C3S/CA hydration.* **J. Nehring, C. Naber, J. Neubauer, F. Goetz-Neunhoeffer.** 2018, J. Am. Ceram. Soc., 101(9), pp. 4137-4145.

38. *Two-step nucleation process of calcium silicate hydrate, the nanobrick of cement.* **N. Krautwurst, L. Nicoleau, M. Dietzsch, I. Lieberwirth, C. Labbez, A. Fernandez-Martinez, A.E.S. Van Driessche, B. Barton, S. Leukel, W. Tremel.** 2018, Chem. Mater., 30(9), pp. 2895-2904.

39. *On the mesoscale mechanism of synthetic calcium–silicate–hydrate precipitation: a population balance modeling approach.* **M. Reza Andalibi, A. Kumar, B Srinivasan, P. Bowen, K. Scrivener, C. Ludwig, A. Testino.** 2018, J. Mater. Chem. A, 6(2), pp. 363-373.

40. *Alite dissolution and C-S-H precipitation rates during hydration.* **C. Naber, F. Bellmann, T. Sowoidnich, F. Guetz-Neunhoeffer, J. Neubauer.** 2019, Cem. Conr. Res., 115, pp. 283-293.

41. *Influence of w/s ratio on alite dissolution and C-S-H precipitation rates during hydration.* **C. Naber, F. Bellmann, J. Neubauer.** 2020, Cem. Conr. Res., 134, 106087.

42. *Detailed in situ ATR-FTIR spectroscopy study of the early stages of C-S-H formation during hydration of monoclinic C3S.* **J. Higl, D. Hinder, C. Rathgeber, B. Ramming, M. Lindén.** 2021, Cem. Concr. Res., 142, 106367.

43. *A potential C-S-H nucleation mechanism: atomistic simulations of the portlandite to C-S-H transformation.* **X.M. Aretxabaleta, J. López-Zorrilla, C. Labbez, I. Etxebarria, H. Manzano.** 2022, Cem. Concr. Res., 162, 106965.

44. *A kinetic Monte Carlo study of the C3S dissolution mechanism.* **P. Martin, J.J. Gaitero, X.M. Aretxabaleta, M.J.A. Qomi, H. Manzano.** 2024, Cem. Concr. Res., 180, 107502.

45. *Proposed structure for calcium silicate hydrate gel.* **H.F.W. Taylor.** 1986, J. Am. Ceram. Soc., 69(6), pp. 464-467.

46. *Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite.* **R.J. Kirkpatrick, J.L. Yarger, P.F. McMillan, P. Yu, X. Cong.** 1997, Adv. Cem. Based Mater., 5(3-4), pp. 93-99.

47. *Structure of calcium silicate hydrate (C-S-H): near-, mid-, and far-infrared spectroscopy.* **P. Yu, R.J. Kirkpatrick, B. Poe, P.F. McMillan, X. Cong.** 1999, J. Am. Ceram. Soc., 82(3), pp. 742-748.

48. *Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β-dicalcium silicate, PC, and blends of PC with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume.* **I.G. Richardson.** 2004, Cem. Concr. Res., 34(9), pp. 1733-1777.

49. *Infrared spectra of jennite and tobermorite from first-principles.* **A. Vidmer, G. Sclauzero, A. Pasquarello.** 2014, Cem. Concr. Res., 60, pp. 11-23.

50. *The crystal structure of tobermorite 14 Å (plombierite), a C–S–H phase.* **E. Bonaccorsi, S. Merlino, A.R. Kampf.** 2005, J. Am. Ceram. Soc., 88(3), pp. 505-512.

51. *Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement.* **A.J. Allen, J.J. Thomas, H.M. Jennings.** 2007, Nat. Mater., 6(4), pp. 311-316.

52. *Insight into the local C-S-H structure and its evolution mechanism controlled by curing regime and Ca/Si ratio.* **Z. Wang, Y. Chen, L. Xu, Z. Zhu, Y. Zhou, F. Pan, K. Wu.** 2022, Constr. Buld. Mater., 333, 127388.

53. *Model structures for C-(A-)S-H (I).* **I.G. Richardson.** 2014, Structural Science, 70(6), pp. 903-923.

54. *Composition, silicate anion structure and morphology of calcium silicate hydrates (C-S-H) synthesised by silica-lime reaction and by controlled hydration of tricalcium silicate (C3S).* **E. Tajuelo Rodriguez, I.G. Richardson, L. Black, E. Boehm-Courjault, A. Nonat, J. Skibsted.** 2015, Adv. Appl. Ceram., 114(7), pp. 362-371.

55. *Influence of the Ca/Si ratio on the compressive strength of cementitious calcium-silicate-hydrate binders.* **W. Kunther, S. Ferreiro, J. Skibsted.** 2017, J. Mater. Chem. A, 5(33), pp. 17401-17412.

56. *29Si NMR spectroscopy of silicate anions in hydrothermally formed C-S-H.* **Y. Okada, H. Ishida, T. Mitsuda.** 1994, J. Am. Ceram. Soc., 77(3), pp. 765-768.

57. *Carbonation of C-S-H and C-A-S-H samples studied by 13C, 27Al and 29Si MAS NMR spectroscopy.* **T.F. Sevelsted, J. Skibsted.** 2015, Cem. Concr. Res., 71, pp. 56-65.

58. *Transmission electron microscopy and microanalytical studies of ion-beam-thinned sections of tricalcium silicate paste.* **G.W. Groves, P.J. Le Sueur, W. Sinclair.** 1986, J. Am. Ceram. Soc., 69(4), pp. 353-356.

59. *Global CO2 emissions from cement production 1928-2018.* **R.M. Andrew.** 2019, Earth Syst. Sci. Data, 11(4), pp. 1675-1710.

60. *Dekarbonisierung von Zement und Beton - Minderungspfade und Handlungsstrategien.* **VDZ.** 2020.

61. *A review on emerging cementitious materials, reactivity evaluation and treatment methods.* **A.A. Jhatial, I. Nováková, E. Gjerløw.** 2023, Buildings, 13(2), 526.

62. *Meca-clay: activated clay without calcination.* **M. Wilczek, O. Maier, M. Fylak, D. Hinder.** 2024, Glob. Cem. Mag. Febr., pp. 14-17.

63. *Mechanochemical activation of natural clay minerals: an alternative to produce sustainable cementitious binders – review.* **I. Tole, K. Habermehl-Cwirzen, A. Cwirzen.** 2019 : s.n., Mineral. Petrol., 113, pp. 449-462.

64. *Reactivity of supplementary cementitious materials (SCMs) in cement blends.* **J. Skibsted, R. Snellings.** 2019, Cem. Concr. Res., 124, 105799.

65. *Research needs for cementitious building materials with focus on Europe.* **K.L. Scrivener, M. Ben Haha, P. Juilland, C Levy.** 2022, RILEM Tech. Lett., 7, pp. 220-252.

66. *Hydration and carbonation of alternative binders.* **B. Kraft, R. Achenbach, H.M. Ludwig, M. Raupach.** 2022, Corros. Mater. Degrad., 3(1), pp. 19-52.

67. *Passivation of steel reinforcement in low carbon concrete.* **R. Achenbach, M. Raupach.** 2024, Buildings, 14(4), 895.

68. *Alternative clinker technologies for reducing carbon emissions in cement industry: a critical review.* **M. Antunes, R.L. Santos, J. Pereiera, P. Rocha, R.B. Horta, R. Colaço.** 2021, Materials, 15(1), 209.

69. *Celitement – a sustainable prospect for the cement industry.* **P. Stemmermann, U. Schweike, K. Garbev, G. Beuchle.** 2010, Cement International, 8(5), pp. 52-66.

70. *New CO2-reduced cementitious systems.* **P. Stemmermann.** s.l. : Walter de Gruyter GmbH, 2017, Cementitious Materials, pp. 333-352.

71. *Einphasiges hydraulisches Bindemittel, Verfahren zu seiner Herstellung und mit diesem Bindemittel hergestellter Baustoff.* **G. Beuchle, K. Garbev, U. Schweike, P. Stemmermann.** 2007, Patent Nr. DE 10 2007 035 257 B3.

72. *Einphasiges hydraulisches Bindemittel, Verfahren zu seiner Herstellung und mit diesem Bindemittel hergestellter Baustoff.* **G. Beuchle, K. Garbev, U. Schweike, P. Stemmermann.** 2007, Patent Nr. DE 10 2007 035 258 B3.

73. *Einphasiges hydraulisches Bindemittel, Verfahren zu seiner Herstellung und mit diesem Bindemittel hergestellter Baustoff.* **G. Beuchle, K. Garbev, U. Schweike, P. Stemmermann.** 2007, Patent Nr. DE 10 2007 035 259 B3.

74. *Hydration behavior of Celitement®: Kinetics, phase composition, microstructure and mechanical properties.* **K. Garbev, G. Beuchle, U. Schweike, P. Stemmermann.** 2011, 13th International Congress on the Chemistry of Cement.

75. *Preparation of a novel cementitious material from hydrothermally synthesized C–S–H phases.* **K. Garbev, G. Beuchle, U. Schweike, D. Merz, O. Dregert, P. Stemmermann.** 2014, J. Am. Ceram. Soc., 97(7), pp. 2298-2307.

76. *Chemo-mechanical characterization of hydrated calcium-hydrosilicates with coupled Raman-and nanoindentation measurements.* **P. Stemmermann, K. Garbev, B. Gasharova, G. Beuchle, M. Haist, T. Divoux.** 2020, Appl. Geochem., 118, 104582.

77. *Mechanochemical activation of the C-S-H binder Celitement.* **D. Hinder, A. Zimmermann, M. Fylak.** 2023, ce/papers, 6(6), pp. 54-61.

78. *Dauerhaftigkeitseigenschaften von alternativen Bindemitteln.* **R. Achenbach, B. Kraft, H.M. Ludwig, M. Raupach.** 2021, Beton-und Stahlbetonbau, 116(10), pp. 775-785.

79. *A new sustainable hydraulic binder based on calcium hydrosilicates.* **H. Möller.** 2010, Celitement.de, pp. 1-5.

80. *Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft.* **W. Ostwald.** s.l. : Akademische Verlagsgesellschaft mbH, 1919, Handbuch der allgemeinen Chemie.

81. *The historical development of mechanochemistry.* **L. Takacs.** 2013, Chem. Soc. Rev., 42(18), pp. 7649-7659.

82. *Mechanochemistry in nanoscience and minerals engineering.* **P. Baláž.** s.l. : Springer, 2008.

83. *A review on mechanical activation and mechanical alloying in stirred media mill.* **G. Mucsi.** 2019, Chem. Eng. Res. Des., 148, pp. 460-474.

84. *Mechanical activation of minerals by grinding pulverizing and morphology of particles.* **A.Z. Juhász, L. Opoczky.** s.l. : Ellis Horwood, 1990.

85. *Dynamics of mechanochemical processes.* **E.V. Boldyreva.** s.l. : Springer, 2013, The future of dynamic structural science, pp. 77-89.

86. *Spiers memorial lecture: mechanochemistry, tribochemistry, mechanical alloying–retrospect, achievements and challenges.* **E.V. Boldyreva.** 2023, Faraday Discuss., 241, pp. 9-62.

87. *Uses of Raman spectroscopy in cement chemistry.* **J. Bensted.** 1976, J. Am. Ceram. Soc., 59(3-4), pp. 140-143.

88. *Determination and imaging of binder remnants and aggregates in historic cement stone by Raman microscopy.* **T. Schmid, P. Dariz.** 2013, J. Raman Spectrosc., 44(6), pp. 882-891.

89. *Time-space-resolved chemical deconvolution of cementitious colloidal systems using Raman spectroscopy.* **H.C. Loh, H.J. Kim, F.J. Ulm, A. Masic.** 2021, Langmuir, 37(23), pp. 7019-7031.

90. *Confocal Raman Microscopy.* **T. Diening, O. Hollricher, J. Toporski.** s.l. : Springer, 2010.

91. *Some possibilities of Raman microprobe in cement chemistry.* **M. Conjeaud, H. Boyer.** 1980, Cem. Concr. Res., 10(1), pp. 61-70.

92. *Structural features of C-S-H (I) and its carbonation in air - a Raman spectroscopic study. Part I: fresh phases.* **K. Garbev, P. Stemmermann, L. Back, C. Breen, J. Yarwood, B. Gasharova.** 2007, J. Am. Ceram. Soc., 90(3), pp. 900-907.

93. *Structural features of C–S–H (I) and its carbonation in air - a Raman spectroscopic study. Part II: carbonated phases.* **L. Black, C. Breen, J. Yarwood, K. Garbev, P. Stemmermann, B. Gasharova.** 2007, J. Am. Ceram. Soc., 90(3), pp. 908-917.

94. *Effects of CO2 and temperature on the structure and chemistry of C-(A-)S-H investigated by Raman spectroscopy.* **S. Ortaboy, J. Li, G. Geng, R. J. Myers, P. J. Monteiro, R. Maboudian, C. Carraro.** 2017, RSC Adv., 7(77), pp. 48925-48933.

95. *Structural characterization of C-S-H and C-A-S-H samples - Part II: Local environment investigated by spectroscopic analyses.* **G. Renaudin, J. Russias, F. Leroux, C. Cau-dit-Coumes, F. Frizon.** 2009, J. Solid State Chem., 182(12), pp. 3320-3329.

96. *Raman spectroscopy: application to cementitious systems.* **S. Martinez-Ramírez, L. Fernández-Carrasco.** s.l. : Nova Science Publishers, 2011, Construction and building: design, materials and techniques, pp. 233-244.

97. *Solubility and characterization of synthesized 11 Å Al-tobermorite.* **B. Lothenbach, D. Jansen, Y. Yan, J. Schreiner.** 2022, Cem. Concr. Res., 159, 106871.

98. *Raman spectroscopy of cementitious materials.* **L. Black.** 2009, Spectrosc. Prop. Inorg. Organomet. Compd., 40, pp. 72-127.

99. *Hydration and carbonation of monoclinic C2S and C3S studied by Raman spectroscopy.* **J. Ibáñez, L. Artús, R. Cuscó, A. López, E. Menéndez, M.C. Andrade.** 2007, J. Raman Spectrosc. 38(1), pp. 61-67.

100. *Infrared and Raman vibrational modelling of β-C2S and C3S compounds.* **V. Timón, D. Torrens-Martins, L.J. Fernández-Carrasco, S. Martínez-Ramírez.** 2023, Cem. Concr. Res., 169, 107162.

101. *An in-situ Raman spectroscopy study of the hydration of tricalcium silicate.* **M. Tarrida, M. Madon, B. Le Rolland, P. Colombet.** 1995, Adv. Cem. Based Mater., 2(1), pp. 15-20.

102. *Vibrational spectra, force constants, and Si-O bond character in calcium silicate crystal structure.* **M. Handke.** 1986, Appl. Spectrosc. 40(6), pp. 871-877.

103. *Raman spectroscopic investigations of dicalcium silicate: polymorphs and high-temperature phase transformations.* **C. Remy, B. Reynard, M. Madon.** 1997, J. Am. Ceram. Soc., 80(2), pp. 413-423.

104. *Ageing of oilfield cement at high humidity: a combined FEG-ESEM and Raman microscopic investigation.* **C.S. Deng, C. Breen, J. Yarwood, S. Habesch, J. Phipps, B. Craster, G. Maitland.** 2002, J. Mater. Chem., 12(10), pp. 3105-3112.

105. *New high-pressure phase and pressure-induced amorphization of Ca(OH)2: grain size effect.* **S. Ekbundit, K. Leinenweber, J.L. Jarger, J.S. Robinson, M. Verhelst-Voorhees, G.H. Wolf.** 1996, J. Solid State Chem., 126(2), pp. 300-307.

106. *Infrared and Raman spectral studies in cement and concrete.* **S.N. Ghosh, S.K. Handoo.** 1980, Cem. Concr. Res., 10(6), pp. 771-782.

107. *Comparison of IR techniques for the characterization of construction cement minerals and hydrated products.* **A.H. Delgado, R.M. Paroli, J.J. Beaudoin.** 1996, Appl. Spectrosc., 50(8), pp. 970-976.

108. *FTIR study on the polymorphic structure of tricalcium silicate.* **X. Ren, W. Zhang, J. Ye.** 2017, Cem. Concr. Res., 99, pp. 129-136.

109. *Calcium silicate hydrate (II) ("C-S-H (II)").* **J.A. Gard, H.F.W. Taylor.** 1976, Cem. Concr. Res., 6(5), pp. 667-677.

110. *FTIR study of the effect of temperature and nanosilica on the nano structure of C–S–H gel formed by hydrating tricalcium silicate.* **I.F. Sáez del Bosque, S. Martínez-Ramírez, M.T. Blanco-Varela.** 2014, Constr. Build. Mater., 52, pp. 314-323.

111. *Deconvolution of infrared absorption bands: advanced nano-structural characterization of cements.* **G. Pérez, A. Guerrero, J.J. Gaitero, S.Goñi.** 2012, 4th International Conference of Nanotechnology in Construction - NICOM4.

112. *Calcium silicate hydrate - in situ development of the silicate structure followed by infrared spectroscopy.* **E. John, D. Stephan.** 2021, J. Am. Ceram. Soc., 104(12), pp. 6611-6624.

113. *Overview about the use of Fourier transform infrared spectroscopy to study cementitious materials.* **M. Horgnies, J.J. Chen, C. Bouillon.** 2013, WIT Trans. Eng. Sci., 77, pp. 251-262.

114. *Infrared spectroscopy in the analysis of building and construction materials.* **L. Fernández-Carrasco, D. Torrens-Martín, L.M. Morales, S. Martínez-Ramírez.** 2012, Infrared spectroscopy – Materials science, engineering and technology, pp. 369-382.

115. *Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy.* **T.L. Hughes, C.M. Methven, T.G. Jones, S.E. Pelham, P. Fletcher, C. Hall.** 1995, Adv. Cem. Based Mater., 2(3), pp. 91-104.

116. *Effect of alkali hydroxide on calcium silicate hydrate (C-S-H).* **Y. Yan, S.Y. Yang, G.D. Miron, I.E. Collings, E. L'Hôpital, J. Skibsted, F. Winnefeld, K. Scrivener, B. Lothenbach.** 2022, Cem. Concr. Res., 151, 106636.

117. *The effect of equilibration time on Al uptake in C-S-H.* **S. Barzgar, M. Tarik, C. Ludwig, B. Lothenbach.** 2021, Cem. Concr. Res., 144, 106438.

118. *Investigations of calcium silicate hydrate structure using silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopy.* **J.F. Young.** 1988, J. Am. Ceram. Soc., 71(3), pp. C-118-C-120.

119. *A high resolution 29Si NMR study of the hydration of tricalciumsilicate.* **E. Lippmaa, M. Mägi, M. Tarmak, W. Wieker, A.R. Grimmer.** 1982, Cem. Concr. Res., 12(5), pp. 597-602.

120. *Silicon-29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of calcium silicate hydrates.* **M. Grutzeck, A. Benesi, B. Fanning.** 1989, J. Am. Ceram. Soc., 72(4), pp. 665-668.

121. *C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR.* **I. Klur, B. Pollet, J. Virlet, A. Nonat.** 1998, Nuclear magnetic resonance spectroscopy of cement-based materials, pp. 119-141.

122. *Application of selective 29Si isotopic enrichment to studies of the structure of calcium silicate hydrate (C-S-H) gels.* **A.R. Brough, C.M. Dobson, I.G. Richardson, G.W. Groves.** 1994, J. Am. Ceram. Soc., 77(2), pp. 593-596.

123. *29Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate.* **X. Cong, R.J. Kirkpatrick.** 1996, Adv. Cem. Based Mater., 3(3-4), pp. 144-156.

124. *Application of 29Si homonuclear and 1H-29Si heteronuclear NMR correlation to structural studies of calcium silicate hydrates.* **F. Brunet, P. Beratni, T. Charpentier, A. Nonat, J. Virlet.** 2004, J. Phys. Chem. B, 108(40), pp. 15494-15502.

125. *Effect of starting materials on the synthesis of tobermorite.* **H. Sato, M. Grutzeck.** 1991, MRS Online Proceedings Library, 245, pp. 235-240.

126. *High-resolution silicon-29 nuclear magnetic resonance spectroscopic study of rock-forming silicates.* **K.A. Smith, R.J. Kirkpatrick, R.J. Oldfield.** 1983, Am. Mineral., 68(11-12), pp. 1206-1215.

127. *Solid-state high-resolution 29Si NMR spectroscopy of synthetic 14Å, 11Å and 9Å tobermorites.* **W. Wieker, A.R. Grimmer, A. Winkler, M. Mägi, M. Tarmak, E. Lippmaa.** 1982, Cem. Concr. Res., 12(3), pp. 333-339.

128. *Study of calcium silicate hydrates by solid state high resolution 29Si nuclear magnetic resonance.* **G.M.M. Bell, J. Bensted, F.P. Glasser, E.E. Lachowski, D.R. Roberts, M.J. Taylor.** 1990, Adv. Cem. Res., 3(9), pp. 23-27.

129. *Incorporation of sodium and aluminum in cementitious calcium-alumino-silicate-hydrate C-(A)-S-H phases studied by 23Na, 27Al and 29Si MAS NMR spectroscopy.* **S.Y. Yang, Y. Yan, B. Lothenbach, J. Skibsted.** 2021, J. Phys. Chem. C, 125(51), pp. 27975-27995.

130. *Location of aluminum in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by 29Si and 27Al NMR and EELS.* **I.G. Richardson A.R. Brough, R. Brydson, G.W. Groves, C.M. Dobson.** 1993, J. Am. Ceram. Soc., 76(9), pp. 2285-2288.

131. *The nature of C-S-H in hardened cements.* **I.G. Richardson.** 1999, Cem. Concr. Res., 29(8), pp. 1131-1147.

132. *The role of Al in C-S-H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples.* **G.K. Sun, J.F. Young, R.J. Kirkpatrick.** 2006, Cem. Concr. Res., 36(1), pp. 18-29.

133. *27Al and 29Si magic angle spinning nuclear magnetic resonance spectroscopy of Al-substituted tobermorites.* **S. Komarneni, R. Roy, D.M. Roy, C.A. Fyfe, G.J. Kennedy, A.A. Bothner-By, J. Dadok, A.S. Chesnick.** 1985, J. Mater. Sci., 20, pp. 4209-4214.

134. *Lange's Handbook of Chemistry.* **J.A. Dean.** 15. Edition, s.l. : McGraw-Hill Inc., 1999.

135. *29Si NMR in cement: a theoretical study on calcium silicate hydrates.* **P. Rejmak, J.S. Dolado, M.J. Stott, A. Ayuela.** 2012, J. Phys. Chem. C, 116(17), pp. 9755-9761.

136. *29Si chemical shift anisotropies in hydrated calcium silicates: a computational study.* **P. Rejmak, J.S. Dolado, M.J. Stott, A. Ayuela.** 2013, J. Phys. Chem. C, 117(16), pp. 8374-8380.

137. *Insights into early hydration of Portland limestone cement from infrared spectroscopy and isothermal calorimetry.* **R. Ylmén, L. Wadsö, I. Panas.** 2010, Cem. Concr. Res., 40(10), pp. 1541-1546.

138. *Monitoring early hydration of cement by ex situ and in situ ATR-FTIR – a comparative study.* **R. Ylmén, U. Jäglid, I. Panas.** 2014, J. Am. Ceram. Soc., 97(11), pp. 3669-3675.

139. *Bridging the gap between NMR measured mean silicate chain length and nano-scale silicate polymorphism of calcium silicate hydrates.* **Y. Chiang, S.W. Chang.** 2021, Cem. Concr. Res., 140, 106268.

140. *Synthesis of monocrystalline Ca3SiO5 using the optical floating zone method.* **C. Naber, F. Goetz-Neunhoeffer, M. Göbbels, C. Rößler, J. Neubauer.** 2016, Cem. Concr. Res., 85, pp. 156-162.

141. *Preparation and characterization of alkali-activated white belite cements.* **K. Morsli, Á.G. de la Torre, A.J.M. Cuberos, M. Zahir, M.A.G. Aranda.** 2009, Mater. Constr., 59(294), pp. 19-29.

142. *Revisiting the microstructure of hydrated tricalcium silicate – a comparison to Portland cement.* **K.O. Kjellsen, H. Justnes.** 2004, Cem. Concr. Compos., 26(8), pp. 947-956.

143. *Surfactant-induced growth of a calcium hydroxide coating at the concrete surface.* **E. Gueit, E. Darque-Ceretti, P. Tintillier, M. Horgnies.** 2012, J. Coat. Technol. Res., 9(3), pp. 337-346.

144. *The effect of water-to-cement ratio on the hydration kinetics of tricalcium silicate cements: Testing the two-step hydration hypothesis.* **D.M. Kirby, J.J. Biernacki.** 2012, Cem. Concr. Res., 42(8), pp. 1147-1156.

145. *Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using µic.* **S. Bishnoi, K.L. Scrivener.** 2009, Cem. Concr. Res., 39(10), pp. 849-860.

146. *Elucidating the effect of water-to-cement ratio on the hydration mechanisms of cement.* **A.M. Ley-Hernandez, J. Lapeyre, R. Cook, A. Kumar, D. Feys.** 2018, ACS omega, 3(5), pp. 5092-5105.

147. *Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement.* **J. Björnström, A. Martinelli, A. Matic, L. Börjesson, I. Panas.** 2004, Chem. Phys. Lett., 392(1-3), pp. 242-248.

148. *Local structure and Ca/Si ratio in C-S-H gels from hydration of blends of tricalcium silicate and silica fume.* **A. Cuesta, I. Santacruz, A.G. De la Torre, M. Dapiaggi, J.D. Zea-Garcia, M.A.G. Aranda.** 2021, Cem. Concr. Res., 143, 106405.

149. *Multiscale understanding of tricalcium silicate hydration reactions.* **A. Cuesta, J.D. Zea-Garcia, D. Londono-Zuluaga, A.G. De la Torre, I. Santacruz, O. Vallcorba, M. Dapiaggi, S.G. Sanfélix, M.A.G. Aranda.** 2018, Sci. Rep., 8(1), 8544.

150. *A coupled nanoindentation/SEM-EDS study on low water/cement ratio Portland cement paste: evidence for C–S–H/Ca(OH)2 nanocomposites.* **J.J. Chen, L. Sorelli, M. Vandamme, F.J. Ulm, G. Chanvillard.** 2010, J. Am. Ceram. Soc., 93(5), pp. 1484-1493.

151. *Quantitative X-ray pair distribution function analysis of nanocrystalline calcium silicate hydrates: a contribution to the understanding of cement chemistry.* **S. Grangeon, A. Fernandez-Martinez, A. Baronnet, N. Marty, A. Poulain, E. Elkaim, C. Roosz, S. Gaboreau, P. Henocq, F. Claret.** 2017, J. Appl. Crystallogr., 50(1), pp. 14-21.

152. *Calcium hydroxide distribution and calcium silicate hydrate composition in tricalcium silicate and β-dicalcium silicate pastes.* **H.F.W. Taylor, D.E. Newbury.** 1984, Cem. Concr. Res., 14(1), pp. 93-98.

153. *Solubility and structure of calcium silicate hydrate.* **J.J. Chen, J.J. Thomas, H.F.W. Taylor, H.M. Jennings.** 2004, Cem. Concr. Res., 34(9), pp. 1499-1519.

154. *Ca-OH bonding in the C-S-H gel phase of tricalcium silicate and white Portland cement pastes measured by inelastic neutron scattering.* **J.J. Thomas, J.J. Chen, H.M. Jennings, D.A. Neumann.** 2003, Chem. Mater., 15(20), pp. 3813-3817.

155. *Effects of decalcification on the microstructure and surface area of cement and tricalcium silicate pastes.* **J.J. Thomas, J.J. Chen, A.J. Allen, H.M. Jennings.** 2004, Cem. Concr. Res., 34(12), pp. 2297-2307.

156. *C-S-H gels: Interpretation of 29Si MAS-NMR Spectra.* **I. García-Lodeiro, A. Fernández-Jiménez, I. Sobrados, J. Sanz, A. Palomo.** 2012, J. Am. Ceram. Soc., 95(4), pp. 1440-1446.

157. *Silicate bond characteristics in calcium-silicate-hydrates determined by high pressure Raman spectroscopy.* **D.W. Gardner, J. Li, A. Morshedifard, S. Masoumi, M.J.A. Qomi, P.J.M Monteiro, R. Maboudian, C. Carraro.** 2020, J. Phys. Chem. C, 124(33), pp. 18335-18345.

158. *Kinetics of Al uptake in synthetic calcium silicate hydrate (C-S-H).* **Y. Yan. E. Bernard, G.D. Miron, D. Rentsch, B. Ma, K. Scrivener, B. Lothenbach.** 2023, Cem. Concr. Res., 172, 107250.

159. *Thermodynamic properties of C-S-H, C-A-S-H and M-S-H phases: Results from direct measurements and predictive modelling.* **C. Roosz, P. Vieillard, P. Blanc, S. Gaboreau, H. Gailhanou, D. Braithwaite, V. Montouillout, R. Denoyel, P. Henocq, B. Madé.** 2018, Appl. Geochem., 92, pp. 140-156.

160. *A new model for the formation of calcium silicate hydrate (C-S-H).* **M.W. Grutzeck.** 1999, Mater. Res. Innov., 3, pp. 160-170.

161. *Effect of temperature on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-S-H).* **E. Gallucci, X. Zhang, K.L. Scrivener.** 2013, Cem. Concr. Res., 53, pp. 185-195.

162. *Structure, bonding and morphology of hydrothermally synthesised xonotlite.* **L. Black, K. Garbev, A. Stumm.** 2009, Adv. Appl. Ceram., 108(3), pp. 137-144.

163. *Effects of the temperature and relative humidity on the structure of C-S-H gel.* **X. Cong, R.J. Kirkpatrick.** 1995, Cem. Concr. Res., 25(6), pp. 1237-1245.

164. *A molecular dynamics study of the aluminosilicate chains structure in Al-rich calcium silicate hydrated (C-S-H) gels.* **H. Manzano, J.S. Dolado, M. Griebel, J. Hamaekers.** 2008, Phys. Status Solidi A, 205(6), pp. 1324-1329.

165. *Effect of magnesium on calcium silicate hydrate (C-S-H).* **E. Bernard, B. Lothenbach, F. Le Goff, I. Pochard, A. Dauzères.** 2017, Cem. Concr. Res., 97, pp. 61-72.

166. *Cell dimensions and composition of nanocrystalline calcium silicate hydrate solid solutions. Part 2: X-ray and thermogravimetry study.* **K. Garbev, M. Bornefeld, G. Beuchle, P. Stemmermann.** 2008, J. Am. Ceram. Soc., 91(9), pp. 3015-3023.

167. *Characterization of 40-year-old calcium silicate pastes by thermal methods and other techniques.* **P. Murzyn, G. Malata, J. Wisniewska, E. Kapeluszna, W. Nocun-Wczelik.** 2019, J. Therm. Anal. Calorim., 138, pp. 4271-4278.

168. *A new method for rapid brucite quantification using thermogravimetric analysis.* **C.C. Turvey, E.R. Wynands, G.M. Dipple.** 2022, Thermochim. Acta, 718, 179366.

169. *Characterizations of the thermal decomposition of brucite prepared by sol-gel technique for synthesis of nanocrystalline MgO.* **J.A. Wang, O. Novaro, X. Bokhimi, T. Lopez, R. Gomez, J. Navarette, M.E. Llanos, E. López-Salinas.** 1998, Mater. Lett., 35(5-6), pp. 317-323.

170. *Mineral replacement rate of olivine by chrysotile and brucite under high alkaline conditions.* **R. Lafay, G. Montes-Hernandez, E. Janots, R. Chiriac, N. Findling, F. Toche.** 2012, J. Cryst. Growth, 347(1), pp. 62-72.

171. *Calibrated quantitative thermogravimetric analysis for the determination of portlandite and calcite content in hydrated cementitious systems.* **Y.A. Villagrán-Zaccardi, H. Egüez-Alava, K. De Buysser, E. Gruyaert, N. De Belie.** 2017, Mater. Struct., 50, 179.

