

# Synthese und Charakterisierung von Oxysalz-Zementen und ihren Phasen

**Dissertation  
zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

der Naturwissenschaftlichen Fakultät III Agrar- und Ernährungswissenschaften,

Geowissenschaften und Informatik  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg vorgelegt von

Frau Katrin Schollbach, geboren am 14.7.1983 in Leipzig

Verteidigt am 6.7.2015

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Dr. Daniela Freyer, Technische Universität Bergakademie Freiberg  
Prof. Dr. Bernhard Middendorf, Universität Kassel

# Inhaltsverzeichnis

<b>Nomenklatur und Abkürzungen</b>	<b>4</b>
<b>1 Kurzzusammenfassung</b>	<b>5</b>
<b>2 Theorie</b>	<b>9</b>
2.1 Säure-Base Zement . . . . .	9
2.2 Oxysalz-Zemente . . . . .	9
2.3 Magnesiumoxychlorid-Zement . . . . .	10
2.3.1 Phasenbestand . . . . .	10
2.3.2 Reaktionsmechanismus . . . . .	14
2.3.3 Technische Eigenschaften . . . . .	15
2.3.4 Additive . . . . .	17
2.3.5 Anwendung . . . . .	17
2.3.6 Karbonatisierung . . . . .	18
2.4 Magnesiumoxysulfat-Zement . . . . .	19
2.4.1 Phasen und Phasenstabilitäten . . . . .	19
2.4.2 Technische Eigenschaften und Anwendung . . . . .	21
2.5 Andere Oxysalz-Zemente . . . . .	22
2.5.1 Magnesiumphosphat-Zemente . . . . .	22
2.5.2 Magnesiumoxynitrat . . . . .	22
2.5.3 Calciumoxychlorid . . . . .	23
2.6 Magnesiumoxid als Ausgangsstoff . . . . .	24
<b>3 Experimentelle Methoden</b>	<b>26</b>
3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie . . . . .	26
3.1.1 In-situ Hydratation . . . . .	27
3.1.2 Quantifizierung . . . . .	28
3.1.3 Kristallitgröße . . . . .	29
3.2 Thermoanalyse . . . . .	31
3.3 Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	31
3.4 Cryotransfer-Rasterelektronenmikroskopie . . . . .	31
3.5 Kalorimetrie . . . . .	33
3.6 Spezifische Oberfläche . . . . .	34

<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>35</b>
4.1	Charakterisierung der Ausgangsstoffe . . . . .	35
4.1.1	Magnesiumoxid . . . . .	35
4.1.2	Saure Lösungen . . . . .	37
4.2	Synthese und Charakterisierung der Reinphasen . . . . .	39
4.2.1	Calciumchloridhydroxidhydrat . . . . .	39
4.2.2	Magnesiumnitrathydroxidhydrat . . . . .	42
4.2.3	Magnesiumoxysulfathydrat . . . . .	45
4.2.4	Magnesiumchloridhydroxidhydrat . . . . .	45
4.3	MOC-Zement . . . . .	48
4.3.1	Untersuchung des allgemeinen Reaktionsverhaltens . . . . .	48
4.3.1.1	Wärmeflusskalorimeter . . . . .	48
4.3.1.2	Röntgendiffraktometrie . . . . .	49
4.3.1.3	Cryotransfer-REM . . . . .	52
4.3.1.4	Zusammenfassung . . . . .	53
4.3.2	Eigenschaften in Abhängigkeit von Lösungskonzentration und L/F- Wert . . . . .	56
4.3.2.1	Hydratationsverlauf . . . . .	56
4.3.2.2	Phasenbestand und Quantifizierung . . . . .	59
4.3.2.3	Mikrostruktur . . . . .	61
4.3.2.4	Veränderung von Zusammensetzung und Mikrostruktur in Abhängigkeit des Alters . . . . .	61
4.3.2.5	Zusammenfassung . . . . .	62
4.3.3	Eigenschaften in Abhängigkeit der MgO-Reaktivität . . . . .	72
4.3.3.1	Hydratationsverlauf . . . . .	72
4.3.3.2	Phasenbestand und Quantifizierung . . . . .	73
4.3.3.3	Mikrostruktur . . . . .	76
4.3.3.4	Veränderung der Zusammensetzung in Abhängigkeit des Alters . . . . .	76
4.3.3.5	Zusammenfassung . . . . .	81
4.3.4	Eigenschaften in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur . . . . .	83
4.3.4.1	Hydratationsverlauf . . . . .	83
4.3.4.2	Phasenbestand . . . . .	84
4.3.4.3	Mikrostruktur . . . . .	86
4.3.4.4	Zusammenfassung . . . . .	88

<b>5 Zusammenfassung und Diskussion</b>	<b>92</b>
5.1 Reinphasen . . . . .	92
5.2 MOC-Zement . . . . .	92
5.2.1 Allgemeines Hydratationsverhalten . . . . .	92
5.2.2 Eigenschaften in Abhängigkeit von Lösungskonzentration und L/F-Wert . . . . .	93
5.2.3 Eigenschaften in Abhängigkeit der MgO-Reaktivität . . . . .	94
5.2.4 Eigenschaften in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur . . . . .	95
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>97</b>
<b>Anhang</b>	<b>108</b>
<b>A Charakterisierung der Ausgangsstoffe</b>	<b>108</b>
<b>B Synthese und Charakterisierung der Reinphasen</b>	<b>109</b>
B.1 Reflexpositionen und Indizierung von $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	109
B.2 Reflexpositionen und Indizierung von $\text{Mg}_{0,95}(\text{NO}_3)_{0,2} (\text{OH})_{1,7} \cdot 3,28(\text{H}_2\text{O})$ . . . . .	111
B.3 Reflexpositionen und Indizierung von $\text{Mg}_{1,35}(\text{NO}_3)_{0,33} (\text{OH})_{2,37} \cdot 0,36(\text{H}_2\text{O})$ . . . . .	114
B.4 Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Calciumchloridhydroxidhydrat in Kapitel 4.2.1 . . . . .	116
B.5 REM-Aufnahmen der in Kapitel 4.2 synthetisierten Reinphasen . . . . .	117
<b>C MOC-Zement</b>	<b>119</b>
C.1 Cryo-REM Aufnahmen während der Hydratation . . . . .	119
C.2 Röntgendiffraktometrische Veränderungen in Abhängigkeit des Alters . . . . .	128
C.3 Veränderungen der Mikrostruktur in Abhängigkeit der Ausgangszusammensetzung . . . . .	129
C.4 Veränderungen der Mikrostruktur in Abhängigkeit der MgO-Qualität . . . . .	130
C.5 Reaktionsverhalten in in Abhängigkeit der MgO-Qualität . . . . .	132
C.6 Mikrostruktur bei erhöhter Umgebungstemperatur . . . . .	134
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>137</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>141</b>

## Nomenklatur und Abkürzungen

COC	Calciumchloridhydroxidhydrat
Cryo-REM	Cryotransfer-Rasterelektronenmikroskopie
DTA	Differentialthermoanalyse
E-Modul	Elastizitätsmodul
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
L/F-Wert	Lösungs/Feststoff-Wert
MOC	Magnesiumoxychlorid
MOC-Zement	Magnesiumoxychlorid-Zement
MON	Magnesiumoxynitrat
MOS	Magnesiumoxysulfat
MOS-Zement	Magnesiumoxysulfat-Zement
MP-Zement	Magnesiumphosphat-Zement
PZ	Portland-Zement
REM	Rasterelektronenmikroskop
SB-Zement	Säure-Base Zement
TG	Thermogravimetrie
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgenbeugung)

# 1 Kurzzusammenfassung

Die zunehmende Wichtigkeit von Klimaschutz durch die Reduzierung von CO<sub>2</sub>-Emissionen stellt die Zementindustrie vor große Herausforderungen und es werden verschiedene Lösungsansätze verfolgt, um den Verbrauch von Portlandzementklinker zu reduzieren. Neben dem Einsatz von Portlandzement-Kompositen wird zunehmend auch die Verwendung von anderen Bindemittelsystemen für Spezialanwendungen, wie Oxysalz-Zementen untersucht. Das bekannteste und am besten untersuchte dieser Systeme wird standardmäßig als Magnesia-Zement oder Magnesiumoxychlorid-Zement (MOC-Zement) bezeichnet und aus Magnesiumoxid und Magnesiumchlorid-Lösung hergestellt. Grundsätzlich können aber auch andere Oxide und Salzlösungen verwendet werden.

MOC-Zement wurden erstmals von SOREL UND DUMAS (1867) beschrieben und zeichnet sich gegenüber Portlandzement durch eine Reihe vorteilhafter Eigenschaften aus. Er verfügt über eine hohe Härte und Abriebfestigkeit bei geringer Dichte. Die Abbindezeiten sind gering und er weist gleichzeitig eine hohe Stabilität gegenüber Salzlösungen auf. Zusätzlich kann MOC-Zement einen hohen Anteil von Füllstoffen aufnehmen und die im Autoklaven synthetisierten Phasen werden aufgrund ihrer Morphologie als Precursor für die Herstellung von MgO-Nanodrähten eingesetzt.

Die für die Herstellung von MOC-Zement benötigten Rohstoffe können unter anderem aus Meerwasser gewonnen werden. Da es nicht notwendig ist, Klinkerphasen aus den Rohstoffen herzustellen, entfällt das energieintensive Klinkerbrennen und Klinkermahlen und MOC-Zement stellt eine interessante Möglichkeit dar, CO<sub>2</sub>-Emissionen zu reduzieren. Die industrielle Anwendung des Magnesia-Zements war aber aufgrund seiner Unbeständigkeit gegenüber Wasser traditionell nur beschränkt möglich und konzentrierte sich auf Fußböden, Wandpanele und Innenputz.

Durch die Nutzung von Atomkraftwerken und der damit verbundenen Notwendigkeit radioaktive Abfälle sicher zu lagern, ergab sich ein neues Anwendungsgebiet, das auf der Salzbeständigkeit von MOC-Zement basiert. Der Baustoff wird nun für die Errichtung von Dammbauwerken genutzt, wobei er Stollen im Salinar verschließt.

Ziel dieser Arbeit war es, das Hydratationsverhalten von MOC-Zement in Abhängigkeit verschiedener Parameter umfassend und systematisch zu untersuchen, um bestehende Kenntnislücken zu schließen und die Basis für weitere Untersuchungen zu legen.

Die untersuchten Parameter waren MgO-Reaktivität, Ausgangszusammensetzung und Umgebungstemperatur. Die wichtigsten Untersuchungsmethoden sind Pulverdiffraktometrie, isoperibole Wärmeleitungs kalorimetrie, Rasterelektronenmikroskopie, sowie Transmissionselektronenmikroskopie.

Es zeigt sich, dass die Reaktionsdauer, Phasenbildung und Mikrostruktur von MOC-Zement stark von den Ausgangsbedingungen abhängt. Besonders bei sehr geringen Reaktionszeiten, verursacht durch erhöhte Umgebungstemperatur und hohe MgO-Reaktivität, konnte die Bildung von bisher unbekanntem Phasen beobachtet werden. Zusätzlich wurde das Hydratationsverhalten zum ersten Mal mit Cryo-REM untersucht und die Gelbildung während der Reaktion sichtbar gemacht.

Im Zuge dieser Untersuchungen wurden zusätzlich drei Reinphasen in den Systemen CaO - CaCl<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O und MgO - Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O synthetisiert und deren Gitterkonstanten für die ICDD-PDF Datenbank verfeinert.

## Abstract

The increasing importance of environmental protection through minimization of CO<sub>2</sub> emissions presents a big challenge for the cement industry. There are various approaches to reduce the use of Portland cement clinker. Beside composite cements other binder systems for special applications, such as oxysalt cements are increasingly investigated. The most widely-used one is commonly known as magnesia cement or magnesium oxychloride cement (MOC cement) and is produced by mixing magnesium oxide and magnesium chloride solution. But fundamentally other oxides and salt solutions can be used, too.

MOC cement was first described by SOREL UND DUMAS (1867) and displays a number of advantageous properties in comparison to Portland cement. It has a high early strength, high abrasion resistance and a low density. Setting time is low and it has a high resistance to salt solutions. Additionally MOC cement can incorporate a high amount of filler and MOC phases synthesized in an autoclave are used as precursors for MgO nano wires, due to their morphology.

The raw materials necessary for the production of MOC cement can be obtained from seawater. As it is not necessary to produce clinker from the raw materials, the energy-intensive step of clinker milling can be left out. Thus MOC cement is an interesting way to reduce CO<sub>2</sub> emissions. However, the industrial application of magnesia cement has been limited due to its water instability and has been concentrated on flooring material, wall panels and interior plaster.

Due to the use of nuclear reactors and the associated necessity of storing radioactive waste securely, a new field of application developed for MOC cement. It is based on its stability in a saline environment. The material is used to build dams that secure interim storage facilities in former salt mines.

It is the goal of this thesis to comprehensively and systematically study the hydration behavior of MOC cement as a function of different influencing factors to close gaps in our knowledge and to lay the foundation for further research. The investigated parameters were MgO reactivity, starting composition as well as ambient temperature. The most important methods used for investigating the properties of the material were powder diffraction, heat conduction calorimetry, scanning electron microscopy as well as cryo scanning electron microscopy.

It can be shown that the reaction time, phase formation and micro structure of MOC cement are very strongly dependent on the starting conditions. Especially a low reaction time due to high ambient temperatures or highly reactive MgO can lead to the formation of previously unknown phases. In addition the hydration behavior could be studied using cryo SEM for the first time and it was possible to make the gel formation visible during the reaction.

In the course of these investigations three pure phases in the systems CaO - CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O und MgO - Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O were synthesized and their lattice parameters determined for the ICDD-PDF data base.

## 2 Theorie

### 2.1 Säure-Base Zement

Säure-Base Zement (SB-Zement) wird im Gegensatz zu einem hydraulischen Zement durch die Reaktion eines basischen Pulvers mit einer sauren Lösung gebildet. Die Reaktion findet somit im Vergleich zu Portlandzement (PZ) sehr schnell statt. Voraussetzung ist, dass die saure Lösung einen ausreichend niedrigen pH-Wert hat, um die Base aufzulösen und deren Kationen freizusetzen. Die Lösung muss außerdem Anionen beinhalten, die in der Lage sind, mit den verfügbaren Kationen stabile Komplexe zu bilden und als Reaktionsmedium dienen [WILSON UND NICHOLSON (1993)].

Die Erhärtung von SB-Zement ist das Resultat einer Sol-Gel Reaktion. Das basische Pulver löst sich und dessen Metallionen hydrolysieren. Die hydrolysierten Moleküle verbinden sich in einer Kondensationsreaktion und bilden Polymere. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei von der Rate der Kationenfreisetzung und der Polymerbildung kontrolliert. Der daraus resultierende SB-Zement ist oft amorph oder enthält hohe Anteile amorpher Phase [WILSON UND NICHOLSON (1993)].

### 2.2 Oxysalz-Zemente

Oxysalzgebundene Zemente bilden sich durch die Reaktion eines Metalloxides mit einer wässrigen Lösung verschiedener Metallsalze, was zur Bildung von Metallsalzhydroxidhydraten führt. Mögliche Metalloxide sind MgO [MATKOVIC ET AL. (1977)], ZnO [NICHOLSON UND PARKER (1998); NICHOLSON UND TIBALDI (1992)] und CaO [DEMEDIUK ET AL. (1955)], während die saure Lösung Chloride [BILINSKI ET AL. (1984)], Sulfate [URWONGSE UND SORRELL (1980a)], Nitrate [HOLCOMBE (1978b)] oder Acetate [HARMUTH ET AL. (1998)] enthalten kann.

Oxysalz-Zemente bestehen typischerweise aus einer komplexen Mischung von kristallinen und amorphen Phasen. Die Reaktionen während dem Erhärten dieser Zemente sind nur wenig untersucht. Es ist bekannt, dass die Erstarrung durch Gelierung einsetzt, bevor kristalline Phasen nachweisbar sind [MENETRIER-SORRENTINO ET AL. (1986); URWONGSE UND SORRELL (1980b)], was darauf hindeutet, dass sich die kristallinen Phasen vermutlich innerhalb der amorphen bilden. Dieser Vorgang kann über Tage oder Wochen nach dem Ende initialen Gelierung andauern [WILSON UND NICHOLSON (1993)].

## 2.3 Magnesiumoxychlorid-Zement

Für die Herstellung von Magnesiumoxychlorid-Zement (MOC-Zement) wird MgO als Metalloxid und MgCl<sub>2</sub> als saure Lösung verwendet. Er wurde von SOREL UND DUMAS (1867) erstmals beschrieben und wird oft auch als Magnesia- oder Sorel-Zement bezeichnet. In dieser Arbeit wird die Bezeichnung MOC-Zement verwendet, um ihn von ähnlichen Zementen, wie z.B. Magnesiumoxysulfat-Zement (MOS-Zement) [KRIVOVICHEV (2009)] zu unterscheiden.

Tabelle 2.1: Magnesiumchlorid-hydroxidhydrate mit bekannten Gitterkonstanten

Zusammensetzung	Abkürzung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å	Referenz
3Mg(OH) <sub>2</sub> •MgCl <sub>2</sub> •8H <sub>2</sub> O	3-1-8	Pī	$a = 8,64; b = 6,27; c = 7,43;$ $\alpha = 101,97^\circ; \beta = 104^\circ;$ $\gamma = 73,18^\circ$	PDF 01-073-2119
3Mg(OH) <sub>2</sub> •MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	3-1-6		$a = 7,79; b = 3,136; c = 7,38;$ $\alpha = 78^\circ; \beta = 114,6^\circ;$ $\gamma = 96,3^\circ$	PDF 00-007-0403
5Mg(OH) <sub>2</sub> •MgCl <sub>2</sub> •8H <sub>2</sub> O	5-1-8	P2/m	$a = 9,641; b = 3,15;$ $c = 8,303 \beta = 113,986^\circ$	SUGIMOTO ET AL. (2007)
5Mg(OH) <sub>2</sub> •MgCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	5-1-6		$\alpha = 10,02; b = 6,28; c = 7,43;$ $\alpha = 88,7^\circ; \beta = 116,2^\circ;$ $\gamma = 78,1^\circ$	PDF 00-007-0416
2Mg(OH) <sub>2</sub> •MgCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O	2-1-2	C2/m	$a = 15,329; b = 3,221;$ $c = 8,11; \beta = 91,991^\circ$	DINNEBIER ET AL. (2012)
2Mg(OH) <sub>2</sub> •MgCl <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	2-1-4	C2/m	$a = 15,126; b = 3,171;$ $c = 10,524; \beta = 101,546^\circ$	DINNEBIER ET AL. (2012)
9Mg(OH) <sub>2</sub> •MgCl <sub>2</sub> •4H <sub>2</sub> O	9-1-4	I2/m	$a = 22,283; b = 3,135;$ $c = 8,131; \beta = 97,753^\circ$	DINNEBIER ET AL. (2010)
7Mg(OH) <sub>2</sub> •MgCl <sub>2</sub> •12H <sub>2</sub> O	7-1-12	Pcmm	$a = 11,215; b = 3,124;$ $c = 19,21$	PDF 00-050-1637

### 2.3.1 Phasenbestand

MgO reagiert im Kontakt mit MgCl<sub>2</sub>-Lösung zu verschiedenen Magnesiumchloridhydroxidhydraten, wobei die beiden wichtigsten im Bezug auf MOC-Zement die 3-1-8 und die 5-1-8 Phase sind, deren Kristallstrukturen von DE WOLFF UND WALTER-LEVY (1953) und SUGIMOTO ET AL. (2007) bestimmt wurden. Die Kristallstruktur der Hochtemperaturphasen 9-1-4, 2-1-2 und 2-1-4 wurden erst kürzlich von DINNEBIER ET AL.

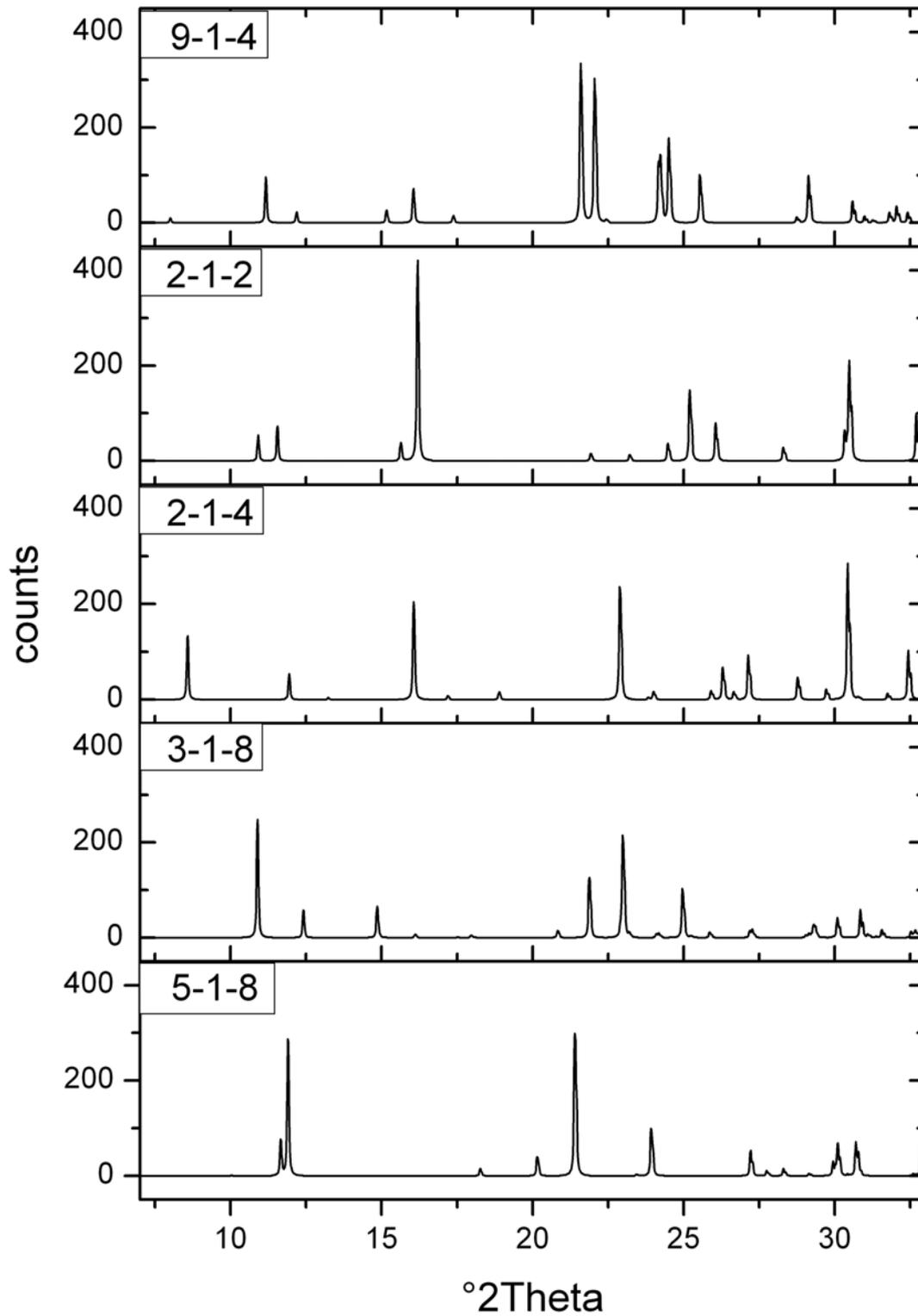


Abbildung 2.1: Theoretische Röntgendiffraktogramme der MOC-Phasen mit bekannter Kristallstruktur. Die Gitterkonstanten und Quellen sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

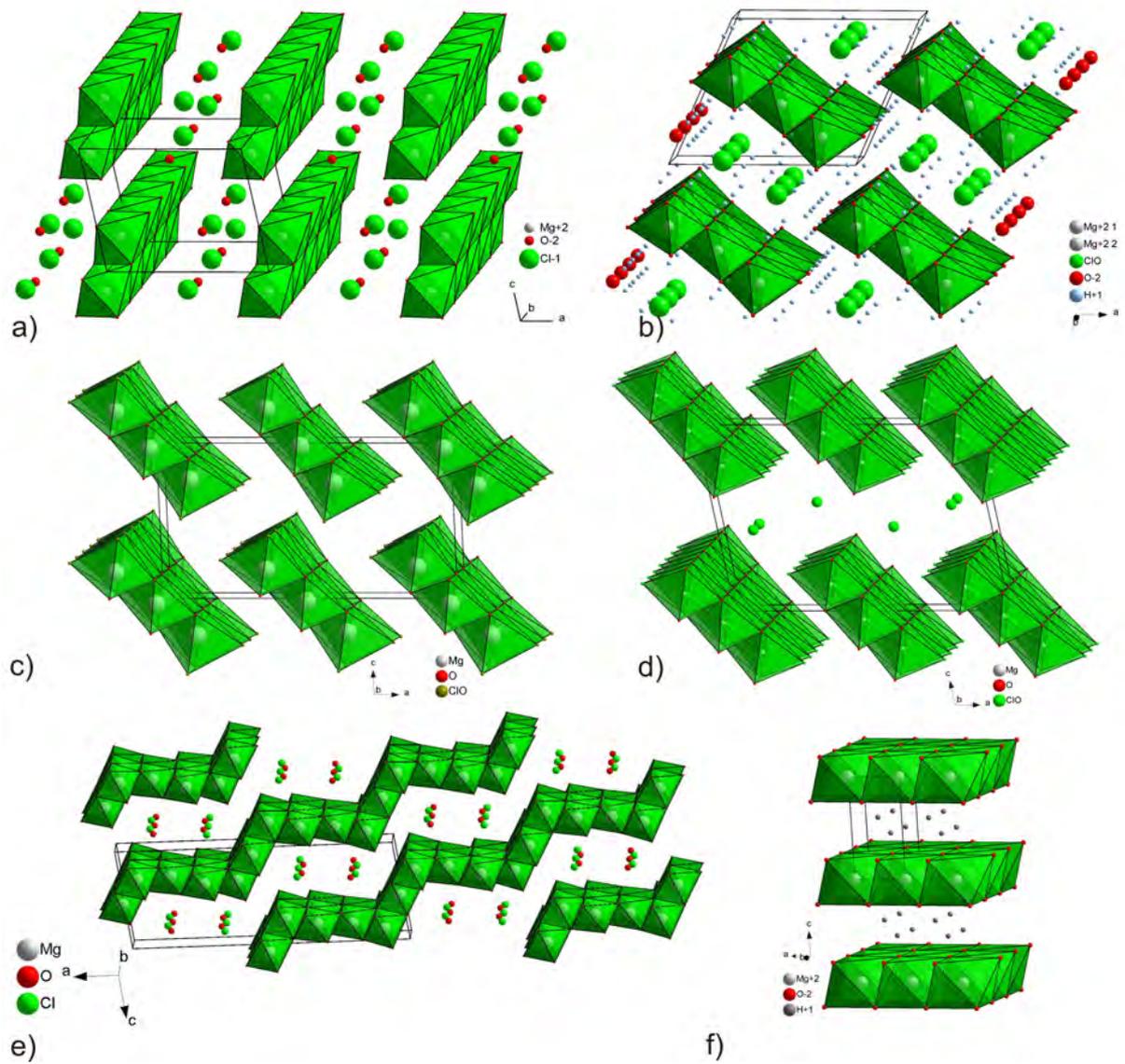


Abbildung 2.2: Kristallstrukturen verschiedener MOC-Phasen und  $Mg(OH)_2$  zum Vergleich: a) 3-1-8 b) 5-1-8 c) 2-1-2 d) 2-1-4 e) 9-1-4 f)  $Mg(OH)_2$ . Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 2.1 angegeben.

(2010, 2012) gelöst. Sie kommen in MOC-Zement unter Normalbedingungen nicht vor, jedoch können bei dem Abbinden von MOC-Zement Temperaturen von bis zu 120°C auftreten. Daher ist es möglich, dass sich diese Phasen bilden und einen Einfluss auf die Stabilität des MOC-Zements haben. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht über alle in der ICDD-PDF 4 Datenbank enthaltenen Magnesiumoxychlorid-Phasen mit bekannten Gitterkonstanten. Daneben existieren Angaben zu weiteren Phasen, deren Gitterkonstanten bisher unbekannt sind. MOC-Zement kann, abhängig von den Ausgangsbedingungen zusätzlich auch  $\text{Mg(OH)}_2$ , sowie einen hohen Anteil an amorphen Phasen enthalten.

