

HALLESCHES JAHRBUCH FÜR GEOWISSENSCHAFTEN

Beiheft 26

Herausgeber

Institut für Geowissenschaften und Geographie
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

G. BORG K. FRIEDRICH M. FRÜHAUF
C. GLÄBER H. HEINISCH W. KÜHLING C. LEMPP
H. PÖLLMANN K.-H. SCHMIDT W. THOMI P. WYCISK

Schriftleitung

N. HAUSCHKE

BASTIAN RAAB

Synthese und Charakterisierung nanoskaliger hydraulisch hochreaktiver Phasen des Portland- und Tonerdezements

IX + 149 Seiten, 211 Abbildungen und 73 Tabellen

Halle (Saale) 2011

Institut für Geowissenschaften und Geographie
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg



Titelbild / Frontpage

REM-Aufnahme von $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$, hergestellt mittels Sprühtrocknung von Calciumformiat und SiO_2 -Sol und anschließender Zersetzung bei einer Temperatur von 700°C (2h).

Foto: B. Raab

SEM figure of $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$, produced by spray drying of calcium formate and SiO_2 -Sol and following decomposition at a temperature of 700°C (2h).

Photograph: B. Raab

Anschrift von Herausgebern und Schriftleitung:

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut für Geowissenschaften und Geographie
Von-Seckendorff-Platz 3/4
D-06120 Halle (Saale)
Tel.: 0345/55 26 115
e-mail: norbert.hauschke@geo.uni-halle.de

Neue Schriftleitung ab Beiheft 27:

Th. Degen (thomas.degen@geo.uni-halle.de),
D. Mertmann (dorothee.mertmann@geo.uni-halle.de),
St. Stöber (stefan.stoeber@geo.uni-halle.de)

Druck: druck-zuck GmbH, Seebener Straße 4, 06114 Halle (Saale)

ISSN 1432 - 3702

© 2011 im Selbstverlag des Instituts für Geowissenschaften und Geographie
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Alle Rechte vorbehalten

Hallesches Jahrbuch für Geowissenschaften, Beiheft 26, IX + 149 S.

Halle (Saale), August 2011

Synthese und Charakterisierung nanoskaliger hydraulisch hochreaktiver Phasen des Portland- und Tonerdezements

Synthesis and characterization of nanoscale hydraulic high reactive phases of Portland cements and calcium aluminate cements

Mit 211 Abbildungen und 73 Tabellen

BASTIAN RAAB

Zusammenfassung

Bei der Produktion konventioneller Portlandzemente (PZ) und Tonerdezemente (TZ) werden Herstellungstemperaturen von ca. 1450°C (PZ) bzw. 1500°C - 1600°C (TZ) benötigt. Als Calciumlieferant kommt vor allem Kalkstein zum Einsatz. Aufgrund der hohen Sintertemperatur und der Decarbonatisierung des CaCO_3 werden bei der Herstellung enorme Mengen an CO_2 emittiert ($0,63\text{t}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{PZ}}$). Um die CO_2 -Bilanz zu verbessern werden Prozessparameter optimiert, dem fertigen Zement latent-hydraulische Stoffe zugegeben und alternative Roh- und Abfallstoffe für die Herstellung verwendet. Auch wird intensiv an kalkärmeren Zementen geforscht und versucht die Zementfraktion von Alt-Beton zu dehydratisieren und wieder als Bindemittel zu verwenden.

Die Phasenbildung der Zementphasen ausgehend von den üblichen Rohstoffen, die wie bei der industriellen Herstellung über einen Mahlprozess zerkleinert und homogenisiert werden, ist gut untersucht. Bei der Verwendung von manchen Abfallstoffen oder bei der Dehydratation von bereits hydratisiertem Zement liegen die Rohstoffe oft sehr homogen verteilt vor. Für solche Mischungen sind nur wenige Informationen zur Phasenbildung bekannt; die hydraulischen Eigenschaften der Zementphasen wurden meist nicht weiter untersucht.

Aus diesem Grund sollte in der hier vorgelegten Arbeit die Bildung der Verbindungen des PZ und TZ bei einer sehr guten Vermischung der Ausgangsstoffe beschrieben, die bei niedrigen Sintertemperaturen entstehenden Phasen charakterisiert und deren Hydratationsverhalten untersucht werden.

Die Herstellung der Phasen erfolgte mittels einer Sol-Gel-Synthese, einer Polymer-Precursor-Synthese und einer Verbrennungssynthese (Glycin-Nitrat-Prozess). Dabei konnte gezeigt werden, dass sich – im Vergleich zur konventionellen Herstellung – einige Phasen bei erheblich niedrigeren Sintertemperaturen herstellen lassen und dabei deutlich höhere hydraulische Reaktivitäten besitzen. So bildet sich die Hochtemperaturmodifikation des C_2S

(α' -C₂S) bei 650°C und ist dabei bis zu 8-mal so reaktiv wie das bei 1100°C erhaltene β -C₂S. Hochreaktive eisenreiche Brownmillerite konnten bei 700°C synthetisiert werden. Die metastabilen Calciumaluminat C₅A₃ und CA (orthorhombische Modifikation) kristallisieren bei 900°C. Die hydraulische Reaktivität der Calciumaluminat ist dabei so hoch, dass die Phasen nach der Haupthydratationsreaktion vollständig hydratisiert sind.

Es konnte damit in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass bei ausreichend guter Homogenisierung kalkärmere Verbindungen bei wesentlich niedrigeren Sintertemperaturen als bisher bekannt, hergestellt werden können und diese Verbindungen ausreichend hohe hydraulische Reaktivitäten für die Verwendung als Bindemittel besitzen.

Grund für die wesentlich niedrigeren Herstellungstemperaturen sind neben der besseren Homogenisierung die geringen Partikel- und Kristallitgrößen von 10nm bis 50nm. Diese haben zur Folge, dass die Decarbonatisierungstemperatur des Calcits auf 550°C gesenkt wird. Die geringen Partikel- und Kristallitgrößen sorgen zudem dafür, dass sich die Phasen schneller bilden, da die Diffusion an Korngrenzen schneller als im Kristallgitter abläuft und sind im Wesentlichen auch für die höhere hydraulische Reaktivität der Zementphasen verantwortlich.

Mittels eines Sprühverfahren gelang es zudem, in der Arbeit hydraulisch hochreaktives α' -C₂S und CA (orthorhombische Modifikation) bei gleichzeitig niedrigen Sintertemperaturen, z.B. wie bei Verwendung der Polymer-Precursor-Synthese, herzustellen. Die optimierten Parameter der aufgebauten Sprühanlage ermöglichen somit die Herstellung dieser Phasen, aber auch anderer oxidischer oder metallischer Pulver mit Korn- und Kristallitgrößen von 10nm bis 50nm in einem größeren Maßstab (Up-Scaling).

Durch die Verwendung der optimierten Syntheseparameter konnte zudem gezeigt werden, dass sich eine Vielzahl metastabiler Phasen bei niedrigeren Sintertemperaturen bildet. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, bei Verwendung dieser Niedrigtemperatur-Synthesemethoden weitere metastabile Phasen mit völlig neuen Eigenschaften herzustellen.

Abstract

High sintering temperatures of about 1450°C (OPC) and 1500°C - 1600°C (CAC) are necessary to produce Ordinary Portland Cements (OPC) and Calcium Aluminate Cements (CAC). Limestone is the main raw material for the production of these cements. Due to the high sintering temperatures and the decarbonation of CaCO₃ significant amounts of CO₂ are produced (0,63 t_{CO2}/t_{OPC}). As a consequence, process parameters were optimized, latent-hydraulic raw materials were added to the cement and alternative raw and waste materials were used for the cement production. Further, the production of cements with lower limestone content was investigated and the re-use of the dehydrated cement fraction from old concrete tested as an hydraulic binder.

The forming of OPC and CAC phases in common industrial production by grinding and homogenising of the raw materials is very well investigated. The starting materials are better homogenised by the use of some alternative raw and waste materials for the cement production or the dehydration of hydrated cement compared to traditional production. Therefore, it is necessary to gain a better understanding of the forming of cement phases by using well homogenised raw materials and to understand their hydration behaviour.

As a consequence, the forming of OPC and CAC phases of very well homogenised raw materials was studied. The phases occurring at low temperatures were characterized and the hydration behaviour of these phases was determined.

Different sol-gel, self-combustion and polymeric precursor methods were used for the synthesis of the cement phases. Some of these phases were synthesised at significant lower sintering temperatures and with a much higher hydraulic reactivity compared to the phases produced by the traditional high temperature synthesis method. The high temperature modification α' -C₂S was produced at 650°C with total heat liberation 8 times

higher than the β -C₂S produced at 1100°C. High reactive iron rich Brownmillerites can be synthesized at 700°C. The metastable calcium aluminates C₅A₃ and CA (orthorhombic modification) crystallise at 900°C. Due to the high hydraulic reactivity all these phases are completely hydrated after the main hydration reaction.

In summary it can be stated that metastable phases and modifications were produced with less CaO in their chemical formulae and at lower sintering temperatures compared to the conventional production route. The hydraulic reactivity of these phases is high enough to be used as hydraulic binders.

Reasons for the formation of these phases at lower temperatures are the better homogenisation smaller particle and crystallite sizes of 10 nm to 50 nm of the starting material. The small crystallite size leads to a decrease of the decarbonation temperature of CaCO₃ down to 550°C. The phase forming is faster because the diffusion on grain boundaries is faster than inside the crystal lattice. Such is also the reason for the higher hydraulic reactivity of the cement phases. By spray drying it was possible to produce high reactive α' -C₂S and CA (orthorhombic modification) at the same low sintering temperatures as using the polymeric precursor method. The optimised parameters of the spray dryer allow the production of other oxides and also metallic powders with grain and crystallite sizes of 10 nm to 50 nm in higher quantity (Up-scaling). By using the optimised synthesis parameters different metastable phases can be produced at low sintering temperatures. Such enables the production of other metastable phases with new properties.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Geowissenschaften in der Naturwissenschaftlichen Fakultät III der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und wurde zwischen Oktober 2006 und Juli 2010 durchgeführt.

Meinem Doktorvater Herrn **Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann** möchte ich dabei ganz herzlich für die hervorragenden Arbeitsmöglichkeiten am Institut, die hilfreichen fachlichen Diskussionen sowie die moralische Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit danken.

Prof. Dr. Jürgen Neubauer möchte ich für die Bereitschaft zur Begutachtung der Arbeit danken.

Prof. Dr. Richard Wenda danke ich für die Diskussionen und Durchsicht der Arbeit, für zahlreiche gute Ratschläge und Tipps während der Durchführung der Promotion sowie für die hervorragende Ausbildung während des Studiums an der FH Nürnberg.

Den Geschäftsführern der Zentrum für Werkstoffanalytik Lauf GmbH, Herrn Dr. Jürgen Göske und Werner Kachler, sowie deren Mitarbeiter möchte ich ganz herzlich für die Messmöglichkeiten an den Rasterelektronenmikroskopen sowie für die sehr gute Ausbildung während des Studiums danken, wodurch sie in mir den Spaß am wissenschaftlichen Arbeiten geweckt haben.

Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie an der MLU Halle gilt mein Dank für die Möglichkeit der Nutzung des Sprühtrockners sowie seine Unterstützung beim Aufbau.

Ganz besonders möchte ich meinen Kollegen Dr. Thomas Witzke, Dr. Stefan Stöber, Michael Schmidt, Marc Fylak, Katrin Schollbach, Martin Riedl, Dr. Thomas Kühn und Beatrix Brömme danken für die zahlreichen Diskussion während der Mittagspause sowie das freundschaftliche Verhältnis während der Promotion. Den Laborantinnen Frau Steller, Frau Sieber, Frau Kummer, Frau Ostrecha, Steffi Bürger, Frau Becher sowie unserer Sekretärin Frau Henne möchte ich ganz herzlich für die fachliche und moralische Unterstützung während den vergangenen Jahren danken. Prof. Ian Lerche danke ich für die Durchsicht des englischsprachigen Abstracts und früherer englischsprachiger Arbeiten. Zudem danke ich allen nicht namentlich erwähnten Personen für die Unterstützung bei dem Anfertigen dieser Arbeit. Meinem neuen Arbeitgeber, der MAPEI GmbH, danke ich für die Unterstützung bei der Fertigstellung und Veröffentlichung der Arbeit.

Von ganzem Herzen möchte ich zudem meiner Familie und Freundin Katharina danken, die mich während der vergangenen Jahre moralisch unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	III
Abstract	IV
Danksagung	V
Inhaltsverzeichnis	VI
Nomenklatur und Abkürzungen	IX
1. Einleitung	1
1.1. Einführung	1
1.2. Fragestellung	3
1.3. Grundlagen und Kenntnisstand - Synthesemethoden	4
1.3.1. Sol-Gel-Methode	4
1.3.2. Glycin-Nitrat-Prozess GNP (Verbrennungssynthese)	5
1.3.3. Polymer-Precursor-Synthese („Pechini Method“, „Citrate Gel Method“ oder „Polymeric Precursor Process“)	6
1.3.4. Sprühverfahren	6
1.4. Lösungsansatz und Vorgehensweise	8
2. Experimentelle Methoden	9
2.1. Untersuchungsmethoden	9
2.1.1. Röntgenpulverdiffraktometrie	9
2.1.1.1. <i>In-situ</i> XRD Hydratationsversuche	9
2.1.1.2. Hochtemperatur XRD	10
2.1.1.3. Berechnung der Kristallitgrößen (Domänengrößen)	10
2.1.2. Rasterelektronenmikroskopie	11
2.1.2.1. Kryo-Transfer-Präparationsmethode	11
2.1.3. Thermoanalyse (TG/DTA)	11
2.1.4. Infrarot-Spektroskopie	12
2.1.5. Messung der spezifischen Oberfläche	12
2.1.5.1. Oberflächenbestimmung nach BLAINE	12
2.1.5.2. Oberflächenbestimmung nach BET	12
2.1.6. Wärmeflusskalorimetrie	12
2.2. Herstellung der Precursorphasen	14
2.2.1. Festkörpersynthese	15
2.2.2. Sol-Gel-Methode	15
2.2.3. Glycin-Nitrat-Prozess	15
2.2.4. Polymer-Precursor-Synthese	16
2.2.5. Sprühverfahren	17
2.2.6. Sinterbedingungen	19

3. Synthese und Phasenbildung der Zementphasen	20
3.1. Calciumaluminat (System CaO-Al ₂ O ₃).....	20
3.1.1. CaO·Al ₂ O ₃ (CA).....	20
3.1.2. 12CaO·7Al ₂ O ₃ (C ₁₂ A ₇).....	27
3.1.3. 3CaO·Al ₂ O ₃ (C ₃ A)	31
3.2. Calciumsilikat (System CaO-SiO ₂).....	33
3.2.1. 2CaO·SiO ₂ (C ₂ S).....	33
3.2.2. 3CaO·SiO ₂ (C ₃ S).....	41
3.3. Calciumaluminiumsilikat (System CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	44
3.3.1. CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ (CAS ₂).....	44
3.3.2. Ca _{5,3} □ _{2,7} Al _{10,7} Si _{5,3} O ₃₂	50
3.3.3. 2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (C ₂ AS).....	52
3.4. Calciumaluminiumferrate - Ca ₂ (Al _x Fe _{2-x})O ₅	54
3.5. Calciumaluminiumsulfat - 4CaO·3Al ₂ O ₃ ·SO ₃ (C ₄ A ₃ S)	61
3.6. Calciumaluminiummagnesiumsilikat Ca ₂₀ Al _{32-2x} Mg _x Si _x O ₆₈	63
3.7. Kurzzusammenfassung: Synthese und Phasenbildung der Zementphasen	66
4. Hydratation der Zementphasen.....	68
4.1. Calciumaluminat (System CaO-Al ₂ O ₃).....	68
4.1.1. CaO·Al ₂ O ₃ (CA).....	68
4.1.2. 12CaO·7Al ₂ O ₃ (C ₁₂ A ₇).....	73
4.1.2.1. 2CaO·Al ₂ O ₃ ·8±xH ₂ O (C ₂ AH _{8±x})	77
4.1.3. 3CaO·Al ₂ O ₃ (C ₃ A)	82
4.2. Calciumsilikat (System CaO-SiO ₂).....	84
4.2.1. 2CaO·SiO ₂ (C ₂ S).....	84
4.2.2. 3CaO·SiO ₂ (C ₃ S).....	87
4.3. Calciumaluminiumsilikat (System CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	89
4.4. Calciumaluminiumferrate Ca ₂ (Al _x Fe _{2-x})O ₅	90
4.5. Kurzzusammenfassung: Hydratation der Zementphasen.....	97
5. Zumischung der synthetisierten Phasen zu kommerziellen Zementen.....	98
5.1. Portlandzement (PZ CEM I 42,5R)	98
5.1.1. Zumischung von α _L -2CaO·SiO ₂	98
5.1.2. Zumischung von Ca ₂ (Al _x Fe _{2-x})O ₅	99
5.2. Tonerdeschmelzzement (TSZ).....	100
5.2.1. Zumischung von Ca ₂ (Al _x Fe _{2-x})O ₅	100
5.2.2. Zumischung von orthorhombischem CaO·Al ₂ O ₃	100
5.3. Tonerdezement (TZ)	102
5.3.1. Zumischung von orthorhombischem CaO·Al ₂ O ₃	102
5.3.2. Zumischung von 12CaO·7Al ₂ O ₃	103
5.4. Kurzzusammenfassung: Zumischung der hochreaktiven Phasen zu Zementen.....	103

6. Herstellung der Zementphasen mittels eines Sprühverfahrens	104
6.1. Synthese, Charakterisierung, Sprühtrocknung und Zersetzung der Metallformiate und Metallformiat-Hydrate	104
6.1.1. Alkalimetallformiate und Alkalimetallformiat-Hydrate	104
6.1.1.1. Lithiumformiat	104
6.1.1.2. Natriumformiat	105
6.1.1.3. Kalium-, Rubidium- und Cäsiumformiat	106
6.1.2. Erdalkalimetallformiate und Erdalkalimetallformiat-Hydrate	107
6.1.2.1. Magnesiumformiat	107
6.1.2.2. Calciumformiat	109
6.1.2.3. Strontiumformiat	110
6.1.2.4. Bariumformiat	112
6.1.3. Zwischenmetall(II)formiate und Zwischenmetall(II)formiat-Hydrate	112
6.1.3.1. Mangan(II)formiat	112
6.1.3.2. Eisen(II)formiat	114
6.1.3.3. Cobalt(II)formiat	114
6.1.3.4. Nickel(II)formiat	115
6.1.3.5. Kupfer(II)formiat	116
6.1.3.6. Zinkformiat	117
6.1.4. Aluminiumformiat	118
6.2. Synthese von Zementphasen durch das Sprühverfahren	121
6.2.1. $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (CA)	121
6.2.2. $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_2S)	123
6.3. Kurzzusammenfassung: Sprühverfahren	126
7. Diskussion und Zusammenfassung	128
8. Literaturverzeichnis	138
9. Anhang	149

Nomenklatur und Abkürzungen

In der Zementchemie werden die oft komplex zusammengesetzten Klinkerphasen und deren Hydratationsprodukte unter der Verwendung des CCNS (Cement Chemical Nomenclature System) angegeben. In dieser Arbeit wurden dafür die folgenden Abkürzungen aus dieser Nomenklatur übernommen:

A	Al₂O₃	C	CaO	F	Fe₂O₃
f	FeO	H	H₂O	S	SiO₂
s	SO₃	c	CO₂		

Folgende Abkürzungen wurden darüber hinaus verwendet:

BET	Brunauer-Emmett-Teller
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
DTA	Differenzthermoanalyse
EDX	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
FS	Festkörpersynthese
GNP	Glycin-Nitrat-Prozess
HT	Hochtemperatur
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IR-Spektroskopie	Infrarot-Spektroskopie
KS	Kristallsystem
PPS	Polymer-Precursor-Synthese
PZ	Portlandzement
REM	Rasterelektronenmikroskopie / Rasterelektronenmikroskop
r.F.	relative Feuchte
RG	Raumgruppe
RT	Raumtemperatur
TEOS	Tetraethylorthosilikat
TG	Thermogravimetrie
TZ	Tonerdezement
TSZ	Tonerdeschmelzzement
W/F	Wasser-Feststoff-Verhältnis
XRD	X-ray Diffraction (Röntgenbeugung)
p.A.	zur Analyse

1. Einleitung

1.1. Einführung

Die Reaktivität aller Materialien wird wesentlich durch deren spezifische Oberfläche beeinflusst; je höher diese ist, desto kleiner ist in der Regel die Partikelgröße und desto reaktiver sind die Materialien. So sind hydraulische Reaktivität und damit auch die Festigkeitsentwicklung von der Feinheit der Zemente abhängig. Zusätzlich spielt die mineralogische Zusammensetzung der Zemente eine essenzielle Rolle bei der Hydratation. Aufgrund der hohen Temperatur von ca. 1450°C bei der Herstellung von PZ und des hohen Kalksteingehalts werden enorme Mengen an CO_2 ($0,63\text{t}_{\text{CO}_2}/\text{t}_{\text{Zement}}$ in Deutschland) emittiert (WALENTA 2009). Um die CO_2 -Bilanz zu verbessern, werden Prozessparameter optimiert, dem fertigen Zement latent-hydraulische Stoffe zuzugeben und alternative Roh- und Abfallstoffe für die Herstellung verwendet. Derzeit wird zusätzlich verstärkt an calciumärmeren Zementen geforscht und auch versucht bereits hydratisierten Zement bzw. Beton wieder zu dehydratisieren, um diese anschließend wieder als Bindemittel zu verwenden. Die Hauptphasen von Portland- und Tonerdezementen sind calciumreiche Verbindungen im System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (Abb. 1). Eine Zusammenfassung der vorkommenden Phasen in den verschiedensten Zementen wurde von PÖLLMANN *et al.* (2001; 2002; 2006) gegeben.

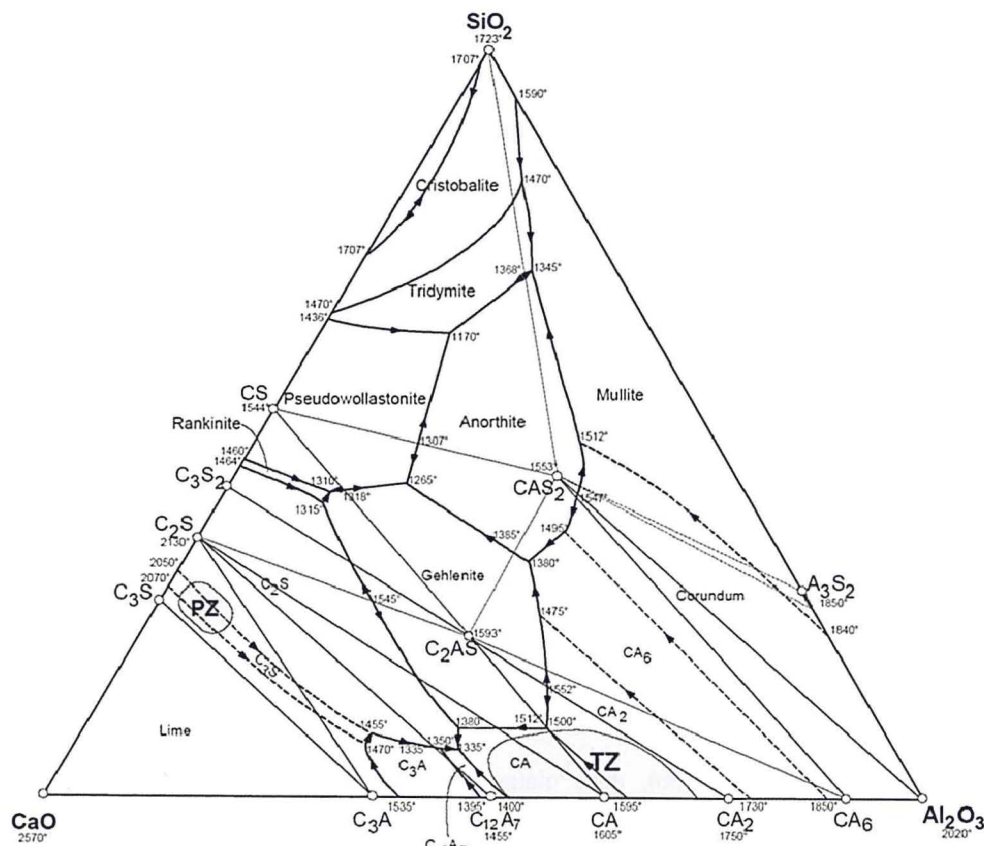


Abb. 1: Lage von PZ und TZ (MOTZET 1998) im Dreistoffsystem $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ nach OSBORN & MUAN (1960); Temperaturangaben in °C

Bei den gegenwärtigen Versuchen zur Herstellung von calciumärmeren Zementen, werden Untersuchungen zu Belit-, Belitferrat-, Belitsulfoaluminat- und Belitsulfoaluminatferratzementen durchgeführt. Dabei wird das $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S), die Hauptphase des PZ, durch die kalkärmere weniger reaktive Phase $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S) ersetzt, die sich bei niedrigeren Temperaturen herstellen lässt (CHATTERJEE 1996). POPESCU *et al.* (2003) zeigten in einem Großversuch, dass die Herstellung von Belitferratzementen oder Belitsulfoaluminatferratzementen

zwischen 1260°C und 1300°C möglich ist, die Frühfestigkeiten bei diesen Zementen jedoch geringer als beim konventionellen PZ sind. Um die Reaktivität in diesen Zementen zu erhöhen, erfolgte eine Stabilisierung der reaktiveren Hochtemperaturmodifikationen α -C₂S, α' -C₂S oder β -C₂S mittels NaF (KACIMI *et al.* 2009), B₂O₃ (EL-DIDAMONY *et al.* 1996) oder Na₂O (MORSLI *et al.* 2007). In neueren Untersuchungen wird jedoch deutlich aufgezeigt, dass auch stabilisiertes α -C₂S, α' -C₂S und β -C₂S, im Vergleich mit C₃S nur sehr langsam reagieren (CUBEROS *et al.* 2009). Dies hat deutlich geringere Früh- und 28-Tage-Festigkeiten zur Folge (KACIMI *et al.* 2009; POPESCU *et al.* 2003). Belitsulfoaluminatzemente (GLASSER & ZHANG 2001; QUILLIN 2001) oder Belitsulfoferratzemente (POPESCU *et al.* 2003) enthalten zusätzlich die sulfathaltige Phase Ye'elimit 4CaO·3Al₂O₃·SO₃ (C₄A₃S). MARTINSEDEÑO *et al.* (2010) zeigten, dass die stabilisierten α -C₂S Modifikationen auch in Belitsulfoaluminatzement nur langsam hydratisieren. In einem Patent von STEMMERMANN *et al.* (2007) wird über die Herstellung von Zementen über einen hydrothermalen Prozess berichtet; Ziel dieses Verfahrens ist es reaktive calciumärmere Zemente bei niedrigen Temperaturen herzustellen.

Neben der Herstellung von belitreichen Zementen wird versucht, bereits hydratisierten Zement oder Beton zu dehydratisieren, um ihn anschließend wieder als hydraulisches Bindemittel zu verwenden (ALONSO & FERNANDEZ 2004; CASTELLOTE *et al.* 2004; HANDOO *et al.* 2002; SHUI *et al.* 2009; SHUI *et al.* 2008). Dabei kommt es zwischen 500°C und 600°C zur Abnahme des Ca(OH)₂-Gehalts (HANDOO *et al.* 2002) und ab ca. 600°C zur C₂S-Bildung (CASTELLOTE *et al.* 2004). SHUI *et al.* (2008) zeigten, dass ab einer Sinter Temperatur von 800°C Brownmillerit vorliegt. Die Dehydratation von einigen hydratisierten reinen Zementphasen wurde von SPLITTERGERBER & MUELLER (2003) beschrieben. SHUI *et al.* (2009; 2008) wiesen darauf hin, dass der Wasserbedarf bei der Hydratation von dehydratisiertem Beton sehr hoch ist und dies mit ein Grund für die geringen Festigkeiten darstellt.

Um Energie bei der Herstellung von Zementen einzusparen werden oft Abfallstoffe, beispielsweise keramische Reststoffe (PUERTAS *et al.* 2008) verwendet. Diese enthalten meist keine Carbonate, sind gut homogenisiert und können dadurch auch mit einem geringeren Energieaufwand zu Zementen weiterverarbeitet werden.

Aus der Literatur kann zusammengefasst werden, dass folgende hydraulisch reaktive Hauptphasen bei der Herstellung von PZ, TZ, Belitzementen oder der Dehydratation von Beton oder bereits hydratisiertem Zement entstehen können:

Calciumsilikate:	3CaO·SiO ₂ (C ₃ S), 2CaO·SiO ₂ (C ₂ S)
Calciumaluminat:	3CaO·Al ₂ O ₃ (C ₃ A), 12CaO·7Al ₂ O ₃ (C ₁₂ A ₇), CaO·Al ₂ O ₃ (CA)
Calciumaluminiumsilikate:	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂ (C ₂ AS)
Calciumaluminiumferrate:	Ca ₂ (Al _x Fe _{2-x})O ₅ (C ₄ A _x F _{2-x})
Calciumaluminiumsulfat:	4CaO·3Al ₂ O ₃ ·SO ₂ (C ₄ A ₄ S)
Calciumaluminiummagnesiumsilikate:	Ca ₂₀ Al _{32-2x} Mg _x Si _x O ₆₈

Zusätzlich berichtet YOSHIOKA (1970b), dass metastabile Mischkristalle im Phasendreieck CA-CA₂-CAS₂ existieren, die zum Teil hydraulische Eigenschaften besitzen.

Die Phasenbildung und Sinterbedingungen dieser reinen Zementphasen über die herkömmliche Festkörpersynthese, bei der die jeweiligen Oxide als Ausgangsstoffe verwendet werden, sind bekannt. Die Synthesebedingungen für die Phasen des PZ wurden noch einmal von WESSELSKY & JENSEN (2009) zusammengefasst. Bei der Verwendung von einigen Abfallstoffen oder der Dehydratation von bereits hydratisierten Zementen oder Beton ist die Homogenisierung der Ausgangsstoffe jedoch wesentlich besser als in der Synthese über Oxide. Dadurch kommt es zu einer anderen Phasenbildung, die bei niedrigeren Temperaturen stattfinden kann, was bis jetzt nur von einigen Zementphasen bekannt ist. In den meisten dieser Arbeiten wurden

zudem die hydraulischen Eigenschaften der Phasen nicht beschrieben. Ein Vergleich der übrigen Arbeiten bezüglich der hydraulischen Reaktivität ist nur begrenzt möglich, da unterschiedliche Ausgangsstoffe, Sinterzeiten und -temperaturen, Aufheiz- und Abkühlraten, spezifische Oberflächen, W/F-Werte und Anmischtechniken die hydraulischen Reaktivitäten stark beeinflussen.

1.2. Fragestellung

Aufgrund der in der Einführung angesprochenen Problematik sollte in den Untersuchungen die Phasenbildung der Zementphasen, ausgehend von einer sehr guten Homogenisierung der Ausgangsstoffe, beschrieben werden. Die entstehenden Zementphasen sollten dabei in Abhängigkeit von der Sintertemperatur charakterisiert und anschließend die hydraulischen Reaktivitäten bestimmt werden.

Für die Homogenisierung der Ausgangsstoffe wurden verschiedene Niedrigtemperatur-Synthesemethoden verglichen und optimiert, um so optimale Parameter zur Herstellung von phasenreinen Verbindungen bei niedrigen Sintertemperaturen zu finden.

Zusätzlich sollte untersucht werden, welchen Einfluss die Zumischung der bei niedrigeren Sintertemperaturen synthetisierten Phasen auf die Hydratationskinetik von konventionellen Zementen hat.

Im Anschluss musste ein Konzept erarbeitet werden, wie hochreaktive Zementphasen und auch andere Verbindungen durch die Verwendung von einfachen metallorganischen Verbindungen, z.B. Metallformiaten, hergestellt werden können. Als Voruntersuchungen sollten diese Metallformiate charakterisiert werden, um die Phasenbildung ausgehend von den Formiaten bis zu den Oxiden bzw. Metallen zu verstehen und Informationen über die Stabilitätsbereiche der intermediär gebildeten Phasen zu erhalten.

In dieser Arbeit sollte somit die Phasenbildung der Zementphasen dargestellt werden und dadurch die niedrigste Bildungstemperatur der Zementphasen und deren hydraulische Reaktivität ermittelt werden. Die Arbeit soll dadurch Grundlagen für die Verwendung von gut homogenisierten und sehr feinen Roh- und Abfallstoffen liefern, die durch einen alternativen Herstellungsprozess weiter als hydraulische Bindemittel genutzt werden können. Des Weiteren sollte aufgezeigt werden, wie sich die hydraulischen Reaktivitäten von Zementreinphasen in Abhängigkeit vom Syntheseverfahren und den Sintertemperaturen verhalten.

1.3. Grundlagen und Kenntnisstand - Synthesemethoden

Bei der Festkörpersynthese geraten beim Aufmahlen und der Homogenisieren kommerziell erhältlicher fester Ausgangsstoffe mit Partikelgrößen im μm -Bereich, herkömmliche Mahl und Zerkleinerungsverfahren an ihre Grenzen. Infolgedessen werden hohe Sintertemperaturen, lange Sinterzeiten und dazwischenliegende Homogenisierungsschritte benötigt, um phasenreine Verbindungen zu erhalten. Deshalb werden alternative Synthesemethoden verwendet, bei denen die Homogenisierung der Ausgangsstoffe in einer Lösung oder Gasphase stattfindet (SCHUBERT & HÜSING 2000). Die Homogenisierung in der Gasphase und die Abscheidung anorganischer Verbindungen ist meist auf die Beschichtung von Substraten beschränkt und findet bei der Synthese von Pulvern nur sehr selten Anwendung (WEGNER *et al.* 2004). Die Herstellung pulverförmiger Verbindungen bei niedrigeren Temperaturen erfolgt dahingegen meist aus einer Lösung (KOZUKA 2004; RAHAMAN 2007; SCHUBERT & HÜSING 2000). Für die Herstellung anorganischer Verbindungen wurden bisher im Wesentlichen Sol-Gel-Verfahren, Polymer-Precursor-Prozesse (engl.: Polymer Precursor Process, Pechini Method oder Citrate Gel Method) und Verbrennungssynthesen (SPCS = Self Propagating Combustion Synthesis oder GNP = Glycine Nitrate Process) verwendet. Zusätzlich wird beschrieben, dass anorganische Verbindungen durch die Zersetzung von Metallsalzen, die zuvor in einer Lösung homogenisiert wurden, bei niedrigeren Sintertemperaturen hergestellt werden können. Eine Zusammenfassung zum Stand der Technik der jeweiligen Syntheseverfahren wird in den folgenden Kapiteln gegeben.

1.3.1. Sol-Gel-Methode

Der Begriff „Sol“ bezeichnet eine Dispersion mit Kolloiden in einem Größenbereich von 1nm bis 500nm. Die Herstellung der Sole erfolgt über die Hydrolyse eines Silans (z.B. Tetraethylorthosilikat = TEOS). Die Grundlagen der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion aus Silanen für die Herstellung von silikatischen Phasen wurde von BERGNA (1994) und LIVAGE (2004) zusammengefasst. BERGNA (1994) beschreibt zudem die Stabilitätsbereiche von silikatischen Solen in wässrigen Lösungen.

Der „klassische“ Sol-Gel-Prozess basiert auf einer Änderung der Reaktionsparameter (pH-Wert) in einer Lösung, was eine Destabilisierung der Sole und eine Gelbildung zur Folge hat. Das wasserhaltige Gel (Hydrogel) wird anschließend langsam getrocknet und das entstehende Xerogel gesintert. Der schematische Ablauf dieses Prozesses ist in Abb. 2 dargestellt (BRINKER & SCHERER 1990). Diese Methode wird oft zur Synthese von Gläsern oder Keramiken verwendet und findet in der Industrie Anwendung als Beschichtungsverfahren. Calciumsilikate lassen sich aus Silanen oder einem kommerziell erhältlichen SiO_2 -Sol und einem Calciumsalz herstellen. FU & LIN (2003), SARAVANAPAVAN & HENCH (2003) und MARTINEZ *et al.* (2000) stellten Calciumsilikatgläser aus Calciumnitrat und Tetraethylorthosilikat (TEOS) her. CHRYSAFI *et al.* (2007) zeigten, dass die Bildung von C_2S bei 600°C möglich ist und es bei RT zur Stabilisierung von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ kommt. Sie verglichen zudem die Phasenbildung bei der Verwendung von Wasser und Ethanol als Lösungsmittel, stellten aber keine Unterschiede fest. CATAURO & LAUDISIO (1998) synthetisierten Calciumsilikate aus Calciumacetat und Tetramethylorthosilikat (TMOS) mittels des Lösungsmittels Dimethylsulfoxid. STEPHAN & WILHELM (2004) und STEPHAN & PLANK (2007) verwendeten kommerziell erhältliches SiO_2 - und Al_2O_3 -Sol, um Calciumsilikate und Calciumaluminat herzustellen. Calciumsilikate wurden ebenfalls unter Verwendung von fertigen SiO_2 -Solen von WANG & THOMSON (1996) und FUJIMORI *et al.* (2001) synthetisiert. Bei der Synthese von Calciumaluminaten werden Aluminiumalkoxide oder Al_2O_3 -Sole sowie Calciumsalze eingesetzt. Die Herstellung von amorphen Calciumaluminaten mittels Sol-Gel-Methode mit den Ausgangsstoffen Calciumnitrat und Aluminium-sec-butylat ($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$) wurde von GOKTAS & WEINBERG (1991) und KERNS *et al.* (1998) beschrieben. GHOSH & PRAMANIK (1997A; 1997C; 1997B) verwendeten Aluminiumformiat für die Herstellung keramischer Phasen, um die vergleichsweise teuren Aluminiumalkoxide zu ersetzen. PAGE *et al.* (1991) stellten mittels Sol-Gel-Methode bereits Weißzement her. Genereller Nachteil bei der

Verwendung von Silanen und Aluminiumalkoxiden im Vergleich zu der Verwendung von fertigen Solen ist, dass die Gelierungszeiten länger sind (minimal 3 bis 6 Tage) und wesentlich komplizierter gesteuert werden können. Aufgrund der einfacheren Handhabung ist die Verwendung von fertigen Solen daher von Vorteil.

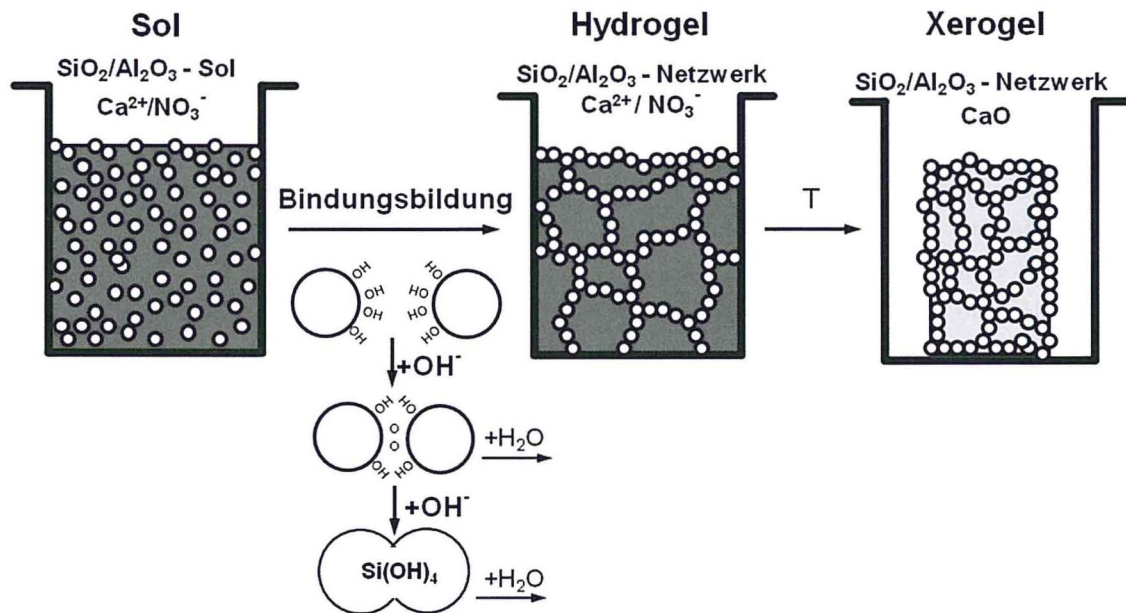


Abb. 2: Schematische Darstellung des Sol-Gel-Prozesses nach BRINKER & SCHERER (1990)

1.3.2. Glycin-Nitrat-Prozess GNP (Verbrennungssynthese)

Die Synthesemethode dient der Herstellung sehr feiner oxidischer Pulver. Es kommt dabei zu einer stark exothermen Redoxreaktion zwischen dem Oxidationsmittel, für das meist Metallnitrate eingesetzt werden, und einem Reduktionsmittel, das in den meisten Arbeiten als „Brennstoff (fuel)“ bezeichnet wird. Die Homogenisierung der Metallnitrate und des Brennstoff, für den meist Amide oder Hydrazide eingesetzt werden, erfolgt in einer wässrigen Lösung. Diese Lösung wird nach der Homogenisierung bis zur Gelbildung getrocknet. Danach ist für die Verbrennungsreaktion eine Starttemperatur von ca. 250°C notwendig. Aufgrund der stark exothermen Redoxreaktion, die innerhalb von einigen Sekunden abläuft, wird das Verfahren als Verbrennungsverfahren oder „Self Propagating Combustion Synthesis (SPCS)“ bezeichnet. In vielen Arbeiten wurden als Oxidationsmittel Metallnitrat und als Brennstoff Glycin verwendet. In diesem speziellen Fall hat sich der Name Glycin-Nitrat-Prozess (GNP; engl.: Glycine Nitrate Process) etabliert. Das Verfahren verwendeten bereits KINGSLEY & PATIL (1988), um dotiertes Aluminiumoxid herzustellen. TAS (1998) synthetisierte verschiedene Calciumaluminat aus den entsprechenden Metallnitrat und Harnstoff. HWANG *et al.* (2004) und HWANG & WU (2004) setzten verschiedene Brennstoffe und unterschiedliche Brennstoff/Nitrat-Verhältnisse bei der Synthese von Zinkoxid ein und zeigten, dass dadurch die Temperatur bei der exothermen Reaktion und somit auch die Kristallinität des Produkts beeinflusst werden kann. Calciumsilikate wurden von CHANDRAN *et al.* (1995), HUANG & CHANG (2007) und SREEKANTH-CHAKRADHAR *et al.* (2006) synthetisiert, die als Ausgangssubstanzen Calciumnitrat und kolloidales SiO_2 -Sol verwendeten. STIEVANO *et al.* (2007) beschrieb, dass es zwischen kolloidalem Silica und Glycin bei einer Starttemperatur von 170°C ebenfalls zu einer stark exothermen Reaktion kommt. Des Weiteren wurden Verbrennungssynthesen von CHICK *et al.* (1990), KIM *et al.* (1999), YANG *et al.* (2000), MIMANI & PATIL (2001), PENG *et al.* (2006) und BOSKOVIĆ *et al.* (2007) beschrieben. Ein weiteres Verbrennungsverfahren zeigten Yi *et al.* (2002), bei dem Energie aus der Reaktion zwischen Titan und B_2O_3 gewonnen wird. Dieses Verfahren hat allerdings den Nachteil, dass das Syntheseprodukt mit TiB_2 verunreinigt ist.

1.3.3. Polymer-Precursor-Synthese („Pechini Method“, „Citrate Gel Method“ oder „Polymeric Precursor Process“)

Bei dieser Synthesemethode werden die Metallkationen der oxidischen Verbindungen über die stöchiometrischen Mengen gut löslicher Metallsalze in einer wässrigen Lösung homogenisiert. Zur Lösung werden zusätzlich die Edukte eines Polymers zugegeben, das durch thermische Aktivierung zur Polymerisation gebracht wird und die Kationen des Metallsalzes bindet. Die jeweiligen oxidischen Phasen werden dann durch die Zersetzung des Polymerprecursors gewonnen. Die Polymer-Precursor-Synthese wird unter anderem als Beschichtungsverfahren verwendet, um oxidische Verbindungen bei niedrigen Temperaturen auf Substraten zu sintern. Aufgrund der relativ einfachen Handhabung wird es jedoch oft für die Herstellung von feinen Pulvern verwendet. PECHINI (1967) patentierte die Synthesemethode und verwendete Zitronensäure und Ethylenglykol als Edukte für die Polymerbildung. Daher wird die Methode bei Verwendung dieser Edukte oft als „Pechini Method“ oder „Citrate Gel Method“ bezeichnet. Bei Verwendung von anderen Polymeren hat sich der Name „Polymeric Precursor Process“ etabliert. In der eigenen Arbeit wurde das Syntheseverfahren deshalb als **Polymer-Precursor-Synthese** bezeichnet. Die Synthesemethode basiert somit auf einer Kondensationsreaktion zwischen einer multifunktionellen Carbonsäure (z.B. Zitronensäure) und einem Glykol (z.B. Ethylenglykol) zu einem Ester (Abb. 3). Die sich bei der Kondensationsreaktion bildenden Citratkomplexe und die Zersetzungsreaktionen des Esters wurden von NISHIO & TSUCHIYA (2004) und PETRYKIN & KAKIHANA (2004) zusammengefasst. NISHIO & TSUCHIYA (2004) zeigten zudem, dass auch die Metallkationen als Brückenbildner zwischen der Zitronensäure wirken können, wodurch auch die Wertigkeit der Kationen einen Einfluss auf die Polymerisation hat. Neben der Art des Polymers hat auch dessen Menge einen Einfluss auf die Zersetzungsreaktion, die Phasenbildung und die Partikelgröße der gebildeten anorganischen Verbindungen (CHAI *et al.* 2002; LEE & LEE 2003). GÜLGÜN *et al.* (1994), HONG & YOUNG (1999), LEE *et al.* (2000), PATI *et al.* (2002), ANJOS *et al.* (2005), LEE & KRIVEN (2005), KAKALI *et al.* (2007) und GAKI *et al.* (2007a; 2007b) stellten bereits Calciumaluminat und Calciumsilikat mit dieser Methode her und verwendeten als Edukte für die Polymerbildung Zitronensäure und Ethylenglykol.

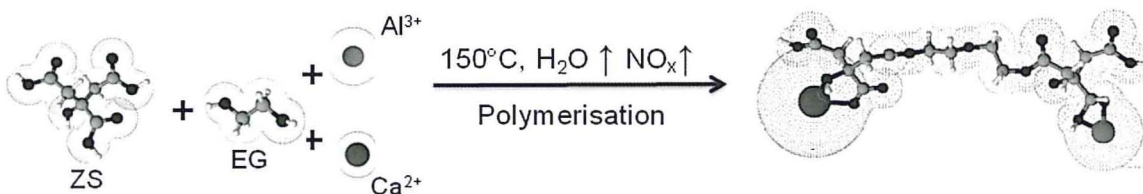


Abb. 3: Schematischer Ablauf der Polymerisationsreaktion aus Zitronensäure (ZS), Ethylenglykol (EG) und den Metallkationen (Ca^{2+} , Al^{3+}) zum Ester; Darstellung in der Orbitalstruktur

1.3.4. Sprühverfahren

Metallsalze, die in einer Lösung homogenisiert, getrocknet und anschließend zersetzt werden, werden oft für die Herstellung oxidischer Phasen verwendet (ITO *et al.* 1975). Für die schnelle Trocknung der Lösungen können Sprühtrockner eingesetzt werden. Diese zerteilen die zu versprühende Lösung in Teilchen von $1\mu m$ bis $2mm$, trocknen die schwebenden Teilchen mit erhitzter Luft und trennen die getrockneten Partikel ab. Der Trocknungsprozess sollte dabei schnell ablaufen, so dass es während der Trocknung von verschiedenen Metallsalzen zu keinen Entmischungen kommt. Als Ursache für das Zerfallen des Flüssigkeitsstrahls sind Schwingungs- und Flatterbewegungen anzusehen, wenn der Flüssigkeitsstrahl aus der Sprühdüse kommt. Meist entstehen dadurch runde Partikel, die rieselfähig sind und sich gut weiterverarbeiten lassen (GABLENZ 2001).

Für einen reibungslosen Prozessablauf sollten die Metallsalze dabei folgende Parameter aufweisen:

Die **Löslichkeit** muss so hoch sein, dass sich die Metallsalze im Lösungsmittel vollständig lösen. Ist die Löslichkeit jedoch zu hoch oder ist das versprühte Produkt zu stark hygroskopisch agglomerieren die Partikel im Auffanggefäß, da das Sprühgut bei der Sprühtrocknung eine Restfeuchte von ca. 3-5% besitzt (DOUY & GERVAIS 2000). Beim gleichzeitigen Versprühen von Metallsalzen unterschiedlicher Löslichkeit kann es zur Bildung von hohlen Partikel kommen (SCHUBERT & HÜSING 2000). Die **Zersetzungstemperaturen** der Salze sollten so hoch sein, dass sie sich erst bei einem anschließenden Sinterprozess zersetzen und direkt aus Metallformiaten die oxidischen bzw. metallischen Verbindungen entstehen. Zum Anderen sollten die Zersetzungstemperaturen so niedrig sein, dass für die Herstellung der Phasen die **Sintertemperaturen** so niedrig wie möglich sind, um den Energieaufwand so gering wie möglich zu halten sowie ein Korngrößenwachstum bei höheren Sintertemperaturen zu verhindern. Bei der Zersetzung des Sprühguts sollten zudem möglichst keine cancerogenen (NO_x) oder korrosiven (Cl^-) **Zersetzungsprodukte** entstehen.

Aufgrund der Löslichkeiten, der Zersetzungstemperaturen und der Zersetzungsprodukten eignen sich viele Salze organischer Säuren, z.B. die Formiate, für die Sprühtrocknung. Metallnitrate und -chloride haben meist eine zu hohe Löslichkeit bzw. sind zu hygroskopisch, so dass die feinen Partikel im Auffanggefäß des Sprühtrockners agglomerieren oder wieder in Lösung gehen. Diese Probleme erwähnten bereits DOUY & GERVAIS (2000) bei der Sprühtrocknung von Calciumaluminiumnitrat-Lösungen und SEVERIN *et al.* (1988) beim Versuch $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ herzustellen. Metallnitrate und -chloride haben aufgrund ihrer hohen Löslichkeiten dafür bei der Sprühpyrolyse den Vorteil, dass die einzelnen Partikel weniger stark agglomerieren (LENGGORO *et al.* 2003). Grundsätzlicher Unterschied der Sprühpyrolyse gegenüber der Sprühtrocknung ist, dass bei der Sprühpyrolyse die Metallsalze im heißen Luftstrom direkt zu den jeweiligen Metallen bzw. Oxiden zersetzt werden. Bei der Sprühtrocknung werden die Metallsalze lediglich getrocknet und müssen in einem anschließenden Tempersschritt zersetzt werden (MESSING *et al.* 1993; STOPIC *et al.* 2005; STOPIC *et al.* 2006). BLOCK & DOLHERT (1991) sprühtrockneten eine Formiat-Lösung mit der stöchiometrischen Zusammensetzung des $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$. PESHEV & PECHEVA (1978) synthetisierten Lithiumferrit-Spinelle aus einer sprühgetrockneten Lösung bestehend aus Lithiumformiat-Monohydrat und Eisen(III)formiat. Dabei beschreiben sie die direkte Phasenbildung des Spinells aus den zersetzten Formiaten; auch bleibt die sphärische Gestalt der Partikel nach der Zersetzung erhalten. KIM *et al.* (2008) zeigten, dass bei der Sprühtrocknung von SiO_2 -Sol sphärische Agglomerate im μm -Bereich entstehen.

1.4. Lösungsansatz und Vorgehensweise

Für die Herstellung der Zementphasen über die Niedrigtemperatursynthesen wird das Sol-Gel-Verfahren, die Polymer-Precursor-Synthese und der Glycin-Nitrat-Prozess verwendet. Die Homogenisierung der Ausgangsphasen erfolgt bei all diesen Niedrigtemperatursynthesen in einer wässrigen Lösung. Als Ausgangsstoffe sind für jede dieser Methoden Metallsalze mit einer sehr hohen Löslichkeit von Vorteil. Deshalb werden bei diesen Methoden die sehr gut löslichen Metallnitrat-Hydrate als Ausgangsstoffe verwendet. Als Referenz zur Beurteilung der hydraulischen Reaktivitäten und der Phasenbildung werden die Zementphasen mit der herkömmlichen Festkörpersynthese hergestellt.

Im Anschluss an diese Arbeiten soll versucht werden, die hochreaktiven Phasen durch die Sprühtrocknung der Metallformiate und deren anschließende Zersetzung herzustellen, da mit dieser Herstellungstechnik auch eine Produktion der Phasen in größerem Maßstab realisierbar ist.

Ein Schema zur Durchführung der Arbeit ist in Abb. 4 dargestellt.

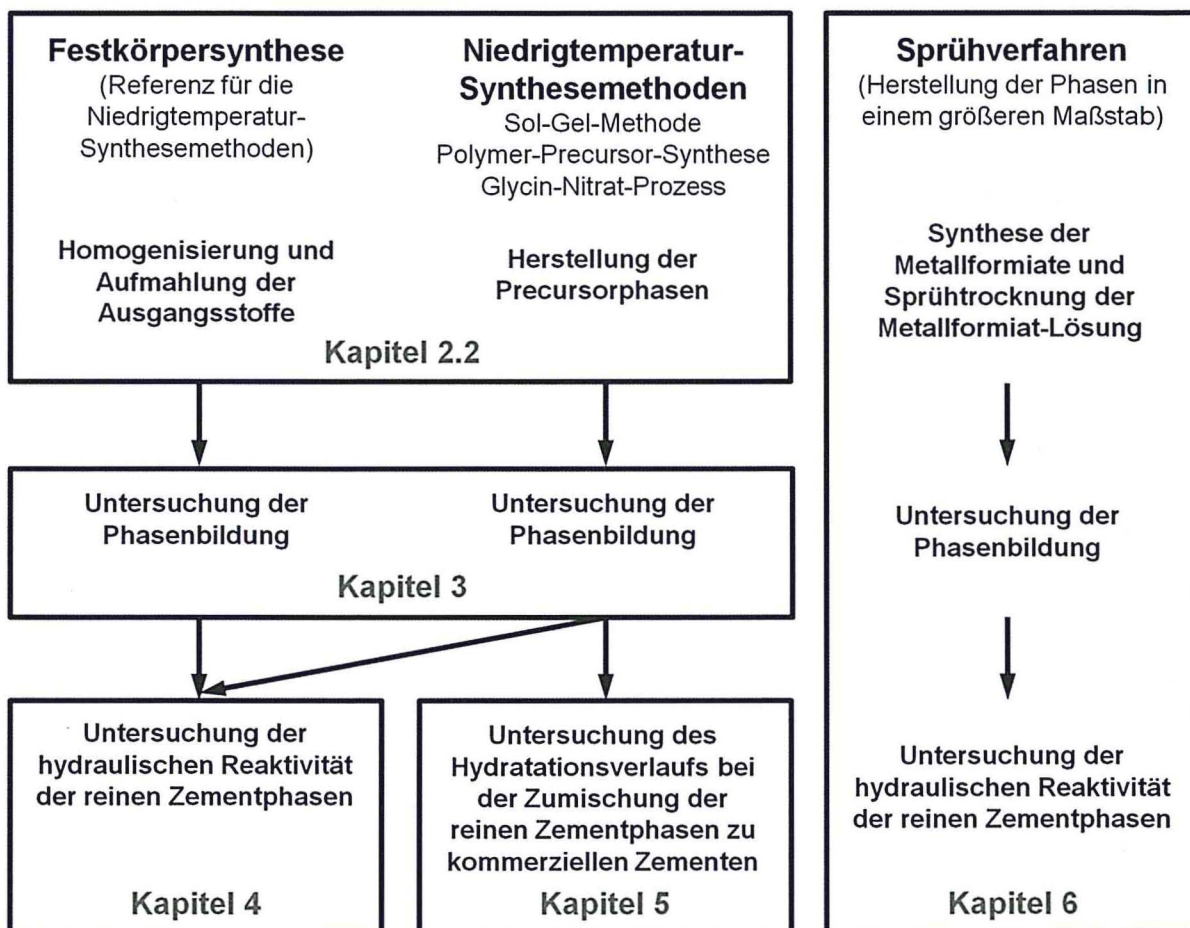


Abb. 4: Vorgehensweise bei der Durchführung der Arbeit

2. Experimentelle Methoden

2.1. Untersuchungsmethoden

2.1.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurden an einem Diffraktometer der Firma PANalytical B.V. mit Bragg-Brentano Geometrie und X'Celerator Detektor durchgeführt. Die Kalibration des Nullpunktes und die Kontrolle der Reflexintensitäten wurden mit äußeren Standards durchgeführt (Si-Standard bzw. Al₂O₃-Standard, NIST Standard Reference Material 1976). Zur qualitativen Phasenanalyse und Gitterkonstantenverfeinerung wurden die Messungen mit den Parametern aus Tab. 1 durchgeführt.

Tab. 1: Parameter für die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen

Probenträger:	Durchmesser 17mm
Probenpräparationsmethode:	„Back-Loading“-Verfahren
Maske:	10mm
prim. und sek. Blenden:	variabel (10 mm bestrahlte Länge)
prim. und sek. Soller Slits:	0,04rad (2,3°)
Schrittweite:	0,017°2 θ
Messzeit pro Schritt:	20s

Parameter, die abhängig vom Anodenmaterial variiert wurden, sind in Tab. 2 aufgelistet. Die Messungen wurden standardmäßig mit einer Kupferröhre durchgeführt; nur sehr kobalt-, eisen- und nickelreiche Proben wurden mit einer Kobaltröhre gemessen.

Tab. 2: Parameter für die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen, die abhängig vom Anodenmaterial variiert wurden

Anodenmaterial:	Kupfer (Cu _{Kα1} = 1,54056Å)	Kobalt (Co _{Kα1} = 1,78901Å)
Spannung [kV]:	45	40
Stromstärke [mA]:	40	35
Messbereich [°2 θ]:	5 - 90	5 - 110
Filtermaterial:	Nickel	Eisen

Für die qualitative Auswertung der röntgenographischen Daten wurde das Programm X'Pert High Score Plus 2.2 der Firma PANalytical B.V. verwendet. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte nach dem „Least-Square“-Verfahren mit dem Program CelRef V3 (ALTERMATT & BROWN 1987). Für die Berechnung der integralen Intensitäten und den Verfeinerungen der Gitterkonstanten nach der „Whole-Powder-Pattern-Fitting“-Methode wurde das Programm TOPAS 3.0 der Firma BRUKER AXS verwendet. Die Reinphasen wurden zusätzlich mit zugemischtem Silizium ($a_0 = 5,4309\text{Å}$, Fluka, 99,999% z.A.) gemessen, um den Präparathöhenfehler zu korrigieren. Für die Berechnungen der RIR-Werte (reference intensity ratio) wurde die integrale Intensität des intensivitätsstärksten Reflexes (1 1 6-Reflex) von α -Al₂O₃ (FLUKA) verwendet.

2.1.1.1. In-situ XRD Hydratationsversuche

Der Hydratationsverlauf wurde mittels eines speziellen Probenträgers der Firma PANalytical B.V. für feuchte Proben durchgeführt, um ein Austrocknen oder Carbonatisieren der Proben zu vermeiden. Das Gemisch aus Zementphase und Wasser wird dabei in den Probenträger eingefüllt und mit einer Kapton-Folie (Abb. 5a)

abgedeckt. Für die Korrektur des Höhenfehlers wurden die Untersuchungen zusätzlich mit Silizium als internem Standard durchgeführt.

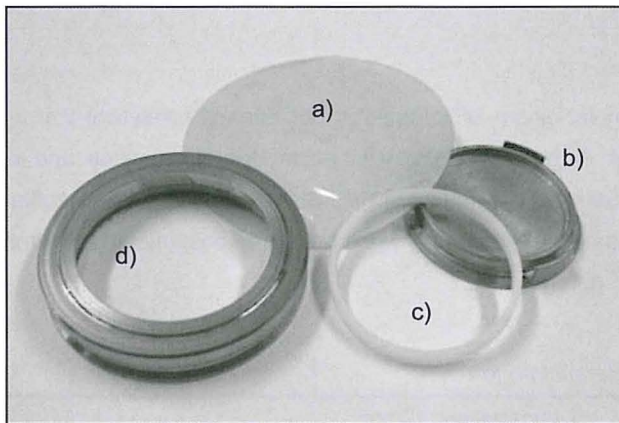


Abb. 5: Komponenten des speziellen Probenträgers für feuchte Proben: a) Kapton-Folie, b) Probenträger, c) Spannring für die Folie, d) Halterung



Abb. 6: Mit Zementpaste gefüllter Probenträger, der mittels einer Kapton-Folie verschlossen wurde

2.1.1.2. Hochtemperatur XRD

Untersuchungen zur Phasenbildung von Zementphasen, zur Dehydratation von Metallformiat-Hydraten und Zersetzung von Metallformiaten wurde mit der Heizkammer HTK-16 der Firma ANTON-PAAR durchgeführt. Die Kalibration der Temperatur in der Heizkammer erfolgte mit Bornitrid. Als interner Standard wurde bis 500°C Silizium und bei höheren Temperaturen $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet, um den Höhenfehler zu korrigieren.

2.1.1.3. Berechnung der Kristallitgrößen (Domänengrößen)

Bei der Aufnahme von Röntgenpulverdiagrammen kommt es durch kleine Domänengrößen (umgangssprachlich als Kristallitgröße bezeichnet) oder Gitterverzerrungen zur Vergrößerung der Halbwertsbreite (FWHM = Full Width at Half Maximum) von Reflexen. Im Umkehrschluss lassen sich somit aus den Halbwertsbreiten Domänengrößen und Gitterverzerrungen berechnen. Die Beziehung zwischen der Domänengröße und Halbwertsbreite wurde von SCHERER (1918) vgl. KLUG UND ALEXANDER (1974) erstmals beschrieben. STOKES & WILSON (1942) führten unter Verwendung der integralen Halbwertsbreite β_i eine verallgemeinerte Formel zur Beschreibung der volumengemittelten durchschnittlichen kohärenten Domänengröße L_{vol} ein, die unabhängig von der Kristallitform ist.

$$\beta_i = \frac{\lambda}{L_{\text{vol}} \cdot \cos\theta}$$

Aus der volumengemittelten durchschnittlichen kohärenten Domänengröße L_{vol} von STOKES & WILSON (1942) lässt sich bei der Annahme von sphärischen Partikeln der Durchmesser D_0 berechnen:

$$D_0 = \frac{4 \cdot L_{\text{vol}}}{3}$$

Die Verbreiterung der Reflexe durch Mikro-Verzerrungseffekten ist nach STOKES & WILSON (1944) wie folgt definiert:

$$\beta = 4 \cdot \varepsilon_0 \cdot \tan\theta,$$

wobei β die Halbwertsbreite (FWHM), ε_0 die Gitterverzerrung und θ der Bragg-Winkel ist. Die Gitterverzerrung ε_0 ist definiert als $\Delta d/d$ und gibt den maximalen Wert der Gitterverzerrung an. Die Formeln für die Berechnung der Domänengrößen und der Mikro-Verzerrungen sind unterschiedlich abhängig vom Beugungswinkel θ und lassen sich somit simultan verfeinern. Nach CHEARY *et al.* (2004) erlaubt die Verwendung des Fundamentalparameteransatzes, wie er im Programm TOPAS 3.0 verwendet wird, die Bestimmung der Linienverbreiterung ohne die Verwendung von Referenzproben. Auf dieser Grundlage wurde der mittlere Durchmesser D_0 der Kristallitgrößen in dieser Arbeit berechnet.

2.1.2. Rasterelektronenmikroskopie

Mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden die verschiedenen Syntheseprodukte optisch charakterisiert, um die Partikelform und die Partikelgröße zu ermitteln. Zusätzlich wurden mittels energiedispersiver Mikroanalyse (EDX) möglich Nebenphasen chemisch charakterisiert. Für die Untersuchungen stand ein REM der Firma JEOL vom Typ JSM 6300 zur Verfügung. Des Weiteren wurden Messungen an einem LEO 1525 und LEO 1530VP an der Zentrum für Werkstoffanalytik Lauf GmbH in Lauf a. d. Pegnitz durchgeführt. An diesen Geräten stand auch ein InLens-Detektor für hochauflösende Aufnahmen zur Verfügung.

2.1.2.1. Kryo-Transfer-Präparationsmethode

Die Kryoskopie ist eine spezielle Probenpräparationsmethode der Elektronenmikroskopie für die Untersuchung von wasserhaltigen und nicht hochvakuumstabilen Proben. Die Präparationsmethode ist notwendig, um die Dehydratation von Hydratphasen zu vermeiden (FYLAKE *et al.* 2006; GÖSKE *et al.* 2001; PÖLLMANN *et al.* 2007). Für die Probenpräparation stand ein System der Firma GATAN zur Verfügung. Hierbei wird ein Tropfen der Zementpaste auf eine Messingöse gebracht, die bis zum gewünschten Hydratationszeitpunkt bei 100%-iger Luftfeuchte gelagert wird. Das Stoppen der Hydratationsreaktion erfolgt durch Einfrieren der Probe in evakuiertem flüssigen Stickstoff (-210°C). Die Probe wird nach dem Einfrieren mit Hilfe eines Transfer-Moduls in die Präparationskammer überführt. Fortan wird die Temperatur in der Präparations- und Probenkammer des REM durch Kühltische kontrolliert. Anschließend erfolgt das Brechen des Zementtropfens, um Oberflächenartefakte auszuschließen. Gefrorenes Wasser wird sublimiert (Tab. 3), um einen dreidimensionalen Eindruck der Hydratationsprodukte zu erhalten. Weiter wird die Probe mit Platin beschichtet, um Aufladungen zu vermeiden. Daraufhin gelangt die Probe direkt von der Präparationskammer in die Probenkammer des REM und kann dort untersucht werden.

Tab. 3: Sublimationsparameter bei der Kryo-Transfer-Präparation

Temperatur [°C]:	-85
Vakuum [mbar]:	0,20
Zeit [min]:	8

2.1.3. Thermoanalyse (TG/DTA)

Um Aussagen über die Stabilität der verschiedenen Precursorphasen, Hydratstufen der Metallformiate und mögliche Zersetzungsprodukte bei definierter Atmosphäre machen zu können, wurden thermoanalytische Messungen durchgeführt. Die ermittelten Temperaturen bei der Zersetzung der Precursorphasen dienen als Grundlage für Sinterversuche bei unterschiedlichen Temperaturen. Für die Untersuchungen wurde ein Thermoanalyse-System TG/DTA 320U der Firma SEIKO mit den Parametern aus Tab. 4 verwendet. Die in der

Arbeit angegebenen Dehydratations- und Zersetzungstemperaturen wurden aus den „Onset“-Punkten der DTA-Diagramme ermittelt.

Tab. 4: Parameter für die Thermoanalytik

Starttemperatur [°C]:	25
Heizrate [°C/min]:	10
Tiegelmaterial:	Al ($\leq 500^\circ\text{C}$); Pt ($> 500^\circ\text{C}$)
Spülgas:	synthetische Luft oder Stickstoff

2.1.4. Infrarot-Spektroskopie

Um Aussagen über die Bindungsverhältnisse der Metallsalze machen zu können wurden IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die IR-Spektren wurden im Bereich von 4000cm^{-1} bis 400cm^{-1} (mittleres IR-Spektrum) mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma BRUKER vom Typ IR EQUINOX 55 aufgenommen. Bei der Präparation wurden 3mg Kaliumbromid (MERCK) mit einer geringen Menge der Pulverprobe vermischt und bei 10kN zu Tabletten gepresst. Die einzelnen IR-Banden wurden zusätzlich mit Buchstaben versehen, um die ungefähre Intensität der Absorptionsbanden angeben zu können (s=stark, m=mittel, w=schwach und sh=Schulter). Zusätzlich wurden IR-Spektren von röntgenamorphen oxidischen Phasen aufgenommen, um Aussagen über die Bindungsverhältnisse in den Pulvern zu treffen.

2.1.5. Messung der spezifischen Oberfläche

2.1.5.1. Oberflächenbestimmung nach BLAINE

Das Luftdurchlässigkeitsverfahren nach BLAINE ist ein genormtes Prüfverfahren nach DIN EN 196-6 für die Bestimmung der Mahlfineinheit von Zementen. Bei der Methode wird die Zeit ermittelt, die eine bestimmte Luftmenge benötigt, um ein Pulverbett mit definiertem Volumen und definierter Porosität zu durchströmen. Die Anzahl und Größe der Poren im Pulverbett werden durch die Partikelgrößenverteilung der Zementpartikel definiert. Diese wiederum beeinflussen die für den Luftdurchgang benötigte Zeit.

2.1.5.2. Oberflächenbestimmung nach BET

Die Methode beruht auf dem von BRUNAUER *et al.* (1938) beschriebenen Messprinzip. Es wird dabei die Menge eines Gases bestimmt, die notwendig ist, um auf der durch das Gas zugänglichen Probenoberfläche eine Adsorbat-Mono-Schicht zu bilden. Für die Messungen wurde ein Gerät der Firma MICROMERITICS verwendet, bei dem Stickstoff als Adsorptivgas diente.

2.1.6. Wärmeflusskalorimetrie

Um den Wärmefluss bei der Hydratation der Zementphasen zu messen, um somit Rückschlüsse auf die Reaktivität zu ziehen, kam die isoperibole Wärmeflusskalorimetrie nach der Betriebsart von KUZEL (1984) und PÖLLMANN *et al.* (1991) zum Einsatz. Die Berechnung der Kalibrationskonstanten für die einzelnen Messplätze erfolgte mit einem $10\text{k}\Omega$ Präzisionswiderstand und einer Spannung von 10V. Bei der Probenpräparation kam die Injektionsmethode zum Einsatz, bei der entsalztes Wasser über ein kleines Loch im Deckel in den Kupfertiegel

mit einer Spritze zugegeben wird. Die Lagerung des Anmachwassers und der Zementphase erfolgte vor der Injektion im Kalorimeter, um Temperaturunterschiede auszugleichen. Untersuchungen abweichend von RT wurden nach dem von SCHMIDT & PÖLLMANN (2008) beschriebenen Versuchsaufbau durchgeführt. Die Zugabe des Anmachwassers erfolgte im Überschuss, um zu gewährleisten, dass während der Anfangsphase der Hydratation genügend Wasser zur Verfügung steht. Der Wärmefluss (W) und die umgesetzte Wärme (Q) wurden gegen die Zeit aufgetragen, um daraus den maximalen Wärmefluss (W_{max}), dessen Zeitpunkt (t_{max}) sowie die freiwerdende Wärme nach definierten Zeitpunkten zu ermitteln.

2.2. Herstellung der Precursorphasen

In den folgenden Kapiteln werden die verwendeten Parameter für die verschiedenen Synthesemethoden beschrieben. Eine Aufstellung der verwendeten Chemikalien befindet sich in Tab. 5.

Tab. 5: Aufstellung der verwendeten Chemikalien

Verbindungsname	Formel	Molare Masse [g/Mol]	Reinheitsgrad	Hersteller
Calciumcarbonat	CaCO ₃	100,09	p.A.	Fluka
Aluminiumoxid	Al ₂ O ₃	101,94	p.A.	Fluka
Siliciumdioxid (Quarz)	SiO ₂	60,08	p.A.	Fluka
Eisen(III)oxid	Fe ₂ O ₃	159,68	p.A.	Fluka
Calciumnitrat-Tetrahydrat	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	236,15	p.A.	Carl Roth
Aluminiumnitrat-Nonahydrat	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	375,15	p.A.	Merck
Eisen(III)nitrat-Nonahydrat	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	404,00	p.A.	Merck
Magnesiumnitrat-Hexahydrat	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	256,41	p.A.	Fluka
Zinknitrat-Hexahydrat	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	297,48	p.A.	Fluka
Nickel(II)nitrat-Hexahydrat	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	290,81	p.A.	Fluka
Cobalt(II)nitrat-Hexahydrat	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	291,03	p.A.	Fluka
Kupfer(II)nitrat-Hydrat	Cu(NO ₃) ₂ ·2,5H ₂ O	232,59	p.A.	J.T. Baker
Zitronensäure	C ₆ H ₈ O ₇	192,13	p.A.	Merck Schuchardt
Ethylenglykol	C ₂ H ₆ O ₂	62,07	p.A.	AppliChem
Glycin	C ₂ H ₅ NO ₂	75,07	≥99%	AppliChem
Schwefelsäure (30%-ig)	H ₂ SO ₄	98,08		AppliChem
Tetraethylorthosilicat	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	208,33	≥98%	Merck Schuchardt
Al ₂ O ₃ -Sol Aerodisp W630 (29,7% Feststoffgehalt)	Al ₂ O ₃			Degussa Aerosil
SiO ₂ -Sol Lutox™ (50,1% Feststoffgehalt)	SiO ₂			Grace Davison
Ameisensäure	CH ₂ O ₂	46,03	p.A.	AppliChem
Lithiumcarbonat	Li ₂ CO ₃	73,89	≥99%	Ferak Laborat
Natriumcarbonat	Na ₂ CO ₃	105,99	p.A.	Merck
Kaliumcarbonat	K ₂ CO ₃	138,21	p.A.	Merck
Rubidiumcarbonat	Rb ₂ CO ₃	230,95	≥99,9%	ChemPur
Cäsiumcarbonat	Cs ₂ CO ₃	325,82	≥99,9%	ChemPur
Magnesiumoxid	MgO	40,31	p.A.	Fluka
Strontiumcarbonat	SrCO ₃	147,63	≥98%	Aldrich
Bariumcarbonat	BaCO ₃	197,34	≥99%	Merck
Mangan(II)carbonat (basisch)	MnCO ₃ ·aq		p.A.	Alfa Aesar
Eisen (Pulver)	Fe	55,85	≥99%	Fluka
Kobalt(II)carbonat (basisch)	CoCO ₃ ·aq	118,94	≥99%	Acros Organics
Nickel(II)carbonat (basisch)	NiCO ₃ ·2Ni(OH) ₂ ·aq	304,17	≥99%	Fluka
Kupfer(II)carbonat (basisch)	CuCO ₃ ·2Cu(OH) ₂	221,10	p.A.	Fluka
Zinkcarbonat (basisch)	2ZnCO ₃ ·3Zn(OH) ₂	548,96	p.A.	Fluka
Aluminium (Band)	Al	26,97		Glicwe POCH
Quecksilberchlorid	HgCl ₂	271,50	p.A.	Merck

2.2.1. Festkörpersynthese

Für die Festkörpersynthese wurden die stöchiometrischen Einwaagen der Oxide CaO, Al₂O₃, SiO₂ und Fe₂O₃ verwendet. CaO wurde durch einen einstündigen Sinterprozess bei 1000°C aus CaCO₃ hergestellt. Die Sinterprozesse erfolgten bei den in Tab. 6 angegebenen maximalen Temperaturen. Die synthetisierten Pulverproben wurden nach den Sinterschritten in einer Scheibenschwingmühle der Firma RETSCH des Typs RS1 in einem mit Achat ausgekleideten Mahltopf für 5min bei 700U/min aufgemahlen und homogenisiert.

Tab. 6: Maximale Sintertemperaturen bei der Festkörpersynthese

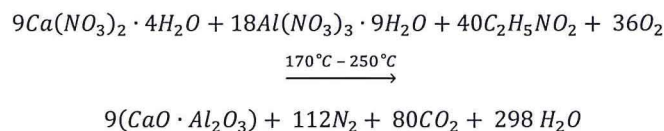
Phasen	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CA	C ₁₂ A ₇
T _{max} in [°C]	1500	1400	1400	1250	1500	1300

2.2.2. Sol-Gel-Methode

Für die Sol-Gel-Synthesen wurde kommerziell erhältliches Al₂O₃-Sol und SiO₂-Sol verwendet. Die Homogenisierung zwischen den Solen und den Metallnitrat-erfolgte in einer wässrigen Lösung. Die optimierten pH-Werte und Temperaturen für kurze Gelierungszeiten wurden aus der Arbeit von STEPHAN & WILHELM (2004) entnommen. Für Calciumsilikate wurde demnach ein pH-Wert von 5,5 und für die Calciumaluminat ein pH-Wert von 6,5 eingestellt. Die Reaktionstemperatur bis zur Gelierung betrug 70°C. Die Trocknung der gebildeten Hydrogele erfolgte bei 150°C. Die daraus entstehenden Xerogele wurden als Precursorphasen der Sol-Gel-Methode verwendet.

2.2.3. Glycin-Nitrat-Prozess

Als Ausgangsmaterialien für den Glycin-Nitrat-Prozess (GNP) dienen die Metallnitrat-Hydrate Ca(NO₃)₂·4H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, SiO₂-Sol und TEOS. Die stöchiometrischen Mengen der Salze wurden in Wasser gelöst bevor Glycin (C₂H₅N₂O) zugegeben wurde. Das molare Verhältnis von Glycin zu den Kationen betrug 1,5, da bei diesem Verhältnis HWANG & WU (2004) die maximale Verbrennungstemperatur erreichten. Zudem entstehen bei diesem Verhältnis theoretisch nur sehr geringe Mengen nitroser Gase wie die folgende Formel am Beispiel von Monocalciumaluminat (CA) zeigt:



Die wässrige Lösung wurde für ca. 15min homogenisiert und in eine Aluminiumschale überführt. Die Trocknung erfolgte bei 170°C bis zur Gelbildung auf einer Heizplatte. Durch eine Temperaturerhöhung auf 250°C kommt es zum Überschreiten der Starttemperatur und die Verbrennungsreaktion findet statt. Nach dem Abkühlen liegt ein voluminöser Schaum vor, der für die weiteren Versuche als Precursorphase dient.

2.2.4. Polymer-Precursor-Synthese

Bei der Polymer-Precursor-Synthese wurden als Ausgangsmaterialien die Metallnitrat-Hydrate $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und als SiO_2 -Ausgangsmaterial SiO_2 -Sol oder TEOS verwendet. Für die Polymerbildung kamen Zitronensäure ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) und Ethylenglykol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) zum Einsatz. Als Erstes wurden die Zitronensäure und die stöchiometrischen Mengen der Metallnitrat-Hydrate in entsalztem Wasser bei 60°C gelöst und anschließend das SiO_2 -Ausgangsmaterial zugegeben (molares Verhältnis: Zitronensäure/Metallkationen = 1). Im nächsten Schritt wurde Ethylenglykol zur Lösung gegeben (molares Verhältnis: Ethylenglykol/Zitronensäure = 2). Die Homogenisierung erfolgte mittels eines Magnetrührers bei 150°C für 15min. Das Becherglas mit der Lösung wurde dann in den auf 150°C vorgeheizten Trockenschrank gestellt und verblieb dort bis zur vollständigen Polymerbildung (je nach Wassermenge ca. 3h bis 8h). Die gebildeten Polymere, in denen die Ionen gebunden sind, dienten dann als Precursor für die Polymer-Precursor-Synthese (=Polymerprecursor) (Abb. 7-2).

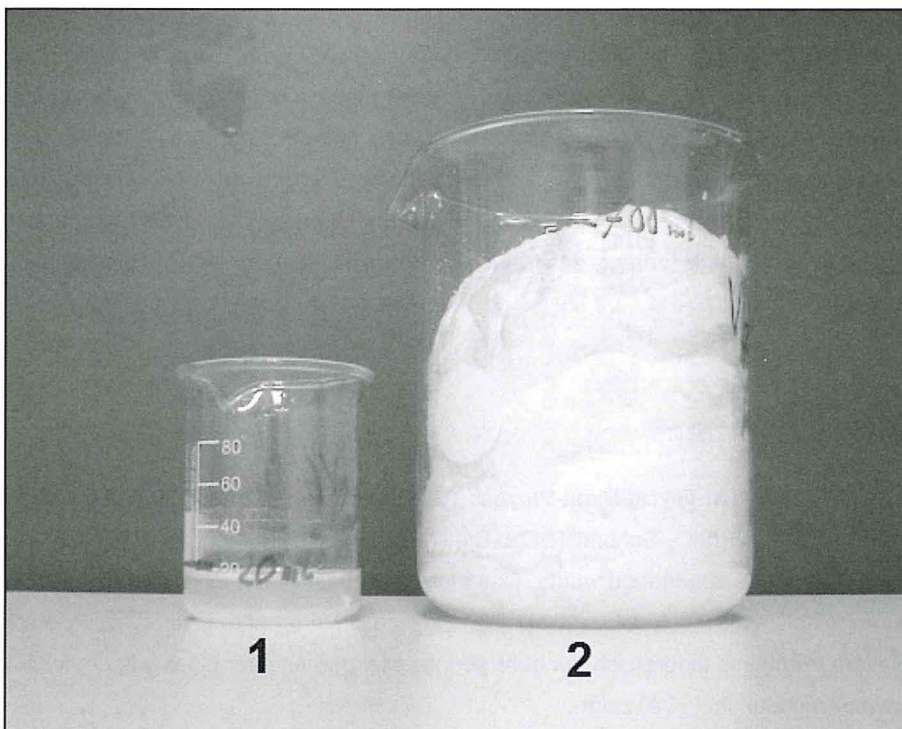


Abb. 7: Eingeengte Lösung für die Polymer-Precursor-Synthese mit den gelösten Metallsalzen und den Ausgangsstoffen für die Polymerbildung (1) sowie das fertige Polymer (2)

2.2.5. Sprühverfahren

Für die Sprühtrocknung der Metallformiate wurde der Sprühtrockner B-191 der Firma BÜCHI Labortechnik AG verwendet (Abb. 8).