172. *Carbonation activated binders from pure calcium silicates: Reaction kinetics and performance controlling factors.* **W. Ashraf, J. Olek.** 2018, Cem. Concr. Compos., 93, pp. 85-89.

173. *The crystal structure of kilchoanite, Ca6 (SiO4)(Si3O10), with some comments on related phases.* **H.F.W. Taylor.** 1971, Mineral. Mag., 38(293), pp. 26-31.

174. *Thermal dehydration of tobermorite and jennite.* **P. Yu, R.J. Kirkpatrick.** 1999, Concr. Sci. Eng., 1(3), pp. 185-191.

175. *The kinetics and mechanisms of amorphous calcium carbonate (ACC) crystallization to calcite, via vaterite.* **J.D. Rodriguez-Blanco, S. Shaw, L.G. Benning.** 2011, Nanoscale, 3(1), pp. 265-271.

176. *Application of Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) coupled with multivariate regression for calcium carbonate (CaCO3) quantification in cement.* **V.H.J.M. dos Santos, D. Pontin, G.G.D. Ponzi, A.S.D.G. e Stepanha, R.B. Martel, M.K. Schütz, S.M.O. Einloft, F.D. Vecchia.** 2021, Constr. Build. Mater., 313, 125413.

177. *Hydration of alite containing aluminium.* **F. Begarin, S. Garrault, A. Nonat, L. Nicoleau.** 2011, Adv. Appl. Ceram., 110(3), pp. 127-130.

178. *Influence of aluminium on the hydration of triclinic C3S with addition of KOH solution.* **D. Wagner, F. Bellmann, J. Neubauer.** 2020, Cem. Concr. Res. 137, 106198.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Einfluss des Wasser-Zement-Verhältnisses auf das Gefüge des Zementsteins, entnommen aus Zement und Kalk von Stark und Wicht. (18) 5

Abbildung 2: Wärmeflusskurve der Hydratation des in dieser Arbeit untersuchten C_3S. Unterteilung in die von Stark und Wicht beschriebenen fünf Perioden der Zementhydratation. (18) 7

Abbildung 3: Schematischer Aufbau der Struktur von 14 Å Tobermorit. SiO_4-Tetraeder in blau und Calcium-Kationen in grau. 13

Abbildung 4: Schematischer Aufbau der Struktur von C-S-H. SiO_4-Tetraeder in blau und Calcium-Kationen in grau. 14

Abbildung 5: Anstieg des Forschungsinteresses an alternativen, nachhaltigeren Bindemitteln, basierend auf der Anzahl von Publikationen pro Jahr auf Google Scholar (Stand 07.08.2024). 16

Abbildung 6: Schematischer, vereinfachter Herstellungsprozess von Celitement. 18

Abbildung 7: Celitement (links) und ein CEM I (rechts). 19

Abbildung 8: Autoklav im Technikum der Celitement GmbH & Co. KG. 20

Abbildung 9: Rührwerkskugelmühle SpheRho im Technikum der Celitement GmbH & Co. KG. 21

Abbildung 10: Kleine Palla-Mühle im Technikum der Celitement GmbH & Co. KG. 22

Abbildung 11: Anwendung der Aufteilung in die drei Stufen der Aktivierung nach Juhász und Opoczky auf den Verlauf von spezifischer Oberfläche und Partikelgröße bei Celitement. (77) (84) 24

Abbildung 12: Arten der Energieübertragung beim Mahlvorgang. Kompression (oben links), Reibung (oben Mitte), Schlagkräfte durch Aufprall des Mahlkörpers (oben rechts), Scherkräfte (unten links), Schlagkräfte durch Kollision der Partikel mit der Mühlenwand oder untereinander (unten Mitte und rechts). Angelehnt an Baláž. (82) 24

Abbildung 13: Raman-Spektren von m-C_3S, β-C_2S, C-S-H und Portlandit. 28

Abbildung 14: Veranschaulichung der Überlagerung der Spektren von C_3S, C_2S und C-S-H im Bereich der Silica-Streckschwingungen. 29

Abbildung 15: ^{29}Si-NMR-Spektrum einer Celitement Syntheseprobe mit Peak bei -85 ppm und Schultern bei -79 ppm und -89 ppm. 32

Abbildung 16: Schematische Darstellung einer C-S-H-Kette mit fünf Kettengliedern. Die SiO_4-Tetraeder (blau) befinden sich in drei unterschiedlichen Positionen und sind dadurch unterschiedlich stark durch andere Tetraeder und Calcium-Kationen (grau) abgeschirmt. 33

Abbildung 17: Schematische Darstellung einer C-S-H-Struktur, bei der die SiO_4-Tetraeder (blau) in verbrückender Position miteinander verknüpft sind. Die Tetraeder neben den Q^3-Tetraedern werden hierbei als Q^{2v} bezeichnet. 35

Abbildung 18: Schematische Darstellung einer C-(A-)S-H-Struktur, bei der ein AlO_4-Tetraeder (orange) in verbrückender Position vorliegt und mit einem SiO_4-Tetraeder (blau) der gegenüberliegenden C-S-H Kette verknüpft ist. Die mit diesem AlO_4-Tetraeder verbundenen SiO_4-Tetraeder erhalten den Zusatz (1Al). 36

Abbildung 19: Probenträger zur *in situ* Raman-Messung der Hydratation aus Teflon mit Deckel (Seitenansicht, links), gefüllt mit Paste zur *in situ* Messung (Seitenansicht, Mitte und Ansicht von unten, rechts). 37

Abbildung 20: Raman-Spektrum eines Punkts einer Flächenmessung mit einem Artefakt aus kosmischer Hintergrundstrahlung. Nach Anwendung von CRR resultierendes Spektrum (blau) und entfernte Bereiche (rot). 39

Abbildung 21: Raman-Spektrum mit signifikantem Hintergrund aufgrund von Streulichteffekten (rot) und Anpassung des Hintergrunds für den Hintergrundabzug in blau. 40

Abbildung 22: Raman-Image einer sieben Tage hydratisierten Probe mit vier Komponenten: C-S-H (gelb), C_3S (rot), C_2S (blau) und Portlandit (türkis). 40

Abbildung 23: Kontrastbild der Gesamtintensität der Raman-Spektren (A), Kontrastbilder zur schrittweisen Auswahl der Punkte mit aktuell höchster Gesamtintensität (B), darunter die Verteilungen der einzelnen Komponenten (C), finales Kontrastbild (D), Spektren der bereits ausgewählten Komponenten (E) und Versuch, ein Spektrum (rot) über Spektren bereits ausgewählter Komponenten (blau) zu rekonstruieren (F). 42

Abbildung 24: Raman-Image zur Verteilung von C-S-H mit angewandter Level-Maske (links) und Vergleich des Spektrums von C-S-H aus TCA (rot) und des Durchschnittsspektrums aus dem mittels Level-Maske ausgewählten Bereich (blau). 43

Abbildung 25: Probenhalter zur *in situ* IR-Messung der Hydratation aus Teflon mit Deckel (Seitenansicht, links), gefüllt mit Paste zur in situ Messung (Seitenansicht, Mitte und Ansicht von unten, rechts). 44

Abbildung 26: Für den Wasserabzug verwendetes IR-Spektrum von Wasser..... 45

Abbildung 27: IR-Spektren einer *in situ* Messung der Hydratation von C_3S zu Hydratationsbeginn (rot) und nach 16 Stunden Hydratationsdauer (blau) (A). Dieselben Spektren nach Wasser- und Hintergrundabzug (B). Silica-Bereich des aus beiden Spektren gebildeten Differenzspektrums (C)..... 46

Abbildung 28: Probenbezeichnung der Celitement-Proben..... 57

Abbildung 29: Durchschnittsspektrum des synthetisch hergestellten C_3S..... 59

Abbildung 30: Durchschnittsspektren der unterschiedlichen in der C_3S-Probe enthaltenen Komponenten m-C_3S (rot), β-C_2S (blau) und einer weiteren C_2S-Phase (grün) sowie Raman-Image der vermessenen Probenfläche... 60

Abbildung 31: Spektrum der zweiten C_2S-Phase (grün) und Kombination der Spektren von m-C_3S und β-C_2S (lila). 61

Abbildung 32: IR-Spektrum von synthetisch hergestelltem C_3S mit etwa 5 % C_2S..... 62

Abbildung 33: Dekonvolution des IR-Spektrums von C_3S im Bereich der Silica-Streckschwingungen. Banden von C_3S in rot und C_2S in blau..... 62

Abbildung 34: Raman-Image einer drei Tage bei w/b = 0,5 hydratisierten C_3S-Probe (oben rechts) mit den Phasen C_3S (rot), C_2S (blau), C-S-H (gelb) und CH (türkis). Verteilung der einzelnen Komponenten (oben links) und für das Imaging verwendete Spektren der Komponenten (unten)..... 64

Abbildung 35: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5..... 65

Abbildung 36: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5..... 66

Abbildung 37: Wasser (weiß) in der C_3S-Paste mit w/b = 0,5 zu Hydratationsbeginn, nach 12 h, nach 18 h und nach 72 h (von links nach rechts)..... 66

Abbildung 38: Raman-Images einer C_3S-Paste mit w/b = 0,5. Abgebildet sind C_3S (rot), C_2S (blau), C-S-H (gelb) und CH (türkis) nach 12 h, 18 h, 48 h und 72 h (von links nach rechts)..... 67

Abbildung 39: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5. Durchschnittsspektren der Bereiche ohne Portlanditbildung in den ersten zwei Tagen..... 67

Abbildung 40: Normierte Phasenentwicklung von C-S-H (korrigiert, dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis), Portlandit (korrigiert, türkises Dreieck) und Wasser (graues Dreieck) bei der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5. Auf Basis des Bereichs ohne (links) und mit früher Portlanditbildung (rechts). 68

Abbildung 41: Wasser (weiß) in der C_3S-Paste mit w/b = 1,0 zu Hydratationsbeginn, nach 12 h und nach 48 h (von links nach rechts). 69

Abbildung 42: Raman-Images einer C_3S-Paste mit w/b = 1,0. Abgebildet sind C_3S (rot), C_2S (blau), C-S-H (gelb) und Wasser (weiß) zu Hydratationsbeginn, nach 12 h, 24 h und 48 h (von links nach rechts)..... 69

Abbildung 43: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 1,0..... 70

Abbildung 44: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 1,0..... 70

Abbildung 45: Normierte Phasenentwicklung von C-S-H (korrigiert, dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis), Portlandit (korrigiert, türkiser Pfeil nach oben) und Wasser (grauer Pfeil nach unten) bei der Hydratation von C_3S mit w/b = 1,0..... 71

Abbildung 46: Raman-Durchschnittsspektren der Probenbereiche der Hydratationsprobe mit w/b = 0,5 ohne starke Änderung im Wassergehalt (links) und mit Austrocknung der Kapillarporen (rechts) nach 12 h (rot) und 18 h (blau). 72

Abbildung 47: Signalintensität von C_3S-Körnern vor (links) und nach dem Austrocknen der Kapillarporen (rechts). Bereich mit Wasser zwischen den Körnern und dem Deckglas (weiß, Mitte). 73

Abbildung 48: Veränderung der normierten Wasserbande bei der Hydratation von C_3S bei w/b = 1,0..... 74

Abbildung 49: *In situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5..... 75

Abbildung 50: *In situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5. Zoom auf den Bereich der Banden von Silica-Streckschwingungen. 75

Abbildung 51: Silica-Bereich der *in situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5 nach Abzug des Spektrums von Wasser..... 76

Abbildung 52: Differenzspektren gebildet aus den *in situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S bei w/b = 0,5, nach Abzug des Spektrums von Wasser. 76

Abbildung 53: IR-Differenzspektrum der Probe von C_3S nach vier Stunden Hydratation bei w/b = 0,5 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau..... 77

Abbildung 54: IR-Differenzspektrum der Probe von C_3S nach zehn Stunden Hydratation bei w/b = 0,5 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 78

Abbildung 55: IR-Differenzspektrum der Probe von C_3S nach 24 Stunden Hydratation bei w/b = 0,5 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 78

Abbildung 56: Normierte Entwicklung der vier Banden mit der höchsten Intensität im IR-Differenzspektrum der Hydratation von C_3S, der Bande von C3S bei 873 cm^{-1} und der Hydratationswärme bei w/b = 0,5. 79

Abbildung 57: Entwicklung der Änderungsrate der Peakflächen von C-S-H und C_3S sowie Wärmefluss bei der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5. 80

Abbildung 58: Auf 24 Stunden Messdauer normierte Phasenentwicklung von C-S-H (korrigiert, dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis), Portlandit (korrigiert, türkiser Pfeil nach oben) und Wasser (grauer Pfeil nach unten) bei der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5, gemessen *in situ* mittels IR-Spektroskopie. 81

Abbildung 59: Auf 24 Stunden Messdauer normierte Phasenentwicklung von C-S-H (korrigiert, dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis), Portlandit (korrigiert, türkiser Pfeil nach oben) und Wasser (grauer Pfeil nach unten) bei der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5, gemessen *in situ* mittels IR-Spektroskopie. Messung 2 links, Messung 3 rechts. 81

Abbildung 60: Normierte Phasenentwicklung von C-S-H (korrigiert, dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis), Portlandit (korrigiert, türkiser Pfeil nach oben) und Wasser (grauer Pfeil nach unten) bei der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5, gemessen mittels *in situ* IR-Spektroskopie. Messung 2 auf 60 Stunden Messdauer normiert (links) und Messung 3 auf 72 Stunden Messdauer normiert (rechts). 82

Abbildung 61: Gegenüberstellung der Zunahme von C-S-H und Portlandit und der Abnahme von C_3S und Wasser gemessen mit IR- und Raman-Spektroskopie und der freigesetzten Hydratationswärme, gemessen bei w/b = 0,5. 83

Abbildung 62: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 30 % SiO_2 bei w/b = 3,0. 86

Abbildung 63: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 15 % SiO_2 bei w/b = 1,5. Die Messung wurde mit dem optischen Gitter mit 1800 g/mm durchgeführt. 87

Abbildung 64: Vergleich der Raman-Spektren einer Probe mit 15 % SiO_2, gemessen mit hoher spektraler Auflösung (1 cm^{-1}, blau) und geringer spektraler Auflösung (3 cm^{-1}, rot). Vergleich von C_3S zu Hydratationsbeginn (oben) und Vergleich von C-S-H nach einem Tag Hydratationsdauer (unten). 88

Abbildung 65: Normierte Raman-Phasenentwicklung von C-S-H (dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis) und Portlandit (türkises Dreieck) und Wasser bei der Hydratation von C_3S-Proben mit 2,5 % SiO_2 (w/b = 0,66, oben links), 5 % SiO_2 (w/b = 0,75, oben rechts), 10 % SiO_2 (w/b = 1, unten links) und 15 % SiO_2 (w/b = 1,5, unten rechts). 89

Abbildung 66: Normierte Raman-Phasenentwicklung von C-S-H (dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis) und Portlandit (türkises Dreieck) und Wasser bei der Hydratation von C_3S-Proben mit 20 % SiO_2 (w/b = 2, oben links), 30 % SiO_2 (w/b = 3, oben rechts) und 40 % SiO_2 (w/b = 4, unten). 90

Abbildung 67: Raman-Images der C_3S-Paste mit 15 %SiO_2 und w/b = 1,5. Abgebildet sind C_3S (rot), C_2S (blau), C-S-H (gelb) und Portlandit (türkis) nach 15 h, 18 h, 24 h und 30 h (von links nach rechts)..... 91

Abbildung 68: Raman-Banden von C-S-H aus der Hydratation von C_3S mit unterschiedlichem Gehalt an kolloidalem SiO_2. Die Hydratationsdauer betrug sieben Tage. Die Spektren wurden auf das Maximum der Bande bei 670 cm^{-1} normiert. 93

Abbildung 69: Raman-Spektrum des C-S-H aus der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S, angepasst mit Gauß-Peaks. 94

Abbildung 70: Raman-Spektrum des C-S-H aus der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S mit 20 % SiO_2, angepasst mit Gauß-Peaks. 95

Abbildung 71: Raman-Spektrum des C-S-H aus der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S mit 40 % SiO_2, angepasst mit Gauß-Peaks. 96

Abbildung 72: Veränderung des Verhältnisses der Raman-Peakflächen der Q^1-Streckschwingung zu den Peakflächen der Q^2- und Q^3-Streckschwingung mit zunehmendem C/S-Verhältnis. Gemessen an sieben Tage hydratisierten Proben von C_3S mit unterschiedlichem Silica-Gehalt. 97

Abbildung 73: Mittlere Kettenlänge, berechnet aus den Raman-Fits der Proben aus der Hydratation von C_3S mit SiO_2 (rot), der synthetischen C-S-H-Proben (schwarz) und theoretischer Datenpunkte aus dem polynomischen Fit aller Proben aus **Abbildung 72** (blau). Die schwarzen Linien begrenzen den Bereich, in dem Datenpunkte aus der Literatur liegen. 98

Abbildung 74: IR-Differenzspektren der Hydratation von C_3S mit 25 % SiO_2 bei einem w/b-Verhältnis von 2,2 (Reinspektren in **Abbildung A 30**). 100

Abbildung 75: IR-Differenzspektrum der Probe von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt nach einer Stunde Hydratation bei w/b = 2,2 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 101

Abbildung 76: IR-Differenzspektrum der Probe von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt nach 16 Stunden Hydratation bei w/b = 2,2 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 101

Abbildung 77: IR-Differenzspektrum der Probe von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt nach 24 Stunden Hydratation bei w/b = 2,2 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 102

Abbildung 78: IR-Differenzspektrum der Probe von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt nach 36 Stunden Hydratation bei w/b = 2,2 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 102

Abbildung 79: IR-Differenzspektrum der Probe von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt nach 72 Stunden Hydratation bei w/b = 2,2 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 103

Abbildung 80: Normierte Entwicklung der Banden von Q^1- und Q^2-SiO_4-Tetraedern bei der Hydratation von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt und der Bande von SiO_2 bei 1075 cm^{-1}. Bestimmt über Peak-Anpassung der IR-Differenzspektren. 104

Abbildung 81: Normierte Entwicklung der restlichen, für die Anpassung der IR-Differenzspektren der Hydratation von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt verwendeten Banden und der Bande von SiO_2 bei 1075 cm^{-1}..... 105

Abbildung 82: Wärmefluss (links) und kumulative Hydratationswärme (rechts) der Hydratation von reinem C_3S (schwarz) und C_3S-Proben mit 5 % SiO_2 (blau), 15 % SiO_2 (rot) und 30 % SiO_2 (grün)..... 107

Abbildung 83: Phasenverlauf, bestimmt über die Absorption bei der IR-Spektroskopie, und Entwicklung der Hydratationswärme bei der Hydratation von C_3S. 108

Abbildung 84: Phasenverlauf, bestimmt über die Absorption bei der IR-Spektroskopie, und Entwicklung der auf die Wärme nach 36 h normierten Hydratationswärme bei der Hydratation von C_3S mit 30 % SiO_2-Gehalt. 109

Abbildung 85: Schematischer Ablauf der Hydratation von C_3S. 110

Abbildung 86: Kettenwachstum bei System mit Calcium-Mangel nach bereits erfolgter Auflösung von Portlandit. 111

Abbildung 87: ^{29}Si-NMR-Spektrum der Syntheseprobe C-r angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks..... 114

Abbildung 88: Raman-Spektrum der Syntheseprobe C-r. 115

Abbildung 89: IR-Spektrum der Syntheseprobe C-r..... 116

Abbildung 90: ^{29}Si-NMR-Spektren von Syntheseproben mit unterschiedlichem Al-Gehalt. 118

Abbildung 91: ^{27}Al-NMR-Spektren von Syntheseproben mit unterschiedlichem Al-Gehalt. 119

Abbildung 92: ^{29}Si-NMR-Spektrum der Syntheseprobe C-s-3 angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks. 120

Abbildung 93: ^{29}Si-NMR-Spektrum der Syntheseprobe C-s-2 angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks. 120

Abbildung 94: IR-Spektren der Syntheseprodukte C-r, C-s-2, C-s-3. Normierung auf den Bereich um 650 cm^{-1}. 121

Abbildung 95: Partikelgrößenverteilung während der Aktivierung C-s-1_Pk-is. 124

Abbildung 96: Veränderung der Fläche eines C-S-H Reflexes im Diffraktogramm und amorpher Anteil, bestimmt über die Rietveld-Verfeinerung mit zunehmender Aktivierungsdauer (links), sowie prozentuale Anteile der in Celitement vorhandenen Nebenphasen bestimmt über die Rietveld-Verfeinerung (rechts)..... 125

Abbildung 97: Thermogravimetriekurven ausgewählter Proben der in situ Aktivierung von C-s-1. 126

Abbildung 98: DTG-Kurven ausgewählter Proben der *in situ* Aktivierung von C-s-1. 127

Abbildung 99: Zeitlicher Verlauf der Signale, die auf eine durch Wasser verursachte Massenabnahme (links) und auf eine von CO_2 verursachte Massenabnahme zurückzuführen sind (rechts). 128

Abbildung 100: Entwicklung der Hydratationswärme (links) und Wärmeflusskurve (rechts) von ausgewählten Proben der *in situ* Beobachtung der Aktivierung von C-s-1. 129

Abbildung 101: Verlauf des oberflächennormierten Wärmeflussmaximums bei der Hydratation (rot) und der oberflächennormierten Hydratationswärme, die am dritten Tag der Hydratation freigesetzt wurde (blau). Normierung über den maximalen anfänglichen Wärmefluss bei der Benetzung der Oberfläche. 131

Abbildung 102: Bei der Aktivierung von Celitement wichtige Kenngrößen. Betrachtung anhand der *in situ* Aktivierung von C-s-1 in der kleinen Palla-Mühle. Verlauf des volumetrischen Mittelwerts der Partikelgröße und maximaler Wärmefluss durch Benetzung der Partikeloberfläche (A), Verlauf des Feinstanteils und Grobanteils (B), Entwicklung der Sphärizität der Partikel (C) und Veränderung der Position des Maximums des breiten Peaks der Si-O-Streckschwingungen im IR-Spektrum (D)..... 133

Abbildung 103: IR-Spektren der *in situ* Aktivierung von C-s-1 in der kleinen Palla-Mühle. Normiert auf den Bereich bei 650 cm^{-1}..... 134

Abbildung 104: IR-Differenzspektren *in situ* Aktivierung von C-s-1, nach Normierung auf den Bereich bei 650 cm^{-1}. Gebildet durch Subtraktion des Spektrums nach 10 Minuten Aktivierungsdauer. 135

Abbildung 105: ^{29}Si-NMR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-1 angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks. 136

Abbildung 106: Schematische Darstellung einer C-S-H-Struktur, bei der die SiO_4-Tetraeder (blau) zum Teil als Q^1(OH) vorliegen. Entstehung in der oberen Kette durch Entfernen eines verbrückenden Calcium-Kations (grau). Entstehung in der unteren Kette durch Aufspaltung eines Pentamers. 137

Abbildung 107: ^{29}Si-NMR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-3 angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks. 139

Abbildung 108: ^{29}Si-NMR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-3-g angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks. 140

Abbildung 109: ^{29}Si-NMR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-3-h angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks. 140

Abbildung 110: ^{29}Si-NMR-Spektren von Celitement-Proben mit unterschiedlichem Al-Gehalt. 141

Abbildung 111: ^{29}Si-NMR-Differenzspektren gebildet aus Celitement-Proben mit unterschiedlichem Al-Gehalt, von denen das Spektrum von aluminiumfreiem Celitement abgezogen wurde. 142

Abbildung 112: Dekonvolutionen des ^{29}Si-NMR-Spektrums der Celitement-Probe C-s-2_R-2-h angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks. Freie Anpassung, nahezu ohne Q^2(1Al) und Q^3(1Al) (A), mit allem Q^2(1Al) und Q^3(1Al) des zugehörigen Syntheseprodukts (B), mit Q^2- und Q^3-Peakverhältnissen aus dem Syntheseprodukt C-s-2 (C), mit zusätzlichem Q^1(OH)(1Al) Peak (D). 143

Abbildung 113: Raman-Banden von Celitement-Proben, entstanden aus dem Synthesematerial C-r, hergestellt mit unterschiedlicher Aktivierungsdauer (Proben Pk) und Aktivierungsintensität (Proben R). Normiert auf die Bande bei 670 cm^{-1}. 145

Abbildung 114: Raman-Differenzspektren von Celitement-Proben, entstanden aus dem Synthesematerial C-r. 145

Abbildung 115: Raman-Differenzspektrum der Celitement-Probe C-r_R-3-h (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in orange. 146

Abbildung 116: Raman-Spektrum des Syntheseprodukts C-r (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 147

Abbildung 117: Raman-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-3 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 148

Abbildung 118: Raman-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-1 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 149

Abbildung 119: Normierter Verlauf der Anteile der unterschiedlichen SiO_4-Tetraeder bei unterschiedlichen Aktivierungsmahlungen. Vergleich zwischen der Bestimmung über Raman- und ^{29}NMR-Spektroskopie..... 150

Abbildung 120: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-3-h..... 152

Abbildung 121: IR-Spektren der C-r_Pk Serie mit extremen Normierungsbereichen für Differenzspektren..... 152

Abbildung 122: IR-Differenzspektren der C-r_Pk Serie nach Normierung auf den Bereich um 600 cm^{-1}. 153

Abbildung 123: IR-Differenzspektren der C-r_Pk Serie nach Normierung auf den Bereich um 740 cm^{-1}. 154

Abbildung 124: IR-Differenzspektren der C-r_Pk Serie nach Normierung auf den Bereich um 650 cm^{-1}. 154

Abbildung 125: IR-Spektrum des Syntheseprodukts C-r (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.155

Abbildung 126: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-3 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 156

Abbildung 127: Normierte Entwicklung der IR-Banden, ermittelt über Peak-Anpassung, bei Aktivierungsmahlungen von C-r mit unterschiedlicher Dauer in der kleinen Palla-Mühle..... 157

Abbildung 128: IR-Differenzspektren der C-r_R Serie mit Variation der Aktivierungsintensität, nach Normierung auf den Bereich bei 650 cm^{-1}. 157

Abbildung 129: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-3-h (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 158

Abbildung 130: Normierte Entwicklung der IR-Banden, ermittelt über Peak-Anpassung, bei Aktivierungsmahlungen von C-r mit unterschiedlicher Intensität in der Rührwerkskugelmühle..... 159

Abbildung 131: Mittlere Kettenlänge von Syntheseprodukt C-r und den verschiedenen daraus entstandenen Celitemente, bestimmt über IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie unter Anwendung von Korrekturfaktoren.160

Abbildung 132: Maximaler Wärmefluss bei Benetzung (blau) und bei Hydratation (rot), sowie Zeitpunkt des Maximums bei der Hydratation (schwarz) in Abhängigkeit von der mittleren Kettenlänge bei Proben der C-r_Pk-Serie (Quadrate) und Proben der C-r_R-Serie (Sterne). 162

Abbildung 133: ^{29}Si-NMR-Spektren des Syntheseprodukts C-s-1 (A), des durch Aktivierung von C-s-1 in der kleinen Palla-Mühle hergestellten Celitements (B) und des daraus entstandenen Hydratationsprodukts nach 28 Tagen Hydratation. 164

Abbildung 134: Partikelgrößenverteilung der Celitement-Proben aktiviert mit unterschiedlichen Mühlentypen. 167

Abbildung 135: Schematischer Aktivierungsprozess mit Produkt aus den unterschiedlichen in dieser Arbeit verwendeten Mühlentypen. 168

Abbildung 136: Entwicklung der Hydratationswärme (links) und Wärmeflusskurve (rechts) der mit unterschiedlichen Mühlentypen aktivierten Celitement-Proben. Die Messungen wurden bei einem w/b-Verhältnis von 1,0 durchgeführt. 169

Abbildung 137: Hydratationsschema von Celitement-Partikeln aus Aktivierung in verschiedenen Mühlen. 170

Abbildung 138: Entwicklung der Druckfestigkeit von Mörtelprismen, hergestellt aus den mit unterschiedlichen Mühlentypen aktivierten Celitement-Proben. 171

Abbildung 139: Auf den Bereich um 670 cm^{-1} normierte Raman-Spektren der Syntheseprobe C-s-1 (grün), Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 (rot) und der nach 28 Tagen Hydratation daraus entstandenen Probe C-s-1_Pk-3_H-28d (blau). 172

Abbildung 140: Auf den Bereich um 650 cm^{-1} normierte IR-Spektren der Syntheseprobe C-s-1 (grün), Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 (rot) und der nach 28 Tagen Hydratation daraus entstandenen Probe C-s-1_Pk-3_H-28d (blau). 173

Abbildung 141: Mittlere Kettenlänge von Syntheseprodukt C-s-1, dem durch Aktivierung in der kleinen Palla-Mühle entstanden Celitement C-s-1_Pk-3 und dessen Hydratationsprodukt nach 28 Tagen, bestimmt über IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie unter Anwendung der aus **Kapitel 4.2.2.2** bekannten Korrekturfaktoren. 173

Abbildung 142: Aus Anpassung der NMR-Spektren erhaltener Verlauf des Anteils von $Q^1(OH)$ an allen Q^1-SiO_4-Tetraedern gegenüber dem prozentualen Anteil an Q^1-SiO_4-Tetraedern in der Probe. Anpassung mit einer exponentiellen Funktion (links) und mit einer quadratischen Funktion (rechts). 174

Abbildung 143: IR-Differenzspektren der Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 nach unterschiedlicher Hydratationsdauer bei einem w/b-Verhältnis von 0,5. Normiert wurde auf den Bereich um 740 cm^{-1}. 176

Abbildung 144: IR-Differenzspektren der Celitement-Probe C-r_Pk-3 nach unterschiedlicher Hydratationsdauer bei einem w/b-Verhältnis von 0,6. Normiert wurde auf den Bereich um 740 cm^{-1}. 177

Abbildung 145: Veränderung des Anteils an Q^1-SiO_4-Tetraedern (blau) und des Anteils an Q^2-SiO_4-Tetraedern (orange) während der ersten drei Tage der Hydratation von C-r_Pk-3 (Werte der Ausgangsprobe als Sterne dargestellt). Gegenüberstellung mit der Wärmeflusskurve (schwarz). 178

Abbildung 146: Veränderung des Anteils an Q^1-SiO_4-Tetraedern (blau) und des Anteils an Q^2-SiO_4-Tetraedern (orange) während der ersten drei Tage der Hydratation von C-s-1_Pk-3 (Werte der Ausgangsprobe als Sterne dargestellt). Gegenüberstellung mit der Wärmeflusskurve (schwarz). 178

Abbildung 147: Vergleich der Hydratation der Proben C-s-1_Pk-3 und C-r_Pk-3 anhand ihres Wärmeflusses und Entwicklung der mittleren Kettenlänge in den ersten 72 Stunden der Hydratation. Die mittleren Kettenlängen der Ausgangsproben sind als Sterne dargestellt. 179

Abbildung 148: TG- und DTG-Kurven der Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 nach sieben Tagen Hydratationsdauer bei w/b = 0,5 und der Celitement-Probe C-r_Pk-3 nach drei Tagen Hydratationsdauer bei w/b = 0,6. 181

Abbildung 149: DTG-Kurven der Celitement-Probe C-r_Pk-3 nach unterschiedlicher Hydratationsdauer bei einem w/b-Verhältnis von 0,6. 182

Abbildung 150: DTG-Kurven der Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 nach unterschiedlicher Hydratationsdauer bei einem w/b-Verhältnis von 0,5. 182

Abbildung 151: Entwicklung der über TG bestimmten Menge an hCHS (rot), Portlandit (türkis) und C-S-H (dunkelgelb), der über IR bestimmten mittleren Kettenlänge (blau) und des Wärmeflusses (schwarz) während der ersten drei Tagen der Hydratation von C-r_Pk-3. Werte der Ausgangsprobe als Sterne dargestellt. 183

