

1. Einleitung

Portlandzement ist die für Bauzwecke meist verwandte Zementart. Zu seiner Herstellung geht man – im einfachsten Falle – von zwei verschiedenen natürlichen Rohstoffen aus: Einem kalkreichen, z. B. Kalkstein oder Kreide, und einem tonhaltigen, welcher im wesentlichen aus SiO_2 , Al_2O_3 und Fe_2O_3 besteht. Diese Rohstoffe werden gemahlen, gemischt und dann in Öfen mit kontinuierlichem Durchsatz langsam auf Temperaturen von etwa 1400°C erhitzt. Bei dieser Temperatur laufen die wichtigsten Reaktionen ab, wobei ein kleinerer Anteil des Materials als Schmelzphase vorliegt. Nach einer Verweilzeit von etwa 20 Minuten in dieser heißen Zone wird das Material relativ schnell abgekühlt, wobei die Schmelzphase kristallisiert. Als Endprodukt liegt dann der Zementklinker vor, der gemahlen und mit etwas Gips vermischt den handelsüblichen Zement bildet. Bringt man diesen Zement mit Wasser zusammen, so bilden sich aus dem Material Hydratphasen in Form kleiner Nadelchen, die sehr eng verfilzt sind und so die Festigkeit des Betons bewirken.

Je nach Werk und Rohstoffquellen können die chemische und die Phasenzusammensetzung des Klinkers in recht weiten Grenzen schwanken. Es gibt daneben weitere Zementsorten, insbesondere Spezialzemente, deren Zusammensetzung deutlich anders ist. Auffallend ist der hohe Kalkgehalt, dann folgen SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 und MgO . Alle weiteren Oxyde sind normalerweise nur mit Gehalten unter 1 bis 2 % vertreten. Die Oxyde liegen im Klinker fast ausschließlich nicht in reiner, sondern in gebundener Form vor, d. h. in Form von oxydischen Verbindungen. Diese Verbindungen nennen wir die Phasen oder die Minerale des Zementklinkers. Im einzelnen handelt es sich um das "Tricalciumsilikat", Ca_3SiO_5 , von den Zementchemikern auch "C₃S" genannt, wobei C für CaO und S für SiO_2 steht. Diese Phase wird auch Alit genannt. Dann folgt das "Dicalciumsilikat", Ca_2SiO_4 , oder "C₂S", auch Belit genannt. Diese Namensgebung stammt übrigens von Törnebohm (um 1900?), der die Minerale, die er unter dem Mikroskop sah, nach dem Alphabet Alit, Belit, Celit und Felit benannte. Nur die Namen Alit und Belit haben sich jedoch bis heute gehalten. Die dritte Phase ist das "Aluminat", $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ oder $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ oder "C₃A", und schließlich folgt der "Ferrit", auch Aluminatferrit genannt, $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_{15}$ oder $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ oder "C₄AF".

Dieses sind die Hauptgemengteile des Klinkers, die jedoch nie in reiner Form, sondern stets in Form von Mischkristallen mit kleinen oder größeren Gehalten an Fremdoxyden vorliegen. Die beiden Silikate entstehen im wesentlichen durch Festkörperreaktionen. Aluminat und Ferrit kristallisieren beim Abkühlen aus der Schmelzphase. Daneben können geringe Gehalte an CaO (Freikalk) und MgO (Periklas) auftreten sowie unter besonderen Bedingungen einige weitere Phasen.

Alit, Belit, Aluminat und Ferrit sind die kristallchemisch weitaus interessantesten Zementphasen. In diesem Vortrag möchte ich mich deshalb auf die Kristallchemie dieser vier Klinkerphasen beschränken; eine Einbeziehung der außerordentlich komplizierten und noch stark unbekanntenen Hydratphasen würde weit über den Rahmen des Vortrages hinausgehen.

Die Klinkerphasen weisen erhebliche Strukturdefekte und Inhomogenitäten auf, und zwar sowohl innerhalb eines Kristallkorns als auch auf größere Entfernungen in der Klinkermasse. Ursache hierfür ist, daß man aus wirtschaftlichen Erwägungen nicht beliebig fein mahlen und mischen kann, vor allem jedoch, daß man die Reaktionszeit bei der Höchsttemperatur möglichst kurz halten möchte, um Brennstoff zu sparen. Dies führt dazu, daß die Klinkerphasen letztlich abgeschreckte Ungleichgewichte darstellen. Die Kunst des Zementbrennens besteht entsprechend darin, die Schwankungen dieser Ungleichgewichte, quasi die Bandbreiten der Ungleichgewichte, möglichst schmal zu halten.

