

# Untersuchungen zur Herstellung eines hydraulischen Bindemittels auf der Basis eines Rückstandes des Bergbaus von lateritischen Erzen



**Dissertation**

**zur Erlangung des akademischen Grades  
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)**

**vorgelegt der**

**Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
(mathematisch-naturwissenschaftlicher Bereich)  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg**

**von Herrn Joachim Korndörfer**

**geboren am 12. August 1968 in Freiburg/Breisgau**

**Prof. Dr. Dr. H. Pöllmann**

**Prof. Dr. R. Wenda**

**Prof. Dr. Lima Da Costa**

**Tag der Verteidigung: 15. Mai 2000**

---

## Inhaltsverzeichnis

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| I.       | Nomenklatur   |           |
| II.      | Kurzzusammenfassung   |           |
| III.     | Abstract  |           |
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1      | Zielsetzung   | 1         |
| 1.2      | Untersuchungsmaterial   | 2         |
| 1.3      | Literaturübersicht und grundlegende Betrachtungen                 | 5         |
| 1.3.1    | Verwendung von Lateriten  | 5         |
| 1.3.2    | Energiesparende und eisenreiche Zemente                           | 8         |
| <b>2</b> | <b>Experimentelle Methodik</b>                                    | <b>13</b> |
| 2.1      | Präparationsverfahren   | 14        |
| 2.1.1    | Herstellung der Abmischungen                                      | 14        |
| 2.1.2    | Sinterversuche  | 14        |
| 2.2      | Charakterisierung des Untersuchungsmaterials                      | 15        |
| 2.2.1    | Röntgenpulverdiffraktometrie                                      | 15        |
| 2.2.2    | Rasterelektronenmikroskopie                                       | 16        |
| 2.2.3    | Röntgenfluoreszenzanalytik  | 16        |
| 2.2.4    | ICP-OES (optische Emissionsspektroskopie)                         | 16        |
| 2.2.5    | UV-VIS-Spektroskopie  | 17        |
| 2.2.6    | Thermogravimetrie/Thermodifferentialanalyse                       | 17        |
| 2.2.7    | Wärmeflußkalorimetrie   | 17        |
| 2.2.8    | Wassergehalt und Glühverlust                                      | 19        |
| 2.2.9    | Korngrößenanalyse und Bestimmung der spezifischen Oberfläche      | 19        |
| 2.2.10   | Festigkeitsmessungen an Kleinprismen                              | 20        |
| 2.3      | Berechnungen zum Phasengehalt der Sinterprodukte                  | 21        |
| <b>3</b> | <b>Versuchsprogramm</b>   | <b>22</b> |
| <b>4</b> | <b>Ergebnisse</b>   | <b>23</b> |
| 4.1      | Chemische und mineralogische Charakterisierung der Ausgangsstoffe | 23        |
| 4.1.1    | Lateritischer Abfall (Restmaterial)                               | 23        |
| 4.1.2    | Zusatzstoffe  | 25        |
| 4.1.3    | Korngrößenbestimmung  | 26        |

---

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 4.2      | Abmischungen von lateritischem Abfall und Kalk (Versuchsreihen A) .....  | 27         |
| 4.2.1    | Phasenbildung und Reaktivität in Abhängigkeit von der Sintertemperatur .....                                       | 28         |
| 4.2.2    | Phasenbildung und Reaktivität in Abhängigkeit vom CaO-Anteil .....   | 34         |
| 4.2.3    | Zusammenfassung .....  | 38         |
| 4.3      | Abmischungen von lateritischem Abfall, Kalk, Kaolin und Anhydrit .....   | 41         |
| 4.3.1    | Abmischungen von lateritischem Abfall, Kalk, Kaolin und Anhydrit bei $T_s=1100\text{ °C}$ (Versuchsreihen B) ..... | 42         |
| 4.3.2    | Zusammenfassung .....  | 59         |
| 4.3.3    | Abmischungen von lateritischem Abfall, Kalk, Kaolin und Anhydrit bei $T_s=1200\text{ °C}$ (Versuchsreihen C) ..... | 60         |
| 4.3.4    | Zusammenfassung .....  | 80         |
| 4.4      | Untersuchung von Abmischungen der Sinterprodukte mit Portlandzement (Versuchsreihe D) .....                        | 81         |
| 4.4.1    | Untersuchung der hydraulischen Reaktivität .....   | 81         |
| 4.4.2    | Untersuchung der Festigkeiten an Prismen .....   | 84         |
| 4.4.3    | Zusammenfassung .....  | 85         |
| 4.5      | Untersuchungen im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .....                      | 87         |
| 4.5.1    | Synthese aus stöchiometrischen Abmischungen .....  | 88         |
| 4.5.2    | Phasenbildung in Abhängigkeit von der Ofenatmosphäre .....   | 89         |
| 4.5.3    | Phasenbildung in Abhängigkeit von der Bildungstemperatur .....   | 89         |
| 4.5.4    | Phasenbildung in Abhängigkeit vom $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Anteil .....  | 90         |
| 4.5.5    | Phasenbildung in Abhängigkeit vom $\text{SiO}_2$ -Anteil .....   | 92         |
| 4.5.6    | Bestimmung der hydraulischen Reaktivität von „CSFA“ .....  | 93         |
| 4.5.7    | Zusammenfassung .....  | 93         |
| 4.6      | Untersuchungen zur Phase $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ (Ye'elimit) .....                                    | 94         |
| <b>5</b> | <b>Zusammenfassung und Diskussion .....</b>  | <b>95</b>  |
| 5.1      | Phasenneubildungen beim Sinterprozeß .....   | 97         |
| 5.2      | Hydraulische Reaktivität und Festigkeiten .....  | 103        |
| 5.3      | Ausblick .....   | 105        |
| <b>6</b> | <b>Literaturverzeichnis .....</b>  | <b>106</b> |

# I. Nomenklatur

## Nomenklatur nach dem Cement Chemical Nomenclature System (CCNS)

Zur übersichtlichen Darstellung der Zusammensetzung werden die Phasen überwiegend gemäß dem Cement Chemical Nomenclature System (CCNS) angegeben:

|           |                                |     |                                |                  |                  |                 |     |                  |
|-----------|--------------------------------|-----|--------------------------------|------------------|------------------|-----------------|-----|------------------|
| Oxid      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | SO <sub>3</sub> | FeO | SiO <sub>2</sub> |
| Abkürzung | A                              | C   | F                              | H                | T                | S               | f   | S                |

Somit werden zur Vermeidung langer Formeln folgende Abkürzungen verwendet:

| chemische<br>Summenformel   | Mineralname                 | oxidische<br>Schreibweise   | CCNS-<br>Nomenklatur                               | weitere<br>Abkürzung |
|---|-----------------------------|---|--|----------------------|
| Ca <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> SiO <sub>7</sub>  | Gehlenit                    | 2CaO•Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •SiO <sub>2</sub>   | C <sub>2</sub> AS                                  | G                    |
| Ca <sub>4</sub> Al <sub>6</sub> SO <sub>16</sub>  | Ye'elimit                   | 3CaO•3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •CaSO <sub>4</sub>   | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄                   | Y                    |
| CaSO <sub>4</sub>   | Anhydrit                    | CaO•SO <sub>3</sub>   | C <sub>S</sub> ̄                                   | -                    |
| Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -<br>Ca <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> Fe <sub>4</sub> O <sub>15</sub><br>Mischkristallreihe | Calciumaluminat-<br>ferrate | 2CaO•Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -<br>6CaO•Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> •2Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | „C <sub>2</sub> F-C <sub>6</sub> AF <sub>2</sub> “ | Fss                  |
| CaFe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>  | Calciumferrat               | CaO•Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | CF   | -                    |
| Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>  | Belit                       | 2CaO•SiO <sub>2</sub>   | C <sub>2</sub> S                                   | -                    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Hämatit                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | F  | -                    |
| unbekannt   | -                           | -   | -  | „CSFA“               |

## Abkürzungen

|                |  |
|----------------|--|
| AFm            | Aluminatferrat-Monosulfat  |
| AFt            | Aluminatferrat-Trisulfat   |
| cps            | counts per second (Zählrate)                                     |
| DSC            | hochauflösende Differentialthermokalorimetrie                    |
| EDX            | energiedispersive Röntgenanalytik                                |
| KSt.           | Kalkstandard   |
| LA             | lateritischer Abfall, lateritische Berge (Untersuchungsmaterial) |
| M.-%           | Massenprozent  |
| n.b.           | nicht bestimmt   |
| PZ             | Portlandzement   |
| REM            | Rasterelektronenmikroskopie                                      |
| RFA            | Röntgenfluoreszenzanalyse  |
| SM             | Silikatmodul   |
| TG/DTA         | Thermogravimetrie/Differentielle Thermoanalyse                   |
| TM             | Tonerdemodul   |
| Tr.            | Trockenmasse   |
| T <sub>s</sub> | Sintertemperatur   |
| U/min          | Umdrehungen pro Minute   |
| W/F            | Wasser/Feststoff-Verhältnis                                      |
| XRD            | Röntgenpulverdiffraktometrie                                     |

## II. Kurzzusammenfassung

Der Einsatz von eisenreichen Zementen ist besonders dann vorteilhaft, wenn das hydraulische Bindemittel für genau definierte Einsatzgebiete hergestellt werden kann. Diese Spezialzemente sind aufgrund ihrer niedrigen Herstellungstemperaturen und Hydratationswärmen, ihrer hohen Resistenz gegen Sulfatwasserangriff und der guten Verträglichkeit gegenüber hohen Freikalkgehalten von großem Interesse. Die Laterite der tropischen Regionen stellen einen interessanten Ausgangsstoff für solchen eisenreichen hydraulische Bindemittel dar.

Zur Herstellung eines hydraulisch reagierenden Bindemittels wurde in der vorliegenden Arbeit die Verwendung eines Abfalls aus der Goldgewinnung eines lateritischen Tagebaus der Bergbauregion Carajás/Brasilien untersucht. Die Untersuchungen konzentrierten sich auf die thermische Behandlung von Abmischungen des Abfalls mit den Zusatzkomponenten Kalk, Kaolin und einer Sulfatkomponente. Dabei wurde besonders auf die Phasenbildung und die Hydraulizität der Sinterprodukte eingegangen. Die wichtigsten Untersuchungsmethoden waren XRD und die Wärmeflußkalorimetrie. Daneben wurden die REM, RFA, TG/DTA, ICP-OES, UV-VIS, Lasergranulometrie und die Oberflächenbestimmung nach Blaine angewendet.

Unter den gewählten Bedingungen treten hauptsächlich die Phasen  $C_4A_3\bar{S}$  (Ye'elimit),  $C_2AS$  (Gehlenit), F (Hämatit),  $C\bar{S}$  (Anhydrit), CF ( $CaO \cdot Fe_2O_3$ ), Fss (Calciumaluminatferrat) und ein Calcium-Silicium-Eisen-Oxid („CSFA“) auf. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß bei Sintertemperaturen zwischen 1050 °C und 1200 °C ein Optimum für die Bildung von hydraulischen Phasen vorliegt. Bei Abmischungen des Abfalls mit Kalk kann ab 1050 °C  $C_2S$  ( $2CaO \cdot SiO_2$ ) gebildet werden. Bei zusätzlichem Sulfatanteil in den Abmischungen wird die Bildung der hydraulischen Phase  $C_4A_3\bar{S}$  gefördert.  $C_2S$  und  $C_4A_3\bar{S}$  treten jedoch nicht gleichzeitig auf. Der Kaolinanteil fördert die Entstehung von nicht hydraulischem  $C_2AS$ , welches dem System das für die Bildung von  $C_4A_3\bar{S}$  benötigte CaO und  $Al_2O_3$  entzieht.

Die Zugabe einer Sulfatkomponente ist zur Bildung der hydraulischen Phasen  $C_4A_3\bar{S}$  erforderlich. Die Abmischungen mit den höchsten hydraulischen Reaktivitäten haben einen  $Fe_2O_3$ -Gehalt von rund 40 M.-% und einen CaO-Gehalt von rund 45 M.-%. „CSFA“ bildet sich bei 1100 °C nur bei relativ kaolinarmen Abmischungen. Der Anteil der Phasen nimmt bei einer Sintertemperatur von 1200 °C zu. Die Phase zeigt im Kalorimeterversuch keine hydraulische Reaktivität.

An Abmischungen der Sinterprodukte mit Portlandzement (PZ) konnte nachgewiesen werden, daß sich die Sinterprodukte durch den PZ zusätzlich anregen lassen, d.h. die hydraulische Reaktivität kann durch die Zumischung von PZ noch verstärkt werden.

Die vorliegende Arbeit bildet die Grundlage für die weitere Optimierung von Abmischungen des lateritischen Abfalls mit Kalk und einer Sulfatphase. Die Ergebnisse zeigen, daß bei geeigneter Auswahl der Rohmehlzusammensetzung bei 1200 °C gegenüber 1100°C höhere hydraulische Reaktivitäten erzielt werden können.

# 1 Einleitung

Der steigende Bedarf an mineralischen Rohstoffen und Erzen wird in Zukunft dazu führen, daß immer mehr Lagerstätten mit niedrigen Rohstoffgehalten ausgebeutet werden. Die Folge ist, daß die Menge an bisher nicht verwertbarem Abfall<sup>1</sup> in Zukunft zunimmt (BRICENO & OSSEO-ASARE, 1995). Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, verstärkt nach Möglichkeiten der Wiederverwendung dieser „sekundären Rohstoffe“ zu suchen.

Bei der Herstellung von hydraulischen Bindemittelsystemen kann durch die Verwendung solcher „sekundärer Rohstoffe“ Energie eingespart und natürliche Ressourcen geschont werden (MEHTA, 1978; SAHU, 1992; BRADKE *et al.*, 1996; LOCHER, 1986).

## 1.1 Zielsetzung

Am Beispiel eines Abfalls (Berge im montanwissenschaftlichen Sinne), der bei der Gewinnung von Gold in der Bergbauregion Carajás/Brasilien anfällt und bisher ungenutzt deponiert wird, sollte eine Möglichkeit der Wiederverwertung aufgezeigt werden. (Abbildung 1). Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den mineralogischen Grundlagen für die Verwertung dieses Materials als Ausgangsstoff für die Herstellung eines hydraulischen Bindemittels.

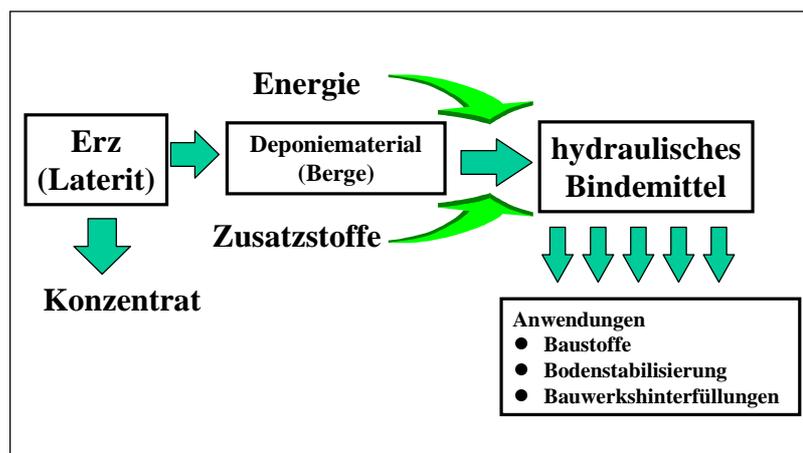


Abbildung 1: Schema der Verwertung des lateritischen Abfalls (LA)

Die durchgeführten Untersuchungen konzentrierten sich auf zwei wesentliche Aspekte (Tabelle 1):

1. Die in einem speziellen Fe-reichen Zementsystem auftretenden Phasen sollten charakterisiert und das hydraulische Verhalten, d. h. ihr Abbindeverhalten mit Wasser untersucht werden.
2. Als weitere „anwendungstechnische“ Zielsetzung stand die Herstellung eines hydraulischen Bindemittels auf der Basis des lateritischen Abfalls.

<sup>1</sup> Das Kreislaufwirtschafts-/ Abfallgesetz unterscheidet zwischen „Abfall zur Beseitigung“ und „Abfall zur Verwertung“. Ein Abfall zur Verwertung stellt danach ein Produkt dar, das „zwar nicht zielgerichtet hergestellt wird“, das „aber auch nicht einfach beseitigt, sondern noch in irgendeiner Weise weiterverwendet wird“ (GLITZ, 1998).

Unter dem Begriff „hydraulisches Bindemittel“ versteht man entsprechend EN196 Teil 1: „ein anorganischer, fein aufbereiteter Stoff, der mit Wasser angemacht einen Zementleim ergibt, der durch Hydratation erstarrt und erhärtet und nach dem Erhärten auch unter Wasser fest und raumbeständig bleibt“.

Das hydraulische Bindemittel sollte z. B. als einfacher Baustoff oder zur Verfestigung im Sinne von Boden-Zementen (z.B. DAVIES & FENDULKY, 1994) eingesetzt werden können.

| Grundlagenorientierte Zielsetzung   | Anwendungstechnische Zielsetzung  |
|---|---|
| Phasenbildung im System LA-CaO-Kaolin-Anhydrit in Abhängigkeit von der Temperatur und hydraulisches Reaktionsverhalten der Phasen | Herstellung eines hydraulisch reagierenden Bindemittels auf Basis des lateritischen Materials; Einsatz als einfacher Baustoff, zur Bodenstabilisierung, zur Bauwerkshinterfüllung |

Tabelle 1: Zielsetzung

Für die Bildung von hydraulisch reagierenden Phasen wurden Abmischungen des lateritischen Abfalls (LA) mit Kalk, Kaolin und Anhydrit hergestellt und im Muffelofen thermisch behandelt. Zur Optimierung der Abmischungsverhältnisse und der Sintertemperaturen wurde der Phasenbestand der Sinterprodukte untersucht. Des weiteren wurden die hydraulischen Eigenschaften der Sinterprodukte betrachtet. Ausgewählten Abmischungen wurde Portlandzement zugemischt und die Festigkeiten von Prismen bestimmt.

Die wichtigsten Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung der Ausgangsstoffe, Zwischenprodukte und Endprodukte waren die Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD), Wärmeflußkalorimetrie, Rasterelektronenmikroskopie (REM), Thermogravimetrie/ Differentialthermoanalyse (TG/DTA) und Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).

## 1.2 Untersuchungsmaterial

Das folgende Kapitel geht auf die Herkunft des untersuchten Probenmaterials ein und gibt einen Überblick über den Prozeß, bei dem der Abfall anfällt.

### Herkunft des Untersuchungsmaterials

Bei dem untersuchten Material handelt es sich um Berge im montanwissenschaftlichen Sinne, die bei der Gewinnung von Gold aus einer Lagerstätte in der Bergbauregion Carajás/Brasilien (6 °S/50 °W) anfallen (Abbildung 2). Die hier untersuchten Proben stammen aus dem Ablagerungsbecken einer Anlage zur Goldgewinnung. Die Mine von Igarapé Bahia, die von der Companhia Vale Rio Doce (CVRD) betrieben wird, gehört nach COSTA & COSTA (1996) und SUTTILL (1995) zu den wichtigsten Goldvorkommen im Amazonasgebiet.

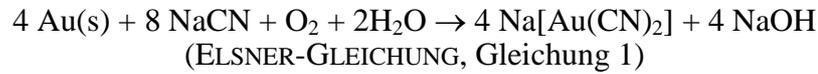


Abbildung 2: Lage der Bergbauregion Carajás im Bundesstaat Pará/Brasilien

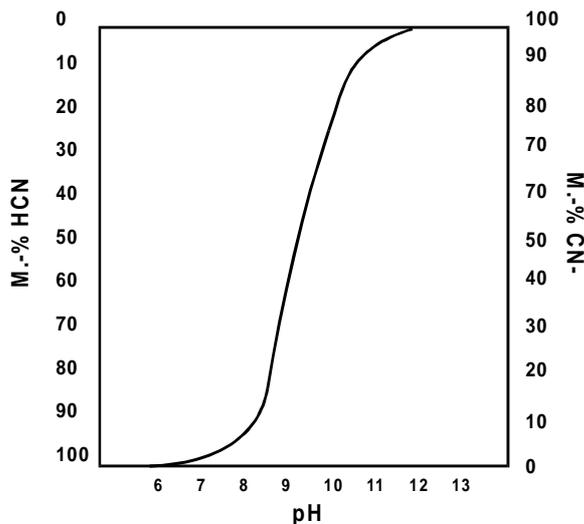


### Aufbereitung des Golderzes

Zur Gewinnung des Goldes wird das goldhaltige lateritische Material fein aufgemahlen und auf großen Feldern (ca. 250 • 225 m) mit Cyanid gelaugt (Abbildung 5, Gleichung 1):



Um bei diesem Prozeß nicht  $\text{CN}^-$  in Form von  $\text{HCN}_{(g)}$  zu verlieren, muß der pH hoch gehalten werden (Abbildung 4). Nach WEISS (1985)



können besonders Zn und Cu ebenfalls mit Cyanid reagieren, was die Ausbeute an Gold beeinträchtigen kann.

Die goldhaltige Lauge wird aufgefangen und der Gold-Komplex  $[\text{Au(CN)}_2]^-$  mit Aktivkohlefiltern adsorbiert (Carbon in pulp-Prozeß).

Das feinkörnige, schlammige Restmaterial wird in Absatzbecken zwischengelagert und später in mit HDPE-Folien (high density polyethylene) abgedichteten Deponiefeldern abgelagert. Die starke Sonneneinstrahlung führt zur Eintrocknung des Schlammes.

Abbildung 4: Cyanidanteil in Abhängigkeit vom pH (BROWNER, 1995)

Nach Untersuchungen von COSTA *et al.* (1996) werden durch den Verarbeitungsprozeß keine neuen Mineralphasen gebildet. In den Absatzbecken reichern sich im Vergleich zum Ausgangsmaterial die schweren Minerale Hämatit und Magnetit geringfügig an. Goethit, Kaolinit, Gibbsit, Anatas und Al-Phosphat werden abgereichert. HORBE (1995) beschreibt eine Zunahme der Kristallinität von Anatas in den verschiedenen Becken.



Abbildung 5: Anlage zur Goldgewinnung in der Mine Igarapé Bahia/ Carajás, Höhe des Turms ca. 5 m

### 1.3 Literaturübersicht und grundlegende Betrachtungen

Die folgenden Kapitel geben einen kurzen Überblick über die Verwendung von Lateriten zu bautechnischen Zwecken. Zudem werden die wichtigsten Ansätze bei der Entwicklung von energiesparenden und eisenreichen Zementen zusammengefaßt.

#### 1.3.1 Verwendung von Lateriten

Die überwiegend in den tropischen Regionen auftretenden lateritischen Böden (Abbildung 6) werden vielfach als Baumaterial für Lehmwände und als Straßenbaumaterial verwendet.



Abbildung 6: a = lateritische Böden der humiden und subhumiden Tropen, b = rotbraune und rote Böden der Trockensavannen und Trockenwälder, c = a + b (GANSEN & HÄDRICH, 1965)

In verschiedenen Vorkommen von Lateriten ist das Rohmaterial feucht genug, um direkt in Blöcke geschnitten werden zu können. Die Blöcke erhärten bei der Trocknung an der Sonne und werden als einfaches Baumaterial eingesetzt. Der lateinische Ursprung des Wortes „Laterit“ (*latericius*: Ziegelstein) bezieht sich auf diese Verwendung.

Zum Teil dienen lateritische Böden als Ersatz von Sand in Mörteln und als Zuschlagstoffe für Zemente (FALADE, 1994; HAMMOND, 1988).

In Tabelle 2 sind die wichtigsten Einsatzgebiete von Lateriten unter Zumischung weiterer Komponenten zusammengefaßt (YODER, 1959).

|                      | Zumischung                   | Anteil                 |
|----------------------|------------------------------|------------------------|
| zementierende Mittel | Portlandzement               | 5...15 M.-%            |
|                      | CaO                          | 2...5 M.-%             |
|                      | CaO-Flugasche                | 2...5 M.-% CaO         |
|                      |                              | 10...20 M.-% Flugasche |
|                      | Natriumsilikate (Wasserglas) | 0.5...4 M.-%           |

|                           | Zumischung     | Anteil         |
|---------------------------|----------------|----------------|
| Modifizierer              | Zement         | 0.5...4 M.-%   |
|                           | CaO            | 1...3 M.-%     |
|                           | Bitumen        | 4...6 M.-%     |
| Imprägnierungsmittel      | Bitumen        | 4...6 M.-%     |
|                           | Membranen      |                |
| Wasserrückhaltende Mittel | Calciumchlorid | 0.5...1.5 M.-% |
|                           | Natriumchlorid | 0.5...1.5 M.-% |

Tabelle 2: Einsatzgebiete von Lateriten mit Zumischungsbestandteilen (YODER, 1959)

Die Stabilisierung von Böden soll vor allem die Festigkeit, die Tragkraft und die Haltbarkeit bei wechselnder Feuchtigkeits- und Druckbeanspruchung verbessern (GIDIGASU, 1980; MERRITT *et al.*, 1993) und wird vor allem beim Bau von Straßen (MAHALINGA-IYER & WILLIAMS, 1993; MAHALINGA-IYER & WILLIAMS, 1997; SOLOMON-AYEH, 1994), Landebahnen und Erddämmen und zur Erosionskontrolle durchgeführt.

Durch Abmischung mit handelsüblichen Portlandzementen können bestimmte Böden verfestigt werden (OSULA, 1991; OSULA, 1992). Der Boden wird zuerst aufgebrochen, mit dem Zement vermischt, mit Wasser versetzt und dann kompaktiert. Die Zementpartikel verkitten die einzelnen Bodenpartikel und führen zu höheren Festigkeiten. Die so hergestellten Abmischungen von Zement und Boden dienen vielfach als Straßenunterbaumaterial (OTTE, 1978, DAVIES & FENDULKY, 1994). Der Zementgehalt dieser Abmischungen liegt durchschnittlich bei 10 bis 15 M.-%. GIDIGASU (1976) führt mehrere Faktoren auf, welche die physikalischen Eigenschaften von Boden-Zementen beeinflussen:

- |   |
|---|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Bodentyp</li> <li>2. Menge an Zement</li> <li>3. Vermischungsgrad</li> <li>4. Abbindezeit</li> <li>5. Dichte der verdichteten Mischung</li> </ol> |
|---|

OSULA (1996) stellte in einer Studie über den Vergleich von Zement und Branntkalk als Modifizierer von Laterit fest, daß mit Freikalk höhere Festigkeiten erzielt werden können, was er mit dem höheren CaO/Ton-Verhältnis der Freikalk-Boden-Abmischungen erklärte.

Nach ATTOH-OKINE (1995) sind die verbesserten technischen Eigenschaften eines Bodens durch Abmischung mit CaO auf zwei Ursachen zurückzuführen:

1. erniedrigte Plastizität und Änderung der Verarbeitbarkeit und der Quelleigenschaften (Boden-Modifizierung)
2. zeitabhängige Festigkeitssteigerung durch intergranuläre Zementation; puzzolanische Reaktion von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und reaktivem Aluminium oder Silicium im Laterit

Ein hoher Glimmeranteil in den lateritischen Böden hat negative Auswirkungen auf die Festigkeiten der Boden-Zemente (TUBEY, 1961). Ebenfalls kann eine große Zeitspanne zwischen dem Anmachen mit Wasser und der Verarbeitung negative Auswirkungen auf die Festigkeiten des Boden-Zementes haben. Dieser Festigkeitsabfall tritt bei Boden-Kalkhydrat-Systemen nicht auf. Beim Vergleich von Boden-Kalkhydrat und Boden-Zementen kommt GIDIGASU (1980) zu folgenden Schlußfolgerungen: „Kalkhydrat ist für tonige Böden besser geeignet. Zement wird im allgemeinen für die Stabilisierung von lateritischen Böden verwendet. Es kann vorkommen, daß weder Kalkhydrat noch Zement allein wirksam sind. In diesen Fällen wird eine Mischung aus Kalkhydrat und Zement angewendet.“

RINGSHOLT (1976, 1977) entwickelte einen Baustoff auf Basis eines lateritischen Bodens und CaO. Zur Herstellung der Steine wurde der Laterit mit 17 M.-%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  versetzt und bei Temperaturen zwischen 20 °C und 97 °C bei Atmosphärendruck dampfgehärtet. Nach RINGSHOLT (1976) wurden die besten Ergebnisse bei Dampfhärtung für 30 h bei 97 °C erzielt. Die gemessenen Druckfestigkeiten erreichen Werte bis 30.5 MPa.

In einer Arbeit von BROSCHE & NEY (1980) wurden die Reaktionen der Hauptgemengteile von Lateriten (Gibbsit, Böhmit, Kaolinit, Goethit, Quarz sowie Muskovit) mit Calciumhydroxid betrachtet. Sie untersuchten die Reaktionen der einzelnen Minerale mit Calciumhydroxid sowie einzelner kombinierter Hauptgemengteile, die unter normalen Druck- und Temperaturbedingungen und unter hydrothermalen Bedingungen erhärtet wurden. Die Autoren kamen zu dem Schluß, daß neugebildeter, plättchenförmiger Böhmit wesentlich zur Festigkeit und Beständigkeit beiträgt. Der isometrische Hydrogranat, der eine hohe Sulfatresistenz aufweist, setzt dagegen die Beständigkeit herab.

BROSCHE & NEY (1980) sehen die Baustoffe, die unter hydrothormaler Härtung hergestellt werden, denen anderer Verfahren in wirtschaftlicher und technischer Hinsicht überlegen, wenn folgende Gesichtspunkte berücksichtigt werden:

- Nutzung möglichst allgemein zugänglicher, billiger Ausgangsstoffe ohne weite Transportwege
- möglichst geringer Energiebedarf
- geringe Investitionen für Maschinen, Anlagen, Infrastrukturen
- keine hohen Anforderungen an die Geschicklichkeit der Mitarbeiter

Für eine sinnvolle wirtschaftliche Nutzung stellen BROSCHE & NEY (1980) folgende Forderungen an die Rohstoffe:

- es sollten nur Rohstoffe verwendet werden, die ausreichend untersucht sind und deren Beschaffenheit lateral und vertikal über längere Zeiträume hinweg konstant ist
- die Gehalte an Alkalien sollten gering sein ( $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{K}_2\text{O}$  unter 0.1 M-%)
- bei den  $\text{SiO}_2$ -Trägern und Kalksteinen sollte die Summe der Alkalien 1 M-% nicht überschreiten, es sollten alkaliarme Brennstoffe verwendet werden

Daß die Herstellung von Bausteinen auf der Basis von Lateriten und Calciumhydroxid bisher noch nicht erfolgreich umgesetzt wird, hat nach BROSCHE & NEY (1980) folgende wesentliche Gründe:

- Es wurde nicht berücksichtigt, daß Laterite einen außerordentlich unterschiedlichen Mineralbestand aufweisen können und im allgemeinen schon von Ort zu Ort und erst recht von Land zu Land grundverschieden sind.
- Die Versuche wurden mit zufällig beschaffbaren Lateriten ausgeführt und ihre Ergebnisse unzulässig verallgemeinert.

- Den Reaktionen der einzelnen wesentlichen mineralischen Komponenten der Laterite und ihren gegenseitigen Zusammenhängen, sowie den Kornformen und Gefügen der Neubildungen bei der hydrothermalen Härtung wurde zu wenig Aufmerksamkeit geschenkt.
- Die wirklich optimalen Bedingungen hinsichtlich Wasserdampfdruck, Temperatur, Härtedauer, Kalkzugabe waren unzureichend bekannt.

PERA & *et al.* (1992) untersuchten die puzzolanischen Eigenschaften von Lateriten, die bei 750 °C gesintert wurden. Bei Abmischungen von thermisch behandeltem Laterit mit Portlandzement lagen die 90-Tage-Druckfestigkeiten bei einem Lateritanteil von 20...30 M.-% über denen des Portlandzements ohne Zumischung. Die Reaktivität der Abmischung konnte auf den Anteil an Kaolinit (30...40 M.-%) im untersuchten Laterit zurückgeführt werden.

### 1.3.2 Energiesparende und eisenreiche Zemente

Dieses Kapitel geht auf die wichtigsten Forschungsansätze bei den energiesparenden und eisenreichen Zementen ein. Unter energiesparenden Zementen werden Sonderzemente mit reduziertem Energiebedarf beim Klinkerbrennen verstanden (HENNING *et al.*, 1989). Die Zementindustrie gehört zu einem der energieintensivsten Industriezweige. Die Notwendigkeit, den Energieverbrauch und die CO<sub>2</sub>-Emissionen bei der Herstellung von Zement zu reduzieren, hat zu einer Reihe neuer Entwicklungen geführt (MÉRIC, 1986; CHATTERJI, 1992). Dabei sind vor allem auch die eisenreichen Zemente ins Blickfeld geraten, für deren Herstellung sich auch sekundäre Rohstoffe eignen und deren Herstellungstemperaturen im Vergleich zu Portlandzementen deutlich geringer sind.

Die wichtigsten Ansätze zur Einsparung von Energie bei der Herstellung von Zement lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Erniedrigung des Zementanteiles  
z.B. durch Ersatz eines Zementanteiles durch Flugaschen, Schlacken, natürliche Puzzolane oder Kalksteinmehl (z.B. PERA *et al.*, 1997)
- Einsparungen im verfahrenstechnischen Bereich  
z.B. durch Optimierung der energieintensiven Aufmahlung
- Optimierung der Energieträger  
z.B. durch Verwendung von Altreifen, Plastikabfällen etc. zur Erzeugung der thermischen Energie (z.B. OBERSTE-PADTBERG *et al.*, 1992)
- Einsatz von sekundären Rohstoffen  
z.B. Flugaschen, Konverterschlacken, Bauxite, Laterite (z.B. PÖLLMANN *et al.*, 1995)
- Optimierung der Klinkerphasen und Entwicklung neuer „hydraulischer Systeme“  
(z.B. STRIGAC *et al.*, 1998)

Im Bereich der Optimierung der Klinkerphasen und Entwicklung neuer „hydraulischer Systeme“ sind folgende Forschungsbereiche hervorzuheben, deren Wirkungsprinzipien hier nur kurz zusammengefaßt werden sollen. Eine ausführliche Diskussion dieser Sonderzemente ist z.B. bei MEHTA (1978, 1980), LOCHER (1986) oder SAHU (1994) zu finden.

#### Fluoraluminat-Zemente

Durch Zumischung von CaF<sub>2</sub> zum Klinkerrohmehl kann die Bildungstemperatur des C<sub>3</sub>S wesentlich erniedrigt werden. Bei aluminatreichen Zementssystemen führt die CaF<sub>2</sub>-Komponente zur Bildung von C<sub>11</sub>A<sub>7</sub>•CaF<sub>2</sub>, das im Vergleich zum reinen C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>(CaOH)<sub>2</sub> (Mayenit) eine höhere hydraulische Aktivität zeigt.

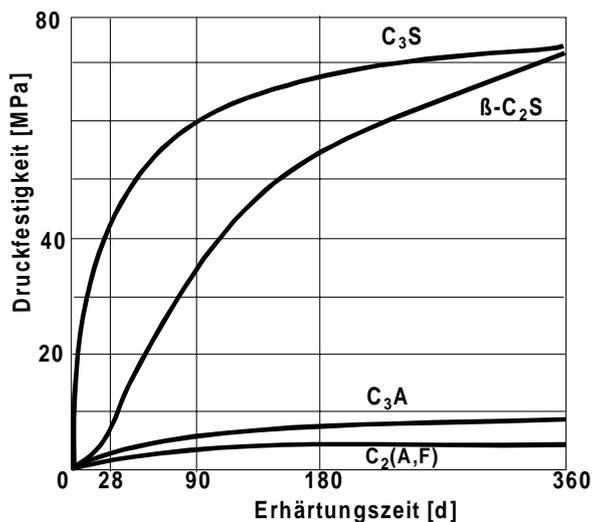
### Alinit-Zemente

Alinit-Zemente weisen gegenüber normalen Portlandzementen wesentlich niedrigere Herstellungstemperaturen auf. Ihre chemische Zusammensetzung entspricht ungefähr der von Portlandzementen mit einem Zusatz von zwischen 6 und 23 M.-%  $\text{CaCl}_2$ . (SAHU, 1994). Die hydraulische Reaktivität dieser Zemente beruht hauptsächlich auf der Bildung der Phase Alinit [ $\text{C}_{21}\text{S}_6\text{A}\cdot\text{CaCl}_2$ ]. Für die Herstellung von Alinit-Zementen eignen sich auch Abfallkomponenten, wie z.B. Müllverbrennungsrückstände (OBERSTE-PADTBERG *et al.*, 1992, PÖLLMANN *et al.*, 1995).

### Aktive Belit-Zemente

Belit-Zemente haben im Vergleich zu normalen Portlandzementen einen niedrigeren Kalkstandard. Bei der Herstellung kann dadurch Energie, die zur Dissoziation des  $\text{CaCO}_3$  benötigt wird, eingespart werden. Darüber hinaus findet die Bildung von Belit, im Vergleich zur Bildung von  $\text{C}_3\text{S}$  bei wesentlich niedrigeren Sintertemperaturen statt, was zu einer weiteren Energieeinsparung führt (KURDOWSKI *et al.*, 1997).

Mit  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  werden etwa die gleichen Endfestigkeiten erzielt wie mit  $\text{C}_3\text{S}$  (Abbildung 7). Je nach den Bildungsbedingungen kann  $\text{C}_2\text{S}$  nach CHROMY (1970) in mehreren Modifikationen vorliegen (Abbildung 8).



Beim Abkühlen von  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  gibt es je nach kristallinem Zustand zwei verschiedene Pfade der Phasenbildung. Wird im reinen System von feinkristallinem  $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$  ( $<5\ \mu\text{m}$ ) ausgegangen, geht die Umwandlung bis zum  $\beta_L\text{-C}_2\text{S}$  und das  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  kann beim Abkühlen bis auf Raumtemperatur nicht gebildet werden. Wird von grobkristallinem  $\alpha'_L\text{-C}_2\text{S}$  ausgegangen, so kann sich das  $\beta_H\text{-C}_2\text{S}$  bei einer Temperatur unter  $500\ ^\circ\text{C}$  in  $\gamma\text{-C}_2\text{S}$  umwandeln.

Abbildung 7: Druckfestigkeiten der reinen Klinkerphasen (HENNING *et al.*, 1989)

Da die Frühfestigkeiten von  $\beta\text{-C}_2\text{S}$  zu gering sind, wird bei der Herstellung von Belit-Zementen eine Aktivierung der Zemente angestrebt. Hierzu gibt es mehrere Möglichkeiten:

(1) Stabilisierung einer reaktiveren Modifikation durch schnelle Abkühlung:

Durch schnelle Abkühlung mit einer Abkühlungsrate von mindestens  $800\ \text{K}/\text{min}$  kann nach STARK *et al.* (1981) eine reaktivere  $\alpha$ -Modifikation stabilisiert werden. Durch die Stabilisierung der ( $\alpha$ - und  $\alpha'$ ) Hochtemperaturmodifikation können höhere Frühfestigkeiten erreicht werden (BLANCO-VARELA *et al.*, 1986).

(2) Stabilisierung einer reaktiveren Modifikation durch Einbau von Fremdionen:

Durch Einbau von Fremdionen kann eine reaktivere  $\alpha$ -Modifikation stabilisiert werden. Nach GOSH *et al.* (1984) kann die  $\alpha'_L$ -Modifikation durch Ba, Mg, Mn und B stabilisiert werden. Das  $\alpha'_H\text{-C}_2\text{S}$  wird durch K stabilisiert.

(3) Aktivierung durch Zumischung von Portlandzement:

Durch Zugabe kleiner Mengen an Portlandzement kann eine Beschleunigung der Belit-Hydratation erzielt werden (STARK *et al.* 1986).

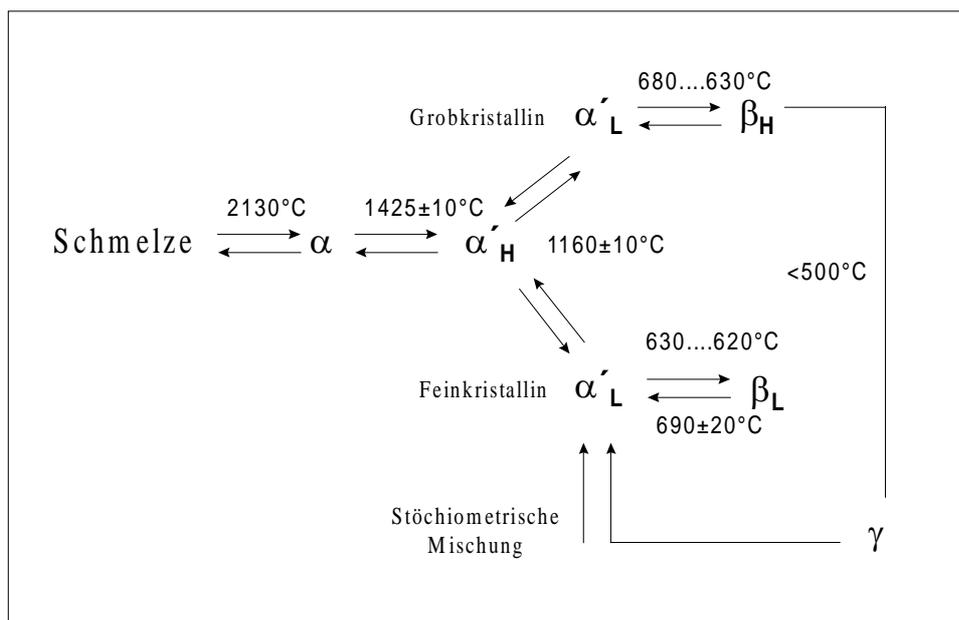


Abbildung 8: Bildung der C<sub>2</sub>S-Phasen (CHROMY, 1970)

### Sulfoaluminat-Belit-Zemente

Nach JANOTKA & KRAJCI (1999) ist der theoretische Energiebedarf zur Herstellung von Sulfoaluminat-Belit-Zementklinkern gegenüber Portlandzementklinkern etwa 400 kJ/kg niedriger. Außerdem können bei der Aufmahlung der Klinker im Vergleich mit Portlandzement bis zu 50% Energie eingespart werden (KURDOWSKI *et al.*, 1986). Die CO<sub>2</sub>-Emission bei der Herstellung von Sulfoaluminat-Belit-Zementen ist etwa um einen Faktor 2 geringer (SHARP *et al.*, 1999).

Die Reaktivität der Sulfoaluminat-Belit-Zemente beruht im wesentlichen auf folgenden Klinkerphasen:

- β-C<sub>2</sub>S (Belit)
- C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ (Ye'elimit)
- C<sub>2</sub>(A,F) (Calciumaluminatferrat)

Im Vergleich zu den Portlandzementen ist der Sulfatgehalt dieser Zemente relativ hoch. Nach SAHU & MAJLING (1993) können hohe Calciumaluminatferrat-Gehalte auftreten. Die C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄-Komponente sorgt für hohe Frühfestigkeiten der Zemente. Die Eigenschaften dieser Zemente werden wesentlich vom Verhältnis von C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄/CS̄ beeinflusst, was Auswirkungen auf das Verhältnis von AFm- zu AFt-Phasen im hydratisierten Produkt hat (DRÁBIK *et al.*, 1998). SUDHO *et al.* (1980) zeigten, daß diese Zemente bis zu 12 M.-% CaO ohne negative Auswirkungen aufnehmen können.

WANG & DENG (1986) beschreiben die Herstellung eines Sulfoaluminatzementes auf Basis eines eisenreichen Bauxits. Durch den Zusatz von Gips konnten früheste Zemente und Expansivzemente hergestellt werden. Bei Temperaturen um 1350 °C wurden die Phasen C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>AF und C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ gebildet. Diese als „Ferro-Aluminatzemente“ bezeichneten Zemente benötigen zur Herstellung vergleichsweise niedrige Temperaturen und weisen eine gute Mahlbarkeit auf. Sie zeigen einen stetigen Anstieg der Festigkeiten, sowie eine hohe Beständigkeit gegen chemischen Angriff und Frosteinwirkungen (BERETKA *et al.*, 1993; BERETKA *et al.*, 1994). Bei den Untersuchungen von WANG & DENG (1986) im System C-A-S-S̄ wurden folgende Phasen und Bildungsreaktionen festgestellt: „Bei einer Sintertemperatur von 1200 °C können drei Phasen, C<sub>2</sub>AS, C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>S̄ und C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ nebeneinander auftreten. C<sub>2</sub>AS wird bei 900 °C gebildet und verschwindet ab 1200 °C. Bei 1200 °C bis 1250 °C treten C<sub>2</sub>S, C<sub>5</sub>S<sub>2</sub>S̄ und C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ in einem System nebeneinander auf.“

Bei 1280 °C wird  $C_5S_2\bar{S}$  wieder aufgelöst und es entsteht  $C_2S$  und  $CaSO_4$ . Die Autoren stellten weiterhin fest, daß  $C_3S$  und  $C_4A_3\bar{S}$  nicht nebeneinander koexistieren können, wenn der  $CaSO_4$ -Anteil im System  $>5$  M.-% ist.

WANG & DENG (1986) stellten im System C-S-A-F- $\bar{S}$  den in Tabelle 3 dargestellten Reaktionsverlauf fest.

| Temperatur | Prozeß  |
|------------|---|
| 830 °C     | Dekarbonatisierung von $CaCO_3$                             |
| 1000 °C    | Bildung von $C_2AS$ und $C_4A_3\bar{S}$                     |
| 1150 °C    | Bildung von $C_2S$  |
| 1200 °C    | Zerfall von $C_2AS$   |
| 1250 °C    | Ende der Aufnahme von FeO in CaO                            |
| 1300 °C    | Bildung von $C_4A_3\bar{S}$ , $C_4AF$ , $C_2S$ und $CaSO_4$ |

Tabelle 3: Reaktionsverlauf bei Temperaturerhöhung im System C-S-A-F- $\bar{S}$  (WANG & DENG, 1986)

Weiterhin beschreiben sie den Reaktionsverlauf der Ferrate ab 1100 °C in der Reihenfolge:



PALOU & MAJLING (1995) gelang die Herstellung eines eisenreichen Sulfoaluminat-Belit-Zements aus Abmischungen mit industriellen Abfällen.

ZAHAROV (1969) entwickelte einen aluminatreichen Belit-Zement, bei dem gezielt versucht wurde, die Bildung von hydraulisch unreaktivem  $C_2AS$  und  $CAS_2$  zu unterdrücken. ZAHAROV (1969) machte sich zunutze, daß CA bzw.  $C_{12}A_7$  und  $\beta$ - $C_2S$  relativ schnell in einer Festkörper-Festkörper-Reaktion bei niedrigen Temperaturen gebildet werden können, und vermied bewußt die Einstellung eines Gleichgewichts.

### Eisenreiche Zemente (Ferozemente)

MICHAELIS (1901) führte für einen Zement, bei dem der Tonerdeanteil durch Eisen-, Mangan- oder Chromoxide ersetzt ist, den Ausdruck „Erzzement“ ein. Dieser Zement hatte ursprünglich ein sehr niedriges Aluminium-/Eisenoxidverhältnis von 0.25, das später auf einen Wert von 0.7 erhöht wurde (KÜHL, 1958).

FERRARI (1939) untersuchte als einer der ersten systematisch Zemente auf Basis von  $C_4AF$ . In der Literatur werden diese Zemente auch als „Ferrari-Zemente“ oder „Brown-millerit-Zemente“ bezeichnet. Die Ferrari-Zemente weisen einen hohen Widerstand gegen Angriff von sulfathaltigen Wässern auf, werden bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen hergestellt und zeigen geringe Wärmetönungen beim Abbinden. Darüber hinaus treten bei Ferrari-Zementen geringe Schwindzahlen auf.

SOLACOLU (1939) führte für Zemente mit einem Tonerdemodul größer als 1.5 den Begriff „Ferozemente“ ein. Eine Einteilung der Zemente nach Kühl (1958) anhand des Tonerdemoduls (TM) und des Silikatmoduls (SM) ist in Abbildung 9 (siehe auch Anhang A) dargestellt. SOLACOLU (1939) wies darauf hin, daß bei den eisenreichen Zementen im allgemeinen eine hohe Wasserempfindlichkeit (Gleichung 2) vorliegt, womit er den Festigkeitsabfall von Zementen bezeichnete, die mit einem überhöhten Wassergehalt verarbeitet werden. SOLACOLU untersuchte anhand von Kleinprismen die Wasserempfindlichkeit von synthetischen Zementen mit Tonerdemodulen zwischen 0 und 2.7 und Silikatmodulen zwischen 1 und 2.8.

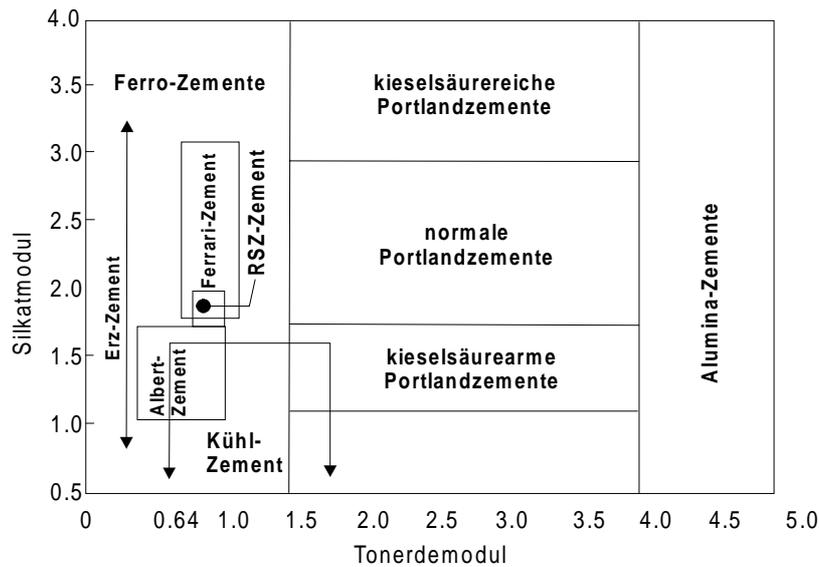


Abbildung 9: Modulverhältnisse von Zementen nach SOLACOLU (1939), geändert nach Kühl (1958)  
 $SM=SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)$ ,  $TM=Al_2O_3/Fe_2O_3$

|   |  |
|---|--|
| $\Delta\% = \frac{\pi_{w0.3} - \pi_{w0.5}}{\pi_{w0.3}} \cdot 100$ | <p><math>\Delta\%</math>=Wasserempfindlichkeit</p> <p><math>\pi_{w0.3}</math>=Festigkeit bei W/F=0.3</p> <p><math>\pi_{w0.5}</math>=Festigkeit bei W/F=0.5</p> |
|---|--|

Gleichung 2: Definition der Wasserempfindlichkeit nach SOLACOLU (1939)

Als Ergebnis zeigte sich, daß die am wenigsten wasserempfindlichen Zemente sich im Feld der „normalen“ Portlandzemente befinden (Abbildung 10).

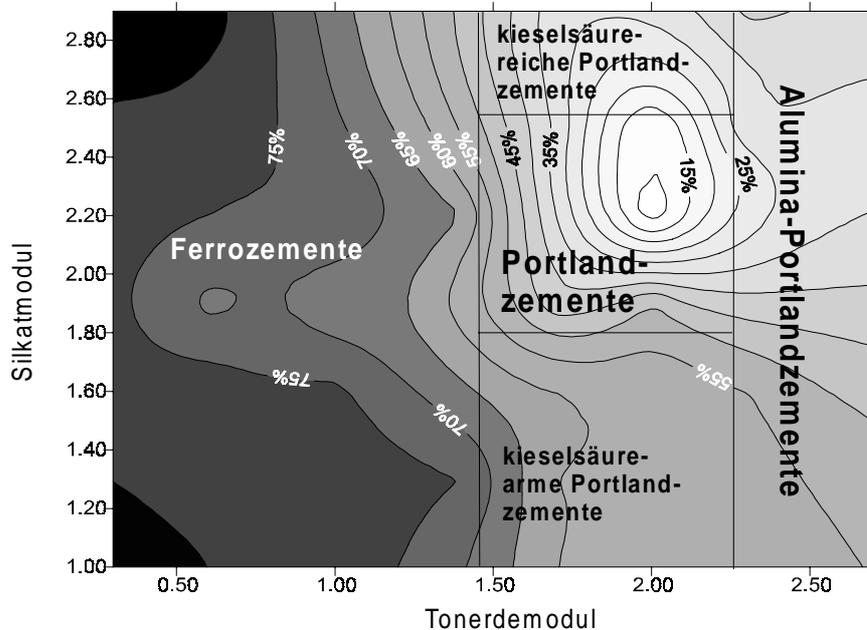


Abbildung 10: Wasserempfindlichkeit der eisenreichen Zemente nach SOLACOLU (1939)

MEHTA *et al.* (1978) beschreiben einen eisenreichen Zement mit 30 M.-%  $C_2S$ , 30 M.-%  $C_4AF$ , 20 M.-%  $C_4A_3S$  und 20 M.-%  $CS$ , der durch Sinterung aus geeigneten Abmischungen bei 1200 °C hergestellt wurde. MEHTA gibt 3-Tage-Festigkeiten von 19 MPa und 28-Tage-Werte von 50 MPa an.

## 2 Experimentelle Methodik

Der methodische Ablauf der Untersuchungen ist schematisch in Abbildung 11 dargestellt und wird in den folgenden Kapiteln näher erläutert. Im ersten Teil der Beschreibung der experimentellen Methodik wird die Herstellung der Abmischungen und deren Behandlung erläutert. Im darauffolgenden Teil werden die Methoden zur Untersuchung der mineralogischen, chemischen und physikalischen Parameter beschrieben.

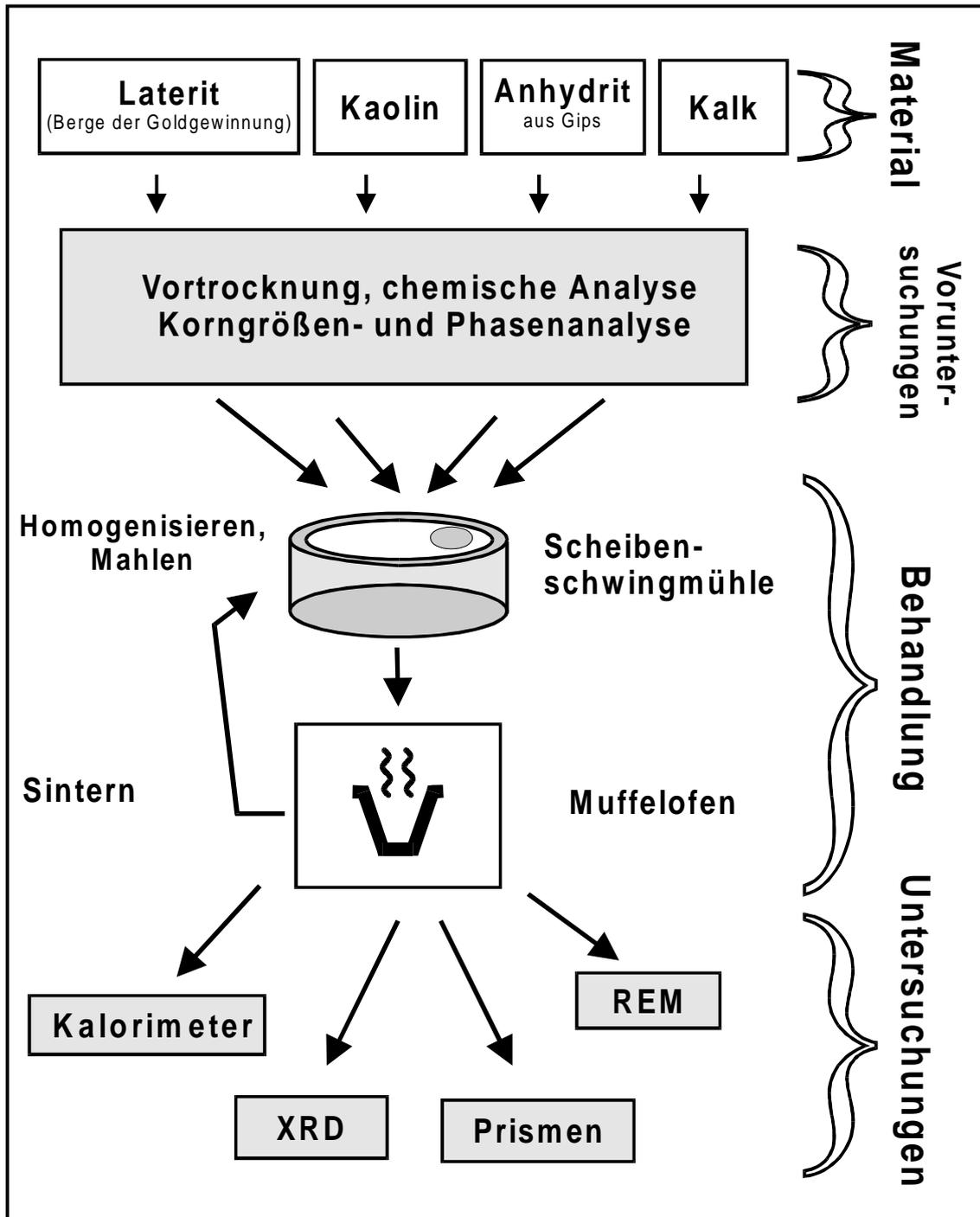


Abbildung 11: Schema der experimentellen Methodik

## 2.1 Präparationsverfahren

Bei der Beschreibung der Präparationsverfahren wird auf die Herstellung der Abmischungen und deren thermische Behandlung im Muffelofen eingegangen

### 2.1.1 Herstellung der Abmischungen

Zur Herstellung der Abmischungen für die Sinterversuche wurden die Komponenten LA, Kaolin und Kalk bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz vorgetrocknet. Anhydrit wurde durch die thermische Behandlung von Gips bei 1000 °C hergestellt. Soweit es nötig war, wurden die Komponenten für 2 Minuten in der Scheibenschwingmühle homogenisiert. Bei den Einwaagen wurde bei allen Komponenten der Gewichtsverlust bei 1000 °C berücksichtigt und entsprechend mehr eingewogen.

Die eingewogenen Abmischungen wurden vor dem ersten und nach jedem Sintergang 2 Minuten lang bei 700 U/min in der Scheibenschwingmühle (Typ Retsch RS1) gemahlen und homogenisiert. Als Mahlbehälter wurde für die Versuche mit LA ein Stahleinsatz verwendet, da hierbei die Kontaminierung des Probenmaterials mit Abrieb aus dem Mahlbehälter vernachlässigbar ist.

### 2.1.2 Sinterversuche

Die eingewogenen und homogenisierten Proben wurden in Korundtieglern in den bei 600 °C vorgeheizten Muffelofen gebracht. Anschließend wurde der Ofen in ½ h bis ¾ h auf die vorgewählte Temperatur hochgeheizt, um eine langsame Entwässerung des Tonanteiles des LA und eine langsame Entsäuerung des CaCO<sub>3</sub> zu ermöglichen. Die Proben wurden für 1½ h bei der Zieltemperatur im Ofen belassen und anschließend an Luft abgeschreckt. Danach wurden die Proben erneut aufgemahlen. Dieser Vorgang wurde einmal wiederholt.

Bei der thermischen Behandlung von mineralischen Rohstoffen können drei Reaktionsarten unterschieden werden (KÜHL, 1958):

1. **Fritten:** Erhitzungsvorgang, bei dem sich das behandelte Material im festen Zustand verdichtet, ohne daß eine flüssige Phase auftritt
2. **Sintern:** Erhitzungsvorgang, bei dem sich das behandelte Material verdichtet und teilweise in die flüssige Phase übergeht, ohne daß die feste Phase auch nur zeitweise verschwindet oder tropfbar flüssig wird
3. **Schmelzen:** Erhitzungsvorgang, bei dem sich das behandelte Gut verflüssigt

Die Mineralsynthesen in den vorliegenden Untersuchungen sollten hauptsächlich durch Sintern erzielt werden. Die Mineralbildung beim Fritten sind stark von der Korngröße des eingesetzten Materials und von dessen Homogenisierung abhängig.

Tritt Schmelzen auf, sind die gebildeten Phasen stark von der Abkühlgeschichte der Schmelze abhängig. Eine Unterscheidung der einzelnen Reaktionsarten ist im Laborversuch nicht immer eindeutig möglich. Wenn sich die Oberfläche der Probe dem Probengefäß angepaßt hatte und keine Kornaggregate mehr erkennbar waren, wurde von einem Schmelzen ausgegangen. Um zu einer Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu gelangen, wurden die Syntheseparameter, wie Probenmenge, Aufmahldauer, Tiegelmateriale und Abkühlgeschwindigkeit gleich gehalten.

Es war nicht beabsichtigt, die Versuchsdauer solange auszudehnen, bis sich ein Gleichgewicht einstellte, da dies unter technischen Bedingungen auch nicht angestrebt bzw. erreicht wird (HERATH-BANDA & GLASSER, 1978). Durch die Versuchsführung sollten reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden, was durch stichprobenartig durchgeführte Wiederholungsversuche überprüft wurde. Die Sinterung wurde in Korundtieglern durchgeführt. Nach SOURIE & GLASSER (1991) ist der Eintrag von Aluminium durch das Tiegelmateriale vernachlässigbar.

## 2.2 Charakterisierung des Untersuchungsmaterials

Die Ausgangsstoffe vor der Herstellung der Rohmehle und die Endprodukte nach der thermischen Behandlung wurden mineralogisch und chemisch charakterisiert.

Die gewählten Parameter der verwendeten Methoden werden im folgenden näher erläutert.

Die chemische Zusammensetzung des LA wurde mit RFA und ICP-OES bestimmt. Die Haupt- und Nebenbestandteile (>1 M.-%) wurden mit RFA ermittelt, die Spurenbestandteile wurden mit einem Königswasseraufschluß mittels ICP-OES gemessen. Die qualitative und semiquantitative Phasenanalytik wurde mit Röntgenpulverdiffraktometrie durchgeführt. Zur semiquantitativen Bestimmung des Kaolinitgehaltes des LA wurde die Thermogravimetrie/Differentialthermoanalytik eingesetzt. Das Reaktionsverhalten der Proben mit Wasser wurde mittels Wärmeflußkalorimetrie untersucht.

### 2.2.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Zur Durchführung der phasenanalytischen Untersuchungen stand ein Röntgenpulverdiffraktometer der Firma Siemens mit Bragg-Brentano-Geometrie ( $\Theta$ - $2\Theta$ ) zur Verfügung.

Die Bestimmung des qualitativen Phasenbestandes anhand der Röntgenpulverdiagramme wurde mit der Software Diffrac-AT (EVA 3.03) von SOCABIM (1993a) durchgeführt. Als Datenbank dienen die ICDD (JCPDS PDF-44). Dabei wurden die Richtlinien der JCPDS (HUBBARD, 1980) zur Auswertung von Röntgenpulverdiagrammen berücksichtigt.

Zur Untersuchung mittels Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) wurden die Proben nach dem letzten Durchgang im Muffelofen erneut aufgemahlen und in einem Probenträger präpariert.

Das Standardmeßprogramm für qualitative Messungen ist in Tabelle 4 angegeben.

| Messung                             |                     |
|-------------------------------------|---------------------|
| Schrittweite [ $^{\circ} 2\Theta$ ] | 0.03                |
| Betriebsart                         | kontinuierlich      |
| Zählzeit [s]                        | 1                   |
| Röhrenspannung [kV]                 | 40                  |
| Anodenstrom [mA]                    | 30                  |
| Röntgenstrahlung                    | Cu $K_{\alpha 1,2}$ |
| Sekundärmonochromator               | ja                  |
| Divergenzblende                     | variabel            |
| Sollerblende                        | variabel            |
| Bereich [ $^{\circ} 2\Theta$ ]      | 5-65                |

Tabelle 4: Meßparameter für die Röntgenpulveraufnahmen

Im allgemeinen sind mit der Pulverdiffraktometrie unter den beschriebenen Aufnahmebedingungen Phasen mit mindestens 2 M.-% Anteil erfaßbar.

Die Abschätzung der relativen Anteile einer Phase innerhalb einer Versuchsreihe wurde anhand der Peakhöhen charakteristischer Peaks durchgeführt. Aufgrund unterschiedlicher Überlagerungen der Peaks wurden nicht immer die gleichen Peaks ausgewählt. Die Bestimmung der Phasengehalte über die Peakflächenmethode erschien nicht sinnvoll, da nicht ausreichend überlagerungsfreie Peaks vorhanden waren.

Der relative Anteil einer Phase in den Tabellen des Ergebnisteiles wird durch die Anzahl der Kreuze (+) symbolisiert (Tabelle 5). Ein Strich (-) bedeutet, daß die Phase nicht nachweisbar war.

| Symbole | Bedeutung                            |
|---------|--------------------------------------|
| ++++    | sehr viel vorhanden                  |
| +++     | viel vorhanden                       |
| ++      | wenig vorhanden                      |
| +       | sehr wenig vorhanden                 |
| -       | röntgenographisch nicht nachgewiesen |

Tabelle 5: Einteilung zur semiquantitativen Phasenbestimmung

Die auf diese Weise vorgenommenen Abschätzungen sind nur innerhalb der jeweiligen Versuchsreihen vergleichbar. Quervergleiche der Abschätzungen zwischen verschiedener Versuchsreihen sind nur eingeschränkt möglich.

Die Aussagekraft der angewandten Methode reicht aus, um Schlüsse über die Phasenbildung bei Zu- oder Abnahme einer Zumischungskomponente machen zu können.