Abbildung 152: Entwicklung der über TG bestimmten Menge an hCHS (rot), Portlandit (türkis) und C-S-H (dunkelgelb), der über IR bestimmten mittleren Kettenlänge (blau) und des Wärmeflusses (schwarz) während der ersten drei Tagen der Hydratation von C-s-1_Pk-3. Werte der Ausgangsprobe als Sterne dargestellt. 184

Abbildung 153: Schematischer Hydratationsmechanismus von Celitement. 186

Abbildung A 1: Schematischer Aufbau der Struktur von 14 Å-Tobermorit. SiO_4-Tetraeder in blau und Calcium-Kationen in grau. 232

Abbildung A 2: Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms der C_3S-Probe. 232

Abbildung A 3: Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms des Syntheseprodukts C-r. 233

Abbildung A 4: Raman-Image von Portlandit nach 48 h Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5 (Mitte) und Masken zur Spektrenauswahl für die Erstellung portlanditfreier Durchschnittsspektren (links, gelber Bereich) und portlandithaltiger Durchschnittsspektren (rechts, gelber Bereich). 233

Abbildung A 5: Mit der Maske für Bereiche ohne frühe Portlanditbildung erstellte Raman-Durchschnittsspektren der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5. 234

Abbildung A 6: Mit der Maske für Bereiche mit früher Portlanditbildung erstellte Raman-Durchschnittsspektren der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5. 234

Abbildung A 7: Normierte unkorrigierte Phasenentwicklung von C-S-H (dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis), Portlandit (türkiser Pfeil nach oben) und Wasser (grauer Pfeil nach unten) bei der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5. Auf Basis des Bereichs ohne (links) und mit früher Portlanditbildung (rechts). 235

Abbildung A 8: Normierte unkorrigierte Phasenentwicklung von C-S-H (dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis), Portlandit (türkiser Pfeil nach oben) und Wasser (grauer Pfeil nach unten) bei der Hydratation von C_3S mit w/b = 1,0. 235

Abbildung A 9: Normierte Entwicklung der Banden mit geringerer Intensität in den IR-Differenzspektren der Hydratation von C_3S, der Bande von C_3S bei 873 cm^{-1} und der Hydratationswärme bei w/b = 0,5..... 236

Abbildung A 10: Differenzspektren gebildet aus den *in situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S (Messung 2) bei w/b = 0,5, nach Abzug des Spektrums von Wasser. 236

Abbildung A 11: Differenzspektren gebildet aus den *in situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S (Messung 3) bei w/b = 0,5, nach Abzug des Spektrums von Wasser. 237

Abbildung A 12: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 30 % SiO_2 bei w/b = 3,0. 237

Abbildung A 13: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 2,5 % SiO_2 bei w/b = 0,66. 238

Abbildung A 14: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 2,5 % SiO_2 bei w/b = 0,66. 238

Abbildung A 15: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 5 % SiO_2 bei w/b = 0,75. 239

Abbildung A 16: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 5 % SiO_2 bei w/b = 0,75. 239

Abbildung A 17: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 10 % SiO_2 bei w/b = 1,0. 240

Abbildung A 18: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 10 % SiO_2 bei w/b = 1,0. 240

Abbildung A 19: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 15 % SiO_2 bei w/b = 1,5. 241

Abbildung A 20: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 15 % SiO_2 bei w/b = 1,5. 241

Abbildung A 21: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 20 % SiO_2 bei w/b = 2,0. 242

Abbildung A 22: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 20 % SiO_2 bei w/b = 2,0. 242

Abbildung A 23: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 40 % SiO_2 bei w/b = 4,0. 243

Abbildung A 24: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 40 % SiO_2 bei w/b = 4,0. 243

Abbildung A 25: Raman-Spektrum des C-S-H aus der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S mit 2,5 % SiO_2, angepasst mit Gauß-Peaks. 244

Abbildung A 26: Raman-Spektrum des C-S-H aus der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S mit 5 % SiO_2, angepasst mit Gauß-Peaks. 244

Abbildung A 27: Raman-Spektrum des C-S-H aus der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S mit 10 % SiO_2, angepasst mit Gauß-Peaks. 245

Abbildung A 28: Raman-Spektrum des C-S-H aus der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S mit 15 % SiO_2, angepasst mit Gauß-Peaks. 245

Abbildung A 29: Raman-Spektrum des C-S-H aus der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S mit 25 % SiO_2, angepasst mit Gauß-Peaks. 246

Abbildung A 30: *In situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt bei w/b = 2,2. 246

Abbildung A 31: Differenzspektren gebildet aus den *in situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S mit 5 % SiO_2-Gehalt bei w/b = 0,75, nach Abzug des Spektrums von Wasser. 247

Abbildung A 32: Differenzspektren gebildet aus den *in situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S mit 15 % SiO_2-Gehalt bei w/b = 1,5, nach Abzug des Spektrums von Wasser. 247

Abbildung A 33: Differenzspektren gebildet aus den *in situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S mit 30 % SiO_2-Gehalt bei w/b = 2,5, nach Abzug des Spektrums von Wasser. 248

Abbildung A 34: Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms einer typischen Probe des Syntheseprodukts C-s-1. 248

Abbildung A 35: Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms einer typischen Probe des Syntheseprodukts C-s-2. 249

Abbildung A 36: Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms einer typischen Probe des Syntheseprodukts C-s-3. 249

Abbildung A 37: Temperatur in der Mühle bei der *in situ* Beobachtung der Aktivierung von C-s-1 in schwarz. Temperatur nach drei Stunden Mahldauer ohne Öffnen der Mühle in rot. 250

Abbildung A 38: Partikelgrößenverteilung während der ersten 30 Minuten der Aktivierung C-s-1_Pk-is..... 250

Abbildung A 39: Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms des zur *in situ* Aktivierung verwendeten Syntheseprodukts C-s-1. 251

Abbildung A 40: Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms der Celitement-Probe C-s-1_Pk-is-360. 251

Abbildung A 41: Für die Auswertung der Thermogravimetriekurven verwendete Bereiche. Nicht verwendete Bereiche sind ausgegraut. 252

Abbildung A 42: Auswertung der Peaks der DTG-Kurve im Bereich zwischen 350 °C und 470 °C. 252

Abbildung A 43: DTG-Kurven von Syntheseprodukt mit aluminium- und alkalihaltigem Sand (C-s-1) und reinem Sand (C-r)..... 253

Abbildung A 44: DTG-Kurven der sechs Stunden ohne Öffnen der Mühle aktivierten Celitement-Probe (schwarz) und der sechs Stunden unter ständigem Öffnen der Mühle aktivierten Celitement-Probe (pink). 253

Abbildung A 45: TG-Kurven der sechs Stunden ohne Öffnen der Mühle aktivierten Celitement-Probe (schwarz) und der sechs Stunden unter ständigem Öffnen der Mühle aktivierten Celitement-Probe (pink). 254

Abbildung A 46: Dekonvolution des ^{29}Si-NMR-Spektrums der Celitement-Probe C-s-2_R-3-h angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks. 254

Abbildung A 47: Dekonvolution des ^{29}Si-NMR-Spektrums der Celitement-Probe C-s-3_R-2-h angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks. 255

Abbildung A 48: Raman-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-1 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau..... 255

Abbildung A 49: Raman-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-2 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau..... 256

Abbildung A 50: Raman-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-3-g (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau..... 256

Abbildung A 51: Raman-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-2-h (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau..... 257

Abbildung A 52: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-6. 257

Abbildung A 53: IR-Spektren der C-r_Pk Serie normiert auf den Wellenzahlbereich um 600 cm^{-1}..... 258

Abbildung A 54: IR-Spektren der C-r_Pk Serie normiert auf den Wellenzahlbereich um 740 cm^{-1}..... 258

Abbildung A 55: IR-Spektren der C-r_Pk Serie normiert auf den Wellenzahlbereich um 650 cm^{-1}..... 259

Abbildung A 56: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-1. Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 259

Abbildung A 57: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-2. Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 260

Abbildung A 58: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-6. Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 260

Abbildung A 59: IR-Spektren der C-r_R Serie mit Variation der Aktivierungsintensität. Normiert auf den Bereich bei 650 cm^{-1}..... 261

Abbildung A 60: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-1-g (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 261

Abbildung A 61: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-2-g (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 262

Abbildung A 62: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-3-g (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 262

Abbildung A 63: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-1-m (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 263

Abbildung A 64: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-2-m (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 263

Abbildung A 65: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-3-m (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 264

Abbildung A 66: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-1-h (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 264

Abbildung A 67: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-2-h (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 265

Abbildung A 68: Mittlere Kettenlänge von Syntheseprodukt C-r und verschiedenen daraus entstandenen Celitemente, bestimmt über IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie ohne Anwendung von Korrekturfaktoren. 265

Abbildung A 69: Dekonvolution des ^{29}Si-NMR-Spektrums der Celitement-Probe C-s-2_K angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks. 266

Abbildung A 70: Dekonvolution des ^{29}Si-NMR-Spektrums der des Hydratationsprodukts der Celitement-Probe C-s-2_K nach 28 Tagen Hydratation angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks..... 266

Abbildung A 71: Dekonvolution des ^{29}Si-NMR-Spektrums der des Hydratationsprodukts der Celitement-Probe C-s-2_R-2-h nach 28 Tagen Hydratation angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks. 267

Abbildung A 72: Raman-Spektrum der Syntheseprobe C-s-1 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 267

Abbildung A 73: Raman-Spektrum der Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 268

Abbildung A 74: Raman-Spektrum der 28 Tage hydratisierten Celitement-Probe C-s-1_Pk-3_H-28d (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 268

Abbildung A 75: IR-Spektrum der Syntheseprobe C-s-1 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 269

Abbildung A 76: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 269

Abbildung A 77: IR-Spektrum der 28 Tage hydratisierten Celitement-Probe C-s-1_Pk-3_H-28d (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 270

Abbildung A 78: IR-Spektren der Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 nach unterschiedlicher Hydratationsdauer bei einem w/b-Verhältnis von 0,5. Normiert wurde auf den Bereich um 740 cm^{-1}. 270

Abbildung A 79: IR-Spektren der Celitement-Probe C-r_Pk-3 nach unterschiedlicher Hydratationsdauer bei einem w/b-Verhältnis von 0,6. Normiert wurde auf den Bereich um 740 cm^{-1}. 271

Abbildung A 80: IR-Spektrum der 14 Tage hydratisierten Celitement-Probe C-r_Pk-3_H-14d (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau. 271

Abbildung A 81: Thermogravimetriekurven von Celitement-Probe C-r_Pk-3 und daraus bei der Hydratation mit zunehmender Dauer entstandenen Proben. 272

Abbildung A 82: Thermogravimetriekurven von Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 und daraus bei der Hydratation mit zunehmender Dauer entstandenen Proben. 272

Abbildung A 83: Für die Auswertung der Thermogravimetriekurven der Hydratationsproben von C-s-1_Pk-3 und C-r_Pk-3 verwendete Bereiche. Nicht verwendete Bereiche sind ausgegraut. 273

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Durchschnittliche Schwankungsbreite der oxidischen chemischen Zusammensetzung von PZ-Klinker nach Stark und Wicht. (18)..... 3

Tabelle 2: Die Hauptklinkerphasen von Portlandzement und ihre Anteile nach Stark und Wicht. (18)..... 4

Tabelle 3: Ausgewählte Studien zur Hydratation von C_3S in den vergangenen Jahren. 10

Tabelle 4: Alternative Bindemittel, Abschätzung deren Potenzial und wesentliche Nachteile und Risiken. (65) (66) (67) (68)..... 17

Tabelle 5: Aus der Literatur bekannte relevante Raman-Banden von m-C_3S. (12) (98) (99) (100) (101) (102) 27

Tabelle 6: Aus der Literatur bekannte relevante Raman-Banden von β-C_2S. (12) (98) (100) (102) (103) 27

Tabelle 7: Aus der Literatur bekannte relevante Raman-Banden von Portlandit. (12) (92) (96) (99) (101) (104) (105) 28

Tabelle 8: Aus der Literatur bekannte relevante Raman-Banden von C-S-H. Bandenpositionen variieren aufgrund von unterschiedlichem C/S-Verhältnis und Überlagerungen. (11) (12) (89) (92) (94) (95)..... 28

Tabelle 9: Aus der Literatur bekannte relevante IR-Banden von m-C_3S. (100) (102) (107) (108) (110) (113) 30

Tabelle 10: Aus der Literatur bekannte relevante IR-Banden von β-C_2S. (100) (102) (106) (113) (114) (115) 30

Tabelle 11: Aus der Literatur bekannte relevante IR-Banden von C-S-H. Bandenpositionen variieren aufgrund von unterschiedlichem C/S-Verhältnis. Die Zuordnung einiger Banden ist aktuell nicht eindeutig geklärt. (42) (47) (110) (112) (113) (116) (117)..... 31

Tabelle 12: Bindungsenergien zwischen Sauerstoff und den in Celitement vorhandenen Elementen. (134) 36

Tabelle 13: Beispielhafte verwendete Messprogramme der konfokalen Raman-Mikroskopie. 38

Tabelle 14: Farbzuweisung bei Raman-Images..... 41

Tabelle 15: Für die Fits der ^{29}Si-NMR-Spektren verwendete Peaks, deren Zuordnung und in den Fits angewandte Ober- und Untergrenze. 48

Tabelle 16: Bei CAMSIZER Messungen ermittelte Kenngrößen. 53

Tabelle 17: Rezeptur der C_3S Synthese. (140)..... 55

Tabelle 18: Proben zur *in situ* Hydratationsmessung am C_3S-System. 56

Tabelle 19: In der Arbeit verwendete Synthesegruppen. 57

Tabelle 20: Zur Aktivierung von Celitement eingesetzte Mühlen und Variationen der Aktivierungsmahlung. ... 58

Tabelle 21: Daten aus der Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms (**Abbildung A 2**) der C_3S-Probe. 59

Tabelle 22: Einfluss von kolloidalem SiO_2 auf das Hydratationsverhalten von C_3S, beobachtet mittels Raman-Spektroskopie..... 89

Tabelle 23: Verhältnis der Intensität der Q^1-Peaks bei 971 cm^{-1} und 896 cm^{-1} im C/S-Bereich von 1,3 bis 2,97. 95

Tabelle 24: Entwicklung von Position und Halbwertsbreite der Si-O-Si-Deformationsschwingungsbande bei 670 cm^{-1}..... 99

Tabelle 25: Bestimmung der Hydratationswärme pro Gramm hydratisiertes C_3S, basierend auf der Abnahme des Raman-Signals von C_3S nach 30 Stunden Hydratation und der Hydratationswärme zu diesem Zeitpunkt. 108

Tabelle 26: Elementare, glühverlustfreie Zusammensetzung des Syntheseprodukts C-r, bestimmt durch XRF.113

Tabelle 27: Daten aus der Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms (**Abbildung A 3**) des Synthesematerials. 113

Tabelle 28: Typische elementare, glühverlustfreie Zusammensetzung der unterschiedlichen Syntheseprodukte C-s, bestimmt durch XRF. 117

Tabelle 29: Typische Zusammensetzung der unterschiedlichen Syntheseprodukte C-s, bestimmt über Rietveld-Verfeinerung der XRD-Diffraktogramme. Exemplarische Diffraktogramme im Anhang (**Abbildung A 34** bis **Abbildung A 36**). 117

Tabelle 30: Anteile der verschiedenen SiO_4-Tetraeder in den C-S-H und C-(A-)S-H-Phasen der Synthesen C-r und C-s, sowie die relativen molaren Anteile an AlO_4-Tetraedern zu SiO_4-Tetraedern. MCL berechnet mit **Formel 8**. 119

Tabelle 31: Prozentualer gemeinsamer Anteil an Al- und Si-Q^3-Tetraedern in den Syntheseprodukten. 121

Tabelle 32: Notwendige Minimaldauer und Maximaldauer der Aktivierungsmahlung von Celitement in der kleinen Palla-Mühle, abgeleitet aus ausgewählten Messdaten verschiedener Analysemethoden. 132

Tabelle 33: Berechnete chemische Verschiebungen der unterschiedlichen SiO_4-Tetraeder bei dimerischen und pentamerischen Tobermorit-basierten Modellen. (135) 138

Tabelle 34: Anteile der verschiedenen SiO_4-Tetraeder in der Syntheseprobe C-r und den daraus hergestellten Celitementen. MCL berechnet mit **Formel 8**. 139

Tabelle 35: Anteil an SiO_4-Tetraedern mit einem benachbarten AlO_4-Tetraeder bei den verschiedenen Fit-Varianten von C-s-2_R-2-h aus **Abbildung 112**. Berechnung des in der Probe vorhandenen Al relativ zu Si und Vergleich mit dem Wert des Syntheseprodukts. 144

Tabelle 36: Anteile der verschiedenen SiO_4-Tetraeder in Celitementen mit unterschiedlichem Al-Gehalt. MCL berechnet mit **Formel 8**. Zum Vergleich die Daten der Syntheseprodukte. 144

Tabelle 37: Aus den Fits der Raman-Spektren der C-r Serie errechnete prozentuale Anteile der Peakflächen der einzelnen Si-O-Streckschwingungen. 148

Tabelle 38: Prozentuale Anteile der Peakflächen unterschiedlicher SiO_4-Tetraeder in NMR- und Raman-Spektren. 150

Tabelle 39: Für die Fits der IR-Spektren der C-r Serie benötigte Banden, deren Position, Zuordnung und Quellen. 155

Tabelle 40: Mittlere Kettenlängen der Celitemente der C-r-Serie. Bestimmung über die Daten aus Anpassung der Peaks von IR-, Raman- und NMR-Spektren. 161

Tabelle 41: Über ^{29}Si-NMR bestimmte Anteile der verschiedenen SiO_4-Tetraeder in Celitementen, die mit unterschiedlichen Mühlen aktiviert wurden, sowie deren Hydratationsprodukt nach 28 Tagen Hydratation. MCL berechnet mit **Formel 8**. 165

Tabelle 42: Über ^{29}Si-NMR bestimmte Hydratationsgrade der auf unterschiedlichen Mühlen aktivierten Celitemente nach 28 Tagen Hydratation, berechnet mittels **Formel 13**. 166

Tabelle 43: Spezifische Oberfläche und Dichte der Celitement-Proben aktiviert mit unterschiedlichen Mühlentypen. 167

Tabelle 44: Bestimmung des prozentualen Anteils von Q^1(OH)-SiO_4-Tetraedern in den Proben C-s-1, C-s-1_Pk-3 und C-s-1_Pk-3_H-28d und des Hydratationsgrades nach 28 Tagen Hydratation von C-s-1_Pk-3. 175

Tabelle 45: Gegenüberstellung von mittlerer Kettenlänge, Druckfestigkeit und Hydratationsgrad bei der Hydratation von C-r_Pk-3 und C-s-1_Pk-3. 179

Tabelle 46: Partikeleigenschaften der Proben C-s-1_Pk-3 und C-r_Pk-3. 180

Tabelle 47: Hydratationsgrad bestimmt über NMR, IR und TG. 185

Tabelle 48: Zuordnung der in **Kapitel 4.1.2.1**, **Kapitel 4.1.2.2** und **Kapitel 4.2.2.2** beobachteten Banden von C-S-H. 188

Reaktionsgleichungsverzeichnis

Reaktionsgleichung 1: Entsäuerung von Kalkstein. 3

Reaktionsgleichung 2: Bildung von Belit aus Freikalk und Sand jenseits von 900 °C. 4

Reaktionsgleichung 3: Bildung von Alit aus Belit und Freikalk jenseits von 1200 °C. 4

Reaktionsgleichung 4: Hydrolyse von C_3S. (21) 6

Reaktionsgleichung 5: Hydratation von C_3S zu stöchiometrisch undefiniertem C-S-H und Portlandit. (18) 6

Anhang

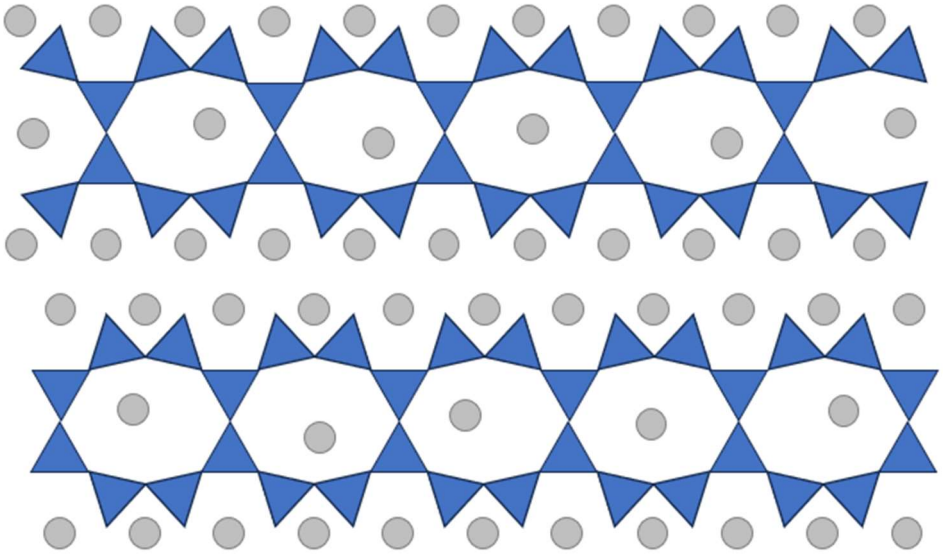

Abbildung A 1: Schematischer Aufbau der Struktur von 14 Å-Tobermorit. SiO_4-Tetraeder in blau und Calcium-Kationen in grau.

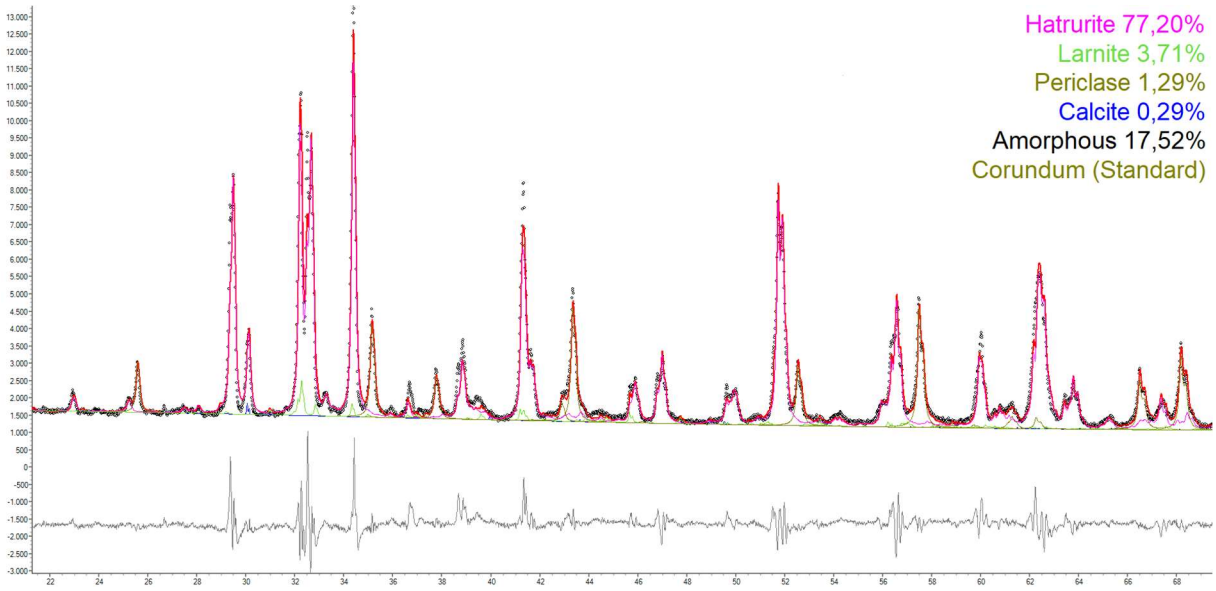

Abbildung A 2: Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms der C_3S-Probe.

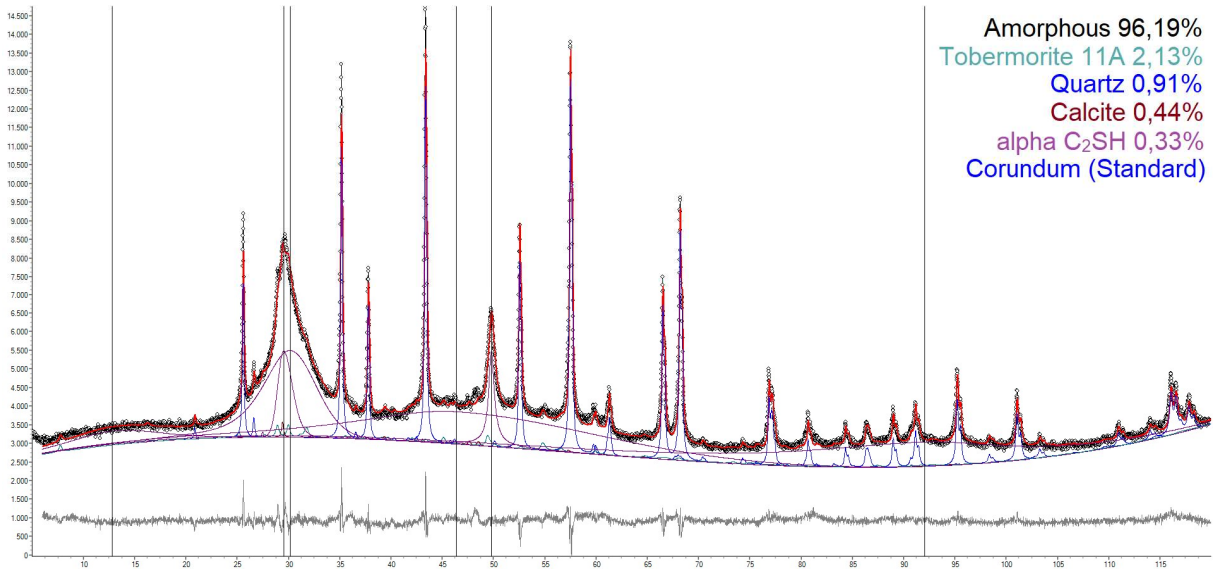

Abbildung A 3: Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms des Syntheseprodukts C-r.

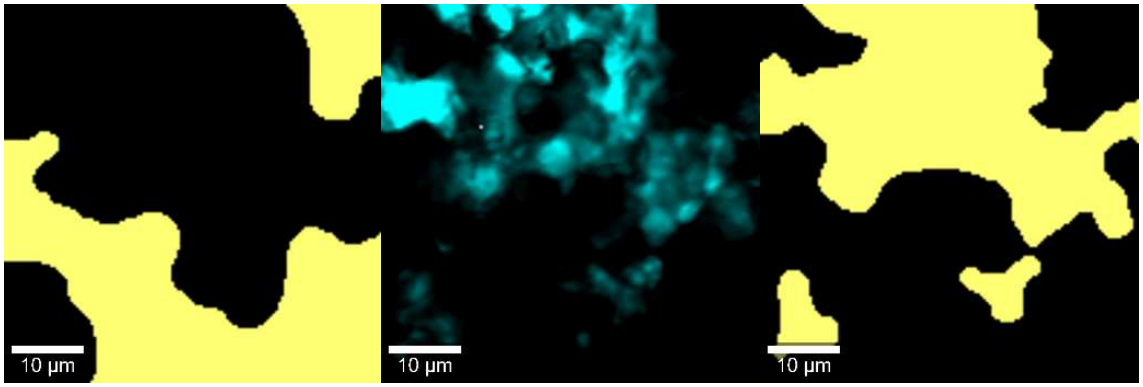

Abbildung A 4: Raman-Image von Portlandit nach 48 h Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5 (Mitte) und Masken zur Spektrenauswahl für die Erstellung portlanditfreier Durchschnittsspektren (links, gelber Bereich) und portlandithaltiger Durchschnittsspektren (rechts, gelber Bereich).

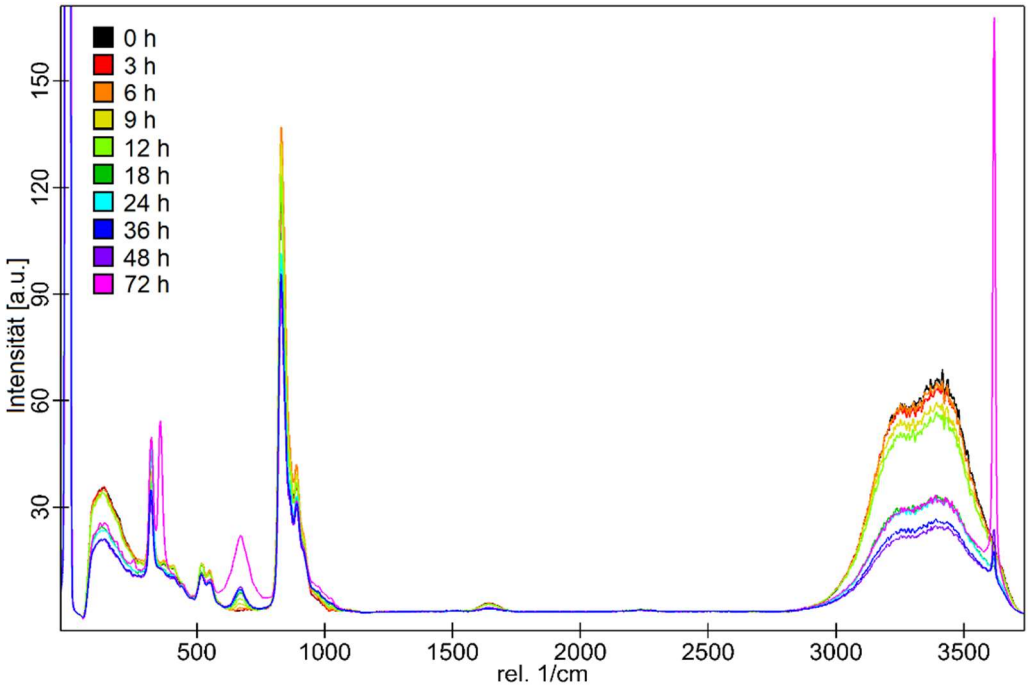

Abbildung A 5: Mit der Maske für Bereiche ohne frühe Portlanditbildung erstellte Raman-Durchschnittsspektren der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5.

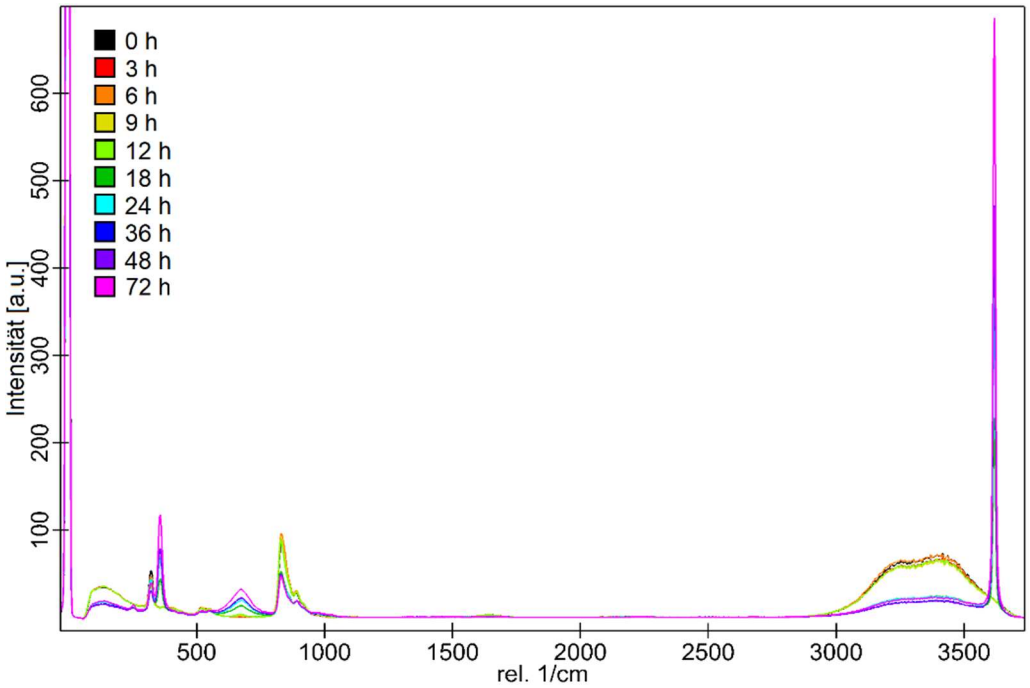

Abbildung A 6: Mit der Maske für Bereiche mit früher Portlanditbildung erstellte Raman-Durchschnittsspektren der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5.