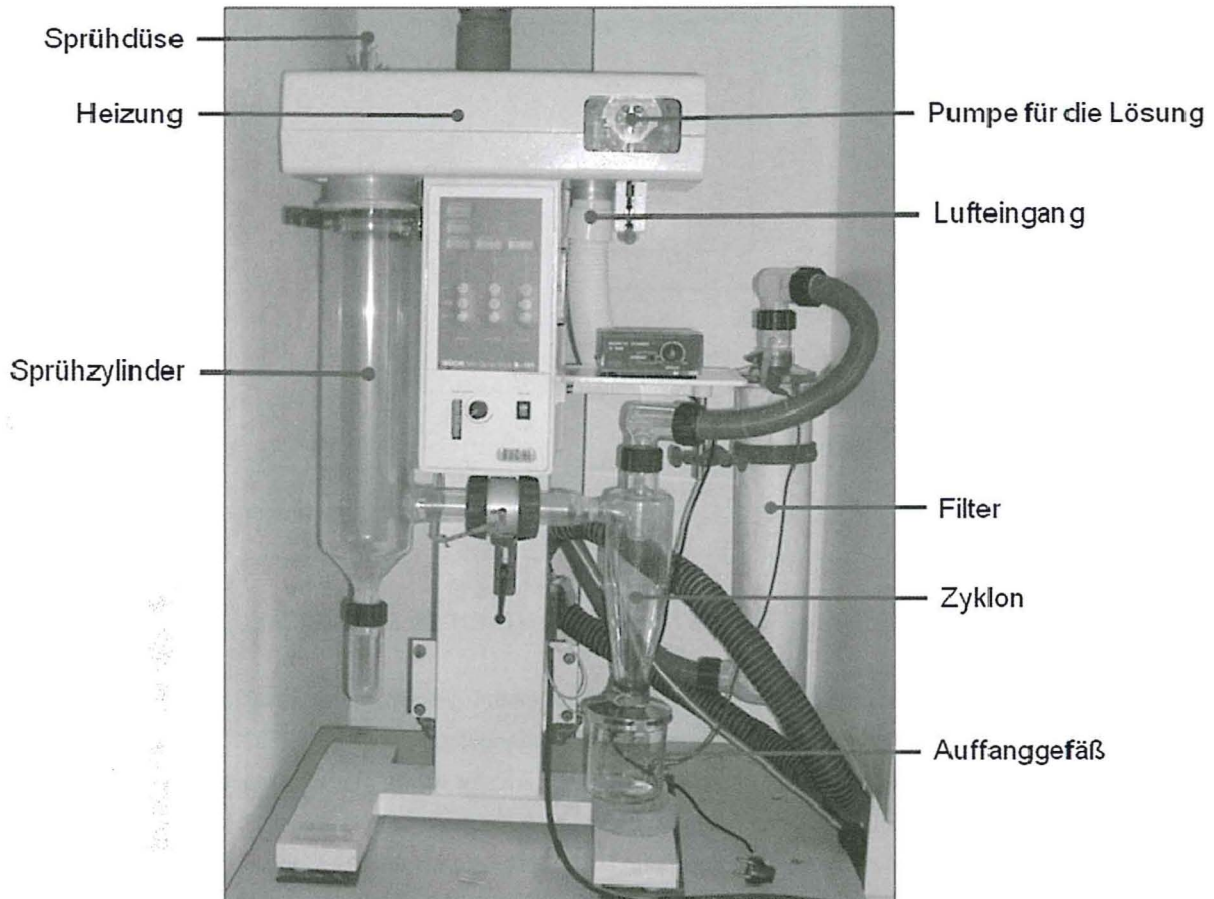


Abb. 8: Verwendeter Sprühtrockner B-191 der Firma BÜCHI Labortechnik AG

Die wässrige Lösung der Metallformiate wird durch eine Pumpe in die Sprühdüse befördert und mit Hilfe anliegender Druckluft in kleine Tröpfchen zerteilt. Das Verstopfen der Sprühdüse wird durch einen pneumatisch gesteuerten Durchstechmechanismus in der Düse verhindert. Beim Kontakt der Tröpfchen mit Luft, die über eine Heizung erwärmt wird, kommt es zur Verdampfung des Lösungsmittels. Die maximale Temperatur der vorgewärmten Luft (T_{Ein}) beträgt 220°C . Die tatsächlich an den Partikeln anliegende Temperatur ist jedoch geringer, sie entspricht in etwa der Ausgangstemperatur T_{Aus} (Abb. 9). Das im Sprühzylinder getrocknete Pulver wird über einen Zyklon vom gasförmigen Lösungsmittel-Luft Gemisch abgetrennt und fällt in das Auffanggefäß. Der Aspirator saugt Luft an und erzeugt einen leichten Unterdruck im System. Ein vorgeschalteter Filter sorgt dafür, dass zu kleine Partikel, die nicht im Zyklon abgetrennt werden können, nicht in den Aspirator gelangen. In Abb. 9 ist der schematische Aufbau und die Funktionsweise des verwendeten Sprühtrockners dargestellt.

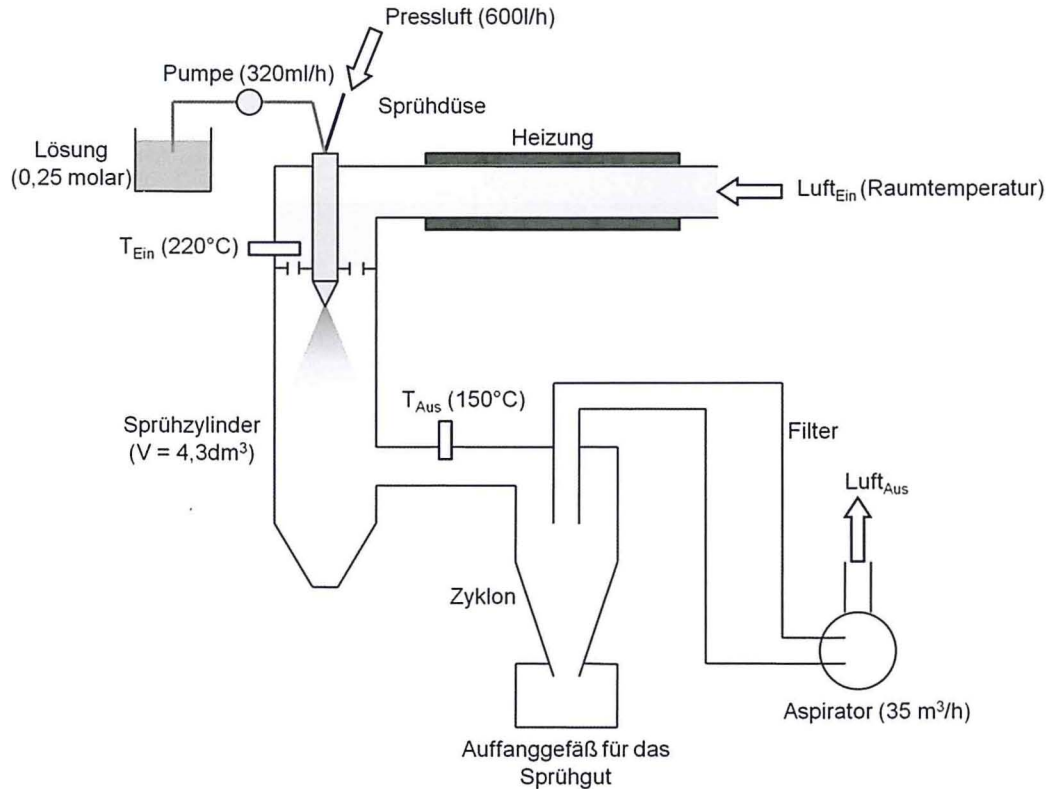


Abb. 9: Schematischer Aufbau des verwendeten Sprühtrockners B-191 der Firma BÜCHI Labortechnik AG

Ziel der Untersuchungen ist es, möglichst kleine Partikel bei einem gleichzeitig akzeptablen Mengendurchsatz, herzustellen. Für die Versuche wurde daher die maximale Eingangstemperatur von 220°C gewählt, da sich die Formiate bei diesen Temperaturen noch nicht zersetzen. Der Aspirator wurde mit einer maximalen Förderleistung von 35m³/h betrieben. Die 0,25 molaren Lösungen wurden mit einem Druckluftdurchfluss von 600l/h in der Sprühdüse zerteilt. Über die Pumpenleistung kann nun Einfluss auf die versprühte Menge und damit auch auf die Ausgangstemperatur genommen werden (Abb. 10). Vorversuche zeigten, dass es zu einem stabilen Prozessablauf bei einer Pumpenleistung von 320ml/h kommt. Bei höheren Pumpenleistungen und damit größeren zu trocknenden Lösungsmengen kommt es zum Niederschlag von Lösung an der Glaswandung des Sprühzylinders.

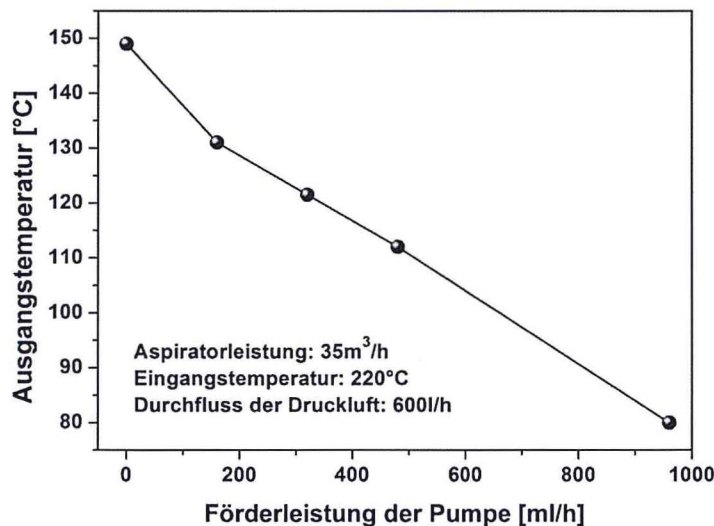


Abb. 10: Experimentell ermittelte Abhängigkeit zwischen der Förderleistung der Pumpe und der Ausgangstemperatur für den verwendeten Sprühtrockner

Die verwendeten und maximal einstellbaren Parameter für den Sprühtrockner sind in Tab. 7 zusammengefasst.

Tab. 7: Parameter für die Sprühtrocknung der Metallformiate und Maximalwerte des Sprühtrockners

Einstellungen	Verwendete Werte	Maximalwerte
Eingangstemperatur [°C]:	220 (=100%)	220
Pumpenleistung [ml/h]:	320 (=20%)	1600
Aspiratorleistung [m ³ /h]:	35 (=100%)	35
Druckluft [l/h]:	600 (=75%)	800
Konzentration [molar]:	0,1 - 0,5	-

Aus dem Volumen des Sprühzylinders und der Leistung des Aspirators kann berechnet werden, dass bei den verwendeten Parametern, die Tröpfchen bzw. Partikel etwa 0,4sec im Sprühzylinder verweilen (GABLENZ 2001). Das sprühtrocknete Produkt dient für die weiteren Untersuchungen als Precursor des Sprühverfahrens.

2.2.6. Sinterbedingungen

Die mit den verschiedenen Synthesemethoden hergestellte Precursorphasen wurden in Platin- oder Korundtiegel gesintert. Die Tiegel wurden nicht mit einem Deckel verschlossen, da es bei der Zersetzung des Polymerprecursors sonst zu stark reduzierenden Bedingungen kommen würde. Bei allen Versuchen wurde eine konstante Heizrate von 10°C/min verwendet. Nach dem Sintervorgang (je 2h) wurden die Tiegel aus dem Ofen bei maximaler Sintertemperatur entnommen und bei RT an Luft abgekühlt. So konnten auch Synthesen aus verschiedenen Öfen bei vergleichbaren Bedingungen abgekühlt werden. Die in der anschließenden Tab. 8 aufgeführten Muffelöfen wurden in der Arbeit verwendet.

Tab. 8: Verwendete Muffelöfen

Temperaturbereich	Hersteller	Model-Nummer
RT-1000°C	Nabertherm	L3CL 9409033
1000-1300°C	Nabertherm	L 08/14
1300-1500°C	Carbolite	RHF 15-3

3. Synthese und Phasenbildung der Zementphasen

Im folgenden Kapitel wird die Phasenbildung der Reinphasen unter Verwendung der verschiedenen Synthesemethoden beschrieben.

3.1. Calciumaluminat (System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$)

Als Grundlage für die Untersuchungen im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ diente die zusammenfassende Arbeit zum Phasendiagramm von HALLSTEDT (1990).

3.1.1. $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA)

Vom CA sind eine monokline und eine orthorhombische Modifikation bekannt. Die orthorhombische Modifikation ist metastabil und bildet sich, ausgehend von sehr gut homogenisierten amorphen Ausgangsprodukten, ab einer Sintertemperaturen von etwa 900°C . Die Einheitszelle der orthorhombischen Modifikation und die Phasenumwandlung bei Verwendung von höheren Sintertemperaturen wurden von ITO *et al.* (1975) beschrieben. BACHIORRINI (1985) synthetisierte die orthorhombische Modifikation und untersuchte die Phasenumwandlung zum monoklinen CA mittels IR-Spektroskopie. DOUY & GERVAIS (2000) stellten orthorhombisches CA über die Sprühtrocknung und anschließende Zersetzung von Metallnitraten her. GÜLGÜN *et al.* (1994) und GAKI *et al.* (2007b) beschrieben die Synthese von orthorhombischem CA mittels Polymer-Precursor-Synthese. Weitere Untersuchungen zur Synthese und zum Kristallisationsverhalten von Calciumaluminaten aus amorphen Precursoren wurden von UBEROI & RISBUD (1990) und VALLINO (1984) durchgeführt. JANÁKOVÁ *et al.* (2007) beschrieben die Struktur von metastabilem mit Eu^{3+} dotiertem CA. Die stabile monokline Modifikation des CA wurde ausführlich beschrieben, da sie Hauptphase im TZ ist (HOERKNER & MUELLER-BUSCHBAUM 1976).

Die Herstellung von CA mittels **Festkörpersynthese** erfolgte aus den stöchiometrischen Mengen der Oxide. Nach zwei Sinterschritten bei 1500°C (je 8h) und einer dazwischenliegenden Homogenisierung kommt es zur Bildung von monoklinem CA. Orthorhombisches CA konnte auf diesem Syntheseweg nicht hergestellt werden.

Orthorhombisches CA lag bei der **Sol-Gel-Synthese** ab 1000°C vor. Zusätzlich konnte jedoch C_{12}A_7 als Nebenphasen identifiziert werden. Trotz der guten Homogenisierung waren somit Sintertemperaturen von 1500°C (2 x 8h) notwendig, um CA reinphasig zu erhalten. Aufgrund der hohen Sintertemperaturen ist dann die monokline Modifikation des CA stabil. Die gleichen hohen Sintertemperaturen benötigten STEPHAN & WILHELM (2004) für die Synthese von CA mittels Sol-Gel-Methode.

Mittels **Polymer-Precursor-Synthese** kann kristallines orthorhombisches CA reinphasig ab einer Sintertemperatur von 900°C erhalten werden. Die Zersetzungsreaktion des Precursors wurde bereits von GÜLGÜN *et al.* (1994) untersucht. Sie verwendeten ein Verhältnis von 60Ma.-% Zitronensäure (ZS) und 40Ma.-% Ethylenglykol (EG) zur Herstellung des Polymers. Für die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurde das molare Verhältnis von Metallkationen/ZS/EG: 1/1/2 verwendet, was dem Verhältnis von GÜLGÜN *et al.* (1994) sehr nahe kommt: 1mol Zitronensäure entspricht 60,25Ma.-% und 2mol Ethylenglykol entsprechen 39,75Ma.-%. Nach den Untersuchungen von GÜLGÜN *et al.* (1994) lässt sich die Phasenbildung ausgehend vom Polymerprecursor in drei Schritte einteilen.

- Verkohlung des Polymers (400°C)
- Thermische Zersetzung des Polymers (500°C)
- Entweichen von Kohlenstoff (900°C)

Aufgrund der Tatsache, dass nach GÜLGÜN *et al.* (1994) Kohlenstoff entsteht, müssen stark reduzierende Bedingungen während des Sintervorgangs herrschen. Um die Phasenbildung deshalb bei unterschiedlichen Sauerstoffgehalten zu untersuchen, wurden TG/DTA-Untersuchungen bei unterschiedlichen Atmosphären durchgeführt. Um stark oxidierende Bedingungen nachzustellen, wurde synthetische Luft mit einem Durchfluss von 50ml/min als Spülgas verwendet. Bei der Verwendung von Stickstoff (N₂) als Spülgas wird der Sauerstoffgehalt reduziert. Die TG- und DTA-Diagramme (Abb. 11 und Abb. 12) zeigen, dass mit abnehmendem Sauerstoffgehalt der letzte Schritt des Gewichtsverlustes zu höheren Temperaturen verschoben wird. Höhere Durchflussraten an synthetischer Luft mit 100ml/min und 200ml/min zeigen einen Zersetzungsprozess analog zum Gasfluss von 50ml/min. Die unvollständig zersetzten Proben (N₂-Spülung) wiesen nach dem Abkühlen eine schwarze Färbung auf, was auf das Vorhandensein von Kohlenstoff hindeutet. Um auszuschließen, dass es sich bei diesem Gewichtsverlust um die Decarbonatisierung von zwischenzeitlich gebildetem Calciumcarbonat handelt, wurde eine Probe unter N₂ (200ml/min) und eine unter synthetischer Luft (50ml/min) bei jeweils 700°C gesintert und anschließend mittels IR-Spektroskopie charakterisiert. Es konnten in beiden Fällen keine CO₃²⁻-Banden detektiert werden, womit das Vorliegen von Carbonaten ausgeschlossen werden kann. Bei Vergrößerung der TG- und DTA-Diagramme bei Messungen mit 50ml/min synthetischer Luft (Abb. 13, schwarzes Rechteck in Abb. 11) zeigt sich, dass es zu einem sehr geringen Gewichtsverlust bei 951°C kommt, der mit einer leicht exothermen Reaktion verbunden ist. Nach Untersuchungen von GÜLGÜN *et al.* (1994) kommt es bei dieser Temperatur zur Freisetzung von Kohlenstoff. HERNANDEZ & GONZALEZ (2002) stellten Aluminiumoxid mittels Polymer-Precursor-Synthese her und zeigten auch, dass es zwischen 900°C und 1100°C zur Freisetzung von sehr geringen Mengen an Kohlenstoff kommt. LIN *et al.* (2008) zeigten, dass es bei der Zersetzung von aluminium-organischen Verbindungen zur Bildung von -O-Al-C-O-Al-O- Bindungen kommt und geringe Mengen an Kohlenstoff oberflächennah in röntgenamorphes Al₂O₃ eingebaut werden können. Diese Verbindungen sind nach LIN *et al.* (2008) bis zu einer Sintertemperatur von ca. 900°C stabil und erklären somit den geringen Gewichtsverlust.

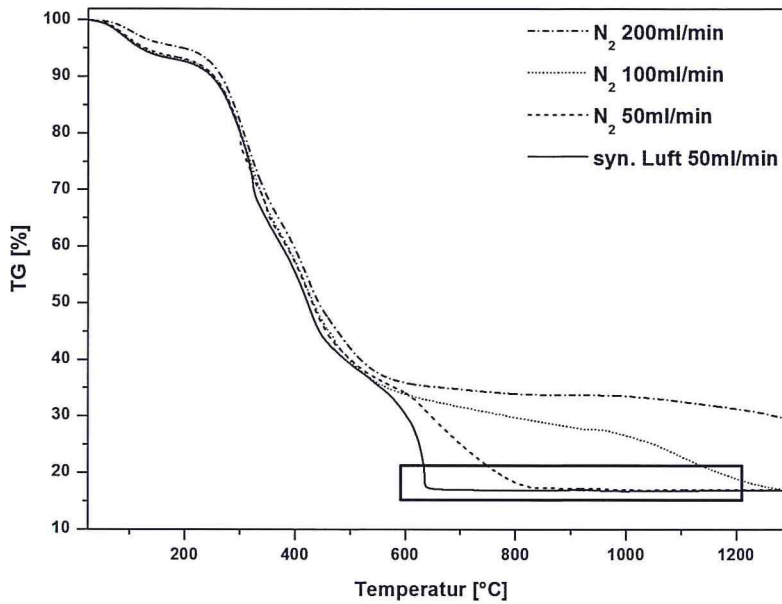


Abb. 11: Gewichtsverlust (TG) bei der Zersetzung des Polymerprecursors (CA) in Abhängigkeit vom Spülgas (Sauerstoffgehalt); Heizrate: 10°C/min; Vergrößerter Ausschnitt des schwarzen Rechtecks in Abb. 13

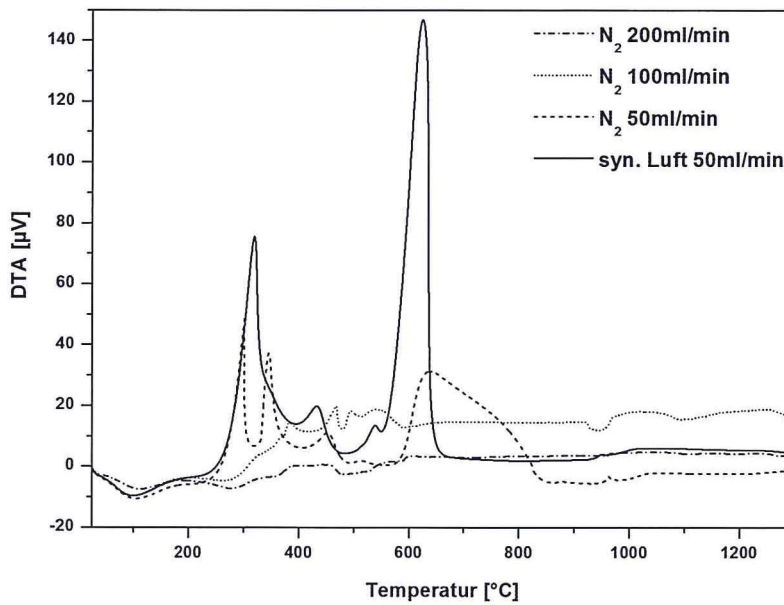


Abb. 12: DTA-Diagramme zu den TG-Untersuchungen aus Abb. 11 bei der Zersetzung des Polymerprecursors (CA) in Abhängigkeit vom Spülgas (Sauerstoffgehalt); Heizrate: 10°C/min

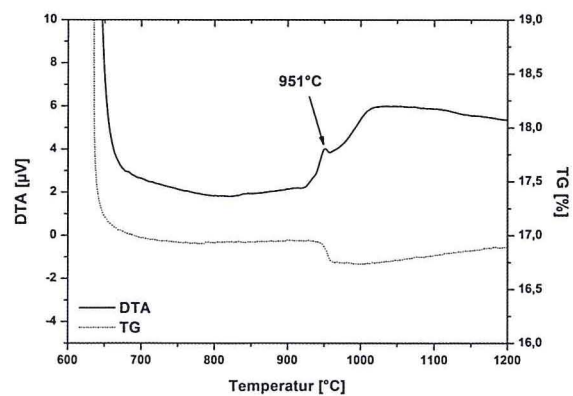


Abb. 13: Vergrößerter Ausschnitt der TG/DTA-Diagramme des Polymerprecursors (schwarzer Ausschnitt aus Abb. 11); Heizrate: 10°C/min; Spülgas: synthetische Luft; Gasfluss: 50ml/min

Für die Synthesen im Platin- oder Korundtiegel wurde der Polymerprecursor locker in den Tiegel geschüttet und nicht verdichtet, der Precursor wies keine schwarze Färbung nach der Zersetzung bei 700°C auf. Folglich ist für die Verbrennung des Polymers bei den Synthesen im PT-Tiegel in dem verwendeten Ofen genügend Sauerstoff vorhanden.

Das bei 900°C gebildete orthorhombische CA (Abb. 14a) wandelt sich zwischen 1100°C und 1300°C langsam in monoklines CA (Abb. 14e) um. Bei niedrigeren Sinter Temperaturen als 900°C ist der Precursor röntgenamorph. Die verfeinerten Gitterkonstanten der beiden Modifikationen sind in Tab. 9 dargestellt.

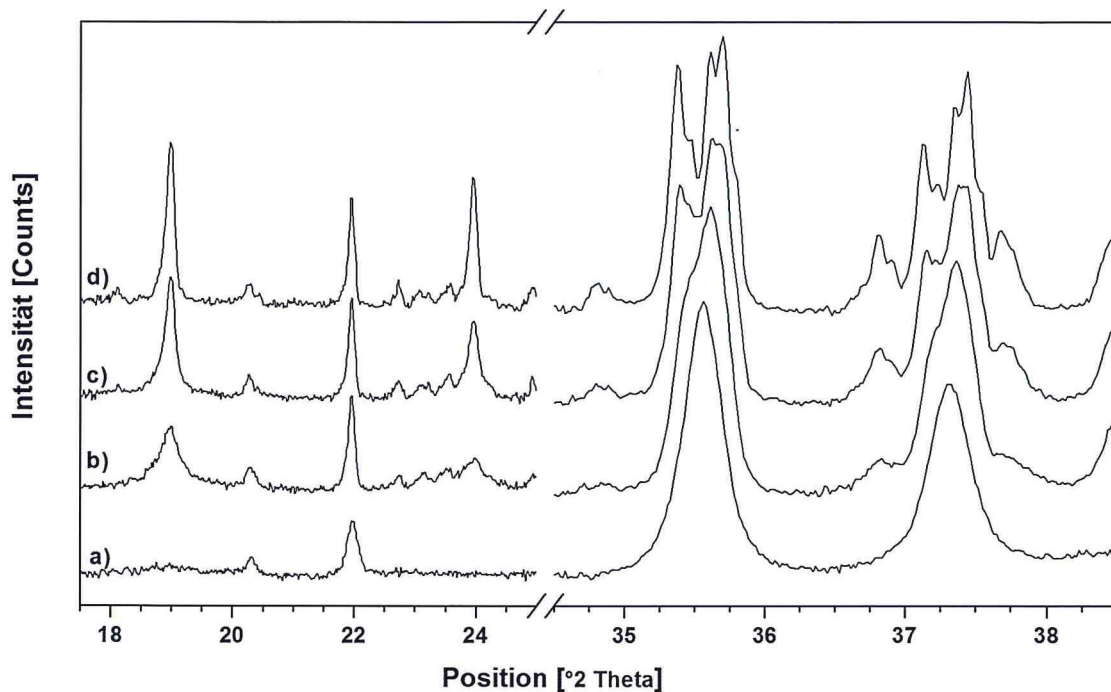


Abb. 14: Ausschnitte aus den XRD-Diagrammen des bei den folgenden Sinterschritten zersetzten Polymerprecursors: a) 1000°C (2h), b) 1100°C (2h), c) 1200°C (2h) und d) 1300°C (2h); Phasenübergang vom orthorhombischen CA (a) zum monoklinen CA (d)

Tab. 9: Verfeinerte Gitterkonstanten von orthorhombischem und monoklinem CA

Modifikation	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	D_{XRD} [g/cm ³]
Orthorhombisch	-	8,737 (2)	8,076 (2)	15,125 (2)	90	2,95
Monoklin	P2 ₁ /n	8,700 (1)	8,092 (1)	15,191 (2)	90,19 (1)	2,96

REM-Aufnahmen des voluminösen Polymerprecursors mit den gebundenen Kationen sind in Abb. 15 und Abb. 16 dargestellt. Abb. 17 bis Abb. 19 zeigen Aufnahmen des durch die Zersetzung des Polymerprecursors bei 900°C (2h) hergestellten orthorhombischen CA. Demnach bleibt die schaumartige äußere Struktur des Polymerprecursors auch nach der Zersetzung des Polymers bei 900°C erhalten (Abb. 17). Durch dessen Zersetzung entsteht ein poröses Netzwerk aus feinen Partikeln mit einer Größe zwischen 20nm und 100nm (Abb. 18 und Abb. 19), die in der gleichen Größenordnung wie die berechnete mittlere Kristallitgröße von 51nm liegt. Beim weiteren Sintern des orthorhombischen CA zum monoklinen CA bei 1500°C kommt es zu einem deutlichen Korngrößenwachstum (Abb. 20).

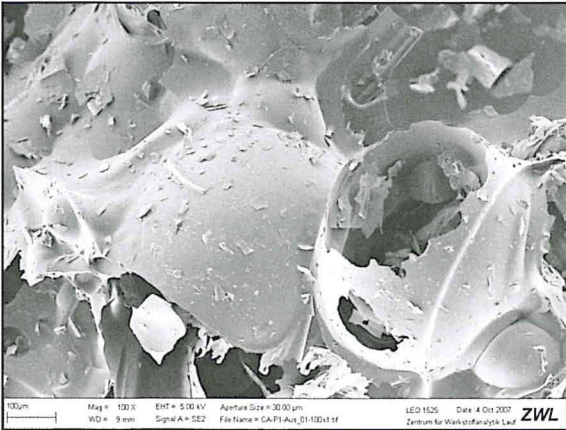


Abb. 15: REM-Aufnahme des Polymerprecursors bei RT (Polymer mit den gebundenen Kationen)

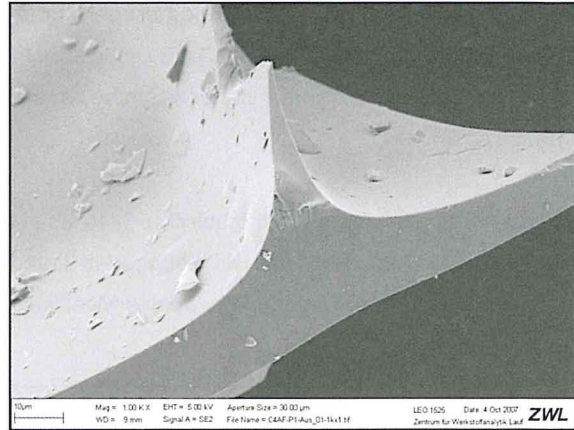


Abb. 16: REM-Aufnahme des Polymerprecursors bei RT (Polymer mit den gebundenen Kationen); Vergrößerung aus Abb. 15

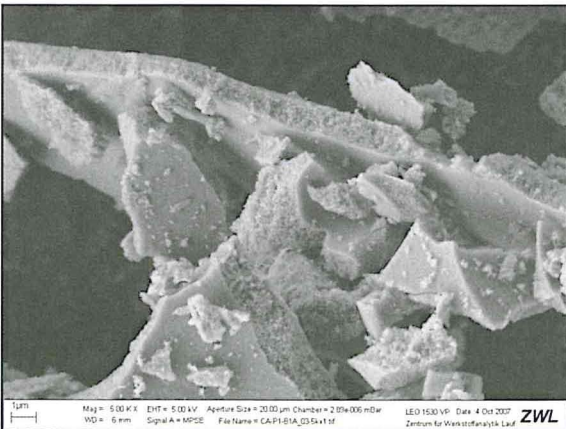


Abb. 17: REM-Aufnahme von orthorhombischem CA, hergestellt durch die Zersetzung des Polymerprecursors bei 900°C (2h)

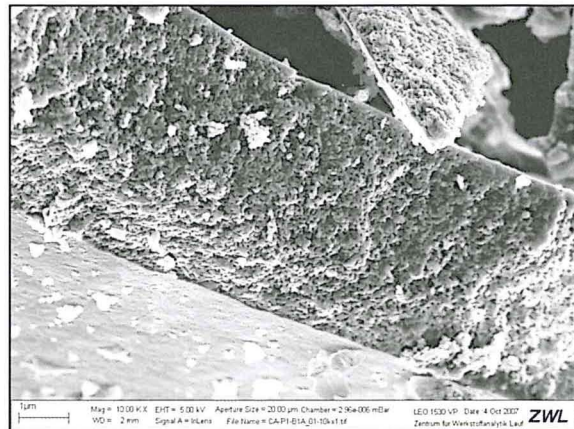


Abb. 18: REM-Aufnahme von orthorhombischem CA, hergestellt durch die Zersetzung des Polymerprecursors bei 900°C (2h)

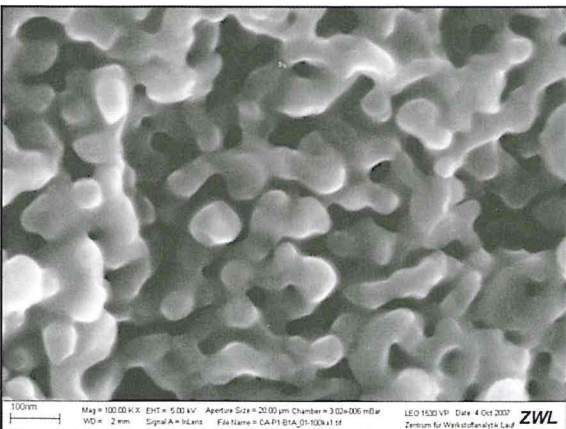


Abb. 19: REM-Aufnahme von orthorhombischem CA, hergestellt durch die Zersetzung des Polymerprecursors bei 900°C (2h); Vergrößerung aus Abb. 18

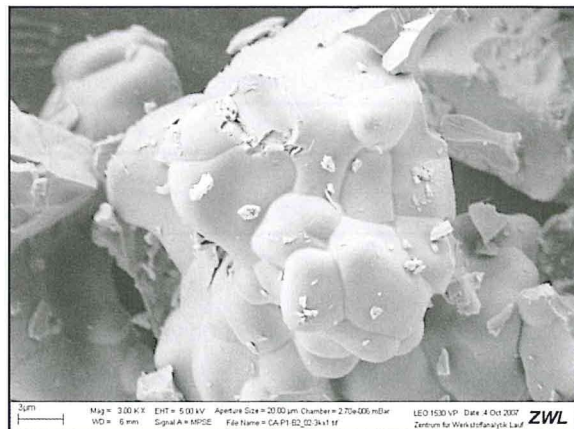


Abb. 20: REM-Aufnahme von monoklinem CA, hergestellt durch Sintern des orthorhombischen CA aus Abb. 17 bei 1500°C (2h)

Zusätzlich wurde der Kristallisationsverlauf bei der Polymer-Precursor-Synthese mittels IR-Spektroskopie verfolgt (Abb. 21). Auch hier zeigt sich, dass die Bildung des orthorhombischen CA zwischen 800°C und 900°C beginnt. Bei einer Erhöhung der Sintertemperatur ist das Entstehen von zusätzlichen Absorptionsbanden durch die Symmetrierniedrigung vom orthorhombischen zum monoklinen Kristallsystem zwischen 900°C und 1300°C zu

beobachten (Abb. 21). Die Zuordnung der Absorptionsbanden des CA erfolgte bereits durch BACHIORRINI (1985).

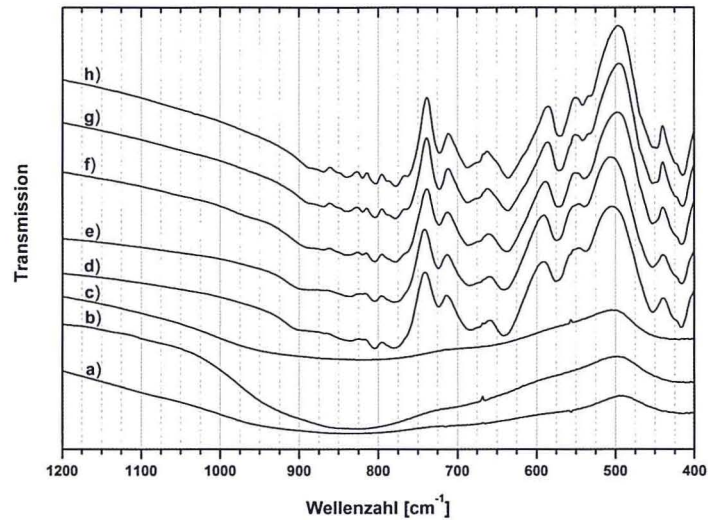


Abb. 21: IR-Diagramme des bei folgenden Sinterschritten zersetzten Polymerprecursors (CA): a) 600°C (2h), b) 700°C (2h), c) 800°C (2h), d) 900°C (2h), e) 1000°C (2h), f) 1100°C (2h), g) 1200°C (2h) und h) 1300°C (2h)

Untersuchungen mit der doppelten und der halben Menge an Polymer (Tab. 10) zeigten, dass die Variation des Polymergehalts in diesem Bereich keinen Einfluss auf die Phasenbildung bei der Synthese von CA hat.

Tab. 10: Variierte Kationen/ZS/EG-Verhältnisse für die Synthese von CA

Polymergehalt	Kationen	Zitronensäure (ZS)	Ethylenglykol (EG)
0,5	1	0,5	1
1,0	1	1	2
2,0	1	2	4

HT-XRD-Aufnahmen zeigten, dass es ab 1100°C zur Umwandlung von der orthorhombischen zur monoklinen Modifikation kommt (Abb. 22). Dadurch kann bestätigt werden, dass es sich beim orthorhombischen CA um eine metastabile Modifikation handelt, die sich aufgrund einer bevorzugten Keimbildung gegenüber der stabilen monoklinen Modifikation bei niedrigen Sintertemperaturen bildet. Es kann somit auch ausgeschlossen werden, dass im Temperaturbereich bis 1400°C eine Hochtemperaturmodifikation vorliegt.

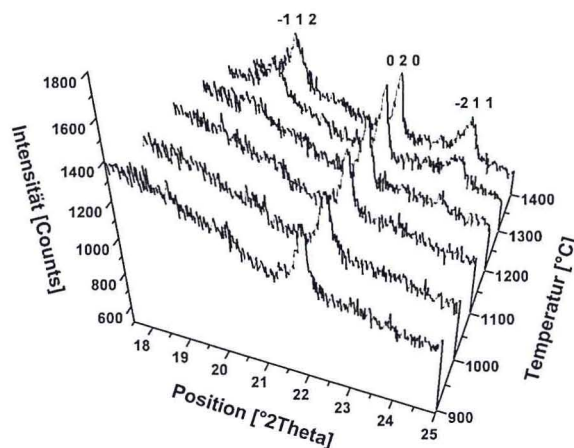


Abb. 22: Ausschnitt der HT-XRD-Aufnahme von orthorhombischem CA im Temperaturintervall zwischen 900°C und 1400°C; Erscheinen des -1 1 2 und -2 1 1-Reflexes durch die Umwandlung vom orthorhombischen zum monoklinen CA

Beim **GNP** kommt es durch die großen Mengen an frei werdenden Gasen während der exothermen Redoxreaktion zu einem Aufschäumen des Precursors. Aufgrund der schnell ablaufenden Verbrennungsreaktion kommt es nicht zur Kristallisation von Calciumaluminaten; stattdessen ist der Precursor röntgenamorph. Analoge Ergebnisse erhielt TAS (1998), der Harnstoff anstatt Glycin als Brennstoff nutzte. Um kristalline Phasen zu erhalten wurde der amorphe Precursor in anschließenden Sinterschritten getempert. Dabei entstehen sehr feine Partikel mit einer Größe zwischen 50nm und 300nm (Abb. 23 und Abb. 24). Analog zur Polymer-Precursor-Methode kommt es bei einem Sinterschritt von 900°C zur Kristallisation von orthorhombischem CA. Zur besseren Interpretation der kalorimetrischen Untersuchungen wurden die BLAINE-Werte der Phasen bestimmt (Tab. 11 und Tab. 12).



Abb. 23: REM-Aufnahme von orthorhombischem CA, hergestellt aus dem bei 900°C (2h) zersetzten Precursor des GNP

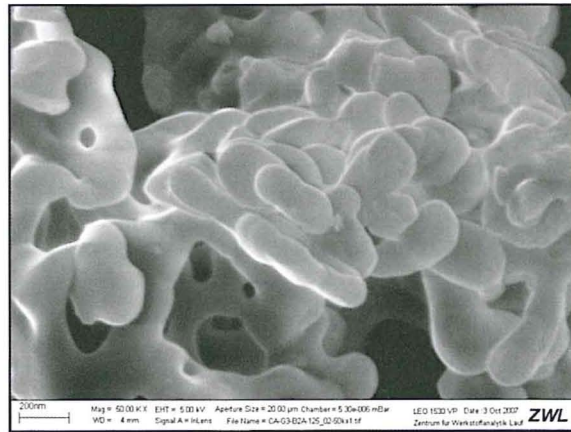


Abb. 24: REM-Aufnahme von orthorhombischem CA, hergestellt aus dem bei 900°C (2h) zersetzten Precursor des GNP; Vergrößerung aus Abb. 23

Tab. 11: Spezifische Oberfläche nach BLAINE von orthorhombischem CA; Sinterschritt: 900°C (2h)

	spez. Oberfläche (BLAINE)	Partikelgröße (REM)
Glycin-Nitrat-Prozess	23820 cm ² /g	50nm – 300nm
Polymer-Precursor-Synthese	21240 cm ² /g	50nm – 150nm

Tab. 12: Spezifische Oberfläche nach BLAINE von monoklinem CA; Sinterschritt: 1500°C (2h)

	Sintertemperatur [°C]	spez. Oberfläche (BLAINE)
Glycin-Nitrat-Prozess	1500	9490 cm ² /g
Festkörpersynthese	1500	1950 cm ² /g

3.1.2. $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7)

Mayenit $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7 ; Dodecacalciumheptaaluminat) ist die reaktivste Phase im Tonerdezement. Neben dem C_{12}A_7 existiert das $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_5A_3 ; Pentacalciumtrialuminat) mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung, dass in der Zementchemie als metastabile Phase bezeichnet wird (TAYLOR 1997). Die Elementarzelle und Struktur des C_5A_3 wurden von ARUJA (1956) und VINCENT & JEFFERY (1978) beschrieben. Die Stabilitätsbereiche der beiden Phasen wurden von ZHMOIDIN & CHATTERJEE (1984) und BRISI *et al.* (1986) untersucht. Demnach kommt es nur bei vollkommen trockener Atmosphäre und unter Sauerstoffausschluss unterhalb von 1280°C zur Bildung von C_5A_3 . BRISI *et al.* (1986) erwähnten jedoch auch, dass es im Fall einer sehr guten Homogenisierung der Ausgangsstoffe zwischen 900°C und 1000°C zur Bildung von C_5A_3 unter wasser- oder sauerstoffhaltiger Atmosphäre kommen kann. Die allgemeine Strukturformel des C_{12}A_7 kann nach ZHMOIDIN & CHATTERJEE (1984) wie folgt angegeben werden:



Mittels **Festkörpersynthese** sind 5 Sinterschritte bei 1300°C von je 10h mit dazwischenliegenden Homogenisierungsschritten notwendig, um C_{12}A_7 reinphasig zu erhalten. Als Nebenphasen tritt bei den ersten Sinterschritten C_3A und CA auf.

Auch bei der **Sol-Gel-Synthese** sind lange Sinterschritte (3x10h) notwendig; geringe Mengen an C_3A sind auch noch nach mehreren Sinterschritten bei 1300°C vorhanden.

Bei Verwendung des **GNP** entsteht analog zum CA nach der Verbrennungsreaktion ein röntgenamorpher schaumartiger Precursor (Abb. 26 und Abb. 27). Ab einem zweistündigen Sintern von 800°C beginnt die Bildung von C_5A_3 (Abb. 25b). Die REM-Abbildungen (Abb. 28 und Abb. 29) bei diesem Sinterschritt (2h bei 800°C) zeigen, wie sich aus dem amorphen Schaum erste Partikel mit einer Größe von etwa 50nm beginnen zu bilden. Nach einer Sintertemperatur von 900°C ist die Kristallisation abgeschlossen. Geringe Mengen an C_3A entstehen, da die Stöchiometrie von C_5A_3 leicht von der Ausgangszusammensetzung des C_{12}A_7 abweicht. Die Berechnung der durchschnittlichen Kristallitgröße aus dem Pulverdiffraktogramm aus Abb. 25b ergab eine Größe von 43nm, was mit der Partikelgröße in den REM-Aufnahmen in etwa übereinstimmt (Abb. 31). Damit kann davon ausgegangen werden, dass einzelne Kristallite vorliegen. Nach einem weiteren Sinterschritt bei 1000°C (2h) beginnt die Bildung des stabilen C_{12}A_7 (Abb. 25d). Die Phasenumwandlung ist nach einem zweistündigen Sinterschritt bei 1200°C abgeschlossen (Abb. 25e) und es liegt C_{12}A_7 als Reinphase vor. Die Änderung der Partikelgröße und Partikelform von den sphärischen Partikeln mit einer Größe von 50nm (800°C - 2h) über die Partikel der gleichen Größenordnung mit deutlich ausgebildeten Kristallflächen (900°C - 2h) bis zu einem deutlichen Korngrößenwachstum (Korngröße: $0,5\mu\text{m}$ bis $5\mu\text{m}$) bei 1200°C (2h) ist mittels REM-Aufnahmen von Abb. 26 bis Abb. 33 dargestellt.

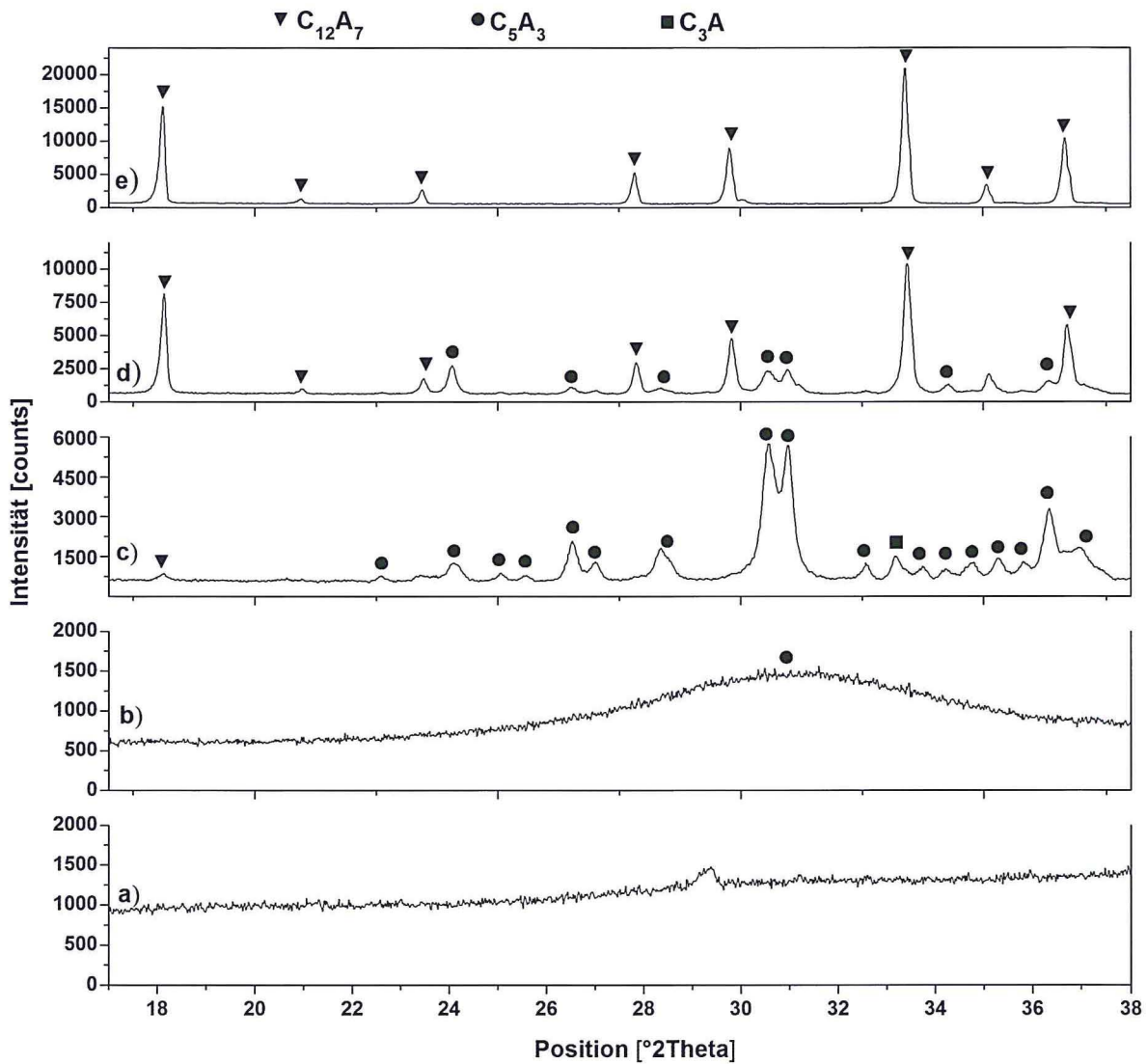


Abb. 25: XRD-Diagramme des Precursors aus dem GNP (Ausgangszusammensetzung des $C_{12}A_7$) nach folgenden Sinterschritten: a) RT, b) 800°C (2h), c) 900°C (2h), d) 1000°C (2h) und e) 1200°C (2h)

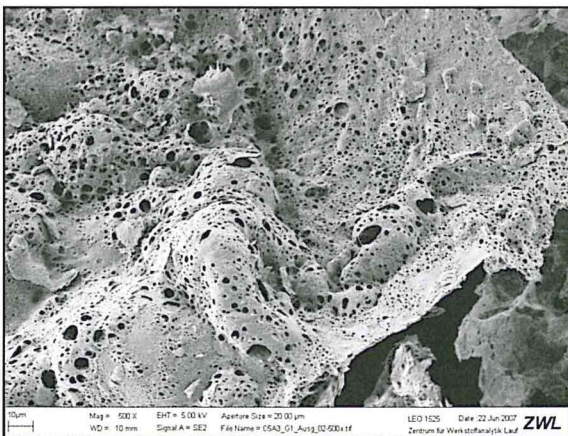


Abb. 26: REM-Aufnahme des röntgenamorphen Precursors aus dem GNP; XRD-Diagramm in Abb. 25a

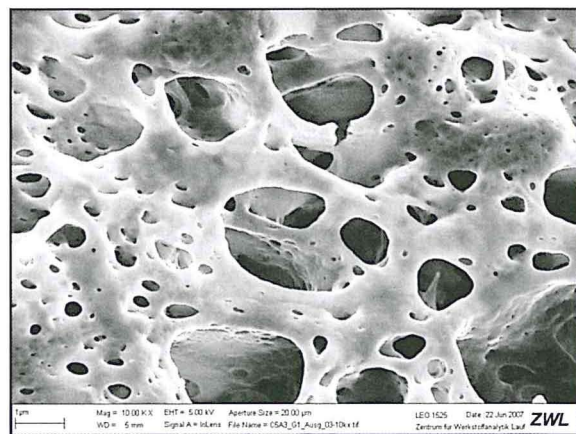


Abb. 27: REM-Aufnahme des röntgenamorphen Precursors aus dem GNP; XRD-Diagramm in Abb. 25a



Abb. 28: REM-Aufnahme des bei 800°C (2h) gesinterten Precursors aus dem GNP; XRD-Diagramm in Abb. 25b

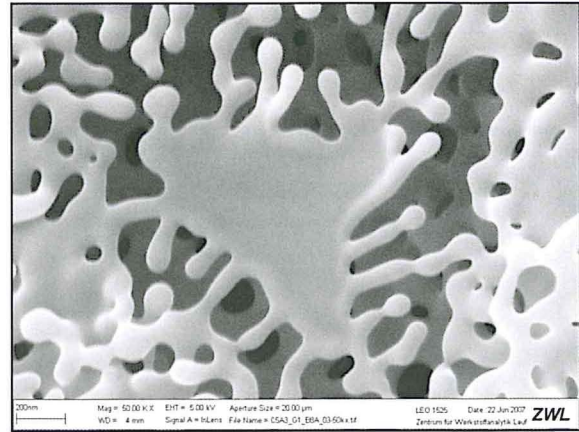


Abb. 29: REM-Aufnahme des bei 800°C (2h) gesinterten Precursor aus dem GNP; XRD-Diagramm in Abb. 25b

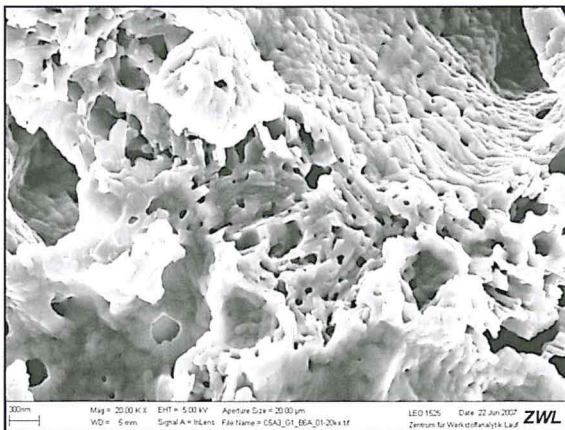


Abb. 30: REM-Aufnahme von C_5A_3 und geringen Mengen an C_3A , hergestellt durch Sintern des Precursors aus dem GNP bei 900°C (2h); XRD-Diagramm in Abb. 25c

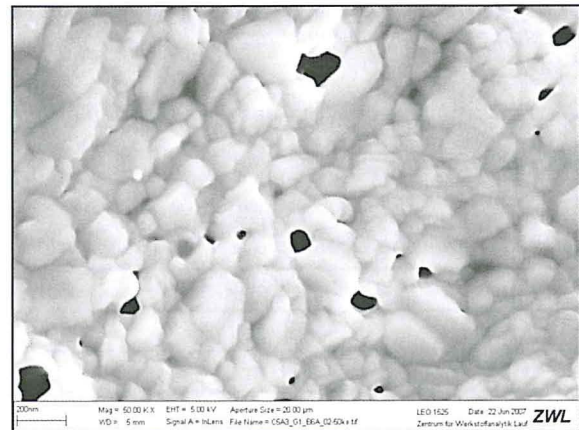


Abb. 31: REM-Aufnahme von C_5A_3 und geringen Mengen an C_3A , hergestellt durch Sintern des Precursors aus dem GNP bei 900°C (2h); XRD-Diagramm in Abb. 25c

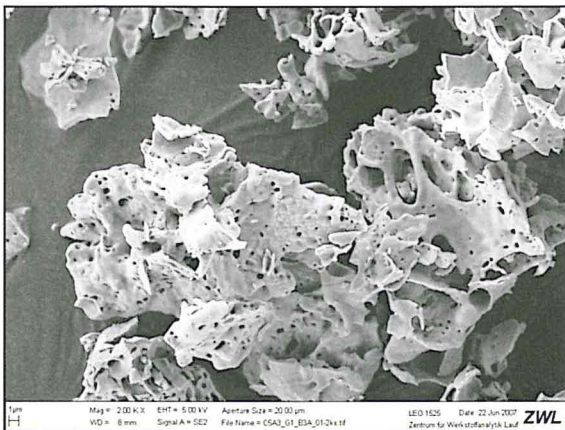


Abb. 32: REM-Aufnahme von $C_{12}A_7$, hergestellt durch Sintern des Precursors aus dem GNP bei 1200°C (2h); XRD-Diagramm in Abb. 25e

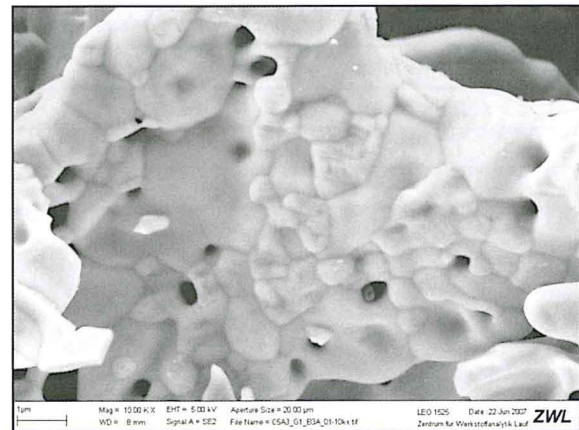


Abb. 33: REM-Aufnahme von $C_{12}A_7$, hergestellt durch Sintern des Precursors aus dem GNP bei 1200°C (2h); XRD-Diagramm in Abb. 25e

Bei der **Polymer-Precursor-Synthese** ist der Phasenverlauf analog zu dem des GNP, jedoch bilden sich bei 900°C bereits geringe Mengen der stabilen Phase $C_{12}A_7$. Für die vollständige Umsetzung des C_5A_3 und C_3A zum $C_{12}A_7$ ist auch ein Sinterschritt von 2h bei 1200°C notwendig. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die äußere Struktur des Polymerprecursors erhalten bleibt und die Partikel etwas stärker als beim GNP agglomeriert sind.

Nach dem Sintern bei 1200°C (2h) liegt die Korngröße im Bereich zwischen 300nm und 1µm (Abb. 34 und Abb. 35).

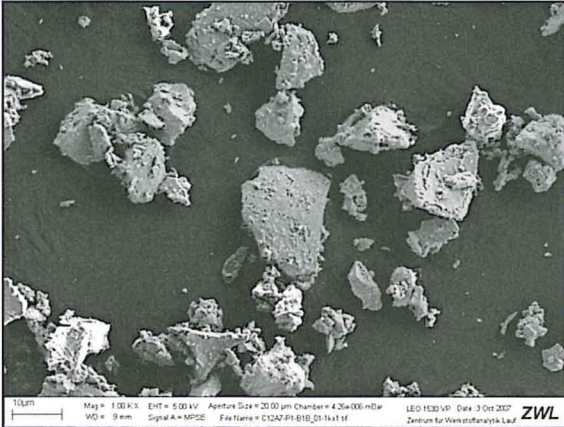


Abb. 34: REM-Aufnahme von $C_{12}A_7$, hergestellt durch Sintern des Polymerprecursors bei 1200°C (2h)

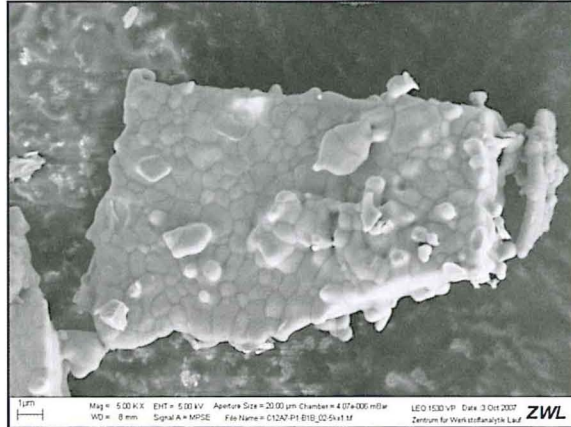


Abb. 35: REM-Aufnahme von $C_{12}A_7$, hergestellt durch Sintern des Polymerprecursors bei 1200°C (2h)

Die spezifischen Oberflächen des $C_{12}A_7$ wurden mittels BLAINE- und BET-Methode bestimmt und sind in Tab. 13 dargestellt.

Tab. 13: Spezifische Oberfläche von $C_{12}A_7$, hergestellt mittels verschiedener Synthesemethoden

$C_{12}A_7$	Glycin-Nitrat-Prozess	Polymer-Precursor-Synthese	Festkörpersynthese
BLAINE	4860 cm ² /g	2970 cm ² /g	1350 cm ² /g
BET	1,26 m ² /g	1,47 m ² /g	0,28

Untersuchungen mit dem doppelten und der halben Menge an Polymer (Tab. 14) zeigten, dass die Variation des Polymergehalts in diesem Bereich keinen Einfluss auf die Phasenbildung bei der Synthese von $C_{12}A_7$ hat.

Tab. 14: Variierte Kationen/ZS/EG-Verhältnisse bei der Synthese von $C_{12}A_7$

Polymergehalt	Kationen	Zitronensäure (ZS)	Ethylenglykol (EG)
0,5	1	0,5	1
1,0	1	1	2
2,0	1	2	4

3.1.3. $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A)

Tricalciumaluminat $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) ist eine der Hauptphasen des PZ. Reines C_3A kristallisiert im kubischen Kristallsystem. Im PZ kommt es durch den Einbau von Na_2O zur Bildung einer orthorhombischen und einer monoklinen Phase, was von LEE & GLASSER (1979) und WISTUBA (2008) beschrieben wurde. Die Synthese von C_3A mittels verschiedener Methoden ist von LAZAU *et al.* (2005) beschrieben.

Um C_3A reinphasig zu erhalten ist bei der **Festkörpersynthese** ein Sinterschritt von 20h bei 1400°C notwendig.

Bei Verwendung des Precursors der **Sol-Gel-Methode** konnte nach einem zweistündigen Sinterschritt bei 1400°C C_3A reinphasig erhalten werden. Bei 1300°C (2h) lagen Nebenphasen an CaO und C_{12}A_7 vor.

Im Fall des **GNP** und der **Polymer-Precursor-Synthese** ist zweistündiges Sintern bei 1200°C notwendig, um C_3A phasenrein zu synthetisieren. Die Temperatur von 1200°C ist erforderlich, da sich bei 1000°C und 1100°C geringe Mengen an C_{12}A_7 , CA und CaO bilden. Die Diffraktogramme in Abb. 36 zeigen die Phasenentwicklung und die Zunahme der Kristallinität bei höheren Sintertemperaturen.

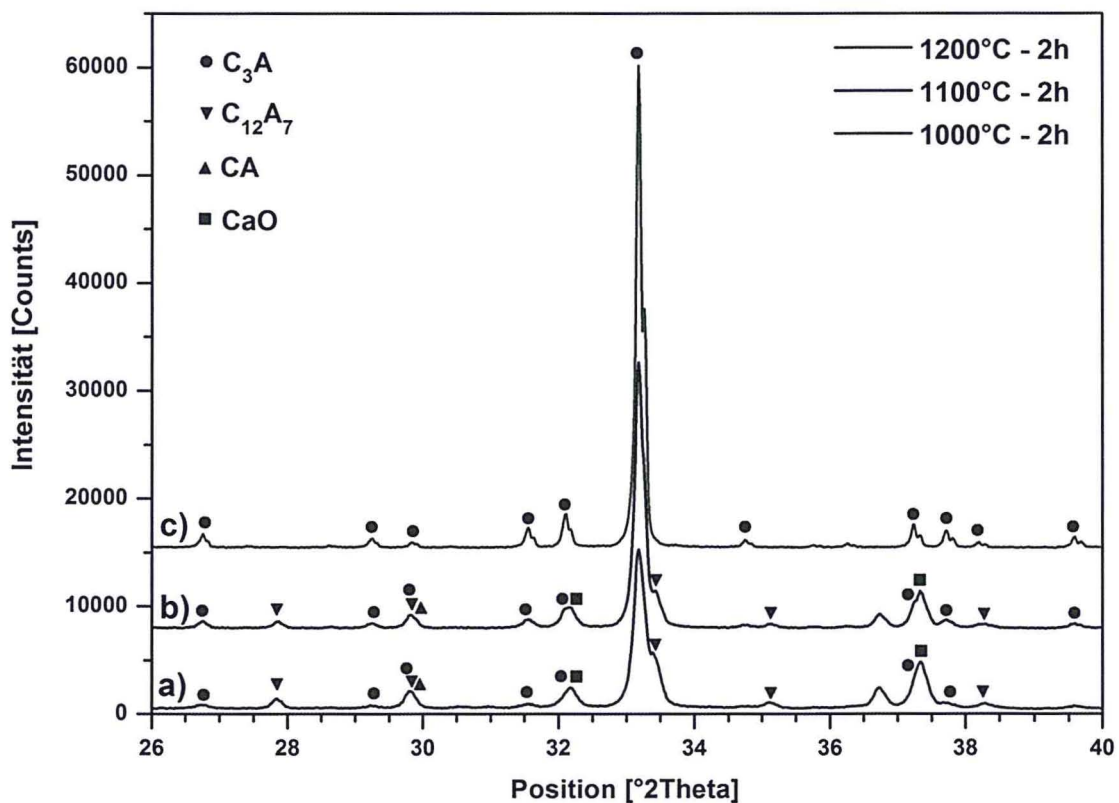


Abb. 36: XRD-Diagramme von C_3A ausgehend vom Precursor der Polymer-Precursor-Synthese bei folgenden Sinterschritten: a) 1000°C (2h), b) 1100°C (2h) und c) 1200°C (2h)

In den REM-Aufnahmen des mittels Festkörpersynthese hergestellten C_3A , (Abb. 37) ist zu sehen, dass die Partikel aufgrund der hohen Sinter Temperatur und langen Sinterzeit stark zusammengesintert sind. In Abb. 37 bis Abb. 40 sind REM-Aufnahmen des C_3A aus der Sol-Gel-Methode, Polymer-Precursor-Synthese und dem GNP im gleichen Maßstab dargestellt. Die Korngrößen des über den GNP (100nm-500nm) hergestellten C_3A sind deutlich geringer als die des mittels Polymer-Precursor-Synthese (100nm- $2\mu\text{m}$) und der Sol-Gel-Methode (500nm- $4\mu\text{m}$) hergestellten Produkts.

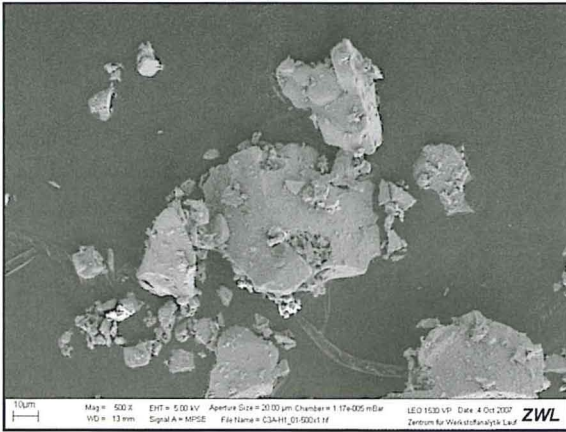


Abb. 37: REM-Aufnahme von C_3A , hergestellt mittels Festkörpersynthese bei 1400°C (20h)

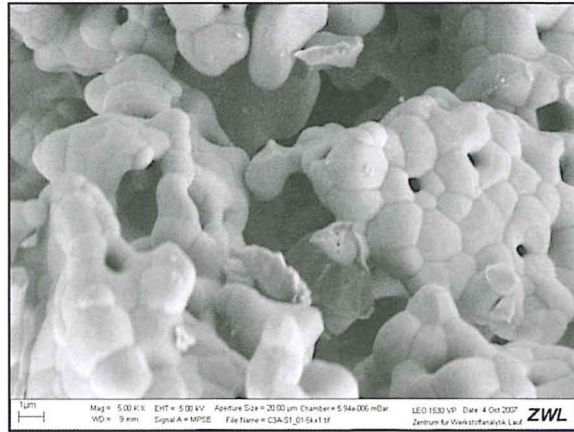


Abb. 38: REM-Aufnahme von C_3A , hergestellt mittels des Precursors aus der Sol-Gel-Methode bei 1400°C (2h)

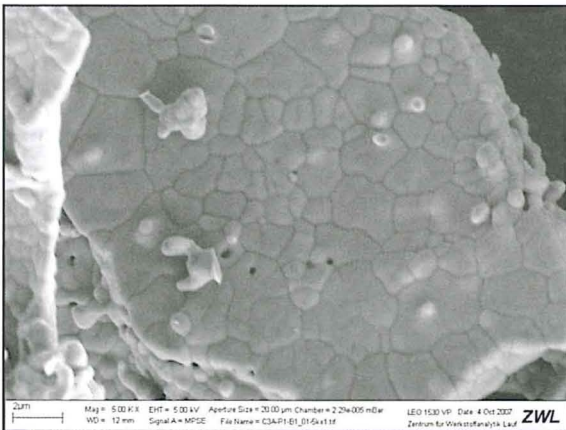


Abb. 39: REM-Aufnahme von C_3A , hergestellt mittels des Precursors aus der Polymer-Precursor-Synthese bei 1200°C (2h)

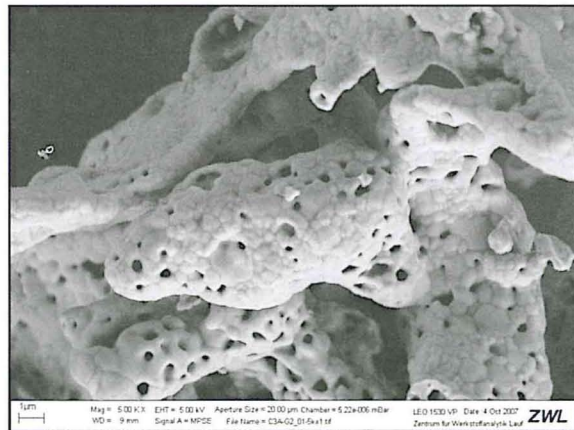


Abb. 40: REM-Aufnahme von C_3A , hergestellt mittels des Precursors aus dem GNP bei 1200°C (2h)

Die spezifischen Oberflächen nach BLAINE sind in Tab. 15 dargestellt.

Tab. 15: Spezifische Oberfläche nach BLAINE von C_3A bei Verwendung verschiedener Synthesemethoden

C_3A	GNP	Polymer-Precursor-Synthese	Festkörpersynthese	Sol-Gel-Synthese
BLAINE [cm^2/g]	4110	9030	500	3090

3.2. Calciumsilikate (System CaO-SiO₂)

3.2.1. 2CaO-SiO₂ (C₂S)

Dicalciumsilikat 2CaO·SiO₂ (C₂S) ist einer der Hauptphasen des PZ und TZ. Es sind fünf Modifikationen bekannt, die in Arbeiten von BARBIER & HYDE (1985), CHAN *et al.* (1992), MUMME *et al.* (1995), REMY *et al.* (1995) und TAYLOR (1997) zusammengefasst sind. CHAN *et al.* (1992) stellte bezüglich der Polymorphie von C₂S folgendes Schema auf:

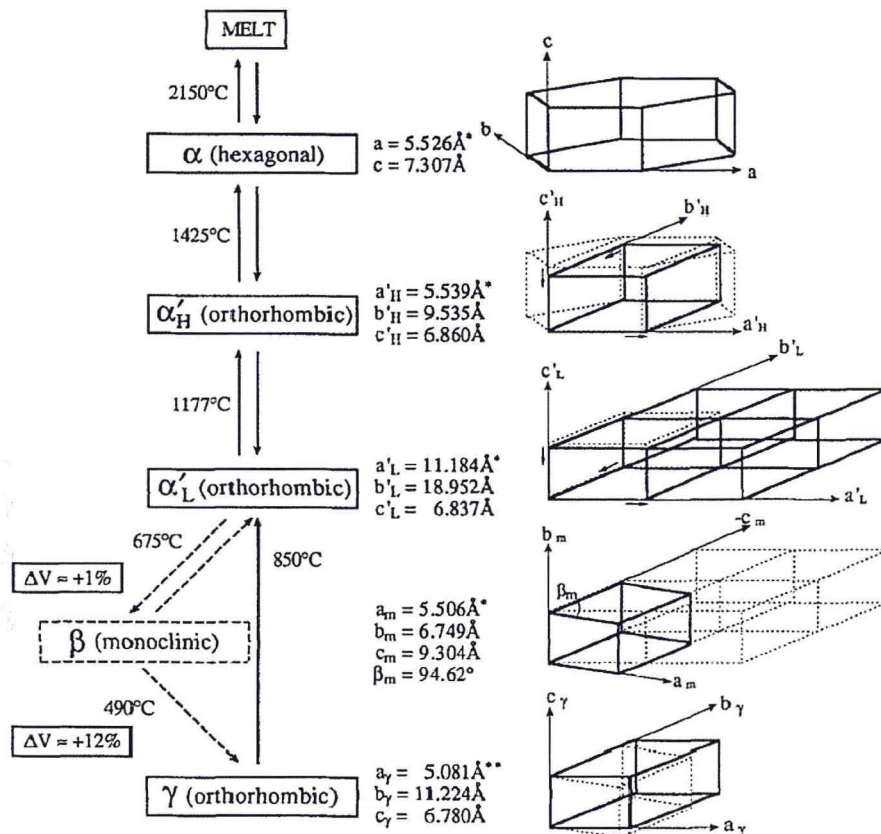


Abb. 41: Polymorphie des C₂S nach CHAN *et al.* (1992)

Durch einen sehr schnellen Abkühlprozess oder dem Einbau von Fremdionen lassen sich α- oder β-Modifikationen bei RT stabilisieren. CHAN *et al.* (1992) zeigten, dass sich β-C₂S auch durch Partikelgrößen von kleiner 10µm bei RT stabilisieren lässt. NETTLESHIP *et al.* (1993) und HONG & YOUNG (1999) synthetisierten C₂S mittels Pechini-Methode und beschrieben, dass es bei einer Sintertemperatur von 700°C zur Stabilisierung von α'_L-C₂S bei RT kommt. Bei Sintertemperaturen zwischen 800°C und 1200°C ist β-C₂S stabil, nach einer Sintertemperatur von 1400°C kommt es zur Bildung von γ-C₂S. KAKALI *et al.* (2007) synthetisierten ebenfalls β-C₂S mittels Pechini-Methode, enthielten aber erst bei einer Sintertemperatur von 1000°C eine Reinphase. NETTLESHIP *et al.* (1993) untersuchten zusätzlich bei der Synthese von C₂S den Einfluss des Polymergehalts auf die Zersetzungsreaktion. FUJIMORI *et al.* (2001) synthetisierten β-C₂S und verwendete dabei die „klassische“ Sol-Gel-Methode. HUANG & CHANG (2007) stellten mittels einer Verbrennungssynthese C₂S her und beschrieben, dass zwischen einer Sintertemperatur von 650°C und 1100°C β-C₂S stabilisiert wird. DOVÁL *et al.* (2006) synthetisierten bei 600°C β-C₂S aus Calciumnitrat-Hydrat und Silika-Sol. Sie enthielten jedoch bei niedrigen Sintertemperaturen als Nebenphase Ca(OH)₂. CHRYSAFI *et al.* (2007) synthetisierten C₂S mittels einer klassischen Sol-Gel-Methode in wässrigem und alkoholischem Lösungsmittel. Sie stellten jedoch nur sehr geringe Abweichungen in der Phasenbildung abhängig vom Lösungsmittel fest und erhielt mit beiden Methoden ab 600°C kristallines C₂S. Es

kann somit zusammengefasst werden, dass sich C_2S bei ausreichend guter Homogenisierung durch die Verwendung von Niedrigtemperatur-Synthesemethoden bereits ab ca. 600°C bildet. Kontrovers sind die Angaben, ob α' - C_2S oder β - C_2S bei Sintertemperaturen zwischen 600°C und 1000°C vorliegt. Untersuchungen zur Phasenbildung von C_2S bei der Dehydration von hydratisiertem PZ (CASTELLOTE *et al.* 2004) oder Calciumsilikat-Hydraten (SHAW *et al.* 2000) zeigen ebenfalls, dass sich C_2S ab 600°C bildet. Die Stabilisierung von α' - C_2S und β - C_2S bei niedrigen Sintertemperaturen wurde auch bei der Herstellung von Belitzementen beobachtet (HUGHES *et al.* 2009). Bis 900°C werden demnach große Mengen an α' - C_2S stabilisiert und ab 1000°C bildet sich β - C_2S . In den hier vorliegenden eigenen Untersuchungen soll nun die Phasenbildung von C_2S in Abhängigkeit von der Sintertemperatur bei Verwendung der unterschiedlichen Synthesemethoden beschrieben werden.

Bei der Synthese von C_2S mittels **Festkörpersynthese** kommt es zwischen Sintertemperaturen von 1000°C und 1300°C zur Bildung eines Gemisches aus β - C_2S , γ - C_2S , CaO (C) und SiO_2 (S). Erst bei 1400°C liegen keine Nebenphasen vor und es kommt nach Abkühlung auf RT zur Stabilisierung von γ - C_2S (Abb. 42).

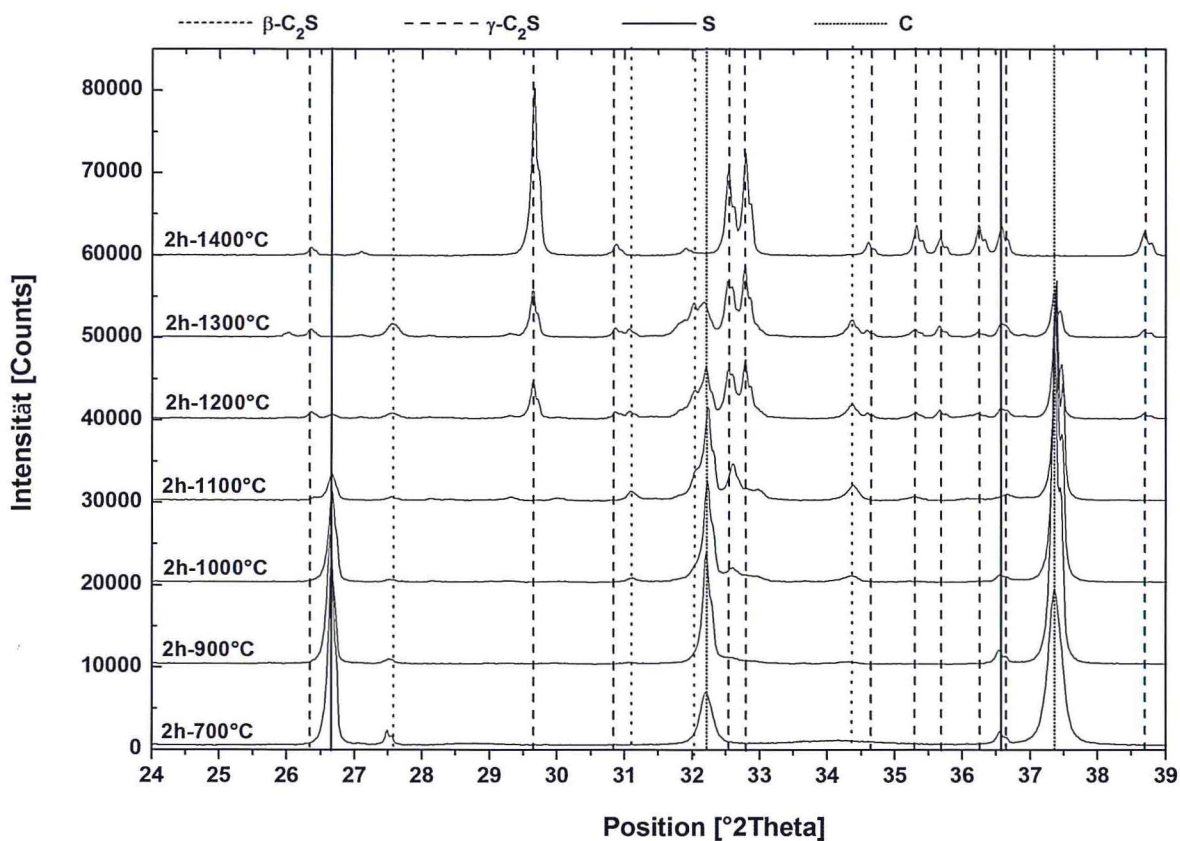


Abb. 42: XRD-Diagramme bei der Synthese von C_2S mittels Festkörpersynthese aus α - SiO_2 (S) und CaO (C) bei verschiedenen Sintertemperaturen

Bei der Herstellung von C_2S mittels **Polymer-Precursor-Synthese** wurde der Precursor zunächst thermoanalytisch untersucht. Bei Verwendung von synthetischer Luft als Spülgas kommt es bei 287°C und 423°C aufgrund der Zersetzung des Polymers zu stark exothermen Reaktionen, verbunden mit einem hohen Gewichtsverlust (Abb. 43). Im Anschluss kann ein weiterer geringer Gewichtsverlust zwischen 520°C bis 750°C detektiert werden. Bei Verwendung von Stickstoff als Spülgas ist analog zum CA die Zersetzung des Polymers unvollständig. Es bildet sich Kohlenstoff, der erst zwischen 800°C und 1300°C langsam verbrennt (Abb. 44).

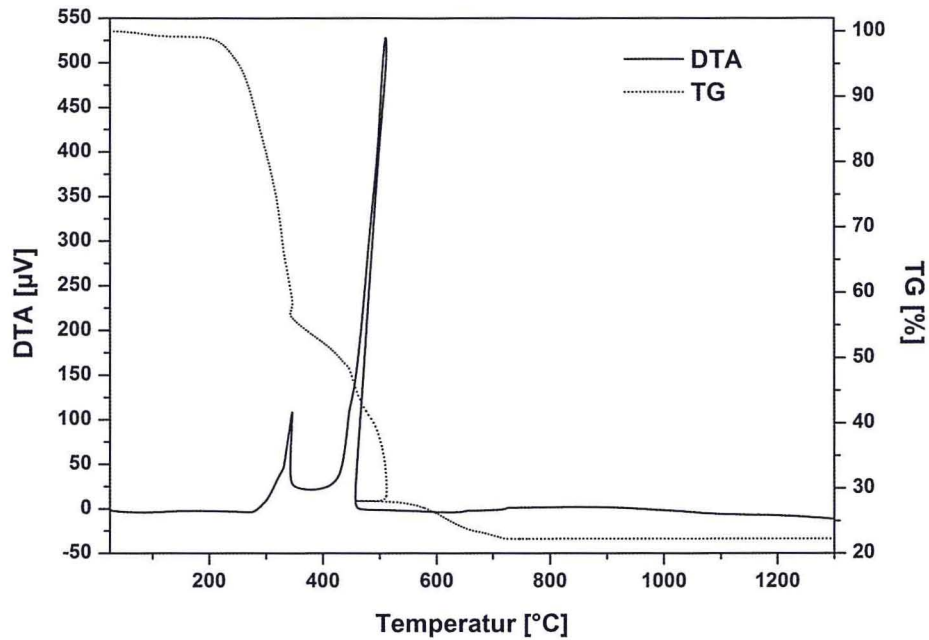


Abb. 43: TG/DTA-Aufnahmen des C_2S -Polymerprecursors; Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$; Spülgas: synthetische Luft; Spülrate: $50\text{ml}/\text{min}$

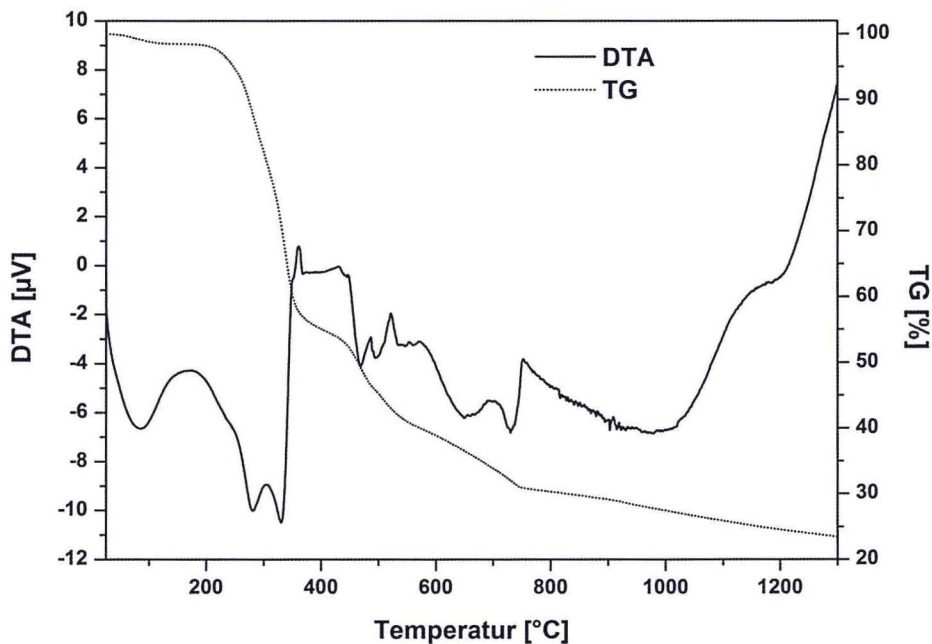


Abb. 44: TG/DTA-Aufnahmen des C_2S -Polymerprecursors; Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$; Spülgas: Stickstoff; Spülrate: $200\text{ml}/\text{min}$

Röntgenographische Untersuchungen bei verschiedenen Sinterschritten zeigen, dass bei einem Sinterschritt von 2h bei 550°C fein kristalliner Calcit als Zwischenprodukt entsteht (Abb. 45a). Kristalline SiO_2 -haltige Phasen konnten nach diesem Sinterschritt nicht identifiziert werden. Bei einer Sinter Temperatur von 650°C kommt es nach dem Abkühlprozess auf RT zur Bildung von $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ (Abb. 45b). Die Reflexe des hier ohne Fremdionen stabilisierten $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ konnten mit der von SAALFELD (1975) und JELENIĆ & BEZJAK (1982) beschriebenen orthorhombischen Elementarzelle (a, 3b, c) indiziert werden (Tab. 16). Für die Verfeinerung wurde die von MUMME *et al.* (1995) beschriebene RG Pna2₁ verwendet. Bei den Sinterschritten bei 800°C (2h), 900°C (2h) und 1000°C (2h) kommt es zu einem Gemisch aus $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ und $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Nach einem Sinterschritt von 1100°C (2h) liegt reines $\beta\text{-C}_2\text{S}$ vor. Die Kristallitgröße des C_2S steigt mit höherer Sinter Temperatur signifikant an (Abb. 46).