Zum Verständnis der Natur der Klinkerminerale führen zwei Wege:

- a) Man untersucht technische Zementklinker mit all ihren Ungleichgewichten und Zufälligkeiten, wobei man jedoch den Vorteil hat, direkt an dem interessierenden Produkt zu arbeiten. Man muß dabei jedoch den Nachteil in Kauf nehmen, daß eine große Zahl unbekannter und nicht zu beeinflussender Parameter die Interpretationen der Daten erschweren.
- b) Der zweite Weg zum Verständnis der Klinkerminerale führt über den Laboratoriumsversuch. Hier ist es möglich, die Zahl der Freiheitsgrade beliebig und nach Plan zu verändern, z. B. Chemismus und Temperatur genau vorzugeben. Vor allem jedoch kann man Gleichgewichte einstellen und somit zu reproduzierbaren Verhältnissen kommen. Über solche Untersuchungen an den Hauptgemengteilen des Klinkers möchte ich im folgenden berichten: Dabei werden auch eine Reihe von Untersuchungen zu Sprache kommen, die wir in unserem Institut durchgeführt haben, wobei unter "wir" das Team Woemann, Eysel und Hahn zu verstehen ist. Solche Laborversuche werden aus Gründen der Reaktionsgeschwindigkeit häufig bei höheren als den technischen Temperaturen durchgeführt werden, meist zwischen 1500 und 1600 ° C, wobei in den meisten Fällen reine Festkörperreaktionen, ohne Auftreten einer Schmelze, im Vordergrund stehen.

Wir wollen die Besprechung mit den beiden Aluminatphasen, C_4AF und C_3A , beginnen, um dann zu den beiden Silikatphasen, dem Belit und vor allem dem wesentlichsten Bestandteil des Klinkers, dem Alit, überzugehen.

2. Ferrit

Im Gegensatz zu den drei anderen Phasen, die alle nur geringe Mengen an Fremdoxyden aufnehmen können, ist der Ferrit eine ausgesprochene Mischkristallphase $[Ca_2(Fe_1Al)_2O_5]$

Bis zu 70 Mol. % des Fe^{3+} können durch Al ersetzt werden. Die entsprechende reine Al-Phase existiert jedoch nicht unter Normaldruck, wie ein Ausschnitt aus dem ternären System $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3$ zeigt, ist aber vor kurzem unter hohen Drucken (25 kb) synthetisiert worden.

Die Mischkristallreihe bis etwa 70 % Aluminat ist dargestellt. Bei Koexistenz mit freiem CaO oder mit $CaFe_2O_4$ reicht sie allerdings nur bis 50 Mol. % Aluminat. Da die Klinkerzusammensetzung normalerweise gerade an der Grenze des Auftretens von Freikalk liegt, finden wir im Klinker meist diesen 50 %-Grenzmischkristall mit der Formel Ca_2AlFeO_5 oder C_4AF , der als Brownmillerit bekannt ist.

Bevor wir uns dem Einbau weiterer Fremdionen zuwenden, möchte ich noch etwas zur Kristallographie dieser Fe-Al-Mischkristallreihe sagen. Die Kristallstruktur die-

ser Mischkristallphase wurde am Beispiel des reinen Endglieds $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ von Bertaut und Mitarbeitern untersucht.

Die Struktur ist rhombisch-pseudotetragonal. Die Fe sitzen zur Hälfte in Sauerstoff-oktaedern, zur Hälfte in Tetraedern. Die Oktaeder bilden eine kantengemeinsame Schicht und die Tetraeder eine eckengemeinsame Schicht senkrecht b. Die Lücken zwischen diesen Schichten werden von Ca besetzt, die in dieser Struktur eine unregelmäßige Sauerstoffkoordination aufweisen. Interessant ist, daß die Struktur zwar primitiv (Pcmm), aber pseudo-innenzentriert (lbmm) ist. Durch eine geringe Verschiebung der Atome (Z auf genau 0 oder 1/2) wird die Innenzentrierung erreicht und genau dieser Übergang erfolgt bei Erhöhung der Temperatur.