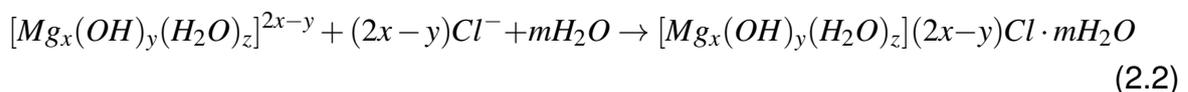
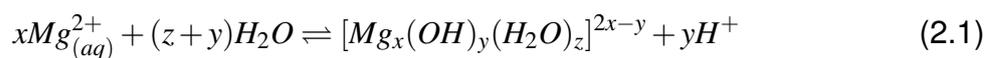
MOC-Phasen sind aus  $\text{MgO}_6$ -Oktaedern aufgebaut, die im Fall der 3-1-8 Phase über ihre Kanten zu unendlichen Doppelketten verknüpft sind, während die Kristallstruktur der 5-1-8 Phase aus Dreifachketten besteht. Die 9-1-4 Phase besitzt hingegen geknickte Schichten, die aus kanten- und eckenverknüpften, verzerrten  $\text{MgO}_6$ -Oktaedern aufgebaut sind. Die Struktur der 2-1-4 und 2-1-2 Phase sind sich sehr ähnlich und analog der 5-1-8 Phase aus kantenverknüpften, dreifachen Oktaederketten aufgebaut. Die Struktur aller MOC-Phasen kann aus der  $\text{Mg(OH)}_2$  Struktur abgeleitet werden (Abbildung 2.2). Sowohl die 3-1-8 als auch die 5-1-8 Phase kristallisiert in charakteristischen langen Nadeln, die im Zement ein dichtes Geflecht bilden [ABDELRAZIG ET AL. (1989); CHATTERJ (1974); CHAU UND LI (2007)].

Die 3-1-8 Phase ist stabil oberhalb einer  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentration von 1 mol/l, darunter bildet sich  $\text{Mg(OH)}_2$  [BA UND GUAN (2009); SORRELL UND ARMSTRONG (1976)]. Die 5-1-8 Phase ist metastabil, dennoch wird in MOC-Zement bei einem  $\text{MgO/MgCl}_2$ -Verhältnis  $\geq 5$  zuerst hauptsächlich diese Phase gebildet. Sie kann über lange Zeiträume stabil sein, da die Umwandlung in die 3-1-8 Phase kinetisch gehemmt ist.

### 2.3.2 Reaktionsmechanismus

MOC-Phasen werden aus einem Gel gebildet [URWONGSE UND SORRELL (1980b); SCHOLLBACH UND PÖLLMANN (2010)]. MENETRIER-SORRENTINO ET AL. (1986) unterteilen die Hydratation des MOC-Zementes in 4 Phasen. Innerhalb der ersten Minuten steigt der pH-Wert der  $MgCl_2$ -Lösung ebenso wie die  $Mg^{2+}$ -Konzentration stark an, verursacht durch das Lösen des MgO. Innerhalb der zweiten Phase verändern sich beide Werte nur geringfügig, ebenso wie die Chloridkonzentration, was auf eine Induktionsperiode hinweist. Danach folgt massives Auskristallisieren der MOC-Phasen. Hierbei fällt die Chloridkonzentration, während sich der pH-Wert und die  $Mg^{2+}$ -Konzentration nur sehr langsam ändern. Dies wird auf das weiterhin vorhandene und reagierende MgO zurückgeführt, das die Lösung mit  $Mg^{2+}$  versorgt. In der letzten Phase bilden sich die Hydratphasen langsamer, bis der Zement schließlich erhärtet ist. Analoge Ergebnisse erhalten NESTLE ET AL. (2001) durch den Einsatz von NMR-Relaxometrie. Änderungen des Wasser-Diffusionskoeffizienten lassen auf eine sehr schnelle Bildung einer Gelphase schließen, die anschließend ausreift, bevor die Kristallisation der Hauptphasen erfolgt.

Laut einer Arbeit von DENG UND ZHANG (1999) erfolgt die Kristallisation durch die Polymerisierung von Magnesiumaquahydroxokomplexen mit unbekannter Zusammensetzung.  $MgCl_2$  dissoziiert in Wasser und Chlorid-Ionen, sowie  $[Mg_x(H_2O)_z]^{2x}$  bilden sich.  $[Mg_x(H_2O)_z]^{2x}$  hydrolysiert teilweise und führt zur Bildung von  $[Mg_x(OH)_y(H_2O)_z]^{2x-y}$  und freiem  $H^+$  (Gleichung 2.1). Diese Reaktion erklärt den sauren pH-Wert von  $MgCl_2$ -Lösungen.



Löst man MgO in dieser sauren Lösung bilden sich weitere Magnesiumaquahydroxokomplexe und die  $H^+$ -Ionen in der Lösung werden neutralisiert, was zu einem Anstieg des pH-Wertes führt. Dies entspricht der ersten von MENETRIER-SORRENTINO ET AL. (1986) beschriebenen Phase. Durch diesen pH Anstieg werden die einfachen Magnesiumaquahydroxokomplexe  $[Mg_x(OH)_y(H_2O)_z]^{2x-y}$  zur Bildung von polynuklearen Komplexen angeregt. Diese Reaktion findet wahrscheinlich während der kalorimetrischen

Induktionsperiode statt. Die Kristallisation der MOC-Phasen erfolgt anschließend nach der Gleichungen 2.2. Dies entspricht den letzten beiden Phasen die von MENETRIER-SORRENTINO ET AL. (1986) beschrieben wurden.

### 2.3.3 Technische Eigenschaften

Die technischen Eigenschaften von MOC-Zement hängen stark von der verwendeten Ausgangszusammensetzung ab, da sich verschiedene Phasen bilden können, die z.B. Druckfestigkeit, E-Modul und Erstarrungsverhalten beeinflussen. Ein Ansatzdiagramm, das die zu erwartende Zusammensetzung von MOC-Zement in Abhängigkeit der Ausgangszusammensetzung zeigt, wurde von URWONGSE UND SORRELL (1980b) und SORRELL UND ARMSTRONG (1976) erstellt (Abbildung 2.3). Dabei ist zu beachten,

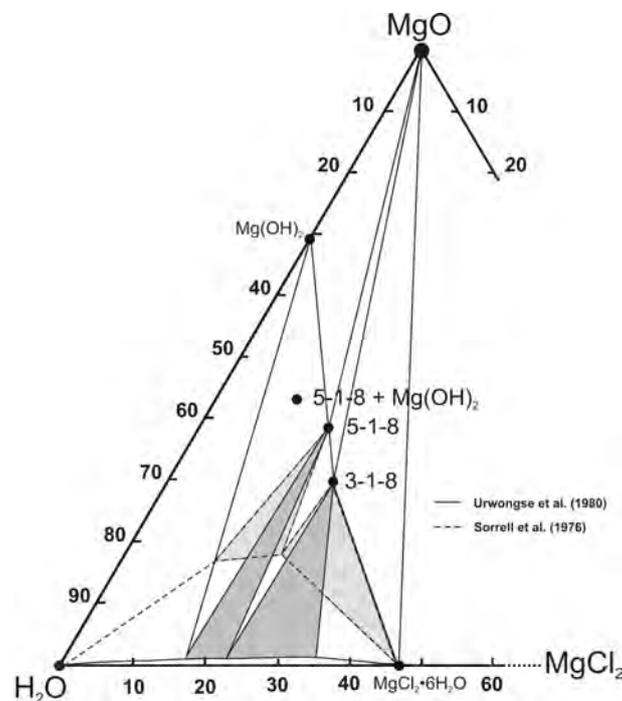


Abbildung 2.3: Ansatzdiagramm für MOC-Zement nach URWONGSE UND SORRELL (1980b); SORRELL UND ARMSTRONG (1976). Angaben in Gew.-%.

dass die Zusammensetzung von MOC-Zement direkt nach Abschluss der Hydratation von der im Ansatzdiagramm angegebenen abweichen kann. Grund hierfür ist der Einfluss der MgO-Reaktivität auf die Phasenbildung (Kapitel 2.6).

Abbildung 2.4 ist eine graphische Zusammenfassung von Druckfestigkeiten aus verschiedenen Publikationen [CHAU UND LI (2007, 2008a); CHAU ET AL. (2009); DENG (2003); HARPER (1967); LI UND CHAU (2008)] in Abhängigkeit der Zusammensetzung

und des Alters. Die 3 d Festigkeit kann zwischen 20 und 115 MPa liegen und ist im Be-

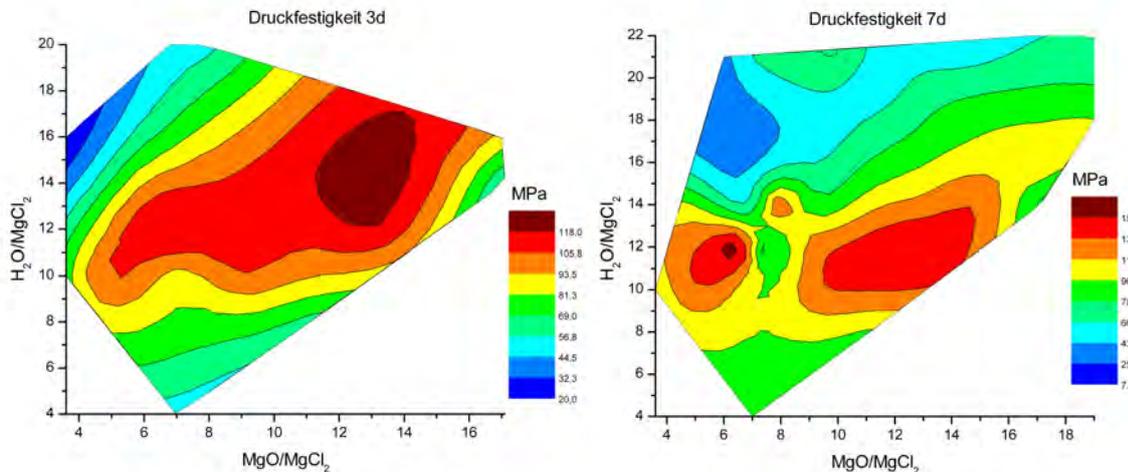


Abbildung 2.4: Druckfestigkeit von MOC-Zement in Abhängigkeit der Zusammensetzung (Molverhältnisse) nach 3 und 7d. Daten aus CHAU UND LI (2007, 2008a); CHAU ET AL. (2009); DENG (2003); HARPER (1967); LI UND CHAU (2008).

reich der Molverhältnisse  $\text{MgO}/\text{MgCl}_2 \approx 13$  und  $\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2 \approx 14$  am höchsten. Die 7 d Festigkeit liegt zwischen 60 und 150 MPa und hat zwei Maxima bei  $\text{MgO}/\text{MgCl}_2 \approx 13$  und  $\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2 \approx 12$ , sowie  $\text{MgO}/\text{MgCl}_2 \approx 6$  und  $\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2 \approx 12$ . Die Molverhältnisse der reinen 5-1-8 Phase betragen  $\text{MgO}/\text{MgCl}_2 = 5$  und  $\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2 = 13$ . Dies zeigt, dass eines der Maxima nach 7d nah an der Zusammensetzung der 5-1-8 Phase liegt. Das andere Maximum nach 7d, sowie das Maximum nach 3d tritt zwar bei einem  $\text{H}_2\text{O}/\text{MgCl}_2$  Verhältnis nahe der 5-1-8 Phase auf, gleichzeitig aber auch bei einem Überschuss an MgO. Dieser MgO-Überschuss wirkt sich effektiv wie eine Verringerung des Lösungs- zu Feststoffverhältnisses aus. Dies könnte, wie in anderen Bindersystemen zu einer Verringerung der Porosität und damit erhöhter Festigkeit führen [SINGH ET AL. (2015)]. Dabei ist jedoch zu beachten, dass ein Überschuss an Feststoff auch die Verarbeitbarkeit des Zements herab setzen kann.

Das Elastizitätsmodul (E-Modul) für MOC-Zement liegt zwischen 23 und 85 GPa [MISRA UND MATHUR (2007)]. Erstarrungsbeginn ist nach 1 bis 4,5 h, Erstarrungsende nach 1 bis 7 h [CHAU UND LI (2008b); MISRA UND MATHUR (2007); CHANDRAWAT UND YADAV (2001); HARPER (1967)]. Mit zunehmender Kalzinierungstemperatur des MgO setzt der Erstarrungsbeginn später ein, ebenso mit steigender Lösungskonzentration bei sonst gleichem Lösungs/Feststoff-Verhältnis (L/F-Wert). Der Abriebverlust nach IS 9284-1979 beträgt 0,1 bis 0,2% und ist damit sehr gering [MISRA UND MATHUR (2007)].

### 2.3.4 Additive

Um die Wasserbeständigkeit des MOC-Zements zu verbessern und eine breitere Anwendung zu ermöglichen, wurde der Einfluss verschiedener Additive untersucht, wie z.B. Phosphate [CHANDRAWAT UND YADAV (2000); DENG (2003)], Aluminate [DENG UND ZHANG (1996)], Flugasche [CHAU ET AL. (2009); LI UND YU (2010)], Portlandzement [MATHUR ET AL. (2009)], Bitumen [CHANDRAWAT ET AL. (2001)] oder verschiedene Silikate [VERESHCHAGIN ET AL. (1997)]. Genereller Effekt aller dieser Zusätze ist die Verbesserung der Wasserbeständigkeit des MOC-Zements, ausgedrückt als Festigkeitsretentionsfaktor, dem Quotienten aus Druckfestigkeit nach und vor Lagerung in Wasser für einen definierten Zeitraum. Gleichzeitig wird die Erstarrung verzögert und die Druckfestigkeit im Vergleich zu reinem MOC-Zement herabgesetzt. Außerdem konnte beobachtet werden, dass sich unter Zugabe von verschiedenen Phosphaten und Aluminaten bevorzugt die 3-1-8 Phase, anstelle der zu erwartenden 5-1-8 Phase bildet [DENG (2003); DENG UND ZHANG (1996)].

Der für die verbesserte Wasserbeständigkeit verantwortliche Mechanismus ist noch ungeklärt. Im Fall der Phosphate wird spekuliert, dass die Phosphationenkonzentration zu gering ist, um eine Schutzschicht aus wasserbeständigen Magnesiumphosphatverbindungen um die MOC-Phasen zu bilden. Statt dessen geht DENG (2003) davon aus, dass sie die Mindestkonzentration an  $Mg^{2+}$  verringert, bei der die MOC-Phasen noch stabil sind. Dafür spricht, dass ab einem Anteil von 0,5 bis 1 Gew.-% Phosphat ein Sättigungseffekt eintritt und die Wasserbeständigkeit nicht mehr verbessert wird.

### 2.3.5 Anwendung

MOC-Zement ist der bekannteste und am meisten verwendete Oxysalz-Zement. Er wurde lange Zeit vorwiegend als Material für Industrieböden [SHIVELY (1916)], Panele und Mörtel für den Innenausbau verwendet [MARAVELAKI-KALAITZAKI UND MORAITOU (1999)]. Der Hauptfaktor, der eine breite Anwendung des MOC-Zements verhindert hat, ist allerdings seine geringe Widerstandsfähigkeit gegen Wasser [BEAUDOIN ET AL. (1977); DEMEDIUK ET AL. (1955)] und korrosive Einflüsse auf Metall, z.B. in Armierungen [BENSTED (2008)].

Heute liegt das Hauptanwendungsgebiet von MOC-Zement im Bereich von Dammbauwerken für Endlager in Salzstöcken [KUDLA ET AL. (2009); PRIESTEL ET AL. (2009); XIONG ET AL. (2010)], da er resistent gegenüber dem Angriff von salinaren Lösungen ist und ein ähnlich hohes E-Modul wie das umgebende Material besitzt [MATRAY UND HAMELIN (1991); MISRA UND MATHUR (2007)].

Neuere Untersuchungen beschäftigen sich auch mit der Verwendung von MOC-Zement als Adsorber, um Schadstoffe wie Chrom (VI) [HASSAN ET AL. (2006)] oder Farbstoffe [HASSAN ET AL. (2009)] aus Abwässern zu entfernen. MA ET AL. (2010) untersuchten die Verwendung von MOC-Zement zur Stabilisierung von Klärschlämmen. Daneben werden die MOC-Phasen auch als Ausgangsstoff für die Herstellung von MgO- und Mg(OH)<sub>2</sub>-Nanodrähten verwendet [CHEN ET AL. (2010); FAN ET AL. (2007)].

### 2.3.6 Karbonatisierung

Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass MOC-Zement karbonatisieren kann. Die dabei entstehenden Phasen sind Chlorartinit ( $\text{Mg}_2(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) [SUGIMOTO ET AL. (2006)] und Nesquehonit ( $(\text{MgCO}_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) [DE CASTELLAR ET AL. (1996b)]. Die Karbonatisierung ist mit Volumenausdehnung und Rissbildung verbunden. Gleichzeitig kann die Karbonatisierung eine Schutzschicht vor Auslaugung durch Wasserangriff bilden und damit die Stabilität von MOC-Zement erhöhen [DE CASTELLAR ET AL. (1996a); MARAVELAKI-KALAITZAKI UND MORAITOU (1999)]. Grundsätzlich ist für die Karbonatisierung eine hohe relative Luftfeuchte oder direkter Kontakt mit Wasser notwendig, da die MOC-Phasen nur mit in Lösung befindlichen Karbonationen reagieren [DE CASTELLAR ET AL. (1996a,b)].

## 2.4 Magnesiumoxysulfat-Zement

### 2.4.1 Phasen und Phasenstabilitäten

Für die Herstellung von Magnesiumoxysulfat-Zement (MOS-Zement) wird MgO als Metalloxid und eine MgSO<sub>4</sub>-Lösung als Säure verwendet, wobei verschiedene Magnesiumsulfathydroxidhydrate gebildet werden. Tabelle 2.2 ist eine Übersicht über MOS-Phasen für die kristallographische Daten in der ICDD-PDF 4 existieren. Auf diese soll sich im folgendem konzentriert werden. Das Magnesiumoxysulfat mit variabler Zusammensetzung tritt in der Natur als das Mineral Caminit auf. Es wird als Ausfällungsprodukt von Schwarzen Rauchern gebildet [HAYMON UND KASTNER (1986); HOHELLA ET AL. (1983); KEEFER ET AL. (1981)]. In Abbildung 2.5 sind die dazugehörigen Kri-

Tabelle 2.2: Magnesiumsulfathydroxidhydrate mit bekannten Gitterkonstanten

Zusammensetzung	Raumgruppe	Gitterkonstanten in Å	Referenz
5Mg(OH) <sub>2</sub> •MgSO <sub>4</sub> •3H <sub>2</sub> O (5-1-3)	CE	$a = 15,94; b = 3,11; c = 13,38$	WALTER-LEVY (1936)
3Mg(OH) <sub>2</sub> •MgSO <sub>4</sub> •8H <sub>2</sub> O (3-1-8)	C2/c	$a = 7,9; b = 9,82; c = 20,16;$ $\beta = 96,22^\circ$	WALTER-LEVY (1936)
xMg(OH) <sub>2</sub> •MgSO <sub>4</sub> • (1-2x)H <sub>2</sub> O (0 ≤ x ≤ 0,5)	I4/amd	$a = 5,242; c = 12,995$	HAYMON UND KASTNER (1986); KEEFER ET AL. (1981)
Mg(OH) <sub>2</sub> •2MgSO <sub>4</sub> •2H <sub>2</sub> O (1-2-2)	Pbcm	$a = 7,177; b = 9,804;$ $c = 12,775$	YUE ET AL. (2002)

stallstrukturen dargestellt, die in beiden Fällen aus unverknüpften SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Tetraedern aufgebaut sind.

Untersuchungen von URWONGSE UND SORRELL (1980a) zu Phasenstabilitäten im System MgO-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O (Abbildung 2.6) zeigen, dass bei Raumtemperatur die 3-1-8 Phase gebildet wird. Es ist dabei im Vergleich zu den MOC-Zementen nicht möglich einen Anteil von mehr als 50 Gew.-% zu erreichen, da die Löslichkeit von MgSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O mit 35,7 g/100 g H<sub>2</sub>O deutlich geringer ist als die von MgCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O mit 56 g/100 g H<sub>2</sub>O [LIDE (2005)] und bei zu hohen Sulfatkonzentrationen MgSO<sub>4</sub>•7H<sub>2</sub>O ausfällt.

Die 3-1-8 Phase ist die Tieftemperaturphase und bis 45°C stabil, darüber hinaus wird bis 120°C die 5-1-3 Phase gebildet [DEMEDIUK UND COLE (1957); KAHLE (1972)]. Wei-

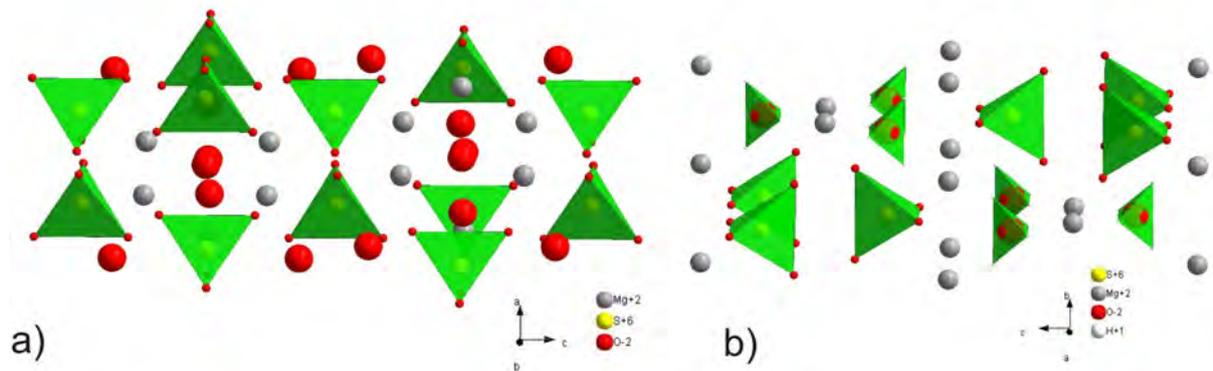


Abbildung 2.5: Kristallstruktur von MOS-Phase a)  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{MgSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und b)  $x\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot (1-2x)\text{H}_2\text{O}$

terhin wird von URWONGSE UND SORRELL (1980a) die Existenz einer 1-2-3 und 1-1-5 Phase im System  $\text{MgO}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  bei Raumtemperatur beschrieben, die als Resultat der initialen Temperaturerhöhung während der Probenmischung entstehen. Nach Untersuchungen von DEMEDIUK UND COLE (1957) bildet sich diese beiden Phasen durch die Reaktion der 5-1-3 Phase mit Sulfatlösung, ein Effekt, der bei der Bildung der 3-1-8 Phase nicht beobachtet werden konnte. Grundsätzlich sind die MOS-Phasen weniger temperaturempfindlich als die Phasen im MOC-System und zeigen auch nach 3 Monaten Kontakt mit atmosphärischem  $\text{CO}_2$  keine Karbonatisierung.

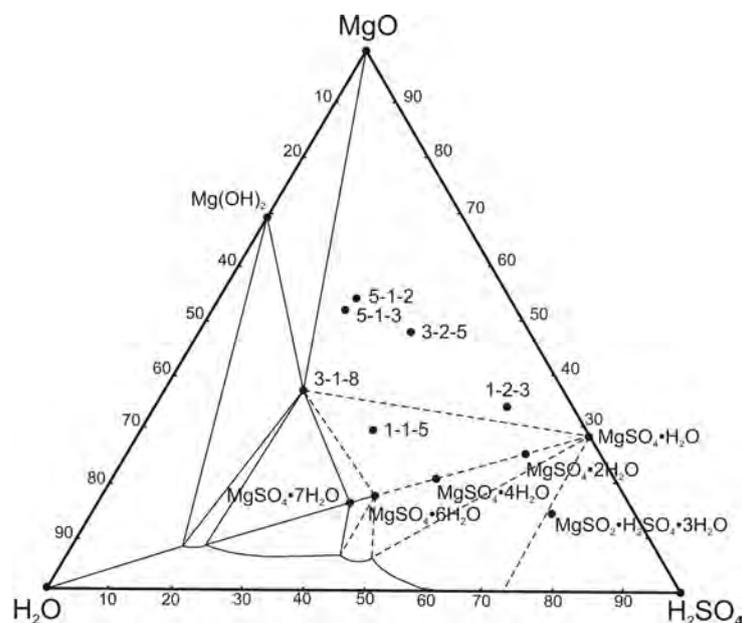


Abbildung 2.6: Phasendiagramm des Systems  $\text{MgO}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$  nach URWONGSE UND SORRELL (1980a). Angaben in Gew.-%.

### 2.4.2 Technische Eigenschaften und Anwendung

MOS-Zement ist meist von geringerer Härte als MOC-Zement, was neben der unterschiedlichen Morphologie der Phasen auch auf die geringere Löslichkeit von Magnesiumsulfat gegenüber Magnesiumchlorid zurück geführt werden kann (Kapitel 2.4.1). Daher werden verschiedenen Verfahren wie Kompaktion und Dampfbehandlung eingesetzt, um die Festigkeiten zu erhöhen. Untersuchungen von BEAUDOIN UND FELDMAN (1977); BEAUDOIN UND RAMACHANDRAN (1978) zeigen, dass Kompaktion mit Drücken zwischen 133 bis 1665 MPa eine Verringerung der Porosität, sowie eine Zunahme der Mikrohärtigkeit und des E-Moduls zur Folge haben. Die Festigkeit steigt ebenfalls mit abnehmendem Lösungs/Feststoff-Verhältnis.

Die Magnesiumoxysulfate finden aktuell als Baustoff kaum Anwendung. Sie wurden bis ca. 1988 in Deutschland zu Wand- und Dachverkleidungen verarbeitet und unter der Produktbezeichnung Sokalit vertrieben [KAHLE (1970)]. Die Magnesiumoxysulfate dienten hier als Binder für Asbest, der heute aufgrund seiner gesundheitsschädigenden Wirkung nicht mehr eingesetzt wird und aufwendig saniert werden muss [STURM ET AL. (1994)].

Magnesiumoxysulfate werden als Ausgangsstoff für die Herstellung nanoskaliger MgO-Drähten und Röhren eingesetzt [WEI ET AL. (2002)]. Diese werden als Katalysatoren oder Füllstoff für den Feuerschutz [FANG ET AL. (2008)] verwendet, sind wegen ihrer guten optoelektronischen Eigenschaften aber auch in der Halbleiterforschung interessant. Die Synthese der Magnesiumoxysulfate erfolgt hier hydrothermal [SUN UND XIANG (2008); YAN ET AL. (2007); ZHOU UND DENG (2007)].

## 2.5 Andere Oxysalz-Zemente

### 2.5.1 Magnesiumphosphat-Zemente

Magnesiumphosphat-Verbindungen besitzen den Vorteil, dass sie generell beständiger als MOC-Phasen sind [KINGERY (1950)]. Gleichzeitig führt ihre geringe Wasserlöslichkeit dazu, dass Sie nicht als Ausgangsstoff für die Herstellung saurer Lösungen eingesetzt werden können [LIDE (2005)]. Es wird daher bei der Herstellung von Magnesiumphosphat-Zement (MP-Zement) meist auf Ammoniumdihydrogenphosphat [MESTRES UND GINEBRA (2011); ARUN UND SEUNG (2003)] oder Natriumdihydrogenphosphat [QIAO ET AL. (2009)] zurückgegriffen. Als Base dient auch hier MgO.

Verwendet man  $H_3PO_4$  und MgO als Ausgangsstoff, um einen Eintrag von Fremdionen zu vermeiden, findet eine stark exotherme Reaktion statt [KINGERY (1950)]. Es wird ein Zement gebildet, der nach Untersuchungen von FINCH UND SHARP (1989) bei einem  $H_3PO_4$ /MgO-Molverhältnis von 1 in Wasser löslich ist und aus  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ , MgO und einem Anteil amorpher Phase besteht. Die Reaktion verläuft nach Gleichung 2.3. Die Reaktionsrate des Zements und damit auch seine Festigkeit wird vom pH-Wert der verwendeten Säure und der Reaktivität des MgO beeinflusst [FINCH UND SHARP (1989); RAMACHANDRAN ET AL. (2002)].