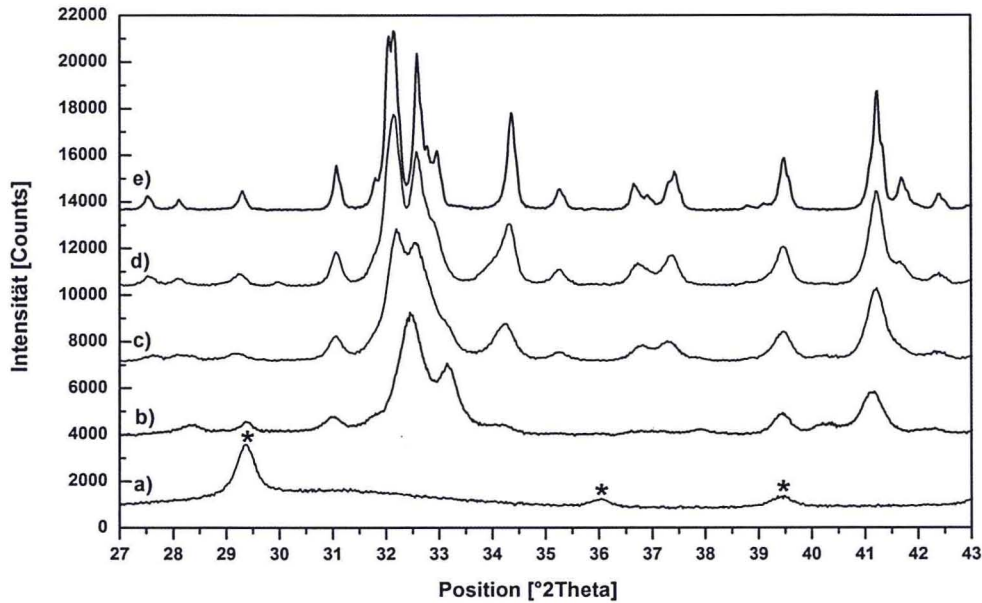


Abb. 45: Ausschnitt aus den XRD-Diagrammen bei der Synthese von C_2S mittels des Polymerprecursors bei folgenden Sinterschritten: a) 550°C (2h), b) 650°C (2h), c) 800°C (2h), d) 900°C (2h), e) 1100°C (2h); Aufspaltung der Hauptreflexe bei der Umwandlung von α' - C_2S zum β - C_2S ; *Reflexe von Calcit

Tab. 16: Verfeinerte Gitterkonstanten und Kristallitgrößen bei der Synthese von C_2S mittels des Polymerprecursors bei verschiedenen Sinterschritten

Sinterschritt	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	L_{VOL} [nm]	Spez. Oberfläche nach BLAINE
2h - 650°C	Pna2 ₁	20,292 (2)	9,567 (2)	5,639 (2)	90	14	17040
2h - 700°C						14	16210
2h - 800°C		Mischung aus α' - C_2S und β - C_2S				15	9490
2h - 900°C						38	9170
2h - 1000°C						60	4210
2h - 1100°C	P2 ₁ /n	5,512 (1)	6,757 (1)	9,315 (1)	94,50 (2)	89	1570

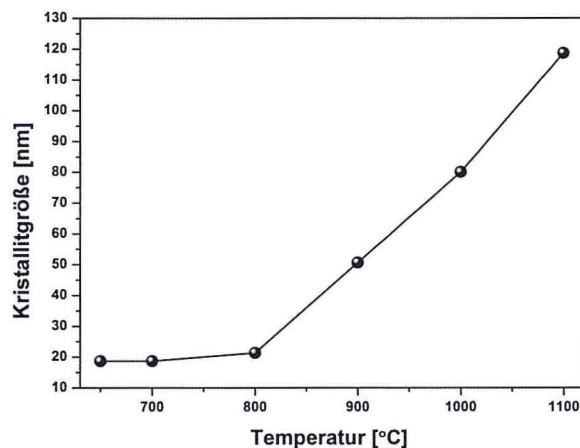


Abb. 46: Berechneter Durchmesser der Kristallite von C_2S in Abhängigkeit von der Sintertemperatur bei Annahme sphärischer Kristallite

Abb. 47 bis Abb. 48 zeigen REM-Aufnahmen des Polymerprecursors. In Abb. 49 und Abb. 50 ist das bei 650°C (2h) gesinterte α' - C_2S dargestellt. Die Partikelgröße liegt zwischen 10nm und 30nm. Damit ist die Partikelgröße (REM) in etwa gleich der Kristallitgröße (XRD) und es kann angenommen werden, dass einzelne Kristallite vorliegen.

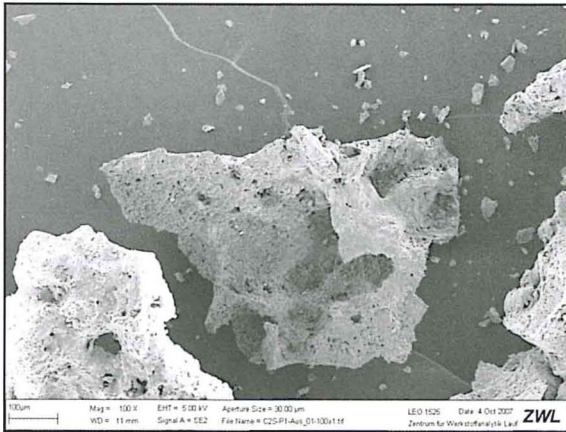


Abb. 47: REM-Aufnahme des C_2S -Polymerprecursors

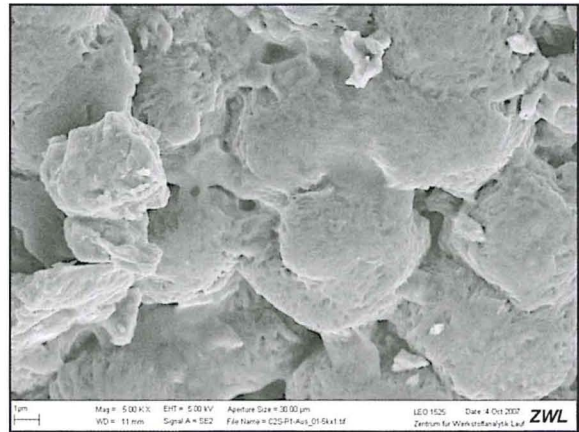


Abb. 48: REM-Aufnahme des C_2S -Polymerprecursors

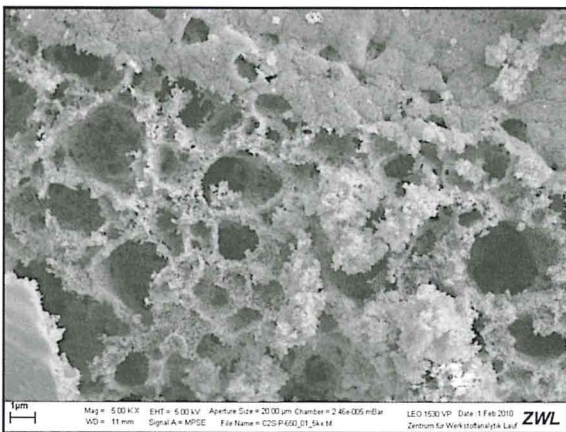


Abb. 49: REM-Aufnahme von α'_L-C_2S hergestellt mittels Polymer-Precursor-Synthese; Sinterschritt: 650°C (2h)

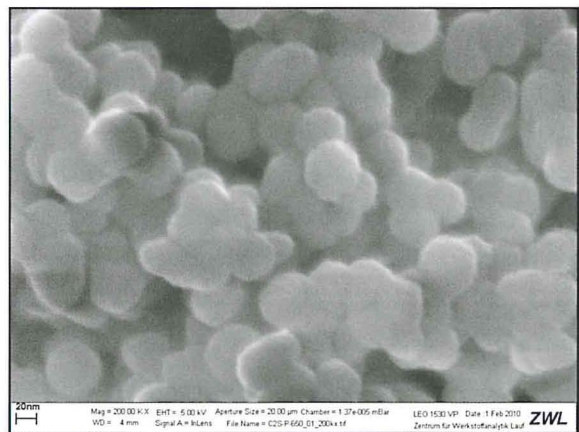


Abb. 50: REM-Aufnahme von α'_L-C_2S hergestellt mittels Polymer-Precursor-Synthese; Sinterschritt: 650°C (2h)

Bei den REM-Aufnahmen ist bereits nach einer Sintertemperatur von 900°C (2h) ein deutlicher Anstieg der Korngröße (50nm bis 100nm) zu beobachten (Abb. 51 und Abb. 52). Die Kristallitgröße ist aufgrund des Korngrößenwachstums deutlich geringer als die Korngröße. Die Korngröße des bei 1100°C gesinterten $\beta-C_2S$ liegt bereits zwischen 0,5µm und 2µm (Abb. 53 und Abb. 54).

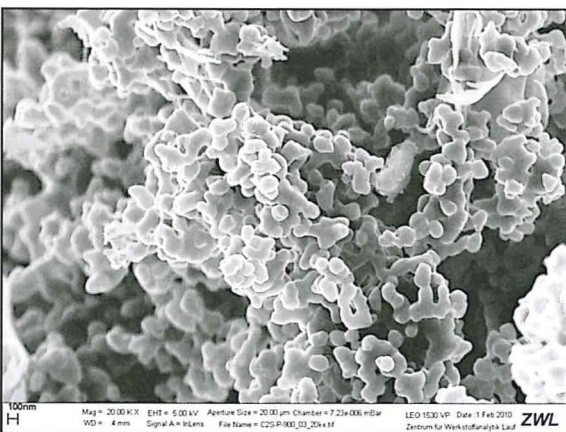


Abb. 51: REM-Aufnahme von C_2S ($\alpha'_L-C_2S + \beta-C_2S$); Sinterschritt: 900°C (2h); Polymer-Precursor-Synthese

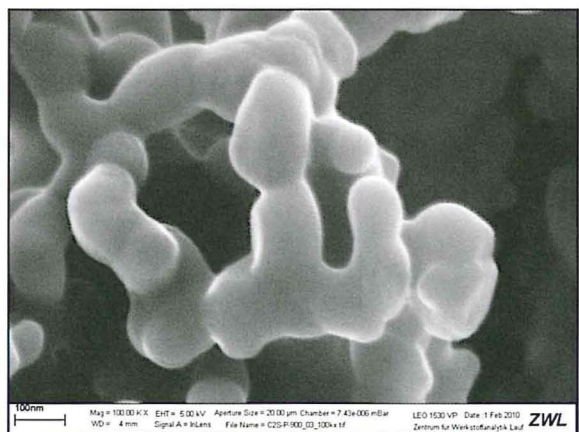


Abb. 52: REM-Aufnahme von C_2S ($\alpha'_L-C_2S + \beta-C_2S$); Sinterschritt: 900°C (2h); Polymer-Precursor-Synthese

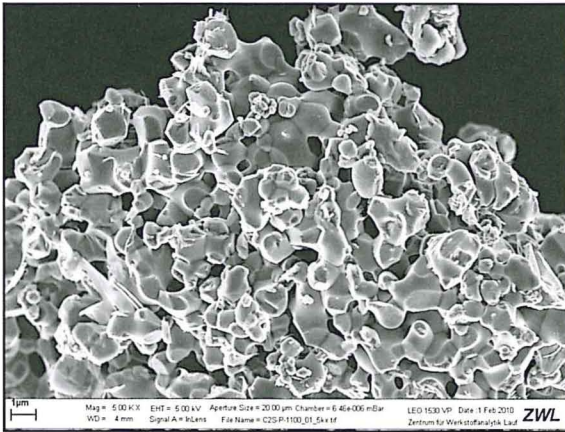


Abb. 53: REM-Aufnahme von β -C₂S; Sinterschritt: 1100°C (2h); Polymer-Precursor-Synthese

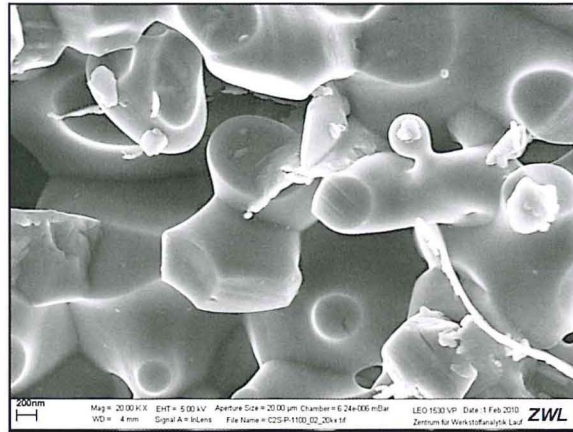


Abb. 54: REM-Aufnahme von β -C₂S; Sinterschritt: 1100°C (2h); Polymer-Precursor-Synthese

PUERTAS & TRIVINO (1985) zeigten, dass sich die einzelnen Modifikationen des C₂S mittels IR-Spektroskopie gut charakterisieren lassen. Aufgrund dessen wurden bei den jeweiligen Sinterschritten IR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Bei der Probe, die mit einem Tempersschritt von 2h bei 550°C behandelt wurde, konnte die $\nu_2(\text{CO}_3^{2-})$ -Schwingung bei 874cm^{-1} des mittels XRD identifizierten Calcits nachgewiesen werden. Ab 650°C sind die Carbonat-Banden vollständig verschwunden und es konnte α -L-C₂S identifiziert werden. Damit kann zusätzlich ausgeschlossen werden, dass röntgenamorphes CaCO₃ vorliegt. Während der Sinterschritte von 650°C (2h) zu 1100°C (2h) kommt es zur Umwandlung zum β -C₂S, erkennbar an der charakteristischen $\nu_3(\text{SiO}_4^{4-})$ -Schwingung bei 995cm^{-1} (PUERTAS & TRIVINO 1985). Damit verbunden ist die Symmetrieeinridrigung der Elementarzelle (orthorhombisch nach monoklin), die eine erhöhte Anzahl an Absorptionsbanden zur Folge hat (Abb. 55).

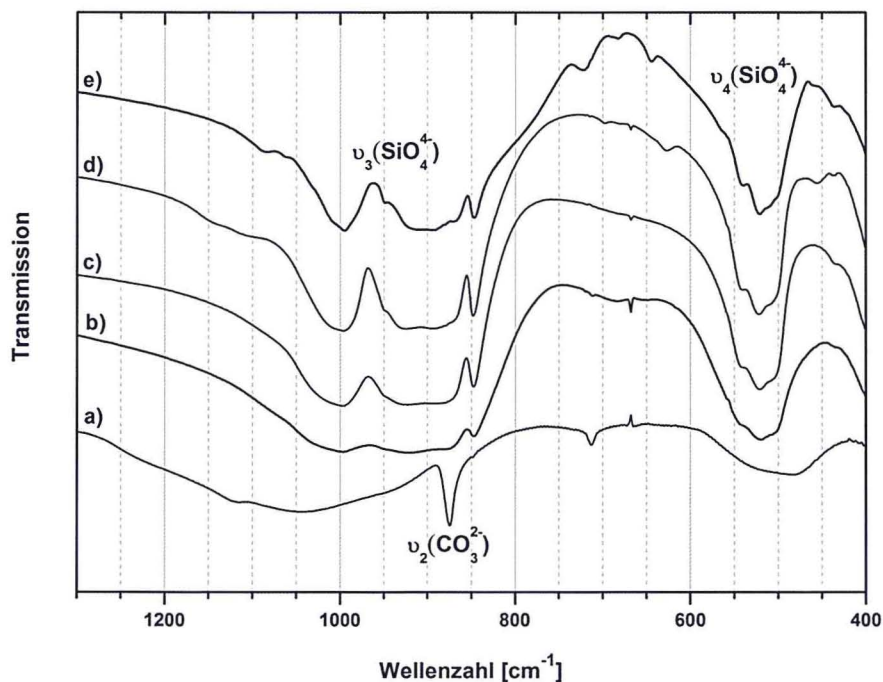


Abb. 55: IR-Aufnahmen bei der Synthese von C₂S mittels des Polymerprecursors bei folgenden Sinterschritten: a) 550°C (2h) Calcit, b) 650°C (2h), α -L-C₂S, c) 800°C (2h), d) 900°C (2h) und e) 1100°C (2h), β -C₂S

In weiteren Versuchen wurde die Phasenbildung von C₂S mittels HT-XRD untersucht (Abb. 56). Dafür wurde der Precursor in einem Ofen bei 500°C vorgesintert, um das Polymer zu zersetzen. Beim Aufheizen des Produkts

zeigt sich, dass die Zersetzung des zwischenzeitlich gebildeten Calcits bei 500°C beginnt und bei 650°C vollständig abgeschlossen ist. Die Bildung von $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ beginnt ab 600°C. Beim Abkühlen nach einer Sintertemperatur von 700°C kommt es zur Bildung von $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ bei RT (Abb. 57).

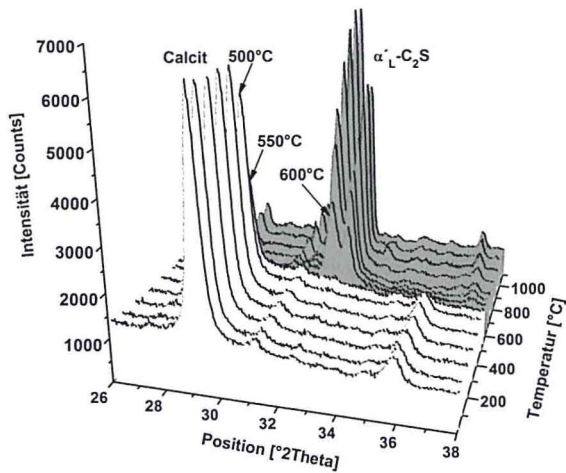


Abb. 56: XRD-Diagramme beim Aufheizen des bei 500°C vorgesinterten C_2S -Polymerprecursors; Zersetzungsreaktion des Calcits (Weiß) und Bildung von $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ (Grau)

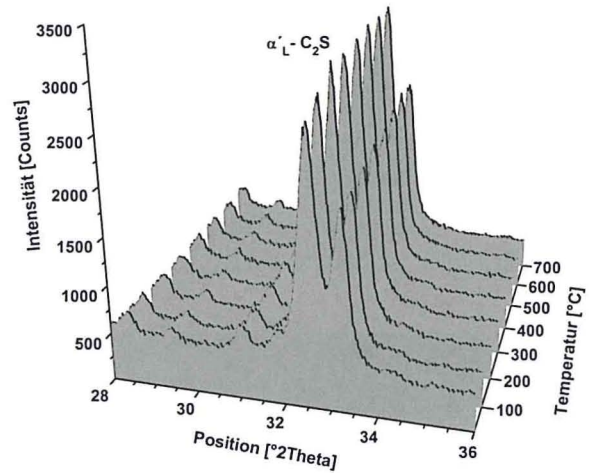


Abb. 57: XRD-Diagramme beim Abkühlen des bei 700°C gesinterten C_2S -Polymerprecursors, Stabilisierung von $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ (Grau)

Bei einer Sintertemperatur von 1100°C kommt es bei der Abkühlung zwischen 500°C und 600°C zur Umwandlung von $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ (Grau) zum $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (Hellgrau), das auch bei RT stabil ist (Abb. 58). Durch das Sintern bei einer Temperatur von 1300°C ist bereits bei 600°C die Umwandlung zum $\beta\text{-C}_2\text{S}$ abgeschlossen. Im Anschluss folgt zwischen 500°C und 400°C die Umwandlung zum $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (Weiß) (Abb. 59). Die Ergebnisse zeigen somit, dass es bei einer geringeren Sintertemperatur zu einer Bildung von Hochtemperaturmodifikationen kommt, was auch von NETTLESHIP *et al.* (1993) und HONG & YOUNG (1999) beschrieben wurde. Zudem findet die Umwandlung von $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$ zu $\beta\text{-C}_2\text{S}$ infolge einer höheren Sintertemperatur auch bei höheren Temperaturen statt.

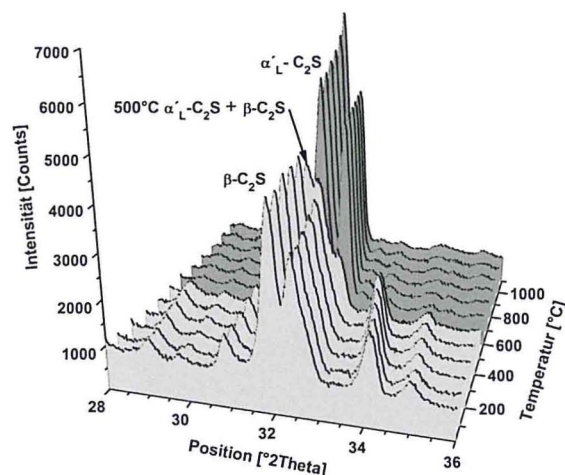


Abb. 58: XRD-Diagramme beim Abkühlen des bei 1100°C gesinterten C_2S -Polymerprecursors; Bildung von $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (Hellgrau)

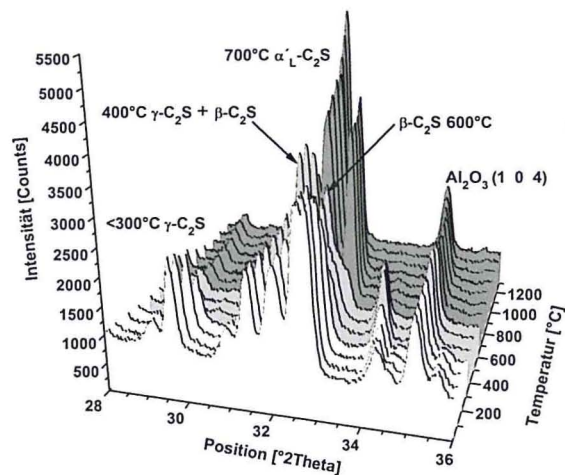


Abb. 59: XRD-Diagramme beim Abkühlen des bei 1300°C gesinterten C_2S -Polymerprecursors, Bildung von $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ (Weiß)

Beim **GNP** kommt es zwischen Glycin und dem kolloidalen $\text{SiO}_2\text{-Sol}$ zu einer stark exothermen Reaktion, die von STIEVANO *et al.* (2007) beschrieben wurde. Als Folge ist die Synthese schwer kontrollierbar und es können nur geringe Mengen des Precursors hergestellt werden. Als Ausgangsprodukt bei dem GNP liegt ein Gemisch aus

CaCO_3 und geringen Mengen an α' - C_2S und β - C_2S vor. Bei einer Sintertemperatur von 600°C kommt es zur Decarbonatisierung des CaCO_3 und zu einem Gemisch aus α' - C_2S , β - C_2S und CaO . Das CaO beginnt erst ab Sinterschritten von 1000°C (2h) mit dem amorphen SiO_2 zu reagieren. Als Folge der höheren Sintertemperaturen wird hier nur noch β - C_2S stabilisiert (Abb. 60). Zusätzlich liegen infolge der schlechteren Homogenisierung bei diesen Sinterschritten geringe Mengen der Nebenphasen Wollastonit-1A (CS) und Rankinit (C_3S_2) vor.

Die Synthese von C_2S durch Verwendung des Precursors aus der **Sol-Gel-Methode** zeigt eine identische Phasenbildung wie bei der Verwendung des Precursors aus dem GNP. Es bildet sich C_2S ab einer Sintertemperatur von 600°C . Zusätzlich entstehen bis zu einer Sintertemperaturen von 1000°C Nebenphasen an CaO , die erst ab einer Sintertemperatur von 1000°C wieder abnehmen. Stabilisiert wird nach einer Sintertemperatur von 1000°C bei RT die β -Modifikation des C_2S aufgrund der geringen Partikelgröße (Abb. 61).

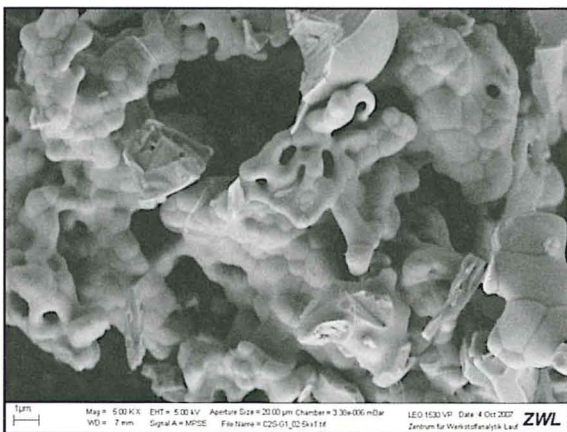


Abb. 60: REM-Aufnahmen des β - C_2S nach einer Sintertemperatur bei 1000°C ; GNP

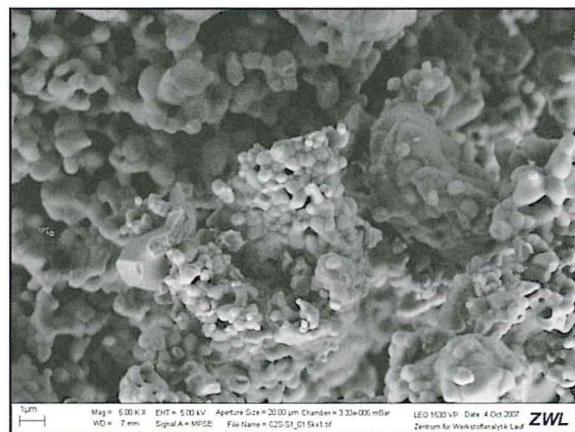


Abb. 61: REM-Aufnahmen des β - C_2S nach einer Sintertemperatur bei 1000°C ; Sol-Gel-Methode

Bei der Polymer-Precursor-Synthese, dem GNP und der Sol-Gel-Methode wurde versucht, die Homogenisierung dahingehend zu verbessern, dass als SiO_2 -Ausgangsprodukt das Silan Tetraethylorthosilicat (TEOS) anstelle des kolloidalen SiO_2 -Sol verwendet wird. Bei der Polymer-Precursor-Synthese und dem GNP beginnt die Bildung von C_2S ab 600°C , jedoch liegen immer Nebenphasen an CaO vor. Es stellte sich heraus, dass es bei der Zersetzung des Polymers bzw. der Verbrennungsreaktion des GNP zum Verdampfen der Silane kommt. Bei der Sol-Gel-Methode wurde ein alkoholisches Lösungsmittel verwendet. Die Bildung von C_2S beginnt ab 600°C , wobei α' - C_2S stabilisiert wird und zusätzlich geringe Mengen an CaO vorliegen. Im Anschluss ist ein Sinterschritt von 2h bei 1300°C notwendig, um phasenreines C_2S herzustellen.

3.2.2. $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S)

C_3S ist die hauptfestigkeitsbildende Phase im PZ und liegt in einem Mengengehalt zwischen 50% und 80% vor. Die Polymorphie des C_3S wurde von REGOURD (1964) beschrieben und von TAYLOR (1997) zusammengefasst und mit anderen Arbeiten verglichen.

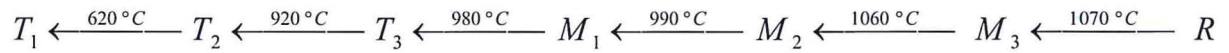


Abb. 62: Polymorphie des C_3S nach Taylor (1997)

C_3S wird über 1250°C aus C_2S und CaO gebildet (PHILLIPS & MUAN 1959). Um C_3S phasenrein zu synthetisieren sind lange Sinterzeiten und dazwischenliegende Homogenisierungsschritte bei der Festkörpersynthese notwendig. WANG & THOMSON (1996) machten Untersuchungen zur Kinetik der C_3S -Bildung, ausgehend von einem über die klassische Sol-Gel-Methode hergestellten Precursor aus SiO_2 -Sol und Calciumnitrat. Trotz der guten Homogenisierung waren Sintertemperaturen von 1450°C notwendig, um C_3S phasenrein zu erhalten. STEPHAN & WILHELM (2004) und STEPHAN & PLANK (2007) verwendeten die Sol-Gel-Methode zur Synthese von C_3S und benötigten mehrere Sinterschritte bei 1500°C (28h), um phasenreines C_3S zu erhalten. FUJIMORI *et al.* (2001) synthetisierten C_3S mittels einer Verbrennungssynthese. Übereinstimmend zeigten WANG & THOMSON (1996), FUJIMORI *et al.* (2001) und STEPHAN & PLANK (2007), dass es bei Verwendung dieser Niedrigtemperatur-Synthesemethoden bei RT zur Stabilisierung einer triklinen Modifikation kommt. In den eigenen Untersuchungen sollte nun die Phasenbildung bei Verwendung der unterschiedlichen Synthesemethoden untersucht werden.

Bei **allen vier verwendeten Synthesemethoden** wurden die Precursorphasen zunächst bei 1000°C gesintert, um das Polymer zu zersetzen und den Calcit zu decarbonatisieren. Bei den Niedrigtemperatur-Synthesemethoden bilden sich $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und CaO , bei der Festkörpersynthese lag CaO und SiO_2 vor. Im Anschluss wurden die Synthesen für 2h bei 1500°C gesintert und an Luft abgekühlt, um C_3S zu stabilisieren. Bei allen Synthesemethoden sind geringe Gehalte an C_2S und CaO vorhanden, die sich durch wiederholte Sinterprozesse minimieren lassen. Bei Verwendung der Precursor aus dem **GNP**, der **Polymer-Precursor-Synthese** und der **Sol-Gel-Methode** kommt es nach dem Abkühlprozess vor allem zur Stabilisierung von triklinem C_3S mit der Modifikation T_1 , die von REGOURD (1964) beschrieben wurde (ICDD: 00-031-0301). Bei der **Festkörpersynthese** hingegen wird die monokline Modifikation stabilisiert (MUMME & MELBOURNE (1995), ICDD: 00-049-0442). Ausschnitte aus den XRD-Diagrammen (Abb. 63) zeigen die für die Identifikation der unterschiedlichen Modifikationen relevanten Bereiche. Durch die starken Peaküberlagerungen bei den verschiedenen Modifikationen kann nicht ausgeschlossen werden, dass zusätzlich einige Ma.-% an anderen Modifikationen vorhanden sind.

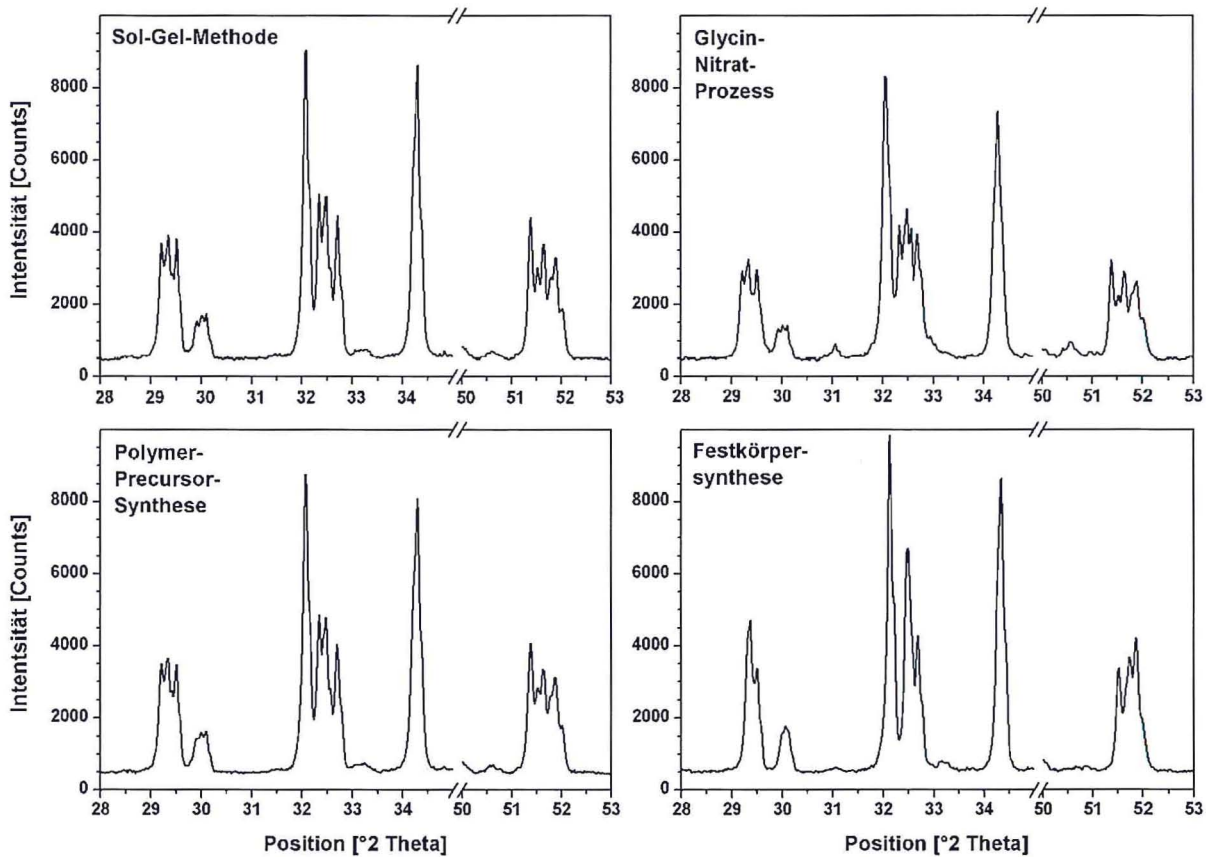


Abb. 63: Ausschnitte aus den XRD-Diagrammen von C_3S nach drei Sinterschritten von je 2h bei $1500^\circ C$; Vergleich der verschiedenen Synthese Methoden

In den rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen konnten bei allen Pulvern, die mittels **Niedrigtemperatur-Synthesen** hergestellt wurden, vergleichbare runde Kornformen und Korngrößen zwischen $1\mu m$ und $3\mu m$ bestimmt werden (Abb. 64 bis Abb. 66). Die Ergebnisse entsprechen denen von WANG & THOMSON (1996), die vergleichbare Kornformen und Korngrößen bei gleicher Sintertemperatur erhielten.

Mittels EDX konnten zusätzlich geringe Gehalte an calcium- und sauerstoffreichen Nebenphasen identifiziert werden (Abb. 68 und Abb. 69). Da die Proben bei Umgebungsbedingungen präpariert und mit Kohlenstoff bedampft wurden, kann nicht ausgeschlossen werden, dass das mittels XRD identifizierte CaO bereits hydratisiert ($Ca(OH)_2$) oder carbonatisiert ($CaCO_3$) ist. Bei der Festkörpersynthese sind die Kornformen unregelmäßiger und die Korngrößen variieren zwischen $0,5\mu m$ und $15\mu m$ (Abb. 67).

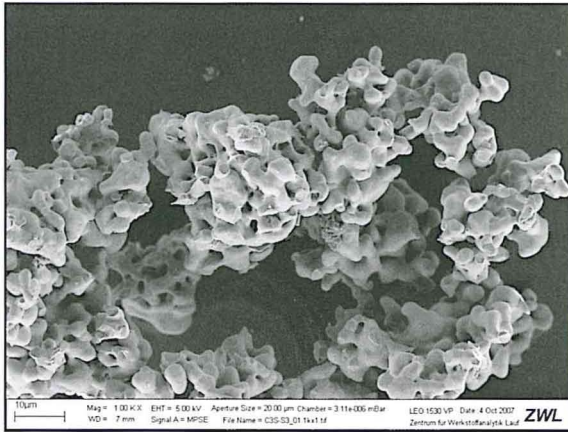


Abb. 64: REM-Aufnahme von C_3S ; Sol-Gel-Methode; Sintertemperatur $1500^\circ C$ (3 x 2h)

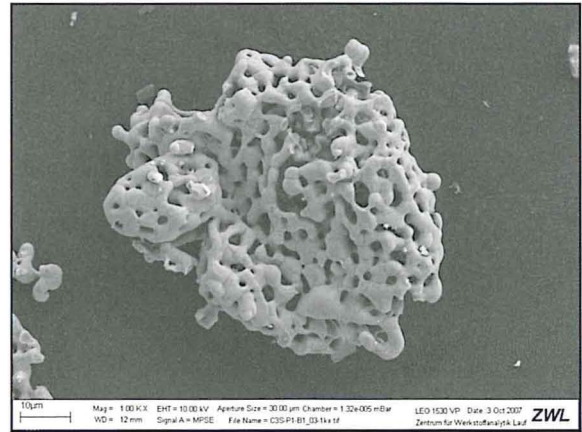


Abb. 65: REM-Aufnahme von C_3S ; Polymer-Precursor-Synthese; Sintertemperatur $1500^\circ C$ (3 x 2h)

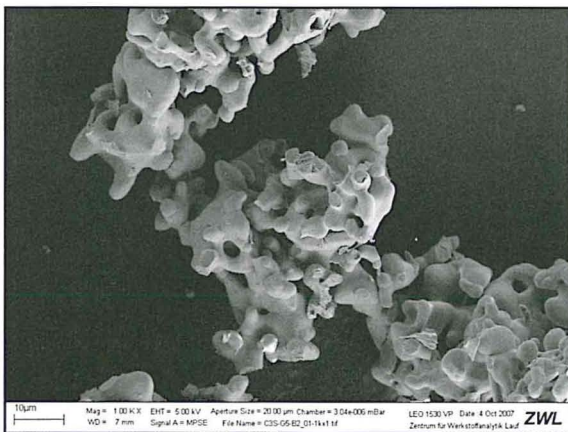


Abb. 66: REM-Aufnahme von C_3S ; GNP; Sintertemperatur $1500^\circ C$ (3 x 2h)

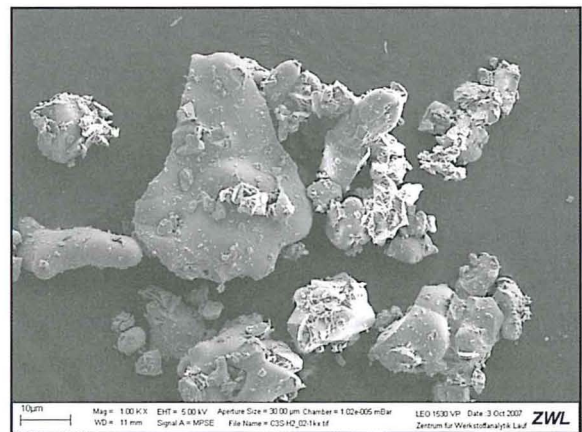


Abb. 67: REM-Aufnahme von C_3S ; Festkörpersynthese; Sintertemperatur $1500^\circ C$ (3 x 2h)

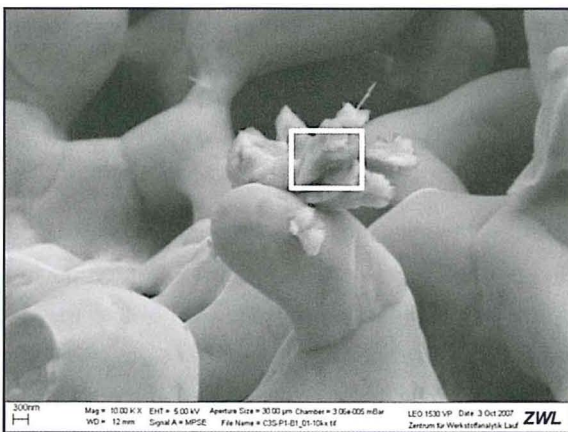


Abb. 68: REM-Aufnahme; Identifizierung von Nebenphasen nach dem Sintern des Polymerprecursors bei einer Sintertemperatur $1500^\circ C$ (3 x 2h)

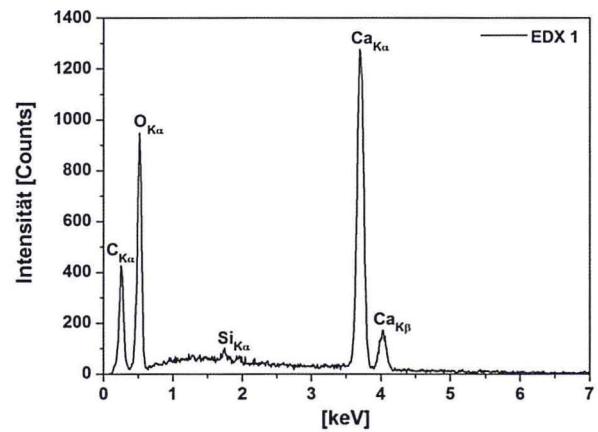


Abb. 69: EDX-Diagramm; Identifizierung von Kohlenstoff, Sauerstoff, Calcium und sehr wenig Silizium (durch Streustrahlung) aus dem in Abb. 68 weiß gekennzeichnetem Bereich; Beschichtung der Probe mit Kohlenstoff

3.3. Calciumaluminumsilikate (System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)

Bei der Synthese der Calciumaluminatate mittels Sol-Gel-Methode und der Verwendung von kolloidalem Al_2O_3 -Sol waren sehr hohe Sintertemperaturen notwendig. Aufgrund dessen wurden für die Synthesen im Dreistoffsystem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ nur noch Untersuchungen mittels Polymer-Precursor-Synthese und dem GNP durchgeführt. Neben Gehlenit ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) wurden hier auch Calciumaluminiumdisilikat ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) und Yoshiokait ($\text{Ca}_{8-x/2}\text{Al}_{16-x}\text{Si}_x\text{O}_{32}$) synthetisiert, da YOSHIOKA (1970b) berichtete, dass der Kalsilit-Typ des Yoshiokaits hydraulische Eigenschaften besitzt und damit als calciumarmes hydraulisches Bindemittel von Interesse ist.

3.3.1. $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (CAS₂)

Calciumaluminiumdisilikat kommt in der Natur meist in der stabilen triklinen Modifikation, dem Anorthit, vor. In der Literatur sind weitere metastabile Modifikationen beschrieben. TAKEUCHI & DONNAY (1959) machten Strukturuntersuchungen zu einer hexagonalen Modifikation des CAS₂. ITO (1976) postulierte, dass es sich anstatt der hexagonalen Modifikation um eine monokline (pseudo-hexagonale) Modifikationen handeln sollte. ABE *et al.* (1991), IYATOMI & AOKI (1992), ABE & SUNAGAWA (1995) und DANIEL *et al.* (1995) untersuchten die Stabilitätsbereiche der verschiedenen Modifikationen des CAS₂ und bestätigten die Aussagen von ITO (1976). Zusätzlich wurde eine orthorhombische Modifikation des CAS₂ beschrieben (ICDD: 00-005-0528). TAKEUCHI *et al.* (1973) zeigten, dass die orthorhombische Modifikation piezoelektrische Eigenschaften besitzt und daher auch monoklin (pseudo-orthorhombisch) sein muss. DANIEL *et al.* (1995) beschrieb mittels Raman-Spektroskopie neben den beiden monoklinen Phasen eine weitere Phase, zu der jedoch keine röntgenographischen Daten existieren. Die Synthese dieser metastabilen Modifikationen erfolgte in diesen Arbeiten in einem Heizmikroskop. Dabei wurde eine Schmelze abgekühlt und zwischen 900°C und 1200°C getempert. DIMITRIJEVIĆ *et al.* (1996) verfeinerten zudem mittels Rietveld-Methode eine Mischung, die die hexagonale Modifikation mit enthielt. WANG & TOMITA (1997) führten Synthesen unter hydrothermalen Bedingungen (300°C; 7,8MPa) durch und enthielten eine unbekannte Phase, die ähnlich der hexagonalen Phase von TAKEUCHI & DONNAY (1959) ist, bei der einige Reflexe jedoch verschoben sind. LEE & KIM (2002) und LEE & LEE (2003) synthetisierten Anorthit *via* Polymer-Precursor-Synthese und stellten fest, dass die hexagonale Modifikation des CAS₂ bei ca. 900°C beginnt auszukristallisieren und sich bei ca. 1000°C zum stabilen Anorthit umwandelt. Zusätzlich zeigten sie, dass ein höheres Polymer/Kationen-Verhältnis die Umwandlungstemperatur zum Anorthit begünstigt bzw. die Umwandlungstemperatur zum stabilen Anorthit senkt. Der Mineralname Dmisteinbergit (engl. Dmisteinbergite) wurde für die hexagonale Modifikation des CAS₂ vergeben, diese wurde in einigen der genannten Publikationen oft auch als „Omisteinbergite“ bezeichnet. Zudem wurde der Mineralname oftmals auch für die monokline (pseudo-hexagonale) Modifikation verwendet. Neben diesen metastabilen Phasen existiert noch eine Hochdruckmodifikation, die wie der Anorthit triklin ist (ANGEL 1992). Eine Zusammenstellung der bekannten Modifikationen des CAS₂ befindet sich in Tab. 17.

Tab. 17: Bekannte metastabile und stabile Modifikationen von $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$

Kristall-system	Hexagonal	Monoklin (pseudo-hexagonal)	Orthorhombisch	Monoklin (pseudo-orthorhombisch)	Triklin	
Mineralname	Dmisteinbergit				Anorthit	
RG	P6/mcm	C2	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁	P $\bar{1}$	
Gitterkonstanten	a [Å]	5,10	10,24	8,22	8,228	8,1820
	b [Å]	5,10	17,74	8,61	8,621	12,8690
	c [Å]	14,72	14,99	4,84	4,827	14,1690
	α [°]	90	90	90	90	93,24
	β [°]	90	92,05	90	90	115,77
	γ [°]	90	90	90	90	91,21
ICDD	00-051-0064 00-031-0247 01-074-0814		00-005-0528		01-089-1472	
ICSD	026486				086330	
Literatur	TAKÉUCHI & DONNAY (1959)	ITO (1976)		TAKÉUCHI <i>et al.</i> (1973)	ANGEL <i>et al.</i> (1990)	

In den eigenen Untersuchungen soll nun versucht werden diese metastabilen Modifikationen mit Hilfe der Polymer-Precursor-Synthese herzustellen und die Umwandlungen der einzelnen Modifikationen zu beschreiben.

Zu Beginn der Untersuchung wurde CAS_2 mit der herkömmlichen **Festkörpersynthese** aus den Ausgangssubstanzen CaO , SiO_2 und Al_2O_3 synthetisiert. Um CAS_2 als Reinphase zu erhalten war ein zweistündiger Sinterschritt bei 1200°C notwendig. Als einzige stabile Modifikation entsteht dabei Anorthit.

Bei der **Polymer-Precursor-Synthese** wurde zunächst mit einem Verhältnis Kationen/ZS/EG=1/1/2 gearbeitet; als SiO_2 -Quelle wurde SiO_2 -Sol verwendet. Bei einer Sintertemperatur von 900°C (2h) kommt es zu amorphen Ausgangsprodukten und erst bei 950°C (2h) zur Bildung der monoklinen (pseudo-hexagonalen) Modifikation mit sehr geringen Gehalten an monokliner (pseudo-orthorhombischer) und trikliner Modifikation. Aufgrund der Untersuchungen von LEE & KIM (2002) wurde zusätzlich der Polymergehalt variiert (Tab. 18), um dessen Einfluss zu untersuchen. Eine Reduzierung des Polymergehalts (0,25 und 0,5) hat zur Folge, dass bei gleichen Sinterbedingungen von 2h bei 950°C ausschließlich die monokline (pseudo-hexagonale) Modifikation stabilisiert wird (Tab. 19). Bei einem höheren Polymergehalt von 2 bildet sich eine Mischung mit höheren Anteilen an monokliner (pseudo-orthorhombischer) und trikliner Modifikation, die nur noch geringe Mengen der monoklinen (pseudo-hexagonalen) Modifikation enthält. Werden die Proben einem zweiten Sinterschritt von 2h bei 950°C unterzogen, kommt es bereits zur Umwandlung zum stabilen Anorthit (Tab. 20).

Tab. 18: Variierte Kationen/ZS/EG-Verhältnisse für die Synthese von CAS_2

Polymergehalt	Kationen	Zitronensäure (ZS)	Ethylenglykol (EG)
0,25	1	0,25	0,5
0,5	1	0,5	1
1,0	1	1	2
2,0	1	2	4

Tab. 19: Kristalline Modifikationen des CAS_2 nach einem Sinterschritt von 2h bei 950°C in Abhängigkeit vom Polymergehalt (Tab. 18); die Mengenverhältnisse der verschiedenen Phasen wurden anhand der Intensitätsverhältnisse abgeschätzt und in folgenden Bereiche eingeteilt: ++++reinphasig, +++viel, ++mittel, +wenig und -nichts; in Klammern ist die volumengemittelte durchschnittliche Kristallitgröße L_{VOL} angegeben

Polymergehalt	Kristalline Modifikationen bei einer Sinter Temperatur von 950°C nach 2 Stunden		
	Monoklin (pseudo-hexagonal)	Monoklin (pseudo-orthorhombisch)	Triklin
0,25	++++ (36nm)	-	-
0,5	++++ (40nm)	-	-
1,0	+++ (42nm)	+	+
2,0	+	++ (53nm)	++ (54nm)

Tab. 20: Kristalline Modifikationen des CAS_2 nach einem zweiten Sinterschritt von 2h bei 950°C in Abhängigkeit vom Polymergehalt (Tab. 18); die Mengenverhältnisse der verschiedenen Phasen wurden anhand der Intensitätsverhältnisse abgeschätzt und in folgenden Bereiche eingeteilt: ++++reinphasig, +++viel, ++mittel, +wenig und -nichts

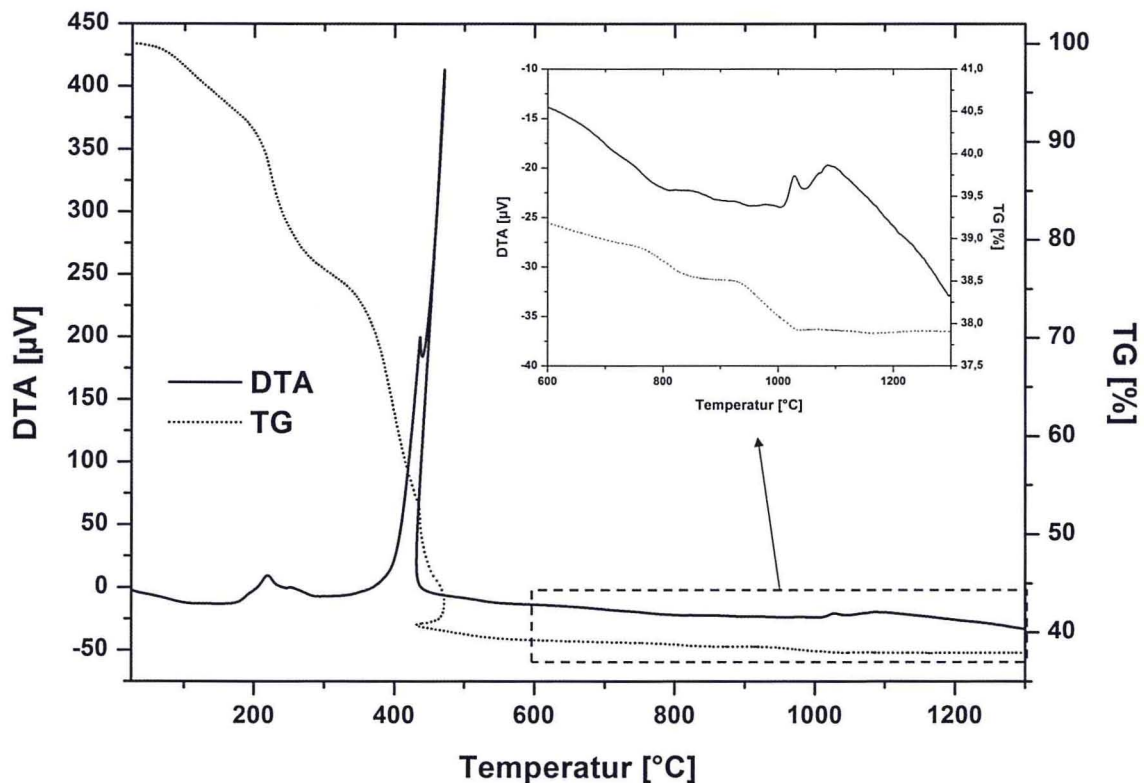
Polymergehalt	Kristalline Modifikationen bei einer Sinter Temperatur von 950°C nach 2x2 Stunden		
	Monoklin (pseudo-hexagonal)	Monoklin (pseudo-orthorhombisch)	Triklin
0,25	++	-	++
0,5	++	-	++
1,0	+	+	++
2,0		++	+++

In den Untersuchungen konnte somit gezeigt werden, dass sich bei einem geringeren Polymergehalt bevorzugt die metastabile monokline (pseudo-hexagonale) Modifikation bildet. Zusätzlich kann es bei höheren Polymergehalten auch zur Bildung der monoklinen (pseudo-orthorhombischen) Modifikation kommen. Aus den pulverdiffraktometrischen Untersuchungen wurden zusätzlich die Kristallitgrößen nach dem ersten Sinterschritt bei 950°C berechnet (Tab. 19). Es zeigt sich, dass bei einem höheren Polymergehalt bei gleichen Sinterbedingungen größere Kristallite entstehen. Die Untersuchungen korrelieren dabei mit denen von CHAI *et al.* (2002), der die gleichen Tendenzen bei der Synthese anderer oxidischer Verbindungen feststellte. Damit zeigt sich, dass bei kleinen Kristalliten bevorzugt die metastabilen Modifikationen stabilisiert werden und eine Umwandlung zum stabilen Anorthit erst bei höheren Sinter Temperaturen und damit einhergehend auch größeren Kristalliten eintritt. In Tab. 21 sind die verfeinerten Gitterkonstanten zu den identifizierten metastabilen Verbindungen angegeben.

Tab. 21: Verfeinerte Gitterkonstanten der monoklinen Modifikationen des CAS_2 , die mittels Polymer-Precursor-Synthese hergestellt wurden

Kristallsystem	Monoklin (pseudo-hexagonal)	Monoklin (pseudo-orthorhombisch)	
Sintertemperatur	950°C	950°C	
Polymergehalt	0,25	2	
Nebenphasen	-	Pseudo-hexagonale und trikline Modifikation	
RG	C2	P2 ₁	
Gitterkonstanten	a [Å]	10,214 (2)	8,250 (2)
	b [Å]	17,730 (2)	8,637 (2)
	c [Å]	14,976 (2)	4,837 (2)
	β [°]	91,97 (2)	90,00 (2)
	V [Å ³]	2710,5 (9)	344,7 (3)
D_{XRD} [g/cm ³]	2,73	2,70	

Um die Phasenbildung besser verstehen zu können wurden zusätzlich thermoanalytische Untersuchungen der Polymerprecursoren durchgeführt. Die TG/DTA-Kurven mit einem Polymer/Kationen Verhältnis von 0,25 und 1 sind in Abb. 70 und Abb. 71 dargestellt und zeigen, dass die Zersetzung des Polymers bei 600°C abgeschlossen ist. Des Weiteren konnte ein geringer Gewichtsverlust zwischen 800°C und 1020°C detektiert werden, der wiederum auf die Zersetzung der -O-Al-C-O-Al-O- Bindungen zurückzuführen ist (LIN *et al.* 2008). Die exotherme Reaktion zwischen 1000°C und 1200°C ist auf die Phasenumwandlung von der monoklinen (pseudo-hexagonalen) zur triklinen Modifikation zurückzuführen.

**Abb. 70:** TG/DTA-Diagramme des CAS_2 -Precursors aus der Polymer-Precursor-Synthese; Polymergehalt: 0,25; Heizrate: 10°C/min; Spülgas: synthetische Luft; Spülrate: 200ml/min

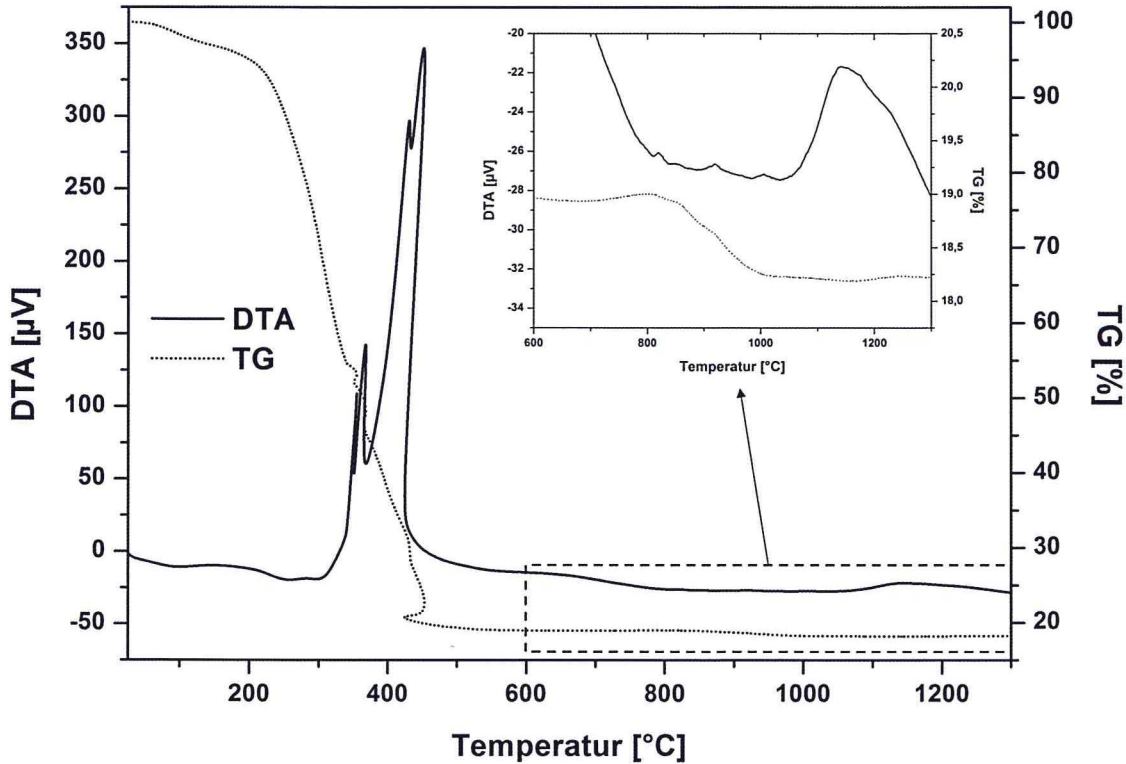


Abb. 71: TG/DTA-Diagramme des CAS_2 -Precursors aus der Polymer-Precursor-Synthese; Polymergehalt: 1,0; Heizrate: $10^\circ C/min$; Spülgas: synthetische Luft; Spülrate: 200ml/min

Bei Synthesen mittels **GNP** bildet sich bei $950^\circ C$ nur die hexagonale Modifikation des CAS_2 . Wird das Diagramm mit dem aus der Polymer-Precursor-Synthese verglichen zeigt sich jedoch aufgrund eines erhöhten Untergrunds im Pulverdiffraktogramm, dass neben dem kristallinen monoklinen (pseudo-hexagonalen) CAS_2 noch eine röntgenamorphe Phase vorliegt. Die Proben wurden deshalb in einem zweiten zweistündigen Sinterschritt bei $950^\circ C$ getempert. Dabei kristallisieren Nebenphasen an Gehlenit C_2AS , Cristobalit SiO_2 , geringe Mengen Anorthit CAS_2 , Wollastonit-1A CS und Grossit CA_2 aus. Eine reinphasige Synthese von monoklinem (pseudo-hexagonalem) CAS_2 war somit bei $950^\circ C$ nicht möglich. Wird die Sintertemperatur erhöht, kommt es bereits ab $1000^\circ C$ zur Bildung des stabilen Anorthits. Ab einer Sintertemperatur von $1200^\circ C$ liegt eine Reinphase des Anorthits vor.

In weiteren Versuchen wurde getestet, ob sich die monokline (pseudo-orthorhombische) Modifikation durch die Verwendung von **TEOS als SiO_2 Precursor** reinphasig herstellen lässt. Da bei Untersuchungen zum C_2S bereits festgestellt wurde, dass es zum Verdampfen der Silane kommt, wurde zusätzlich der Polymergehalt variiert, um dies zu verhindern oder den Effekt zu reduzieren. Die Versuche erfolgten analog zu denjenigen mit SiO_2 -Sol. Wie in Tab. 22 zu sehen, kommt es sowohl bei einer Reduzierung als auch bei einer Erhöhung des Polymergehalts zur Bildung von SiO_2 -ärmeren Phasen. Damit kann davon ausgegangen werden, dass es auch hier zum Verdampfen der Silane kommt. Zudem kommt es unter Verwendung des GNP mit TEOS als SiO_2 -Precursor zur Bildung von Anorthit bei niedrigeren Sintertemperaturen.

Tab. 22: Kristalline Modifikationen nach einem Sinterschritt von 2h bei 950°C in Abhängigkeit vom Polymergehalt unter Verwendung von TEOS als SiO₂-Precursor; die Mengenverhältnisse der verschiedenen Phasen wurden anhand der Intensitätsverhältnisse abgeschätzt und in folgenden Bereiche eingeteilt: ++++reinphasig, +++viel, ++mittel, +wenig und -nichts

Polymer/ Kationen Verhältnis	CAS (Yoshiokait)	Monoklines (pseudo- hexagonal) CAS ₂	Monoklines (pseudo- orthorhombisch) CAS ₂	Triklines (Anorthit) CAS ₂	orthorhombisches CA
0,25	++++	-	-	-	-
0,5	+	+	+	++	-
1,0	+	+	++	++	-
2,0	-	+	++	++	++
4,0	-	+	++	++	++

3.3.2. $\text{Ca}_{5,3}\square_{2,7}\text{Al}_{10,7}\text{Si}_{5,3}\text{O}_{32}$

YOSHIOKA (1970a; 1970b) synthetisierte und beschrieb die Verbindung als Erster und postulierte, dass metastabile Mischkristalle im Phasendreieck zwischen CA, CA_2 ($\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$) und CAS_2 existieren. Er beschrieb den Nephelin-Typ (YOSHIOKA 1970a) und Kalsilit-Typ (YOSHIOKA 1970b) des Yoshiokaits und gab die allgemeine Formel mit $\text{Ca}_{8-x/2}\square_{x/2}\text{Al}_{16-x}\text{Si}_x\text{O}_{32}$ an. Der Nephelin-Typ wurde später ebenfalls von KIRKPATRICK & STEELE (1973) synthetisiert. Die Struktur des Nephelin-Typs wurde von STEELE & PLUTH (1990) gelöst, sie gaben die allgemeine Formel mit $\text{Ca}_{5,3}\square_{2,7}\text{Al}_{10,7}\text{Si}_{5,3}\text{O}_{32}$ an. Natürlich vorkommende Yoshiokaite wurden von VANIMAN & BISH (1990) untersucht. Die Synthese des Yoshiokait erfolgte durch das Tempern eines Glases der entsprechenden Zusammensetzung zwischen 900°C und 1100°C (YOSHIOKA 1970a). Der Kalsilit-Typ des Yoshiokait taucht in der Literatur nicht weiter auf. Die in der Arbeit von YOSHIOKA (1970b) angegebenen Reflexe stimmen jedoch mit der metastabilen orthorhombischen Modifikation des CA überein, die von ITO *et al.* (1975) später beschrieben wurde.

Bei den Synthesen mittels **Polymer-Precursor-Synthese** und **Verbrennungssynthese** wurde für die Einwaagen die Formel von STEELE & PLUTH (1990) verwendet. Dabei zeigte sich, dass in beiden Fällen die Precursorphasen bis zu einer Sintertemperatur von 900°C röntgenamorph sind. Bei einem Sinterschritt von 950°C (2h) konnte ein sehr kleinen Peak an der Position des Gehlenit-Hauptreflexes identifiziert werden (Abb. 72a). Bei einem Sinterschritt von 1000°C (2h) kristallisiert dann Yoshiokait aus (Abb. 72b). Als Nebenphase liegen geringe Mengen an Gehlenit vor, da sich dieser bereits bei 950°C (2h) beginnt zu bilden. Ab 1100°C (2h) beginnt die Umwandlung des Yoshiokaits in die stabilen Phasen C_2AS , CAS_2 , CA_2 und geringe Mengen an Wollastonit-1A (CS). Bereits bei einem zweistündigen Sinterschritt von 1200°C ist die Umwandlung vollständig abgeschlossen und es liegt kein Yoshiokait mehr vor (Abb. 72c). Dass Yoshiokait nicht ohne geringe Mengen der Nebenphase Gehlenit synthetisiert werden konnte liegt daran, dass sich Gehlenit bei niedrigeren Sintertemperaturen als Yoshiokait bildet. Durch das Einstellen des Tiegels in den auf 1000°C vorgeheizten Ofen kann der Stabilitätsbereich des Gehlenit schnell überfahren werden; dies führte jedoch auch zur Bildung von geringen Mengen an Gehlenit. Die verfeinerten Gitterkonstanten und die Kristallitgröße des Yoshiokaits (Nephelin-Typ) sind in Tab. 23 angegeben.

Tab. 23: Verfeinerte Gitterkonstanten des Yoshiokait (geringe Mengen an Gehlenit als Nebenphase)

Sinterschritt	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	L _{vol} [nm]
2h - 1000°C	P3	9,937 (1)	9,937 (1)	8,259 (1)	51

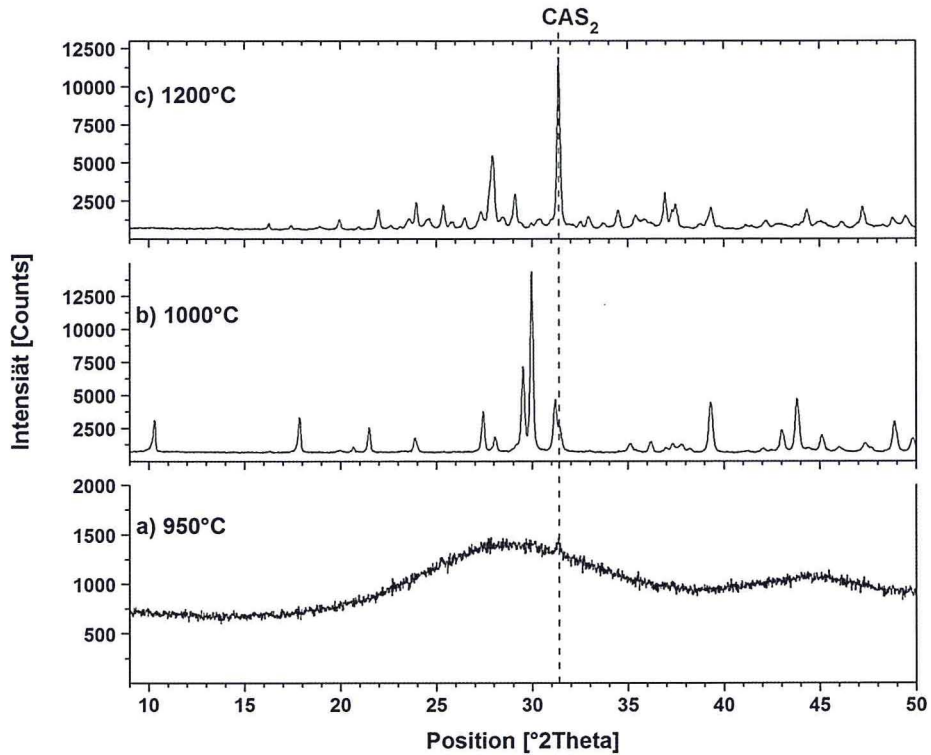


Abb. 72: XRD-Diagramme des gesinterten Yoshiokait-Precursor der mittels Polymer-Precursor-Synthese hergestellt wurde und bei folgenden Sinterschritten zersetzt wurde: a) 950°C (2h), b) 1000°C (2h) und c) 1200°C (2h); die rote gestrichelte Linie zeigt den Hauptreflex (100%-Peak) des Gehlenits bei 31,39°2Theta an (ABE & SUNAGAWA)

HT-XRD-Aufnahmen des amorphen Yoshiokait-Precursors zeigen, dass ab 900°C Gehlenit, ab 1000°C Yoshiokait und ab 1100°C Anorthit entstehen. Ab 1200°C nimmt der Gehalt an Yoshiokait ab und es kommt zur Bildung der stabilen Phasen C₂AS, CAS₂ und CA₂. Dadurch kann gezeigt werden, dass Yoshiokait eine metastabile Phase ist, die sich bereits beim Aufheizen langsam in die stabilen Phasen umwandelt.

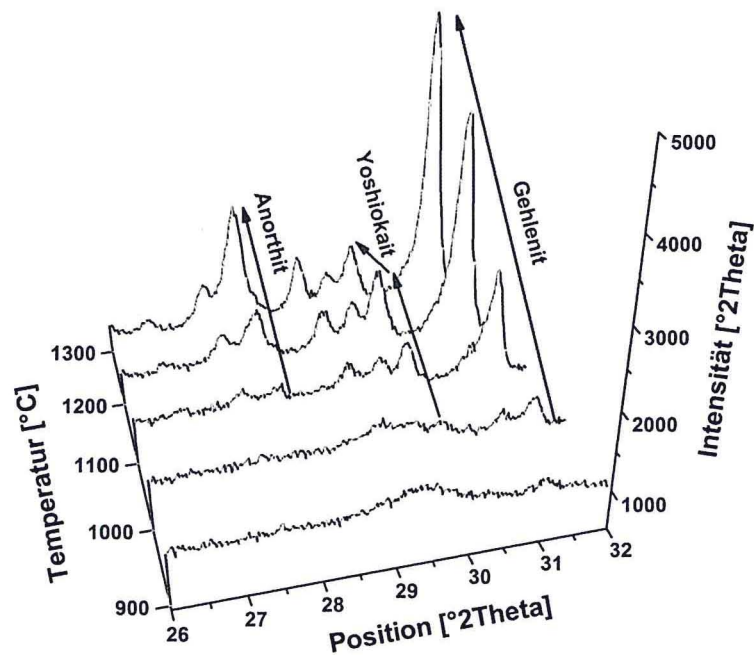


Abb. 73: Ausschnitt der HT-XRD-Aufnahme des amorphen bei 800°C vorgesinterten Polymerprecursors im Temperaturintervall zwischen 900°C und 1300°C; Zunahme von Gehlenit und Anorthit, Zunahme und anschließende Abnahme des Yoshiokaits

3.3.3. $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (C_2AS)

Gehlenit ist einer der Hauptphasen in vielen Tonerdezementen (POELLMANN *et al.* 2006). DOVÁL *et al.* (2006) stellten die Phase bereits mittels einer Niedrigtemperatur-Synthese her. Sie verwendeten als Ausgangsprodukte Böhmit, Calciumnitrat-Hydrat und SiO_2 -Sol, homogenisierten diese in einer wässrigen Lösung und dampften die Lösung ein. Es gelang ihnen, mit Hilfe dieses Precursors reinen Gehlenit bei 1250°C herzustellen. Ziel der Untersuchungen ist nun, die Phasenbildung von Gehlenit unter Verwendung der Precursoren aus der Polymer-Precursor-Synthese und des GNP zu untersuchen.

Die thermoanalytischen Untersuchungen (Abb. 74) des **Polymerprecursors** zeigen, dass die Zersetzung des Polymers bei 495°C abgeschlossen ist. Zusätzlich kommt es bei 788°C und 940°C zu geringen Gewichtsverlusten. Der Gewichtsverlust bei 788°C ist verbunden mit einer stark exothermen Reaktion und ist somit auf eine Zersetzungsreaktion zurückzuführen. Das Pulver ist nach dem Sinterschritt bei 850°C weiterhin röntgenamorph. Der Gewichtsverlust bei 940°C ist analog zu den Calciumaluminaten mit der Zersetzung der -O-Al-C-O-Al-O-Bindungen zu erklären. Ab 900°C konnte Gehlenit röntgenographisch neben geringen Mengen an $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und CA (orthorhombisch) identifiziert werden. Bis zur Sintertemperatur von 1300°C reduzieren sich die Mengen an $\beta\text{-C}_2\text{S}$ und CA (Abb. 75); die Kristallinität des Gehlenits nimmt zu (Tab. 24).

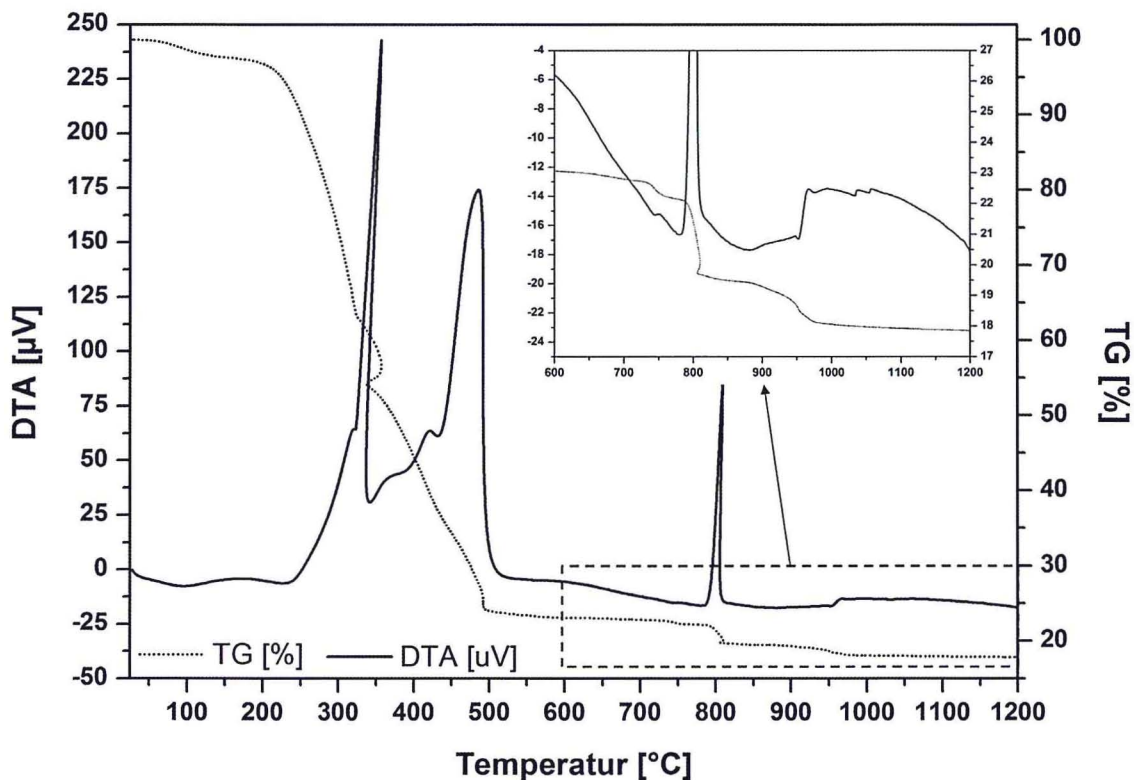


Abb. 74: TG/DTA-Diagramm des C_2AS -Precursors der Polymer-Precursor-Synthese; Heizrate $10^\circ\text{C}/\text{min}$; Spülgas: synthetische Luft; Spülrate: $200\text{ml}/\text{min}$

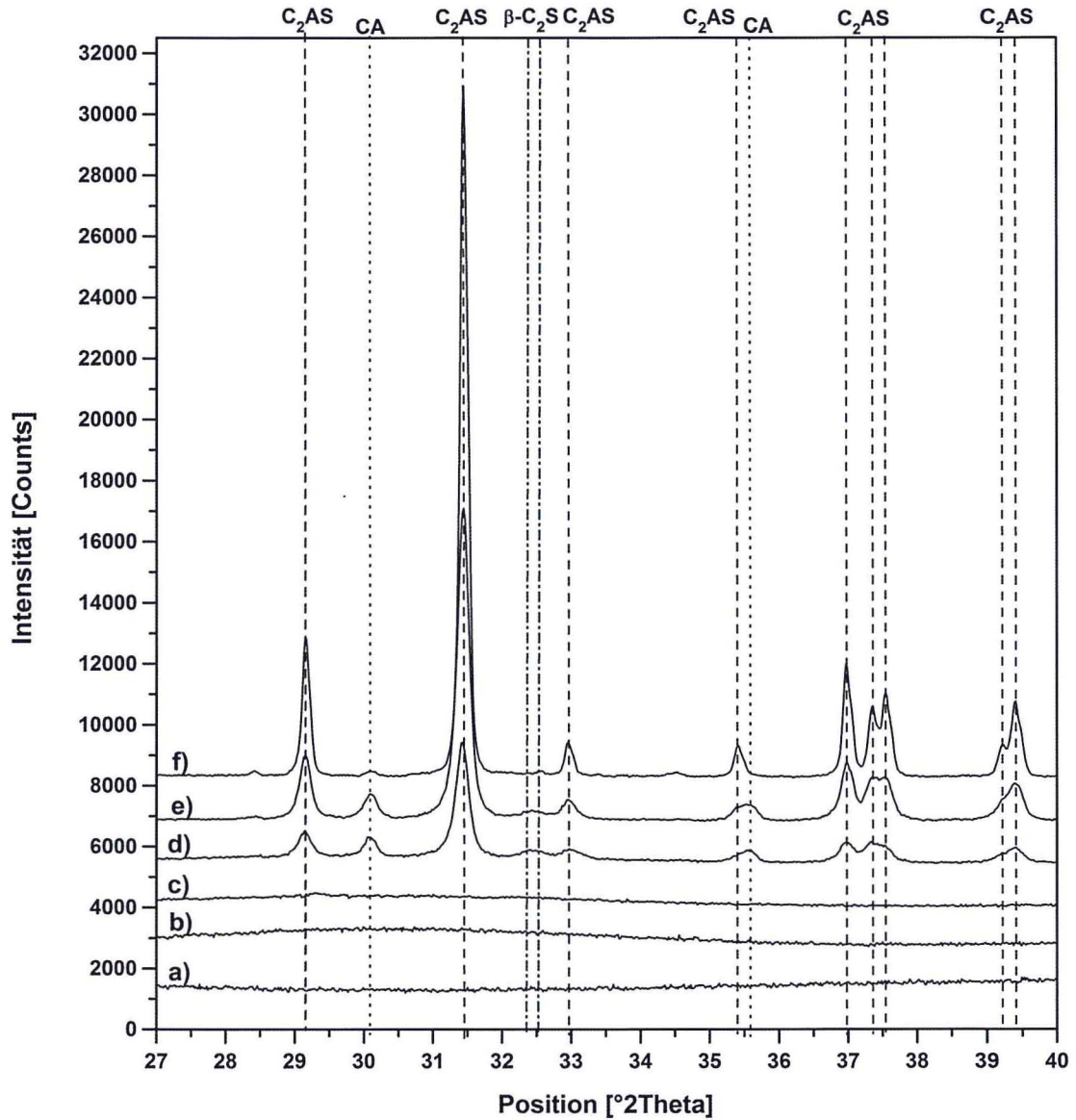


Abb. 75: XRD-Diagramme des C_2AS -Precursors in Abhängigkeit von der Sintertemperatur: a) RT (Precursor mit Polymer), b) $550^\circ C$ (2h), c) $850^\circ C$ (2h), d) $900^\circ C$ (2h), e) $950^\circ C$ (2h) und f) $1300^\circ C$ (2h)

Tab. 24: Verfeinerte Gitterkonstanten und Kristallitgrößen des Gehlenits in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

Sinterschritt	Nebenphasen	RG	a [Å]	c [Å]	L_{VOL} [nm]
< $850^\circ C$ (2h)	röntgenamorph	-	-	-	-
$900^\circ C$ (2h)	CA, $\beta-C_2S$				38
$950^\circ C$ (2h)	CA, $\beta-C_2S$	P42 ₁ m	7,681 (1)	5,067 (1)	60
$1300^\circ C$ (2h)	-				89

Beim **GNP** kommt es ausgehend von einem amorphen Precursor zu einem simultanen Phasenverlauf wie bei der Polymer-Precursor-Synthese. Als Nebenphasen bildeten sich bei $900^\circ C$ und $1000^\circ C$ zusätzlich geringe Mengen an $C_{12}A_7$.

3.4. Calciumaluminumferrate - $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x})\text{O}_5$

Fe_2O_3 ist sowohl in Portland- als auch in Tonerdezement vorhanden und wird hauptsächlich in Brownmillerit $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x})\text{O}_5$ eingebaut. Brownmillerite bilden eine begrenzte Mischkristallreihe ($\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x})\text{O}_5$ mit $0 < x < 1,34$) zwischen C_2F und dem hypothetischem „ C_2A “. Eine zusammenfassende Arbeit zur Phasenbreite und Kristallchemie der Fe-Al-Brownmillerite wurde von REDHAMMER *et al.* (2004) publiziert. Ab einem Aluminiumgehalt von $x=0,65$ werden demnach Brownmillerite, die mittels einer Hochtemperatursynthese hergestellt wurden, bei RT in der RG I2mb stabilisiert, bei niedrigeren Gehalten an Aluminium in der RG Pnma. FUKUDA & ANDO (2002) zeigten, dass der RG-Wechsel (Abb. 76) bei einem Aluminiumgehalt von $x=0,47$ stattfindet. Bei Überschreiten einer Temperatur von ca. 700°C kommt es bei eisenreichen Brownmilleriten ebenfalls zu einem Wechsel der RG von Pnma nach I2mb (BERASTEGUI *et al.* 1999; FUKUDA & ANDO 2002; REDHAMMER *et al.* 2004).