### 2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen ermöglichen es, die Morphologie und Detaileigenschaften einzelner Körner zu untersuchen. Über die Korngestalt und die Elementbestimmung mittels EDX lassen sich Aussagen über die vorliegende Mineralphase treffen.

Diese Untersuchungen wurden mit einem Rasterelektronenmikroskop der Firma JEOL (JSM 6300) mit gekoppelter energiedispersiver Röntgenanalytik (EDX) durchgeführt. Um die Probenoberfläche elektrisch leitend zu machen, wurden die Proben für 200 Sekunden mit Gold bedampft. Für die EDX-Analysen wurden die Proben mit Kohlenstoff bedampft. Als Anregungsspannung des Elektronenstrahls wurden 15 kV gewählt. Es wurde ein Arbeitsabstand von 15 mm und ein Strahlstrom von  $1 \cdot 10^{-8}$  A eingestellt.

### 2.2.3 Röntgenfluoreszenzanalytik

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien wurden Röntgenfluoreszenzanalysen an einem Spektrometer der Firma Siemens (SRS 3000) durchgeführt. Die Auswertung der Meßergebnisse für die Hauptelemente erfolgte über das Auswerteprogramm „Geoquant“ (SOCABIM, 1993b). Dazu wurde eine Kalibrierung mit einem Bauxit und einem Granit bekannter Zusammensetzung vorgenommen.

Für die Messung mittels RFA wurden Pulvertabletten aus einer Mischung von Probenmaterial und Wachs (Verhältnis Probe:Hoechstwachs=6:1) hergestellt. Das Probenmaterial wurde für die Herstellung der Tabletten für 10 Minuten bei 1200 U/min in der Scheibenschwingmühle aufgemahlen.

### 2.2.4 ICP-OES (optische Emissionsspektroskopie)

Die Bestimmung der Spurenelemente des LA wurde mittels ICP-OES (induktiv-gekoppeltes Plasma optische-Emissionsspektrometrie, Zeiss-Jena Plasmaquant 110) durchgeführt.

Bei dem Verfahren werden die zu analysierenden Flüssigkeiten zu einem feinen Aerosol zerstäubt und in einer Plasmaflamme bei etwa 10 000 °C ionisiert. Die durch die thermische Anregung gebildeten charakteristischen Emissionslinien werden über einen Gittermonochromator und einen Photomultiplier erfaßt und digital registriert. Die Bestimmung der Konzentration erfolgt über die Kalibrierung mit Standardlösungen.

Für die Herstellung der Lösungen wurden die aufgemahlenen Proben mit Königswasser im Autoklaven bei 95 °C aufgeschlossen. Ein geringer unlöslicher Rest wurde abfiltriert.

## 2.2.5 UV-VIS-Spektroskopie

Zur Bestimmung des  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehaltes wurde ein Spektrometer der Firma Dr. Lange (CADAS 100) verwendet. Die Methode nützt aus, daß  $\text{Fe(II)}$ - Ionen mit 1,10-Phenantrolin eine orange-rote Komplexverbindung bilden. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt über die Messung der Lichtabsorption bei einer Wellenlänge von 428 nm.

10 mg der Probe wurden mit 1m HCl im Autoklaven bei 80 °C vollständig aufgeschlossen. Die Lösung wurde mit Phenantrolin-Lösung versetzt und mit NaOH auf einen pH-Wert von 1 eingestellt und anschließend im Spektrometer vermessen.

## 2.2.6 Thermogravimetrie/Thermodifferentialanalyse

Die thermogravimetrischen Untersuchungen und Thermodifferentialanalysen wurden mit einer TG/DTA der Firma Seiko (TG/DTA 320 U) durchgeführt.

Dazu wurden 10 mg der zu untersuchenden Probe in einen Pt-Tiegel eingewogen. Als Referenz diente ein leerer Pt-Tiegel. Der untersuchte Temperaturbereich betrug 50 °C bis 1100 °C mit einer Aufheizrate von 10 °K/min.

## 2.2.7 Wärmeflußkalorimetrie

Die Beurteilung der hydraulischen Reaktivität der Proben erfolgte mittels Wärmeflußkalorimetrie. Bei der Wärmeflußkalorimetrie wird die Hydratationswärme einer Substanz als Funktion der Zeit gemessen. Für die Untersuchung der bei der Hydratation der synthetisierten Phasen frei werdenden Wärmemenge wurde ein von KUZEL (1984) konstruiertes und von PÖLLMANN *et al.* (1991) weiterentwickeltes Wärmeflußkalorimeter verwendet.

### 2.2.7.1 Geräteparameter

Bei dem verwendeten Typ von Wärmeflußkalorimeter wird über ein Bi-Te-Thermoelement die Temperaturdifferenz zwischen einem Meß- und einem Referenztiegel erfaßt. Das Kalorimeter ist mit der Umgebung durch eine definierte Wärmeleitstrecke verbunden. Bei exothermen oder endothermen Reaktionen entsteht eine Temperaturdifferenz zwischen dem Referenz- und dem Meßtiegel und bis zur Einstellung von isothermalen Bedingungen fließt Strom. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 12 wiedergegeben.

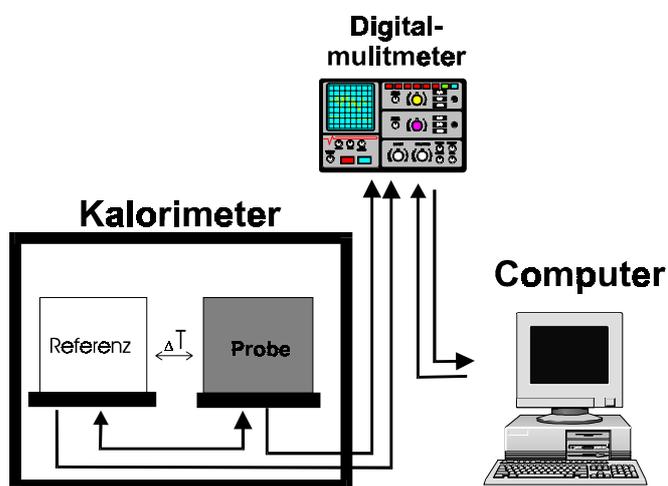


Abbildung 12: Schema des Versuchsaufbaus zur Wärmeflußkalorimetrie

Für die rechnergesteuerte Meßwertnahme und Datenverarbeitung wurde ein eigenes Computerprogramm auf Basis der Entwicklersoftware Testpoint 3.0 (CAPITAL EQUIPMENT COOPERATION, 1995) programmiert. Das Programm ermöglicht die rechnergesteuerte Abfrage der über ein Digitalmultimeter ermittelten Spannungsdifferenz zwischen Referenz- und Probetiegel. Diese Spannungsdifferenz wird über einen vorher ermittelten Kalibrationsfaktor in einen Wärmewert [mW] umgerechnet.

Das speziell auf die Anforderungen der Wärmeflußkalorimetrie angepaßte Steuer- und Auswerteprogramm ermöglicht die online-Darstellung und -Auswertung der Meßergebnisse.

Für die Auswertung der Wärmeflußkurven durch Integration des Wärmehalts wurde ein eigenes Modul programmiert.

Die für Standardmessungen verwendeten Parameter sind in Tabelle 6 dargestellt.

|                  |        |
|------------------|--------|
| Meßintervall     | 90 sec |
| Probenmenge      | 1 g    |
| Wasser/Feststoff | 1/1    |
| Integrationszeit | 5 sec  |
| Referenztiegel   | leer   |
| Meßbereich       | 0.2 V  |

Tabelle 6: Geräteparameter des Wärmeflußkalorimeters

Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte über einen Metallfilmwiderstand von 10000  $\Omega$ , der direkt in die Proben Tiegel eingesetzt wurde. Über den Widerstand wird eine definierte elektrische Leistung abgegeben. Aus dem Verhältnis von abgegebener Leistung zu dem am Digitalmultimeter gemessenen Signal ergibt sich der Kalibrationsfaktor K, der temperaturabhängig ist.

### 2.2.7.2 Versuchsaufbau

Für die Untersuchung der Reaktionswärme wurde jeweils ein Gramm Substanz verwendet. Das Anmachwasser wurde nach der Herstellung des thermischen Ausgleichs im Kalorimeter mit einer Spritze in die Tiegel eingespritzt, so daß der Wärmeeintrag durch die Präparation so gering wie möglich gehalten wurde (CEMBUREAU, 1977; HILLS *et al.*, 1994).

Es wurde jeweils 1 ml Wasser zu 1 g Probe gegeben (W/F=1). Die Wärmemenge, die mit dem Einspritzen des Wassers in das System eingetragen wird und unvermeidbar ist, ist nach spätestens 15 bis 20 Minuten vernachlässigbar klein.

### 2.2.7.3 Auswertung und Bestimmung der hydraulischen Reaktivität

Die bei der Hydratation ablaufenden exothermen Reaktionen umfassen Adsorptions-, Hydrolyse- und Hydratationsreaktionen. Die Einteilung der Stadien der Hydratation erfolgte entsprechend der Einteilung der Hydratationsphasen von Portlandzementen nach TAYLOR (1997) und HENNING *et al.* (1989):

#### I. präinduktive Phase bzw. Anfangsperiode:

sofort nach dem Kontakt mit dem Anmachwasser kommt es zu einer starken, relativ kurzen Anfangsreaktion

#### II. induktive (dormante) Phase oder Ruheperiode:

nach der präinduktiven Phase folgt eine Phase, in der sich die Reaktion verlangsamt und ein Wärmeminimum erreicht

#### III. Beschleunigungsphase:

nach der induktiven Phase beschleunigt sich die Reaktion und erreicht typischerweise nach mehreren Stunden ein Hydratationsmaximum

#### IV. Verzögerungsphase oder Abklingperiode

die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt langsam in einem Zeitraum von mehreren Stunden bis mehreren Tagen wieder ab

Bei der Beurteilung der Ergebnisse der Kalorimeterversuche muß berücksichtigt werden, daß mehrere Faktoren Einfluß auf das Hydratationsverhalten der Substanzen haben:

1. Phasenbestand und „Phasenbildung“ (Abkühlgeschwindigkeit etc.)
2. spezifische Oberfläche bzw. Korngrößenspektrum
3. Druckbeanspruchung beim Aufmahlen der Körner
4. Hydratationstemperatur
5. Wasser/Feststoff-Verhältnis

Es wurde versucht, die oben genannten Einflüsse durch gleiche Behandlung aller Proben möglichst zu minimieren. An Stichproben wurde die Kornverteilung mittels Lasergranulometrie überprüft.

Zur Abschätzung der bei der Hydratation frei werdenden Energie, die ein Maß für die hydraulische Reaktivität der Proben ist, wurde jeweils die Fläche unter dem Hauptpeak bis zur Basislinie berechnet. Die über den Zeitraum  $t_1$  bis  $t_2$  abgegebene Wärmemenge  $Q$  berechnet sich über folgende Formel (Gleichung 3).

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} P dt = \int_{t_1}^{t_2} K(T) \cdot U dt - Q_0$$

$P$  = Wärmefluß in [mW]  
 $K$  = Kalibrationsfaktor  
 $U$  = gemessene Spannung [mV]  
 $T$  = Temperatur  
 $Q_0$  = Wärmemenge der Basislinie

Gleichung 3: Berechnung der Wärmemenge

Zur rechnergestützten Auswertung wird diese Formel für zwischen den Einzelmessungen gleichbleibende Zeitabstände  $\Delta t$  mit der SIMPSON-Regel (Gleichung 4) angenähert.

für  $y=f(t)$  von  $t=t_0$  bis  $t=t_2$  gilt näherungsweise:  $\frac{1}{3} [f(t_0) + 4f(t_1) + f(t_2)] \cdot [t_2 - t_0]$

Gleichung 4: Formel zur Berechnung der Wärmemenge

Als Anfang der Integration ( $t_1$ ) wurde das erste Minimum nach der Anfangsreaktion (präinduktive Phase) gewählt. Als Endpunkt der Integration ( $t_2$ ) wurden Zeitwerte ausgesucht, nach denen keine wesentliche Wärmereaktion mehr feststellbar war. Trat kein ausgeprägter Wärmepeak auf, konnte kein Wert für den Wärmepeak angegeben werden.

## 2.2.8 Wassergehalt und Glühverlust

Der Wassergehalt wurde nach DIN 38414 TEIL 2 (1985) durch Trocknung der feuchten Probe bei 105 °C bestimmt. Die Bestimmung des Glühverlustes wurde in Anlehnung an DIN 38414 TEIL 3 (1985) durchgeführt. Anstatt der in der Norm vorgeschriebenen Temperatur von 550 °C wurde abweichend davon bei 1000 °C geglüht, da die Proben einen hohen Anteil an Tonmineralen erwarten ließen, die bei 550 °C nur teilweise dehydratisieren bzw. dekarbonatisieren.

## 2.2.9 Korngrößenanalyse und Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Für die kalorimetrischen Bestimmungen und die Festigkeitsuntersuchungen ist zum Vergleich der Proben ein annähernd gleiches Korngrößenspektrum bzw. eine ähnliche spezifische Oberfläche wichtig. An ausgewählten Proben wurde das Korngrößenspektrum für die kalorimetrischen Untersuchungen überprüft. Für die Festigkeitsuntersuchungen wurden die spezifische Oberfläche nach Blaine bestimmt.

### 2.2.9.1 Korngrößenanalyse durch Siebung und Lasergranulometrie

Die Korngrößenverteilung des LA wurde bis zu einer Korngröße  $>20 \mu\text{m}$  durch Naßsiegung bestimmt.

Die Korngrößenverteilung an den aufgemahlten Syntheseprodukten wurde mit Hilfe eines Lasergranulometers (CILAS 920) in einer Suspension mit Isopropanol durchgeführt. Das Gerät erfaßt die Korngrößenverteilung in einem Bereich zwischen  $0.7$  und  $400 \mu\text{m}$  und untergliedert in 30 Korngrößenklassen.

Die Korngrößenbestimmung mittels Lasergranulometrie ist eine Methode, die die Projektionsfläche der Teilchen anhand der Beugung des Laserstrahls an den Teilchenrändern ermittelt. Über die Fläche wird auf das Volumen der Teilchen geschlossen. Bei der Berechnung der Volumenanteile einer bestimmten Korngröße wird davon ausgegangen, daß die Teilchen annähernd kugelförmig sind.

### 2.2.9.2 Spezifische Oberfläche nach Blaine

Bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Blaine wird der Widerstand eines definierten Schüttbetts gegen durchströmende Luft gemessen. Je feiner das zu untersuchende Material ist, desto weniger Luft kann bei gleicher Porosität des Schüttbetts (d.h. Packungsdichte) durchströmen.

Die spezifische Oberfläche wurde nach Gleichung 5 berechnet:

$$O_{sp} = \frac{K \cdot \sqrt{e^3}}{\rho \cdot (1-e) \cdot \sqrt{10\eta}} \cdot \sqrt{t}$$

$O_{sp}$  = Spezifische Oberfläche in  $\text{cm}^2/\text{g}$

$e$  = Porosität

$t$  = Durchlaufzeit in Sekunden

$\rho$  = Dichte des Materials in  $\text{g}/\text{cm}^3$

$\eta$  = Dynamische Viskosität der Luft in  $\text{Pa} \cdot \text{s}$

$K$  = Gerätekonstante

Gleichung 5: Spezifische Oberfläche nach BLAINE

Das Meßgerät wurde mit zwei Quarzstandards bekannter spezifischer Oberfläche kalibriert ( $2910 \text{ cm}^2/\text{g}$  und  $4100 \text{ cm}^2/\text{g}$ ). Als Dichte der Sinterprodukte wurde ein Wert von  $3.0 \text{ g}/\text{cm}^3$  eingesetzt.

## 2.2.10 Festigkeitsmessungen an Kleinprismen

Zur Bestimmung der Festigkeitseigenschaften der Syntheseprodukte wurden nach 28 Tagen Biegezugfestigkeiten an Prismen gemessen. Wegen der geringen Probenmengen mußten die Untersuchungen an Kleinprismen im Format  $1.5 \text{ cm} \cdot 1.5 \text{ cm} \cdot 6 \text{ cm}$  durchgeführt werden. Die Festigkeiten von Kleinprismen sind nach MÜLLER *et al.* (1985) nicht direkt mit den Festigkeiten von Prismen, die nach EN 196 TEIL 1 (Prüfverfahren für Zement. Bestimmung der Festigkeit) hergestellt wurden, korrelierbar. Zum Vergleich wurden Kleinprismen aus einem handelsüblichem Portlandzement (CEM I 32.5R) hergestellt.

Das Verfahren zur Herstellung der Prismen wurde in Anlehnung an die EN 196 TEIL 1 durchgeführt. Die davon abweichenden Methoden zur Herstellung und Messung werden im folgenden erläutert.

### Probenpräparation

Zur Herstellung der Kleinprismen wurden jeweils  $200 \text{ g}$  Probenmaterial nach dem bereits beschriebenen Verfahren (Kapitel 2.1.1) hergestellt. Die Proben wurden durch Nachmahlung auf einem Blaine-Wert von  $4800 \text{ cm}^2/\text{g} \pm 100 \text{ cm}^2/\text{g}$  eingestellt.

Für die Abmischungen mit Portlandzement wurde den Proben ein handelsüblicher Portlandzement (CEM I 32.5R) zugemischt und anschließend durchmischt.

### Herstellung und Lagerung der Kleinprismen

Zur Herstellung der Kleinprismen wurden Kleinprismenformen der Prismengröße 1.5 cm • 1.5 cm • 6 cm verwendet. Die Herstellung der Prismen erfolgte in Anlehnung an die EN 196. Die hier verwendeten kleineren Prismenformen machten Abweichungen von dem in der Norm beschriebenen Verfahren notwendig. Das Verfahren zur Herstellung der Prismen ist in Tabelle 7 zusammenfaßt. Um eine gleichmäßige Verarbeitung aller Proben und eine gute Homogenisierung des Leims zu gewährleisten, wurde ein W/F von 0.6 gewählt.

| Zeit          | Vorgang  |
|---------------|--|
| 0...45 sec    | Zugabe der Probe zum Anmachwasser und Durchmischung  |
| 60...90 sec   | Einfüllen der ersten Schicht in die Prismen auf dem Vibrationstisch<br>(etwa Hälfte der Prismenform) |
| 90...120 sec  | Vibrieren auf dem Vibrationstisch  |
| 120...150 sec | Einfüllen der zweiten Schicht in die Prismen auf dem Vibrationstisch                                 |
| 150...210 sec | Vibrieren<br>Prismenform wird bei 100% Raumfeuchtigkeit gelagert                                     |
| 24 h          | Entformung und anschließende Unterwasserlagerung   |
| 28 Tage       | Messung der Biegezugfestigkeit   |

Tabelle 7: Verfahren zur Herstellung der Kleinprismen

### Biegezugfestigkeiten

Die Biegezugfestigkeit der Prismen wurde nach 28 Tagen mittels Dreipunktbiegung bestimmt. Zur Berechnung der Festigkeitswerte ( $R_f$ ) wurde folgende Formel verwendet:

$$R_f = \frac{1.5 \cdot F \cdot l}{b \cdot h^2} \left[ \frac{N}{m^2} \right]$$

F: am Probekörper wirkende Höchstkraft beim Bruch  
l: Länge des Abstands zwischen den Auflagern (25 mm)  
b: Breite des Probekörpers  
h: Dicke des Probekörpers

Gleichung 6: Berechnung der Biegezugfestigkeit

## 2.3 Berechnungen zum Phasengehalt der Sinterprodukte

Anhand der chemischen Zusammensetzung der Abmischungen lassen sich die theoretisch maximal möglichen Phasenanteile einer Phase berechnen. Zur Abschätzung des hydraulischen Potentials der gesinterten Abmischungen wurden Berechnungen über die maximal möglichen Mengen an  $C_2S$  und  $C_4A_3\bar{S}$  durchgeführt.

Für die Berechnung der Phasenbildung an  $C_2S$  wurde davon ausgegangen, daß alles zur Verfügung stehende CaO bzw.  $SiO_2$  zur Bildung von  $C_2S$  beitragen kann. Dies berücksichtigt nicht, daß sowohl CaO als auch  $SiO_2$  in anderen Phasen gebunden werden können, was zu einem Überbefund der berechneten Menge an maximal möglichem  $C_2S$  führt. Als weiteres wurde für die Berechnungen der Einbau von Fremdionen in die Struktur des  $C_2S$  vernachlässigt. Diese Vereinfachung führt wiederum zu einem Minderbefund der berechneten Menge. Bei der Berechnung für die Mineralphase  $C_4A_3\bar{S}$  wurde vernachlässigt, daß sich bei Temperaturen über 1000 °C  $SO_3$  vom Anhydrit ( $CaSO_4$ ) abspalten kann und damit dem System verloren geht (PLIEGO-CUERVO, Y.; GLASSER, F. P., 1977).

### 3 Versuchsprogramm

Als Basis für weitere Untersuchungen wurde das Untersuchungsmaterial zuerst mineralogisch und chemisch charakterisiert. Die verschiedenen Versuchsabschnitte der Untersuchungen sind in Abbildung 13 als Flußdiagramm zusammengefaßt.

In der darauffolgenden Phase der Untersuchungen (**Versuchsreihen A**) wurde der lateritische Abfall (LA) mit verschiedenen Anteilen an Kalk ( $\text{CaCO}_3$ ) abgemischt und bei Temperaturen zwischen  $800\text{ °C}$  und  $1200\text{ °C}$  im Muffelofen thermisch behandelt. Die Syntheseprodukte wurden auf ihren Phasenbestand und ihre hydraulische Reaktivität hin untersucht.

Bei den unter den **Versuchsreihen B** zusammengefaßten Untersuchungen werden Abmischungen des LA mit Kalk, Kaolin und Anhydrit bei  $1100\text{ °C}$  beschrieben. Die zwei Komponenten Kaolin und Anhydrit sollten die Bildung von hydraulisch reagierenden Phasen, wie Calciumaluminatferrate, Calciumsilikate und Calciumaluminatsulfate fördern.

Unter den **Versuchsreihen C** sind Abmischungen des LA mit Kalk, Kaolin und Anhydrit, die bei  $1200\text{ °C}$  gesintert wurden, zusammengefaßt. Die Syntheseprodukte wurden auf ihren Phasenbestand und ihre hydraulische Reaktivität hin untersucht.

In den **Versuchsreihen D** wurde zu ausgewählten Sinterproben Portlandzement zugemischt. Hierbei wurden insbesondere die Ergebnisse der Kalorimeterversuche mit den gemessenen Biegezugfestigkeiten der Prismen verglichen.

Die unter A-D zusammengefaßten Versuchsreihen wurden durch Untersuchungen zur Mineralphase  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  und durch Untersuchungen im System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ergänzt.

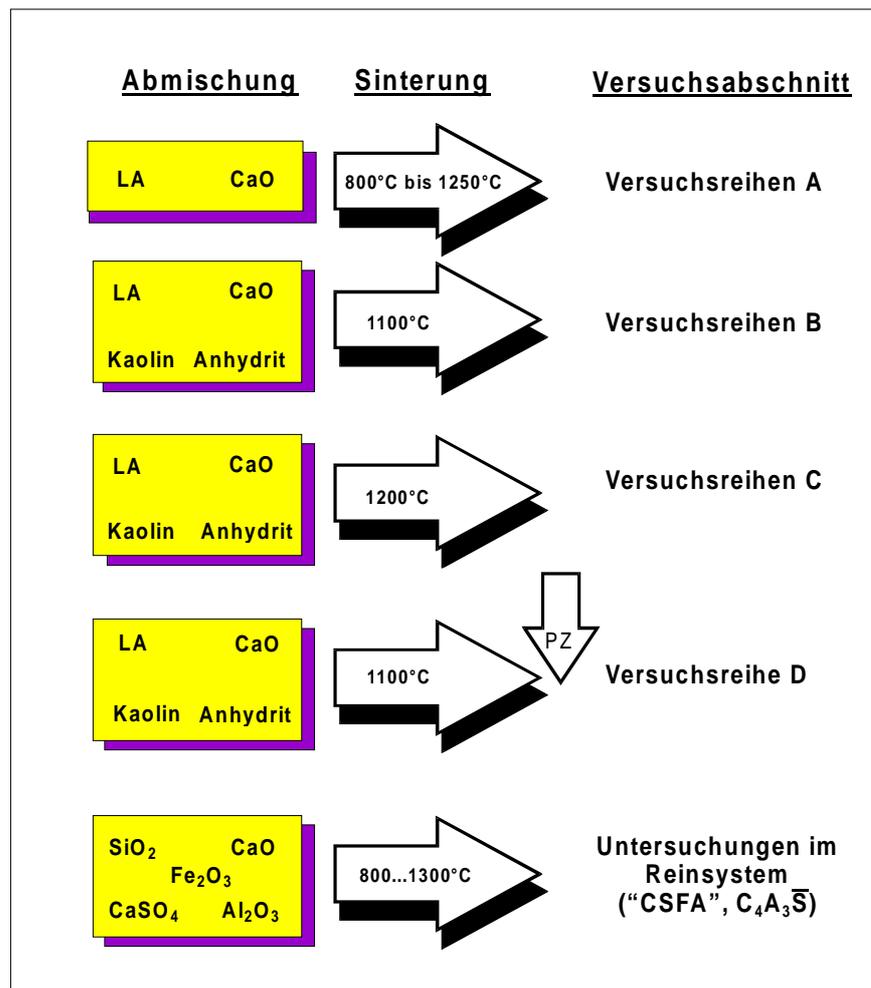


Abbildung 13: Schema des Versuchsprogramms

## 4 Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten wird zuerst auf die chemische und mineralogische Charakterisierung der Ausgangsstoffe eingegangen. Danach folgt die Beschreibung der Ergebnisse der Sinterversuche.

### 4.1 Chemische und mineralogische Charakterisierung der Ausgangsstoffe

Als Ausgangspunkt für die Zusammenstellung der Abmischungen wurden die Ausgangsstoffe der Synthesen, d.h. der LA und die Zumischungskomponenten chemisch und mineralogisch charakterisiert. Die Untersuchungen der Korngrößenfraktionen sollten eine Anreicherung von Mineralphasen in einzelnen Korngrößenfraktionen überprüfen.

#### 4.1.1 Lateritischer Abfall (Restmaterial)

Eine rasterelektronische Aufnahme des LA (Abbildung 14) zeigt Körner von ca. 20 µm Durchmesser. Die Mineralkörner sind von eisenoxidischen Bezügen überzogen und zu Kornaggregaten verwachsen. Die Ergebnisse der chemischen Analyse der Haupt- und Nebenelemente sind in Tabelle 8 dargestellt. Probe 1 wurde für die Untersuchungen der Phasenbildungen und der hydraulischen Reaktivität verwendet. Probe 2 war das Ausgangsmaterial zur Herstellung der Kleinprismen.

| Oxide                          | Probe 1 | Stdw. | Probe 2 | Stdw. |
|--------------------------------|---------|-------|---------|-------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 62.5    | ±3.4  | 58.5    | ±2.9  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 14.3    | ±0.8  | 16.3    | ±0.8  |
| SiO <sub>2</sub>               | 11.2    | ±1.4  | 13.4    | ±1.1  |
| TiO <sub>2</sub>               | 1.1     | ±0.1  | 1.3     | ±0.1  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0.6     | ±0.05 | n.b.    |       |
| CaO                            | 0.3     | ±0.1  | 0.3     | ±0.1  |
| Rest                           | 0.8     |       | 1.6     |       |
| Glühverlust                    | 9.1     | ±0.5  | 9.7     | ±0.6  |

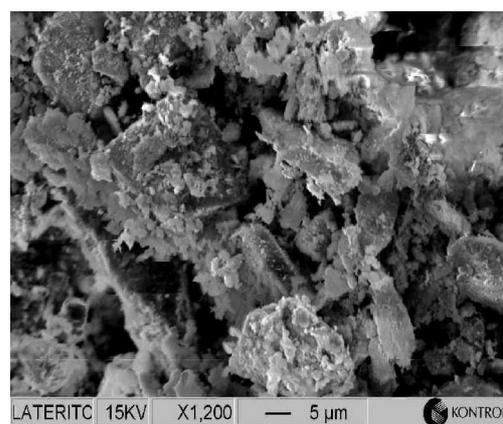


Tabelle 8: Haupt- und Nebenelementkonz. des LA (M.-%./Tr.)

Abbildung 14: REM-Aufnahme des Untersuchungsmaterials (Probe 1)

| [mg/kg] | MnO  | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | Cd | Cu   | Ni | Pb  | As | Ba  | Co | Cr  | Zn  |
|---------|------|-------------------|------------------|----|------|----|-----|----|-----|----|-----|-----|
| Konz.   | 2400 | 420               | 760              | 10 | 1700 | 46 | 230 | 35 | 150 | 30 | 90  | 210 |
| Stdw.   | ±400 | ±150              | ±200             | ±3 | ±400 | ±5 | ±30 | ±5 | ±30 | ±5 | ±30 | ±30 |

Tabelle 9: Spuren- und Nebenelementkonz. (Tr., ICP-OES) des lateritischen Materials (Probe 1)

Wie aus Tabelle 8 hervorgeht, ist die chemische Zusammensetzung der beiden Proben aus unterschiedlichen Probennahmen vergleichbar.

In Tabelle 10 ist die durchschnittliche mineralogische Zusammensetzung des bei der Goldgewinnung in Igarapé Bahia anfallenden Deponiematerials nach COSTA *et al.* (1996) angegeben.

Aus dem Chemismus der Probe lassen sich die mineralogischen Phasenteile berechnen. Dabei wurde davon ausgegangen, daß das gemessene SiO<sub>2</sub> vollständig aus dem Kaolinit stammt.

Aus dem daraus berechneten Kaolinitgehalt läßt sich der Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  errechnen, der dem Kaolinit zugeordnet wird. Das restliche  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergibt den Anteil an Gibbsit. Das  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  der chemischen Analyse wurde zusammenfassend den Phasen Goethit und Hämatit zugeschrieben. Der Gehalt an Al-Phosphat und Anatas wurde bei den Berechnungen vernachlässigt.

| Mineralphase      | min. Anteil [M.-%] | max. Anteil [M.-%] | LA [M.-%] | Stdw. [M.-%] |
|-------------------|--------------------|--------------------|-----------|--------------|
| Hämatit           | 40                 | 73                 | 70.7      | ±4           |
| Goethit, Maghemit | 0                  | 13.3               |           |              |
| Kaolinit          | 12.8               | 41                 | 23.8      | ±4           |
| Gibbsit           | 4                  | 25                 | 5.4       | ±2           |
| Anatas            | 0.7                | 1.6                | -         |              |
| Al-Phosphat       | 0.6                | 1.6                |           |              |

Tabelle 10: Mineralogische Zusammensetzung von Deponieproben der Mine Igarapé Bahia (COSTA et al., 1996) und Zusammensetzung der LA-Probe, errechnet aus dem Chemismus

Bei Untersuchungen mit TG/DTA werden die ersten Phasenumwandlungen des LA ab etwa 300 °C sichtbar (Abbildung 15). Bei dieser Temperatur entwässert zuerst der Goethit und gleich darauf (bei 315 °C) der Gibbsit. Die Entwässerung von Kaolinit beginnt ab etwa 420 °C. Die exotherme Reaktion der Transformation von Kaolinit zu Mullit findet bei 1000 °C statt.

In Tabelle 11 sind die Reaktionspeaks der thermogravimetrischen Analyse aufgelistet und mit Werten von PERA et al. (1992) verglichen.

| Peak      | LA [°C]   | afrikanischer Laterit [°C] | Reaktion                              |
|-----------|-----------|----------------------------|---------------------------------------|
| endotherm |           | 100...110                  | Abgabe des freien Wasser              |
| endotherm | 300...334 | 320...335                  | Entwässerung von Gibbsit und Goethit  |
| endotherm | 450       | 560...580                  | Entwässerung von Kaolinit             |
| exotherm  | 997       | 920...940                  | Transformation von Kaolinit zu Mullit |

Tabelle 11: Reaktionspeaks des LA im Vergleich mit Literaturangaben über einen afrikanischen Laterit (PERA et al., 1992)

RINGSHOLT (1976) gibt folgende Gleichung zur Abschätzung des Kaolinitgehaltes in Lateriten an:

$$M. - \%(\text{Kaolinit}) = \frac{M_m(\text{Kaolinit}) \cdot M. - \%(\text{Wasser})}{2 \cdot M_m(\text{Wasser})} = \frac{258.2 \cdot M. - \%(\text{Wasser})}{2 \cdot 18}$$

$M_m$  = relative Molmasse

Gleichung 7: Berechnung des Kaolinitgehaltes

Setzt man den Masseverlust zwischen 430 °C und 920 °C (Abbildung 15) als den Wasserverlust von Kaolinit, errechnet sich daraus ein Kaolinitgehalt von  $17.2 \pm 3$  M.-%.

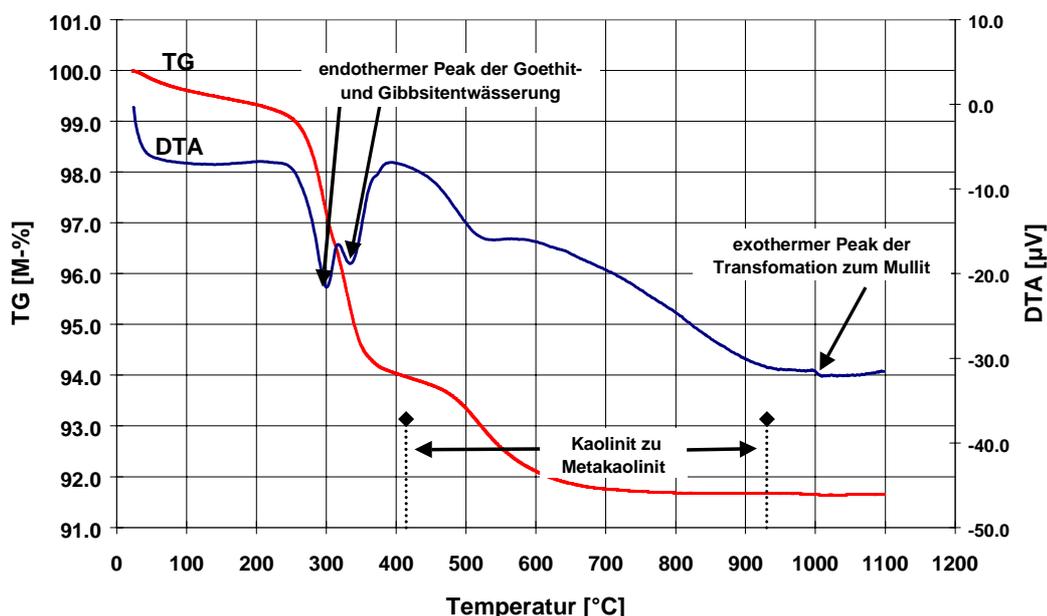


Abbildung 15: TG/DTA der LA-Probe

### 4.1.2 Zusatzstoffe

Um die Phasenbeziehungen im System LA-„Zusatzkomponente“ klarer herausstellen zu können, wurden für die Zusatzkomponenten Reinchemikalien bzw. im Fall von Kaolin ein bereits aufbereitetes Material verwendet.

#### Kalk (CaCO<sub>3</sub>)

CaO wurde dem System in Form von Kalk (Merck, CaCO<sub>3</sub>, p.a.) zugeführt. Die Phasenreinheit wurde mit XRD überprüft. Der Kalk entsäuert ab 600 °C (Anhang B).

#### Anhydrit (CaSO<sub>4</sub>)

Als Ausgangsbasis für die Herstellung von Anhydrit wurde ein chemisch gefällter Gips (Firma Merck, CaSO<sub>4</sub>, p.a.) verwendet. Anhydrit wurde aus dem Gips durch thermische Behandlung für 24 h bei 400 °C gewonnen, wobei die Anhydrit II -Modifikation entsteht.

#### Kaolin

Als Kaolinzugabe wurde ein bereits aufbereiteter kommerzieller Kaolin (AKW FK) verwendet. Der Hersteller macht folgende Angaben über die Zusammensetzung (Tabelle 12):

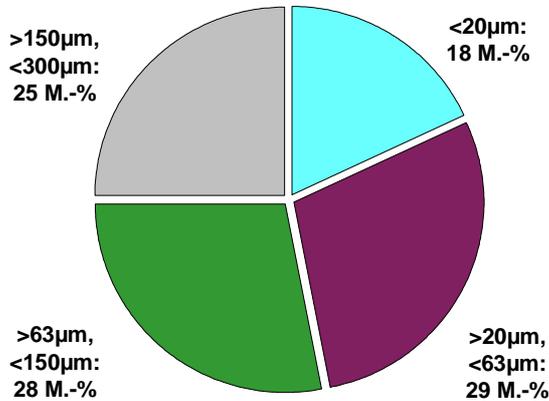
| chemische Gehalte<br>[M.-%]    |       |
|--------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 47.8  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 37.5  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.4   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.25  |
| K <sub>2</sub> O               | 1.0   |
| Na <sub>2</sub> O              | <0.15 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | <0.2  |
| Glühverlust                    | 13.0  |

| mineralogischer Phasenbestand<br>[M.-%] |    |
|---|----|
| Tonsubstanz                             | 93 |
| Feldspat                                | 5  |
| Quarz                                   | 2  |

Tabelle 12: Zusammensetzung des Kaolins (AKW FK) nach Angaben des Herstellers

### 4.1.3 Korngrößenbestimmung

Der LA wurde mittels Naßsiebung in vier Korngrößenfraktionen unterteilt (Abbildung 16). Der D50-Wert gibt die Korngröße an, bei der in Summenkurve 50 M.-% erreicht werden. Dieser Wert liegt bei ca. 63 µm.



In Abbildung 17 sind die Röntgenpulverdiagramme der einzelnen Korngrößenfraktionen dargestellt.

Abbildung 16: Anteile der Korngrößenfraktionen des Untersuchungsmaterials

Kaolinit und Goethit zeigen im Röntgendiagramm (Abbildung 17) eine starke Überhöhung der 001-Reflexe, was auf dem blättchenförmigen Aufbau der Minerale beruht, der bei der angewandten Präparationsmethode diese Textureffekte verursacht.

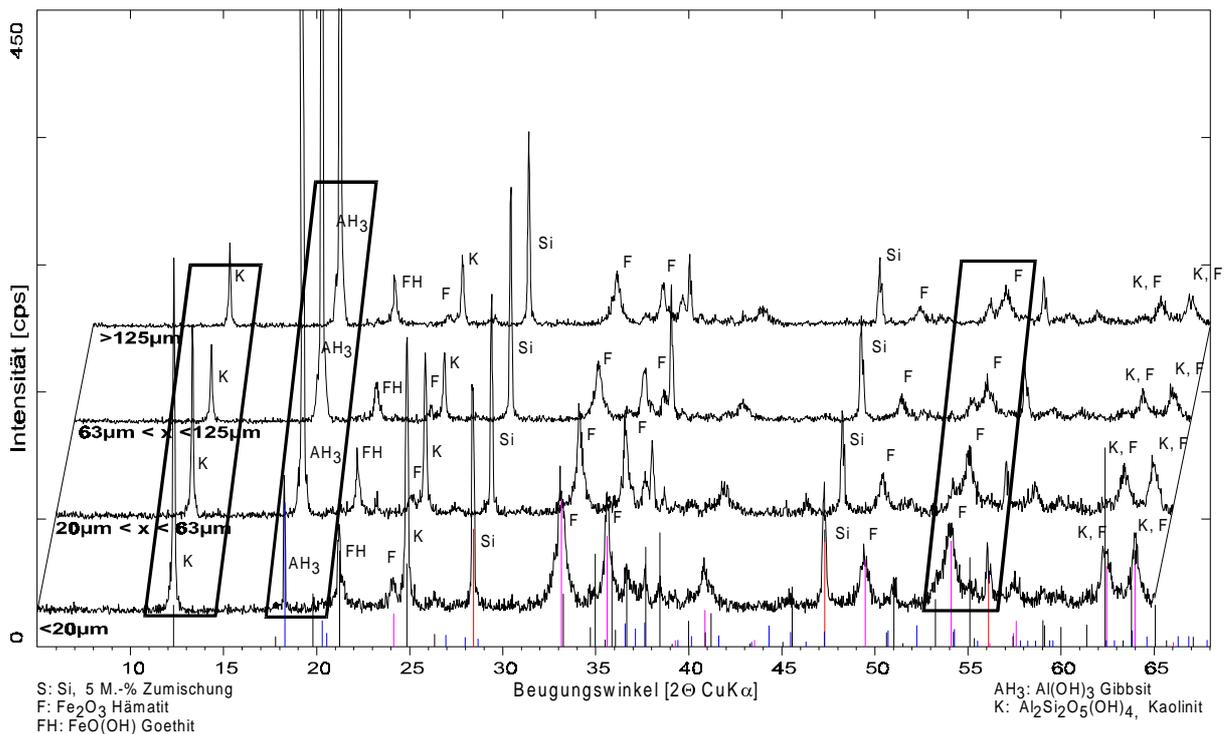


Abbildung 17: Röntgendiffraktogramme der Korngrößenfraktionen des LA, 5 M.-% Silicium

Geht man aufgrund der einheitlichen Präparation von einem ähnlichen Orientierungsgrad der schichtförmigen Minerale aus, stellt man fest, daß Kaolinit in der Fraktion <20 µm und Gibbsit in den Kornfraktionen >20 µm angereichert auftreten.

In den Korngrößenfraktionen >20 µm nimmt die Intensität der Hämatitpeaks (F) geringfügig bei den größeren Korngrößenfraktionen ab (Abbildung 17).

## 4.2 Abmischungen von lateritischem Abfall und Kalk (Versuchsreihen A)

In den Versuchsreihen A wurden Abmischungen des lateritischen Abfalls (LA) mit Kalk, die bei Sintertemperaturen ( $T_s$ ) zwischen 800 °C und 1200 °C thermisch behandelt wurden, untersucht. Höhere Temperaturen wurden nicht mit einbezogen, da hier bei Vorversuchen Aufschmelzungen der Proben auftraten und damit die Ergebnisse stark von der Abkühlgeschwindigkeit der Proben abhängig waren. Die untersuchten Abmischungsverhältnisse des LA und Kalk (ausgedrückt als CaO-Anteil) reichen von LA:CaO=1:0.2 bis LA:CaO=1.0. Die Ergebnisse sollten als Ausgangsbasis für weitere Untersuchungen mit Abmischungen von LA mit Kalk, Kaolin und Anhydrit dienen. Die Lage der Abmischungen im Vierstoffsystem LA-CaO-Kaolin-Anhydrit ist in Abbildung 18 dargestellt.

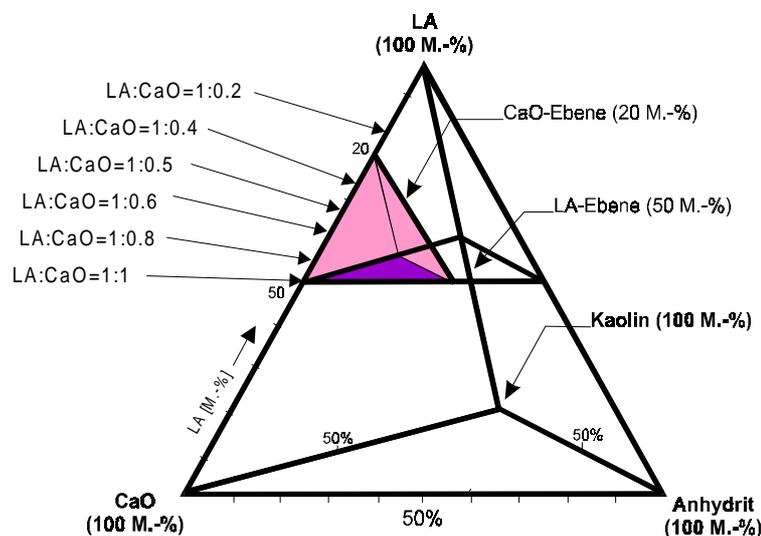


Abbildung 18: Zusammensetzung der Abmischungen von LA mit Kalk (Versuchsreihen A) im System LA-CaO-Anhydrit-Kaolin

Die Sinterprodukte wurden röntgenographisch auf ihren Phasenbestand hin untersucht. Zur Beurteilung der hydraulischen Reaktivität der Produkte wurden Aufnahmen mit dem Wärmeflußkalorimeter durchgeführt.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse der semiquantitativen Phasenbestimmung ist in Anhang C wiederzufinden. In Kapitel 2.2.1 wurde die Vorgehensweise bei der semiquantitativen Phasenbestimmung erläutert.

Die Versuche wurden unter zwei Gesichtspunkten zusammengefaßt:

1. Phasenbildung und hydraulische Reaktivität in Abhängigkeit von der Temperatur
2. Phasenbildung und hydraulische Reaktivität in Abhängigkeit vom CaO-Anteil

### 4.2.1 Phasenbildung und Reaktivität in Abhängigkeit von der Sintertemperatur

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchsreihen handelt es sich um eine Zusammenstellung von Proben mit gleichem LA:CaO-Verhältnis.

#### 4.2.1.1 LA:CaO=1:0.2; $T_s=800...1200\text{ °C}$

Bei 800 °C ist der Kalk bereits dekarbonatisiert und liegt als CaO (Freikalk) vor. Die eisenhaltigen Phasen des LA sind bei 800 °C überwiegend in Hämatit umgewandelt und haben zum Teil zu Calciumaluminatferrat (Fss) weiterreagiert (Tabelle 13). Der Anteil an CF nimmt mit steigender Sintertemperatur zu (Abbildung 19).

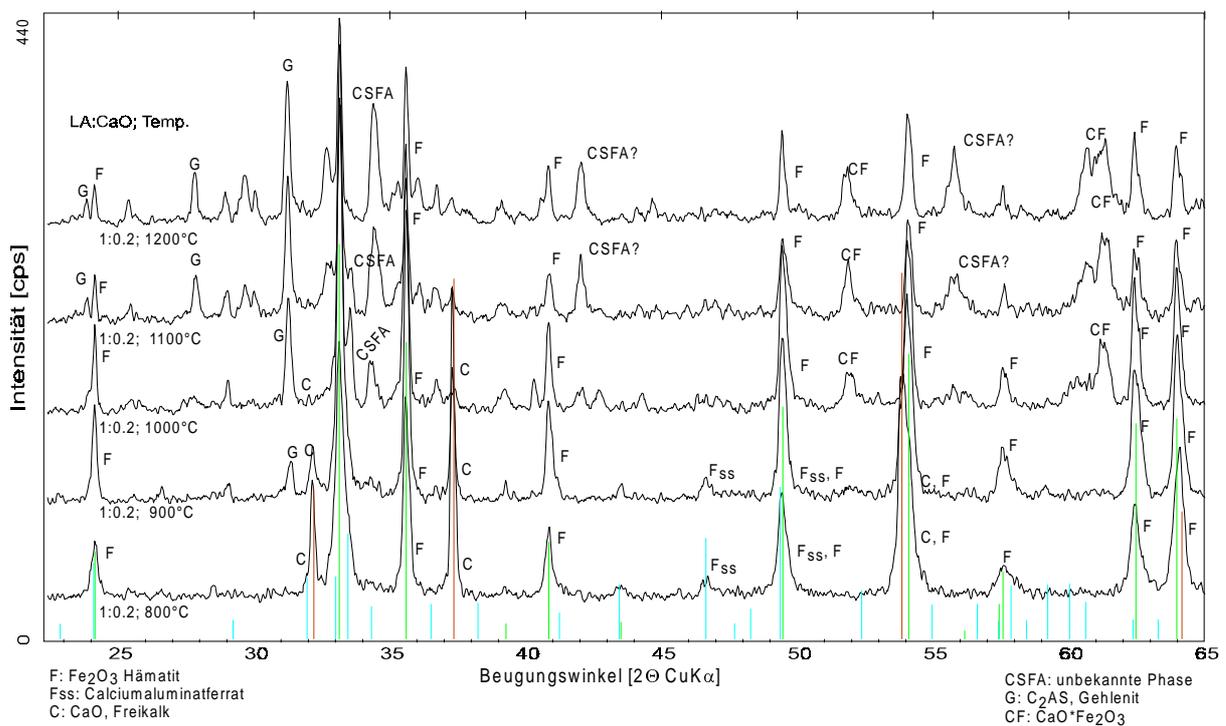


Abbildung 19: Röntgenpulverdiagramme der Synthesen mit LA:CaO=1:0.2

Ab 1000 °C kommt als weitere eisenhaltige Mineralphase eine Phase hinzu, die in der ICDD-Karte als ein Calcium-Eisen-Aluminium-Silikat beschrieben wird. Diese Phase wird vorerst im Text als „CSFA“ bezeichnet und in einem gesonderten Kapitel besprochen (Kapitel 4.5). C<sub>2</sub>AS bildet sich ab 900 °C und nimmt in der Versuchsreihe mit steigender Temperatur anteilmäßig zu.

| Probe | LA | CaO | Temp. [°C] | F    | CaO  | Fss | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | CF | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|------------|------|------|-----|-------------------|--------|----|-----------------|
| A1    | 1  | 0.2 | 800        | ++++ | ++++ | +   | -                 | -      | -  | -               |
| A2    | 1  | 0.2 | 900        | ++++ | +++  | +   | +                 | -      | -  | -               |
| A3    | 1  | 0.2 | 1000       | +++  | +    | -   | ++                | +      | +  | -               |
| A4    | 1  | 0.2 | 1050       | ++   | -    | -   | +++               | ++     | +  | -               |
| A5    | 1  | 0.2 | 1100       | ++   | -    | -   | +++               | +++    | +  | -               |
| A6    | 1  | 0.2 | 1150       | ++   | -    | -   | +++               | +++    | +  | -               |
| A7    | 1  | 0.2 | 1200       | ++   | -    | -   | +++               | +++    | +  | -               |

Tabelle 13: Phasenbestand und hydraulische Reaktivität der Proben mit LA:CaO=1:0.2

In den kalorimetraufnahmen der Versuchsreihe treten keine von der Anfangsperiode unterscheidbaren Reaktionspeaks auf (Abbildung 20). Die Hydratationskurven zeigen die Anfangshydratation von CaO (Freikalk) bei den Proben, die unterhalb einer Temperatur von 1050 °C gesintert wurden. Ab 1000 °C tritt kein Freikalk mehr auf, was die geringe Wärmeentwicklung nach der Zugabe von Anmachwasser verdeutlicht.

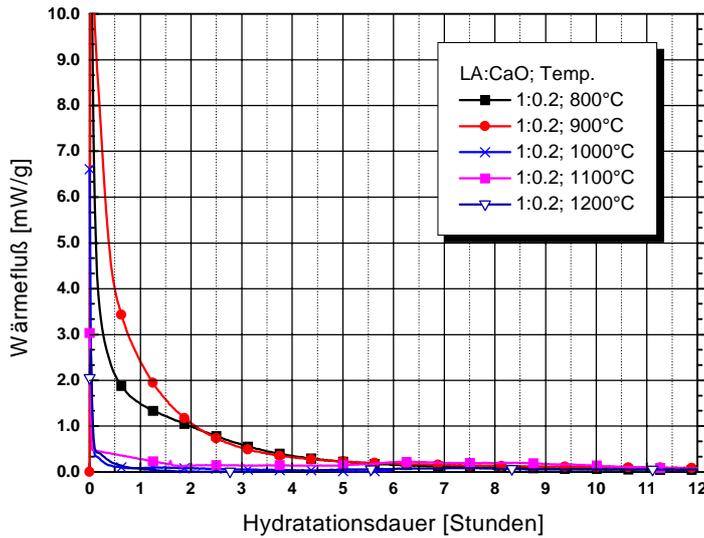


Abbildung 20: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=1:0.2

4.2.1.2 LA:CaO=1:0.4;  $T_s=800...1200\text{ °C}$

In dieser Versuchsreihe tritt Freikalk bis zu einer Temperatur von 1050 °C auf. CF und Fss werden beide gemeinsam über den gesamten untersuchten Temperaturbereich hinweg gebildet und nehmen anteilmäßig bei Temperaturen über 1000 °C zu. Bei 1100 °C und 1150 °C tritt zusätzlich „CSFA“ auf und der Anteil an Fss nimmt ab (Tabelle 14). C<sub>2</sub>S tritt in den Proben auf, die bei Temperaturen zwischen 1100 °C und 1200 °C gesintert wurden (Abbildung 21).

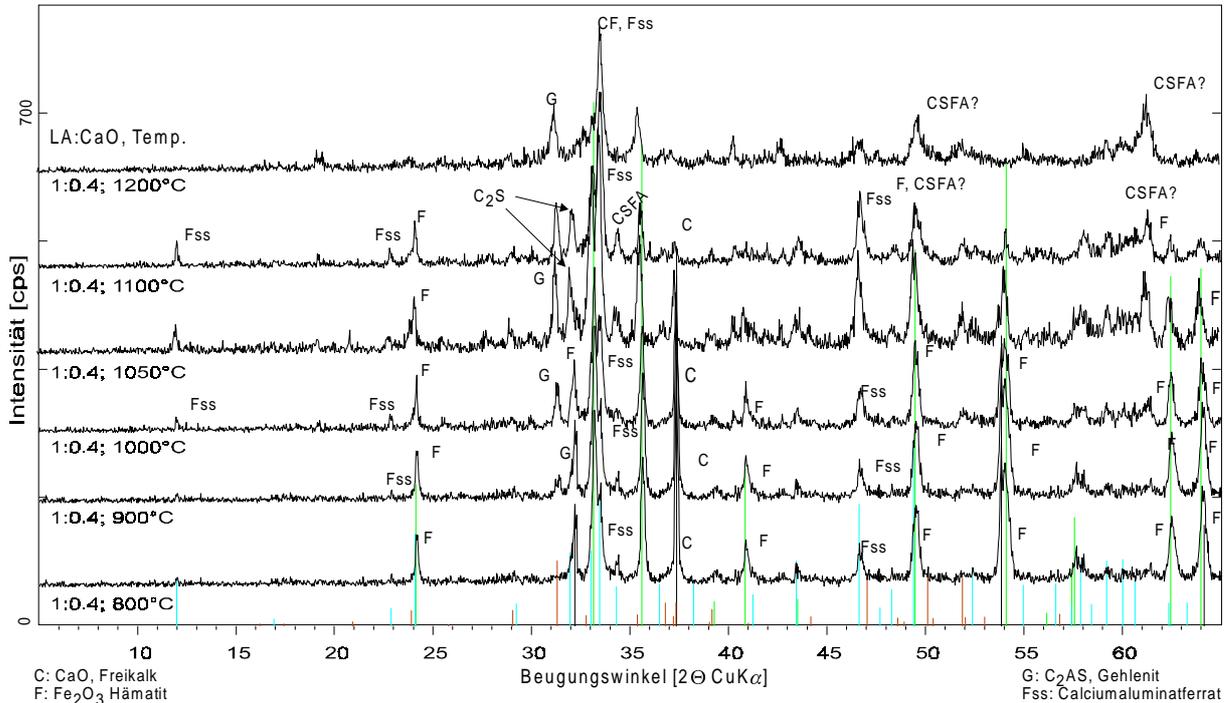


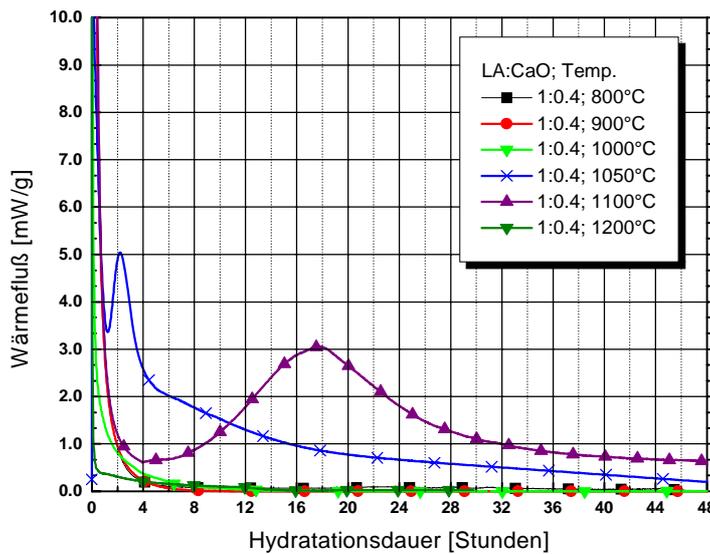
Abbildung 21: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=1:0.4

| Probe | LA | CaO | Temp. [°C] | F    | CaO  | Fss | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | CF | andere | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|------------|------|------|-----|-------------------|--------|----|--------|-----------------|
| A8    | 1  | 0.4 | 800        | ++++ | ++++ | +   | -                 | -      | -  | -      | -               |
| A9    | 1  | 0.4 | 900        | ++++ | ++++ | +   | ++                | -      | +  | -      | -               |

| Probe | LA | CaO | Temp. [°C] | F   | CaO | Fss | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | CF | andere           | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|------------|-----|-----|-----|-------------------|--------|----|------------------|-----------------|
| A10   | 1  | 0.4 | 1000       | +++ | ++  | +   | ++                | -      | +  | -                | -               |
| A11   | 1  | 0.4 | 1050       | ++  | +   | ++  | +++               | -      | ++ | C <sub>2</sub> S | 136             |
| A12   | 1  | 0.4 | 1100       | +   | -   | ++  | +++               | +      | ++ | C <sub>2</sub> S | 120             |
| A13   | 1  | 0.4 | 1150       | +   | -   | ++  | +++               | +?     | ++ | -                | -               |
| A14   | 1  | 0.4 | 1200       | -   | -   | +   | +++               | +?     | ++ | -                | -               |

Tabelle 14: Phasenbestand und hydraulische Reaktivität der Proben mit LA:CaO=1:0.4

Probe A11 (T<sub>s</sub>=1050 °C) und A12 (T<sub>s</sub>=1100 °C) zeigen im Kalorimeterversuch deutliche Hydratationsreaktionen.



Probe A11 zeigt einen Peak nach 150 min (P<sub>max</sub>=5.0 mW, Abbildung 22).

Probe A12, die bei 1100 °C gesintert wurde, zeigt einen breiten, annähernd symmetrischen Wärmepeak mit einem Maximum nach 18 h (P<sub>max</sub>=3.1 mW)

Bei höheren Sintertemperaturen als 1100 °C geht die Reaktivität der Proben wieder zurück.

Abbildung 22: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=1:0.4

#### 4.2.1.3 LA:CaO=1:0.5; T<sub>s</sub>=800 °C... 1200 °C

Bei einem Mischungsverhältnis von LA:CaO=1:0.5 bilden sich in den Sinterprodukten im Sinterintervall zwischen 800 °C und 1200 °C hauptsächlich die Mineralphasen Hämatit, CaO, CF, Fss und C<sub>2</sub>AS (Abbildung 23).

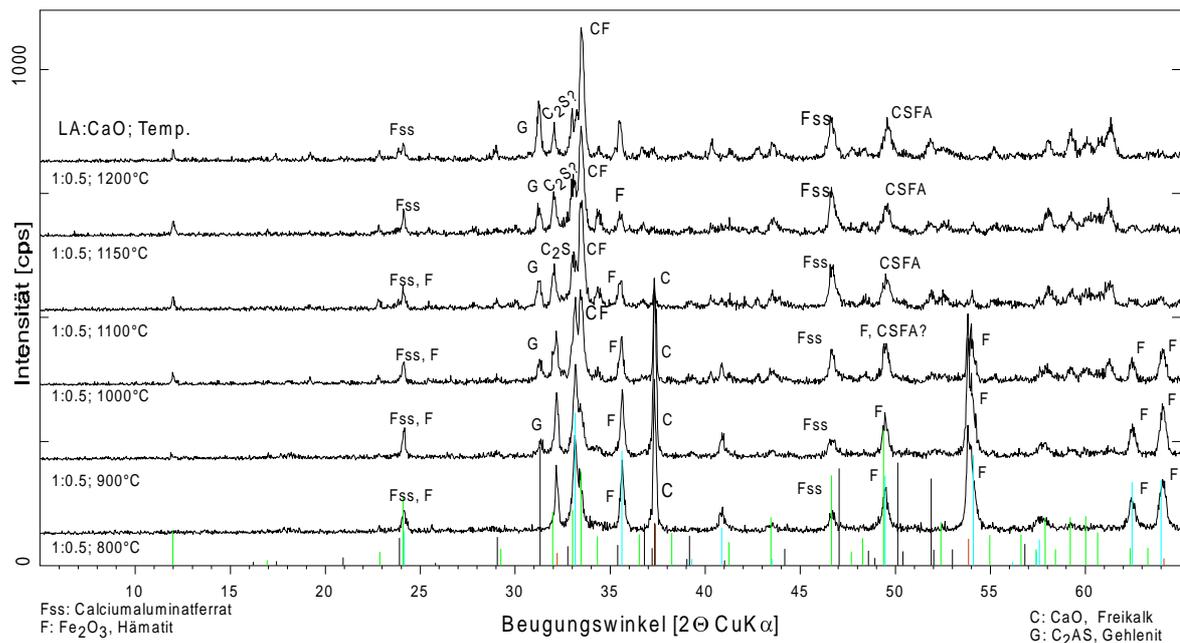


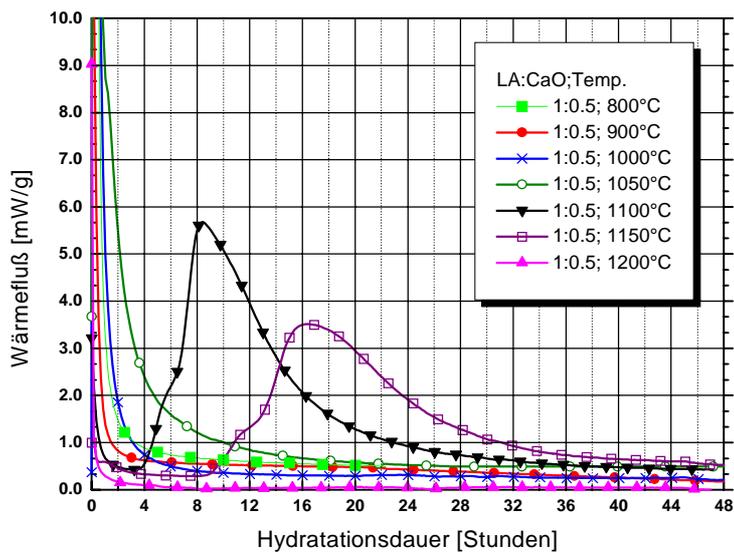
Abbildung 23: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=1:0.5

Die eisenhaltigen Phasen des LA (Goethit und Hämatit) liegen bei 900 °C als Hämatit vor. Der hinzugefügte Kalk wurde in CaO umgewandelt (Tabelle 15).

|     | LA | CaO | Temp. [°C] | F    | CaO  | Fss | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | CF | andere            | Wärmepeak [J/g] |
|-----|----|-----|------------|------|------|-----|-------------------|--------|----|-------------------|-----------------|
| A15 | 1  | 0.5 | 800        | ++++ | ++++ | +   | -                 | -      | -  | -                 | -               |
| A16 | 1  | 0.5 | 900        | +++  | ++++ | +   | ++                | -      | -  | -                 | -               |
| A17 | 1  | 0.5 | 1000       | ++   | ++   | ++  | +++               | +?     | +  | -                 | -               |
| A18 | 1  | 0.5 | 1050       | ++   | +    | +++ | +++               | +      | +  | C <sub>2</sub> S? | -               |
| A19 | 1  | 0.5 | 1100       | +    | -    | +++ | +++               | +      | +  | C <sub>2</sub> S  | 168             |
| A20 | 1  | 0.5 | 1150       | +    | -    | +++ | +++               | +      | +  | C <sub>2</sub> S  | 165             |
| A21 | 1  | 0.5 | 1200       | -    | -    | +++ | +++               | +      | ++ | -                 | -               |

Tabelle 15: Phasenbestand und hydraulische Reaktivität der Proben mit LA:CaO=1:0.5

C<sub>2</sub>AS tritt ab 900 °C auf. Freies CaO ist röntgenographisch bis 1150 °C nachweisbar. Ab 1050 °C tritt C<sub>2</sub>S auf. Im Kalorimeterversuch zeigen die Proben, die bei Temperaturen zwischen 1050 °C und 1200 °C thermisch behandelt wurden, deutliche Wärmereaktionen (Abbildung 24). Probe A19, die bei 1100 °C gesintert wurde, zeigt nach 4 h eine Beschleunigungsphase mit einem



Wärmeflußmaximum ( $P_{max}=5.7 \text{ mW}$ ) nach etwa 490 min. Der Wärmefluß erreicht nach 40 h wieder einen Basiswert kleiner 0.5 mW. Die Probe, die bei 1150 °C gesintert wurde (A20), zeigt ein Maximum ( $P_{max}= 3.8 \text{ mW}$ ) nach etwa 16 h. Die Wärmeentwicklung geht nach 51 h wieder auf Werte unter 0.5 mW zurück.

Abbildung 24: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=1:0.5

#### 4.2.1.4 LA:CaO=1:0.6; $T_s=800 \text{ °C} \dots 1200 \text{ °C}$

In der Versuchsreihe bildet sich Fss ab 800 °C und nimmt mit höheren Sintertemperaturen anteilmäßig zu. Gleichzeitig nimmt der Anteil an CF im Sinterprodukt zu (Abbildung 25). Der CaO-Anteil nimmt mit höheren Sintertemperaturen ab und wird ab 1150 °C vollständig in andere Phasen umgesetzt.