BROWN ET AL. (1993) haben umfangreiche Untersuchungen zu den Phasenstabilitäten im gesamten MgO- $P_2O_5$ - $H_2O$  System bei 25°C durchgeführt. Die im Gleichgewicht vorliegenden Phasen sind  $Mg(H_2PO_4)_2$ ,  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $Mg(H_2PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$  und  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ . Alle Phasen, mit Ausnahme von  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ , weisen eine inkongruente Löslichkeit auf. Im Gegensatz zu den anderen Systemen treten keine Hydroxidhydrate auf.

MP-Zemente werden als Dentalzemente, Feuerfestmaterialien, Isoliermaterial oder schnell härtender Zement für Reparaturen eingesetzt [MESTRES UND GINEBRA (2011); QIAO ET AL. (2010); BUJ ET AL. (2009); ABDELRAZIG ET AL. (1988)].

### 2.5.2 Magnesiumoxynitrat

Anstelle von Sulfat und Chlorid kann auch Magnesiumnitrat als saure Lösung zur Herstellung eines Oxysalz-Zementes verwendet werden. Analog zu den anderen Systeme-

men bilden sich Magnesiumnitrathydroxidhydrate, deren Kristallstrukturen ungeklärt sind und die eine nicht stöchiometrische Zusammensetzung aufzuweisen scheinen [PETROV ET AL. (1989)]. So hergestellter Zement bindet bei hohen Nitrat-Konzentrationen und Lösungs/Feststoff-Verhältnissen von 3,4 innerhalb von 24 h ab. Geringere Lösungskonzentrationen, sowie eine Verringerung des Lösungs/Feststoff-Verhältnisses verlängert die Abbindedauer auf 72 h. Die dabei auftretende Phase ist ein unbekanntes Magnesiumnitrathydroxidhydrat [HOLCOMBE (1978a)] .

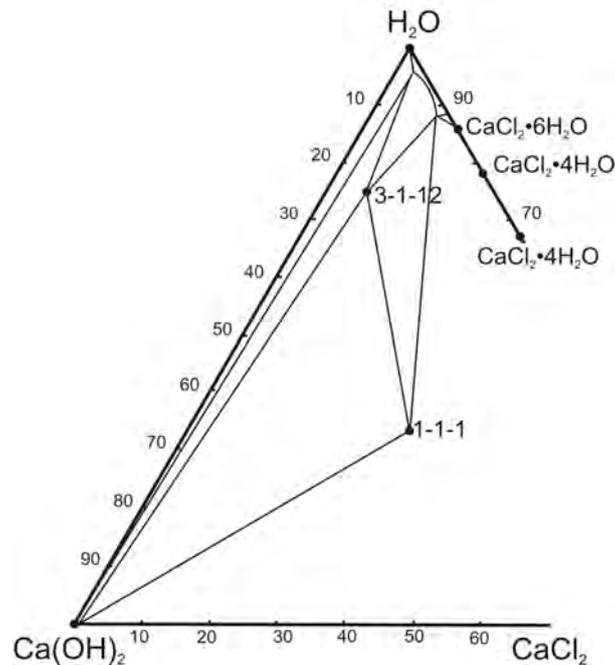


Abbildung 2.7: Ternäres Phasendiagramm des Systems  $\text{CaO-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  nach BIRNIN-YAUI UND GLASSER (1991). Angaben in Mol.-%.

### 2.5.3 Calciumoxychlorid

Neben Magnesiumoxid, kann auch Calciumoxid als basisches Ausgangsmaterial für Oxysalz-Zemente verwendet werden. In Kombination mit  $\text{CaCl}_2$  Lösung werden zwei Calciumchloridhydroxidhydrate gebildet, deren Zusammensetzung von MONOSI UND COLLEPARDI (1990) als  $\text{Ca(OH)}_2\cdot\text{CaCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1-1-1) und  $3\text{Ca(OH)}_2\cdot\text{CaCl}_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (3-1-12) angegeben werden (Abbildung 2.8), in einer Arbeit von SHI (2001) dagegen als  $3\text{Ca(OH)}_2\cdot\text{CaCl}_2\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (3-1-9). Die 1-1-1 Phase wird gebildet, wenn für die Synthese ein sehr niedriges Wasser/Feststoff-Verhältnis verwendet wird [BROWN ET AL. (1993)]. Ein Phasendiagramm für dieses System wurde von BIRNIN-YAUI UND GLASSER (1991) erstellt und ist in Abbildung 2.7 wiedergegeben. Angaben zu einer wasserfreien und einer wasserhaltigen Calciumoxychlorid-Phase finden sich bereits bei

ZAHORSKY (1893).

Die 3-1-12 Phase kristallisiert als Plättchen oder Nadeln und zerfällt bei Raumtemperatur unter Luftatmosphäre [SUTTER ET AL. (2006a); MONOSI UND COLLEPARDI (1990); SHI (2001)]. Sie kann gebildet werden, wenn Tausalz auf Betonfahrbahnen aufgebracht wird und ist ein Grund für auftretende Schädigungen, da  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aufgelöst wird und Calciumoxychloridhydrat unter großer Volumenzunahme in den Poren gebildet wird [SUTTER ET AL. (2006b)]. .

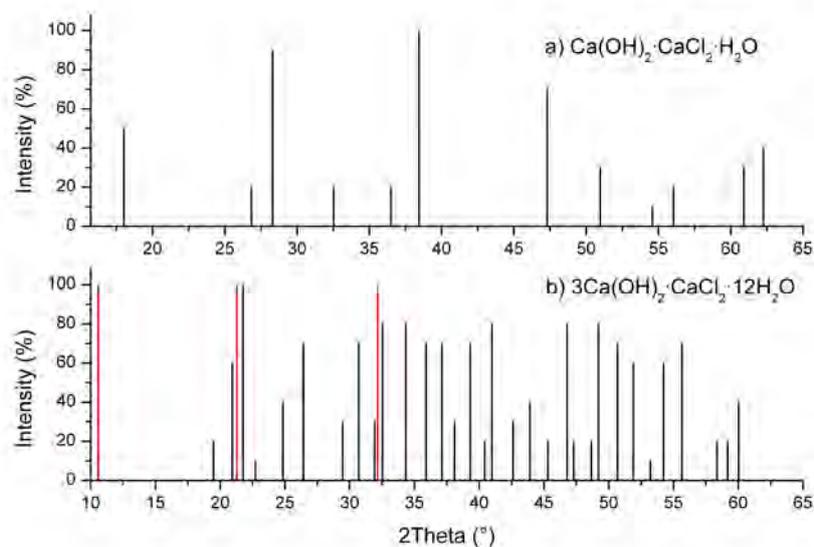


Abbildung 2.8: Peakpositionen und Intensitäten der Calciumoxychloride aus der ICDD-PDF 4 Datenbank a)  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (PDF 00-002-1099) b)  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  aus PDF 00-002-0280 schwarz gekennzeichnet und von MONOSI UND COLLEPARDI (1990) rot gekennzeichnet

## 2.6 Magnesiumoxid als Ausgangsstoff

Der Großteil des industriell verwendeten  $\text{MgO}$  wird aus natürlich vorkommenden Lagerstätten von Magnesit und Brucit gewonnen oder aus Meerwasser gefällt [BHATTI ET AL. (1984)]. Man unterscheidet reaktives, bei niedrigen Temperaturen kalziniertes  $\text{MgO}$  und tot gebranntes, unreaktives  $\text{MgO}$ , das typischerweise bei Temperaturen über  $1000^\circ\text{C}$  hergestellt wird [SHAND (2006)].

Die Reaktivität von Magnesiumoxid wird neben der thermischen Behandlung von der Partikelgröße, Kristallitgröße, enthaltenen Verunreinigungen, Defekten in der Kristallstruktur, sowie der Art des Ausgangsmaterials beeinflusst [GLASSON (1961); GREEN

(1983); ALVARADO ET AL. (2000); SHAND (2006); BOCANEGRA-BERNAL (2008)]. Um die Reaktivität von MgO als Ausgangsstoff für Oxysalz-Zemente zu bestimmen, können verschiedenen Methoden eingesetzt werden. Mittels BET kann die spezifische Oberfläche bestimmt werden [GLASSON (1961)]. HARPER (1967) verwendet die Adsorption von Iod in einer CCl<sub>4</sub>-Lösung mit anschließender Titration als Mittel zur Reaktivitätsbestimmung. ALEGRET ET AL. (1984) stellt eine Wasser-MgO Suspension her und gibt verdünnte Salzsäure hinzu. Über Messung der Dauer, bis die Suspension den pH-Wert 7 erreicht hat und der pH-Wert-Schwankung in dieser Zeit, kann abgeschätzt werden, ob Hydratation des MgO oder Säureangriff der HCl die vorrangig ablaufende Reaktion ist.

CHAU UND LI (2008b) verwenden eine vereinfachte pH-Wert-Messmethode, um die Reaktivität von MgO zu überprüfen. Über die Zeit, die eine Suspension aus verdünnter Säure und MgO benötigt um pH 7 zu erreichen, wird das Ausgangsmaterial in 4 Klassen unterteilt. Für Industrieanwendungen wird eine Reaktionszeit von 90 bis 240 s empfohlen. In allen Arbeiten wird fest gestellt, dass eine deutliche Korrelation zwischen Brenntemperatur und Reaktivität besteht, die Werte aber für MgO aus unterschiedlichen Quellen trotz gleicher thermischer Behandlung stark voneinander abweichen können.

Üblich ist auch die Verwendung von Zitronensäure zur Bestimmung der Reaktivität [ZHU ET AL. (2013)]. Hierbei wird MgO mit verdünnter Zitronensäure vermischt und Phenolphthalein als pH-Indikator zugegeben. Die Reaktion von MgO mit Magnesiumcitrat erhöht den pH-Wert der Lösung und die Geschwindigkeit des Farbwechsels des Indikators gibt dann die Reaktivität an. Die Hochreaktives MgO als Ausgangsstoff führt durch die sehr schnelle Hydratation zu einer geringen Festigkeit und erhöht den Lösungsbedarf, um Normsteife zu erhalten. Sehr unreaktives MgO führt dagegen zu sehr langen Hydratationszeiten und einem herabgesetzten Lösungsbedarf [HARPER (1967); ALEGRET ET AL. (1984); CHAU UND LI (2008b)].

## 3 Experimentelle Methoden

### 3.1 Röntgenpulverdiffraktometrie

Für alle Röntgenbeugungsmessungen (XRD-Messungen) wurde das Diffraktometer X'Pert Pro MPD mit X'Celerator Detektor der Firma PANalytical B.V, entweder in Bragg-Brentano oder in Transmissionsgeometrie verwendet. Die Bragg-Brentano Geometrie wurde standardmäßig eingesetzt, Transmissionsanordnung nur für die Messung von COC (Graph 4.5) und der in-situ Hydratation von MOC-Zement (Graph 4.16). Die Geräteparameter für Bragg-Brentano Geometrie sind in Tabelle 3.1 und für Transmission in Tabelle 3.2 angegeben. Soweit nicht anders angegeben, wurden für die Pulveraufnahmen Backloading- Probenträger mit einem Durchmesser von 17mm verwendet.

Tabelle 3.1: Geräteparameter X'Pert Pro MPD in Bragg-Brentano Geometrie

Strahlung:	Cu $K\alpha$
Betriebsspannung:	45 kV
Betriebsstrom:	40 mA
Filter:	Ni
Messbereich:	5-90 $^{\circ}2\theta$
Probenpräparation:	Backloading
Probendurchmesser:	17 mm
Goniometerradius:	240 mm
primäre und sekundäre Sollerblende:	0,04 rad
primäre und sekundäre Divergenzblende:	variabel, 10 mm bestrahlte Länge
Schrittweite:	0,017 $^{\circ}2\theta$
Maske:	10 mm

Die Nullpunktjustage des Diffraktometers erfolgte mit Hilfe eines externen Standards aus gepresstem Silizium der Firma PANalytical. Die Kontrolle der Peakposition und Intensität in Abhängigkeit von  $2\theta$  wurde mit dem  $Al_2O_3$  *Standard Reference Material 1976* des National Institutes of Standards and Technology (NIST) durchgeführt und ist notwendig für eine akkurate Gitterkonstantenbestimmung. Weiterhin wurde Silizium (FLUKA 99,999%,  $a=5,4309\text{\AA}$ ) als interner Standard für die Bestimmung des amorphen Anteils der quantifizierten MOC-Proben und zur Korrektur des Präparathöhenfehlers bei der Charakterisierung der Reinphasen verwendet. Für die Bestimmung der Reference Intensity Ratio (RIR-Wert) der Reinphasen wurde  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (FLUKA, p.a.)

Tabelle 3.2: Geräteparameter X'Pert Pro MPD in Transmissionsgeometrie

Strahlung:	Cu K $\alpha$
Betriebsspannung:	45kV
Betriebsstrom:	40mA
Messbereich:	5-85 °2 $\theta$
Probenpräparation:	zwischen zwei Kaptonfolien
Goniometerradius:	240 mm
primäre und sekundäre Sollerblende:	0,04 rad
primäre Divergenzblende:	0,5°
fokussierender Spiegel	

verwendet.

Die qualitative Auswertung erfolgte mit dem Programm X'Pert Highscore Plus der Firma PANalytical Version 3.0.4. Die Position der Peaklagen, sowie die integrale Intensität für Charakterisierung der Reinphasen wurde mit Topas 2.0 der Firma Bruker AXS bestimmt, die Indizierung selbst mit dem CRYSFIRE Powder Indexing System von R. Shirley [BERGMANN ET AL. (2004)] durchgeführt. Die Verfeinerung der Gitterkonstanten erfolgte nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate mit Celref V3 von J. Laugier and B. Bochu [ALTERMATT UND BROWN (1987)].

### 3.1.1 In-situ Hydratation

Für die In-situ Hydratation wurde in Bragg-Brentano Geometrie und Transmissionsgeometrie gemessen. Der Probenträger für die Reflexionsmessungen wurde mit der Zementmischung gefüllt und anschließend mit einer Kaptonfolie abgedeckt, um eine Austrocknung der Probe zu verhindern [RAAB (2010)]. In Transmissionsgeometrie wurde die Probe in einer dünnen Schicht zwischen zwei Kaptonfolien gespannt und anschließend durchstrahlt (Abbildung 3.1). Beide Probenträger wurden von der Firma PANalytical B.V. hergestellt.

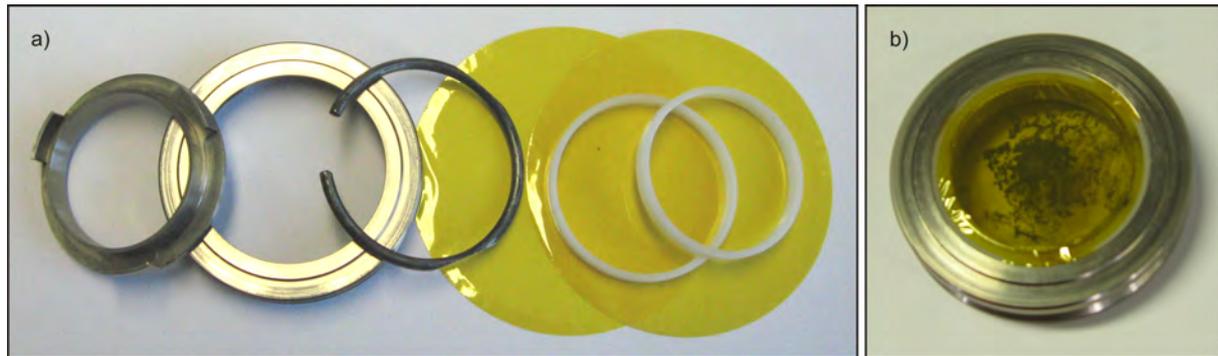


Abbildung 3.1: a) Einzelteile des Probenträgers für Transmissionsmessungen b) Probenträger für Transmissionsmessungen präpariert mit Si-Pulver

Tabelle 3.3: Für die Rietveldverfeinerungen verwendete Kristallstrukturdaten.

Phase	ICSD/PDF	Referenz
5-1-8	241169	SUGIMOTO ET AL. (2007)
3-1-8	24668	DE WOLFF UND WALTER-LEVY (1953)
Mg(OH) <sub>2</sub>	77086	ZHUKHLISTOV ET AL. (1997)
MgO	9863	KERN ET AL. (1993)
Si	60385	MORRIS ET AL. (1976)

### 3.1.2 Quantifizierung

Zur Quantifizierung mittels Rietveldmethode [RIETVELD (1967)] wurden die Programme AutoQuan 2.7.0 und Highscore Plus 3.0.4 verwendet. AutoQuan basiert auf dem Programm BGMN [TAUT ET AL. (1998)] und verwendet einen Fundamentalparameteransatz [CHEARY UND COELHO (1992)], während Highscore Plus Peakprofilfunktionen verwendet [SANCHEZ-BAJO UND CUMBRERA (1997)]. In Tabelle 3.4 sind die verfeinerten Parameter für die Quantifizierung mit AutoQuan und Highscore Plus aufgelistet.

Tabelle 3.4: Verfeinerte Parameter in AutoQuan und Highscore Plus

AutoQuan	Highscore Plus
Gitterkonstanten	Gitterkonstanten
Nullpunktverschiebung	Nullpunktverschiebung
Vorzugsorientierung (Spherical Harmonics)	Vorzugsorientierung (March/Dollase)
isotrope Kristallitgröße	Pseudo Voigt Profildfunktion (U,W)

Für alle Verfeinerungen wurden die selben Kristallstrukturdaten, abhängig von den auftretenden Phasen verwendet. Sie sind in Tabelle 3.3 gelistet.

Für die Quantifizierung des amorphen Anteils mittels Rietveldmethode wurde 20 Gew.-% Silizium als innerer Standard verwendet, da es keine wichtigen Peaks der in Probe auftretenden Phase überlagert. Nach WESTPHAL ET AL. (2009) ist 20 Gew.-% der optimale Gehalt für Proben mit einem amorphen Anteilen zwischen 10 und 30 Gew.-%, da er die größtmögliche Genauigkeit bei der Bestimmung des amorphen Anteils gewährleistet. Silizium hat zusätzlich den Vorteil, die Probe aufgrund der unterschiedlichen Färbung gut auf Homogenität geprüft werden kann.

Um den Einfluss der Präparation auf die Reproduzierbarkeit der Rietveldverfeinerungen überprüfen zu können, wurde eine MOC-Zement Probe aus MgO und MgCl<sub>2</sub> 3 mol/l bei einem L/F-Wert von 1 ml/g hergestellt. Die Herstellungstemperatur des MgO war 800 °C. Diese Probe wurde nach einer Hydratationsdauer von 36 h von Hand aufgemörsert, mehrfach präpariert und anschließend mittels XRD gemessen. Die Auswertung erfolgte mit AutoQuan und Highscore Plus, um die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung zusätzlich in Abhängigkeit des verwendeten Berechnungsansatzes überprüfen zu können (Tabelle 3.5).

Es zeigt sich, dass die Standardabweichung der Ergebnisse ohne die Bestimmung des amorphen Anteils sowohl für den Fundamentalparameteransatz (Tabelle 3.5 1a), als auch bei der Verwendung von Peakprofilen (Tabelle 3.5 1b) sehr gering ist. Die Quantifizierung mit Peakprofilen führt dabei zu einem systematisch höheren Anteil der 5-1-8 Phase von ca. 3 Gew.%. Bei der Zumischung von Si als internem Standard erhöht sich die Standardabweichung bei beiden Berechnungsansätzen auf ca. 2 Gew.-% für die 5-1-8 Phase und 1 Gew.-% für Mg(OH)<sub>2</sub> (Tabelle 3.5 2a und b). Die bestimmten Mittelwerte der beiden unterschiedlichen Berechnungsansätze stimmen gut überein und liegen innerhalb der Standardabweichung. Der theoretische Phasenbestand der verwendeten Probe, ausgehend von einer vollständigen Kristallisation aller Phasen, beträgt 72 Gew.-% 5-1-8 Phase und 26 Gew.-% Mg(OH)<sub>2</sub> (Tabelle 4.5).

### 3.1.3 Kristallitgröße

Für die Bestimmung der mittleren Kristallitgröße wurde das Programm AutoQuan verwendet. Die Berechnung erfolgt basierend auf dem von SCHERRER (1918) erstmals beschriebenen Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite der Reflexe ( $FWHM = Full\ With\ at\ Half\ Maximum$ ) und der Kristallit- bzw. Domänengröße des zu untersuchenden

Tabelle 3.5: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung ohne und mit internem Standard zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit. Bei Probe 1 - Wiederholung 1 bis 3 handelt es sich um Mehrfachmessungen der selben Probe ohne erneute Präparation. Proben 1 bis 3 bzw. 5 wurden jeweils neu präpariert.

1a)				1b)					
Autoquan	5-1-8	Mg(OH) <sub>2</sub>	R <sub>w,p</sub>	Highscore	5-1-8	Mg(OH) <sub>2</sub>	R <sub>w,p</sub>		
Proben	[Gew.-%]	[Gew.-%]		Proben	[Gew.-%]	[Gew.-%]			
1	Wdh. 1	62,7	37,3	7,3	Wdh. 1	65,6	34,4	9,8	
	Wdh. 2	62,7	37,3	7,3	Wdh. 2	65,2	34,8	9,6	
	Wdh. 3	62,8	37,2	7,2	Wdh. 3	65,5	34,5	9,6	
2		62,3	37,7	7,4	2		65,3	34,7	9,4
3		62,4	37,6	7,2	3		65,1	34,9	9,1
		62,6±0,2	37,4±0,2			65,3±0,2	34,7±0,2		

2a)				2b)				
Autoquan	5-1-8	Mg(OH) <sub>2</sub>	R <sub>w,p</sub>	Highscore	5-1-8	Mg(OH) <sub>2</sub>	R <sub>w,p</sub>	
Proben	[Gew.-%]	[Gew.-%]		Proben	[Gew.-%]	[Gew.-%]		
1	Wdh. 1	50,4	28,3	21,3	6	21,3	6	
	Wdh. 2	50,2	28,5	21,3	6,15	21,3	6,15	
	Wdh. 3	49,8	28,7	21,5	6,07	21,5	6,07	
2		53,4	30,6	15,9	6,16	15,9	6,16	
3		51	28,3	20,8	5,92	20,8	5,92	
4		54,6	30,3	15,1	6,14	15,1	6,14	
5		53,9	30,7	15,6	6,14	15,6	6,14	
		51,9±2	29,3±1,1	18,8±3		53,4±1,8	28,8±1,2	17,8±3,1

Materials (Gleichung 3.1).

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.1)$$

Die Berechnung in AutoQuan basiert auf der mittleren Säulenlängenverteilung  $I(s)$  (Gleichung 3.2) [BERTAUT (1950)].  $D$  ist hier die Länge einer kohärent beugenden Säule senkrecht zur reflektierenden Netzebene,  $\rho_v(D)$  der entsprechende Volumenanteil.

$$I(s) = \int_0^{\infty} \frac{\sin^2(\pi Ds)}{(\pi s)^2} \cdot \frac{\rho_v(D)}{D} dD \quad (3.2)$$

Unter Annahme eines kugelförmigen Kristallits kann daraus die mittlere Kristallitgröße  $\bar{D}$  abgeleitet werden (Gleichung 3.3).

$$\bar{D} = \frac{4}{3\pi b_1} \cdot \frac{1 + 2\sqrt{k_1}}{(1 + \sqrt{k_1})^2} \quad (3.3)$$

## 3.2 Thermoanalyse

Um den Wassergehalt der synthetisierten Reinphasen anhand des temperaturabhängigen Gewichtsverlustes zu bestimmen wurde das Thermoanalyse-System TG/DTA 320U der Firma SEIKO verwendet. Bei den ermittelten Dehydratations- bzw. Zersetzungstemperaturen wurden die Maxima der ersten Ableitung verwendet. Die Heizrate betrug 10%/min, die Starttemperatur lag bei 25°C. Das Tiegelmaterial war Platin und das verwendete Spülgas synthetische Luft aus einer Gasflasche.

## 3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurde eingesetzt, um die Morphologie der Reinphasen und der Mikrostruktur der verschiedenen Zemente zu untersuchen. Außerdem wurde zusätzlich Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) verwendet, um Inhomogenitäten in der chemischen Zusammensetzung der Zemente zu untersuchen. Für die Untersuchungen wurde ein Gerät der Firma JEOL vom Typ JSM 6300 verwendet.

## 3.4 Cryotransfer-Rasterelektronenmikroskopie

Um die Entwicklung der Zementmikrostruktur während des Abbindens untersuchen zu können, wurde Cryotransfer-Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt [FYLAK (2011)]. Die Messungen wurden an einem LEO 1525 mit InLens-Detektor der Zentrum für

Werkstoffanalytik Lauf GmbH in Lauf a. d. Pegnitz durchgeführt, sowie an dem im Abschnitt 3.3 beschriebenen JSM 6300 (Abbildung 3.2).

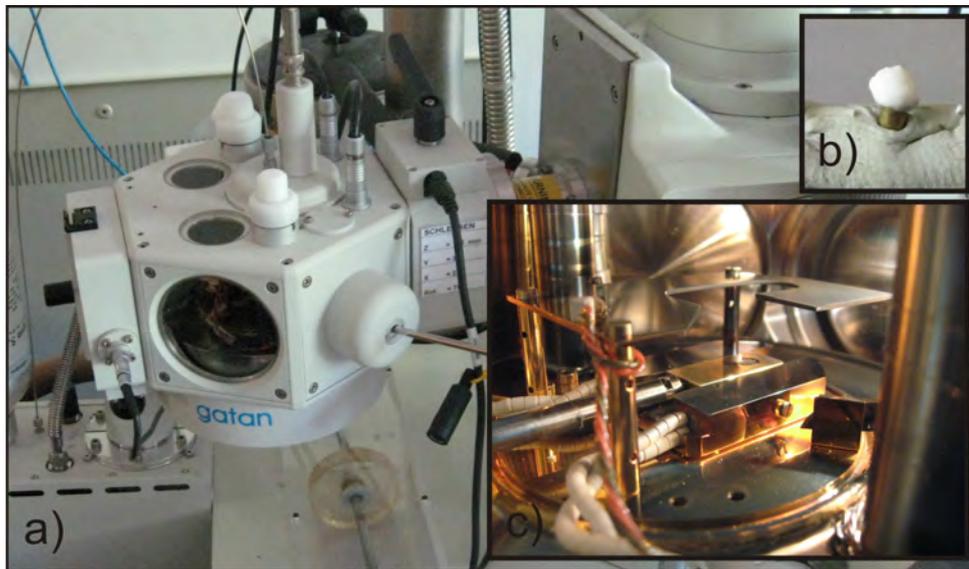


Abbildung 3.2: a) Transferkammer für Cryo-REM b) Präparierte Probe für Cryo-REM c) Sputtern der Probe in Transferkammer

Bei dem hierfür verwendeten Transfersystem handelt es sich jeweils um eine Alto 1000 Anlage der Firma Gatan GmbH.

Die Cryotransfermethode kann für die Untersuchung von wasserhaltigen und nicht hochvakuumstabilen Proben verwendet werden. Der frische Zementleim wird in eine Messingöse präpariert (Abbildung 3.2 b) und bis zum gewünschten Hydratationspunkt bei >98% Luftfeuchte gelagert. Danach wird die Probe in überkritischem Stickstoff (-210°C) eingefroren und die Hydratationsreaktion gestoppt. Diese Präparationsmethode wird als Plunge-freezing bezeichnet [ROOS UND MORGAN (1990)]. Die Probe wird in die Präparationskammer überführt und bei -160 bis -165°C aufgebrochen, um eine frische, artefaktfreie Oberfläche zu erhalten. Die Temperatur in der Kammer wird anschließend auf -90°C erhöht und die Oberfläche der Probe für ca. 10 min sublimiert, um die Mikrostruktur klar hervortreten zu lassen. Nach dem Sputtern mit Platin wird die Probe in das REM geschleust und bei ca. -160°C untersucht [GÖSKE ET AL. (2001); FYLAK ET AL. (2006); PÖLLMANN ET AL. (2007)].