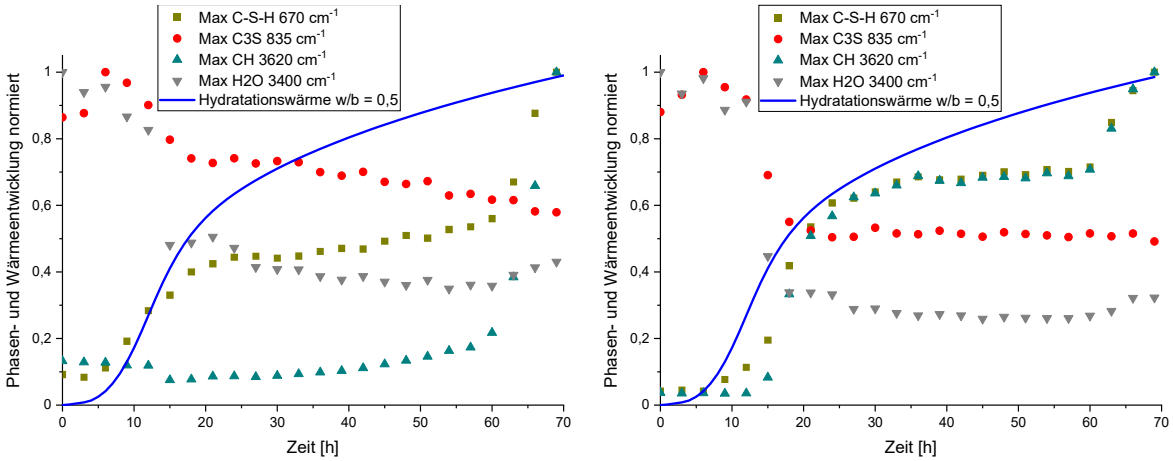

Abbildung A 7: Normierte unkorrigierte Phasenentwicklung von C-S-H (dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis), Portlandit (türkiser Pfeil nach oben) und Wasser (grauer Pfeil nach unten) bei der Hydratation von C_3S mit w/b = 0,5. Auf Basis des Bereichs ohne (links) und mit früher Portlanditbildung (rechts).

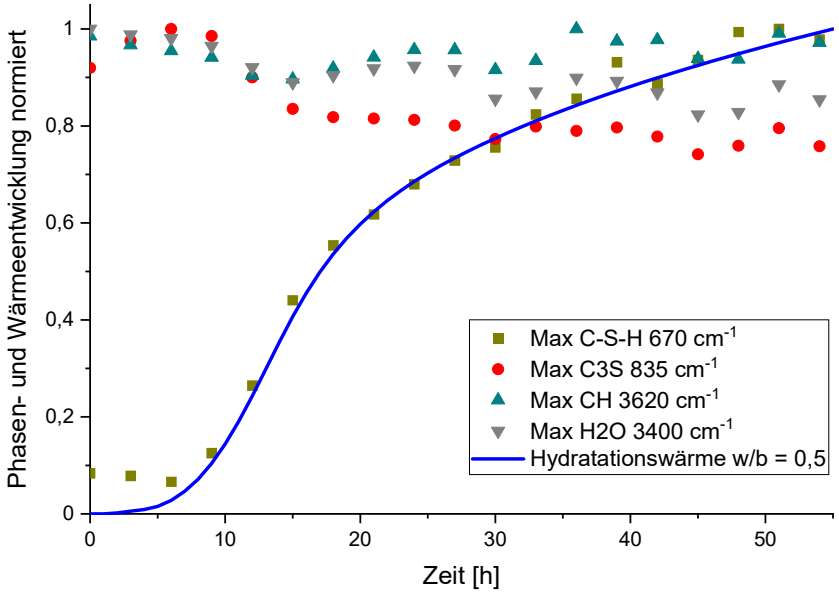

Abbildung A 8: Normierte unkorrigierte Phasenentwicklung von C-S-H (dunkelgelbes Quadrat), C_3S (roter Kreis), Portlandit (türkiser Pfeil nach oben) und Wasser (grauer Pfeil nach unten) bei der Hydratation von C_3S mit w/b = 1,0.

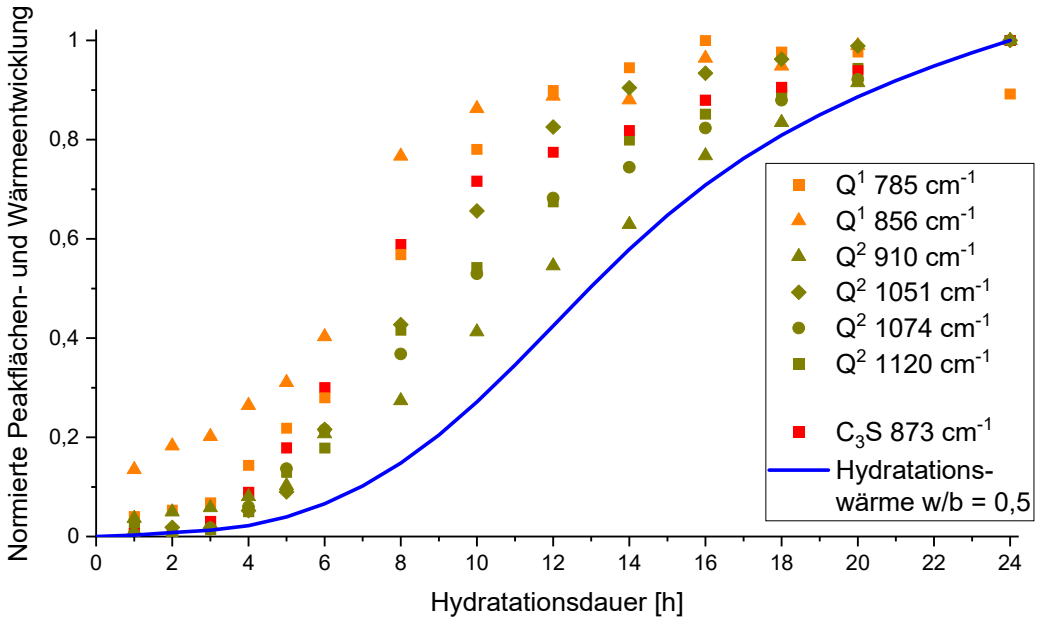

Abbildung A 9: Normierte Entwicklung der Banden mit geringerer Intensität in den IR-Differenzspektren der Hydratation von C_3S, der Bande von C_3S bei 873 cm^{-1} und der Hydratationswärme bei w/b = 0,5.

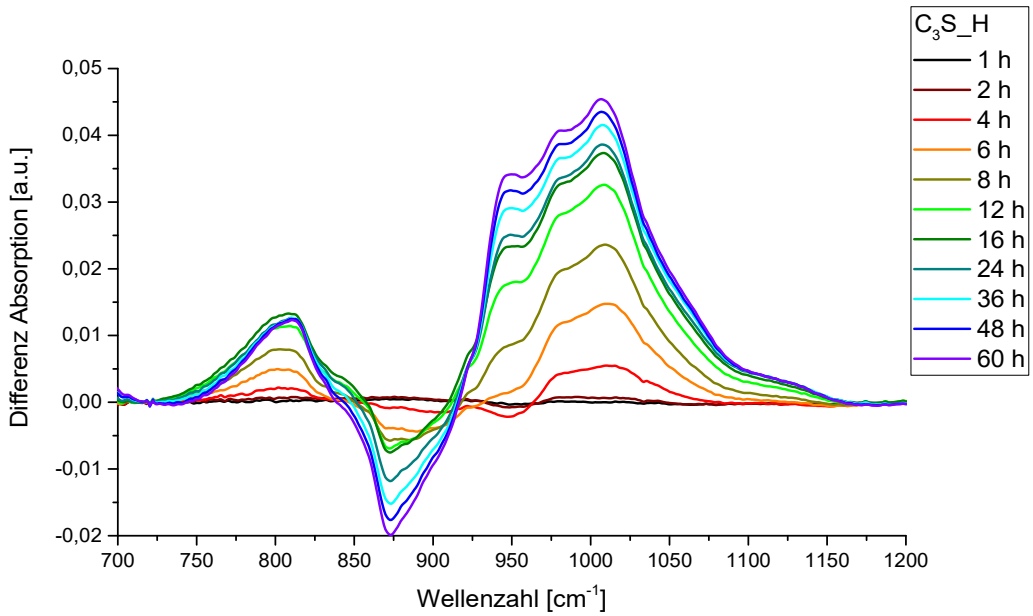

Abbildung A 10: Differenzspektren gebildet aus den *in situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S (Messung 2) bei w/b = 0,5, nach Abzug des Spektrums von Wasser.

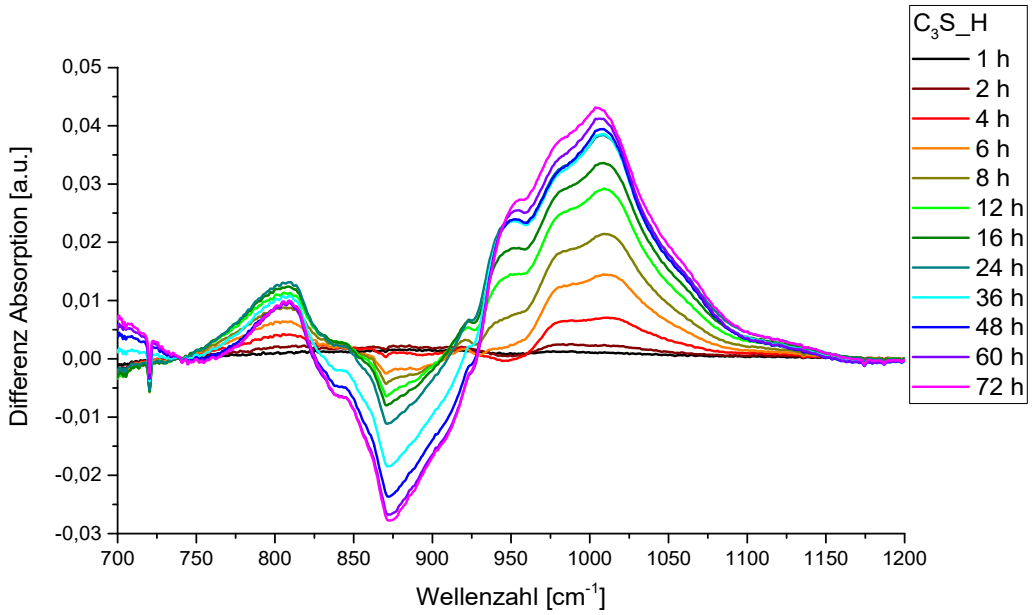

Abbildung A 11: Differenzspektren gebildet aus den *in situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S (Messung 3) bei w/b = 0,5, nach Abzug des Spektrums von Wasser.

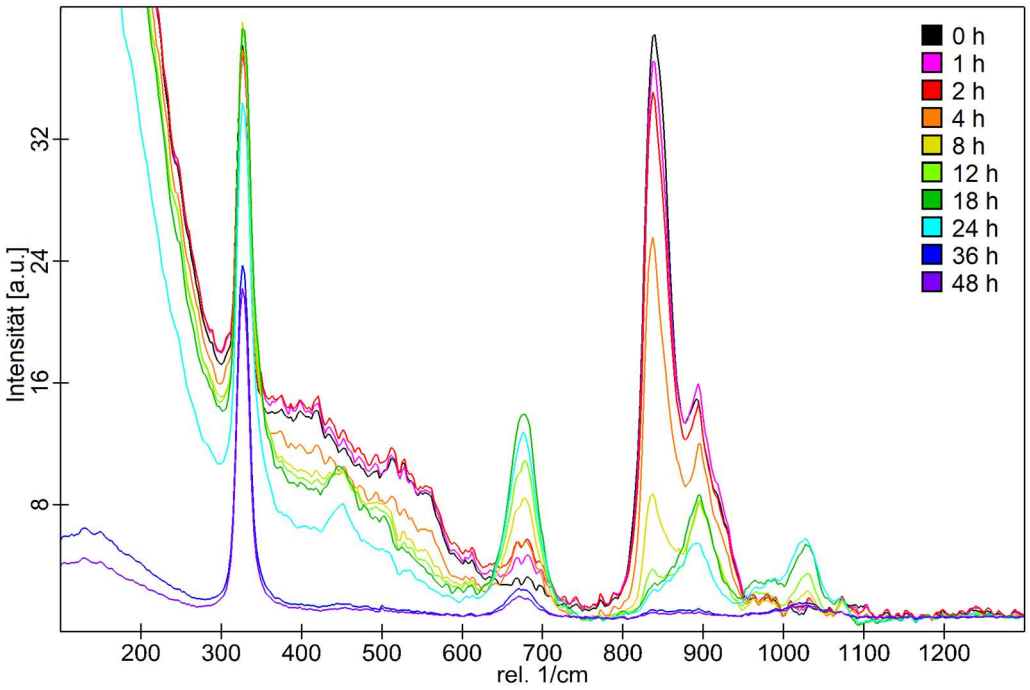

Abbildung A 12: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 30 % SiO_2 bei w/b = 3,0.

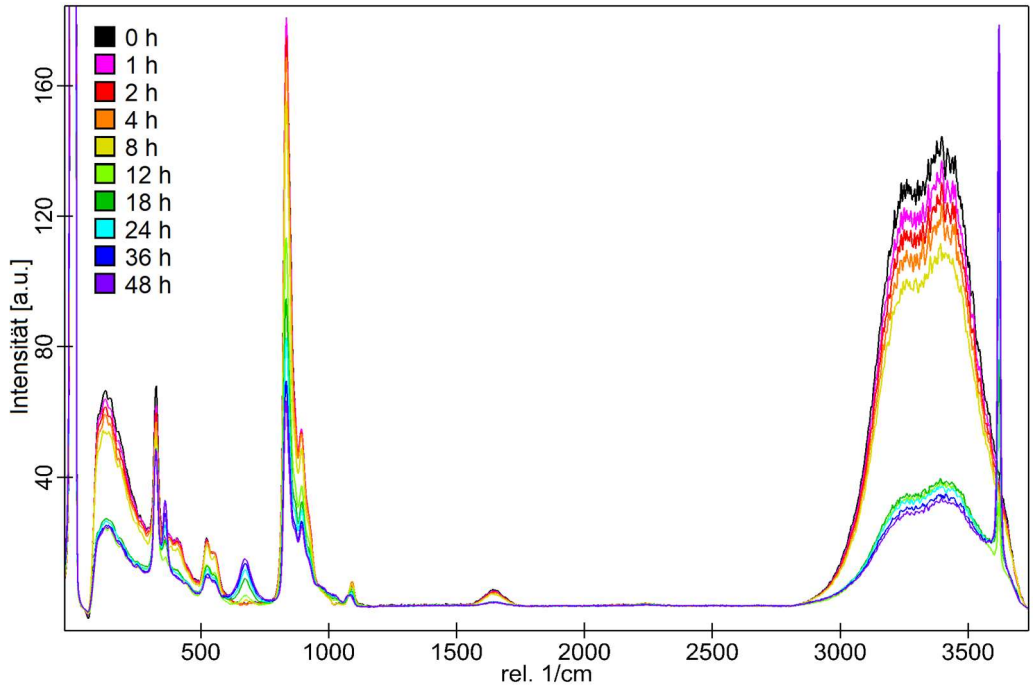

Abbildung A 13: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 2,5 % SiO_2 bei w/b = 0,66.

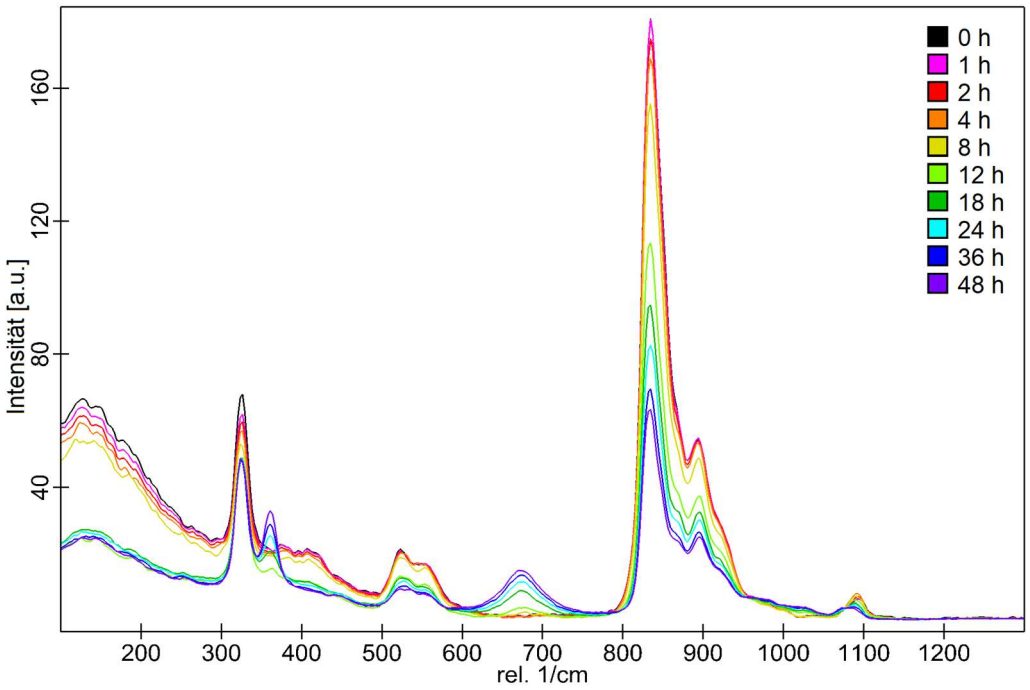

Abbildung A 14: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 2,5 % SiO_2 bei w/b = 0,66.

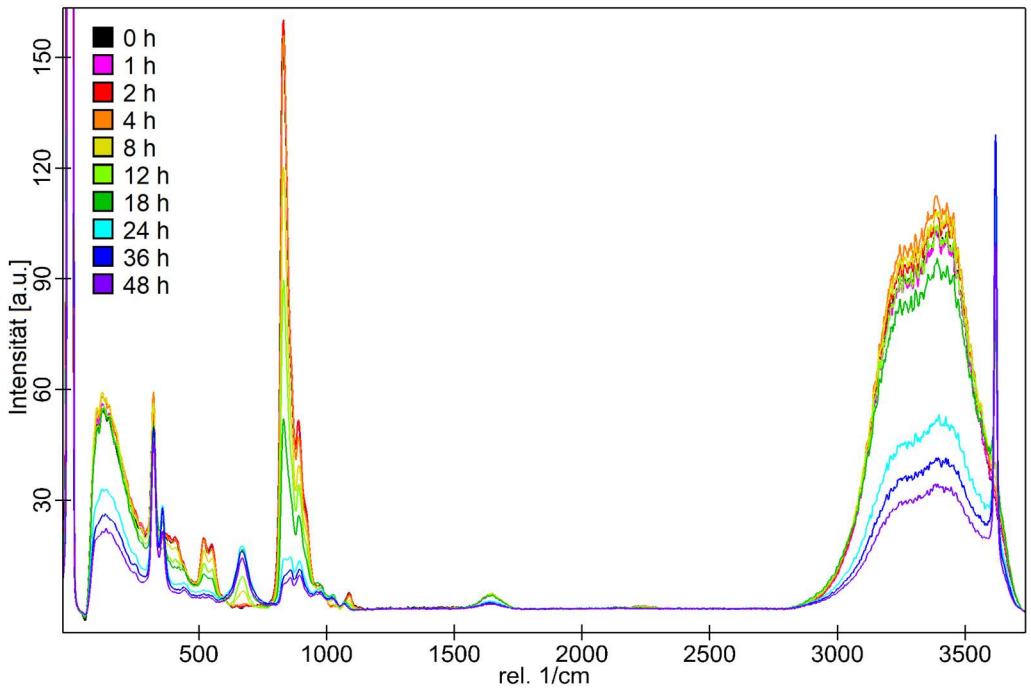

Abbildung A 15: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 5 % SiO_2 bei w/b = 0,75.

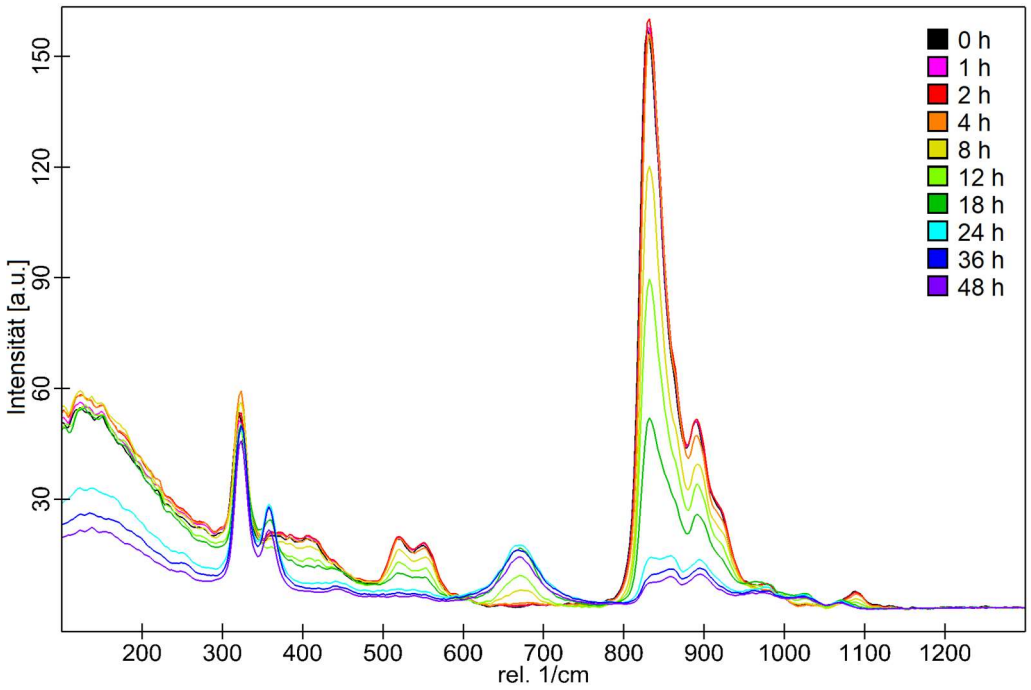

Abbildung A 16: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 5 % SiO_2 bei w/b = 0,75.

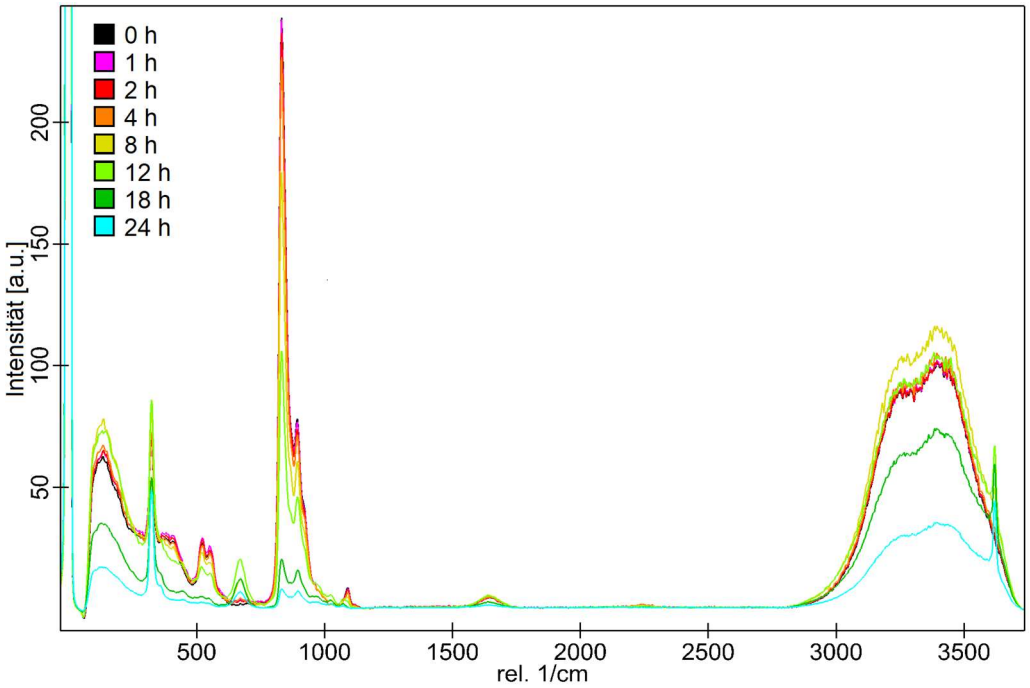

Abbildung A 17: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 10 % SiO_2 bei w/b = 1,0.

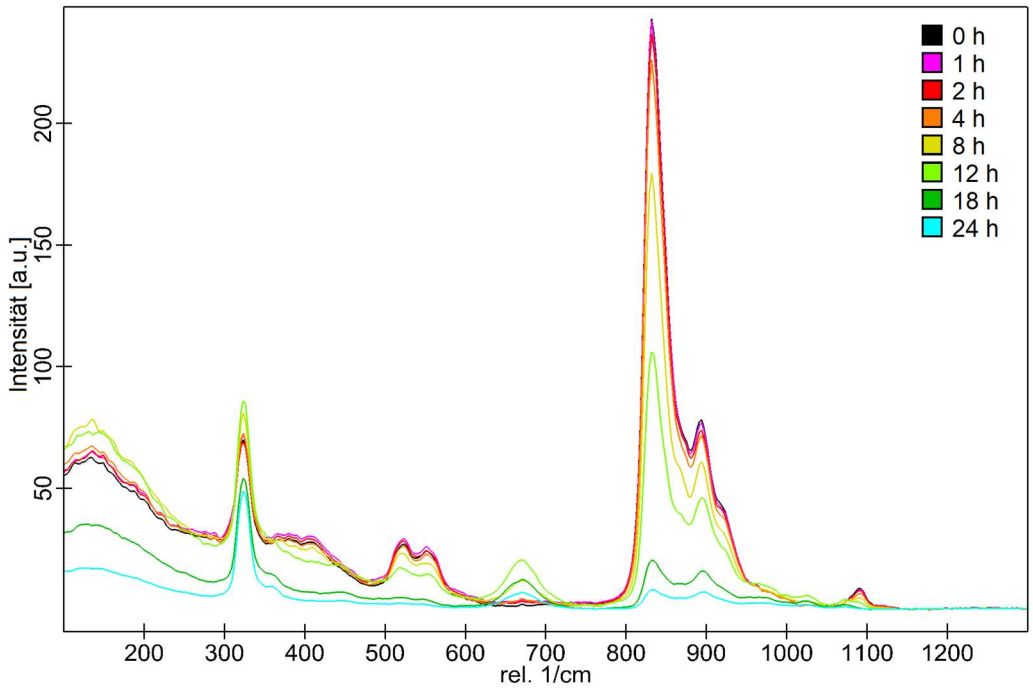

Abbildung A 18: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 10 % SiO_2 bei w/b = 1,0.

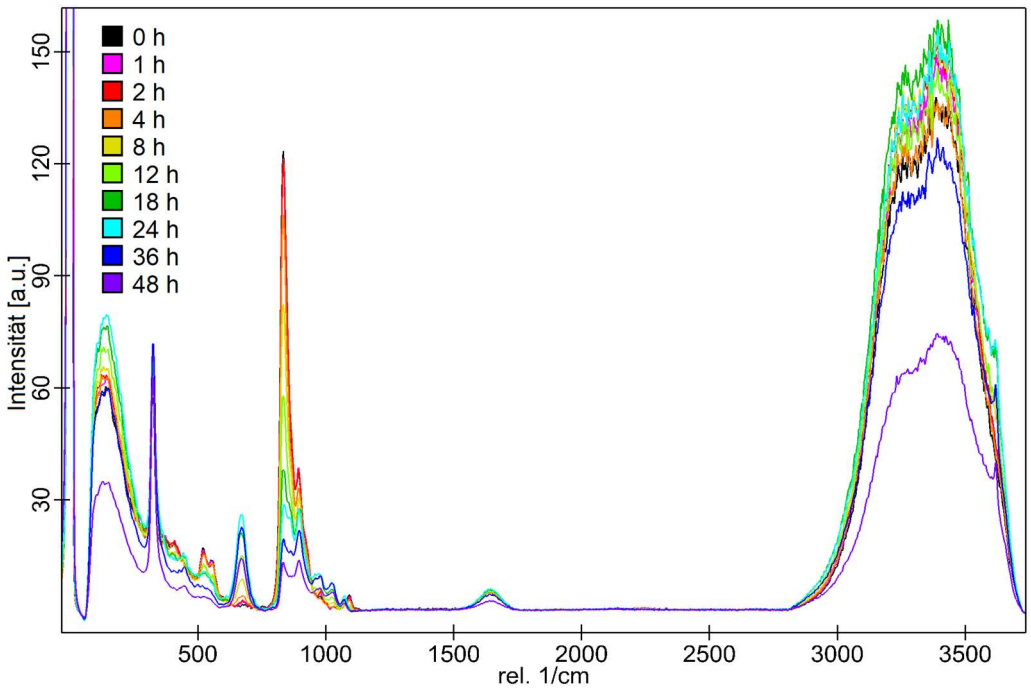

Abbildung A 19: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 15 % SiO_2 bei w/b = 1,5.

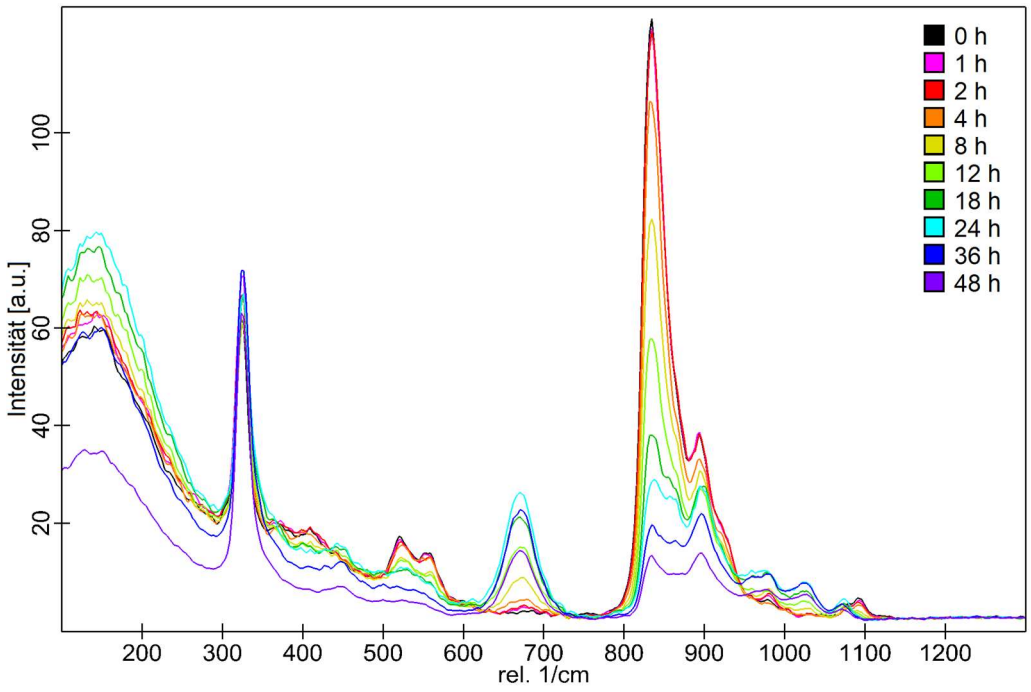

Abbildung A 20: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 15 % SiO_2 bei w/b = 1,5.