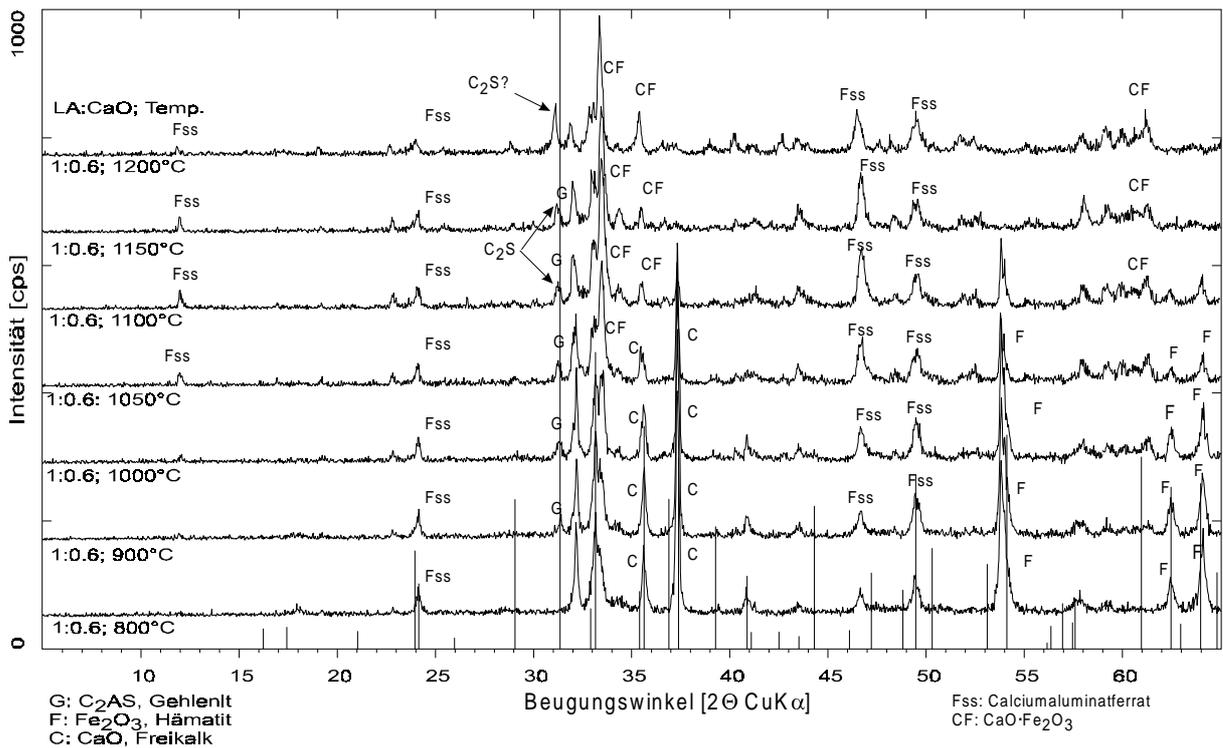
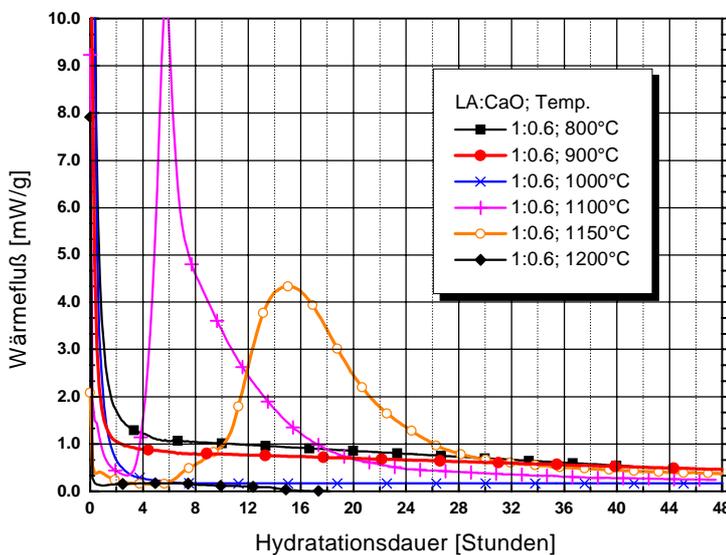


Abbildung 25: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=1:0.6

Gleichzeitig tritt kein Hämatit mehr auf. Wie bereits bei den vorangehenden Versuchsreihen, tritt C<sub>2</sub>AS erst ab 900 °C auf.

|     | LA | CaO | Temp. [°C] | F    | CaO  | Fss | C <sub>2</sub> AS | CF | andere            | Wärmepeak [J/g] |
|-----|----|-----|------------|------|------|-----|-------------------|----|-------------------|-----------------|
| A22 | 1  | 0.6 | 800        | ++++ | ++++ | +   | -                 | -  | -                 | -               |
| A23 | 1  | 0.6 | 900        | +++  | ++++ | +   | ++                | +  | -                 | -               |
| A24 | 1  | 0.6 | 1000       | ++   | +++  | ++  | ++                | +  | -                 | -               |
| A25 | 1  | 0.6 | 1050       | ++   | ++   | ++  | ++                | +  | C <sub>2</sub> S? | -               |
| A26 | 1  | 0.6 | 1100       | +    | +    | ++  | ++                | +  | C <sub>2</sub> S  | 173             |
| A27 | 1  | 0.6 | 1150       | +    | -    | ++  | ++                | +  | C <sub>2</sub> S  | 179             |
| A28 | 1  | 0.6 | 1200       | -    | -    | +   | +++               | +  | -                 | -               |

Tabelle 16: Phasenbestand und hydraulische Reaktivität der Proben mit LA:CaO=1:0.6



Die Wärmeflußkurven der Versuchsreihe mit einem Abmischungsverhältnis von 1:0.6 zeigen eine starke hydraulische Reaktivität der Proben, die im Sinterintervall zwischen 1100 °C und 1200 °C gesintert wurden.

Abbildung 26: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=1:0.6

Probe A26 (1100 °C, Abbildung 26) zeigt einen Wärmeflußpeak nach 105 min und ein flaches Abfallen des Wärmeflusses bis 24 h nach Zugabe von Anmachwasser. Probe A27 (1150 °C) zeigt einen Wärmeflußpeak mit einem Maximum nach 15 h ( $P_{max}=4.4$  mW).

#### 4.2.1.5 LA:CaO=1:0.8; $T_s=800$ °C... 1200 °C

Die wichtigsten Mineralphasen bei LA:CaO=1:0.8 sind Hämatit, Freikalk, Fss und C<sub>2</sub>AS. Der Anteil an Hämatit in den Proben nimmt ab 1100 °C stark ab (Abbildung 27), gleichzeitig wird mehr Fss gebildet. Aufgrund des hohen Kalkanteils der Rohmehlmischung tritt Freikalk bis zu einer Sintertemperatur von 1100 °C auf. C<sub>2</sub>AS bildet sich ab 900 °C und der Anteil nimmt bis 1200 °C leicht zu (Tabelle 17).

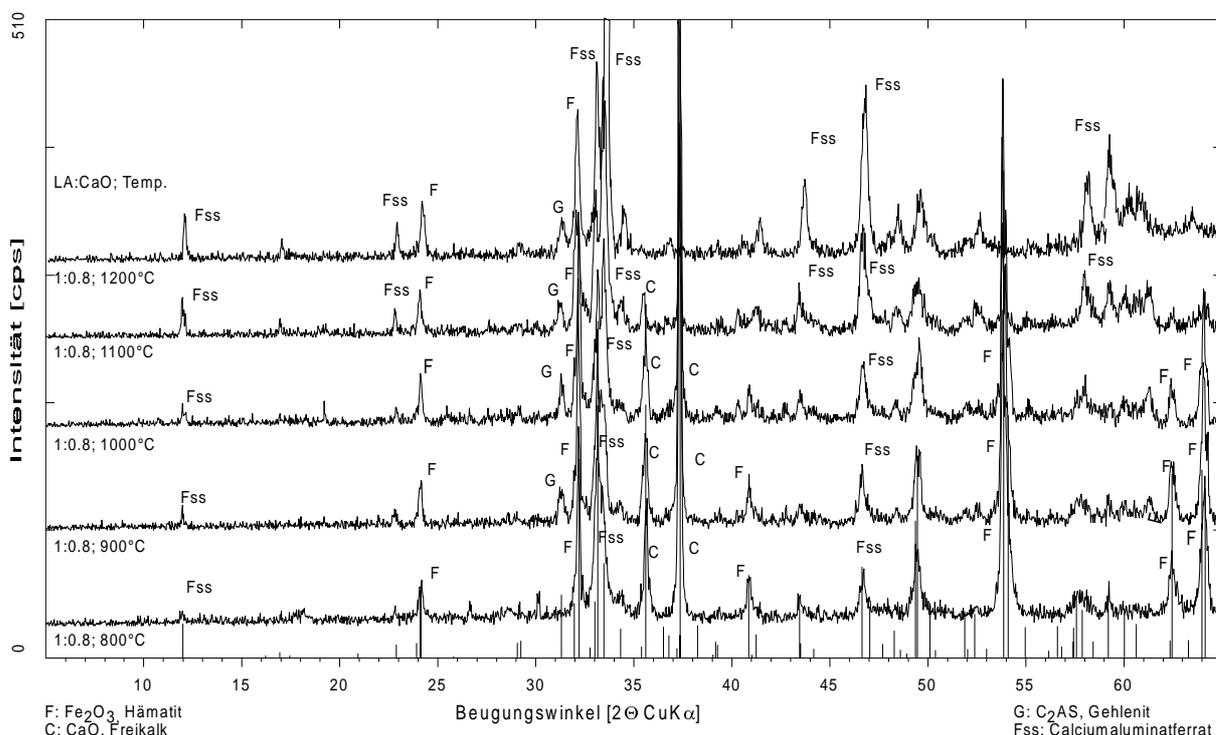
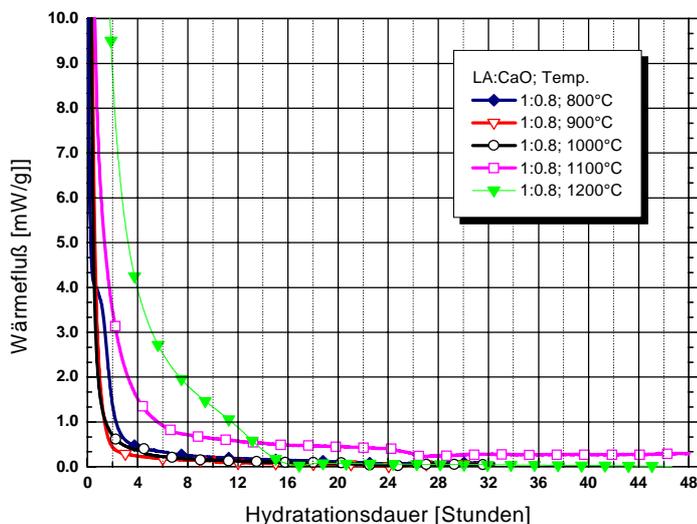


Abbildung 27: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=1:0.8

|     | LA | CaO | Temp. [°C] | F    | CaO  | Fss | C <sub>2</sub> AS | andere | Wärmepeak [J/g] |
|-----|----|-----|------------|------|------|-----|-------------------|--------|-----------------|
| A29 | 1  | 0.8 | 800        | ++++ | ++++ | +   | -                 | -      | -               |
| A30 | 1  | 0.8 | 900        | ++++ | +++  | ++  | +                 | -      | -               |
| A31 | 1  | 0.8 | 1000       | +++  | +++  | ++  | ++                | -      | -               |
| A32 | 1  | 0.8 | 1050       | +++  | ++   | ++  | ++                | -      | -               |
| A33 | 1  | 0.8 | 1100       | +    | ++   | ++  | ++                | -      | -               |
| A34 | 1  | 0.8 | 1150       | +    | +    | +++ | +++               | -      | -               |
| A35 | 1  | 0.8 | 1200       | -    | -    | +++ | +++               | -      | -               |

Tabelle 17: Phasenbestand und hydraulische Reaktivität der Proben mit LA:CaO=1:0.8

Die Reaktivität der Proben mit einem LA:CaO-Verhältnis von 1:0.8 geht im Vergleich zu den Proben mit LA:CaO= 1:0.6 stark zurück. Nur Probe A35, die bei 1200 °C thermisch behandelt wurde, zeigt eine deutliche Anfangsreaktion.



Nur Probe A35, die bei 1200 °C thermisch behandelt wurde, zeigt eine deutliche Anfangsreaktion.

Der Wärmefluß der Probe geht nach 16 h auf Null zurück. Da in der Probe kein Freikalk vorhanden ist, handelt es sich wahrscheinlich um die Reaktion von Fss.

Abbildung 28: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=1:0.8

## 4.2.2 Phasenbildung und Reaktivität in Abhängigkeit vom CaO-Anteil

Die im folgenden beschriebenen Versuchsreihen sind ein Vergleich von Proben verschiedener LA:CaO-Verhältnisse, die bei gleicher Temperatur thermisch behandelt wurden.

### 4.2.2.1 LA:CaO; $T_s=800\text{ °C}$

Hämatit tritt bei einer Sintertemperatur von 800 °C bei allen untersuchten Abmischungsverhältnissen auf. Der Kalk wurde in CaO umgewandelt und reagiert nur zu einem geringen Anteil zu Fss weiter (Tabelle 18).

| Probe | LA | CaO | Temp. [°C] | F    | CaO  | Fss | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | CF | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|------------|------|------|-----|-------------------|--------|----|-----------------|
| A1    | 1  | 0.2 | 800        | ++++ | ++++ | +   | -                 | -      | -  | -               |
| A8    | 1  | 0.4 | 800        | ++++ | ++++ | +   | -                 | -      | -  | -               |
| A15   | 1  | 0.5 | 800        | ++++ | ++++ | +   | -                 | -      | -  | -               |
| A22   | 1  | 0.6 | 800        | ++++ | ++++ | +   | -                 | -      | -  | -               |

Tabelle 18: Phasenbestand und hydraulische Reaktivität der Proben.  $T_s=800\text{ °C}$

C<sub>2</sub>AS tritt bei einer Sintertemperatur von 800 °C nicht auf. Außer der stark exothermen Anfangshydratation von CaO konnten kalorimetrisch keine Hydratationsreaktionen festgestellt werden.

### 4.2.2.2 LA:CaO; $T_s=900\text{ °C}$

Hämatit ist bei einer Sintertemperatur von 900 °C bei allen untersuchten Abmischungsverhältnissen vorhanden. Gegenüber den bei 800 °C behandelten Proben tritt bei 900 °C zusätzlich C<sub>2</sub>AS (Gehlenit) auf. CaO wird nicht vollständig in andere Phasen umgesetzt (Tabelle 19).

|    | LA | CaO | Temp. [°C] | F    | CaO  | Fss | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | CF | Wärmepeak [J/g] |
|----|----|-----|------------|------|------|-----|-------------------|--------|----|-----------------|
| A2 | 1  | 0.2 | 900        | ++++ | ++++ | +   | ++                | -      | +  | -               |
| A9 | 1  | 0.4 | 900        | ++++ | ++++ | +   | ++                | -      | +  | -               |

|     | LA | CaO | Temp. [°C] | F   | CaO  | Fss | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | CF | Wärmepeak [J/g] |
|-----|----|-----|------------|-----|------|-----|-------------------|--------|----|-----------------|
| A16 | 1  | 0.5 | 900        | +++ | ++++ | +   | ++                | -      | +  | -               |
| A23 | 1  | 0.6 | 900        | +++ | ++++ | +   | ++                | -      | +  | -               |
| A30 | 1  | 0.8 | 900        | +++ | ++++ | ++  | ++                | -      | -  | -               |

Tabelle 19: Phasenbestand und hydraulische Reaktivität der Proben. T<sub>s</sub>=900 °C

#### 4.2.2.3 LA:CaO; T<sub>s</sub>=1000 °C

In der Versuchsreihe (T=1000 °C) treten Freikalk, Fss, Hämatit, C<sub>2</sub>AS, CF und „CSFA“ auf. Bei einem LA:CaO-Verhältnis von 1:0.2 tritt kein Fss auf, gleichzeitig ist wenig Freikalk in der Probe vorhanden. Erst ab einem Verhältnis von 1:0.4 nimmt der Anteil an Fss zu. Selbst bei geringen Kalkzugaben wird CaO nicht vollständig in andere Phase eingebaut (Tabelle 20).

|     | LA | CaO | Temp. [°C] | F   | CaO | Fss | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | CF | Wärmepeak [J/g] |
|-----|----|-----|------------|-----|-----|-----|-------------------|--------|----|-----------------|
| A3  | 1  | 0.2 | 1000       | +++ | +   | -   | ++                | +      | +  | -               |
| A10 | 1  | 0.4 | 1000       | +++ | ++  | +   | ++                | -      | +  | -               |
| A17 | 1  | 0.5 | 1000       | ++  | ++  | ++  | +++               | +      | +  | -               |
| A24 | 1  | 0.6 | 1000       | ++  | +++ | ++  | ++                | -      | +  | -               |

Tabelle 20: Phasenbestand und hydraulische Reaktivität der Proben T<sub>s</sub>=1000 °C

Die Wärmeflußdiagramme der bei 1000 °C gesinterten Proben zeigen außer der Anfangsreaktion keine weiteren hydraulischen Reaktionen (Abbildung 29).

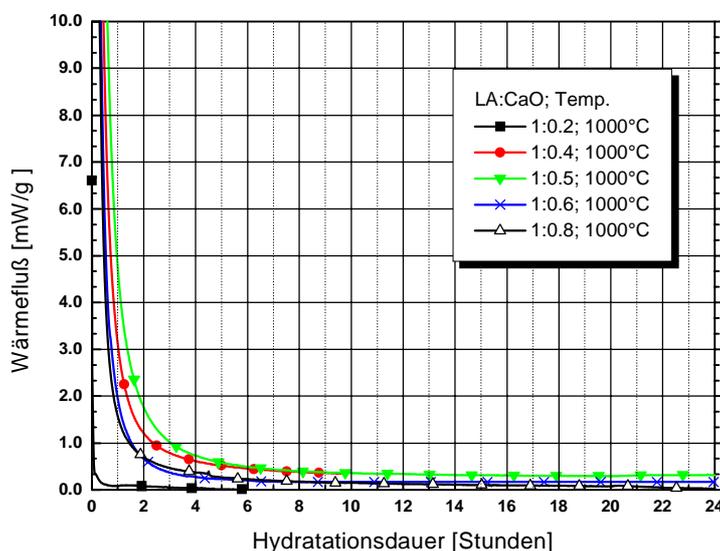


Abbildung 29: Kalorimeterkurven der Proben mit T<sub>s</sub>=1000 °C

#### 4.2.2.4 LA:CaO; T<sub>s</sub>=1050 °C

Ab einem LA:CaO-Verhältnis von 1:0.4 kann bei 1050 °C die Phase C<sub>2</sub>S gebildet werden. Bei einem höheren CaO-Anteil nimmt der Anteil an reaktiven Phasen wieder ab und die stark exotherme Hydratationsreaktion von Freikalk überwiegt (Abbildung 22).

|     | LA | CaO | Temp. [°C] | F  | CaO | Fss | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | CF | andere           | Wärmepeak [J/g] |
|-----|----|-----|------------|----|-----|-----|-------------------|--------|----|------------------|-----------------|
| A4  | 1  | 0.2 | 1050       | ++ | -   | -   | +++               | ++     | +  |                  | -               |
| A11 | 1  | 0.4 | 1050       | ++ | +   | +++ | +++               | +      | +  | C <sub>2</sub> S | 136             |
| A18 | 1  | 0.5 | 1050       | ++ | +   | +++ | +++               | +      | +  | C <sub>2</sub> S | -               |

|     | LA | CaO | Temp. [°C] | F   | CaO  | Fss | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | CF | andere            | Wärmepeak [J/g] |
|-----|----|-----|------------|-----|------|-----|-------------------|--------|----|-------------------|-----------------|
| A25 | 1  | 0.6 | 1050       | ++  | ++   | ++  | ++                | -      | +  | C <sub>2</sub> S? | -               |
| A32 | 1  | 0.8 | 1050       | +++ | ++++ | ++  | ++                | -      | -  | -                 | -               |

Tabelle 21: Phasenbestand und hydraulische Reaktivität der Proben. T<sub>s</sub>=1050 °C

Die Sinterproben der bei 1050 °C gesinterten Abmischungen zeigen im Kalorimeterversuch eine Beschleunigungsphase mit Hydratationspeaks bei Abmischungsverhältnissen von 1:0.4 und 1:0.5 (Abbildung 30).

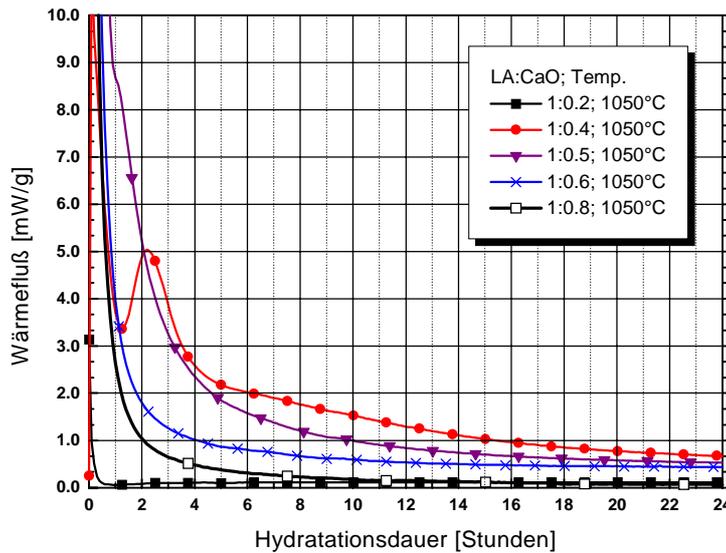


Abbildung 30: Kalorimeterkurven der Proben mit T<sub>s</sub>=1050 °C

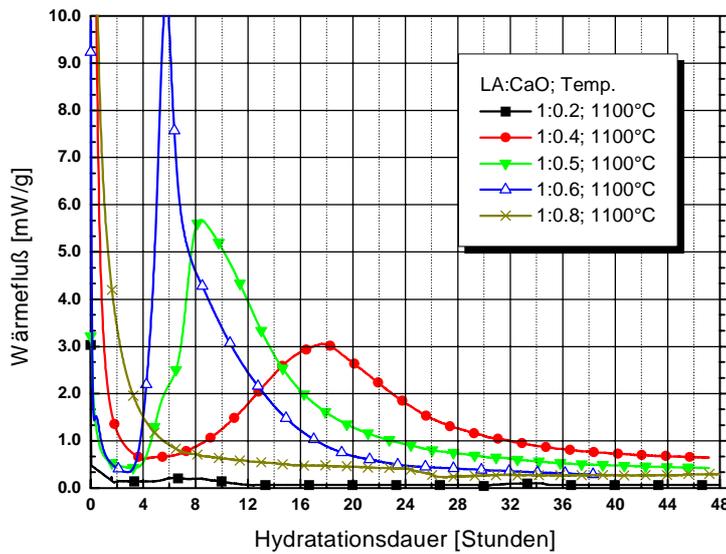
#### 4.2.2.5 LA:CaO; T<sub>s</sub>=1100 °C

Bei einer Sinter Temperatur von 1100 °C sind die wichtigsten neugebildeten Phasen C<sub>2</sub>AS, Hämatit und Fss. Nur in Probe A5 (LA:CaO=1:0.2) konnte kein Fss identifiziert werden (Tabelle 22). Anstelle von Fss tritt hier mehr „CSFA“ auf. Der CaO-Anteil im Reaktionsprodukt nimmt erst ab einem Verhältnis über LA:CaO-Verhältnis über 1:0.5 zu.

| Probe | LA | CaO | Temp. [°C] | F  | CaO | Fss | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | CF | andere           | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|------------|----|-----|-----|-------------------|--------|----|------------------|-----------------|
| A5    | 1  | 0.2 | 1100       | ++ | -   | -   | +++               | +++    | +  | -                | -               |
| A12   | 1  | 0.4 | 1100       | +  | -   | ++  | +++               | +      | +  | C <sub>2</sub> S | 120             |
| A19   | 1  | 0.5 | 1100       | +  | -   | +++ | +++               | +      | +  | C <sub>2</sub> S | 168             |
| A26   | 1  | 0.6 | 1100       | +  | +   | ++  | ++                | -      | +  | C <sub>2</sub> S | 173             |
| A34   | 1  | 0.8 | 1100       | +  | ++  | ++  | ++                | -      | -  | -                | -               |

Tabelle 22: Phasenbestand und hydraulische Reaktivität der Proben. T<sub>s</sub>=1100 °C

Die bei 1100 °C gesinterten Proben zeigen bei einem CaO-Anteil größer als 0.2 hydraulische



Reaktivität. Die Wärmemaxima treten mit zunehmendem CaO-Anteil zu früheren Zeitpunkten auf (Abbildung 31). Bei einem CaO-Anteil von 0.8 ist nur die exotherme Reaktion von CaO mit Wasser im Kalorimeterdiagramm erkennbar.

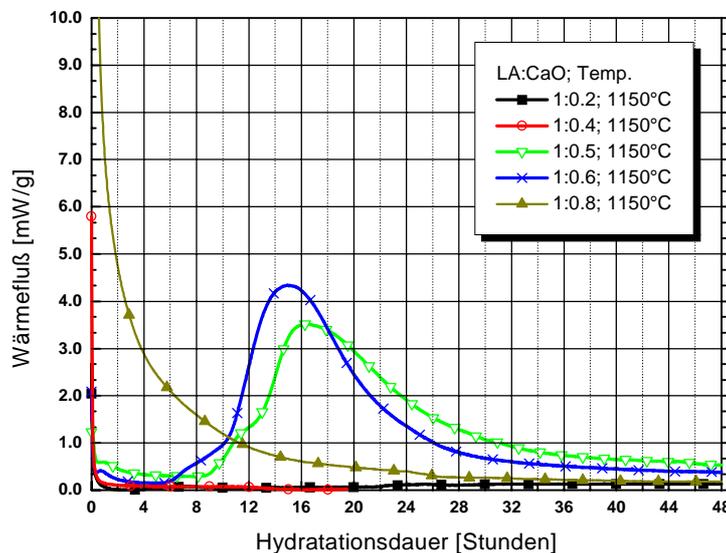
Abbildung 31: Kalorimeterkurven der Proben mit  $T_s=1100\text{ °C}$

#### 4.2.2.6 LA:CaO; $T_s=1150\text{ °C}$

Bei einer Sintertemperatur von  $T_s=1150\text{ °C}$  treten Freikalk, Fss,  $C_2AS$  und Hämatit und „CSFA“ auf. Fss entsteht erst bei CaO-Anteilen größer als 0.2. In Proben mit Verhältnissen unter 1:0.5 (A13, A6) bildete sich zusätzlich „CSFA“. CaO kann bis zu einem Verhältnis von LA:CaO=1:0.6 in andere Phasen eingebaut werden. Ab LA:CaO=1:0.8 tritt es als eigenständige Phase (Freikalk) auf. Im Kalorimeterversuch zeigt sich eine starke Anfangsperiode, die nach 20 h auf einen Wärmefluss unter  $P=0.5\text{ mW}$  zurückgeht (Abbildung 32).

| Probe | LA | CaO | Temp. [°C] | F  | CaO | Fss | $C_2AS$ | „CSFA“ | CF | andere | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|------------|----|-----|-----|---------|--------|----|--------|-----------------|
| A6    | 1  | 0.2 | 1150       | ++ | -   | -   | +++     | +++    | +  | -      | -               |
| A13   | 1  | 0.4 | 1150       | +  | -   | ++  | +++     | +      | ++ | -      | -               |
| A20   | 1  | 0.5 | 1150       | +  | -   | +++ | +++     | +      | +  | $C_2S$ | 165             |
| A27   | 1  | 0.6 | 1150       | +  | -   | +++ | ++      | -      | +  | $C_2S$ | 179             |
| A34   | 1  | 0.8 | 1150       | -  | +   | +++ | +++     | -      | +  | -      | -               |

Tabelle 23: Phasenbestand und hydraulische Reaktivität der Proben.  $T_s=1150\text{ °C}$



Bei den Proben, die bei 1150 °C gesintert wurden, zeigen nur die Proben mit einem LA: CaO-Verhältnis von 1:0.5 und 1:0.6 deutliche Wärmepicks. Bei einem höherem CaO-Anteil ist gleich nach der Zugabe von Anmachwasser ein Wärmemaximum zu beobachten, das nach ca. 36 h wieder abgeklungen ist.

Abbildung 32: Kalorimeterkurven der Proben mit  $T_s=1150\text{ °C}$

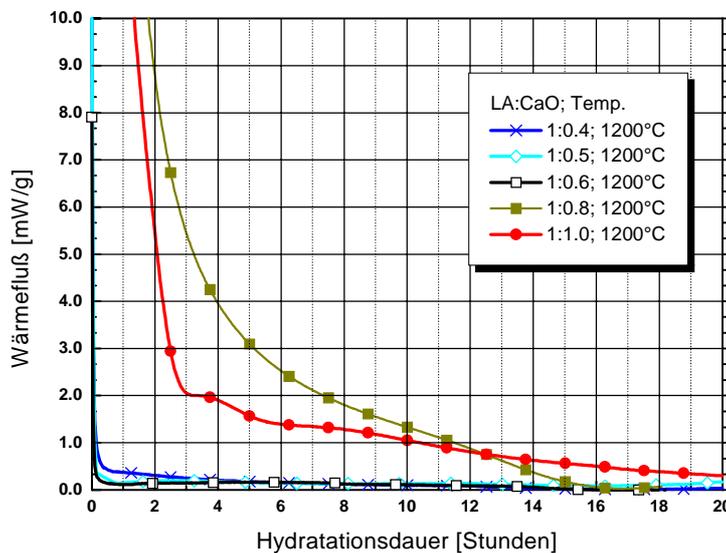
#### 4.2.2.7 LA:CaO; $T_s=1200\text{ °C}$

Bei einer Temperatur von  $1200\text{ °C}$  tritt im Sinterprodukt kein Hämatit (F) mehr auf. Freikalk tritt erst bei einem CaO-Anteil höher als LA:CaO=1:0.8 auf (Tabelle 24).

| Probe | LA | CaO | $T_s$<br>[°C] | F | CaO | Fss | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | CF | andere           | Wärmepeak<br>[J/g] |
|-------|----|-----|---------------|---|-----|-----|-------------------|--------|----|------------------|--------------------|
| A14   | 1  | 0.4 | 1200          | - | -   | -   | +++               | -      | ++ | -                | -                  |
| A21   | 1  | 0.5 | 1200          | - | -   | +++ | ++                | -      | ++ | -                | -                  |
| A28   | 1  | 0.6 | 1200          | - | -   | +++ | +++               | -      | +  | -                | -                  |
| A35   | 1  | 0.8 | 1200          | - | -   | +++ | +++               | -      | -  | C <sub>2</sub> S | -                  |

Tabelle 24: Phasenbestand und hydraulische Reaktivität der Proben.  $T_s=1200\text{ °C}$

Die Proben A14, A21 und A21 mit einem CaO-Anteil zwischen 0.4 bis 0.6 zeigen keine Reaktion nach dem Anmachen mit Wasser (Abbildung 33).



Bei einem CaO-Anteil von 0.8 (Probe 35) ist eine starke Anfangsreaktion sichtbar, die erst nach etwa 16 h wieder auf einen Wert unter  $P=0.5\text{ mW}$  zurückgeht.

Abbildung 33: Kalorimeterkurven der Proben mit  $T_s=1200\text{ °C}$

### 4.2.3 Zusammenfassung

Es wurden Abmischungen von LA mit Kalk, die bei Sintertemperaturen zwischen  $800\text{ °C}$  und  $1200\text{ °C}$  thermisch behandelt wurden, untersucht. Dabei konnten folgende Beziehungen festgestellt werden:

- Die eisenhaltigen Phasen des LA (Goethit und Hämatit) sind im untersuchten Temperaturintervall ab  $800\text{ °C}$  bereits in Hämatit umgewandelt. Der Anteil an Hämatit geht entsprechend der Bildung der drei eisenhaltigen Phasen CF, Fss und „CSFA“ zurück.
- „CSFA“ kann sich bei  $1100\text{ °C}$  und  $1200\text{ °C}$  bei LA:CaO-Verhältnissen bis maximal 1:0.5 bilden. Somit nimmt der Anteil an Hämatit bei höheren Temperaturen und höheren Anteilen an Kalk in den Abmischungen ab (Tabelle 25).
- Bei hohen Kalkanteilen in den Abmischungen und niedrigen Sintertemperaturen liegt Freikalk im Sinterprodukt vor (Tabelle 25). Die niedrigste Sintertemperatur, bei denen kein CaO mehr röntgenographisch festzustellen ist, liegen bei  $1050\text{ °C}$  bei LA:CaO=1:0.2 und  $1150\text{ °C}$  bei LA:CaO=1:0.6. Bei  $1100\text{ °C}$  wird CaO bei einem Zumischungsverhältnis von etwa 1:0.4 vollständig aufgebraucht.

- Bei geringem CaO-Angebot (bis LA:CaO=1:0.5) bildet sich bevorzugt CF, bei höherem CaO-Anteil liegt fast ausschließlich Fss vor. Die Bildung von Fss wird außerdem durch höhere Temperaturen begünstigt (Tabelle 26).
- C<sub>2</sub>AS bildet sich ab 900 °C. Der Anteil an C<sub>2</sub>AS nimmt mit steigender Sintertemperatur zu (Tabelle 27).
- C<sub>2</sub>S bildet sich im System LA:CaO ab 1050 °C. In bezug auf den höchsten Anteil der Bildung an C<sub>2</sub>S stellen Temperaturen zwischen 1050 °C und 1200 °C im untersuchten System ein Optimum dar. Für die Bildung von C<sub>2</sub>S stellt chemisch gesehen der SiO<sub>2</sub>-Gehalt den begrenzenden Faktor dar. Bei einem LA:CaO-Verhältnis von 1:0.2 kann rein rechnerisch der größte Anteil an C<sub>2</sub>S innerhalb der Versuchsreihen gebildet werden (Tabelle 28a).

In bezug auf die hydraulische Reaktion der Proben ist ein Optimum zwischen LA:CaO=1:0.4 bis 1:0.6 (Tabelle 27b, Tabelle 28a, Abbildung 34) festzustellen. Ein höherer CaO-Anteil vermindert die hydraulische Reaktivität. Die hydraulische Reaktivität im System LA-CaO beruht hauptsächlich auf der Bildung von C<sub>2</sub>S und von Calciumaluminatferraten (Fss). Die höchste hydraulische Reaktivität innerhalb der Versuchsreihe wurde bei der Probe mit einem LA:CaO-Verhältnis von 1:0.6 gemessen, die bei 1150 °C thermisch behandelt wurde.

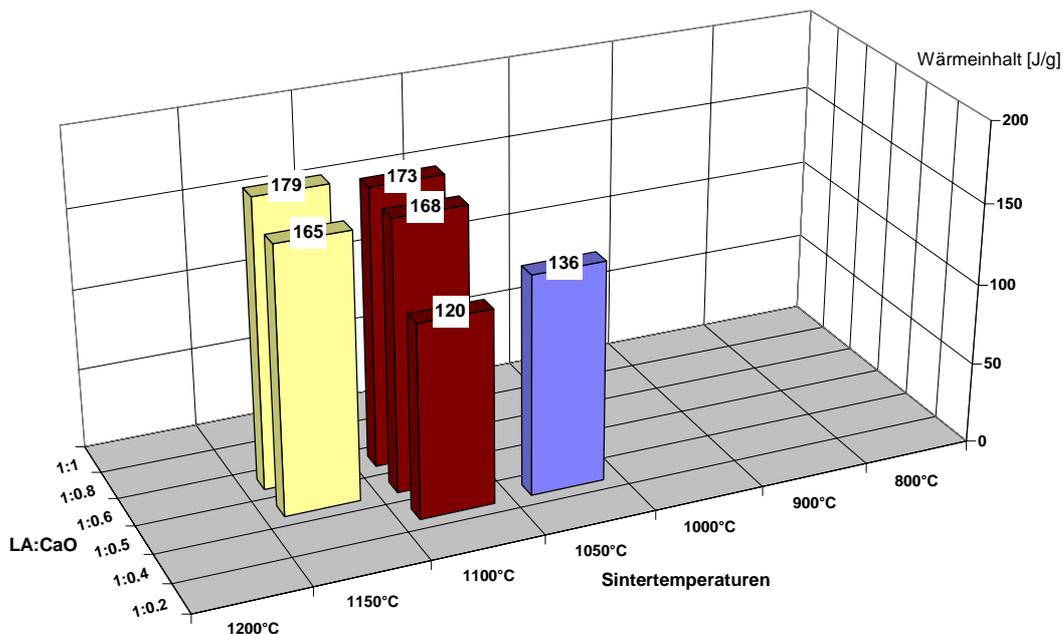


Abbildung 34: Integrierte Wärmeinhalte der Proben der Versuchsreihen A

Die Untersuchungen der Versuchsreihen A zeigen, daß zur Bildung von hydraulischen Phasen eine Mindesttemperatur von 1050 °C erforderlich ist. Der optimale Bereich zur Bildung der reaktiven Phasen liegt in einem Temperaturbereich zwischen 1100 °C und 1150 °C. Bei höheren Temperaturen nimmt die Reaktivität wieder ab. Zur Bildung von hydraulischen Phasen muß der CaO-Gehalt von Abmischungen zwischen LA:CaO=1:0.4 und LA:CaO=1:0.6 liegen.

| CaO     |       |       |       |       |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| LA:CaO  | 1:0.2 | 1:0.4 | 1:0.5 | 1:0.6 | 1:0.8 |
| 800 °C  | ++++  | ++++  | ++++  | ++++  | ++++  |
| 900 °C  | +++   | ++++  | ++++  | ++++  | +++   |
| 1000 °C | +     | ++    | ++    | +++   | +++   |
| 1050 °C | -     | +     | +     | ++    | +++   |
| 1100 °C | -     | -     | -     | +     | ++    |
| 1150 °C | -     | -     | -     | -     | +     |
| 1200 °C | n.b.  | -     | -     | -     | -     |

| Hämatit |       |       |       |       |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| LA:CaO  | 1:0.2 | 1:0.4 | 1:0.5 | 1:0.6 | 1:0.8 |
| 800 °C  | ++++  | ++++  | ++++  | ++++  | ++++  |
| 900 °C  | ++++  | ++++  | +++   | +++   | ++++  |
| 1000 °C | +++   | ++++  | +++   | +++   | +++   |
| 1050 °C | ++    | ++    | ++    | ++    | +++   |
| 1100 °C | ++    | +     | +     | +     | +     |
| 1150 °C | ++    | +     | +     | +     | -     |
| 1200 °C | n.b.  | -     | -     | -     | -     |

Tabelle 25: Auftreten von Freikalk (a) und Hämatit (b)

| Fss     |       |       |       |       |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| LA:CaO  | 1:0.2 | 1:0.4 | 1:0.5 | 1:0.6 | 1:0.8 |
| 800 °C  | +     | +     | +     | +     | +     |
| 900 °C  | +     | +     | +     | +     | ++    |
| 1000 °C | -     | +     | ++    | ++    | ++    |
| 1050 °C | -     | ++    | +++   | ++    | ++    |
| 1100 °C | -     | ++    | +++   | ++    | ++    |
| 1150 °C | -     | ++    | +++   | ++    | +++   |
| 1200 °C | n.b.  | -     | +++   | +++   | +++   |

| CF      |       |       |       |       |       |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| LA:CaO  | 1:0.2 | 1:0.4 | 1:0.5 | 1:0.6 | 1:0.8 |
| 800 °C  | -     | -     | -     | -     | -     |
| 900 °C  | -     | +     | -     | +     | -     |
| 1000 °C | +     | +     | +     | +     | -     |
| 1050 °C | +     | ++    | +     | +     | -     |
| 1100 °C | +     | ++    | +     | +     | -     |
| 1150 °C | +     | ++    | +     | +     | -     |
| 1200 °C | n.b.  | ++    | ++    | +     | -     |

Tabelle 26: Auftreten von Fss (a) und CF (b)

| C <sub>2</sub> AS |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| LA:CaO            | 1:0.2 | 1:0.4 | 1:0.5 | 1:0.6 | 1:0.8 |
| 800 °C            | -     | -     | -     | -     | -     |
| 900 °C            | +     | ++    | ++    | ++    | ++    |
| 1000 °C           | ++    | ++    | +++   | ++    | ++    |
| 1050 °C           | +++   | +++   | +++   | ++    | ++    |
| 1100 °C           | +++   | +++   | +++   | +++   | ++    |
| 1150 °C           | +++   | +++   | +++   | +++   | +++   |
| 1200 °C           | n.b.  | +++   | +++   | +++   | +++   |

| C <sub>2</sub> S |       |                  |                   |                   |                   |
|------------------|-------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| LA:CaO           | 1:0.2 | 1:0.4            | 1:0.5             | 1:0.6             | 1:0.8             |
| 800 °C           | -     | -                | -                 | -                 | -                 |
| 900 °C           | -     | -                | -                 | -                 | -                 |
| 1000 °C          | -     | -                | -                 | -                 | -                 |
| 1050 °C          | -     | -                | C <sub>2</sub> S? | C <sub>2</sub> S? | -                 |
| 1100 °C          | -     | C <sub>2</sub> S | C <sub>2</sub> S  | C <sub>2</sub> S  | -                 |
| 1150 °C          | -     | C <sub>2</sub> S | C <sub>2</sub> S  | C <sub>2</sub> S  | C <sub>2</sub> S? |
| 1200 °C          | n.b.  | -                | C <sub>2</sub> S  | C <sub>2</sub> S  | -                 |

Tabelle 27: Auftreten von C<sub>2</sub>AS (a) und C<sub>2</sub>S (b)

| C <sub>2</sub> S-max [M.-%] |       |       |       |       |       |
|-----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| LA:CaO                      | 1:0.2 | 1:0.4 | 1:0.5 | 1:0.6 | 1:0.8 |
| 800 °C                      | 25.6  | 25.2  | 23.5  | 22.0  | 19.6  |
| 900 °C                      | 25.6  | 25.2  | 23.5  | 22.0  | 19.6  |
| 1000 °C                     | 25.6  | 25.2  | 23.5  | 22.0  | 19.6  |
| 1050 °C                     | 25.6  | 25.2  | 23.5  | 22.0  | 19.6  |
| 1100 °C                     | 25.6  | 25.2  | 23.5  | 22.0  | 19.6  |
| 1150 °C                     | 25.6  | 25.2  | 23.5  | 22.0  | 19.6  |
| 1200 °C                     | 25.6  | 25.2  | 23.5  | 22.0  | 19.6  |

| Wärmeinhalt [J/g] |       |       |       |       |       |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| LA:CaO            | 1:0.2 | 1:0.4 | 1:0.5 | 1:0.6 | 1:0.8 |
| 800 °C            | -     | -     | -     | -     | -     |
| 900 °C            | -     | -     | -     | -     | -     |
| 1000 °C           | -     | -     | -     | -     | -     |
| 1050 °C           | -     | 136   | -     | -     | -     |
| 1100 °C           | -     | 120   | 168   | 173   | -     |
| 1150 °C           | -     | -     | 165   | 179   | -     |
| 1200 °C           | n.b.  | -     | -     | -     | -     |

Tabelle 28: (a) rechnerischer Anteil an C<sub>2</sub>S (Berechnung siehe Kapitel 2.3) und (b) gemessene hydraulische Reaktivität

### ***4.3 Abmischungen von lateritischem Abfall, Kalk, Kaolin und Anhydrit***

Um die Herstellung eines hydraulisch reagierenden Produktes auf Basis des eisenreichen lateritischen Materials (LA) zu untersuchen, wurden Rohmehlmischungen des LA mit den Zusatzkomponenten Kalk, Kaolin und Anhydrit hergestellt und thermisch behandelt. Die Untersuchungen wurden auf die Sintertemperaturen 1100 °C und 1200 °C beschränkt. Die Ergebnisse dieser Versuche sollten zur Auswahl von Rohmehlmischungen zur Herstellung von Prismen für Festigkeitsprüfungen führen.

Die neugebildeten Phasen wurden mit XRD bestimmt. Eine Zusammenstellung der phasenanalytischen Ergebnisse ist in Anhang D und Anhang E wiedergegeben. Die Abschätzung der Phasenanteile erfolgte entsprechend der Erläuterungen in Kapitel 2.2.1. Die hydraulische Reaktivität der Sinterprodukte wurde mit der Wärmeflußkalorimetrie quantifiziert. Stichprobenartig wurde an ausgewählten Proben eine Korngrößenanalyse mittels Lasergranulometrie durchgeführt. Damit sollte ausgeschlossen werden, daß Unterschiede der Proben im Hydratationsverhalten durch stark unterschiedliche Korngrößenzusammensetzungen verursacht wurde.

Durch die Vorgaben, daß das Endprodukt im wesentlichen auf Basis des LA aufgebaut sein sollte und der Tatsache, daß CaO ein wichtiger Bestandteil hydraulischer Phasen ist, wurden folgenden Randbedingungen für die Zusammensetzung der Abmischungen formuliert:

|            |          |                |
|------------|----------|----------------|
| <b>LA</b>  | <b>≥</b> | <b>50 M.-%</b> |
| <b>CaO</b> | <b>≥</b> | <b>20 M.-%</b> |

Der Anteil der LA-Komponente wurde innerhalb dieser Randbedingungen in 10 M.-%-Schritten variiert. Die Zumischung der weiteren Komponenten, Anhydrit und Kaolin, wurden in 5 M.-%-Schritten variiert. Daraus resultieren graphisch dargestellt drei Ebenen mit Proben mit gleichem LA-Anteil und fünf Ebenen mit Proben mit gleichem CaO-Anteil.

### 4.3.1 Abmischungen von lateritischem Abfall, Kalk, Kaolin und Anhydrit bei $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$ (Versuchsreihen B)

Im folgenden werden die Ergebnisse der Sinterversuche bei  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  mit Phasenbildung und Reaktivität besprochen. Die Zusammensetzung der untersuchten Rohmehl-Abmischungen ist in Abbildung 35 graphisch dargestellt. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen sind in Anhang D zusammengefaßt.

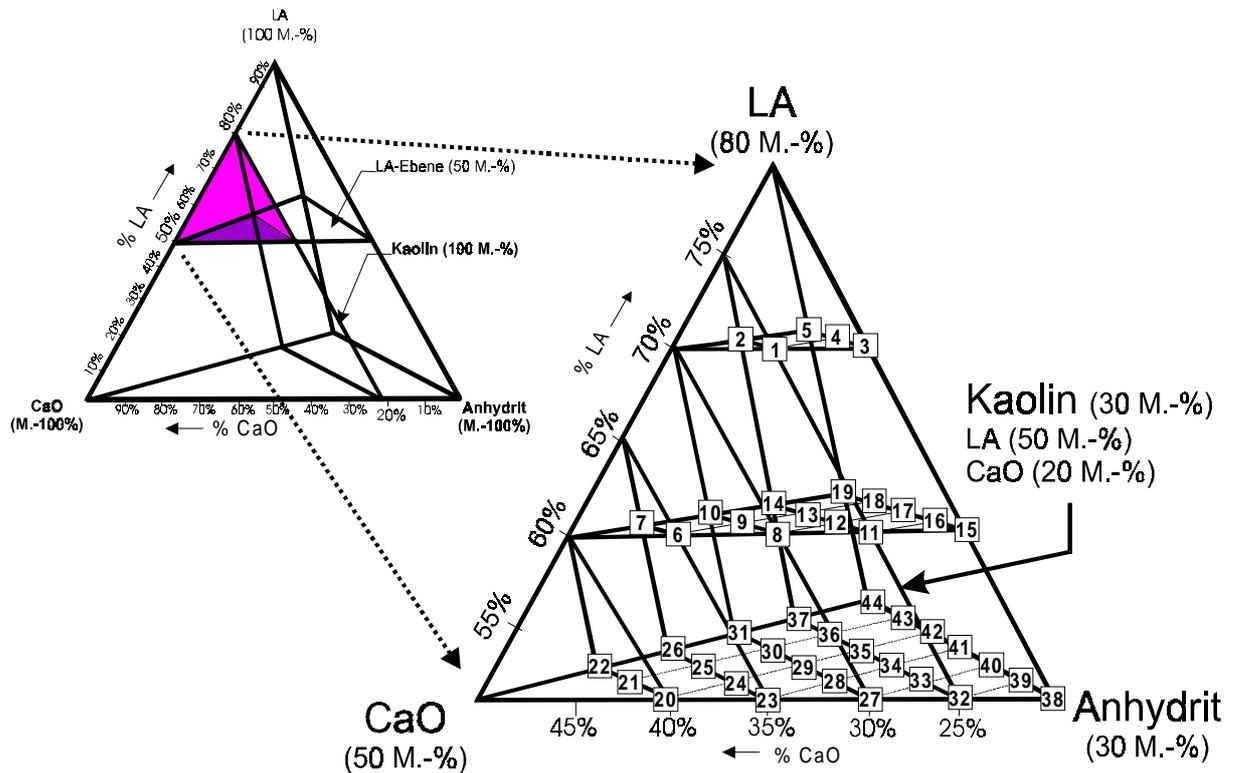


Abbildung 35: Zusammensetzung der Rohmehl-Abmischungen mit LA, Kalk (als CaO), Kaolin und Anhydrit

#### 4.3.1.1 LA:CaO=70:25; $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$

Die wichtigsten neugebildeten Phasen der Versuchsreihe mit LA:CaO=70:25 (Abbildung 36) sind Hämatit (F), CF, „CSFA“ und  $C_2AS$ . Bei 5 M.-% Kaolin in der Rohmehl-Abmischung tritt „CSFA“ (siehe Kapitel 4.5) auf. Ohne Kaolinanteil wird „CSFA“ nicht gebildet. Hier wird der Eisenanteil hauptsächlich in Hämatit eingebaut. (Abbildung 37, Tabelle 29).

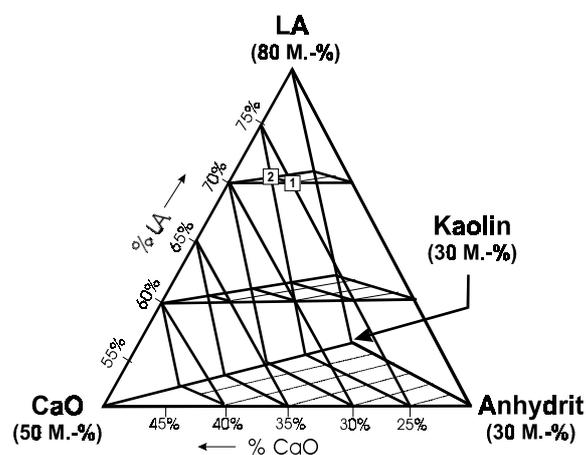


Abbildung 36: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

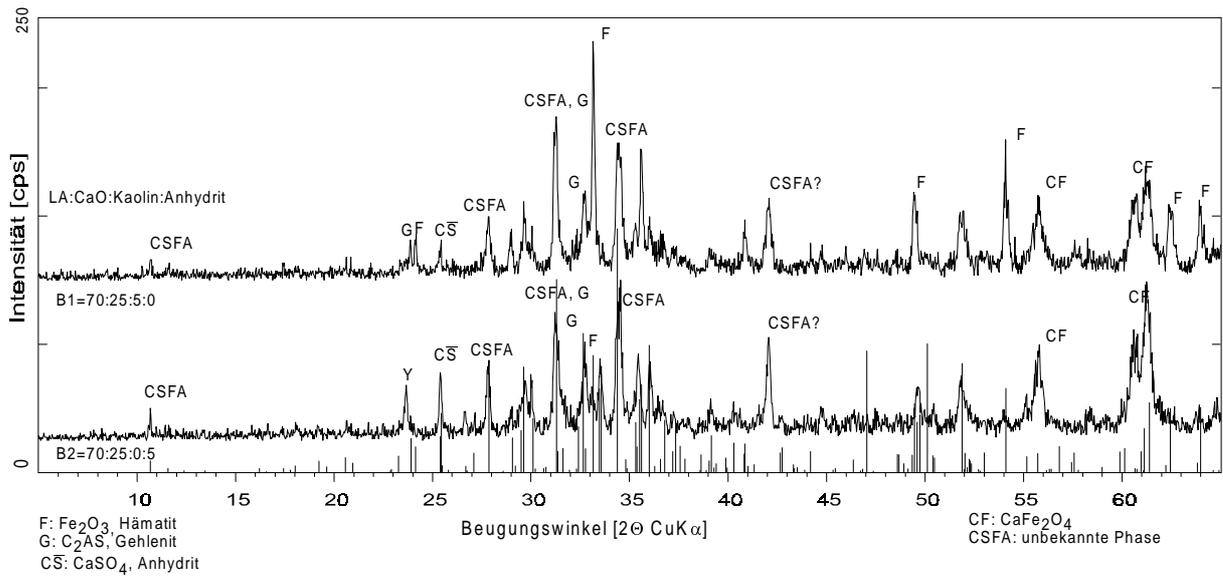


Abbildung 37: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=70:25;  $T_s=1100\text{ °C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F   | CS | CF | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|-----|----|----|-------------------|--------|---------------------------------|-----------------|
| B1    | 70 | 25  | 0      | 5        | 1100       | +   | ++ | ++ | ++                | +++    | +                               | 6               |
| B2    | 70 | 25  | 5      | 0        | 1100       | +++ | +  | ++ | ++                | +++    | -                               | 4               |

Tabelle 29: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben

Abbildung 38 zeigt die Wärmeentwicklung der Proben innerhalb der ersten 24 h nach der Zugabe von Wasser (W/F=1). Die Proben mit einem LA:CaO-Verhältnis von 70:25 zeigen im Kalorimeterversuch nur eine geringe hydraulische Reaktivität ohne ausgeprägte Reaktionsmaxima. Der Wärmefluß geht nach etwa 24 h auf einen Wert von  $P=0.15\text{ mW}$  zurück.

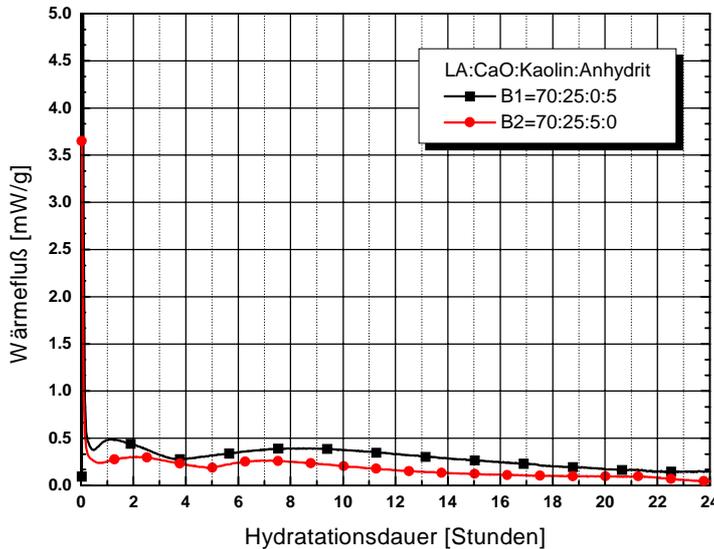


Abbildung 38: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=70:25;  $T_s=1100\text{ °C}$

#### 4.3.1.2 LA:CaO=70:20; $T_s=1100\text{ °C}$

Bei den Abmischungen mit einem LA:CaO-Verhältnis von 70:20 (Abbildung 39) sind die Hauptphasen nach der thermischen Behandlung Hämatit, C<sub>2</sub>AS, CF, CS und „CSFA“.

Hämatit und „CSFA“ treten in den Proben als wichtigste eisenhaltige Mineralphasen auf. Ohne Kaolin im Rohmehl bildet sich als eisenhaltige Phase Hämatit. In allen Proben der Versuchsreihe kommt als weitere eisenhaltige Phase CF vor.  $C_4A_3\bar{S}$  bildet sich in der Probe mit 10 M.-% Anhydritanteil in der Rohmehlalmischung (B3).  $C_2AS$  tritt nur wenig bei den Proben ohne Kaolinzugabe auf und nimmt bei zunehmendem Kaolinanteil der Rohmehlalmischung im Sinterprodukt zu (Abbildung 40, Tabelle 30).

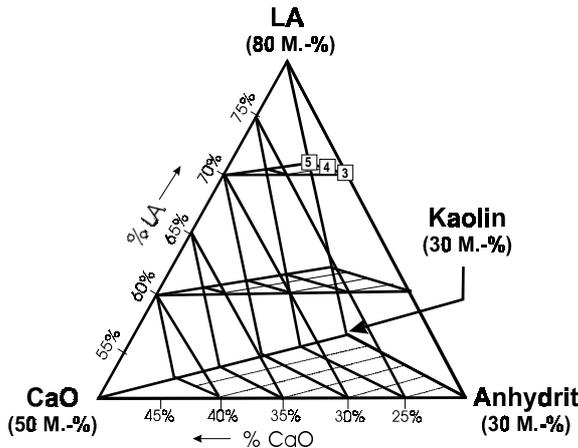


Abbildung 39: Lage der Probe im Abmischungstetraeder

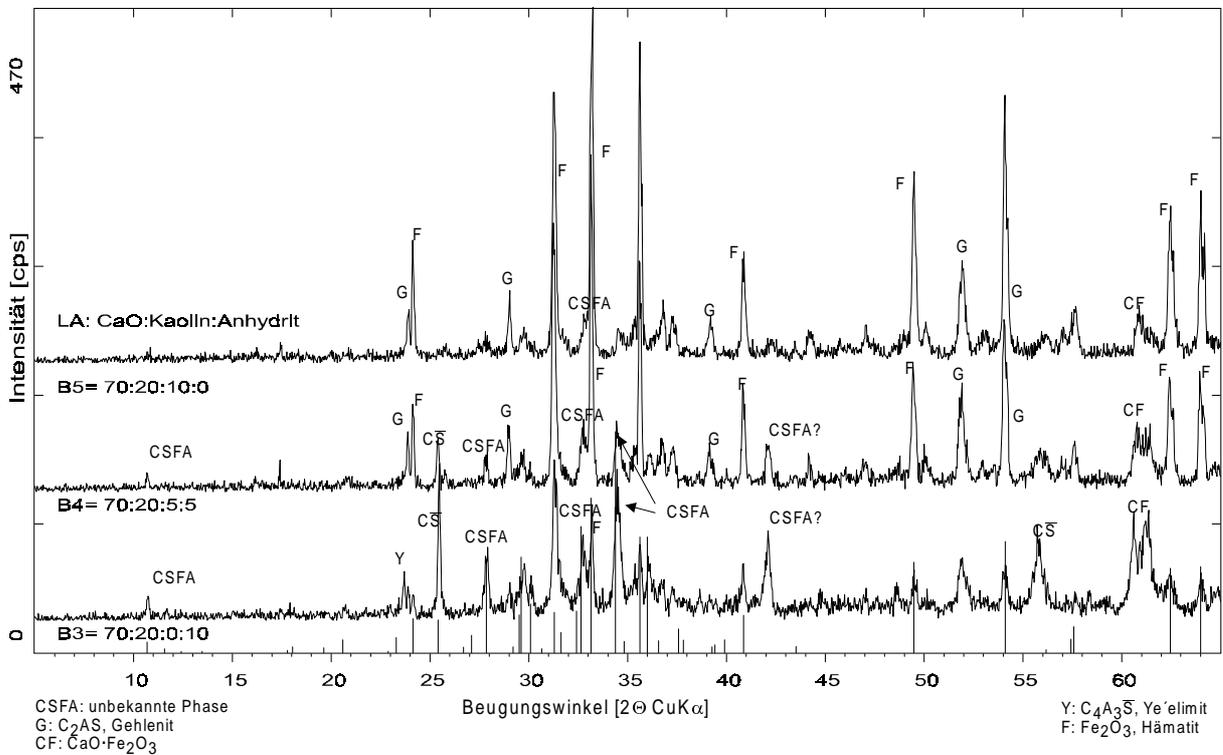
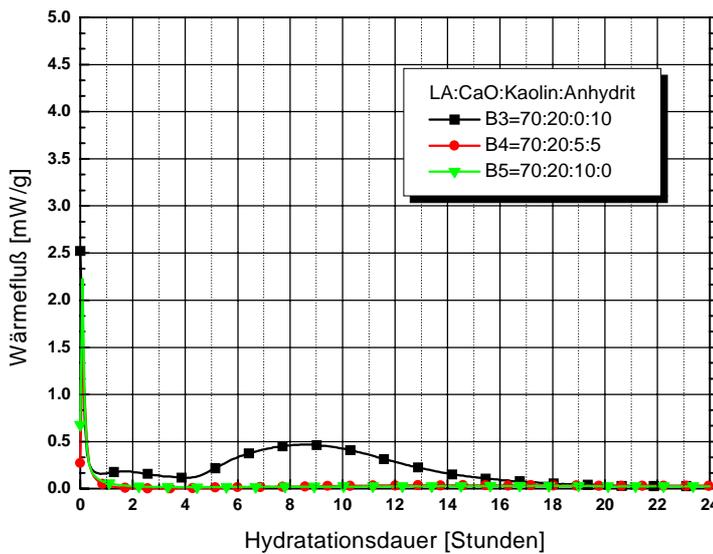


Abbildung 40: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=70:20;  $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F    | C $\bar{S}$ | CF | C $_2AS$ | „CSFA“ | C $_4A_3\bar{S}$ | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|------|-------------|----|----------|--------|------------------|-----------------|
| B3    | 70 | 20  | 0      | 10       | 1100       | ++   | +++         | ++ | +        | +++    | +                | 13              |
| B4    | 70 | 20  | 5      | 5        | 1100       | +++  | ++          | ++ | +++      | ++     | -                | -               |
| B5    | 70 | 20  | 10     | 0        | 1100       | ++++ | -           | +  | +++      | +      | -                | -               |

Tabelle 30: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben



Von den untersuchten Proben der LA:CaO=70:20-Isoplethe zeigt nur die Probe ohne Kaolinanteil in der Abmischung (B3) eine kalorimetrisch meßbare hydraulische Reaktivität, die auf einen geringen Anteil an  $C_4A_3\bar{S}$  im Reaktionsprodukt zurückzuführen ist (Abbildung 41).

Abbildung 41: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=70:20;  $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$

### 4.3.1.3 LA:CaO=60:35; $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$

Die wichtigsten Phasen, die sich bei  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  in den Abmischungen mit LA:CaO=60:35 (Abbildung 42) bilden, sind CF,  $C_2AS$ , Fss und „CSFA“. Der Anteil an  $C_2AS$  nimmt zu, wenn Kaolin in der Rohmehl- abmischung vorhanden ist (Probe B7, Abbildung 43, Tabelle 31).

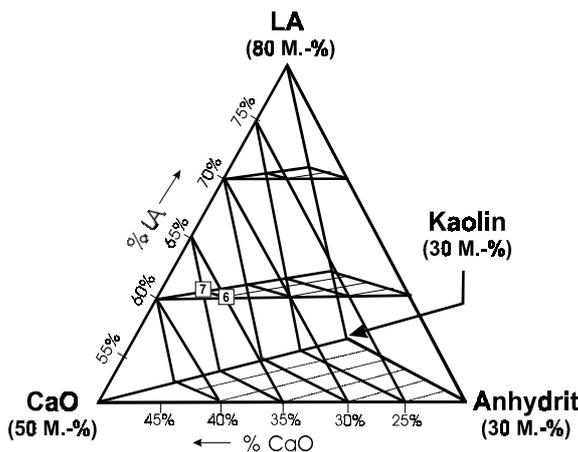


Abbildung 42: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

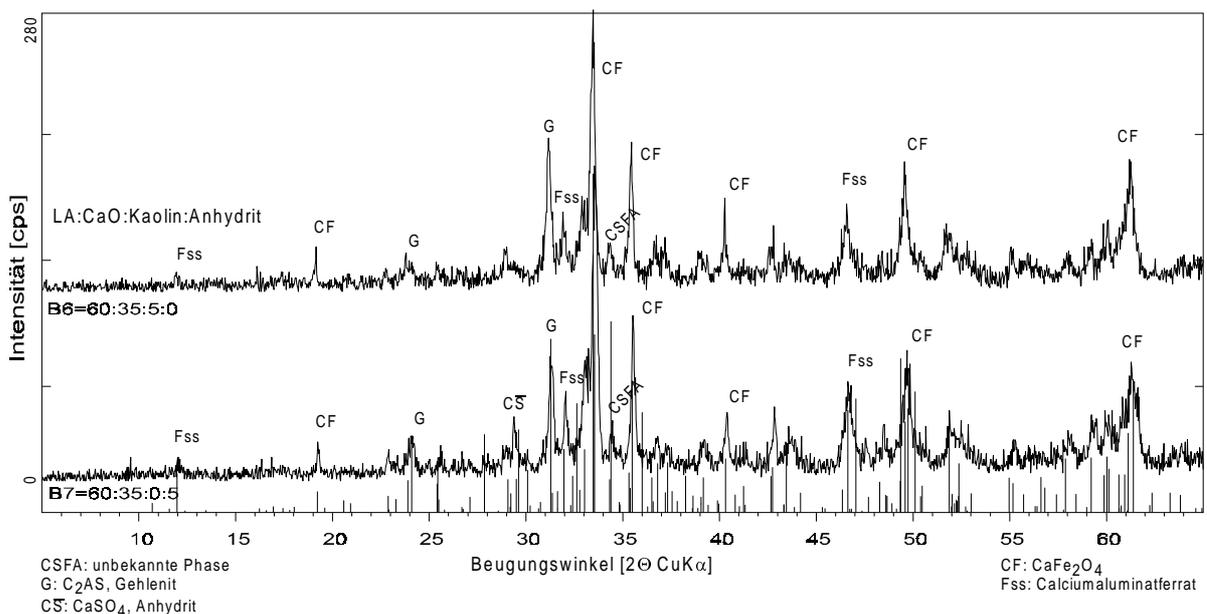
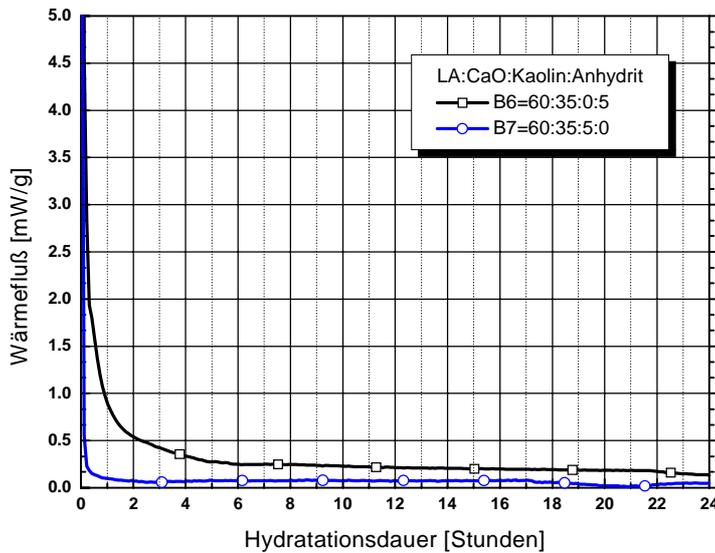


Abbildung 43: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | Fss | C $\bar{S}$ | CF  | C $_2$ AS | „CSFA“ | C $_4$ A $_3$ S | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|-----|-------------|-----|-----------|--------|-----------------|-----------------|
| B6    | 60 | 35  | 0      | 5        | 1100       | ++  | +           | +++ | +         | +      | -               | -               |
| B7    | 60 | 35  | 5      | 0        | 1100       | ++  | -           | +++ | ++        | +      | -               | -               |

Tabelle 31: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben

Die Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=60:35 ( $T_s=1100^\circ\text{C}$ , Abbildung 44) zeigen

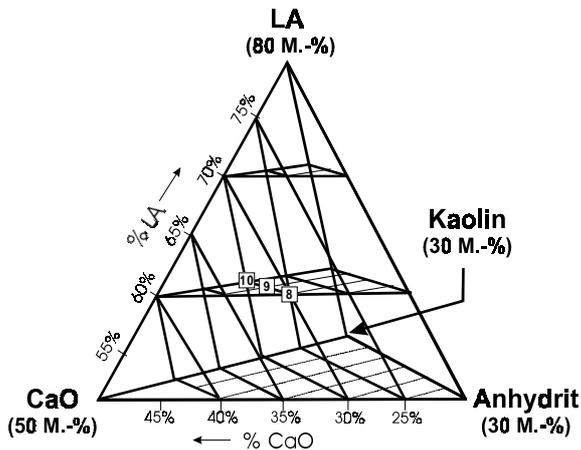


keine Wärmepeaks. Der Wärmefluss der Probe B6 mit 5 M.-% Anhydrit geht sofort nach dem Anmachen mit Wasser auf Null zurück. Der Wärmefluss der Probe B7 geht bis ca. 6 h nach Zugabe von Anmachwasser annähernd exponentiell auf Basiswerte zurück.