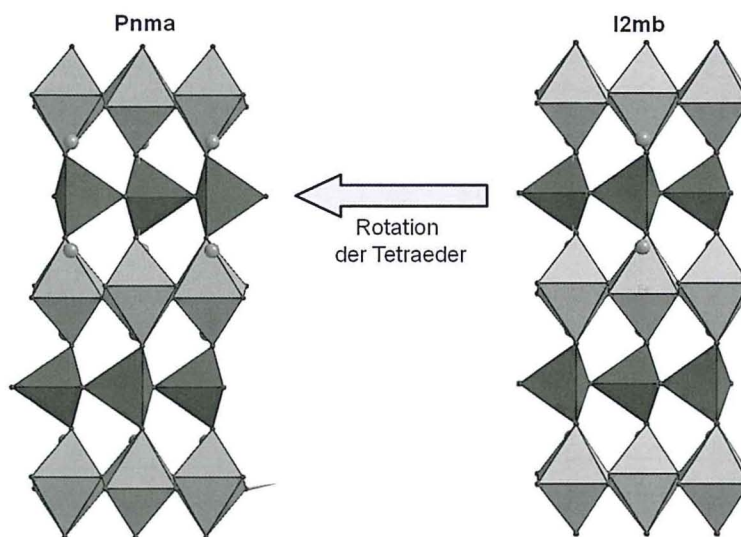


Abb. 76: Vergleich der Strukturen der Brownmillerite mit der RG Pnma (links) und I2mb (rechts)

NEUBAUER *et al.* (2003) zeigten, dass für die reinphasige Synthese von aluminiumreichen Brownmilleriten mittels Festkörpersynthese längere Sinterschritte von 1250°C notwendig sind. Ähnlich hohe Sintertemperaturen wurden bei Verwendung der Festkörpersynthese von FUKUDA & ANDO (2002) und REDHAMMER *et al.* (2004) verwendet. Mittels Polymer-Precursor-Synthese stellten LEE *et al.* (1999) $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ bei 700°C her, wobei die chemische Zusammensetzung nicht mit der aus den Untersuchungen von FUKUDA & ANDO (2002) und REDHAMMER *et al.* (2004) übereinstimmt. Für die eigenen Untersuchungen ist von Interesse, inwieweit sich Brownmillerite abhängig vom $\text{Al}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis bei mildereren Sinterbedingungen bilden können.

Mittels **Festkörpersynthese** sind 5 Sinterschritte von je 12h bei 1250°C notwendig, um C_4AF phasenrein herzustellen.

Unter Verwendung der **Polymer-Precursor-Synthese** wurden Synthesen mit folgender Zusammensetzung durchgeführt: $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x})\text{O}_5$ mit $x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0$ und $1,2$.

Die Zersetzung des Polymerprecursors ist bei einem Sinterschritt von 600°C (2h) abgeschlossen; es kommt dann zur Bildung von Calcit. Andere kristalline Phasen konnten nicht identifiziert werden. Die Decarbonisierung des Calcits ist bei einem zweistündigen Sinterschritt von 700°C abgeschlossen und es bilden sich Brownmillerite. In Abb. 77 bis Abb. 80 sind die verfeinerten Gitterkonstanten (a_0, b_0, c_0) und das Volumen der Elementarzelle (V_0) in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und dem Al/Fe-Verhältnis (x) dargestellt. Die Gitterkonstantenverfeinerungen der Brownmillerite mit hohen Aluminiumgehalten zeigen, dass sich bei 700°C Brownmillerite mit einer größeren Elementarzelle bilden. Bis zu einer Sintertemperatur von 1000°C nimmt das Volumen der Elementarzelle ab.

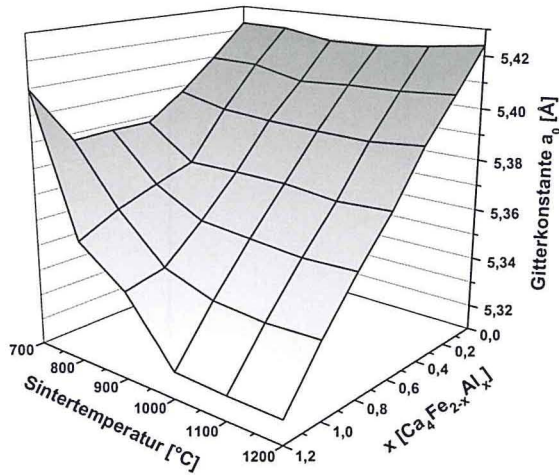


Abb. 77: Verfeinerte Gitterkonstante a_0 von $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x})\text{O}_5$ in Abhängigkeit der Sintertemperatur und dem Aluminiumgehalt x

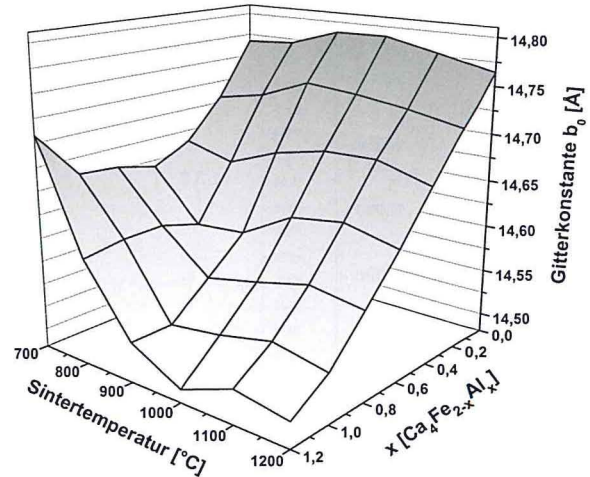


Abb. 78: Verfeinerte Gitterkonstante b_0 von $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x})\text{O}_5$ in Abhängigkeit der Sintertemperatur und dem Aluminiumgehalt x

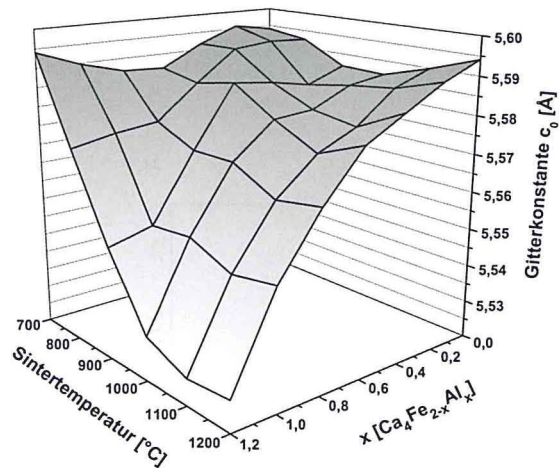


Abb. 79: Verfeinerte Gitterkonstante c_0 von $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x})\text{O}_5$ in Abhängigkeit der Sintertemperatur und dem Aluminiumgehalt x

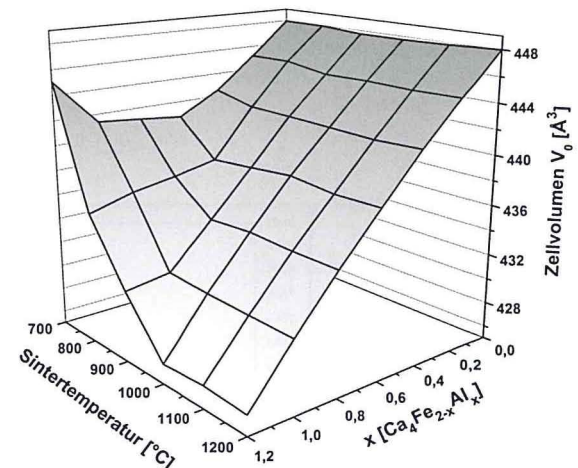


Abb. 80: Verfeinertes Volumen der Elementarzelle V_0 von $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x})\text{O}_5$ in Abhängigkeit der Sintertemperatur und dem Aluminiumgehalt x

Es kann aus den Untersuchungen somit gefolgert werden, dass sich bei niedrigen Sintertemperaturen von 700°C zunächst eisenreiche Brownmillerite bilden und erst bei höheren Sintertemperaturen zwischen 800°C und 1000°C Aluminium in den Brownmillerit eingebaut wird und phasenreine Verbindungen entstehen.

Bei eisenreichen Brownmilleriten ($x = 0; 0,2$ und $0,4$), die bei einer Sintertemperatur von 700°C reinphasig vorliegen, zeigte sich, dass die $h+k+l=2n+1$ Reflexe (1 1 1, 1 3 1 und 1 5 1), die für die RG Pnma charakteristisch sind, nicht vorhanden sind. Demnach werden bei diesen niedrigen Sintertemperaturen die eisenreichen Brownmillerite in der RG I2mb stabilisiert. Beim C_2F ($x=0$) kommt es erst nach einer Sintertemperatur von 800°C zur Bildung von Brownmilleriten in der RG Pnma (Abb. 81). Bei höheren Aluminiumgehalten kommt es erst bei 900°C ($x=0,2$) bzw. 1000°C ($x=0,4$) zur Bildung dieser Reflexe und damit zur Stabilisierung der Brownmillerite in der RG Pnma (Abb. 82 und Abb. 83).

Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass es bei der Verbindung C_2F ($x=0$) bis 1000°C zu einer Zunahme der Gitterkonstante b_0 und Abnahme von c_0 kommt. Die Gitterkonstante a_0 und das Volumen der Elementarzelle bleiben nahezu unverändert. Von 1000°C bis 1200°C nimmt das Verhältnis von b_0/c_0 wieder ab (Abb. 78 und Abb. 79).

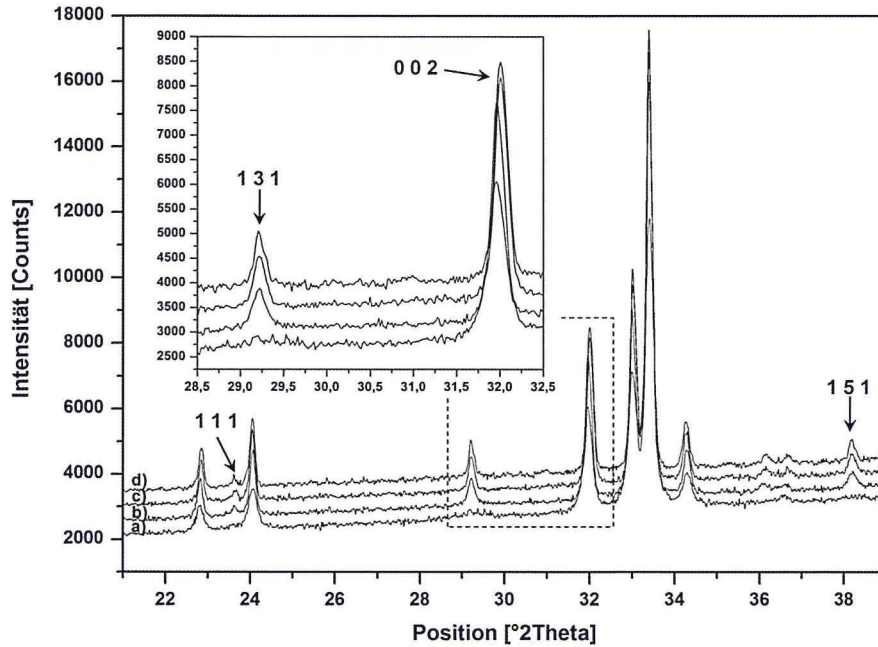


Abb. 81: XRD-Diagramme von C_2F ($x=0$) nach verschiedenen Sintertemperaturen: a) 700°C - 2h, b) 800°C - 2h, c) 900°C - 2h und 1000°C - 2h sowie dem vergrößerten Bereich des 1 3 1- und 0 0 2-Reflexes

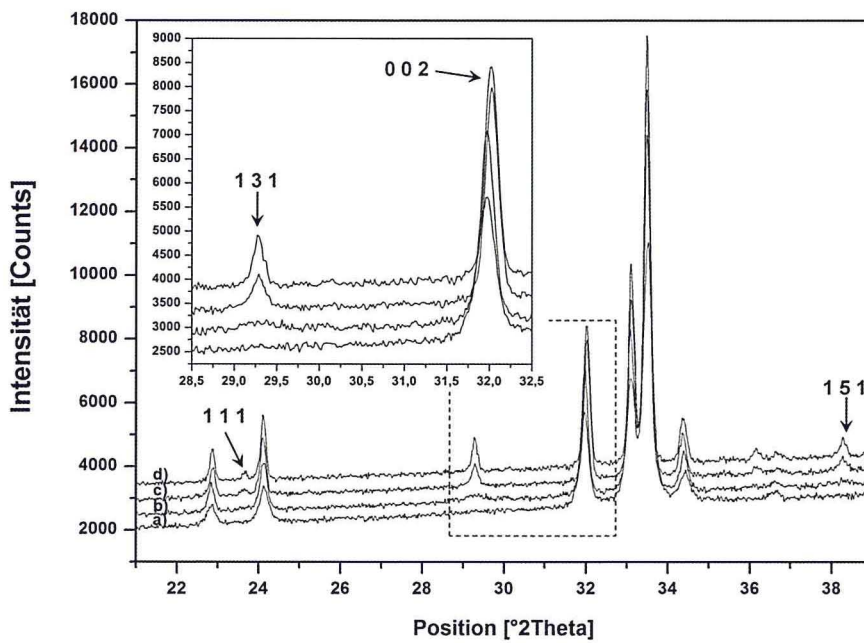


Abb. 82: XRD-Diagramme von $C_4A_{0,2}F_{1,8}$ ($x=0,2$) nach verschiedenen Sintertemperaturen: a) 700°C - 2h, b) 800°C - 2h, c) 900°C - 2h und 1000°C - 2h sowie dem vergrößerten Bereich des 1 3 1- und 0 0 2-Reflexes

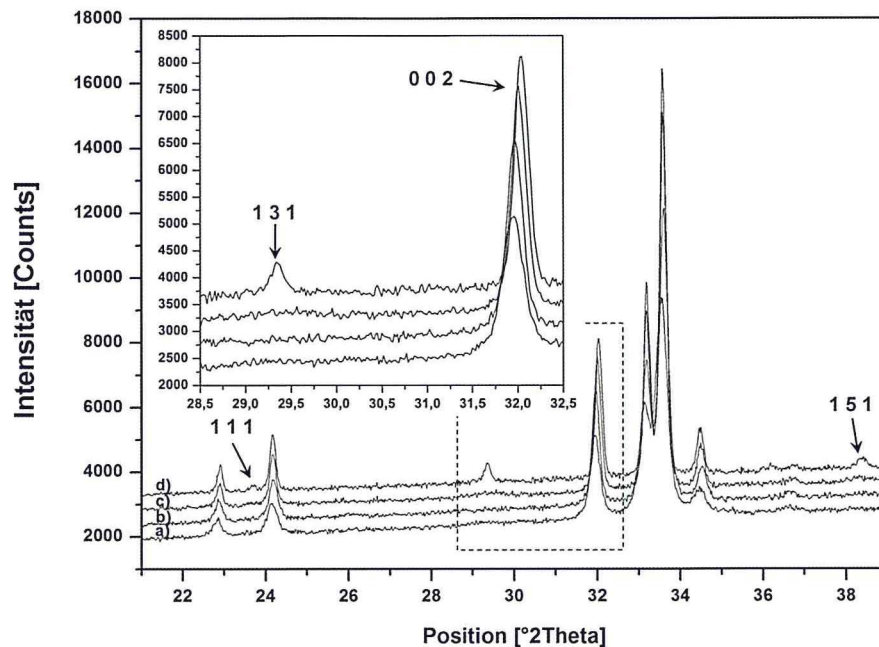


Abb. 83: XRD-Diagramme von $C_4A_{0,4}F_{1,6}$ ($x=0,4$) nach verschiedenen Sintertemperaturen: a) $700^\circ\text{C} - 2\text{h}$, b) $800^\circ\text{C} - 2\text{h}$, c) $900^\circ\text{C} - 2\text{h}$ und $1000^\circ\text{C} - 2\text{h}$ sowie dem vergrößerten Bereich des 1 3 1- und 0 0 2 -Reflexes

Simultan zu den Gitterkonstanten wurde die Kristallgröße verfeinert. Die Darstellung in Abb. 84 zeigt, dass bei hohen Aluminiumgehalten ($0,8 < x < 1,2$) und zugleich niedrigen Sintertemperaturen (bis 800°C) Pulver mit einer Kristallitgröße zwischen 10nm und 15nm entstehen. Bei diesen Verbindungen handelt es sich um aluminiumreiche Synthesen, bei denen zuerst eisenreiche Brownmillerite auskristallisieren (Abb. 84, hellgrauer Bereich). Mit einem Anstieg der Sintertemperatur kommt es zum Auskristallisieren der stöchiometrischen Verbindungen, das mit einem Anstieg der Kristallitgröße korreliert. Bei den in Abb. 84 weiß eingekreisten Punkten liegen phasenreine Verbindungen in der RG I2mb vor; bei den schwarz gefüllten Punkten liegen eisenreiche Brownmillerite in der RG Pnma vor. Ab 1000°C steigt bei den eisenreichen Brownmilleriten aufgrund der niedrigeren Schmelztemperatur die Kristallitgröße schneller als bei aluminiumreichen Brownmilleriten.

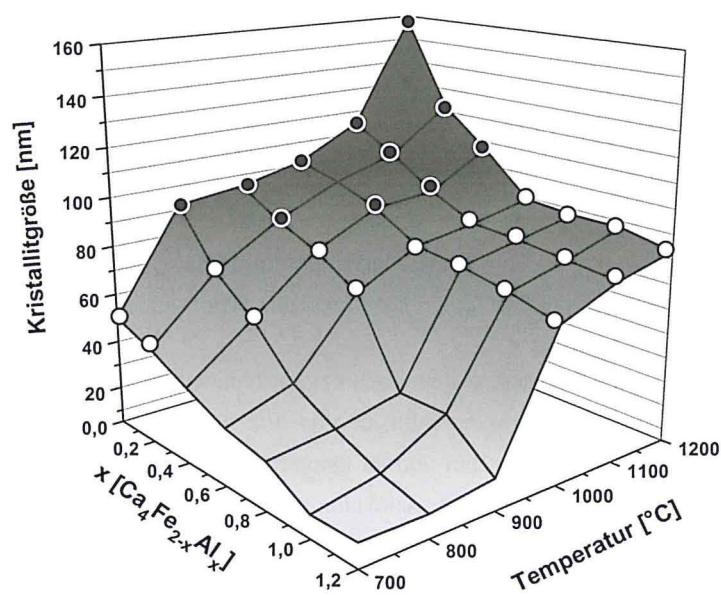


Abb. 84: Kristallitgröße von $Ca_2(Al_xFe_{2-x})O_5$ in Abhängigkeit von der Sintertemperatur und dem Aluminiumgehalt x bei der Annahme von sphärischen Kristalliten; weiße gefüllte Punkte = RG I2mb, schwarz gefüllte Punkte = RG Pnma; Farbverlauf von hellgrau (=grün) nach dunkelgrau (=dunkelbraun) korreliert mit dem tatsächlichen Färbung der Brownmillerite

Zusätzlich konnte beobachtet werden, dass es bei höheren Sintertemperaturen bei den Brownmilleriten zu Farbänderungen kommt. So hat das C_2F Pulver bei niedrigen Sintertemperaturen (700°C) einen Grüntisch, bei höheren Sintertemperaturen (bis 1200°C) kommt es zu einer schwarz-braunen Färbung (Abb. 85). Bei der Variation des Al/Fe-Verhältnisses ist bei aluminiumreicheren Brownmilleriten eine intensivere Grünfärbung zu beobachten. Der Farbverlauf korreliert damit wie in Abb. 84 dargestellt mit dem Verlauf der Kristallitgröße.

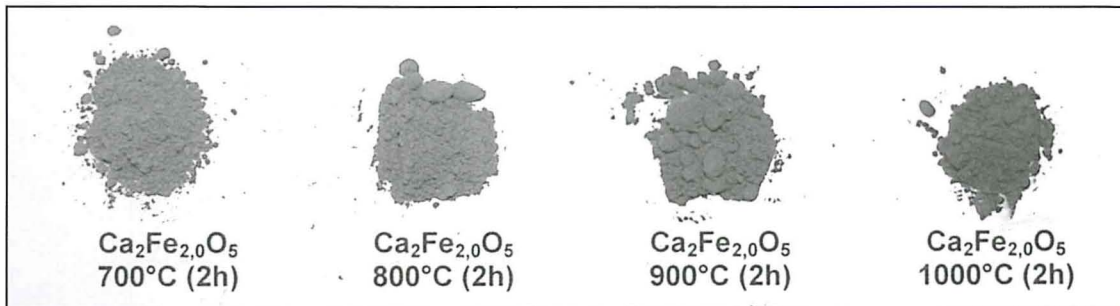


Abb. 85: Änderung der Färbung während des Sinterns von Grün-grau (700°C -2h) nach Braun-schwarz (1000°C -2h) bei höheren Sintertemperaturen

Um den Einfluss des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses auf den Farbverlauf zu untersuchen, erfolgte die Bestimmung des Fe^{2+} -Gehalts mittels einer permanganometrischen Titration in salzsaurer Lösung (SCHULZE & SIMON 2009). Die resultierenden $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisse des C_2F in Abhängigkeit von der Sintertemperatur sind in Abb. 86 dargestellt.

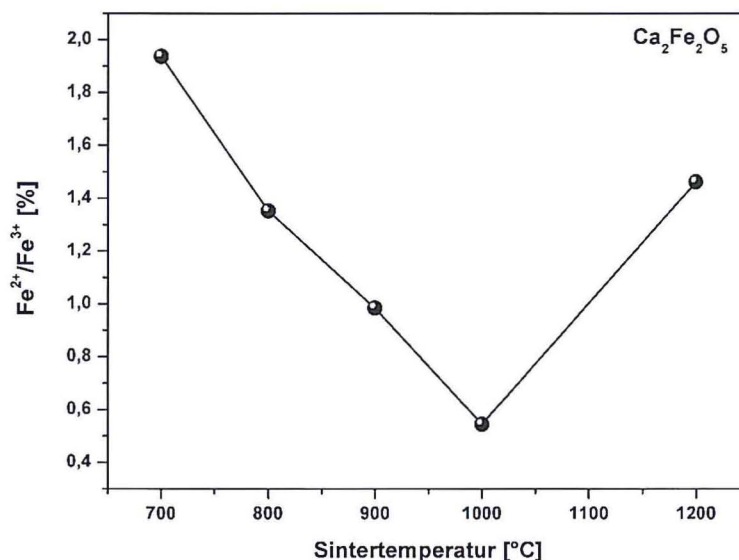


Abb. 86: $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses des C_2F in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

REM-Aufnahmen der Verbindung C_2F zeigen, dass nach einem Sinterschritt von 700°C (2h) die Partikelgröße in etwa mit der Kristallitgröße von 50nm korreliert (Abb. 87 und Abb. 88). Bei einer Sintertemperatur von 1000°C (2h) steigt die Partikelgröße auf $0,5\mu\text{m}$ bis $2\mu\text{m}$ und es kommt zur Bildung von Partikeln mit gut ausgebildeten Kristallflächen (Abb. 89 und Abb. 90). Beim aluminiumreichen Brownmillerit $C_4A_{1,2}F_{0,8}$ ($x=1,2$) liegt die Partikelgröße zwischen 50nm und 200nm (Abb. 91 und Abb. 92) und ist damit bei gleichen Sinterbedingungen wesentlich geringer als beim eisenreichen Brownmillerit C_2F .

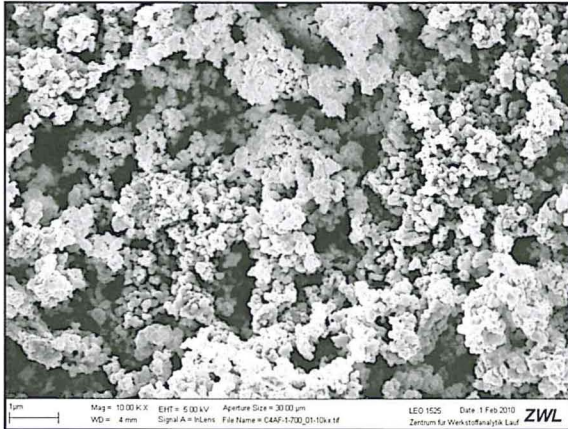


Abb. 87: REM-Aufnahme von C_2F , hergestellt mittels Polymer-Precursor-Synthese; Sinterschritt: 700°C (2h)

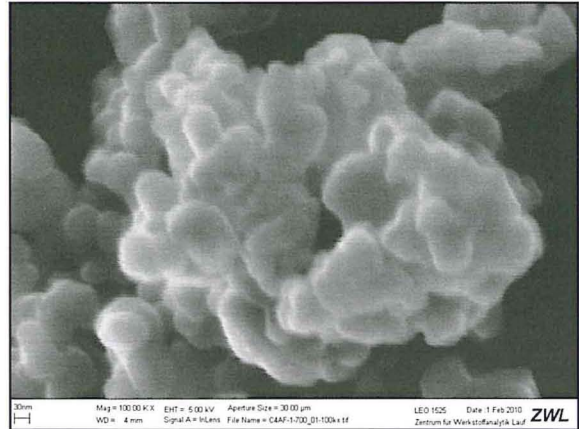


Abb. 88: REM-Aufnahme von C_2F , hergestellt mittels Polymer-Precursor-Synthese; Sinterschritt: 700°C (2h)

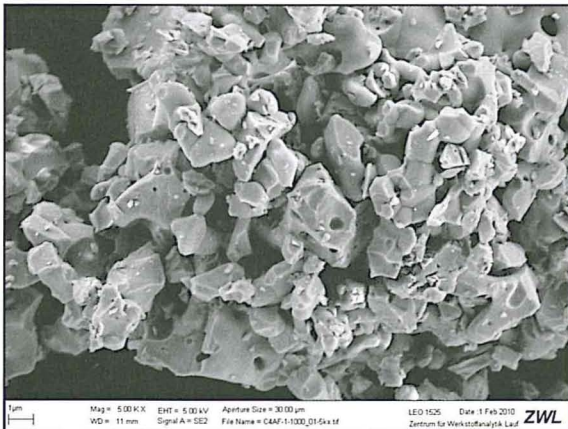


Abb. 89: REM-Aufnahme von C_2F , hergestellt mittels Polymer-Precursor-Synthese; Sinterschritt: 1000°C (2h)

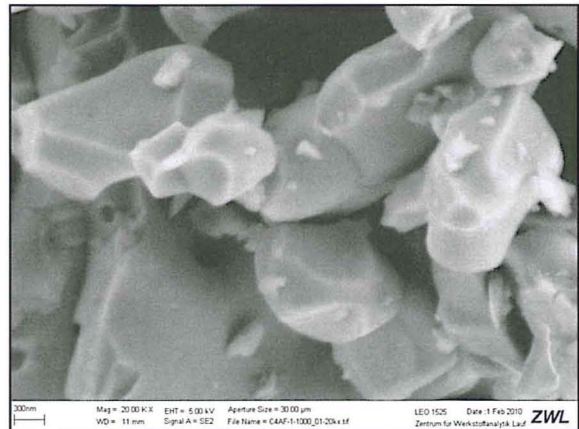


Abb. 90: REM-Aufnahme von C_2F , hergestellt mittels Polymer-Precursor-Synthese; Sinterschritt: 1000°C (2h)

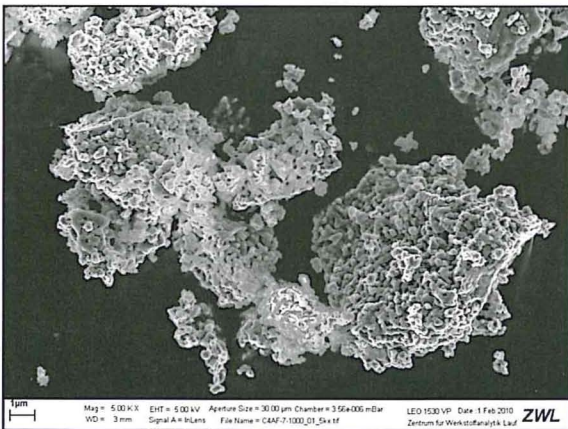


Abb. 91: REM-Aufnahme von $C_4A_{1,2}F_{0,8}$, hergestellt mittels Polymer-Precursor-Synthese; Sinterschritt: 1000°C (2h)

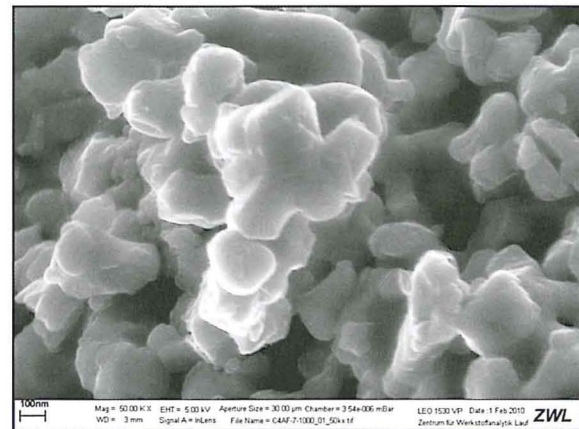


Abb. 92: REM-Aufnahme von $C_4A_{1,2}F_{0,8}$, hergestellt mittels Polymer-Precursor-Synthese; Sinterschritt: 1000°C (2h)

Es konnte somit gezeigt werden, dass sich eisenreiche Brownmillerite bereits ab 700°C bilden können. Bei der Synthese von aluminiumreichen Brownmilleriten ist für einen vollständigen Einbau des Aluminiums in den Brownmillerit eine höhere Sintertertemperatur von bis zu 1000°C (2h) notwendig. Bei niedrigen Sintertemperaturen und kleinen Kristallitgrößen bilden sich eisenreiche Brownmillerite in der Hochtemperaturmodifikation (RG: I2mb).

Die berechneten Kristallitgrößen zeigen, dass sich bei Kristallitgrößen von größer 90nm Brownmillerite mit der RG Pnma bilden. Zusätzlich korreliert die Farbänderung bei unterschiedlichen Sintertemperaturen mit der berechneten Kristallitgröße. Die Änderung der Strichfarbe (Zerkleinerung des Pulvers zwischen zwei unglasierten Porzellanplatten) des bei 1200°C (2h) gesinterten schwarzbraunen C_2F nach Hellbraun bestätigt die Abhängigkeit der Farbgebung von der Partikelgröße. Zusätzlich ist jedoch ein Einfluss des erhöhten Fe^{2+}/Fe^{3+} -Verhältnisses bei niedrigen Sintertemperaturen nicht auszuschließen. Die Änderung der Verhältnisse der Gitterkonstanten b_0/c_0 korreliert mit den Fe^{2+}/Fe^{3+} -Verhältnissen. Ein ähnliches Verhalten wurde bei Brownmilleriten von ABAKUMOV *et al.* (2003) beschrieben. Für eine genau strukturelle Erklärung sind jedoch weitere Untersuchungen notwendig.

Bei den Untersuchungen mittels **Verbrennungssynthese** wurde ausschließlich die Verbindung C_4AF synthetisiert. Die Untersuchungen zeigen, dass nach der Verbrennung bereits Brownmillerit und geringe Mengen an $CaCO_3$ vorliegen. Nach einem Sinterschritt von 2h bei 1000°C ist das C_4AF vollständig auskristallisiert. Die verfeinerten Gitterkonstanten der Verbindung sind in Tab. 25 angegeben. REM-Untersuchungen zeigen, dass die poröse Struktur des Precursors auch nach dem Sinterschritt bei 1000°C (2h) erhalten bleibt (Abb. 93 und Abb. 94) und die Korngröße zwischen 50nm und 200nm liegt (Abb. 95). Die Synthese von C_4AF war mittels **Sol-Gel-Methode** bei niedrigen Temperaturen nicht möglich. Es entstanden große Mengen an CaO, die erst bei 1200°C langsam zu C_4AF reagierten. Die Versuche wurden mit dieser Methode deshalb nicht weitergeführt.

Tab. 25: Verfeinerte Gitterkonstanten des C_4AF bei Verwendung des Precursors aus dem GNP

	T [°C]	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]	L _{Voi} [nm]
$Ca_4Al_{1,0}Fe_{1,0}O_5$	RT	I2mb	5,352 (2)	14,545 (3)	5,537 (2)	432,5 (6)	23
$Ca_4Al_{1,0}Fe_{1,0}O_5$	1000	I2mb	5,352 (2)	14,542 (3)	5,564 (2)	433,0 (6)	34

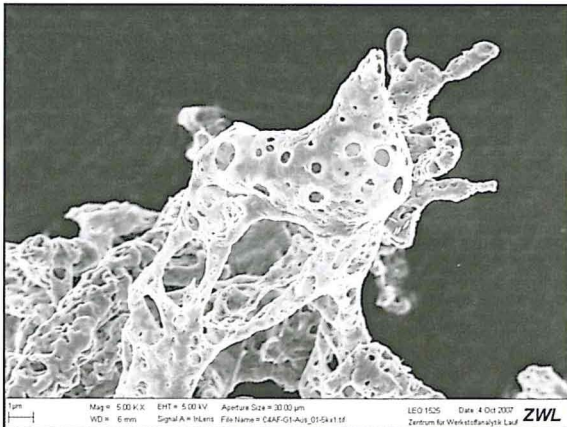


Abb. 93: REM-Aufnahme des C_4AF -Precursor, hergestellt mittels des GNP

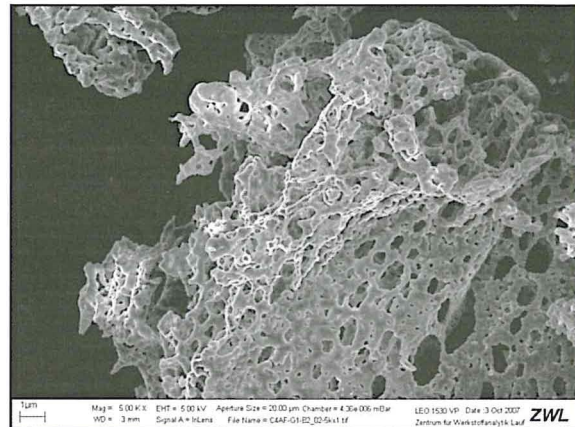


Abb. 94: REM-Aufnahme von C_4AF , hergestellt mittels des GNP; Sinterschritt: 1000°C (2h)

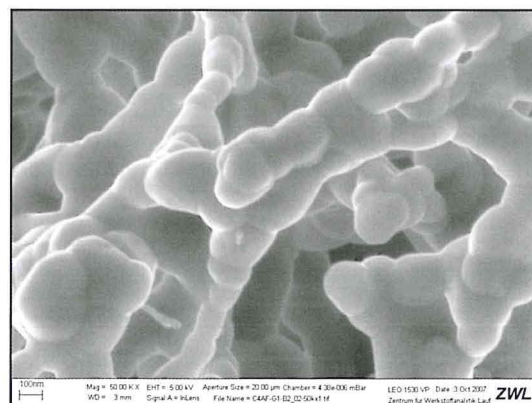


Abb. 95: REM-Aufnahme von C_4AF , hergestellt mittels des GNP; Sinterschritt: 1000°C (2h)

3.5. Calciumaluminiumsulfat - $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$)

Die Polymorphie des Ye'elimit $4\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SO}_3$ ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) und die mögliche Substitution mit Natrium und Eisen wurde von ANDAC & GLASSER (1994) beschrieben. PUERTAS *et al.* (1995) zeigten die Zersetzung von Ye'elimit, der über die Festkörpersynthese hergestellt wurde. Sie beschrieben, dass ab 1300°C SO_2 entweicht und dafür CA und C_{12}A_7 gebildet werden. PALOU *et al.* (2007) untersuchten die Phasenbildung und hydraulische Reaktivität von Sulfoaluminatbelitzement, der mittels einer Sol-Gel-Methode synthetisiert wurde und enthielten ebenfalls die Phase Ye'elimit. Ziel der eigenen Untersuchungen ist, Ye'elimit mit der Polymer-Precursor-Synthese bei niedrigen Sintertemperaturen herzustellen.

Bei Vergleichsuntersuchungen mittels **Festkörpersynthese** wurde das Pulver schrittweise bei 1000°C (2h), 1100°C (2h), 1200°C (2h) und 1300°C (2h) gesintert. Nach dem letzten Sinterschritt bei 1300°C (2h) lag reiner Ye'elimit in der orthorhombischen von CALOS *et al.* (1995) beschriebenen Modifikation vor (Abb. 96).

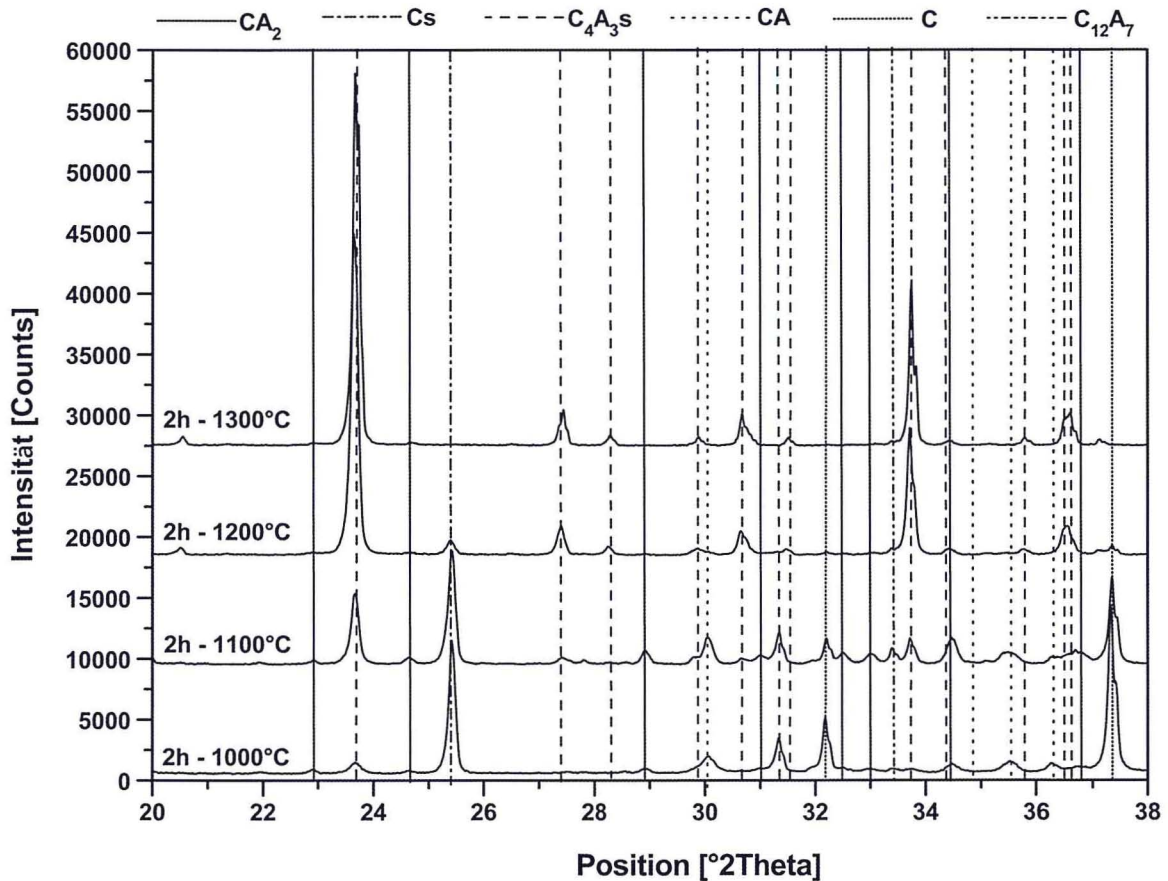


Abb. 96: XRD-Diagramme bei der Synthese von $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ mittels Festkörpersynthese aus CaO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und CaSO_4 (Cs) nach verschiedenen Sinterschritten

Unter Verwendung der **Polymer-Precursor-Synthese** mit den Ausgangssubstanzen Calciumnitrat-Hydrat, Aluminiumnitrat-Hydrat und der stöchiometrischen Menge an Schwefelsäure H_2SO_4 wurde der Polymerprecursor hergestellt. Beim Sintern des Precursors bei einer Temperatur von 1000°C (2h) entstehen zunächst orthorhombisches CA und CaSO_4 (Cs). Erst bei 1100°C beginnt sich $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ zu bilden. Bei 1200°C sind die Nebenphasen CA und Cs vorhanden. Bei weiteren Sinterschritten bei 1200°C oder der Verwendung von höheren Sintertemperaturen von 1300°C beginnt sich CaSO_4 zu zersetzen. Bei verkürzten Sinterzeiten und einer Sintertemperatur von 1300°C kommt es bereits zur Zersetzung des $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$. Unterhalb von 1200°C reagiert das orthorhombische CA nur sehr langsam mit Cs zu $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ (Abb. 97).

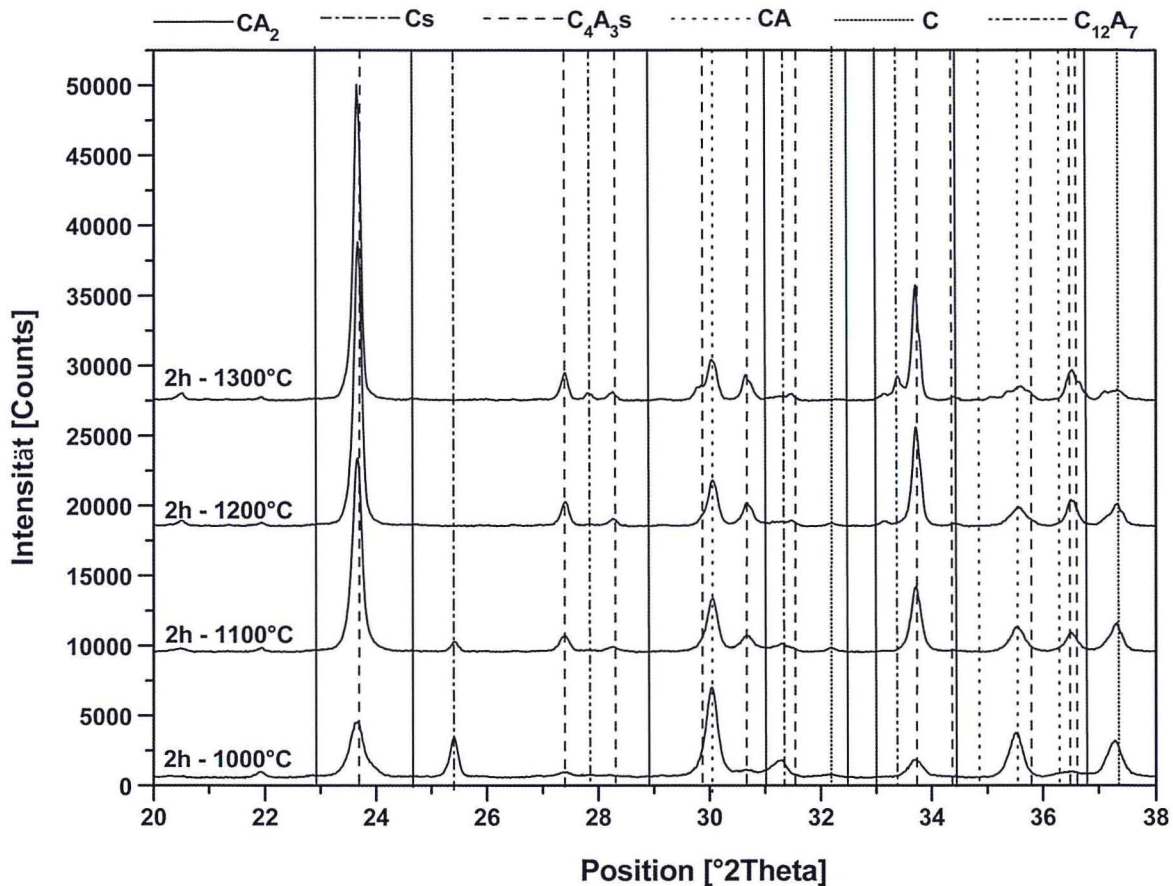


Abb. 97: XRD-Diagramme bei der Synthese von C_4A_3s mittels Polymer-Precursor-Synthese nach verschiedenen Sinterschritten

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Gehalt an Schwefelsäure bei der Herstellung des Polymerprecursors schrittweise um 10%, 20%, 30%, 50%, 70% und 100% im Vergleich zum Ausgangsgehalt erhöht. Die Synthesen erfolgten nach der Zersetzung des Polymers in einem verschlossenen Pt-Tiegel, um einen SO_3 -Gegendruck im Tiegel zu erzeugen, der der Zersetzungsreaktion entgegenwirkt. Bei einem zusätzlichen Sulfatgehalt von bis zu 70% und einer Sintertemperatur von $1200^\circ C$ (4h) traten sehr geringe Gehalte der Nebenphase CA auf. Bei 100% zusätzlichem Sulfatgehalt bildeten sich geringe Mengen an $CaSO_4$ als Nebenphase, durch deren Zersetzung bei längeren Sinterzeiten die Nebenphasen CaO entsteht. Ähnliche Probleme wurden bei Synthesen von NEUBAUER (1992) beschrieben, der versuchte SO_4^{2-} durch andere Anionen zu substituieren. Bei leichter flüchtigen Verbindungen erhielt er mittels Festkörpersynthese ebenfalls die Nebenphasen CA und $C_{12}A_7$.

Aus den Ergebnissen kann gefolgert werden, dass bei niedrigen Sintertemperaturen orthorhombisches CA und $CaSO_4$ stabil sind. Durch die höhere spezifische Oberfläche wird die Zersetzungstemperatur des $CaSO_4$ und des Ye'elimit stark gesenkt. Die reinphasige Synthese von Ye'elimit war somit bei den verwendeten Parametern mittels Polymer-Precursor-Synthese nicht möglich.

3.6. Calciumaluminiummagnesiumsilikate $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{32-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x\text{O}_{68}$

In diesem Kapitel soll versucht werden die tetragonale Phase $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{32-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x\text{O}_{68}$ die in einigen TZ vorkommt (PÖLLMANN *et al.* 2006) mittels Polymer-Precursor-Methode herzustellen. Die Phase wird auch als Hanic-Phase, Q-Phase oder Pleochroit bezeichnet und wurde von TOUZO *et al.* (2001) im TZ identifiziert. KAPRÁLIK & HANIC (1980) machten erste systematische Untersuchungen im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$. Aus deren Ergebnissen ergab sich die allgemeine Formel für Pleochroit mit: $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{32-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x\text{O}_{68}$ (mit: $2,5 < x < 3,5$). Sie erwähnten bereits, dass die reinphasige Synthese äußerst problematisch ist und häufig Nebenphasen an C_2AS , CA , C_{12}A_7 , C_2S , MgAl_2O_4 und MgO entstehen. Die Kristallstruktur des Pleochroit wurde dann von HANIC *et al.* (1980) beschrieben. SOURIE *et al.* (1994) zeigten, dass bei höheren SiO_2 -Gehalten Gehlenit als Nebenphase auftritt und machten Strukturvorschläge zu den Verwachsungen zwischen Pleochroit und Gehlenit. DÓNDONY & BUSECK (2001) bestätigen diese Verwachsungstheorien mit TEM-Untersuchungen und zeigten, dass die Anzahl der Gehlenit-Module (G) zwischen den $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MgO}_{10}$ -Modulen (X) im Pleochroit variieren kann (Abb. 98).

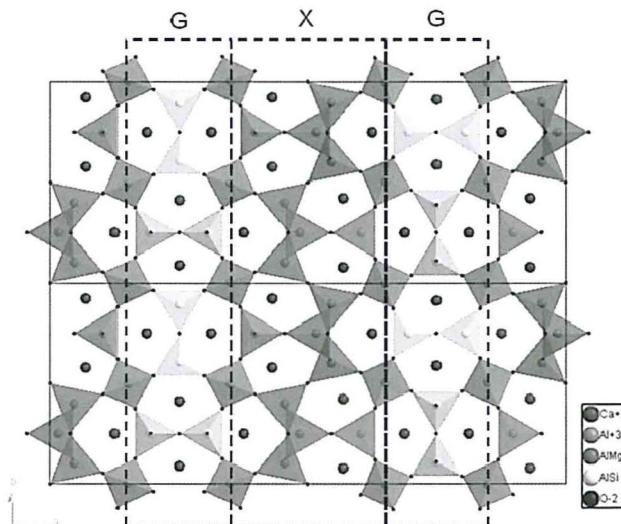


Abb. 98: Kristallstruktur des Pleochroits mit den eingezeichneten $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_8$ (G)- und $\text{Ca}_3\text{Al}_4\text{MgO}_{10}$ (X)-Modulen nach DÓNDONY & BUSECK (2001)

Der Einbau von Eisen bei unterschiedlichen Atmosphären und die Substitution von Mg^{2+} gegen Fe^{2+} und Al^{3+} gegen Fe^{3+} wurden von SOURIE *et al.* (1994) und PODWÓRNY *et al.* (2007) untersucht; ihnen gelangen jedoch keine reinphasigen Synthesen. MONTEIRO *et al.* (1989) erwähnten bereits, dass vermutlich eine vollständige Substitution von Zn^{2+} gegen Mg^{2+} möglich ist; sie konnten jedoch auch keine reinphasigen Verbindungen herstellen. Ziel der eigenen Untersuchungen ist die Phasenbildung und die Substitution von Mg^{2+} gegen Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} oder Co^{2+} zu untersuchen, da nach PÖLLMANN (2007; 2010) bei der Verwendung von Abfallstoffen diese Elemente mit auftreten können. Reinphasige Synthesen gelangen bis jetzt nur KAPRÁLIK & HANIC (1980) für die Verbindungen $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{25}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$, $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{25}\text{Mg}_{3,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{68}$ und $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$ bei einer Sinter Temperatur von 1257°C für eine Sinterzeit von 24h. Als Ausgangssubstanzen verwendeten sie in wässrigen Lösungen homogenisierte Metallnitrate, die sie trockneten und im Anschluss zersetzten.

In den ersten Versuchen wurde der Phasengehalt in Abhängigkeit von der Sinter Temperatur untersucht. Für diese Untersuchung wurde die von KAPRÁLIK & HANIC (1980) reinphasig synthetisierte Verbindung $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$ ($x=3$) mittels Polymer-Precursor-Synthese hergestellt. Es zeigte sich, dass bei der Sinter Temperatur von 900°C und 1000°C , nach der Zersetzung des Polymers orthorhombisches CA , C_{12}A_7 und Mischkristalle aus Gehlenit und Äkermanit (SWAINSON *et al.* 1992) entstehen. Das Polymer wurde aufgrunddessen bei 800°C zersetzt und das Produkt anschließend in einem auf 1200°C vorgeheiztem Ofen gesintert, um in den Stabilitätsbereich des

Pleochroits zu kommen und die Bildung der bei 1000°C stabilen Nebenphasen zu reduzieren. Trotz dieses Vorgehens entstehen geringe Mengen an Nebenphasen, die erst nach wiederholten Sinterschritten zwischen 1200°C und 1300°C langsam abnehmen.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Phasenbreite der Pleochroite untersucht. Dabei wurde ausgehend von der Formel von KAPRÁLIK & HANIC (1980) $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{32-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x\text{O}_{68}$ 2Al^{3+} gegen Si^{4+} und Mg^{2+} substituiert. Die Synthesen liegen somit in einer Ebene zwischen C_3A , CA und MgSiO_3 (MS), auf der Verbindungslinie zwischen dem hypothetischen „ C_5A_4 “ und $\text{C}_5\text{A}_3\text{MS}$ (Abb. 99).

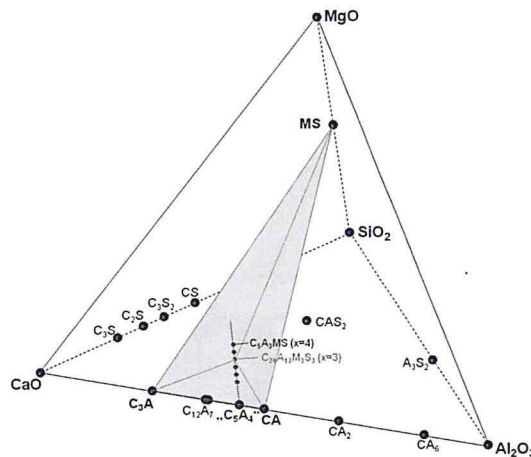


Abb. 99: Vierphasensystem $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ mit der eingezeichneten Ebene $\text{C}_3\text{A-CA-MS}$ und der Verbindungslinie zwischen dem hypothetischen „ C_5A_4 “ und $\text{C}_5\text{A}_3\text{MS}$ auf der nach der Formel $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{32-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x\text{O}_{68}$ (mit: $2,5 < x < 3,5$) von KAPRÁLIK & HANIC (1980) die Pleochroite liegen

Die Untersuchungen zeigen, dass nur für die Verbindung $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$ mit $x=3$ eine Reinphase entsteht. Bei $x < 3$ entsteht die Nebenphase CA und bei $x=1,5$ zusätzlich C_{12}A_7 . Bei Synthese mit $x > 3$ kommt es zusätzlich zur Bildung von Gehlenit. Abb. 100 zeigt einen Ausschnitt der XRD-Diagramme, bei denen 2Al^{3+} gegen Si^{4+} und Mg^{2+} substituiert wurden.

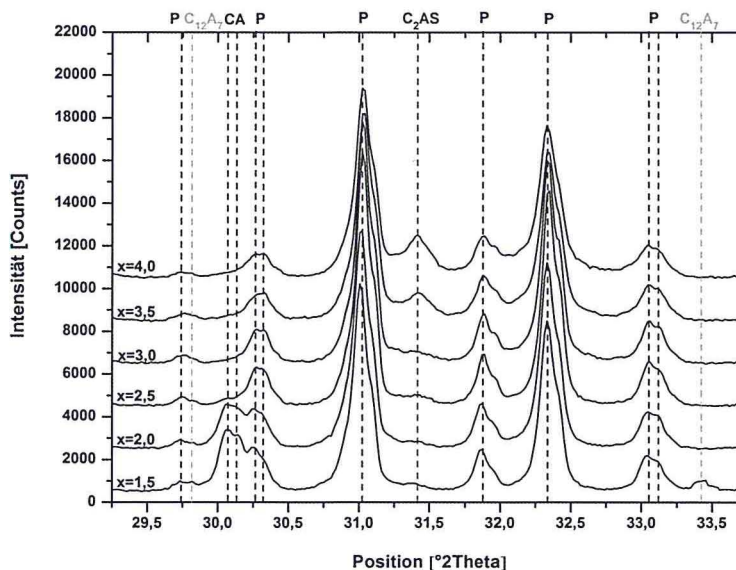


Abb. 100: Ausschnitt aus den XRD-Diagrammen bei denen x ($\text{Ca}_{20}\text{Al}_{32-2x}\text{Mg}_x\text{Si}_x\text{O}_{68}$) zwischen 1,5 und 4,0 variiert wurde; P=Pleochroit

In weiteren Experimenten sollte ermittelt werden, ob Mg^{2+} durch Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} oder Co^{2+} substituiert werden kann. Da bei den vorangehenden Versuchen Pleochroit nur mit $x=3$ reinphasig erhalten wurde, wurde für diese

Untersuchungen nur diese Verbindung verwendet. Die Untersuchungen zeigten, dass Co^{2+} und Zn^{2+} gegen Mg^{2+} ersetzt werden kann, Ni^{2+} und Cu^{2+} hingegen nicht bei den verwendeten Parametern in den Pleochroit eingebaut werden können. Bei der Substitution von Mg^{2+} gegen Ni^{2+} und Cu^{2+} bildet sich CA als Hauptphase; in geringen Konzentrationen liegen zusätzlich $\beta\text{-C}_2\text{S}$, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, C_{12}A_7 , C_2AS und die jeweiligen Oxide NiO bzw. CuO und Cu_2O vor (Tab. 26). Bei der Substitution von Mg^{2+} gegen Zn^{2+} kommt es zum Teil zum Verdampfen des Zn^{2+} . Als optimale Syntheseparameter wurde deshalb die Sinterzeit und Sinter Temperatur etwas reduziert und geringe Gehalte an Nebenphasen von Gehlenit in Kauf genommen. Die Verfeinerung des Co-Pleochroit ist in Abb. 101 und Abb. 102 dargestellt. Die verfeinerten Gitterkonstanten der Pleochroite sind in Tab. 27 aufgelistet.

Tab. 26: Phasenzusammensetzung nach den angegebenen Sinterschritten bei dem Versuch Mg^{2+} durch Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} oder Co^{2+} im Pleochroit zu ersetzen

Me^{2+}	Verbindung	Sinterschritt	Entstehende Phasen
Mg	$\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$	1300°C - 8h	Mg-Pleochroit (+sehr wenig C_2AS)
Co	$\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Co}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$	1270°C - 50h	Co-Pleochroit (+sehr wenig C_2AS)
Ni	$\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Ni}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$	1250°C - 5h	CA, $\beta\text{-C}_2\text{S}$, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, C_{12}A_7 , C_2AS , NiO
Cu	$\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Cu}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$	1250°C - 5h	CA, $\beta\text{-C}_2\text{S}$, $\gamma\text{-C}_2\text{S}$, C_{12}A_7 , C_2AS , CuO, Cu_2O
Zn	$\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Zn}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$	1250°C - 50h	Zn-Pleochroit, (+sehr wenig C_2AS)

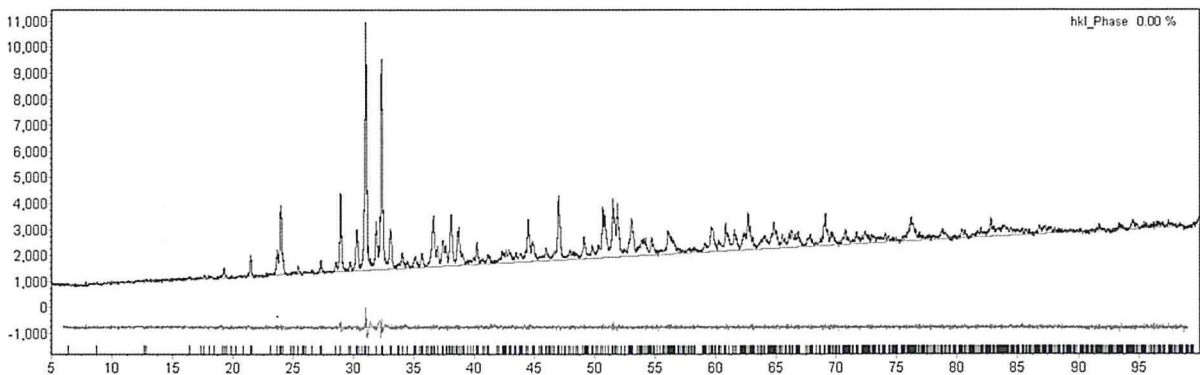


Abb. 101: Graphische Darstellung der Verfeinerung von $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Co}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$ mittels eines Pawley-Fits

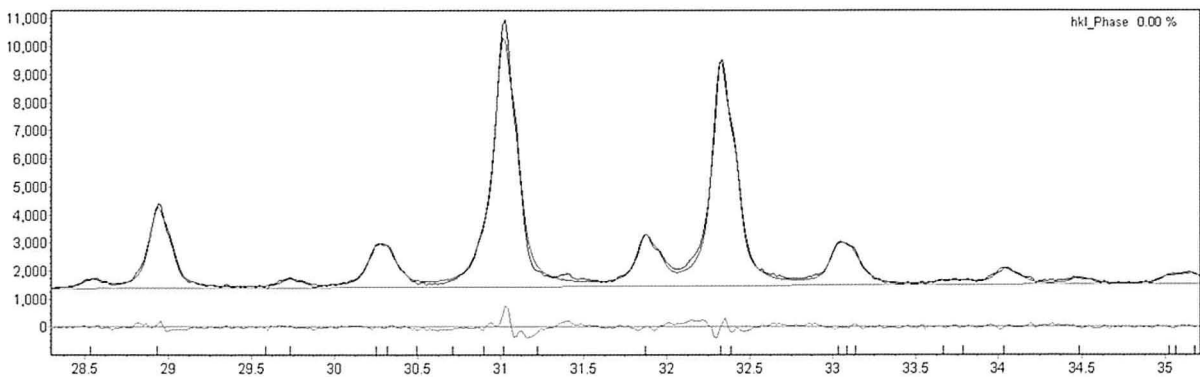


Abb. 102: Vergrößerte graphische Darstellung der Verfeinerung von $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Co}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$ mittels eines Pawley-Fits; Abweichungen im berechneten Diagramm bei $31,421^\circ$ Theta durch geringe Mengen Gehlenit

Tab. 27: Verfeinerte Gitterkonstanten der Pleochroite

Me^{2+}	Verbindung	T [°C]	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]
Mg	$\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$	1300	Pmmn	27,618 (2)	10,804 (2)	5,119 (1)	1527,4 (10)
Co	$\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Co}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$	1270	Pmmn	27,621 (2)	10,804 (2)	5,120 (1)	1528,0 (10)
Zn	$\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Zn}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$	1250	Pmmn	27,625 (2)	10,807 (2)	5,120 (1)	1530,5 (10)

3.7. Kurzzusammenfassung: Synthese und Phasenbildung der Zementphasen

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass sich ein Großteil der Zementphasen mittels alternativer Synthesemethoden mit mehreren hundert Kelvin niedrigeren Sintertemperaturen herstellen lässt. So konnte mittels Polymer-Precursor-Synthese α' - C_2S bei **650°C**, **CA** bei **900°C** und **C₂F** bei **700°C** synthetisiert werden. Bei Verwendung des GNP war die Herstellung von Calciumaluminaten bei ebenso niedrigen Sintertemperaturen möglich. Die „klassische“ Sol-Gel-Methode erwies sich aufgrund der langen Gelierungszeiten und aufwendigen Herstellung als unpraktisch. Zudem konnten die Zementphasen nicht reinphasig bei solch niedrigen Sintertemperaturen, wie sie bei der Polymer-Precursor-Synthese verwendet wurden, hergestellt werden. In der folgenden Tabelle sind die notwendigen Sintertemperaturen für die Herstellung reinphasiger Verbindungen zusammengefasst (Tab. 28).

Tab. 28: Notwendig Sinterschritte für den Erhalt der jeweiligen reinphasigen Verbindungen mittels verschiedener Synthesemethoden; *geringe Mengen an Nebenphasen

	Festkörper-synthese	Polymer-Precursor-Synthese	Glycin-Nitrate-Prozess	Sol-Gel-Methode
CA	1500°C (16h)	900°C (2h)	900°C (2h)	1500°C (16h)
C₅A₃	-	900°C (2h)	900°C (2h)	-
C₁₂A₇	1300°C (50h)	1200°C (2h)	1200°C (2h)	1300°C (30h)*
C₃A	1400°C (20h)	1200°C (2h)	1200°C (2h)	1400°C (2h)
amorphes CaO und A₂O₃	-	700°C (2h)	-	-
C₂S	1400°C (2h)	650°C (2h)	1000°C (2h)	1000°C (2h)
C₃S	1500°C (12h)	1500°C (12h)	1500°C (12h)	1500°C (12h)
C₂AS	-	1300°C (2h)	1300°C (2h)	-
CAS₂	1200°C (2h)	900°C (2h)	900°C (2h)	-
CAS	-	950°C (2h)	-	-
C₄A_{1,0}F_{1,0}	1250°C (60h)	1000°C (2h)	1000°C (2h)	1250°C (20h)*
C₂F	-	700°C (2h)	-	-
C₄A₃s	1300°C (60h)	1250°C (60h)*	-	-
C₅A₃MS	-	1300°C (8h)	-	-

Aufgrund der niedrigeren Sintertemperaturen und besseren Homogenisierung kommt es, verglichen mit der Festkörpersynthese, zusätzlich zur Bildung der folgenden metastabilen Verbindungen:

- **CA (orthorhombische Modifikation), C₅A₃,**
- **α' -C₂S, β -C₂S,**
- **eisenreiche Brownmillerite mit der RG I2mb,**
- **Yoshiokait und die beiden monoklinen Modifikationen des CAS₂.**

Fehlerbetrachtung der Meßergebnisse:

Für die verfeinerten Gitterkonstanten wurde der jeweilige Fehler unter Berücksichtigung der Kristallinität für alle Verbindungen abgeschätzt. Die absoluten Fehler für die mittleren verfeinerten Kristallitgrößen sollten mit $\pm 10\%$ angegeben werden (UVAROV & POPOV 2007). Die Berechnungen sind jedoch reproduzierbar und durch die

Verwendung der gleichen XRD-Geräteparameter und Verfeinerungsstrategien kann ein systematischer Fehler angenommen werden kann. Dadurch erlauben die Ergebnisse eine tendenzielle Beurteilung der Kristallitgrößen.

Die Partikelmorphologie der synthetisierten Pulver weichen von denen der konventionellen Zemente ab. Die absoluten Werte der spezifischen Oberfläche nach BLAINE sind daher untereinander nur bedingt vergleichbar. Die Messungen wurden trotz alledem durchgeführt, da aus den Ergebnissen in etwa die hydraulischen Reaktivitäten und der dafür benötigte Wassergehalt abgeschätzt werden kann.

Bei der Phasenbildung der Zementreinphasen aus amorphen Precursorphasen muss in Betracht gezogen werden, dass amorphe Phasen in geringen Prozentsätzen mit vorliegen, die jedoch diffraktometrisch nicht nachgewiesen werden können. Diese können dann auch zu einem geringen Teil die Hydratationskinetik bei den kalorimetrischen Messungen beeinflussen.

4. Hydratation der Zementphasen

In diesem Kapitel soll die hydraulische Reaktivität von den in Kapitel 3 synthetisierten Zementphasen beurteilt werden. Die kinetischen Messungen diesbezüglich werden mithilfe der Wärmeflusskalorimetrie durchgeführt. Aufgrund der höheren spezifischen Oberflächen bei den Zementphasen, die mittels Niedrigtemperatur-Synthese hergestellt wurden, steigt der Wasserbedarf bei der Hydratation an und muss infolge dessen für die jeweiligen Phasen optimiert werden. Ergänzend wurden röntgenographische und optische Untersuchungen an den Hydratationsprodukten durchgeführt.

4.1. Calciumaluminat (System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$)

Bei den Calciumaluminaten ist bekannt, dass calciumreichere Verbindungen schneller hydratisieren, was von GAWLICKI *et al.* (1984) gezeigt wurde.

4.1.1. $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA)

EDMONDS & MAJUMDAR (1988a) untersuchten das Hydratationsverhalten von CA in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei Temperaturen $<20^\circ\text{C}$ bildet sich nur die Hydratphase $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (CAH_{10}). Im Temperaturbereich zwischen 21°C und 30°C entsteht zusätzlich das lamellare Hydratationsprodukt $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_8). Bei Temperaturen von $>30^\circ\text{C}$ ist die Umwandlung zum stabilen Hydrogranat $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6) und Gibbsit $\text{Al}(\text{OH})_3$ (AH_3) beschleunigt bzw. entstehen diese Phasen direkt. Nach Untersuchungen von GÖTZ-NEUNHOEFFER (2006) ist der Zeitpunkt der Haupthydratationsreaktion von monoklinem CA bei verschiedenen Synthesen und der Zugabe von entsalztem Wasser nicht reproduzierbar. Es sollten daher für die Beurteilung der Reaktivität die freigesetzten Wärmemengen betrachtet werden. Ziel der eigenen Untersuchungen ist das Hydratationsverhalten des orthorhombischen CA zu untersuchen, die hydraulische Reaktivität des CA aus den verschiedenen Synthesemethoden zu vergleichen und das röntgenamorphe $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (Sintertemperaturen: $700^\circ\text{C}\cdot 2\text{h}$ und $800^\circ\text{C}\cdot 2\text{h}$), hergestellt mittels Polymer-Precursor-Synthese, zu hydratisieren. Zunächst wurde das Hydratationsverhalten des orthorhombischen CA, das mittels GNP hergestellt wurde, in Abhängigkeit vom W/F-Verhältnis untersucht, da dieses CA die größte Oberfläche besitzt.

Untersuchungen, bei denen das CA (GNP) bei verschiedenen W/F-Werten angemischt wurde, zeigten, dass es erst bei einem W/F-Wert von 8 zu einer pastösen Konsistenz beim Mischen kommt. Bei W/F-Werten von 6 und kleiner wird das Wasser sofort gebunden und eine Homogenisierung der Pasten ist daher nur bedingt möglich. Die Wärmeflusskurven zeigen, dass es unmittelbar nach der Zugabe des Wassers durch das Benetzen des CA bei einem W/F-Wert von 6 zum maximalen Wärmefluss kommt (Abb. 103). Die Berechnung der Wärmemenge bis 0,6h nach der Zugabe des Wassers zeigt, dass die maximale Wärme bei einem W/F-Wert von 8 frei wird (Abb. 104). Bei einem W/F-Wert von 10 nimmt der maximale Wärmefluss wieder ab und die Reaktion ist leicht verzögert. Bei der Hauptreaktion des CA (GNP) ist der Wärmefluss bei einem W/F-Wert von 8 maximal (Abb. 105). Die Berechnung der Wärmemenge zeigt bei diesem W/F-Wert einen maximalen Wert von 784J/g (Abb. 106). Bei einem W/F-Wert von 1 ist keine vollständige Hydratation zu CAH_{10} möglich, weshalb auch die freiwerdende Wärme begrenzt ist.

Röntgenographische Untersuchungen der Hydratationsprodukte nach 50h Hydratationszeit bestätigen, dass nur die Probe mit einem W/F-Verhältnis von 1 unvollständig hydratisiert ist. Die Probe mit dem W/F-Verhältnis von 2 zeigt den größten Anteil an kristallinem CAH_{10} . Mit steigendem W/F-Wert von 2 nach 10 nimmt der kristalline Anteil an CAH_{10} ab und der amorphe Anteil zu, zu sehen an dem erhöhten Untergrund in den Diagrammen in Abb. 107.

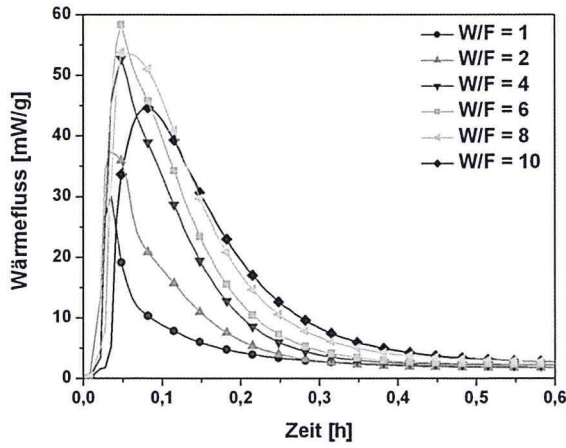


Abb. 103: Wärmefluss des CA (GNP) in Abhängigkeit vom W/F-Wert; $T=20^{\circ}\text{C}$; 0-0,6h

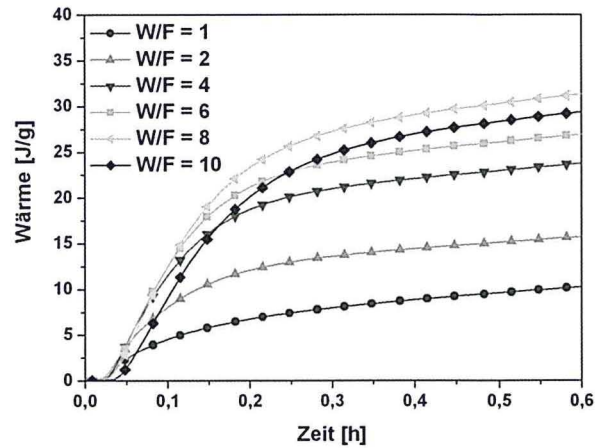


Abb. 104: Freigesetzte Wärme des CA (GNP) in Abhängigkeit vom W/F-Wert; $T=20^{\circ}\text{C}$; 0-0,6h

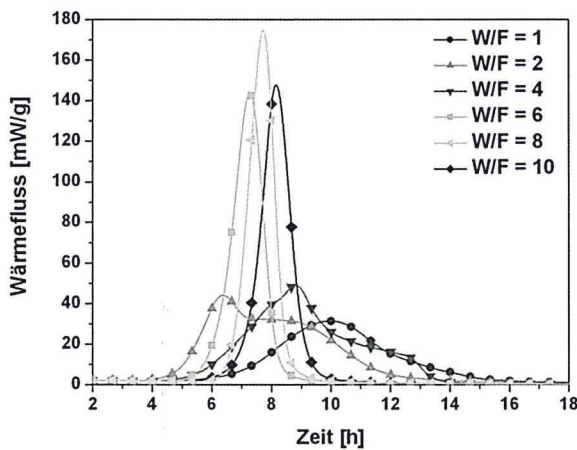


Abb. 105: Wärmefluss des CA (GNP) in Abhängigkeit vom W/F Wert; $T=20^{\circ}\text{C}$; 2-18h

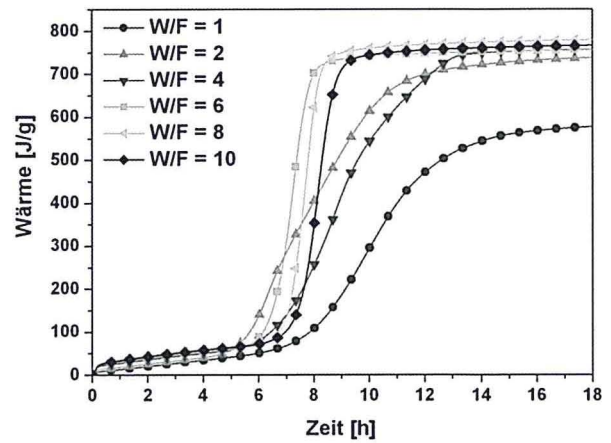


Abb. 106: Freigesetzte Wärme des CA (GNP) in Abhängigkeit vom W/F-Wert; $T=20^{\circ}\text{C}$; 2-18h

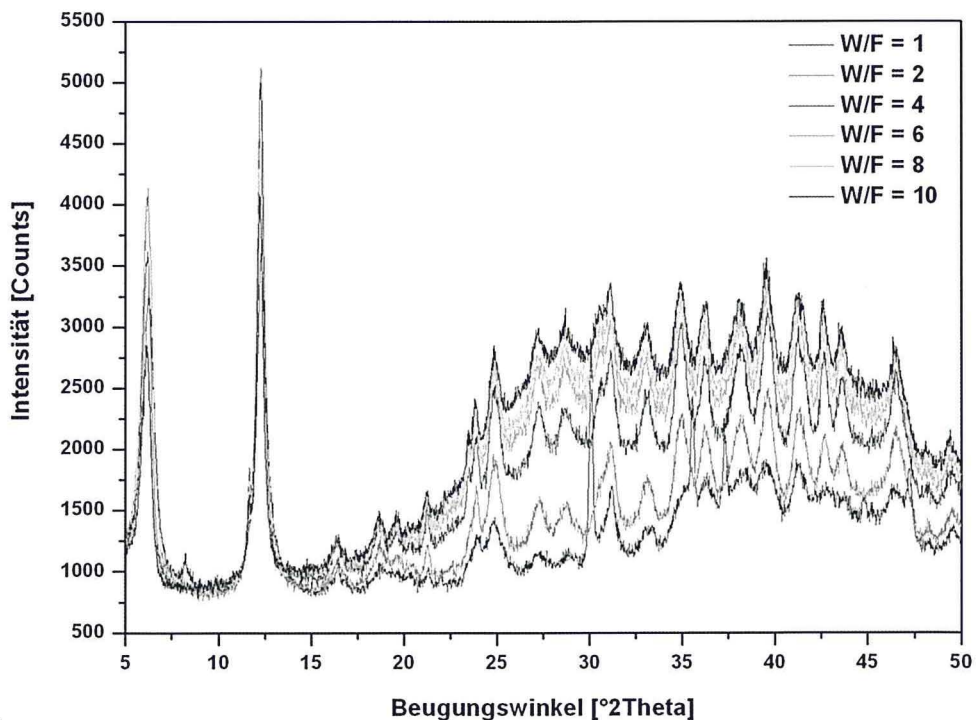


Abb. 107: XRD-Diagramme des hydratisierten CA (GNP) in Abhängigkeit vom W/F-Wert nach einer Hydrationszeit von 50h; $T=20^{\circ}\text{C}$

Im Anschluss wurde der Einfluss der Synthesemethode auf die hydraulische Reaktivität, mit denen das orthorhombische CA hergestellt wurde, untersucht (Abb. 108). CA, das mittels Polymer-Precursor-Synthese hergestellt wurde, zeigt einen erhöhten Wärmefluss vor der Haupthydratationsreaktion. Bei der Hauptreaktion kommt es zum maximalen Wärmefluss beim CA, das über den GNP hergestellt wurde (Abb. 109). Der Vergleich der freiwerdenden Wärme (Abb. 110) des orthorhombischen CA zeigt für beide Synthesemethoden im Rahmen des Fehlers vergleichbare Werte. Röntgenographische Untersuchungen nach 50h Hydratationszeit bestätigten, dass das CA in beiden Fällen vollständig hydratisiert ist. Das über die Festkörpersynthese und durch einen zusätzlichen Sinterprozess bei 1500°C aus orthorhombischem CA hergestellte monokline CA zeigt deutlich geringere Wärmeflüsse. Die freigesetzten Wärmemengen sind in beiden Fällen niedriger als die des orthorhombischen CA, das bei niedrigeren Sinter Temperaturen hergestellt wurde. Röntgenographische Untersuchungen nach 50h Hydratationszeit zeigen große Mengen an unhydratisiertem monoklinem CA. Bei der Hydratation, des über die Festkörpersynthese hergestelltem CA, kommt es neben CAH_{10} außerdem zur Bildung von geringen Mengen an C_2AH_8 und $C_2AH_{7,5}$.

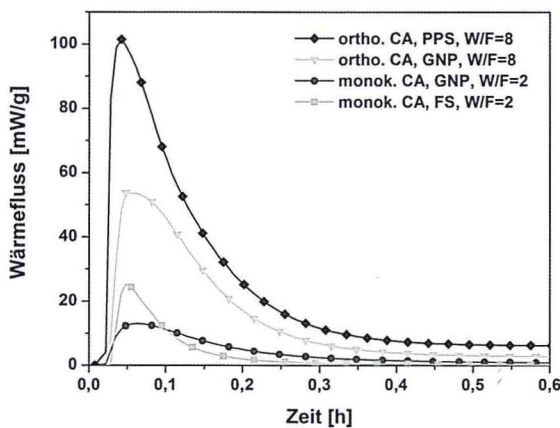


Abb. 108: Wärmefluss des orthorhombischen und monoklinen CA, hergestellt mittels verschiedener Synthesemethoden; $T=20^\circ\text{C}$; 0-0,6h

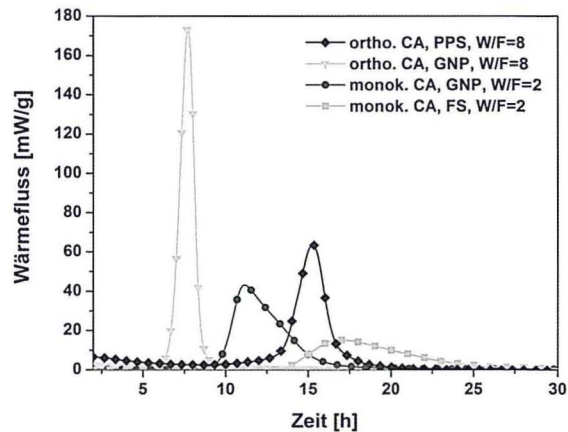


Abb. 109: Wärmefluss des orthorhombischen und monoklinen CA, hergestellt mittels verschiedener Synthesemethoden; $T=20^\circ\text{C}$; 2-30h

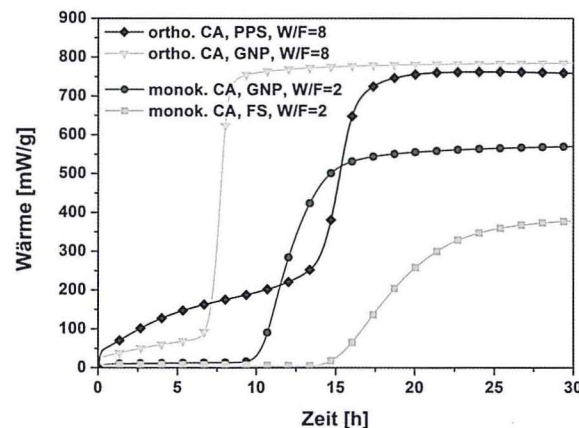


Abb. 110: Freigesetzte Wärme des orthorhombischen und monoklinen CA, hergestellt mittels verschiedener Synthesemethoden; $T=20^\circ\text{C}$; 0-30h

In einem weiteren Versuch konnte gezeigt werden, dass röntgenamorphes CA (700°C - 2h), hergestellt mittels Polymer-Precursor-Synthese, ebenfalls hydraulisch reaktiv ist. Das Maximum der Hauptreaktion setzt jedoch erst 70h nach der Zugabe von entsalztem Wasser ein (Abb. 111). Die Untersuchungen wurden deshalb mit gesättigter Calciumhydroxid-Lösung wiederholt, da nach GÖTZ-NEUNHOEFFER (2006) die Haupthydratationsreaktion dann bei vergleichbaren Hydratationszeiten stattfindet. Die hydraulischen Reaktivitäten des röntgenamorphen CA,

hergestellt bei einer Sintertemperatur von 700°C, erreichen einen maximalen Wärmefluss von 93mW/g; mit steigender Sintertemperatur des CA nimmt dieser ab (Abb. 112).