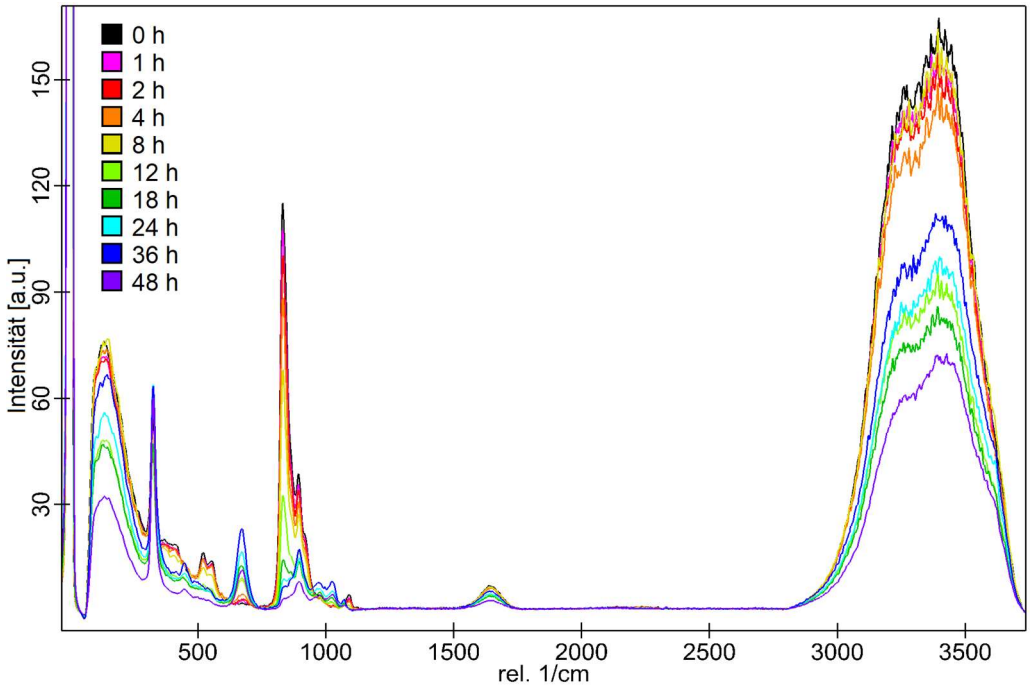

Abbildung A 21: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 20 % SiO_2 bei w/b = 2,0.

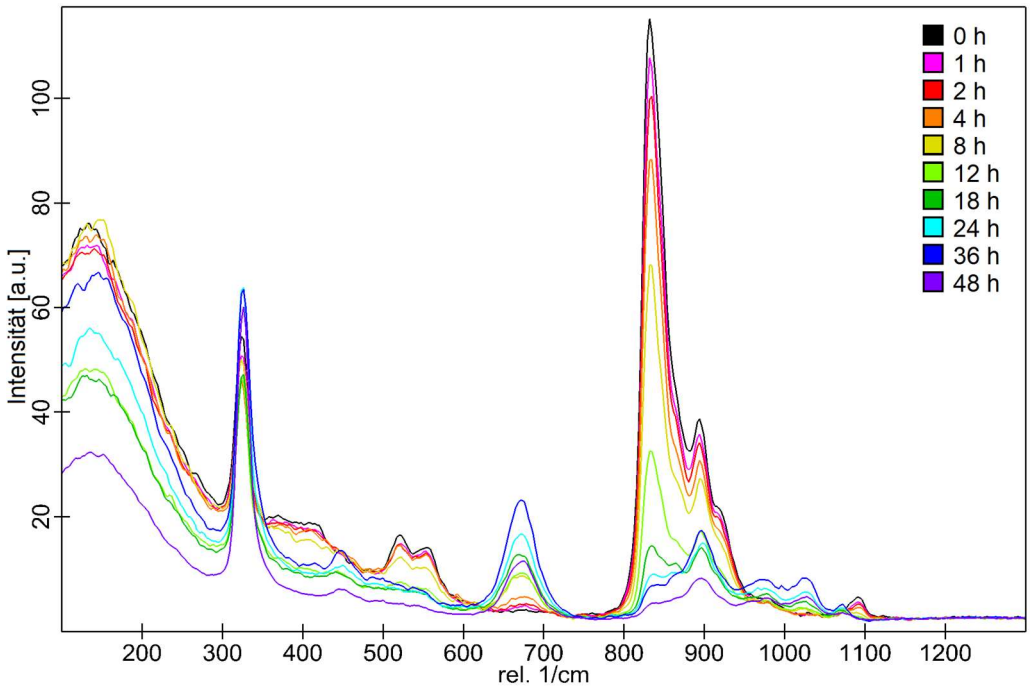

Abbildung A 22: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 20 % SiO_2 bei w/b = 2,0.

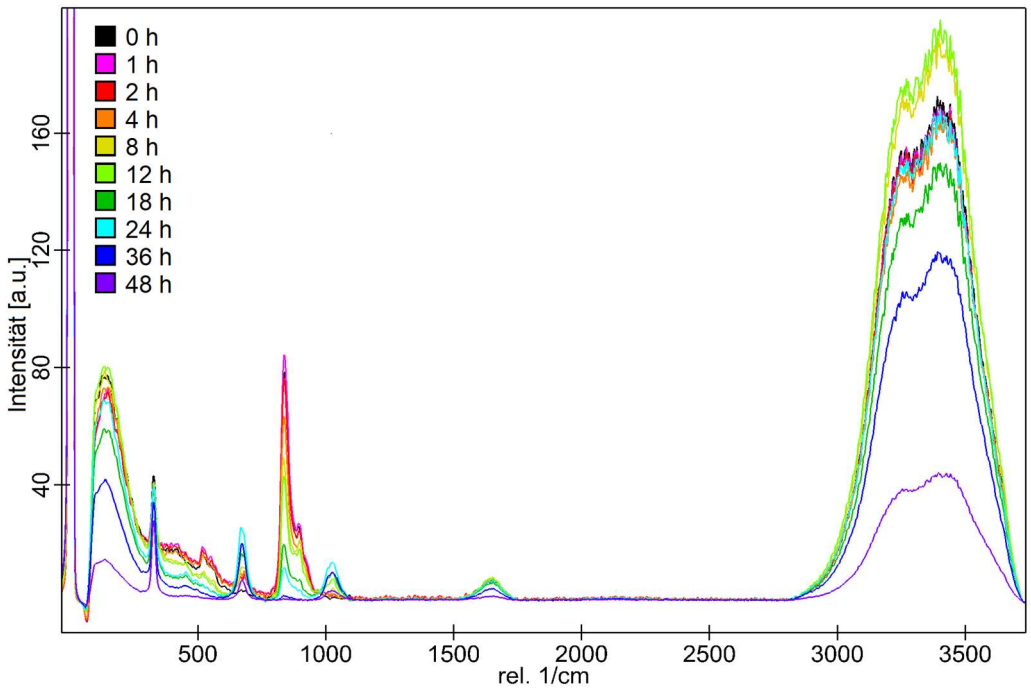

Abbildung A 23: *In situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 40 % SiO_2 bei w/b = 4,0.

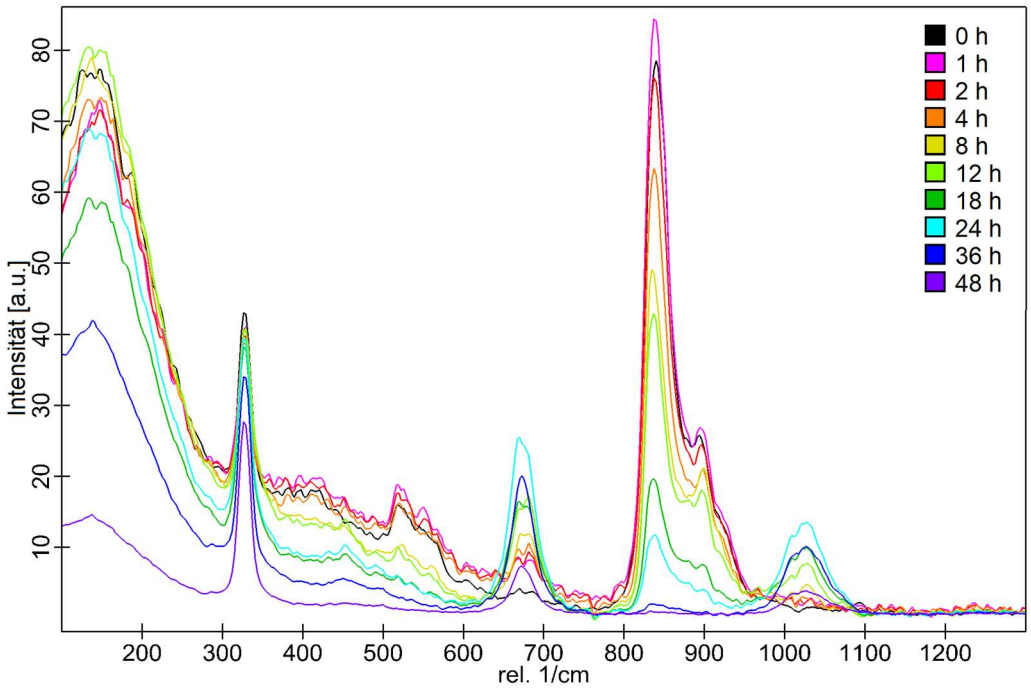

Abbildung A 24: Silica-Bereich der *in situ* Raman-Spektren der Hydratation von C_3S mit 40 % SiO_2 bei w/b = 4,0.

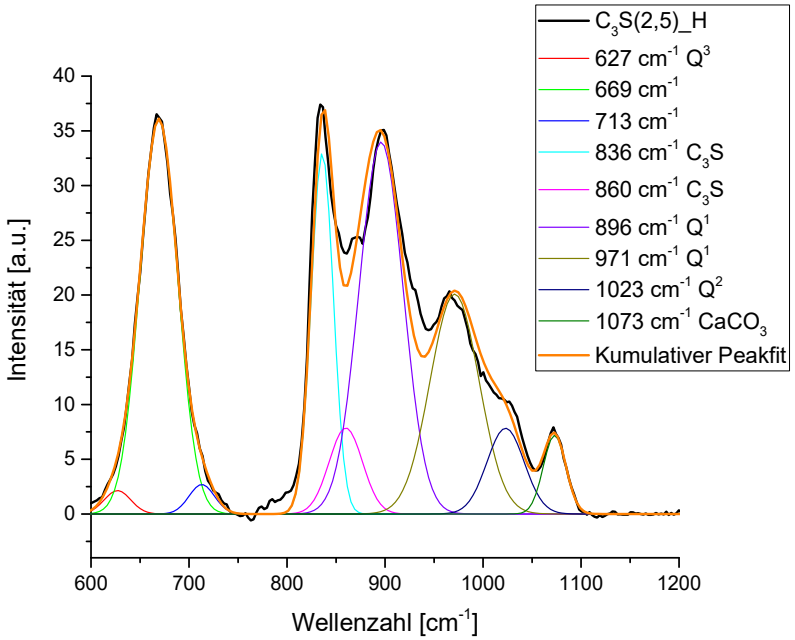

Abbildung A 25: Raman-Spektrum des C-S-H aus der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S mit 2,5 % SiO_2, angepasst mit Gauß-Peaks.

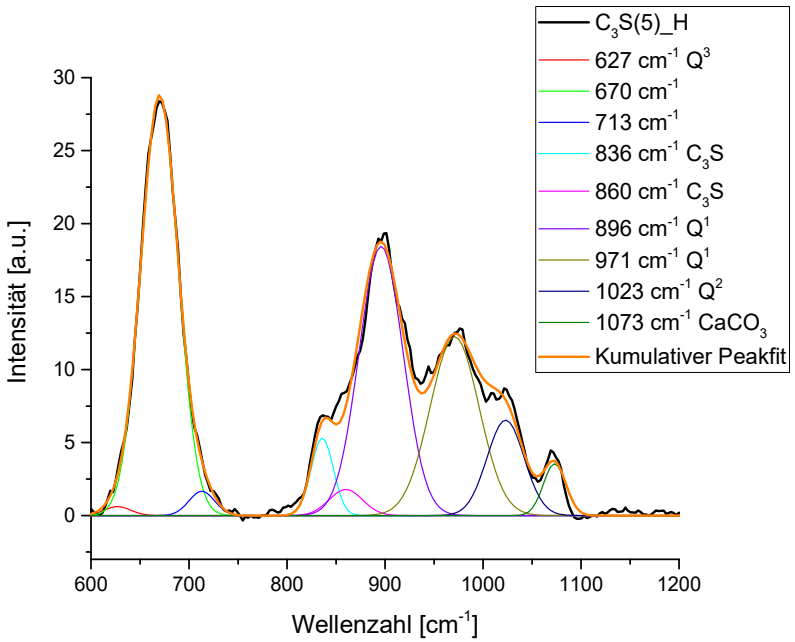

Abbildung A 26: Raman-Spektrum des C-S-H aus der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S mit 5 % SiO_2, angepasst mit Gauß-Peaks.

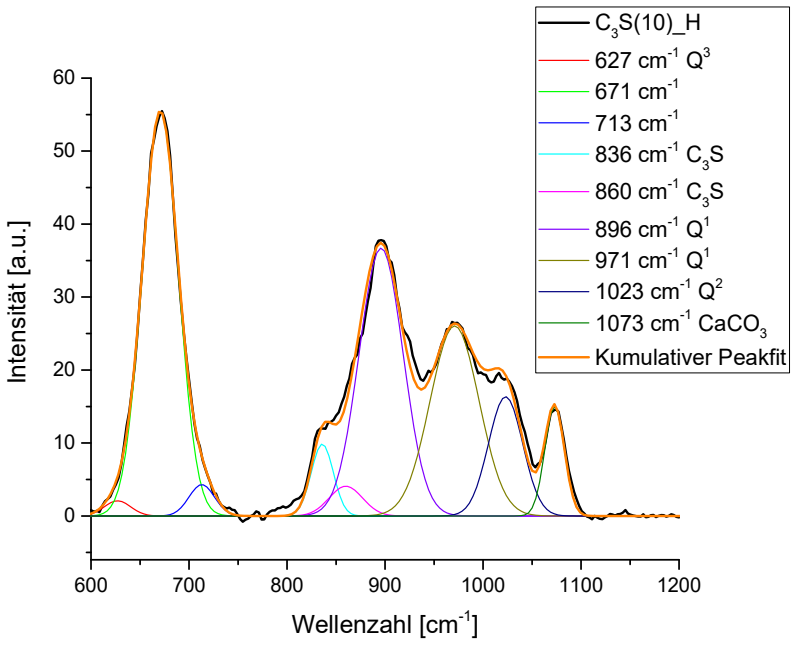

Abbildung A 27: Raman-Spektrum des C-S-H aus der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S mit 10 % SiO_2, angepasst mit Gauß-Peaks.

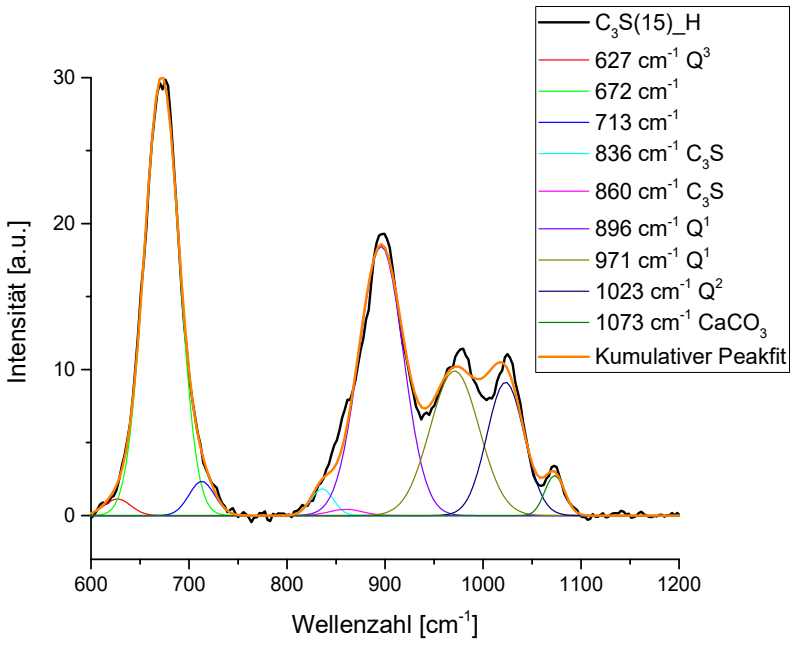

Abbildung A 28: Raman-Spektrum des C-S-H aus der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S mit 15 % SiO_2, angepasst mit Gauß-Peaks.

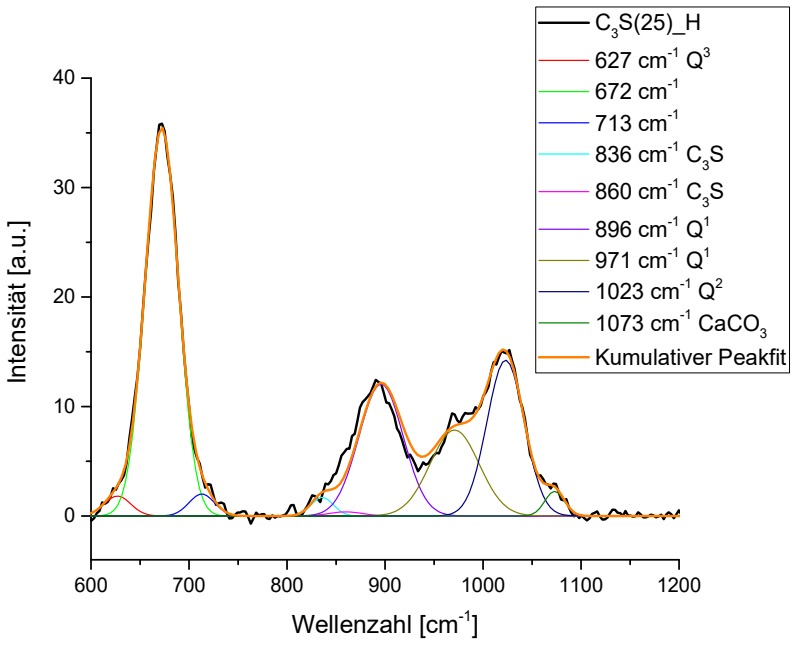

Abbildung A 29: Raman-Spektrum des C-S-H aus der sieben Tage hydratisierten Probe von C_3S mit 25 % SiO_2, angepasst mit Gauß-Peaks.

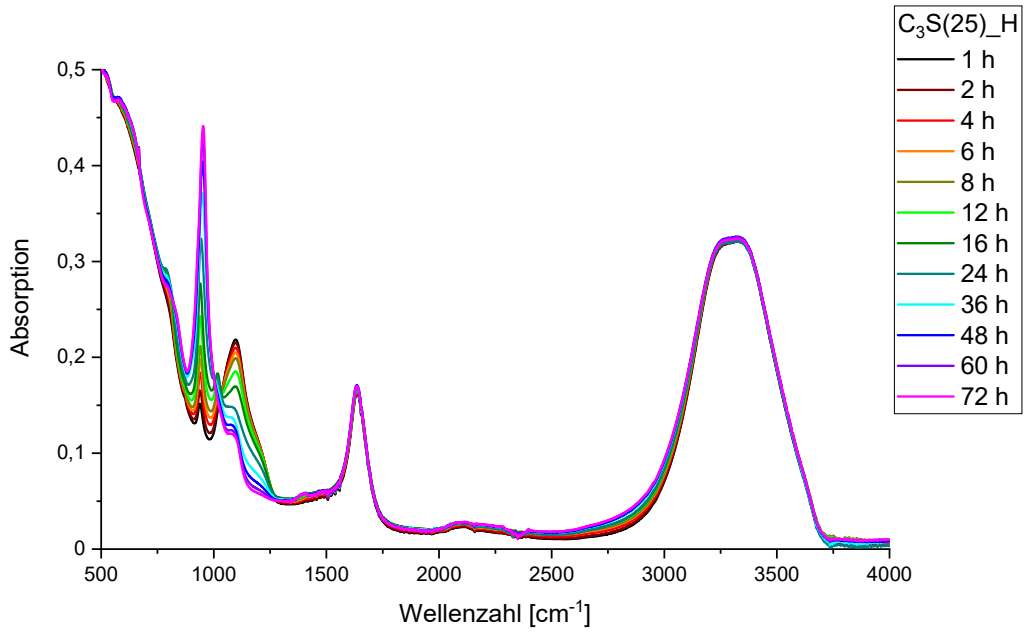

Abbildung A 30: *In situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S mit 25 % SiO_2-Gehalt bei w/b = 2,2.

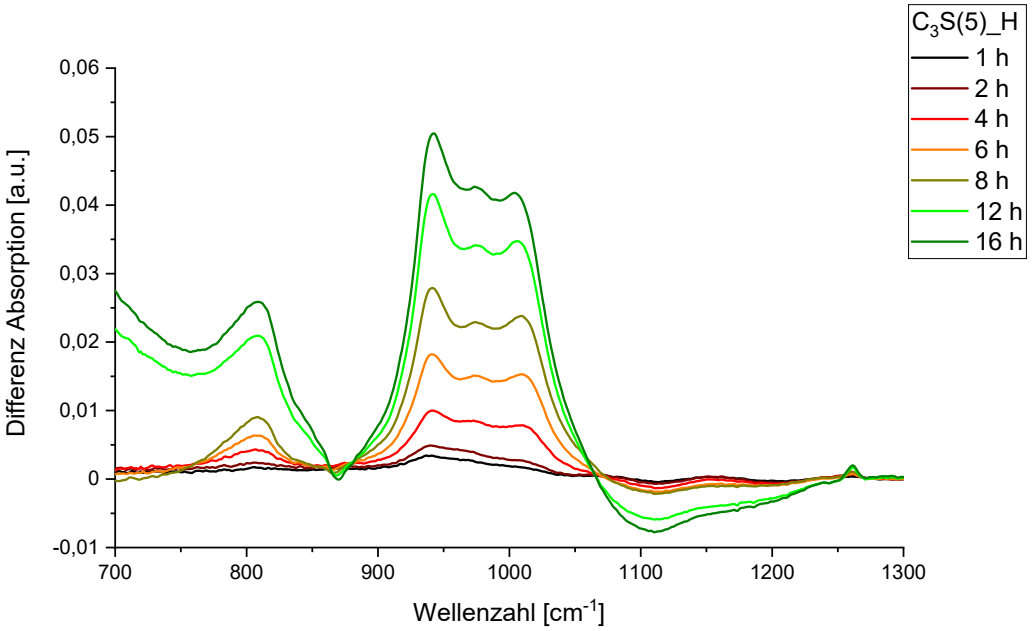

Abbildung A 31: Differenzspektren gebildet aus den *in situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S mit 5 % SiO_2-Gehalt bei w/b = 0,75, nach Abzug des Spektrums von Wasser.

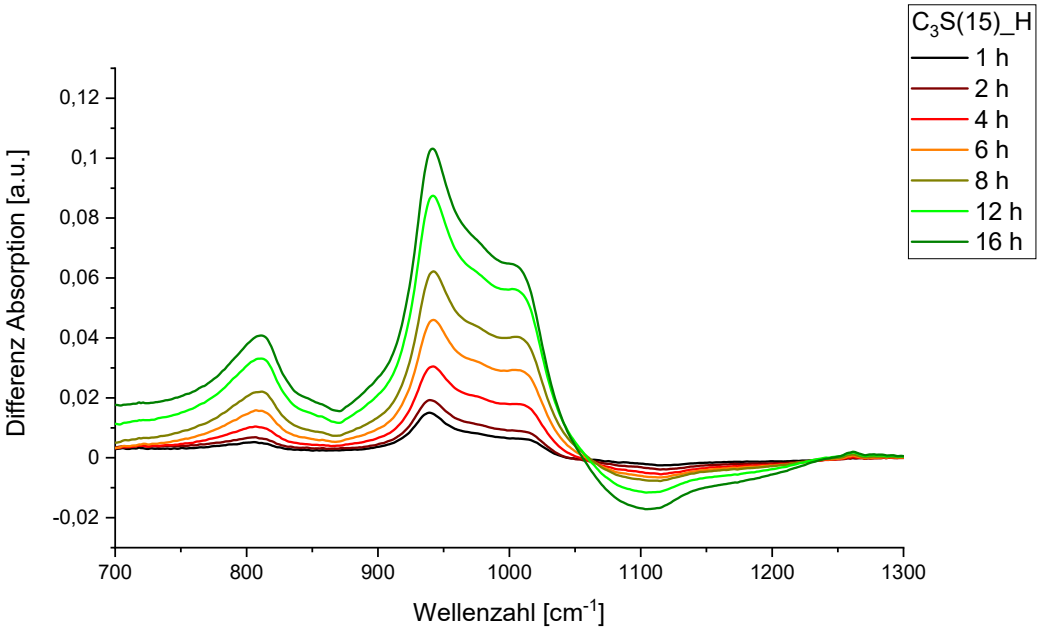

Abbildung A 32: Differenzspektren gebildet aus den *in situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S mit 15 % SiO_2-Gehalt bei w/b = 1,5, nach Abzug des Spektrums von Wasser.

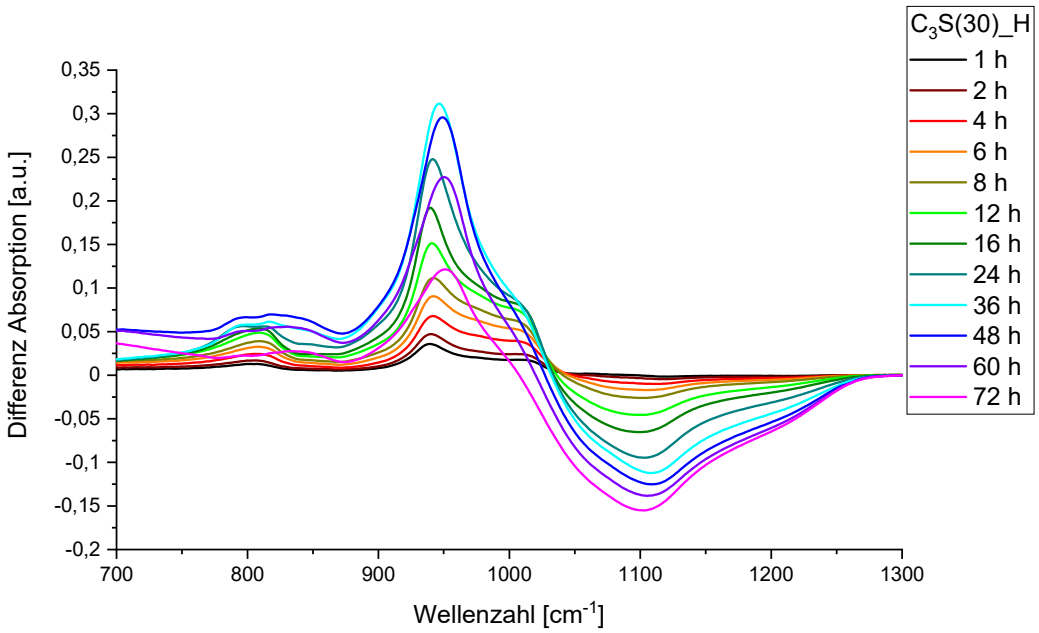

Abbildung A 33: Differenzspektren gebildet aus den *in situ* IR-Spektren der Hydratation von C_3S mit 30 % SiO_2-Gehalt bei w/b = 2,5, nach Abzug des Spektrums von Wasser.

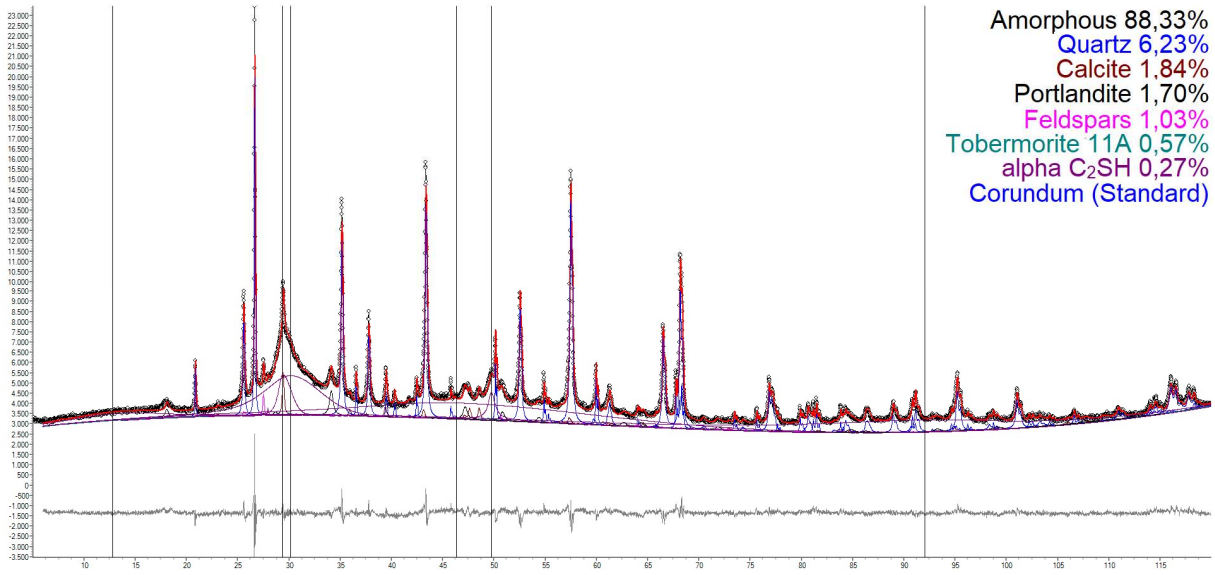

Abbildung A 34: Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms einer typischen Probe des Syntheseprodukts C-s-1.

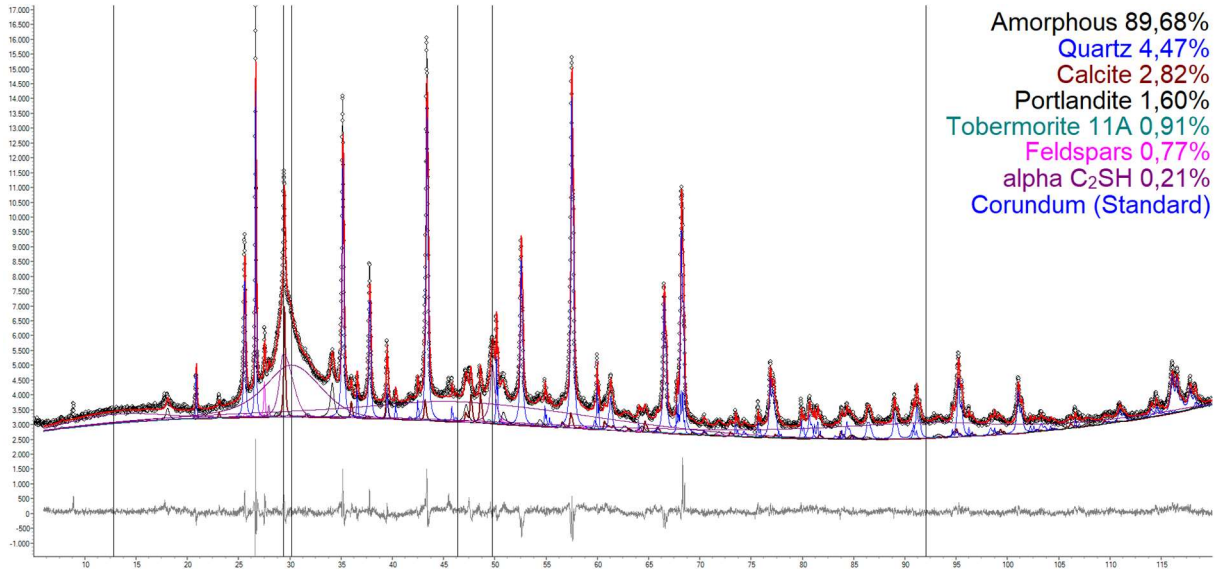

Abbildung A 35: Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms einer typischen Probe des Syntheseprodukts C-s-2.