Abbildung 44: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=60:35;  $T_s=1100^\circ\text{C}$

#### 4.3.1.4 LA:CaO=60:30; $T_s=1100^\circ\text{C}$

In den drei Proben der Isoplethe mit einem LA:CaO-Verhältnis von 60:30 (Abbildung 45)



treten als wichtigste Phasen C $_2$ AS, C $_4$ A $_3$ S, C $\bar{S}$  und „CSFA“ auf (Tabelle 32).

„CSFA“ bildet sich nur bei Zugabe von Kaolin in den Abmischungen (B9, B10). Der Anteil an C $_2$ AS in den Sinterprodukten steigt mit der Kaolinzugabe in den Abmischungen.

Der Anteil an Hämatit erhöht sich in der Probe ohne „CSFA“ (B8, Abbildung 46).

Abbildung 45: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

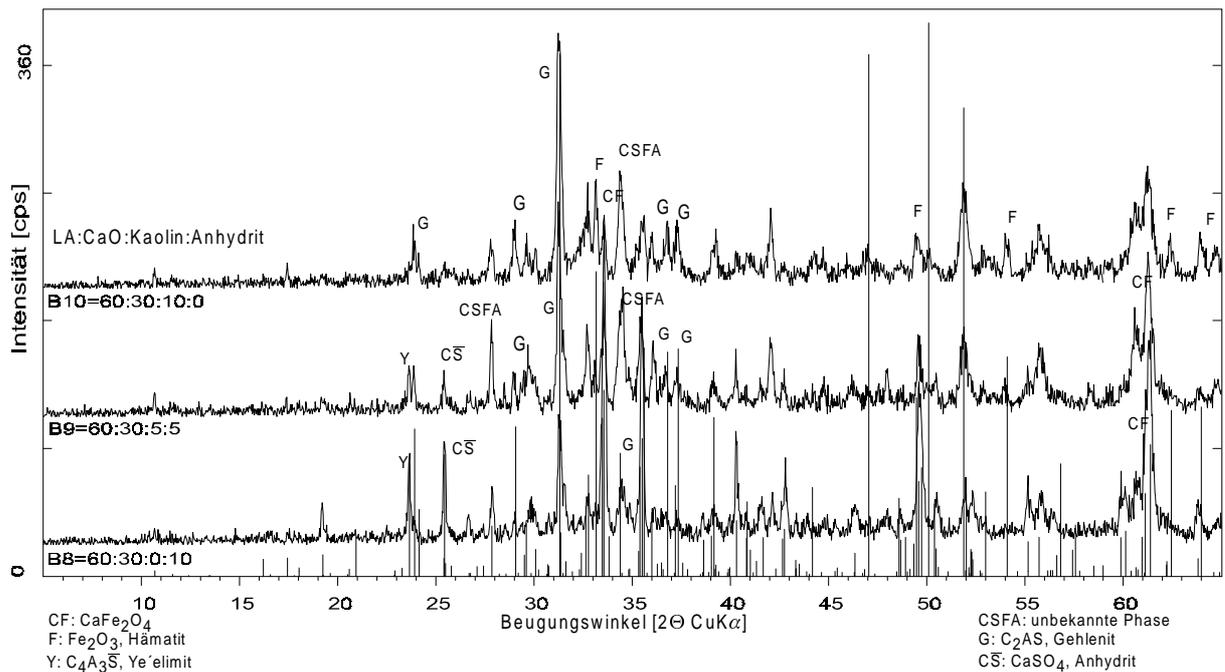
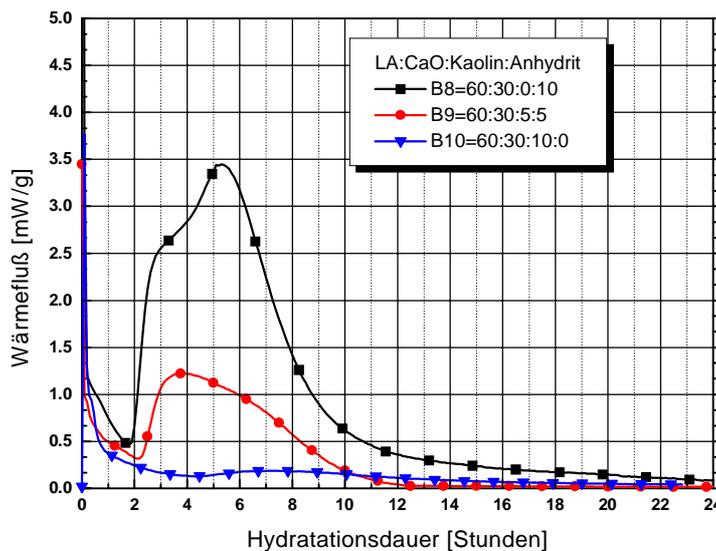


Abbildung 46: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=60:30;  $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F | CS̄ | CF | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄ | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|---|-----|----|-------------------|--------|----------------------------------|-----------------|
| B8    | 60 | 30  | 0      | 10       | 1100       | - | ++  | ++ | +                 | ++     | ++                               | 74              |
| B9    | 60 | 30  | 5      | 5        | 1100       | - | +   | +  | ++                | ++     | +                                | 24              |
| B10   | 60 | 30  | 10     | 0        | 1100       | + | -   | -  | +++               | +++    | -                                | -               |

Tabelle 32: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben

Bei den Proben der Versuchsreihe in denen sich C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ bildete, treten im Kalorimeterdiagramm deutliche Wärmepeaks auf (Abbildung 47). Die integrierte Wärme der Probe B8 bis 24 h ist mit 74 J/g etwa dreimal höher als die der Probe B9 mit 24 J/g.



In Probe B10 wurde röntgenographisch kein C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ festgestellt, was die geringe hydraulische Reaktivität der Probe erklärt.

Abbildung 47: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=60:30; 1100 °C

### 4.3.1.5 LA:CaO=60:25; $T_s=1100\text{ °C}$

Die Hauptphasen, die sich bei einem LA:CaO-Verhältnis von 60:25 (Abbildung 48) bilden, sind „CSFA“,  $C_2AS$ , Hämatit und Anhydrit (Abbildung 49, Tabelle 33). In den Abmischungen mit Kaolinzugabe entsteht „CSFA“, welches das Eisen des LA aufnimmt. Nur bei der Probe ohne Kaolinzugabe bildet sich kein „CSFA“. Hier nimmt Hämatit, der bei den anderen Proben der Versuchsreihe nicht aufgetreten war, den Eisenanteil auf. Neben „CSFA“ baut bei den Proben mit 0 und 5 M.-% Kaolinanteil (B11, B12) die Phase CF einen Teil des Eisens des LA ein. Wenn kein Kaolin der Abmischung zugegeben wird, bildet sich nur wenig  $C_2AS$ .

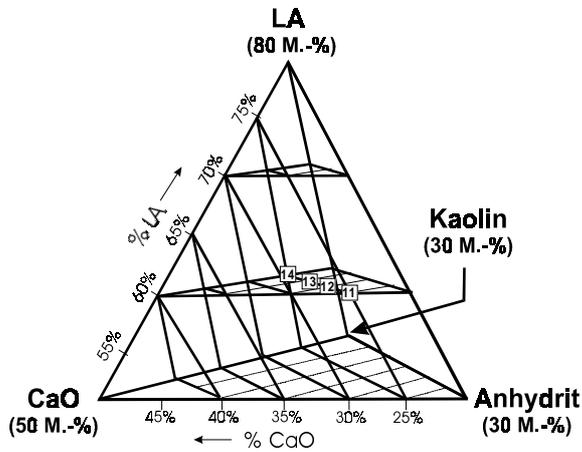


Abbildung 48: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

Schon bei geringer Zugabe von Kaolin wird der Anteil an  $C_2AS$  in den Sinterprodukten erhöht.  $SO_3$  wird zum Teil in  $C_4A_3\bar{S}$  eingebaut, welches sich in Abmischungen mit 10 und 15 M.-% Anhydrit (B11, B12) in der Einwaage bildet (Abbildung 49).

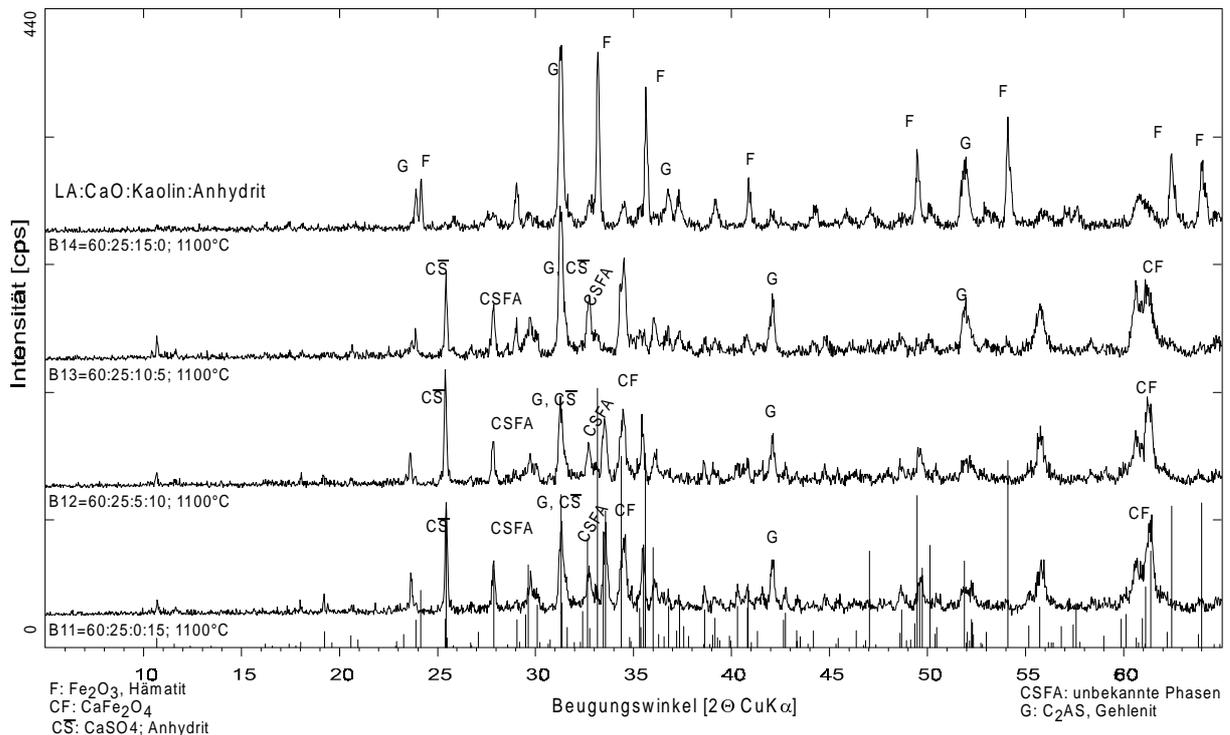


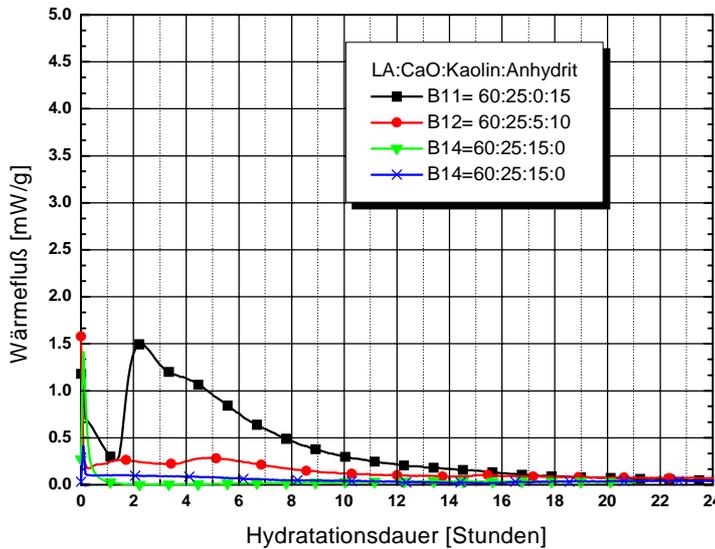
Abbildung 49: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=60:25;  $T_s=1100\text{ °C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F | CS  | CF | $C_2AS$ | „CSFA“ | $C_4A_3\bar{S}$ | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|---|-----|----|---------|--------|-----------------|-----------------|
| B11   | 60 | 25  | 0      | 15       | 1100       | - | +++ | ++ | +       | +++    | +               | 34              |
| B12   | 60 | 25  | 5      | 10       | 1100       | - | ++  | ++ | +       | ++     | +               | 13              |
| B13   | 60 | 25  | 10     | 5        | 1100       | - | +   | -  | +++     | +      | -               | -               |

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F  | CS | CF | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|----|----|----|-------------------|--------|---------------------------------|-----------------|
| B14   | 60 | 25  | 15     | 0        | 1100       | ++ | -  | -  | +++               | -      | -                               | -               |

Tabelle 33: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben

Von den Proben mit LA:CaO=60:25 zeigt nur die Probe mit maximalen Anteil an Anhydrit in



der Rohmehlalmischung (B11) eine deutliche hydraulische Reaktion im Kalorimeterversuch (Abbildung 50). Das Wärmemaximum tritt nach 135 min auf. Die Wärmetönung beträgt 34 J/g.

Abbildung 50: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=60:30; 1100 °C

#### 4.3.1.6 LA:CaO=60:20; T<sub>s</sub>=1100 °C

Bei einem LA:CaO-Verhältnis von 60:20 (Abbildung 51) sind die Hauptphasen C<sub>2</sub>AS, „CSFA“, Anhydrit und Hämatit (Tabelle 34). Bei niedrigen Kaolinanteilen in den Abmischungen (bis 10 M-%) wird Eisen in „CSFA“ aufgenommen (Abbildung 52). Bei höherem Kaolinangebot in der Abmischung tritt als eisenhaltige Phase Hämatit auf. CF konnte nicht nachgewiesen werden.

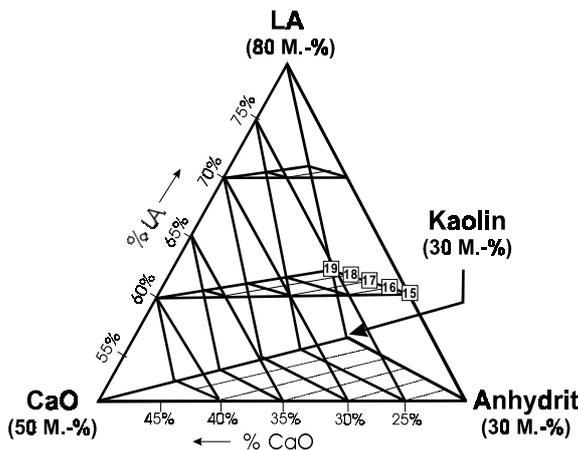


Abbildung 51: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

Der Anteil an C<sub>2</sub>AS in den Sinterprodukten nimmt mit steigendem Anteil an Kaolin in der Abmischung zu.

Der Anhydrit der Abmischung bleibt auch im Sinterprodukt erhalten, ohne reagiert zu haben. Nur bei 20 und 15 M.-% Anhydrit in der Abmischung (B15, B16) kann sich geringfügig C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S bilden (Tabelle 34).

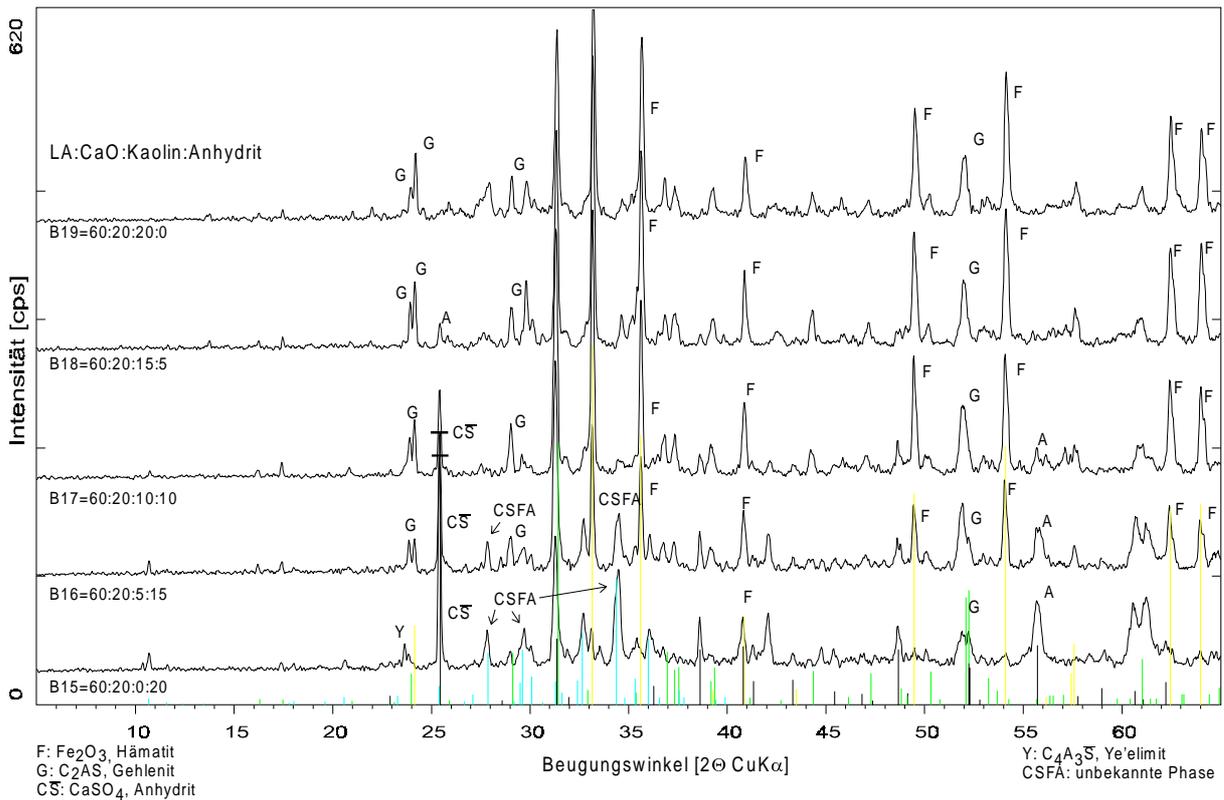
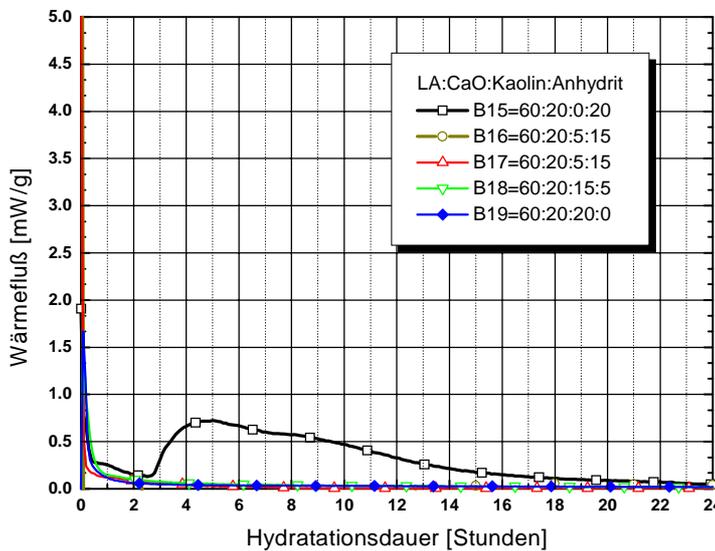


Abbildung 52: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=60:20;  $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F   | CS  | CF | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|-----|-----|----|-------------------|--------|---------------------------------|-----------------|
| B15   | 60 | 20  | 0      | 20       | 1100       | -   | +++ | -  | +                 | +++    | +                               | 24              |
| B16   | 60 | 20  | 5      | 15       | 1100       | +   | ++  | -  | ++                | ++     | -                               | -               |
| B17   | 60 | 20  | 10     | 10       | 1100       | +++ | +   | -  | +++               | -      | -                               | -               |
| B18   | 60 | 20  | 15     | 5        | 1100       | +++ | +   | -  | +++               | -      | -                               | -               |
| B19   | 60 | 20  | 20     | 0        | 1100       | +++ | -   | -  | +++               | -      | -                               | -               |

Tabelle 34: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben

Bis auf Probe B15 (60:20:0:20), in der sich wenig C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S gebildet hatte, zeigen die Proben mit



LA:CaO= 60:20 innerhalb der ersten 24 h im Kalorimeterversuch keine Wärmereaktionen (Abbildung 53). Die Wärmetönung der Probe B15 erreicht nach ca. 4½ h ein Maximum. Der integrierte Wärmeinhalt der Wärme flu ß kur ve der Proben innerhalb der ersten 24 h beträgt 24 J/g.

Abbildung 53: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=60:20;  $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$

4.3.1.7 LA:CaO=50:40;  $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$

Bei einem LA:CaO-Verhältnis von 50:40 (Abbildung 54) sind die wichtigsten neugebildeten Phasen  $C_2AS$ , Fss und  $C_4A_3S$ . Das Auftreten der Phasen innerhalb der Versuchsreihe ist in

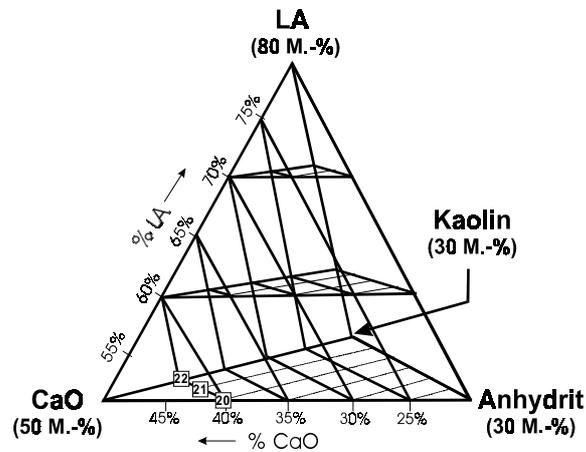


Tabelle 35 zusammengestellt. Hämatit tritt nur in der Probe ohne Kaolinanteil auf. Der Eisenanteil von dem LA wird in die Phasen CF und Fss eingebaut, die nebeneinander auftreten (Abbildung 55).

Die sulfathaltige Phase  $C_4A_3S$  bildet sich in den Abmischungen mit Anhydrit, gleichzeitig bleibt ein Teil des Anhydrits, ohne reagiert zu haben, in den Sinterprodukten erhalten.

Abbildung 54: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

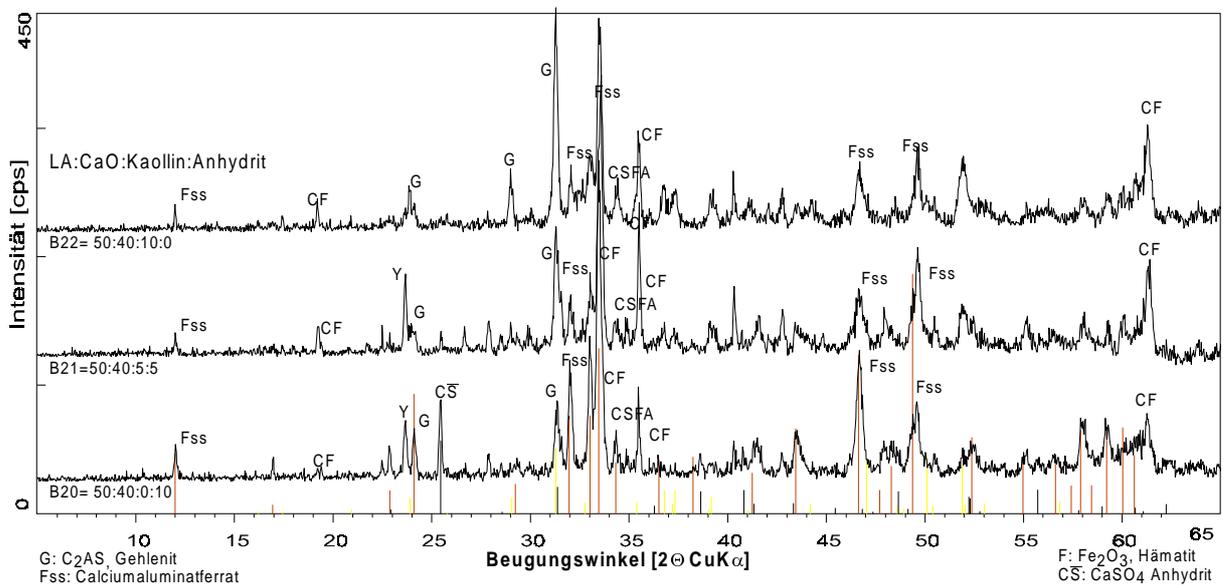


Abbildung 55: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=50:40;  $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F | CS  | CF | $C_2AS$ | „CSFA“ | $C_4A_3S$ | Fss | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|---|-----|----|---------|--------|-----------|-----|-----------------|
| B20   | 50 | 40  | 0      | 10       | 1100       | + | +++ | +  | +       | -      | ++        | +++ | 49              |
| B21   | 50 | 40  | 5      | 5        | 1100       | + | +   | +  | ++      | -      | ++        | ++  | 58              |
| B22   | 50 | 40  | 10     | 0        | 1100       | + | -   | +  | +++     | -      | -         | ++  | 10              |

Tabelle 35: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben

In den Kalorimeterdiagrammen der Versuchsreihe treten bei den Proben mit Anhydritzugabe in der Abmischung (B20, B21) hohe Wärmepeaks auf (Abbildung 56). Die integrierten Flächen ergeben Wärmeinhalte von 49 J/g und 58 J/g. Die Probe ohne Sulfatanteil (B22) zeigt eine geringere Wärmetönung von 10 J/g.

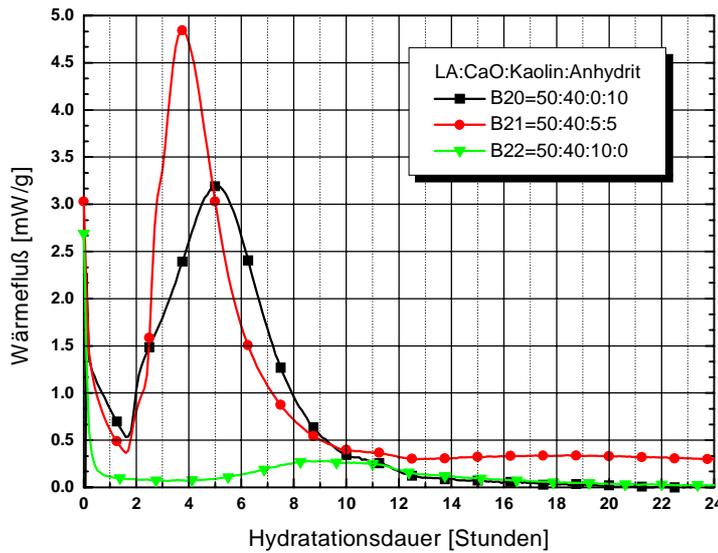


Abbildung 56: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=50:40;  $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$

#### 4.3.1.8 LA:CaO=50:35; $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$

Die Hauptphasen der Abmischungsreihe mit einem LA:CaO-Verhältnis von 50:35 (Abbildung 57) sind CF,  $\text{C}\bar{\text{S}}$ ,  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  und  $\text{C}_2\text{AS}$ . Hämatit (F) tritt in den beiden kaolinreichsten Proben dieser Versuchsreihe mit 10 und 15 M.-% Kaolin (B23, B24, Abbildung 58) auf. Bei 0 und 5 M.-% Kaolinanteil in der Abmischung wird Eisen hauptsächlich in die Mineralphase CF eingebaut (Abbildung 37). Der Anteil an  $\text{C}_2\text{AS}$  in den Sinterprodukten nimmt mit steigendem Kaolinanteil im Rohmehl zu. Der Anhydritanteil der Einwaage kann nicht vollständig verbraucht werden. Bei höherem  $\text{CaSO}_4$ -Angebot bildet sich mehr  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  im Sinterprodukt.

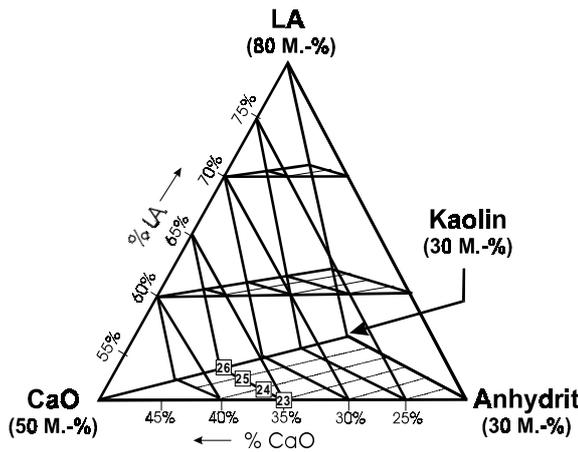


Abbildung 57: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

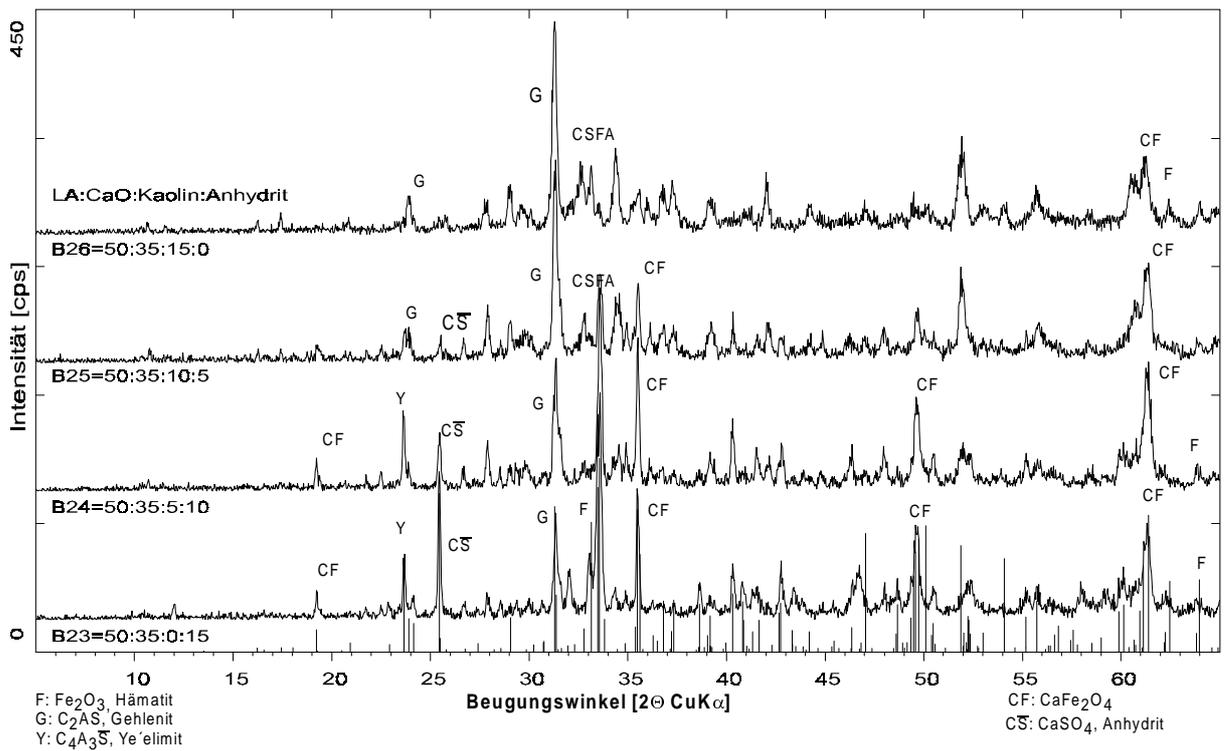
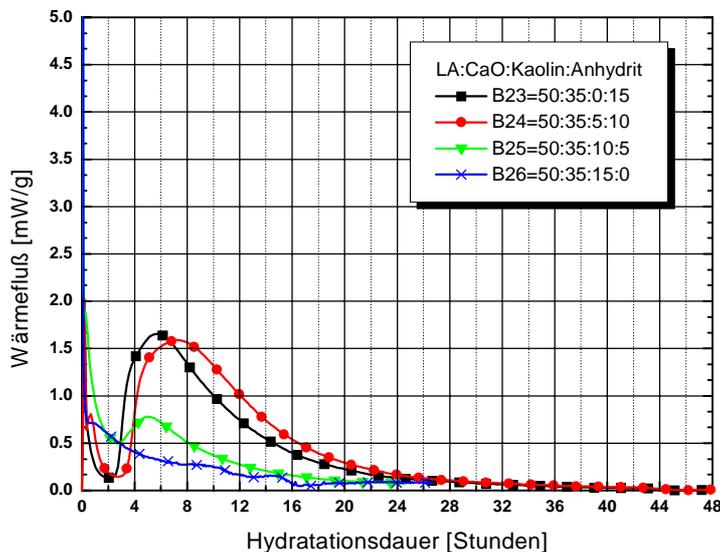


Abbildung 58: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=50:35;  $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F | CS | CF  | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | Fss | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S | Wärmepeak (J/g) |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|---|----|-----|-------------------|--------|-----|---------------------------------|-----------------|
| B23   | 50 | 35  | 0      | 15       | 1100       | + | ++ | +++ | +                 | +      | +   | ++                              | 56              |
| B24   | 50 | 35  | 5      | 10       | 1100       | + | ++ | ++  | ++                | +      | -   | ++                              | 65              |
| B25   | 50 | 35  | 10     | 5        | 1100       | + | -  | +   | +++               | ++     | -   | -                               | 24              |
| B26   | 50 | 35  | 15     | 0        | 1100       | + | -  | +   | +++               | ++     | -   | -                               | -               |

Tabelle 36: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben

Die Versuchsreihe der Isoplethe mit LA:CaO=50:35 zeigt, daß die hydraulische Reaktivität



der Sinterproben mit steigendem Kaolinanteil in der Rohmehlalmischung abnimmt (Abbildung 59). Eine Ausnahme davon stellt Probe B24 mit einem Kaolinanteil von 5 M.-% dar. Der integrierte Wärmeinhalt der Kurve der Probe B24 ist um 16% höher als der von der Probe ohne Kaolinanteil (B23).

Abbildung 59: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=50:35;  $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$

4.3.1.9 LA:CaO=50:30;  $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$

Die Hauptphasen der Proben mit LA:CaO=50:30 (Abbildung 60) sind  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ,  $\text{C}_2\text{AS}$ ,  $\text{CS}$  und „CSFA“ (Tabelle 37). Bei niedrigen Kaolinanteilen (bis 10 M.-%) wird Eisen in CF und „CSFA“ eingebaut (Abbildung 61). Der CF-Anteil in den Sinterprodukten nimmt mit zunehmendem Kaolinanteil ab. In der Probe ohne Kaolin tritt die „CSFA“ im Unterschied zu den anderen nicht auf. Ab 15 M-% Kaolin tritt als eisenhaltige Phase Hämatit auf. Der Anteil an  $\text{C}_2\text{AS}$  im Sinterprodukt steigt mit dem Anteil an Kaolin in der Abmischung an. Bei 20, 15 und 10 M-% Anhydrit bildet sich  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ .

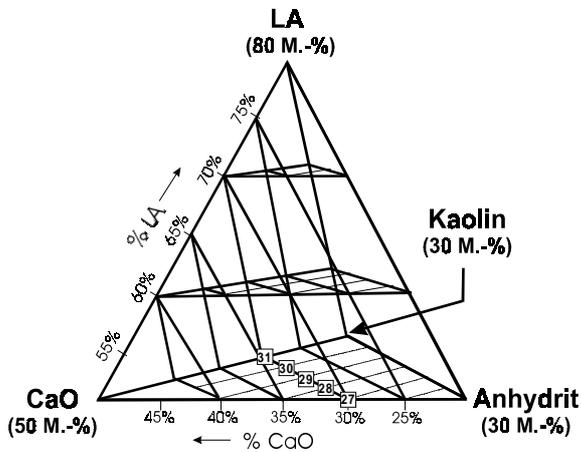


Abbildung 60: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

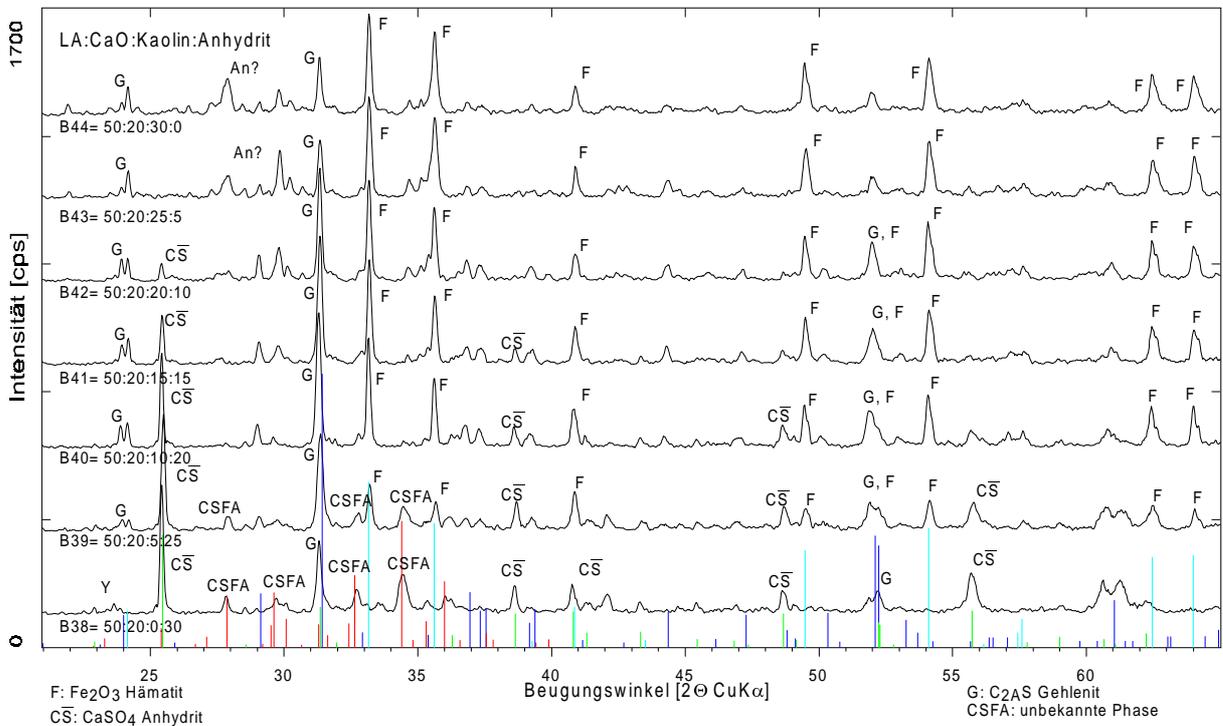
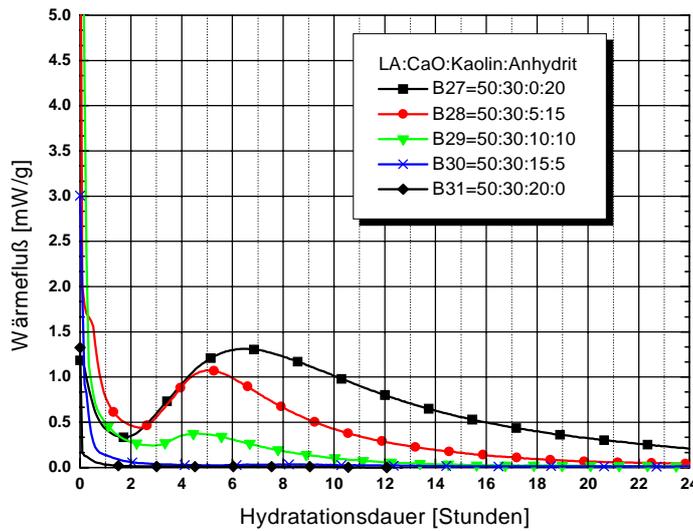


Abbildung 61: Röntgenpulverdiagramme der Probe mit LA:CaO=50:30;  $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F   | CS  | CF | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄ | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|-----|-----|----|-------------------|--------|----------------------------------|-----------------|
| B27   | 50 | 30  | 0      | 20       | 1100       | -   | +++ | ++ | +                 | ++     | +++                              | 56              |
| B28   | 50 | 30  | 5      | 15       | 1100       | -   | +++ | +  | ++                | ++     | ++                               | 28              |
| B29   | 50 | 30  | 10     | 10       | 1100       | +   | ++  | +  | +++               | +      | +                                | 8               |
| B30   | 50 | 30  | 15     | 5        | 1100       | +++ | ++  | -  | +++               | -      | -                                | -               |
| B31   | 50 | 30  | 20     | 0        | 1100       | +++ | -   | -  | ++++              | -      | -                                | -               |

Tabelle 37: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben

Wie aus Tabelle 37 hervorgeht, sind die Proben mit dem höchsten Anteil an  $C_4A_3\bar{S}$ , d.h. mit dem höchsten Anhydritanteil in der Rohmehlalmischung, am reaktivsten.



Der größte Wärmepeak der Kalorimeterdiagramme der Versuchsreihe tritt bei Probe B27 auf, bei der auch im Röntgendiagramm der Peak vom  $C_4A_3\bar{S}$  am stärksten ist.

Abbildung 62: Kalorimeterkurven der Proben mit  $LA:CaO=50:30; T_s=1100\text{ }^\circ C$

Die Proben ohne  $C_4A_3\bar{S}$  zeigen kaum Reaktivität im Kalorimeterversuch. Bei höherem Kaolinanteil in der Rohmehlalmischung nimmt die hydraulische Reaktivität der Proben ab. Den höchsten Wert der integrierten Peakflächen der Proben mit  $LA:CaO=50:30$  erreichte Probe B27.

#### 4.3.1.10 $LA:CaO=50:25; T_s=1100\text{ }^\circ C$

Die wichtigsten Phasen in der Versuchsreihe mit  $LA:CaO=50:25$  (Abbildung 63) sind Hämatit,  $C_2AS$ , Anhydrit und „CSFA“. Die semiquantitative Abschätzung der Phasenanteile ist in Tabelle 38 dargestellt. Bei den beiden Proben mit 0 bzw. 5 M.-% Kaolin (B36 und B37) wird Eisen in die Phasen CF und „CSFA“ eingebaut. Bei dem gleichzeitig hohen Angebot an  $CaSO_4$  kann sich  $C_4A_3\bar{S}$  bilden. Zwischen 0 und 10 M.-% Kaolin in der Rohmehlalmischung bildet sich „CSFA“. Bei 10 M.-% Kaolin (B34) treten Hämatit und „CSFA“ gleichzeitig auf.

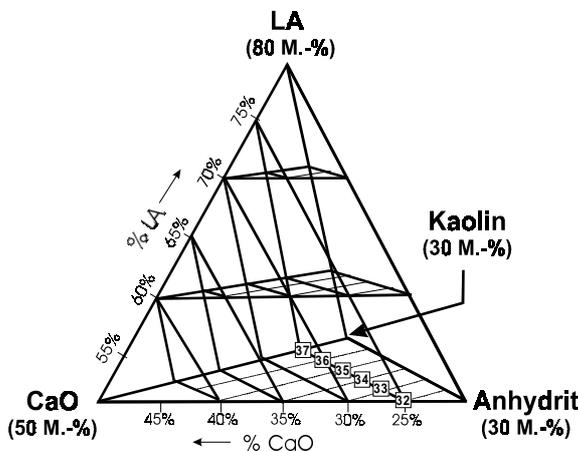


Abbildung 63: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

Bei höheren Kaolinanteilen ist kein „CSFA“ mehr vorhanden. Ab 5 M.-% Kaolin und höher tritt  $C_2AS$  in den Sinterprodukten auf. Der Anteil an  $C_2AS$  nimmt mit steigendem Kaolinanteil in der Abmischung zu (Abbildung 63).

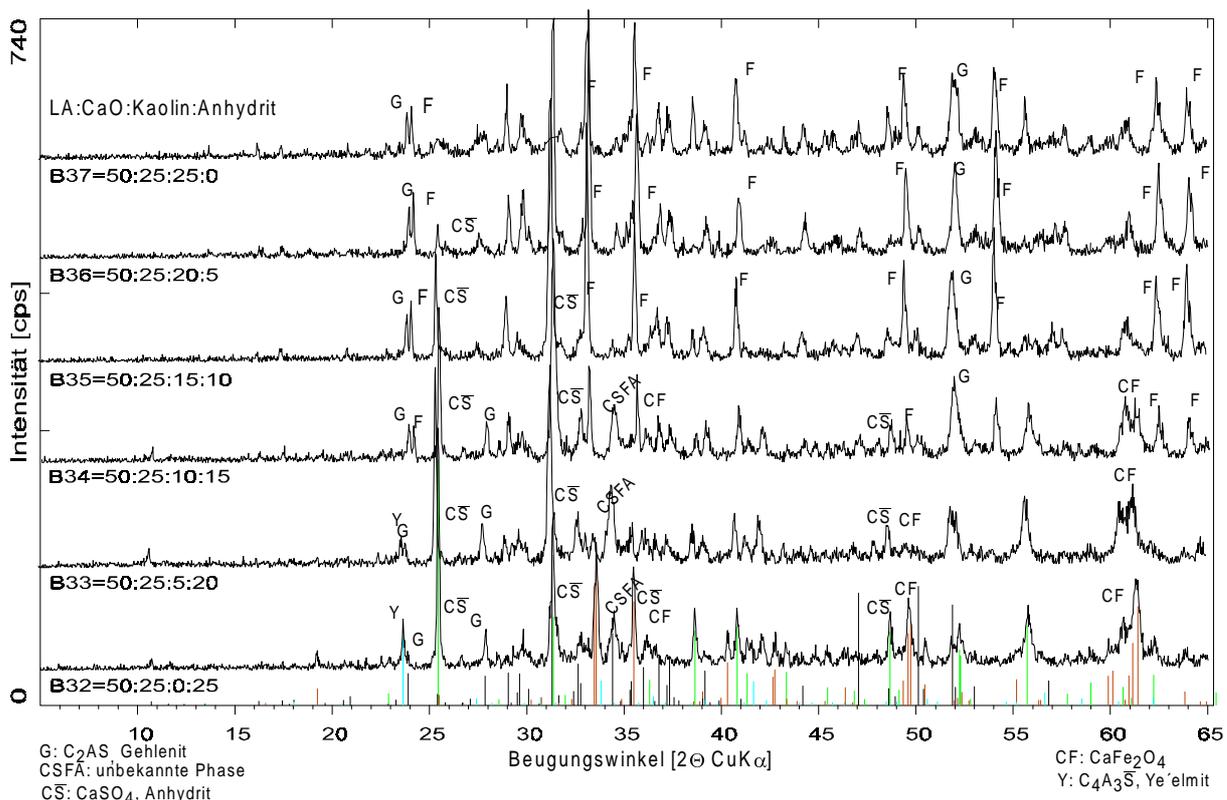
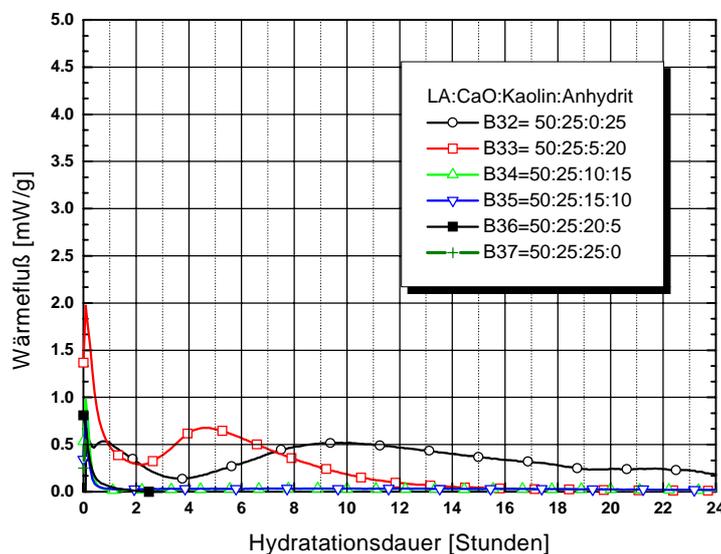


Abbildung 64: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=50:25;  $T_s=1100\text{ }^\circ\text{C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F    | CS   | CF | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|------|------|----|-------------------|--------|---------------------------------|-----------------|
| B32   | 50 | 25  | 0      | 25       | 1100       | -    | ++++ | ++ | +                 | ++     | ++                              | 32              |
| B33   | 50 | 25  | 5      | 20       | 1100       | -    | ++++ | +  | +                 | ++     | +                               | 15              |
| B34   | 50 | 25  | 10     | 15       | 1100       | ++   | +++  | +  | ++                | ++     | -                               | -               |
| B35   | 50 | 25  | 15     | 10       | 1100       | ++++ | ++   | -  | +++               | -      | -                               | -               |
| B36   | 50 | 25  | 20     | 5        | 1100       | ++++ | +    | -  | ++++              | -      | -                               | -               |
| B37   | 50 | 25  | 25     | 0        | 1100       | ++++ | -    | -  | ++++              | -      | -                               | -               |

Tabelle 38: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben

Im Kalorimeterversuch wird anhand der Peakfläche deutlich, daß bei Probe B32 (50:25:0:25)



im Vergleich zu Probe B33 mehr C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S gebildet werden konnte, da mehr CaO zur Verfügung stand. Die Reaktivität der Probe B33 geht im Vergleich dazu wieder etwas zurück, da CaO verstärkt im C<sub>2</sub>AS (Gehlenit) gebunden wird (Abbildung 65).

Abbildung 65: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=50:25; 1100 °C

Abbildung 66 zeigt, daß die Korngrößensummenkurven der Versuchsreihe (B32 bis B33) eng beieinander liegen und daß somit das unterschiedliche Hydratationsverhalten der Proben nicht hauptsächlich auf Unterschiede in der Korngrößenzusammensetzung zurückzuführen ist. Dabei darf jedoch nicht außer acht gelassen werden, daß der Korngrößenbereich  $<0.7 \mu\text{m}$ , der mit der Lasergranulometrie nicht erfaßt wird, auch einen wesentlichen Einfluß bei der Hydratation haben kann.

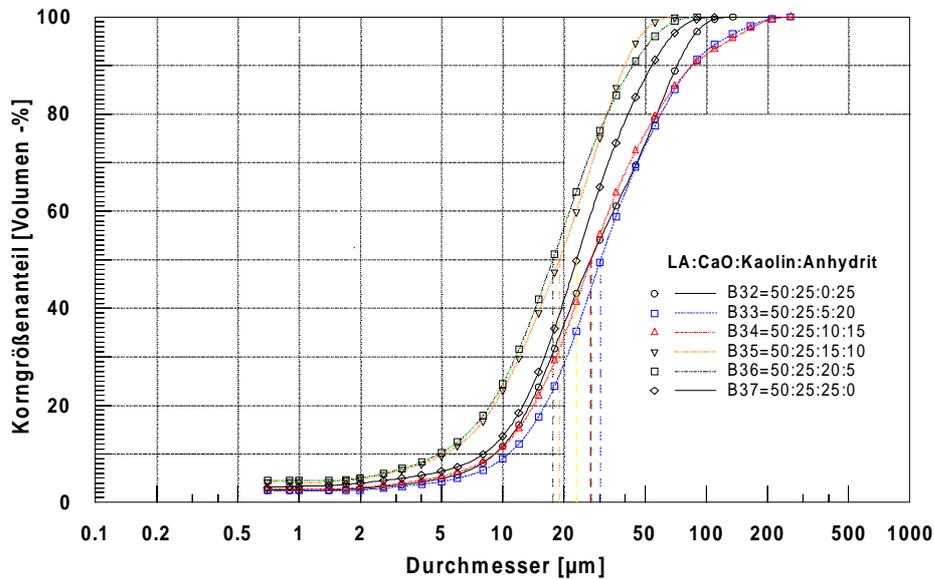


Abbildung 66: Korngrößensummenkurven der Proben mit LA:CaO=50:25;  $T_s=1100 \text{ }^\circ\text{C}$

#### 4.3.1.11 LA:CaO=50:20; $T_s=1100 \text{ }^\circ\text{C}$

Als wichtigste Phasen der Proben der Isoplethe mit LA:CaO=50:20 (Abbildung 67) treten Hämatit (F),  $\text{C}\bar{\text{S}}$  und  $\text{C}_2\text{AS}$  auf. Eine Abschätzung der Phasenanteile ist in Tabelle 39 wiedergegeben. Hämatit tritt in allen Proben mit Kaolinanteil in der Abmischung auf. In der

Versuchsreihe wurde kein CF und kein Fss gefunden (Abbildung 68).

Bei höheren Kaolinanteilen kommt nur Hämatit als Phase mit Eisen als Hauptbestandteil vor.  $\text{C}_2\text{AS}$  tritt in etwa gleichen Mengen in den Proben mit Kaolinanteilen zwischen 10 und 20 M.-% auf. Bei den Proben mit einem höheren Kaolinanteil ist vergleichsweise weniger  $\text{C}_2\text{AS}$  zu finden. Dies kann damit erklärt werden, daß hier Anorthit ( $\text{CAS}_2$ ) gebildet wurde.

Als sulfathaltige Phasen treten  $\text{C}\bar{\text{S}}$  und  $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$  auf.

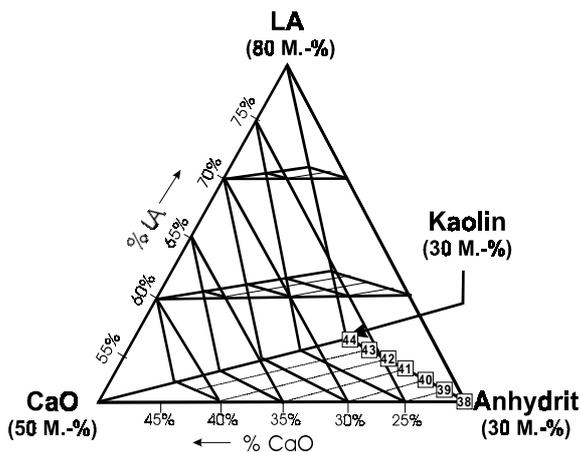


Abbildung 67: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

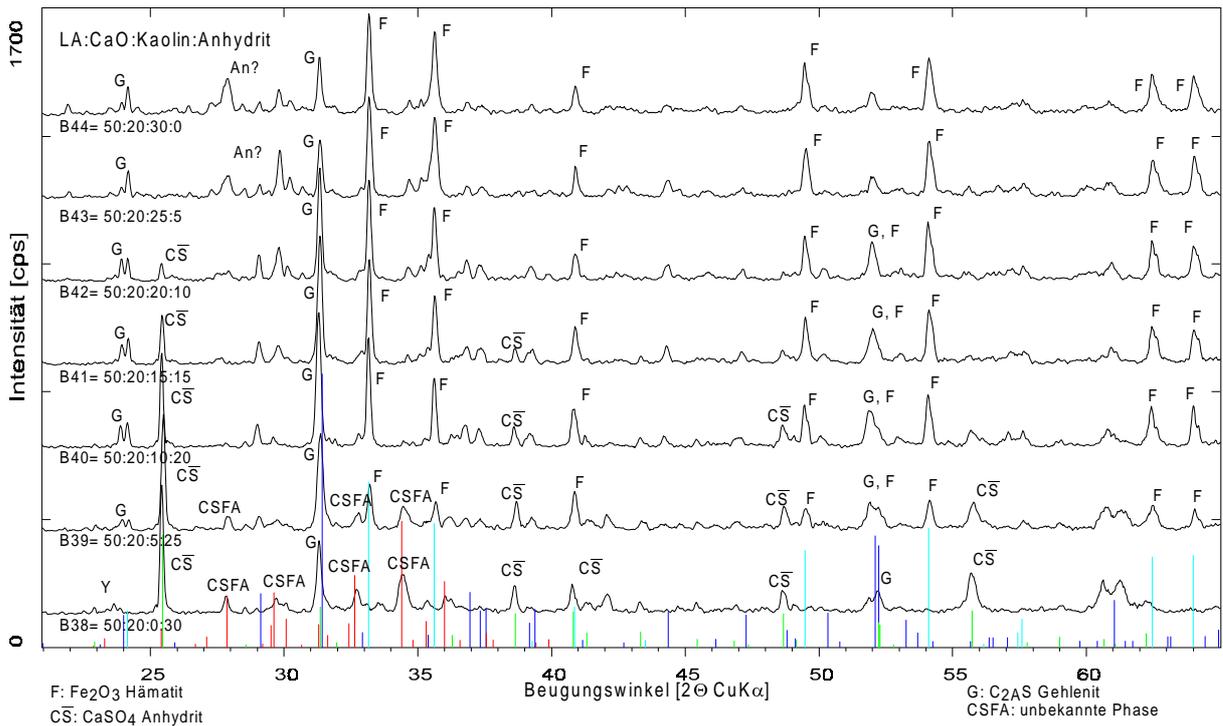


Abbildung 68: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=50:20;  $T_s=1100\text{ °C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F    | CS̄  | CF | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄ | andere    | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|------|------|----|-------------------|--------|----------------------------------|-----------|-----------------|
| B38   | 50 | 20  | 0      | 30       | 1100       | -    | ++++ | -  | +                 | ++     | +                                | -         | 11              |
| B39   | 50 | 20  | 5      | 25       | 1100       | ++   | +++  | -  | +                 | +      | -                                | -         | -               |
| B40   | 50 | 20  | 10     | 20       | 1100       | +++  | +++  | -  | ++                | -      | -                                | -         | -               |
| B41   | 50 | 20  | 15     | 15       | 1100       | ++++ | ++   | -  | ++                | -      | -                                | -         | -               |
| B42   | 50 | 20  | 20     | 10       | 1100       | ++++ | +    | -  | ++                | -      | -                                | -         | -               |
| B43   | 50 | 20  | 25     | 5        | 1100       | ++++ | -    | -  | +                 | -      | -                                | Anorthit? | -               |
| B44   | 50 | 20  | 30     | 0        | 1100       | ++++ | -    | -  | +                 | -      | -                                | Anorthit? | -               |

Tabelle 39: Phasenbildung und hydraulische der Proben

Im Kalorimeterversuch zeigt nur Probe B38 eine geringe hydraulische Reaktivität, die auf den gebildeten C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ zurückzuführen ist. Das Wärmemaximum tritt nach 9.5 h ( $P_{max}=0.5\text{ mW}$ ) auf. Die Wärmetönung der Probe beträgt 11 J/g (Abbildung 69).

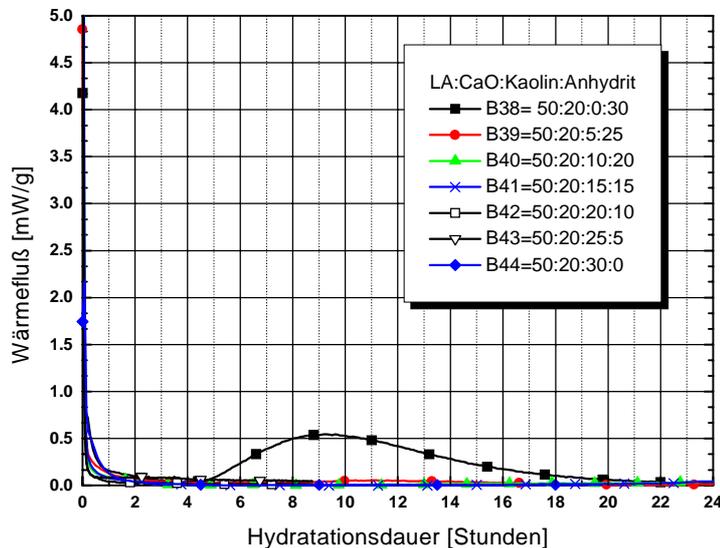


Abbildung 69: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=50:20;  $T_s=1100\text{ °C}$

### 4.3.2 Zusammenfassung

Bei den bei 1100 °C thermisch behandelten Abmischungen des lateritischen Abfalls (LA) mit Kalk, Kaolin und Anhydrit kommt gegenüber den Rohmehl-Abmischungen von LA mit Kalk chemisch gesehen nur die Komponente  $\text{CaSO}_4$  (Anhydrit) neu hinzu. Mit der Zugabe von Kaolin werden die  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Anteile im System erhöht.

In den Sinterprodukten konnten folgende Phasen identifiziert werden:

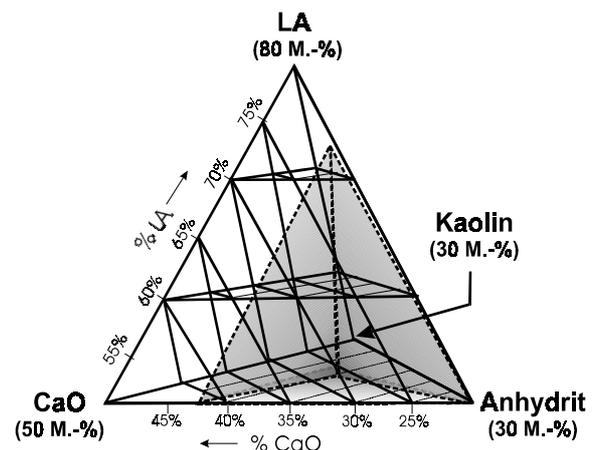
F (Hämatit),  $\text{C}\bar{\text{S}}$  (Anhydrit), Freikalk (CaO),  $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  (CF), Fss (Calciumaluminatferrat),  $\text{C}_2\text{AS}$  (Gehlenit),  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  (Ye'elimit). Daneben tritt eine unbekannte Phase (oder Phasen) auf, die hier als Calcium-Eisen-Aluminium-Silikat („CSFA“) bezeichnet wurde.

Die wichtigsten eisenhaltigen Phasen in den Sinterprodukten sind Hämatit und „CSFA“. Weitere Phasen mit Eisen als Hauptkomponente sind CF und Fss. Fss tritt vor allem bei hohen CaO-Anteilen in der Abmischung auf.