Die kalorimetrischen Untersuchungen zeigten somit, dass der schematische Hydratationsverlauf des orthorhombischen und amorphen CA analog dem des monoklinen CA ist, die maximalen Wärmeflüsse jedoch erhöht sind und das CA vollständig hydratisiert. Grund dafür ist unter anderem die höhere spezifische Oberfläche des orthorhombischen CA, da dies bei deutlich niedrigeren Sintertemperaturen hergestellt wurde.

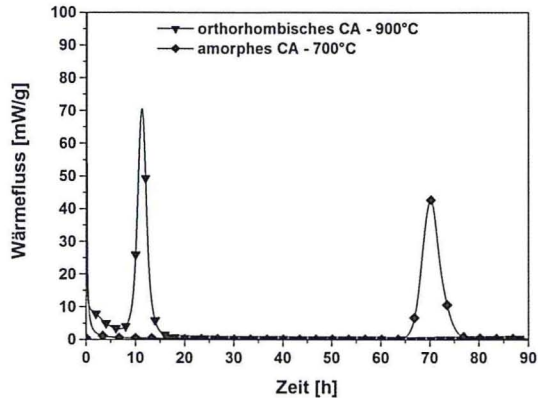


Abb. 111: Wärmefluss des CA (Polymer-Precursor-Synthese) in Abhängigkeit von der Sintertemperatur; $T=20^{\circ}\text{C}$; $W/F\text{-Wert}=8$

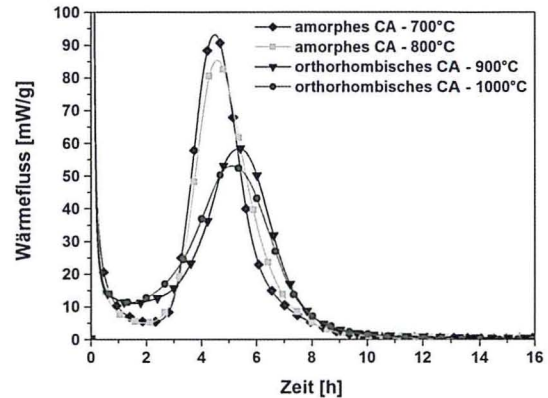


Abb. 112: Wärmefluss des CA (Polymer-Precursor-Synthese) in Abhängigkeit von der Sintertemperatur; $T=20^{\circ}\text{C}$; $W/F\text{-Wert}=8$ (W nur hier gesättigte Calciumhydroxid-Lösung)

Kryo-REM-Aufnahmen von PÖLLMANN *et al.* (2008) zeigten, dass die Hydratationsprodukte von kommerziellem TZ nach der Haupthydratationsreaktion dicht gepackt sind. Eigene Aufnahmen der Hydratationsprodukte des reinen orthorhombischen CA, das mittels Polymer-Precursor-Synthese hergestellt wurde, zeigen ebenfalls ein dichtes Gefüge. Dabei konnten die typische prismatische Form von CAH_{10} (SCRIVENER & TAYLOR 1990) beobachtet werden (Abb. 113 und Abb. 114). Zum Vergleich wurden Kryo-REM-Aufnahmen des monoklinen, über die Festkörpersynthese hergestellten, CA aufgenommen. Das Gefüge ist auch hier nach 15h Hydratationszeit sehr dicht. In einigen Fällen konnten jedoch lamellare Phasen (röntgenographisch: C_2AH_8 und $\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$) optisch nachgewiesen werden (Abb. 115).

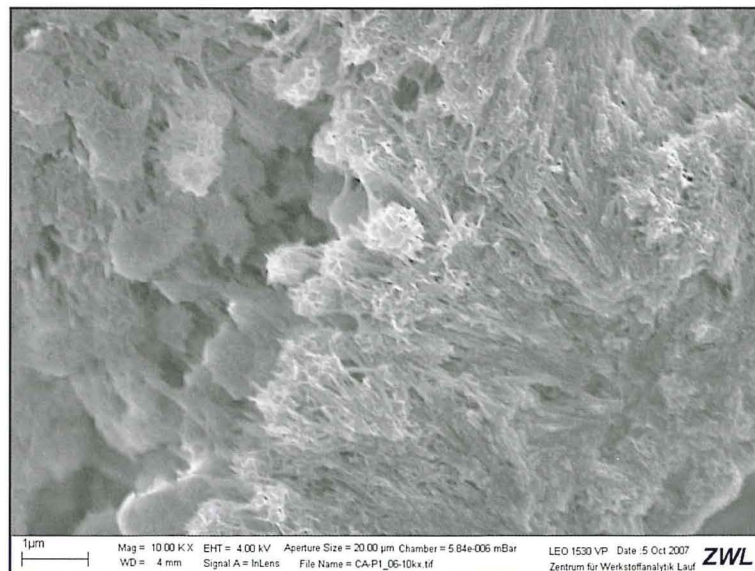


Abb. 113: Kryo-REM-Aufnahme von orthorhombischem CA, hergestellt mittels Polymer-Precursor-Synthese; Hydratationszeit: 14h; $W/F=8$

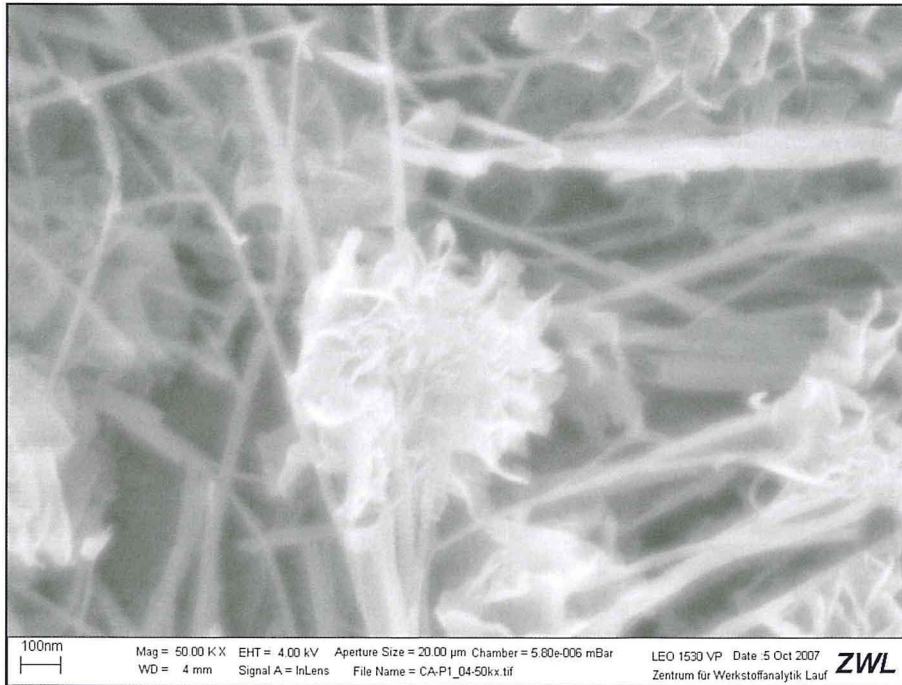


Abb. 114: Kryo-REM-Aufnahme von orthorhombischem CA, hergestellt mittels Polymer-Precursor-Synthese; Hydratationszeit: 14h; W/F=8



Abb. 115: Kryo-REM-Aufnahme von monoklinem CA, hergestellt mittels Festkörpersynthese; Hydratationszeit: 15h; W/F=2; vereinzelt sind lamellare Phasen beobachtbar, die röntgenographisch als C_2AH_8 und $C_2AH_{7,5}$ identifiziert wurden

4.1.2. $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7)

Das Hydratationsverhalten von C_{12}A_7 wurde von EDMONDS & MAJUMDAR (1988b) untersucht. Demnach entsteht neben amorphen gelartigen Phasen als kristalline Hydratationsprodukte unterhalb von 20°C C_2AH_8 und CAH_{10} , zwischen 20°C und 30°C nur C_2AH_8 und über 30°C wird die Umwandlung zum stabilen Hydrogranat C_3AH_6 und Gibbsit AH_3 beschleunigt. EDMONDS & MAJUMDAR (1988b) beschreiben weiter, dass der Großteil der entstehenden Hydratphasen röntgenamorph ist und die Bildung der kristallinen Phasen bei 20°C nicht mit den kalorimetrischen Untersuchungen korreliert. Bei 20°C beobachteten sie eine verzögerte Hydratationsreaktion während es bei höheren (40°C) oder niedrigeren (4°C) Temperaturen zu einer beschleunigenden Hydratationsreaktion kommt. Die Verzögerung erklärten sie mit einer erschwerten Keimbildung des C_2AH_8 bei einer Temperatur um 20°C .

You *et al.* (2006) zeigten den Einfluss der Kristallinität des C_{12}A_7 auf das Hydratationsverhalten. Nach deren Untersuchungen sind bei den Wärmeflusskurven des C_{12}A_7 zwei Maxima (Peaks) zu erkennen. Beim ersten Maximum ist der Wärmefluss bei der amorphen Probe stark erhöht gegenüber der gut kristallinen Probe. Das zweite Hydratationsmaximum ist bei der amorphen Probe zu früheren Zeiten verschoben und wesentlich geringer. Die freigeordnete Wärme ist nach 72h beim kristallinen C_{12}A_7 höher als beim amorphen C_{12}A_7 . Sie führen dieses Verhalten auf die schnelle Bildung einer dichten Hydrathülle (1.Maximum) um das amorphe C_{12}A_7 zurück, was in der weiteren Hydratationsreaktion (2.Maximum) den Ionentransport durch diese Hülle hemmt.

QIJUN *et al.* (1997) untersuchten das Hydratationsverhalten von $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur und stellten fest, dass bei einer Temperatur von 30°C nach einer Hydrationszeit von 2h der Hydratationsgrad maximal ist. Bei niedrigeren Temperaturen ist das anfängliche Lösen des $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$ langsamer, dafür verläuft die Reaktion im Anschluss beschleunigt ab und das $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$ ist zu einem früheren Zeitpunkt vollständig hydratisiert. Grund für die gehemmte Reaktion bei höheren Temperaturen ist nach QIJUN *et al.* (1997), dass das schnelle Ausfallen von Hydratationsprodukten um die $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$ -Körner zur Bildung einer dichten Hydrathülle führt, die die weitere Hydratation hemmt. Dagegen bilden sich die Hydratphasen bei niedrigeren Temperaturen langsamer, sind besser kristallin und die Hydrathülle ist folglich durchlässiger. Des Weiteren zeigten sie, dass mit einer höheren spezifischen Oberfläche und höherem Wassergehalt auch der Hydratationsgrad zunimmt.

In den eigenen Untersuchungen soll die Reaktivität des C_{12}A_7 aus den verschiedenen Synthesemethoden verglichen werden und zusätzlich der Hydratationsverlauf in dem Temperaturbereich zwischen 10°C und 30°C näher betrachtet werden.

Zu Beginn der Untersuchungen wurde für das über die Niedrigtemperatur-Synthesemethoden hergestellte C_{12}A_7 ein notwendiger Wassergehalt von 2 ermittelt. Dieser W/F-Wert ist verglichen mit dem von CA, das mittels der Niedrigtemperatur-Synthesemethoden hergestellt wurde, niedriger, da die spezifischen Oberflächen durch die relativ hohe Sintertemperatur von 1200°C (2h), die zur Synthese von C_{12}A_7 notwendig ist, ein starkes Abnehmen der spezifischen Oberfläche und Porosität zur Folge hat. Da die Proben der Festkörpersynthese zu Vergleichszwecken mit dem gleichen W/F-Wert präpariert werden sollten, wurde der Einfluss des W/F-Wertes auf das Hydratationsverhalten untersucht. Wie bereits von QIJUN *et al.* (1997) beschrieben, beschleunigt ein höherer W/F-Wert das System leicht (Abb. 116 und Abb. 117). Da der Einfluss jedoch sehr gering ist wurde beim C_{12}A_7 für alle Messungen ein W/F-Wert von 2 verwendet.

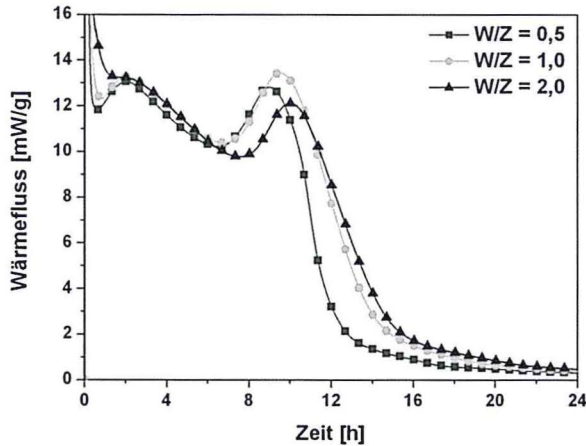


Abb. 116: Wärmefluss von $C_{12}A_7$ (Festkörpersynthese) in Abhängigkeit vom W/F-Wert; $T=20^\circ C$

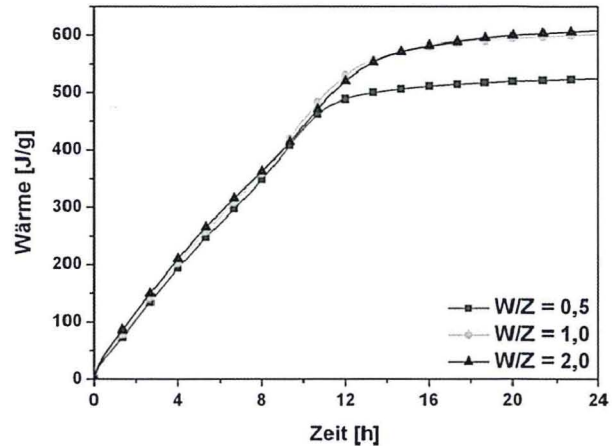


Abb. 117: Freigesetzte Wärme von $C_{12}A_7$ (Festkörpersynthese) in Abhängigkeit vom W/F-Wert; $T=20^\circ C$

In Abb. 118 ist der Wärmefluss bei verschiedenen Temperaturen von $C_{12}A_7$, das mittels Festkörpersynthese hergestellt wurde, dargestellt. Das **Maximum des ersten Peaks** nimmt mit niedrigeren Temperaturen ab. Dies ist mit der geringeren Löslichkeit des $C_{12}A_7$ bei tieferen Temperaturen zu erklären und korreliert mit den Untersuchungen von QIJUN *et al.* (1997). Bei der temperaturabhängigen Hydratation von $C_{12}A_7$, synthetisiert mittels GNP (Abb. 122 und Abb. 123) und Polymer-Precursor-Synthese (Abb. 120 und Abb. 121), sind tendenziell die gleichen Effekte zu beobachten. Die Wärmeflüsse sind jedoch aufgrund der höheren spezifischen Oberfläche und niedrigeren Sintertemperatur, verglichen mit der Festkörpersynthese, deutlich höher. Das **Maximum der zweiten Hydratationsreaktion** nimmt mit fallender Temperatur zu. Dies ist auf die Bildung von weniger dichten oder dünneren Hydrathüllen um die $C_{12}A_7$ -Körner bei niedrigen Temperaturen zurückzuführen (erster Peak). Dadurch ist ein Ionentransport durch die porösere Hydrathülle möglich und damit auch eine stärker fortschreitende Hydratationsreaktion. Das Maximum der zweiten Hydratationsreaktion von $C_{12}A_7$, das mittels Festkörpersynthese hergestellt wurde, ist bei $15^\circ C$ maximal verzögert, was mit der langsameren Keimbildung von C_2AH_8 bei diesen Temperaturen erklärt wird (EDMONDS & MAJUMDAR 1988b). Bei der Hydratation von $C_{12}A_7$, hergestellt *via* Polymer-Precursor-Synthese oder GNP, ist die maximale Verzögerung bei einer Temperatur von $20^\circ C$ zu beobachten.

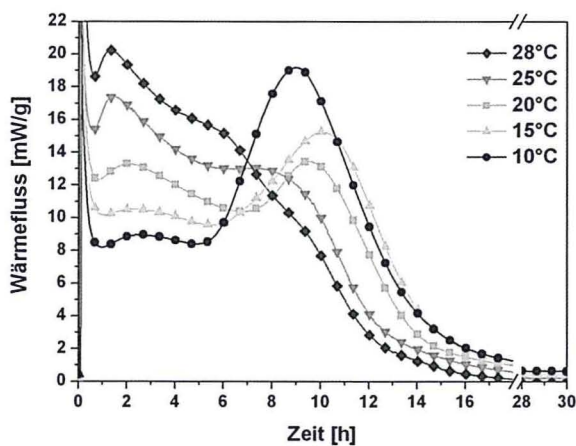


Abb. 118: Wärmefluss von $C_{12}A_7$ (Festkörpersynthese) in Abhängigkeit von der Temperatur; $W/F=2$

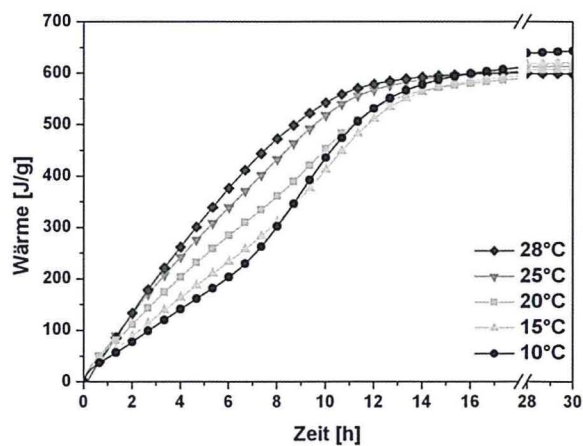


Abb. 119: Freigesetzte Wärme von $C_{12}A_7$ (Festkörpersynthese) in Abhängigkeit von der Temperatur; $W/F=2$

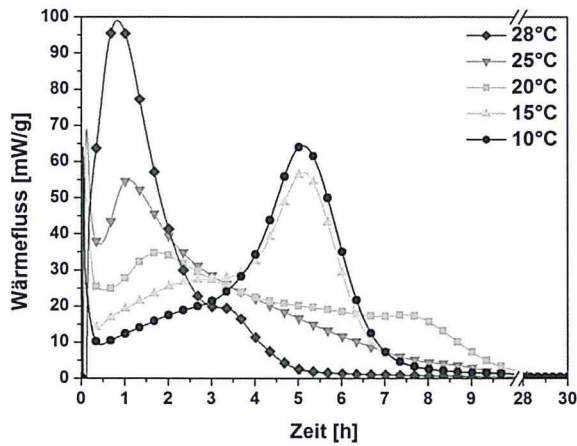


Abb. 120: Wärmefluss von $C_{12}A_7$ (Polymer-Precursor-Synthese) in Abhängigkeit von der Temperatur; $W/F=2$

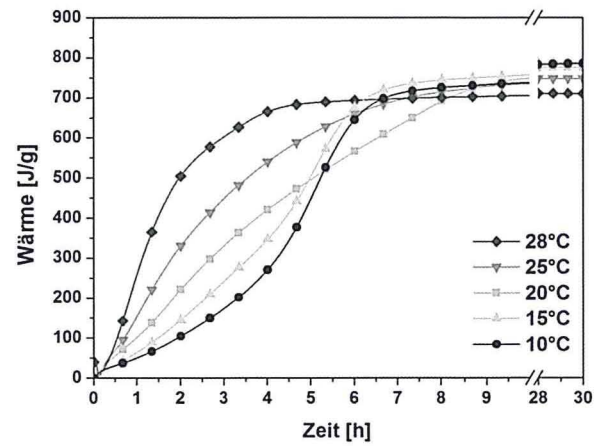


Abb. 121: Freigesetzte Wärme von $C_{12}A_7$ (Polymer-Precursor-Synthese) in Abhängigkeit von der Temperatur; $W/F=2$

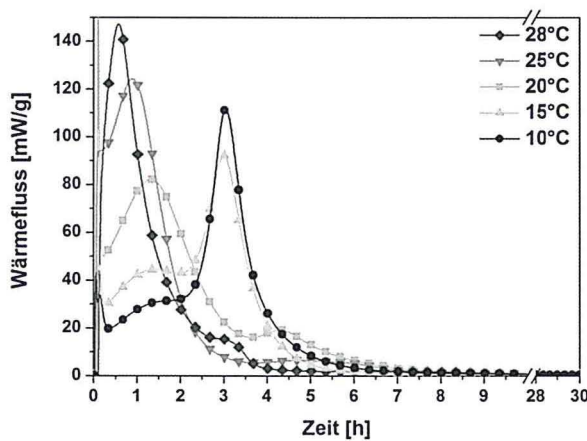


Abb. 122: Wärmefluss von $C_{12}A_7$ (GNP) in Abhängigkeit von der Temperatur; $W/F=2$

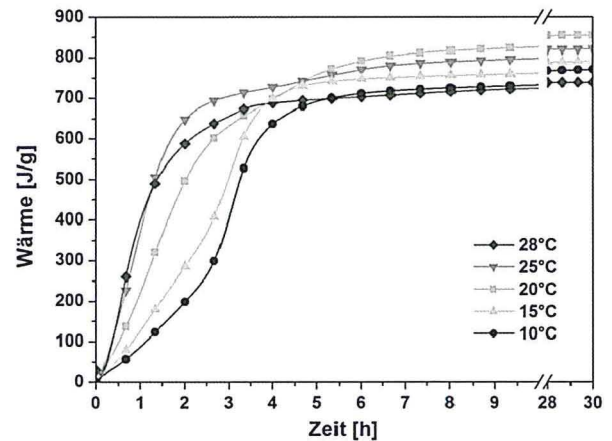


Abb. 123: Freigesetzte Wärme von $C_{12}A_7$ (GNP) in Abhängigkeit von der Temperatur; $W/F=2$

Die freigesetzten Wärmemengen sind bei den verschiedenen Temperaturen nur bedingt vergleichbar, da es zur Bildung von unterschiedlichen Hydratationsprodukten kommt. Sie wurden trotz alledem dargestellt, um zu zeigen, dass es bei niedrigen Temperaturen von 10°C analog zum $11\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaF}_2$ wie von QIJUN *et al.* (1997) gezeigt, zur weiteren Hydratationsreaktion bis 30h nach der Wasserzugabe kommt. Dagegen konnte bei einer Hydratationstemperatur von 28°C nach 18h, trotz ausreichend Wasser und mittels XRD nachgewiesenem unreaktierten $C_{12}A_7$, keine fortschreitende Reaktion mehr gemessen werden.

Beim direkten Vergleich der Reaktivitäten des $C_{12}A_7$, hergestellt mittels verschiedener Synthesemethoden, zeigte sich, dass bei einer Temperatur von 20°C das über den GNP hergestellte $C_{12}A_7$ die höchste Reaktivität besitzt (Abb. 124 und Abb. 125). Grund dafür sind in erster Linie die höheren spezifischen Oberflächen bei dem über die Niedrigtemperatur-Synthesemethoden hergestellten $C_{12}A_7$. Zusätzlich muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass auch die niedrigere Sintertemperatur und damit eine höhere Anzahl an Oberflächendefekten die hydraulische Reaktivität beeinflusst.

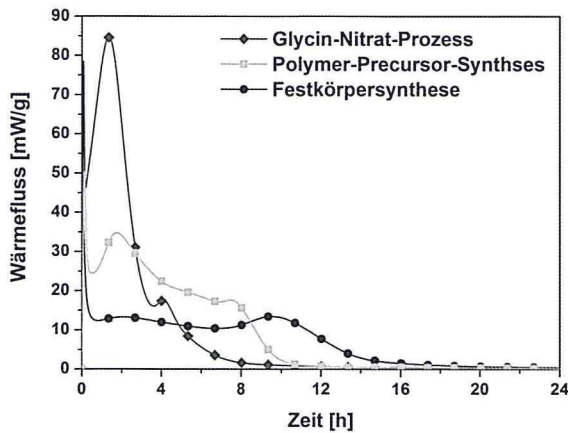


Abb. 124: Wärmefluss von $C_{12}A_7$ in Abhängigkeit von der Synthesemethode; $W/F=2$; $T=20^\circ C$

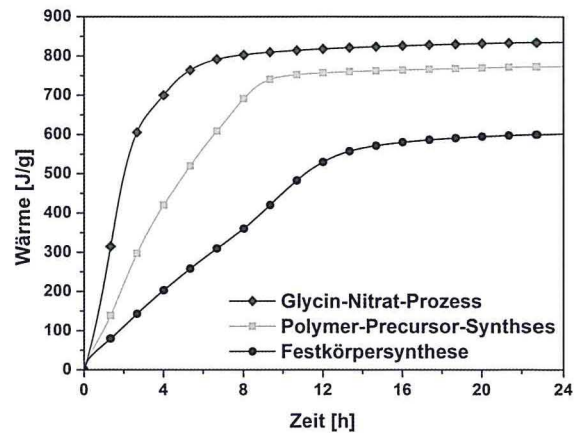


Abb. 125: Freigesetzte Wärme von $C_{12}A_7$ in Abhängigkeit von der Synthesemethode; $W/F=2$; $T=20^\circ C$

Bei der röntgenographischen Charakterisierung der Hydratationsprodukte 50h nach der Wasserzugabe zum $C_{12}A_7$ (Festkörpersynthese) konnten bei $<20^\circ C$ eine Mischung von CAH_{10} , C_2AH_8 und $C_2AH_{7,5}$ identifiziert werden. Bei $20^\circ C$ und $25^\circ C$ kristallisieren C_2AH_8 und $C_2AH_{7,5}$ aus. Bei $28^\circ C$ kommt es zusätzlich zur Bildung von sehr geringen Mengen an C_3AH_6 . Beim $C_{12}A_7$ aus dem GNP und der Polymer-Precursor-Synthese kommt es zur Bildung der gleichen Hydratphasen mit der Ausnahme, dass keine oder nur sehr geringe Mengen an $C_2AH_{7,5}$ entstehen und das $C_{12}A_7$ nach 50h Hydratationszeit bereits vollständig hydratisiert ist. Die röntgenographischen Untersuchungen der Hydratationsprodukte von hochreaktivem $C_{12}A_7$ (GNP) zeigen außerdem, dass das C_2AH_8 wesentlich besser kristallin ist als die Hydratationsprodukte des mittels Festkörpersynthese hergestelltem $C_{12}A_7$. Dies stimmt mit den Beobachtungen von SCHELLER & KUZEL (1974) überein, die bei der Hydratation von Calciumaluminat-Gläsern eine erhöhte Kristallinität der lamellaren Hydratationsprodukte feststellten.

Kryo-REM-Untersuchungen sollten die Theorien bestätigen, dass sich Hydrathüllen um die $C_{12}A_7$ -Körner bilden. Die Aufnahmen erfolgten 2h nach der Zugabe des Wassers, wobei während der Hydratation eine Temperatur von $20^\circ C$ herrschte. Abb. 126 zeigt hydratisiertes $C_{12}A_7$, das mittels des GNP hergestellt wurde. Dieses poröse $C_{12}A_7$ ist mit einer dichten Hydrathülle überzogen (Abb. 126a). Im gefrorenen Wasser sind Ausfällungen als Folge des Gefrierprozesses zu beobachten (Abb. 126b). Im rechten Bildrand sind erste Hydratationsprodukte zu sehen, die sich aus der Lösung bilden (Abb. 126c). Beim Vergleich der Hydrathüllen des $C_{12}A_7$, ist zu erkennen, dass die Hydrathüllen bei dem mittels Festkörpersynthese hergestelltem $C_{12}A_7$ wesentlich poröser sind als bei dem mittels GNP hergestelltem $C_{12}A_7$ (Abb. 127 und Abb. 128). Damit zeigen die Untersuchungen, dass neben der höheren spezifischen Oberfläche auch die niedrigere Sintertemperatur und die damit verbundene höhere Anzahl an Gitterdefekten zu einer höheren hydraulischen Reaktivität des $C_{12}A_7$ beitragen. Die Ergebnisse korrelieren damit auch mit denen von You *et al.* (2006), die dichtere Hydrathüllen bei schlechter kristallinem $C_{12}A_7$ nachgewiesen haben.

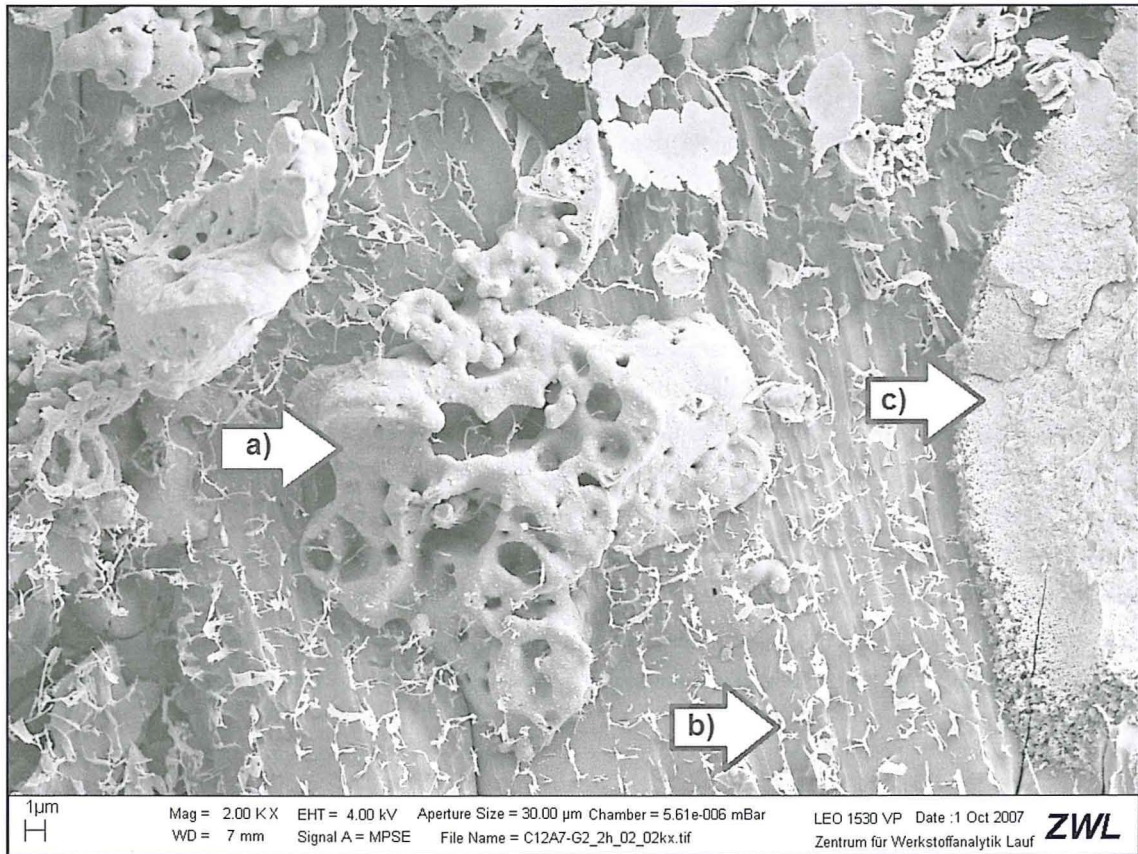


Abb. 126: Kryo-REM-Aufnahme von $C_{12}A_7$ synthetisiert mittels des GNP; Hydratationszeit: 2h; $W/F=2$; $T=20^\circ\text{C}$; a) $C_{12}A_7$ -Korn mit Hydrathülle, b) Ausfällungen aus der gefrorenen Lösung, c) feinkristalline Hydratationsprodukte

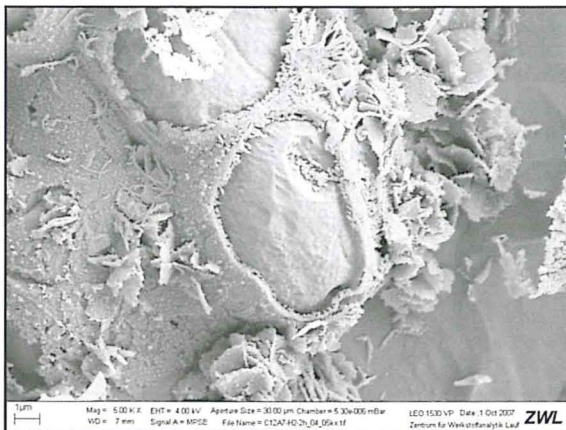


Abb. 127: Kryo-REM-Aufnahme von $C_{12}A_7$, synthetisiert mittels Festkörpersynthese; Hydratationszeit: 2h; $W/Z=2$; $T=20^\circ\text{C}$; $C_{12}A_7$ -Korn mit grobkristalliner poröser Hydrathülle

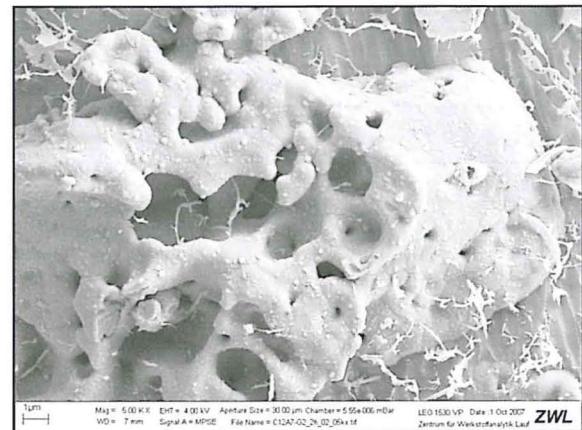


Abb. 128: Kryo-REM-Aufnahme von $C_{12}A_7$, synthetisiert mittels des GNP; Hydratationszeit: 2h; $W/Z=2$; $T=20^\circ\text{C}$; $C_{12}A_7$ -Korn mit feinkristalliner dichter Hydrathülle

4.1.2.1. $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 8\pm x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_2\text{AH}_{8\pm x}$)

Gründe für den geringeren Anteil an $\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$ und höheren Anteil an C_2AH_8 bei der Hydratation von hochreaktivem C_{12}A_7 , das mittels GNP oder Polymer-Precursor-Synthese hergestellt wurde, werden im fortlaufenden Kapitel geklärt.

C_2AH_8 und $\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$ gehören zur Gruppe der AFm-Phasen und sind aus der Hauptschicht $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$ und einer

Zwischenschicht mit variablem Wassergehalt $[\text{Al}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ aufgebaut. Abhängig von Temperatur, Luftfeuchte und Druck sind mehrere Hydratstufen bekannt, die in der Literatur anhand des d-Werts des ersten 0 0 l-Reflexes beschrieben werden (ist in Klammern nach der Verbindung angegeben). Übereinstimmend wurde dabei gezeigt, dass die lamellaren Phasen als hexagonale oder pseudo-hexagonale Blättchen kristallisieren. So beschrieb ROBERTS (1957), dass $\alpha\text{-C}_2\text{AH}_8$ (10,7Å) und $\beta\text{-C}_2\text{AH}_8$ (10,4Å) existieren und es bei der Dehydratation zur Bildung von $\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$ (10,6Å) kommt. ARUJA (1960) schlug für $\alpha\text{-C}_2\text{AH}_8$ eine hexagonale Elementarzelle mit einem c_0 -Gitterparameter von 22Å oder 64Å vor. ARUJA (1961) diskutierte zudem eine mögliche Mischkristallbildung des C_2AH_8 mit dem $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ (C_4AH_{19}). Nach SCHELLER & KUZEL (1974) existiert nur C_2AH_8 (10,7Å) und $\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$ (10,4Å), die Hydratstufe mit einem Basisabstand von 10,6Å (ROBERTS 1957) bezeichneten sie als zwischenzeitliches Dehydratationsprodukt des C_2AH_8 . UKRAINCZYK *et al.* (2007) zeigten das Dehydratationsverhalten bei höheren Temperaturen bzw. geringeren Luftfeuchten vom C_2AH_8 zum $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_5) bzw. $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (C_2AH_4). Das Dehydratationsverhalten mittels DSC wurde von DAS *et al.* (1996) untersucht. *In-situ* XRD-Untersuchungen an Tonerdezementen unter Verwendung eines Probenträgers mit Kapton-Folie von GÖTZ-NEUNHOEFFER (2006) und PÖLLMANN *et al.* (2008) zeigten, dass bei der Hydratation von Calciumaluminaten zunächst C_2AH_8 entsteht, das nach kurzer Zeit zu $\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$ dehydratisiert. Weitere *in-situ* XRD-Experimente zur Hydratation von C_3A wurden von CHRISTENSEN *et al.* (2003) durchgeführt. In Tab. 29 sind Gitterparameter und Basisabstände der lamellaren Phasen zum $\text{C}_2\text{AH}_{8\pm x}$ aus der Literatur zusammengefasst.

Tab. 29: Bekannte kristallographische Parameter zu den Hydratstufen des $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\pm x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{C}_2\text{AH}_{8\pm x}$)

Bez.	a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]	d (00l)	Literatur	T und r.F.
C_2AH_8	5,74	-	-	90	90	120	10,70	(SCHELLER & KUZEL 1974)	<20°C, >45%r.F.
$\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$	9,93	5,74	42,2	90	97,0	90	10,4	(SCHELLER & KUZEL 1974)	RT, <45%r.F.
C_2AH_8	-	-	-	-	-	-	10,65	ICDD: 00-011-0205	
C_2AH_8	5,79	5,79	64,696	90	90	120	10,81	ICDD: 00-045-0564	
$\alpha\text{-C}_2\text{AH}_8$	-	-	-	-	-	-	10,7	(ROBERTS 1957)	81-99%r.F.
$\beta\text{-C}_2\text{AH}_8$	-	-	-	-	-	-	10,4	(ROBERTS 1957)	81-99%r.F.
$\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$	-	-	-	-	-	-	10,6	(ROBERTS 1957)	34%r.F.
$\alpha\text{-C}_2\text{AH}_8$	-	-	-	-	-	-	10,7	(RASHID <i>et al.</i> 1994)	-
$\beta\text{-C}_2\text{AH}_8$	-	-	-	-	-	-	10,5	(RASHID <i>et al.</i> 1994)	-
$\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$	9,946	5,733	43,138	90	97,96	90	10,4	(RICHARD <i>et al.</i> 1995)	-

Um den Phasenverlauf zu verfolgen wurde das Hydratationsverhalten mittels *in-situ* XRD untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass es nach der Wasserzugabe zum C_{12}A_7 (GNP) zur Entstehung einer bis dahin nicht beschriebenen Hydratstufe des $\text{C}_2\text{AH}_{(8+x)}$ mit einem Basisabstand von 10,87Å kommt (Abb. 129). Die 0 0 l-Reflexe bewegen sich im weiteren Hydratationsverlauf langsam zu höheren 2θ Werten. Es kommt im Folgenden zur Bildung von C_2AH_8 und größeren Mengen an $\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$. Durch die Überlagerung aller Diagramme in einem 2D-Plot (Abb. 130) konnten eindeutig diese drei Hydratstufen identifiziert werden.

Es kommt somit bei den XRD-Untersuchungen nach den kalorimetrischen Messungen und den *in-situ* XRD-Untersuchungen zu unterschiedlichen Mengenverhältnissen an C_2AH_8 und $\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$, trotz gleicher Temperatur und gleichem W/F-Wert. Einziger Unterschied ist die Präparationsmethode, wobei bei den *in-situ* XRD-

Untersuchungen die Zementpaste in den Probenträger gestrichen und stärker verdichtet wurde als bei den kalorimetrischen Messungen. Bei XRD-Untersuchungen bei denen das $C_{12}A_7$ (GNP) im Kalorimeter-Tiegel stark verdichtet wurde und anschließend das Wasser, wie bei den vorherigen Messungen mittels Injektionsmethode zugegeben wurde, kommt es ebenfalls zur Bildung von C_2AH_8 und größeren Mengen an $C_2AH_{7,5}$.

Grund für die Bildung der unterschiedlichen Verhältnisse der Hydratstufen C_2AH_8 und $C_2AH_{7,5}$ ist somit die **unterschiedliche Schüttdichte bzw. Porosität** des $C_{12}A_7$, bei den unterschiedlichen Synthesemethoden. Erklärbar ist dieses Phänomen damit, dass bei einer höheren Schüttdichte bzw. geringer Porosität des $C_{12}A_7$ die bildenden Hydratphasen Druck aufeinander ausüben und es dadurch zur teilweisen Dehydratation vom C_2AH_8 zum $C_2AH_{7,5}$ kommt.

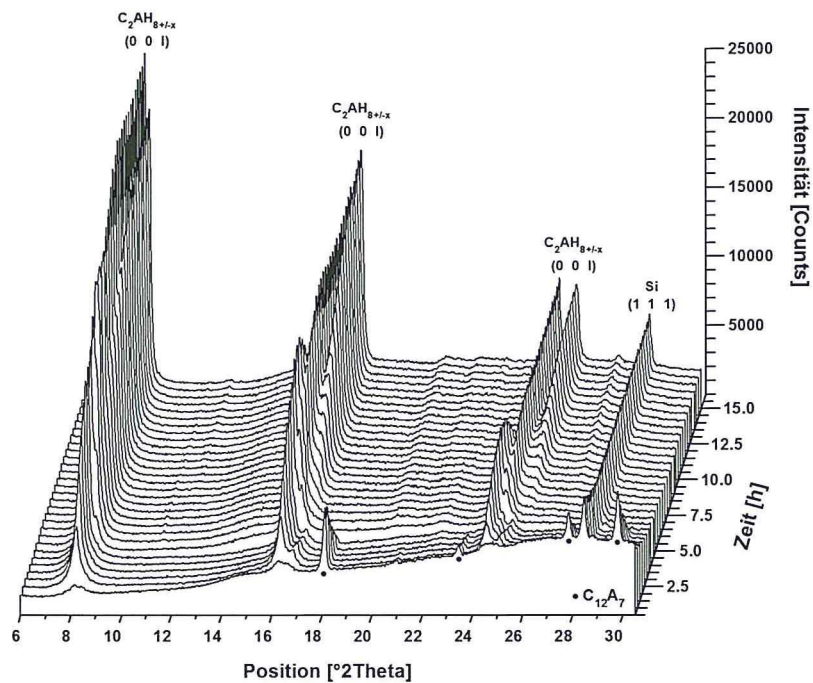


Abb. 129: In-situ XRD Hydratationsverlauf von $C_{12}A_7$ (GNP); $W/F=2$; $T=25^\circ C$; vollständige Hydratation des $C_{12}A_7$ (*) nach 3,5h; Abnahme des amorphen Untergrunds ($24^\circ 2\theta$ - $30^\circ 2\theta$) mit Bildung des $C_2AH_{8\pm x}$

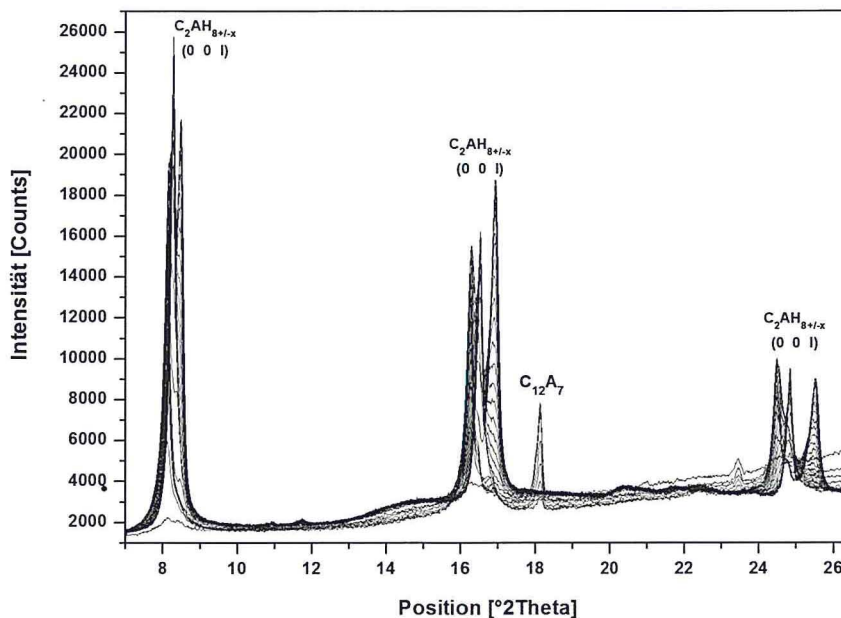


Abb. 130: 2D-Plot aller Aufnahmen des in-situ XRD-Hydratationsverlaufes von $C_{12}A_7$ (GNP) aus Abb. 129; $W/F=2$; $T=25^\circ C$; deutlich Aufspaltung der $0 0 l$ - Reflexe in drei definierte Positionen

Im Folgenden werden die Syntheseparameter der einzelnen Hydratstufen und Aussagen über die Stabilitätsverhältnisse der drei identifizierten lamellaren Phasen des $C_2AH_{8\pm x}$ zusammengefasst. Die verfeinerten Gitterkonstanten der Verbindungen sind in Tab. 30 aufgelistet.

Hydratstufe mit einem Basisabstand von 10,87Å ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8 + xH_2O$):

Die Synthese erfolgte aus amorphem, über den GNP oder die Polymer-Precursor-Synthese hergestelltem, $C_{12}A_7$ mit einem W/F-Wert von 2. Die Hydratation fand in einem Probenträger, der mittels Kapton-Folie verschlossen wurde, statt, um eine Carbonatisierung und Dehydratation zu verhindern ($T=25^\circ C$). Die Hydratstufe mit dem Basisabstand von 10,87Å ist nur unmittelbar nach dem Auskristallisieren aus einer gesättigten Lösung stabil und geht dann in die Hydratstufen mit den Basisabständen von 10,73Å und 10,45Å über. Es wird dabei angenommen, dass ein konstantes Ca/Al-Verhältnis von 1 vorliegt und die Änderung im Gitterparameter c_0 auf einen variierenden Wassergehalt in der Zwischenschicht zurückzuführen ist.

Hydratstufe mit einem Basisabstand von 10,73Å ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$):

Bei dem über den GNP und die Polymer-Precursor-Synthese hergestellten sehr porösen $C_{12}A_7$ mit geringer Schüttdichte kommt es bei der Hydratation mit einem W/F-Wert von 2 nach 48h zur Bildung der Hydratstufe mit einem Basisabstand von 10,73Å. Die Temperatur bei der Hydratation muss dabei über $21^\circ C$ liegen, um die Bildung von CAH_{10} zu verhindern und sollte zugleich unter $28^\circ C$ liegen, da es ansonsten zur Dehydratation ($C_2AH_{7,5}$) und zur Bildung von C_3AH_6 kommt.

Hydratstufe mit einem Basisabstand von 10,42Å ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7,5H_2O$):

Die Synthese erfolgte aus amorphem, über die Polymer-Precursor-Synthese hergestelltem, $C_{12}A_7$ mit einem W/F-Wert von 2 bei $25^\circ C$ in einer Glove-Box, um einen Carbonateinbau in der Zwischenschicht zu verhindern. Nach einer Reaktionszeit von 48h wurde die Paste 72h über einer gesättigten $CaCl_2$ -Lösung (34%r.F.) getrocknet, damit das gebildete C_2AH_8 vollständig zu $C_2AH_{7,5}$ dehydratisiert. Als Ausgangswerte für die Verfeinerung der Gitterparameter (Tab. 30) wurde die von SCHELLER & KUZEL (1974) vorgeschlagene monokline Elementarzelle verwendet.

Tab. 30: Verfeinerte Gitterparameter der Hydratstufen des $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8 \pm xH_2O$ ($C_2AH_{8\pm x}$)

Hydratstufe	d [Å]	KS	RG	a_0 [Å]	b_0 [Å]	c_0 [Å]	β [°]	D_x [g/cm ³]
$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8,2H_2O$	10,88	Hexagonal	-	5,775 (2)	5,775 (2)	65,274 (2)	90	1,91
$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8,0H_2O$	10,75	Hexagonal	-	5,784 (2)	5,784 (2)	64,486 (2)	90	1,91
$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7,5H_2O$	10,45	Monoklin	C2/c	9,927 (2)	5,724 (2)	42,226 (2)	98,19 (2)	1,96

Da beim Hydratisieren von Calciumaluminaten ein Gemisch aus amorphen Phasen und den kristallinen Hydratationsprodukten entsteht (EDMONDS & MAJUMDAR 1988b), wurde der Wassergehalt der bisher unbekanntenen Hydratstufe ($d=10,87\text{Å}$) über die lineare Extrapolation gegen den Schichtabstand bestimmt (Abb. 131). Die Extrapolation ergab für den Basisabstand von 10,87Å einen Wassergehalt von 8,2Mol H_2O .

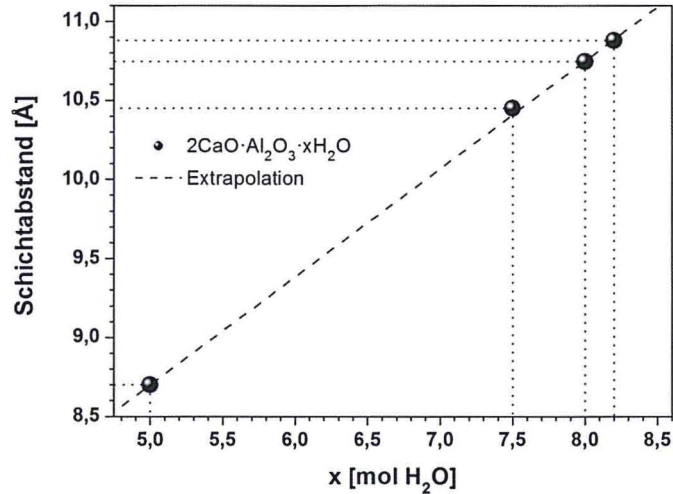


Abb. 131: Extrapolation des Wassergehalts x ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$) gegen den Schichtabstand der lamellaren Phasen

Für die Interpretation der Ergebnisse wurden in der Literatur meist der 0 0 6-Reflex beim $\text{C}_2\text{AH}_{8,2}$ und C_2AH_8 oder der 0 0 4-Reflex beim $\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$ verwendet. Da sich diese Reflexe stark überlagern, erwies es sich in der Arbeit als praktikabler den 0 0 18-Reflex beim $\text{C}_2\text{AH}_{8,2}$ und C_2AH_8 oder den 0 0 12-Reflex beim $\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$ für die Identifizierung der einzelnen Hydratstufen heranzuziehen (Abb. 132).

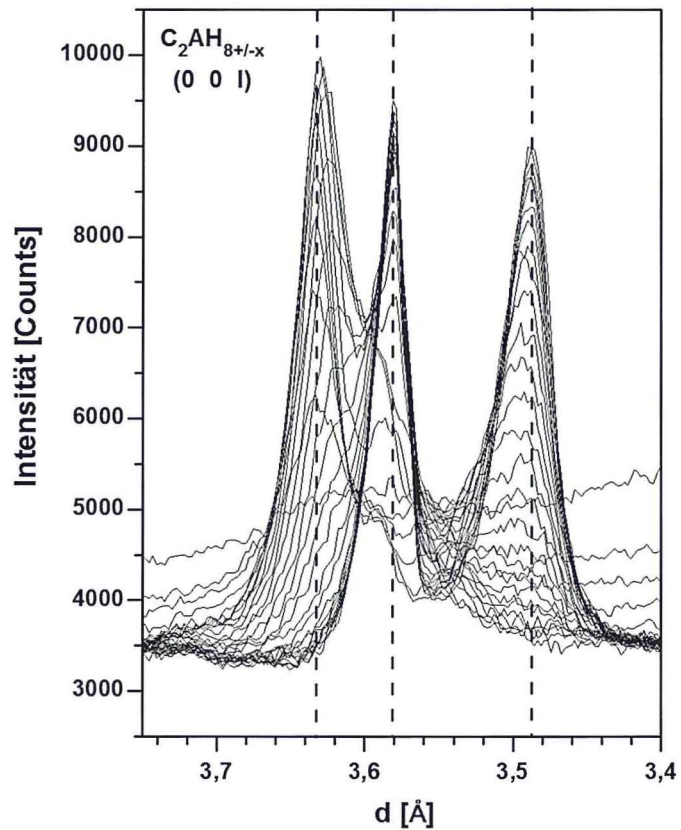


Abb. 132: Vergrößerte Darstellung aus Abb. 130; Verschiebung der 0 0 l-Reflexe bei der Hydratation von C_{12}A_7 (GNP); Darstellung der 0 0 18-Reflexe des $\text{C}_2\text{AH}_{8,2}$ und C_2AH_8 sowie des 0 0 12-Reflexes des $\text{C}_2\text{AH}_{7,5}$

4.1.3. $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A)

Bei der Hydratation von C_3A bildet sich nach BREVAL (1976) und GARTNER *et al.* (2002) unmittelbar nach der Zugabe von Wasser bei 20°C eine röntgenamorphe Hydrathülle um die C_3A -Körner, aus der sich die lamellaren Hydratationsprodukte C_4AH_{19} und C_2AH_8 bilden.

Die kalorimetrischen Untersuchungen des C_3A , hergestellt mittels verschiedenen Synthesemethoden, zeigen große Unterschiede im Reaktionsverhalten (Abb. 133 und Abb. 134). Der Wassergehalt wurde der jeweiligen Reaktivität des C_3A angepasst. C_3A aus dem GNP ist am reaktivsten und hat einen maximalen Wärmefluss von 835mW/g . Es folgt das C_3A , hergestellt über die Polymer-Precursor-Synthese und das der Sol-Gel-Methode. Das C_3A aus der Festkörpersynthese weist die niedrigste hydraulische Reaktivität auf.

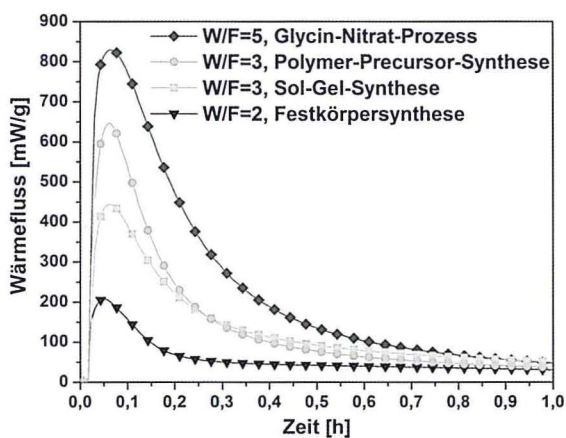


Abb. 133: Wärmefluss von C_3A in Abhängigkeit von der Synthesemethode; $T=20^\circ\text{C}$; 0-1h

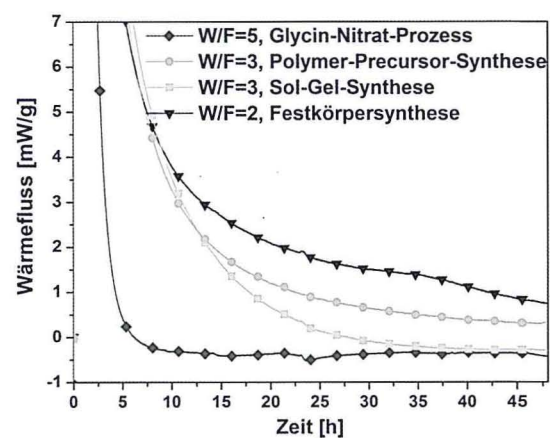


Abb. 134: Wärmefluss von C_3A in Abhängigkeit von der Synthesemethode; $T=20^\circ\text{C}$; 0-48h

Die Kryo-REM-Aufnahmen von C_3A , hergestellt mittels Festkörpersynthese, zeigen 30min nach der Wasserzugabe ein nicht vollständig hydratisiertes C_3A -Korn, das von lamellaren Hydratationsprodukten umgeben ist (Abb. 135). Bei höheren Vergrößerungen ist die amorphe Hydrathülle zwischen dem unreaktierten C_3A -Korn und den lamellaren Phasen zu beobachten, die zur Seite der lamellaren Phasen hin scharf begrenzt ist (Abb. 136). Bei dem reaktivsten C_3A aus dem GNP ist die poröse Struktur des Ausgangsmaterials mit einer amorphen Hydrathülle überzogen. Hier kommt es erst außerhalb der C_3A -Aggregate zur Bildung der lamellaren Phasen (Abb. 137).

Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen der Hydratationsprodukte, 72h nach der Zugabe des Wassers, zeigen einen Doppelpick bei den $0\ 0\ 1$ -Reflexen was auf die Existenz von α_1 - und α_2 - $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (C_4AH_{19}) hinweist und bereits von ARUJA (1961) vermutet wurde. Zusätzlich kommt es bei der Hydratation von C_3A zur Bildung von C_2AH_8 und C_3AH_6 .

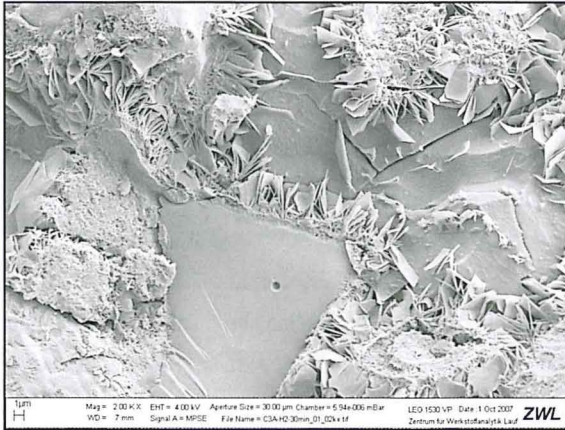


Abb. 135: Kryo-REM-Aufnahme von C₃A (Festkörpersynthese); unreaktiertes C₃A-Korn mit umgebenden lamellaren Phasen; Hydratationszeit: 2h; W/F=2; T=20°C

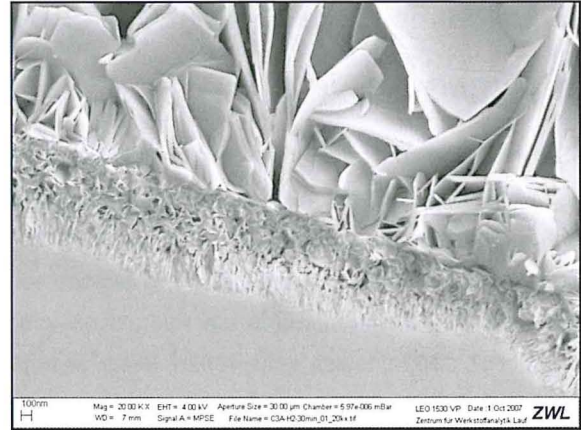


Abb. 136: Kryo-REM-Aufnahme von C₃A (Festkörpersynthese); Reaktionszone zwischen dem C₃A-Korn und den lamellaren Phasen; Hydratationszeit: 2h; W/F=2; T=20°C

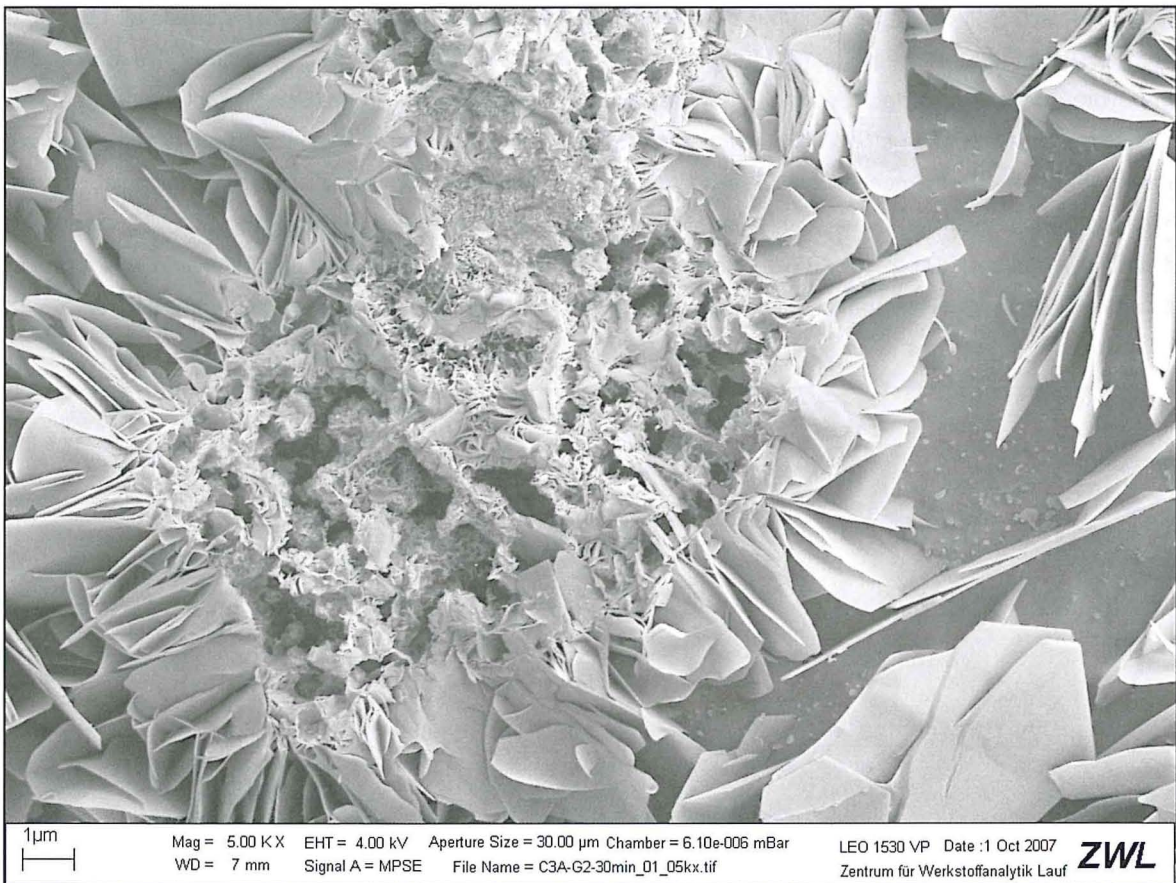


Abb. 137: Kryo-REM-Aufnahme von C₃A (GNP); C₃A-Körner sind überzogen mit einer Hydrathülle; außerhalb der C₃A-Aggregate bilden sich idiomorphe lamellare Phasen; Hydratationszeit 2h; W/F=5; T=20°C

4.2. Calciumsilikate (System CaO-SiO₂)

4.2.1. 2CaO·SiO₂ (C₂S)

C₂S gilt im Portlandzement als wenig reaktiv, da es nur über Wochen oder Monaten hinweg hydratisiert. Durch die Möglichkeit C₂S bei niedrigeren Sintertemperaturen herzustellen, kann deren Reaktivität jedoch erhöht werden. So beschrieben DOVÁL *et al.* (2006) die Hydratation von C₂S, dass sie bei 900°C synthetisierten. HONG & YOUNG (1999) stellten C₂S mittels Pechini-Methode bei 700°C her und zeigten, dass das stabilisierte α'-L-C₂S sehr reaktiv ist. Des Weiteren wurde die Hydratation von hochreaktivem β-C₂S in zahlreichen Arbeiten untersucht (ISHIDA *et al.* 1992a; ISHIDA *et al.* 1992b; ISHIDA *et al.* 1992c; ISHIDA *et al.* 1992d; OKADA *et al.* 1994; SASAKI *et al.* 1993).

In den eigenen Untersuchungen wurde das Hydratationsverhalten des *via* **Polymer-Precursor-Synthese** hergestellten C₂S in Abhängigkeit von der Sintertemperatur untersucht. Die kalorimetrischen Messungen zeigen, dass der Wärmefluss bei der Sintertemperatur von 650°C (2h) nach 21,2h maximal ist und einen Wert von 1,5mW/g erreicht. Mit einer Erhöhung der Sintertemperatur sinkt der maximale Wärmefluss rapide ab bis das, bei einer Sintertemperatur von 1100°C (2h) hergestellte, β-C₂S fast nicht mehr reagiert (Abb. 138). Deutlich wird die hohe hydraulische Reaktivität des α'-L-C₂S (650°C-2h) bei Betrachtung der freiwerdenden Wärmemenge in Abb. 139; es erreicht nach 120h eine Wärmemenge von 259J/g. Das bei höheren Temperaturen gesinterte C₂S setzt deutlich geringere Wärmemengen frei. Demzufolge ist auch der Hydratationsgrad niedriger. Dies zeigt sich auch in den röntgenographischen Untersuchungen der Hydratationsprodukte. Das hochreaktive α'-L-C₂S ist nach 200h vollständig hydratisiert (Abb. 140a), während beim 1100°C gesinterten β-C₂S nahezu alle Reflexe die gleichen Intensitäten wie vor der Hydratation aufweisen und demzufolge das β-C₂S nur geringfügig hydratisiert ist.

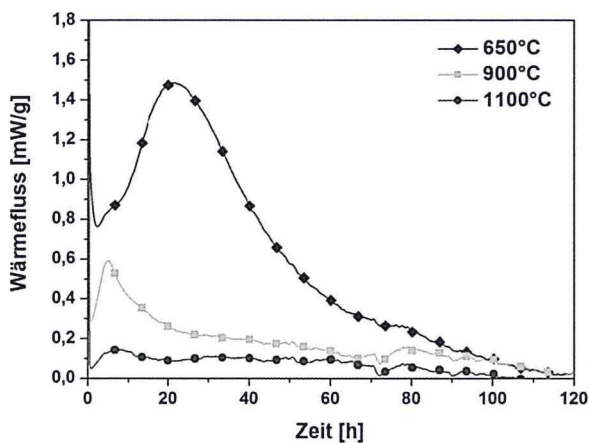


Abb. 138: Wärmefluss von C₂S (Polymer-Precursor-Synthese) in Abhängigkeit von der Sintertemperatur; W/F=3; T=20°C; 0-120h

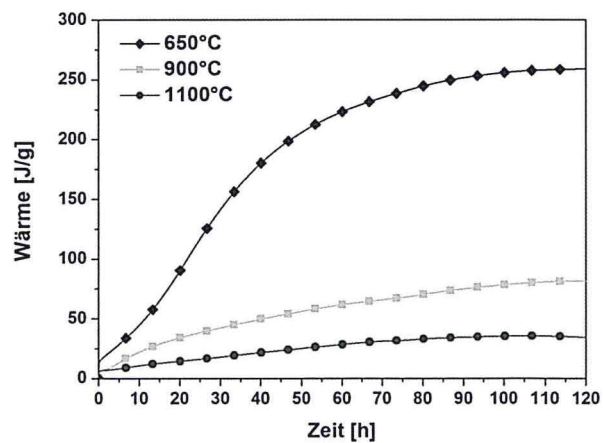


Abb. 139: Freiwerdende Wärmemenge von C₂S (Polymer-Precursor-Synthese) in Abhängigkeit von der Sintertemperatur; W/F=3; T=20°C; 0-120h

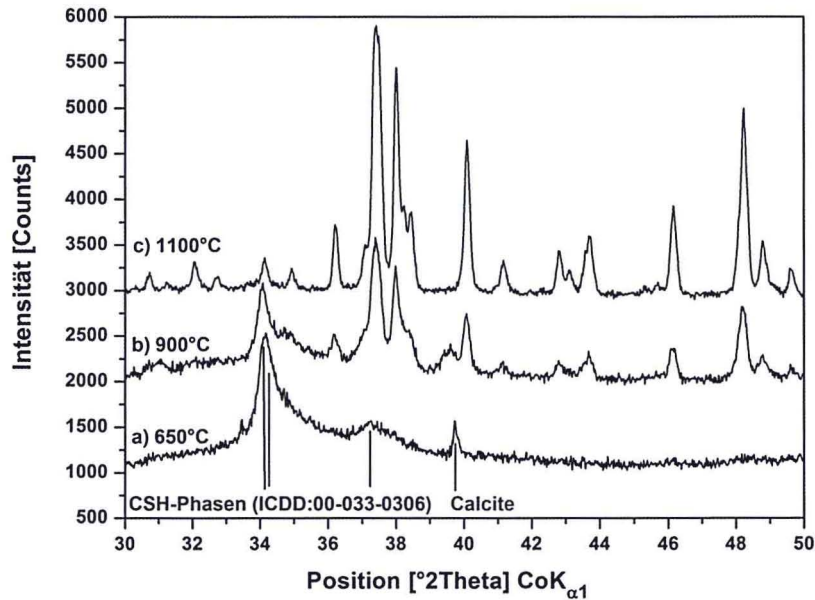


Abb. 140: Phasenzusammensetzung des C_2S (Polymer-Precursor-Synthese) nach 200h Hydratationszeit in Abhängigkeit von der Sintertemperatur; $W/F=3$; $T=20^\circ C$

Um das Hydratationsverhalten des hochreaktiven α'_L-C_2S (650°C-2h) besser zu charakterisieren wurde zusätzlich der Hydratationsprozess röntgenographisch verfolgt. Dabei nehmen die Reflexe des α'_L-C_2S bis 72h nach der Zugabe des Wasser kontinuierlich ab und die der CSH-Phasen zu (Abb. 140). Die geringen Gehalte an Calcit sind auf die Diffusion von CO_2 durch die Kapton-Folie oder auf gelöstes CO_2 im Anmachwasser zurückzuführen.

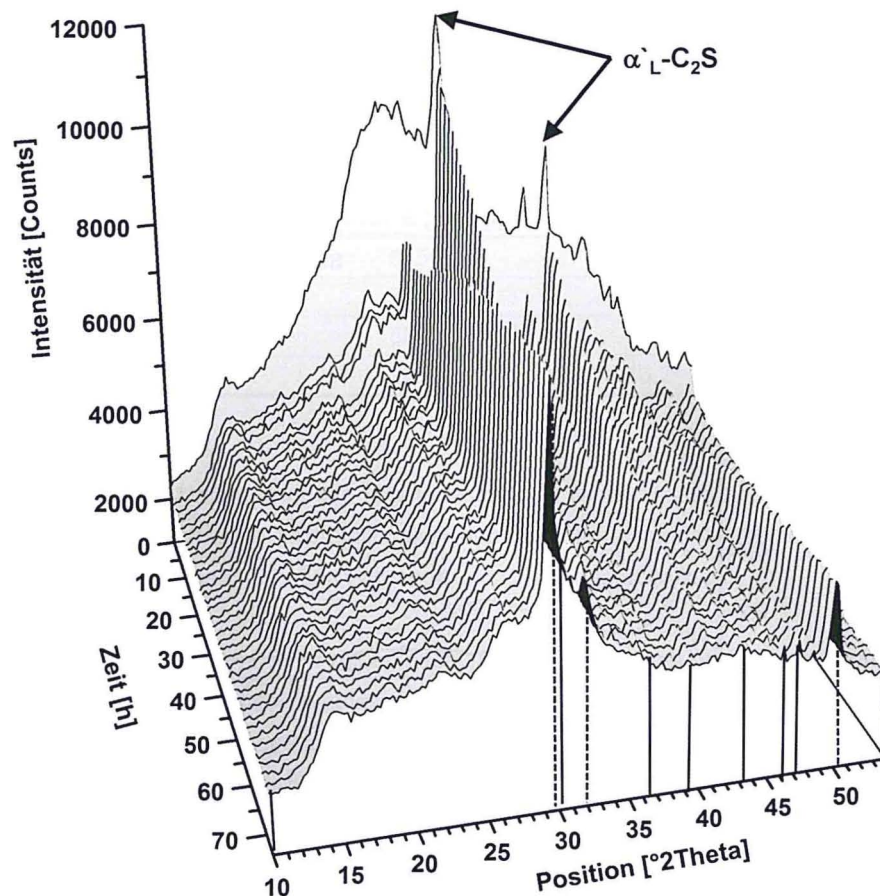


Abb. 141: In-situ XRD-Aufnahme von α'_L-C_2S , $T=25^\circ C$, CSH-Phasen (gestichelte Linien), Calcit (durchgezogene Linien)

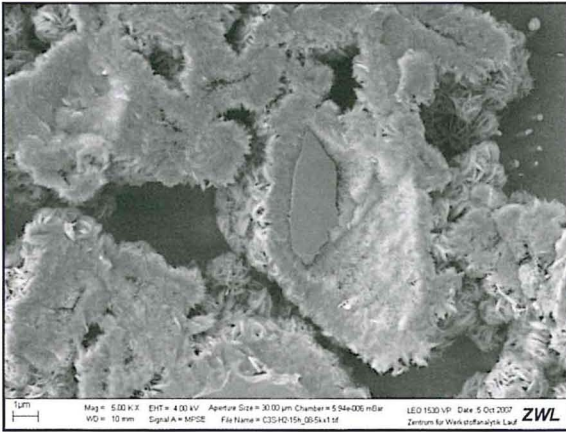


Abb. 147: Kryo-REM-Aufnahme von C_3S (Festkörpersynthese); $W/F=2$; $T=20^\circ C$; Hydratationszeit: 15h

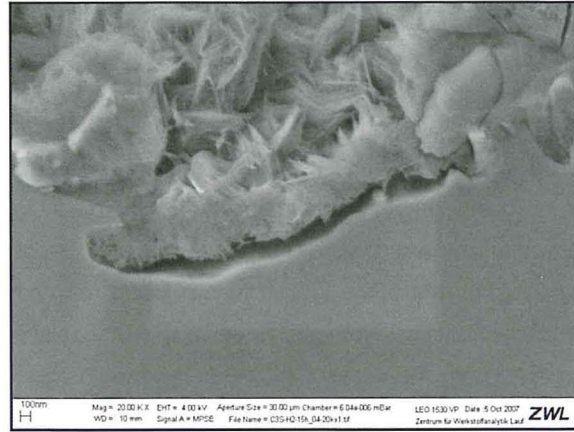


Abb. 148: Kryo-REM-Aufnahme von C_3S (Festkörpersynthese); $W/F=2$; $T=20^\circ C$; Hydratationszeit: 15h

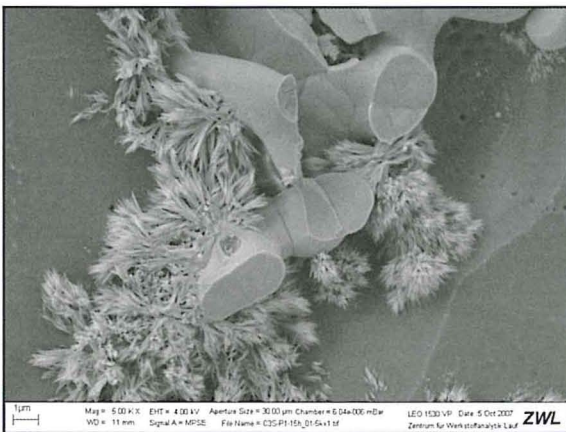


Abb. 149: Kryo-REM-Aufnahme von C_3S (Polymer-Precursor-Synthese); $W/F=2$; $T=20^\circ C$; Hydratationszeit: 15h

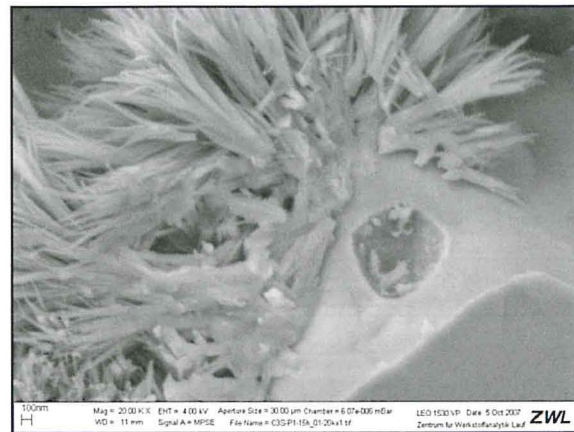


Abb. 150: Kryo-REM-Aufnahme von C_3S (Polymer-Precursor-Synthese); $W/F=2$; $T=20^\circ C$; Hydratationszeit: 15h

4.3. Calciumaluminiumsilikate (System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)

In diesem Kapitel wurde untersucht ob die metastabile monokline (pseudo-hexagonale) Modifikation des CAS_2 und der Yoshiokait hydraulisch reaktiv sind, da nach YOSHIOKA (1970b) der Kalsilit-Typ des Yoshiokaits hydraulische Eigenschaften besitzt.

Von beiden Proben wurden deshalb wärmeflusskalorimetrische Untersuchungen bei 20°C und einem W/F von 2 durchgeführt. Nach der Zugabe des Wassers konnte in den darauffolgenden 200h kein Wärmefluss detektiert werden. Somit kommt es auch zu keiner Lösungsreaktion oder Hydratphasenbildung (Abb. 151). Auch röntgenographische Untersuchungen im Anschluss bestätigten, dass es zu keiner Hydratphasenbildung kommt.

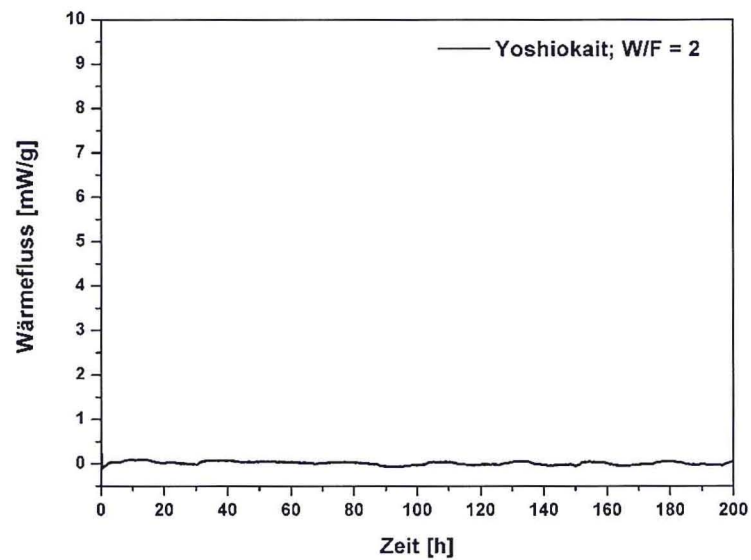


Abb. 151: Wärmefluss von Yoshiokait, hergestellt mittels Polymer-Precursor-Synthese; $W/F=2$; $T=20^\circ\text{C}$; 0-200h

4.4. Calciumaluminiumferrate $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x})\text{O}_5$

Die Hydratation der Brownmillerite wurde von NEGRO & SAFFERI (1979) beschrieben. Kalorimetrische Untersuchungen bei konstanten BLAINE-Werten von $3100\text{cm}^2/\text{g}$ wurden von NEUBAUER *et al.* (2003) durchgeführt. Dadurch ist bekannt, dass aluminiumreiche Brownmillerite schneller hydratisieren. NEGRO & SAFFERI (1979) beschrieben zudem, dass bei 20°C und einem W/F-Wert von 0,6, Mischkristalle an $\text{C}_4(\text{A};\text{F})\text{H}_{13}$ und $\text{C}_3(\text{A};\text{F})\text{H}_6$ entstehen und bei aluminiumreicheren Synthesen zusätzlich $\text{C}_2(\text{A};\text{F})\text{H}_8$ vorliegt.

Die ersten Untersuchungen zum Hydratationsverhalten ($T=20^\circ\text{C}$; $\text{W/F}=2$) des $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_5$ wurden nach einer konstanten Sintertemperatur der Brownmillerite von 1000°C (2h) in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt durchgeführt, da bei dieser Sintertemperatur das Aluminium vollständig in alle Brownmillerite eingebaut ist. Mit einem steigenden Aluminiumgehalt wird das Hydratationsmaximum dabei zu früheren Zeiten verschoben und der maximale Wärmefluss wird erhöht (Abb. 152 und Tab. 32).

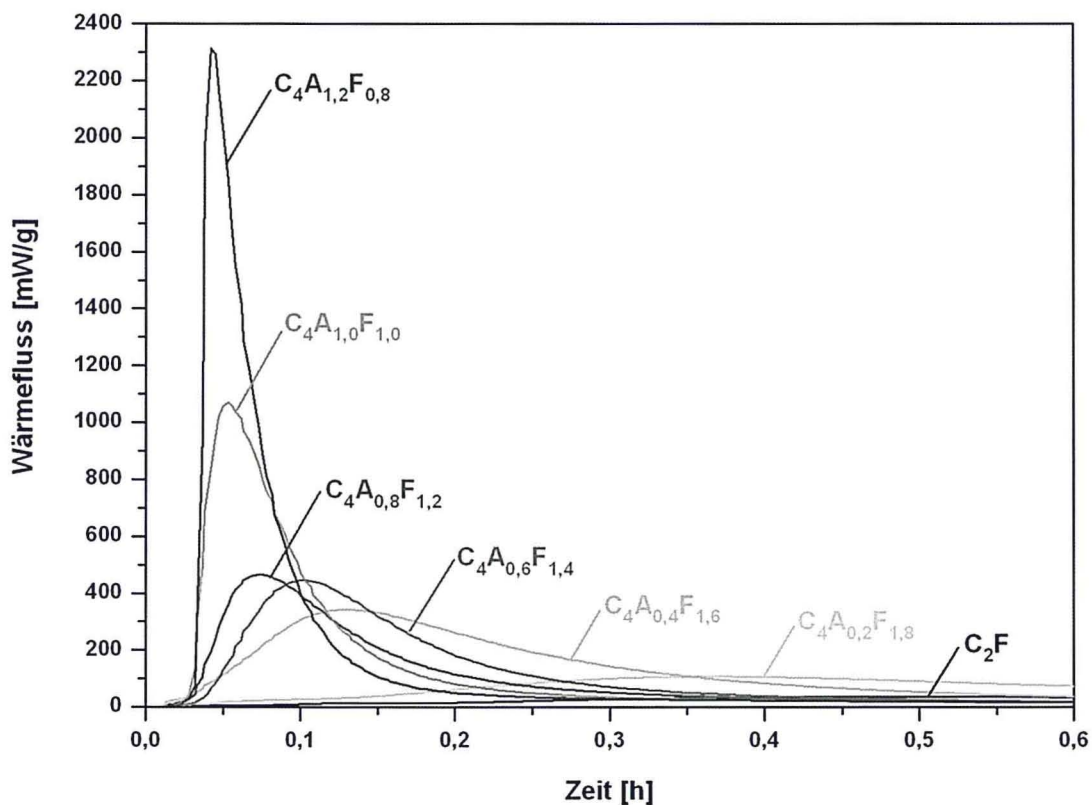


Abb. 152: Wärmefluss von $\text{C}_4\text{A}_x\text{F}_{2-x}$ ($0 < x < 1,2$) in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt x ; $\text{W/F}=2$; $T=20^\circ\text{C}$; 0-0,6h; Polymer-Precursor-Synthese (Sintertemperatur: 1000°C)

Die berechneten freiwerdenden Wärmemengen nach 0,6h verhalten sich nicht in analoger Reihenfolge wie die Wärmeflüsse. Bei der Verbindung mit $x=0,4$ und $x=0,6$ werden höhere Wärmemengen als bei der Verbindung mit $x=0,8$ frei (Abb. 153 und Tab. 32). Die integralen Wärmemengen nach einer Hydratationszeit von 60h steigen dagegen wieder mit höheren Aluminiumgehalten ohne Ausnahmen (Abb. 154 und Tab. 32).