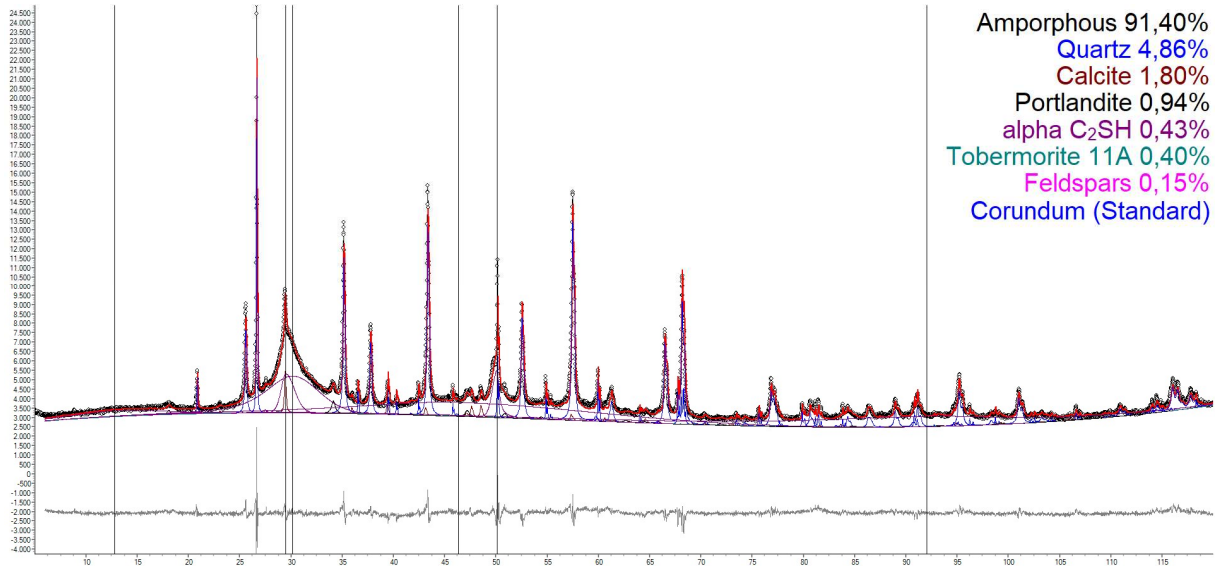

Abbildung A 36: Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms einer typischen Probe des Syntheseprodukts C-s-3.

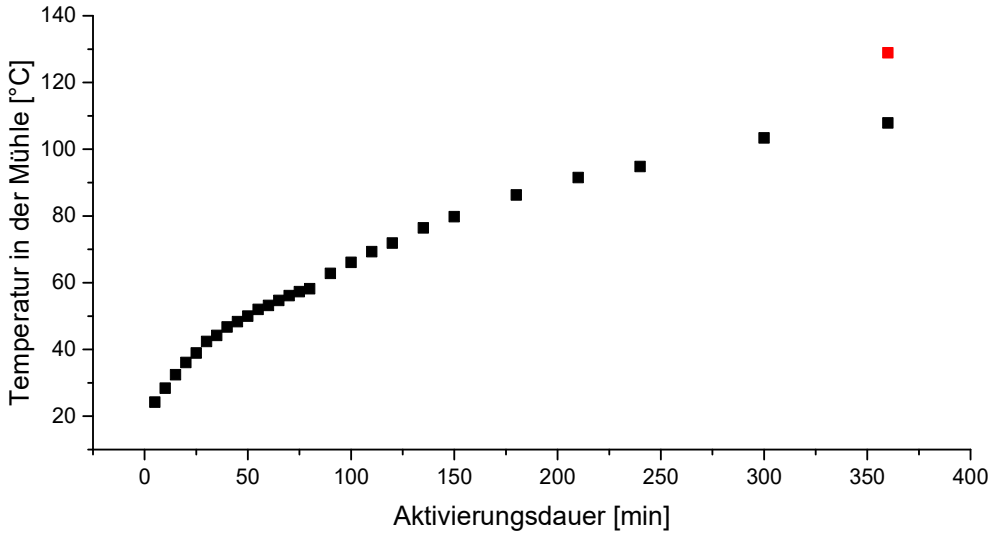

Abbildung A 37: Temperatur in der Mühle bei der *in situ* Beobachtung der Aktivierung von C-s-1 in schwarz. Temperatur nach drei Stunden Mahldauer ohne Öffnen der Mühle in rot.

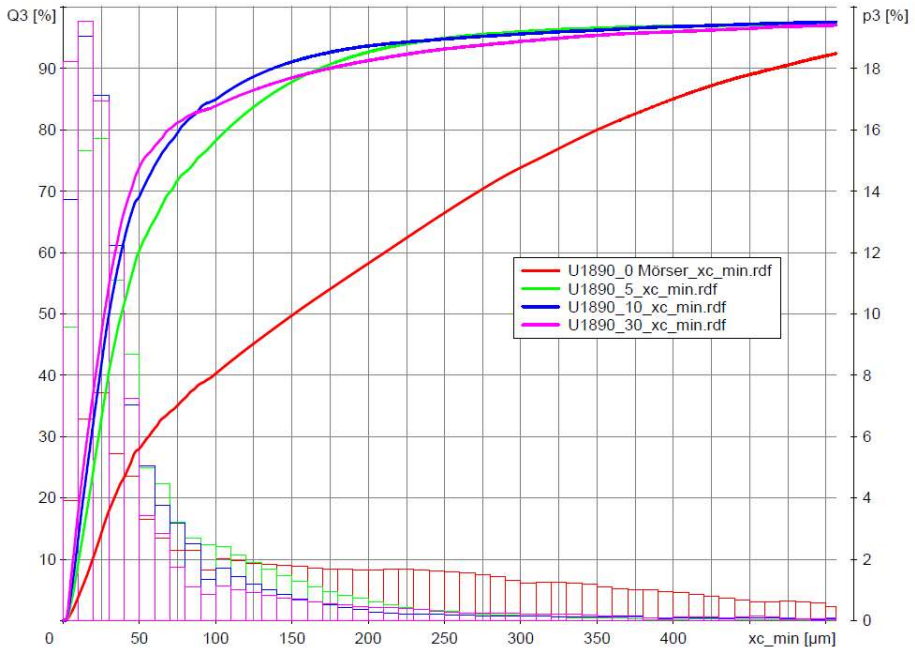

Abbildung A 38: Partikelgrößenverteilung während der ersten 30 Minuten der Aktivierung C-s-1_Pk-is.

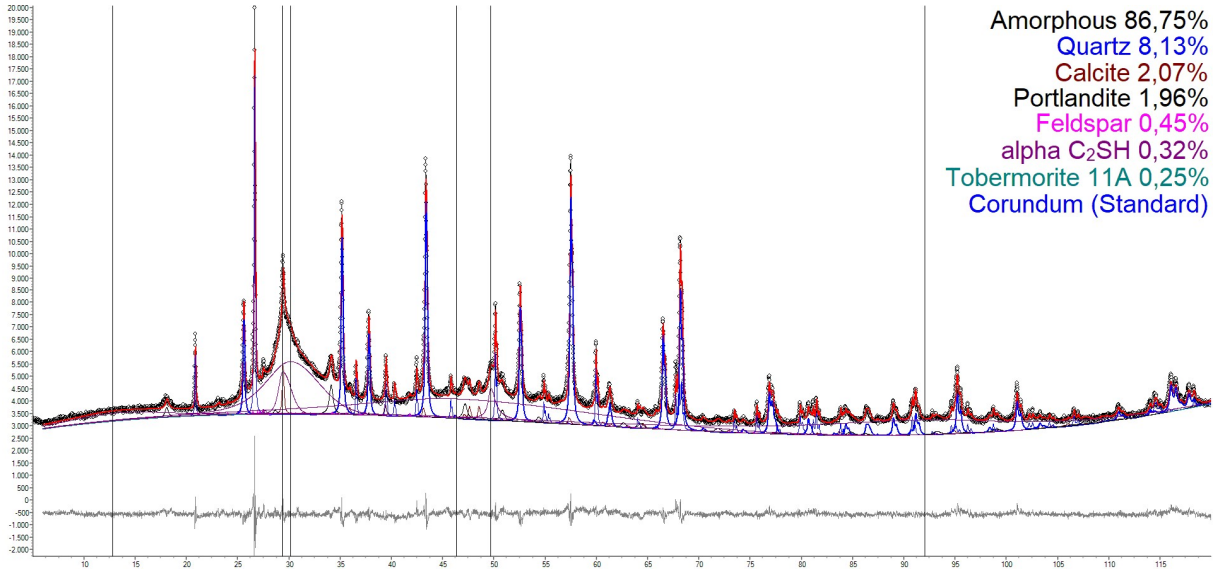

Abbildung A 39: Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms des zur *in situ* Aktivierung verwendeten Syntheseprodukts C-s-1.

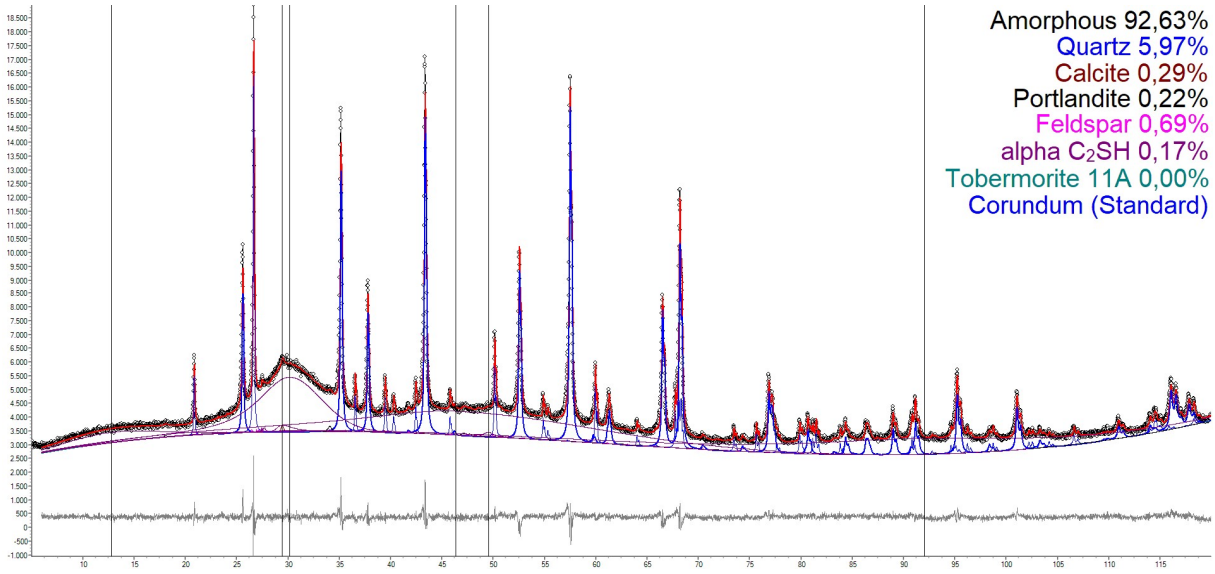

Abbildung A 40: Rietveld-Verfeinerung des Diffraktogramms der Celitement-Probe C-s-1_Pk-is-360.

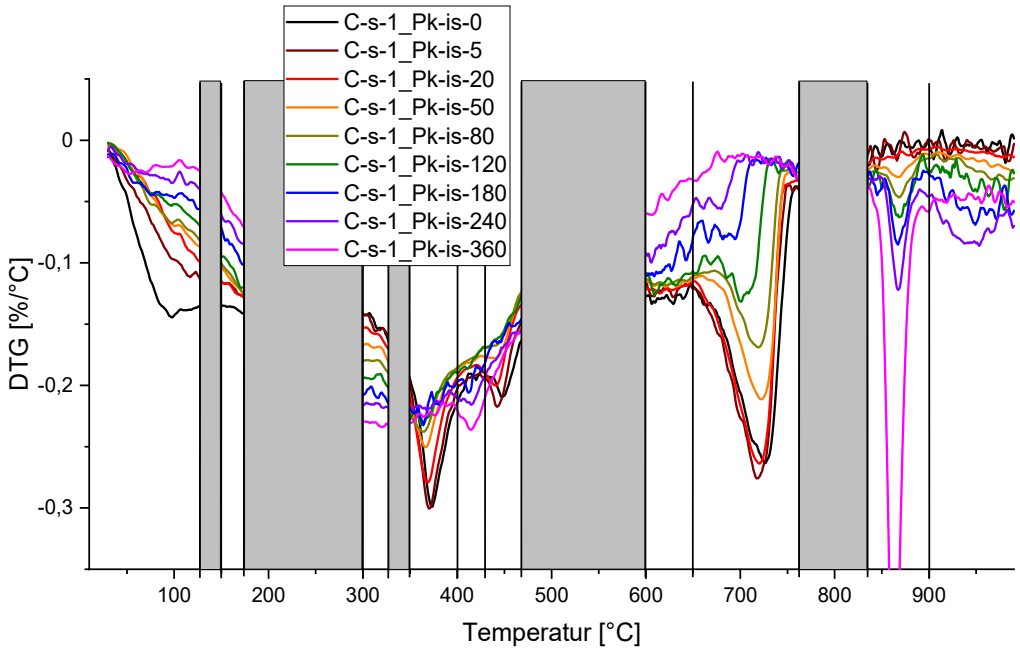

Abbildung A 41: Für die Auswertung der Thermogravimetriekurven verwendete Bereiche. Nicht verwendete Bereiche sind ausgegraut.

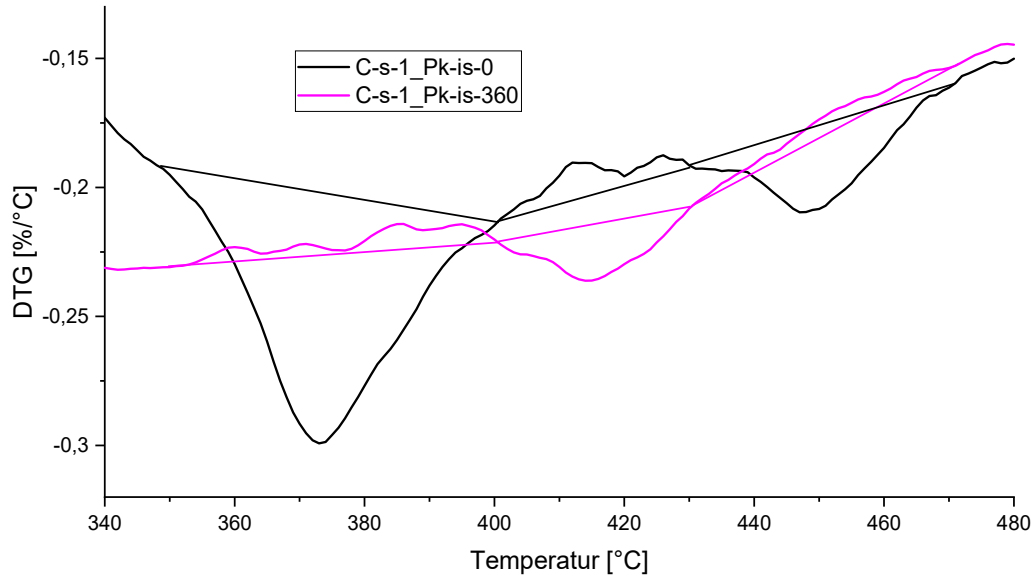

Abbildung A 42: Auswertung der Peaks der DTG-Kurve im Bereich zwischen 350 °C und 470 °C.

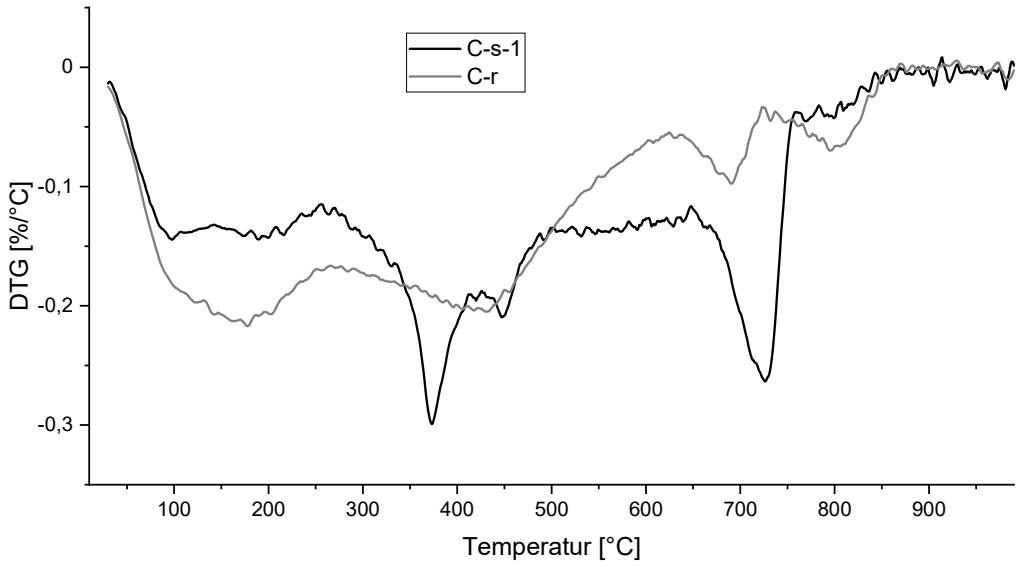

Abbildung A 43: DTG-Kurven von Syntheseprodukt mit aluminium- und alkalihaltigem Sand (C-s-1) und reinem Sand (C-r).

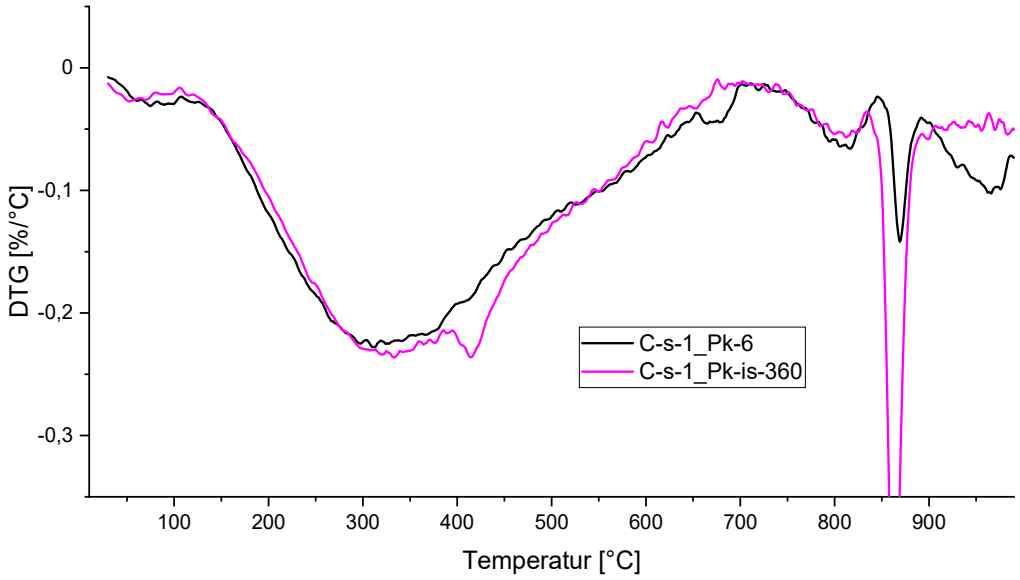

Abbildung A 44: DTG-Kurven der sechs Stunden ohne Öffnen der Mühle aktivierten Celitement-Probe (schwarz) und der sechs Stunden unter ständigem Öffnen der Mühle aktivierten Celitement-Probe (pink).

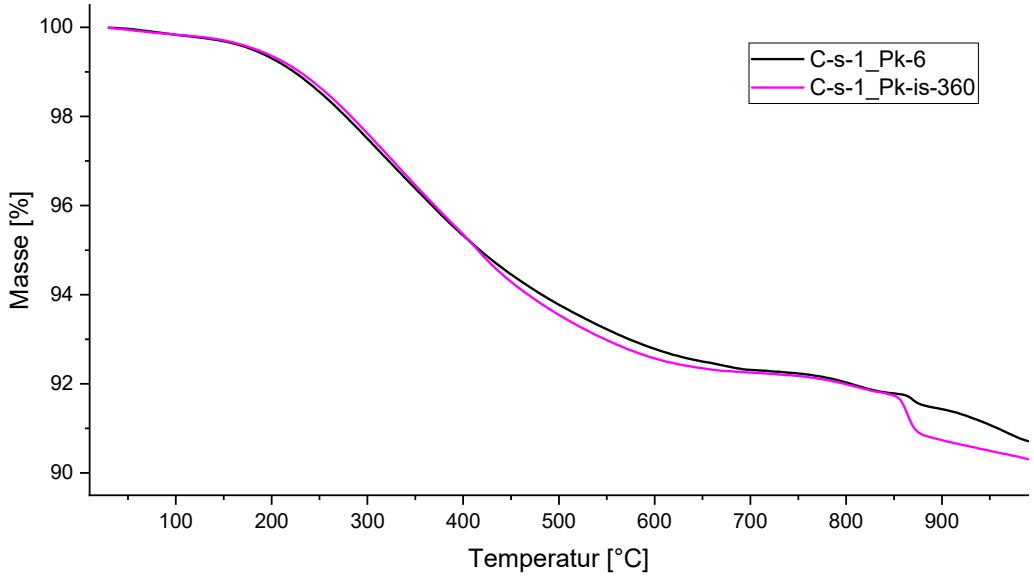

Abbildung A 45: TG-Kurven der sechs Stunden ohne Öffnen der Mühle aktivierten Celitement-Probe (schwarz) und der sechs Stunden unter ständigem Öffnen der Mühle aktivierten Celitement-Probe (pink).

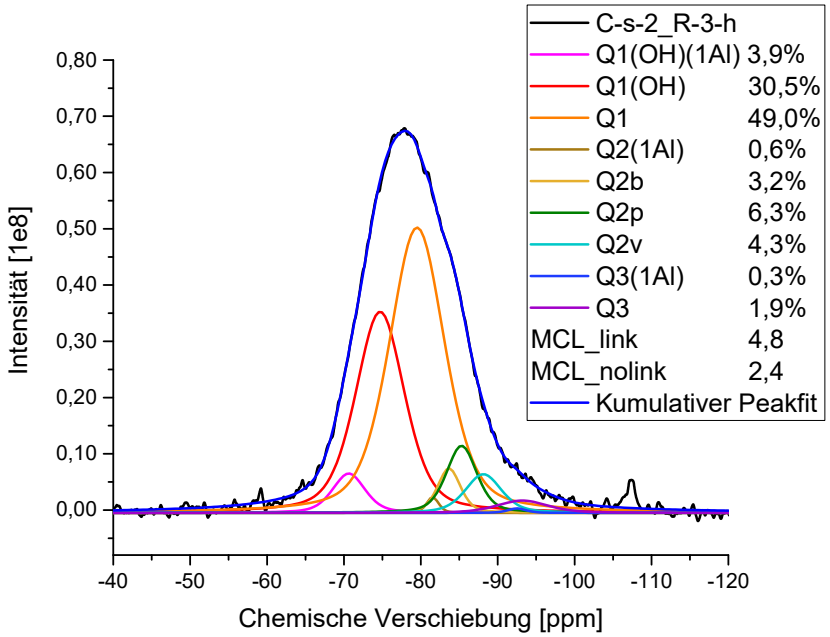

Abbildung A 46: Dekonvolution des ^{29}Si-NMR-Spektrums der Celitement-Probe C-s-2_R-3-h angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks.

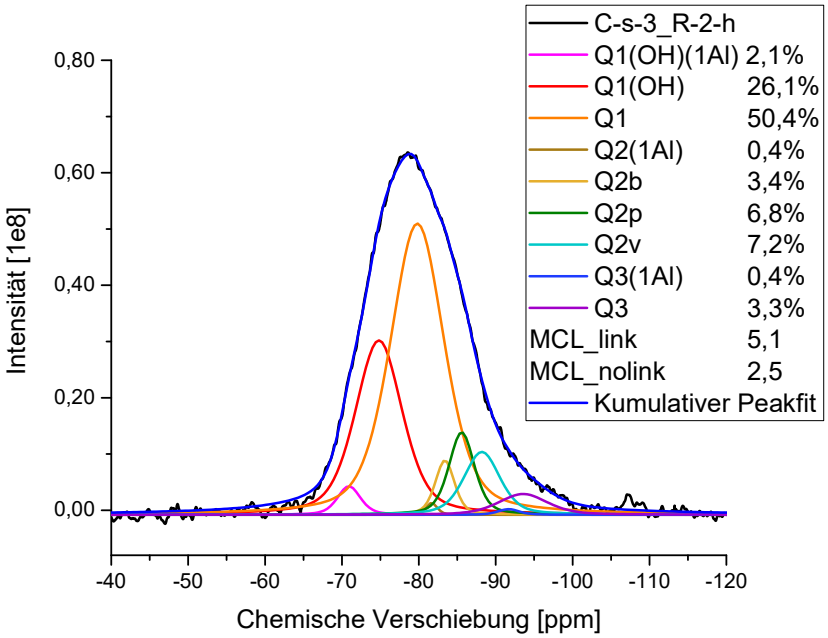

Abbildung A 47: Dekonvolution des ^{29}Si-NMR-Spektrums der Celitement-Probe C-s-3_R-2-h angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks.

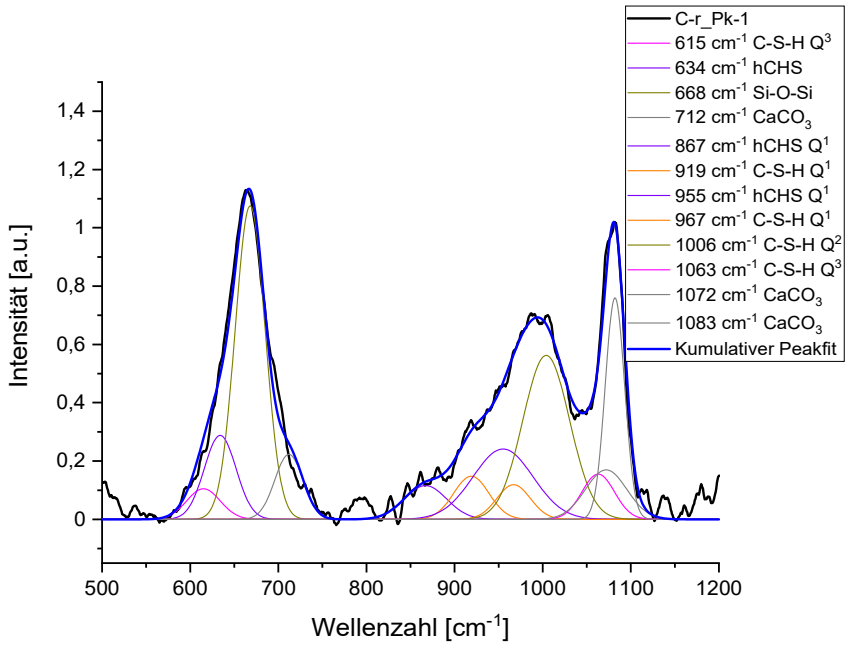

Abbildung A 48: Raman-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-1 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

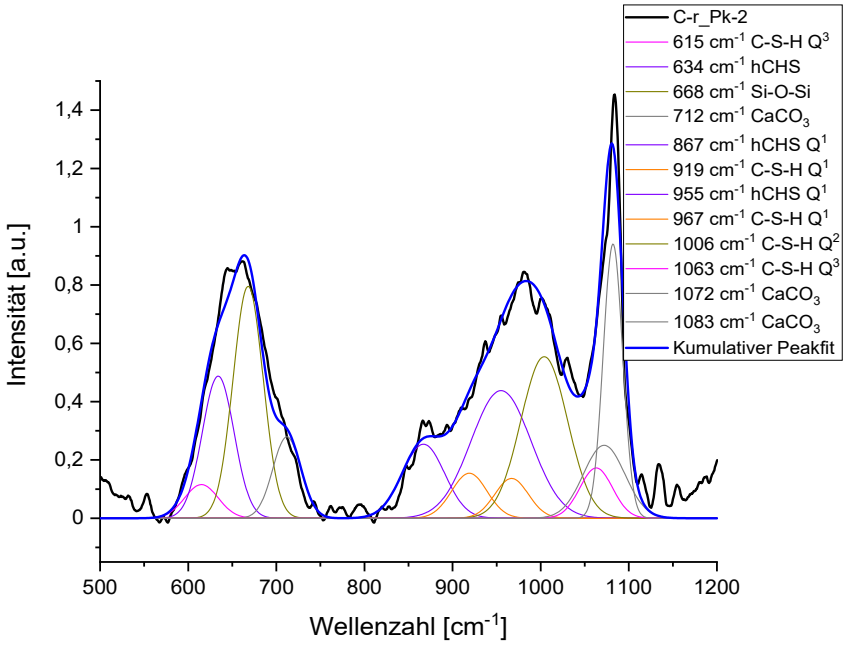

Abbildung A 49: Raman-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-2 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

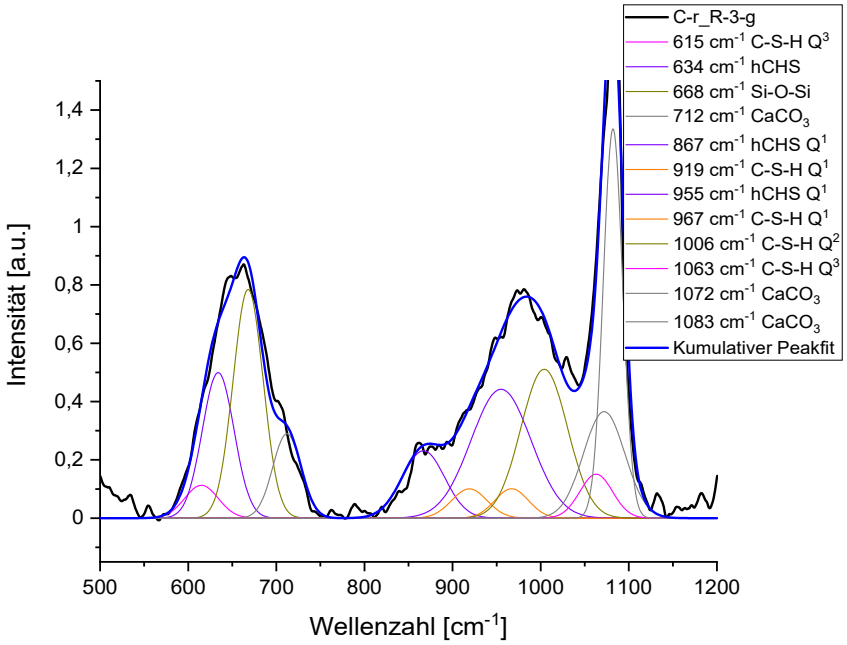

Abbildung A 50: Raman-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-3-g (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

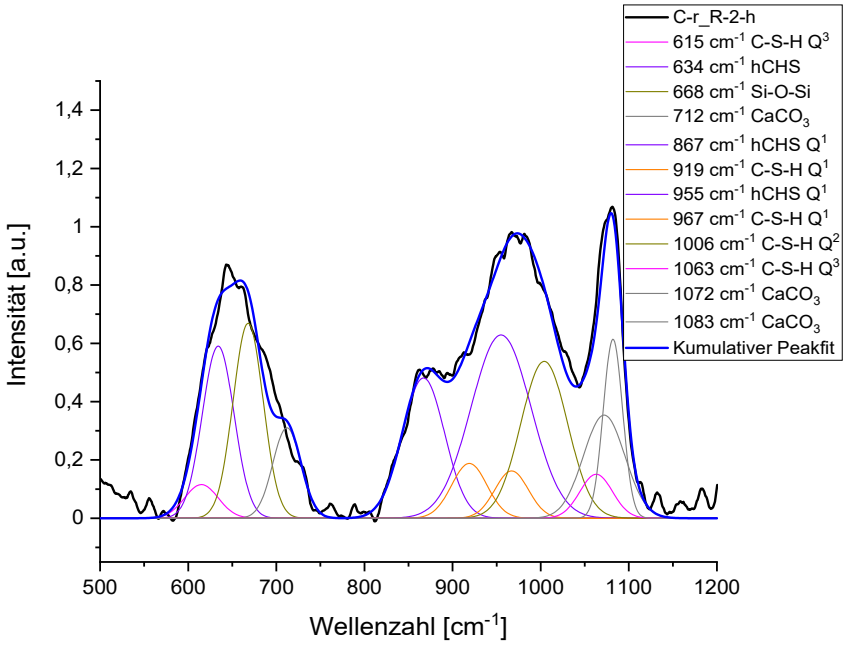

Abbildung A 51: Raman-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-2-h (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

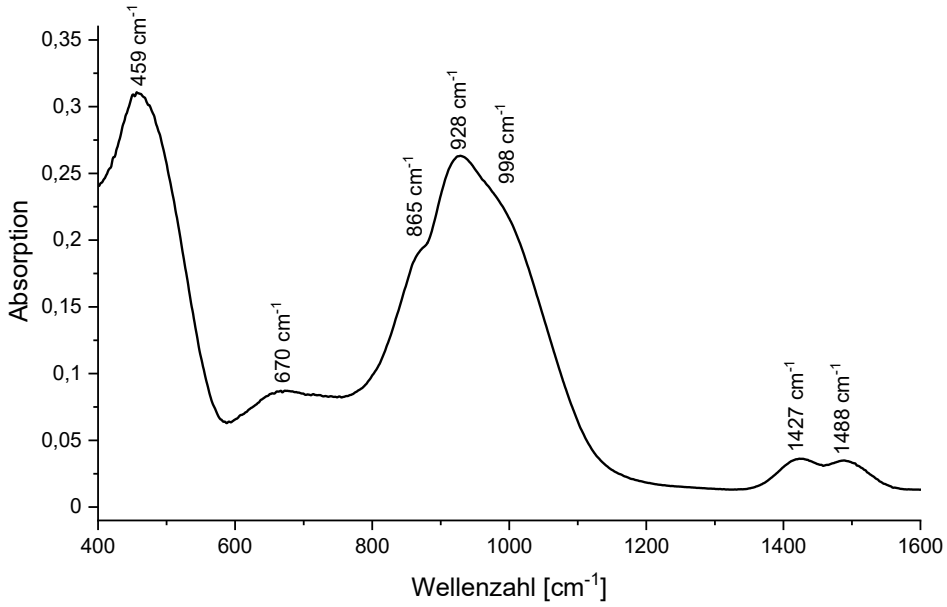

Abbildung A 52: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-6.