Aus den Versuchsreihen bei 1100 °C konnten folgende allgemeine Schlußfolgerungen gezogen werden:

- Nur bei Proben ohne Kaolinzugabe bildet sich kein „CSFA“.
- Der Anteil an  $\text{C}_2\text{AS}$  (Gehlenit) nimmt mit steigendem Anteil an Kaolin in der Abmischung zu. Für die Bildung von  $\text{C}_2\text{AS}$  ist ein  $\text{SiO}_2$ -Anteil notwendig, der aus dem kaolinitischen Anteil des lateritischen Materials bezogen werden kann. Durch Zugabe von Kaolin wird die Bildung von  $\text{C}_2\text{AS}$  verstärkt.
- $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  tritt jeweils in den Proben mit den höchsten Anhydritzugaben in der Versuchsreihen auf. Der höchste Anteil an  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  wird im Abmischungsbereich von LA:CaO zwischen 50:25 und 50:40 erreicht.
- In den Kalorimeterversuchen zeigen die Abmischungen, bei denen  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  gebildet wurde (Abbildung 70), die höchste hydraulische Aktivität. Die bei den Reaktionen frei werdenden Wärmen erreichen einen Höchstwert von 74 J/g (B8). Bei den Proben mit  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  setzt ein Wärmepeak nach etwa 2...3 Stunden nach der Zugabe von Anmachwasser ein und erreicht ein Wärmemaximum nach 4 bis 8 h. Die Proben ohne Sulfatanteil sind überwiegend nur sehr gering hydraulisch reaktiv.

Abbildung 70: Bereich der Zusammensetzungen mit Bildung von  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  ( $T_s=1100\text{ °C}$ )





4.3.3.1 LA:CaO=70:25;  $T_s=1200\text{ °C}$

Die wichtigsten Phasen der Proben mit LA:CaO=70:25 (Abbildung 72) sind Hämatit (F), CF, „CSFA“ und  $C_4A_3\bar{S}$ . Bei 5 M.-% Kaolin in der Rohmehlalmischung bildet sich bei 1200 °C „CSFA“ in der Sinterprobe. Gleichzeitig tritt nur ein geringer Anteil der Phase CF auf (Tabelle 40). In der Probe mit 5 M.-% Anhydritanteil in der Abmischung (C1) wurde  $C_4A_3\bar{S}$  gebildet (Abbildung 73).

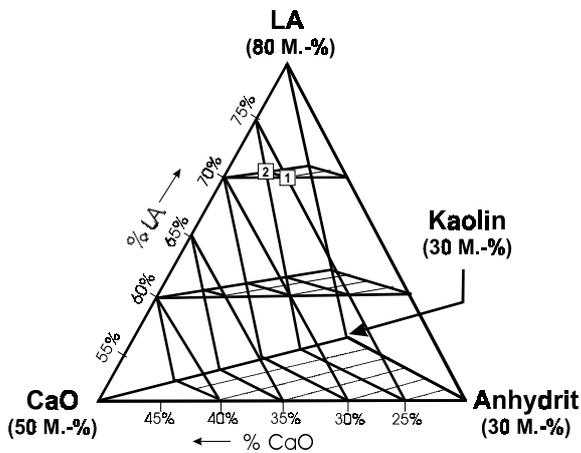


Abbildung 72: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

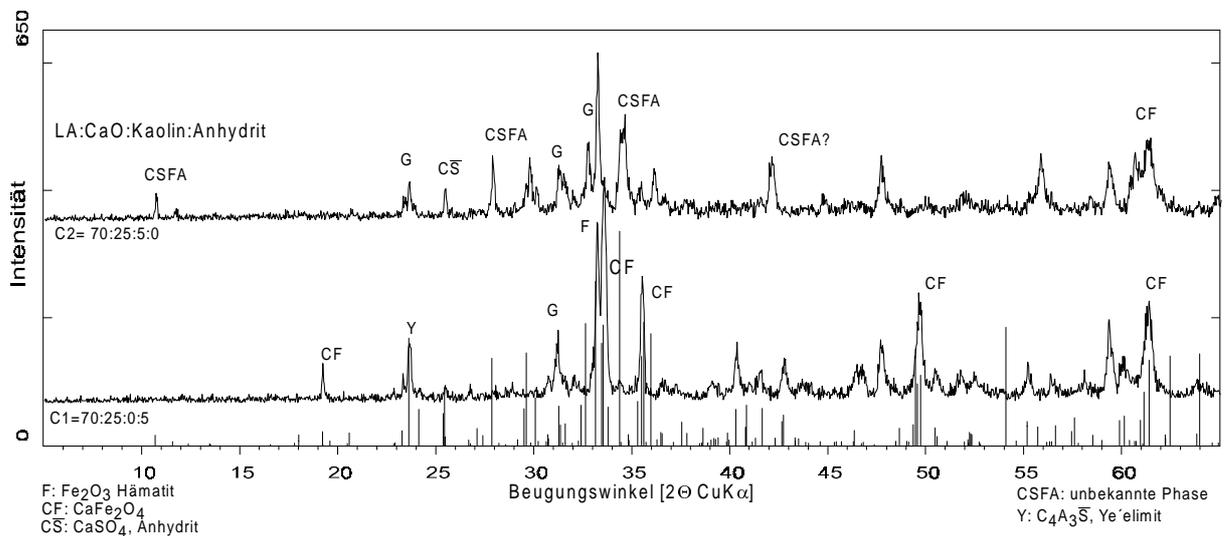


Abbildung 73: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=70:25;  $T_s=1200\text{ °C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F  | $C\bar{S}$ | CF  | $C_2AS$ | „CSFA“ | $C_4A_3\bar{S}$ | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|----|------------|-----|---------|--------|-----------------|-----------------|
| C1    | 70 | 25  | 0      | 5        | 1200       | ++ | +          | +   | +       | ++     | ++              | 92              |
| C2    | 70 | 25  | 5      | 0        | 1200       | -  | -          | +++ | ++      | -      | -               | -               |

Tabelle 40: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben mit LA:CaO=70:25;  $T_s=1200\text{ °C}$

Die Probe mit 5 M.-% Anhydritanteil in der Rohmehlalmischung zeigt einen deutlichen Wärmepeak mit einem Reaktionsmaximum zwischen 15 und 18 h (Abbildung 74). Die integrierte Wärme beträgt 92 J/g. Dies ist eine große Steigerung der hydraulischen Reaktivität gegenüber der bei 1100 °C thermisch behandelten Probe gleicher Rohmehlzusammensetzung (B1) mit nur 9 J/g.

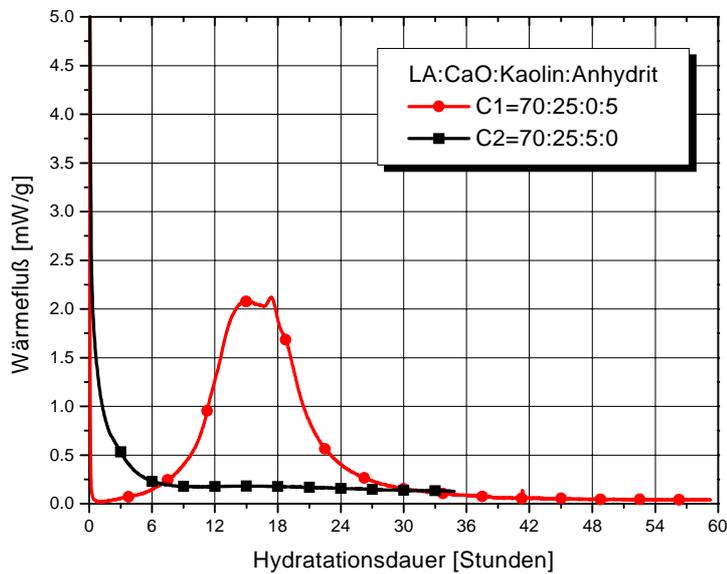


Abbildung 74: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=70:25;  $T_s=1200\text{ °C}$

#### 4.3.3.2 LA:CaO=70:20; $T_s=1200\text{ °C}$

In der Versuchsreihe mit LA:CaO=70:20 (Abbildung 75) treten in den Sinterprodukten als wichtigste Phasen  $C_2AS$ , Hämatit und „CSFA“ auf. Nur in der Probe ohne Zugabe von Anhydrit (C5) wurde Hämatit identifiziert. In den Proben mit Anhydritzugabe in der Abmischung (C3, C4) bildete sich „CSFA“. Der Anteil an  $C_2AS$  nimmt mit steigendem Kaolinanteil in der Abmischung zu. Es wurde röntgenographisch kein  $C_4A_3S$  in den Proben gefunden (Abbildung 76, Tabelle 41).

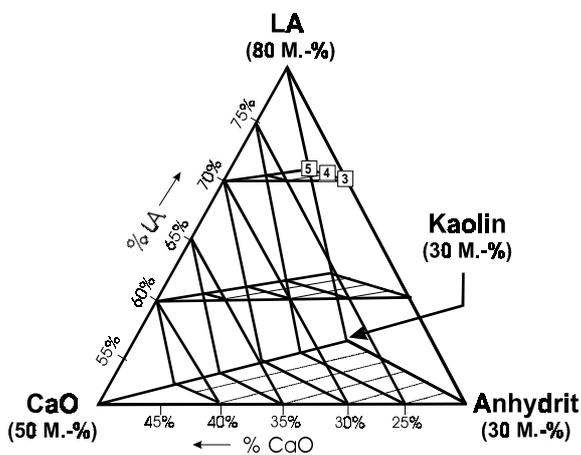


Abbildung 75: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

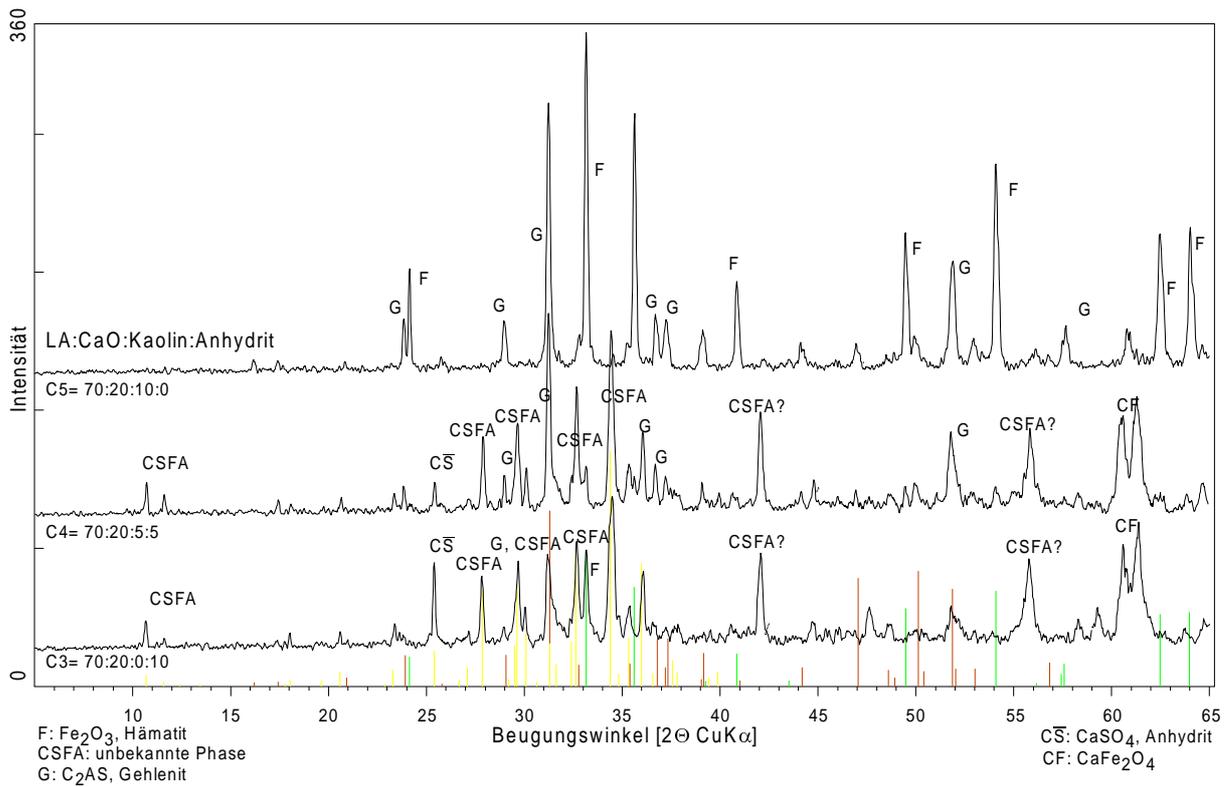


Abbildung 76: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=70:20; T<sub>s</sub>=1200 °C

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F  | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | C <sub>S</sub> | Fss | CF | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄ | Wärmepeak (J/g) |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|----|-------------------|--------|----------------|-----|----|----------------------------------|-----------------|
| C3    | 70 | 20  | 0      | 10       | 1200       | -  | +                 | +++    | ++             | -   | ++ | -                                | -               |
| C4    | 70 | 20  | 5      | 5        | 1200       | -  | ++                | ++     | +              | -   | ++ | -                                | -               |
| C5    | 70 | 20  | 10     | 0        | 1200       | ++ | +++               | -      | -              | -   | -  | -                                | -               |

Tabelle 41: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben mit LA:CaO=70:20; T<sub>s</sub>=1200 °C

Die Proben mit einem LA:CaO-Verhältnis von 70:20 zeigen im Kalorimeterversuch innerhalb der ersten 24 h nur eine geringe hydraulische Reaktivität ohne ausgeprägte Hydratationspeaks (Abbildung 77). Der Wärmefluß der Proben geht nach 6 h auf einen Basiswert von P=0 mW zurück.

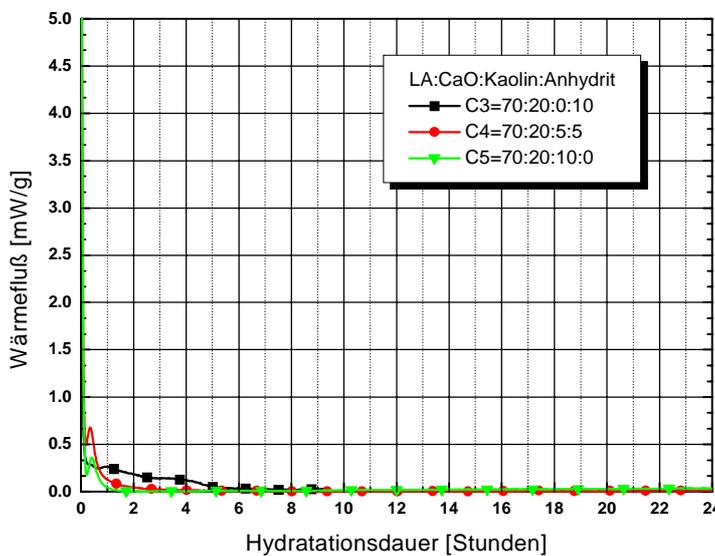


Abbildung 77: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=70:20; T<sub>s</sub>=1200 °C

### 4.3.3.3 LA:CaO=60:35; $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

Die wichtigsten Phasen der Proben der Isoplethe mit LA:CaO=60:35 (Abbildung 78) sind  $\text{C}_2\text{AS}$  und „CSFA“ (Abbildung 79).

Der Gehalt an  $\text{C}_2\text{AS}$  ist bei der Probe mit Kaolinanteil in der Rohmehl-labmischung (C7) geringfügig höher (Tabelle 42) als in der Probe ohne Kaolinanteil.

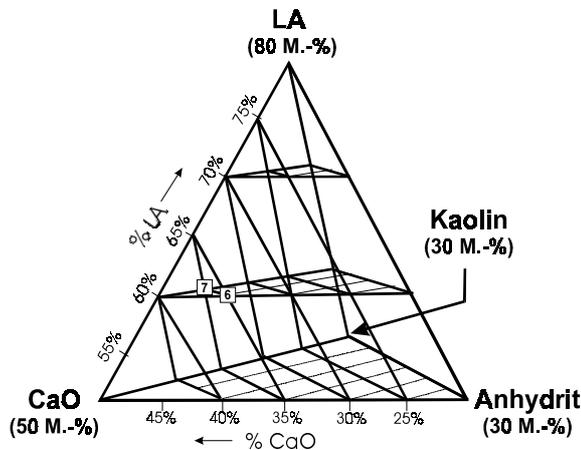


Abbildung 78: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

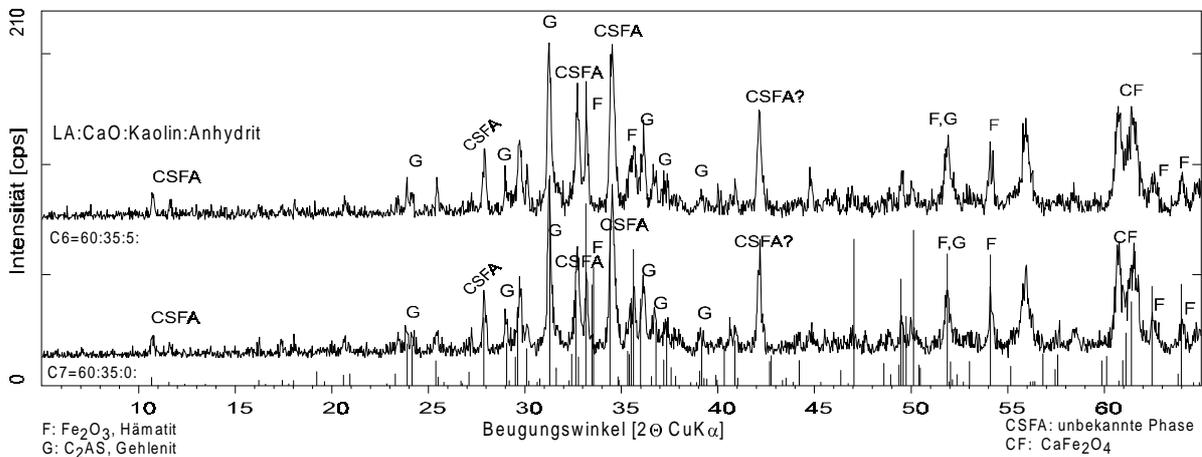
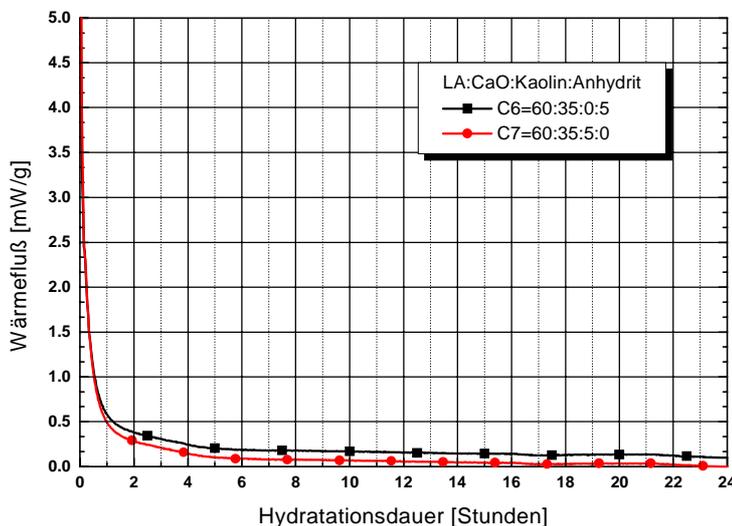


Abbildung 79: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=60:35;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F | $\text{C}_2\text{AS}$ | „CSFA“ | $\text{C}\bar{\text{S}}$ | Fss | CF | $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ | Wärmepeak (J/g) |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|---|-----------------------|--------|--------------------------|-----|----|--------------------------------------|-----------------|
| C6    | 60 | 35  | 0      | 5        | 1200       | + | ++                    | ++++   | +                        | -   | +  | -                                    | -               |
| C7    | 60 | 35  | 5      | 0        | 1200       | + | ++                    | ++++   | -                        | -   | +  | -                                    | -               |

Tabelle 42: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben mit LA:CaO=60:35;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$



Die beiden Proben mit LA:CaO=60:35 zeigen innerhalb der ersten 24 h keine hydraulische Reaktivität. Der Wärmefluss der Proben geht nach 8 h auf einen Basiswert von 0,1 mW (C6) bzw. 0,15 mW zurück (Abbildung 80).

Abbildung 80: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=60:35;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

4.3.3.4 LA:CaO=60:30;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

Die wichtigsten neugebildeten Phasen der untersuchten Rohmehlabbmischungen mit LA:CaO=60:30 (Abbildung 81) sind  $\text{C}_2\text{AS}$ , „CSFA“, CF und  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  (Tabelle 43).

Der Anteil an „CSFA“ nimmt mit zunehmendem Kaolinanteil zu (Abbildung 82). Dementsprechend kann weniger CF gebildet werden.  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  wird bei 10 und 15 M.-% Anhydrit in der Rohmehlabbmischung (C8 und C9) gebildet. In beiden Proben wurde Anhydrit nicht vollständig in neue Phasen eingebaut.

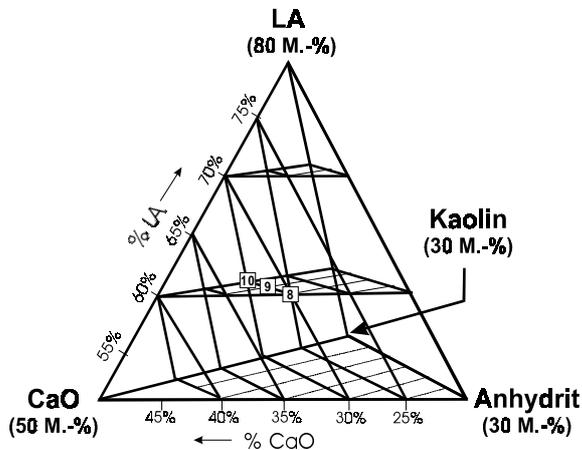


Abbildung 81: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

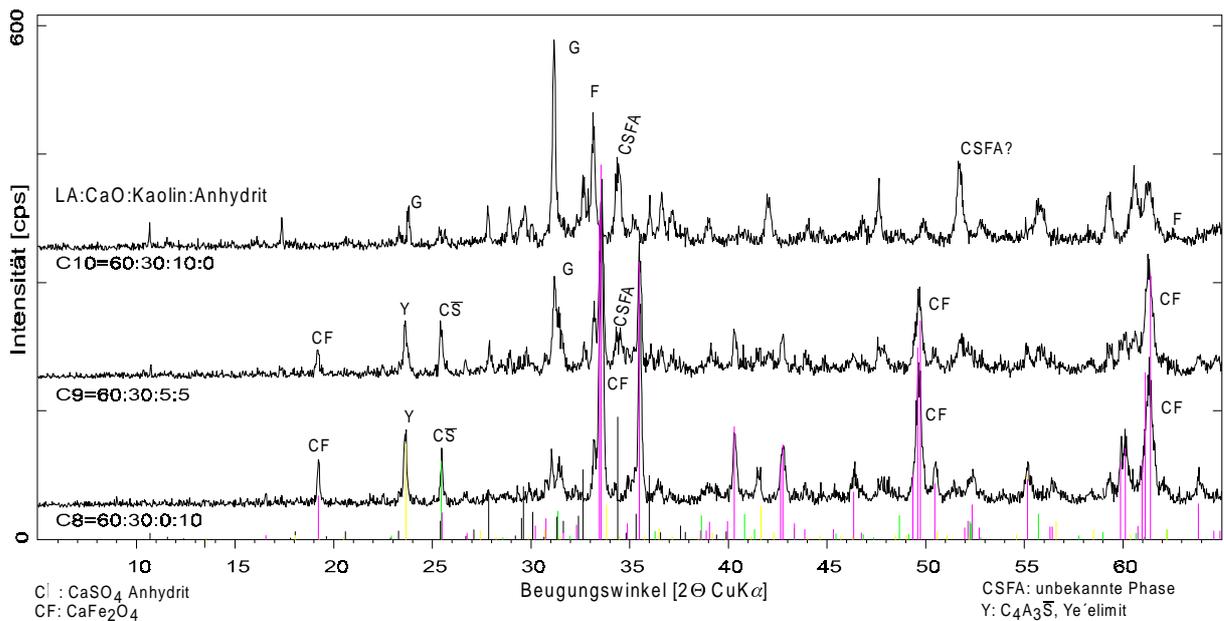


Abbildung 82: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=60:30;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F | $\text{C}_2\text{AS}$ | „CSFA“ | $\text{C}\bar{\text{S}}$ | Fss | CF | $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ | Wärmepeak (J/g) |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|---|-----------------------|--------|--------------------------|-----|----|--------------------------------------|-----------------|
| C8    | 60 | 30  | 0      | 10       | 1200       | - | -                     | -      | ++                       | -   | ++ | ++                                   | 100             |
| C9    | 60 | 30  | 5      | 5        | 1200       | - | ++                    | +      | ++                       | -   | ++ | +                                    | 41              |
| C10   | 60 | 30  | 0      | 10       | 1200       | + | +++                   | ++     | -                        | -   | -  | -                                    | -               |

Tabelle 43: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben mit LA:CaO=60:30;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

Die beiden Proben mit 5 und 10 M.-% Anhydrit (C8 und C9) zeigen Hydratationsreaktionen mit zwei aufeinanderfolgenden Wärmemaxima nach etwa 3 h und 9 h (Abbildung 83).

Bei Probe C9 mit einem Anhydritanteil von 5 M.-% erreicht das zweite Maximum einen Wert von  $P_{max}=2$  mW. Das zweite Reaktionsmaximum der Probe C8 (10 M.-% Anhydrit) erreicht

einen Wert von  $P_{max}=4.5$  mW. Die bei 1200 °C gesinteren Proben C9 und C10 zeigen im Vergleich zu den Proben B9 und B10 eine höhere hydraulische Reaktivität. Der Wärmeinhalt der bei 1200 °C gesinteren Proben liegt annähernd um den Faktor 2 höher als bei der bei 1100 °C gesinteren Proben.

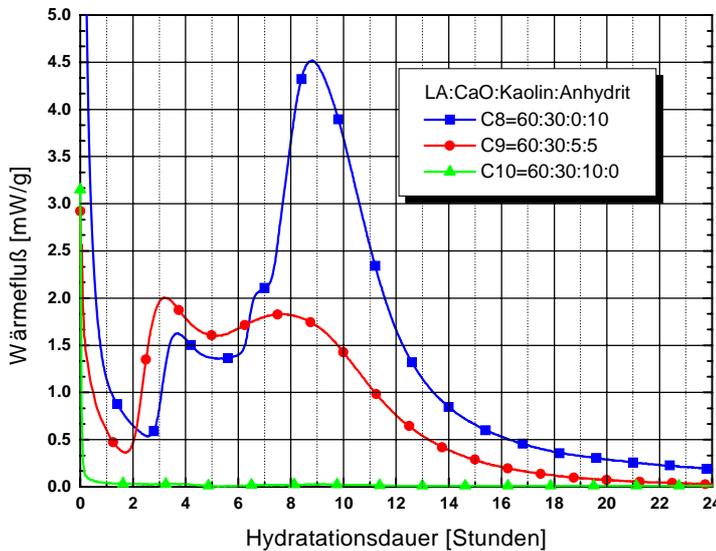


Abbildung 83: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=60:30;  $T_s=1200$  °C.

#### 4.3.3.5 LA:CaO=60:25; $T_s=1200$ °C

Die wichtigsten neugebildeten Phasen der Proben mit LA:CaO=60:25 (Abbildung 84) sind „CSFA“, CF, C<sub>2</sub>AS und C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S (Abbildung 84).

Hämatit wurde röntgenographisch nur bei Probe C34 (60:25:10:5) identifiziert. Ohne zusätzlichen Kaolin in der Rohmehlabbmischung wird CF gebildet. Bei Kaolinzusatz wird Eisen in die „CSFA“-Phase eingebaut. C<sub>2</sub>AS tritt nur wenig bei 5 und 10 M.-% (C11, C12) Kaolinzusatz auf. C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S entsteht bei 10 und 15 M.-% Anhydritzusatz (Tabelle 44).

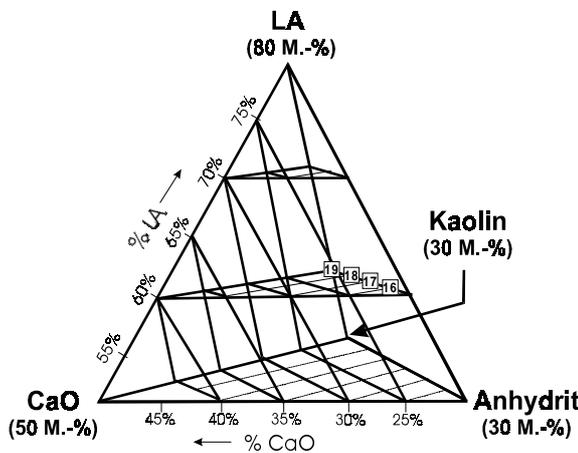


Abbildung 84: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

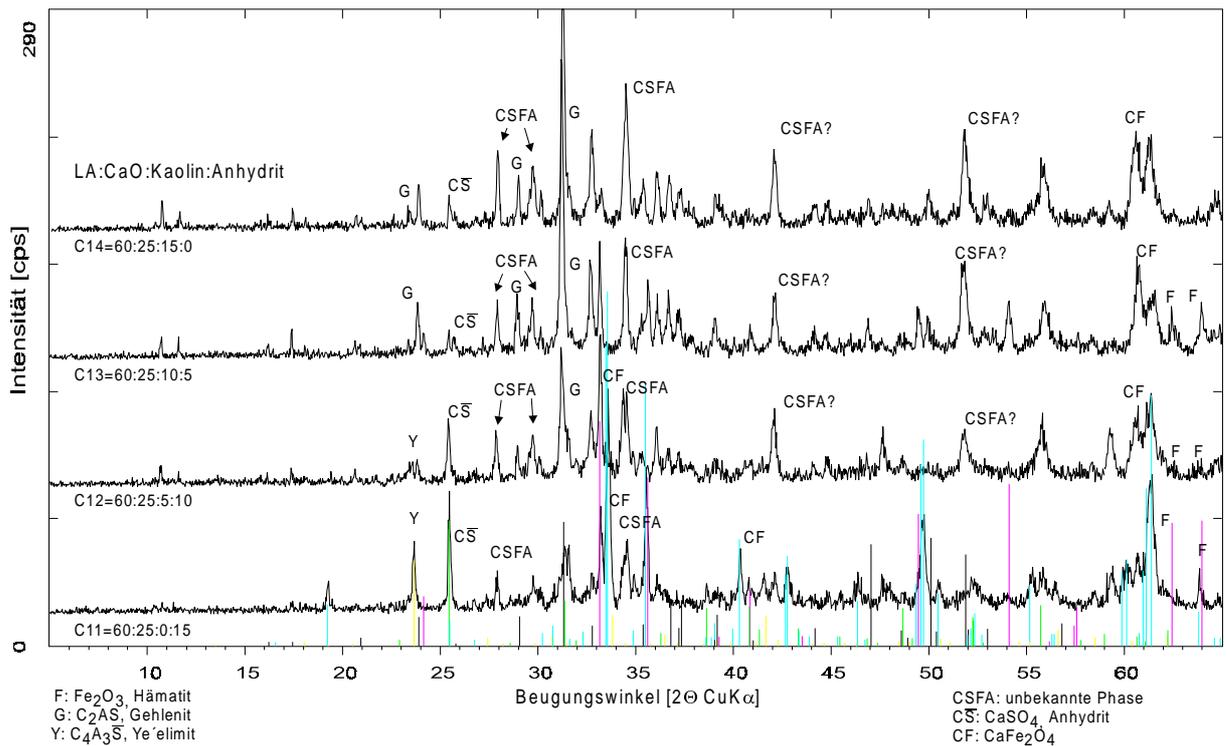


Abbildung 85: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=60:25; T<sub>s</sub>=1200 °C

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | C <sub>S</sub> | Fss | CF | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S | Wärmepeak (J/g) |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|---|-------------------|--------|----------------|-----|----|---------------------------------|-----------------|
| C11   | 60 | 25  | 0      | 15       | 1200       | - | -                 | +      | +++            | -   | ++ | ++                              | 46              |
| C12   | 60 | 25  | 5      | 10       | 1200       | + | +                 | ++     | ++             | -   | +  | +                               | -               |
| C13   | 60 | 25  | 10     | 5        | 1200       | + | ++                | ++     | +              | -   | -  | -                               | -               |
| C14   | 60 | 25  | 15     | 0        | 1200       | + | ++                | +++    | +              | -   | -  | -                               | -               |

Tabelle 44: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben mit LA:CaO=60:25; T<sub>s</sub>=1200 °C

Bei den Sinterproben mit einem LA:CaO-Verhältnis von 60:25 zeigt nur Probe C11 mit einem Anhydritanteil von 15 M.-% im Kalorimeterversuch hydraulische Reaktivität. Der Wärme flu ß erreicht nach 5 h. ein Maximum von P<sub>max</sub>=1.5 mW. Beim Vergleich der hydraulischen Eigenschaften der bei 1100 °C und 1200 °C gesinterten Proben (LA:CaO= 60:25) stellt man fest, daß nur jeweils die Proben mit dem höchsten Sulfatanteil in der Abmischung Wärmepeaks aufweisen.

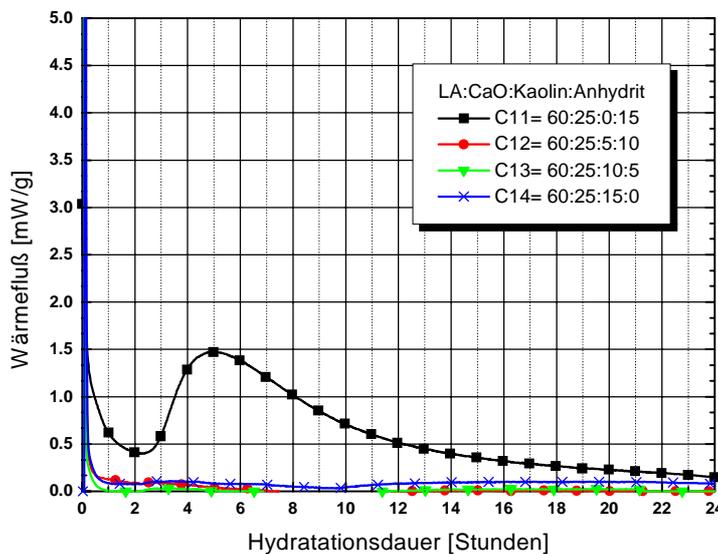


Abbildung 86: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=70:20; T<sub>s</sub>=1200 °C

4.3.3.6 LA:CaO=60:20;  $T_s=1200\text{ °C}$

Die wichtigsten neugebildeten Phasen der Versuchsreihe mit LA:CaO=60:20 (Abbildung 87) sind  $C_2AS$  und „CSFA“ (Abbildung 86).

Bei niedrigen Kaolinanteilen in der Einwaage (5 und 10-M.-%) wird Eisen in „CSFA“ eingebaut, bei höheren Kaolinanteilen bildet sich Hämatit.  $C_2AS$  nimmt mit steigendem Kaolinanteil in der Abmischung zu. Im Röntgendiagramm der Probe C19 (60:20:20:0) trat ein Peak auf, der einem Pyroxen zugeordnet wurde (Esseneit,  $CaFeAlSiO_6$ , ICDD-Karte 25-0143).

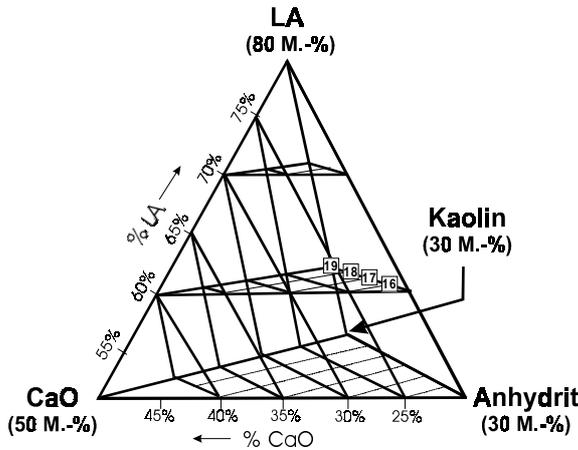


Abbildung 87: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

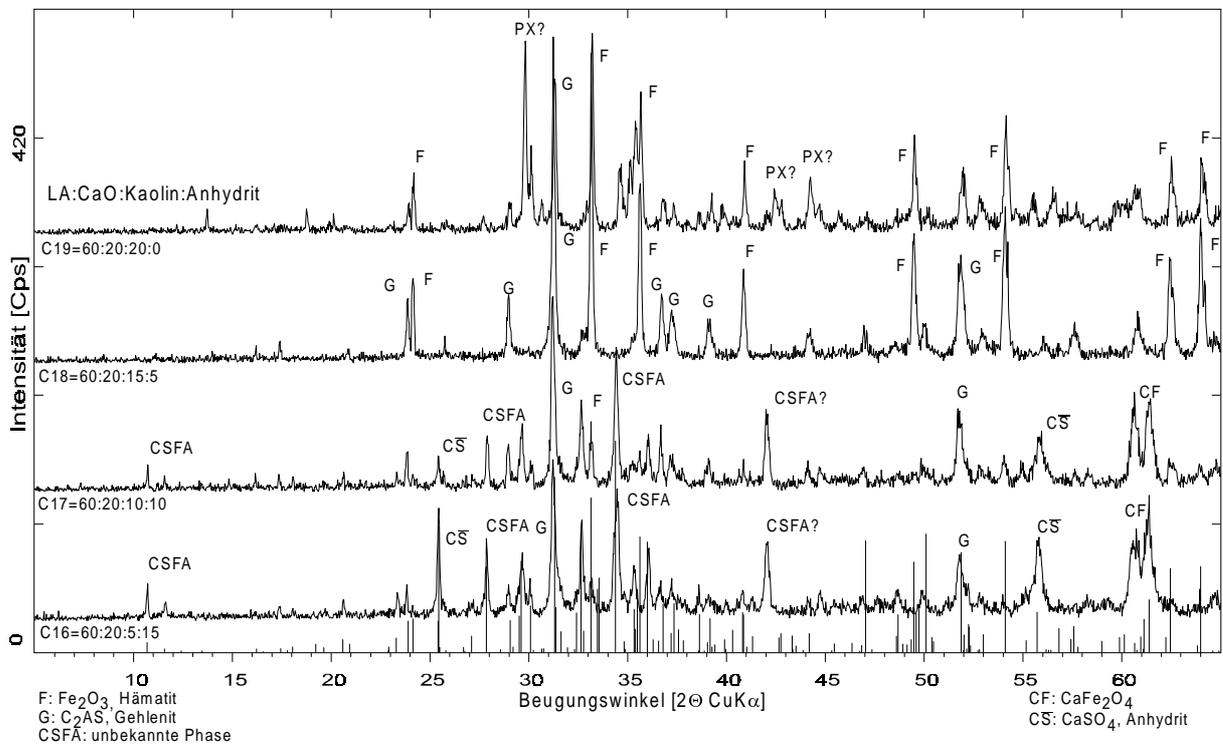


Abbildung 88: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=60:20;  $T_s=1200\text{ °C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F   | $C_2AS$ | „CSFA“ | $CS$ | CF | $C_4A_3S$ | andere | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|-----|---------|--------|------|----|-----------|--------|-----------------|
| C16   | 60 | 20  | 5      | 15       | 1200       | -   | +       | ++     | ++   | -  | -         | -      | -               |
| C17   | 60 | 20  | 10     | 10       | 1200       | -   | ++      | ++     | +    | -  | -         | -      | -               |
| C18   | 60 | 20  | 15     | 5        | 1200       | +++ | +++     | +      | -    | -  | -         | -      | -               |
| C19   | 60 | 20  | 20     | 0        | 1200       | ++  | ++      | -      | -    | -  | -         | Px?    | -               |

Tabelle 45: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben mit LA:CaO=60:20;  $T_s=1200\text{ °C}$   
Px= Pyroxen

Die untersuchten Proben zeigen im Kalorimeterversuch keine hydraulische Reaktivität (Tabelle 45), d.h. gegenüber der Sintertemperatur von 1100 °C (B16...B19) tritt keine Erhöhung der hydraulischen Reaktivität auf (Abbildung 89).

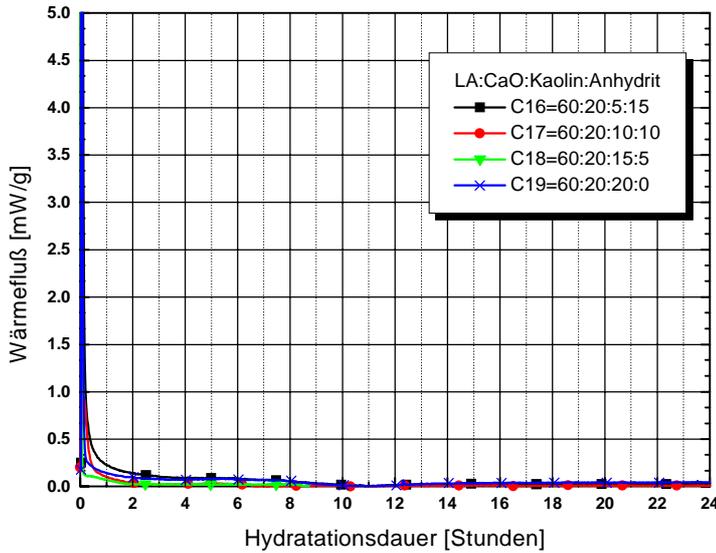


Abbildung 89: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=60:20; 1200 °C

#### 4.3.3.7 LA:CaO=50:40; $T_s=1200\text{ °C}$

Die Hauptphasen der Proben mit LA:CaO=50:40 (Abbildung 90) sind  $C_2AS$ , Fss, CF und  $C_4A_3\bar{S}$  (Abbildung 91).

Das Eisen des LA wird überwiegend in die Phase Fss eingebaut. „CSFA“ tritt nur sehr gering in der Probe mit 10 M.-% Anhydritanteil auf. Es wurde kein Hämatit in der Versuchsreihe gefunden. In den Proben mit 5 und 10 M.-% (C20, C21) Kaolinanteil tritt zusätzlich CF auf (Abbildung 47).

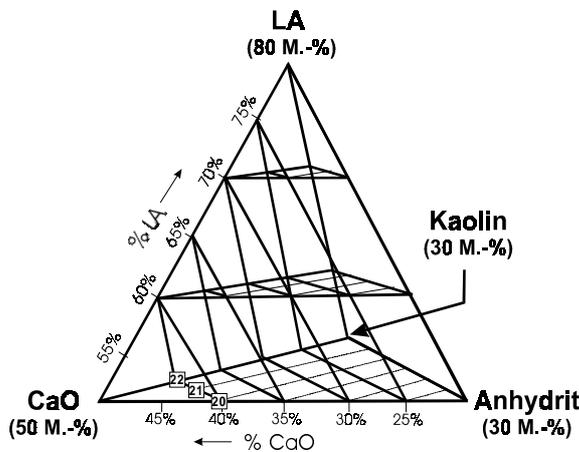


Abbildung 90: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

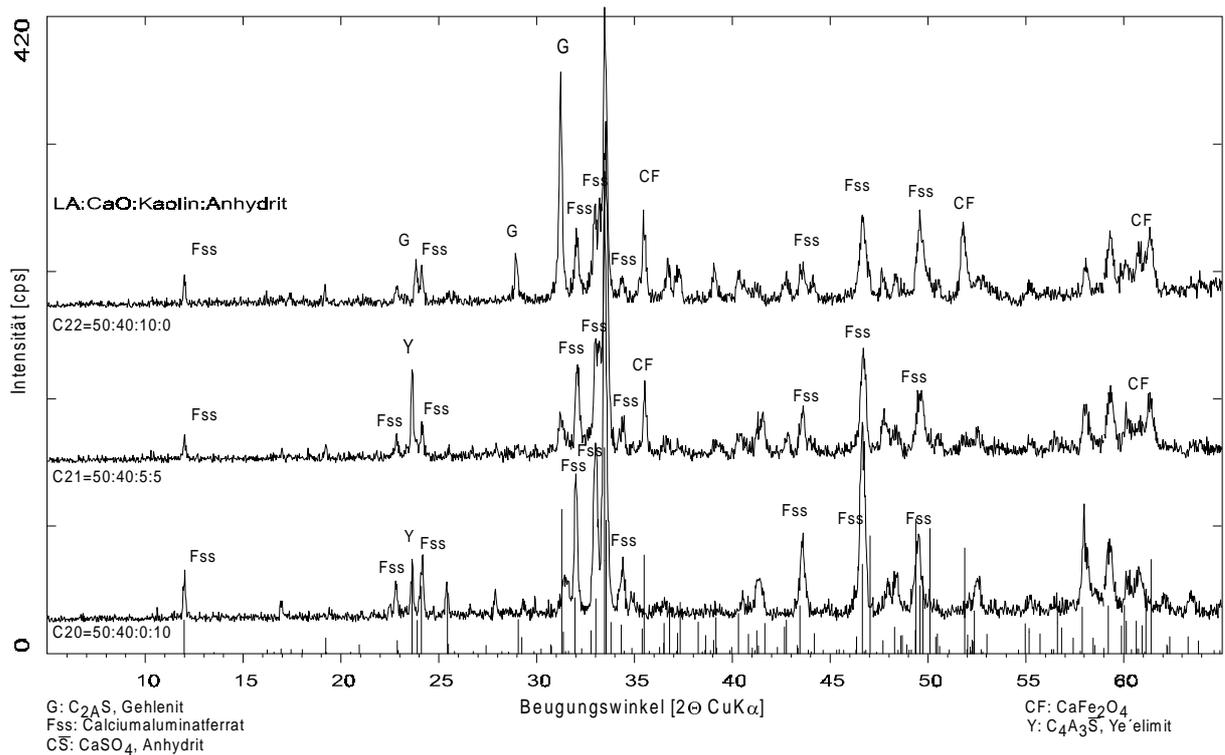


Abbildung 91: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=50:40;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | C $\bar{S}$ | Fss | CF  | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> $\bar{S}$ | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|---|-------------------|--------|-------------|-----|-----|---|-----------------|
| C20   | 50 | 40  | 0      | 10       | 1200       | - | -                 | +      | +           | +++ | -   | +                                       | 121             |
| C21   | 50 | 40  | 5      | 5        | 1200       | - | +                 | -      | -           | ++  | ++  | ++                                      | 57              |
| C22   | 50 | 40  | 10     | 0        | 1200       | - | +++               | -      | -           | ++  | +++ | -                                       | -               |

Tabelle 46: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben mit LA:CaO=50:40;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

Die Proben C20 und C21, bei denen Fss und C<sub>4</sub>A<sub>3</sub> $\bar{S}$  gebildet wurde, zeigen eine starke hydraulische Reaktivität im Kalorimeterversuch (Abbildung 92). Die Probe ohne Anhydritanteil zeigt keine Hydratationsreaktion innerhalb der ersten 36 h.

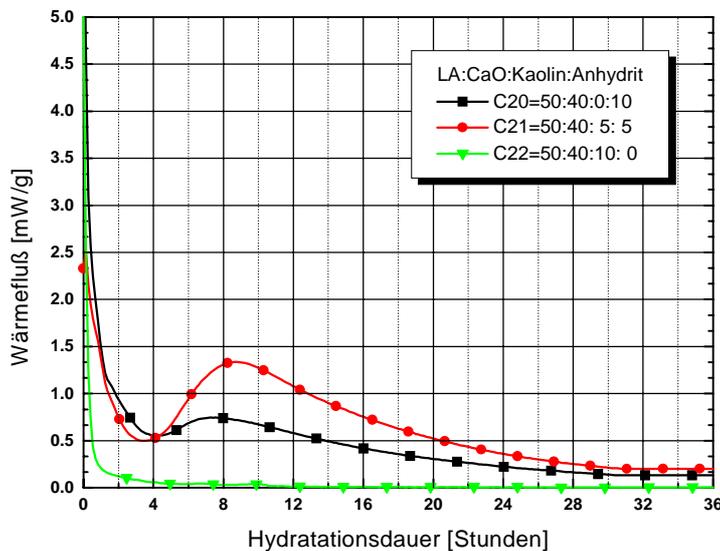


Abbildung 92: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=50:40;  $1200\text{ }^\circ\text{C}$

Die Summenkurven zeigen (Abbildung 93), daß die Proben vergleichbare Korngrößenzusammensetzungen aufweisen. Probe 22 (50:40:10:0) hat gegenüber den anderen Proben einen etwas geringeren Anteil an den groben Kornfraktionen (>20 µm). Der unterschiedliche Verlauf der Kalorimeterkurven beruht damit hauptsächlich auf unterschiedlichen Reaktionsmechanismen (Phasenreaktionen).

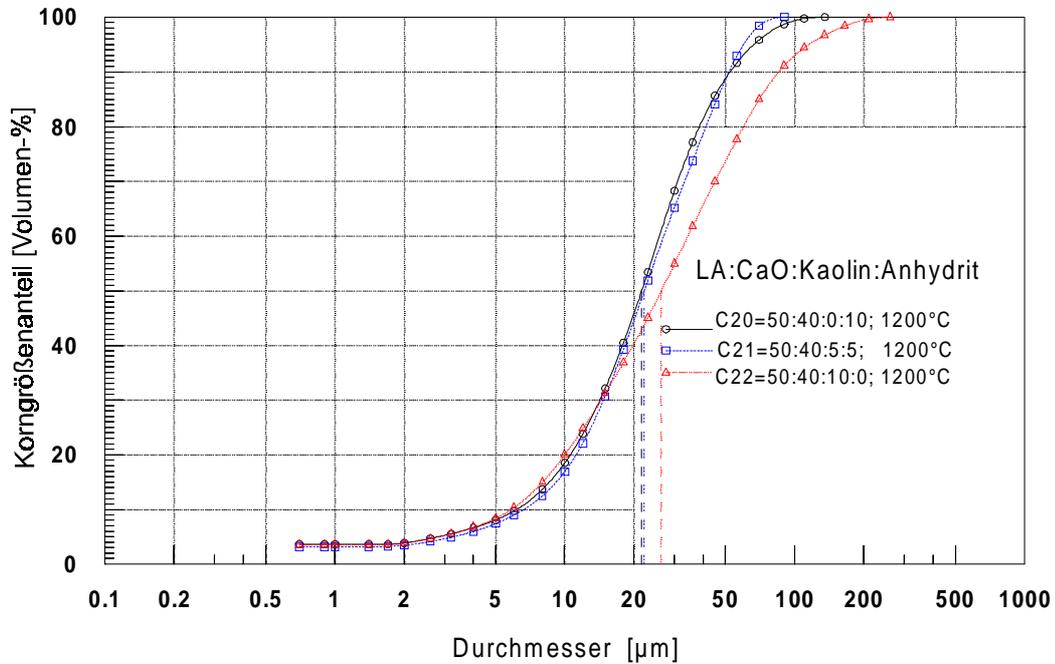


Abbildung 93: Korngrößensummenkurven der Proben mit LA:CaO=50:40;  $T_s=1200\text{ °C}$

#### 4.3.3.8 LA:CaO=50:35; $T_s=1200\text{ °C}$

Die wichtigsten neugebildeten Phasen der Isoplethe mit LA:CaO=50:35 (Abbildung 93) sind  $C_2AS$ , Fss, CF und  $C_4A_3\bar{S}$ .  $C_2AS$  und CF treten in allen Proben der Versuchsreihe auf (Abbildung 94). Es sind nur sehr geringe Mengen an „CSFA“ nachzuweisen. Bei niedrigerer Kaolinzugabe (0 und 5 M.-%) tritt neben CF auch Fss auf. Der Anteil an  $C_2AS$  in den Sinterproben mit 10 und 15 M.-% steigt gegenüber den Proben mit 0 und 5 M.-% an.  $C_4A_3\bar{S}$  kommt in allen Proben mit Anhydrit in der Rohmehl- abmischung vor (Tabelle 47).

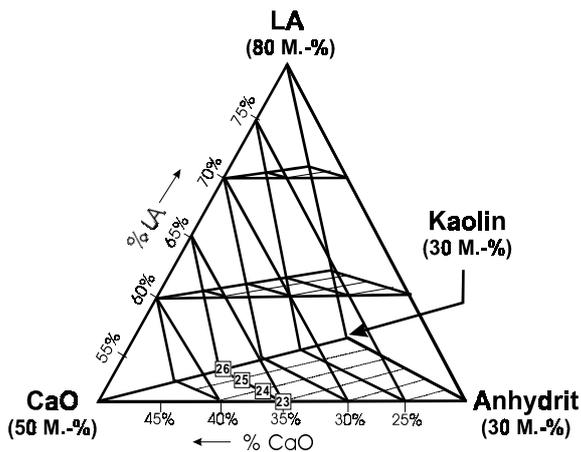


Abbildung 94: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

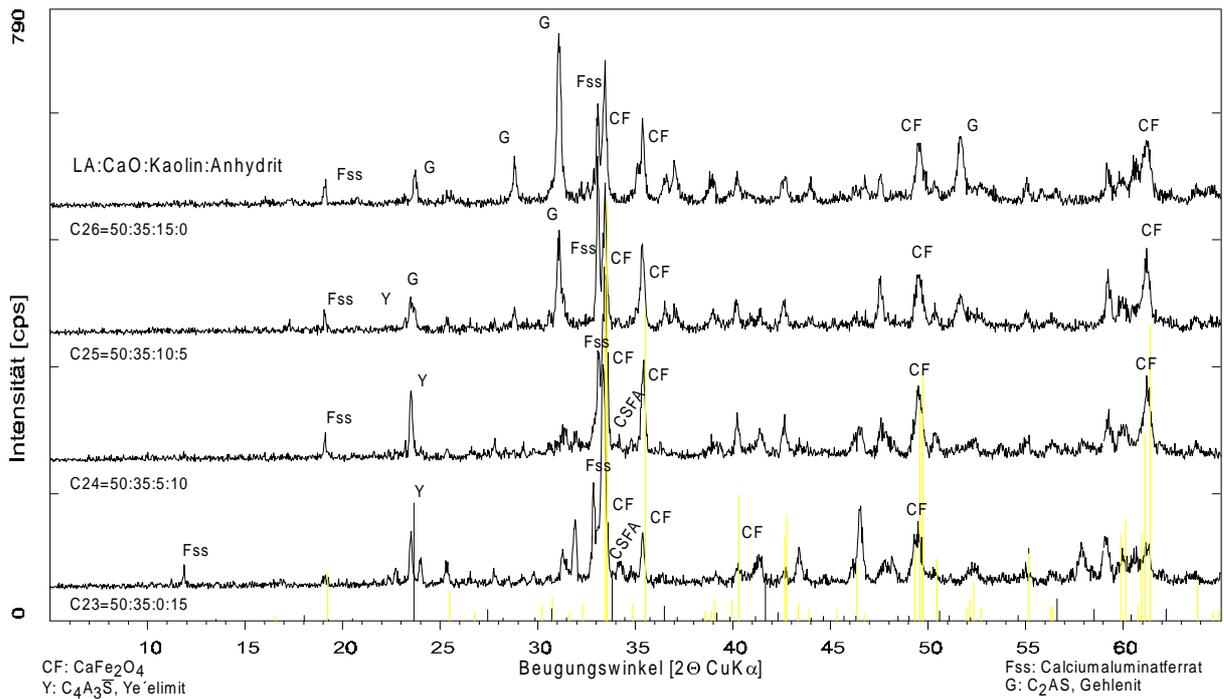


Abbildung 95: Röntgenpulverdiagramme Proben mit LA:CaO=50:35;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | CS | Fss | CF  | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|-------------------|--------|----|-----|-----|---------------------------------|-----------------|
| C23   | 50 | 35  | 0      | 15       | 1200       | +                 | +      | ++ | ++  | +++ | ++                              | 116             |
| C24   | 50 | 35  | 5      | 10       | 1200       | +                 | +      | +  | +   | +++ | ++                              | 121             |
| C25   | 50 | 35  | 10     | 5        | 1200       | +++               | -      | +  | -   | +++ | +                               | 57              |
| C26   | 50 | 35  | 15     | 0        | 1200       | +++               | -      | -  | -   | ++  | -                               | -               |

Tabelle 47: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben mit LA:CaO=50:35;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

Wie auch bei den bei  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  gesinterten Proben B23...B26 ist eine Tendenz in der Hydraulizität der Proben festzustellen. Die Hydraulizität nimmt innerhalb der Versuchsreihe mit zunehmendem Anhydritanteil in der Abmischung zu und die Reaktionsmaxima treten später auf (Abbildung 96).

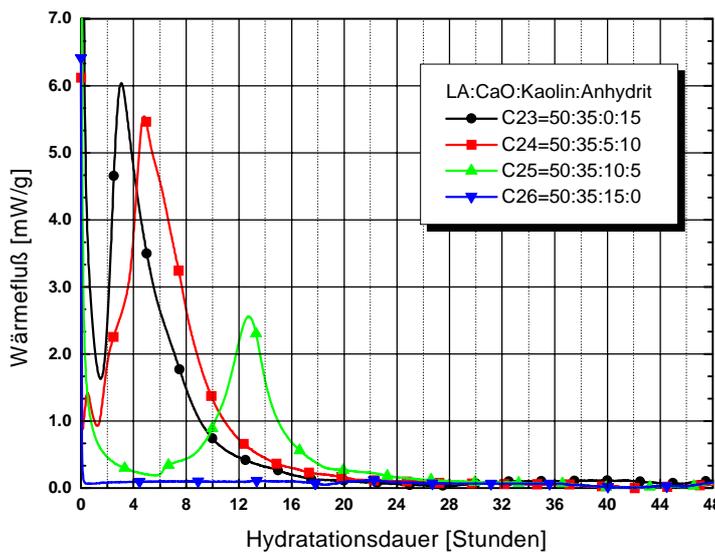


Abbildung 96: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=50:35;  $1200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Die Korngrößenverteilung (Abbildung 97) zeigt, daß die Verschiebung der Maxima nicht auf unterschiedliche Korngrößenzusammensetzungen zurückzuführen ist.

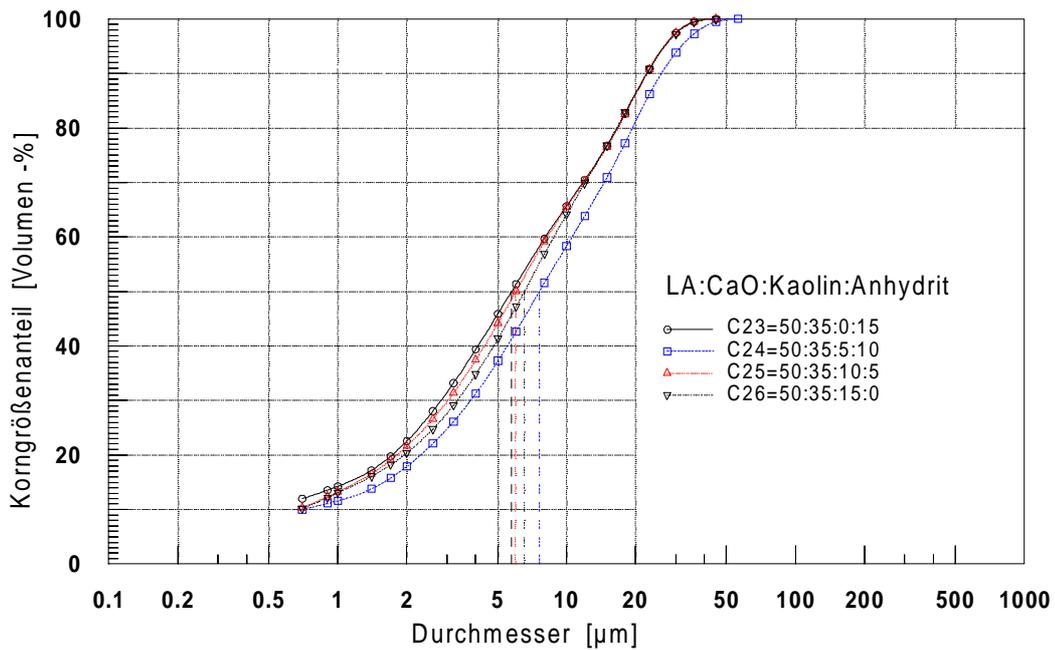


Abbildung 97: Korngrößensummenkurve der Proben mit LA:CaO=50:35;  $T_s=1200\text{ °C}$

#### 4.3.3.9 LA:CaO=50:30; $T_s=1200\text{ °C}$

Die wichtigsten neugebildeten Phasen der Proben mit LA:CaO=50:30 (Abbildung 98) sind

$C_2AS$ , „CSFA“, CF und  $C_4A_3\bar{S}$  (Abbildung 99).

Bei den untersuchten Sinterproben mit einem LA:CaO-Verhältnis von 50:30 wurde röntgenographisch kein Hämatit festgestellt. Eisen wird bei hohen Kaolinanteilen (15 und 10 M.-%) in die Phase CF und bei den Proben mit den niedrigeren Kaolinanteilen in der Abmischung (5 und 0 M.-%) in „CSFA“ eingebaut (Tabelle 48).

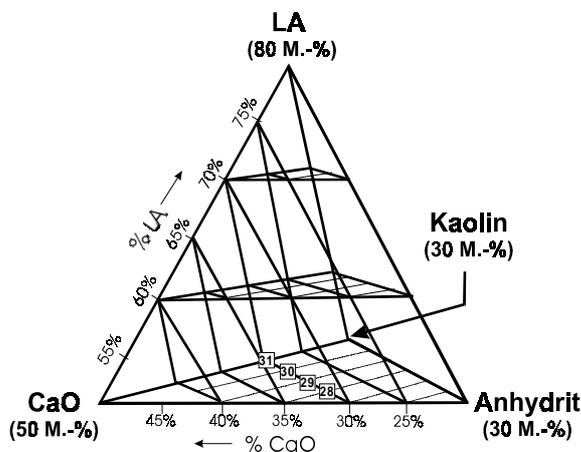


Abbildung 98: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

In den Proben mit den höchsten Anhydritanteilen (15 und 10 M.-%) tritt  $C_4A_3\bar{S}$  gleichzeitig neben CS auf. Bei höherem Kaolinangebot in der Einwaage tritt im Sinterprodukt vergleichsweise mehr  $C_2AS$  auf.

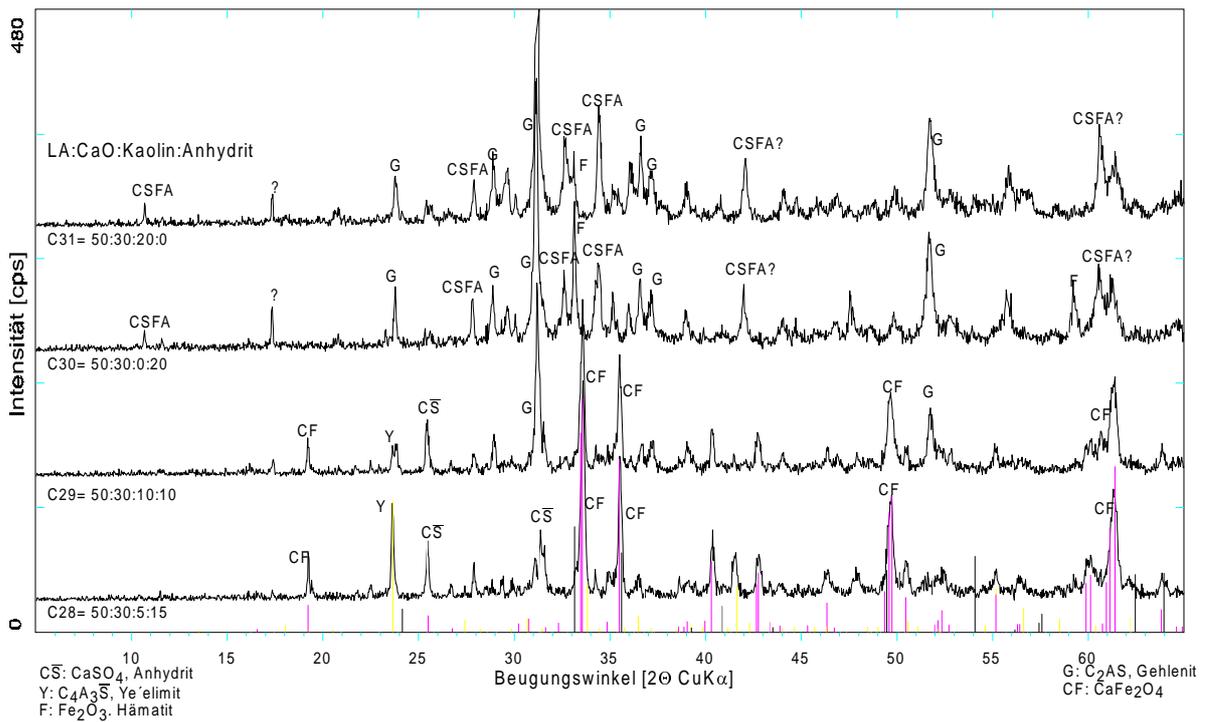


Abbildung 99: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=50:30;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F  | C <sub>2</sub> AS | CSFA | CS | CF | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|----|-------------------|------|----|----|---------------------------------|-----------------|
| C28   | 50 | 30  | 5      | 15       | 1200       | -  | -                 | -    | ++ | ++ | ++                              | 74              |
| C29   | 50 | 30  | 10     | 10       | 1200       | -  | +                 | -    | +  | -  | +                               | -               |
| C30   | 50 | 30  | 15     | 5        | 1200       | ++ | +++               | ++   | -  | -  | -                               | -               |
| C31   | 50 | 30  | 20     | 0        | 1200       | ++ | +++               | ++   | -  | -  | -                               | -               |

Tabelle 48: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben mit LA:CaO=50:30;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

Im Kalorimeterversuch zeigt nur die Probe mit dem höchsten Anhydritanteil in der Abmischung einen deutlichen Reaktionspeak mit einem Maximum nach etwa 14 h (Abbildung 100). Im Vergleich mit den bei 1100 °C gesinterten (B28...B31) Proben nimmt die hydraulische Reaktivität der Probe C28 zu. Bei den Proben C29...C31 ist die Reaktivität im Vergleich zu den bei 1100 °C gesinterten Proben geringer.