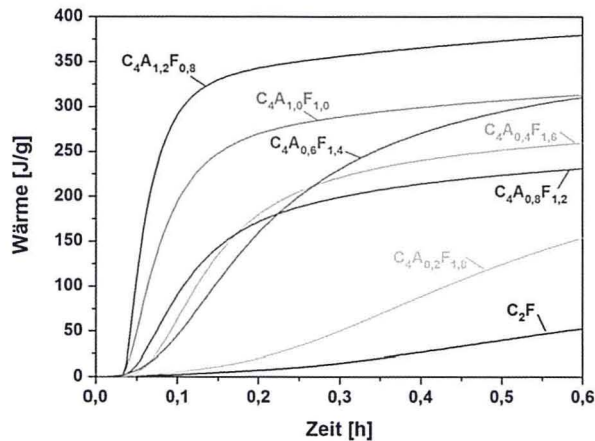


Abb. 153: Freiwerdende Wärmemenge von $C_4A_xF_{2-x}$ in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt x ; $W/F=2$; $T=20^\circ\text{C}$; $0-0,6\text{h}$; Polymer-Precursor-Synthese (Sintertemperatur: 1000°C)

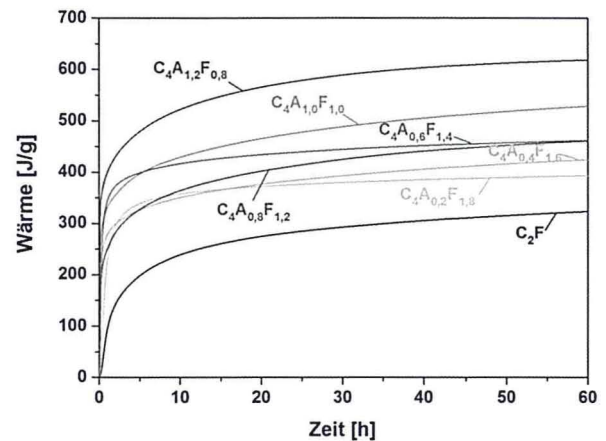


Abb. 154: Freiwerdende Wärmemenge von $C_4A_xF_{2-x}$ in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt x ; $W/F=2$; $T=20^\circ\text{C}$; $0-60\text{h}$; Polymer-Precursor-Synthese (Sintertemperatur: 1000°C)

Tab. 32: Charakteristische Werte zum Hydratationsverhalten der Brownmillerite in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt x bei einer konstanten Sintertemperatur von 1000°C (2h); $W/F=2$; $T=20^\circ\text{C}$; Polymer-Precursor-Synthese

Verbindung	RG	L _{VOL} [nm]	Porosität [%]	Spez. O [cm ² /g]	t _{max} [h]	W _{tmax} [mW/g]	Q _{0,6h} [J/g]	Q _{60h} [J/g]
Ca ₄ Fe _{2,0} O ₅	Pnma	76	55	4760	0,47	36,9	53	324
Ca ₄ Al _{0,2} Fe _{1,8} O ₅	Pnma	73	58	7520	0,37	107,7	153	393
Ca ₄ Al _{0,4} Fe _{1,6} O ₅	Pnma	68	60	9840	0,13	342,8	260	424
Ca ₄ Al _{0,6} Fe _{1,4} O ₅	I2mb	60	57	5770	0,10	445,6	310	461
Ca ₄ Al _{0,8} Fe _{1,2} O ₅	I2mb	58	55	5420	0,07	466,0	231	462
Ca ₄ Al _{1,0} Fe _{1,0} O ₅	I2mb	55	57	7390	0,05	1069,2	313	529
Ca ₄ Al _{1,2} Fe _{0,8} O ₅	I2mb	51	65	9990	0,04	2314,6	378	619

Als Hydratationsprodukte entstehen lamellare Phasen (AFm-Phasen), die sich mit einer hexagonalen Elementarzelle indizieren lassen und deren verfeinerte Gitterkonstanten a_0 und c_0 in Abb. 155 dargestellt sind.

Die Gitterkonstante a_0 der lamellaren Phase ist bei $x=0$ (C_2F) $5,872\text{\AA}$ und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie die von anderen lamellaren Calciumferrat-Hydraten (GÖTZ-NEUNHOEFFER 1996). Dadurch kann davon ausgegangen werden, dass bei $x=0$ Verbindungen entstehen, bei denen die Hauptschicht aus $[\text{Ca}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}$ aufgebaut ist. Bei vollständiger Besetzung der Hauptschicht mit Aluminium $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]^{2+}$ nimmt nach KUZEL & PÖLLMANN (ICDD: 00-042-0487) die Gitterkonstante a_0 einen Wert von $5,747\text{\AA}$ ein. Die kontinuierliche Abnahme der Gitterkonstanten a_0 von $x=0$ bis $x=0,8$ weist somit darauf hin, dass Fe^{3+} durch Al^{3+} substituiert wird (Abb. 155). Bei der Annahme eines linearen Verlaufs der Gitterkonstante a_0 bei einer Substitution von Fe^{3+} ($a_0=5,872\text{\AA}$) gegen Al^{3+} ($a_0=5,747\text{\AA}$) kommt es damit in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt x der Brownmillerite zur Bildung von lamellaren Hydratphasen, die in Tab. 33 aufgelistet sind.

Die Gitterkonstante c_0 ist zwischen $x=0$ und $x=1,0$ annähernd konstant bei Werten zwischen $63,8\text{\AA}$ und $63,9\text{\AA}$. Nach KUZEL & PÖLLMANN (ICDD: 00-042-0487) besteht die Zwischenschicht bei diesem Basisabstand aus $[2(\text{OH})\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{2-}$. Die deutliche Erhöhung der Gitterkonstante c_0 bei $x=1,0$ zeigt, dass es analog zum $C_2\text{AH}_8$, wie in Kapitel 4.1.2.1 beschrieben, zum Einbau von Aluminium in die Zwischenschicht $[2\text{Al}(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ kommt.

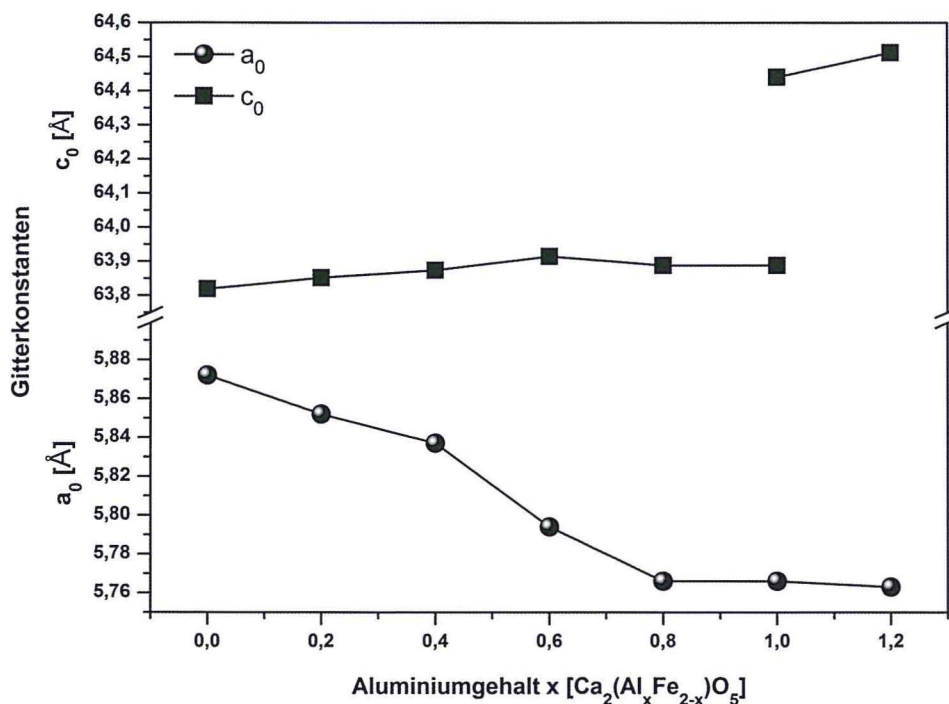


Abb. 155: Verfeinerte Gitterkonstanten a_0 und c_0 der lamellaren Hydratationsprodukte in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt x der Brownmillerite $[\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x})\text{O}_5]$; $T=20^\circ\text{C}$; $W/F=2$

Tab. 33: Zusammensetzung der Hydratphasen nach 72h Hydratationszeit in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt x der Brownmillerite; $T=20^\circ\text{C}$; $W/F=2$

x $[\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x})\text{O}_5]$	Hydratphasen	Kurzname
0	$[\text{Ca}_4\text{Fe}_{2,00}(\text{OH})_{12}]^{2+} [2(\text{OH})\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	C_4FH_{19}
0,2	$[\text{Ca}_4(\text{Al}_{0,32}\text{Fe}_{1,68})(\text{OH})_{12}]^{2+} [2(\text{OH})\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	$\text{C}_4(\text{A}_{0,16}\text{F}_{0,84})\text{H}_{19}$
0,4	$[\text{Ca}_4(\text{Al}_{0,56}\text{Fe}_{1,44})(\text{OH})_{12}]^{2+} [2(\text{OH})\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	$\text{C}_4(\text{A}_{0,28}\text{F}_{0,72})\text{H}_{19}$
0,6	$[\text{Ca}_4(\text{Al}_{1,25}\text{Fe}_{0,75})(\text{OH})_{12}]^{2+} [2(\text{OH})\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	$\text{C}_4(\text{A}_{0,62}\text{F}_{0,38})\text{H}_{19}$
0,8	$[\text{Ca}_4(\text{Al}_{1,70}\text{Fe}_{0,30})(\text{OH})_{12}]^{2+} [2(\text{OH})\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	$\text{C}_4(\text{A}_{0,85}\text{F}_{0,15})\text{H}_{19}$
1,0	$[\text{Ca}_4(\text{Al}_{1,70}\text{Fe}_{0,30})(\text{OH})_{12}]^{2+} [2(\text{OH})\cdot 12\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ $[\text{Ca}_4(\text{Al}_{1,70}\text{Fe}_{0,30})(\text{OH})_{12}]^{2+} [2\text{Al}(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	$\text{C}_4(\text{A}_{0,85}\text{F}_{0,15})\text{H}_{19}$ (sehr geringe Mengen) $\text{C}_4(\text{A}_{1,85}\text{F}_{0,15})\text{H}_{16}$ oder $\text{C}_2(\text{A}_{0,93}\text{F}_{0,07})\text{H}_8$
1,2	$[\text{Ca}_4(\text{Al}_{1,75}\text{Fe}_{0,25})(\text{OH})_{12}]^{2+} [2\text{Al}(\text{OH})_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}]^{2-}$	$\text{C}_4(\text{A}_{1,87}\text{F}_{0,13})\text{H}_{16}$ oder $\text{C}_2(\text{A}_{0,94}\text{F}_{0,06})\text{H}_8$

Bei $x=1,0$ konnte beobachtet werden, dass die Intensitäten der lamellaren Phasen in den XRD-Diagrammen abnehmen (Abb. 156). Dies ist durch den zusätzlichen Einbau von Aluminium in die Zwischenschicht zu erklären, was zur Folge hat, dass insgesamt weniger Aluminium für die Bildung der lamellaren Phasen zur Verfügung steht und damit auch weniger lamellare Phasen gebildet werden können. Beim Vergleich der Ca/Al-Verhältnisse im Brownmillerit und den entstehenden Hydratphasen zeigt sich, dass das Verhältnis nahezu identisch ist. Damit kann davon ausgegangen werden, dass das Aluminium nahezu vollständig in die lamellaren Hydratphasen eingebaut wird. Zusätzlich müssen somit eisenreiche Phasen vorliegen. Röntgenographisch konnten nur geringe Mengen an Halbcarbonat $3\text{CaO}\cdot(\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3)\cdot 0,5\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 0,5\text{CaCO}_3\cdot 11,5\text{H}_2\text{O}$ identifiziert werden, die während der Präparation entstehen, jedoch keine eisenreichen Verbindungen. Kryo-REM-Untersuchungen zeigen, dass eisenreiche gelartige Phasen neben den lamellaren Hydratationsprodukten vorliegen (Abb. 157).

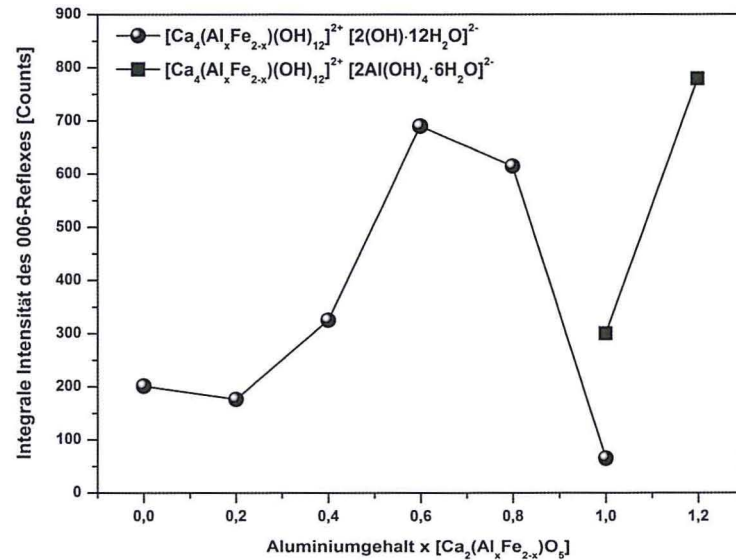


Abb. 156: Integrale Intensität des 0 0 6-Reflexes der lamellaren Hydratationsprodukte in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt x der Brownmillerite; $T=20^{\circ}\text{C}$; $W/F=2$

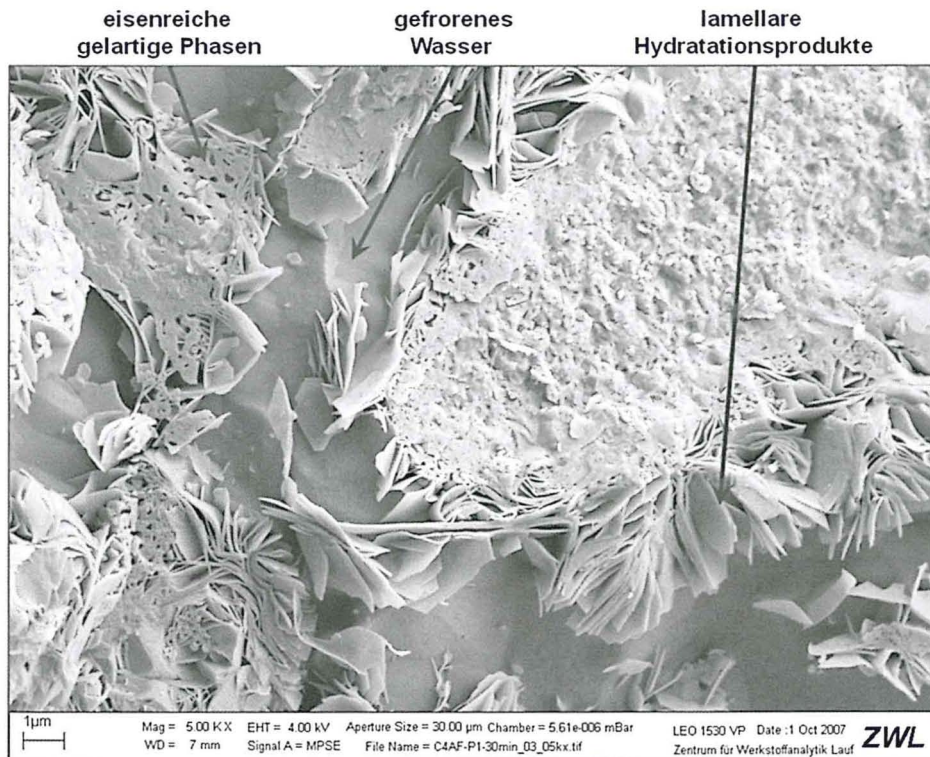


Abb. 157: Kryo-REM-Aufnahmen von eisenreichen gelartigen Phasen zwischen den lamellaren Hydratationsprodukten nach 30min Hydratationszeit; $T=20^{\circ}\text{C}$; W/F -Wert=5; Ausgangszusammensetzung: $\text{C}_4\text{A}_{1,0}\text{F}_{1,0}$; Polymer-Precursor-Synthese

Grund für die höhere freiwerdende Wärmemenge bei $x=0,4$ und $x=0,6$ (Abb. 159) nach 0,6h, die auch von NEUBAUER *et al.* (2003) bei konstanten BLAINE-Werten beobachtet wurden, könnte somit auf die Bildung von unterschiedlichen Hydratationsprodukten zurückzuführen sein. Auffällig ist jedoch auch, dass es trotz der gleichen Handhabung aller Proben nicht zu einem linearen Verlauf der spezifischen Oberfläche kommt (Abb. 158) und diese Anomalie bei der Änderung der RG von Pnma nach I2mb liegt. Die niedrigere Hydratstufe der lamellaren Phasen bei den Untersuchungen von NEGRO & SAFFERI (1979) sind möglicherweise auf den niedrigeren W/F -Wert zurückzuführen.

Zusammenfassend kann somit ausgesagt werden, dass aluminiumreiche Brownmillerite bei einer konstanten Sintertemperatur schneller hydratisieren als eisenreiche Brownmillerite. Grund dafür ist die wesentlich kleinere Partikel- und Kristallitgröße der aluminiumreichen Brownmillerite sowie der bevorzugte Einbau von Aluminium in die entstehenden lamellaren Hydratationsprodukte.

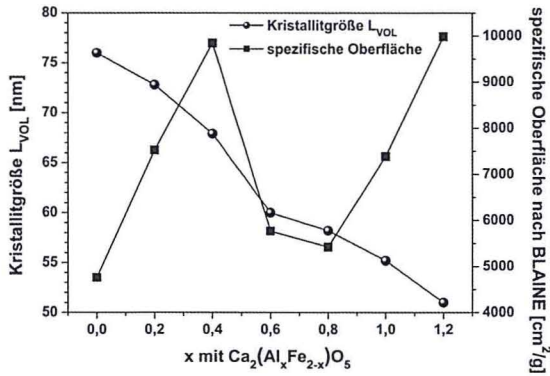


Abb. 158: Kristallitgröße und BLAINE-Werte in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt x

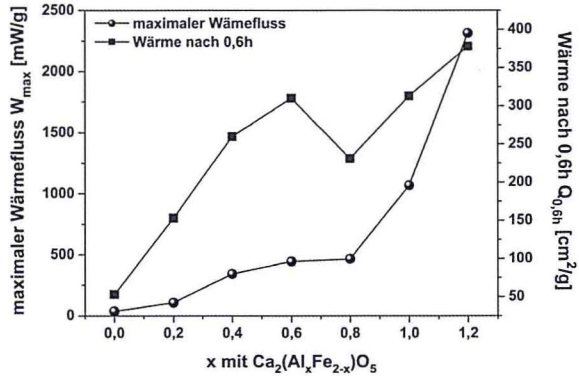


Abb. 159: Maximaler Wärmefluss und freier werdende Wärmemenge nach 0,6h in Abhängigkeit vom Aluminiumgehalt x

In einer weiteren Versuchsreihe wurde das Hydratationsverhalten des C_2F in Abhängigkeit von der Sintertemperatur untersucht, da sich die eisenreicheren Brownmillerite bei niedrigeren Sintertemperaturen herstellen lassen. In den Wärmeflusskurven (Abb. 160 und Abb. 162) können je zwei Peaks identifiziert werden. Der maximale Wärmefluss der ersten Reaktion ist bei den Proben, die bei niedriger Temperatur gesintert wurden, sehr hoch und nimmt bei steigender Sintertemperatur rapide ab (Abb. 160). Diese Reaktion findet bei allen Proben zwischen 0,12h und 0,15h nach der Zugabe des Wassers statt. Bei der zweiten Reaktion nimmt der maximale Wärmefluss mit steigender Sintertemperatur ab und verschiebt sich zu späteren Zeiten. Die Auswertung der kalorimetrischen Ergebnisse befindet sich in Tab. 34. Die freiwerdenden Wärmemengen nach 1,5h sind bei niedrigen Sintertemperaturen deutlich erhöht (Abb. 161). Nach 48h ist die freigesetzte Wärme bei der 800°C gesinterten Probe jedoch höher als die der 700°C gesinterten Probe (Abb. 163). Grund dafür ist, dass bei den unterschiedlichen Reaktionen (1 und 2) unterschiedliche Hydratphasen entstehen und folglich unterschiedliche Wärmemengen frei werden. Beim C_2F , das bei 700°C und 800°C gesintert wurde konnte nach 100h Hydratationszeit röntgenographisch nur C_4FH_{19} und kein C_2F mehr nachgewiesen werden, wohingegen geringe Mengen an C_2F bei den 900°C und 1000°C gesinterten Proben identifiziert werden konnten.

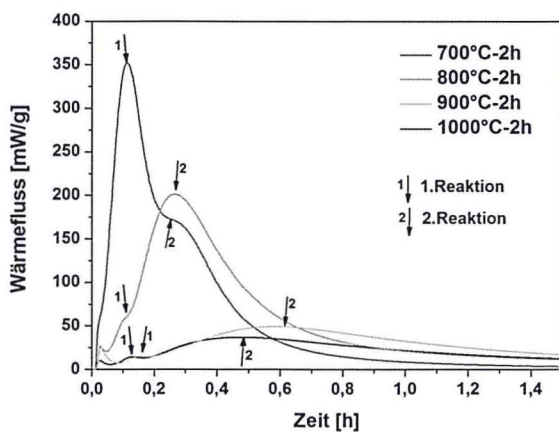


Abb. 160: Wärmefluss von C_2F in Abhängigkeit von der Sintertemperatur; $W/F=2$; $T=20^\circ C$

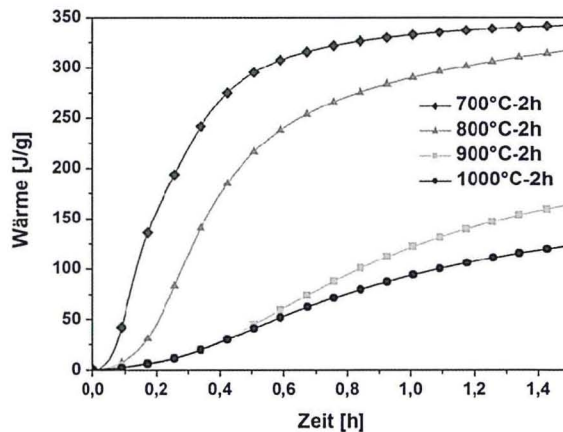


Abb. 161: Freiwerdende Wärmemenge von C_2F in Abhängigkeit von der Sintertemperatur; $W/F=2$; $T=20^\circ C$

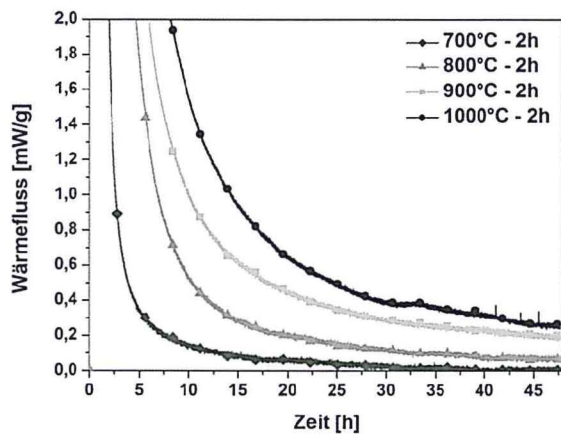


Abb. 162: Wärmefluss von C_2F in Abhängigkeit von der Sintertemperatur; $W/F=2$; $T=20^\circ C$

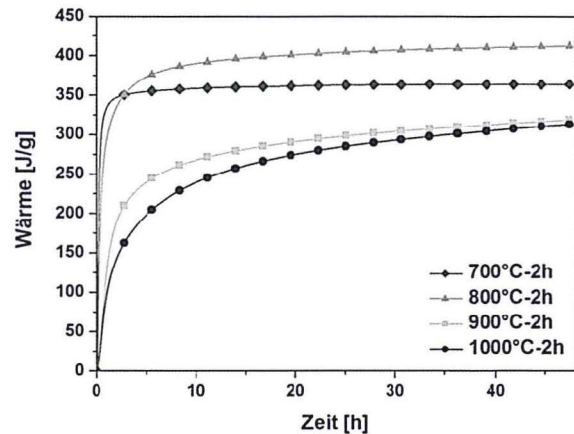


Abb. 163: Freiwerdende Wärmemenge von C_2F in Abhängigkeit von der Sintertemperatur; $W/F=2$; $T=20^\circ C$

Tab. 34: Charakteristische Werte zum Hydratationsverhalten von C_2F in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

Sinterschritt	Porosität [%]	Spez. O BLAINE	t_{max1} [h]	W_{tmax1} [mW/g]	t_{max2} [h]	W_{tmax2} [mW/g]	$Q_{1,5h}$ [J/g]	Q_{48h} [J/g]
700°C (2h)	75	21140	0,12	352	0,25	174	342	413
800°C (2h)	70	13760	0,12	62	0,27	201	317	364
900°C (2h)	61	7170	0,15	15	0,58	49	164	318
1000°C (2h)	55	4760	0,13	14	0,47	37	123	313

Das Hydratationsverhalten des C_2F erinnert dabei an das des $C_{12}A_7$, wobei das molare Verhältnis von Ca^{2+}/Al^{3+} bzw. Fe^{3+} ähnlich ist. Es kann daraus gefolgert werden, dass das erste Hydratationsmaximum auf die Bildung einer amorphen Hydrathülle um die C_2F -Körner zurückzuführen ist. Beim zweiten Hydratationsmaximum kommt es zum weiteren Lösen des C_2F und zur Bildung von lamellaren Hydratationsprodukten. Bei den aluminiumreichen Brownmilleriten konnte nur ein Hydratationsmaximum identifiziert werden, da die Hauptreaktion (zweites Maximum) stark beschleunigt ist und sich somit beide Reaktionen überlagern.

Der direkte Vergleich der hydraulischen Reaktivität des $C_4A_1,0F_{1,0}$ macht deutlich, wie groß der Einfluss der Synthesemethode und folglich die niedrigere Sintertemperatur auf die hydraulische Reaktivität ist (Abb. 164).

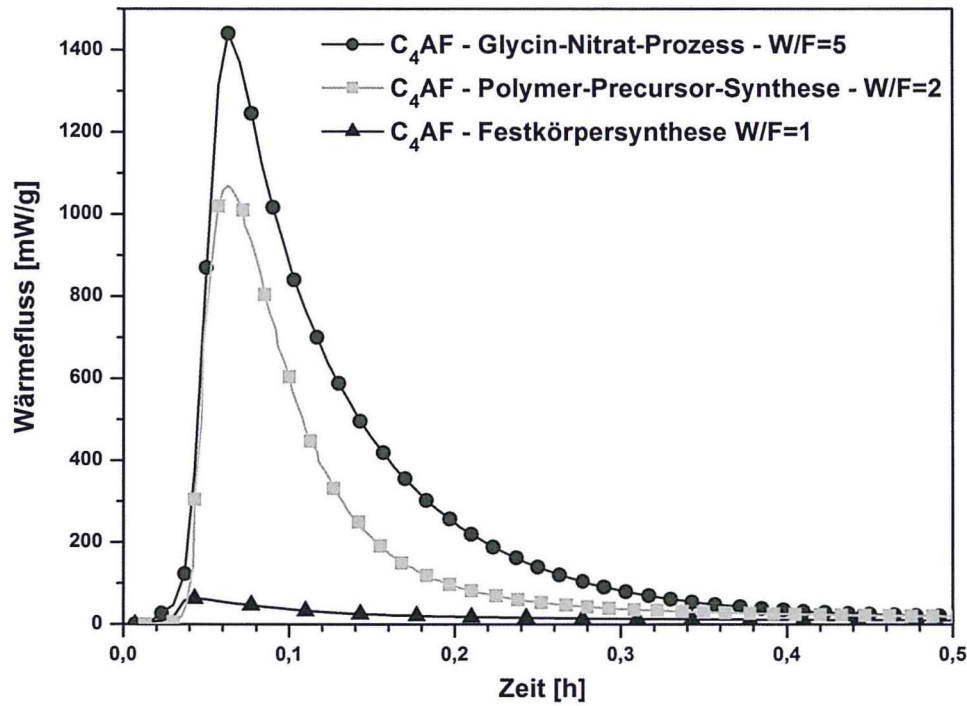


Abb. 164: Wärmefluss von $C_4A_{1,0}F_{1,0}$, hergestellt mittels folgender Synthesemethoden: Festkörpersynthese (Sinter-temperatur: 1250°C), Polymer-Precursor-Synthese (Sinter-temperatur: 1000°C) und Glycin-Nitrat-Prozess (Sinter-temperatur: 1000°C); $T=20^\circ\text{C}$

Es konnte somit in diesem Kapitel gezeigt werden, dass sich eisenreiche Brownmillerite ab 700°C bilden und dabei sehr hohe hydraulische Reaktivitäten, aufgrund der hohen spezifischen Oberfläche und kleinen Partikelgröße, besitzen.

4.5. Kurzzusammenfassung: Hydratation der Zementphasen

Zusammenfassend kann in diesem Kapitel somit die Aussage gemacht werden, dass die Zementphasen, die mittels Polymer-Precursor-Synthese und dem GNP bei niedrigeren Sintertemperaturen hergestellt wurden, deutlich reaktiver sind.

Bei allen untersuchten Calciumaluminaten, dem CA, $C_{12}A_7$ und C_3A , kommt es aufgrund der kleinen Partikelgrößen und niedrigeren Sintertemperaturen zur vollständigen Hydratation der Zementphasen bei der Haupthydratationsreaktion. Folglich sind die gemessenen **Wärmeflüsse bis zu 8-mal höher** als bei der herkömmlichen Festkörpersynthese. Als extremstes Beispiel sollte hier röntgenamorphes „CA“, das bei 700°C gesintert wurde, oder orthorhombisches CA, das bei 900°C gesintert wurde, erwähnt werden. Es kommt bei diesen Calciumaluminaten innerhalb der Haupthydratationsreaktion zur vollständigen Hydratation und zu einer maximal freiwerdenden Wärmemenge von ca. 780J/g. Das mittels herkömmlichen Festkörpersynthese hergestellte CA muss zur Herstellung bei 1500°C gesintert werden und erreicht eine freiwerdende Wärmemenge von 380J/g. Damit ist es möglich diese Calciumaluminat bei der **Hälfte der Sintertemperatur** herzustellen, die dann bei der Hydratation in etwa den **doppelten Hydratationsgrad** aufweisen.

Neben dem Hydratationsgrad können die höheren Reaktivitäten einen Einfluss auf die Hydratationsprodukte haben. Bei der Hydratation von hochreaktivem $C_{12}A_7$ ist die Kristallinität der entstehenden lamellaren Hydratationsprodukte um ein Vielfaches erhöht. Aufgrund dessen konnten die verschiedenen Hydratstufen des $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8 \pm xH_2O$ genau identifiziert und charakterisiert werden.

Beim α'_L-C_2S , das mittels Polymer-Precursor-Synthese bei einer Sintertemperatur von 650°C hergestellt wurde, konnten mehr als **10-mal höhere Wärmeflüsse** als bei der Festkörpersynthese gemessen werden. Das α'_L-C_2S ist zudem innerhalb der ersten 72h vollständig hydratisiert.

Außerdem konnten extrem hohe hydraulische Reaktivitäten bei den eisenreichen Brownmilleriten gemessen werden, die sich bei 700°C herstellen lassen. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass eine Mischkristallbildung zwischen dem C_4FH_{19} und C_4AH_{19} möglich ist.

Zusammenfassend konnte somit gezeigt werden, dass die kalkärmeren Phasen α'_L-C_2S , C_2F und röntgenamorphes oder orthorhombisches CA bei deutlich niedrigeren Sintertemperaturen hergestellt werden können und innerhalb von weniger als 100h vollständig hydratisieren.

5. Zumischung der synthetisierten Phasen zu kommerziellen Zementen

In diesem Kapitel soll untersucht werden in wie weit die Zumischung von hochreaktiven Zementreinphasen bei kalorimetrischen Messungen einen Einfluss auf die Hydratationskinetik eines kommerziellen PZ, TZ oder TSZ hat. Der Zement wurde jeweils durch die äquivalente Menge der synthetisierten Reinphasen (Angaben in Ma.-%) ersetzt, so dass eine konstante Menge von 2g (PZ + Reinphasen) und 1g (TZ/TSZ + Reinphasen) des Zementgemisches für die kalorimetrischen Messungen verwendet wurde. Die Homogenisierung der Reinphasen mit dem Zement erfolgte in einer Kugelmühle der Firma RETSCH Typ MM200 (Mischzeit: 4min; Frequenz: $10s^{-1}$), wobei Kunststoffkugeln verwendet wurden, um das Aufmahlen des Gemisches zu reduzieren und eine Homogenisierung des Zements mit den zugemischten Phasen zu erreichen. Die Temperatur bei den kalorimetrischen Messungen betrug 20°C.

5.1. Portlandzement (PZ CEM I 42,5R)

Für die Untersuchungen wurde ein PZ CEM I 42,5R verwendet. Die spezifische Oberfläche nach BLAINE betrug $4780cm^2/g$. Die chemische Zusammensetzung und der quantitative Phasengehalt des PZ sind in Tab. 35 und Tab. 36 dargestellt. Dem Zementgemisch (2g) wurden bei den kalorimetrischen Messungen 1ml entsalztes Wasser (W/F=0,5) mittels der Injektionsmethode zugegeben. Die Herstellung der dem PZ zugemischten hochreaktiven Phasen α' -C₂S (650°C - 2h) und Ca₂(Al_xFe_{2-x})O₅ (1000°C - 2h) erfolgte mittels Polymer-Precursor-Synthese.

Tab. 35: Chemische Zusammensetzung des CEM I 42,5R in Ma.-%

LOI	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂
2,11%	18,20%	5,19%	3,14%	61,10%	2,13%	0,24%
K ₂ O	MnO	SO ₃	Cl	P ₂ O ₅		
1,29%	0,04%	5,32%	0,04%	0,74%		

Tab. 36: Phasenzusammensetzung des CEM I 42,5R in Ma.-%

C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A _{kubisch}	C ₃ A _{Orthorhombisch}	C ₄ AF	CaO
58,5%	12,9%	4,1%	2,1%	12,3%	0,7%
CaCO ₃	Periklas	Arcanit	Anhydrit	Bassanit	
1,2%	0,7%	2%	3,3%	2,2%	

5.1.1. Zumischung von α' -2CaO·SiO₂

In dieser Versuchsreihe wurde α' -C₂S in unterschiedlichen Mengen dem PZ zugemischt. Die Untersuchungen zeigen, dass das Minimum der Induktionsperiode und der maximale Wärmefluss, mit steigendem α' -C₂S Gehalt abnehmen (Abb. 165). Das Hydratationsmaximum wird mit steigendem α' -C₂S Gehalt zu späteren Zeitpunkten verschoben. Die freiwerdende Wärmemenge sinkt mit steigendem α' -C₂S-Gehalt (Abb. 166).

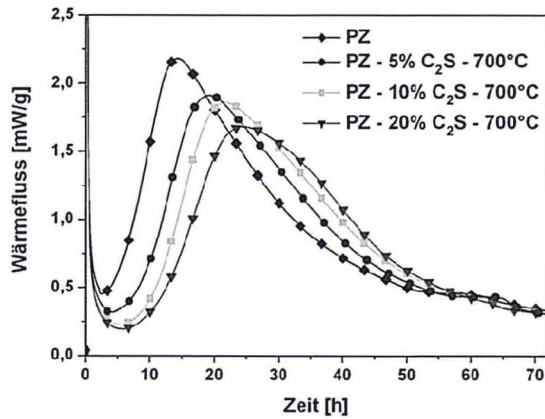


Abb. 165: Wärmeflusskurven von PZ bei der Zumischung von α -L-C₂S; T=20°C; W/F=0,5

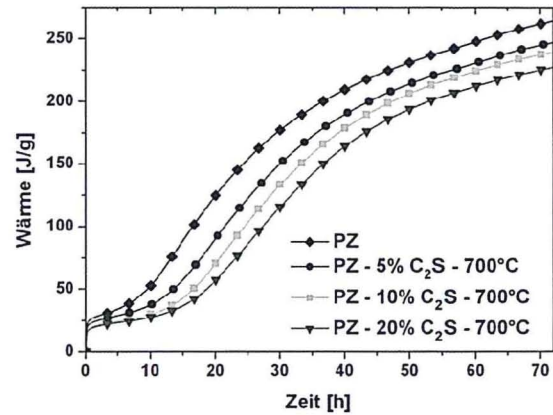


Abb. 166: Freigesetzte Wärmemenge von PZ bei der Zumischung von α -L-C₂S; T=20°C; W/F=0,5

5.1.2. Zumischung von Ca₂(Al_xFe_{2-x})O₅

Zunächst wurde C₄A_{1,0}F_{1,0} in verschiedenen Mengenverhältnisse zugemischt. Das Maximum des Wärmeflusses und die damit verbundene silikatische Hauptreaktion wird mit höheren C₄A_{1,0}F_{1,0}-Gehalten abgeschwächt (Abb. 167). Zusätzlich wurde dem PZ 5Ma.-% C₂F bzw. C₄A_{1,2}F_{0,8} zugemischt, um den Einfluss des erhöhten Eisengehaltes im Brownmillerit zu veranschaulichen (Abb. 168). Die Zumischung von C₂F hat zur Folge, dass das Hydratationsmaximum wesentlich stärker unterdrückt und verzögert wird als beim aluminiumreichen Brownmillerit C₄A_{1,2}F_{0,8}.

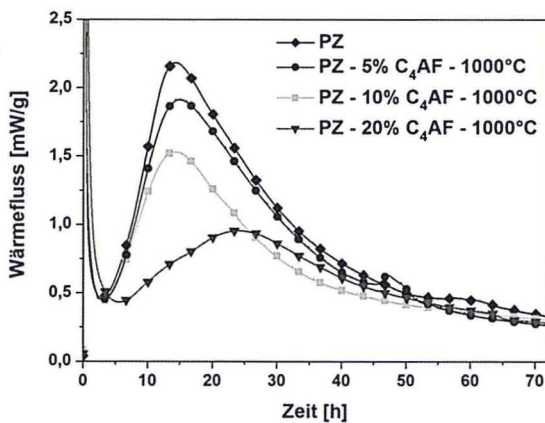


Abb. 167: Wärmeflusskurven von PZ bei der Zumischung von C₄A_{1,0}F_{1,0}; T=20°C; W/F=0,5

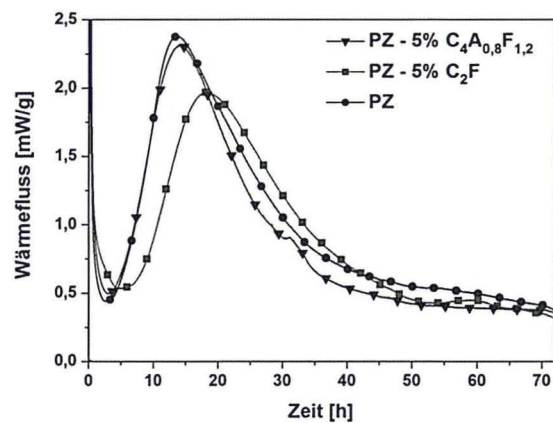


Abb. 168: Wärmeflusskurven von PZ bei der Zumischung von 5 Ma.-% an C₂F und C₄A_{1,2}F_{0,8}; T=20°C; W/F=0,5

5.2. Tonerdeschmelzzement (TSZ)

Für die Untersuchungen wurde ein eisenreicher TSZ verwendet. Die spezifische Oberfläche nach BLAINE betrug $3630\text{cm}^2/\text{g}$. Die chemische Zusammensetzung und der quantitative Phasengehalt des TSZ sind in Tab. 37 und Tab. 38 dargestellt. Die Einwaage des Zementgemisches bei den kalorimetrischen Messungen betrug jeweils 1g; mittels Injektion wurde 1ml entsalztes Wasser ($W/F=1$) zugegeben. Die Herstellung des dem TSZ zugemischten hochreaktiven $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x})\text{O}_5$ ($1000^\circ\text{C} - 2\text{h}$) und orthorhombischen CA ($900^\circ\text{C} - 2\text{h}$) erfolgte mittels Polymer-Precursor-Synthese.

Tab. 37: Chemische Zusammensetzung des TSZ in Ma.-%

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	SO_3	$\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$
4,8%	39,7%	15,4%	36,5%	0,5%	1,8%	0,1%	0,1%

Tab. 38: Phasenzusammensetzung des TSZ in Ma.-%

CA	C_2AS	C_{12}A_7	C_4AF	Spinell	C_2S	$\text{C}_5\text{A}_3\text{MS}$	C_3FT
52,5%	13,3%	1,8%	6,8%	5,8%	6,3%	5,2%	8,3%

5.2.1. Zumischung von $\text{Ca}_2(\text{Al}_x\text{Fe}_{2-x})\text{O}_5$

Die Zumischung von 10Ma.-% Brownmilleriten unterschiedlicher Zusammensetzung zeigt, dass aluminiumreiche Brownmillerite die Hydratation beschleunigen (Abb. 169) und die berechnete freigesetzte Wärmemenge erhöhen (Abb. 170). Die Zumischung von C_2F hat nahezu keinen Einfluss auf den Wärmefluss.

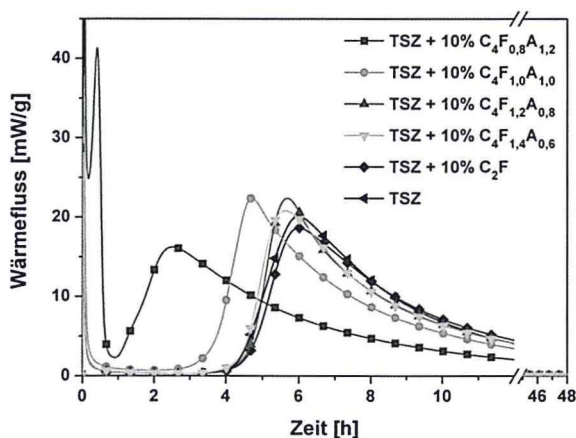


Abb. 169: Wärmeflusskurven von TSZ bei der Zumischung von 10Ma.-% aluminiumreichen Brownmilleriten; $T=20^\circ\text{C}$; $W/F=1$

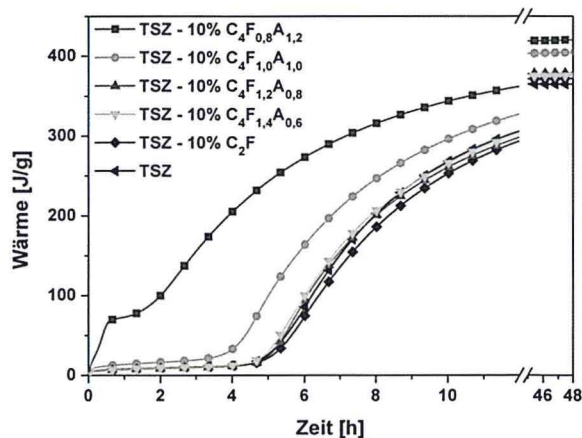


Abb. 170: Freigesetzte Wärmemenge von TSZ bei der Zumischung von 10Ma.-% aluminiumreichen Brownmilleriten; $T=20^\circ\text{C}$; $W/F=1$

5.2.2. Zumischung von orthorhombischem $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$

Die Haupthydratation des TSZ wird durch die Zumischung von CA verzögert (Abb. 171). Die freiwerdende Wärmemenge steigt jedoch mit einem höheren Gehalt an zugemischtem CA (Abb. 172) an.

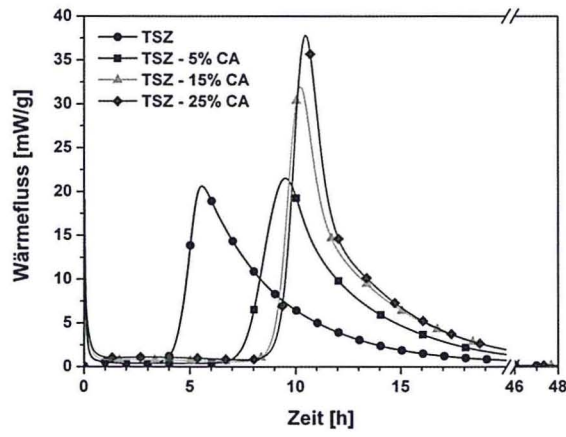


Abb. 171: Wärmeflusskurven von TSZ bei der Zumischung von orthorhombischem CA; $T=20^{\circ}\text{C}$; $W/F=1$

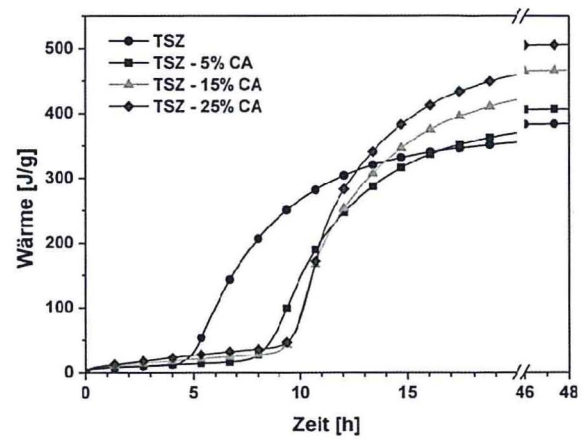


Abb. 172: Freigesetzte Wärmemenge von TSZ bei der Zumischung von orthorhombischem CA; $T=20^{\circ}\text{C}$; $W/F=1$

5.3. Tonerdezement (TZ)

Für die Untersuchungen wurde ein eisenarmer Tonerdezement (TZ) verwendet. Die spezifische Oberfläche nach BLAINE betrug $4670\text{cm}^2/\text{g}$. Die chemische Zusammensetzung und der quantitative Phasengehalt des TZ sind in Tab. 39 und Tab. 40 dargestellt. Die Einwaage des Zementgemisches bei den kalorimetrischen Messungen betrug jeweils 1g; mittels Injektion wurde 1ml entsalztes Wasser ($W/F=1$) zugegeben. Die Herstellung des dem TZ zugemischten hochreaktiven $C_{12}A_7$ ($1200^\circ\text{C} - 2\text{h}$) und orthorhombischen CA ($900^\circ\text{C} - 2\text{h}$) erfolgte mittels Polymer-Precursor-Synthese.

Tab. 39: Chemische Zusammensetzung des TZ in Ma.-%

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	SO ₃	Na ₂ O+K ₂ O
5,4%	52,1%	2,0%	36,9%	0,4%	2,4%	0,1%	0,3%

Tab. 40: Phasenzusammensetzung des TZ in Ma.-%

CA	C ₂ AS	C ₁₂ A ₇	T	CT	CA ₂	C ₃ FT
70,3%	22,7%	0,4%	0,1%	1,3%	2,5%	2,7%

5.3.1. Zumischung von orthorhombischem CaO·Al₂O₃

Die Zumischung von unterschiedlichen Mengen an orthorhombischem CA zeigt, dass die Hauptreaktion mit steigendem CA-Gehalt verzögert stattfindet (Abb. 173). Die freiwerdende Wärme steigt mit einem höheren Gehalt an zugemischtem CA jedoch an (Abb. 174).

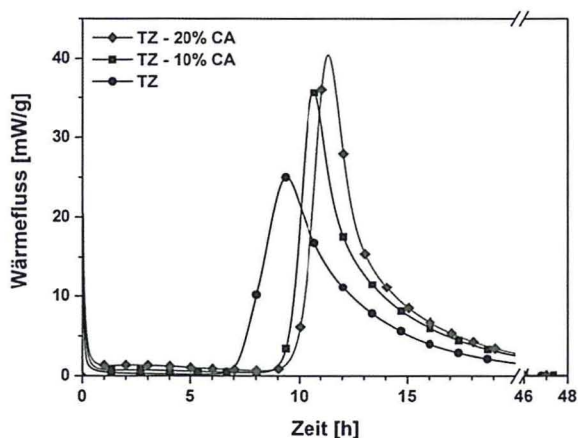


Abb. 173: Wärmeflusskurven von TZ bei der Zumischung von orthorhombischem CA; $T=20^\circ\text{C}$; $W/F=1$

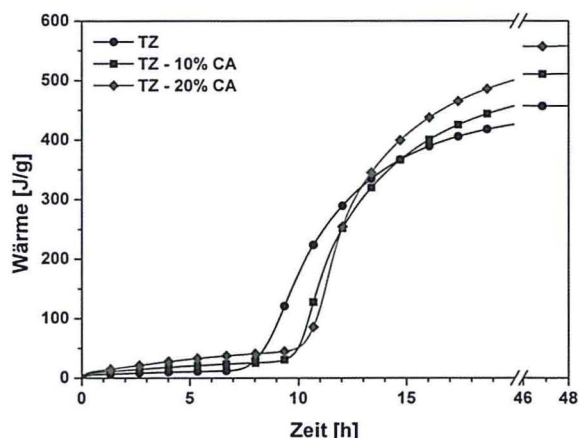


Abb. 174: Freigesetzte Wärmemenge von TZ bei der Zumischung von orthorhombischem CA; $T=20^\circ\text{C}$; $W/F=1$

5.3.2. Zumischung von $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$

Die Zumischung von C_{12}A_7 zeigt, dass mit einem steigenden Gehalt an C_{12}A_7 die Hydratationsreaktion beschleunigt wird (Abb. 175) und die freiwerdende Wärmemenge zunimmt (Abb. 176).

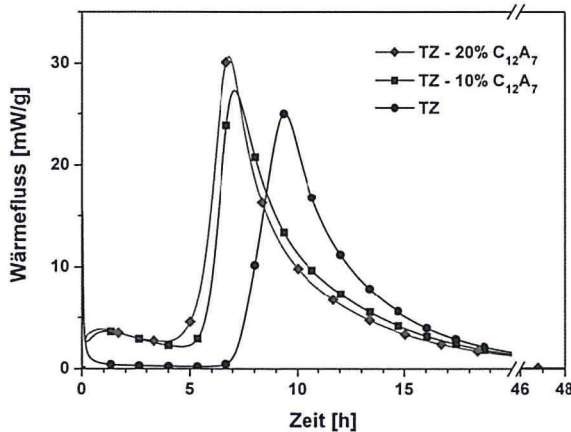


Abb. 175: Wärmeflusskurven von TZ bei der Zumischung von C_{12}A_7 in verschiedenen Mengen; $T=20^\circ\text{C}$; $W/F=1$

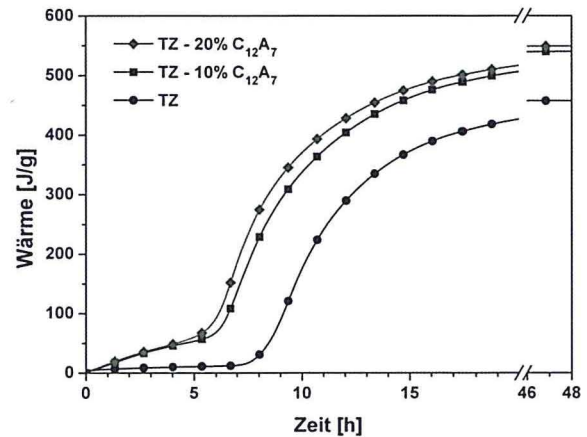


Abb. 176: Freigesetzte Wärme von TZ bei der Zumischung von C_{12}A_7 in verschiedenen Mengen; $T=20^\circ\text{C}$; $W/F=1$

5.4. Kurzzusammenfassung: Zumischung der hochreaktiven Phasen zu Zementen

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass 20 Ma.-% des PZ mit C_2S ersetzt werden können und die freigesetzte Wärmemenge während der Hauptreaktion nur unwesentlich abnimmt. Dabei muss beachtet werden, dass die freiwerdende Wärmemenge aufgrund des geringeren CH-Gehaltes bei der Hydratation von C_2S verglichen mit C_3S niedriger ist. Bei der Zumischung von Brownmilleriten wird bei einem zu hohen Eisengehalt die silikatische Reaktion abgeschwächt.

Beim TZ und TSZ wirkt die Zumischung von orthorhombischem CA verzögernd auf die Haupthydratationsreaktion. Durch die Zumischung der hochreaktiven Phasen, die - wie in Kapitel 4 gezeigt - vollständig hydratisieren, steigt jedoch der Anteil an freiwerdender Wärmemenge an. Ein höherer Hydratationsgrad und eine beschleunigte Hydratation konnten bei der Zumischung von aluminiumreichen Brownmilleriten zum TSZ sowie bei der Zumischung von C_{12}A_7 zum TZ beobachtet werden.

Aus den wärmeflusskalorimetrischen Untersuchungen lässt sich somit der Schluss ziehen, dass die Mischungen aus den synthetisierten hochreaktiven Zementphasen und den kommerziellen Zementen für einen Einsatz als hydraulisches Bindemittel geeignet sein müssten.

6. Herstellung der Zementphasen mittels eines Sprühverfahrens

Für die Synthese der hochreaktiven calciumarmen Zementphasen C_2S , CA und C_2F werden bei der Polymer-Precursor-Synthese große Mengen an Polymer und gut lösliche Metallsalze benötigt, die eine Nutzung dieser Synthesemethode in größerem Maßstab nicht rentabel macht. Beim GNP ist die exotherme Reaktion schwer kontrollierbar, wodurch auch bei dieser Synthesemethode eine Produktion in größerem Maßstab nur schwer realisierbar ist. Im folgenden Kapitel wurden deshalb die Ausgangskomponenten für die Synthese der Zementphasen analog zu den in Kapitel 3 verwendeten Niedrigtemperatur-Synthesen in einer wässrigen Lösung homogenisiert. Anschließend wurden die Lösungen durch einen Sprühtrockner schnell getrocknet, um den hohen Homogenisierungsgrad beizubehalten und thermisch zersetzt. Dabei wurden die Metallsalze der kurzkettigsten Carbonsäure, der Ameisensäure, als Ausgangskomponenten verwendet.

6.1. Synthese, Charakterisierung, Sprühtrocknung und Zersetzung der Metallformiate und Metallformiat-Hydrate

In diesem Kapitel werden zunächst die Salze der Ameisensäure, die Metallformiate, bei RT auskristallisiert und die einzelnen Hydratstufen und Modifikationen charakterisiert. Aus den Metallsalzen wurden dann stöchiometrische Lösungen hergestellt, die sprühgetrocknet und im Anschluss bei unterschiedlichen Atmosphären zersetzt wurden. Damit soll untersucht werden in wie weit die einzelnen Metallformiate für dieses Sprühverfahren geeignet sind. Des Weiteren sollen Kenntnisse über die Phasenbildung, ausgehend von den Lösungen der Metallformiate bis hin zu den Carbonaten, Oxiden oder Metallen gewonnen werden. Die Dehydratationstemperaturen der Formiat-Hydrate und die Zersetzungstemperaturen der Formiate wurden mit T_{max} angegeben. Die ermittelten Temperaturen bei der Zersetzung der sprühgetrockneten Formiate wurden mit $T_{Zersetzung}$ und die verwendeten maximalen Sintertemperaturen mit $T_{Produkt}$ bezeichnet. Die jeweiligen Temperaturen wurden mittels thermoanalytischer Untersuchungen aus den Onset-Punkten der DTA-Diagramme ermittelt. Die TG/DTA- und IR-Diagramme sowie REM-Aufnahmen, aus denen die Korn- und Partikelgrößen ermittelt wurden, befinden sich im Anhang.

6.1.1. Alkalimetallformiate und Alkalimetallformiat-Hydrate

6.1.1.1. Lithiumformiat

Die Synthese von Lithiumformiat $Li(HCOO)$ erfolgt aus einer Neutralisationsreaktion von Ameisensäure mit Lithiumcarbonat Li_2CO_3 . Bei RT kristallisiert aus der wässrigen Lösung Lithiumformiat-Monohydrat $Li(HCOO) \cdot H_2O$ aus, dessen Struktur aufgrund deren piezoelektrischen Eigenschaften (MOHANA-RAO & VISWAMITRA 1971) bereits ausgiebig untersucht wurde (ENDRES-BRUMER & HARKEMA 1973; MOHANA-RAO & VISWAMITRA 1971; TELLGREN *et al.* 1974). Bei 59°C entweicht das Kristallwasser aus dem $Li(HCOO) \cdot H_2O$ und es kommt zur Bildung der hexagonalen Modifikation des $Li(HCOO)$ (MÜLLER *et al.* 1992). Die monokline Modifikation des $Li(HCOO)$ (KANSIKAS & HERMANSSON 1989), die auch bei RT stabilisiert werden konnte, ist zwischen 224-268°C stabil, bevor das $Li(HCOO)$ schmilzt. Die Schmelze zersetzt sich bei 393°C und es entsteht Li_2CO_3 . Thermoanalytische Untersuchungen wurden unter anderem von MEISEL *et al.* (1975) durchgeführt. Die möglichen Hydratstufen und Modifikationen des Lithiumformiats sind in Tab. 41 zusammengefasst. In Tab. 42 sind die verfeinerten Gitterkonstanten sowie deren mittels TG/DTA bestimmten Zersetzungstemperaturen dargestellt.

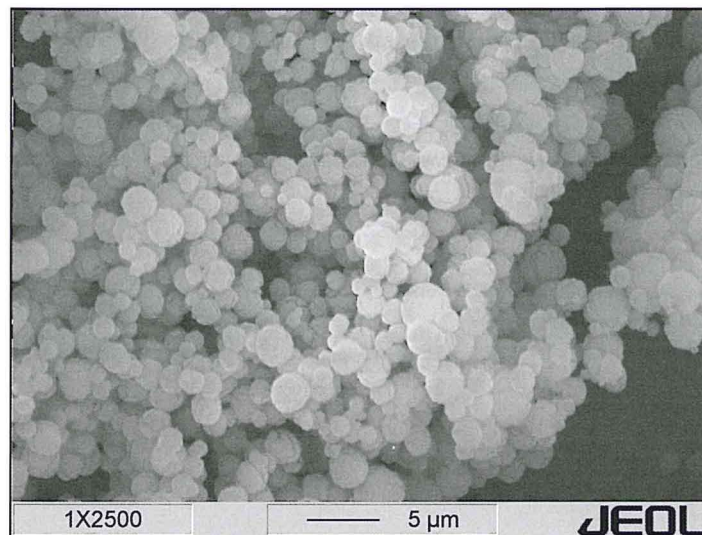
Tab. 41: Hydratstufen und Modifikationen des Lithiumformiats

Formel	Name	Literatur
$\text{Li}(\text{HCOO})\cdot\text{H}_2\text{O}$	Lithiumformiat-Monohydrat	(ENDRES-BRUMER & HARKEMA 1973; MOHANA-RAO & VISWAMITRA 1971; TELLGREN <i>et al.</i> 1974)
$\text{Li}(\text{HCOO})$	Lithiumformiat (Hexagonal)	(MÜLLER <i>et al.</i> 1992)
$\text{Li}(\text{HCOO})$	Lithiumformiat (Monoklin)	(MÜLLER <i>et al.</i> 1992), (KANSIKAS & HERMANSSON 1989)

Tab. 42: Gitterkonstanten (25°C) und Zersetzungstemperaturen von $\text{Li}(\text{HCOO})\cdot\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Li}(\text{HCOO})$

	KS	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	T_{max} [°C]
$\text{Li}(\text{HCOO})\cdot\text{H}_2\text{O}$	Orthorhombisch	Pbn2 ₁	9,988 (1)	6,494 (1)	4,856 (1)	90	59
$\text{Li}(\text{HCOO})$	Hexagonal	P6 ₃	14,930 (2)	14,930 (2)	5,543 (1)	120	224
$\text{Li}(\text{HCOO})$	Monoklin	C2/c	12,066 (2)	12,067 (2)	13,529 (2)	101,02 (2)	268
$\text{Li}(\text{HCOO})$	Schmelze						393

Bei der Sprühtrocknung der Lithiumformiat-Lösung kommt es zur Bildung sphärischer Partikel (Abb. 177), die aus einem Phasengemisch aus Lithiumformiat-Monohydrat und den beiden wasserfreien Modifikationen bestehen. Lithiumformiat schmilzt vor der Zersetzung auf, wodurch das reine Lithiumformiat für das Sprühverfahren ungeeignet ist, da die sphärische Gestalt der sprühgetrockneten Partikel durch den Schmelzvorgang verloren geht.

**Abb. 177:** REM-Aufnahme von sprühgetrocknetem Lithiumformiat; Phasengemisch aus Lithiumformiat-Monohydrat und den beiden wasserfreien Modifikationen

6.1.1.2. Natriumformiat

Die Synthese von Natriumformiat $\text{Na}(\text{HCOO})$ erfolgt aus einer Neutralisationsreaktion von Natriumcarbonat Na_2CO_3 und Ameisensäure. Das Natriumformiat-Trihydrat $\text{Na}(\text{HCOO})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und Natriumformiat-Dihydrat $\text{Na}(\text{HCOO})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist nach MÜLLER *et al.* (1994) bei RT nicht stabil. Die Kristallstruktur von $\text{Na}(\text{HCOO})$ wurde von ZACHARIASEN (1940) und MARKILA *et al.* (1975) beschrieben. Die möglichen Hydratstufen und Modifikationen des Natriumformiats sind in Tab. 43 zusammengefasst.

Tab. 43: Hydratstufen und Modifikationen des Natriumformiats

Formel	Name	Literatur
Na(HCOO)·3H ₂ O	Natriumformiat-Trihydrat	MÜLLER <i>et al.</i> (1994)
Na(HCOO)·2H ₂ O	Natriumformiat-Dihydrat	MÜLLER <i>et al.</i> (1994)
Na(HCOO)	Natriumformiat	ZACHARIASEN (1940) und MARKILA <i>et al.</i> (1975)

Bei der Sprühtrocknung der Natriumformiat-Lösung kommt es zur Bildung von sphärischen Partikeln, die aus Na(HCOO) bestehen. Na(HCOO) schmilzt bei 239°C bevor es sich zum Na₂CO₃ zersetzt und ist somit nur bedingt für das Sprühverfahren geeignet. Für die Verfeinerung der Gitterkonstanten wurde das sprühgetrocknete Na(HCOO) verwendet (Tab. 44), da aus der wässrigen Lösung Na(HCOO) nadelig auskristallisiert und somit eine Vorzugsorientierung bei der Pulverpräparation für die XRD vermieden werden konnten.

Tab. 44: Verfeinerte Gitterkonstanten (25°C) und Zersetzungstemperatur des Natriumformiats

Formel	KS	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	T _{max} [°C]
Na(HCOO)	Monoklin	C2/c	6,257 (1)	6,754 (1)	6,172 (1)	116,16 (2)	239

6.1.1.3. Kalium-, Rubidium- und Cäsiumformiat

Kalium-, Rubidium- und Cäsiumformiat-Lösungen wurden aus den jeweiligen Carbonaten und Ameisensäure hergestellt. Problem dieser Formiate sind die hygroskopischen Eigenschaften, die bereits in Arbeiten von BATS & FUESS (1980) und MASUDA *et al.* (1998; 1995) erwähnt wurden. Die Lösungen konnten dadurch zwar sprühgetrocknet werden, die Formiate verflüssigen sich jedoch unmittelbar nach der Entnahme aus dem Sprühtrockner wieder. Reines Kalium-, Rubidium- oder Cäsiumformiat sind daher für die Sprühtrocknung und anschließende Zersetzung nicht geeignet.

6.1.2. Erdalkalimetallformiate und Erdalkalimetallformiat-Hydrate

6.1.2.1. Magnesiumformiat

Magnesiumformiat-Dihydrat $\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurde aus einer wässrigen Lösung, bestehend aus der stöchiometrischen Einwaage von Magnesiumoxid MgO und Ameisensäure, bei RT auskristallisiert. Die möglichen Hydratstufen und Modifikationen des Magnesiumformiats sind in Tab. 45 dargestellt. Das Dehydratationsverhalten und die Umwandlungsreaktionen der wasserfreien Modifikationen wurde zum Teil von DOLLIMORE *et al.* (1979) und VIERTELHAUS (2003) beschrieben.

Tab. 45: Hydratstufen und Modifikationen des Magnesiumformiats

Formel	Name	Literatur
$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Magnesiumformiat-Dihydrat (Monoklin)	(WITH <i>et al.</i> 1976)
$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Magnesiumformiat-Dihydrat (Orthorhombisch)	(MALARD <i>et al.</i> 1982)
$\text{Mg}(\text{HCOO})_2$	Magnesiumformiat (Röntgenamorph)	(VIERTELHAUS 2003) (VIERTELHAUS <i>et al.</i> 2005)
$\beta\text{-Mg}(\text{HCOO})_2$	Beta-Magnesiumformiat	(VIERTELHAUS 2003) (VIERTELHAUS <i>et al.</i> 2005)

Bis jetzt sind die Bildungsbedingungen der monoklinen und orthorhombischen Modifikation des $\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ noch nicht klar (MALARD *et al.* 1982). Bei RT kristallisiert aus der wässrigen Lösung ein Gemisch der beiden Dihydrate aus. Versuche, eines der beiden Dihydrate bei höheren Temperaturen (25°C, 50°C und 100°C) oder einem niedrigeren pH-Wert (pH 3, Überschuss an HCOOH) auszukristallisieren, scheiterten. Die monokline Modifikation konnte jedoch reinphasig erhalten werden, indem eine Mischung der beiden Dihydrate bei 200°C dehydratisiert und anschließend bei 100% r.F. und 40°C wieder hydratisiert wurde. Da die orthorhombische Modifikation nicht reinphasig synthetisiert werden konnte, wurden die Gitterkonstanten aus der simultanen Verfeinerung mit der monoklinen Modifikation ermittelt (Tab. 46).

Tab. 46: Verfeinerte Gitterkonstanten (25°C) und Entwässerungs-, Umwandlungs- und Zersetzungstemperaturen der Hydratstufen und Modifikationen des Magnesiumformiats

Formel	KS	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	T_{max} [°C]
$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoklin	$P2_1/c$	8,651 (1)	7,160 (1)	9,393 (1)	98,05 (2)	130
$\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Orthorhombisch	$Pbca$	8,711 (1)	8,435 (1)	7,479 (1)	90	-
$\text{Mg}(\text{HCOO})_2$	Röntgenamorph						246
$\beta\text{-Mg}(\text{HCOO})_2$	Orthorhombisch	$Pca2_1$	13,830 (1)	7,534 (1)	24,816 (2)	90	418

HT-XRD-Aufnahmen des monoklinen $\text{Mg}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zeigen, dass $\text{Mg}(\text{HCOO})_2$ bis zu einer Temperatur von 246°C röntgenamorph ist und es erst dann zur Bildung der β -Modifikation des $\text{Mg}(\text{HCOO})_2$ kommt (Abb. 178). Durch schnelles Abkühlen der β -Modifikation konnte diese bei RT stabilisiert werden.

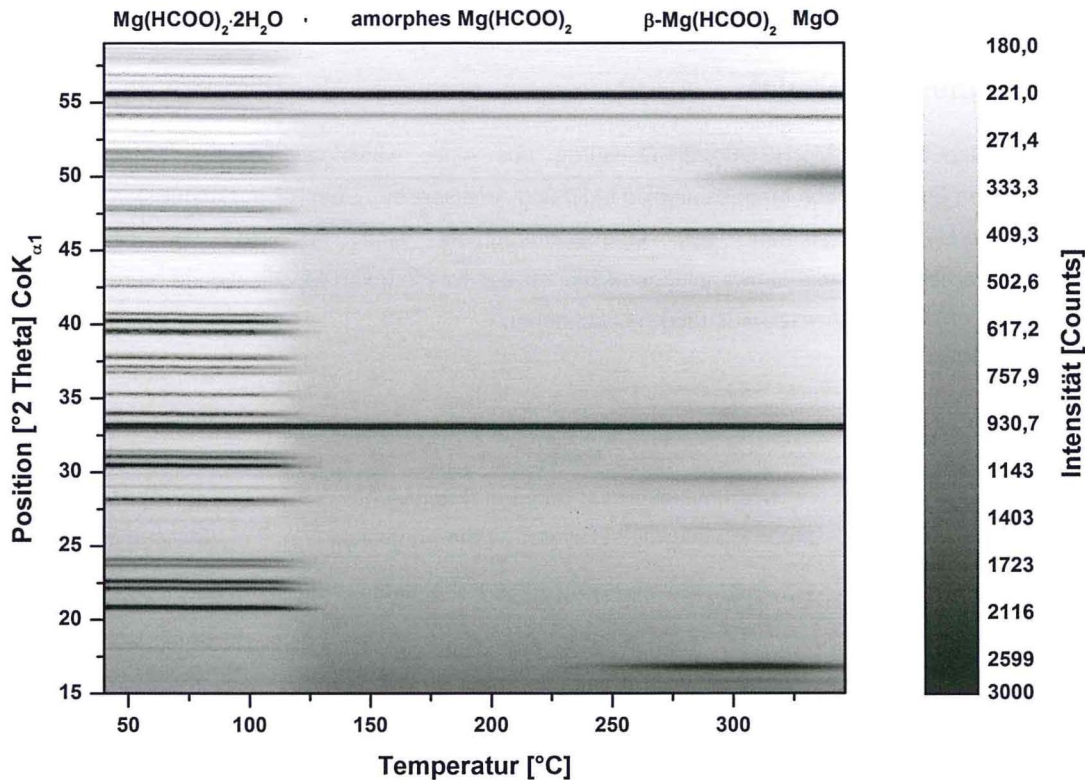


Abb. 178: Levelplot der HT-XRD-Aufnahme von monoklinem $\text{Mg(HCOO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Verwendung von Silicium als internem Standard

Aus den eigenen und bereits in der Literatur bekannten Untersuchungen ergibt sich somit folgender schematischer Verlauf bei einer Erhitzung bzw. der Hydratation von wasserfreiem Magnesiumformiat (Abb. 179).

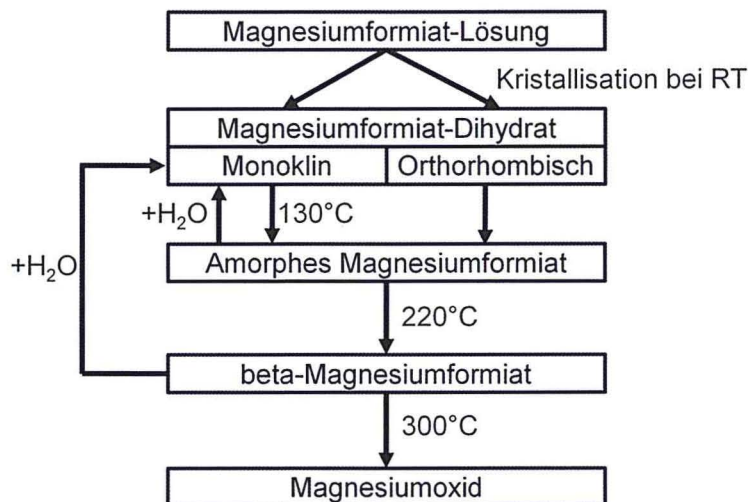


Abb. 179: Schematischer Verlauf bei einer Temperaturerhöhung oder Hydratation von Mg(HCOO)_2

Bei der Sprühtrocknung der Magnesiumformiat-Lösung kommt es zur Bildung sphärischer Partikel, die größtenteils röntgenamorph sind und geringe Mengen an orthorhombischem $\text{Mg(HCOO)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ enthalten (Abb. 180 und Abb. 181). IR-Aufnahmen des sprühgetrockneten Magnesiumformiates zeigten, dass es sich bei dem amorphen Anteil um wasserfreies Mg(HCOO)_2 handelt. Bei einer Temperaturerhöhung kristallisiert bei 280°C aus dem amorphen Mg(HCOO)_2 $\beta\text{-Mg(HCOO)}_2$ aus. Dieses zersetzt sich bei 433°C zu MgO mit einer Korngröße von 20nm bis 50nm und ist zu sphärischen Partikeln agglomeriert (Abb. 182 und Abb. 183).

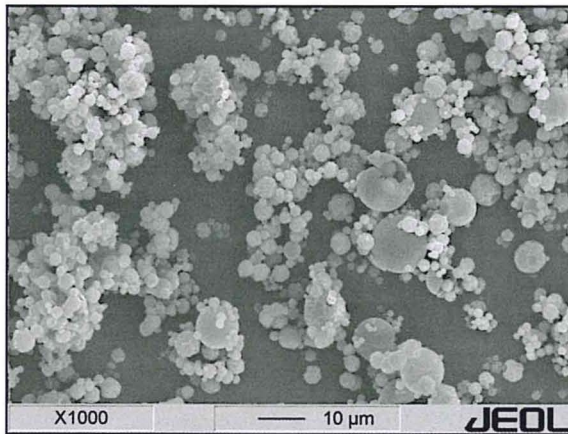


Abb. 180: REM-Aufnahme von sprühgetrocknetem Magnesiumformiat

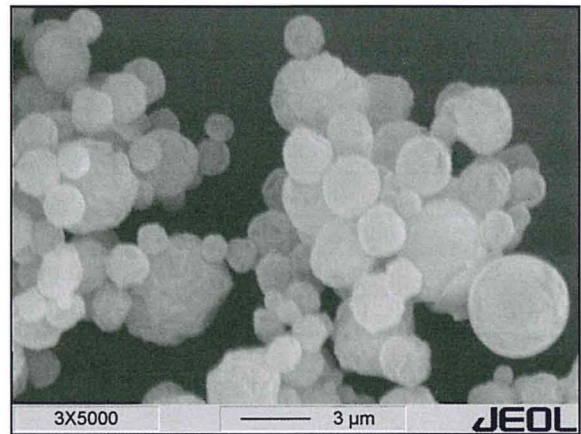


Abb. 181: REM-Aufnahme von sprühgetrocknetem Magnesiumformiat

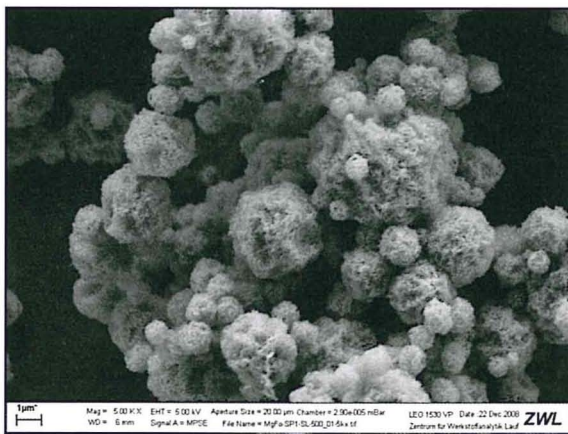


Abb. 182: REM-Aufnahme von MgO, hergestellt durch die Zersetzung von sprühgetrocknetem Magnesiumformiat

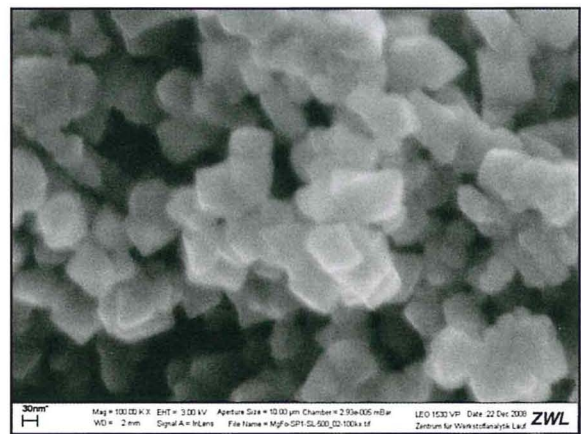


Abb. 183: REM-Aufnahme von MgO, hergestellt durch die Zersetzung von sprühgetrocknetem Magnesiumformiat

6.1.2.2. Calciumformiat

α -Calciumformiat wurde aus einer wässrigen Lösung, die durch die stöchiometrische Einwaage von Calcit und Ameisensäure hergestellt wurde, bei RT auskristallisiert. β -, γ - und δ -Calciumformiat sind nach MENTZEN & COMEL (1974) Hochtemperaturmodifikationen, die nicht direkt aus der Lösung entstehen. In Tab. 47 sind die vier bekannten Modifikationen des wasserfreien Calciumformiates zusammengefasst.

Tab. 47: Modifikationen des Calciumformiates

Formel	Name	ICDD	Literatur
α -Ca(HCOO) ₂	Alpha-Calciumformiat	00-014-0819	(MENTZEN & COMEL 1974)
β -Ca(HCOO) ₂	Beta- Calciumformiat	00-026-0937	(MATSUI <i>et al.</i> 1980; MENTZEN & COMEL 1974)
γ -Ca(HCOO) ₂	Gamma-Calciumformiat	00-026-0908	(MENTZEN & COMEL 1974)
δ -Ca(HCOO) ₂	Delta-Calciumformiat	00-032-0162	(MATSUI <i>et al.</i> 1980; MENTZEN & COMEL 1974)

Bei der Sprühtrocknung der Calciumformiat-Lösung wird durch den schnellen Abkühlprozess eine Mischung aus β - und γ -Ca(HCOO)₂ stabilisiert. Die beiden Modifikationen sind metastabil und wandeln sich innerhalb von einigen Tagen in die stabile α -Modifikation um, wobei es zur Agglomeration der sprühgetrockneten Partikel kommt (Abb. 184 und Abb. 185). Bei 462°C kommt es zur Zersetzung des δ -Ca(HCOO)₂ und zur Bildung von

Calcit. Die verfeinerten Gitterkonstanten des α -Ca(HCOO)₂ und der bei RT stabilisierten β - und γ -Modifikationen des Ca(HCOO)₂ sind in Tab. 48 dargestellt.

Tab. 48: Verfeinerte Gitterkonstanten (25°C) des Calciumformiat

Formel	KS	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	T _{XRD}
α -Ca(HCOO) ₂	Orthorhombisch	Pbca	13,406 (2)	10,188 (2)	6,285 (1)	90	25°C
β -Ca(HCOO) ₂	Tetragonal	P4 ₁ 2 ₁ 2	6,773 (1)	6,773 (1)	9,478 (1)	90	25°C
γ -Ca(HCOO) ₂	Monoklin	P2/m	6,710 (1)	6,089 (1)	5,635 (1)	118,45 (2)	25°C

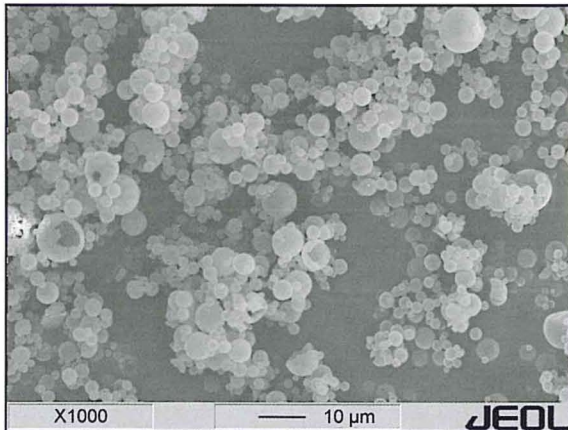


Abb. 184: REM-Aufnahme von sprühgetrocknetem Calciumformiat; 4h nach der Sprühtrocknung; Mischung aus β - und γ -Ca(HCOO)₂

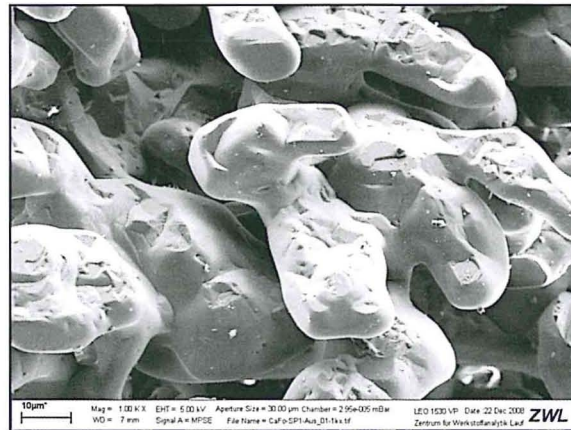


Abb. 185: REM-Aufnahme von sprühgetrocknetem Calciumformiat; 4 Wochen nach der Sprühtrocknung; α -Ca(HCOO)₂

6.1.2.3. Strontiumformiat

Die Herstellung des bei RT stabilen Strontiumformiat-Dihydrat erfolgt mittels einer Neutralisationsreaktion von Ameisensäure mit Strontiumcarbonat. Die Modifikationen des wasserfreien Strontiumformiat wurden von MENTZEN & COMEL (1974) und COMEL & MENTZEN (1974) beschrieben und sind in Tab. 49 dargestellt.

Tab. 49: Hydratstufen und Modifikationen des Strontiumformiat

Formel	Name	ICDD	Literatur
Sr(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	Strontiumformiat-Dihydrat	00-014-0824	(CLARK 1964)
α -Sr(HCOO) ₂	Alpha-Strontiumformiat	00-014-0820	(MENTZEN & COMEL 1974; WATANABE & MATSUI 1978)
β -Sr(HCOO) ₂	Beta-Strontiumformiat	00-028-1217	(MATSUI <i>et al.</i> 1980; MENTZEN & COMEL 1974)
δ (c)-Sr(HCOO) ₂	Delta(c)-Strontiumformiat	00-028-1218	(MENTZEN & COMEL 1974)
δ (t)-Sr(HCOO) ₂	Delta(t)-Strontiumformiat	00-028-1219	(MENTZEN & COMEL 1974)

Nach MENTZEN & COMEL (1974) entsteht bei der Dehydratation von Sr(HCOO)₂·2H₂O das α -Sr(HCOO)₂. Eigene HT-XRD-Aufnahmen zeigen, dass es bei der Dehydratation zu einem Gemisch aus α -Sr(HCOO)₂ und β -Sr(HCOO)₂ kommt (Abb. 186). Während des Temperprozesses ändert sich bei β -Sr(HCOO)₂, wie von MENTZEN & COMEL (1974) beschrieben, das Verhältnis der Gitterkonstanten c_0/a_0 von 1,345 bei 70°C zu 1,437 bei 346°C. Die Vergrößerung der c_0 -Gitterkonstante ist deutlich am 0 0 4-Reflex beobachtbar (Abb. 186). Dabei kommt es zu einem Wechsel der tetragonalen RG von P4₁2₁2 nach I41/amd.