Für die reine Fe-Phase erfolgt die Umwandlung bei 430°C und ist mit einer diskontinuierlichen Verschiebung der Röntgenlinien verknüpft. Bei 700°C knicken die Linien leicht ab, d. h., es tritt noch eine schwache displazive Umwandlung auf, deren Natur wir jedoch noch nicht kennen.

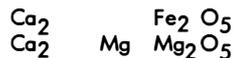
Die Differentialthermoanalyse zeigt beide Umwandlungen ebenfalls. Wird Fe durch Al ersetzt, so fallen beide Umwandlungstemperaturen, bis die Übergänge bei 30 % Al-Ersatz verschwinden. Entsprechend finden wir bei Zimmertemperatur in den Fe-reichen Mischkristallen die primitive, in den Al-reichen die innenzentrierte Struktur. Eine weitere strukturelle Diskontinuität liegt bei 50 % Al-Ersatz, d. h. bei der Zusammensetzung CaFeAlO_5 vor, deren Natur bisher noch nicht aufgeklärt werden konnte.

Bisher wurde bei den Ferriten nur der Ersatz von Fe durch Al besprochen. Für die Zementchemie bedeutsam ist darüber hinaus auch der Einbau von MgO in die Ferrite. Wir haben folgende Einbaugrenzen gefunden:

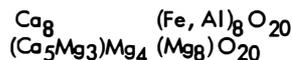


Der Einbautyp, untersucht mittels der sog. Freikalkkurve, erwies sich als recht kompliziert. Er hängt vom Al-Gehalt ab:

- a) Für $0 \leq X \leq 0.48$, d. h. niedrige Al-Gehalte:
Einsatz von Fe^{3-} durch Mg und Einbau von Mg in Zwischengitterpositionen, entsprechend folgenden hypothetischen Endgliedern:



- b) Für $0.50 \leq X \leq 0.52$, wahrscheinlich bis 0.70, d. h. höhere Al-Gehalte:
Hier tritt Mg gleichzeitig in drei Strukturpositionen ein: Ersatz von Ca, Ersatz von Fe/Al und Einbau in Zwischengitterplätze, entsprechend folgenden Endgliedern:



Hier haben wir ein erstes Beispiel eines komplizierten Einbautyps, wie er für Zementminerale, vor allem für den Alit, charakterisiert ist.

3. Aluminat

Noch vor zwei Jahren wäre über diese Phase kaum etwas Neues zu berichten gewesen; es lag damals nur eine alte - sehr unwahrscheinlich anmutende - Strukturbestimmung von Büsser und Eitel aus dem Jahre 1936 vor.

Inzwischen sind aber hier eine Reihe neuer und sehr interessanter Ergebnisse erzielt worden:

Eine sehr präzise Neubestimmung der Struktur wurde in London von Mondal durchgeführt, aber meines Wissens noch nicht publiziert. Die wesentlichen Charakteristika der Substanz sind:

- a) C_3A ist kubisch, mit $a = 15.263 \text{ \AA}$ und Raumgruppe $Pa\bar{3}$.
- b) Die Phase zeigt keine Polymorphie.
- c) Die Struktur enthält Al_6O_{18} -Sechserringe, die durch Ca-Ionen zusammengehalten werden.
- d) Alle Calcium-Atome liegen in Sechserkoordination, aber die Ca-O-Bindungslängen sind sehr unterschiedlich.

Der zweite interessante Aspekt betrifft den Einbau von Na-Ionen, d. h. die Mischkristallbildung zwischen $Ca_3Al_2O_6$ und " $Na_6Al_2O_6$ ". Hier haben in den letzten Jahren vor allem Arbeitsgruppen in Tokyo, Paris und London neue interessante Phasen gefunden (C_3A-Na_2O).

Man findet, den kubischen Bereich bis 1.9 Gew. % Na_2O , eine rhombische Phase von 3.7 bis 4.6 % Na_2O , deren Struktur aus der kubischen Phase durch eine Drehung entlang $[1\bar{1}0]$ entsteht. Anscheinend ohne Mischungslücke schließt sich eine monokline Form an, die im Bereich 4.6 bis 5.7 % Na_2O existiert und die wiederum eine Verzerrung der rhombischen Form darstellt.

Oberhalb der rhombischen und der monoklinen Phase "thront" noch eine metastabile tetragonale Phase, die durch schnelles Abschrecken erhalten werden kann.