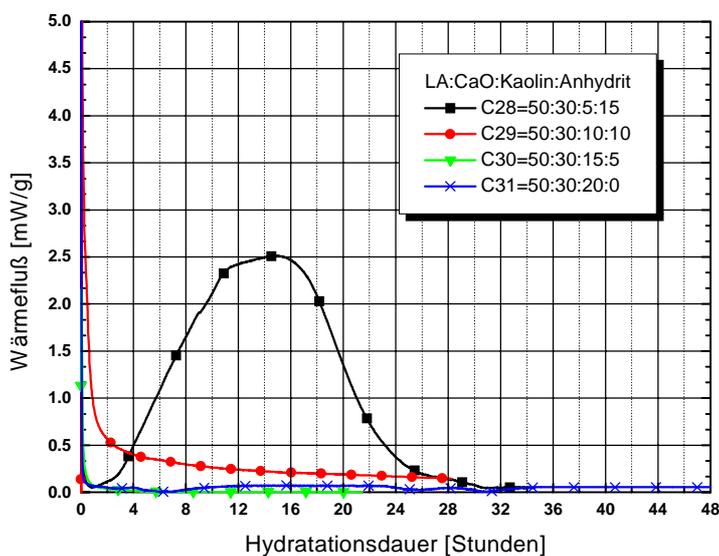


Abbildung 100: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=50:30;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

4.3.3.10 LA:CaO=50:25;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

Die Hauptphasen der Versuchsreihe mit Proben mit einem LA:CaO-Verhältnis von 50:25 sind Hämatit (F),  $C_2AS$  und „CSFA“ (Abbildung 101, Abbildung 102).

„CSFA“ nimmt bei der Probe mit 20 M.-% Kaolin im Vergleich mit den Proben mit 10 und 15 M.-% Kaolin in der Abmischung ab. Der ferratische Anteil des LA tritt hier als Hämatit auf.

Röntgenographisch wurden weder  $F_{ss}$  noch  $C_4A_3\bar{S}$  identifiziert.

In Probe C37 (50:25:25:0) treten Peaks auf, die einem Pyroxen (Esseneit, ICDD 25-0143) zugeordnet wurden (Tabelle 49).

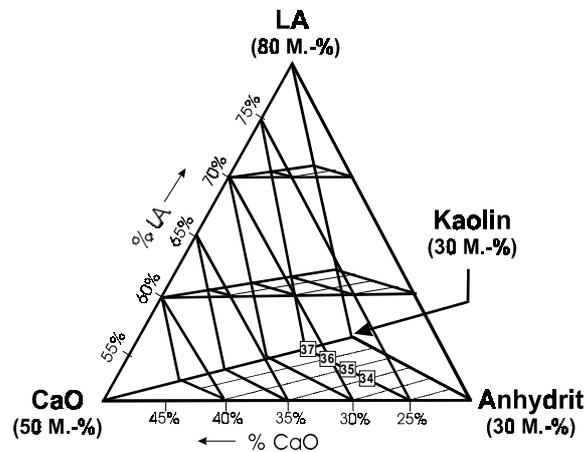


Abbildung 101: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

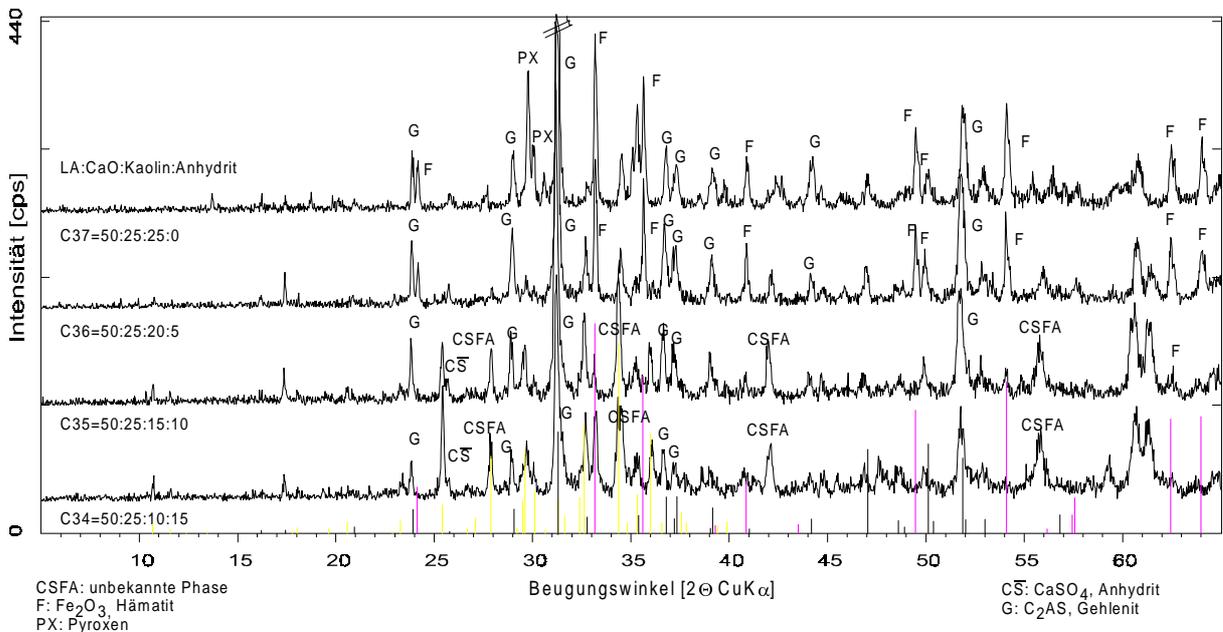
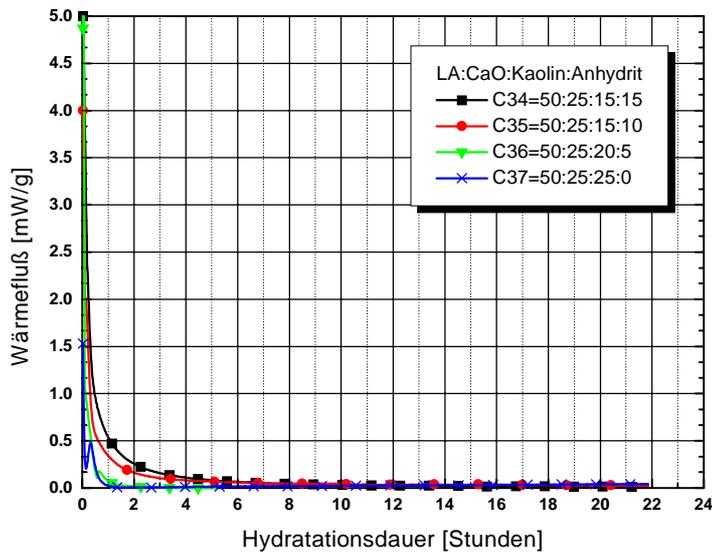


Abbildung 102: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=50:25;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F   | $C_2AS$ | „CSFA“ | CS | CF | andere | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|-----|---------|--------|----|----|--------|-----------------|
| C34   | 50 | 25  | 10     | 15       | 1200       | +   | +       | ++     | ++ | X  | -      | -               |
| C35   | 50 | 25  | 15     | 10       | 1200       | ++  | ++      | ++     | +  | X  | -      | -               |
| C36   | 50 | 25  | 20     | 5        | 1200       | +++ | ++      | +      | -  | -  | -      | -               |
| C37   | 50 | 25  | 25     | 0        | 1200       | +++ | ++      | -      | -  | -  | Px     | -               |

Tabelle 49: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben mit LA:CaO=50:25;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$   
Px= Pyroxen

Die untersuchten Sinterproben der Versuchsreihe zeigen keine hydraulische Reaktivität (Abbildung 103). Die geringen Unterschiede der freigesetzten Wärmen beruhen auf den

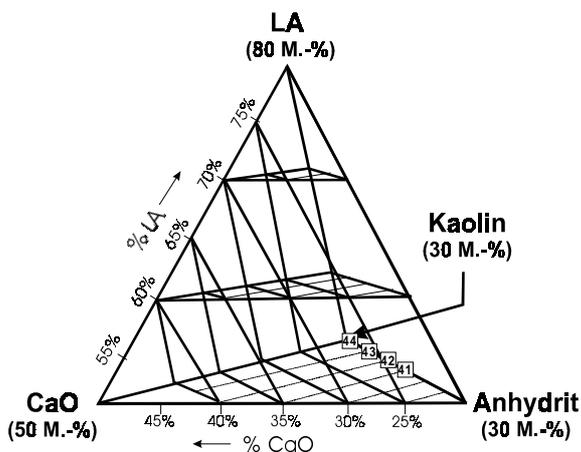


neugebildeten Anteilen an  $C\bar{S}$  und  $CaO$ . Die bei  $1200\text{ }^{\circ}C$  gesinterten Proben zeigen gegenüber den bei  $1100\text{ }^{\circ}C$  thermisch behandelten Proben mit gleicher Rohmehlzusammensetzung keine Erhöhung der hydraulischen Reaktivität.

Abbildung 103:  
Kalorimeterkurven der Proben mit  $LA:CaO=50:25$ ;  $T_s=1200\text{ }^{\circ}C$ .

#### 4.3.3.11 $LA:CaO=50:20$ ; $T_s=1200\text{ }^{\circ}C$

Bei einem Verhältnis von  $LA:CaO=50:20$  (Abbildung 104) sind die Hauptphasen im Bereich der untersuchten Abmischungen Hämatit (F),  $C_2AS$ , „CSFA“ und  $C\bar{S}$  (Abbildung 105) und ein Pyroxen (Tabelle 50, Px).



Der Anteil an Hämatit in den Sinterproben ändert sich nur geringfügig. „CSFA“ tritt in der Versuchsreihe nur bei Kaolinanteilen von 15 und 20 M.-% auf.

Der Anteil an  $C_2AS$  nimmt mit steigendem Kaolinanteil in den Abmischungen zu. Bei Kaolinanteilen höher als 20 M.-% bildet sich Esseneit (Px, Abbildung 105).

Bei Kaolinanteilen höher als 20 M.-% bildet sich Esseneit (Px, Abbildung 105).

Abbildung 104: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

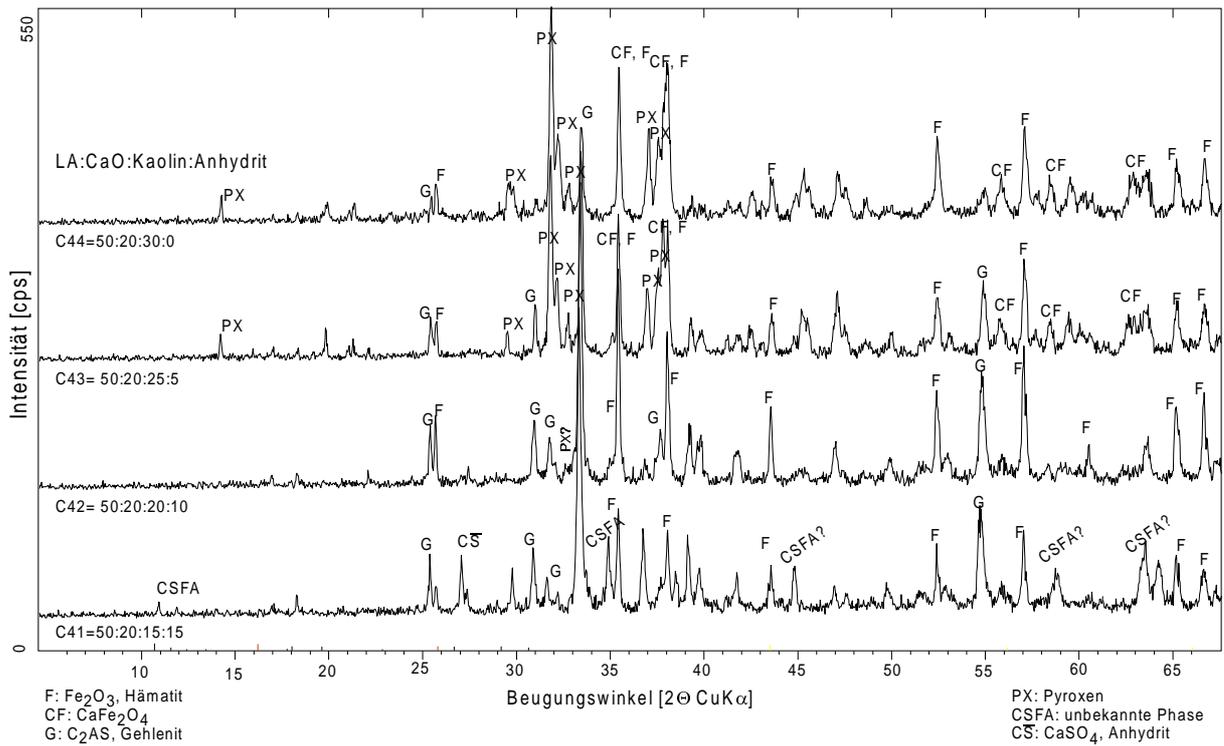


Abbildung 105: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=50:20; T<sub>s</sub>=1200 °C

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | F   | C <sub>2</sub> AS | „CSFA“ | CS | Fss | CF | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S | andere | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|-----|-------------------|--------|----|-----|----|---------------------------------|--------|-----------------|
| C41   | 50 | 20  | 15     | 15       | 1200       | ++  | +++               | ++     | ++ | -   | -  | -                               | -      | -               |
| C42   | 50 | 20  | 20     | 10       | 1200       | +++ | +++               | +      | -  | -   | -  | -                               | Px?    | -               |
| C43   | 50 | 20  | 25     | 5        | 1200       | ++  | ++                | -      | -  | -   | +  | -                               | Px     | -               |
| C44   | 50 | 20  | 30     | 0        | 1200       | ++  | ++                | -      | -  | -   | +  | -                               | Px     | -               |

Tabelle 50: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben mit LA:CaO=50:20; T<sub>s</sub>=1200 °C  
 Px= Pyroxen

Im Kalorimeterversuch zeigen die untersuchten Sinterproben mit einem LA:CaO-Verhältnis von 50:20 keine hydraulische Reaktivität (Abbildung 106). Die Kalorimeterkurven der bei 1200 °C gesinterten Proben zeigen gegenüber den bei 1100 °C gesinterten Proben gleicher Rohmehlzusammensetzung keine Erhöhung der hydraulischen Reaktivität.

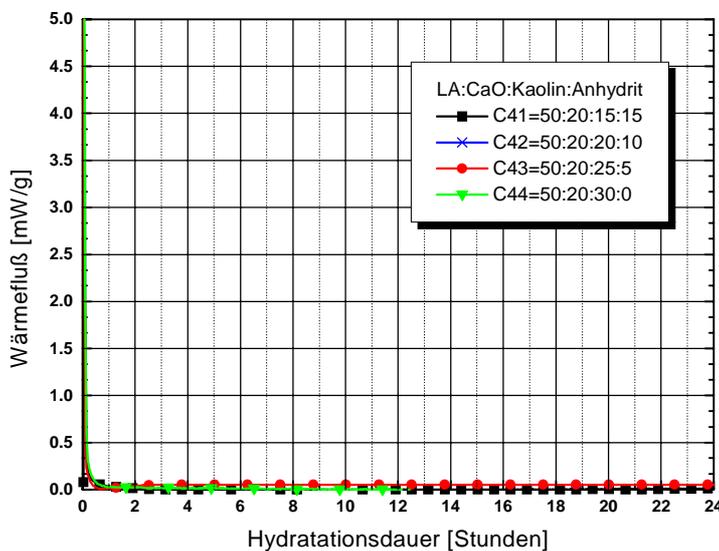


Abbildung 106: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=50:20; T<sub>s</sub>=1200 °C

### 4.3.3.12 Phasenbildung in Abhängigkeit vom Sulfatanteil

In dieser Versuchsreihe wurden Proben ohne Kaolin in der Rohmehlalmischung zusammengestellt (Abbildung 107). Die Ergebnisse zeigen, daß bereits bei 15 M.-% Anhydrit im Rohmehl geringe Anteile an  $C\bar{S}$  im Sinterprodukt übrigbleiben (Abbildung 108). Durch eine weitere Erhöhung des Anhydritanteils nimmt der Anteil an  $C_4A_3\bar{S}$  nur geringfügig zu, d.h. es steht nicht ausreichend Aluminat zur Bildung von  $C_4A_3\bar{S}$  zur Verfügung (Tabelle 51).

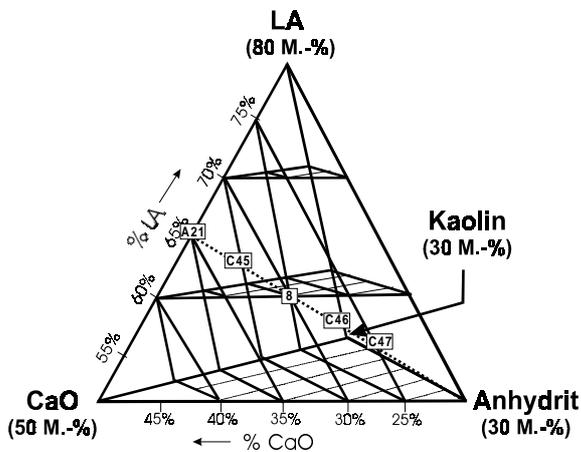


Abbildung 107: Lage der Proben im Abmischungstetraeder

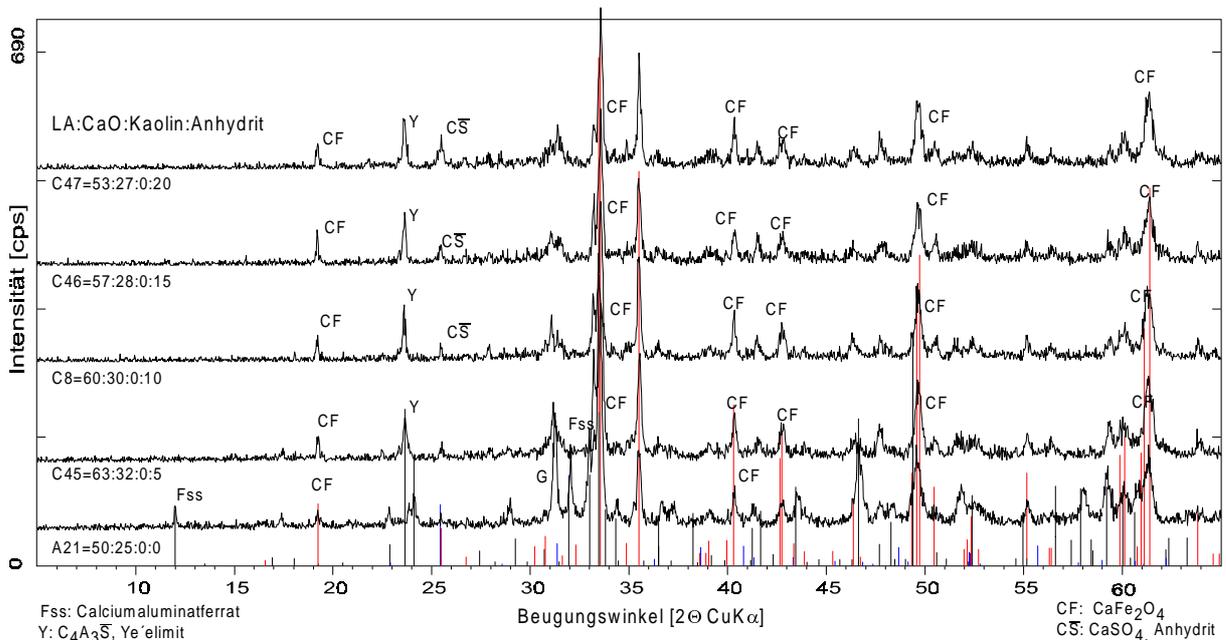


Abbildung 108: Röntgenpulverdiagramme der Proben mit LA:CaO=2:1;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

| Probe | LA | CaO | Kaolin | Anhydrit | Temp. [°C] | $C_2AS$ | „CSFA“ | $C\bar{S}$ | Fss | CF | $C_4A_3\bar{S}$ | Wärmepeak [J/g] |
|-------|----|-----|--------|----------|------------|---------|--------|------------|-----|----|-----------------|-----------------|
| A21   | 50 | 25  | 0      | 0        | 1200       | ++      | +      | -          | +++ | +  | -               | -               |
| C45   | 63 | 33  | 0      | 5        | 1200       | -       | -      | +          | ++  | +  | -               | 82              |
| C8    | 60 | 30  | 0      | 10       | 1200       | -       | -      | ++         | -   | +  | ++              | 100             |
| C46   | 57 | 28  | 0      | 15       | 1200       | -       | -      | ++         | -   | +  | ++              | 102             |
| C47   | 53 | 27  | 0      | 20       | 1200       | -       | -      | ++         | -   | +  | ++              | 96              |

Tabelle 51: Phasenbildung und hydraulische Reaktivität der Proben mit einem LA:CaO-Verhältnis von 2:1;  $T_s=1200\text{ }^\circ\text{C}$

Die Kalorimeterkurven der Proben mit steigendem Sulfatanteil zeigen, daß sich hydraulische Phasen erst ab einem Anhydritanteil von mindestens 10 M.-% (bezogen auf die Rohmehlabmischung) bilden können (Abbildung 109). Die integrierte Wärmemenge innerhalb der ersten 24 h ist bei den reaktiven Proben jeweils vergleichbar groß ( $99 \pm 3 \text{ J/g}$ ).

Bei Probe C36 wird ein Wärmemaximum nach 7 h erreicht ( $P_{\text{max}}=4.5 \text{ mW}$ ).

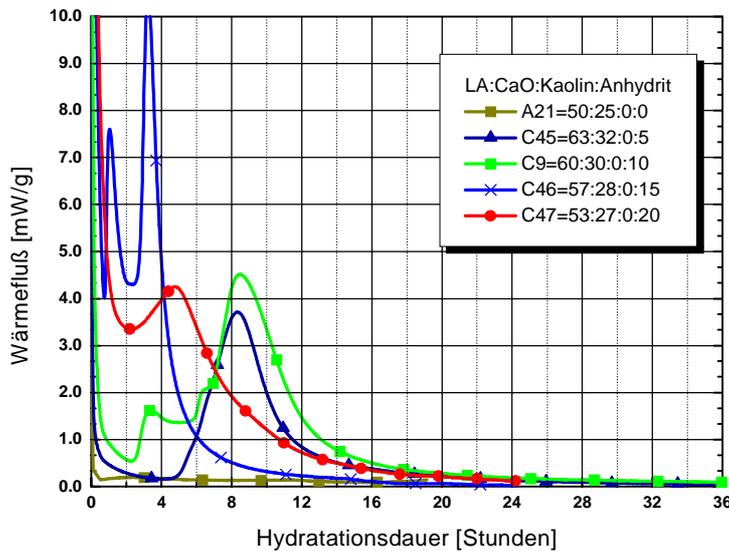


Abbildung 109: Kalorimeterkurven der Proben mit: LA:CaO=2:1; Abmischungen ohne Kaolinanteil

Das erste Wärmemaximum tritt nach etwa 1 h, das zweite nach etwa 3 h auf. Der Wärmefluss aller Proben der Versuchsreihe erreicht nach 24 h wieder Basiswerte.

Die Korngrößensummenkurven der Proben zeigen, daß die Proben, deren Maxima erst nach 8 h Stunden auftreten, gleichzeitig die beiden Proben mit den höchsten Medianwerten (Abbildung 110) sind.

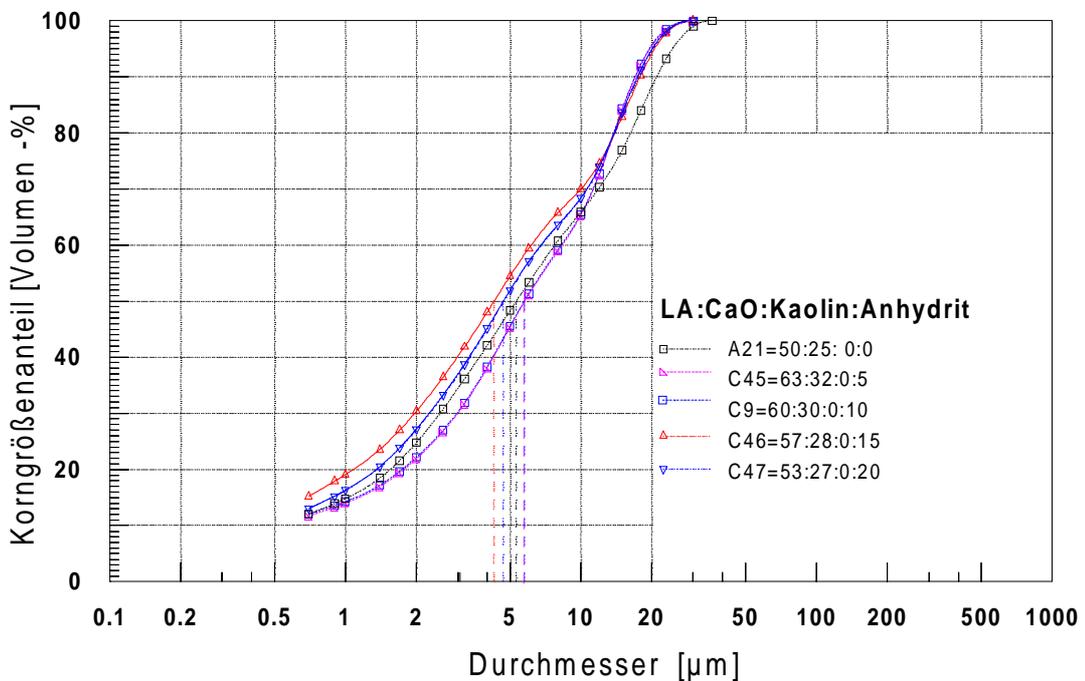


Abbildung 110: Korngrößensummenkurven der Proben

#### 4.3.4 Zusammenfassung

Die wichtigsten Phasen, die sich bei den untersuchten Abmischungen des lateritischen Materials (LA), CaO, Kaolin und Anhydrit bei 1200 °C bilden sind  $C_2AS$  (Gehlenit),  $CS$  (Anhydrit), Hämatit (F), Fss (Calciumaluminatferrat),  $C_4A_3\bar{S}$ . (Ye'elimit) und eine als „CSFA“ bezeichnete Phase. Daneben traten vereinzelt (C25, C26, C38) im Röntgenbeugungsmuster Peaks auf, die einem Pyroxen (ICDD-Karte 25-0143, Esseneit) zugeordnet wurden.

Folgende Zusammenhänge konnten anhand der Versuchsreihen festgestellt werden:

- Hämatit tritt in den Sinterproben nur bei einem LA:CaO-Verhältnis kleiner als 2:1 auf.
- „CSFA“ tritt bei allen LA:CaO-Verhältnissen auf. Da sich  $C_4A_3\bar{S}$  bevorzugt gegenüber „CSFA“ bildet, ist der Anteil an „CSFA“ in den Proben mit Anhydritanteil in den Abmischungen verhältnismäßig gering.
- Der Anteil an  $C_2AS$  in den Sinterprodukten steigt mit zunehmender Kaolinzugabe.
- Die Abmischungsverhältnisse, bei denen anteilmäßig am meisten  $C_4A_3\bar{S}$  gebildet wird, liegen zwischen LA:CaO=50:30 und 50:40 (siehe Anhang E). Im Kalorimeterversuch zeigen die Proben, bei denen  $C_4A_3\bar{S}$  gebildet wurde, starke hydraulische Aktivität ( Abbildung 111).
- Fss wird nur bei LA:CaO-Verhältnissen von 50:40 und 50:35 gebildet. Diese Abmischungen zeigen die höchsten Wärmetönungswerte.
- In der kaolinreichen Ecke des Systems LA-CaO-Kaolin-Anhydrit (C19, C37, C43, C44) bildet sich bei 1200 °C Esseneit (COSCA & REACOR, 1987)
- In den Abmischungen ohne Kaolinanteil wird mit 10 M.-% Anhydrit ein Optimum für die Bildung von  $C_4A_3\bar{S}$  erreicht. Ein höherer Anteil an Anhydrit führt weder zur verstärkten Bildung von  $C_4A_3\bar{S}$ , noch wird die hydraulische Reaktivität durch das zusätzliche Sulfatangebot bei der Hydratation gesteigert.

Beim Vergleich der Proben die bei 1100 °C und bei 1200 °C gesintert wurden, konnten folgende Zusammenhänge festgestellt werden:

- Bei 1200 °C bildet sich mehr „CSFA“, dafür wird weniger F (Hämatit) gebildet.
- Bei 1200 °C wird mehr  $C_4A_3\bar{S}$  gebildet, dafür geht der Anteil an  $CS$  zurück.
- Es tritt eine weitere Phase (Esseneit) auf.
- Im Vergleich zu den Proben, die bei 1100 °C gesintert wurden, sind die Peaks breiter und erreichen ein Wärmeflussmaximum erst später. Die Beträge der integrierten Wärmepikes sind bei den Proben, die bei 1200 °C gesintert wurden, höher. Die hydraulische Reaktivität nimmt im Vergleich zu den bei 1100 °C thermisch behandelten Proben zu.
- Obwohl insgesamt mehr  $C_4A_3\bar{S}$  gebildet wird, geht auch bei einigen Proben durch die erhöhte Sintertemperatur der Wärmefluss auf Null zurück.

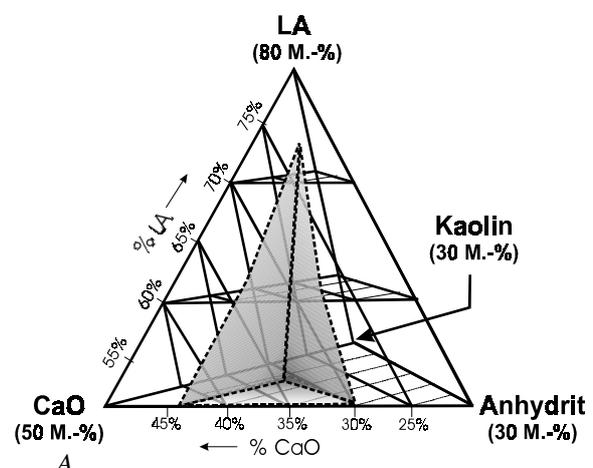


Abbildung 111: Bereich der Zusammensetzungen mit Bildung von  $C_4A_3\bar{S}$  ( $T_s=1200$  °C)

### 4.4 Untersuchung von Abmischungen der Sinterprodukte mit Portlandzement (Versuchsreihe D)

Ausgewählten Abmischungen der voran beschriebenen Versuchsreihen wurde PZ zugemischt. Damit sollte eine mögliche Anregung der Abmischung durch PZ untersucht werden. Hierfür wurden die hydraulische Reaktivität der Abmischungen und Biegezugfestigkeiten an Kleinprismen bestimmt. Die Ergebnisse der kalorimetrischen Daten und der Festigkeitsmessungen wurden miteinander verglichen. Für die Untersuchungen wurden Proben der Versuchsreihen B (1100 °C) mit LA:CaO=50:35 und LA:CaO=50:40 ausgewählt, deren hydraulischen Reaktivität stark vom Kaolinanteil der Rohmehl-Abmischung abhängig waren. Es sollte gezeigt werden, welchen Einfluß die Kaolinkomponente auf die Festigkeiten hat.

Für die Untersuchungen mittels Wärmeflußkalorimetrie wurden die reinen Sinterprodukte und die Sinterprodukte mit Zumischungen von jeweils 10 M.-%, 20 M.-% und 50 M.-% PZ gewählt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen führten dazu, daß die Festigkeitsbestimmungen an Kleinprismen auf einen Zumischungsanteil von 10 M.-% PZ eingeschränkt werden konnten. Die Synthesen wurden entsprechend dem in Kapitel 2.1 beschriebenen Verfahren hergestellt. Als Ausgangsmaterial diente das lateritische Material der zweiten Probenahme (siehe Kapitel 4.1.1). Bei dem verwendeten PZ handelte es sich um einen handelsüblichen PZ vom Typ CEM I 32.5R.

Im Vergleich zu den voran beschriebenen Versuchsreihen wurde die Aufmehldauer der Sinterprodukte auf 10 min erhöht, um die Homogenisierung der Proben zu gewährleisten. Nach dem Aufmahlen wurde der PZ zugemischt und die Proben erneut homogenisiert, indem sie in einem Gefäß geschüttelt wurden. Die Ergebnisse dieser Hydratationsversuche sind mit denen der Versuchsreihen B gleicher Zusammensetzung nicht direkt vergleichbar, da die hier untersuchten Proben länger aufgemahlen wurden.

#### 4.4.1 Untersuchung der hydraulischen Reaktivität

Zu Beginn der Untersuchung der hydraulischen Reaktivitäten wurden Kalorimeterversuche der Sinterproben ohne Zumischung durchgeführt.

Abbildung 112 und Abbildung 113 zeigen die Kalorimeterkurven der Sinterprodukte.

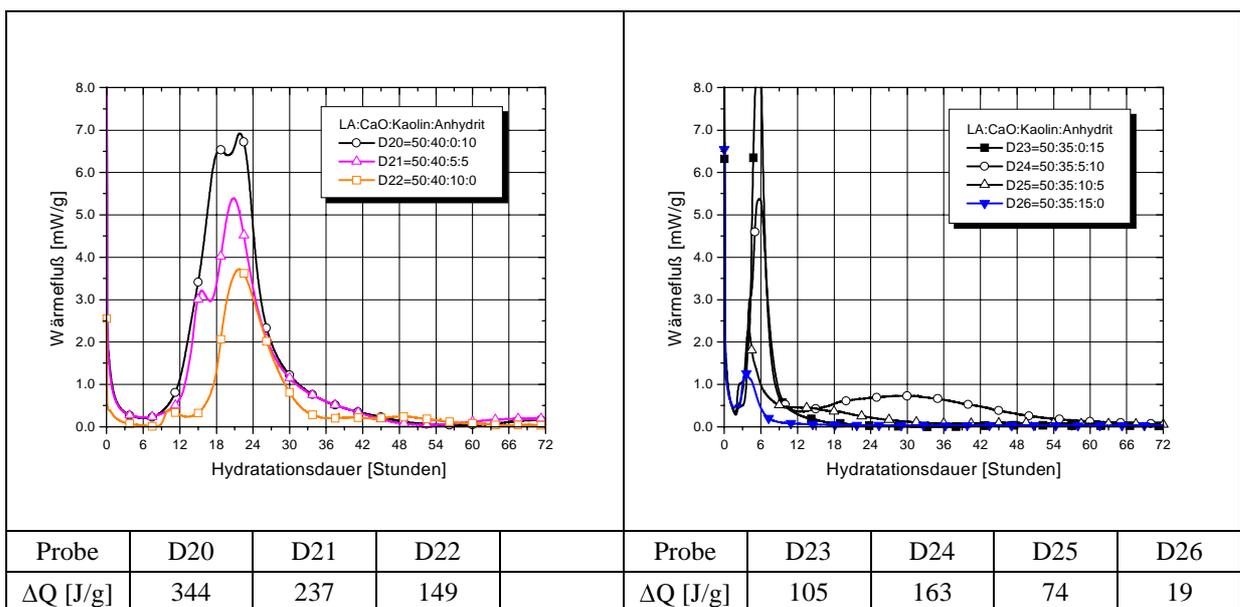


Abbildung 112: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=50:40; (T<sub>s</sub>= 1100 °C), W/F=1

Abbildung 113: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO=50:35; (T<sub>s</sub>= 1100 °C), W/F=1

Die hydraulische Reaktivität der Proben, gemessen an der Fläche der Kurven bis zur Basislinie ( $\Delta Q$ ), nimmt mit steigendem Kaolinanteil der Rohmehl-Abmischungen ab. Alle Proben der Versuchsreihe D zeigen Hydratationsmaxima, die nach ca. 3 h einsetzen. Probe D20 (50:35:5:10) zeigt außerdem eine zweite Wärmereaktion, die nach 12 h anfängt und bis 60 h dauert.

Abbildung 114 bis Abbildung 120 zeigen die Kalorimeterkurven der synthetisierten Proben mit Zumischungen von 10, 20 und 50 M.-% Portlandzement (CEM I 32.5R). Die Hydratationswärmern der Proben wurden bis zu maximal 3 Tage nach Zugabe von Anmachwasser gemessen.

$\Delta Q_g/\Delta Q_t$  ist der Quotient aus dem im Kalorimeterversuch gemessenen Wärmepeak ( $\Delta Q_g$ ) und dem theoretischen Wärmewert ( $\Delta Q_t$ ).  $\Delta Q_t$  berechnet sich aus den Wärmewerten der reinen Substanzen (Probe und PZ) und ihren prozentualen Anteilen in der Abmischung.

$\Delta Q_t$  entspricht der theoretischen Wärmetönung, die sich ergibt, wenn sich die beiden abgemischten Substanzen bei der Hydratation gegenseitig nicht beeinflussen.

Der Quotient ist ein Maß für die Erhöhung ( $\Delta Q_g/\Delta Q_t > 1$ ) bzw. die Erniedrigung ( $\Delta Q_g/\Delta Q_t < 1$ ) der hydraulischen Reaktivität innerhalb der ersten drei Tage.

In Abbildung 114 sind die Wärme flu ß kurven der Abmischungen der Probe D20 (50:40:0:10) mit PZ dargestellt. Durch die Abmischung mit PZ erniedrigt sich die bei der Hydratation der Proben innerhalb der ersten drei Tage freiwerdende Wärme (Tabelle 52).

Abbildung 115 zeigt die Hydratationskurven der Abmischungen der Probe D21 (50:40:5:5) mit PZ. Bei 10 M.-% PZ erhöht sich die Wärmetönung leicht. Bei höheren PZ-Anteilen geht die Wärmetönung verglichen mit den Einzelkomponenten zurück.

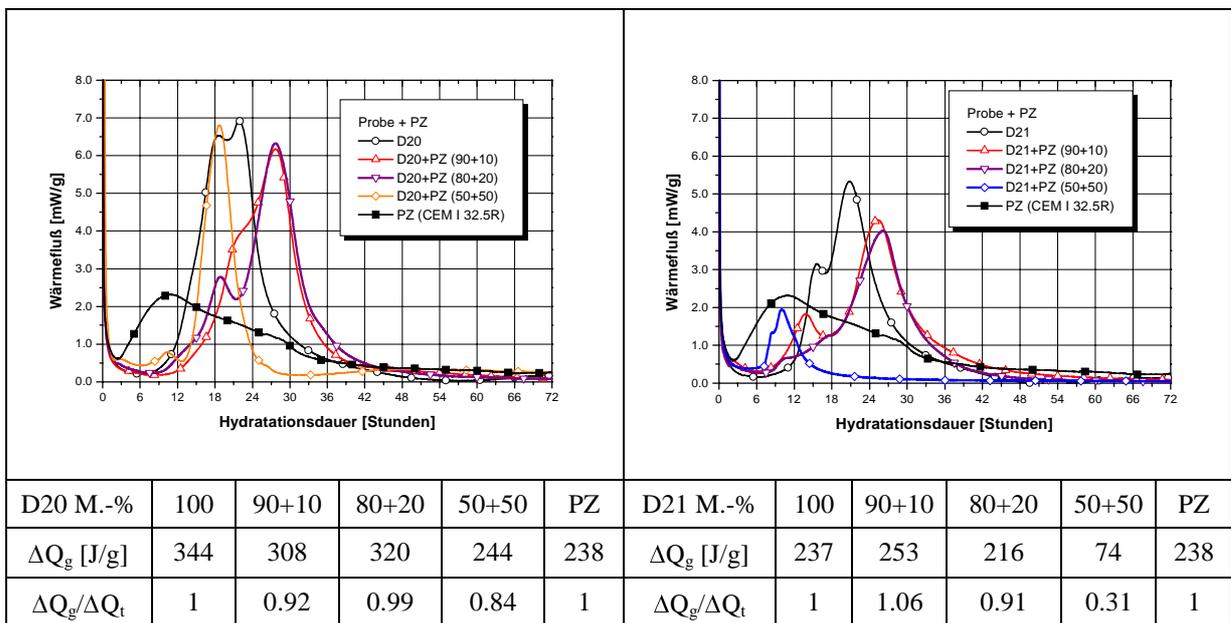


Abbildung 114: Kalorimeterkurven der Sinterproben mit LA:CaO:Kaolin:Anhydrit=50:40:0:10 ( $T_s=1100$  °C) mit Zumischung von PZ (M.-%), W/F=1

Abbildung 115: Kalorimeterkurven der Sinterproben mit LA:CaO:Kaolin:Anhydrit=50:40:5:5 ( $T_s=1100$  °C) mit Zumischung von PZ (M.-%), W/F=1

In Abbildung 116 wird deutlich, daß die Wärmetönung der Proben durch die Abmischung mit PZ abnimmt. Die freiwerdende Wärme der 50%-Mischung entspricht nur etwa einem Viertel der Summe der Wärmen der beiden Einzelkomponenten.

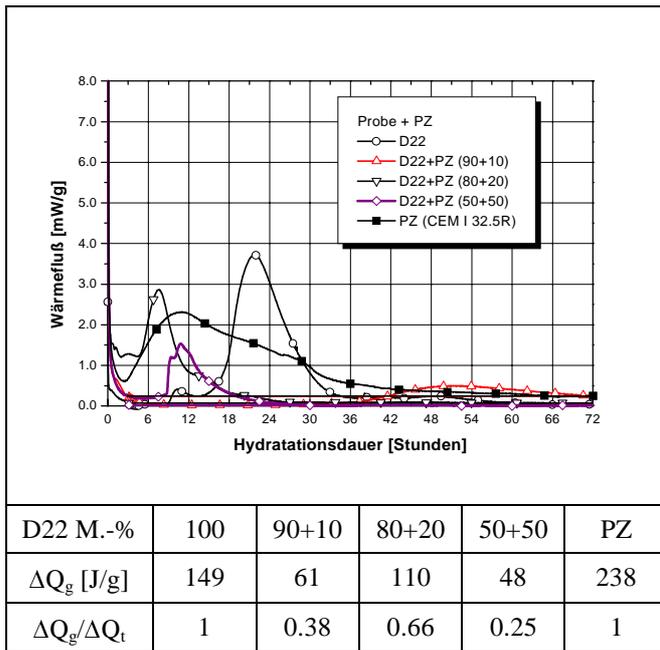


Abbildung 116: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO:Kaolin:Anhydrit=50:40:10:0 ( $T_s=1100\text{ °C}$ ) mit Zumischung von PZ (M.-%),  $W/F=1$

Bei der Probe D23 (50:35:0:15) zeigt die Abmischung mit einem PZ-Anteil von 50 M.-% (Abbildung 117) die größte Veränderung im Vergleich mit der reinen Sinterprobe. Bei 50 M.-% tritt kein separater Wärmepeak auf. Hier dehnt sich die Anfangsperiode bis auf etwa 24 h nach dem Zeitpunkt der Zugabe des Anmachwassers aus.

Bei Probe D24 (50:35:5:10) ist der Quotient  $\Delta Q_g/\Delta Q_t$  bei 10 M.-% größer als 1, d.h. durch die Abmischung der beiden Komponenten wird im Vergleich zur Summe der beiden Einzelkomponenten mehr Wärme frei; die hydraulische Reaktion wird angeregt (Abbildung 118).

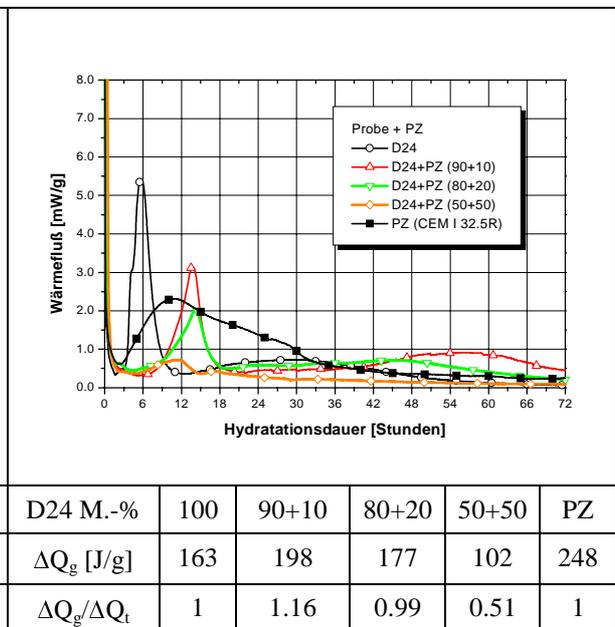
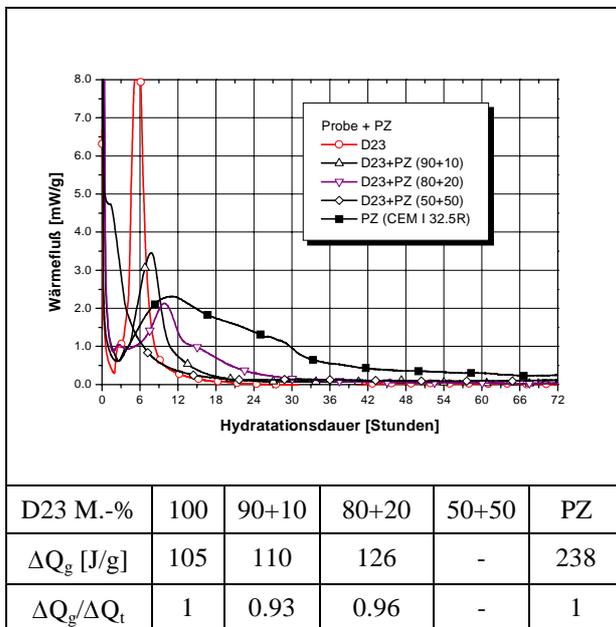


Abbildung 117: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO:Kaolin:Anhydrit=50:35:0:15 ( $T_s=1100\text{ °C}$ ) mit Zumischung von PZ (M.-%),  $W/F=1$

Abbildung 118: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO:Kaolin:Anhydrit=50:35:5:10 ( $T_s=1100\text{ °C}$ ) mit Zumischung von PZ,  $W/F=1$

Bei einer weiteren Erhöhung des PZ-Anteils geht dieser Quotient wieder auf Werte unter 1 zurück. Bei einer Abmischung von 50:50 ist dieser Quotient am niedrigsten ( $\Delta Q_g/\Delta Q_t=0.51$ ).

Der Einfluß der PZ-Komponente wird bei den Proben D25 (50:35:10:5, Abbildung 119) und D25 (50:35:15:0, Abbildung 120) noch stärker. Der Quotient  $\Delta Q_g/\Delta Q_t$  geht auf 0.36 herunter, d.h. die Hydraulizität nimmt ab.

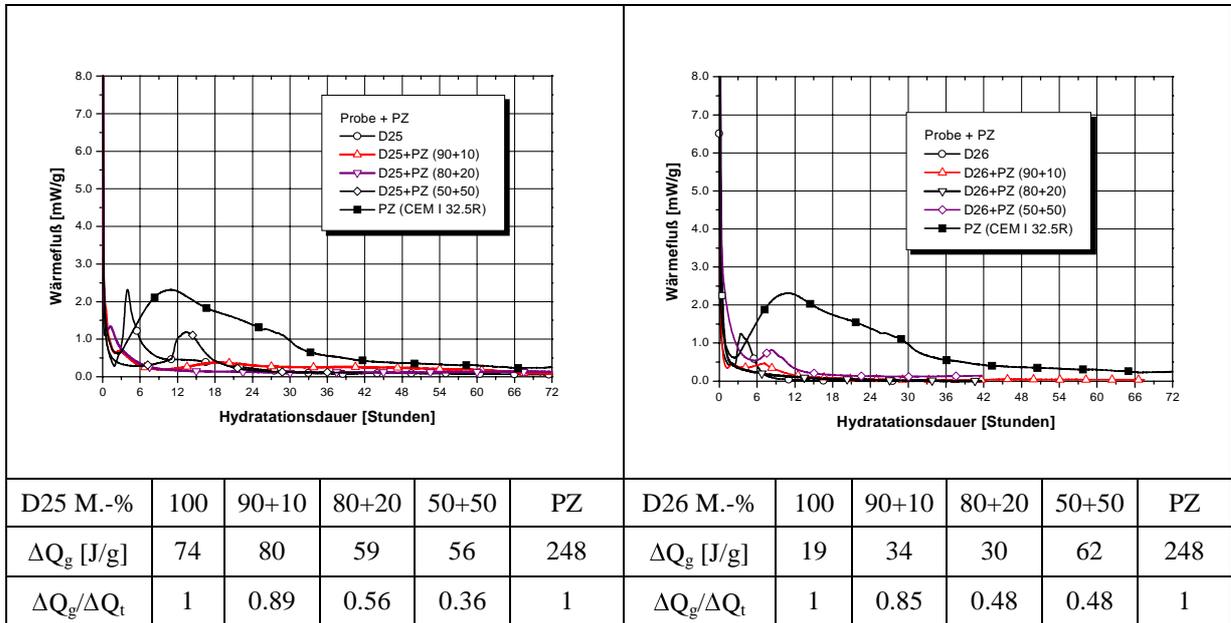


Abbildung 119: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO:Kaolin:Anhydrit=50:35:10:5 ( $T_s=1100$  °C) mit Zumischung von PZ (M.-%), W/F=1

Abbildung 120: Kalorimeterkurven der Proben mit LA:CaO:Kaolin:Anhydrit=50:35:15:0 ( $T_s=1100$  °C) mit Zumischung von PZ, W/F=1

| Probe | Hydratationspeak [J/g] |         |         |         | $\Delta Q_g/\Delta Q_t$ |         |         |         |
|-------|------------------------|---------|---------|---------|-------------------------|---------|---------|---------|
|       | ohne PZ                | 0.9+0.1 | 0.8+0.2 | 0.5+0.5 | ohne PZ                 | 0.9+0.1 | 0.8+0.2 | 0.5+0.5 |
| D20   | 344                    | 308     | 320     | 244     | 1                       | 0.92    | 0.99    | 0.84    |
| D21   | 237                    | 253     | 216     | 74      | 1                       | 1.06    | 0.91    | 0.31    |
| D22   | 149                    | 61      | 110     | 48      | 1                       | 0.38    | 0.66    | 0.25    |
| D23   | 105                    | 110     | 126     | 111     | 1                       | 0.93    | 0.96    | -       |
| D24   | 163                    | 198     | 177     | 102     | 1                       | 1.16    | 0.99    | 0.51    |
| D25   | 74                     | 80      | 59      | 56      | 1                       | 0.89    | 0.56    | 0.36    |
| D26   | 19                     | 34      | 30      | 62      | 1                       | 0.85    | 0.48    | 0.48    |

Tabelle 52: Wärmehalte und Quotienten der Abmischungen mit PZ

### 4.4.2 Untersuchung der Festigkeiten an Prismen

Zur Bestimmung der Festigkeiten wurden Biegezugfestigkeiten an Kleinprismen gemessen. Die Untersuchungen der Festigkeiten wurden auf die reinen Sinterprodukte und Abmischungen mit 10 M.-% PZ beschränkt.

Das Verfahren zur Herstellung der Kleinprismen wurde in Kapitel 2.2.10 erläutert. Die Biegezugfestigkeiten wurden nach 28 Tagen gemessen.

Die Biegezugfestigkeiten der synthetisierten Proben und der synthetisierten Proben in Abmischung mit 10 M.-% PZ sind in Abbildung 121 zusammengefaßt. Der höchste Festigkeitswert von 0.98 MPa wurde von Probe D23 mit 10 M.-% PZ-Zumischung gemessen. Die Festigkeiten der Prismen nehmen tendenziell mit zunehmenden Kaolinanteilen in den Rohmehl-Abmischungen ab. Nur bei Probe D24 (LA:CaO:Kaolin:Anhydrit=50:35:5:10, Abbildung 121) ohne PZ-Zumischung wurde gegenüber der Probe ohne Kaolinanteil (D23) ein geringer Festigkeitsanstieg verzeichnet.

Ebenfalls zeigte Probe D26 (LA:CaO:Kaolin:Anhydrit =50:35:5:10) mit PZ-Zumischung eine leichte Festigkeitserhöhung gegenüber Probe D25 (LA:CaO:Kaolin:Anhydrit=50:35:5:10).

Ein Zusatz von 10 M.-% PZ führt bei Probe D23 (50:35:0:15) zu einer Anregung. Die Biegezugfestigkeit steigt durch den PZ-Anteil von 0.27 auf 0.98 MPa. Diese Anregung kann bei Probe D24 (LA:CaO:Kaolin:Anhydrit=50:35:5:10), deren Wärmewerte noch über dem der Probe D23 lagen, nicht beobachtet werden.

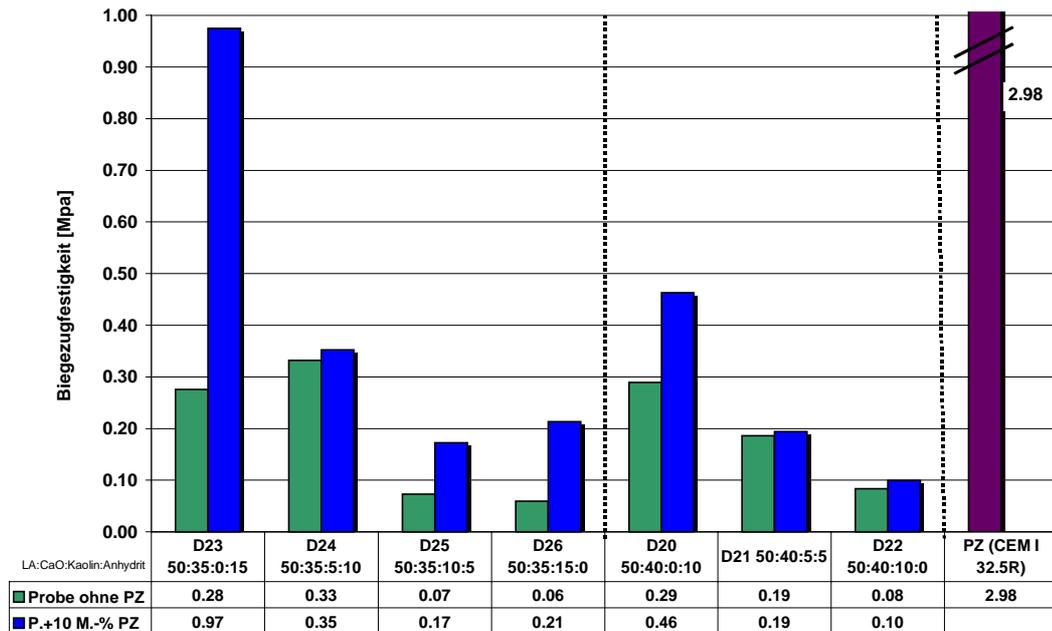


Abbildung 121: Biegezugfestigkeiten der Proben und der Probe mit 10 M.-% PZ [MPa]

### 4.4.3 Zusammenfassung

Die Zumischung von PZ zu den Sinterproben beeinflusst die bei der Hydratation freiwerdenden Wärmemengen, das Eintreten des Wärmemaximums und die Festigkeiten der Prismen.

Bei zu hoher Zugabe von PZ wird die freiwerdende Wärmemenge herabgesetzt. Nur bei 10 M.-% PZ-Anteil konnte eine Anregung der hydraulischen Reaktion festgestellt werden.

Bei den Proben mit jeweils 5 M.-% Kaolin in der Rohmehlalmischung (D21 und D24) werden die Abmischungen durch den PZ leicht angeregt.

Proben mit hohen integrierten Wärmemengen zeigen hohe Festigkeitswerte (Abbildung 122). Eine signifikante Korrelation konnte nicht festgestellt werden. Die Kalorimeterkurven der Abmischungen mit PZ erlauben damit nur bedingt Rückschlüsse auf die Biegezugfestigkeiten der Proben.

Durch Abmischung mit PZ ist eine Anregung der synthetisierten Proben möglich. Die stärkste Anregung wird bei Proben der Rohmehlalmischungen ohne Kaolinanteil erzielt.

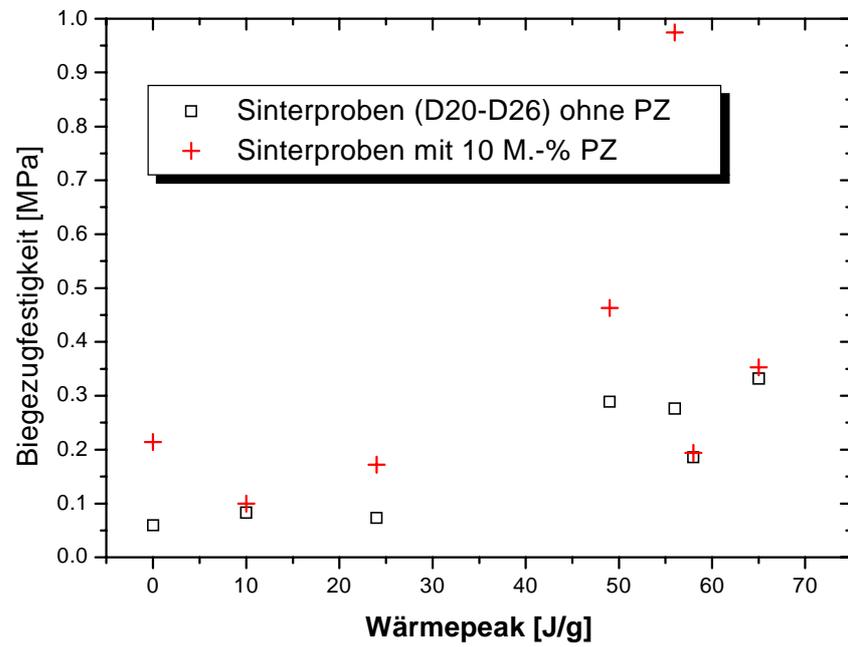


Abbildung 122: Abhängigkeit zwischen den gemessenen Biegezugfestigkeiten der Prismen und integrierten Wärmepeaks der Kalorimeterversuche

### 4.5 Untersuchungen im System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Bei den Röntgenbeugungsdiagrammen der Proben der Versuchsreihen A, B und C und traten Röntgenpeaks auf, die mit den Peaklagen der ICDD-Karte 33-250 in Übereinstimmung gebracht werden konnten. Im Text wird die Phase vereinfachend als „CSFA“ bezeichnet. In der ICDD wird die Phase als ein Calcium-Aluminium-Eisen-Silikat bezeichnet. Für die Phase sollten die Bildungsbedingungen sowie das hydraulische Verhalten näher bestimmt werden. Dazu wurden Versuchsreihen durchgeführt, bei denen jeweils einer der folgenden Syntheseparameter variiert wurde.

1. Sintertemperatur
2. Ofenatmosphäre
3.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt der Abmischungen
4.  $\text{SiO}_2$ -Gehalt der Abmischungen

Ausgehend von der in der ICDD angegebenen Zusammensetzung wurde versucht, die Phase rein zu synthetisieren. Des weiteren wurde die Phasenbildung in Abhängigkeit von der Sintertemperatur untersucht. Um die Beziehungen zu angrenzenden Phasen zu bestimmen, wurden Synthesen mit variierenden  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Gehalten durchgeführt. Die chemische Formel wird von den Autoren angegeben als  $\text{Ca}_5\text{Si}_2(\text{Fe,Al})_9\text{O}_{36}$ . Das Röntgenogramm der Phase wurde von den Bearbeitern der ICDD-Karte tetragonal indiziert.

|      | CaO  | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| M.-% | 15.7 | 6.7              | 5.2                            | 72.3                           |

Tabelle 53: chemische Zusammensetzung der „CSFA“ nach Angaben der ICDD-Karte 33-250

„CSFA“ tritt in den hier untersuchten Abmischungen des LA mit CaO (Versuchsreihen A) bei LA:CaO-Verhältnissen zwischen 1:0.2 und 1:0.5 auf. Verhältnismäßig kommt sie in den Abmischungen mit LA:CaO=1:0.2 am meisten vor. Die Phase ist erst ab Sintertemperaturen über 1000 °C vorhanden.

Bei den Versuchsreihen B und C wurde das charakteristische Beugungsmuster jeweils bei den Abmischungen mit den niedrigsten Kaolinanteilen beobachtet (Abbildung 123, Abbildung 124). Der Anteil an „CSFA“ nimmt bei einer Sintertemperatur von 1200 °C zu.

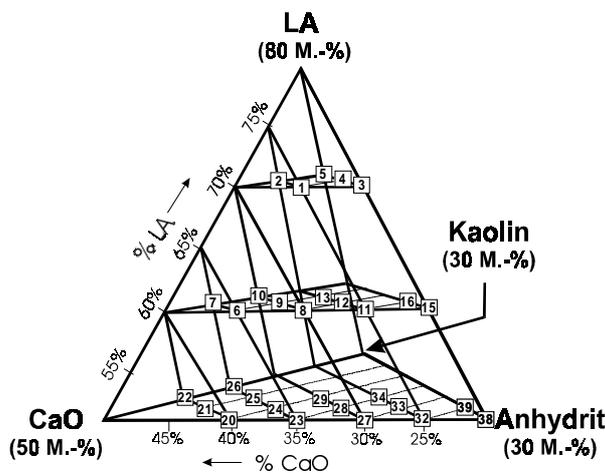


Abbildung 123: „CSFA“ in den Proben der Versuchsreihen B (1100 °C)“

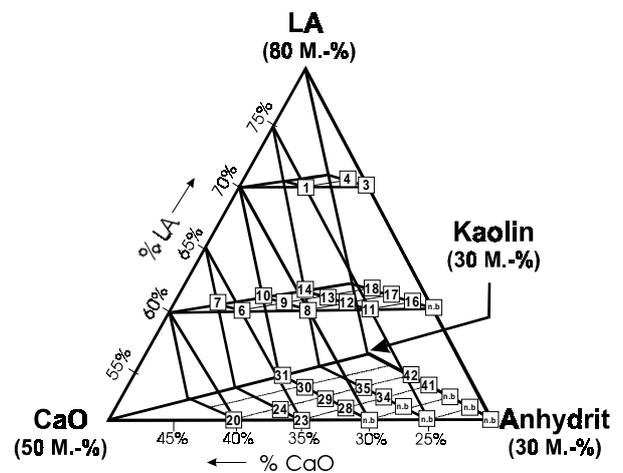


Abbildung 124: „CSFA“ in den Proben der Versuchsreihen C (1200 °C)“

### 4.5.1 Synthese aus stöchiometrischen Abmischungen

Nach Angaben der ICDD-Karte wurde die Phase aus einer Mischung von  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  für 60 Stunden in Luftatmosphäre synthetisiert. Entsprechend der Mengenangaben im Kommentar der ICDD-Karte 33-250 wurde eine Abmischung von  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  eingewogen, homogenisiert, zu einer Tablette gepreßt und in einem Pt-Tiegel bei  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  im Muffelofen gesintert. Nach 60 h wurde die Probe aus dem Muffelofen genommen und zur Röntgenpulveranalyse aufgemahlen.

Das Röntgendiagramm des Syntheseproduktes läßt sich mit der ICDD-Karte 33-250 überlagern, wobei alle Reflexe des Diagramms zugeordnet werden können (Abbildung 125). Die Referenzdaten der ICDD gehen nur bis zu einer Winkellage von  $2\Theta=40\text{ }^\circ$ .

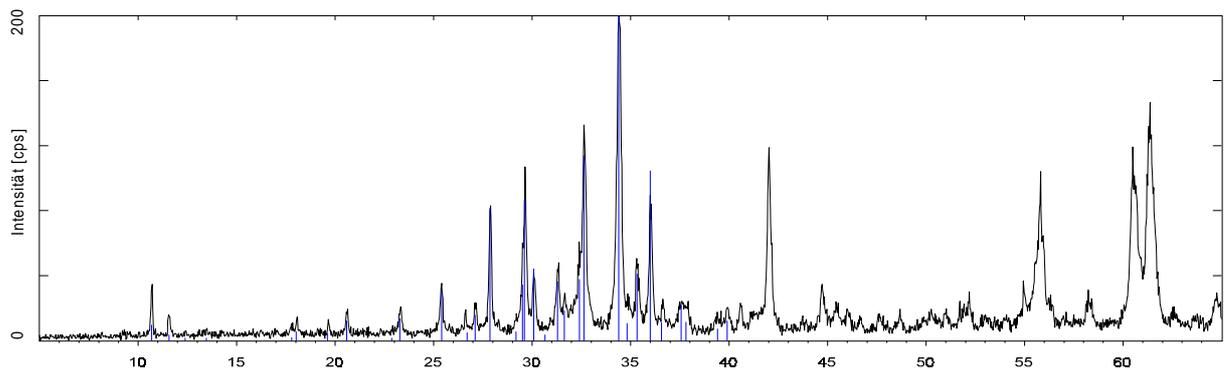


Abbildung 125: Röntgenpulverdiagramme von CSFA

In den rasterelektronischen Aufnahmen wurden große Kristalle mit annähernd hexagonalen Grundrissen (Abbildung 126, Ausschnitt) erkennbar.