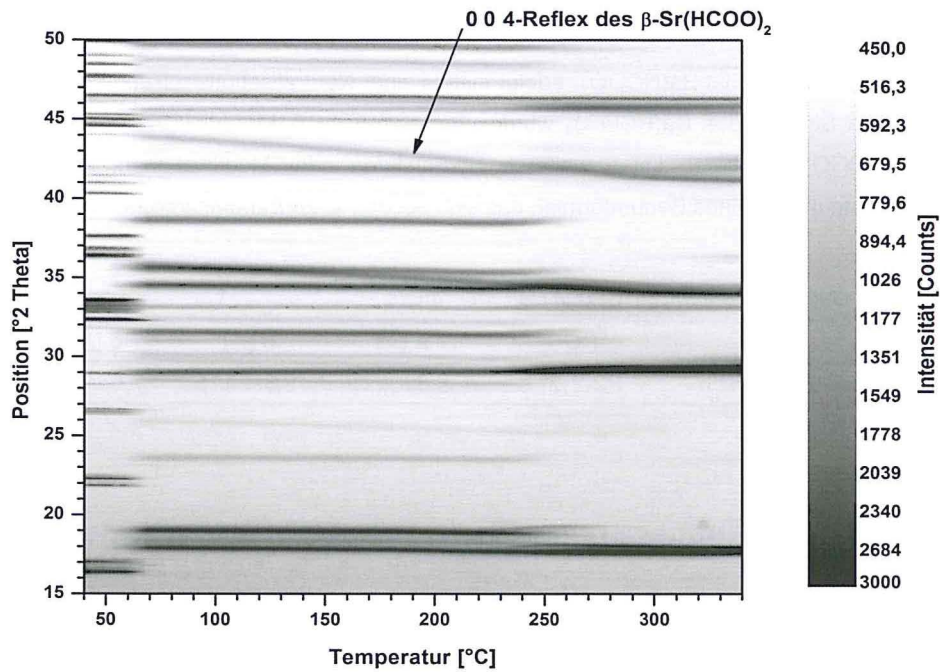


Abb. 186: Levelplot der HT-XRD-Aufnahme von $\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Bei der Sprühtrocknung der Strontiumformiat-Lösung bildet sich ein Gemisch aus α - und β - $\text{Sr}(\text{HCOO})_2$, wobei die β -Modifikation metastabil ist und sich langsam in die α -Modifikation umwandelt. Die Umwandlungsreaktion ist jedoch weit langsamer als beim Calciumformiat und dauert einige Monate. Die verfeinerten Gitterkonstanten der bei RT stabilisierten Modifikationen sind in Tab. 50 dargestellt. Bei der Zersetzung des sprühtrockneten Strontiumformiats ($T_{\text{Zersetzung}} = 438^\circ\text{C}$, Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, Spülgas: syn. Luft, Spülrate 200ml/min) kommt es zur Bildung von Strontiumcarbonat mit einer Korngröße zwischen 50nm und 200nm (Abb. 187 und Abb. 188).

Tab. 50: Gitterkonstanten des Strontiumformiat-Dihydrats und der bei RT stabilisierten Strontiumformiate

Verbindung	KS	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	T_{XRD} [25°C]	T_{max} [°C]
$\text{Sr}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Orthorhombisch	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	7,325 (1)	12,054 (2)	7,151 (1)	25	61
α - $\text{Sr}(\text{HCOO})_2$	Orthorhombisch	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	6,871 (1)	8,754 (1)	7,264 (1)	25	223
β - $\text{Sr}(\text{HCOO})_2$	Tetragonal	P4 ₁ 2 ₁ 2	7,144 (1)	7,144 (1)	9,533 (1)	25	-

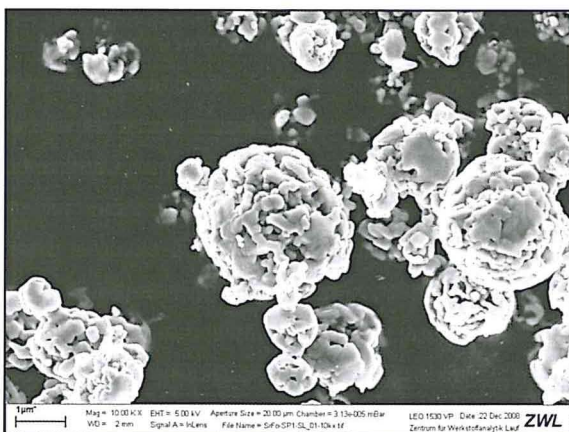


Abb. 187: REM-Aufnahme von Strontiumcarbonat; Zersetzungsprodukt der sprühtrockneten Strontiumformiate; $T_{\text{Produkt}} = 500^\circ\text{C}$

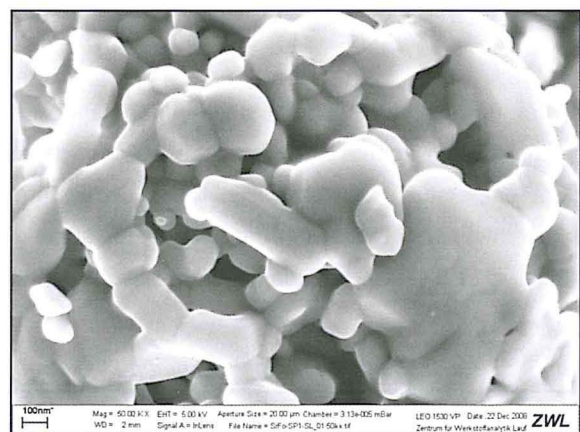


Abb. 188: REM-Aufnahme von Strontiumcarbonat; Zersetzungsprodukt der sprühtrockneten Strontiumformiate; Vergrößerung aus Abb. 187; $T_{\text{Produkt}} = 500^\circ\text{C}$

6.1.2.4. Bariumformiat

Die Herstellung von Bariumformiat $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$ erfolgt mittels einer Neutralisationsreaktion von Ameisensäure mit Bariumcarbonat. Die Struktur des $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$ wurde von WATANABE & MATSUI (1978) bestimmt. Neben dem wasserfreien $\text{Ba}(\text{HCOO})_2$ existieren keine weiteren Hydratstufen oder Modifikationen. Als Produkt bei der Sprühtrocknung entsteht kristallines Bariumformiat, das sich bei 353°C zu Bariumcarbonat zersetzt.

Tab. 51: Verfeinerte Gitterkonstanten (25°C) des Bariumformiats

Verbindung	KS	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	T_{\max} [°C]
$\text{Ba}(\text{HCOO})_2$	Orthorhombisch	$\text{P}2_12_12_1$	6,800 (1)	8,893 (1)	7,664 (1)	353

6.1.3. Zwischenmetall(II)formiate und Zwischenmetall(II)formiat-Hydrate

6.1.3.1. Mangan(II)formiat

Wässrige Mangan(II)formiat-Lösung wird aus einer Neutralisationsreaktion von Mangan(II)carbonat-Hydrat mit Ameisensäure hergestellt. Aus der wässrigen Lösung fällt bei RT Mangan(II)formiat-Dihydrat aus, das gewaschen und bei 40°C getrocknet wurde. Die Dehydrationsreaktion des Mangan(II)formiat-Dihydrats wurden von CLARKE & THOMAS (1969b; 1969a) untersucht. Neben dem Dihydrat ist wasserfreies Mangan(II)formiat bekannt, das von VIERTELHAUS (2003) beschrieben wurde (Tab. 52). Untersuchungen zur Mischkristallreihe zwischen dem strukturisotypen Mangan(II)formiat-Dihydrat und Kupfer(II)formiat-Dihydrat machte STOILOVA *et al.* (1994). Die verfeinerten Gitterkonstanten der Verbindungen sind in Tab. 53 dargestellt.

Tab. 52: Hydratstufen und Modifikationen des Mangan(II)formiats

Formel	Name	Literatur
$\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Mangan(II)formiat-Dihydrat	(KAY <i>et al.</i> 1968)
$\text{Mn}(\text{HCOO})_2$	Beta-Mangan(II)formiat	(VIERTELHAUS 2003)

Tab. 53: Verfeinerte Gitterkonstanten des Mangan(II)formiat-Dihydrats und Mangan(II)formiats

Verbindung	KS	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	T_{\max} [°C]
$\text{Mn}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoklin	$\text{P}2_1/c$	8,831 (1)	7,281 (1)	9,607 (1)	97,67 (1)	110
$\text{Mn}(\text{HCOO})_2$	Orthorhombisch	Pnca	5,838 (2)	7,545 (2)	9,494 (2)	90	261

Bei der Sprühtrocknung der Mangan(II)formiat-Lösung (0,25mol) entsteht ein röntgenamorphes Produkt. IR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, dass es sich um wasserfreies Mangan(II)formiat handelt. Bei einer Temperatur von 188°C kristallisiert das amorphe Mangan(II)formiat aus. Die Zersetzungsprodukte des sprühgetrockneten Mangan(II)formiats sind abhängig vom Spülgas in Tab. 54 zusammengefasst. Die Partikelgröße dieser Zersetzungsprodukte liegt zwischen 10nm und 50nm (Abb. 189 und Abb. 190).

Tab. 54: Zersetzung des sprühgetrockneten Mangan(II)formiats; Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$; Gasfuß: 200ml/min

Spülgas	$T_{\text{Zersetzung}}$	T_{Produkt}	Produkte
Synthetische Luft	261	500	Mn_3O_4
N_2	340	500	MnO und Mn_3O_4

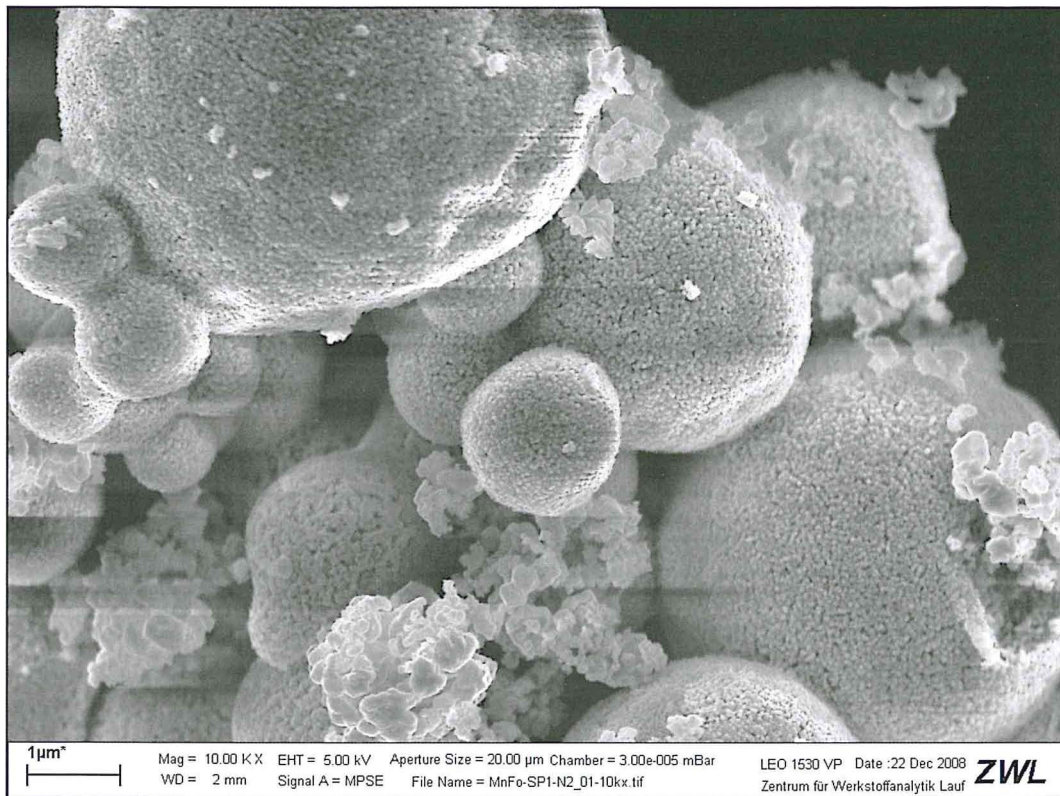


Abb. 189: REM-Aufnahme des Gemisches aus MnO und Mn₃O₄, hergestellt durch Zersetzung von sprühgetrocknetem Manganformiat bei 500°C unter Verwendung von N₂ als Spülgas; Gasfluss: 200ml/min; Heizrate: 10°C/min

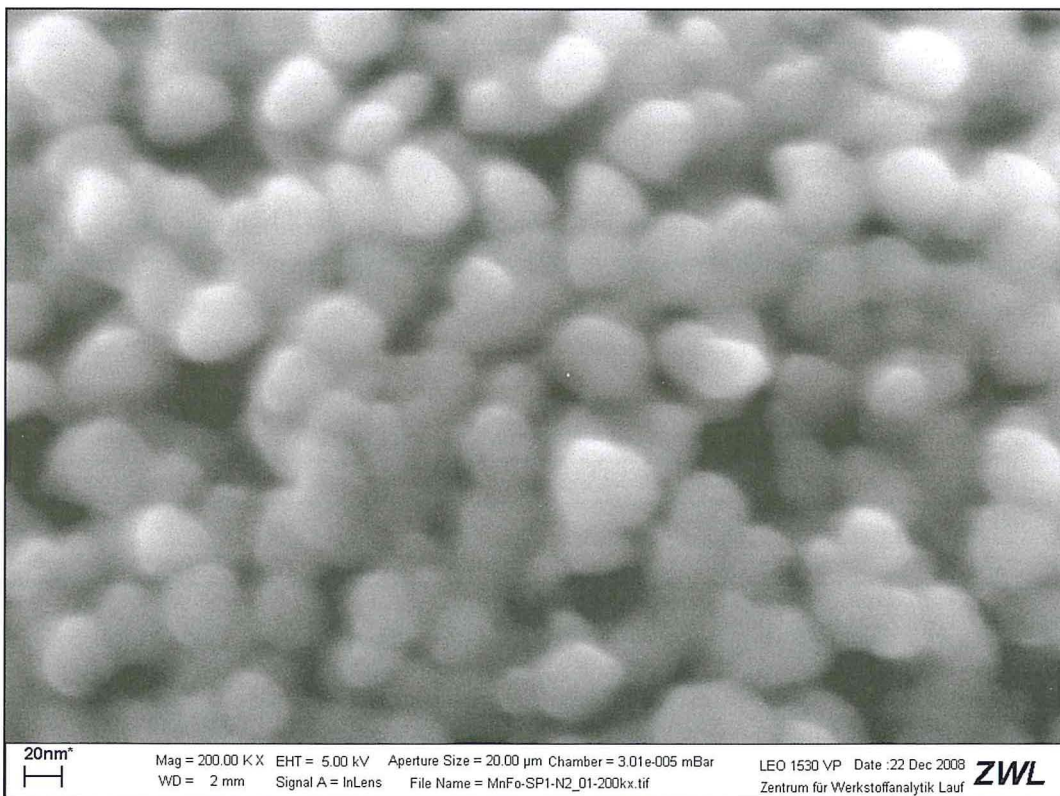


Abb. 190: REM-Aufnahme des Gemisches aus MnO und Mn₃O₄, hergestellt durch Zersetzung von sprühgetrocknetem Manganformiat bei 500°C unter Verwendung von N₂ als Spülgas; Gasfluss: 200ml/min; Heizrate: 10°C/min; Vergrößerung aus Abb. 189

6.1.3.2. Eisen(II)formiat

Für die Synthese von Eisen(II)formiat-Dihydrat wurde Eisenpulver mit einem 50%-igem Überschuss an Ameisensäure für eine Stunde gekocht. Die Menge an Wasser wurde so berechnet, dass das Löslichkeitsprodukt bei 100°C unterschritten wurde. Aus der heißen gesättigten Eisen(II)formiat-Lösung wurde nicht gelöstes Eisen abfiltriert und die Lösung in eine Petrischale überführt. Beim Abkühlen auf RT kristallisiert innerhalb einer Stunde Eisen(II)formiat-Dihydrat aus, das mit Aceton gewaschen und anschließend bei 40°C getrocknet wurde. Die Synthese erfolgte innerhalb von 2h, da das Fe^{2+} in der Lösung schnell zu Fe^{3+} oxidiert. Die bekannten Hydratstufen und Modifikationen des Eisen(II)formiats sind in Tab. 55 dargestellt.

Tab. 55: Hydratstufen und Modifikationen des Eisen(II)formiats

Formel	Name	Literatur
$\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Eisen(II)formiat-Dihydrat	(Weber 1980)
$\text{Fe}(\text{HCOO})_2$	Eisen(II)formiat	

$\text{Fe}(\text{HCOO})_2$ wurde durch die Dehydratation des $\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hergestellt. TG-Untersuchungen zeigen, dass die Zersetzung des $\text{Fe}(\text{HCOO})_2$ unmittelbar nach der Dehydratation beginnt. Kristallographische Daten zum $\text{Fe}(\text{HCOO})_2$ unter Atmosphärendruck sind bisher nicht bekannt. Das XRD-Diagramm passt zudem nicht zu einer der drei Eisen(II)formiate, die von VIERTELHAUS (2003) unter solvothermalen Bedingungen synthetisiert wurden. Stattdessen konnten die Zelle ausgehend von den Gitterparametern und der RG des Mangan(II)formiats verfeinert werden (Tab. 56).

Tab. 56: Verfeinerte Gitterkonstanten des Eisen(II)formiat-Dihydrats und Eisen(II)formiats

Verbindung	KS	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	T_{max} [°C]
$\text{Fe}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoklin	$P2_1/c$	8,739 (1)	7,197 (1)	9,432 (1)	97,48 (2)	110
$\text{Fe}(\text{HCOO})_2$	Orthorhombisch	$Pnca$	5,775 (2)	7,478 (2)	9,251 (2)	90	170

Für die Sprühtrocknung wurde unmittelbar vor der dem Sprühvorgang aus Eisen(II)formiat-Dihydrat eine 0,1 molare Lösung hergestellt. Das sprühgetrocknete röntgenamorphe Produkt besitzt eine Restfeuchte von 8,2Ma.-%. Die Zersetzungsreaktion ist abhängig vom Spülgas in Tab. 57 zusammengefasst. Die Partikelgröße der Zersetzungsprodukte liegt zwischen 10nm und 40nm.

Tab. 57: Zersetzung des sprühgetrockneten Eisen(II)formiats; Heizrate: 10°C/min; Gasfluss: 200ml/min

Spülgas	$T_{\text{Zersetzung}}$	T_{Produkt}	Produkt
Synthetische Luft	255	375	Fe_3O_4 (+wenig $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)
N_2	315	500	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

6.1.3.3. Cobalt(II)formiat

Cobalt(II)formiat-Lösung wird aus einer Neutralisationsreaktion von basischem Cobaltcarbonat mit Ameisensäure hergestellt. Bei einer stöchiometrischen Mischung fallen geringe Mengen an Co_3O_4 aus. Das Co_3O_4 wurde abfiltriert und aus der Restlösung Cobalt(II)formiat-Dihydrat bei RT auskristallisiert (Tab. 59).

Tab. 58: Bekannte Modifikationen des Cobalt(II)formiats

Formel	Name	Literatur
$\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cobalt(II)formiat-Dihydrat	(ANTSYSHKINA <i>et al.</i> 1967; KAUFMAN <i>et al.</i> 1993)
$\text{Co}(\text{HCOO})_2$	Cobalt(II)formiat	(BARALDI 1979)

Wasserfreies Cobalt(II)formiat ist unter atmosphärischen Bedingungen bei RT röntgenamorph (VIERTELHAUS 2003). Versuche, es langsam aus einer heißen Lösung auskristallisieren zu lassen oder über mehrere Tage bei hohen Temperaturen zu tempern, scheiterten und führten nicht zu einem kristallinen Produkt.

Tab. 59: Verfeinerte Gitterkonstanten des Cobalt(II)formiat-Dihydrats (25°C)

Verbindung	KS	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	T_{max} [°C]
$\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoklin	P2 ₁ /c	8,683 (1)	7,170 (1)	9,282 (1)	97,44 (2)	117
$\text{Co}(\text{HCOO})_2$	Röntgenamorph						

Für die Sprühtrocknung wurde eine 0,1 molare Lösung verwendet. Das Produkt der Sprühtrocknung ist röntgenamorph, konnte mittels IR-Spektroskopie jedoch als ein Gemisch aus $\text{Co}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}(\text{HCOO})_2$ identifiziert werden. Die Restfeuchte der Partikel beträgt 7,5Ma.-%. In Tab. 60 sind die Parameter zur Zersetzungsreaktion gegeben. Die Partikelgröße der Zersetzungsprodukte liegt zwischen 10nm und 40nm.

Tab. 60: Zersetzung des sprühgetrockneten Cobalt(II)formiats; Heizrate: 10°C/min; Gasfluss: 200ml/min

Spülgas	$T_{\text{Zersetzung}}$	T_{Produkt}	Produkt
Synthetische Luft	300	500	Co_3O_4
N_2	297	350	$\alpha\text{-Co}$, $\beta\text{-Co}$, CoO , Co_3O_4

6.1.3.4. Nickel(II)formiat

Die Herstellung von Nickel(II)formiat-Lösung erfolgt aus basischem Nickelcarbonat und Ameisensäure. Es wurde ein leichter Überschuss an Ameisensäure verwendet, da ansonsten Nickelcarbonat mit auskristallisiert. Aus der Lösung bildet sich bei RT Nickel(II)formiat-Dihydrat. Die Kristalle wurden gewaschen und bei 60°C getrocknet.

Tab. 61: Bekannte Hydratstufen und Modifikationen des Nickel(II)formiats

Formel	Name	Literatur
$\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Nickel(II)formiat-Dihydrat	(KROGMANN & MATTES 1963)
$\text{Ni}(\text{HCOO})_2$	Nickel(II)formiat	(VIERTELHAUS 2003)

Wasserfreies Nickel(II)formiat ist unter atmosphärischen Bedingungen bei RT röntgenamorph (VIERTELHAUS 2003). Versuche, es langsam aus einer heißen Lösung auskristallisieren zu lassen oder über mehrere Tage bei hohen Temperaturen zu tempern, führten zu keinem kristallinen Produkt.

Tab. 62: Verfeinerte Gitterkonstanten des Nickel(II)formiat-Dihydrats

Verbindung	KS	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	T_{max} [°C]
$\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoklin	P2 ₁ /c	8,604 (1)	7,078 (1)	9,227 (1)	97,44 (2)	134
$\text{Ni}(\text{HCOO})_2$	Röntgenamorph						

Für die Sprühtrocknung wurde eine 0,1 molare Lösung aus Nickel(II)formiat-Dihydrat verwendet. Das Produkt der Sprühtrocknung ist röntgenamorph, konnte mittels IR-Spektroskopie jedoch als Gemisch aus $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Ni}(\text{HCOO})_2$ identifiziert werden. Die Restfeuchte beträgt nach der Sprühtrocknung 11,1Ma.-%. Die Zersetzungsreaktion ist abhängig vom Spülgas in Tab. 63 zusammengefasst. Die Partikelgröße der Zersetzungsprodukte liegt zwischen 10nm und 40nm.

Tab. 63: Zersetzung des sprühgetrockneten Nickel(II)formiat; Heizrate: 10°C/min; Gasfluss: 200ml/min

Spülgas	T _{Zersetzung}	T _{Produkt}	Produkt
Synthetische Luft	251	500	NiO (geringe Mengen Ni)
N ₂	243	350	Ni (geringe Mengen NiO)

6.1.3.5. Kupfer(II)formiat

Die Herstellung von Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat erfolgt aus einer wässrigen Lösung von basischem Kupfercarbonat und Ameisensäure, die in 20%-igem Überschuss zugegeben wurde, um die Bildung von Kupfer(II)hydroxidformiat-Hydraten zu vermeiden (ICDD: 00-050-0663). Unterschiede im Dehydratationsverhalten von Kupfer(II)formiat-Dihydrat bei verschiedenen Herstellungsmethoden wurde von MASUDA (1980) beschrieben. Mischkristalle des Kupfer(II)formiat-Dihydrats mit anderen strukturisotypen Zwischenmetallformiaten wurden von STOILOVA *et al.* (1993; 2000; 2001; 1994) untersucht. Eine Zusammenfassung der bekannten Hydratstufen und Modifikationen des Kupfer(II)formiat ist in Tab. 64 gegeben.

Tab. 64: Bekannte Hydratstufen und Modifikationen des Kupfer(II)formiat

Formel	Name	Literatur
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Kupfer(II)formiat-Tetrahydrat	(BURGER & FUESS 1979; KIRIYAMA <i>et al.</i> 1954; LOMER 1971; OMURU <i>et al.</i> 2002)
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Kupfer(II)formiat-Dihydrat	(BUKOWSKA-STRZYEWSKA 1965; KAY <i>et al.</i> 1968)
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2$	Kupfer(II)formiat (Orthorhombisch)	(ICDD: 00-032-0332)
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2$	Kupfer(II)formiat (Monoklin)	(GÜNTER 1980)

Aus der Kupfer(II)formiat-Lösung kristallisiert bei RT $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ aus, das nur in gesättigter Lösung stabil ist. Die verfeinerten Gitterkonstanten der Dehydratationsprodukte des $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sind in Tab. 65 dargestellt.

Tab. 65: Verfeinerte Gitterkonstanten der Hydratstufen und Modifikationen des Kupfer(II)formiat (25°C)

Verbindung	KS	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	T _{max} [°C]
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Monoklin	P2 ₁ /a	8,171 (1)	8,121 (1)	6,310 (1)	100,94 (2)	RT
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Monoklin	P2 ₁ /c	8,683 (1)	7,170 (1)	9,282 (1)	97,44 (2)	101
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2$	Orthorhombisch	Pbca	14,203 (2)	8,945 (1)	6,234 (1)	90	201
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2$	Monoklin	P2 ₁ /a	8,187 (1)	7,956 (1)	3,617 (1)	122,10 (2)	201

Für die Sprühtrocknung wurde eine 0,25 molare Kupfer(II)formiat-Lösung hergestellt. Das versprühte Produkt ist zum größten Teil röntgenamorph und enthält geringe Mengen an kristallinem orthorhombischen $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$. Die Zersetzungsreaktion ist, abhängig vom Spülgas, in Tab. 66 zusammengefasst.

Tab. 66: Zersetzung des sprühgetrockneten Kupfer(II)formiats; Heizrate: 10°C/min; Gasfluss: 200ml/min

Spülgas	T _{Zersetzung}	T _{Produkt}	Produkt
N ₂	153	250	Cu (+wenig Cu ₂ O)
Synthetische Luft	160	250	Cu ₂ O (+wenig CuO)
Synthetische Luft	160	500	CuO

Durch die Beeinflussung der Atmosphäre ist somit die Synthese von Kupfer- (N₂; 250°C) bis hin zu Kupfer(II)oxid-Partikeln (syn. Luft; 500°C) mit einer Partikelgröße zwischen 10nm und 50nm möglich.

6.1.3.6. Zinkformiat

Zinkformiat-Dihydrat kristallisiert bei RT aus einer wässrigen Lösung, die aus einer Neutralisationsreaktion von basischem Zinkcarbonat und Ameisensäure hergestellt wurde, aus. Aus der Literatur sind bisher folgende Hydratstufen und Modifikationen des Zinkformiats bekannt (Tab. 67).

Tab. 67: Bekannte Hydratstufen und Modifikationen des Zinkformiats

Formel	Name	Literatur
Zn(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	Zinkformiat-Dihydrat	(LIPTION <i>et al.</i> 2002)
Zn(HCOO) ₂	Zinkformiat	(VIERTELHAUS 2003)

Bei RT kristallisiert Zn(HCOO)₂·2H₂O (LIPTION *et al.* 2002) aus. Die Dehydratation des Zn(HCOO)₂·2H₂O beginnt bei 100°C. Die Zersetzung des gebildeten Zinkformiats findet bei 276°C statt.

Tab. 68: Verfeinerte Gitterkonstanten des Zinkformiat Hydrat und Zinkformiat bei 25°C

Verbindung	KS	RG	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β [°]	T _{max} [°C]
Zn(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	Monoklin	P2 ₁ /c	8,696 (1)	7,148 (1)	9,308 (1)	97,61 (2)	100
Zn(HCOO) ₂	Orthorhombisch	Pbca	7,646 (1)	13,602 (2)	12,550 (2)	101,48 (2)	276

Das sprühgetrocknete Produkt der Zinkformiat-Lösung ist zum größten Teil röntgenamorph und enthält geringe Mengen an kristallinem Zinkformiat. Die Restfeuchte des Produkts beträgt 3,6Ma.-%. Vor der Zersetzung der sprühgetrockneten Partikel bei 270°C kristallisiert bei 145°C Zinkformiat aus. Bei der Zersetzung bildet sich unabhängig vom Spülgas (N₂ oder syn. Luft) ab 270°C Zinkoxid. Die Partikelgröße des Zinkoxids liegt bei einer Sintertemperatur von 500°C liegt zwischen 20nm und 50nm.

6.1.4. Aluminiumformiat

REYES-LÓPEZ *et al.* (2006) stellten Aluminiumformiat aus metallischem Aluminium und Ameisensäure unter Verwendung von Quecksilberchlorid (HgCl_2) als Katalysator her. Die Synthese ist außerdem über Aluminiumhydroxid, das aus Aluminiumchlorid oder -nitrat und Ammonium- oder Natriumhydroxid (CHAPLYGINA *et al.* 1984; CHAPLYGINA *et al.* 1985) ausgefällt wird, möglich. Bei der Verwendung von kommerziellem Gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder Böhmit $\text{AlO}(\text{OH})$ entsteht ein Gemisch aus Aluminiumhydroxidformiat und Aluminiumformiat (NARAYANAN & LAINE 2000). Weiter kann Aluminium-*iso*-Propoxid als Precursor für die Synthese verwendet werden (LIU *et al.* 1998; MEHROTRA 1953). Eine allgemeine Formel für die Additionsverbindungen aus Aluminiumformiat, -hydroxid und -oxid stellte LANDRY *et al.* (1995) auf. Ein zu hoher Überschuss an Ameisensäure kann zudem zur Bildung von Additionsverbindungen $\text{Al}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{HCOOH}$ führen (CHAPLYGINA *et al.* 1985). In der Literatur wurden bis jetzt folgende Verbindungen und Zersetzungsprodukte des Aluminiumformiats beschrieben (Tab. 69).

Tab. 69: Bekannte Modifikationen, Hydratstufen und Zwischenprodukt bei der Zersetzung des Aluminiumformiats

Formel	Verbindungsname	Literatur
$\text{Al}(\text{HCOO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Aluminiumformiat-Hydrat	(CHAPLYGINA <i>et al.</i> 1984)
$\text{Al}(\text{HCOO})_3$	Aluminiumformiat	(CHAPLYGINA <i>et al.</i> 1984)
$\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Aluminiumhydroxidformiat-Hydrat	(CHAPLYGINA <i>et al.</i> 1984)
$\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2$	Aluminiumhydroxidformiat	(CHAPLYGINA <i>et al.</i> 1984)
$\text{Al}_2\text{O}(\text{HCOO})_4$	Aluminiumoxiformiat	(REYES-LÓPEZ <i>et al.</i> 2006)
$\text{Al}(\text{HCOO})_3 \cdot \text{HCOOH}$	Aluminiumformiat mit Ameisensäuremolekül	(CHAPLYGINA <i>et al.</i> 1985)

Bei dem Versuch Aluminiumformiat aus gefälltem Aluminiumhydroxid (Aluminiumchlorid und Natriumhydroxid) zu synthetisieren, kristallisierten trotz des 6-maligen Waschens des Aluminiumhydroxids noch geringe Mengen NaCl aus. Die Herstellung der Aluminiumformiat-Lösung erfolgte deshalb, aus metallischem Aluminium und Ameisensäure unter Verwendung von HgCl_2 als Katalysator. Ausfallendes Quecksilber wurde nach dem vollständigen Lösen des Aluminiums abfiltriert. Aus der Lösung entsteht dann durch langsames Einengen eine Gelphase, aus der bei 20°C innerhalb von 7 Tagen $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (ICDD: 00-054-0318) auskristallisiert (Abb. 191). Thermoanalytische Untersuchungen zeigten, dass sich $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bei 274°C zu amorphem Al_2O_3 zersetzt. $\text{Al}(\text{HCOO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ konnte beim langsamen Auskristallisieren aus der Lösung bei RT nicht nachgewiesen werden.

Für die Sprühtrocknung wurde eine 0,25 molare Aluminiumformiat-Lösung verwendet. Das Produkt der Sprühtrocknung ist röntgenamorph, konnte mittels IR-Spektroskopie jedoch als ein Gemisch von $\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und amorphem Al_2O_3 identifiziert werden. Die Zersetzungsreaktion des sprühgetrockneten Produkts beginnt bei 205°C . Bei den thermogravimetrischen Untersuchungen des amorphen Al_2O_3 konnte ein weiterer geringer Gewichtsverlust von 2,4Ma.-% beginnend bei 947°C detektiert werden (Abb. 192). Der Gewichtsverlust ist auf die Zersetzung der -O-Al-C-O-Al-O-Bindungen zurückzuführen, die bei der Zersetzung von aluminium-organischen Ausgangsprodukten entstehen (LIN *et al.* 2008). In den REM-Aufnahmen waren zudem in der Oberfläche, in den bei 1300°C gesinterten Partikel, kleine Löcher sichtbar, die darauf schließen lassen, dass flüchtige Verbindungen entwichen sind (Abb. 195 und Abb. 196). Bei den bei 860°C gesinterten Proben konnten diese Löcher nicht beobachtet werden (Abb. 194).

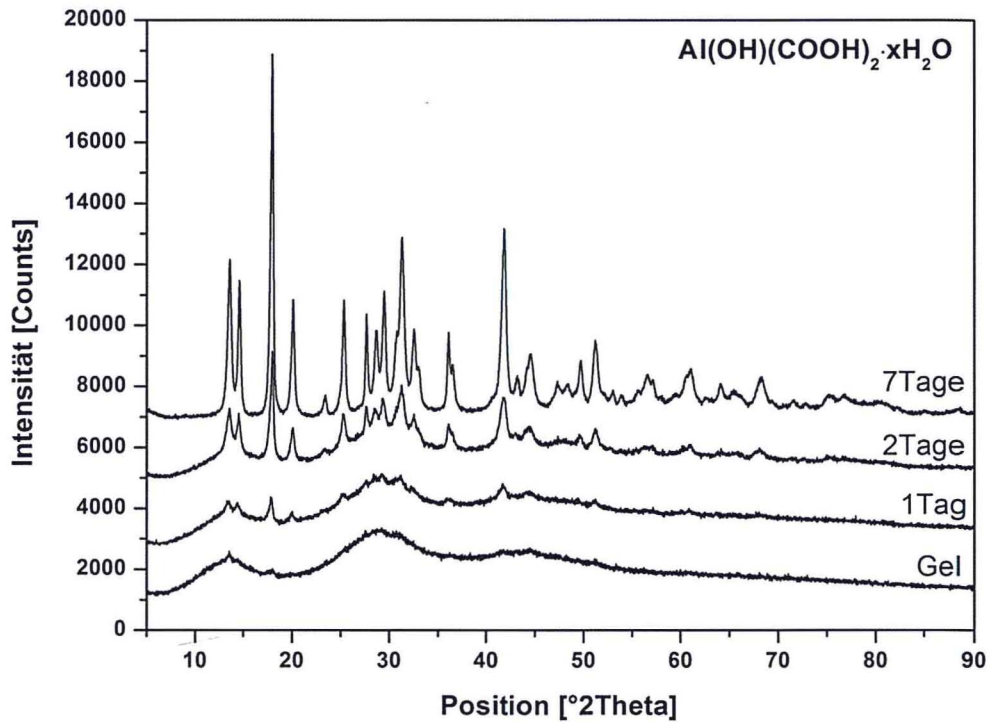


Abb. 191: XRD-Diagramme beim langsamen Auskristallisieren von Aluminiumformiat-Lösung; Bildung von $\text{Al(OH)(HCOO)}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

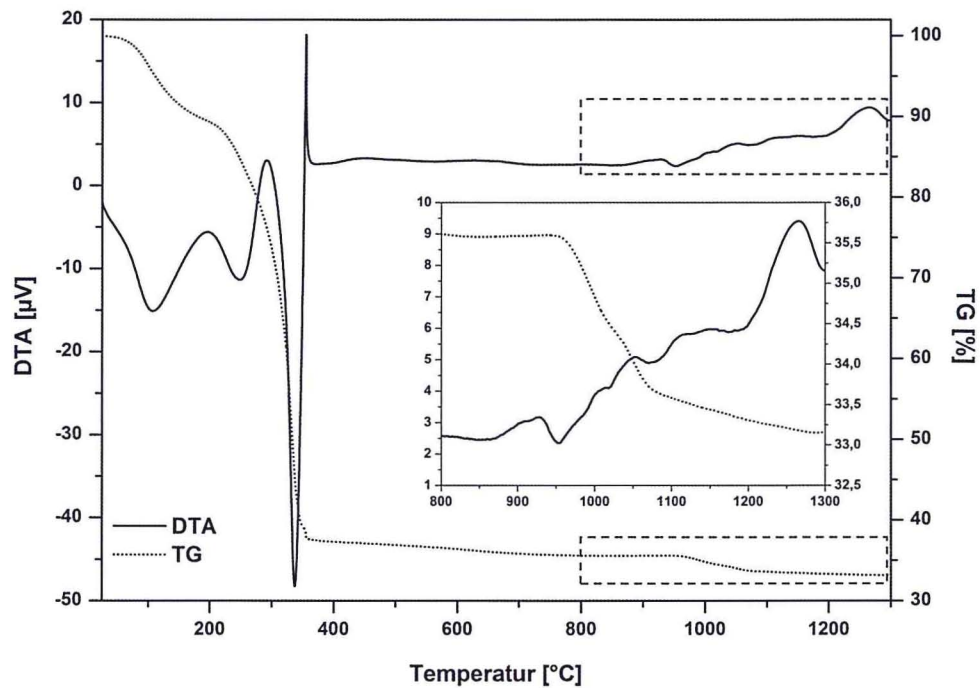


Abb. 192: TG/DTA-Diagramm von sprühgetrocknetem Aluminiumformiat, Heizrate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; Spülgas: synthetische Luft; Gasfluss: $200\text{ml}/\text{min}$

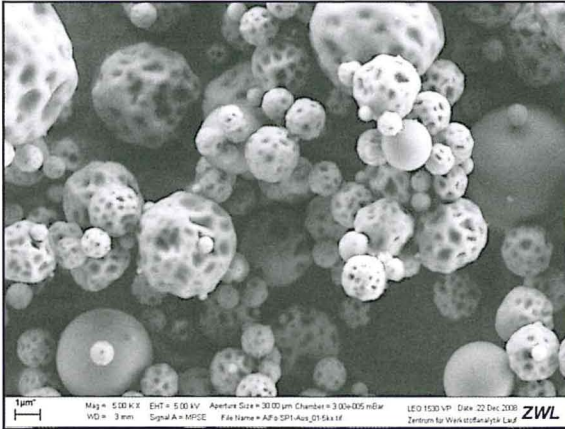


Abb. 193: REM-Aufnahme von sprühtrocknetem Aluminiumformiat

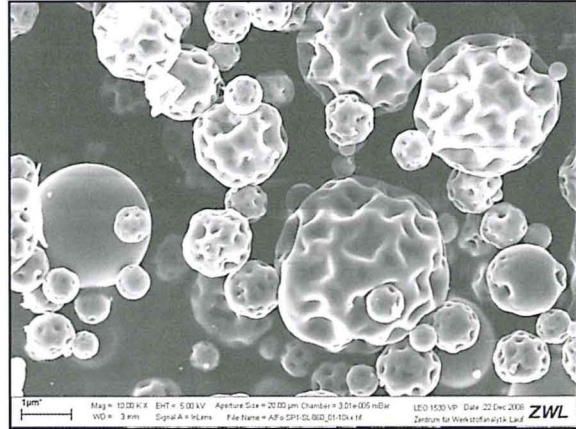


Abb. 194: REM-Aufnahme von sprühtrocknetem Aluminiumformiat, das bei 860°C (2h) zersetzt wurde

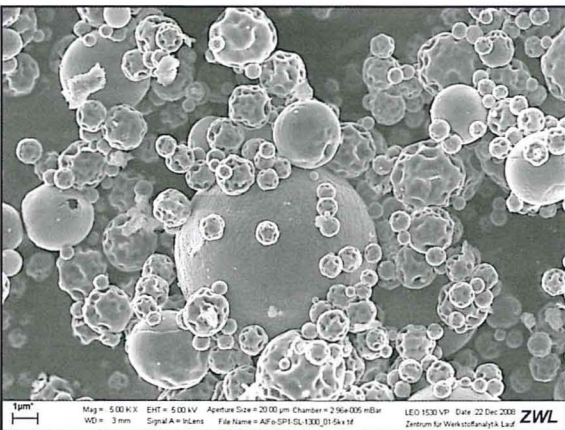


Abb. 195: REM-Aufnahme von sprühtrocknetem Aluminiumformiat, das bei 1300°C (2h) gesintert wurde

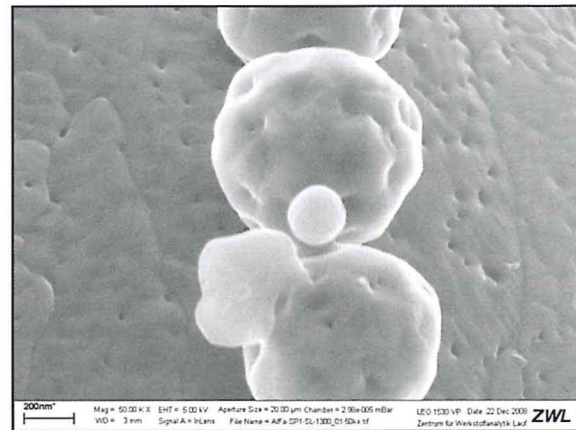


Abb. 196: REM-Aufnahme von sprühtrocknetem Aluminiumformiat, das bei 1300°C (2h) gesintert wurde

6.2. Synthese von Zementphasen durch das Sprühverfahren

Ausgehend von den Lösungen der Metallformiate sollen in diesem Kapitel die Zementphasen CA und C_2S mittels des Sprühverfahrens hergestellt werden. In früheren Untersuchungen wurde die Synthese von β - C_2S (ROY & OYEFESOBI 1977) und CA (DOUY & GERVAIS 2000) mittels Sprühtrocknung und anschließender Zersetzung unter Verwendung der Ausgangssubstanzen $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ und SiO_2 -Sol bereits beschrieben.

6.2.1. $CaO \cdot Al_2O_3$ (CA)

Die Herstellung von CA mittels des Sprühverfahrens erfolgte aus einer stöchiometrischen 0,5 molaren Calciumaluminiumformiat-Lösung. Optische Untersuchungen zeigten, dass es zu sphärischen Partikeln bei der Sprühtrocknung kommt (Abb. 197), deren runde Form auch nach den Sinterschritten bei $700^\circ C$ -2h (Abb. 198), $900^\circ C$ -2h (Abb. 199) und $1300^\circ C$ -2h (Abb. 200) erhalten bleibt.

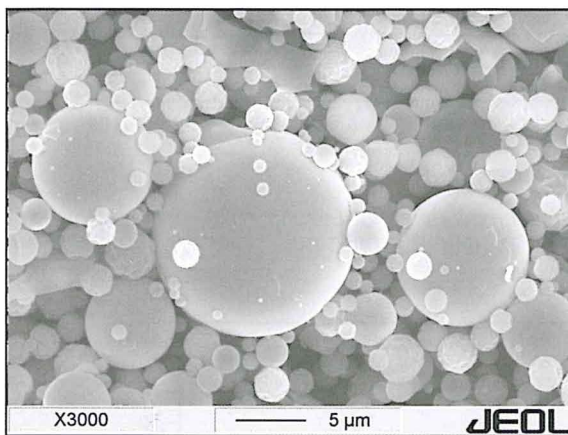


Abb. 197: REM-Aufnahme von sprühgetrocknetem Calciumaluminiumformiat

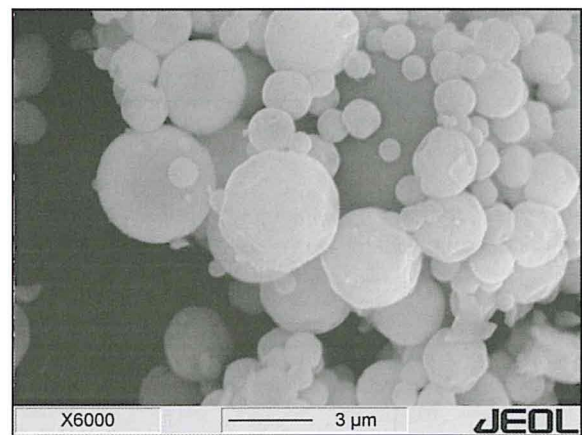


Abb. 198: REM-Aufnahme von sprühgetrocknetem Calciumaluminiumformiat, das bei $700^\circ C$ (2h) zersetzt wurde

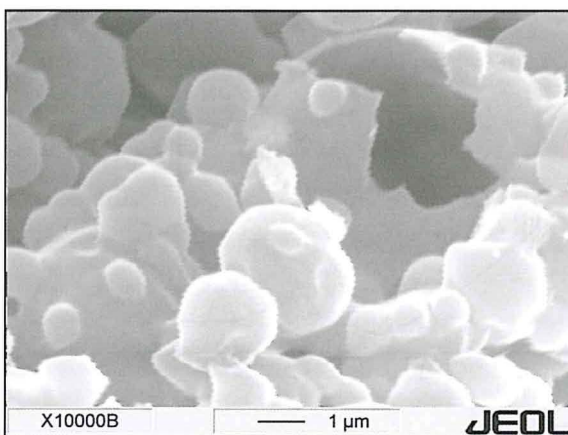


Abb. 199: REM-Aufnahme von sprühgetrocknetem Calciumaluminiumformiat, das bei $900^\circ C$ (2h) gesintert wurde

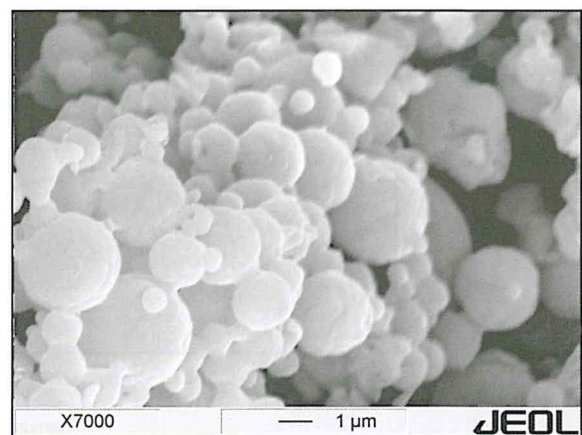


Abb. 200: REM-Aufnahme von sprühgetrocknetem Calciumaluminiumformiat, das bei $1300^\circ C$ (2h) gesintert wurde

Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen zeigen, dass das sprühgetrocknete und bei $700^\circ C$ gesinterte Produkt röntgenamorph ist. Nach einem Sinterschritt von $900^\circ C$ (2h) liegt orthorhombisches CA und nach $1300^\circ C$ (2h) monoklines CA vor (Abb. 201). Die TG/DTA-Diagramme in Abb. 202 zeigen den Zersetzungsverlauf des sprühgetrockneten Precursors.

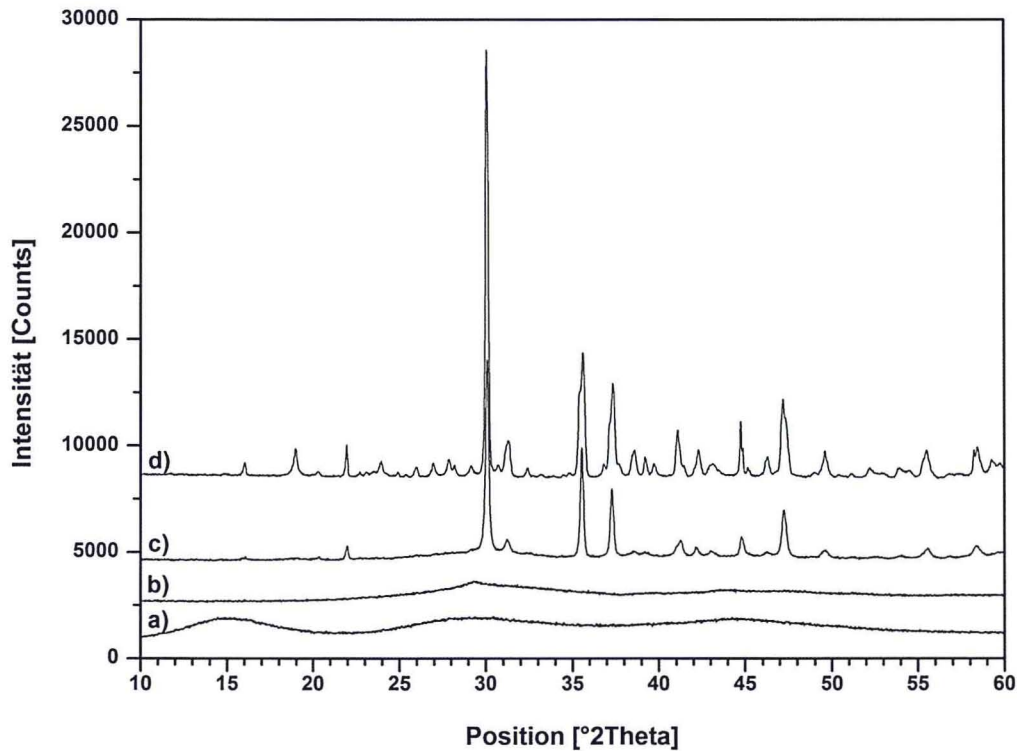


Abb. 201: XRD-Diagramme von sprühgetrockneter Calciumaluminiumformiat-Lösung (CA), das bei folgenden Temperaturen gesintert wurde: a) RT, b) 700°C (2h), c) 900°C (2h) und d) 1300°C (2h)

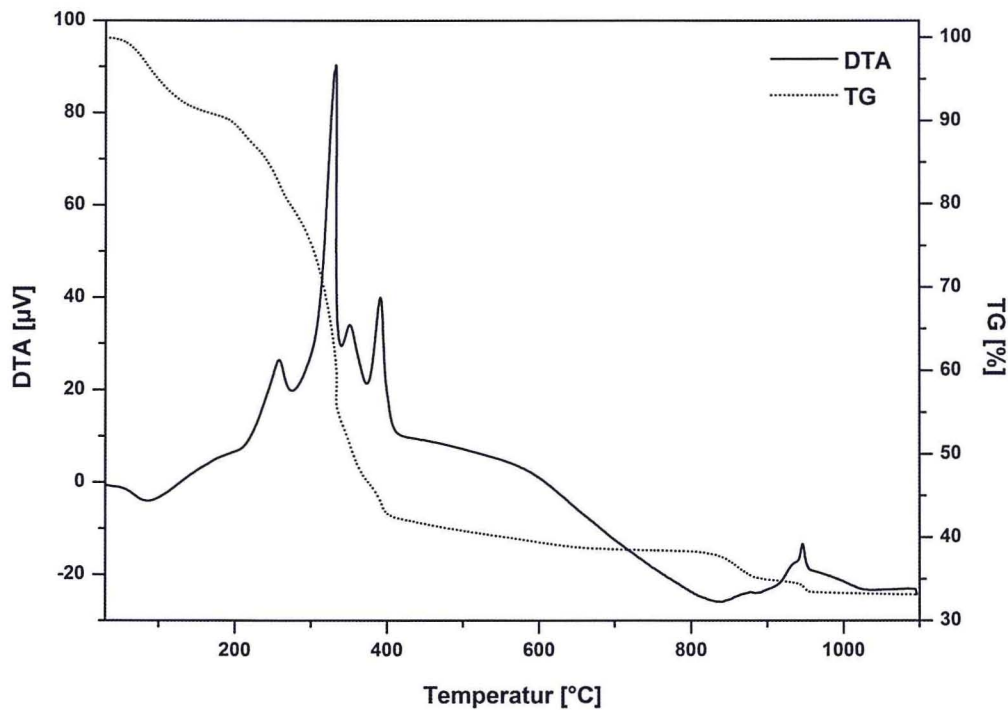


Abb. 202: TG/DTA-Diagramm von sprühgetrockneten Calciumaluminiumformiat zur Herstellung von CA; Heizrate: 10°C/min; Spülgas: synthetischer Luft; Gasfluss: 200ml/min

Die wärmeflusskalorimetrischen Untersuchungen des orthorhombischen CA nach einer Sintertemperatur bei 900°C (2h) zeigen, dass die hydraulische Reaktivität mit der aus der Polymer-Precursor-Synthese vergleichbar ist (Abb. 203). Pulverdiffraktometrische Untersuchungen bestätigen, dass das CA nach 48h vollständig hydratisiert ist.

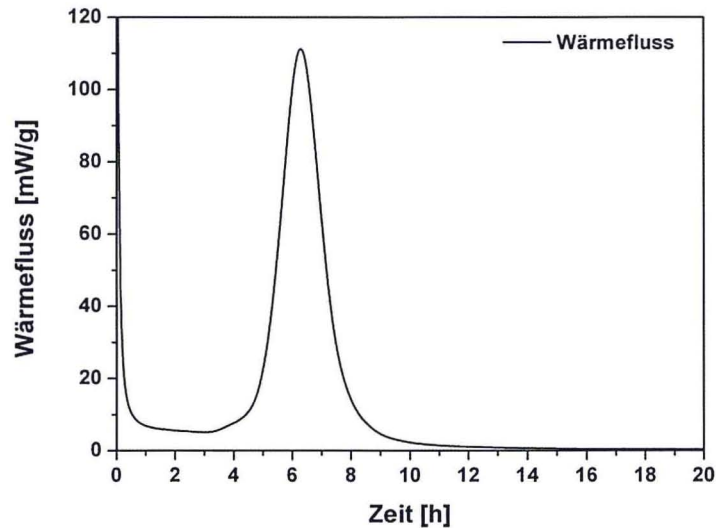


Abb. 203: Wärmeflussdiagramm von orthorhombischem CA, hergestellt mittels des Sprühverfahren bei einer Sintertemperatur von 900°C (2h); W/F-Wert=4, T=20°C

6.2.2. 2CaO·SiO₂ (C₂S)

Für die Synthese von C₂S wurde eine 0,25 molare Lösung aus Calciumformiat und SiO₂-Sol sprühgetrocknet. Als Produkt liegt eine Mischung aus amorphem SiO₂, β- und γ-Ca(HCOO)₂ vor. Die thermoanalytische Untersuchung zeigt, dass sich das Calciumformiat bei 407°C zersetzt und als Zwischenprodukt CaCO₃ entsteht, das sich wiederum bei 532°C zersetzt. Im direkten Anschluss an die Zersetzung des CaCO₃ bildet sich α'-L-C₂S (Abb. 204).

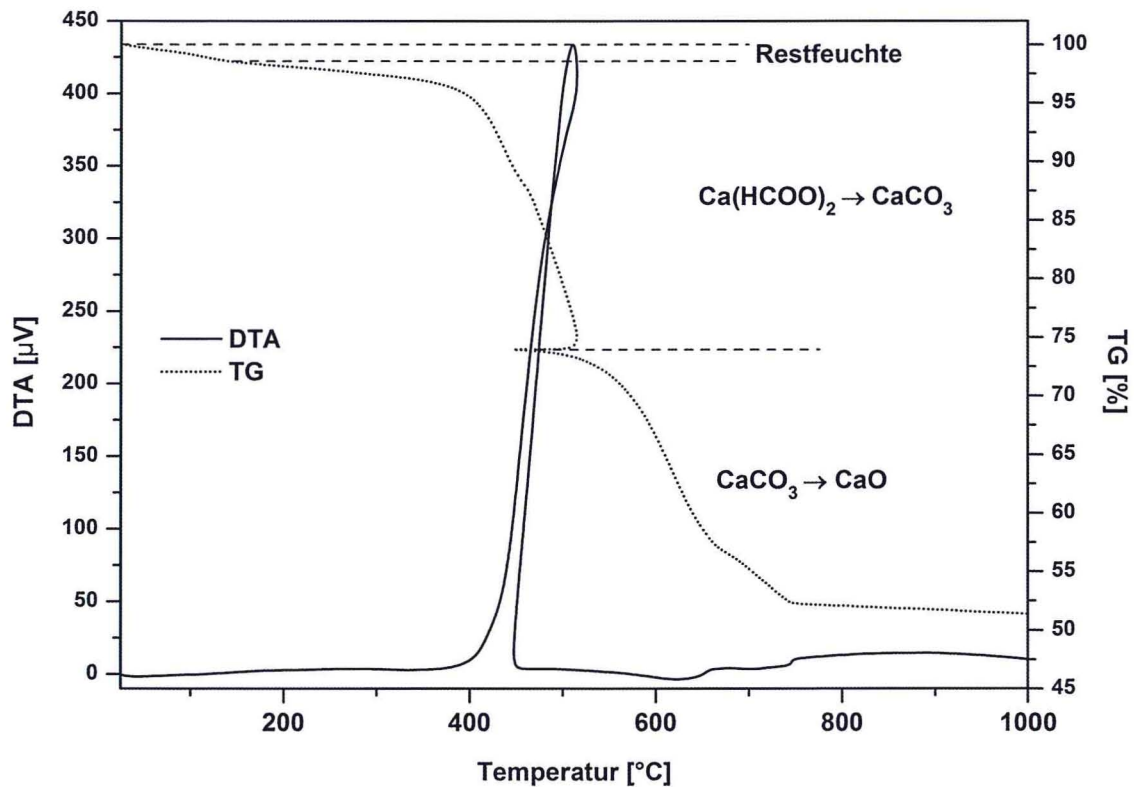


Abb. 204: TG/DTA-Diagramm von sprühgetrocknetem Calciumformiat und SiO₂-Sol zur Herstellung von C₂S; Spülgas: synthetische Luft; Spülrate: 200ml/min; Heizrate: 10°C/min

Nach einem zweistündigen Sinterprozess bei 700°C wird bei RT phasenreines α' -C₂S stabilisiert, das eine Kristallitgröße von 18nm besitzt. Die optischen Untersuchungen zeigen, dass die Kristallitgröße der mittels REM ermittelten Partikelgröße sehr nahe kommt (Abb. 206). Diese ca. 20nm großen Partikel sind agglomeriert, wobei sich die sphärische Form der Agglomerate durch die Sprühtrocknung ergibt (Abb. 205).

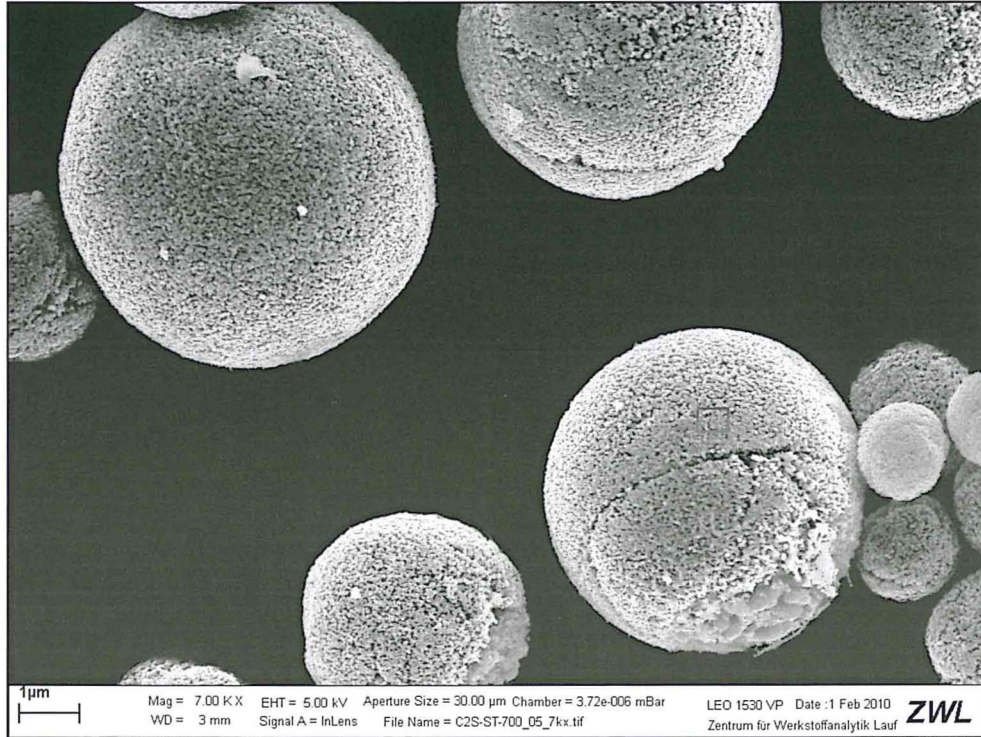


Abb. 205: REM-Aufnahme von α' -C₂S, hergestellt mittels Sprühtrocknung von Calciumformiat und SiO₂-Sol und anschließender Zersetzung bei einer Sintertemperatur von 700°C (2h)

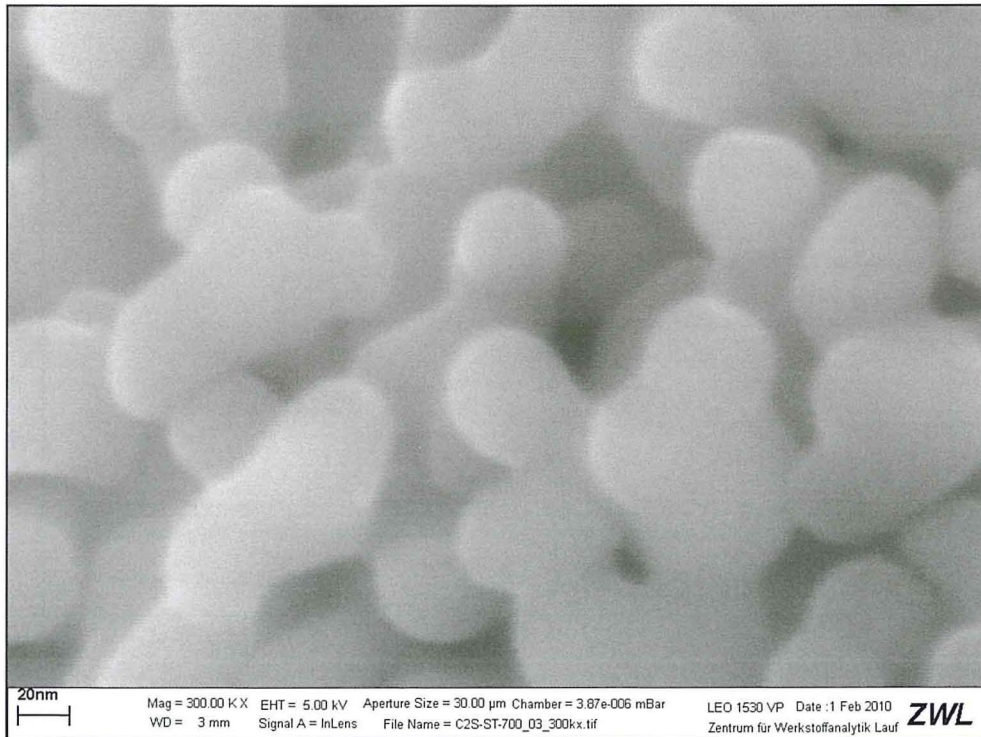


Abb. 206: REM-Aufnahme von α' -C₂S, hergestellt mittels Sprühtrocknung von Calciumformiat und SiO₂-Sol und anschließender Zersetzung bei einer Sintertemperatur von 700°C (2h)

Die wärmeflusskalorimetrische Untersuchung des α' - C_2S , hergestellt mittels des Sprühverfahrens, zeigt, dass die hydraulische Reaktivität nur geringfügig niedriger ist als die des α' - C_2S , hergestellt mittels Polymer-Precursor-Synthese (Abb. 207). Die freiwerdende Wärme beträgt nach 100h 236J/g. Die röntgenographische Untersuchung der Hydratationsprodukte nach 150h zeigt, dass das α' - C_2S vollständig hydratisiert ist.

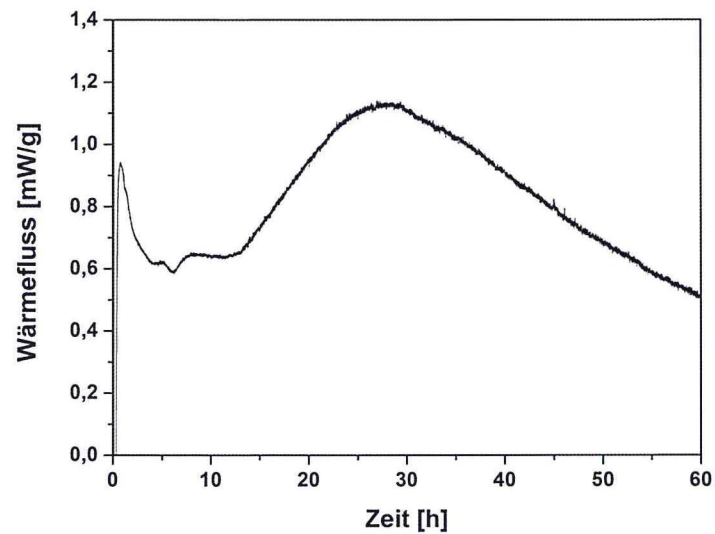


Abb. 207: Wärmeflussdiagramm von α' - C_2S (Sprühverfahren); Sinterbedingungen 700°C (2h); W/F-Wert=3; T=20°C; Freiwerdende Wärme nach 100h: 236J/g

6.3. Kurzzusammenfassung: Sprühverfahren

Die reinen Alkaliformiate eignen sich nicht für die Sprühtrocknung, da sie zu hygroskopisch sind oder vor der Zersetzung aufschmelzen. Die Herstellung von Verbindungen, die zusätzlich andere Formiate enthalten, ist jedoch möglich. So beschrieb PESHEV & PECHEVA (1978) die Synthese von Lithium-Eisen-Spinellen über die Sprühtrocknung und anschließende Zersetzung der entsprechenden Formiate und zeigte, dass es zu keinem Aufschmelzen vor der Zersetzung der Formiate kommt. Im Gegensatz dazu sind die reinen Erdalkalimetallformiate sowie die untersuchten Zwischenmetall(II)formiate (Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Formiat) aufgrund ihrer Löslichkeit und den hygroskopischen Eigenschaften für die Sprühtrocknung und die anschließende Zersetzung geeignet. In allen Fällen bildeten sich Partikel mit kugelförmiger Gestalt, die trotz der relativ hohen Restfeuchte bei der Sprühtrocknung nicht agglomerieren. Bei der Verwendung von Calcium- und Strontiumformiat sollte jedoch beachtet werden, dass es nach der Sprühtrocknung innerhalb von einigen Tagen zur Agglomeration der Partikel kommt. Grund dafür ist die Umwandlung von den bei der Sprühtrocknung stabilisierten Hochtemperaturmodifikationen (β - und γ -Modifikation) zur stabileren α -Modifikation in Verbindung mit der hohen Restfeuchte nach der Sprühtrocknung.

Die Charakterisierung der aus der Lösung auskristallisierten und sprühgetrockneten Alkali-, Erdalkali- und Zwischenmetall(II)formiate ergab, dass folgende Formiate strukturisotyp zueinander sind; die Arbeit von VIERTELHAUS (2003) wird damit ergänzt.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	L															



	Strukturisotype Metallformiate Dihydrate (Monokin $P2_1/c$)
	Strukturisotype Metallformiate (orthorhombisch $Pnca$)
	Strukturisotype Metallformiate (monoklin $P2_1, Pca2_1$); c-Parameter bei $Mg(HCOO)_2$ verdoppelt
	Strukturisotype wasserfreie Metallformiate (orthorhombisch $P2_12_12_1$)
	Strukturisotype Metallformiate (tetragonal $P4_22_1$)
	Strukturisotype Metallformiate (tetragonal $I4_1/amd$)

Abb. 208: Strukturisotype Metallformiat-Hydrate und Metallformiate

Ergänzend zu diesen Untersuchungen sind weitere wasserfreie Metallformiate und Additionsverbindungen mit Ameisensäuremolekülen bekannt, die von VIERTELHAUS (2003) unter hydrothermalen Bedingungen synthetisiert und beschrieben wurden.

Bei der Zersetzung der Alkali- und Erdalkalimetallformiate entstehen die jeweiligen Carbonate mit Ausnahme des Magnesiumformiat; hier kommt es zur Bildung von MgO. Die zweiwertigen Zwischenmetallformiate (Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Formiat) zersetzen sich abhängig vom Sauerstoffgehalt zu den Metallen oder Oxiden der jeweiligen Verbindung. Die sprühgetrockneten kugelförmigen Partikel bleiben auch nach der Zersetzung in ihrer Gestalt erhalten, jedoch liegen Agglomerate aus den jeweiligen Metallen, Oxiden oder Carbonaten vor. Die mittels REM identifizierte Korngröße der Metalle, Oxide oder Carbonate liegt bei allen Verbindungen zwischen 10nm und 100nm.

Die Herstellung des CA (900°C-2h) und C₂S (700°C-2h) war bei den gleichen niedrigen Sintertemperaturen wie bei der Polymer-Precursor-Synthese möglich. Es kommt aufgrund der niedrigen Sintertemperatur zur Bildung des metastabilen orthorhombischen CA und des α'-C₂S. Die Partikel und Korngrößen der Verbindungen sind ebenso gering wie die aus den anderen Niedrigtemperatur-Synthesemethoden. Zudem sind das CA (orthorhombisch) und α'-C₂S ebenso hydraulisch hochreaktiv wie die Pulver aus der Polymer-Precursor-Synthese.

7. Diskussion und Zusammenfassung

Synthese und Phasenbildung der Zementphasen

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Synthesemethoden getestet und optimiert, um die Phasenbildung von Zementphasen ausgehend von einer sehr guten Homogenisierung im Labormaßstab zu untersuchen. Die sich dadurch bei niedrigeren Sintertemperaturen gebildeten Phasen wurden charakterisiert und deren hydraulische Reaktivitäten bestimmt. Ausgehend von der Polymer-Precursor-Synthese konnte gezeigt werden, dass sich folgende Phasen (Tab. 70) bei erheblich niedrigeren Sintertemperaturen, verglichen mit der Festkörpersynthese, reinphasig herstellen lassen.

Tab. 70: Verbindungen, die bei den niedrigsten Sintertemperaturen zwischen 700°C und 950°C hergestellt werden konnten; *geringe Gehalte an Nebenphasen

Phase	Sintertemperatur bei der Polymer-Precursor-Synthese	Sintertemperatur bei der Festkörpersynthese
C ₂ S	650°C (α ⁻ _L -C ₂ S)	1400°C (γ-C ₂ S)
Ca ₂ (Al _x Fe _{2-x})O ₅ mit 0<x<0,4	700°C (RG: l2mb)	1250°C (RG: Pnma)
CA	900°C (Orthorhombisch)	1500°C (Monoklin)
C ₅ A ₃	900°C*	-
C ₂ AS	900°C*	1250°C
CAS ₂	900°C (Monoklin)	900°C (Triklin)
Ca _{5,3} □ _{2,7} Al _{10,7} Si _{5,3} O ₃₂	950°C*	-

Ursachen für die Bildung der Phasen bei den niedrigeren Sintertemperaturen (Tab. 70), verglichen mit der Festkörpersynthese, sind folgende Faktoren:

- **Bessere Homogenisierung der Ausgangsstoffe**
- **Erniedrigung der Decarbonisierungstemperatur des CaCO₃ auf ca. 550°C**
- **schnellere Diffusion an Korngrenzen, verglichen mit der im Kristallgitter (KODAS & HAMPDEN-SMITH 1999)**

Grund für die erhebliche Erniedrigung der Decarbonisierungstemperatur sind die geringen Partikelgrößen zwischen 10nm und 50nm nach der Zersetzung des Polymerprecursors. Diese nanoskaligen Partikel haben einen höheren Dampfdruck als mikroskalige Partikel, da sich mehr Atome an der Partikeloberfläche befinden, die weniger Kontaktpunkte zu Nachbaratomen haben und damit eine höhere Mobilität besitzen (KODAS & HAMPDEN-SMITH 1999). Die Erniedrigung der Decarbonisierungstemperatur bei Verwendung der Niedrigtemperatur-Synthesemethoden wurde unter Anderem von RIES *et al.* (2003) bei der Zersetzung von Strontium- und Bariumcarbonat beobachtet.

Bei den folgenden Phasen, die mittels Polymer-Precursor-Synthese hergestellt wurden, kommt es unterhalb der angegebenen Sintertemperatur T_U zur Bildung von den in der rechten Spalte (Tab. 71) aufgelisteten Verbindungen.

Tab. 71: Phasen, die erst bei höheren Temperaturen (>900°C) gebildet werden

Phase	T _U	Stabile Phasen unterhalb von T _U
C ₃ S	1250°C	C ₂ S, CaO
C ₁₂ A ₇	1000°C	C ₅ A ₃
C ₃ A	900°C	C ₅ A ₃ , C ₁₂ A ₇ , C ₃ A
C ₂ AS	900°C	C ₂ AS, C ₂ S, CA (ortho.)
Ca ₂ (Al _x Fe _{2-x})O ₅ mit 0,6<x<1,2	1000°C	Ca ₂ (Al _x Fe _{2-x})O ₅ (0<x<0,4)
C ₄ A ₃ S	1000°C	CA (ortho.), Cs
Ca ₂₀ Al _{32-2x} Mg _x Si _x O ₆₈	1100°C	CA (ortho.), CAS ₂

Es kommt somit ausgehend von sehr gut homogenisierten Ausgangsprodukten bei niedrigen Sintertemperaturen zur Bildung metastabiler Verbindungen, die in Tab. 72 aufgelistet sind. Die zugehörigen stabilen Phasen, die bei höheren Sintertemperaturen oder längeren Sinterschritten aus den metastabilen Phasen entstehen, sind in der rechten Spalte der Tab. 72 aufgeführt.

Tab. 72: Metastabile und dazugehörige stabile Phasen, die in den untersuchten Systemen gebildet wurden

Metastabile Phase	Stabile Phase
α _L -C ₂ S	γ-C ₂ S
β-C ₂ S	γ-C ₂ S
Ca ₂ (Al _x Fe _{2-x})O ₅ mit 0<x<0,4 (RG: I2mb)	Ca ₂ (Al _x Fe _{2-x})O ₅ mit 0<x<0,4 (RG: Pnma)
CA (Orthorhombisch)	CA (Monoklin)
Ca _{5,3} □ _{2,7} Al _{10,7} Si _{5,3} O ₃₂	CA, CA ₂ , CAS ₂ , CS
CAS ₂ (Monoklin – Pseudo-hexagonal)	CAS ₂ (Triklin)
CAS ₂ (Monoklin – Pseudo-orthorhombisch)	CAS ₂ (Triklin)
C ₅ A ₃ (+geringe Mengen C ₃ A)	C ₁₂ A ₇

Bei der Herstellung von C₂S werden bei niedrigen Sintertemperaturen die Hochtemperaturmodifikationen (α_L-C₂S und β-C₂S) gebildet. Mit höheren Sintertemperaturen und damit Verbunden auch steigenden Kristallit- und Korngrößen kommt es zur Bildung der stabilen γ-Modifikation (Tab. 73).

Tab. 73: Gebildete Modifikationen des C₂S nach verschiedenen Sinterschritten unter Verwendung der Polymer-Precursor-Synthese

Modifikation	Sinterschritt	D _{XRD} [g/cm ³]
α _L -C ₂ S	650°C (2h)	3,14
β-C ₂ S	1100°C (2h)	3,31
γ-C ₂ S	1300°C (2h)	2,96

Dass geringe Partikelgrößen die Bildung von β-C₂S fördern und die Umwandlung zum γ-C₂S vermeiden, wurde bereits von CHAN *et al.* (1992) beschrieben. In diesem Zusammenhang wurde auch gezeigt, dass bei nanokristallinen Partikeln Phasen mit einer höheren Packungsdichte der Atome, hervorgerufen durch den prozentual höheren Anteil an Oberflächenenergie, gebildet werden (WEGNER *et al.* 2004). Die ermittelte Röntgendichte des β-C₂S ist wesentlich geringer als die des γ-C₂S und bestätigt somit diese These. Mit der höheren Packungsdichte kann jedoch nicht die Bildung von α_L-C₂S begründet werden, da dessen Dichte

geringer als die des β -C₂S ist. Die Bildung des höhersymmetrischen α' -C₂S ist somit vermutlich auf eine höhere Keimbildungswahrscheinlichkeit bei niedrigen Sintertemperaturen (600°C) zurückzuführen.

Analog zum C₂S wird auch bei eisenreichen Brownmilleriten **Ca₂(Al_xFe_{2-x})O₅ mit 0 < x < 0,4** die Hochtemperaturmodifikation (RG: I2mb) bei niedrigen Sintertemperaturen gebildet. Mit einem steigenden Aluminiumgehalt x von 0 bis 0,4 ist zudem die Hochtemperaturmodifikation bis zu höheren Sintertemperaturen, 700°C auf 900°C, stabil. Demnach wird auch hier bei niedrigeren Sintertemperaturen die höhersymmetrische Hochtemperaturmodifikation gebildet. Die Berechnung der Kristallitgröße zeigt jedoch auch, dass die Umwandlung der metastabilen Hochtemperaturmodifikation zur stabilen Modifikation stattfindet, wenn die Kristallitgröße 90nm übersteigt. Demnach kann davon ausgegangen werden, dass die Kristallitgröße in diesem System ein Indikator für die Phasenumwandlung ist oder sogar einen Einfluss auf die Bildung der metastabilen Phase hat.

Bei den **monoklinen Modifikationen des CAS₂**, dem **Yoshiokait** als auch der **orthorhombischen Modifikation des CA**, ist die Bildung der metastabilen Phasen auf eine höhere Keimbildungswahrscheinlichkeit bei niedrigen Sintertemperaturen zurückzuführen. Bei diesen Phasen sind keine Hochtemperaturmodifikationen der entsprechenden Phasen bekannt und konnten in der Arbeit bei HT-XRD-Aufnahmen auch nicht beobachtet werden. Bei den eigenen Untersuchungen zum **CAS₂** bildet sich bei niedrigen Sintertemperaturen bevorzugt die monokline (pseudo-hexagonale) Modifikation, da diese nach ABE *et al.* (1991) bei niedrigeren Sintertemperaturen als die monokline (pseudo-orthorhombische) Modifikation gebildet wird und der amorphe Precursor von RT aus aufgeheizt wird. Wird dagegen eine Schmelze auf etwa 950°C bis 1250°C abgekühlt und getempert, kommt es nach IYATOMI & AOKI (1992) bevorzugt zur Bildung der monoklinen (pseudo-orthorhombischen) Modifikation, die sich nach ABE *et al.* (1991) bei höheren Temperaturen bildet.

Die mittels XRD **berechneten Kristallitgrößen** von C₂S, C₂F, C₅A₃ und orthorhombischem CA, die unmittelbar nach der Zersetzung des zwischenzeitlich gebildeten CaCO₃ entstehen, stimmen in etwa mit der mittels REM bestimmten Korngröße überein. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass unmittelbar nach der Bildung der Phasen einzelne Kristallite vorliegen. Bei höheren Sintertemperaturen kommt es zu einem raschen Korngrößenwachstum. Folglich ist die im REM beobachtete Korngröße wesentlich größer als die berechnete Kristallitgröße.

Bei allen synthetisierten **aluminiumhaltigen Verbindungen**, die mittels Polymer-Precursor-Synthese hergestellt wurden, kommt es nach der Zersetzung des Polymerprecursors zur Bildung eines röntgenamorphen Produkts bis zu einer Sintertemperatur von 800°C. Ab einem Sinterschritt von 900°C kristallisieren aluminiumhaltige Verbindungen aus. TG-Untersuchungen zeigten, dass es zu einem geringen Gewichtsverlust von 0,2Ma.-% bis 2Ma.-% zwischen 900°C und 1050°C kommt. GÜLGÜN *et al.* (1994) und HERNÁNDEZ & GONZÁLEZ (2002) stellten im gleichen Temperaturintervall einen Gewichtsverlust bei Verwendung der Polymer-Precursor-Synthese bei aluminiumhaltigen Verbindungen fest und zeigten, dass es dabei zur Freisetzung von Kohlenstoff kommt. GÜLGÜN *et al.* (1994) vermuteten, dass es sich um an der Oberfläche anhaftenden Kohlenstoff aus der Zersetzung des Polymers handelt. Eigene thermoanalytische Untersuchungen mit hohen Spülraten an synthetischer Luft und somit einem ausreichend hohen Sauerstoffgehalt, der für die Zersetzung des Polymerprecursors zur Verfügung steht, konnten ausschließen, dass es sich um Restkohlenstoff aus der Zersetzung des Polymers handelt. Das Vorhandensein von CaCO₃ konnte mittels IR-spektroskopischer Untersuchungen ausgeschlossen werden. Zudem beobachteten HERNÁNDEZ & GONZÁLEZ (2002) den Gewichtsverlust zwischen 900°C und 1050°C auch bei der Synthese von Al₂O₃. Eine Erklärung für den Gewichtsverlust lieferten die Untersuchungen von LIN *et al.* (2008), die zeigten, dass es bei der Zersetzung von „Aluminium-Kohlenstoff“-Verbindungen zur Bildung von -O-Al-C-O-Al-O- Bindungen kommt und somit geringe Mengen an Kohlenstoff in die amorphe Al₂O₃ Struktur eingebaut werden können. Folglich konnte dieser Gewichtsverlust in der Arbeit auch bei der Zersetzung von

$\text{Al}(\text{OH})(\text{HCOO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ detektiert werden, das ebenfalls diese Bedingungen aufweist. In optischen Untersuchungen konnten nach dem Gewichtsverlust an der Oberfläche der Al_2O_3 -Partikel einige Nanometer große Löcher nachgewiesen werden, die offensichtlich als Diffusionskanäle wirken. Die Vermutung liegt nahe, dass es aufgrund der Bindung des Kohlenstoffs im amorphen Al_2O_3 erst bei 900°C zur Bildung von kristallinen Calciumaluminaten kommt. Untersuchungen von DOUY & GERVAIS (2000), die sprühgetrocknete Calcium- und Aluminiumnitrat-Hydrate für die Herstellung von CA und C_{12}A_7 bzw. C_5A_3 verwendeten, zeigten jedoch, dass es auch hier erst bei ca. 900°C zur Bildung von kristallinen Calciumaluminaten kommt. Dadurch kann ausgeschlossen werden, dass der gebundene Kohlenstoff die Bildung der Calciumaluminat-Verbindungen verhindert. Es muss hier jedoch darauf hingewiesen werden, dass bei dieser Arbeit konstante Sinterschritte von je 2h verwendet wurden. Die Verwendung von längeren Sinterzeiten hat zur Folge, dass die calciumreichen Verbindungen C_3A , C_{12}A_7 oder C_5A_3 , wie von TAS (1998) gezeigt, auch bei niedrigeren Sintertemperaturen auskristallisieren können. Aus Untersuchungen von TURRILLAS *et al.* (2001) und SPLITTGERBER & MUELLER (2003) ist des Weiteren bekannt, dass sich bei der Dehydratation von C_3AH_6 ab 600°C C_3A und C_{12}A_7 bilden können. In den eigenen Untersuchungen bei Verwendung der Polymer-Precursor-Methode und des GNP kommt es zunächst zur Bildung von C_5A_3 und nicht von C_{12}A_7 . Dies ist auf die sehr feuchte Atmosphäre bei der Dehydratation des C_3AH_6 zurückzuführen, die die Bildung von C_{12}A_7 begünstigt (BRISI *et al.* 1986; ZHMOIDIN & CHATTERJEE 1984).