4. Dicalciumsilikat, Belit

Wir gehen nun zu den Silikatphasen über und betrachten als erstes das Dicalciumsilikat, oder den Belit, kurz C_2S genannt. Diese Phase ist die zweithäufigste Klinkerkomponente und bei ihr wird eine mannigfaltige Mischkristallbildung beobachtet, ähnlich wie beim Tricalciumsilikat. Da die Mischkristallbildung des Disilikats strukturell noch nicht sehr genau untersucht ist, möchte ich auf eine detaillierte Besprechung verzichten, jedoch darauf hinweisen, daß die Stabilisierung der verschiedenen, gleich zu besprechenden, polymorphen Formen des C_2S ganz wesentlich vom Einbau bestimmter Fremdionen abhängt.

Beim Dicalciumsilikat hat die Polymorphie einen ausgeprägten Einfluß auf die Qualität des Zementklinkers. Ich möchte deshalb hier näher auf diesen Punkt eingehen. Es gibt 5 als sicher erkannte Modifikationen, plus eine Fülle von Spekulationen und Beobachtungen über weitere Formen - die Historie der C_2S -Polymorphie ist fast 40 Jahre alt und stellt eine faszinierende Geschichte dar.

Die Formen α , α' und γ sind stabil, β wahrscheinlich metastabil. Alle 5 Strukturen sind verwandt, jedoch bilden α' , β und α eine zusammengehörige Gruppe, von der

γ deutlich abweicht. Die beiden α' -Formen sind einander so ähnlich, daß ich sie im folgenden für unsere Zwecke als eine Modifikation behandeln möchte. Aufgrund der strukturellen Unterschiede von α' und γ ist beim Abkühlen die Umwandlung $\alpha' - \gamma$ so stark gehemmt, daß sie meist ganz oder teilweise unterbleibt und anstelle von γ die eng verwandte β -Struktur entsteht.

Sehen wir uns nun die Strukturen der einzelnen Verbindungen an, die insgesamt isolierte SiO_4 -Tetraeder besitzen. In der Struktur der hexagonalen Hochtemperaturform zeigen alle Spitzen der SiO_4 -Tetraeder in die gleiche Richtung, hier auf uns zu und die Ca befinden sich einmal auf Stäben in den Höhen 0 und 50, zum anderen alternieren sie mit den Tetraedern, jeweils in der c-Richtung senkrecht zur Zeichenebene.

Bei der zu tieferen Temperaturen anschließenden rhombischen α' -Form erkennen wir nahezu das gleiche Bild, jedoch zeigen nicht mehr alle Tetraederspitzen auf uns zu: In der einen Kolonne zeigen sie nach unten, in der nächsten nach oben, usw.

Durch Deformation dieser Struktur, im wesentlichen durch ein Verkippen der Tetraeder, kommt man zur monoklinen β -Form.

Von diesen drei relativ eng verwandten Strukturen hebt sich die Struktur des γ - Ca_2SiO_4 deutlich ab.

Diese Verwandtschaften und besonders die Dichteunterschiede ergeben sich auch aus den Zellvolumina.

Gezeigt ist die Volumenänderung in dem von Eysel und mir untersuchten System Ca_2SiO_4 - Ca_2GeO_4 . Wir wollen davon nur das reine Silikat betrachten: β und α' haben praktisch gleiches Zellvolumen, α weicht nur wenig davon ab, γ jedoch sehr stark. Die Umwandlung $\beta - \gamma$ ist dementsprechend mit einer Volumenänderung von 12 % und dem von den Zementtechnikern gefürchteten "Zerrieseln" der Substanz verbunden.

Ähnliche Verwandtschaften zeigen die Modifikationen auch bezüglich ihres hydraulischen Verhaltens. β und stabilisiertes α' binden mit Wasser schnell ab, vom α wird ähnliches behauptet; γ verhält sich demgegenüber inert. Bei der Abkühlung des Zementklinkers nach dem Brennen kommt es also darauf an, das Entstehen der stabilen Tieftemperaturform γ zu verhindern und statt dessen eine der anderen Modifikationen zu erhalten, in der Regel das metastabile β , mit anderen Worten: Das Zerrieseln, die Umwandlung $\beta - \gamma$, muß unterdrückt werden. Die Stabilisierung von β war und ist Gegenstand von zahlreichen Untersuchungen. Drei wesentliche Faktoren sind heute offensichtlich:

- Die Keimbildung von γ ist eine Funktion der Korngröße. Nach Yannaquis wächst die Umwandlungswahrscheinlichkeit mit der Korngröße von β .
- Die Keimbildungswahrscheinlichkeit von γ hängt von der thermischen Vorgeschichte des Kristalls ab, insbesondere von Art und Zahl der Defekte.
- Durch bestimmte Fremdionen wird β stabilisiert.