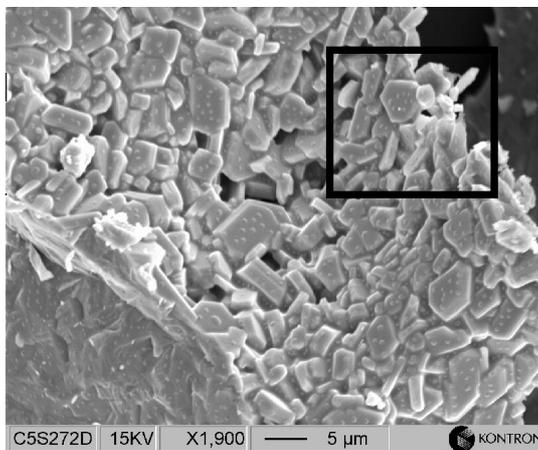


Abbildung 126: REM-Aufnahme der Synthese von „CSFA“

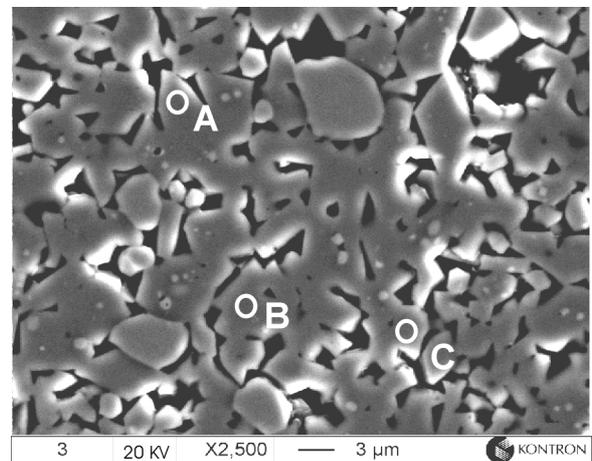


Abbildung 127: REM-Aufnahme der Synthese von „CSFA“, Anschliff mit Punkten der EDX-Analyse

In Tabelle 54 sind die Mittelwerte der mittels EDX-Analyse bestimmten chemischen Zusammensetzungen der in Abbildung 127 eingezeichneten Punkte A, B und C wiedergegeben.

| M.-%    | CaO  | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|---------|------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Messung | 15.5 | 8.1              | 68.1                           | 8.3                            |
| Stdw.   | 0.3  | 0.1              | 1.3                            | 0.5                            |
| ICDD    | 15.7 | 6.7              | 72.3                           | 5.2                            |

Tabelle 54: Mittelwerte der an den Punkten A, B und C (Abbildung 127) ermittelten chemischen Zusammensetzung der „CSFA“-Synthese. Zum Vergleich die Zusammensetzung nach Angaben der ICDD

Da die durchschnittliche Kristallgröße mit ca. 5  $\mu\text{m}$  im Größenbereich der Anregungsbirne des Elektronenstrahls liegt, muß mit einem größeren tatsächlichen analytischen Fehler gerechnet werden. Der Gehalt an zweiwertigem Eisen wurde mittels UV-VIS-Spektroskopie zu  $2.0 \pm 0.3 \text{ M.-%}$  bestimmt.

#### 4.5.2 Phasenbildung in Abhängigkeit von der Ofenatmosphäre

Um die Phasenbildung bei unterschiedlichen Ofenatmosphären zu untersuchen, wurden die Ausgangssubstanzen in schwach oxidierender und in reduzierender Ofenatmosphäre bei 1250 °C thermisch behandelt.

Die schwach reduzierende Atmosphäre wurde durch Abdeckung des Tiegels erzeugt. Die reduzierende Atmosphäre wurde eingestellt, indem die Abmischungen in einem Graphittiegel thermisch behandelt wurden (MOTZET, 1998). Abbildung 128 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme der thermisch behandelten Proben im Vergleich mit der unter oxidierenden Verhältnissen gesinterten Probe.

In der unter leicht reduzierenden Bedingungen thermisch behandelten Probe tritt im Vergleich zur „CSFA“-Probe zusätzlich Hämatit auf. Bei 1250 °C und reduzierender Ofenatmosphäre schmilzt die Abmischung auf. Als einzige kristalline Phase tritt im Röntgendiagramm (Abbildung 128) Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) auf.

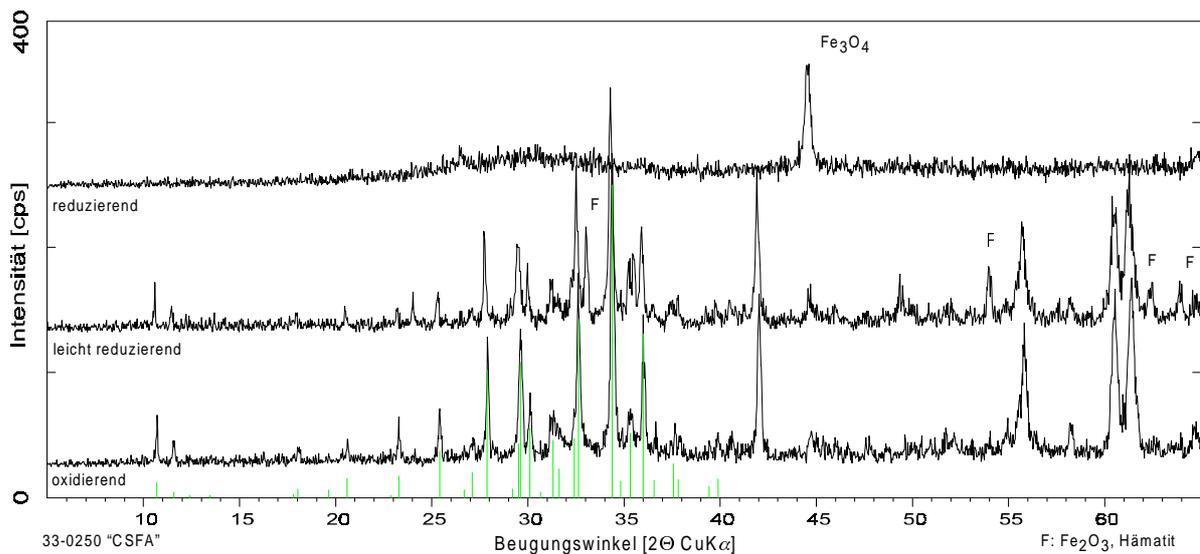


Abbildung 128: Röntgenpulverdiagramme stöchiometrischer Abmischungen von „CSFA“ bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken

#### 4.5.3 Phasenbildung in Abhängigkeit von der Bildungstemperatur

Um die Bildungsbedingungen von „CSFA“ näher zu bestimmen, wurden Synthesversuche mit Einwaagen entsprechend der Vorgaben der ICDD-Karte bei verschiedenen Temperaturen zwischen 1100 °C und 1250 °C durchgeführt (Abbildung 129).

Bei 1000 °C bildeten sich aus der eingewogenen Abmischung vorwiegend die Phase CF und Hämatit. CF trat erst ab 1200 °C nicht mehr auf (Tabelle 55).

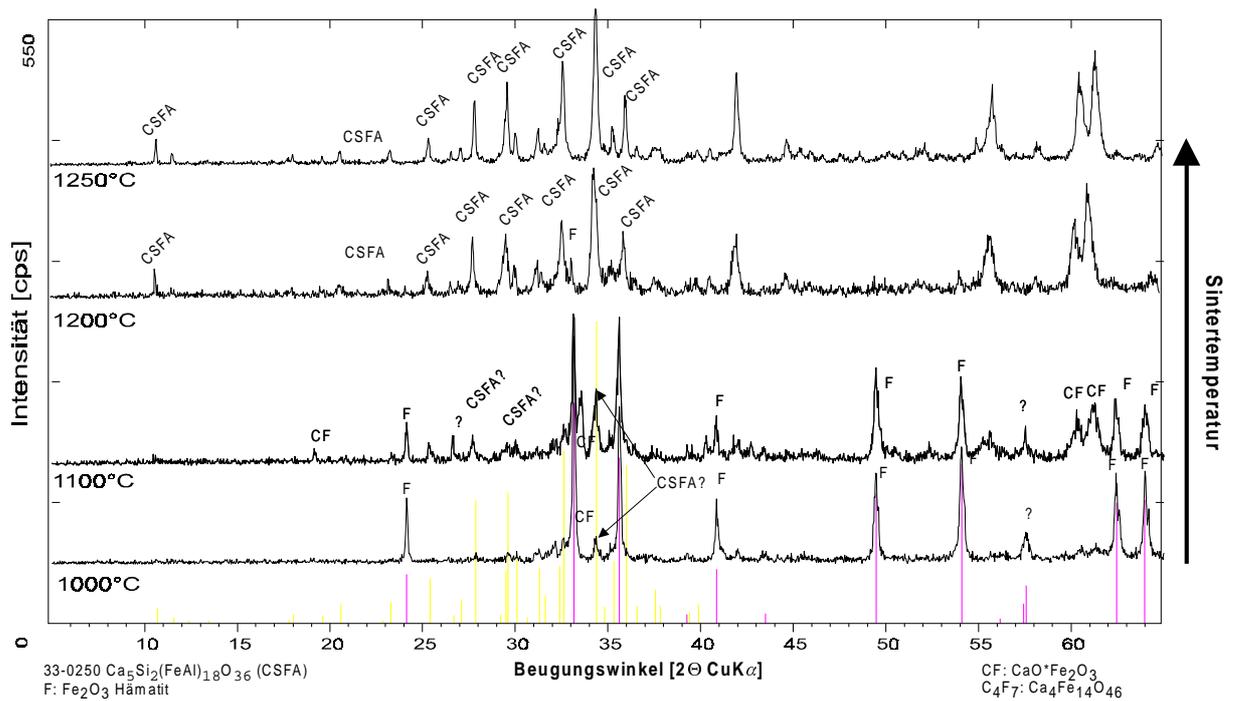


Abbildung 129: Röntgenpulverdiagramme der „CSFA“-Synthesen bei unterschiedlichen Temperaturen

| T <sub>s</sub> | „CSFA“ | Hämatit (F) | CF |
|----------------|--------|-------------|----|
| 1250 °C        | ++     | -           | -  |
| 1200 °C        | ++     | +           | -  |
| 1100 °C        | +?     | ++          | +  |
| 1000 °C        | +?     | ++          | ++ |

Tabelle 55: Phasenbildung in Abhängigkeit von der Temperatur

### 4.5.4 Phasenbildung in Abhängigkeit vom Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil

Zur näheren Bestimmung der im Bereich der Zusammensetzung auftretenden Phasen wurden Synthesen bei 1200 °C mit abnehmenden Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalten, ausgehend von der stöchiometrischen Zusammensetzung 5CaO+2SiO<sub>2</sub>+8Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, durchgeführt. Die Lage der Abmischungen ist in Abbildung 130 im Tetraeder graphisch dargestellt.

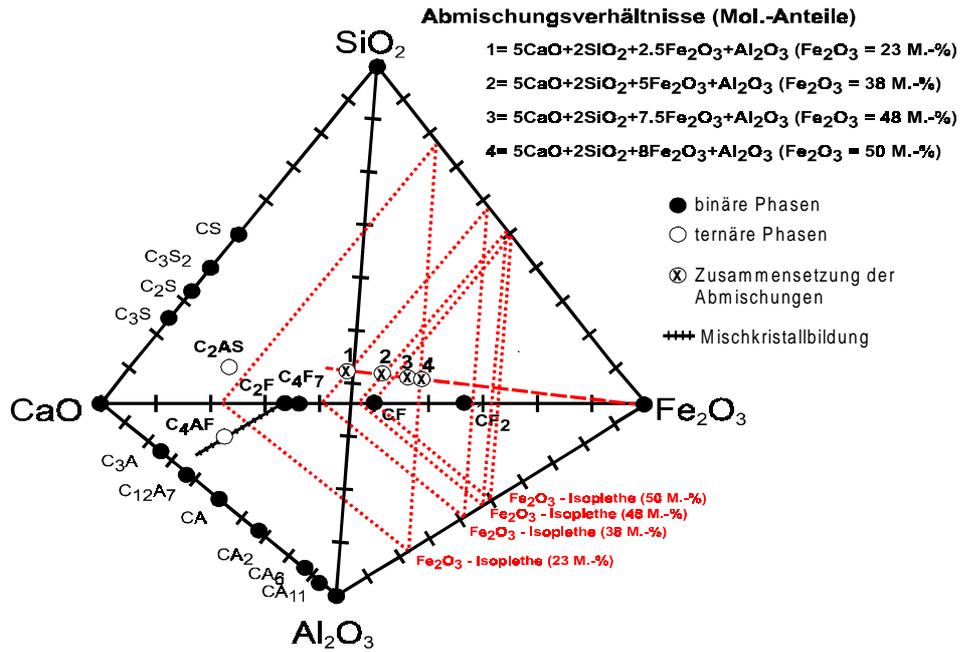


Abbildung 130: Zusammensetzung der untersuchten Abmischungen mit unterschiedlichen Eisenanteilen und wichtige Phasen im System CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

| Abmischung, Einwaage |                  |                                |                                | Phasenbildung |         |                   |
|----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|---------|-------------------|
| CaO                  | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | „CSFA“        | Hämatit | andere            |
| 5.0                  | 2.0              | 2.5                            | 1.0                            | +             | -       | C <sub>2</sub> AS |
| 5.0                  | 2.0              | 5.0                            | 1.0                            | ++            | -       |                   |
| 5.0                  | 2.0              | 7.5                            | 1.0                            | ++            | +       |                   |
| 5.0                  | 2.0              | 8.0                            | 1.0                            | ++            | ++      |                   |

Tabelle 56: Zusammensetzung der Abmischungen [Mol] und Phasenbildung bei 1200 °C

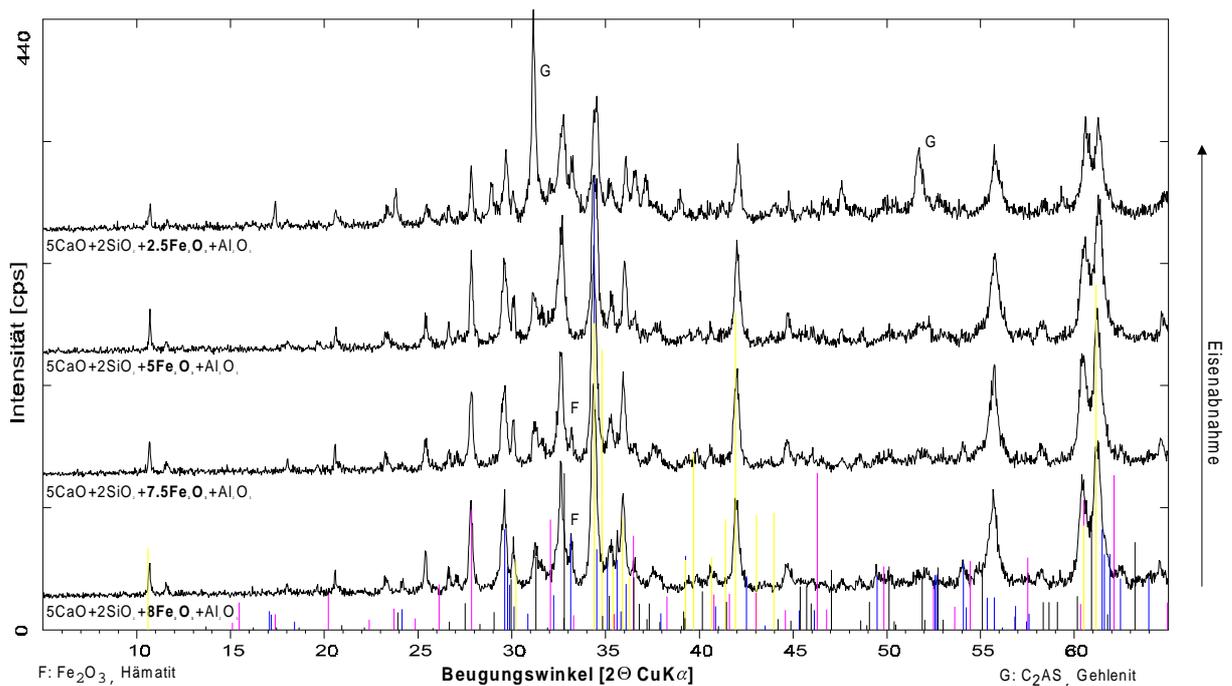


Abbildung 131: Röntgendiagramme der Abmischungen mit abnehmendem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt

Bei einer Sintertemperatur von 1200 °C ist erst bei einem Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Angebot von 5 Anteilen keine Nebenphase mehr feststellbar. Bei einem niedrigeren Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Angebot in der Rohmehlalmischung bildet sich zusätzlich C<sub>2</sub>AS, bei einem höheren Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Anteil bildet sich als Nebenphase Hämatit.

### 4.5.5 Phasenbildung in Abhängigkeit vom SiO<sub>2</sub>-Anteil

Ausgehend von der Zusammensetzung 5CaO+3SiO<sub>2</sub>+8Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden sechs Sinterversuche bei 1200 °C mit jeweils abnehmendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt durchgeführt. Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen sind in Abbildung 132 und Tabelle 57 zusammengefaßt. Bei einem Anteil von 3SiO<sub>2</sub> entsteht hauptsächlich Hämatit und C<sub>2</sub>AS.

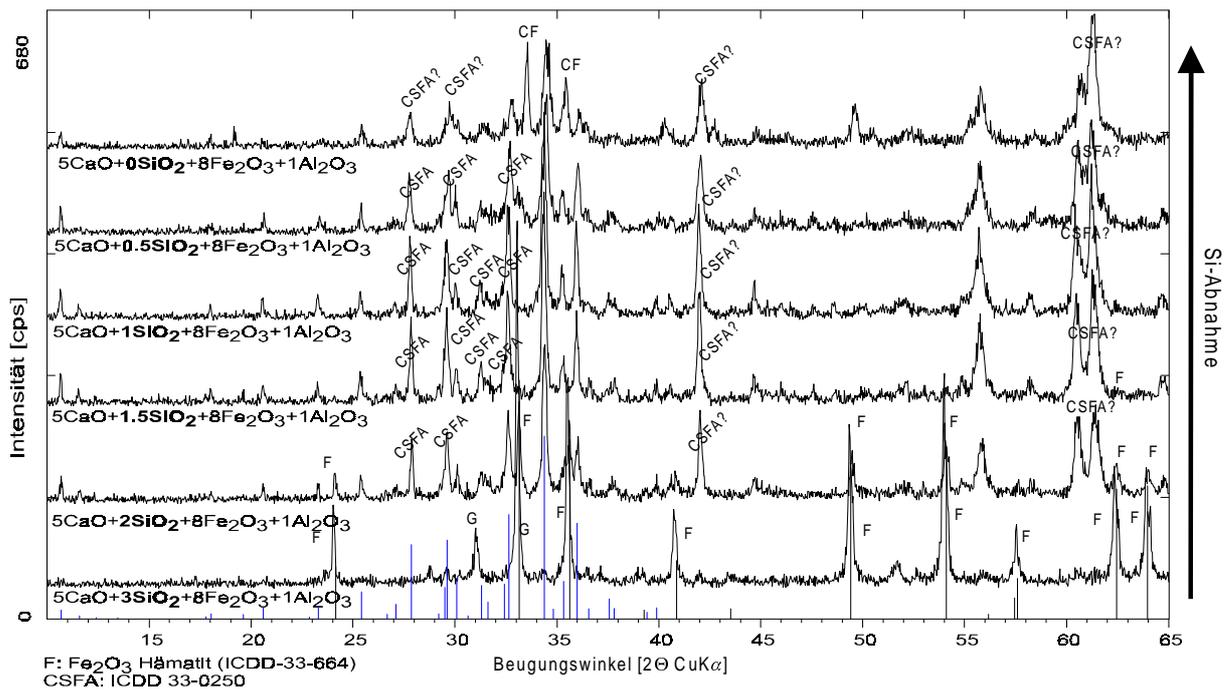


Abbildung 132: Röntgenpulverdiagramme von „CSFA“. Phasenbildung in Abhängigkeit vom SiO<sub>2</sub>-Anteil.

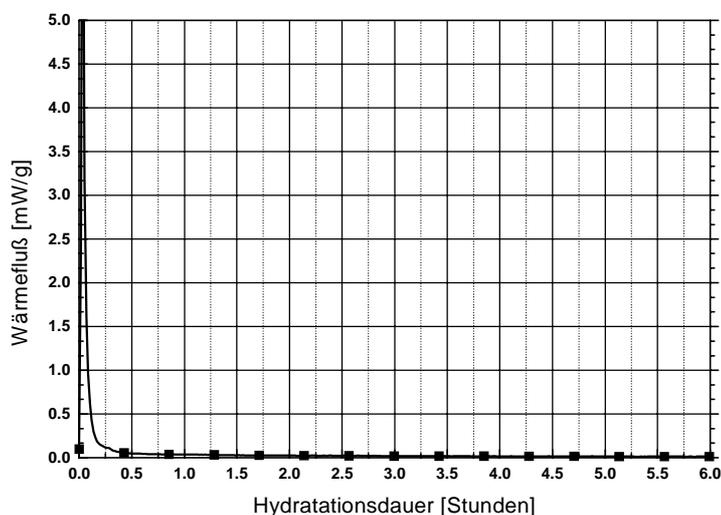
Ohne SiO<sub>2</sub>-Anteil entsteht nur wenig „CSFA“, daneben bildet sich CF. Das in der ICDD beschriebene Beugungsmuster (ICDD 33-250) tritt auch bei Abmischungen ohne SiO<sub>2</sub>-Anteil auf. Selbst geringe Anteile an SiO<sub>2</sub> fördern jedoch die Bildung der Phase.

| Abmischung, Einwaage |                  |                                |                                | Phasenbildung |         |    |                   |
|----------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------|---------|----|-------------------|
| CaO                  | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | „CSFA“        | Hämatit | CF | andere            |
| 5.0                  | 0.0              | 8.0                            | 1.0                            | +             | -       | ++ | -                 |
| 5.0                  | 0.5              | 8.0                            | 1.0                            | ++            | -       | -  | -                 |
| 5.0                  | 1.0              | 8.0                            | 1.0                            | +++           | -       | -  | -                 |
| 5.0                  | 1.5              | 8.0                            | 1.0                            | ++            | +       | -  | -                 |
| 5.0                  | 2.0              | 8.0                            | 1.0                            | ++            | ++      | -  | -                 |
| 5.0                  | 3.0              | 8.0                            | 1.0                            | -             | +++     | -  | C <sub>2</sub> AS |

Tabelle 57: Einwaage in Mol und Phasenbildung

### 4.5.6 Bestimmung der hydraulischen Reaktivität von „CSFA“

Zur Bestimmung der hydraulischen Reaktivität der Phase wurde die Probe im Kalorimeter-



versuch mit Wasser versetzt. Die hydratisierte Probe wurde auf ihren Phasenbestand untersucht.

Die in Abbildung 133 dargestellte Kalorimeterkurve läßt innerhalb der ersten 6 h keine Reaktion mit Wasser erkennen. Dies wird auch durch die Röntgenuntersuchungen bestätigt. In Abbildung 134 ist das Röntgendiagramm der für 24 h hydratisierten „CSFA“-Probe dargestellt.

Abbildung 133: Kalorimeterkurve von „CSFA“,  $W/F=1$

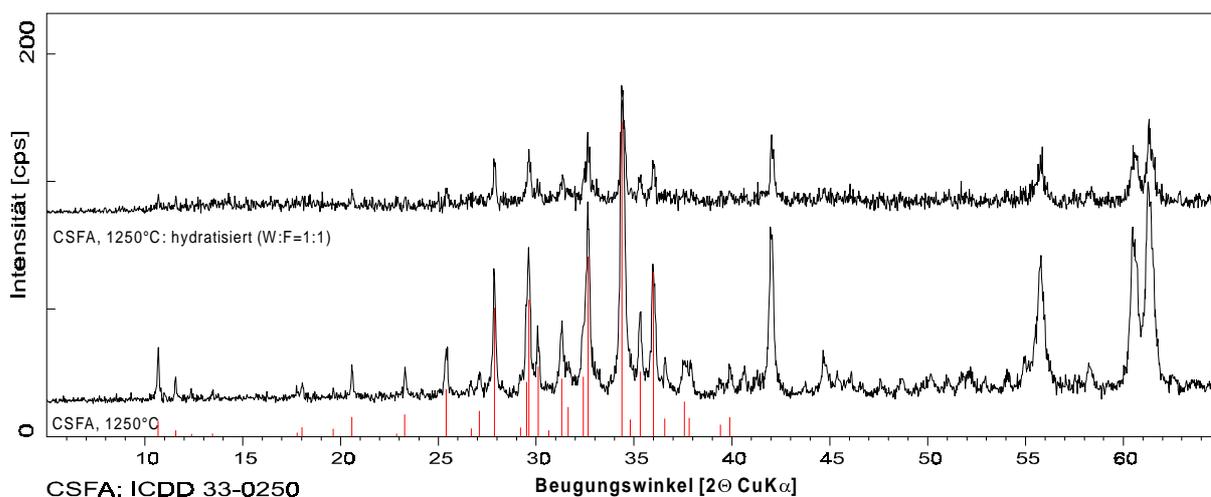


Abbildung 134: Röntgenpulverdiagramme der „CSFA“-Probe, hydratisiert und nicht hydratisiert

### 4.5.7 Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen im System  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  beschäftigen sich mit einer bei den Synthesen mit LA auftretenden Phase, die in den Röntgendiagrammen dem Beugungsmuster der ICDD-Karte 33-250 zugeordnet werden konnte.

Die EDX-Analysen bestätigen im Rahmen der Fehlergrenzen aufgrund der kleinen Kristallgröße die chemische Zusammensetzung der Phase. Die Phase kann mit der vorgeschlagenen Rohmehlzusammensetzung ( $\text{CaO}=15,7$  M.-%,  $\text{SiO}_2=6,7$  M.-%,  $\text{Al}_2\text{O}_3=5,2$  M.-%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3=72,3$  M.-%) erst bei einer Sintertemperatur von  $1250^\circ\text{C}$  frei von Nebenphasen dargestellt werden. Bei  $1200^\circ\text{C}$  führt erst eine um ca. 40 M.-% geringere Einwaage an  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  zu einer von Nebenphasen freien Synthese. Die Untersuchungen mit variierenden  $\text{SiO}_2$ -Gehalten der Rohmehlansmischungen ergaben, daß die Phase auch ohne  $\text{SiO}_2$  gebildet werden kann. Die Bildung wird jedoch schon durch geringe Anteil an  $\text{SiO}_2$  in der Rohmehlansmischung stark gefördert. Die Phase ist nicht hydraulisch.

### 4.6 Untersuchungen zur Phase $C_4A_3\bar{S}$ (Ye'elimit)

Zur Untersuchung des hydraulischen Verhaltens von  $C_4A_3\bar{S}$  wurde die Phase rein synthetisiert. Anhand der Reinsynthese wurde die bei der Hydratation freiwerdende Wärmemenge bestimmt. Für die Reinsynthesen wurden stöchiometrische Abmischungen aus Reinelementen von  $CaCO_3$ ,  $Al_2O_3$  und  $CaSO_4$  hergestellt. Die Phase konnte erst ab einer Sinter-temperatur von 1300 °C frei von Nebenphasen synthetisiert werden.

Es wurden fünf Sinteransätze im Kalorimeterversuch untersucht, die vorher röntgenographisch auf ihre Phasenreinheit überprüft (Abbildung 135) wurden.

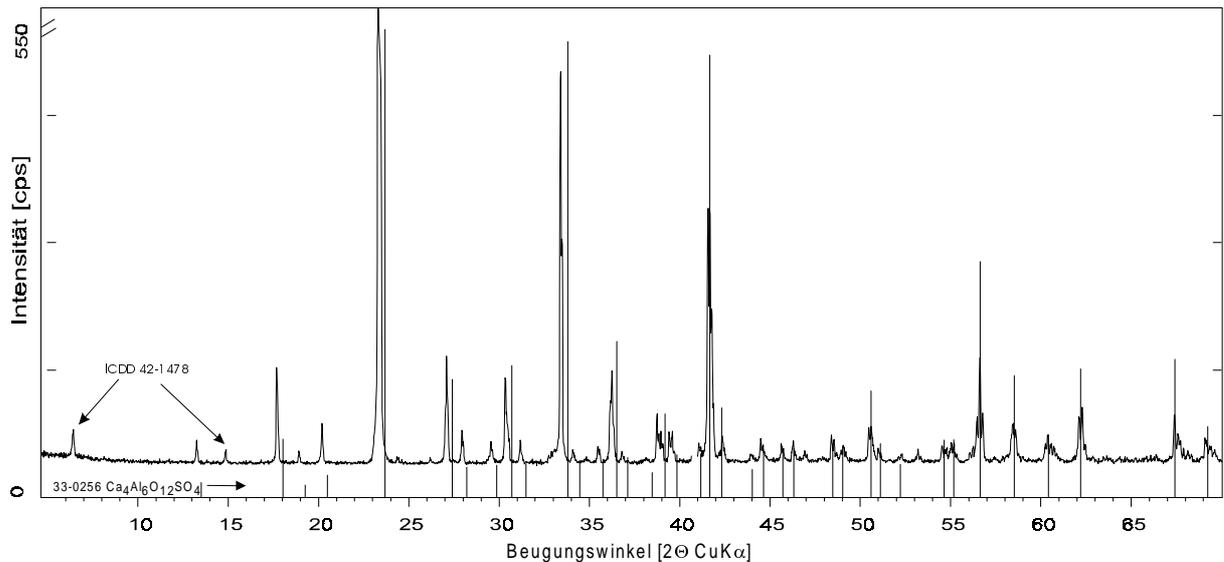
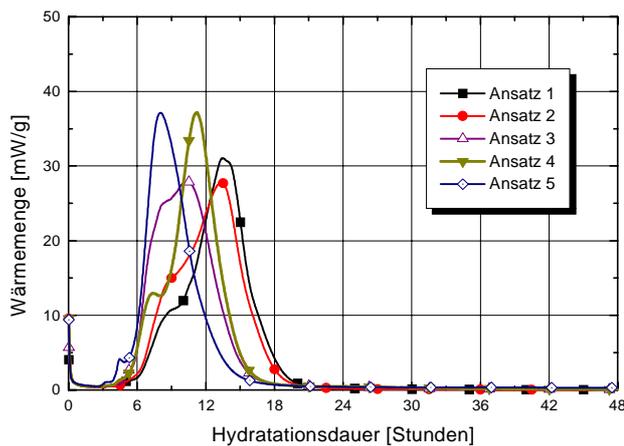


Abbildung 135: Röntgenpulverdiagramm der Reinsynthese von  $C_4A_3\bar{S}$

Der W/F-Wert für die Kalorimeteruntersuchungen betrug 1:1 (Abbildung 136).

Das von Hand gemörserte Pulver der Reinsynthese neigt stark zur Bildung von Flocken. Dies



erklärt die großen Unterschiede beim Auftreten der Maxima der Kalorimeterkurven. Die Wärmemaxima treten in einem Zeitraum zwischen 8 h und 14 h nach Zugabe von Anmachwasser auf. Durch Integration der Kalorimeterkurven ergibt sich ein Mittelwert von  $686 \pm 11$  J/g.

Abbildung 136: Kalorimeterkurven zur Bestimmung der Hydratationswärme von  $C_4A_3\bar{S}$ ; W/F=1:1

| Ansatz                       | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | Stdw. |
|------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|-------|
| integrierte Wärmemengen      | 698 J/g | 682 J/g | 682 J/g | 699 J/g | 670 J/g | 1.6%  |
| Zeitpunkt des Wärmepeaks [h] | 13.1    | 13.3    | 10.4    | 10.9    | 7.9     | 20%   |

Tabelle 58: Hydratationswärmen der Reinsynthesen von  $C_4A_3\bar{S}$

## 5 Zusammenfassung und Diskussion

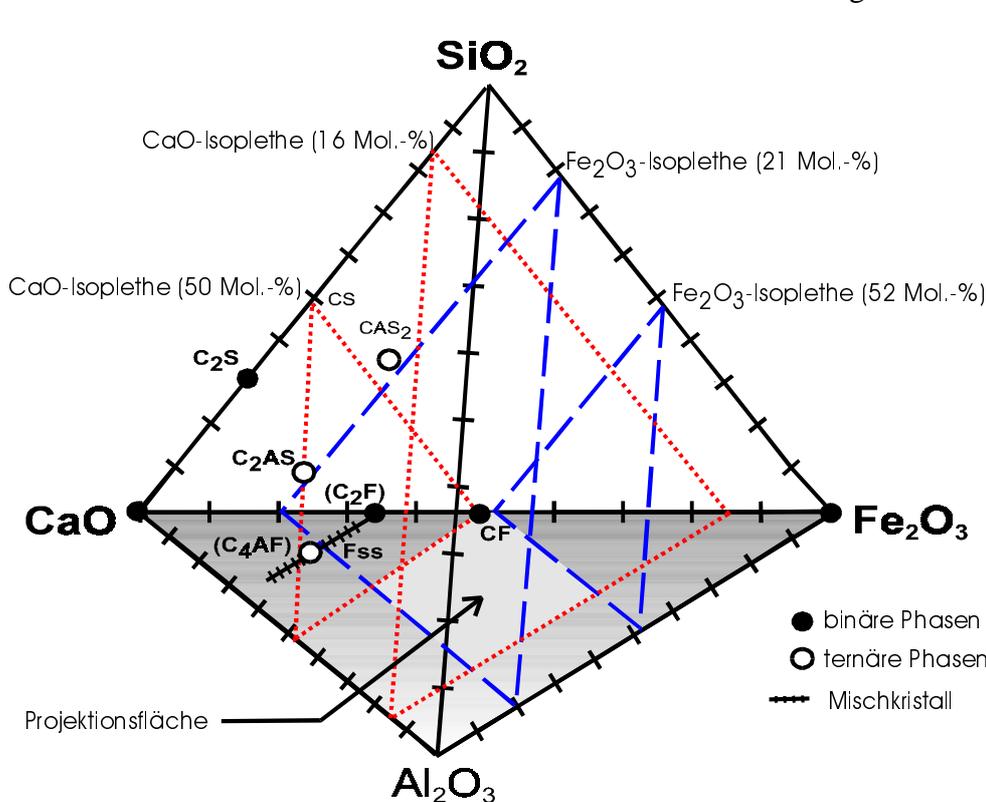
Vor allem in den Regionen des tropischen Regengürtels (Abbildung 6) stehen nahezu unbegrenzte Mengen an lateritischem Material zur Verfügung. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Möglichkeit der Verwendung für die Herstellung eines hydraulisch reagierenden Bindemittels untersucht. Die Arbeit geht vor allem auf Aspekte der mineralogischen Phasenbildung und der hydraulischen Reaktivität von thermisch behandelten Abmischungen des lateritischen Materials (LA) mit den Zusatzkomponenten Kalk, Kaolin und Anhydrit ein.

Die Untersuchungen teilten sich in drei wichtige Bereiche auf:

|                  | Abmischung             | T <sub>s</sub> |
|------------------|------------------------|----------------|
| Versuchsreihen A | LA:CaO                 | 800...1200 °C  |
| Versuchsreihen B | LA:CaO:Kaolin:Anhydrit | 1100 °C        |
| Versuchsreihen C | LA:CaO:Kaolin:Anhydrit | 1200 °C        |
| Versuchsreihen D | Zumischung von PZ      | 1100°C         |

Für die Auswahl einer geeigneten Sintertemperatur wurden zuerst Abmischungen von LA mit Kalk bei Sintertemperaturen zwischen 800 °C und 1200 °C untersucht. Aufgrund der Ergebnisse dieser Versuche wurden die darauffolgenden Untersuchungen von Abmischungen von LA mit Kalk, Kaolin und Anhydrit auf die Sintertemperaturen von 1100 °C und 1200 °C eingeschränkt. Aus den untersuchten Abmischungen wurden wiederum 7 ausgewählt, deren Eigenschaften bei Zumischung von PZ betrachtet wurden.

Chemisch betrachtet stellen die untersuchten Rohmehl-Abmischungen des lateritischen Abfalls



(LA) und Kalk einen Teil des Systems CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> dar (Abbildung 137).

Abbildung 137: Zusammensetzung der Phasen der untersuchten Abmischungen im System CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>; die eingezeichneten Isoplethen geben die Grenzbereiche für Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und CaO der hier untersuchten Rohmehlzusammensetzungen

Die wichtigsten Phasen der untersuchten Abmischungen mit Kalk im Sinterintervall zwischen 1100 °C und 1200 °C sind F (Hämatit), Gehlenit (C<sub>2</sub>AS), Fss, CF, C<sub>2</sub>S (Belit) und ein Calcium-Aluminat-Ferrat-Silikat („CSFA“).

In den Abmischungen mit LA, Kalk, Kaolin und Anhydrit treten zusätzlich die Phasen C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ (Ye’elimit) und C<sub>S</sub> in den Sinterprodukten auf.

Die wichtigsten Phasen mit Eisenanteil sind Hämatit, Fss, CF und „CSFA“. Die wichtigsten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Phasen sind C<sub>2</sub>AS und „CSFA“. SiO<sub>2</sub> wird überwiegend in C<sub>2</sub>AS und „CSFA“ eingebaut. Als Sulfatphasen treten C<sub>S</sub> und C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S̄ auf (Tabelle 59).

| Oxide                          | Mineralphasen  |
|--------------------------------|--|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Hämatit (F), Fss (Calciumaluminatferrat), CF, „CSFA“                           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | C <sub>2</sub> AS, C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄, CA <sub>2</sub> S, „CSFA“ |
| SiO <sub>2</sub>               | C <sub>2</sub> S, C <sub>2</sub> AS, CA <sub>2</sub> S, „CSFA“                 |
| CaO                            | Fss, CF, C <sub>2</sub> AS, CA <sub>2</sub> S, „CSFA“                          |
| SO <sub>3</sub>                | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S̄, C <sub>S</sub>                               |

Tabelle 59: Auftretende Phasen nach den Oxidkomponenten geordnet

In Abbildung 138 sind die Phasengrenzen im reinen System CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> dargestellt.

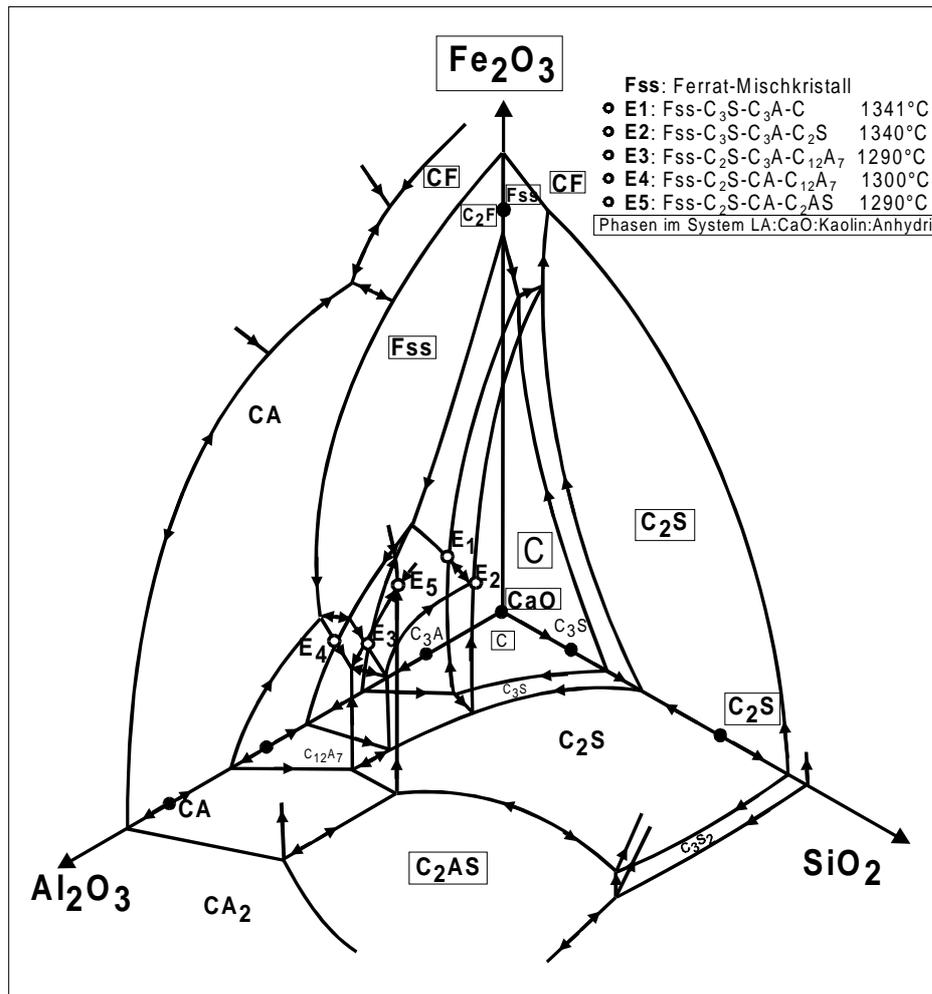


Abbildung 138: Phasengrenzen im System CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nach SORRENTINO & GLASSER (1974) und Phasen im System LA:CaO:Kaolin:Anhydrit

Die im LA zusätzlich im Bereich unter 1 M.-% auftretenden Komponenten  $\text{TiO}_2$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  können unter dem Aspekt der Bildung eigener Phasen vernachlässigt werden. Es konnten keine Phasen mit  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Hauptbestandteil festgestellt werden. Diese Komponenten können jedoch durch Substitution anderer Gruppen einen wesentlichen Einfluß auf das Reaktionsverhalten der hydraulischen Phasen zeigen (EL-DIDAMONY, 1978).

Dieser Befund wird auch durch Ergebnisse von SINGH *et al.* (1997) unterstützt, die bei der Untersuchung eines eisenreichen Zementsystems erst ab einem  $\text{TiO}_2$ -Gehalt von 3 M.-% das Auftreten von CT nachweisen konnten. Die Nebenelemente wurden entweder unter Mischkristallbildung in andere Minerale mit eingebaut oder sie wurden mit den angewandten röntgenographischen Methoden nicht erfaßt, da ihr Anteil unter 2 M.-% lag. Nach SINGH *et al.* (1997) kann  $\text{TiO}_2$  auch in  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  eingebaut werden und erhöht die erzielten Festigkeiten. Nach KNÖFEL & FUHR (1992) kann  $\text{C}_4\text{AF}$  bis zu 18 M.-%  $\text{TiO}_2$  aufnehmen.

| Phase                           | CaO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Substituent                    | Ersatz                  | Autor                       |
|---------------------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| C <sub>2</sub> S                | 65.1 | 0                              | 0                              | 34.9             | Fe <sup>3+</sup>               | 1 Mol.-%                | SORRENTINO & GLASSER (1972) |
| C <sub>3</sub> S                | 73.7 | 0                              | 0                              | 26.3             | Fe <sup>3+</sup>               | 7 Mol.-%                | MAJUMDAR (1964)             |
| C <sub>2</sub> AS               | 40.9 | 0                              | 37.2                           | 21.9             | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20 Mol. %               | WALENTA (1997)              |
| C <sub>3</sub> A                | 62.3 | 0                              | 37.7                           | 0                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 4 Mol.-%                | LEE et al. (1982)           |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0    | 0                              | 100                            | 0                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8 Mol.-%                | SORRENTINO & GLASSER (1972) |
| C <sub>6</sub> A <sub>2</sub> F | 48.1 | 22.8                           | 29.1                           | 0                | „C <sub>2</sub> A“             | vergl. C <sub>2</sub> F |                             |
| C <sub>4</sub> AF               | 46.2 | 32.9                           | 21.0                           | 0                | „C <sub>2</sub> A“             | vergl. C <sub>2</sub> F |                             |
| C <sub>6</sub> AF <sub>2</sub>  | 44.4 | 42.1                           | 13.5                           | 0                | „C <sub>2</sub> A“             | vergl. C <sub>2</sub> F |                             |
| C <sub>2</sub> F                | 41.3 | 58.7                           | 0                              | 0                | „C <sub>2</sub> A“             | 70 Mol.-%               | MAJUMDAR (1964)             |
| CF                              | 26.0 | 74.0                           | 0                              | 0                | CA                             | 12 Mol. %               | SORRENTINO & GLASSER (1972) |

Tabelle 60: Massenanteile der Oxidkomponenten und maximale Eisensubstitution bei Atmosphärendruck

Als weiteres bildeten sich keine Phasen mit FeO als Hauptbestandteil. Nur in „CSFA“ wurde ein Fe<sup>2+</sup>-Gehalt von 2 M.-% bestimmt. Dies stimmt mit Beobachtungen von DAYAL & GLASSER (1965) überein, die feststellten, daß die Komponente FeO in bezug auf die Betrachtung der Phasenbildung vernachlässigt werden kann, wenn der Anteil an FeO und MgO kleiner als 3.7 M.-% ist. Bei Temperaturen über 1250 °C kann es nach TAYLOR (1990) schon zu einer Abspaltung von Sauerstoff kommen, so daß bereits größere Menge an zweiwertigem Eisen auftreten können.

## 5.1 Phasenneubildungen beim Sinterprozeß

Im folgenden wird das Auftreten der einzelnen Phasen in den Sinterproben zusammengefaßt und mit den Ergebnissen anderer Autoren verglichen.

### F (Hämatit)

Hämatit ist bereits als Teil des lateritischen Ausgangsmaterials in den Edukten vorhanden.

Ein weiterer Teil des Hämatits der Sinterprodukte entsteht bei der Sinterung durch die Entwässerung von Goethit, die bei einer Temperatur von ca. 300 °C stattfindet. In den Sinterprodukten ist Hämatit über den ganzen Sintertemperaturbereich von 800 °C bis 1200 °C zu finden. Der Anteil an Hämatit wird ab 700...800 °C zur Bildung von Calciumferraten und Calciumaluminatferraten vermindert. Ab 1100 °C nimmt der Anteil an Hämatit deutlich ab.

Nach SINGH *et al.* (1996) sind F und C nicht kompatibel (Anhang F), d.h. das gemeinsame Auftreten der Phasen zeigt ein Ungleichgewicht an.

In den untersuchten Abmischungen konnten keine Phasen identifiziert werden, die Fe<sup>2+</sup> als wesentlichen Bestandteil beinhalten.

Bei Sintertemperaturen über 1200 °C muß nach SORRENTINO & GLASSER (1972) die Bildung von  $\text{Fe}^{2+}$  mit berücksichtigt werden. Für das Verhältnis von  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  spielen folgende Parameter bei gegebenem Sauerstoffpartialdruck eine Rolle:

- das Verhältnis von  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  steigt bei gegebener Zusammensetzung mit steigender Temperatur
- das Verhältnis von  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  steigt mit steigender Konzentration an  $\text{Al}^{3+}$
- das Verhältnis von  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  steigt mit steigender Konzentration an  $\text{Si}^{4+}$
- das Verhältnis von  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  nimmt mit steigender Konzentration an  $\text{Ca}^{2+}$  zu

Nach Untersuchungen von KÜHL & RASCH (1931) verläuft die Abspaltung von Sauerstoff aus Calciumferraten bedeutend langsamer als die Abspaltung von Sauerstoff aus reinem Eisenoxid (um so langsamer, je kalkreicher das Ausgangsmaterial ist).

Diese Abhängigkeiten müssen bei der Bearbeitung von eisenreichen Zementsystemen mit berücksichtigt werden, da schon ein geringer Anteil von zweiwertigem Eisen die Phasenverhältnisse wesentlich verändern kann.

### CF ( $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

CF ( $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) bildete sich in Abmischungen des LA mit Kalk ab 900 °C. Der Anteil an CF nahm mit steigender Sintertemperatur ab und der Anteil an Fss nimmt zu. In Abmischungen der vier Komponenten LA-CaO-Kaolin-Anhydrit trat CF bevorzugt bei niedrigem Kaolinanteil der Rohmehlabbmischungen auf. Bei 1100 °C bildete sich CF in Abmischungen mit maximal 15 M.-% Kaolin.

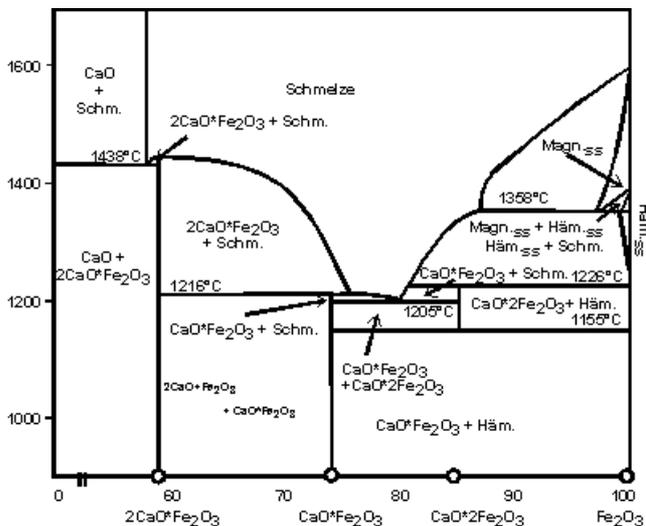


Abbildung 139: Phasendiagramm des Systems  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  (PHILIPS & MUAN, 1958)

### Calciumaluminatferrat-Phasen (Fss)

Fss kann sich in den Abmischungen mit Kalk über den gesamten untersuchten Temperaturbereich bilden. Der Anteil an Fss nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Bei einem CaO-Anteil von 16 M.-% (LA:CaO=1:0.2) wurden nur geringe Mengen an Fss gebildet. Fss tritt in den Abmischungen mit den höchsten hydraulischen Reaktivitäten auf (Anhang D).

Die Versuche der Abmischungen von LA mit Kalk zeigten, daß der Wärmebeitrag durch Fss nur gering ist.

Nach Untersuchungen von SOURIE & GLASSER (1991) werden in CF nur geringfügig Fremdelemente eingebaut und es findet kaum ein Ersatz von  $\text{Fe}^{3+}$  gegen  $\text{Al}^{3+}$  in der Struktur von CF statt. Nach Arbeiten von GRÜNEWALD (1922) können CaO und Eisenoxid bereits ab 500 °C in Reaktion treten und CF bilden. Erst bei höheren Temperaturen wird die Phase  $\text{C}_2\text{F}$  gebildet. CF ist hydraulisch nicht reaktiv (ROGERS & ALDRIGE, 1977) und ist daher eine unerwünschte Nebenphase.

Im reinen System  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Abbildung 139) kann es ab 1205 °C zur ersten Schmelzbildung kommen.

Bei den Calciumaluminatferrat-Phasen handelt es sich um Glieder der Mischkristallreihe zwischen dem  $C_2F$  und dem nur bei hohen Drucken stabilen „ $C_2A$ “ mit der allgemeinen chemischen Formel  $Ca_2(Al_xFe_{1-x})_2O_5$ . Bei Atmosphärendruck geht die Mischkristallreihe bei  $1325\text{ °C}$  bis zu einem Wert von  $x \leq 0.7$  (MAJUMDAR, 1964).

In Zusammensetzungen, die nahe der  $C_2A$ - $C_2F$ -Linien liegen (Abbildung 140), kristallisieren Ferratphase oder  $C_{12}A_7$  als primäre Phase aus. Wenn die primäre Phase Ferrat ist, so ist der anfängliche Eisengehalt der Phase höher als der der Schmelze, d.h. Eisen wird bevorzugt in die feste Lösung der Ferratphase eingebaut.

Bei höherem  $C_2F$  - Gehalt und mehr als 4...5 M.-%  $SiO_2$  wird anstatt Ferrat  $C_2S$  primär

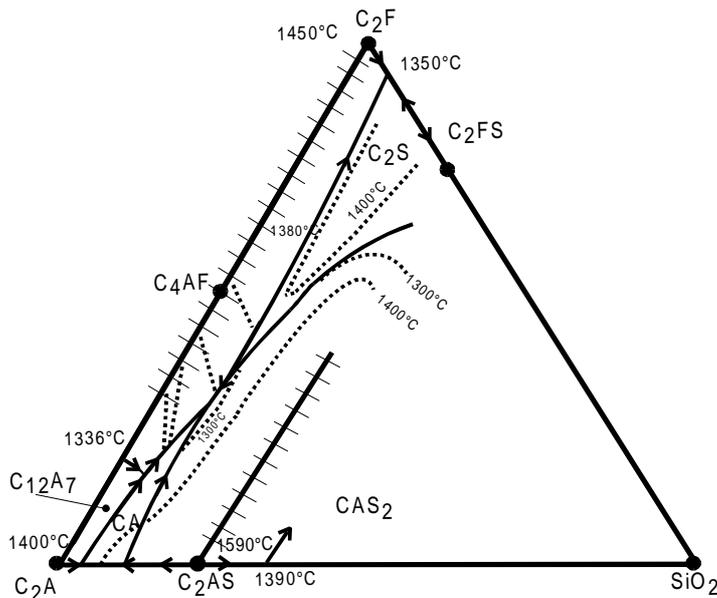


Abbildung 140: Das System  $C_2A$ - $C_2F$ - $SiO_2$  (SORRENTINO & GLASSER, 1974)

Dies beruht darauf, daß beim Unterschreiten der Liquidustemperatur zunächst die Phase auskristallisiert, deren Zusammensetzung in Richtung des höher schmelzenden Mischkristallendglieders verschoben ist (ROGERS *et al.*, 1977). Im reinen System  $CaO$ - $Fe_2O_3$  (Abbildung 139) kann es ab  $1205\text{ °C}$  zur ersten Schmelzbildung kommen.

Bei Gleichgewichtsbedingungen müßten im Laufe der weiteren Abkühlung diese Anfangskristallisationen wieder resorbiert werden, da sich unterhalb der Solidustemperatur nur die Mischkristallphase im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, die die gleiche Zusammensetzung hat wie die Ausgangsschmelze. Nach MAULTZSCH & SCHOLZE (1973) wurden die stärksten Konzentrationsdifferenzen von Fe gegenüber Al bei hohen Abkühlungsgeschwindigkeiten gemessen (1...5 K/min).

Dies verdeutlicht, daß der Kontrolle der Abkühlgeschwindigkeit bei der Herstellung von eisenreichen Zementen eine besondere Bedeutung zukommt, um ein einheitliches Produkt zu erhalten.

Die hydraulische Reaktivität der Glieder der Mischkristallreihe nimmt mit dem Anteil an Aluminium in der Phase zu. Damit ist gleichzeitig eine Abhängigkeit der hydraulischen Reaktivität von der Abkühlgeschwindigkeit gegeben. Ti setzt die Reaktivität dagegen herab.  $C_2F$  reagiert bei Temperaturen um  $25\text{ °C}$  mit Wasser nur sehr langsam, wobei die Phase  $C_4FH_{13}$  gebildet wird (NEGRO & STAFFERI, 1979). Die Reaktion der Ferrate mit Wasser wird in Gegenwart von CH oder  $C\bar{S}H_2$  verlangsamt (DE-KAYSER & TENOUTASSE, 1968). JÄGER *et al.* (1968) stellten fest, daß die Hydratation von  $C_2F$  in Gegenwart von Anhydrit schneller als in Gegenwart von  $C\bar{S}H_2$  abläuft.

In Abwesenheit von Gips wird zu Beginn der Reaktion mit Wasser eine AFm-Phase der Zusammensetzung  $C_2(A,F)H_8$  und/oder  $C_4(A,F)H_x$  gebildet. Bei der Anwesenheit von Freikalk

ausgeschieden. Bei niedrigem  $C_2F$ -Gehalt verhindert die Zunahme von  $SiO_2$  die Ausbildung von  $C_{12}A_7$  und CA wird anstatt eines Silikates ausgeschieden.

MIDGLEY (1958) und GUTTERIDGE (1979) konnten einen Zonarbau der Ferrate im Portlandzement nachweisen. Nach Untersuchungen von HARCHAND (1983) sind im allgemeinen die Ferrate im Inneren eisenreicher und am Rand dagegen eher aluminiumreicher.

wird nur  $C_4(A,F)H_x$  gebildet. Das hexagonale  $C_2(A,F)H_8$  und das  $C_4(A,F)H_x$  werden allmählich in einen eisenhaltigen Hydrogranat der Zusammensetzung  $C_3(A,F)H_6$  umgebildet. Bei erhöhten Temperaturen wird der Hydrogranat sofort gebildet (NEGRO & STAFFERI, 1979). Der Anteil der Umwandlung der AFt in die AFm-Phasen variiert in verschiedenen Zementen und ist in eisenreichen Zementen besonders niedrig (COLLEPARDI *et al.*, 1979; ECKER & PÖLLMANN, 1991).

ECKER (1998) faßte die Hydratationsprodukte der Calciumaluminatferrate mit entionisiertem Wasser zusammen (Tabelle 61).

| Einwaage ( $H_2O$ im Überschuß)     | Phasenbestand  |
|-------------------------------------|--|
| $2CaO \cdot Fe_2O_3$                | $Ca(OH)_2, Fe_2O_3 \cdot nH_2O$                                      |
| $6CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2Fe_2O_3$ | $3CaO \cdot (Al,Fe)_2O_3 \cdot 6H_2O; Ca(OH)_2, Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ |
| $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  | $3CaO \cdot (Al,Fe)_2O_3 \cdot 6H_2O; Ca(OH)_2, Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ |
| $6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ | $3CaO \cdot (Al,Fe)_2O_3 \cdot 6H_2O; Fe_2O_3 \cdot nH_2O$           |

Tabelle 61: Hydratationsprodukte der Calciumaluminatferrate (ECKER, 1998)

### **$\beta$ -C<sub>2</sub>S (Belit, Larnit)**

Bei Sintertemperaturen zwischen 1050 °C und 1150 °C tritt in den Abmischungen mit LA und Kalk bei einem Mindestangebot von rund 30 M.-% CaO (LA:CaO=1:0.4)  $\beta$ -C<sub>2</sub>S auf. Bei 1200 °C bildet sich C<sub>2</sub>S bei einem Minimum von ca. 40 M.-%. In den Abmischungen mit zusätzlichem Kaolin oder Anhydrit konnte  $\beta$ -C<sub>2</sub>S nicht nachgewiesen werden.

Nach YANNAQUIS & GUINIER (1959) sind in normalen Portlandzement-Klinkern genug stabilisierende Ionen vorhanden, um die Umwandlung von  $\beta$ - zu  $\gamma$ -C<sub>2</sub>S zu verhindern.

Durch schnellere Abkühlung und Stabilisierung einer  $\beta$ -Modifikation könnte damit eine Erhöhung der Reaktivität der Sinterprodukte auf Basis von LA und Kalk erzielt werden. Eine Stabilisierung durch Einbau von Alkalien ist aufgrund der niedrigen Alkalienghalte der Ausgangsprodukte bei den vorliegenden Untersuchungen nicht möglich.

### **C<sub>2</sub>AS (Gehlenit)**

Die Bildung von Gehlenit ( $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) findet in den Abmischungen bei Temperaturen über 800 °C statt. Die höchsten Anteile an C<sub>2</sub>AS werden bei einem LA zu CaO-Verhältnis von 1:0.8 gebildet. C<sub>2</sub>AS bildet sich bereits in Abmischungen ohne zusätzliche Kaolinzugabe. Der Anteil an C<sub>2</sub>AS nimmt mit steigendem Anteil an Kaolin in den Abmischungen zu. Bei hohem C<sub>2</sub>AS-Gehalt nimmt die hydraulische Reaktivität der Sinterprodukte stark ab, da das zur Bildung von hydraulisch reagierendem  $C_4A_3\bar{S}$  notwendige  $Al_2O_3$  dem System entzogen wurde. Dies stimmt mit Beobachtungen von EL-DIDAMONY (1978) überein, der den Einfluß von  $SiO_2$  auf die Bildung von  $C_4A_3\bar{S}$  untersuchte. Dabei stellte er fest, daß die Reaktion von  $Al_2O_3$  mit  $SiO_2$  und CaO zu C<sub>2</sub>AS schneller ist, als die Reaktion von  $Al_2O_3$  mit CaO und  $CaSO_4$ , um  $C_4A_3\bar{S}$  zu bilden.

Die wichtigste Quelle von  $SiO_2$  zur Bildung von C<sub>2</sub>AS stellt Kaolin ( $AS_2H_2$ ) dar. Da das  $Al_2O_3/SiO_2$ -Verhältnis im reinen C<sub>2</sub>AS 2:1 und im Kaolinit 1:2 beträgt, muß entweder  $Al_2O_3$  zur Bildung von Gehlenit aus einer anderen Quelle stammen oder ein Teil des  $Al_2O_3$  wird durch  $Fe_2O_3$  ersetzt.

Gehlenit ( $Ca_2Al_2SiO_7$ ) gehört zur Mischkristallreihe der Melilithe mit den Endgliedern Gehlenit und Åkermanit ( $Ca_2MgSi_2O_7$ ). Es ist ebenfalls ein Austausch mit Eisen möglich (Abbildung 141). SORRENTINO & GLASSER (1974) geben einen maximalen Ersatz von Al durch Fe bei 1260 °C bis zu Al/Fe=1:1 an. Erst bei höheren Drucken kann sich auch das eisenreiche Endglied bilden. (AGGARWAL *et al.*, 1972). HUCKENHOLZ & OTT (1978) geben für

den maximalen Austausch von  $\text{Al}^{3+}$  gegen  $\text{Fe}^{3+}$  bei 1237 °C einen Wert an, der etwa einem Verhältnis von  $\text{Al/Fe}=2:1$  (37.5 M.-% Ferrigehlenit) entspricht.

Nach WANG & DENG (1986) tritt  $\text{C}_2\text{AS}$  ab 1000 °C auf und wird ab 1200 °C wieder zersetzt.  $\text{C}_2\text{AS}$  ist als reine Phase bei Raumtemperaturen nicht hydraulisch, jedoch vermuteten

BUDNIKOV & TCHERKASSOVA (1965), daß unreines  $\text{C}_2\text{AS}$ , wie es in Tonerdezementen auch auftritt, eine gewisse Reaktivität aufweist.

In Systemen mit  $\text{CaF}_2$  konnten BLANCO-VARELA *et al.* (1986) feststellen, daß durch einen Anteil von 0.2 M.-%  $\text{CaF}_2$  die Bildung von  $\text{C}_2\text{AS}$  mit steigender Temperatur vermindert werden kann und anstatt dessen  $\text{C}_3\text{A}$  und  $\text{C}_2\text{S}$  gebildet werden.

Ein Möglichkeit der Aktivierung des  $\text{C}_2\text{AS}$ -Anteils besteht in der Dampfhärtung der Produkte (MEHTA, 1980).

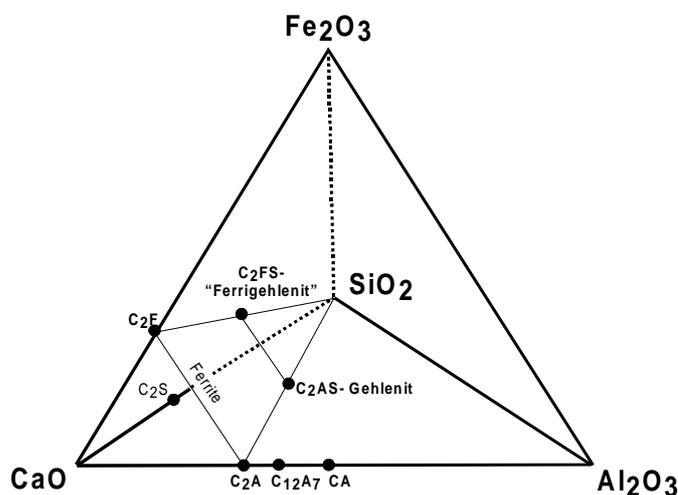


Abbildung 141: Schematische Darstellung der Zusammensetzung von Phasen im System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$

### $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ (Ye'elimit)

$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  bildete sich bei den untersuchten Abmischungen mit Anhydritanteil bei beiden untersuchten Temperaturen. Für die Bildung von  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  ist prinzipiell keine zusätzliche Aluminatquelle notwendig. Die Bildung von  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  wird durch die Zumischung von Kaolin zum Rohmehl gehemmt, da sich dann bevorzugt  $\text{C}_2\text{AS}$  bildet, das einen Teil des zur Bildung von  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  notwendigen  $\text{CaO}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abfängt.

Nach DENG *et al.* (1980) fördert eine Erhöhung des Eisenanteils im System  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4$  die Umwandlung von  $\text{C}_2\text{AS}$  in  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  und  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ .

Nach WANG & DENG (1986) wird die Bildungstemperatur von  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  durch die Zugabe von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  gesenkt. Sie beschreiben die Bildung von  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  bei Temperaturen zwischen 1150 °C und 1200 °C, wobei  $\text{CF}$  und  $\text{C}_2\text{F}$  als Nebenphasen auftreten. Bei Temperaturen um 1300 °C treten die Phasen  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$  und  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$  nebeneinander auf (AYED & LEHOUX, 1992). SAHU & MAJLING (1993) konnten das Auftreten einer von OSOKIN *et al.* (1992) beschriebenen  $\text{C}_3\text{F}_3\bar{\text{S}}$ -Phase nicht bestätigen. SINGH *et al.* (1997) stellten eine Aufnahme von  $\text{TiO}_2$  in die Phase  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  von bis zu 3 M.-% fest. Weiter beobachteten sie, daß  $\text{Ti}$  in  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  bis zu einem Anteil von 4 M.-%  $\text{TiO}_2$  die Festigkeit der Zementpasten erhöht und Einfluß auf die morphologische Struktur der Hydrate hat.

HUANG WENX *et al.* (1992) stellten fest, daß das Vorhandensein von  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  die Hydratation der Ferrate beschleunigt.

Die Bildung von Ettringit bei der Hydratation von  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  kann durch folgende Reaktionen beschrieben werden (KASSELOURI & TSAKIRIDIS, 1995):

1.  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + 2\text{CSH}_2 + 34\text{H} \rightarrow \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot 32\text{H} + 2\text{AH}_3$
2.  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + 6\text{Ca(OH)}_2 + 8\text{CSH}_2 + 74\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CS} \cdot 32\text{H}$

$\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  ist in dem untersuchten System die wichtigste hydraulische Komponente. Die Proben mit hohem  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ -Anteil zeigen die höchste Wärmeentwicklung und die höchsten Biegezugfestigkeiten. Die Hydratationswärme des rein synthetisierten  $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$  beträgt  $686 \pm 11 \text{ J/g}$ .

