



Autoren:
M. Zötzl & H. Pöllmann
 Tel.: +49-0345-5526123
 FAX: +49-0345-5527180
 email: matthias.zoetzl@student.uni-halle.de

Anschrift:
 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
 Institut für geologische Wissenschaften
 Fachgruppe Mineralogie/Geochemie
 Domstrasse 5, 06108 Halle



DIADOCHIEBEZIEHUNGEN IM SYSTEM $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$

Die Beschreibung eines neuen Mn-haltigen Tonerdezementes (PÖLLMANN & OBERSTE-PADTBERG, 2001) mit verbesserten Eigenschaften und niedrigeren Produktionskosten machen genaue Untersuchungen zur Mn-Diadochie der Einzelphasen notwendig. Der Mn-Einbau in die Ferratphase war schon früher Gegenstand verschiedener Untersuchungen (TAYLOR, 1997), da auch bei Portlandzementen, die unter Zugabe von Mn-haltigen Roh- und Reststoffen (Hochofenschlacken) produziert werden, ein bevorzugter Mn-Einbau durch Substitution des Eisens in die Ferratphase stattfindet. In dieser Arbeit wurde das System $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ auf Mischkristallbildung untersucht. Die Synthese der Verbindungen erfolgte durch Sintern stöchiometrischer Mengen der Elementoxide bei 1250°C-1300°C.

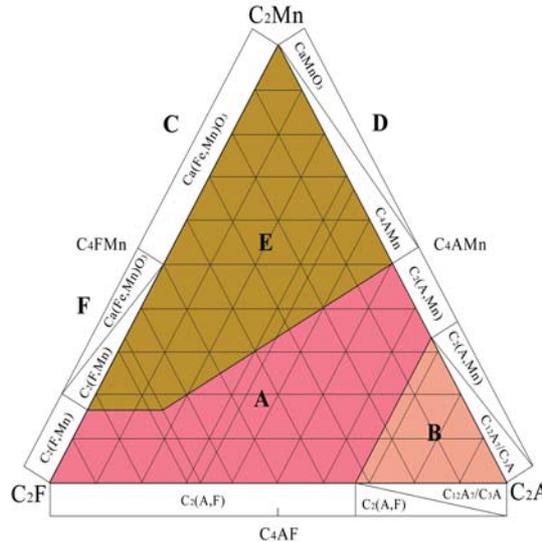


Abb. 1: Das System $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$

Der qualitative Phasenbestand wurde mittels RDA geklärt. Die Gitterparameter wurden ermittelt. Unterschiede im Hydratationsverhalten der Einzelphasen konnten mit Hilfe isoperiboler Wärmeleitungs-kalorimetrie überprüft werden. Mischkristalle vom Typ Brownmillerit sind im Bereich (A) existent. Bei Anstieg des Al_2O_3 -Gehaltes ($\text{C}_6\text{A}_2(\text{F},\text{Mn}) - \text{C}_2\text{A}$ (B)) kristallisieren zusätzlich Nebenphasen, Mayenit (C_{12}A_7) und Tricalciumaluminat (C_3A), die auch das "C₂A" bilden. C_2Mn kristallisiert in stabiler Perowskitstruktur. Zwischen C_2Mn und C_4FMn (C) kann eine zuvor noch nicht beschriebene perowskitische Mischkristallreihe synthetisiert werden. Perowskitische Nebenphasen liegen bei (D), (E) und (F) neben Brownmillerit-Mischkristallen vor.

Der Ersatz von 25 Mol-% Fe^{3+} gegen Mn^{3+} in der Ferrat-Struktur führt im Bereich (A), bei C_6AF_2 , C_4AF und $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ zu deutlich besseren Hydratationseigenschaften als bei Mn-freien Synthesen (Abb. 7). IR-spektroskopische Untersuchungen und Rietveld-Berechnungen zur Klärung des Mn-Einbaus in die Brownmilleritstruktur zeigten bei 25% Mn-Diadochie in C_4AF einen nahezu vollständigen Einbau von Mn^{3+} auf Tetraederpositionen. Al^{3+} wird dadurch auf Oktaeder-Plätze verdrängt, wodurch die Brownmilleritstruktur ihre Reaktivität gegenüber Wasser erhöht. Vergleichbar kann im System $\text{C}_2\text{F}-\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ mit zunehmendem Al^{3+} -Einbau auf Oktaeder-Positionen eine Verbesserung der Hydratationseigenschaften beobachtet werden. Weitere Untersuchungen zum Hydratationsverhalten der Syntheseprodukte sind geplant.