Nach Schwiete, Krönert und Decker haben vor allem die sehr kleinen (kleiner als Si) und die sehr großen Ionen (größer als Ca) einen stabilisierenden Einfluß, nicht jedoch die mittelgroßen. Fe^{2+} beschleunigt sogar die Umwandlung.

5. Tricalciumsilikat, Alit

Wir kommen nun zur letzten und wichtigsten Klinkerkomponente, dem C_3S oder Alit, welches der Hauptträger der hydraulischen Aktivität des Zements ist. Diese Phase ist zugleich auch die komplizierteste, sowohl im Hinblick auf Polymorphie wie auf die Mischkristallbildung, d. h. den Einbau kleiner Mengen verschiedener Oxide (vor allem Al_2O_3 , MgO , FeO_3 etc.) in die Struktur. Diese Mischkristalle, die sog. Alite, liegen im Klinker vor, und sie sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen der letzten 20 Jahre gewesen und werden es auch in den nächsten 20 Jahren noch sein.

Hier möchte ich zunächst die Kristallstruktur beschreiben und anschließend auf die Mischkristallbildung sowie die Stellung dieser Phase in einigen Mehrstoffsystemen eingehen. Die Struktur wurde 1952 von Jeffery bestimmt und 1960 nochmals von mir bearbeitet. Wegen der großen Schwierigkeit, geeignete Einkristalle herzustellen, konnten bisher keine genauen Strukturuntersuchungen durchgeführt werden. Die Substruktur ist rhomboedrisch mit Raumgruppe $R\bar{3}m$ und den Achsen $a = 7$ und $c = 25$ Å. Die Struktur ist aus isolierten SiO_4 -Tetraedern aufgebaut. Ein solches Tetraeder ist z. B. hier zu sehen mit 3 Sauerstoffen als Basis und einem als Spitze und dem Si als Zentralatom. Weiterhin haben wir als mittelgroße Kreise die Ca-Atome.

Die Ca sind von 6 Sauerstoffen umgeben, von denen 4 in der Ebene liegen und zwei davor bzw. dahinter. Die Ca-Koordination ist somit sechsfach, aber sehr unregelmäßig; es sind nämlich fünf Sauerstoffe auf der einen Seite des Ca dicht zusammengedrängt, auf der anderen Seite liegt nur ein O. Diese Anordnung ist sicherlich räumlich und energetisch sehr ungünstig und dürfte für das Stabilitätsverhalten und die hydraulische Aktivität der Verbindung mitverantwortlich sein. Hinzu kommt noch die inhomogene Packungsdichte der Atome in der Zelle. Im linken Teil sind die Atome sehr dicht, im rechten nur locker gepackt: Man erkennt hier eine Art Kanal (von oben nach unten), und es existieren drei Lücken, in die theoretisch Fremdatome eingebaut werden können: Zwei der mit Kreuzchen bezeichneten Lücken haben 6 Sauerstoffe als Nachbarn, nämlich die beiden O in der Zeichenebene und jeweils eins davor und dahinter. Die dritte Lücke ist von vier Sauerstoffen umgeben, in Form eines in einer Richtung stark gedehnten Tetraeders. Würde man diese Lücke mit einem Fremdatom besetzen, so bekäme man drei kantengemeinsame Tetraeder, was kristallchemisch sehr ungünstig und praktisch auszuschließen ist. Für die Besetzung mit Fremdionen kommen mithin nur die beiden 6-koordinierten, gleichartig gebauten Lücken in Frage. Insgesamt stehen in der Elementarzelle 18 sechs-koordinierte Lücken für Fremdionen zur Verfügung, von denen bei den bekannten Mischkristallen allerdings nur ein sehr kleiner Teil wirklich besetzt ist.