Im untersuchten System wurde Sulfat in Form von Anhydrit-II ( $C\bar{S}$ ), der aus Gips ( $C\bar{S}H_2$ ) hergestellt wurde, zugemischt.  $C\bar{S}$  und  $C_4A_3\bar{S}$  sind die beiden Sulfatphasen im untersuchten System.

Nach SINGH *et al.* (1997) kann  $SO_4^{2-}$  zum Teil auch in den Aluminatferraten fixiert werden, was zu einer Erhöhung der hydraulischen Reaktivität führen soll. Der Sulpho-Spurrit ( $2C_2S \cdot CaSO_4$ ) konnte bei den hier untersuchten Proben nicht identifiziert werden.

Nach verschiedenen Autoren liegt die besondere Bedeutung von  $CaSO_4$  darin, daß es die Bildung von  $C_2AS$  verhindern kann (ZAHAROV, 1969; THAN, 1987). Dies konnte bei den vorliegenden Untersuchungen nicht bestätigt werden.

EL-DIDAMONY (1978) beschrieb den Einfluß von  $SiO_2$  auf die Dissoziation von  $CaSO_4$ . Danach kann  $SiO_2$  bei geringem  $CaO$ - und  $Al_2O_3$ -Angebot zur Dissoziierung von  $CaSO_4$  führen, wobei  $C_2AS$ ,  $\beta$ - $C_2S$  und  $CAS_2$  entstehen. Der Grad der Dissoziierung hängt vom  $SiO_2$ -Anteil ab.

Bei Untersuchungen von BUDNIKOV *et al.* (1965) wurde festgestellt, daß durch Zusatz von  $CaSO_4$  zu einer Mischung, die auf die Bildung von Calciumaluminatferraten ( $C_4AF$ ) abgestimmt ist, die Bindeeigenschaften wesentlich verbessert werden.

Nach HENNING *et al.* (1989) nimmt die Löslichkeit von Anhydrit II mit höherer Temperatur, aufgrund der Deaktivierung des Anhydrit-II-Gitters ab. Ab 800 °C führt die einsetzende Dissoziation von  $CaSO_4$  durch Einlagerung von  $CaO$  in das Gitter zu einer Aktivierung des Anhydrit-II.

Das  $C\bar{S}$  der Syntheseprodukte nimmt an den hydraulischen Reaktionen mit Wasser teil. Zum einen reagiert er zu  $C\bar{S}H_2$ , zum anderen wird ein Teil des  $C\bar{S}$  gelöst und kann zur Bildung der Hydratphase  $C_3A \cdot 3(C\bar{S})H_{32}$  (Ettringit) beitragen.

Die Korngröße des Anhydrits hat besonders in der Anfangsperiode große Auswirkungen auf die Kinetik und den Mechanismus der Bildung der Hydratphasen (SAHU & MAJLING, 1993).

### **CaO (Freikalk)**

$CaO$  kann in dem untersuchten System im wesentlichen aus zwei Quellen entstehen.  $CaO$  wird zum einen durch die Abspaltung von  $CO_2$  aus Kalk ( $CaCO_3$ ) gebildet, die bei Temperaturen zwischen 600 °C und 800 °C stattfindet. Zum anderen kann bei Temperaturen über 1000 °C  $SO_3$  aus  $CaSO_4$  abgespalten werden, wobei  $CaO$  übrigbleibt. Bei 800 °C liegen bereits Reaktionsprodukte von  $CaO$  mit dem in großem Angebot in den Abmischungen vorliegenden  $Fe_2O_3$  vor. Diese Calciumferrate bilden sich bereits bei Temperaturen unterhalb 800 °C. Der Anteil an Freikalk nimmt bei allen Synthesen mit zunehmender Sintertemperatur ab. Bei den Abmischungen mit Kalk tritt ab 1200 °C kein Freikalk mehr auf.

Untersuchungen von SUDHO *et al.* (1980) und SAHU (1994) zeigten, daß Freikalk in den Zementssystemen mit  $C_2S$ ,  $C_4A_3\bar{S}$ ,  $C_4AF$ ,  $C\bar{S}H_2$  auftreten kann, ohne die Festigkeiten der Zemente wesentlich zu beeinträchtigen. SUDHO *et al.* (1980) stellten Zemente mit bis zu 12 M.-% Freikalk her, bei denen keine negativen Auswirkungen auf die Festigkeiten festgestellt werden konnten.

### **weitere Phasen**

WANG & DENG (1986) beschreiben das Auftreten von  $C_5S_2\bar{S}$  (Sulfat-Spurrit) im System  $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3-SO_3$  bei 1280 °C. Diese Phase konnte bei den untersuchten Abmischungen nicht identifiziert werden. Nach ZDOROV & BERNSHTEIN (1987) stellt  $C_5S_2\bar{S}$  in eisenreichen Zementssystemen mit Sulfat eine wichtige intermediäre Phase dar. Nach HEWLETT (1997) und HANIC *et al.* (1986) ist  $C_5S_2\bar{S}$  im Temperaturbereich zwischen 900 °C und 1200 °C stabil. Verschiedene Autoren (PASHENKO, 1978; TADZHIEV, 1972) berichten, daß sich die Phase  $C_5S_2\bar{S}$  im Autoklaven in eine schnell erhärtende Komponente mit hohen Festigkeiten umwandelt. SHERMAN *et al.* (1995) stellten fest, daß  $C_5S_2\bar{S}$  nach mehreren Monaten Abbindezeit hydraulische Eigenschaften zeigt. Die Autoren stellten Zemente her, die neben  $C_4A_3\bar{S}$  auch aus  $C_5S_2\bar{S}$  bestanden und hohe Festigkeiten aufwiesen.

Die Untersuchungen zum Hydratationsverhalten von  $C_5S_2\bar{S}$  der Autoren zeigten, daß die Phase zwar nur langsam hydratisiert, aber wesentlich zur Endfestigkeit der Zemente beiträgt.

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen eisenhaltigen Phasen, trat in den Sinterprodukten eine bisher in der Literatur kaum beschriebene eisenhaltige Phase auf („CSFA“). Die Phase zeigt im Kalorimeterversuch keine Hydratationsreaktionen.

### 5.2 Hydraulische Reaktivität und Festigkeiten

Im untersuchten Teilbereich des System LA-CaO-Kaolin-Anhydrit können sich folgende Phasen bilden, die mit Wasser wesentliche Hydratationsreaktionen zeigen.

- |                                 |
|---------------------------------|
| 1. $C_4A_3\bar{S}$ (Ye'elimit)  |
| 2. Fss (Calciumaluminatferrate) |
| 3. $C_2S$ (Belit)               |
| 4. $CaSO_4$ (Anhydrit)          |
| 5. CaO                          |

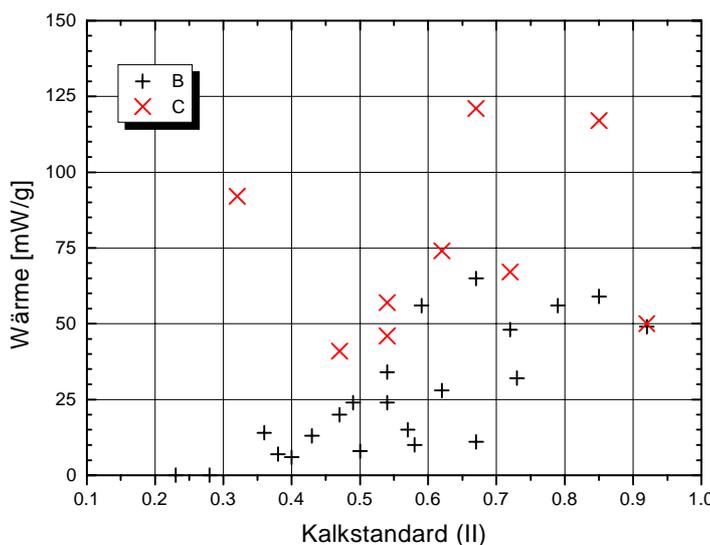
Die weiteren Phasen reagieren mit Wasser nicht oder nur sehr langsam. Tabelle 62 faßt die Hydratationswärmen der wichtigsten in Zementssystemen vorkommenden Phasen zusammen.

| [J/g]             | $C\bar{S}$ | $C_3S$ | $C_2S$ | $C_3A$ | $C_2(A,F)$ | MgO | CaO  | $C_4A_3\bar{S}^*$ |
|-------------------|------------|--------|--------|--------|------------|-----|------|-------------------|
| Hydratationswärme | 195        | 500    | 250    | 1350   | 420        | 840 | 1150 | 686               |

Tabelle 62: Hydratationswärmen der Zementphasen (VERBECK & FOSTER, 1950;HENNING et al. 1989)  
\*vorliegende Untersuchungen

Abbildung 142 zeigt die freiwerdende Reaktionswärme der Proben mit Wasser in Abhängigkeit vom Kalkstandard der Abmischungen.

Die bei 1100 °C und bei 1200 °C gesinterten Proben zeigen eine nur geringe Korrelation zwischen Kalkstandard und Wärmeentwicklung. CaO (Freikalk), als Phase mit der höchsten Hydratationswärme (Tabelle 62) reagiert nach der Zugabe von Wasser sofort. Tritt CaO in



den Proben auf, zeigten die Proben im Kalorimeterversuch eine lange Anfangsperiode. Der Wärmebetrag von Proben, bei denen ein Wärmepeak auftrat und kein  $C_4A_3\bar{S}$  gebildet wurde, liegt unter 24 J/g. Die Festigkeitsuntersuchungen an Kleinprismen zeigten, daß Proben mit hohen Werten der Hydratationswärme vergleichsweise hohe Festigkeiten haben.

Abbildung 142: Korrelation der Hydratationswärme gegen den Kalkstandard (II)

Die Festigkeitsuntersuchungen an Kleinprismen zeigten, daß Proben mit hohen Werten der Hydratationswärme vergleichsweise hohe Festigkeiten haben.

Von den untersuchten Abmischungen stellen die Abmischung mit einem LA-Anteil von 50 M.-%, einem CaO-Anteil zwischen 30 M.-% und 40 M.-% und einem Anhydritanteil zwischen 10 M.-% und 20 M.-% ein Optimum in bezug auf die hydraulische Reaktivität und Biegezugfestigkeit dar. Abbildung 143 zeigt ein Schema für das vorgeschlagene Verfahren zur Herstellung eines hydraulischen Bindemittels auf der Basis des untersuchten Bergbau-rückstandes.

Die Abmischungen lassen sich durch Zugabe von 10 M.-% PZ anregen, d.h. sie erreichen höhere Festigkeitswerte. Die größte Steigerung der Festigkeit durch Beimischung von PZ tritt bei Rohmehl-Abmischungen ohne Kaolinanteil auf.

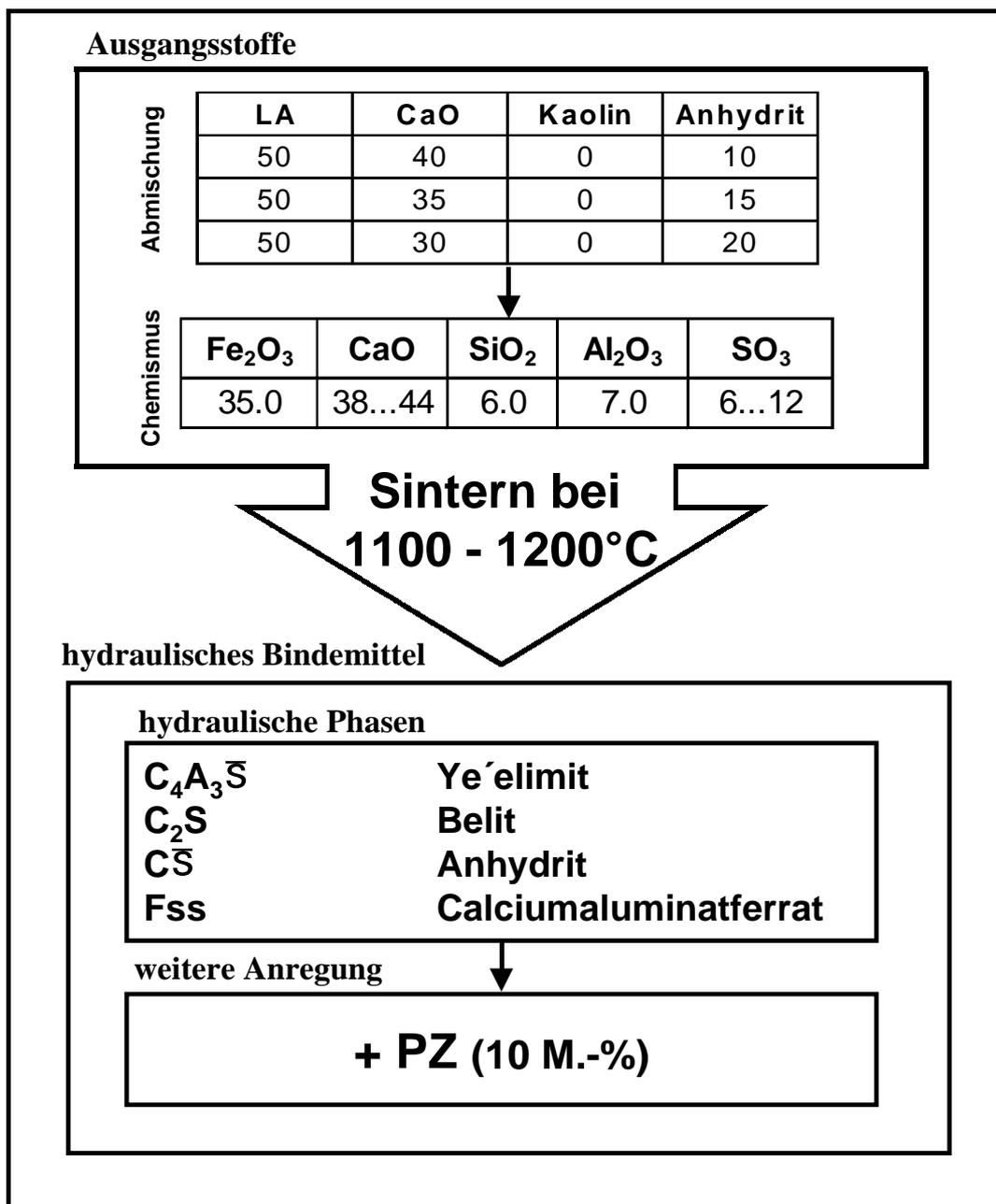


Abbildung 143: Schema der Herstellung eines hydraulischen Bindemittels auf der Basis eines Rückstandes des Bergbaus von lateritischen Erzen. Zusammensetzungen in M.-%

### 5.3 Ausblick

Zemente auf Basis von  $C_4A_3S$ , Calciumaluminatphasen und Belit stellen besonders für den Norden von Brasilien eine interessante Alternative zu den herkömmlichen Bindemitteln dar. Die untersuchten Zemente zeigen gegenüber den Portlandzementen eine Reihe von Vorteilen (Abbildung 144).

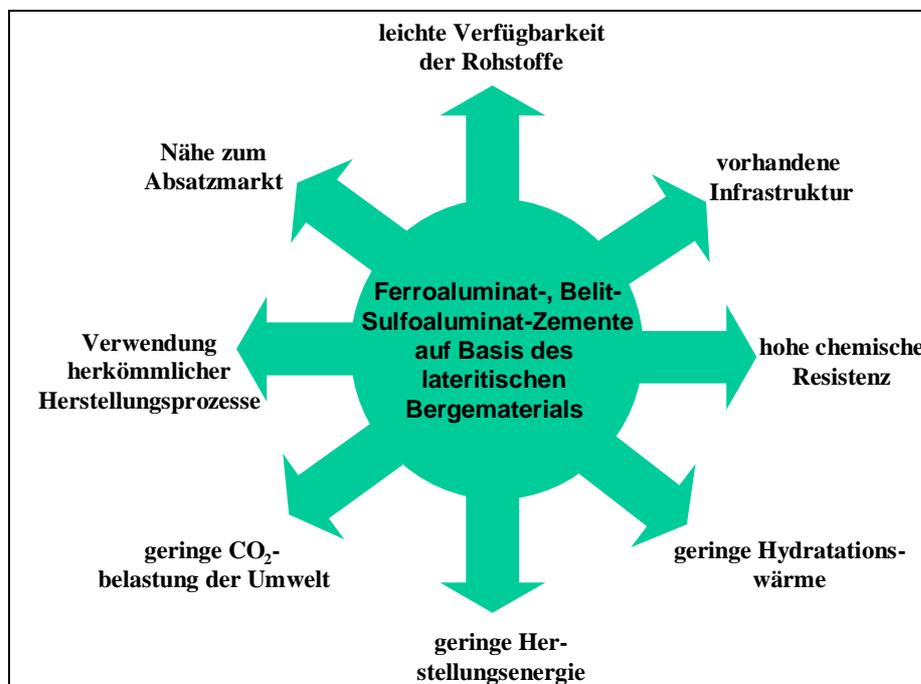


Abbildung 144: Vorteile der Ferroaluminat-, Belit-, Sulfoaluminat-Zemente auf Basis des lateritischen Bergematerials

Zu den wirtschaftlichen Vorteilen zählen vor allem die leichte Verfügbarkeit des Bergematerials als Ausgangsstoff zur Herstellung des Bindemittels, die gute Infrastruktur in der Bergbauregion Carajás und die Nähe zum Einsatzgebiet der Zemente.

Weiterhin zeigen die Zemente eine Reihe stofflicher Vorteile, die von besonderem Interesse sind. Die Zemente benötigen im Vergleich zu Portlandzementen durch die niedrigen Sintertemperaturen weniger Energie zur Herstellung und es wird bei der Herstellung weniger CO<sub>2</sub> an die Umwelt abgegeben. Für spezielle Anwendungen sind die niedrigen Hydratationswärmen (z.B. Massenaufbauten), der niedrige Wasserbedarf und die hohe chemische Resistenz (z.B. Sulfatwasserangriff) von Vorteil.

Die vorgelegte Arbeit untersuchte die Möglichkeit der Herstellung eines hydraulischen Bindemittels auf Basis eines speziellen eisenreichen Abfalls. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß bei geeigneter Auswahl der Rohstoffzusammensetzung und der Sinter-temperatur hydraulische Phasen gebildet werden können. Die Ergebnisse dienen als Grundlage für weitere Untersuchungen, die vor allem die Optimierung des Wasserbedarfs der Proben und die Optimierung des zugemischten Portlandzementanteils einbeziehen müssen.

## 6 Literaturverzeichnis

- AGGARWAL, P. S.; GARD, J. A.; GLASSER, F. P. & BIGG, G. M. (1972): Synthesis and properties of dicalcium aluminate  $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ . - *Cement and Concrete Research*, 2, 291-297.
- ALEXANDER, L. T. & CADY, J. G. (1962): Genesis and hardening of laterite in soils. - *Tech. Bull.*, 1281.
- ANGÉLICA, R. S. (1996): Mineralogia e geoquímica de gossans e lateritos auríferos na região de Carajás: depósitos de Igarapé Bahia e Aguas Claras. - *Dissertation*, Centro de Geociências, Universidade Federal do Pará, 115S.
- ANGÉLICA, R. S.; COSTA, M. L. & PÖLLMANN, H. (1996): Gold, wolframite, tourmaline-bearing lateritized gossans in the Amazon region Brazil. - *J. Geochem. Expl.*, 57, 201-215.
- ATTOH-OKINE, N.O. (1995): Lime treatment of laterite soils and gravels. - *Construction and building materials*, 5, 283-288.
- AYED, F.; LEHOUX, P. & SORRENTINO, F. (1992): Calcium sulfoaluminate formation. - *Proc. of the 14<sup>th</sup> Inter. Congress on Cement Microscopy* (April 5-9, 1992), Costa Mesa.
- BARDOSSY, G. & ALEVA, J. (1990): Lateritic bauxites. - *Developments in Economic Geology*, 27, Elsevier, Amsterdam, 648S.
- BENSTED, J. (1983): Comments on the Cement Chemical Nomenclature System. - *Il Cemento*, 4, 193-200.
- BERETKA, J.; DE VITO, B; SANTORO, L.; SHERMAN, N. & VALENTI, G. L. (1993): Hydraulic behaviour of calcium sulfoaluminate-based cements derived from industrial process waters. - *Cement and Concrete Research*, 23, 1205-1214.
- BERETKA, J.; VALENTI, G.L.; SANTORO, L. & CIOFFI, R. (1994): Cementitious mixtures containing industrial process wastes suitable for the manufacture of preformed building elements. - *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 59(3), 243-247.
- BLANCO-VARELA, M. T.; VÁZQUEZ, T. & PALOMO, A. (1986): A study of a new liquid phase to obtain low-energy cements. - *Cement and Concrete Research*, 16, 97-104.
- BRADKE, H.; EICHHAMMER, W.; GRUBER, E.; JOCHEM, E.; KÖWENER, D.; LANDWEHR, M. & MANNBART, W. (1996): Rationelle Energieverwendung: Eine Literaturübersicht des Jahres 1995. - *Zeitschrift Brennstoff - Wärme - Kraft*, 48(4), 82-92.
- BRICENO, A. & OSSEIO-ASARE, K. (1995): Particulates in hydrometallurgy: Part. I. Characterisation of laterite acid leach residues. - *Metallurgical and materials transactions*, 26B, 1123-1131.
- BROSCH, H. J. & NEY, P. (1980): Reaktionen der Hauptgemengteile von Lateriten mit Calciumhydroxid unter niedrighydrothermalen Bedingungen im Hinblick auf die Herstellung von Baustoffen in Entwicklungsländern. - *Zement-Kalk-Gips*, 33(6), 283-291.
- BROWNER, R. E. (1995): The use of bauxite waste mud in the treatment of Gold ores. - *Hydrometallurgy*, 37, 339-348.
- BUDNIKOV, P. P. & TCHERKASSOVA, A. F. (1955): Gehlenite and its aluminous cement (russ.). - *Doklady Akademie Nauk SSSR*, 2(4), 793-795.

- BUDNIKOV, P. P.; KUSNEZOWA, I. P. & SAWELJEW, W. G. (1965): Eigenschaften von  $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$  und sein Einfluß auf die Festigkeit von Klinkermineralien und Zement. - *Silikattechnik*, 16, 414-417.
- CAPITAL EQUIPMENT CORPORATION (1995): Testpoint 3. 0 Software zur Erstellung von Steuerprogrammen.
- CEMBUREAU (1977): Recommended procedure for the measurement of the heat of hydration of cement by the conduction method. - *The European Cement Association*, 1.
- CHATTERJI, A. K. (1992): Special new cements. - *Proc. of the 9<sup>th</sup> Inter. Congress on the Chemistry of Cement*, Vol. I, New Delhi, 177-212.
- CHROMY, S. (1970): Zur Umwandlung der Modifikationen beta-gamma des Dikalziumsilikats. - *Zement-Kalk-Gips*, 23 (8), 382-389.
- COLLEPARDI, M.; MONOSI, S. & MORICONI, G. (1979): Tetracalcium aluminoferrite hydration in the presence of lime and gypsum. - *Cement and Concrete Research*, 9, 431-437.
- COSCA, M.A. & REACOR, D. R. (1987): Chemistry and structure of esseneite ( $\text{Ca Fe}^{3+} \text{AlSiO}_6$ ), a new pyroxene produced by pyrometamorphism. - *American Mineralogist*, 72, 148-156.
- COSTA, M. L. (1997): Laterization as a major process of ore deposit formation in the Amazon region. - *Explor. Mining Geol.*, 6, 179-194.
- COSTA, M. L.; MORAES, E. L.; ANGÉLICA, R. S. & PÖLLMANN, H. (1996): Contrastes geoquímicos nas bacias de rejeitos da mina de ouro supergênico do Igarapé (Carajás-Pa). - *Symp. de Geologia da Amazonia. Belém. - Anais. Belém. SGB/NO*, 356-360.
- COSTA, N. C. & COSTA, M. L. (1996): Geoquímica de crostas lateríticas, solos e colúvios do depósito auríferos do Aguas Claras (Carajás- Brasil). - *V. Simp. Geol. Amaz.*, 4.
- DAVIES, J. & FENDULKY, L. M. (1994): Behavior of soil-specimens in unconfined dynamic compression. - *J. Materials Science*, 29(9), 3255-3261.
- DAYAL, R. R. & GLASSER, F. P. (1965): Phase relations in the system  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . - *Proc. of the 3<sup>rd</sup> British Ceramic Society and the Nederlandse Keramische Vereniging*, Stewart, G. H (Hrsg), Academic Press, 5-8-July 1965, Bristol.
- DE-KAYSER, W. L. & TENOUTASSE, N. (1968): The hydration of the ferrite phase of cements. - *Proc. of the 5<sup>th</sup> Int. Symposium on the Chemistry of Cement Suppl.*, II-120.
- DENG, J.A.; WEN-MIN, G; MU-ZHEN, S. & XIU-YING, L. (1980): Sulfoaluminate cement series. - *Proc. of the 7<sup>th</sup> Int. Congress on the Chemistry of Cement*, 361-386.
- DIN 38 414 TEIL 2 (1985): Schlamm und Sedimente (Gruppe S) Bestimmung des Wassergehaltes und des Trockenrückstandes bzw. deren Trockensubstanz (S2).
- DIN 38 414 TEIL 3 (1985): Schlamm und Sedimente (Gruppe S) Bestimmung des Glührückstandes und des Glühverlustes der Trockenmasse eines Schlammes (S3).
- DRÁBIK, M.; ZIMMERMANN, P. & SLADE, R.C. (1998): Chemistry of MDF materials based on sulfoaluminateferritebelitic clinkers: syntheses and tests of moisture resistance. - *Advances in Cement Research*, 10(3), 129-133.
- ECKER, M. & PÖLLMANN, H. (1991): Die ferritschen Bestandteile des Portlandzementes. - *Europ. J. Min.*, 3(1), Beih.

- ECKER, M. (1998): Diadochiebeziehungen in Calciumaluminatferraten und deren Hydratationsprodukten. - *Dissertation*. Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum und Geologisches Landesamt Sachsen-Anhalt. 84S.
- EL-DIDAMONY, H. (1978): Effect of SiO<sub>2</sub> on the formation of calcium sulphoaluminate (3CaO•3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•CaSO<sub>4</sub>). - *Tonindustrie Zeitung, Fachberichte*, 102, 583.
- EN 196 TEIL 1 (1987): Prüfverfahren für Zement. Bestimmung der Festigkeit.
- FALADE, F. (1994): Influence of water/cement ratios and mix proportions on workability and characteristic strength of concrete containing laterite fine aggregate. - *Building and Environment*, 29(2), 237-240.
- FERRARI, F. (1939): Zur Kenntnis des Ferrari-Zements. - *Tonindustrie-Zeitung*, 63(81), 873-876.
- GANSEN, R. & HÄDRICH, F. (1965): Atlas der Bodenkunde. *Meyers*. 85S.
- GIDIGASU, D M. (1980): Variability of particle size distribution of a red mud with different pretest preparation methods. - *Proc. of the 7<sup>th</sup> regional soil mechanics and foundation engineering*. Accra.
- GIDIGASU, D. M. (1976): Laterite soil engineering. - *Developments in geotechnical engineering*. Elsevier. New York. 554S.
- GLITZ, A. (1998): Auswirkungen des neuen Kreislaufwirtschafts-/Abfallgesetzes auf die Zementindustrie. - *Zement-Kalk-Gips*, 51(8), 399-409.
- GOSH, S. N. ; MATHURE, V. K. & CHOPRA, S. K. (1984): Low temperature OPC-type cement containing superhydraulic C<sub>2</sub>S. - *Cement and Concrete Research*, 14, 437-438.
- GRÜNEWALD, M. E. (1922): Über das System CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. - *Dissertation*, Frankfurt.
- GUTTERIDGE, W. A. (1979): On the dissolution of the interstitial phases in portland cement. - *Cement and Concrete Research*, 9, 319-324.
- HAMMOND, A. A. (1988): Mining and quarrying wastes: a critical review. - *Engineering-Geology*, 25(1), 17-31.
- HANIC, F.; HAVLICA, J.; KAPRÁLIK, I.; AMBRÚZ, V.; GALIKOVA, L. & URBANOVA, O. (1986): Crystal chemistry and thermodynamics of the sulphate compounds Ca<sub>4</sub>[Al<sub>6</sub>O<sub>12</sub>](SO<sub>4</sub>) and Ca<sub>5</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>). - *Br. Ceram. Trans. J.*, 85, 52-57.
- HARCHAND, K.S. (1983): A study of CaO(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> system. - *Cement and Concrete Research*, 13, 465-469.
- HENNING, O.; KÜHL, A.; OELSCHLÄGER, A. & PHILIP, O. (1989): Technologie der Bindebaustoffe. - Bd. 1: Eigenschaften - Rohstoffe - Anwendung. - *VEB Verlag für Bauwesen*. 232S.
- HERATH-BANDA, R. M. & GLASSER, F. P. (1978): Liquid crystallisation, clinker, cooling rate. - *Cement and Concrete Research*, 8(6), 665-670.
- HEWLETT, P. C. (1997): Lea's chemistry of cement and concrete. - *Arnold, London*, 1997, 960S.
- HILLS, D. C.; SOLLARS, J. C. & PERRY, R. (1994): A calorimetric and microstructural study of solidified toxic wastes - Part 2: A model for poisoning of OPC hydration. - *Waste Management*, 14(7), 601-612.

- HORBE, A. M. (1995): Evolucao mineralógica e geoquímica e geoquímica multi-elementar de perfis de solos sobre lateritos e gossans na Amanzonia. – *Dissertation*, Centro de Geociencias, Universidade Federal do Pará, 213S.
- HUANG WENXI.; YANG YURONG. ;QIAN GUANGREN. & QI YANYONG. (1992): The research on  $C_2A_xF_{1-x}$  in iron rich fluoro-aluminate cement, - *Proc. 9<sup>th</sup> Intern. Congress on the Chemistry of Cements*, Vol 3, New Delhi, India, 209-215
- HUBBARD, C. R.; MCCARTHY, G. J. & FORIS, C. M. (1980): *PDF-Workbook*. JCPDS-ICDD, 1601, Park Lane, Swathmore, PA.
- HUCKENHOLZ, H. G. & OTT, W. D. (1978): Synthesis, stability and aluminium-iron substitution in Gehlenite-Ferrigehlenite solid solution. - *N. Jb. Miner., Monatshefte*, 521-535.
- JÄGER, P.; LUDWIG, U. & SCHWIETE, H. E. (1968): The behaviour of aluminate-ferrite phase during hydration. - *Proc. of the 5<sup>th</sup> Int. Symposium on the chemistry of cement*. Tokyo 1968, Supplementary paper II-62.
- JANOTKA, I. & KRAJCI, L. (1999): An experimental study on the upgrade of sulfoaluminate-belite cement systems by blending with Portland cement. – *Advances in Cement Research*. 11(1), 35-41.
- KASSELOURI, V. & TSAKIRIDIS, P. (1995): A study on the hydration products of a non expansive sulfoaluminate cement. - *Cement and Concrete Research*, 25(8) 1726-1736.
- KNÖFEL, D. & FUHR, C. (1992): Dauerhaftigkeit von aktivierten belitreichen Zementmörteln. - *TIZ Inter. Powder & Bulk Magazine*, 116(9), 479-483.
- KÜHL, H. & RASCH, R. (1931): *Zement*, 20, 812-836.
- KÜHL, H. (1958): Das Wesen und die Herstellung der hydraulischen Bindemittel. Zement-Chemie. Bd. 2., 3. Aufl., *Verlag Technik*, Berlin, 788S.
- KURDOWSKI, W.; DUSZAK, S. & TRYBALSKA, B. (1997): Belite produced by means of low-temperature synthesis. - *Cement and Concrete Research*, 27(1), 51-63.
- KURDOWSKI, W.; GEORGE, C. M. & SORRENTINO, F. P. (1986): Special cements. - *Proc. of the 8<sup>th</sup> Int. Congress on the Chemistry of Cement*, Rio. de Janeiro, Brasilien, Vol. I, (Subtheme 3.3), 292-318.
- KUZEL, H.-J. (1984): Ein leistungsfähiges Wärmeleitungs kalorimeter. - *Tonindustrie Zeitung - Fachberichte*, 108(1), 46-51.
- LEE, F. C.; BANDA, H. M. & GLASSER, F. P. (1982): Substitution of Na, Fe and Si in tricalcium aluminate and the polymorphism of solid solutions. - *Cement and Concrete Research*, 12, 237-246.
- LOCHER, F. W. (1986): Low energy clinker. - *Proc. of the 8<sup>th</sup> Inter. Congress on the Chemistry of Cement*. Vol I (Subtheme 1.3.), Rio de Janeiro, 57-67.
- MAHALINGA-IYER, U. & WILLIAMS, D. J. (1993): Road construction using lateritic soil. - *Engineering Geology*, 37(3-4), 199-210.
- MAHALINGA-IYER, U. & WILLIAMS, D. J. (1997): Properties and performance of lateritic soil in road pavements. - *Engineering Geology*, 46, 71-80.
- MAJUMDAR, A. J. (1964): The ferrite phase in cements. - *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 63, 347.

- MAULTZSCH, M. & SCHOLZE, H. (1973): Zur Bildung der ferritischen Klinkerphase aus der Schmelze. - *Zement-Kalk-Gips*, 12, 583-587.
- MEHTA, P. K. (1977): US Patent 4,036,657
- MEHTA, P. K. (1978): Energy, resources in the environment - a review of the US cement industry. - *World Cement Technology*, 9(5), 144-160.
- MEHTA, P. K. (1980): Investigations on energy-saving cements. - *World Cement Technology*, 11(4), 166-177.
- MÉRIC, J. P. (1986): Low energy clinker formation. - *Proc. of the 8<sup>th</sup> Inter. Congress on the Chemistry of Cement*, Vol. I (Theme 1.3), Rio de Janeiro, 51-56.
- MERRITT, S. D.; BATCHELOR, B.; LITTLE, D. N. & STILL, M. (1993): Applications of soil and cement chemistry to stabilization/solidification. - *Transportation Research Record*, 1424, 1-7.
- MICHAELIS, W. (1901): DRP 143604.
- MIDGLEY, H. G. (1958): The composition of the ferrite phase in Portland cement. - *Mag. Concr. Res.*, 10 (28), 13-18.
- MOTZET, H. (1998): Entwicklung eines Sinterverfahrens zur Herstellung von eisenreichem Tonerdezement im Drehrohfen. - *Dissertation*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg.175S.
- MOTZET, H.; NEUBAUER, J. & PÖLLMANN, H. (1994): Alinite-cement made from waste incineration residues - from basic research to applications. - *16th International Conference on Cement Microscopy*, Richmond, 210-229.
- MÜLLER, A.; RÜMLER, K. & STARK, J. (1985): Zur Bestimmung der Druckfestigkeit von Zementen mit Hilfe von Kleinprismenprüfmethode. - *Baustoffindustrie*. 1, 11-13.
- NEGRO, A. & STAFFERI, L. (1979): Über die Hydratation der Calcium-Ferrite und Calciumaluminat-Ferrite. - *Zement-Kalk-Gips*, 32(2), 83-88.
- NEWKIRK, T. F. & THWAITE, R. D. (1958): Pseudoternary system calcium oxide-monocalcium aluminate ( $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ )- dicalcium ferrite ( $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). - *J. Research of the National Bureau of Standards*, 6(4), 233-245.
- OBERSTE-PADTBERG, R.; ROEDER, A.; MOTZET, H. & SPICKER, V. (1992): Alinitzement, ein hydraulisches Bindemittel, hergestellt aus Müllverbrennungsrückständen. - *Zement-Kalk-Gips*, 9, 451-455.
- OSOKIN, A. P.; KRIVOBORODOV, Y. R. & DUKOVA, N. F. (1992): Sulfoferrite cements. - *Proc. of the 9<sup>th</sup> Inter. Congress on Chemistry of Cements*, New Delhi, India, 236.
- OSULA, D. O. (1991): Lime modification of problem laterite. - *Engineering Geology*, 30(2), 141-154.
- OSULA, D. O. (1992): Laboratory trial of soil-sodium chloride- cement stabilization for problem laterite. - *Transportation Engineering*, 119(1), 149-159.
- OSULA, D. O. (1996): A comparative evaluation of cement and lime modification of laterite. - *Engineering Geology*, 42, 71-81.
- OTTE, E. (1978): A structural design procedure for cement treated layers in pavements. - *Dissertation*, University of Pretoria.

- PALOU, M. T. & MAJLING, J. (1995): Preparation of the high iron sulfoaluminate belite cements from raw mixtures incorporating industrial wastes. – *Ceramics-Silikáty* 39, (2), 63-67.
- PASHENKO, A. A. (1978): Sulfo-containing Cements - *New Cements*. Kiev, Budivel'nik
- PERA, J.; AMBROISE, J. & MOMTAZI, A. S. (1992): Investigation of pozzolanic binders containing calcined laterites. - *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 245, 25-35.
- PERA, J.; THEVENIN, G. & CHABANNET, M. (1997): Design of a novel system allowing the selection of an adequate binder for solidification/stabilization of wastes. - *Cement and Concrete Research*, 27(10), 1533-1542.
- PHILLIPS, B. & MUAN, A. (1958): Phase equilibria in the system CaO-iron oxide in air and at 1 atm. O<sub>2</sub> pressure. - *J. American Ceramic Society*, 41(11), 445-454.
- PLIEGO-CUERVO, Y.; GLASSER, F. P. (1977): The role of sulphates in cement clinkering reactions: phase formation and melting in the system CaO-Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-CaSO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. - *Cement and Concrete Research*, 7, 577-482.
- PÖLLMANN, H.; KUZEL, H.-J. & MEYER, H. W. (1991): Heat-flow calorimetry in cement chemistry. Construction and application of a low cost high-sensitive calorimeter. - *Proc. on the 13<sup>th</sup> Conference on Cement Microscopy*, Tampa, USA, 254-274.
- PÖLLMANN, H.; NEUBAUER, J. & MOTZET, H. (1995): The usage of industrial waste materials for the production of special cements and binders. - *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 370, 169-178.
- RINGSHOLT, T. (1976): Development of a steam-cured building material on the basis of lateritic soils and lime. - *United Nations Development Programme. Technical Report N °. 11*, 116S.
- RINGSHOLT, T. (1977): Development of a steam-cured building material on the basis of laterite soils and lime. – *Dissertation*, Tekn. dr., Royal Institute for Technology, Stockholm, Sweden.
- ROGERS, D. E. & ALDRIGE, L.P. (1977): Hydrates of calcium ferrites and calcium aluminoferrites. - *Cement and Concrete Research*, 7, 399-410.
- RÖMPP (1995): CD Römpp Lexikon- Version 1.0 - *Georg Thieme Verlag*, Stuttgart.
- SAHU, S. & MAJLING, K. (1993): Phase compatibility in the system CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub> referred to sulphoaluminate belite cement clinker. - *Cement and Concrete Research*, 23, 1331-1339.
- SAHU, S. (1992): Phase compatibility in the system CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> referred to sulphoaluminate belite cement clinker. - *Dissertation*. Technical University Bratislava.
- SAHU, S. (1994): Developments in low energy clinkers. - *Ceramics-Silikáty*, 38, 191-200.
- SCHILLER, B. & ELLERBROCK, H.-G. (1994): Mahlbarkeit von Zementbestandteilen und Energiebedarf von Zementmühlen. *Zement-Kalk-Gips*.
- SHARP, J. H.; LAWRENCE, C. D. & YANG, R. (1999): Calcium sulfoaluminate cements - low energy cements, special cements or what? - *Advances in Cement Research*, 11(1), 3-13.

- SHERMAN, N.; BERETKA, J.; SANTORO, L. & VALENTI, G. L. (1995): Longterm behaviour of hydraulic binders based on calcium sulfoaluminate and calcium sulfoasilicate. - *Cement and Concrete Research*, 25(1), 113-126.
- SINGH, M.; UPADHAYAY, S. N. & PRASAD, P. M. (1997): Preparation of iron rich cements using red mud. - *Cement and Concrete Research*, 27(7), 1037-1046.
- SINGH, M.; UPADHAYAY, S. N. & PRASAD, P.M. (1996): Preparation of special cements from Red mud. - *Waste Management*, 18(8), 665-670.
- SOCABIM (1993a): Diffrac AT. Version 3.3. Steuerungs- und Auswertungssoftware für das Röntgenpulverdiffraktometer Siemens D5000.
- SOCABIM (1993b): „Semiquant“ und „Geoquant“: Auswertungssoftware für das Röntgenfluoreszenzspektrometer Siemens SRS 3000.
- SOLACOLU, S. (1939): Wasserunempfindliche Portlandzemente. - *Zement*, 28, 187-195.
- SOLOMON-AYEH, K. A. (1994): Studies of strength of stabilized laterite blocks. - *Building research and information*, 22(3), 159-166.
- SORRENTINO, F. P.; GLASSER, F. P. (1974): The system CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Part I. The pseudoternary section Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>. - *Trans. Brit. Ceramic Soc.*, 4, 253-256.
- SORRENTINO, F. P. & GLASSER, F. P. (1976): Phase Relations in the system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Fe-O. Part II. The system CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. - *Trans. Brit. Ceramic Soc.*, 76, 95-103.
- SORRENTINO, F. P. & GLASSER, F. P. (1972): Crystallisation of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> melts and the phase composition of high alumina cements. - *Report Department of Chemistry*, University of Aberdeen. 110S.
- SOURIE, A. & GLASSER, F. P. (1991): Studies of the mineralogy of high alumina cement clinkers. - *Br. Ceramic. Trans. J.*, 90, 71-76.
- STARK, J., MÜLLER, A., SEYDEL, R. & JOST, K. (1986): Conditions of the existence of hydraulically active belite cement. - *Proc. of the 8<sup>th</sup> Int. Congress on the Chemistry of Cement*, Vol. II (Theme 1), Rio de Janeiro, 306-309.
- STARK, J.; MÜLLER, A.; SCHRADER, R. & RÜMLER, K. (1981): Existenzbedingungen von hydraulisch aktivem Belit-Zement. - *Zement-Kalk-Gips*, 34(9), 476-481.
- STRIGAC, J.; SAHU, S. & MAJLING, J. (1998): Phase compatibility in the systems CaO-SiO<sub>2</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SO<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>. - *Ceramics-Silikaty*, 42(4), 141-149.
- SUDOH, G.; OHTA, T. & HARADA, H. (1980): High strength cement in the CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub> system and its application. - *Proc. of the 7<sup>th</sup> Inter. Congress on the Chemistry of Cement*. Paris:, V-152-7.
- SUTTILL, K. R. (1995): Iron in the Selva - World's largest iron-ore project. - *Engineering and Mining*, 196(11), 32-35.
- TADZHIEV, T. K.; ATAKUZIEV, T. A. & TADZHIEV, F. K. (1972): Investigation on the process of hardening of water free calcium sulphoaluminate and calcium sulphosilicate. - *Inorganic Materials*, 8(9), 1634-1637.
- TAYLOR, H. W. (1990): Cement chemistry. - *Academic Press*, London, 475S.

- THAN, V. V. (1987): Ein Beitrag zur Herstellung hydraulischer Bindebaustoffe bei niedrigen Brenntemperaturen. - *Dissertation*, Weimar, 113S.
- TSURUMI, T.; UNNO, H., DAIMON, M. & HIRANO, Y. (1992): Separation of the aluminate and ferrite phases from cement clinker by selective dissolution and their crystal structure refinement. - *JCA Proc. of Cement & Concrete*, 46.
- TUBEY, L. W. (1961): A laboratory investigation to determine the effect of mica on the properties of soils and stabilized soils. - *Highway Res. Board Rec.*, 374, 80-92.
- TURRIZIANI, R. & TAYLOR, H. F. (1964): The calcium aluminate hydrates and related compounds. *Academic Press*, London.
- VALETON, I. (1967): Laterite und ihre Lagerstätten. - *Fortschr. Miner.*, 44, (1), 67-130.
- VAZ DE MELO, M. T. (1981): Geology and mineral resources of the Carajás district. *Companhia Vale do Rio Dulce (CVRD)*, Pará State-Brazil, 33S.
- VERBECK, G. J. & FOSTER, C. W. (1950): Long-term study of cement performance in concrete. Chap. 6: the heats of hydration of cements. - *Proc. of the American Society for Testing and Materials*, 50, 1235-1262.
- WALENTA, G. (1997): Synthesen und Rietveld-Verfeinerung der Einzelphasen von Tondezementen. - *Dissertation*, Friedrich-Alexander-Universität, Erlangen-Nürnberg.
- WANG, Y. & DENG, J. (1986): An investigation into cement CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub> system. - *Proc. of the 8<sup>th</sup> Inter. Congress on the Chemistry of Cement*, Rio. de Janeiro, 300-305.
- WEISS, N. L. (1985): SME Mineral Processing Handbook. Vol. 2. - *Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers*, New York, 1800S.
- WENG, H. C. & HUANG, P. (1994): Treatment of metal industrial wastewater by fly ash and cement fixation. - *J. Environ. Engin.- ASCE.*, 120(6), 1470-1487.
- YANNAQUIS, N. & GUINIER, A. (1959): *Bull. Soc. Franc. Minéral. Cryst.*, 82, 126.
- YODER, E. S. (1959): Principles of pavement design. - *Wiley*, New York, 569S.
- ZAHAROV, L. A. (1969): Aluminous-belite cement. - *Building Research Station translation 1579*. Kapitel III-V, Erewan.
- ZDOROV, A. & BERNSHTEIN, V. (1987): Prospects for using process waste for energy saving technology of high-iron cements production. - *Proc. first NCB Inter. Seminar*. VI, 82-87.
- ZHU YUFENG & FENG XIUJI M. S. (1991): Research on an early strength cement containing high content of iron. - *Proc. of the 8<sup>th</sup> Inter. Congress on the Chemistry of Cement*. Vol. II (Subtheme 1.3), Rio de Janeiro.

# Anhang

Anhang A: Einteilung der Zemente

Anhang B: TG/DTA der Kalkprobe

Anhang C: Versuchsreihen A= LA:CaO; Ts=800...1200 °C

Anhang D: Versuchsreihen B= LA:CaO:Kaolin:Anhydrit bei 1100 °C

Anhang E: Versuchsreihen C= LA:CaO:Kaolin:Anhydrit bei 1200 °C

Anhang F: Phasenkompatibilitäts-Matrix für das reine System CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub>

## Anhang A

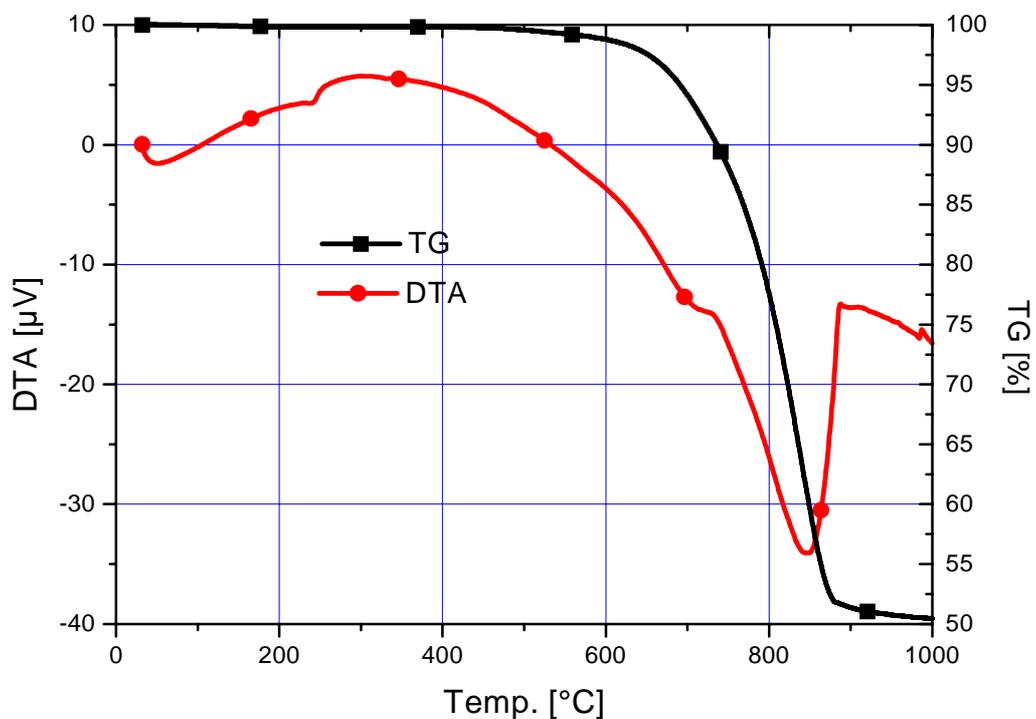
### Einteilung der Zemente nach SOLACOLU

| Zement-Typ                      | Silikatmodul (SM) |         | Tonerdemodul (TM) |         |
|---------------------------------|-------------------|---------|-------------------|---------|
|                                 | Grenzen           | Optimum | Grenzen           | Optimum |
| Portlandzement                  | 1.80-3.00         | -       | 1.50-4.00         | -       |
| Ferrari-Zement                  | 1.80-3.00         | 2.50    | 0.64-1.00         | 0.64    |
| Kühl-Zement                     | <1.65             | 1.10    | 0.60-1.65         | 1.16    |
| Albert-Zement                   | 1.10-1.75         | 1.40    | 0.45-0.90         | 0.64    |
| Rüdersdorfer-Sonderzement (RSZ) | 1.75-2.00         | 1.90    | 0.70-0.90         | 0.80    |
| Erz-Zement                      | 1.80-3.00         | -       | sehr klein        | -       |

(SOLACOLU, 1939)

## Anhang B

### TG/DTA der Kalkprobe





# Anhang D

## Versuchsreihen B = LA:CaO:Kaolin:Anhydrit bei 1100 °C

| Probe | Abmischung |     |        |          | Phasenbildung |      |     |     |      |                   |                               |        | Wärmepeak    |            |                |
|-------|------------|-----|--------|----------|---------------|------|-----|-----|------|-------------------|-------------------------------|--------|--------------|------------|----------------|
|       | LA         | CaO | Kaolin | Anhydrit | F             | C    | Fss | CF  | CSFA | C <sub>2</sub> AS | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> | andere | Anfang [h.h] | Ende [h.h] | Integral [J/g] |
| 1     | 70         | 25  | 0      | 5        | +             | ++   | -   | ++  | +++  | ++                | +                             | -      | 0.3          | 24.0       | 6              |
| 2     | 70         | 25  | 5      | 0        | +++           | +    | -   | ++  | +++  | ++                | -                             | -      | 0.4          | 24.0       | 4              |
| 3     | 70         | 20  | 0      | 10       | ++            | +++  | -   | ++  | +++  | +                 | +                             | -      | 4.0          | 20.0       | 13             |
| 4     | 70         | 20  | 5      | 5        | +++           | ++   | -   | ++  | ++   | +++               | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 5     | 70         | 20  | 10     | 0        | ++++          | -    | -   | +   | +    | +++               | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 6     | 60         | 35  | 0      | 5        | ++            | +    | -   | +++ | +    | +                 | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 7     | 60         | 35  | 5      | 0        | ++            | -    | -   | +++ | +    | ++                | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 8     | 60         | 30  | 0      | 10       | -             | ++   | -   | ++  | ++   | +                 | ++                            | -      | 1.8          | 24.0       | 74             |
| 9     | 60         | 30  | 5      | 5        | -             | +    | -   | +   | ++   | ++                | +                             | -      | 2.2          | 16.0       | 24             |
| 10    | 60         | 30  | 10     | 0        | +             | -    | -   | -   | +++  | +++               | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 11    | 60         | 25  | 0      | 15       | -             | +++  | -   | ++  | +++  | +                 | +                             | -      | 1.3          | 20.0       | 34             |
| 12    | 60         | 25  | 5      | 10       | -             | ++   | -   | ++  | ++   | +                 | +                             | -      | 0.5          | 20.0       | 13             |
| 13    | 60         | 25  | 10     | 5        | -             | +    | -   | -   | +    | +++               | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 14    | 60         | 25  | 15     | 0        | ++            | -    | -   | -   | -    | +++               | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 15    | 60         | 20  | 0      | 20       | -             | +++  | -   | -   | +++  | +                 | +                             | -      | 2.2          | 20.0       | 24             |
| 16    | 60         | 20  | 5      | 15       | +             | ++   | -   | -   | ++   | ++                | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 17    | 60         | 20  | 10     | 10       | +++           | +    | -   | -   | -    | +++               | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 18    | 60         | 20  | 15     | 5        | +++           | +    | -   | -   | -    | +++               | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 19    | 60         | 20  | 20     | 0        | +++           | -    | -   | -   | -    | +++               | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 20    | 50         | 40  | 0      | 10       | +             | +++  | +++ | +   | +    | +                 | ++                            | -      | 1.7          | 20.0       | 49             |
| 21    | 50         | 40  | 5      | 5        | +             | +    | ++  | +   | +    | ++                | ++                            | -      | 1.5          | 20.0       | 58             |
| 22    | 50         | 40  | 10     | 0        | +             | -    | ++  | +   | +    | +++               | -                             | -      | 4.0          | 20.0       | 10             |
| 23    | 50         | 35  | 0      | 15       | +             | ++   | +   | +++ | +    | +                 | ++                            | -      | 2.0          | 36.0       | 56             |
| 24    | 50         | 35  | 5      | 10       | +             | ++   | -   | ++  | +    | ++                | ++                            | -      | 3.0          | 36.0       | 65             |
| 25    | 50         | 35  | 10     | 5        | +             | +    | -   | +   | ++   | +++               | -                             | -      | 2.0          | 28.0       | 24             |
| 26    | 50         | 35  | 15     | 0        | +             | -    | -   | +   | ++   | +++               | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 27    | 50         | 30  | 0      | 20       | -             | +++  | -   | ++  | ++   | +                 | +++                           | -      | 1.7          | 28.0       | 56             |
| 28    | 50         | 30  | 5      | 15       | -             | +++  | -   | +   | ++   | ++                | ++                            | -      | 2.6          | 24.0       | 28             |
| 29    | 50         | 30  | 10     | 10       | +             | ++   | -   | +   | +    | +++               | +                             | -      | 2.8          | 20.0       | 8              |
| 30    | 50         | 30  | 15     | 5        | +++           | ++   | -   | -   | -    | +++               | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 31    | 50         | 30  | 20     | 0        | +++           | -    | -   | -   | -    | ++++              | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 32    | 50         | 25  | 0      | 25       | -             | ++++ | -   | ++  | ++   | +                 | ++                            | -      | 3.8          | 26.0       | 32             |
| 33    | 50         | 25  | 5      | 20       | -             | ++++ | -   | +   | ++   | ++                | +                             | -      | 2.1          | 18.0       | 15             |
| 34    | 50         | 25  | 10     | 15       | ++            | +++  | -   | +   | ++   | +++               | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 35    | 50         | 25  | 15     | 10       | ++++          | ++   | -   | -   | -    | ++++              | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 36    | 50         | 25  | 20     | 5        | ++++          | +    | -   | -   | -    | ++++              | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 37    | 50         | 25  | 25     | 0        | ++++          | -    | -   | -   | -    | ++++              | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 38    | 50         | 20  | 0      | 30       | -             | ++++ | -   | -   | ++   | +                 | +                             | -      | 4.0          | 22.3       | 11             |
| 39    | 50         | 20  | 5      | 25       | ++            | +++  | -   | -   | +    | +                 | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 40    | 50         | 20  | 10     | 20       | +++           | +++  | -   | -   | -    | ++                | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 41    | 50         | 20  | 15     | 15       | ++++          | ++   | -   | -   | -    | ++                | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 42    | 50         | 20  | 20     | 10       | ++++          | +    | -   | -   | -    | ++                | -                             | -      | -            | -          | -              |
| 43    | 50         | 20  | 25     | 5        | ++++          | -    | -   | -   | -    | +                 | -                             | An.    | -            | -          | -              |
| 44    | 50         | 20  | 30     | 0        | ++++          | -    | -   | -   | -    | +                 | -                             | An.    | -            | -          | -              |

# Anhang E

## Versuchsreihen C = LA:CaO:Kaolin:Anhydrit bei 1200 °C

| Probe | Abmischung |     |        |          | Phasenbildung |      |      |      |      |                   |                               |        |           | Wärmepeak |                |  |
|-------|------------|-----|--------|----------|---------------|------|------|------|------|-------------------|-------------------------------|--------|-----------|-----------|----------------|--|
|       | LA         | CaO | Kaolin | Anhydrit | F             | C    | Fss  | CF   | CSFA | C <sub>2</sub> AS | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> | andere | von [h.h] | bis [h.h] | Integral [J/g] |  |
| 1     | 70         | 25  | 0      | 5        | +             | +    | -    | +    | ++   | +                 | ++                            | -      | 0.5       | 42.0      | 92             |  |
| 2     | 70         | 25  | 5      | 0        | -             | -    | -    | +++  | -    | ++                | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 3     | 70         | 20  | 0      | 10       | -             | ++   | -    | ++   | +++  | +                 | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 4     | 70         | 20  | 5      | 5        | -             | +    | -    | ++   | ++   | ++                | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 5     | 70         | 20  | 10     | 0        | ++            | -    | -    | -    | -    | +++               | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 6     | 60         | 35  | 0      | 5        | +             | +    | -    | +    | +++  | ++                | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 7     | 60         | 35  | 5      | 0        | +             | -    | -    | +    | +++  | ++                | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 8     | 60         | 30  | 0      | 10       | -             | ++   | -    | ++   | -    | -                 | ++                            | -      | 1.9       | 25.3      | 100            |  |
| 9     | 60         | 30  | 5      | 5        | -             | ++   | -    | ++   | +    | ++                | +                             | -      | 2.8       | 24.0      | 41             |  |
| 10    | 60         | 30  | 10     | 0        | +             | -    | -    | -    | ++   | +++               | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 11    | 60         | 25  | 0      | 15       | -             | +++  | -    | ++   | +    | -                 | ++                            | -      | 2.2       | 24.0      | 46             |  |
| 12    | 60         | 25  | 5      | 10       | +             | ++   | -    | +    | ++   | +                 | +                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 13    | 60         | 25  | 10     | 5        | +             | +    | -    | -    | ++   | ++                | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 14    | 60         | 25  | 15     | 0        | +             | +    | -    | -    | +++  | ++                | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 15    | 60         | 20  | 0      | 20       | n.b.          | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b.              | n.b.                          | n.b.   | n.b.      | n.b.      | n.b.           |  |
| 16    | 60         | 20  | 5      | 15       | -             | ++   | -    | -    | ++   | +                 | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 17    | 60         | 20  | 10     | 10       | -             | +    | -    | -    | ++   | ++                | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 18    | 60         | 20  | 15     | 5        | +++           | -    | -    | -    | +    | +++               | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 19    | 60         | 20  | 20     | 0        | ++            | -    | -    | -    | -    | ++                | -                             | PX?    | -         | -         | -              |  |
| 20    | 50         | 40  | 0      | 10       | -             | +    | +++  | -    | ++   | -                 | +                             | -      | 1.3       | 50.9      | 121            |  |
| 21    | 50         | 40  | 5      | 5        | -             | -    | ++   | ++   | ++   | +                 | ++                            | -      | 4.5       | 47        | 57             |  |
| 22    | 50         | 40  | 10     | 0        | -             | -    | +    | +++  | -    | +++               | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 23    | 50         | 35  | 0      | 15       | -             | ++   | ++   | +++  | +    | +                 | ++                            | -      | 3.0       | 20.0      | 116            |  |
| 24    | 50         | 35  | 5      | 10       | -             | +    | +    | +++  | +    | +                 | ++                            | -      | 4.2       | 14.3      | 121            |  |
| 25    | 50         | 35  | 10     | 5        | -             | +    | -    | +++  | -    | +++               | +                             | -      | 5.9       | 25.0      | 57             |  |
| 26    | 50         | 35  | 15     | 0        | -             | -    | -    | ++   | -    | +++               | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 27    | 50         | 30  | 0      | 20       | n.b.          | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b.              | n.b.                          | n.b.   | n.b.      | n.b.      | n.b.           |  |
| 28    | 50         | 30  | 5      | 15       | -             | ++   | -    | ++   | -    | -                 | ++                            | -      | 1.0       | 32.0      | 74             |  |
| 29    | 50         | 30  | 10     | 10       | -             | +    | -    | ++   | -    | ++                | +                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 30    | 50         | 30  | 15     | 5        | ++            | -    | -    | -    | ++   | +++               | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 31    | 50         | 30  | 20     | 0        | ++            | -    | -    | -    | ++   | +++               | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 32    | 50         | 25  | 0      | 25       | n.b.          | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b.              | n.b.                          | n.b.   | n.b.      | n.b.      | n.b.           |  |
| 33    | 50         | 25  | 5      | 20       | n.b.          | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b.              | n.b.                          | n.b.   | n.b.      | n.b.      | n.b.           |  |
| 34    | 50         | 25  | 10     | 15       | +             | ++   | -    | +    | ++   | +                 | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 35    | 50         | 25  | 15     | 10       | ++            | +    | -    | +    | ++   | ++                | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 36    | 50         | 25  | 20     | 5        | +++           | -    | -    | -    | +    | ++                | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 37    | 50         | 25  | 25     | 0        | +++           | -    | -    | -    | -    | ++                | -                             | PX?    | -         | -         | -              |  |
| 38    | 50         | 20  | 0      | 30       | n.b.          | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b.              | n.b.                          | n.b.   | n.b.      | n.b.      | n.b.           |  |
| 39    | 50         | 20  | 5      | 25       | n.b.          | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b.              | n.b.                          | n.b.   | n.b.      | n.b.      | n.b.           |  |
| 40    | 50         | 20  | 10     | 20       | n.b.          | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b.              | n.b.                          | n.b.   | n.b.      | n.b.      | n.b.           |  |
| 41    | 50         | 20  | 15     | 15       | ++            | ++   | -    | -    | ++   | +++               | -                             | -      | -         | -         | -              |  |
| 42    | 50         | 20  | 20     | 10       | +++           | -    | -    | -    | +    | +++               | -                             | PX?    | -         | -         | -              |  |
| 43    | 50         | 20  | 25     | 5        | ++            | -    | -    | +    | -    | ++                | -                             | PX?    | -         | -         | -              |  |
| 44    | 50         | 20  | 30     | 0        | ++            | -    | -    | +    | -    | ++                | -                             | PX?    | -         | -         | -              |  |
| 45    | 63         | 32  | 0      | 5        | -             | +    | ++   | +    | -    | -                 | -                             | -      | 4         | 24        | 85             |  |
| 46    | 57         | 28  | 0      | 15       | -             | +    | -    | +    | -    | -                 | ++                            | -      | 0.8       | 24.0      | 102            |  |
| 47    | 53         | 27  | 0      | 20       | -             | ++   | -    | +    | -    | -                 | ++                            | -      | 2.3       | 24.0      | 96             |  |

## Anhang F

---

### Phasenkompatibilitäts-Matrix für das System $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$

| Phase                                | $\text{C}_2\text{S}$ | C | $\text{C}_3\text{S}_2$ | $\text{C}_3\text{A}$ | $\text{C}_{12}\text{A}_7$ | CA | $\text{C}_2\text{F}$ | CF | $\text{CF}_2$ | $\text{C}_4\text{AF}$ | F | $\text{C}_2\text{AS}$ | $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ | $\text{C}\bar{\text{S}}$ |
|--------------------------------------|----------------------|---|------------------------|----------------------|---------------------------|----|----------------------|----|---------------|-----------------------|---|-----------------------|--------------------------------------|--------------------------|
| $\text{C}_2\text{S}$                 | -                    | x | x                      | x                    | x                         | x  | x                    | x  | x             | x                     | x | x                     | x                                    | x                        |
| C                                    |                      | - | 0                      | x                    | 0                         | 0  | x                    | 0  | 0             | x                     | 0 | 0                     | x                                    | x                        |
| $\text{C}_3\text{S}_2$               |                      |   | -                      | 0                    | 0                         | 0  | 0                    | 0  | 0             | 0                     | x | x                     | 0                                    | 0                        |
| $\text{C}_3\text{A}$                 |                      |   |                        | -                    | x                         | 0  | 0                    | 0  | 0             | x                     | 0 | 0                     | x                                    | 0                        |
| $\text{C}_{12}\text{A}_7$            |                      |   |                        |                      | -                         | x  | 0                    | 0  | 0             | x                     | 0 | 0                     | x                                    | 0                        |
| CA                                   |                      |   |                        |                      |                           | -  | 0                    | x  | x             | x                     | 0 | x                     | x                                    | 0                        |
| $\text{C}_2\text{F}$                 |                      |   |                        |                      |                           |    | -                    | x  | 0             | x                     | 0 | 0                     | x                                    | x                        |
| CF                                   |                      |   |                        |                      |                           |    |                      | -  | x             | x                     | 0 | 0                     | x                                    | x                        |
| $\text{CF}_2$                        |                      |   |                        |                      |                           |    |                      |    | -             | 0                     | x | x                     | x                                    | x                        |
| $\text{C}_4\text{AF}$                |                      |   |                        |                      |                           |    |                      |    |               | -                     | 0 | 0                     | x                                    | x                        |
| F                                    |                      |   |                        |                      |                           |    |                      |    |               |                       | - | x                     | x                                    | x                        |
| $\text{C}_2\text{AS}$                |                      |   |                        |                      |                           |    |                      |    |               |                       |   | -                     | x                                    | x                        |
| $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$ |                      |   |                        |                      |                           |    |                      |    |               |                       |   |                       | -                                    | x                        |
| $\text{C}\bar{\text{S}}$             |                      |   |                        |                      |                           |    |                      |    |               |                       |   |                       |                                      | -                        |

Phasenkompatibilitäts-Matrix für das quintäre System C-S-A-F- $\bar{\text{S}}$  nach SAHU & MAJLING (1993).  
 „X“ : kompatibel, „0“: nicht kompatibel.