Bei konstanten Präparationsparametern ist die Reproduzierbarkeit der Messungen sehr gut. Artefakte können vor allem durch Luftblasen entstehen, die isolierende Bereiche bilden und durch mechanische Deformation während des Aufbrechens der Probe [FYLAK (2011)]

### 3.5 Kalorimetrie

Für die Untersuchung der Hydratationswärme wurden isoperibole Wärmeflusskalorimeter nach KUZEL (1984) und PÖLLMANN ET AL. (1991) eingesetzt. Lösung und Feststoff wurden erst auf Kalorimetertemperatur (20°C) equilibriert und anschließend extern gemischt, um eine gute Homogenisierung der Probe zu gewährleisten [FY-LAK (2011)]. Untersuchungen mit abweichender Umgebungstemperatur wurden in einem temperierbaren Wärmeleitungs-Kalorimeter durchgeführt [SCHMIDT UND PÖLLMANN (2008)]. Es wurden Kunststoff-Kalorimetertöpfe anstelle von Kupfer eingesetzt, um die Proben für weitere Untersuchungen aus den Tiegeln entfernen zu können und eine Reaktion zwischen MOC-Zement und dem Kupfer zu verhindern.

Die Kalibrationskonstanten der Kalorimeter für die Umrechnung von Spannung in Wärme wurden mit einem Kalibrationswiderstand von 10 k $\Omega$  und einer Spannung von 10 V ermittelt. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm SEP 2.3 Mesicon von M. Ecker.

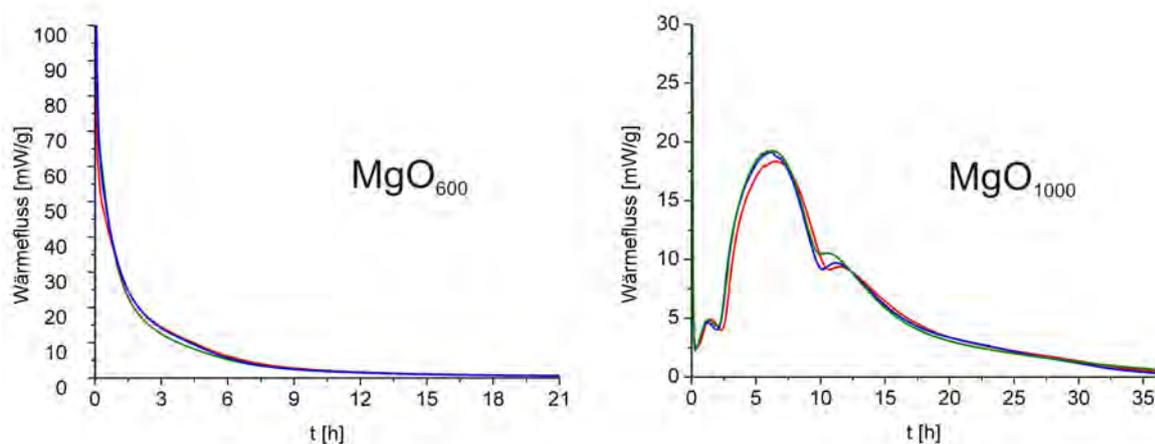


Abbildung 3.3: Wiederholungsmessungen zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit von Kalorimetriedaten. Proben hergestellt aus MgO<sub>600</sub> und MgO<sub>1000</sub> mit 3 mol/l MgCl<sub>2</sub> bei L/F=1 ml/g.

Um die Reproduzierbarkeit der Kalorimetermessungen zu überprüfen, wurden verschiedene Messungen dreifach durchgeführt (Abbildung 3.3). Es zeigt sich, dass im Bereich der Hydratationsmaxima geringe Abweichungen im Wärmefluss auftreten können. Die Abweichung der Wärmemenge liegt zwischen 0,5 und 3,7% und nimmt mit zunehmender Reaktivität des MgO zu (Abbildung 3.6).

Tabelle 3.6: Wärmemenge und Standardabweichung von Wiederholungsmessungen mit 3 mol/l  $\text{MgCl}_2$  bei  $L/F=2$  ml/g hergestellt aus  $\text{MgO}_{600}$ ,  $\text{MgO}_{800}$  und  $\text{MgO}_{1000}$

	Wärmefluss [J/g]			$\sigma_{\text{Wärmefluss}}$
	1	2	3	
$\text{MgO}_{600}$	492,8	519,3	530,3	19,3
$\text{MgO}_{800}$	683,8	681,2	693,9	6,7
$\text{MgO}_{1000}$	810,9	809,6	816,6	3,7

### 3.6 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche der als Ausgangsmaterial verwendeten Oxide wurde nach der BET-Methode bestimmt (BRUNAUER ET AL. (1983)). Es wurde ein MICROMERITICS Ein-Punkt-Messgerät verwendet, als Adsorbtivgas diente Stickstoff (Abbildung 4.1).

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Charakterisierung der Ausgangsstoffe

#### 4.1.1 Magnesiumoxid

Das für diese Arbeit verwendete Magnesiumoxid wurde aus Magnesiumhydrogencarbonat ( $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) hergestellt und stammt von Jenapharm Laborchemie Apolda. Das daraus hergestellte MgO enthielt nach 2 h bei  $1100^\circ\text{C}$  97,1 Gew.-% MgO, 1,89 Gew.-% CaO, 0,71 Gew.-%  $\text{SO}_3$ , 0,21 Gew.-%  $\text{SiO}_2$ , 0,05 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Das  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurde bei Temperaturen von 600 bis  $1100^\circ\text{C}$  für 2 h kalziniert und anschließend an Luft abgekühlt. Das MgO wird in dieser Arbeit zur Unterscheidung als  $\text{MgO}_{600}$  bis  $\text{MgO}_{1100}$  bezeichnet.

In Abbildung 4.1 wird der Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die spezifische Oberfläche und die mittels Rietveld-Methode bestimmte Kristallitgröße deutlich. Die spezifische Oberfläche fällt linear mit der Temperatur von 82,8 auf  $7,3 \text{ m}^2/\text{g}$ , während die Kristallitgröße zunimmt. Der selbe Trend wird auch bei Betrachtung der Partikelgröße unter dem Rasterelektronenmikroskop deutlich. (Abbildung 4.2)

Die Ergebnisse für die spezifische Oberfläche befinden sich in guter Übereinstimmung mit der Arbeit von GLASSON 1961, es ist allerdings zu beachten, dass Magnesiumoxide aus verschiedenen Quellen bei gleicher thermischer Behandlung stark unterschiedliche spezifische Oberflächen aufweisen können, was einen direkten Vergleich schwierig macht (Abschnitt 2.6).

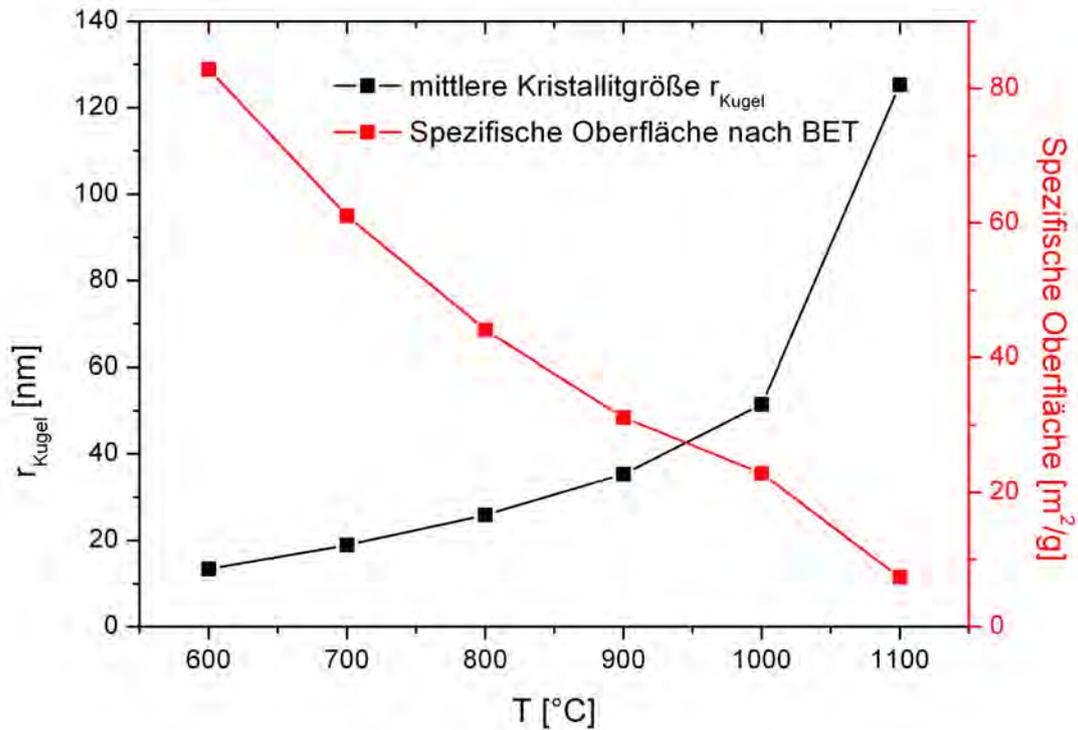


Abbildung 4.1: Kristallitgröße und spezifische Oberfläche von MgO in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur

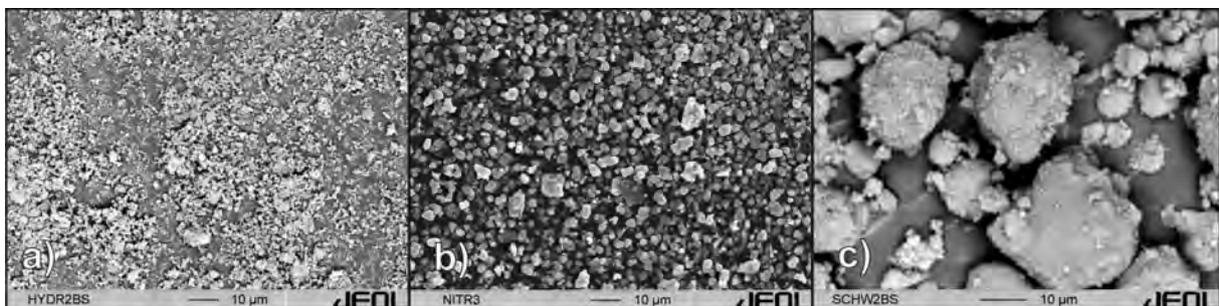


Abbildung 4.2: Vergleich der Partikelgröße in REM-Aufnahmen von a)  $\text{MgO}_{600}$  b)  $\text{MgO}_{800}$  c)  $\text{MgO}_{1100}$

### 4.1.2 Saure Lösungen

Die Magnesiumchloridlösungen verschiedener Konzentration wurden aus Magnesiumchlorid-Hexahydrat (Merck, p.A.  $\geq 99\%$ ) hergestellt. Der Wassergehalt wurde über den Glühverlust bestimmt. Er betrug 80,23 Gew.-%, was gut mit dem theoretischen Wert von 80,17 übereinstimmt. Die Dichte der Lösungen und ihr pH-Wert wurde in Abhängigkeit der Konzentration bei 20 °C mit einem Pyknometer bestimmt (Abbildung 4.3). Es zeigt sich eine lineare Abhängigkeit beider Werte von der Konzentration in dem gewählten Konzentrationsbereich. Die Dichte liegt in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten (PHANG UND STOKES (1980)). Die von PHANG UND STOKES (1980) gemessenen Wert bei 25 °C betragen 1,19 g/ml<sup>3</sup> für eine Lösungskonzentration von 2,75 mol/l, 1,23 g/ml<sup>3</sup> für 3,3 mol/l und 1,29 g/ml<sup>3</sup> für 4,2 mol/l. Die aus der Gleichung in Abbildung 4.3 berechneten Dichten für dieselben Konzentrationen betragen jeweils 1,2 g/ml<sup>3</sup>, 1,23 g/ml<sup>3</sup> und 1,28 g/ml<sup>3</sup>. Für alle weiteren Berechnungen wurden die gemessenen Dichtewerte verwendet.

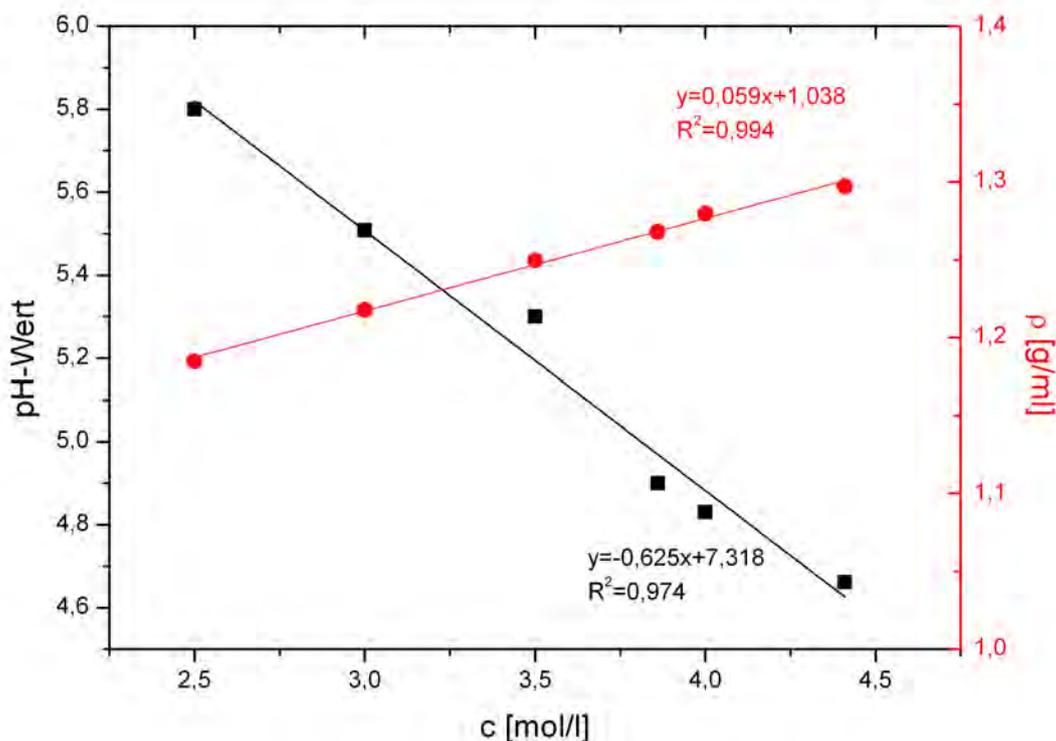


Abbildung 4.3: Dichte und pH-Wert von MgCl<sub>2</sub>-Lösung in Abhängigkeit der Konzentration, 5,1 mol/l entspricht gesättigter Lösung

Die Magnesiumsulfatlösungen verschiedener Konzentration wurden aus Magnesiumsulfat-Heptahydrat (Sigma-Aldrich, p.A.  $\geq 99\%$ ) hergestellt, die entsprechenden Magnesiumnitratlösungen aus Magnesiumnitrat-Hexahydrat (Sigma-Aldrich, p.A.  $\geq 99\%$ ). Der Wassergehalt wurde ebenfalls über den Glühverlust bestimmt. Dieser betrug für Magnesiumsulfat-Heptahydrat 83,71 Gew.-% (theoret. 83,65 Gew.-%) und für Magnesiumnitrat-Hexahydrat 84,31 Gew.-% (theoret. Wert 84,28 Gew.-%).

## 4.2 Synthese und Charakterisierung der Reinphasen

### 4.2.1 Calciumchloridhydroxidhydrat

Die Synthese von Calciumchloridhydroxidhydrat  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  (3-1-15) erfolgte, indem 0,2 g CaO unter Rühren zu 40 ml  $\text{CaCl}_2$ -Lösung mit einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  gegeben und darin gelöst wurden. Die Konzentration der Lösung betrug 3 mol/l. Direkt nach dem Abkühlen begannen transparente, farblose Nadeln auszukristallisieren, die sich außerhalb der Mutterlösung bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten zersetzen.

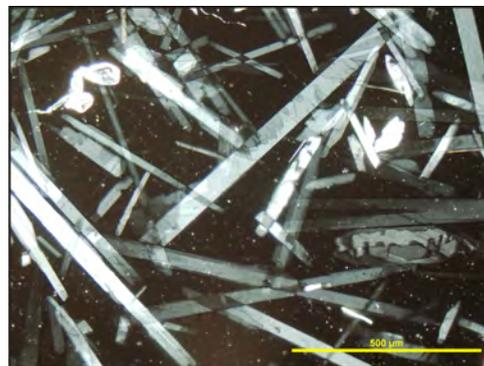


Abbildung 4.4: Lichtmikroskopaufnahme von COC unter gekreuzten Polarisatoren

Untersuchungen im Polarisationsmikroskop (Abbildung 4.4) zeigen, dass die Nadeln plattig ausgebildet sind, gute Spaltbarkeit aufweisen und gerade auslöschten, was auf ein wirteliges Kristallsystem schließen lässt. Die Nadeln wurden in der Mutterlösung mikroskopiert um den Zerfall an der Luft zu verhindern.

Die Verbindung wurde bereits in der Literatur beschrieben (MONOSI UND COLLEPARDI (1990); SHI (2001)), ihre Gitterkonstanten jedoch noch nicht bestimmt (Kapitel 2.5.3). Daher wurden Röntgenaufnahmen in Transmissions- und in Reflexionsgeometrie jeweils in Mutterlösung durchgeführt (Kapitel 3.1.1). In beiden Fällen war die Probe mit Kapton-Folie abgedeckt und enthielt Mutterlösung um eine Zersetzung des COC zu verhindern. Die Aufnahme in Reflexionsgeometrie macht deutlich, dass es sich um eine Schichtverbindung handelt (Abbildung 4.5). Aufgrund der extremen Vorzugsorientierung sind nur wenige weitere Peaks sichtbar. Daher wurde für die Indizierung und Bestimmung der Gitterkonstanten die Aufnahme in Transmissionsgeometrie verwendet.

Das Ergebnis ist in Tabelle 4.1 dargestellt, die indizierten Peaks sind im Anhang B.1 gelistet.

Die Chemische Zusammensetzung wurde über Ionenchromatographie und Glühverlust gemessen, um den Anteil an  $\text{H}_2\text{O}$ , Cl und Ca zu bestimmen (Tabelle 4.1).  $\text{CaO}_{\text{berechnet}}$  wurde aus  $\text{Ca}_{\text{IC}}$  berechnet. Die Formel von COC kann als  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  oder als  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  angegeben werden. Dies ist mehr Kristallwasser als von

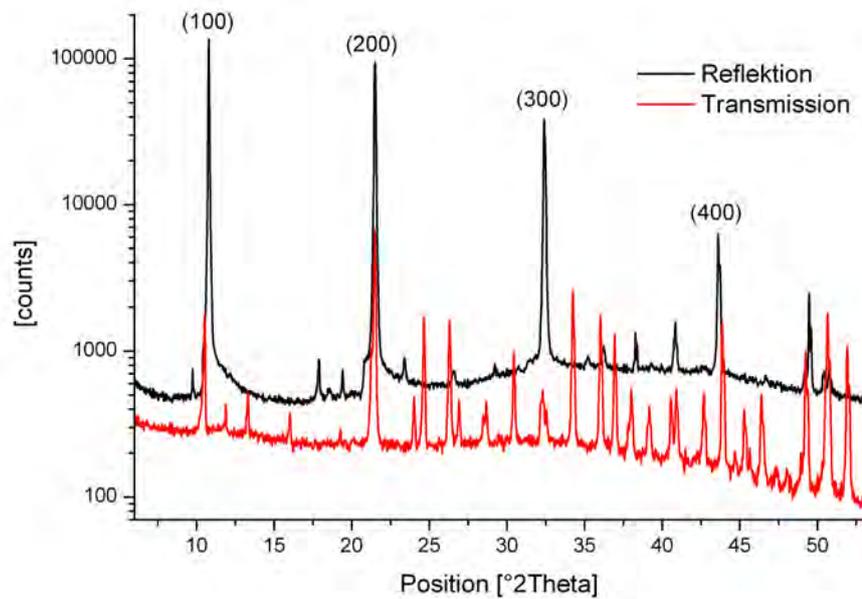


Abbildung 4.5: XRD-Aufnahmen von Calciumchloridhydroxidhydrat in Transmissions- und Reflexionsgeometrie

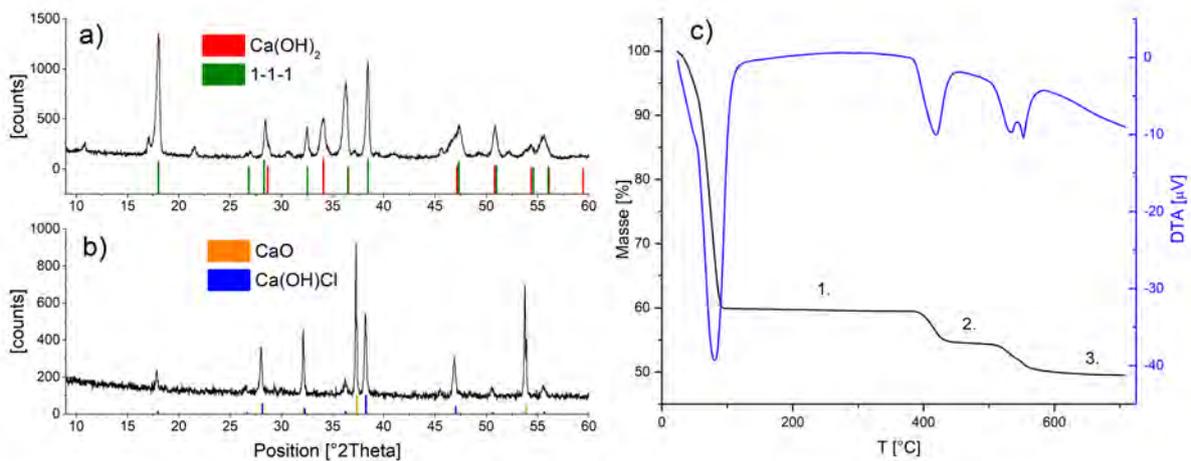


Abbildung 4.6: XRD-Aufnahmen der Zersetzungsprodukte von  $3\text{Ca(OH)}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  bei a) 200 °C b) 650 °C und dazugehörige TG/DTA-Kurve. Die jeweilige Masse nach jedem Zersetzungsschritt ist in Tabelle 4.2 angegeben.

Tabelle 4.1: Gitterkonstanten und chemische Zusammensetzung von  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$  gemessen mit IC und LOI. Die Konzentrationsangaben für IC sind in g pro g gelöstes COC.

$3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$				
Orthorhombisch	$a=8,253(1) \text{ \AA}$	$b=22,292(2) \text{ \AA}$	$c=25,553(2) \text{ \AA}$	RIR=0.903
$\text{Ca}_{IC} = 0,265 \text{ g/g}_{COC}$	$\text{CaO}_{berechnet} = 0,371 \text{ g/g}_{COC}$	$\text{Cl}_{IC} = 0,119 \text{ g/g}_{COC}$	LOI = 62,75 Gew.-%	

MONOSI UND COLLEPARDI (1990) oder SHI (2001) berichtet wird (Kapitel 2.5.3). MONOSI UND COLLEPARDI (1990) geben die Zusammensetzung der Phase mit  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  an, SHI (2001) mit  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Es ist nicht eindeutig nachvollziehbar, wie dieser Unterschied zustande kommt, da beide Arbeiten keine weiterführenden Informationen über die Zusammensetzung der Reinphase enthalten. Eine mögliche Erklärung ist eine teilweise Zersetzung der sehr empfindlichen Kristalle. Für die Untersuchungen in dieser Arbeit wurden die Kristalle nur kurz aus der Mutterlösung entfernt und mit einer geringen Menge Isopropanol gewaschen und zwischen Papier getrocknet. Die TG-Messung selbst erfolgte unter Verwendung von trockener, synthetischer Luft aus einer Gasflasche. Eine Wasseraufnahme aus der Umgebung während der Zersetzung der COC-Phase ist daher unwahrscheinlich. Es auch möglich, dass die Diskrepanz durch die beiden unterschiedlichen Schreibweisen der Formel verursacht wurde.

Tabelle 4.2: Zersetzungsstufen von  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$  (3-1-15) bestimmt mit TG und Glühverlust bei  $1100^\circ\text{C}$ .

	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Gesamtverlust	Glühverlust
T [ $^\circ\text{C}$ ]	24-89	396-445	512-568	24-700	24-1100
$\Delta\text{Masse}$ [%]	40,35	5,17	5	50,5	62,75

Die TG-Messung zeigt im Temperaturbereich von 25 bis  $700^\circ\text{C}$  eine Zersetzung von 3-1-15 in drei Stufen (Abbildung 4.6, Tabelle 4.2), die bereits bei  $25^\circ\text{C}$  beginnt. Die erste Stufe endet bei  $89^\circ\text{C}$ , wobei der Massenverlust 40,35% beträgt. Es liegen 1-1-1,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und eine unbekannt Phase vor. Zwischen  $396^\circ\text{C}$  und  $568^\circ\text{C}$  erfolgt eine weitere Zersetzung in zwei Stufen, zu  $\text{CaO}$  und  $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ . Der Massenverlust beträgt hier jeweils 5,17 und 5%. Die Reaktion kann wie folgt angegeben werden:



Der theoretische Massenverlust dieser Reaktion beträgt 50,7%, gemessen wurde mit TG 50,5%. Der Glühverlust bei 1100°C ermittelt mit einem Muffelofen beträgt 62,65%, was ebenfalls gut mit einem theoretischen Glühverlust von 62,82% übereinstimmt, wenn man von einer vollständigen Zersetzung der 3-1-15 Phase zu CaO ausgeht.

#### 4.2.2 Magnesiumnitrathydroxidhydrat

Es wurden zwei verschiedene, nicht stöchiometrische Magnesiumoxynitrat-Verbindungen (MON) synthetisiert, die die Zusammensetzung  $\text{Mg}_{0,95}(\text{NO}_3)_{0,2}(\text{OH})_{1,7} \cdot 3,28(\text{H}_2\text{O})$  und  $\text{Mg}_{1,35}(\text{NO}_3)_{0,33}(\text{OH})_{2,37} \cdot 0,36(\text{H}_2\text{O})$  aufweisen. Die Synthese der wasserreicheren Verbindung erfolgte, indem 0,4 g MgO unter Rühren zu 40 ml 3molarer  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit einer Temperatur von 80°C zugegeben wurden. Das MgO löste sich nach 30 min auf und es entstand eine klare Lösung. Diese wurde in Polyethylenflaschen abgefüllt. Nach 3 h begann ein weißer Niederschlag auszufallen. Dieser wurde nach 3 d kurz mit einer geringen Menge destilliertem Wasser gespült und 12 h bei 5°C getrocknet, um eine mögliche Zersetzung der Verbindung zu verhindern. Die Waschung mit destilliertem Wasser wurde durchgeführt, um Reste der nitrathaltigen Mutterlösung zu entfernen. Es ist möglich, dass dabei Teile des Nitrats aus der Verbindung herausgewaschen wurden und der tatsächliche Nitratgehalt der Verbindungen höher ist. Allerdings hätte ein Verzicht auf Waschen sehr wahrscheinlich eine Überbestimmung des Nitrats zur Folge gehabt, daher wurde die Option einer möglichst schonenden Waschung gewählt. Für die Herstellung von  $\text{Mg}_{1,35}(\text{NO}_3)_{0,33}(\text{OH})_{2,37} \cdot 0,36(\text{H}_2\text{O})$  wurde

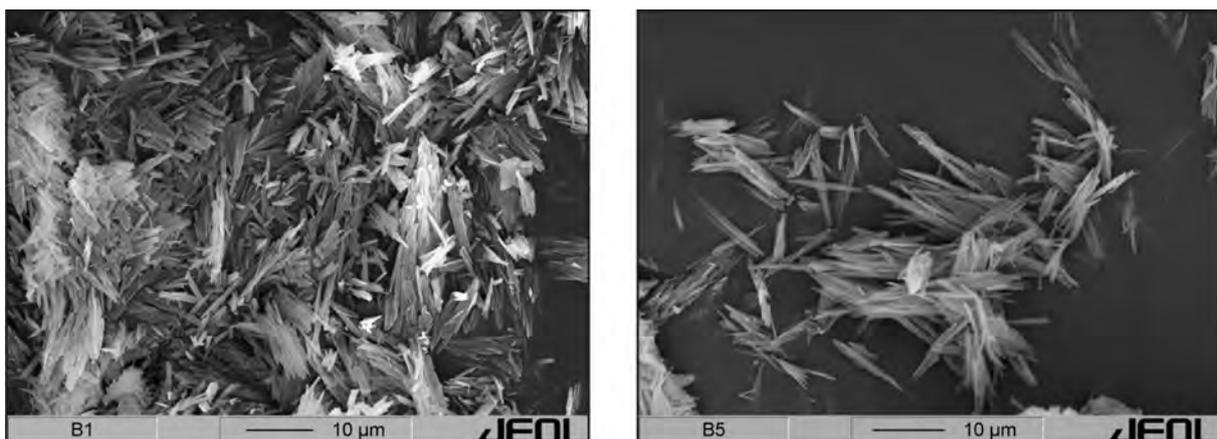


Abbildung 4.7: REM-Aufnahme von  $\text{Mg}_{0,95}(\text{NO}_3)_{0,2}(\text{OH})_{1,7} \cdot 3,28(\text{H}_2\text{O})$

das  $\text{Mg}_{0,95}(\text{NO}_3)_{0,2}(\text{OH})_{1,7} \cdot 3,28(\text{H}_2\text{O})$  Präzipitat zusammen mit der Mutterlösung in einen mit Teflon beschichteten Autoklaven gefüllt und drei Tage bei 100°C gehalten.