Einbautypen

Beim Tricalciumsilikat sind die verschiedensten Mischkristall- bzw. Einbautypen gefunden worden. Es existiert die normale einfache Substitution, bei der ein Atom durch ein anderes gleicher Wertigkeit ersetzt wird, z. B. Ca^{2+} durch Mg^{2+} oder Si^{4+} durch Ge^{4+} . Komplizierter wird es, wenn die sich ersetzenden Bausteine ungleiche Wertigkeiten besitzen. Will man beispielsweise Ca^{2+} durch ein einwertiges Ion ersetzen, so kann man das auf zwei Arten tun: 1 Ca wird durch 1 Na ersetzt und der Ladungsausgleich erfolgt entweder dadurch, daß 1 weiteres Na in

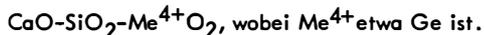
eine der Lücken sitzt oder dadurch, daß $1/2$ O aus der Struktur herausfällt. Den kompliziertesten Fall haben wir bisher beim Al-Einbau gefunden. Die Al-Atome vertreten sowohl Si als auch Ca und besetzen darüber hinaus noch freie Lücken.

Nachdem wir die strukturelle Seite der Mischkristallbildung des Tricalciumsilikats kennengelernt haben, möchte ich jetzt etwas mehr auf die chemischen Aspekte eingehen.

Beginnen wir mit der einfachen Substitution des Calciums.

Der darstellende Punkt der Verbindung Ca_3SiO_5 liegt im binären System CaO-SiO_2 , rechts unten steht das Oxyd eines zweiwertigen Metalls, und man kann sich jetzt überlegen, welche einfachen Substitutionsmöglichkeiten des Ca durch ein anderes zweiwertiges Atom möglich sind. Ersetzt man Si^{4+} durch Me^{2+} , so kann man zum Ladungsausgleich ein weiteres Ca^{2+} einbauen und kommt zur Formel Ca_4MeO_5 , oder man läßt einen Sauerstoff weg und erhält Ca_3MeO_4 . Man kann auch Si^{4+} durch zwei Me^{2+} ersetzen und kommt zum $\text{Ca}_3\text{Me}_2\text{O}_5$. Diese 3 Möglichkeiten wurden bisher noch nicht gefunden, was nicht bedeuten muß, daß sie nicht - etwa beim BeO - verwirklicht sind. Bisher kennen wir nur die Einbautypen von Mg und Zn, die an die Stelle von Ca treten mit der Endformel Me_3SiO_5 bzw. Mg_3SiO_5 und Zn_3SiO_5 . Diese Verbindungen repräsentieren hypothetische Endmischkristalle, welche nicht existieren, die jedoch die Richtung der Mischkristallbildung angeben. Für jedes herausgenommene Ca wird ein Mg eingesetzt. Die Einbaugrenzen liegen für MgO bei 2 Gew. %, für ZnO bei 5 %.

Betrachten wir noch einen solchen einfachen Fall, nämlich



Ca_3GeO_5 hat die Struktur des Ca_3SiO_5 , und man kann Si schrittweise durch Ge ersetzen, d. h., es existiert eine unbegrenzte Mischkristallreihe. Dies ist der einzige bekannte Fall, in dem in Ca_3SiO_5 mehr als nur wenige % an anderen Ionen aufgenommen werden. Die Einbautypen der anderen vierwertigen Bausteine sind noch nicht bekannt.

Schließlich sei noch ein weiterer möglicher Substitutionstyp besprochen, der für den Einbau von Me^{3+} , besonders bedeutsam für Al^{3+} . Bei den 3-wertigen Fremdionen sind verschiedene Substitutionstypen verwirklicht.

Das dreiwertige Yttrium ist etwa gleich groß wie Ca und nach Toropov werden 2Y für 3Ca eingebaut, wobei eine Leerstelle entsteht, der Grenzmischkristall ist also " Y_2SiO_5 ". Für den Einbau von dreiwertigem Eisen liegt der Grenzmischkristall " $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ " vor, wobei Fe sowohl für Ca als auch für Si eingebaut wird.

Nahezu den gleichen Einbautyp finden wir für Al, vorausgesetzt, daß die Probe "arm" an CaO ist. Bei CaO-Überschuß dagegen existiert ein Ca-reicher Endmischkristall $\text{Ca}_3\text{Al}_{4/3}\text{O}_5$, wobei 1 Al für Si und $1/3$ Al in die zuvor in der Struktur gezeigten 6-koordinierten Lücken eingebaut wird. Bei intermediären CaO-Gehalten überlagern sich beide Typen und Al nimmt dann drei Positionen ein: Ca-Plätze, Si-Plätze und Lücken. An der Mischkristallbildung ist also nicht nur Al_2O_3 sondern auch CaO beteiligt; während wir bei den bisherigen Einbautypen in diesen ternären Systemen immer nur Mischkristalle durch Linien beschrieben haben, tritt hier ein - schwarz markiertes - Feld auf, in Übereinstimmung mit den beiden freien Parametern CaO und Al_2O_3 .