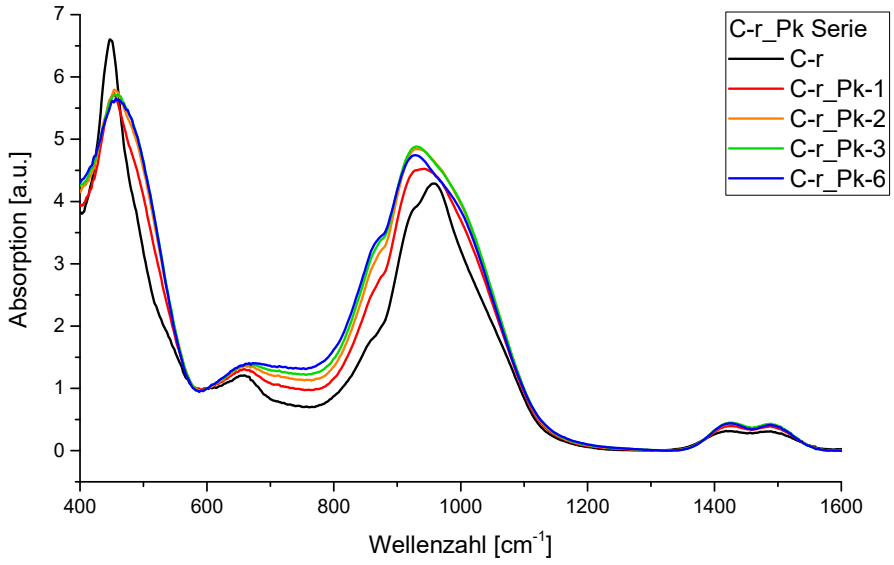

Abbildung A 53: IR-Spektren der C-r_Pk Serie normiert auf den Wellenzahlbereich um 600 cm^{-1}.

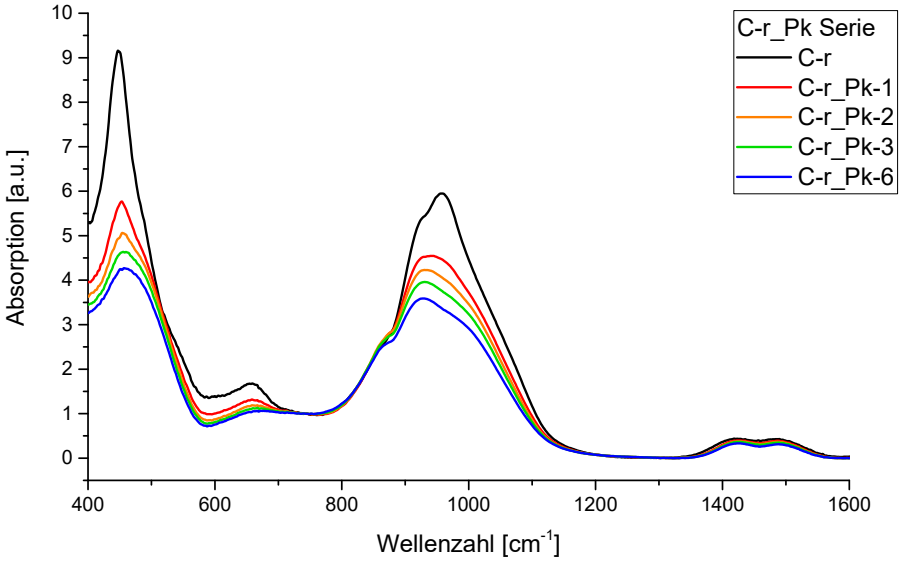

Abbildung A 54: IR-Spektren der C-r_Pk Serie normiert auf den Wellenzahlbereich um 740 cm^{-1}.

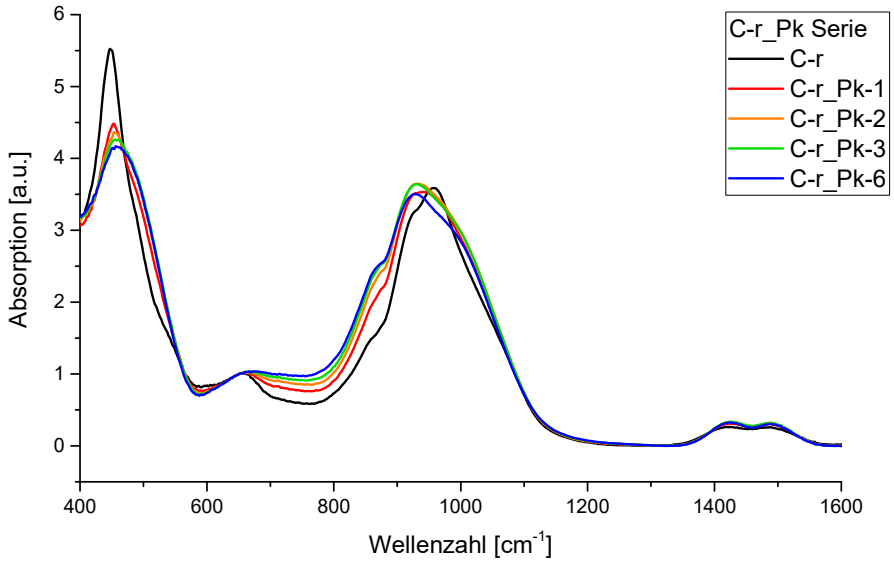

Abbildung A 55: IR-Spektren der C-r_Pk Serie normiert auf den Wellenzahlbereich um 650 cm^{-1}.

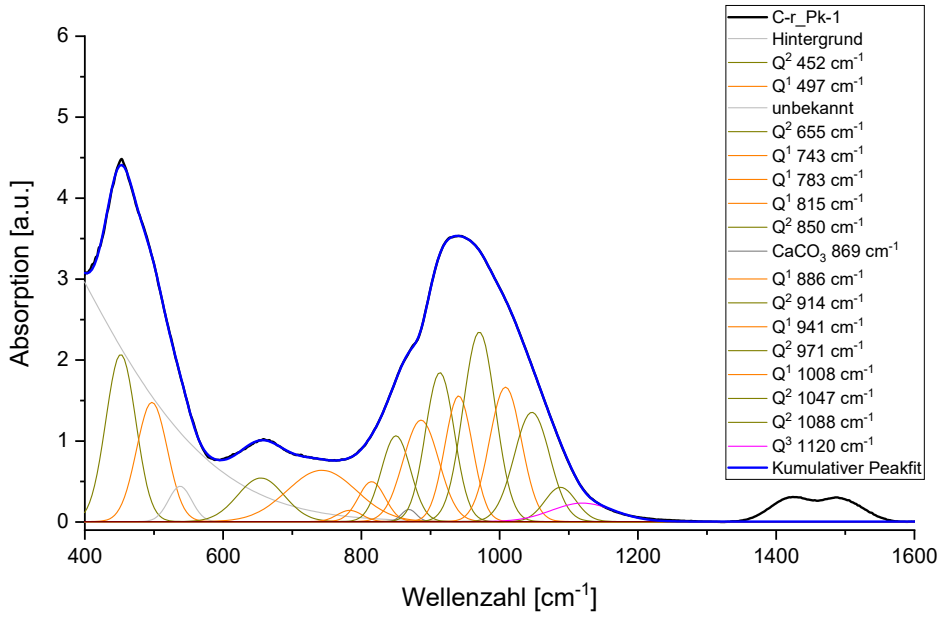

Abbildung A 56: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-1. Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

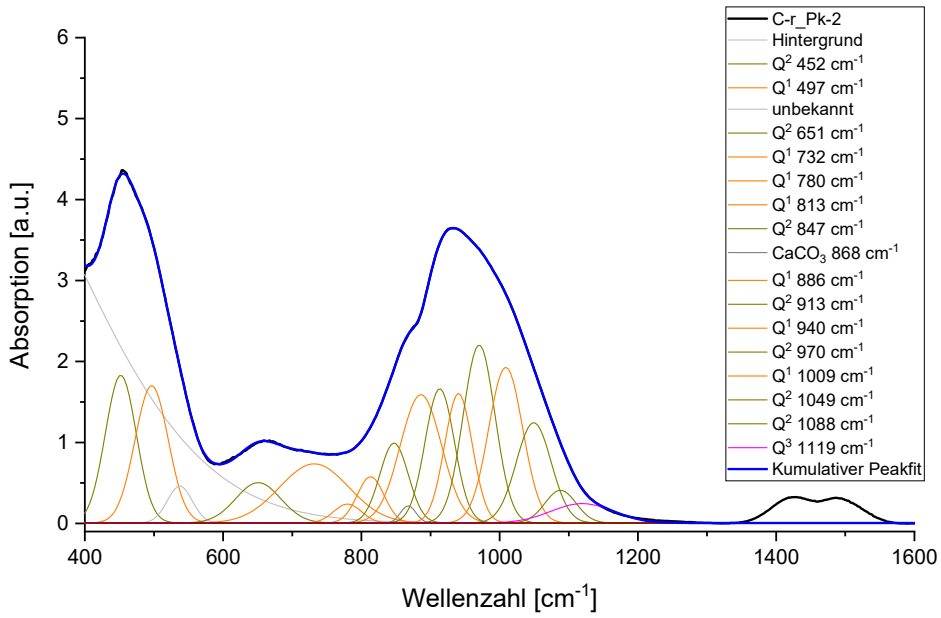

Abbildung A 57: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-2. Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

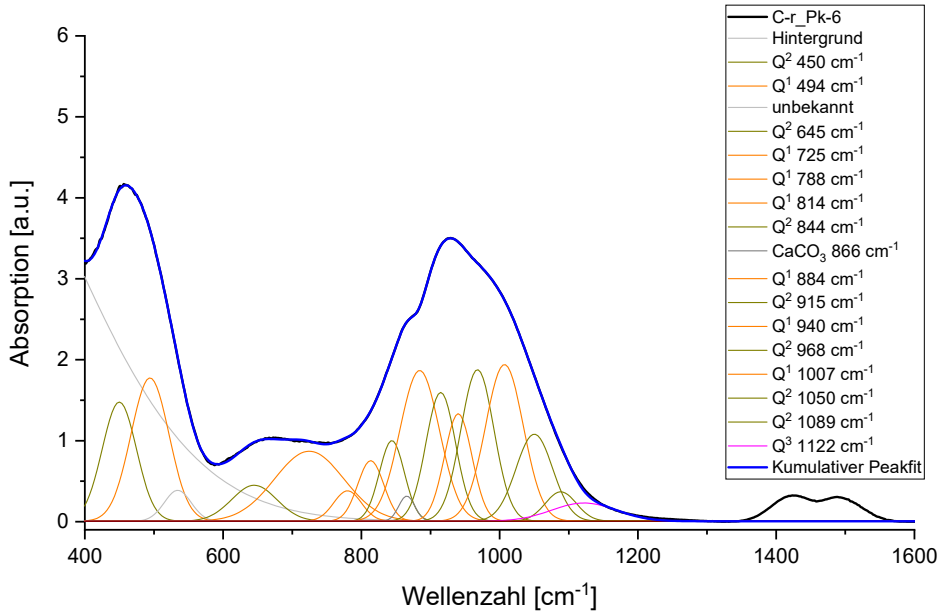

Abbildung A 58: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_Pk-6. Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

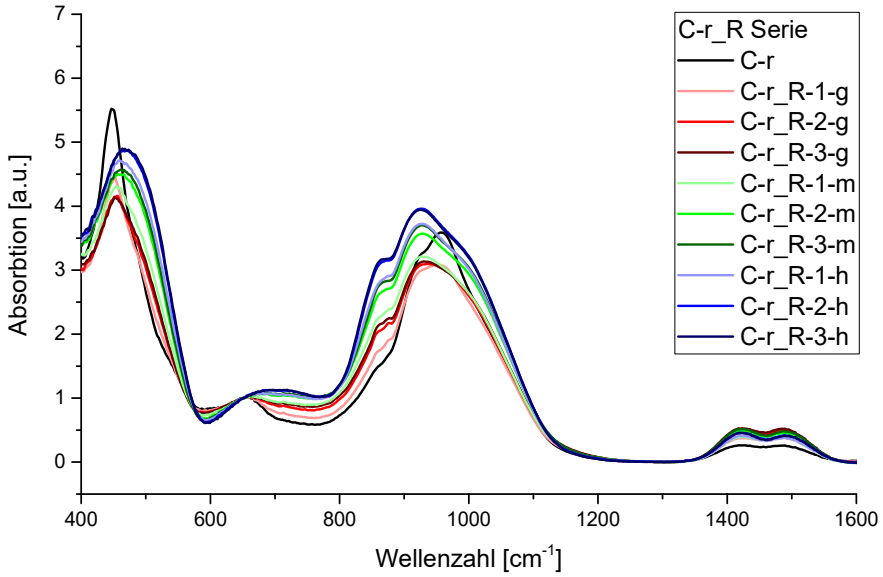

Abbildung A 59: IR-Spektren der C-r_R Serie mit Variation der Aktivierungsintensität. Normiert auf den Bereich bei 650 cm^{-1}.

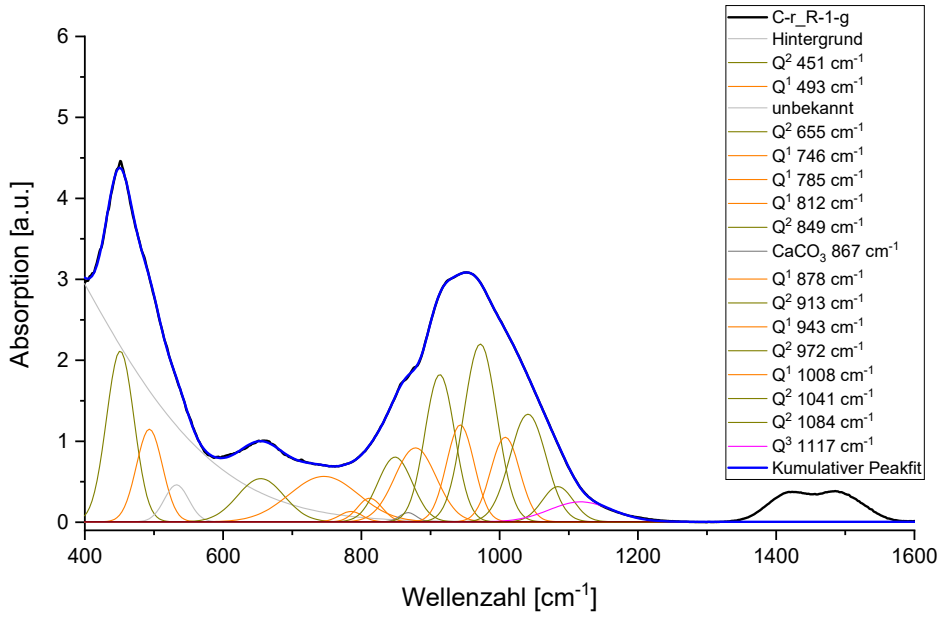

Abbildung A 60: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-1-g (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

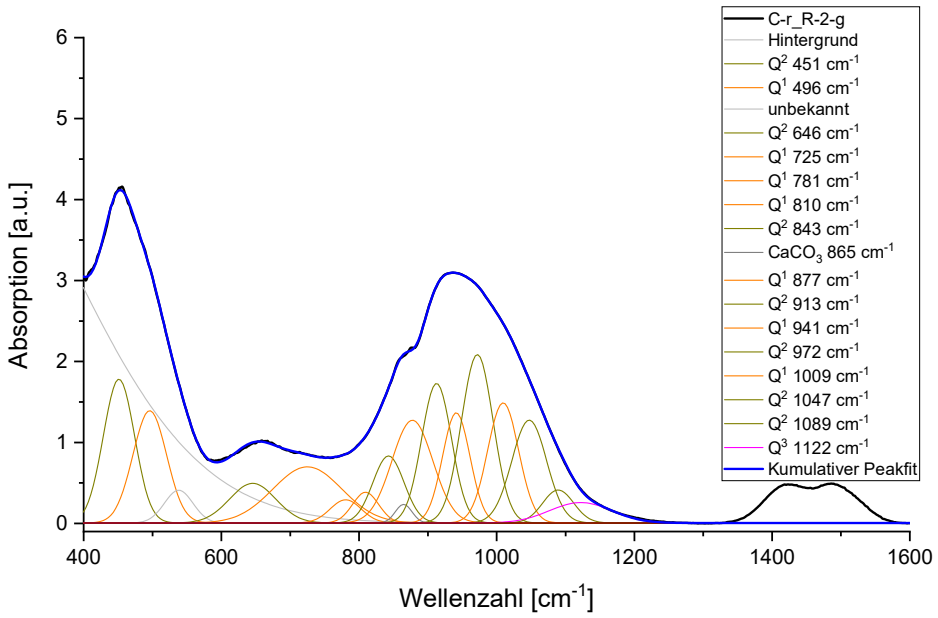

Abbildung A 61: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-2-g (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

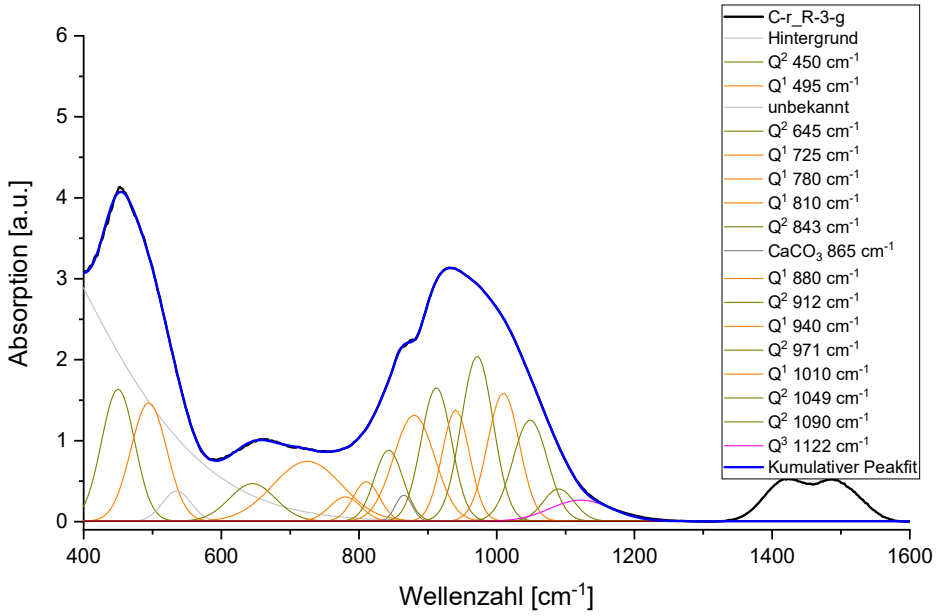

Abbildung A 62: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-3-g (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

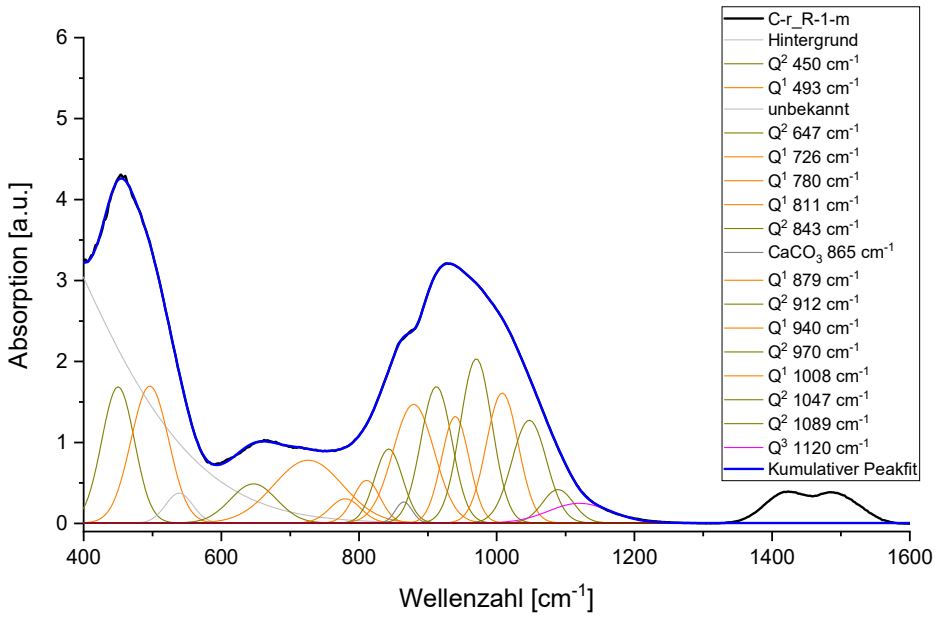

Abbildung A 63: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-1-m (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

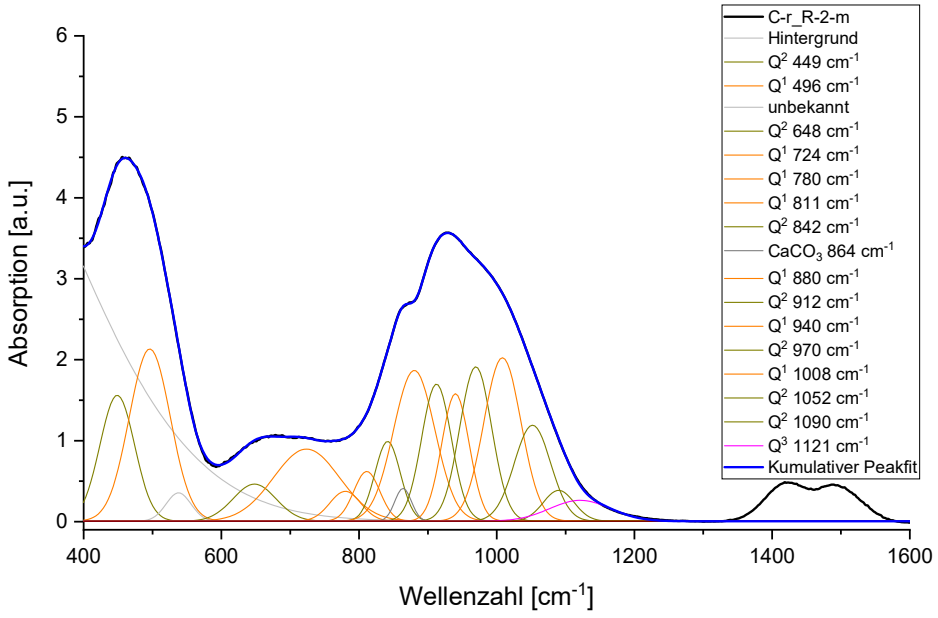

Abbildung A 64: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-2-m (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

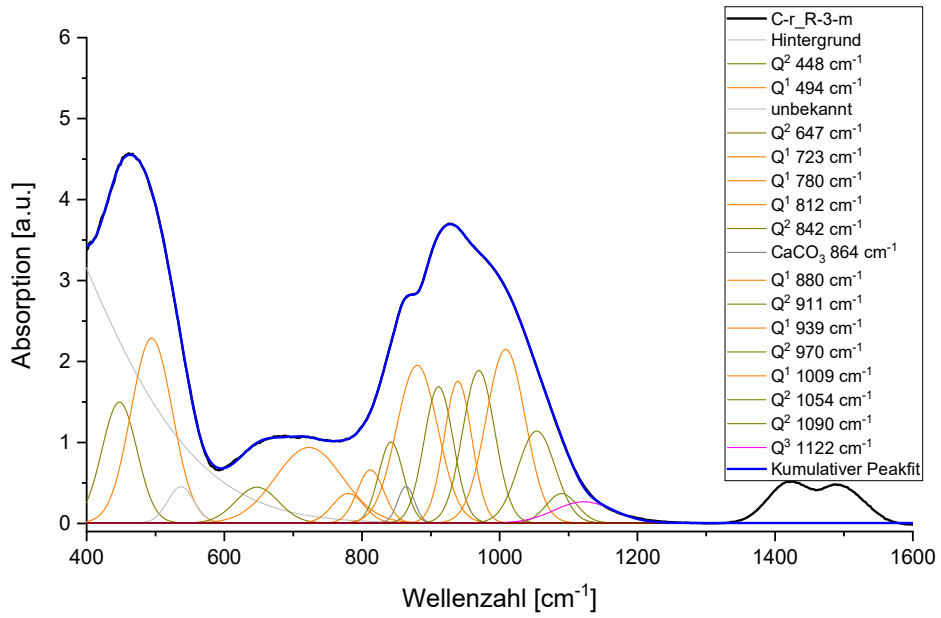

Abbildung A 65: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-3-m (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

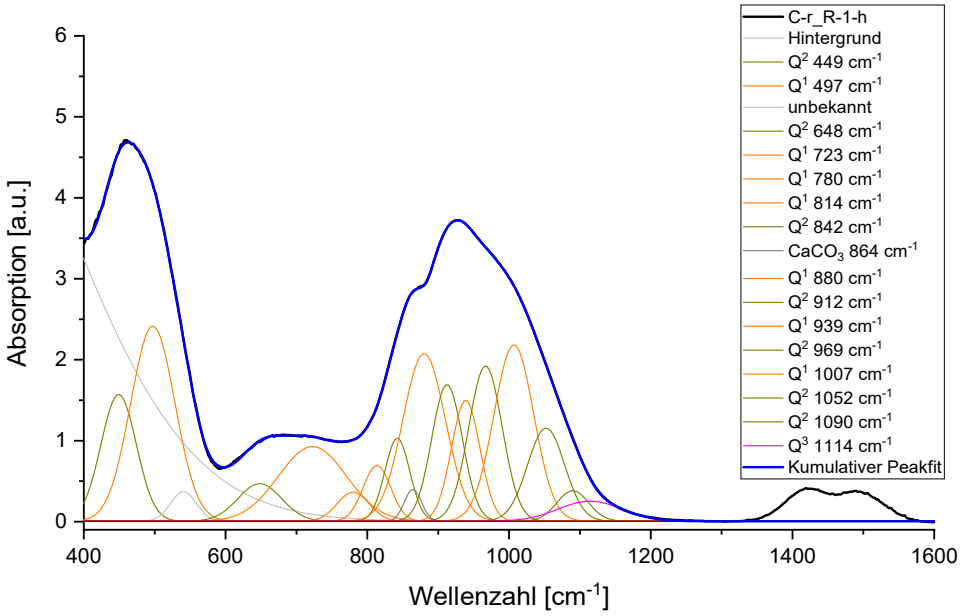

Abbildung A 66: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-1-h (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

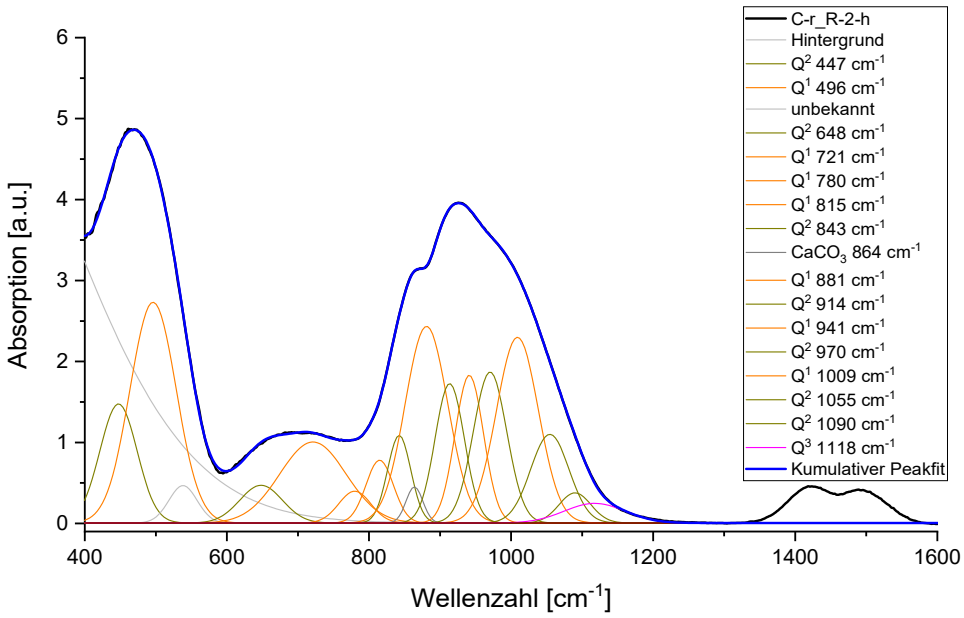

Abbildung A 67: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-r_R-2-h (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

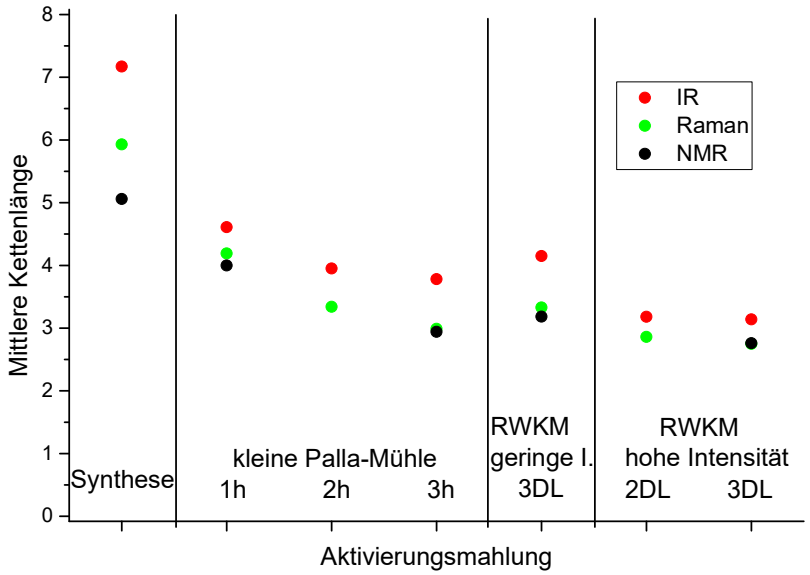

Abbildung A 68: Mittlere Kettenlänge von Syntheseprodukt C-r und verschiedenen daraus entstandenen Celitemente, bestimmt über IR-, Raman- und NMR-Spektroskopie ohne Anwendung von Korrekturfaktoren.