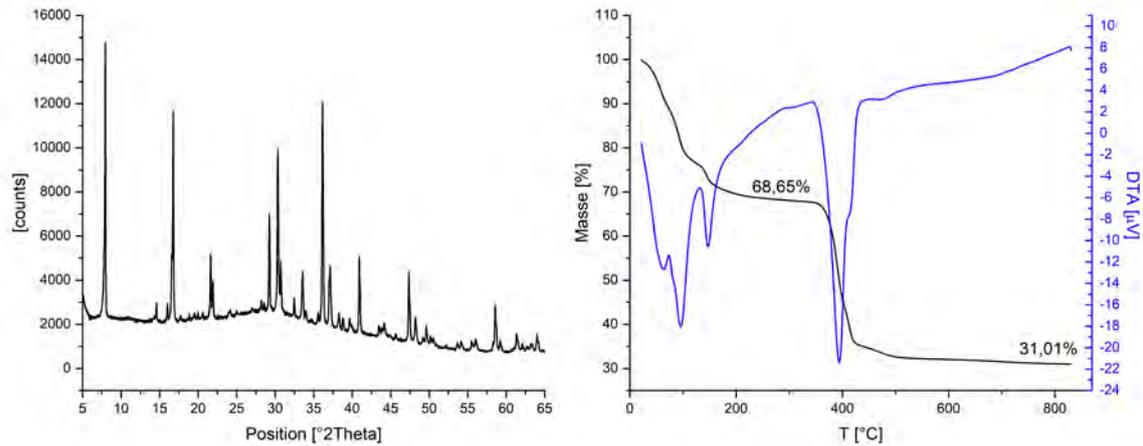


Abbildung 4.8: XRD und TG-Aufnahme von  $\text{Mg}_{0,95}(\text{NO}_3)_{0,2}(\text{OH})_{1,7} \cdot 3,28(\text{H}_2\text{O})$ . Das Endgewicht bei 815°C ist angegeben.

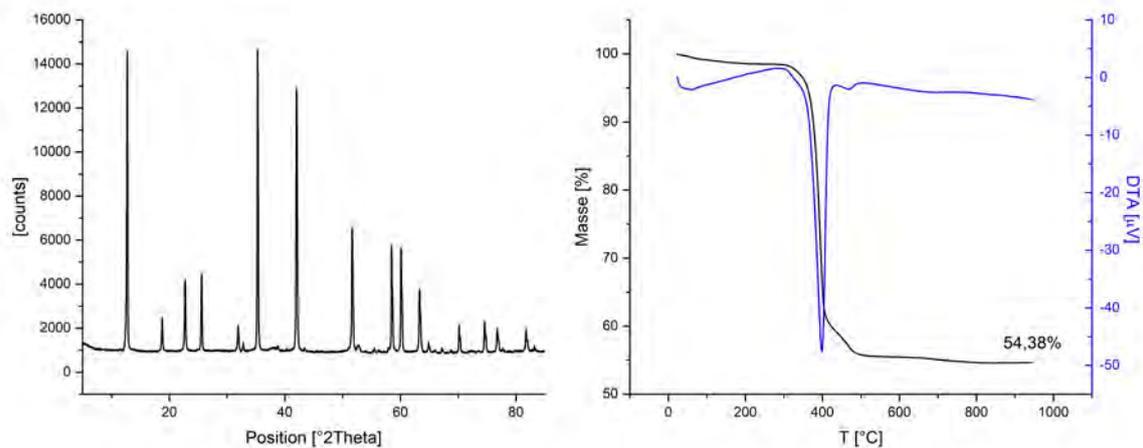


Abbildung 4.9: XRD und TG-Aufnahme von  $\text{Mg}_{1,35}(\text{NO}_3)_{0,33}(\text{OH})_{2,37} \cdot 0,36(\text{H}_2\text{O})$ . Das Endgewicht bei 950°C ist angegeben.

Tabelle 4.3: Gitterkonstanten von a)  $\text{Mg}_{0,95}(\text{NO}_3)_{0,2}(\text{OH})_{1,7} \cdot 3,28(\text{H}_2\text{O})$  und b)  $\text{Mg}_{1,35}(\text{NO}_3)_{0,33}(\text{OH})_{2,37} \cdot 0,36(\text{H}_2\text{O})$ 

a) $\text{Mg}_{0,95}(\text{NO}_3)_{0,2}(\text{OH})_{1,7} \cdot 3,28(\text{H}_2\text{O})$				
Monoklin	$a = 22,685(2) \text{ \AA}$	$b = 6,073(1) \text{ \AA}$	$c = 20,732(2) \text{ \AA}$	RIR=0,33
	$\beta = 118,30(1)^\circ$			
b) $\text{Mg}_{1,35}(\text{NO}_3)_{0,33}(\text{OH})_{2,37} \cdot 0,36(\text{H}_2\text{O})$				
Hexagonal	$a=5,463(1) \text{ \AA}$	$c=6,961(1) \text{ \AA}$		RIR=0,52

Anschließend wurde das Präzipitat in destilliertem Wasser gewaschen und 12 h bei 5 °C getrocknet.

Tabelle 4.4: Zusammensetzung beider MON-Phasen bestimmt mittels IC und LOI. Die Konzentrationsangaben für IC sind in g pro g gelöstes MON.

$\text{Mg}_{0,95} (\text{NO}_3)_{0,2} (\text{OH})_{1,7} \cdot 3,28(\text{H}_2\text{O})$		$\text{Mg}_{1,35} (\text{NO}_3)_{0,33} (\text{OH})_{2,37} \cdot 0,36(\text{H}_2\text{O})$	
$\text{Mg}_{IC}=0,187 \text{ g/g}_{MON}$	$\text{MgO}_{berechnet}=0,31 \text{ g/g}_{MON}$	$\text{Mg}_{IC}=0,328 \text{ g/g}_{MON}$	$\text{MgO}_{berechnet}=0,545 \text{ g/g}_{MON}$
$\text{NO}_3_{IC}=0,1 \text{ g/g}_{MON}$	$\text{OH}_{berechnet}=0,234 \text{ g/g}_{MON}$	$\text{NO}_3_{IC}=0,204 \text{ g/g}_{MON}$	$\text{OH}_{berechnet}=0,403 \text{ g/g}_{MON}$
$\text{LOI}=68,99 \text{ Gew.-%}$		$\text{LOI}=45,62 \text{ Gew.-%}$	

$\text{Mg}_{0,95} (\text{NO}_3)_{0,2} (\text{OH})_{1,7} \cdot 3,28(\text{H}_2\text{O})$  bildet stängelige Kristalle aus, die bei Raumtemperatur an Luft stabil sind und keine Veränderungen in der XRD-Aufnahme zeigen (Abbildung 4.7). In Abbildung 4.8 sind die XRD-Aufnahmen der Reinphasen dargestellt. Sie dienen als Grundlage für die Bestimmung der Gitterkonstanten (Tabelle 4.3). Die Position der Peaks und Ihre Indizierung sind im Anhang gelistet (B.2 und B.3)

In der thermoanalytischen Messung (Abbildung 4.9) von  $\text{Mg}_{0,95} (\text{NO}_3)_{0,2} (\text{OH})_{1,7} \cdot 3,28 (\text{H}_2\text{O})$  zeigt sich ein sofort einsetzender Gewichtsverlust bei der Starttemperatur von 25 °C. Dabei handelt es sich vermutlich um interkaliertes Wasser. Dies ist konsistent mit Beobachtungen von PETROV ET AL. (1989).  $\text{Mg}_{0,95} (\text{NO}_3)_{0,2} (\text{OH})_{1,7} \cdot 3,28 (\text{H}_2\text{O})$  zersetzt sich in zwei Hauptstufen. Die DTA-Kurve weist vier endotherme Hauptpeaks bei 63, 96, 147 und 394 °C auf, mit zwei weiteren kleinen Peaks bei 415 und 478 °C.  $\text{Mg}_{1,35} (\text{NO}_3)_{0,33} (\text{OH})_{2,37} \cdot 0,36(\text{H}_2\text{O})$  beginnt sich bei ca. 360 °C zu zersetzen und besitzt zwei endotherme DTA-Peaks bei 397 und 467 °C.

Grundsätzlich wurde die chemische Zusammensetzung über Ionenchromatographie

und Glühverlust gemessen, um den Anteil an  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3$  und Mg zu bestimmen (Tabelle 4.4).  $\text{MgO}_{\text{berechnet}}$  wurde aus dem  $\text{Mg}_{\text{IC}}$  berechnet. Der Gehalt an  $\text{OH}^-$  berechnet sich aus der negativen Ladung, die notwendig ist um eine ladungsausgeglichene Verbindung mit der bekannten Menge an  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{NO}_3^-$  zu erhalten. Der Wassergehalt ergibt sich, indem vom gemessenen Glühverlust der Gehalt an  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{OH}^-$  abgezogen wurde.

### 4.2.3 Magnesiumoxysulfathydrat

Reines Magnesiumoxysulfat (MOS) wurde analog zu COC synthetisiert, indem 0,4 g MgO unter Rühren zu 40 ml  $\text{MgSO}_4$ -Lösung mit einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  gegeben wurden. Die Konzentration der Lösung betrug 2 mol/l. Nach 30 min lag eine farblose Lösung vor, die in Polyethylenflaschen gefüllt und bei Raumtemperatur gehalten wurde. MOS begann nach ca. 2 h als weißer Niederschlag auszufallen und wurde nach 24 h abfiltriert und weiter untersucht.

Das Reaktionsprodukt war die 3-1-8 Phase (Abbildung 4.10), die plattige Kristalle mit guter Spaltbarkeit ausbildet (Abbildung 4.11).

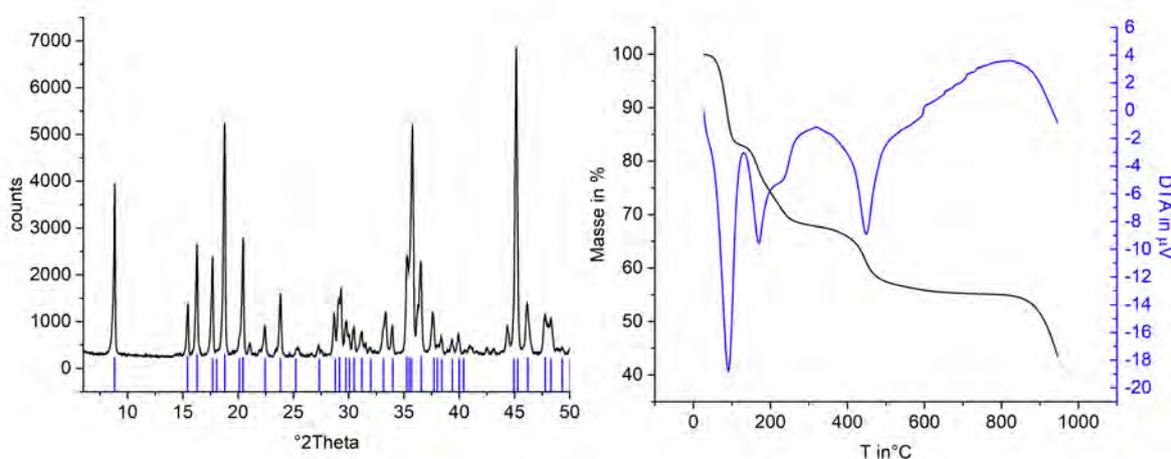


Abbildung 4.10: XRD und TG-Aufnahmen von MOS 3-1-8. In der XRD-Aufnahme sind in blau die Peakpositionen der 3-1-8 Phase nach der PDF-Karte 00-007-0418 (WALTER-LEVY (1936)) eingefügt.

### 4.2.4 Magnesiumchloridhydroxidhydrat

Die Synthese der 5-1-8 und 3-1-8 Phase erfolgte, indem 0,4 g MgO unter Rühren zu 40 ml  $\text{MgCl}_2$ -Lösung mit einer Temperatur von  $60^\circ\text{C}$  zugegeben wurden. Die Konzentration der Lösung betrug 3 mol/l. Das Magnesiumoxid löste sich innerhalb von 5 min

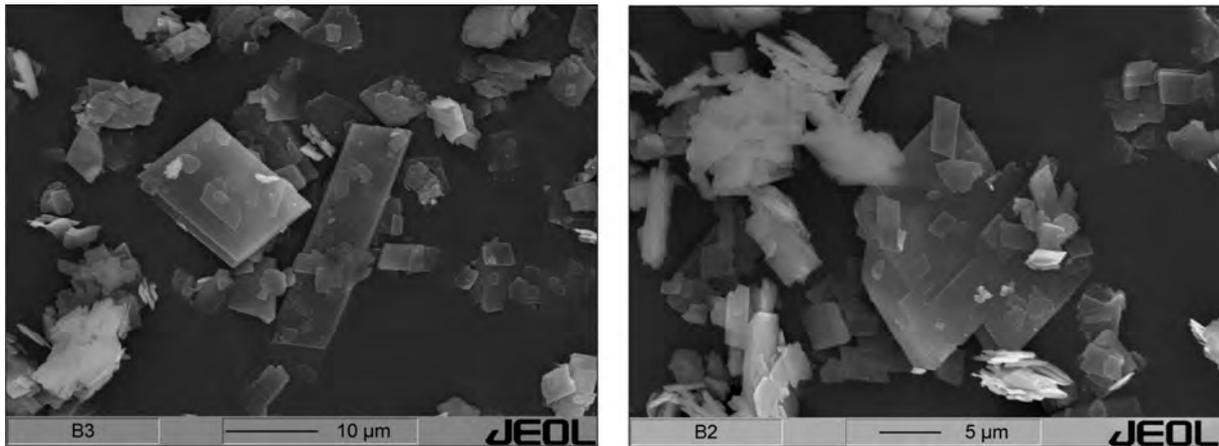


Abbildung 4.11: REM-Aufnahmen von MOS der Zusammensetzung 3-1-8

auf und es entstand eine klare Lösung. Nach weiteren 10 Minuten begann die 5-1-8 Phase als weißer flockiger Niederschlag auszufallen. Die Suspension wurde in Polyethylenflaschen gefüllt und der Niederschlag nach 24 h abfiltriert. Das Reaktionsprodukt war die 5-1-8 Phase. Um die 3-1-8 Phase herzustellen, wurde die Suspension zwei Wochen bei Raumtemperatur gelagert und erst dann aus den Polyethylenflaschen entfernt und der Niederschlag abfiltriert.

Die Röntgendiffraktogramme der 3-1-8 und 5-1-8 Phase sind in Abbildung 4.12 dargestellt. Beide Diffraktogramme zeigen einen hohen amorphen Untergrund, der durch einen Anteil Gelphase in der Probe verursacht wird. Die Kristallisation erfolgt in charakteristischen Nadeln (Abbildung 4.13).

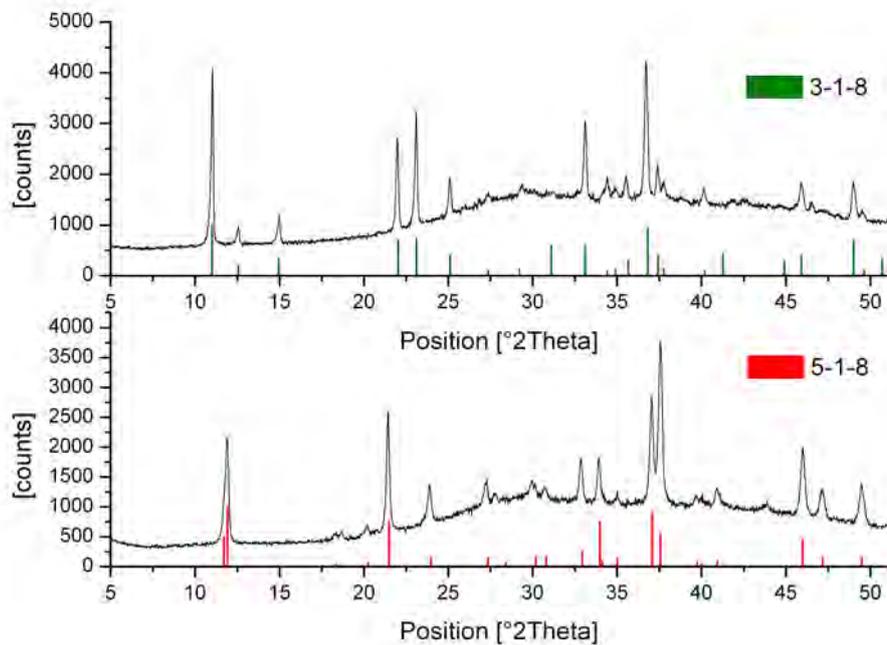


Abbildung 4.12: XRD-Aufnahmen von 3-1-8 und 5-1-8 synthetisiert als Reinphasen. Beide Aufnahmen zeigen einen hohen Untergrund, der durch amorphe Phasen verursacht wird.

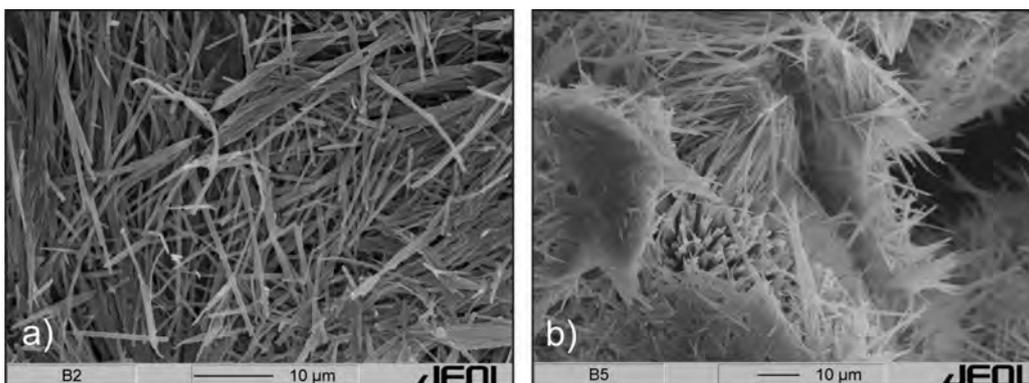


Abbildung 4.13: REM-Aufnahmen der a) 3-1-8 und b) 5-1-8 Phase mit sehr ähnlicher Morphologie.

### 4.3 MOC-Zement

Das Abbindeverhalten und damit auch die Eigenschaften von MOC-Zement hängen in starkem Maße von den Ausgangsbedingungen ab. Um diese Zusammenhänge und die damit verbundenen Reaktionen während der Hydratation zu untersuchen, wurden im folgenden die Eigenschaften in Abhängigkeit von Zusammensetzung, MgO-Reaktivität und Umgebungstemperatur ermittelt. Als Methoden kamen XRD, REM, Cryo-REM und Kalorimetrie zum Einsatz. Ziel ist es, mit Hilfe methodischer Untersuchungen der einzelnen Einflüsse das Reaktionsverhalten besser zu verstehen. Alle hier beschriebenen Proben wurden durch das Mixen von unterschiedlich reaktivem MgO mit einem bestimmten Volumen von MgCl<sub>2</sub>-Lösung variabler Konzentration (mol/l) hergestellt. Der L/F-Wert ist somit das Verhältnis von  $V_{MgCl_2-Loesung}/m_{MgO}$  in ml/g. Durch die hohe Oberfläche, besonders des hoch reaktiven MgO (Abbildung 4.1), war es nicht möglich niedrige L/F-Werte zu verwenden. Durch den hohen Flüssigkeitsbedarf des MgO ist dann ein homogenes durchmischen der Probe nicht sicher zu stellen.

#### 4.3.1 Untersuchung des allgemeinen Reaktionsverhaltens

Trotz der stark unterschiedlichen Eigenschaften, die MOC-Zement aufgrund der Ausgangsbedingungen aufweisen kann, gibt es einige grundlegende Gemeinsamkeiten, die in dem folgenden Kapitel erklärt werden und als Basis für die späteren Untersuchungen dienen.

##### 4.3.1.1 Wärmeflusskalorimeter

In Abbildung 4.14 ist eine Wärmeflusskurve von MOC-Zement dargestellt, der aus MgO<sub>800</sub> und 3 M MgCl<sub>2</sub>-Lösung mit einem Lösungs/Feststoff-Wert (L/F-Wert) von 1 ml/g hergestellt wurde. Die theoretische Zusammensetzung dieses Zementes bei vollständiger Reaktion, ohne amorphe Anteile, ist 71,8 Gew.-% 5-1-8 Phase und 25,8 Gew.-% Mg(OH)<sub>2</sub>, wenn man davon ausgeht, dass kein 3-1-8 gebildet wird. Die meisten kommerziell verwendeten MOC-Zemente verwenden Lösungskonzentrationen in diesem Bereich. Der L/F-Wert wird dabei individuell angepasst um Normsteifheit zu erreichen [DIN-EN-14016-2 (2004)].

Nach dem Mischen der Probe ist ein kurzer, steiler Anstieg des Wärmeflusses zu verzeichnen (Phase I), gefolgt von einer Induktionsperiode mit einem Minimum an Wärmefluss (Phase II). Die Dauer der Ruheperiode beträgt ca. 45 min. In Phase III erfolgt ein erneuter Anstieg des Wärmeflusses und die Haupthydratation setzt ein, die bei der gegebenen Ausgangszusammensetzung durch zwei Maxima gekennzeichnet ist.

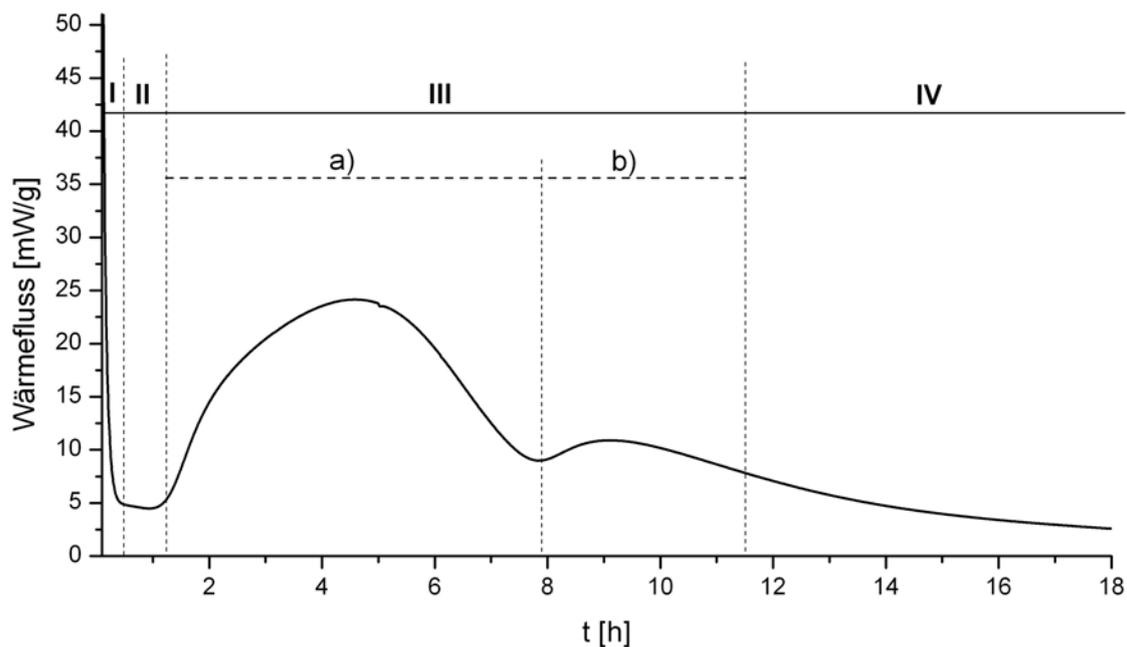


Abbildung 4.14: Allgemeiner Aufbau eines Wärmefluss-Kalorigramms von MOC-Zement I) Initialer Wärmefluss II) Induktionsperiode III) Haupthydratation IV) Abklingphase

Dann klingt der Wärmefluss langsam ab (Phase IV) und die Hydratation ist nach ca. 24h beendet. Die Wärmeflusskurve von MOC-Zement kann also ebenso wie die von OPC in eine Benetzungs-, Induktions- und Haupthydratationsphase unterteilt werden [RAMACHANDRAN ET AL. (2002)]. Da es sich bei MOC-Zement um einen Säure-Base Zement handelt, erfolgt das Abbinden aber wesentlich schneller.

#### 4.3.1.2 Röntgendiffraktometrie

Um die Phasenentwicklung während der Hydratation zu verfolgen, wurde In-situ Röntgendiffraktometrie in Transmissions- (Abbildung 4.16) und Reflexionsgeometrie (Abbildung 4.15) verwendet (Kapitel 3.1.1). Zu Beginn der Reaktion, die mit Reflexionsgeometrie aufgenommen wurde, fällt auf, dass der MgO Hauptpeak bei  $42,91^\circ$  zuerst an Intensität zunimmt, bevor er aufgrund der Reaktion von MgO mit der  $MgCl_2$ -Lösung abnimmt und fast vollständig verschwindet. Dieser Effekt kann durch die zeitweise Bildung einer dünnen Schicht Flüssigkeit an der Oberfläche der Probe in Kontakt mit der Kapton-Folie erklärt werden. Während der gesamten Reaktion sind nur Peaks von MgO und der 5-1-8 Phase beobachtbar, daraus lässt sich schließen, dass die Kristallisation von 5-1-8 direkt aus der röntgenamorphen Gelphase erfolgt.