Einige Phasen ließen sich mittels alternativen Synthesemethoden nicht bei niedrigeren Sintertemperaturen herstellen, z.B. Hochtemperaturphasen wie das C_3S . Grund dafür ist, dass bei Verwendung von Niedrigtemperatur-Synthesen unterhalb des Stabilitätsfeldes von C_3S , bei 1250°C , C_2S und CaO entstehen. Für die Synthese von C_3S sind damit analog hohe Sintertemperaturen wie bei der Festkörpersynthese notwendig, da es aufgrund der Bildung von C_2S und CaO zu einer Entmischung des Ausgangsprecursors kommt.

Das gleiche Problem trat bei der Synthese von **Ye'elimit ($\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$)** auf. Hier entstehen bei 900°C Cs und das metastabile orthorhombische CA. Die beiden Verbindungen sind relativ stabil und reagieren nur langsam ab 1000°C zu $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$. Zudem kommt es hier aufgrund der geringeren Partikelgrößen, analog zum CaCO_3 wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, zu einer Erniedrigung der Zersetzungstemperaturen des Cs und $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$. Folglich zersetzt sich das Cs und $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, bevor sich $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$ reinphasig bilden konnte.

Bei der Synthese von **Pleochroit $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$** kommt es bei einer Sintertemperatur von 900°C zur Bildung von orthorhombischem CA und einem Mischkristall aus Gehlenit und Åkermanit (SWAINSON *et al.* 1992), wodurch die Synthese von $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Mg}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$ nur nach längeren Sinterschritten bei 1320°C möglich ist. Bei den Untersuchungen zur Substitution von Mg^{2+} gegen Co^{2+} und Zn^{2+} konnten folgende Verbindungen synthetisiert werden:

- $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Zn}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$
- $\text{Ca}_{20}\text{Al}_{26}\text{Co}_3\text{Si}_3\text{O}_{68}$.

Damit kann davon ausgegangen werden, dass sich bei der Verwendung von sehr gut homogenisierten Ausgangsprodukten bei Sintertemperaturen $<950^\circ\text{C}$ bevorzugt die in Tab. 70 angegebenen Phasen bilden.

Bezogen auf das System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ kann es infolgedessen bei niedrigen Sintertemperaturen zur Bildung der in Abb. 209 rot eingezeichneten metastabilen Phasen kommen.

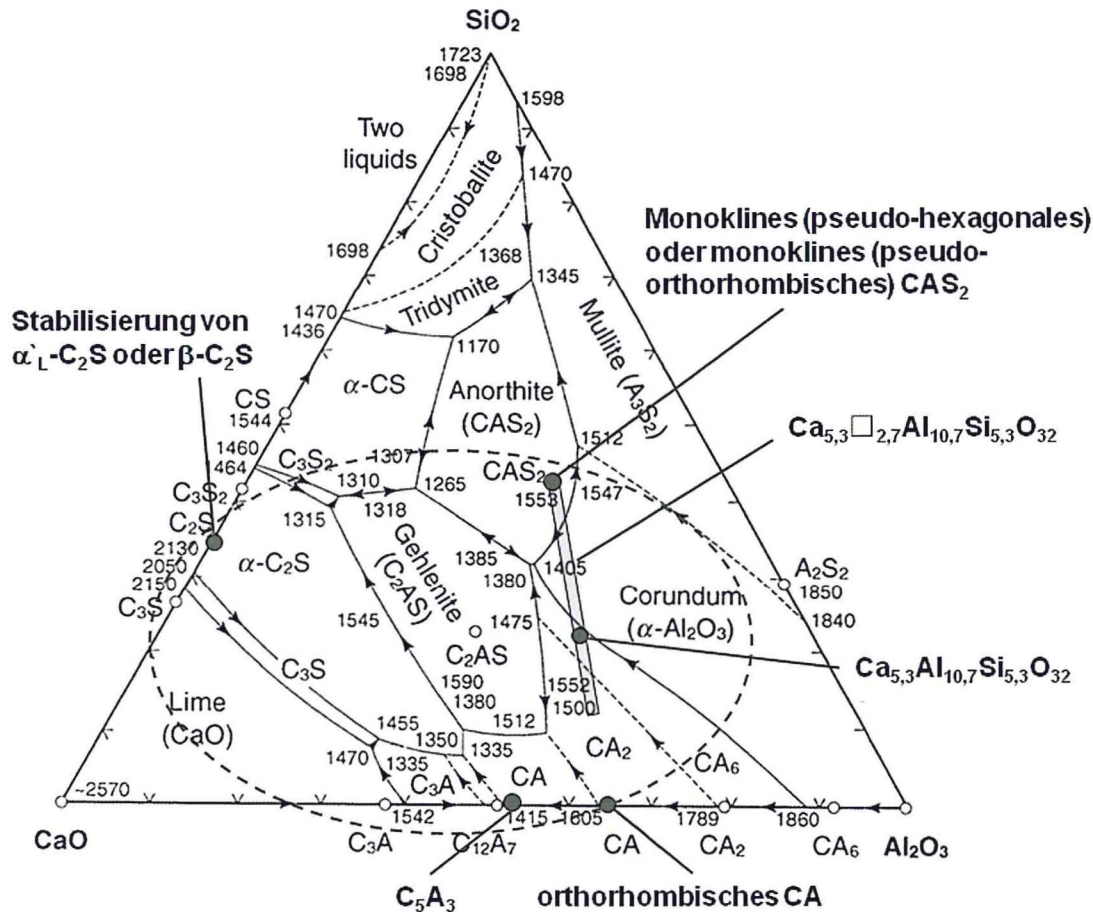


Abb. 209: Mögliche metastabile Phasen im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, die sich aufgrund der Verwendung von gut homogenisierten Ausgangsprodukten außerhalb ihres Stabilitätsfeldes bei niedrigen Sintertemperaturen bilden können

Vergleich der Synthesemethoden

Für die Herstellung der Zementphasen wurden folgende Synthesemethoden verwendet:

- Polymer-Precursor-Synthese
- Glycin-Nitrat-Prozess = GNP (Verbrennungssynthese)
- Sol-Gel-Methode

Phasenreine Synthesen bei den niedrigsten Sintertemperaturen waren mittels **Polymer-Precursor-Synthese** möglich. Zusätzlich konnte bei dieser Synthesemethode die Phasenbildung am besten untersucht werden. Ein Grund dafür ist, dass die Ausgangsstoffe bei sehr guter Löslichkeit homogen verteilt in das Polymer eingebaut werden und zum Anderen die Phasen kontrolliert, durch die Zersetzung des Polymers, hergestellt werden können. Voraussetzung für die Polymer-Precursor-Synthese ist jedoch, dass für die Zersetzung des Polymerprecursors genügend Sauerstoff zur Verfügung steht, da es andernfalls zur Bildung von Kohlenstoff und stark reduzierenden Bedingungen kommt.

Generelles Problem des **Glycin-Nitrat-Prozesses** ist, dass die stark exotherme Verbrennungsreaktion besonders bei der Verwendung von SiO_2 -Sol schwer kontrollierbar ist. Die dabei entstehenden Temperaturen können nicht genau bestimmt werden, wodurch eine Untersuchung der Bildungsbedingungen der Phasen nur bedingt möglich

ist. Ausnahmen sind die Calciumaluminat, da diese nach der Verbrennungsreaktion röntgenamorph sind und die Bildung der kristallinen Phasen durch gezielte Sinterschritte untersucht werden kann. Calciumaluminat die mittels dieser Synthesemethode hergestellt wurden, wiesen zudem die höchsten spezifischen Oberflächen auf und waren infolgedessen bei den kalorimetrischen Untersuchungen am reaktivsten.

Bei der **Sol-Gel-Methode** unter Verwendung der kommerziellen Sole trat das Problem auf, dass aluminium- und siliziumhaltige Phasen erst bei höheren Sintertemperaturen, verglichen mit der Polymer-Precursor-Methode, reinphasig hergestellt werden konnten. Bei niedrigen Sintertemperaturen bildeten sich geringe Gehalte an Nebenphasen. Da bei Phasengemischen eine klare Interpretation der kalorimetrischen Ergebnisse nicht möglich ist wurden die jeweiligen Phasen bei höheren Temperaturen gesintert.

Hydratation der Zementreinphasen:

Nach der Phasenbildung wurden die hydraulischen Reaktivitäten der synthetisierten reinphasigen Verbindungen untersucht. Die bei den niedrigsten möglichen Sintertemperaturen hergestellten Phasen

- **CA (röntgenamorph oder orthorhombische Modifikation)**
- **α -L-C₂S**
- **Ca₂(Al_xFe_{2-x})O₅ (0<x<1,2)**

zeigten bei den wärmeflusskalorimetrischen Messungen, dass die

- **maximalen Wärmeflüsse bis um das 8-fache erhöht sind, die**
- **Zementphasen vollständig hydratisiert sind und folglich die**
- **maximal mögliche freiwerdende Wärmemenge erreicht wird.**

Ursachen für die wesentlich höheren hydraulischen Reaktivitäten dieser Phasen sind:

- **höhere spezifische Oberflächen bzw. kleinere Kristallit-, Korn- und Partikelgrößen,**
- **höhere Anzahl an Oberflächendefekten (Fehlstellen, Versetzungen, Korngrenzen und Verzwilligungen) und die**
- **Bildung von metastabilen Phasen (Tab. 72)**

Nanoskalige Partikel besitzen eine größere Dichte von Kristallgitterfehlern aufgrund von veränderten atomaren Bindungslängen an der Kristalloberfläche (WEGNER *et al.* 2004). Dass Lösungsreaktionen an Fehlstellen beginnen, wiesen LASAGA & LÜTTGE (2003) nach. Demnach sind nanoskalige Partikel mit hoher Defektdichte besonders reaktiv. Die Folgen dieser höheren hydraulischen Reaktivität konnten in den eigenen Untersuchungen bei der Hydratation von C₁₂A₇ mittels Kryo-REM-Aufnahmen sichtbar gemacht werden. So konnten bei C₁₂A₇, das bei niedrigeren Sintertemperaturen hergestellt wurde, sehr dichte Hydrathüllen um die C₁₂A₇-Körner infolge des schnelleren Lösungsprozesses beobachtet werden.

Aufgrund der sehr hohen spezifischen Oberflächen der Zementphasen bei niedrigen Sintertemperaturen und der höheren Reaktivität ist der Wasserbedarf zu Beginn der Hydratationsreaktion erhöht. Um die maximale Reaktivität der Zementphasen beurteilen zu können, wurde deshalb für die Experimente der Wassergehalt für die jeweiligen Verbindungen erhöht.

Neben dem Hydrationsgrad haben die verwendeten Synthesemethoden für die jeweiligen Verbindungen auch einen Einfluss auf die Hydratationsprodukte. So ist die Kristallinität der entstehenden lamellaren Hydratationsprodukte bei der Hydratation von hochreaktivem $C_{12}A_7$, C_3A oder den Brownmilleriten um ein Vielfaches erhöht. Ein simultanes Verhalten beobachteten SCHELLER & KUZEL (1974) bei der Hydratation von amorphem „ $C_{12}A_7$ “. Zusätzlich hat die schaumartige Partikelmorphologie des $C_{12}A_7$ einen Einfluss auf die Schüttdichte und damit auch auf die Packungsdichte (Porosität) der hydratisierten Phasen. Dadurch sind Hydratphasen mit einem höheren Wassergehalt stabil. Folgende Hydratstufen der lamellaren Phasen $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8 \pm xH_2O$ konnten dadurch identifiziert und beschrieben werden:

- $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8,2H_2O$ ($d_{001} = 10,87\text{\AA}$)
- $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8,0H_2O$ ($d_{001} = 10,73\text{\AA}$)
- $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7,5H_2O$ ($d_{001} = 10,42\text{\AA}$)

Bei der Hydratation von Brownmilleriten mit verschiedenen Al/Fe-Verhältnissen konnte durch die hohe Reaktivität der Zementphasen gezeigt werden, dass eine Mischkristallbildung der folgenden lamellaren Hydratationsprodukte möglich ist:

- $[Ca_4(Al,Fe)_2(OH)_{12}]^{2+} [2(OH) \cdot 12H_2O]^{2-}$.

In Abb. 210 ist die Kristallitgröße, spezifische Oberfläche und Porosität neben den Kennwerten der Hydratationsreaktion (max. Wärmefluss und freiwerdende Wärmemenge nach 120h) von C_2S bei verschiedenen Sintertemperaturen aufgetragen. Dadurch wird noch einmal verdeutlicht, wie stark die spezifische Oberfläche und die hydraulische Reaktivität infolge einer höheren Sintertemperatur abnehmen, bzw. die Kristallitgröße zunimmt.

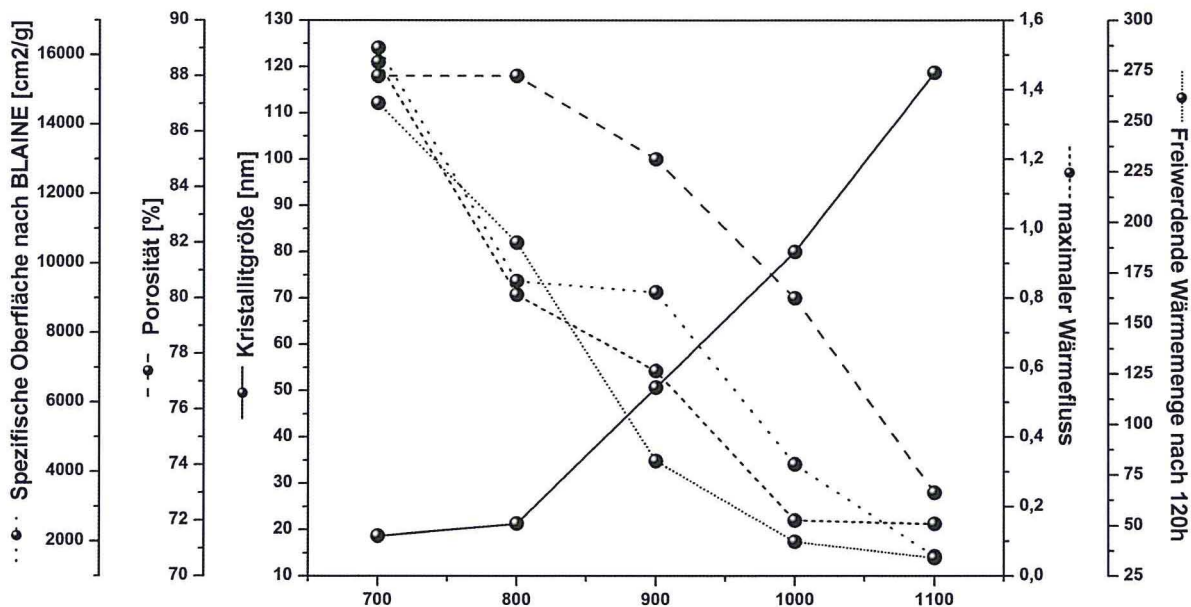


Abb. 210: Spezifische Oberfläche, Porosität, Kristallitgröße, Maximaler Wärmefluss und Freiwerdende Wärmemenge des C_2S , hergestellt mittels Polymer-Precursor-Synthese in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

Phasenbildung und hydraulische Reaktivität bezogen auf das PZ- und TZ-System

Aus den kombinierten Ergebnissen der Phasenbildung und der hydraulischen Reaktivität bezogen auf das **Portlandzementssystem** ist somit die Synthese von hydraulisch hochreaktivem $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ und die von eisenreichen Brownmilleriten bei 700°C möglich, wenn die Ausgangsstoffe in einer ausreichenden Homogenisierung vorliegen. Damit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, bei wesentlich niedrigeren Sintertemperaturen kalkärmere Verbindungen herzustellen, die eine ausreichende hydraulische Reaktivität für die Verwendung von Bindemitteln besitzen. Zugleich kann gezeigt werden, dass auch eisenreichere Brownmillerite eine ausreichend hohe hydraulische Reaktivität besitzen können, die einen Einsatz als Bindemittel zulässt. Damit wird auch der Einsatz von eisenreichen Rohstoffen, die meist günstiger als aluminiumreiche Rohstoffe sind, für die Herstellung solcher Bindemittel denkbar.

Bezogen auf das System der **Calcium Aluminat Zemente** konnte gezeigt werden, dass sich die Hauptphase CA bei 900°C in der metastabilen orthorhombischen Modifikation herstellen lässt, amorphes „CA“ sogar bei 700°C. Die Verbindung besitzt bei den niedrigen Sintertemperaturen eine erheblich höhere spez. Oberfläche, die ca. die doppelte hydraulische Reaktivität als das bei 1500°C hergestellte monokline CA zur Folge hat.

Es sollte dabei zusätzlich in Betracht gezogen werden, dass bei realen Systemen Fremdionen mit in die Klinkerphasen eingebaut werden, die meist die Sintertemperatur weiter senken und die hydraulische Reaktivität erhöhen.

Problematik bei der Herstellung von Silikatischen Phasen

In der Arbeit wurde als SiO_2 -Precursor ausschließlich kommerziell erhältlich SiO_2 -Sol verwendet, um eine konstante Qualität des SiO_2 -Precursors zu garantieren. Als SiO_2 -Ausgangsprodukt ist ein solches Sol für die Herstellung der Phasen in einem größeren Maßstab zu teuer und nicht verfügbar. Als mögliches alternatives SiO_2 -Ausgangsmaterial für die Herstellung der Phasen in größerem Maßstab eignet sich jedoch beispielsweise Reisschalenasche; RODRIGUES (2003a; 2003b) synthetisierte damit bereits C_2S bei 600°C.

Problematik bei der Anwendung solch reaktiver Phasen in hydraulischen Systemen

Liegen sehr gut homogenisierte Verbindungen mit der Stöchiometrie der Zementphasen vor, können hochreaktive Zementphasen bei niedrigen Sintertemperaturen hergestellt werden. Werden solch hochreaktive Zementphasen in der Praxis hydratisiert, sollte jedoch die Verwendung von Verflüssigern in Betracht gezogen werden, da die Pulver eine solche hohe Oberfläche besitzen, dass der Wasserbedarf für eine geeignete Verarbeitbarkeit sehr hoch ist und es dadurch trotz einer vollständigen Hydratation nur zu einer geringen Festigkeitsentwicklung kommt. Zusätzliches Problem ist dabei, dass die Pulver eine sehr geringe Schüttdichte besitzen. In weiteren Experimenten sollte deshalb der Einsatz von Verflüssigern und die Verwendung von geringeren W/F-Werten auf die Verarbeitbarkeit und die Festigkeitsentwicklung untersucht werden. Ausgehend von dieser Problematik ist es zu vermuten, dass bei höheren Sintertemperaturen die hydraulische Reaktivität etwas geringer ist jedoch eventuell höhere Festigkeiten erreicht werden könnten. Diese Problematik des erhöhten Wasserbedarfs bei niedrigen Sintertemperaturen wurde bei der Dehydratation von bereits hydratisiertem Zement bereits von SHUI *et al.* (2009) angesprochen.

Zumischung der synthetisierten Phasen zu kommerziellen Zementen

Durch die Zumischung von sehr feinen hochreaktiven Zementphasen ist es möglich den Zementgehalt in Betonen zu verringern und dadurch die Festigkeiten zu erhöhen (LAGERBLAD & VOGT 2009). Es wurde deshalb untersucht, welchen Einfluss die Zumischung der hochreaktiven Phasen auf die Hydratationskinetik von kommerziellen Zementen hat. Die wärmeflusskalorimetrischen Untersuchungen bei der Zumischung von α' -C₂S zum PZ zeigten, dass ausgehend von den hydraulischen Eigenschaften es zu keiner gravierenden Beeinflussung der Hydratationsverhaltens kommt und somit ein Einsatz als Bindemittel denkbar ist. Die Hydratationsreaktionen beim TZ finden zum Teil leicht verzögert statt, jedoch steigt der Hydratationsgrad erkennbar durch die höher freiwerdenden Wärmemengen an. In Zukunft sollten deshalb in diesen Systemen auch Festigkeitsuntersuchungen durchgeführt werden.

Sprühverfahren

Die Charakterisierung der Metallformiate zeigte, dass sich die reinen Alkaliformiate nicht für die Sprühtrocknung eignen, da sie zu hygroskopisch sind oder vor der Zersetzung aufschmelzen. Im Gegensatz dazu sind die reinen Erdalkalimetallformiate sowie die untersuchten Zwischenmetall(II)formiate (Mn-, Fe-, Co-, Ni-, Cu- und Zn-Formiat) aufgrund ihrer Löslichkeit und den hygroskopischen Eigenschaften für die Sprühtrocknung und die anschließende Zersetzung geeignet. Bei der Zersetzung der Alkali- und Erdalkalimetallformiate entstehen die jeweiligen Carbonate mit Ausnahme des Magnesiumformiat, hier kommt es zur direkten Bildung von MgO. Die zweiwertigen Zwischenmetallformiate (Co-, Ni-, Cu-Formiat) können abhängig vom Sauerstoffgehalt zu den Metallen oder Oxiden zersetzt werden.

Die Herstellung der Zementphasen CA (orthorhombisch) und α' -C₂S war mittels des Sprühverfahrens, verglichen mit der Polymer-Precursor-Synthese, bei analog niedrigen Sintertemperaturen möglich. Es kommt aufgrund der niedrigen Sintertemperatur ebenfalls zur Bildung der metastabilen Modifikationen, die ebenso hydraulisch reaktiv sind wie die Pulver aus der Polymer-Precursor-Synthese.

Vorteil bei der Synthese von Pulvern mittels des Sprühverfahrens ist, dass die Partikelgröße der Formiate bei der Sprühtrocknung durch die Konzentration der Ausgangslösung gezielt variiert werden kann. Diese Partikelgröße entspricht nach dem Zersetzen der Formiate der Agglomeratgröße der jeweiligen Metalle, Oxide oder Carbonate (Abb. 211). Zusätzlich kann auf die Korn- bzw. Kristallitgröße des Pulvers, die nach der Zersetzung der Formiat zwischen 15nm und 50nm beträgt, durch einen anschließenden Sinterprozess Einfluss genommen werden.

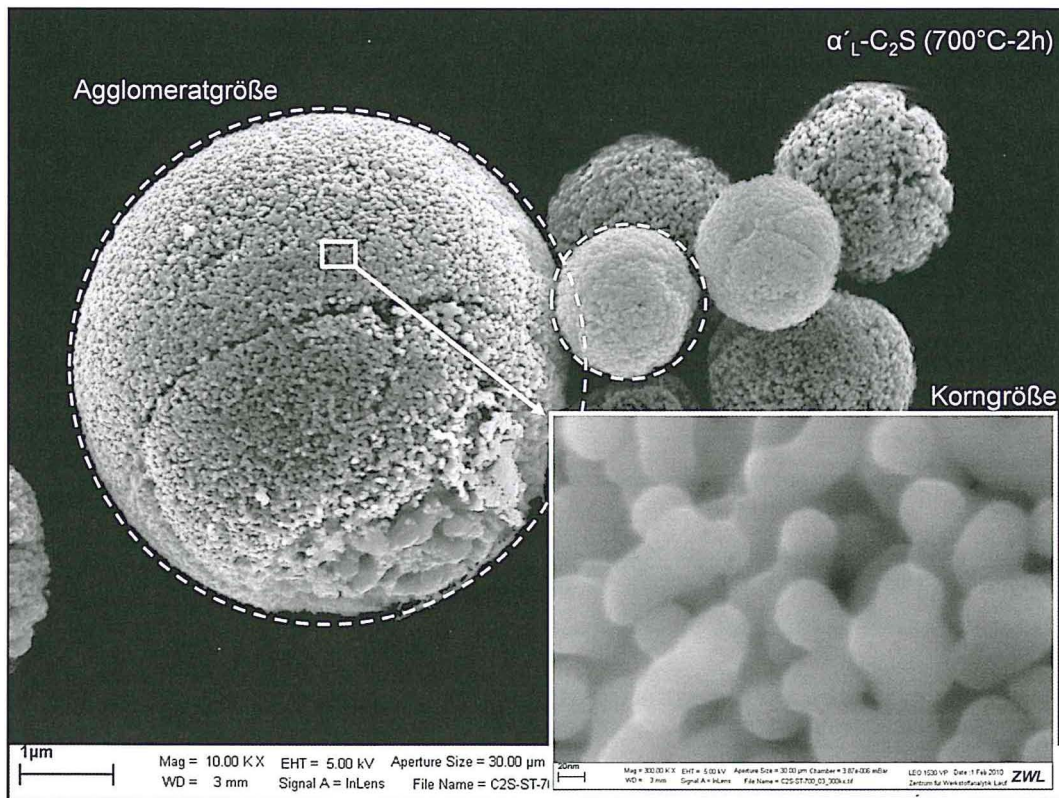


Abb. 211: Pulver ($\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$), das mittels Sprühverfahren hergestellt wurde; Agglomeratgröße (weiß), beeinflussbar durch die Konzentration der Ausgangslösung; Korngröße (rot), die bei niedrigen Sintertemperaturen in etwa der Kristallitgröße entspricht (ca. 20nm) und durch einen anschließenden Sinterprozess erhöht werden kann

Es konnte somit gezeigt werden, dass eine Herstellung dieser metastabilen Phasen in größerem Maßstab durch die schnelle Trocknung der in der Lösung homogenisierten Metallformiate und deren anschließenden Zersetzung realisierbar ist. Bei der Polymer-Precursor-Synthese und dem GNP ist eine industrielle Nutzung äußerst problematisch, da entweder große Mengen an Polymer zersetzt werden müssen oder die kontrollierte Steuerung der Verbrennungssynthesen schwierig ist. Sprühtrockner sind zudem in industriellen Maßstäben vorhanden und können dafür eingesetzt werden.

Neben der Herstellung von Zementphasen können über dieses Sprühverfahren somit auch andere oxidische oder metallische feinkristalline Phasen hergestellt werden. Die zahlreichen metastabilen Phasen in dem untersuchten Gebiet zeigen zudem, dass sich ausgehend von gut homogenisierten Ausgangsprodukten eine Vielzahl metastabiler Phasen bei niedrigeren Sintertemperaturen herstellen lässt, die die Möglichkeiten eröffnen Materialien mit völlig neuen Eigenschaften herzustellen.

8. Literaturverzeichnis

- ABAKUMOV, A. M., M. G. ROZOVA, A. M. ALEKSEEVA, M. L. KOVBA, E. V. ANTIPOV, O. I. LEBEDEV and G. V. TENDELOO (2003): *Synthesis and structure of $Sr_2MnGaO_{5+\delta}$ brownmillerites with variable oxygen content*. Solid State Sciences 5, 871-882.
- ABE, T., K. TSUKAMOTO and I. SUNAGAWA (1991): *Nucleation, Growth and Stability of $CaAl_2Si_2O_8$ Polymorphs*. Physics and Chemistry of Minerals 17, 473-484.
- ABE, T. and I. SUNAGAWA (1995): *Hexagonal $CaAl_2Si_2O_8$ in a high temperature solution; metastable crystallization and transformation to anorthite*. Mineralogical Journal 17(6), 257-281.
- ALONSO, C. and L. FERNANDEZ (2004): *Dehydration and Rehydration Processes of Cement Paste Exposed to High Temperature Environments*. Journal of Material Science 39, 3015-3024.
- ALTERMATT, U. D. and I. D. BROWN (1987): *A Real-Space Computer-Based Symmetry Algebra*. Acta Crystallographica A43, 125-130.
- ANDAC, O. and F. P. GLASSER (1994): *Polymorphism of Calcium Sulphoaluminate ($Ca_4Al_6O_{16}\cdot SO_3$) and its Solid Solutions*. Advances in Cement Research 6(22), 57-60.
- ANGEL, R. J., M. A. CAPENTER and L. W. FINGER (1990): *Structural Variation Associated with Compositional Variation and Order-Disorder Behavior in Anorthite-rich Feldspars*. American Mineralogist 75, 150-162.
- ANGEL, R. J. (1992): *Order-disorder and the high-pressure $P\bar{1}$ - $I\bar{1}$ transition in anorthite*. American Mineralogist 77, 923-929.
- ANJOS, P. N. M., E. C. PEREIRA and Y. G. GOBATO (2005): *Study of the structure and optical properties of rare-earth-doped aluminate particles prepared by an amorphous citrate sol-gel process*. Journal of Alloys and Compounds 391, 277-283.
- ANTSYSHKINA, A. S., M. K. GUSEINOVA and M. A. PORAI-KOSHITS (1967): *Crystal Structure of Cobalt Formate Dihydrate*. Journal of Structural Chemistry 8(2), 321-322.
- ARUJA, E. (1956): *The Unit Cell of Orthorhombic Pentacalcium Trialuminate, $5CaO\cdot 3Al_2O_3$* . Acta Crystallographica 10, 337-339.
- ARUJA, E. (1960): *Unit Cell and Space-Group Determination of Tetra- and Di-Calcium Aluminate Hydrates*. Acta Crystallographica 12(12), 1018.
- ARUJA, E. (1961): *The Unit Cell and Space Group of $4CaO\cdot Al_2O_3\cdot 19H_2O$ Polymorphs*. Acta Crystallographica 14, 1213-1216.
- BACHIORRINI, A. (1985): *Polymorphism of Monocalcium Aluminate. Study by Infrared Spectroscopy*. Cement and Concrete Research 15(1), 167-173.
- BARALDI, P. (1979): *Thermal Behaviour of Metal Carboxylates: Metal Formates*. Spectrochimica Acta 35A, 1003-1007.
- BARBIER, J. and B. G. HYDE (1985): *The Structures of the Polymorphs of Dicalcium Silicate, Ca_2SiO_4* . Acta Crystallographica B41, 383-390.
- BATS, J. W. and H. FUESS (1980): *Potassium Formate*. Acta Crystallographica B36, 1940-1942.
- BERASTEGUI, P., S. G. ERIKSSON and S. HULL (1999): *A Neutron Diffraction Study of the Temperature Dependence of $Ca_2Fe_2O_5$* . Materials Research Bulletin 34(2), 303-314.
- BERGNA, H. E. (1994): *The Colloid Chemistry of Silica*. In H. E. BERGNA: *The Colloid Chemistry of Silica - An Overview*. American Chemical Society, Washington, 1-51.
- BLOCK, J. and L. E. DOLHERT (1991): *Preparation of Orthorhombic $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ by Spray Drying Formate Solutions*. Material Letters 11(10/11/12), 334-338.
- BOSKOVIĆ, S. B., B. Z. MATOVIĆ, M. D. VLAJIĆ and V. D. KRISITIĆ (2007): *Modified Glycine Nitrate Procedure (MGNP) for the Synthesis of SOFC Nanopowders*. Ceramics International 33, 89-93.
- BREVAL, E. (1976): *C_3A Hydration*. Cement and Concrete Research 6(1), 129-138.
- BRINKER, J. and G. W. SCHERER (1990): *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*. Academic Press, Boston.
- BRISI, C., M. LUCCO-BORLERA, L. MONTANARO and A. NEGRO (1986): *Hydration of $5CaO\cdot 3Al_2O_3$* . Cement and Concrete Research 16, 156-160.
- BRUNAUER, S., P. H. EMMETT and E. TELLER (1938): *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society 60(2), 309-319.

- BUKOWSKA-STRZYEWSKA, M. (1965):** *The Crystal Structure of Copper(II) Formate Dihydrate*. Acta Crystallographica 19, 357-362.
- BURGER, N. and H. FUESS (1979):** *Neutron Diffraction of the Paraelectric and Antiferroelectric Phase of Deuterated Copper Formate Tetrahydrate*. Ferroelectrics 22, 847-852.
- CALOS, N. J., C. H. L. KENNARD, A. K. WHITTAKER and R. L. DAVIS (1995):** *Structure of Calcium Aluminate Sulfate $Ca_4Al_6O_{16}S$* . Journal of Solid State Chemistry 119, 1-7.
- CASTELLOTE, M., C. ALONSO, C. ANDRADE, X. TURRILLAS and J. CAMPO (2004):** *Composition and Microstructural Changes of Cement Pastes upon Heating, as Studied by Neutron Diffraction*. Cement and Concrete Research 34, 1633-1644.
- CATAURO, M. and G. LAUDISIO (1998):** *Sol-gel Processing and Crystallization of Calcium Silicate Glasses*. Journal of Material Science Letters 17, 311-312.
- CHAI, Y. L., D. T. RAY, G. J. CHEN and Y. H. CHANG (2002):** *Synthesis of $LaSr_{0.8}Co_{0.2}Ni_{0.5}O_{3.5}$ Thin Films for High Sensitivity Sensing Material Using the Pechini Process*. Journal of Alloys and Compounds 333, 147-153.
- CHAN, C. J., W. M. KRIVEN and J. F. YOUNG (1992):** *Physical Stabilization of the $\beta \rightarrow \gamma$ Transformation in Dicalcium Silicate*. Journal of the American Ceramic Society 75(6), 1621-1627.
- CHANDRAN, R. G., K. C. PATIL and G. T. CANDRAPPA (1995):** *Combustion Synthesis, Characterization, Sintering and Microstructure of Mullite-Cordierite Composites*. Journal of Material Science Letters 14, 548-551.
- CHAPLYGINA, N., I. BABIEVSKAYA and N. IVANOV (1984):** *Preparation and Physicochemical Properties of $Al(HCOO)_3 \cdot 3H_2O$* . Russian Journal of Inorganic Chemistry 29, 2206-2210.
- CHAPLYGINA, N. M., I. Z. BABIEVSKAYA and N. I. ICANOVA (1985):** *The $Al(HCOO)_3 - HCOOH - H_2O$ System at 50°C*. Russian Journal of Inorganic Chemistry 30(8), 1218-1219.
- CHATTERJEE, A. K. (1996):** *High Belite Cements - Present Status and Future Technological Options: Part 1*. Cement and Concrete Research 26(8), 1213-1225.
- CHEARY, R. W., A. A. COELHO and J. P. CLINE (2004):** *Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology 109, 1-25.
- CHICK, L. A., L. R. PEDERSON, G. D. MAUPIN, J. L. BATES, L. E. THOMAS and G. J. EXARHOS (1990):** *Clycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders*. Materials Letters 10(1), 6-12.
- CHRISTENSEN, A. N., N. V. Y. SCARLETT, I. C. MADSEN, T. R. JENSEN and J. C. HANSON (2003):** *Real time study of cement and clinker phases hydration*. Dalton, 1529-1536.
- CHRYSAFI, R., T. PERRAKI and G. KAKALI (2007):** *Sol-gel Preparation of $2CaO \cdot SiO_2$* . Journal of the European Ceramic Society 27, 1707-1710.
- CLARK, J. R. (1964):** *Comment on Three Proposed Hydrate Structures*. Acta Crystallographica 17, 459-461.
- CLARKE, T. A. and J. M. THOMAS (1969a):** *Kinetic Studies of the Solid-state Decomposition of Manganese(II) Formate Dihydrate. Part 2: Isothermal and Dynamic Methods of Studying Powdered Samples*. Journal of the Chemical Society A, 2230-2232.
- CLARKE, T. A. and J. M. THOMAS (1969b):** *Kinetic Studies of the Solid-state Decomposition of Manganese(II) Formate Dihydrate. Part 1: Microscopic and Isothermal Gravimetric Measurements on Single Crystals*. Journal of the Chemical Society A, 2227-2230.
- COMEL, C. and B. F. MENTZEN (1974):** *Comparative Study of the Polymorphic Species of Strontium and Calcium Formates. I. Differential Thermal Analysis (DTA)*. Journal of Solid State Chemistry 9, 210-213.
- CUBEROS, A. J. M., Á. G. D. L. TORRE, M. C. MARTÍN-SEDEÑO, L. MORENO-REAL, M. MERLINI, L. M. ORDÓNEZ and M. A. G. ARANDA (2009):** *Phase Development in Conventional and Active Belite Cement Pastes by Rietveld Analysis and Chemical Constraints*. Cement and Concrete Research 39, 833-842.
- DANIEL, P., I. D. GILLET, P. GILLET, P. F. McMILLAN and P. RICHET (1995):** *An In-Situ High-Temperature Structural Study of Stable and Metastable $CaAl_2Si_2O_8$ Polymorphs*. Mineralogical Magazine 59, 25-33.
- DAS, S. K., A. MITRA and P. K. D. PODDAR (1996):** *Thermal Analysis of Hydrated Calcium Aluminates*. Journal of Thermal Analysis 47, 765-774.
- DIMITRIJEVIĆ, R., V. DONDUR and A. KREMENOVIĆ (1996):** *Thermally Induced Phase Transformations of Ca-exchanged LTA and FAU Zeolite Frameworks: Rietveld Refinement of the Hexagonal $CaAl_2Si_2O_8$ Diphyllsilicate Structure*. Zeolites 16, 294-300.
- DOLLIMORE, D., P. GUPTA and D. V. NOWELL (1979):** *The Thermal Decomposition of Metal Formates. II. Solid State Thermal Decomposition Studies on Magnesium Formate Dihydrate*. Thermochemical Acta 30, 339-350.
- DÓNDONY, I. and P. R. BUSECK (2001):** *Polysomatism and Modules of Gehlenite Composition and Structure in the Hanc Phase ($Ca_5Al_6MgSiO_{17}$)*. Physics and Chemistry of Minerals 28, 428-434.

- DOUY, A. and M. GERVAIS (2000): *Crystallization of Amorphous Precursors in the Calcia–Alumina System: A Differential Scanning Calorimetry Study*. Journal of the American Ceramic Society 83(1), 70-76.
- DOVÁL, M., M. PALOU and S. C. MOJUMDAR (2006): *Hydration Behaviour of C₂S and C₂AS Nanomaterials, Synthesized by Sol-Gel Method*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 86(3), 595-599.
- EDMONDS, R. N. and A. J. MAJUMDAR (1988a): *The Hydration of Monocalcium Aluminate at Different Temperatures*. Cement and Concrete Research 18, 311-320.
- EDMONDS, R. N. and A. J. MAJUMDAR (1988b): *The Hydration of 12CaO·7Al₂O₃ at Different Temperatures*. Cement and Concrete Research 18, 473-478.
- EL-DIDAMONY, H., A. M. SHARARA, I. M. HELMY and S. A. EL-ALEEM (1996): *Hydration Characteristics of β-C₂S in the Presence of some Accelerators*. Cement and Concrete Research 26(8), 1179-1187.
- ENDRES-BRUMER, A. and S. HARKEMA (1973): *The Crystal Structure of Lithium Formate Monohydrate*. Acta Crystallographica B29, 682-685.
- FU, Y.-P. and C.-H. LIN (2003): *Synthesis and microwave characterization of 2(MgO,CaO)-2Al₂O₃-5SiO₂ glass ceramics from the sol-gel process*. Journal of Material Science Letters 38, 3081-3084.
- FUJIMORI, H., D. YAHATA, N. YAMAGUCHI, D. IKEDA, K. IOKU and S. GOTO (2001): *Synthesis of Calcium Silicate by a Chelate Route with Aqueous Solution of Citric Acid*. Journal of the Ceramic Society of Japan 109(5), 391-395.
- FUKUDA, K. and H. ANDO (2002): *Determination of the Pcmn/lbm2 Phase Boundary at High Temperatures in the System Ca₂Fe₂O₅–Ca₂Al₂O₅*. Journal of the American Ceramic Society 85(4), 1300-1302.
- FYLAK, M., J. GÖSKE, W. KACHLER, R. WENDA and H. PÖLLMANN (2006): *Cryotransfer Scanning Electron Microscopy for the Study of Cementitious Systems*. Microscopy & Analysis 102, 9-12.
- GABLENZ, S. (2001): *Sprühtrocknung und Sprühhydrolyse - Neue Methoden zur Herstellung von Metalloxiden und zur Modifizierung von BaTiO₃*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale).
- GAKI, A., R. CHRYSAFI and G. KAKALI (2007a): *Chemical Synthesis of Hydraulic Calcium Aluminate Compounds Using the Pechini Technique*. Journal of the European Ceramic Society 27, 1781–1784.
- GAKI, A., T. PERRAKI and G. KAKALI (2007b): *Wet Chemical Synthesis of Monocalcium Aluminate*. Journal of the European Ceramic Society 27, 1785–1789.
- GARTNER, E. M., J. F. YOUNG, D. A. DAMIDOT and I. JAWED (2002): *Hydration of Portland Cement*. In J. BENSTED and P. BARNES: *Structure and Performance of Cements*. Spon Press 2nd Edition, London, 57-113.
- GAWLICKI, M., W. NOCUŃ-WCZELIK and M. PYZALSKI (1984): *Studies on the Hydration of Calcium Aluminates*. Journal of Thermal Analysis 29, 1005-1008.
- GHOSH, N. N. and P. PRAMANIK (1997a): *Synthesis of Mullite Powders Using Precipitated Silica and Tetraethoxy Silane and Aluminium-Formate as Precursor Materials in Aqueous Medium*. Bulletin Material Science 20(2), 283-286.
- GHOSH, N. N. and P. PRAMANIK (1997b): *Synthesis of Spodumene and Spodumene-Zirconia Composite Powders Using Aqueous Sol-gel Method*. Bulletin Material Science 20(2), 247-257.
- GHOSH, N. N. and P. PRAMANIK (1997c): *Synthesis of Nano-Sized Ceramic Powders using Precipitated Silica in Aqueous Sol-Gel Method*. Nano Structured Materials 8(8), 1041-1045.
- GLASSER, F. P. and L. ZHANG (2001): *High-Performance Cement Matrices Based on Calcium Sulfoaluminate-Belite Compositions*. Cement and Concrete Research 31, 1881–1886.
- GOKTAS, A. A. and M. C. WEINBERG (1991): *Preparation and Crystallization of Sol-Gel Calcia-Alumina Compositions*. Journal of the American Ceramic Society 74(5), 1066-1070.
- GÖSKE, J., H. PÖLLMANN and H. G. PANKAU (2001): *Hydration of High Alumina Cement Investigations with Low Temperature SEM (Cryo-Technique)*. Calcium Aluminate Cements, Edinburgh/UK, 189-196.
- GÖTZ-NEUNHOEFFER, F. (1996): *Synthese und mineralogische Charakterisierung von Calciumferrathydraten - Speicherminerale für die Anwendung in Reststoffdeponien*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen.
- GÖTZ-NEUNHOEFFER, F. (2006): *Modelle zur Kinetik der Hydratation von Calciumaluminatzementen mit Calciumsulfat aus kretsallchemischer und mineralogischer Sicht*. Habilitation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen.
- GÜLGÜN, M. A., O. O. POPOOLA and W. M. KRIVEN (1994): *Chemical Synthesis and Characterization of Calcium Aluminate Powders*. Journal of the American Ceramic Society 77(2), 531-539.
- GÜNTER, J. R. (1980): *The Crystal Structure of Topotactically Dehydrated Copper(II) Formate Tetrahydrate*. Journal of Solid State Chemistry 35, 43-49.

- HALLSTEDT, B. (1990): *Assessment of the CaO-Al₂O₃ System*. Journal of the American Ceramic Society 73(1), 15-23.
- HANDOO, S. K., S. AGARWAL and S. K. AGARWAL (2002): *Physicochemical, Mineralogical and Morphological Characteristics of Concrete Exposed to Elevated Temperatures*. Cement and Concrete Research 32, 1009-1018.
- HANIC, F., M. HANDLOVIČ and I. KAPRÁLIK (1980): *The Structure of a Quaternary Phase Ca₂₀Al_{32-2x}Mg_xSi_xO₆₈*. Acta Crystallographica B36, 2863-2869.
- HERNÁNDEZ, M. T. and M. GONZÁLEZ (2002): *Synthesis of resins as alpha-alumina precursors by the Pechini method using microwave and infrared heating*. Journal of the European Ceramic Society 22, 2861-2868.
- HOERKNER, W. and H. MUELLER-BUSCHBAUM (1976): *Zur Kristallstruktur von CaAl₂O₄*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry 38, 983-984.
- HONG, S.-H. and J. F. YOUNG (1999): *Hydration Kinetics and Phase Stability of Dicalcium Silicate Synthesized by the Pechini Process*. Journal of the American Ceramic Society 87(7), 1681-1686.
- HUANG, X.-H. and J. CHANG (2007): *Low-temperature synthesis of nanocrystalline beta-dicalcium silicate with high specific surface area*. Journal of Nanoparticle Research 9, 1195-1200.
- HUGHES, D. C., D. JAGLIN, R. KOZŁOWSKI and D. MUCHA (2009): *Roman cements - Belite cements calcined at low temperature*. Cement and Concrete Research 39, 77-89.
- HWANG, C.-C. and T.-Y. WU (2004): *Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method*. Materials Science and Engineering B111, 197-206.
- HWANG, C.-C., T.-Y. WU and J. WAN (2004): *Design and modify the combustion synthesis method to synthesize ceramic oxide powders*. Journal of Material Science 39, 4687-4691.
- ISHIDA, H., K. SASAKI, Y. OKADA and T. MITSUDA (1992a): *Highly Reactive β-Dicalcium Silicate: III, Hydration Behavior at 40-80°C*. Journal of the American Ceramic Society 75(9), 2541-2546.
- ISHIDA, H., Y. OKADA and T. MITSUDA (1992b): *Highly Reactive β-Dicalcium Silicate: II, Hydration Behavior at 25°C Followed by ²⁹Si Nuclear Magnetic Resonance*. Journal of the American Ceramic Society 75(2), 359-363.
- ISHIDA, H., K. SASAKI and T. MITSUDA (1992c): *Highly Reactive β-Dicalcium Silicate: I, Hydration Behavior at Room Temperature*. Journal of the American Ceramic Society 75(2), 353-358.
- ISHIDA, H., K. SASAKI, A. MIZUNO, Y. OKADA and T. MITSUDA (1992d): *Highly Reactive β-Dicalcium Silicate: IV, Ball-Milling and Static Hydration at Room Temperature*. Journal of the American Ceramic Society 75(10), 2779-2781.
- ITO, J. (1976): *High Temperature Solvent Growth of Anorthite on the Join CaAl₂Si₂O₈ - SiO₂*. Contributions to Mineralogy and Petrology 59, 187-194.
- ITO, S., K. IKAI, K. SUZUKI and M. INAGAKI (1975): *Metastable Orthorhombic CaO-Al₂O₃*. Journal of the American Ceramic Society 58(1-2), 79-80.
- IYATOMI, N. and Y. AOKI (1992): *Crystallization behaviour of P2₁ and C2 phases of anorthite composition*. Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte 4, 177-192.
- JANÁKOVÁ, S., L. SALAVCOVÁ, G. RENAUDIN, Y. FILINCHUK, D. BOYER and P. BOUTINAUD (2007): *Preparation and structural investigations of sol-gel derived Eu³⁺-doped CaAl₂O₄*. Journal of Physics and Chemistry of Solids 68, 1147-1151.
- JELENIĆ, I. and A. BEZJAK (1982): *Electron Diffraction Evidence for Superstructures in α'-Modification of Dicalcium Silicate*. Cement and Concrete Research 12, 785-788.
- KACIMI, L., A. SIMON-MASSERON, S. SALEM, A. GHOMARI and Z. DERRICHE (2009): *Synthesis of belite cement clinker of high hydraulic reactivity*. Cement and Concrete Research 39, 559-565.
- KAKALI, G., R. CHRYSAFI, A. GAKI, T. PERRAKI and A. TSITOURAS (2007): *Wet Chemical synthesis of hydraulic compounds and materials*. 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal/Canada.
- KANSIKAS, J. and K. HERMANSSON (1989): *The Structure of Lithium Formate*. Acta Crystallographica C45, 187-191.
- KAPRÁLIK, I. and F. HANIC (1980): *23-Studies of the System CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂ in Relation of the Quaternary Phase Q*. Transactions and Journal of the British Ceramic Society 79, 128-133.
- KAUFMAN, A., C. AFSHAR, M. ROSSI, D. E. ZACHARIAS and J. P. GLUSKER (1993): *Metal Ion Coordination in Cobalt Formate Dihydrate*. Structural Chemistry 4(3), 191-198.
- KAY, M. I., I. ALMODOVAR and S. F. KAPLAN (1968): *Hydrogen Atom Position in Manganous Formate Dihydrate and a Rerefinement of Copper Formate Dihydrate*. Acta Crystallographica B24, 1312-1316.

- KERNS, L., M. C. WEINBERG, S. MYERS and R. ASSINK (1998): *Al coordination in sol-gel and conventional calcium aluminate*. Journal of Non-Crystalline Solids 232-234, 86-92.
- KIM, C. S., K. W. AHN, S. C. RAH and S. G. KIM (2008): *Preparation of Silica Nanostructured Spheres by Sol Spray Drying*. Drying Technology 26, 260-264.
- KIM, W. J., J. Y. PARK, S. J. OH, Y. S. KIM, G. W. HONG and I. H. KUK (1999): *Characteristics and sintering behavior of yttria powders synthesized by the combustion process*. Journal of Material Science Letters 18, 411-413.
- KINGSLEY, J. J. and K. C. PATIL (1988): *A Novel Combustion Process for the Synthesis of Fine Particles α -Alumina and Related Oxide Materials*. Materials Letters 6(11/12), 427-432.
- KIRIYAMA, R., H. IBAMOTO and K. MATSUO (1954): *The Crystal Structure of Cupric Formate Tetrahydrate, $Cu(HCO_2)_2 \cdot 4H_2O$* . Acta Crystallographica 7, 482-482.
- KIRKPATRICK, R. J. and I. M. STEELE (1973): *Hexagonal $CaAl_2SiO_6$: A new synthetic phase*. American Mineralogist 58, 945-946.
- KLUG, H. P. and L. E. ALEXANDER (1974): *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. John Wiley & Sons, New York.
- KODAS, T. T. and M. J. HAMPDEN-SMITH (1999): *Aerosol Processing of Materials*. Wiley-VCH, New York.
- KOZUKA, H. (2004): *Volume I: Sol-Gel Processing*. In H. KOZUKA: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing Characterization and Applications - Volume I: Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers, Norwell.
- KROGMANN, K. and R. MATTES (1963): *Die Kristallstruktur von Nickelformiat, $Ni(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$* . Zeitschrift für Kristallographie 118, 291-302.
- KUZEL, H.-J. (1984): *Ein leistungsfähiges Wärmeleitungs-Kalorimeter*. TIZ-Fachberichte 108(1), 46-50.
- LAGERBLAD, B. and C. VOGT (2009): *Fillers and ultrafine fillers for low cement concrete to reduce the carbon footprint*. Tagung Bauchemie der GDCh-Fachgruppe Bauchemie, Freiberg/Deutschland, 1-9.
- LANDRY, C. C., N. PAPPE, M. R. MASON, A. W. APBLET, A. N. TYLER, A. N. MACLNNES and A. R. BARREN (1995): *From Minerals to Materials: Synthesis of Alumoxanes from the Reaction of Boehmite with Carboxylic Acids*. Journal of Materials Chemistry 5(2), 331-341.
- LASAGA, A. C. and A. LÜTTGE (2003): *A model for crystal dissolution*. European Journal of Mineralogy 15, 603-615.
- LAZAU, I., C. PACURARIU and Z. ESCEDI (2005): *Tricalcium Aluminate Synthesis by Unconventional Methods*. Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Bucharest/Romania.
- LEE, F. C. and F. P. GLASSER (1979): *Powder diffraction data for compounds in the series $Na_x(Ca_{3-x}Na_x)Al_2O_6$* . Journal of Applied Crystallography 12, 407-410.
- LEE, S.-J., E. A. BENSON and W. M. KRIVEN (1999): *Preparation of Portland Cement Components by Poly(vinyl alcohol) Solution Polymerization*. Journal of the American Ceramic Society 82(8), 2049-2055.
- LEE, S.-J., C.-H. LEE and W. M. KRIVEN (2000): *Synthesis of oxide ceramic powders by polymerized organic inorganic complex route*. Journal of Ceramic Processing Research 1(2), 92-95.
- LEE, S.-J. and G.-S. KIM (2002): *Characteristics and densification behavior of anorthite powder synthesized by a solution process employing a polymer carrier*. Journal of Ceramic Processing Research 3(3), 136-140.
- LEE, S.-J. and M.-H. LEE (2003): *Effect of degree of polymerization on synthesis of anorthite-type powder by wet-chemical method employing PVA*. Journal of Material Science Letters 22, 1291-1293.
- LEE, S.-J. and W. M. KRIVEN (2005): *Synthesis and hydration study of Portland cement components prepared by the organic steric entrapment method*. Materials and Structures 38, 87-92.
- LENGGORO, I. W., Y. ITOH, N. IIDA and K. OKUYAMA (2003): *Control of size and morphology in NiO particles prepared by a low-pressure spray pyrolysis*. Materials Research Bulletin 38, 1819-1827.
- LIN, C., M. Y. Z. CHENG, C. ZHANG, Q. MENG and J. LIN (2008): *Bluish-White Emission from Radical Carbonyl Impurities in Amorphous Al_2O_3 Prepared via the Pechini-Type Sol-Gel Process*. Inorganic Chemistry 47, 49-55.
- LIPTON, A. S., M. D. SMITH, R. D. ADAMS and P. D. ELLIS (2002): *Zn Solid-State and Single-Crystal NMR Spectroscopy and X-Ray Crystal Structure of Zinc Formate Dihydrate*. Journal of American Chemical Society 124(3), 410-414.
- LIU, Y., Z. F. ZHANG, J. HALLORAN and R. M. LAINE (1998): *Yttrium Aluminum Garnet Fibers from Metalloorganic Precursors*. Journal of the American Ceramic Society 81(3), 629-645.

- LIVAGE, J. (2004): *Basic Principles of Sol-Gel Chemistry*. In M. A. AEGERTER and M. MENNING: *Sol-Gel Technologies for the Producers and Users*. Kluwer Academic Publishers, Boston, 4-14.
- LOMER, T. R. (1971): *The unit cell and space group of the antiferroelectric phase of copper formate tetrahydrate*. *Acta Crystallographica B27*, 859-860.
- MALARD, C., H. PEZERAT, P. HERPIN and P. TOLEDANO (1982): *Structure et stabilité thermique des deux formes du formiate de magnésium dihydraté*. *Journal of Solid State Chemistry* 41, 67-74.
- MARKILA, P. L., S. J. RETTIG and J. TROTTER (1975): *Sodium Formiate*. *Acta Crystallographica B31*, 2927-2928.
- MARTÍN-SEDEÑO, M. C., A. J. M. CUBEROS, Á. G. D. L. TORRE, G. ÁLVAREZ-PINAZO, L. M. ORDÓNEZ, M. GATESHKI and M. A. G. ARANDA (2010): *Aluminum-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and early age hydration*. *Cement and Concrete Research* 40, 359-369.
- MARTINEZ, A., I. IZQUIERDO-BARBA and M. VALLET-REGI (2000): *Bioactivity of a CaO-SiO₂ Binary Glasses System*. *Chemistry of Materials* 12, 3080-3088.
- MASUDA, Y. (1980): *Thermal Decompositions of Formates. Part IV. Thermal Dehydration Reaction of Copper(II) Formate Dihydrate*. *Thermochimica Acta* 89, 235-241.
- MASUDA, Y., A. YAHATA and H. OGAWA (1995): *Thermal Phase Transition of Cesium Formate*. *Inorganic Chemistry* 34, 3130-3133.
- MASUDA, Y., W. MORITA, A. YAHATA and Y. YUKAWA (1998): *Structural studies on the phase transition of rubidium formate*. *Thermochimica Acta* 318, 39-43.
- MATSUI, M., T. WATANABÉ, N. KAMIJO, R. L. LAPP and R. A. JACOBSON (1980): *The Structures of Calcium Formate β -Ca(HCOO)₂ and δ -Ca(HCOO)₂, and the Tetragonal Mixed Crystals Ca(HCOO)₂-Sr(HCOO)₂*. *Acta Crystallographica B36*, 1081-1091.
- MEHROTRA, R. C. (1953): *Preparation of Aluminium Tri-Soaps*. *Nature* 172, 74.
- MEISEL, T., Z. HALMOS, K. SEYBOLD and E. PUNGOR (1975): *The Thermal Decomposition of Alkalimetal Formates*. *Journal of Thermal Analysis* 7, 73-80.
- MENTZEN, B. F. and C. COMEL (1974): *Comparative Study of the Polymorphic Species of Strontium and Calcium Formates. II. X-Ray Diffraction*. *Journal of Solid State Chemistry* 9, 214-223.
- MESSING, G. L., S. C. ZHANG and G. V. JAYANTHI (1993): *Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis*. *Journal of the American Ceramic Society* 76(11), 2707-2726.
- MIMANI, T. and K. C. PATIL (2001): *Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Oxides and their Composites*. *Materials Physics and Mechanics* 4, 134-137.
- MOHANA-RAO, J. K. and M. A. VISWAMITRA (1971): *Crystal Structure of Piezoelectric Lithium Formate Monohydrate*. *Ferroelectrics* 2, 209-216.
- MONTEIRO, R. C. C., F. P. GLASSER and E. E. LACHOWSKI (1989): *Crystallization of CaO-Al₂O₃-SiO₂ and CaO-MO-Al₂O₃-SiO₂ (M = Mg, Zn) glasses*. *Journal of Material Science* 24, 2839-2844.
- MORSLI, K., Á. G. D. LATORRE, S. STÖBER, A. J. M. CUBEROS, M. ZAHIR and M. A. G. ARANDA (2007): *Quantitative Phase Analysis of Laboratory-Active Belite Clinkers by Synchrotron Powder Diffraction*. *Journal of the American Ceramic Society* 90(10), 3205-3212.
- MOTZET, H. (1998): *Entwicklung eines Sinterverfahrens zur Herstellung von eisenreichem Tonerdezement im Drehrohrofen*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale).
- MÜLLER, K., A. M. HEYNS, K.-J. RANGE and M. ZABEL (1992): *The Polymorphism of Alkali Metal Formates, Part 3 A Raman Spectroscopic, X-Ray and Thermoanalytical Study of the Polymorphism of Lithium Formate*. *Zeitschrift für Naturforschung* 47b, 238-246.
- MÜLLER, K., K.-J. RANGE and A. M. HEYNS (1994): *Alkalimetallformiate, V - Die Kristallstruktur von Natriumformiat-Dihydrat, NaHCO₂·2H₂O*. *Zeitschrift für Naturforschung* 49b, 1179-1182.
- MUMME, W. G., R. J. HILL, G. BUSHNELL-WYE and E. R. SEGNET (1995): *Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases*. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen* 169(1), 35-68.
- MUMME, W. G. and P. MELBOURNE (1995): *Crystal structure of tricalcium silicate from a Portland cement clinker and its application to quantitative XRD analysis*. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Monatshefte*(4), 145-160.
- NARAYANAN, R. and R. M. LAINE (2000): *Synthesis of soluble aluminium carboxylates directly from aluminium hydroxide*. *Journal of Materials Chemistry* 10, 2097-2104.
- NEGRO, A. and L. STAFFERI (1979): *Über die Hydratation der Calcium-Ferrite und Calciumaluminat-Ferrite*. *Zement-Kalk-Gips*(2), 83-88.

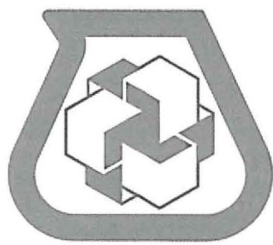
- NETTLESHIP, I., J. L. SHULL and W. M. KRIVEN (1993): *Chemical Preparation and Phase Stability of Ca_2SiO_4 and Sr_2SiO_4 Powders*. Journal of the European Ceramic Society 11, 291-298.
- NEUBAUER, J. (1992): *Realisierung des Dpeoniekonzeptes der "Inneren Barriere" für Rauchgasreinigungsrückstände aus Müllverbrennungsanlagen*. Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen.
- NEUBAUER, J., F. GOETZ-NEUNHOEFFER and I. LINDNER (2003): *Investigation of Hydration Behaviour of Ferrite Phase $\text{C}_6\text{A}_x\text{F}_{3-x}$ with Different Al^{3+} -content in Mixes with C_3A and Gypsum using a Revised Highly Efficient Isothermal Calorimeter*. 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban/South Africa.
- NISHIO, K. and T. TSUCHIYA (2004): *Sol-Gel Processing of Thin Films with Metal Salts*. In H. KOZUKA: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing Characterization and Applications - Volume I: Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers, Norwell/USA.
- OKADA, Y., H. ISHIDA, K. SASAKI, J. F. YOUNG and T. MITSUDA (1994): *Characterization of C-S-H from Highly Reactive β -Dicalcium Silicate Prepared from Hillebrandite*. Journal of the American Ceramic Society 75(4), 1313-1318.
- OMURU, T., C. M. KAZUYUKIITO, S. IKEDA and H. FUKAZAWA (2002): *Structural Change of $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Associated with the antiferroelectric phase transition*. Ferroelectrics 270, 375-380.
- OSBORN, E. F. and A. MUAN (1960): *The System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$* . In E. M. LEVIN, C. M. ROBINS and H. F. McMURDIE: *Phase Diagrams for Ceramists Volume I (1985)*. The American Ceramic Society, Columbus/Ohio.
- PAGE, C. H., C. H. THOMBARE, R. D. KAMAT and A. K. CHARTTERJEE (1991): *Development of Sol-gel Technology for Cement Manufacture*. British ceramic: transactions and journal 16, 643-660.
- PALOU, M., M. DOVÁL and M. DRÁBIK (2007): *Applications of sol-gel technique to synthesize inorganic binder materials with upgraded hydration characteristics*. 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal/Canada.
- PATI, R. K., A. B. PANDA and P. PRAMANIK (2002): *Preparation of Nanocrystalline Calcium Aluminate Powders*. Journal of Materials Synthesis and Processing 10(4), 157-161.
- PECHINI, M. P. (1967): *US-Patent*. No: 3 330697, USA.
- PENG, T., X. LIU, K. DAI, J. XIAO and H. SONG (2006): *Effect of acidity on the glycine-nitrate combustion synthesis of nanocrystalline alumina powder*. Materials Research Bulletin 41, 1638-1645.
- PESHEV, P. and M. PECHEVA (1978): *Preparation of Spinel Lithium Ferrite by Thermal Treatment of Spray-Dried Formates*. Material Research Bulletin 13(11), 1167-1174.
- PETRYKIN, V. and M. KAKIHANA (2004): *Chemistry and Applications of Polymeric Gel Precursors*. In S. SAKKA: *Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing Characterisation and Applications - Volume I: Sol-Gel Processing*. Kluwer Academic Publishers, Norwell (USA).
- PHILLIPS, B. and A. MUAN (1959): *Phase Equilibria in the System $\text{CaO-Iron Oxide-SiO}_2$ in Air*. Journal of the American Ceramic Society 42(9), 413-423.
- PODWÓRNY, J., T. WALA and J. SAWKÓW (2007): *Microstructural Studies on the Q-phase in Alumina Cement Clinker*. Solid State Phenomena 130, 225-228.
- POELLMANN, H., N. WINKLER, R. OBERSTE-PADTBERG, R. MEYER, J. GOESKE and B. RAAB (2006): *Quantitative mineralogical, chemical and application investigations on some High Alumina Cements from different sources*. 28th International Conference on Cement Microscopy, Denver (USA), 150-187.
- PÖLLMANN, H., H. J. KUZEL and H. W. MEYER (1991): *Heat-flow calorimetry in cement chemistry Construction and Application of a low cost high sensitive calorimeter*. 13th International Conference on Cement Microcopy, Florida/USA, 303-313.
- PÖLLMANN, H. (2001): *Mineralogy and Crystal Chemistry of Calcium Aluminate Cement*. Calcium Aluminate Cements, Edinburgh/UK, IOM Communications Ltd, 79-119.
- PÖLLMANN, H. (2002): *Composition of cement phases*. In J. BENSTED and P. BARNES: *Structure and Performance of Cements*. Spon Press 2nd Edition, London, 25-56.
- PÖLLMANN, H., N. WINKLER, R. OBERSTE-PADTBERG, R. MEYER, J. GOESKE and B. RAAB (2006): *Quantitative mineralogical, chemical and application investigations on some High Alumina Cements from different sources*. 28th International Conference on Cement Microscopy, Denver/USA, 150-187.
- PÖLLMANN, H. (2007): *Immobilisierung von Schadstoffen durch Speichermineralbildung*. Shaker Verlag, Aachen.
- PÖLLMANN, H., R. WENDA, M. FYLAK, J. GÖSKE and W. KACHLER (2007): *Cryotransfer Scanning Electron Microscopy on Cementitious Systems: Applications and Examples*. 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal/Canada.

- PÖLLMANN, H., R. WENDA, M. FYLAK and J. GÖSKE (2008): *Cryo-SEM-FEG Investigations on Calcium Aluminate Cements*. Calcium Aluminate Cements, Avignon/France, 123-138.
- PÖLLMANN, H. (2010): *Mineralisation of Wastes and Industrial Residues*. Shaker Verlag, Aachen.
- POPESCU, C. D., M. MUNTEAN and J. H. SHARP (2003): *Industrial trial production of low energy belite cement*. Cement & Concrete Composites 25, 689-693.
- PUERTAS, F. and F. TRIVINO (1985): *Examination by Infra-Red Spectroscopy for the Polymorphs of Dicalcium Silicate*. Cement and Concrete Research 15, 127-133.
- PUERTAS, F., M. T. B. VARELA and S. G. MOLINA (1995): *Kinetics of the Thermal Decomposition of C_4A_3S in Air*. Cement and Concrete Research 25(3), 572-580.
- PUERTAS, F., I. GARCÍA-DÍAZ, A. BARBA, M. F. GAZULLA, M. PALACIOS, M. P. GÓMEZ and S. MARTÍNEZ-RAMÍREZ (2008): *Ceramic wastes as alternative raw materials for Portland cement clinker production*. Cement & Concrete Composites 30, 798-805.
- QIJUN, Y., F. XIUJI and S. SHUICHI (1997): *Hydration characteristics of $11CaO \cdot 7Al_2O_3 \cdot CaF_2$* . 10th International Congress on the Chemistry of Cement, Gothenburg/Sweden, 2ii043-8.
- QUILLIN, K. (2001): *Performance of belite-sulfoaluminate cements*. Cement and Concrete Research 31, 1341-1349.
- RAHAMAN, M. N. (2007): *Ceramic Processing*. CRC Press, Boca Raton.
- RASHID, S., P. BARNES, J. BENSTED and X. TURRILLAS (1994): *Conversion of calcium aluminate cement hydrates re-examined with synchrotron energy-dispersive diffraction*. Journal of Material Science Letters 13, 1232-1234.
- REDHAMMER, G. J., G. TRIPPELT, G. ROTH and G. AMTHAUER (2004): *Structural variations in the brownmillerite series $Ca_2(Fe_{2-x}Al_x)O_5$: Single-crystal X-ray diffraction at 25 °C and high-temperature X-ray powder diffraction ($25 \text{ °C} \leq T \leq 1000 \text{ °C}$)*. American Mineralogist 89, 405-420.
- REGOURD, M. (1964): *Détermination des réseaux de cristaux microscopiques. Application aux différentes formes du silicate tricalcique*. Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie 87, 241-272.
- REMY, C., F. GUYOT and M. MADON (1995): *High Pressure Polymorphism of Dicalcium Silicate Ca_2SiO_4 . A Transmission Electron Microscopy Study*. Physics and Chemistry of Minerals 22, 419-427.
- REYES-LÓPEZ, S. Y., J. SERRATO-RODRÍGUEZ and S. SUGITA-SUEYOSHI (2006): *Low-Temperature Formation of Alpha Alumina Powders via Metal Organic Synthesis*. Advances in Technology of Materials and Materials Processing 8(1), 55-62.
- RICHARD, N., N. LEQUEUX and P. BOCH (1995): *Local environment of Al and Ca in CAH_{10} and C_2AH_8 by X-ray absorption spectroscopy*. European Journal of Inorganic Chemistry 32(7/8), 649-662.
- RIES, A., A. Z. SIMÕES, M. CILENSE, M. A. ZAGHETE and J. A. VARELA (2003): *Barium strontium titanate powder obtained by polymeric precursor method*. Materials Characterization 50, 217-221.
- ROBERTS, M. H. (1957): *New Calcium Aluminate Hydrates*. Journal of Applied Chemistry 7, 543-546.
- RODRIGUES, F. A. (2003a): *Low-temperature synthesis of cements from rice hull ash*. Cement and Concrete Research 33, 1525-1529.
- RODRIGUES, F. A. (2003b): *Synthesis of chemically and structurally modified dicalcium silicate*. Cement and Concrete Research 33, 823-827.
- ROY, D. M. and S. O. OYEFESOBI (1977): *Preparation of Very Reactive Ca_2SiO_4 Powder*. Journal of the American Ceramic Society 3-4, 178-180.
- SAALFELD, H. (1975): *X-Ray Investigation of Single Crystals of β - Ca_2SiO_4 (Larnite) at High Temperatures*. American Mineralogist 60, 824-827.
- SARAVANAPAVAN, P. and L. L. HENCH (2003): *Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis*. Journal of Non-Crystalline Solids 318, 1-13.
- SASAKI, K., H. ISHIDA, Y. OKADA and T. MITSUDA (1993): *Highly Reactive β -Dicalcium Silicate: V, Influence of Specific Surface Area on Hydration*. Journal of the American Ceramic Society 76(4), 870-874.
- SHELLER, T. and H. J. KUZEL (1974): *Studies on Dicalcium Aluminate Hydrates*. International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow/Russia.
- SCHMIDT, M. and H. PÖLLMANN (2008): *Hydration Behaviour of CAC at Various Temperatures by Isoperibolic Heat Flow Calorimetry Using Acetates*. Calcium Aluminate Cements, Avignon/France, 93-108.
- SCHUBERT, U. and N. HÜSING (2000): *Synthesis of Inorganic Materials*. WILEY-VCH, Weinheim.

- SCHULZE, G. and J. SIMON (2009): *Jander/Jahr Maßanalysen*. Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin.
- SCRIVENER, K. and H. F. W. TAYLOR (1990): *Microstructural Development in Pastes of a Calcium Aluminate Cement*. In R. J. MANGAVHAI: *Calcium Aluminate Cements*. E.&F.N. Spon, London.
- SEVERIN, J. W., G. D. WITH and H. A. M. V. HAL (1988): *Low-Temperature Synthesis Route for $YBa_2Cu_3O_x$ Powder*. *Pysica C* 152, 159-160.
- SHAW, S., C. M. B. HENDERSON and B. U. KOMANSCEK (2000): *Dehydration/recrystallization mechanisms, energetics, and kinetics of hydrated calcium silicate minerals: an in situ TG/DSC and synchrotron radiation SAX/WAXS study*. *Chemical Geology* 167, 141-159.
- SHUI, Z., D. XUAN, H. WAN and B. CAO (2008): *Rehydration reactivity of recycled mortar from concrete waste experienced to thermal treatment*. *Construction and Building Materials* 22, 1723-1729.
- SHUI, Z., D. XUAN, W. CHEN, R. YU and R. ZHANG (2009): *Cementitious characteristics of hydrated cement paste subjected to various dehydration temperatures*. *Construction and Building Materials* 23, 531-537.
- SOURIE, A., F. P. GLASSER and E. E. LACHOWSKI (1994): *Microstructural studies on pleochroite*. *British Ceramic Transactions* 93(2), 41-48.
- SPLITTGERBER, F. and A. MUELLER (2003): *Inversion of the Cement Hydration as a new method for Identification and/or Recycling?* 11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban/South Africa.
- SREEKANTH-CHAKRADHAR, R. P., B. M. NAGABHUSHANA, G. T. CHANDRAPPA, K. P. RAMESH and J. L. RAO (2006): *Solution combustion derived nanocrystalline macroporous wollastonite ceramics*. *Materials Chemistry and Physics* 95(1), 169-175.
- STEELE, I. M. and J. J. PLUTH (1990): *Crystal structure of synthetic yoshiokaite, a stuffed derivative of the tridymite structure*. *American Mineralogist* 75, 1186-1191.
- STEMMERMANN, P., K. GARBEV, U. SCHWEIKE and G. BÄUCHLE (2007): *Belite-Based Binder Production Method*. No: WO 2007/017142 A2.
- STEPHAN, D. and P. WILHELM (2004): *Synthesis of Pure Cementitious Phases by Sol-Gel Process as Precursor*. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 630, 1477-1483.
- STEPHAN, D. and J. PLANK (2007): *Influence of Foreign Oxides on Lattice Parameters and Reactivity of Pure Cement Phases of OPC*. 12th International Congress on the Chemistry of Cement, Montreal/Canada.
- STIEVANO, L., L. Y. PIAO, I. LOPES, M. MENG, D. COSTA and J.-F. LAMBERT (2007): *Glycine and lysine and reactivity on the surface of amorphous silica*. *European Journal of Mineralogy* 19, 321-331.
- STOILOVA, D. (1993): *On Solid Solution Formation in the $Cu(HCOO)_2 - Co(HCOO)_2 - H_2O$ System*. *Journal of Solid State Chemistry* 104, 404-411.
- STOILOVA, D., S. PETER and H. D. LUTZ (1994): *Metal Ion Distribution and Solubility of $Mn_{1-x}Cu_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ Mixed Crystals*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 920, 1793-1798.
- STOILOVA, D. and V. KOLEVA (2000): *IR study of solid phases formed in the $Mg(HCOO)_2 - Cu(HCOO)_2 - H_2O$ system*. *Journal of Molecular Structure* 553, 131-139.
- STOILOVA, D. and V. KOLEVA (2001): *Infrared spectroscopic study of mixed copper-cobalt and copper-nickel formate dihydrates (cation distribution in mixed crystals)*. *Spectrochimica Acta* A57, 2629-2636.
- STOKES, A. R. and A. J. C. WILSON (1942): *A method of calculating the integral breadths of Debye-Scherrer lines*. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press 313-322.
- STOKES, A. R. and A. J. C. WILSON (1944): *The Diffraction of X-ray by Distorted Crystal Aggregates - I*. *Proceedings of the Physical Society of London*, 174-181.
- STOPIC, S., P. DOVRAK and B. FRIEDRICH (2005): *Synthesis of Spherical Nanosized Copper Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis*. *World of Metallurgy - Erzmatalle* 58(4), 191-197.
- STOPIC, S., P. DVORAK and B. FRIEDRICH (2006): *Synthesis of spherical nanosized silver powder by ultrasonic spray pyrolysis*. *Metall* 60, 299-304.
- SWAINSON, I. P., M. T. DOVE, W. W. SCHMAHL and A. PUTNIS (1992): *Neutron Powder Diffraction Study of the Åkermanite-Gehlenite Solid Solution Series*. *Physics and Chemistry of Minerals* 19, 185-195.
- TAKÉUCHI, Y. and G. DONNAY (1959): *The Crystal Structure of Hexagonal $CaAl_2Si_2O_8$* . *Acta Crystallographica* 12, 465-470.
- TAKÉUCHI, Y., N. HAGA and J. ITO (1973): *The crystal structure of monoclinic $CaAl_2Si_2O_8$: a case of monoclinic structure closely simulating orthorhombic symmetry*. *Zeitschrift für Kristallographie* 137, 380-398.
- TAS, A. C. (1998): *Chemical Preparation of the Binary Compounds in the Calcia-Alumina System by Self-Propagating Combustion Synthesis*. *Journal of the American Ceramic Society* 81(11), 2853-2863.

- TAYLOR, H. F. W. (1997): *Cement Chemistry*. Academic Press, London.
- TELLGREN, R., P. S. RAMANUJAM and R. LIMINGA (1974): *A Neutron Diffraction Study of Lithium Formate Monohydrate, LiHCOO·H₂O*. *Ferroelectrics* 6, 191-196.
- TOUZO, B., A. GLOTER and K. L. SCRIVENER (2001): *Mineralogical Composition of Fondu Revisited*. *Calcium Aluminate Cements*, Edinburgh/UK, 129-138.
- TURRILLAS, X., P. CONVERT, T. HANSEN., A. H. D. AZA, P. PENA, M. A. RODRIGUEZ and S. D. AZA (2001): *The Dehydration of Calcium Aluminate Hydrates Investigated by Neutron Thermodiffraction*. *Calcium Aluminate Cements*, Edinburgh/UK, 517-531.
- UBEROI, M. and S. H. RISBUD (1990): *Processing of Amorphous Calcium Aluminate Powders at <900°C*. *Journal of the American Ceramic Society* 73(6), 1768-1770.
- UKRAINCZYK, N., T. MATUSINOVIC, S. KURAJICA, B. ZIMMERMANN and J. SIPUSIC (2007): *Dehydration of a layered double hydroxide-C₂AH₈*. *Thermochimica Acta* 464, 7-15.
- UVAROV, V. and I. POPOV (2007): *Metrological characterization of X-ray diffraction methods for determination of crystallite size in nano-scale materials*. *Materials Characterization* 58, 883-891.
- VALLINO, M. (1984): *Kinetic Study of the Crystallization of Amorphous - Derived CaO·2Al₂O₃*. *Ceramics International* 10(1), 30-32.
- VANIMAN, D. T. and D. L. BISH (1990): *Yoshiokaite, a new Ca,Al-silicate mineral from the Moon*. *American Mineralogist* 75, 676-686.
- VIERTELHAUS, M. (2003): *Darstellung und Charakterisierung wasserfreier Metall(II)- und Metall(III)formiate*. Dissertation, Universität Karlsruhe, Karlsruhe.
- VIERTELHAUS, M., C. E. ANSON and A. K. POWELL (2005): *Solvothermal Synthesis and Crystal Structure of One-Dimensional Chains of Anhydrous Zinc and Magnesium Formate*. *Zeitschrift für Allgemeine Chemie* 631, 2365-2370.
- VINCENT, M. G. and J. W. JEFFERY (1978): *The Crystal Structure of Pentacalcium Trialuminate, 5CaO·3Al₂O₃*. *Acta Crystallographica B* 34, 1422-1428.
- WALENTA, G. (2009): *Reduction of Cement specific CO₂ emissions using XRD Rietveld*. Building and Material Analysis Workshop, Halle/Germany.
- WANG, J. and A. TOMITA (1997): *Hydrothermal Reaction of Kaolinite with Calcium Hydroxide and Dissolution of Reaction Products in Hydrochloric Acid*. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 36, 5258-5264.
- WANG, Y. and W. Y. THOMSON (1996): *Kinetic studies of tricalcium silicate formation from sol-gel precursors*. *Journal of Material Science* 31, 1319-1325.
- WATANABE, T. and M. MATSUI (1978): *A Redetermination of the Crystal Structures of α-Calcium Formate, α-Strontium Formate and Barium Formate*. *Acta Crystallographica B* 34, 2731-2736.
- WEBER, G. (1980): *Iron(II) Formate Dihydrate*. *Acta Crystallographica B* 36, 3107-3109.
- WEGNER, K., S. E. PRATSINIS and M. KÖHLER (2004): *Chemische Technik: Prozesse und Produkte*. In R. DITTMAYER, W. KEIM, G. KREYSA and A. OBERHOLZ: *Nanomaterialien und Nanotechnologie*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Band 2: Neue Technologie, Weinheim.
- WESSELSKY, A. and O. M. JENSEN (2009): *Synthesis of pure Portland cement phases*. *Cement and Concrete Research* 39, 973-980.
- WISTUBA, S. P. (2008): *Einfluss der Na₂O-Dotierung von Tricalciumaluminat und Portlandzementklinker auf die Wechselwirkung mit Polycarboxylat-basierten Fließmitteln*. Dissertation, Technischen Universität München, München.
- WITH, G. D., S. HARKEMA and G. J. v. HUMMEL (1976): *Magnesium Formate Dihydrate: a Crystal Structure Redetermination at 130 and 293 K*. *Acta Crystallographica B* 32, 1980-1983.
- YANG, Y. J., T. L. WEN, H. TU, D. Q. WANG and J. YANG (2000): *Characteristics of lanthanum strontium chromite prepared by glycine nitrate process*. *Solid State Ionics* 135, 475-479.
- YI, H. C., J. Y. GUIGNE, J. J. MOORE, F. D. SCHOWENGERDT, L. A. ROBINSON and A. R. MANERBINO (2002): *Preparation of calcium aluminate matrix composites by combustion synthesis*. *Journal of Materials Science* 37, 4537-4543.
- YOSHIOKA, T. (1970a): *Metastable Solid Solution with Nepheline-type Structure in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ System*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 43, 1981-1987.
- YOSHIOKA, T. (1970b): *A New Crystal with Kalsilite-type Structure on the CaAl₂O₄-SiO₂ Join*. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 43, 2317-2321.

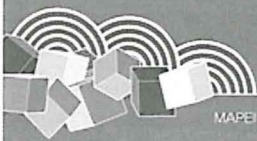
Vorsprung mit System Nachhaltig · Emissionsarm · Zertifiziert



www.mapei.de

MAPEI[®]

Technologie, auf die Sie bauen können.



MAPEI GmbH · 63906 Erlenbach · Tel. 09372/9895-0 · Fax 09372/9895-49



www.mapei.de

MAPEI[®]

Technologie, auf die Sie bauen können.