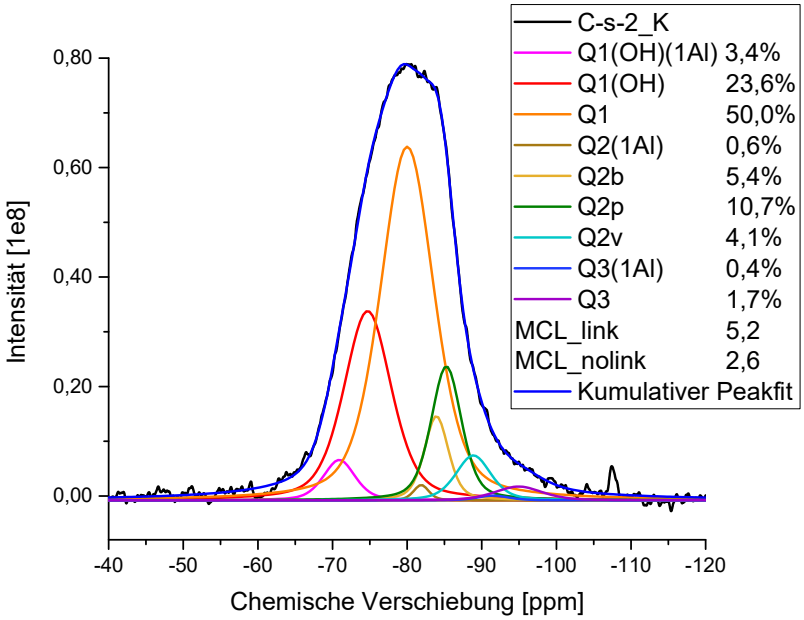

Abbildung A 69: Dekonvolution des ^{29}Si-NMR-Spektrums der Celitement-Probe C-s-2_K angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks.

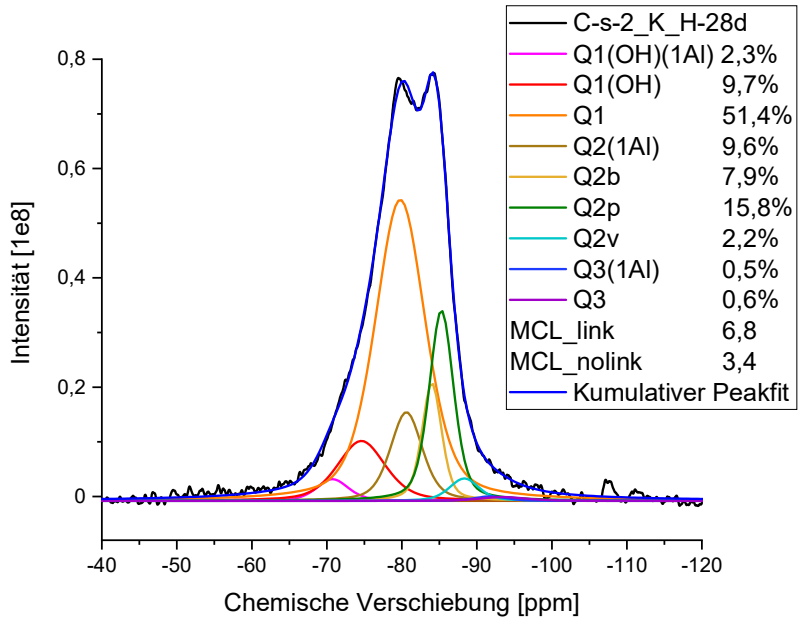

Abbildung A 70: Dekonvolution des ^{29}Si-NMR-Spektrums der des Hydratationsprodukts der Celitement-Probe C-s-2_K nach 28 Tagen Hydratation angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks.

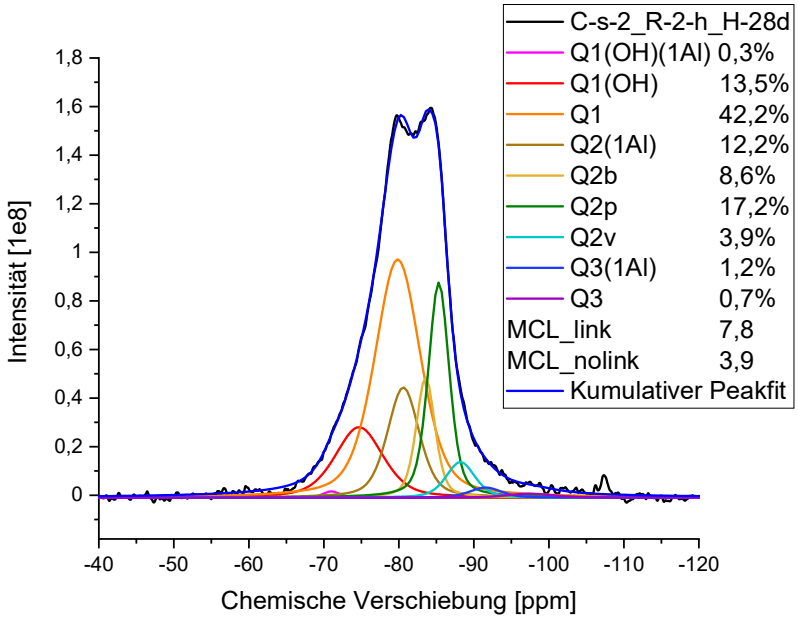

Abbildung A 71: Dekonvolution des ^{29}Si-NMR-Spektrums der des Hydratationsprodukts der Celitement-Probe C-s-2_R-2-h nach 28 Tagen Hydratation angepasst mit Pseudo-Voigt-Peaks.

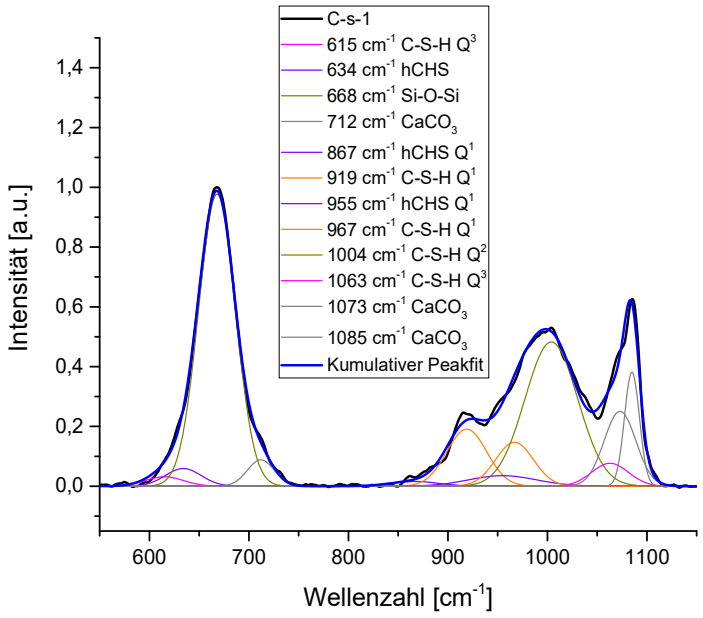

Abbildung A 72: Raman-Spektrum der Syntheseprobe C-s-1 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

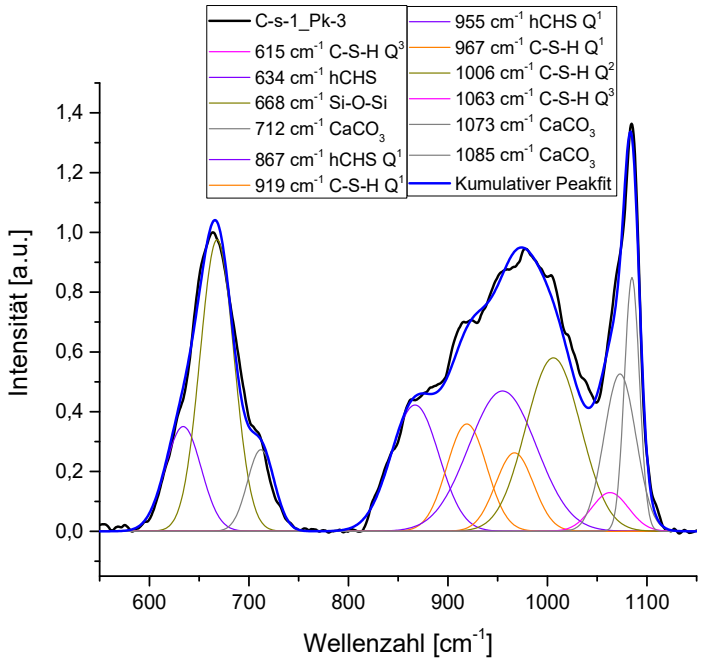

Abbildung A 73: Raman-Spektrum der Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

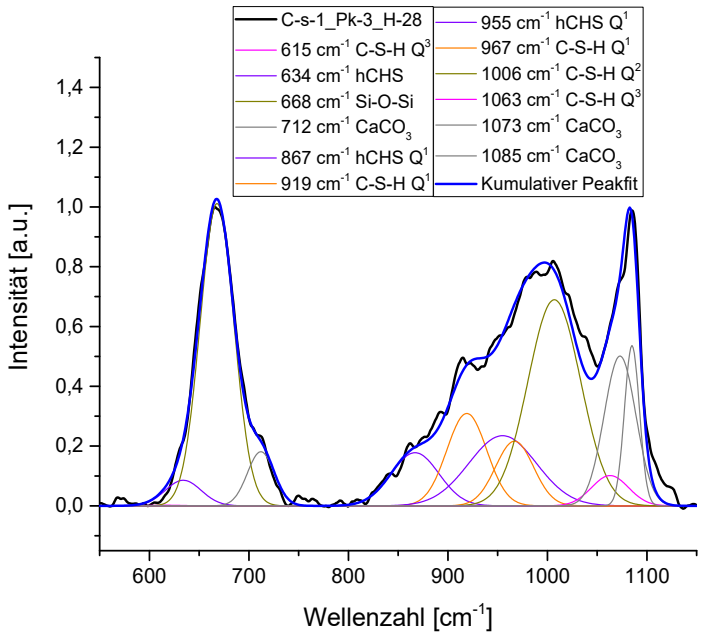

Abbildung A 74: Raman-Spektrum der 28 Tage hydratisierten Celitement-Probe C-s-1_Pk-3_H-28d (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

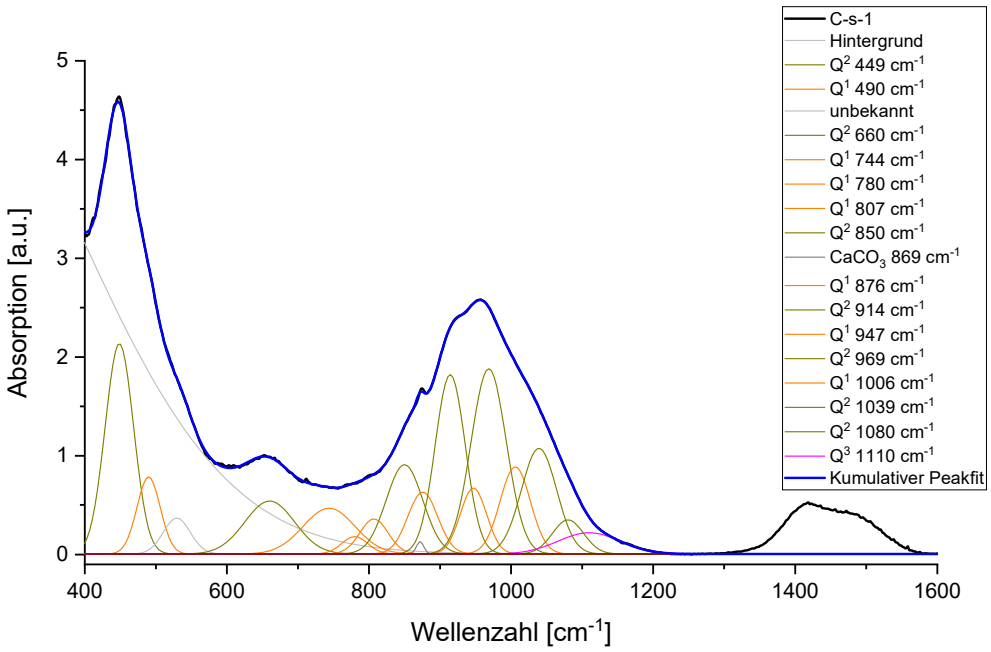

Abbildung A 75: IR-Spektrum der Syntheseprobe C-s-1 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

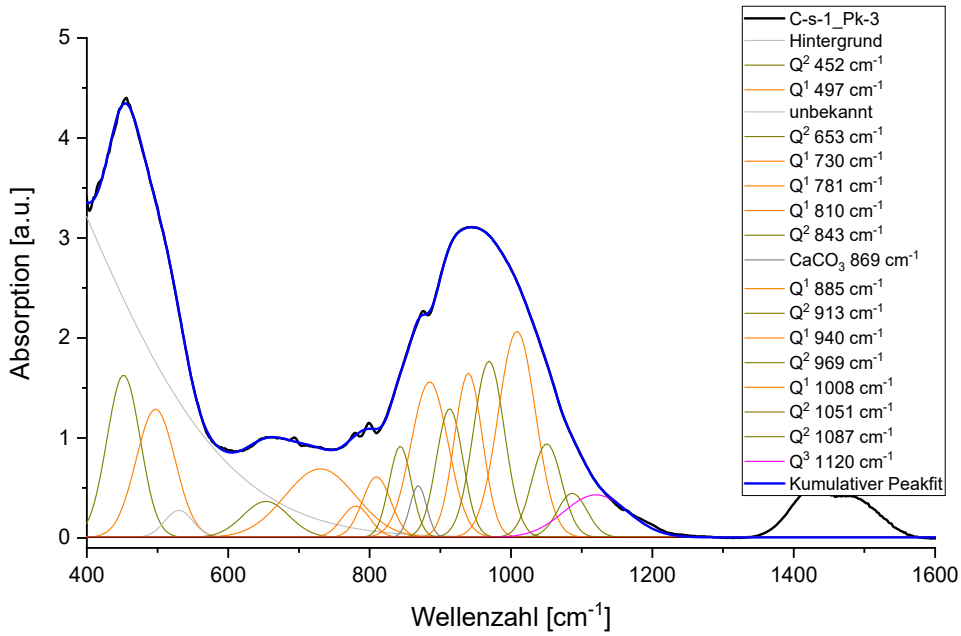

Abbildung A 76: IR-Spektrum der Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

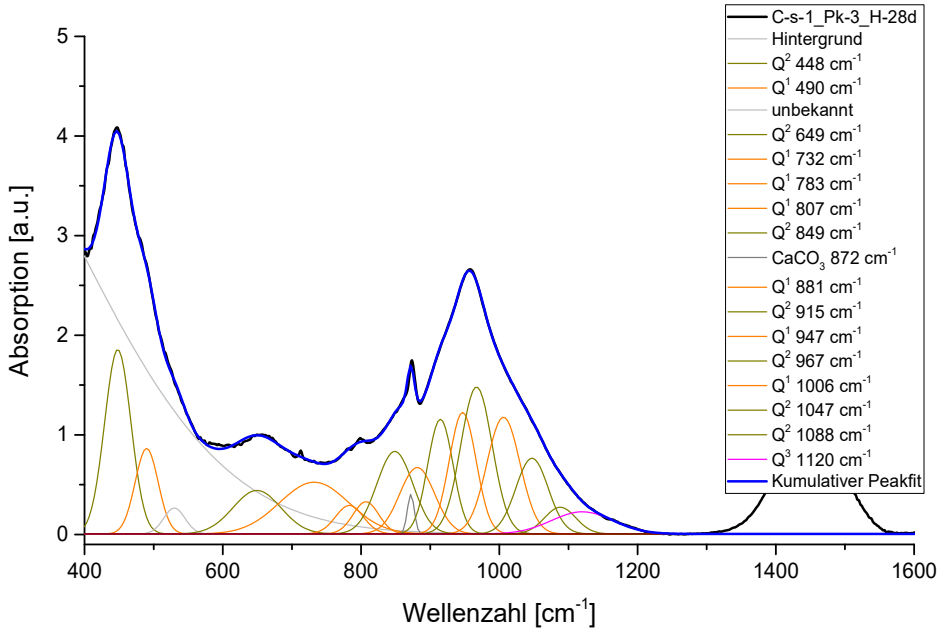

Abbildung A 77: IR-Spektrum der 28 Tage hydratisierten Celitement-Probe C-s-1_Pk-3_H-28d (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

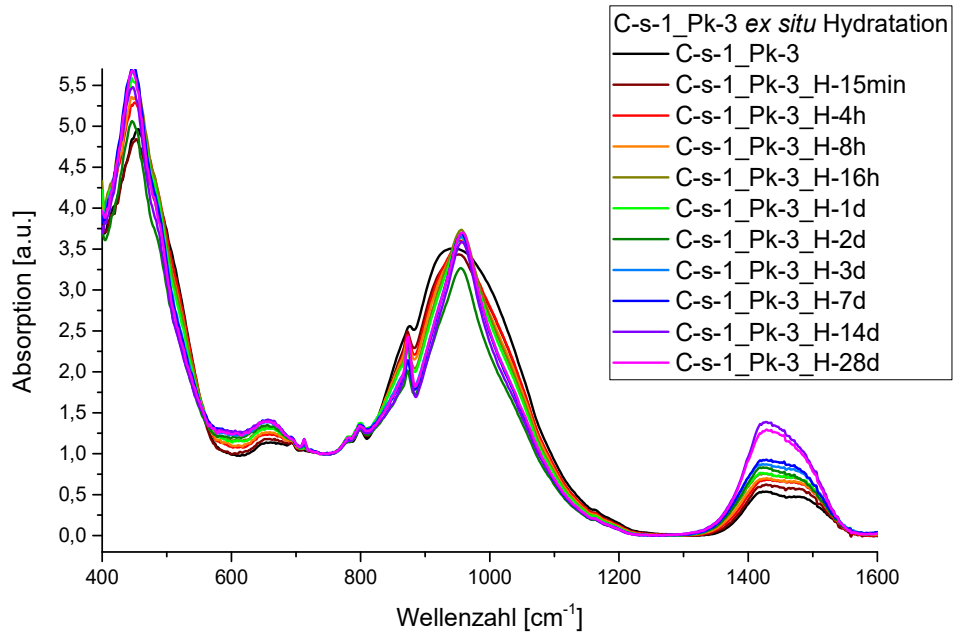

Abbildung A 78: IR-Spektren der Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 nach unterschiedlicher Hydratationsdauer bei einem w/b-Verhältnis von 0,5. Normiert wurde auf den Bereich um 740 cm^{-1}.

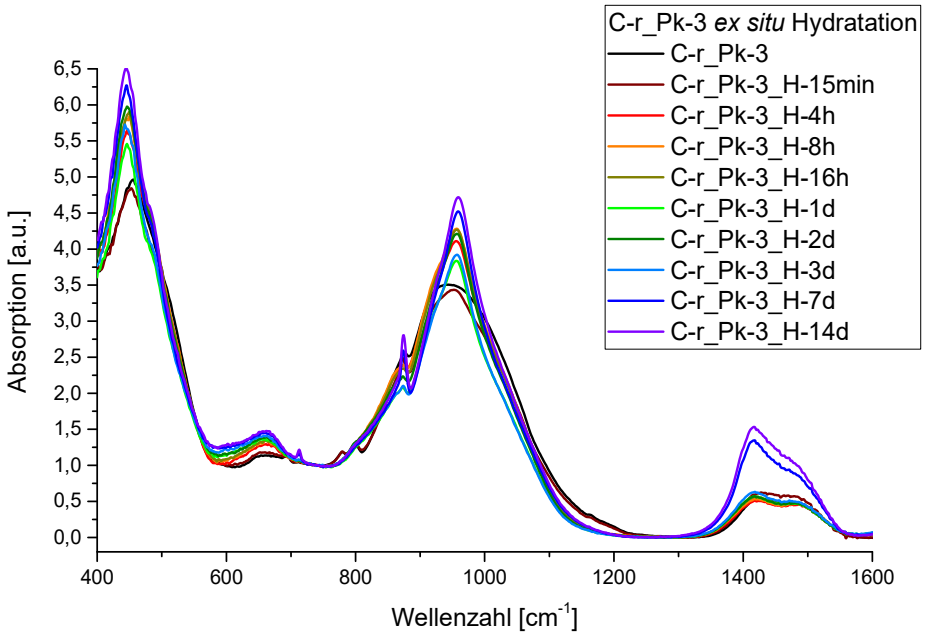

Abbildung A 79: IR-Spektren der Celitement-Probe C-r_Pk-3 nach unterschiedlicher Hydratationsdauer bei einem w/b-Verhältnis von 0,6. Normiert wurde auf den Bereich um 740 cm^{-1}.

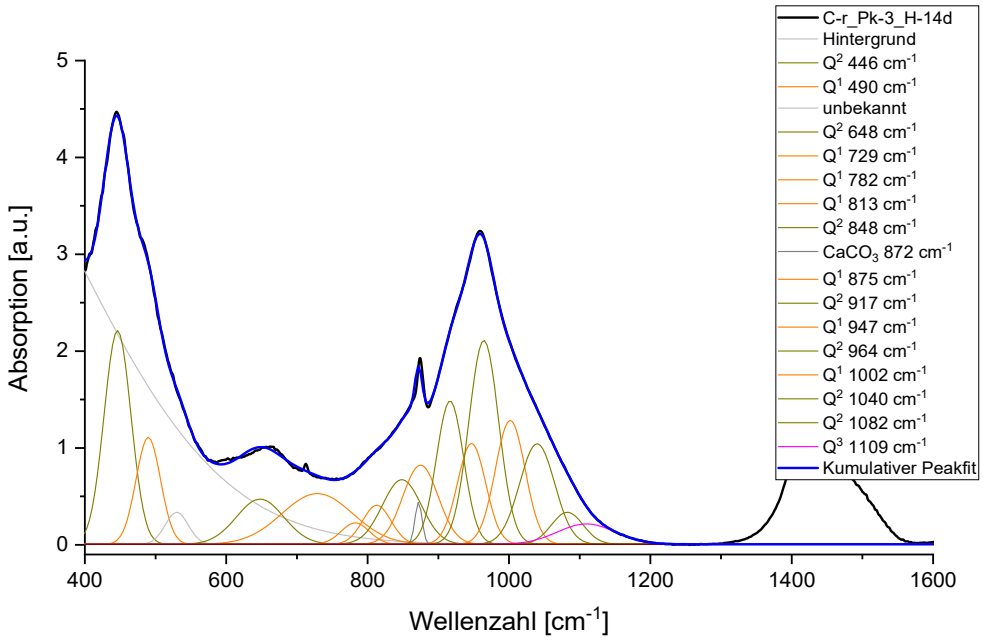

Abbildung A 80: IR-Spektrum der 14 Tage hydratisierten Celitement-Probe C-r_Pk-3_H-14d (schwarz). Mit Gauß-Peaks angepasste Kurve in blau.

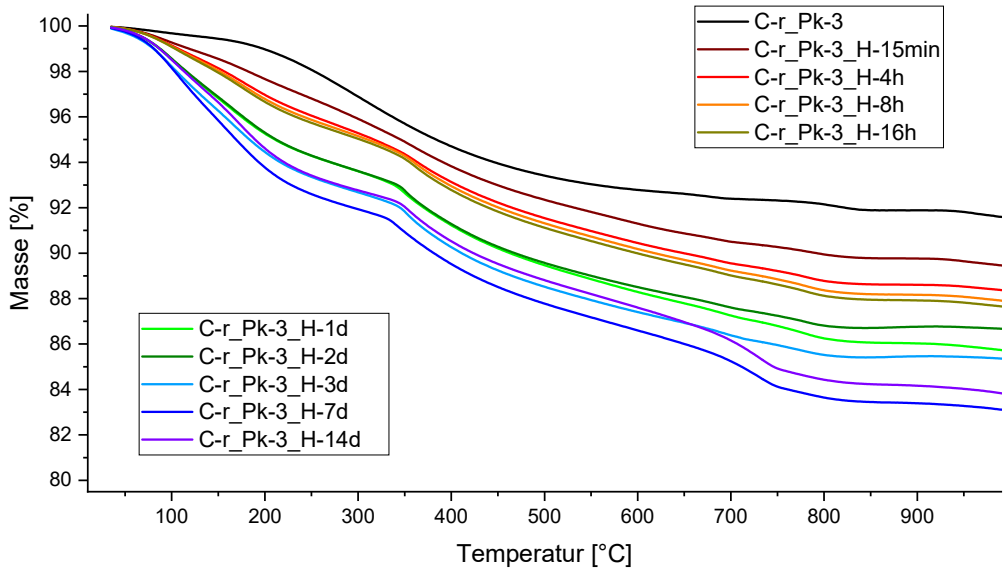

Abbildung A 81: Thermogravimetriekurven von Celitement-Probe C-r_Pk-3 und daraus bei der Hydratation mit zunehmender Dauer entstandenen Proben.

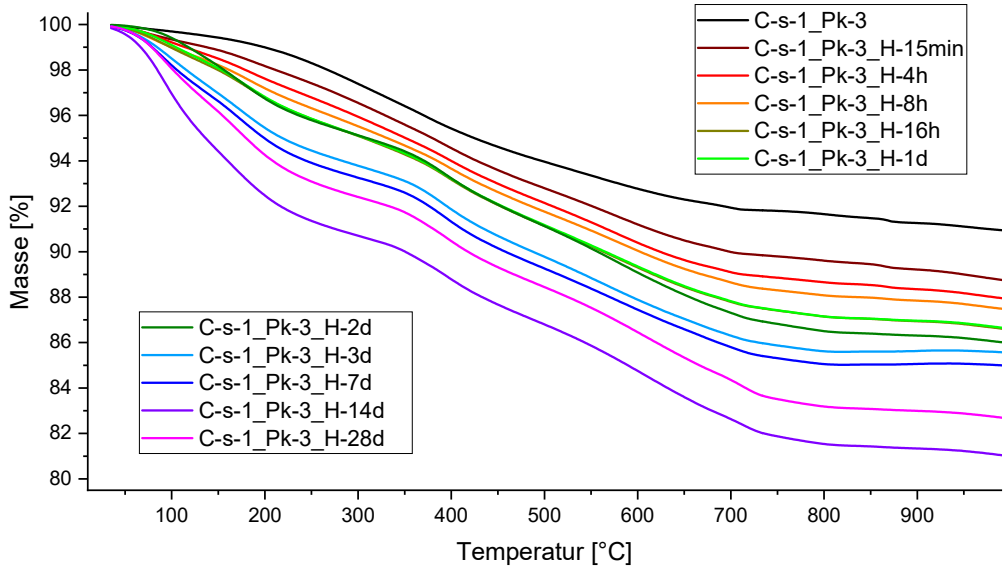

Abbildung A 82: Thermogravimetriekurven von Celitement-Probe C-s-1_Pk-3 und daraus bei der Hydratation mit zunehmender Dauer entstandenen Proben.

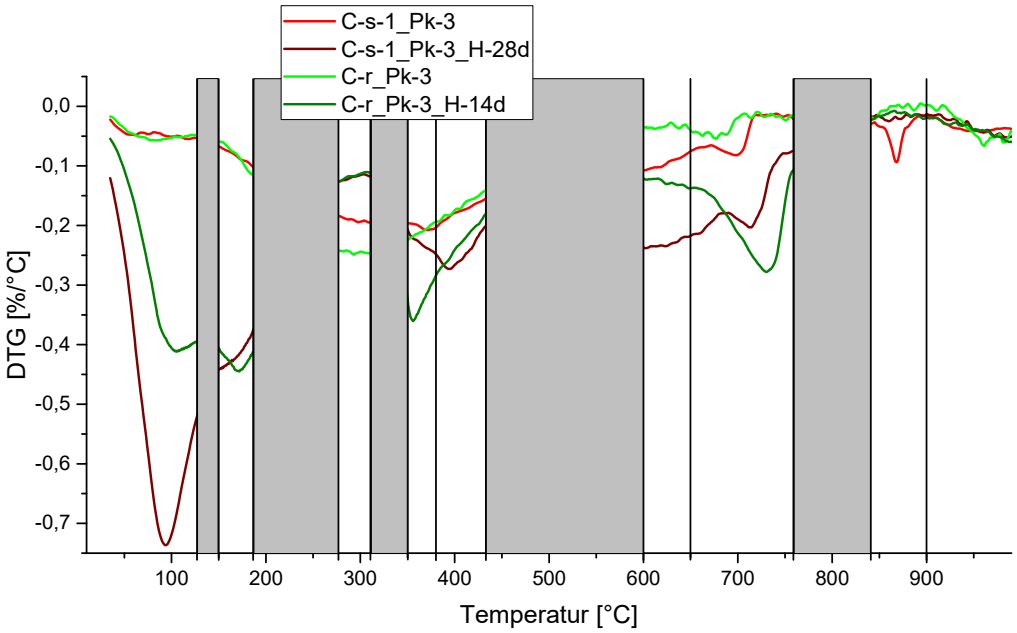

Abbildung A 83: Für die Auswertung der Thermogravimetriekurven der Hydratationsproben von C-s-1_Pk-3 und C-r_Pk-3 verwendete Bereiche. Nicht verwendete Bereiche sind ausgegraut.

Danksagung

Die Danksagung wurde aus Gründen des Datenschutzes entfernt.

Curriculum Vitae

Der persönliche und berufliche Teil des Lebenslaufs wurde aus Gründen des Datenschutzes entfernt.

Akademischer Werdegang:

seit 10/2017	Universität Ulm, Institut für Anorganische Chemie II: Promotion zum Dr. rer. nat. im Fachbereich Chemie im Rahmen eines Industrieprojekts unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Mika Lindén
	Dissertation: *„Spektroskopische Untersuchungen von C-S-H und dem C-S-H-Bindemittel Celitement“*
10/2014 – 09/2017	Universität Ulm: Master-Studiengang Wirtschaftschemie
	Masterarbeit: *„Untersuchung der C_3S Hydratation in Anwesenheit von Sulfatträgern mittels konfokaler Raman-Mikroskopie“*
10/2010 – 10/2014	Universität Ulm: Bachelor-Studiengang Wirtschaftschemie
	Bachelorarbeit: *„Untersuchung von hohlen mesoporösen Silikapartikeln“*

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die hier vorliegende Arbeit mit dem Titel

„Spektroskopische Untersuchungen von C-S-H und dem C-S-H-Bindemittel Celitement“

selbst angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Stellen, die dem Wortlaut oder dem Sinn nach anderen Arbeiten, gegebenenfalls auch elektronischen Medien, entnommen sind, wurden durch eine Quellenangabe kenntlich gemacht. Des Weiteren hat diese Arbeit in dieser oder einer ähnlichen Form noch nicht im Rahmen einer anderen Prüfung vorgelegen.

_____ _____

(Ort und Datum) (Daniel Hinder)