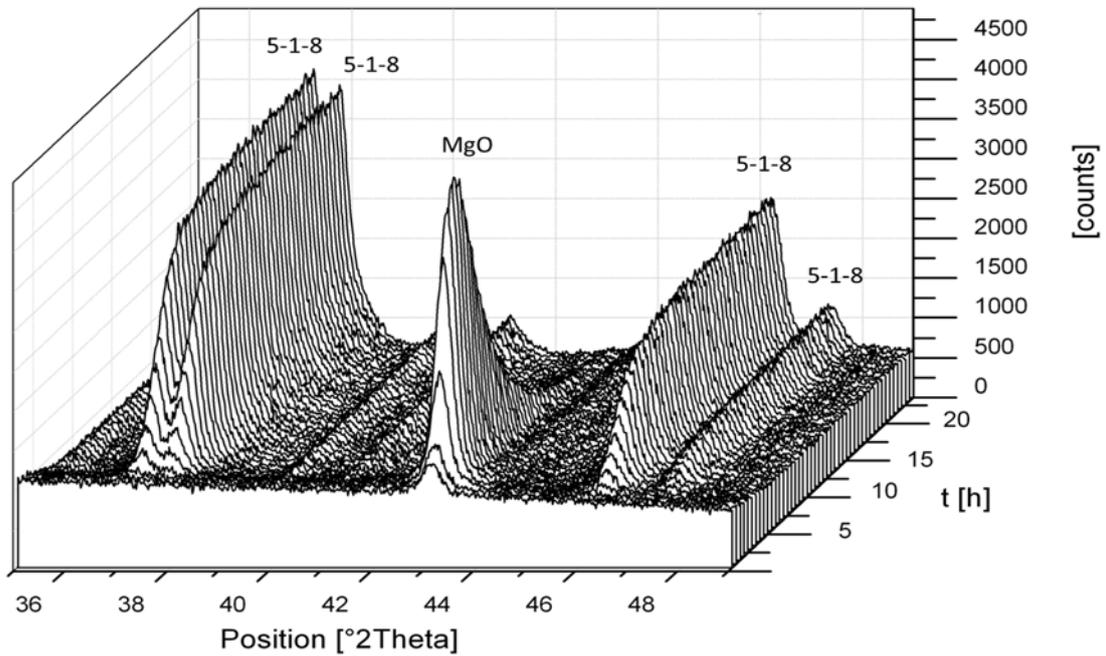


Abbildung 4.15: In-situ Röntgendiffraktometrie von MOC-Zement während der Hydratation in Reflexionsgeometrie

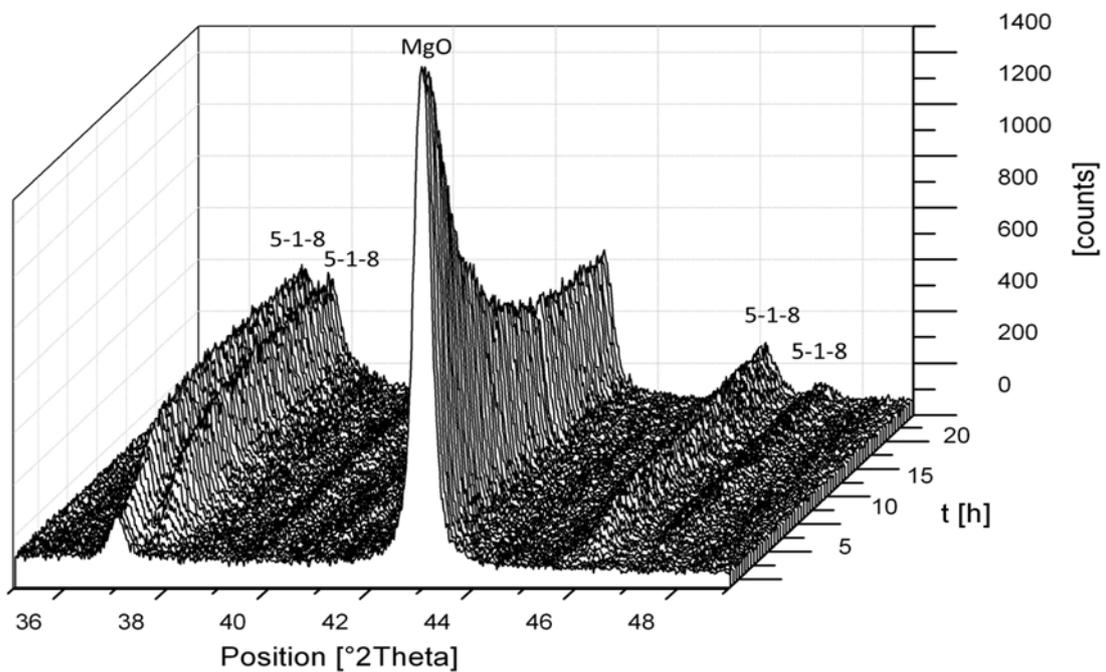


Abbildung 4.16: In-situ Röntgendiffraktometrie von MOC-Zement während der Hydratation in Transmissionsgeometrie

Bei der Verwendung von Transmissionsgeometrie tritt der anfängliche Effekt von zunehmenden MgO-Peaks nicht auf, da der Röntgenstrahl die gesamte Probe durchdringt. Die Peakintensität nimmt durch die Reaktion mit  $\text{MgCl}_2$  in den ersten 12 h kontinuierlich ab. Danach findet keine weitere Veränderung statt. Auch hier sind keine kristallinen Zwischenphasen beobachtbar. Die Reaktion wird nach 12 h durch das Austrocknen der Probe beendet und es liegt noch unreaktiertes MgO vor. Ursache ist das austrocknen der sehr geringen Probenmenge, die auch durch die Verwendung von Kapton-Folie nicht vollständig verhindert werden kann.

Um die Phasenbildung ungestört von Präparationseinflüssen zu untersuchen und die Wärmeflussmaxima in Abbildung 4.14 zuordnen zu können, wurde MOC-Zement der gleichen Zusammensetzung hergestellt, nach 4 bzw. 9 h Reaktion gemörsert und im Pulverdiffraktometer untersucht. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.17 dargestellt. Nach 4 h liegt die 5-1-8 Phase als einziges Reaktionsprodukt neben MgO vor. Nach 9 h hat sich zusätzlich  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gebildet, dessen Peaks eine hohe Halbwertsbreite aufweisen. Die beiden Maxima im Wärmeflussdiagramm korrelieren daher mit der Kristallisation der 5-1-8 Phase (III a) und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (IIIb).

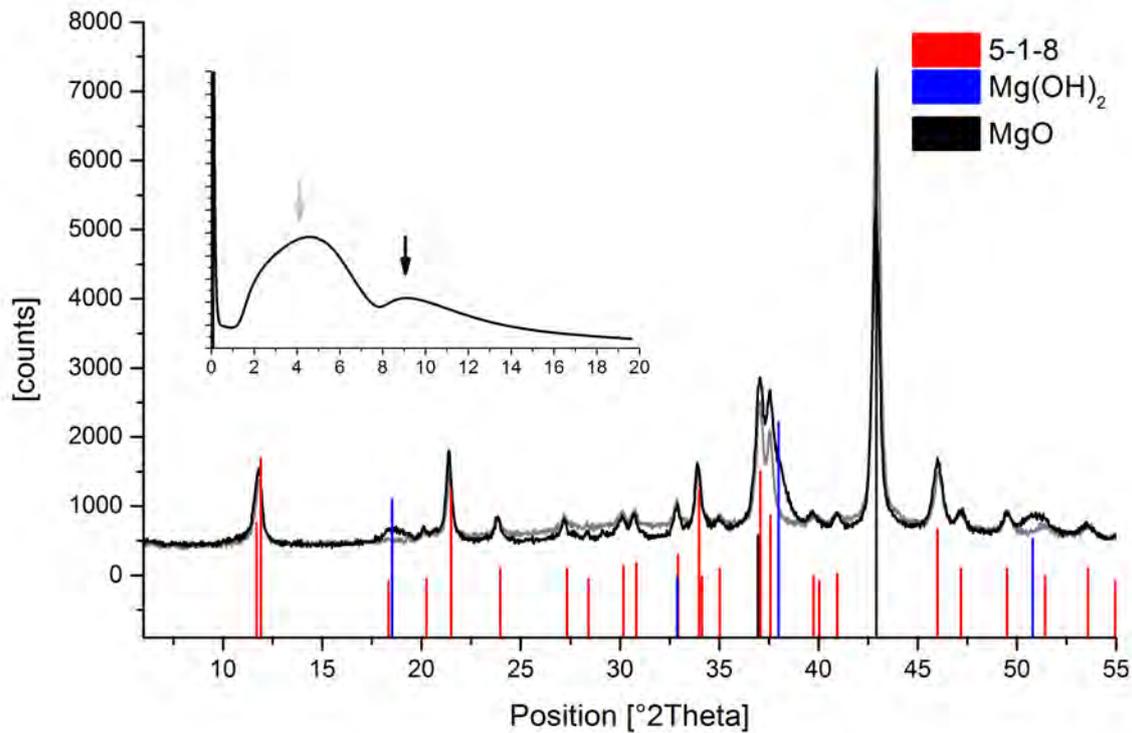


Abbildung 4.17: Zusammensetzung von MOC-Zement nach 4 (schwarze XRD-Aufnahme) und 9h Reaktionszeit (graue XRD-Aufnahme).

#### 4.3.1.3 Cryotransfer-REM

Die Entwicklung der Mikrostruktur während der einzelnen Phasen des Abbinden wurde mit Hilfe von Cryotransfer-REM untersucht (Kapitel 3.4). Die ersten Aufnahmen wurden innerhalb des ersten initialen Wärmeflusses, ca. 1,5 Minuten nach dem Anmischen des Zementes, gemacht (Abbildung 4.18 a). Zu diesem Zeitpunkt befinden sich noch keine kristallinen Reaktionsprodukte in der Probe. Statt dessen ist das Lösen der einzelnen MgO-Partikel gut sichtbar. Zwischen den Partikeln befindet sich die Lösung, deren eingebrochenen Strukturen durch das notwendige Sublimieren der Probe vor dem Sputtern entstehen. Daran ist erkennbar, dass hier bereits eine Reaktion zu einem Gel eingesetzt hat. Gefrorene Flüssigkeiten wie Wasser sublimieren in der Cryotransfer-Rasterelektronenmikroskopie mit einer glatten Oberfläche [FYLAKE (2011)].

Nach einer Stunde Reaktionszeit befindet sich der reagierende Zement in der Induktionsperiode (Abbildung 4.18 b). Das Lösen der MgO-Partikel ist weiter vorangeschritten, sie sind aber immer noch gut von ihrer Umgebung in der Gel-Phase zu unterscheiden. Das erste Maximum der Haupthydratation ist nach 4h erreicht (Abbildung 4.18 c)

und es hat sich teilweise die typisch dichte Struktur des MOC-Zementes gebildet. Daneben befinden sich in der Probe aber auch Bereiche mit Gelphase, die noch nicht auskristallisiert ist. Am Rand dieser Phase befinden sich plattige Kristalle, bei denen es sich vermutlich um die 5-1-8 Phase handelt, da während der Hydratation unter diesen Bedingungen keine anderen MOC-Phasen röntgenographisch festgestellt werden konnten. Die 5-1-8 Phase konnte in dieser Morphologie zuvor noch nicht beobachtet werden. Weitere Aufnahmen der Proben sind im Anhang aufgeführt (Kapitel C.1)

Nach ca. 9 h zeigt sich im Wärmeflussdiagramm das zweite Hydratationsmaximum, das mit der Kristallisation von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  korreliert. In den Cryotransfer-Aufnahmen sind zu diesem Zeitpunkt noch Reste der Gelphase sichtbar, die jedoch fast vollständig auskristallisiert ist (Abbildung 4.19). An Übergängen sind weiterhin die plattigen Kristalle sichtbar, die Mikrostruktur insgesamt hat sich aber weiter verdichtet.

Nach 24 h ist die Haupthydratation abgeschlossen und es sind keine Gelreste in der Probe sichtbar. Der Zement bildet eine dichte Mikrostruktur aus. Innerhalb von Poren und Rissen haben sich die typisch nadeligen Kristalle der 5-1-8 Phase gebildet.

#### 4.3.1.4 Zusammenfassung

Die gemessenen Wärmeflusskurven von MOC-Zement können ebenso wie die Kurven von OPC in initialen Wärmefluss, Induktionsperiode, Haupthydratation und Abklingphase unterteilt werden. Es sind bei einer Standardzusammensetzung mit einem L/F-Wert von 1 ml/g und einer Lösungskonzentration von 3 mol/l zwei Hydratationsmaxima sichtbar, die der Bildung 5-1-8 Phase und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  zugeordnet werden können. Brucit bildet sich dabei nach der 5-1-8 Phase.

Eine solche Probe besteht nach Abschluss der Hydratation aus der 5-1-8 Phase,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und amorphen Anteilen. Daneben kann zusätzlich unreaktiertes MgO auftreten. Während der Hydratation des MOC-Zements sind mittels in-situ Röntgendiffraktometrie keine kristallinen Zwischenphasen messbar.

Die Cryotransfer-REM zeigt sehr gut die Auflösung von MgO-Partikeln in der sauren  $\text{MgCl}_2$ -Lösung und die Bildung einer Gelphase. Aus dieser bildet sich anschließend die 5-1-8 Phase, die in Form von charakteristischen Nadeln in Rissen und Poren auftritt.

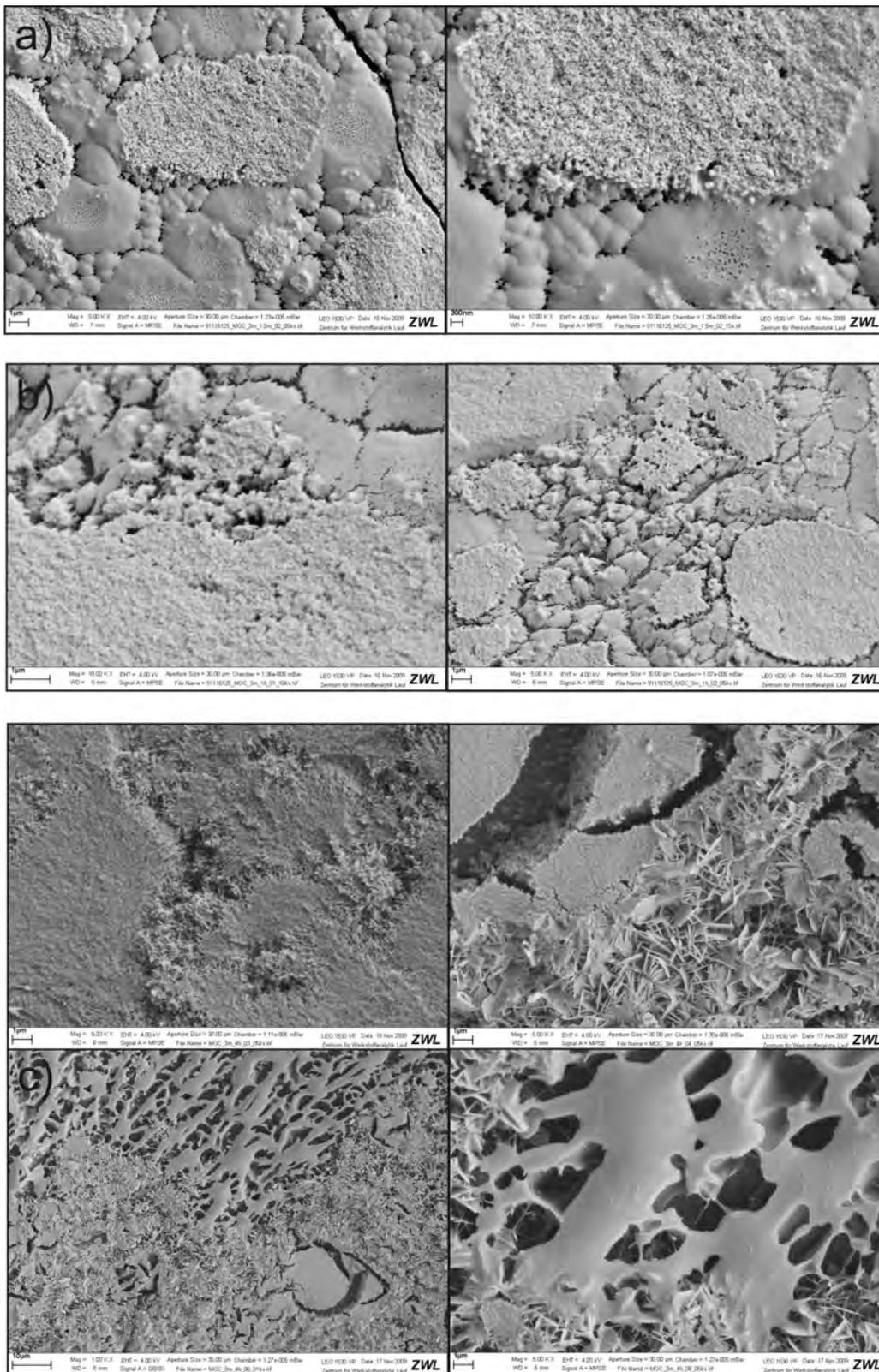


Abbildung 4.18: Cryo-REM Aufnahmen von MOC-Zement nach a) 1,5 min b) 1 h und c) 4 h

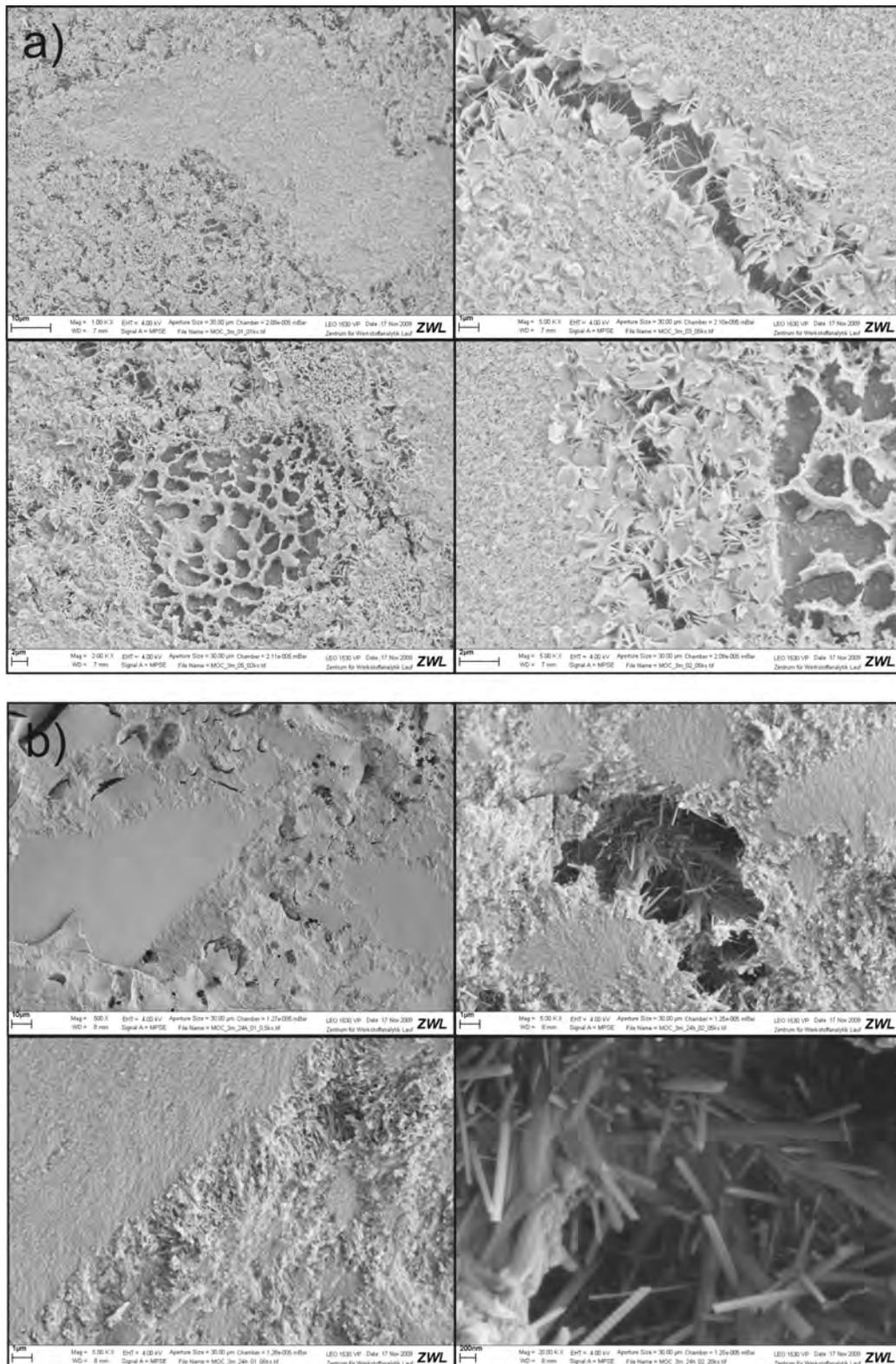


Abbildung 4.19: Cryo-REM Aufnahmen von MOC-Zement nach a) 8 h und b) 24 h

### 4.3.2 Eigenschaften in Abhängigkeit von Lösungskonzentration und L/F-Wert

Durch die Variation von  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration und Menge kann die Ausgangszusammensetzung und auch der pH-Wert der Lösung beeinflusst werden. Dies hat entscheidenden Einfluss auf die Lösungsgeschwindigkeit des  $\text{MgO}$  und damit auch auf das Reaktionsverhalten und die entstehende Mikrostruktur.

#### 4.3.2.1 Hydratationsverlauf

Um die Veränderung des Wärmeflusses in Abhängigkeit der Ausgangszusammensetzung zu untersuchen, wurde MOC-Zement aus  $\text{MgO}_{800}$  und  $\text{MgCl}_2$ -Lösung in verschiedenen Konzentrationen hergestellt. Der L/F-Wert war 1 ml/g und 2 ml/g. Die Wärmeflusskurven sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Zum Vergleich wurde jeweils die Reaktion von  $\text{MgO}_{800}$  mit reinem Wasser gemessen.

Es zeigt sich, dass bei einem L/F-Wert von 1 ml/g das Wärmeflussmaxima, verursacht durch die 5-1-8 Bildung, mit zunehmender Lösungskonzentration steigt und nach vorn verlagert wird. Gleichzeitig fällt das Maximum der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Bildung und wird auf einen späteren Zeitpunkt verlagert. Bei einer Konzentration von 3,5 mol/l ist es nicht mehr als eigenständiger Peak erkennbar. Je höher die  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration ist, um so schneller ist die Hydratation abgeschlossen. (Abbildung 4.5 a). Ursache für die schnellere Re-

Tabelle 4.5: Wärmemenge,  $t_{\text{Maximum}}$  und theoretische Zusammensetzung der MOC-Zemente in Abbildung 4.20 nach 22 h.

L/F=1 [ml/g]	c [mol/l]	Wärmemenge [J/g]	$t_{\text{Maximum}}$ [h]		Zusammensetzung <sub>theoret.</sub> [Gew.-%]			
			1.	2.	5-1-8	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgO}$
	0	753,8		1,9		72	28	
	2,5	883,8	4	6,9	61	33	6	
	3	841	4,3	8	72	26	2	
	3,5	739,8	2,7		82	15		3

L/F=2 [ml/g]	c [mol/l]	Wärmemenge [J/g]	$t_{\text{Maximum}}$ [h]		Zusammensetzung <sub>theoret.</sub> [Gew.-%]		
			1.	2.	5-1-8	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Lösung
	0	538		5,3		48	52
	2,5	836,3	3	5,6	78		22
	3	888,9	3,7		77		23
	3,5	955,4	3,15		75		25

aktion ist der zunehmende pH-Wert der Lösung, der zu einem schnelleren Lösen des

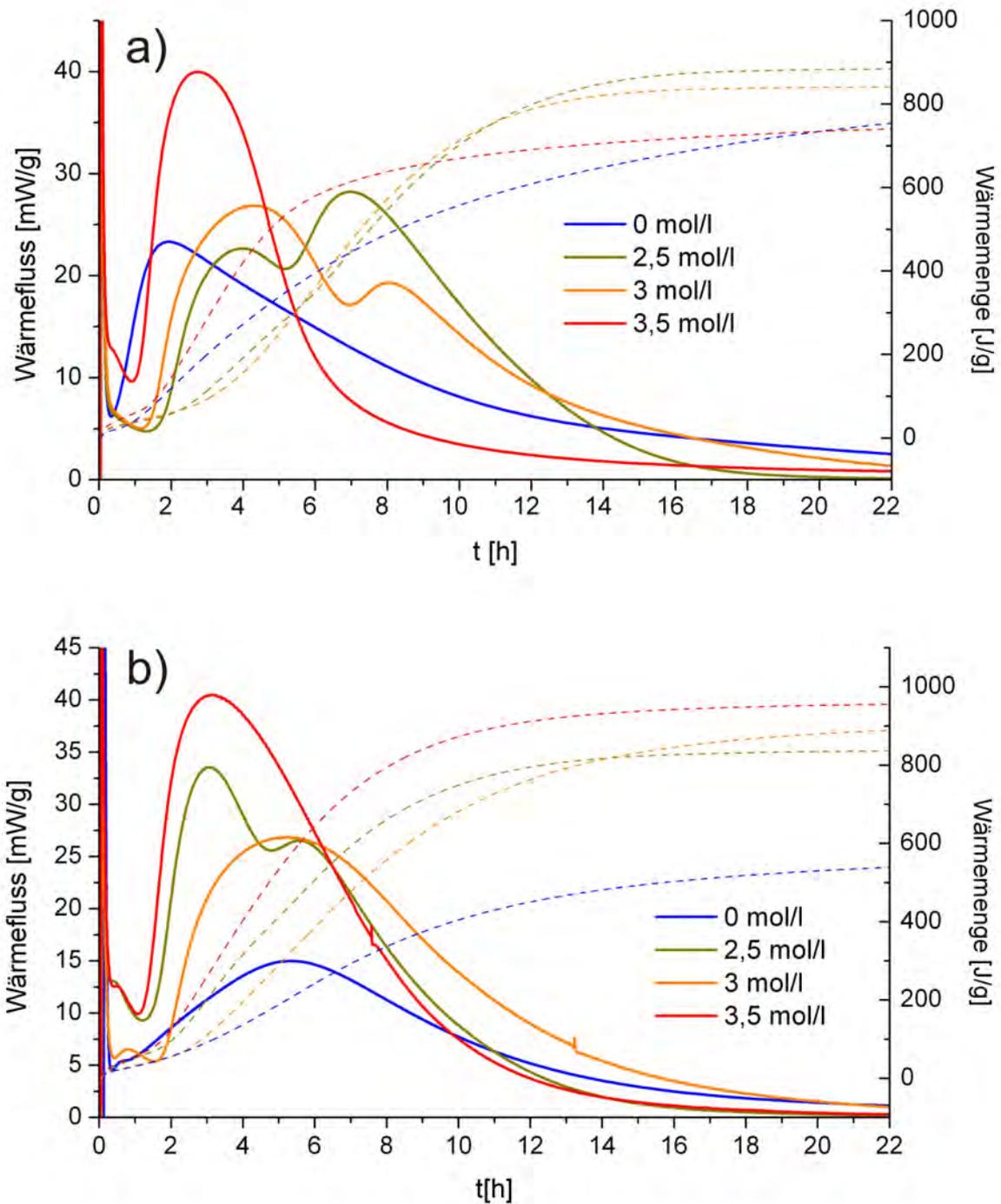


Abbildung 4.20: Wärmeflusskurven von MOC-Zement hergestellt aus  $\text{MgO}_{800}$  und  $\text{MgCl}_2$ -Lösung in verschiedenen Konzentrationen. Die Reaktion von  $\text{MgO}_{800}$  mit reinem Wasser ist blau dargestellt. a) L/F-Wert = 1 ml/g b) L/F-Wert = 2 ml/g

MgO führt. Vergleicht man die Reaktion von MgO mit destilliertem Wasser, so tritt das Hydratationsmaximum von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bereits 2 h nach Reaktionsbeginn auf und nicht erst nach 5 bis 8 h, wie bei MOC-Zement. Es ist bekannt, dass bereits geringe Mengen an  $\text{MgCl}_2$  die MgO-Hydratation verzögern, auch wenn keine MOC-Phasen gebildet werden [AMARAL ET AL. (2010)]

Wenn man annimmt, dass die Reaktion nach 24 h vollständig und ohne Wasserverlust abgeschlossen ist, keine amorphen Anteile vorliegen und das verfügbare  $\text{MgCl}_2$  nur in die 5-1-8 Phase eingebaut wird, so ergibt sich die in Tabelle 4.5 angegebene Zusammensetzung. Die für die Reaktion verfügbaren Stoffmengen  $n$  von MgO und  $\text{MgCl}_2$  ergeben sich aus Gleichungen 4.2 und 4.3, wobei  $m$  die Einwaage,  $M$  die molare Masse,  $c$  die Lösungskonzentration und  $V$  das Volumen der Lösung ist.

$$n = \frac{m}{M} \quad (4.2)$$

$$n = c \cdot V \quad (4.3)$$

Die Stoffmenge  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  des im System verfügbaren Wassers ergibt sich aus dessen Masse  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ , die wiederum aus der Differenz von Masse der Lösung  $m_{\text{MgCl}_2\text{Lösung}}$  und der Masse des darin enthaltenen  $\text{MgCl}_2$  ( $m_{\text{MgCl}_2}$ ) gebildet wird:

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{MgCl}_2\text{Lösung}} - m_{\text{MgCl}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.4)$$

Die Masse der Lösung  $m_{\text{MgCl}_2\text{Lösung}}$  kann aus der zuvor gemessenen Dichte  $\rho_{\text{MgCl}_2\text{Lösung}}$  berechnet werden:

$$m_{\text{MgCl}_2\text{Lösung}} = \rho_{\text{MgCl}_2\text{Lösung}} \cdot V_{\text{MgCl}_2\text{Lösung}} \quad (4.5)$$

Der theoretische Anteil der 5-1-8 Phase bei L/F=1 ml/g liegt zwischen 61 und bei 83 Gew.-%, wobei mit einer Konzentration von 3,5 mol/l nicht ausreichend  $\text{H}_2\text{O}$  für eine vollständige Hydratation des MgO vorhanden ist. In diesem Fall bleiben 4 Gew.-% unreaktiertes MgO in der Probe. Dies wird auch durch die geringere Wärmemenge der Reaktion von 739,8 J/g im Vergleich zur Probe mit  $c=3$  mol/l bestätigt. Die Lösungsmenge wurde nicht angepasst, um den L/F nicht zu verändern und eine Vergleichbarkeit mit den anderen Proben zu gewährleisten.