All diese Substitutionstypen wurden in der sicherlich sinnvollen Annahme abgeleitet, daß das Sauerstoffgerüst der Struktur bei der Mischkristallbildung intakt bleibt. Für den Einbau von Natrium haben wir jedoch Anhaltspunkte dafür, daß dies nicht mehr der Fall ist.

Wir hatten hier ursprünglich die Substitution von zwei Na für ein Ca vermutet, wobei ein Na eine Lücke besetzen mußte. Wahrscheinlich wird jedoch ein Ca durch nur ein Na ersetzt und der Ladungsausgleich durch Herausnahme von Sauerstoff erreicht.

Einbaugrenzen und Phasendiagramme

Nachdem ich bisher vorwiegend über die Einbautypen gesprochen habe, möchte ich jetzt noch einige Worte über die Einbaugrenzen und damit die Stellung der Ca_3SiO_5 -Mischkristalle in den entsprechenden Mehrstoffsystemen sagen.

Beginnen wir wieder beim einfachen Fall des Mg-Einbaus. Es können mit den C_3S -Mischkristallen CaO-, Dicalciumsilikat- und MgO-Mischkristalle koexistieren. Ca_3SiO_5 baut bis zu 2 Gew. % MgO ein. Beim Al_2O_3 -Einbau existiert ein Mischkristallfeld im System CaO-SiO₂-Al₂O₃. Trägt man nach oben noch den MgO-Gehalt auf, so erweitert sich die Breite dieses Feldes von der MgO-freien Basis.

Betrachtet man nur die wichtigsten Klinkerkomponenten, so befindet man sich schon in einem Fünfstoffsystem: CaO-SiO₂-MgO-Al₂O₃-Fe₂O₃. In diesem System stellt der Tricalciumsilikatmischkristall einen 4-dimensionalen Körper dar. Will man Teile von diesem anschaulich darstellen, so muß man die Zahl der Freiheitsgrade um eins reduzieren. Beispielsweise, indem man eine Komponente konstant hält. Im Hinblick auf den technischen Zementklinker, in dem stets ein geringer Kalküberschuß angestrebt wird, haben wir die Freiheitsgrade durch die Bedingung der Kalksättigung um eins reduziert und den folgenden Körper gefunden.

Es gibt sechs Modifikationen des Tricalciumsilikats, die einander sehr ähnlich sind und sich durch Einbau von Fremdionen, d. h., Mischkristallbildung abschrecken lassen, und es treten dabei recht interessante Erscheinungen auf.

6. Diskussion

Hier möchte ich die Besprechung der Hauptklinkerphasen beenden. Obwohl wir heute über eine große Menge Beobachtungsmaterial und eine Reihe von Theorien verfügen, stehen wir bei der Bestimmung der Gleichgewichtszustände, wie sie in dem sehr komplizierten Mehrstoffsystem des Portlandzementklinkers auftreten, erst am Anfang. Aus meinem Vortrag ist - so hoffe ich - ersichtlich, daß auf synthetischem Wege (und nur so sind die Gleichgewichte zu ermitteln) bisher nur der Einbau von bis zu drei Fremdxyden in eine Komponente oder die Verteilung einer Komponente auf zwei bis drei Phasen bestimmt wurde und auch das häufig nur für eine Temperatur. Was wir aber benötigen, ist - überspitzt gesagt - die Verteilung aller Komponenten auf alle Phasen, und dies in einem Temperaturbereich von etwa 1000 ° bis 1600 ° C.

Die weitere, noch nicht allgemein geklärte Frage heißt: Welche Eigenschaften dieser Phasen sind für das Abbinden, d. h. die hydraulische Aktivität verantwortlich. Wenn überhaupt eine strukturelle Eigenschaft der Klinkerminerale hier zum Tra-

gen kommt, so muß es die sehr unregelmäßige Koordination des Ca sein, vor allem im C_3S und im $B-C_2S$, verbunden mit Defekten der Struktur und der Tatsache, daß beide Phasen metastabil sind und abgeschreckte Ungleichgewichte darstellen. Alle diese Faktoren bedingten natürlich eine Erhöhung der freien Energie, die Anlaß für die hydraulische Aktivität sein könnte.