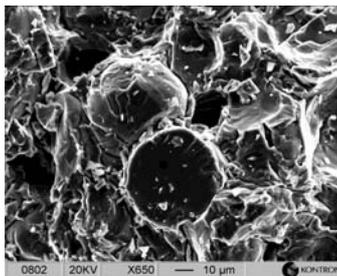


Abb. 2: Rundliche CaMnO_3 -Perowskit-Aggregate, umhüllt und umgeben von plattigen C_4AMn -Brownmillerit-Kristalliten bei $\text{C}_2\text{A}_{0,40}\text{Mn}_{0,60}$ im Bereich (D) (REM-Bild)

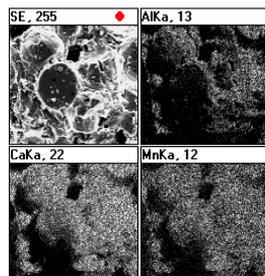


Abb. 3: Das Elementverteilungsbild von Abb.2 verdeutlicht die Koexistenz von CaMnO_3 - und C_4AMn -Phasen im Bereich $\text{C}_2\text{Mn}-\text{C}_4\text{AMn}$. Die glatte, schwarze Bruchfläche am CaMnO_3 -Kristall (Bildmitte) zeigt deutlich das Fehlen von Aluminium. Das obere CaMnO_3 -Kristall ist gänzlich von C_4AMn umhüllt.

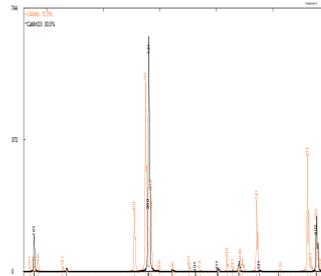


Abb. 4: Theoretisch berechnete Röntgenographen der bei $\text{C}_2\text{A}_{0,40}\text{Mn}_{0,60}$ koexistierenden Verbindungen C_4AMn (ca. 70%) und CaMnO_3 (ca. 30%) mit auffallend starkem Streuverhalten.

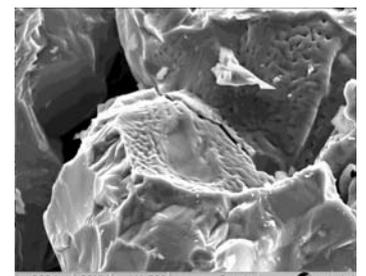


Abb. 5: Plattige C_4AMn -Brownmillerit-Kristalle von pseudo-hexagonaler Ausbildung (Bildmitte) teilweise mit Entgasungerscheinungen (REM-Bild)

Literatur:
 PÖLLMANN, H. & OBERSTE-PADTBERG, R. (2001) Manganese in High Alumina Cement (HAC). Conf. Cal. Alum. Cements, Edinburgh
 PUERTAS, F., BLANCO - VARELA, M. T. & DOMINGUEZ, R. (1990) Characterization of $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_5$. A comparative study between $\text{Ca}_2\text{AlMnO}_5$ and $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$. Cement Concrete Research, Vol. 20, 429-438
 SAKURAI, T. (1960) The behaviour of manganese in cement clinker minerals. Review of the 14th General Meeting, Japan Cement Association of Japan (Tokyo), 23-24
 TAYLOR, H. F. W. (1997) Cement Chemistry. Thomas Telford Publishing
 ZÖTZL, M. (2001) Diadochiebeziehungen im System $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Mn}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$. Diplomarbeit (in Arbeit), MLU Halle - Wittenberg



Abb. 6: Farbänderung der Ferratphase bei Mn^{3+} -Einbau. Mischkristallreihe $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}-\text{C}_6\text{A}_2\text{Mn}$
 1 = $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$; 2 = $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}_{0,75}\text{Mn}_{0,25}$; 3 = $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}_{0,50}\text{Mn}_{0,50}$; 4 = $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}$; 5 = $\text{C}_6\text{A}_2\text{Mn}$

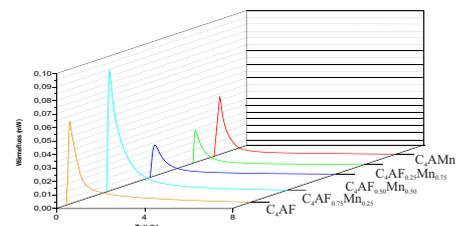


Abb. 7: Änderung der Wärmeflusskurve bei Mn^{3+} -Einbau durch Substitution des Fe^{3+} in C_4AF . Der Ersatz von 25 Mol-% Fe^{3+} gegen Mn^{3+} in C_4AF zeigt deutlich verbesserte Hydratationseigenschaften. Versuchsbedingungen zur Wärmeflusskalorimetrie: W/F = 1:1, bei spez. Oberflächen von $4000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$.