Bei einem L/F-Wert von 2 ml/g liegt die theoretische Zusammensetzung der Probe zwischen 75 und 78 Gew.-% 5-1-8 Phase, während der Rest aus überschüssiger Lösung

besteht. In den Wärmeflusskurven zeigen sich deutliche Unterschiede zu Proben mit einem L/F-Wert=1 ml/g. Es ist nur noch ein Hydratationsmaximum sichtbar, was aufgrund der theoretischen Zusammensetzung der Proben auch zu erwarten ist. Eine Aufteilung in zwei Maxima tritt lediglich bei  $c=2,5$  mol/l auf. Die Wärmemenge steigt mit zunehmender Lösungskonzentration und ist insgesamt höher (Abbildung 4.20 b und Tabelle 4.5). Innerhalb der ersten beiden Stunden, während der Induktionsperiode, tritt ein weiteres Maximum auf, das keinem kristallinen Reaktionsprodukt zugeordnet werden konnte.

Ab  $c=3$  mol/l verschiebt sich das durch die Bildung von 5-1-8 verursachte Maximum, analog der Reaktion bei L/F=1 ml/g, mit steigender Konzentration nach vorn. Die Reaktion von  $\text{MgO}_{800}$  mit destilliertem Wasser ist stark verzögert, das Maximum korreliert aber gut mit dem Maximum der Bildung von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bei  $c=2,5$  mol/l.

#### 4.3.2.2 Phasenbestand und Quantifizierung

Nach Abschluss der Hydratation wurden alle Proben röntgenographisch untersucht und der kristalline Anteil mittels Rietveld-Methode quantifiziert. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.21 und 4.22 dargestellt.

Bei allen Proben bildet sich die 5-1-8 Phase und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , unabhängig von der Lösungskonzentration. Der Gehalt an 5-1-8 im kristallinen Anteil der Probe bei L/F=1 ml/g beträgt zwischen 34,7 und 74,2 Gew.-% und steigt mit zunehmender Lösungskonzentration. Die gemessenen Reflexe der Reaktionsprodukte weisen eine charakteristisch hohe Halbwertsbreite auf, die auf geringe Kristallitgröße zurückzuführen ist. Zum Vergleich ist auch das Röntgendiagramm von Brucit, entstanden aus der Reaktion von MgO und destilliertem Wasser, dargestellt (Abbildung 4.21 b).

Zusätzlich kann bei L/F=1 ml/g und  $c=3$  und 3,5 mol/l direkt nach der Hydratation noch unreaktiertes MgO nachgewiesen werden. Bei der höchsten  $\text{MgCl}_2$ -Lösungskonzentration von 3,5 mol/l sind es 10,8 Gew.-%, da hier der Lösungsanteil nicht hoch genug ist, um eine vollständige Hydratation zu ermöglichen (Tabelle 4.5). Bei einem L/F-Wert von 2 ml/g zeigt sich ein ähnlicher Trend wie bei L/F=1 ml/g. Die Intensität der 5-1-8 Reflexe nimmt mit steigender Lösungskonzentration zu, während die Intensität der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Peaks abnimmt (Abbildung 4.21). Trotz der ausreichend hohen  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration bildet sich in allen Fällen auch  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Der Gehalt der 5-1-8 Phase liegt zwischen 47,2 und 97,2 Gew.-% und nimmt mit steigender Lösungskonzentration zu.

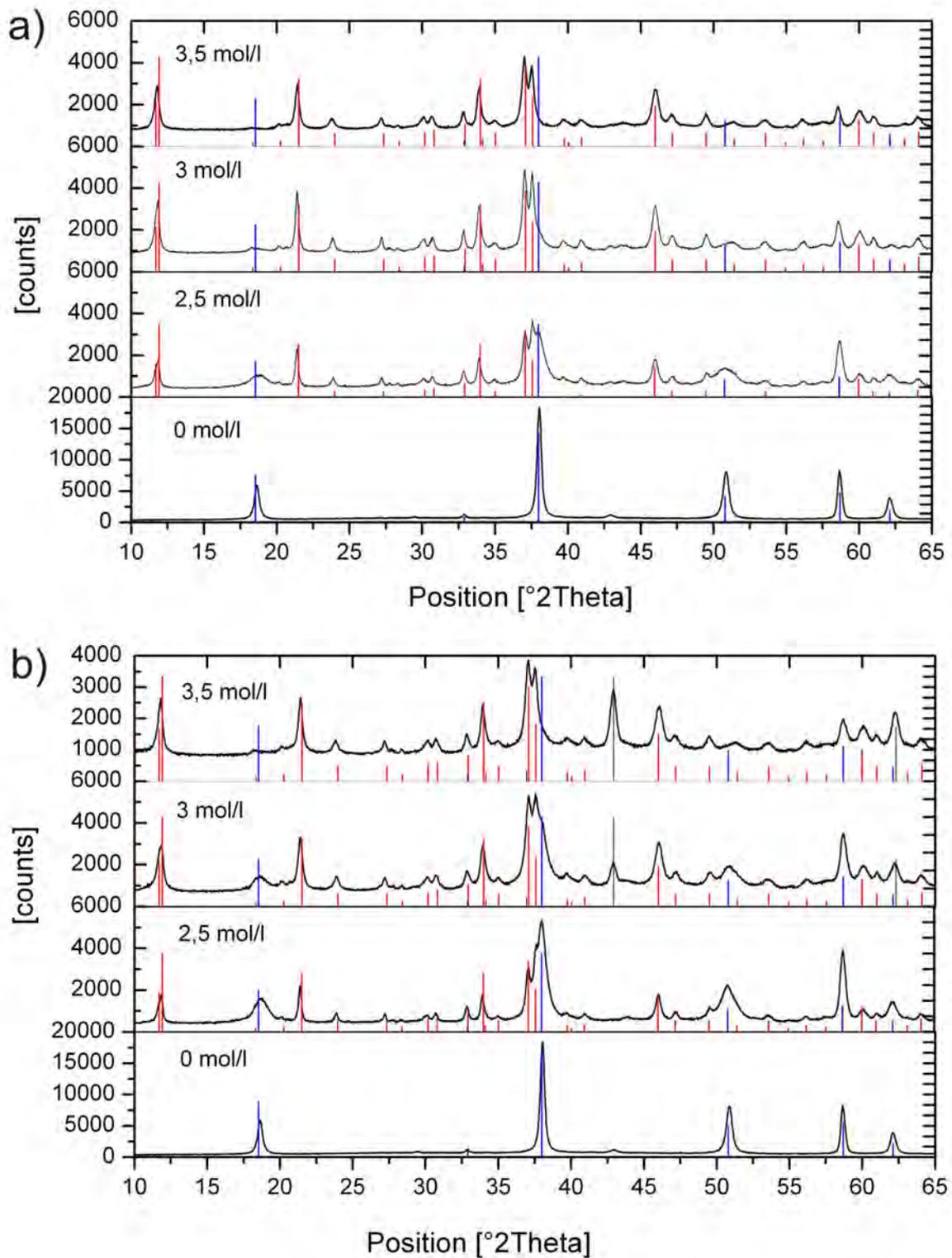


Abbildung 4.21: Phasenbestand von MOC-Zement hergestellt mit a) L/F=2 ml/g und b) L/F=1 ml/g Peaks der 5-1-8; Phase sind rot gekennzeichnet, Mg(OH)<sub>2</sub> blau und MgO schwarz

### 4.3.2.3 Mikrostruktur

Die Mikrostruktur der Proben wurde für die Zusammensetzungen 2,5 mol/l und 3,5 mol/l bei einem L/F-Wert von 1 ml/g (Abbildung 4.23) und 2 ml/mg (Abbildung 4.24) 24 h nach dem Anmischen untersucht. Zum Vergleich wurde zusätzlich das Reaktionsprodukt von reinem Wasser mit  $\text{MgO}_{800}$  aufgenommen (Abbildung 4.23 a). Die Probe ist porös und aufgrund der geringen Größe sind keine  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Kristallite als Reaktionsprodukt sichtbar. Im Vergleich dazu zeigt die Probe mit einem  $\text{L/F}=1$  ml/g und  $c=2,5$  mol (Abbildung 4.23 b) ein dichtes Gefüge. Es sind aber ebenfalls keine kristallinen Reaktionsprodukte sichtbar. Bei  $c=3,5$  mol/l (Abbildung 4.23 c) sind alle Poren mit gut ausgebildeten Nadeln der 5-1-8 Phase gefüllt. Dies korrespondiert mit dem insgesamt höheren Anteil der 5-1-8 Phase in der Probe.

Bei einem L/F-Wert von 2 ml/g ist kein signifikanter Unterschied in der Mikrostruktur der beiden Proben mit  $c=2,5$  mol/l (4.24 a) und  $c=3,5$  mol/l (4.24 b) sichtbar. Nach 24 h Reaktionszeit ist die typisch dichte Mikrostruktur des MOC-Zementes ausgebildet. Durch das Anmischen entstandene Luftporen sind mit gut ausgebildeten Nadeln der 5-1-8 Phase gefüllt.

### 4.3.2.4 Veränderung von Zusammensetzung und Mikrostruktur in Abhängigkeit des Alters

Um die Veränderung des Phasenbestandes in Abhängigkeit des Alters zu untersuchen wurden mehrere Kalorimeterproben mit der in Tabelle 4.5 beschriebenen Ausgangszusammensetzung hergestellt und nach 7, 14, 21, 28 und 35 d Reaktionszeit röntgendiffraktometrisch untersucht (Abbildung 4.26 und 4.27). Die Proben wurden bis zum Untersuchungszeitpunkt bei Raumtemperatur, luftdicht verschlossen, gelagert.

Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.25 dargestellt. Bei einer Lösungskonzentration von 2,5 mol/l und 3 mol/l und einem  $\text{L/F}=1$  ml/g nimmt der 5-1-8 Anteil der kristallinen Phasen in der Probe nach 35 d um jeweils 10 Gew.-% zu. Bei der höchsten Lösungskonzentration von 3,5 mol/l enthielt die  $\text{L/F}=1$  ml/g Probe auch nach 35 d noch unreaktiertes  $\text{MgO}$ , der Anteil fiel aber von 10,8 auf 3 Gew.-%, was in etwa dem theoretischen Anteil entspricht (Tabelle 4.5). Gleichzeitig war nach 7 d die 3-1-8 Phase nachweisbar. Sie blieb mit zunehmendem Alter der Probe stabil bei 3 bis 5 Gew.-%.

Bei  $\text{L/F}=2$  ml/g und  $c=2,5$  mol/l steigt der MOC-Anteil innerhalb von 35 d um 32 Gew.-%. Bei  $c=3$  mol/l beträgt der Anstieg nur 7 Gew.-%. Bei der höchsten Lösungskonzentration

on von 3,5 mol/l ist nach 14 d die 3-1-8 Phase nachweisbar. Hier steigt der Anteil nach 35 d von 14 auf 21,4 Gew.-%. Damit hängt bei den durchgeführten Untersuchungen die Bildung der 3-1-8 Phase von der verwendeten Lösungskonzentration und nicht von dem L/F-Wert oder der Anwesenheit von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  ab.

Vergleicht man die Mikrostruktur der Proben in einem Alter von 21 d mit der Struktur direkt nach Abschluss der Haupthydratation, zeigen sich besonders bei Proben mit geringen Lösungskonzentrationen große Unterschiede (Abbildung 4.28 und 4.29). Alle MOC-Proben besitzen nach 21 d eine sehr ähnliche Morphologie mit dichter Mikrostruktur und einer Porenfüllung mit gut kristallinen 5-1-8 Nadeln. An Oberflächen, die keine frischen Bruchstellen sind, haben sich Rasen aus Nadeln gebildet.

#### 4.3.2.5 Zusammenfassung

Die Hydrationsdauer von MOC-Zement ist bei einer Lösungskonzentration von 3,5 mol/l am geringsten, unabhängig davon, welcher L/F-Wert bei der Herstellung verwendet wird. Das erste Hydrationsmaximum nimmt mit steigender Konzentration an Intensität zu, während das zweite Maximum abnimmt, da mehr 5-1-8 Phase und entsprechend weniger  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gebildet wird (Tabelle 4.5). Die frei werdende Wärmemenge liegt zwischen 836,3 und 955,4 J/g.

Als kristalline Reaktionsprodukte bilden sich die 5-1-8 Phase, sowie  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Daneben liegt bei hohen Lösungskonzentrationen und einem L/F von 1 ml/g auch unreaktiertes MgO vor, das nach Abschluss der Haupthydratation langsam abnimmt. Bei  $c=3$  mol/l ist es nach 7 d nicht mehr nachweisbar und bei  $c=3,5$  mol/l erreicht es nach 21 d annähernd den zuvor theoretisch berechneten Wert (Abbildung 4.21 und 4.22). Damit sind die beiden Proben nach Abschluss der Hauptreaktion nicht vollständig hydratisiert. Ursache kann eine ungenügende Homogenisierung der Probe beim externen Anmischen sein. Allerdings ergeben verschiedene Wiederholungsmessungen von Proben mit  $L/F=1$  ml/g und  $c=3$  mol/l eine gute Reproduzierbarkeit des Wärmeflusses (Kapitel 3.5), was bei ungenügender Homogenisierung in der Regel nicht der Fall ist. Die Reaktion bei  $c=3,5$  mol/l findet im Vergleich zu den anderen Proben sehr schnell statt, da sich das MgO aufgrund des niedrigeren pH-Wertes der  $\text{MgCl}_2$ -Lösung schneller löst und somit auch schneller die 5-1-8 Phase gebildet wird. Der Anteil der 5-1-8 Phase steigt mit zunehmender Lösungskonzentration und liegt zwischen 34,7 und 74,2 Gew.-%. Dadurch kann sich auf der Oberfläche der MgO Partikel eine Schicht aus MOC-Phasen bilden, die ein weitere Reaktion des MgO verlangsamt.

Auch in Proben, die mit  $L/F=2$  ml/g hergestellt werden wird während der Haupthydratation  $Mg(OH)_2$  gebildet, obwohl die theoretisch verfügbare Menge an  $MgCl_2$  für eine vollständige Reaktion zu MOC-Phasen ausreichen würde. Der Anteil liegt zwischen 1,5 und 48 Gew.-%.

Die unterschiedlich hohen Anteile an 5-1-8 Phase lassen sich auch gut anhand der Mikrostruktur der Proben nachvollziehen. Mit steigender Lösungskonzentration und damit auch steigendem MOC-Anteil treten zunehmend mehr und auch besser ausgebildete Nadeln der 5-1-8 Phase auf. Besonders auffällig ist dies bei der Probe, die aus  $c=3,5$  mol/l bei einem  $L/F$ -Wert von 2 ml/g hergestellt wurde (Abbildung 4.23 und 4.24).

Verfolgt man die Veränderungen in der Probe nach Abschluss der Haupthydratation, so zeigt sich, dass der Anteil der 5-1-8 Phase innerhalb der ersten 35 d kontinuierlich ansteigt. Ausnahmen hiervon bilden die beiden Proben, die mit  $c=3,5$  mol/l hergestellt wurden. Hier sind nach 7 bzw. 14 d Anteile der 3-1-8 Phase in der Probe nachweisbar. Bei einem  $L/Z=1$  hält sich der Anteil konstant bei 3 bis 5 Gew.-%, während er bei  $L/Z=2$  auf bis zu 21,4 Gew.-% nach 35 d steigt. Die 3-1-8 Phase bildet sich also bevorzugt, wenn mehr Magnesiumchlorid im System zur Verfügung steht. Das erste Reaktionsprodukt während der Haupthydratation ist in jedem Fall die 5-1-8 Phase.

Die Mikrostruktur der Proben gleicht sich mit zunehmenden Alter immer mehr an und es bilden sich in allen Rissen und Poren die typischen 5-1-8 Nadeln. Morphologisch sind sie nach 21 d nicht mehr zu unterscheiden.

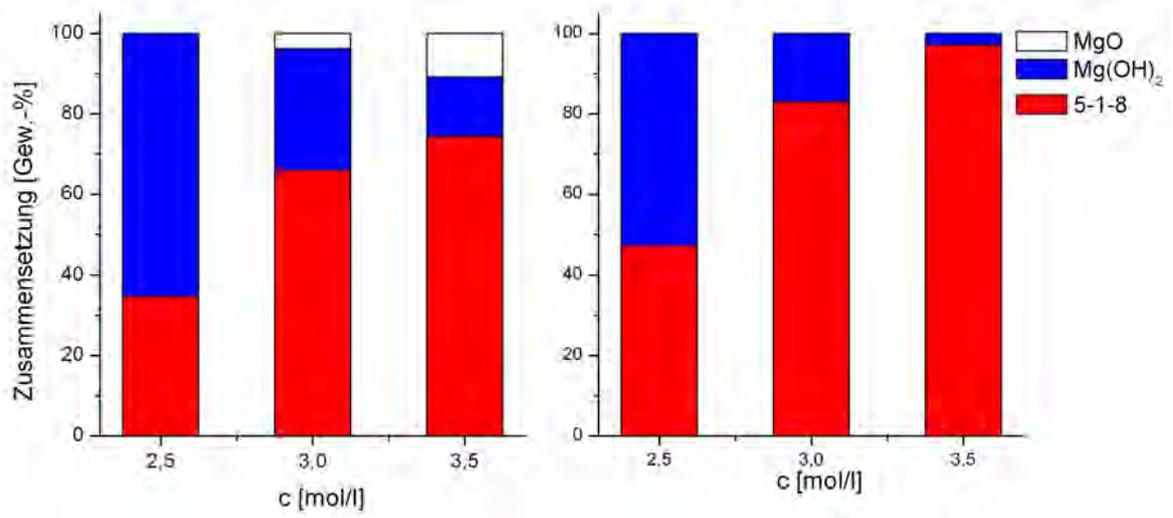


Abbildung 4.22: Zusammensetzung der in Abbildung 4.21 dargestellten Proben a) L/F = 1 ml/g und b) L/F = 2 ml/g

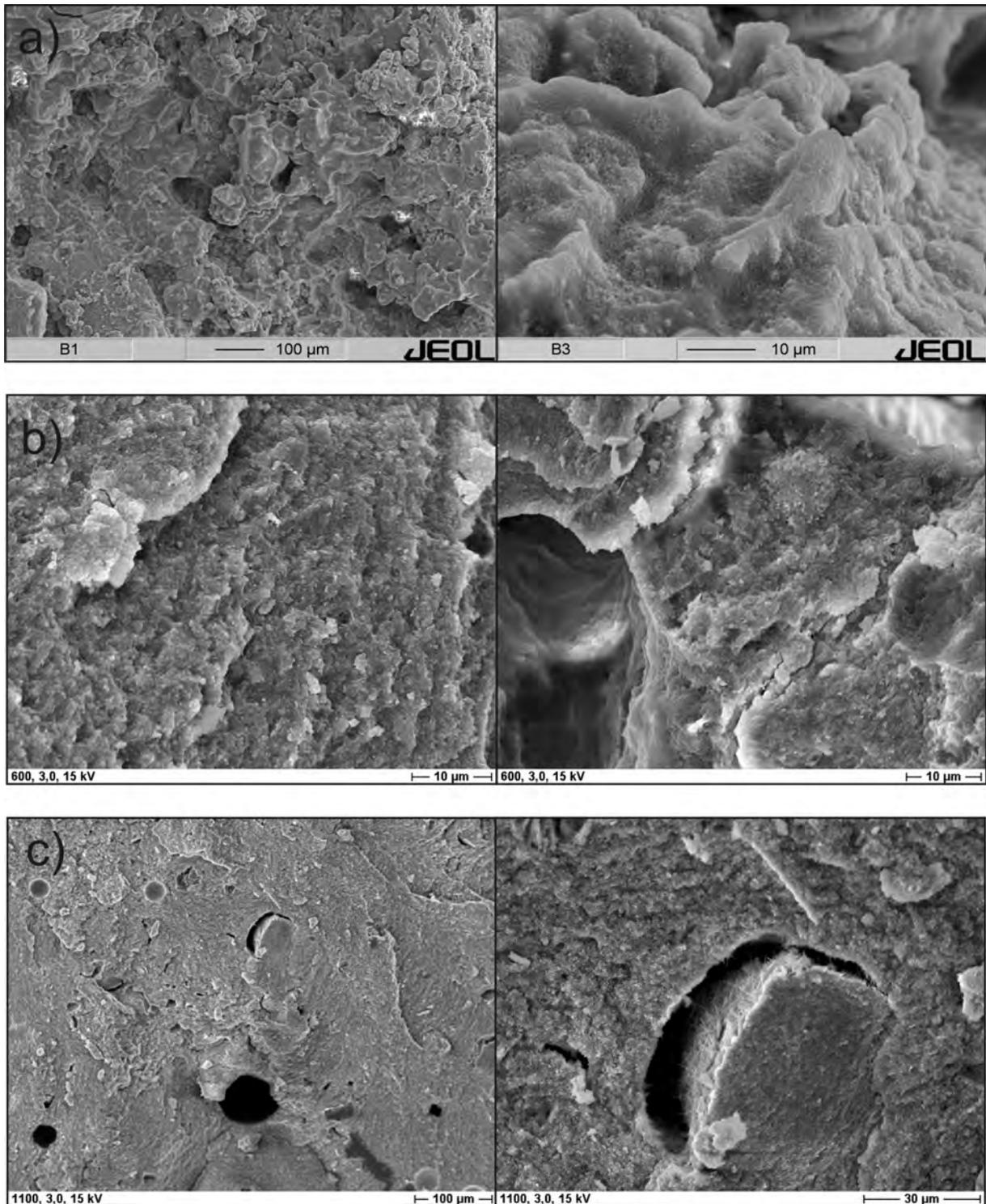


Abbildung 4.23: REM-Aufnahmen von MOC-Zement nach Abschluss der Haupthydratation mit  $L/F=1$  ml/g und einer  $MgCl_2$ -Lösungskonzentration von a) 0 mol/l b) 2,5 mol/l c) 3,5 mol/l

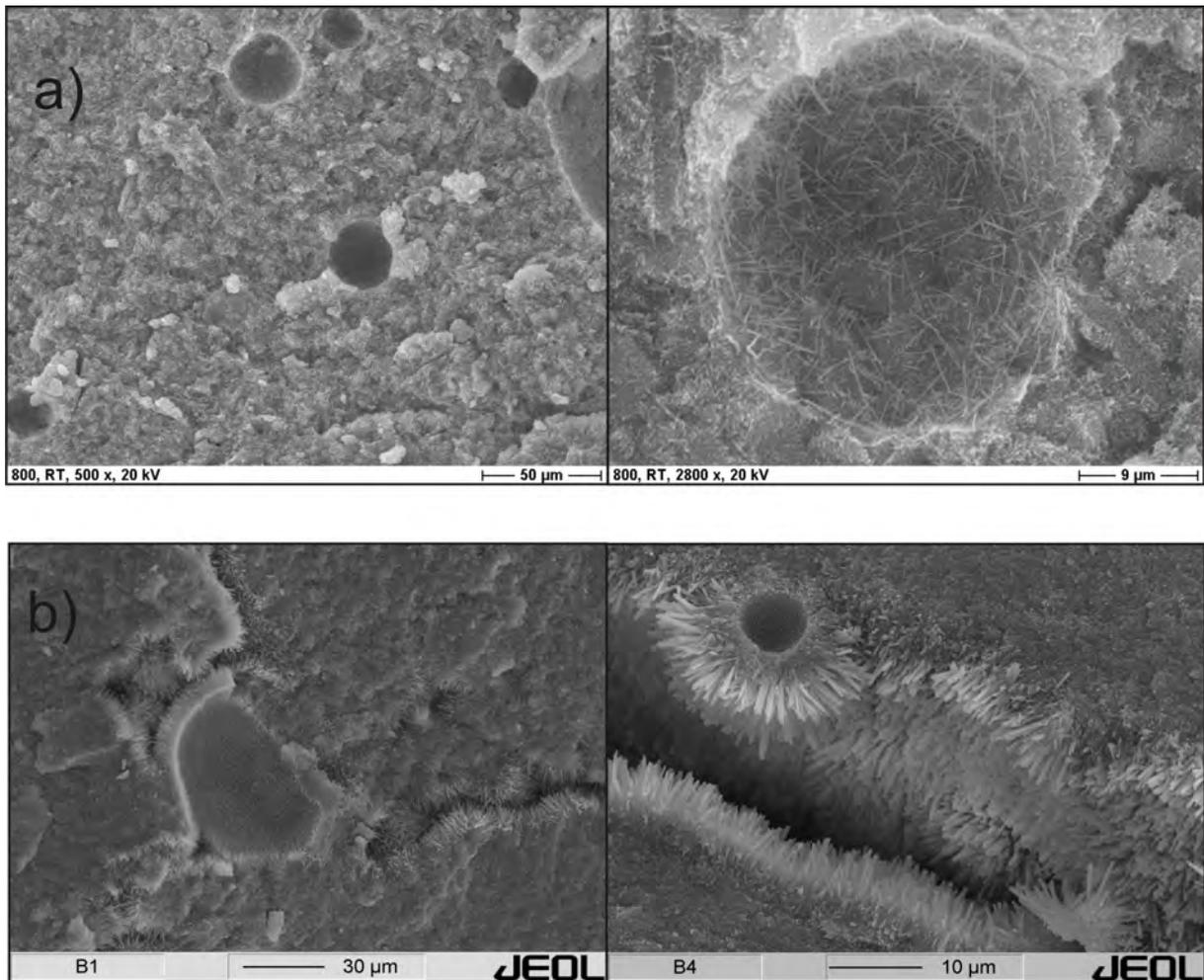


Abbildung 4.24: REM-Aufnahmen von MOC-Zement nach Abschluss der Haupthydratation mit  $L/F=2$  ml/g und einer  $MgCl_2$ -Lösungskonzentration von a) 2,5 mol/l b) 3,5 mol/l

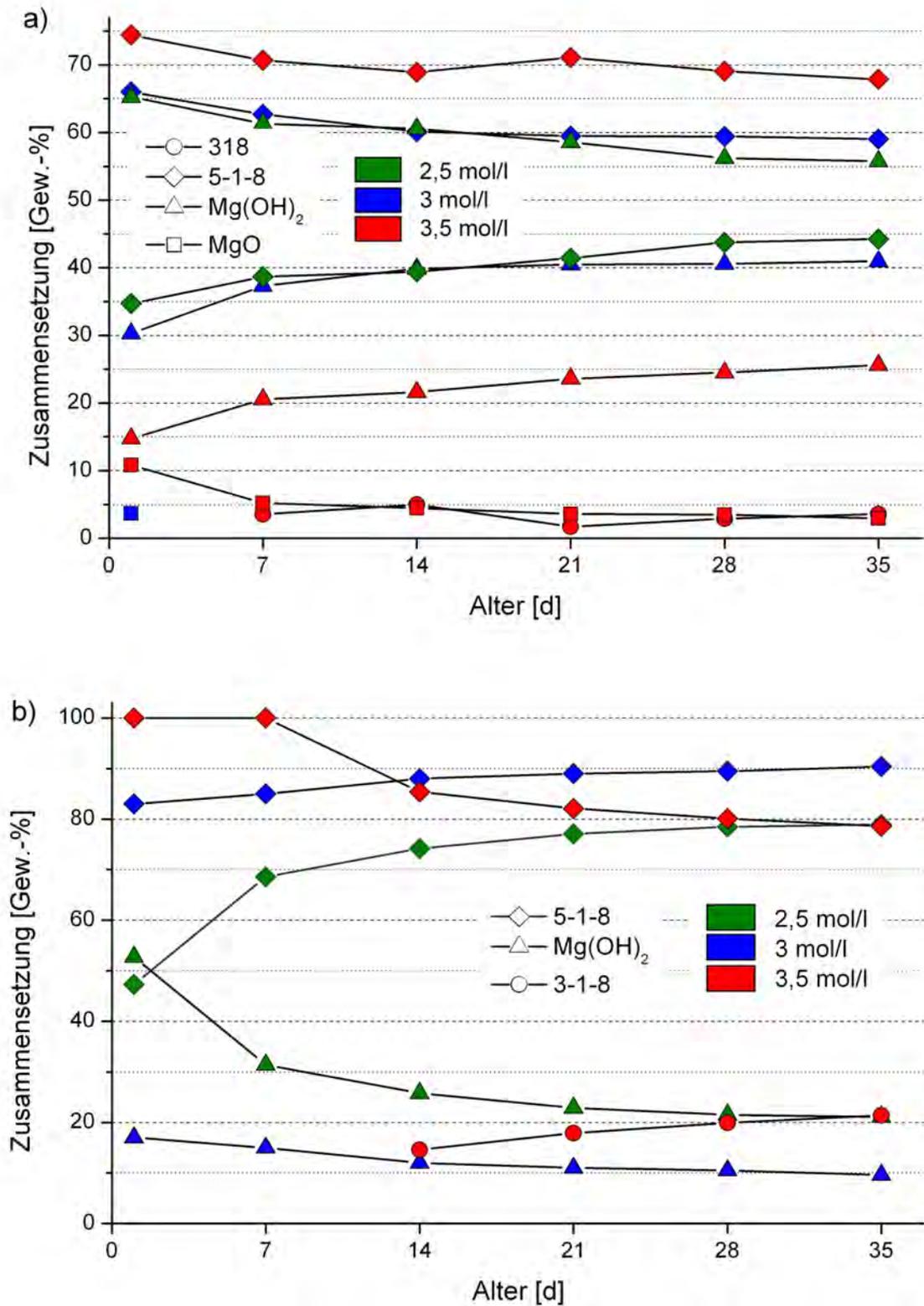


Abbildung 4.25: Veränderung der Zusammensetzung von MOC-Zement mit der Zeit, hergestellt mit einem L/F-Wert von 1 ml/g (a) und 2 ml/g (b)

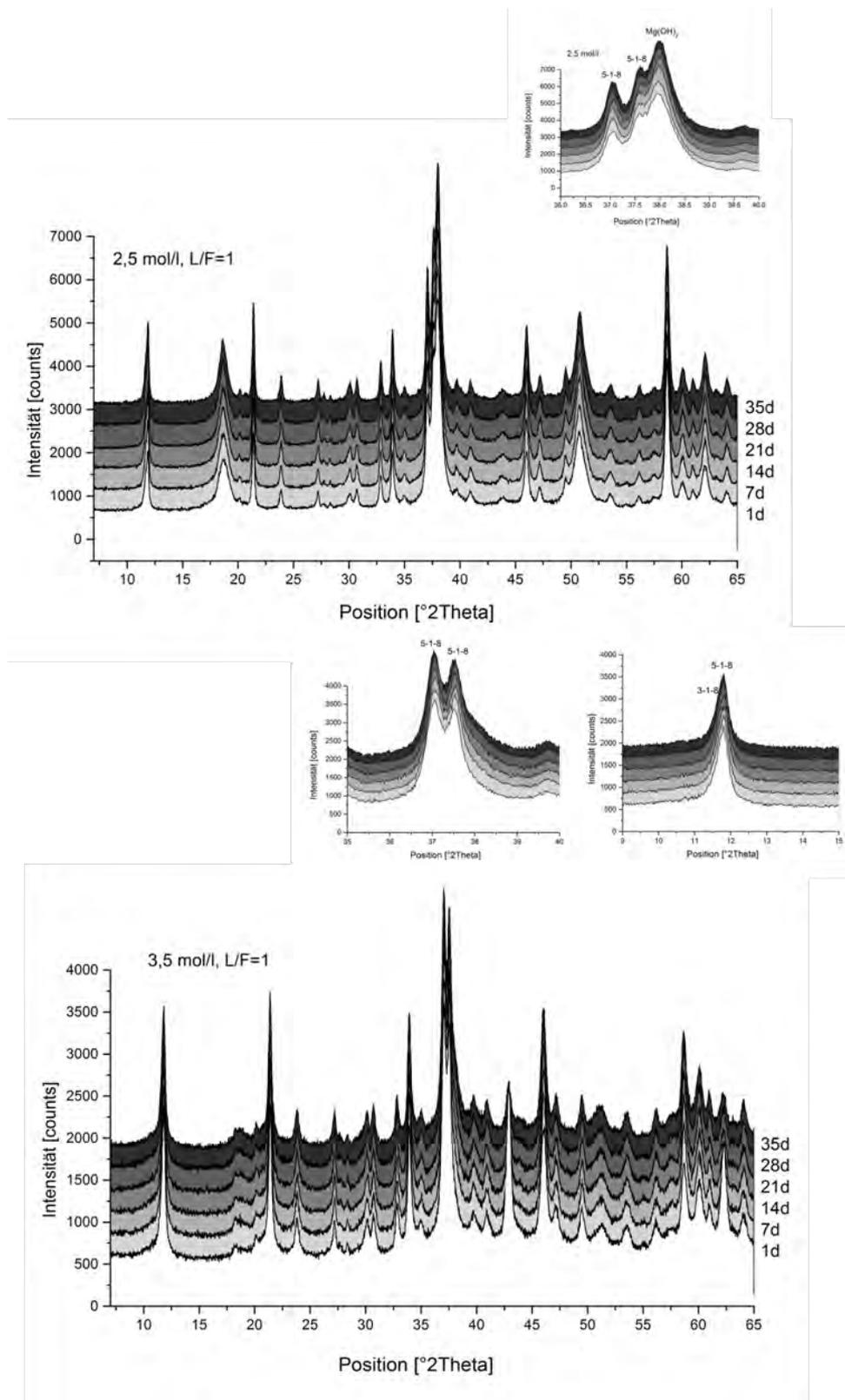
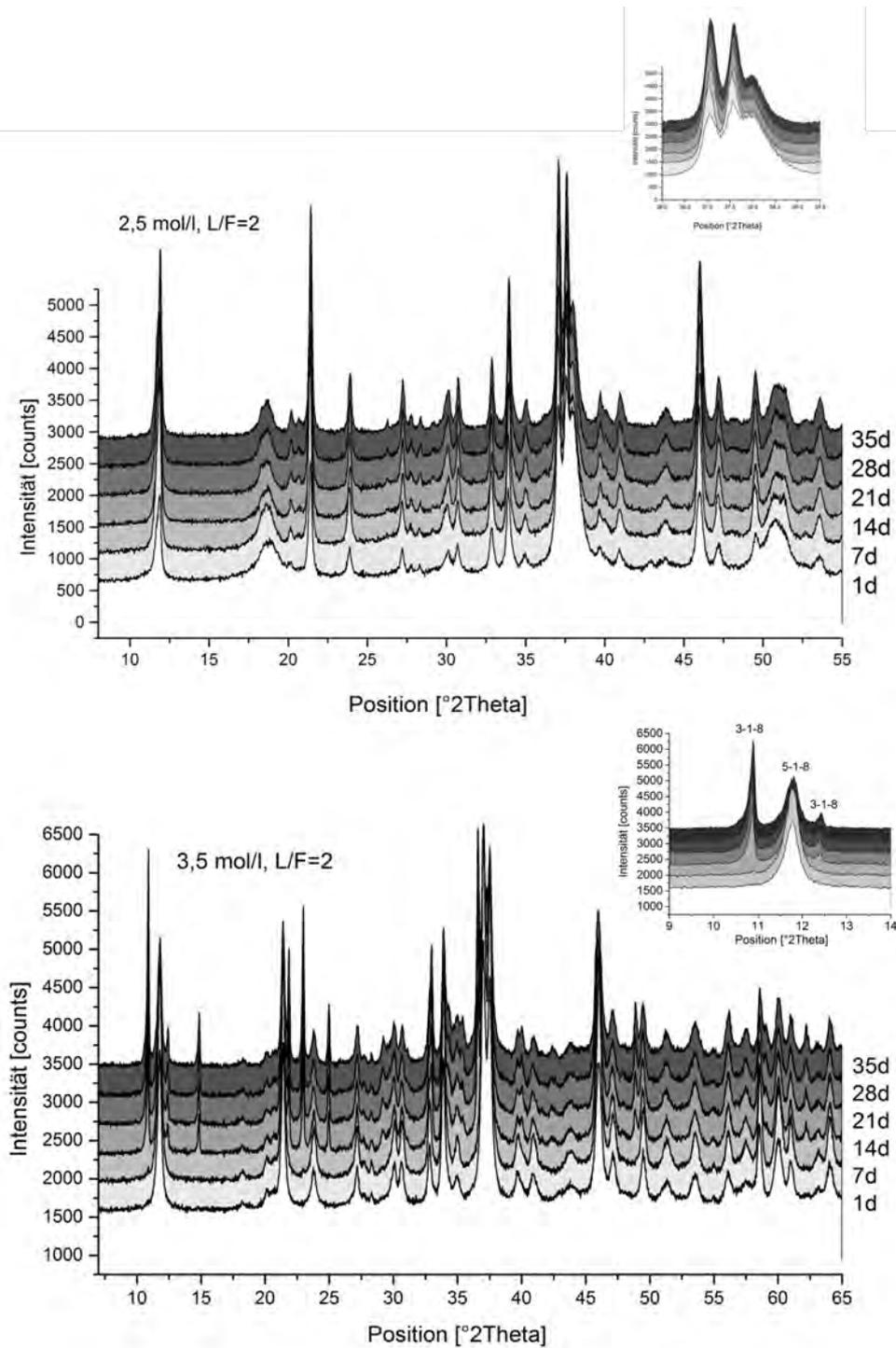


Abbildung 4.26: Röntgendiffraktometrische Aufnahmen von MOC hergestellt mit  $c=2,5$  und  $3,5$  mol/l bei  $L/F=1$  ml/g in Abhängigkeit des Alters.



1.98

Abbildung 4.27: Röntgendiffraktometrische Aufnahmen von MOC hergestellt mit  $c=2,5$  und  $3,5$  mol/l bei  $L/F=2$  ml/g in Abhängigkeit des Alters.

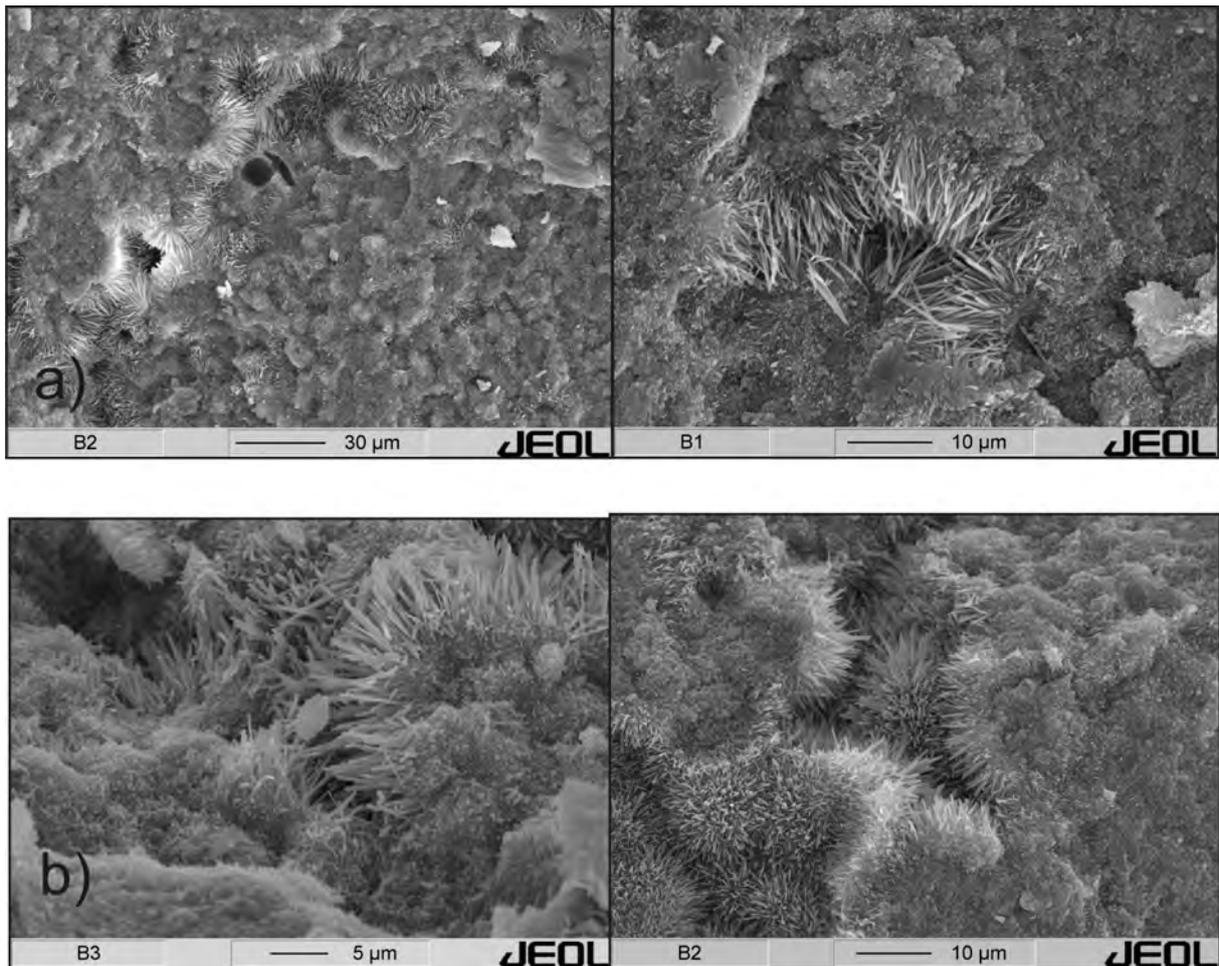


Abbildung 4.28: REM-Aufnahmen von MOC-Zement im Alter von 21 d hergestellt mit a) 2,5 mol/l und b) 3,5 mol/l bei L/F=1 ml/g.

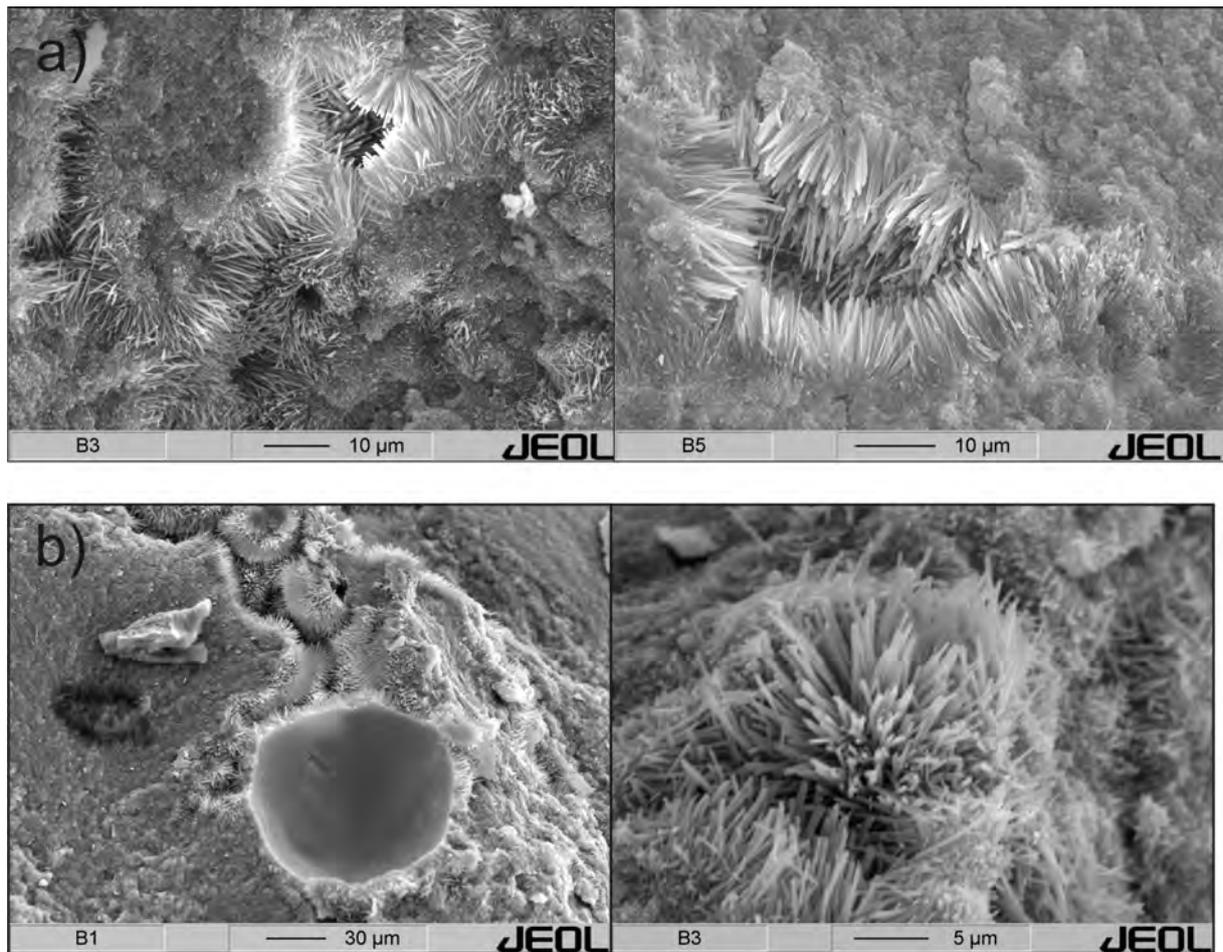


Abbildung 4.29: REM-Aufnahmen von MOC-Zement im Alter von 21 d hergestellt mit a) 2,5 mol/l und b) 3,5 mol/l bei L/F=2 ml/g.

### 4.3.3 Eigenschaften in Abhängigkeit der MgO-Reaktivität

Neben der Ausgangszusammensetzung beeinflusst auch die MgO-Qualität selbst das Reaktionsverhalten von MOC-Zement, da die Brenntemperatur von MgO die spezifische Oberfläche und damit auch Reaktivität beeinflusst. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurde MgO verwendet, das bei Temperaturen von 600 bis 1100 °C aus Magnesiumhydrogencarbonat gebrannt wurde. Die Lösungskonzentration wurde konstant bei 3 mol/l gehalten, während der L/F gleich 1 ml/g war. Zur Unterscheidung der Proben, werden Sie als MgO<sub>600</sub> bis MgO<sub>1100</sub> gekennzeichnet.

#### 4.3.3.1 Hydratationsverlauf

Die Hydratation von MOC-Zement in Abhängigkeit der MgO-Reaktivität wurde mittels Wärmeflusskalorimetrie untersucht (Abbildung 4.30). Verwendet man MgO<sub>600</sub>, ist die

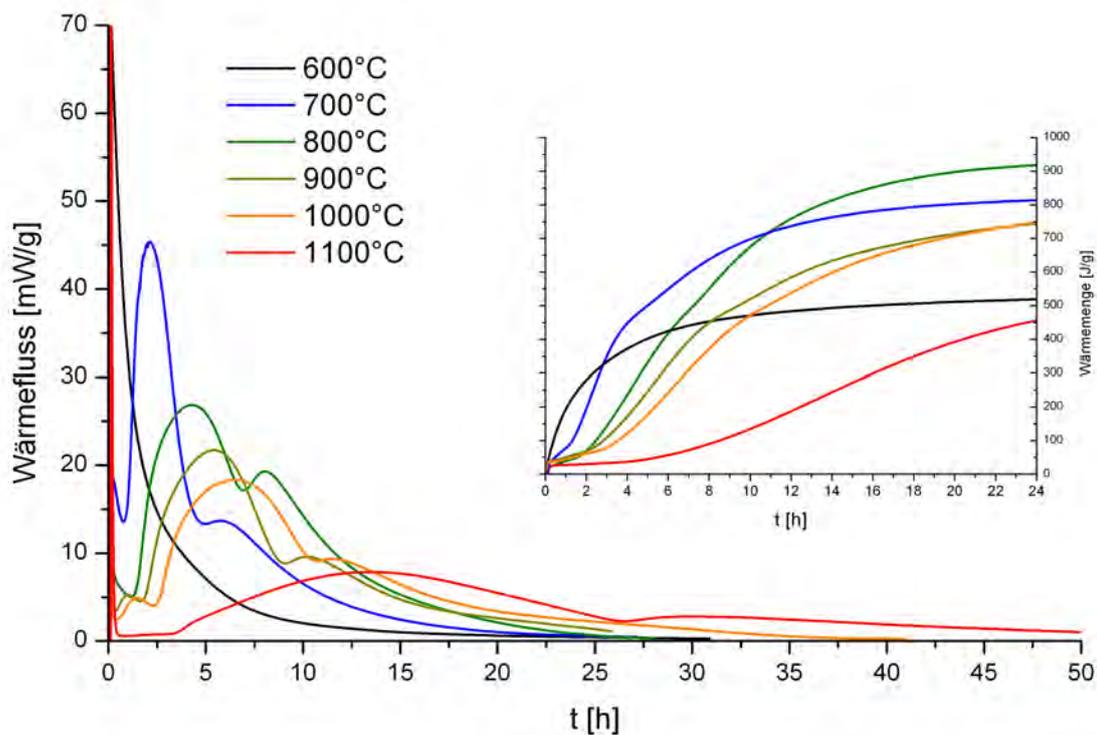


Abbildung 4.30: Hydratationsverlauf von MOC-Zement mit unterschiedlich reaktivem MgO, das bei 600 bis 1100 °C gebrannt wurde.

Haupthydratation bereits nach  $\sim 22$  h abgeschlossen. Es ist in diesem Fall keine Induktionsperiode im Kurvenverlauf der Kalorimeteraufnahme erkennbar. Die Haupthydratation schließt sich direkt an die initiale Wärmeentwicklung während der Benetzung an.

Die Reaktion von MgO, das bei höheren Temperaturen hergestellt wurde, weist dagegen die in Abschnitt 4.3.1.1 beschriebene Unterteilung auf. Es sind in allen Fällen zwei Wärmeflussmaxima während der Haupthydratation sichtbar, die der Bildung der 5-1-8 Phase und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  entsprechen. Zusätzlich tritt bei  $\text{MgO}_{900}$  und  $\text{MgO}_{1000}$  ein

Tabelle 4.6: Wärmemenge nach 24h, Zeitpunkt der Hydratationsmaxima  $t_{\text{Maximum}}$  und Gesamtdauer der Hydratation  $t_{\text{gesamt}}$  von MOC-Zement in Abhängigkeit der MgO-Herstellungstemperatur.

T [°C]	Wärmemenge [J/g]		$t_{\text{Maximum}}$ [h]			$t_{\text{gesamt}}$ [h]
	nach 24 h	gesamt	1.	2.	3.	
600	519,2	519,2				22
700	814,2	814,2		2,1	5,9	24
800	918,2	918,2		4,3	8,0	24
900	744,6	753,7	1	5,4	10,3	30
1000	748,6	810,0	1,4	6,5	11,7	38
1100	456,2	699,5		13,9	29,9	65

weiteres Maximum nach 1 bzw. 1,4 h auf, das mittels XRD keiner kristallinen Phase zugeordnet werden konnte.

Mit zunehmender Herstellungstemperatur erhöht sich die Reaktionsdauer auf bis zu 65 h bei  $\text{MgO}_{1100}$  (Tabelle 4.6). Die Hydratationsmaxima treten später auf und der maximale Wärmefluss nimmt ab. Dieses Verhalten korreliert gut mit der abnehmenden spezifischen Oberfläche des MgO und der damit sinkenden Reaktivität (Abbildung 4.1). Bei der insgesamt frei werdenden Wärmemenge ist ein Zusammenhang mit der spezifischen Oberfläche nicht zu beobachten. Die Wärmemenge ist bei  $\text{MgO}_{800}$  mit 918,2 J/g am höchsten und bei  $\text{MgO}_{600}$  mit 519,2 J/g am geringsten.

#### 4.3.3.2 Phasenbestand und Quantifizierung

Untersucht man den Phasenbestand der Proben nach Abschluss der Haupthydratation, zeigt sich, dass die Probe, die mit dem hochreaktiven  $\text{MgO}_{600}$  hergestellt wurde, aufgrund der geringen Reaktionsdauer hohe Anteile an amorpher Phase aufweist. Daneben hat sich die 3-1-8 Phase gebildet und es liegt unreaktiertes MgO vor. Peaks von  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  sind im Röntgendiffraktogramm nicht nachweisbar (Abbildung 4.32). Möglicherweise sind die gebildeten Kristallite so klein, dass sie röntgendiffraktometrisch amorph sind. Eine Quantifizierung mittels Rietveld-Analyse war hier nicht möglich.

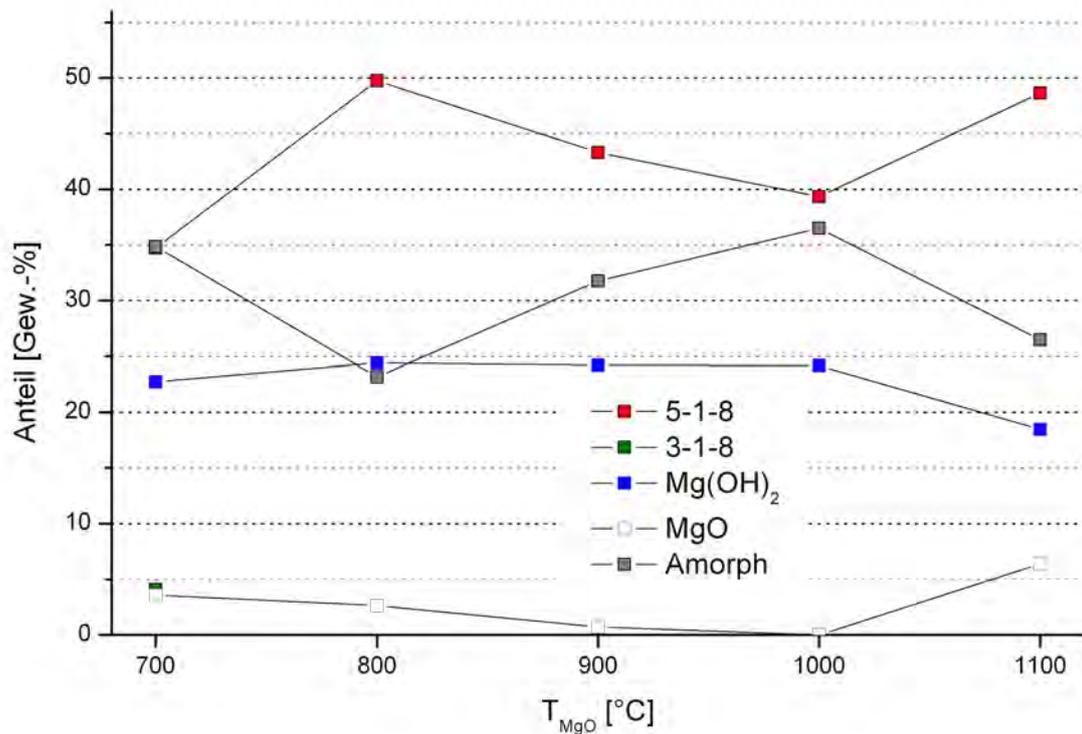


Abbildung 4.31: Zusammensetzung von MOC-Proben in Abhängigkeit der MgO-Reaktivität, nach Abschluss der Haupthydratation. Alter von Proben MgO<sub>700</sub> bis MgO<sub>800</sub> = 1 d; MgO<sub>900</sub> bis MgO<sub>1000</sub> = 2 d; MgO<sub>1100</sub> = 3 d.

Die Probe aus MgO<sub>700</sub> weist einen Anteil von 4 Gew.-% 3-1-8 Phase auf, zeigt darüber hinaus aber die typischen Reaktionsprodukte von 5-1-8 Phase, Mg(OH)<sub>2</sub> und amorphem Anteil. Die mit MgO<sub>800</sub> hergestellte MOC-Probe besitzt mit 49,7 Gew.-% den höchsten Anteil an 5-1-8 Phase, bei den anderen Proben liegt er zwischen 39,3 und 48,6 Gew.-%. Der Anteil der amorphen Phase variiert zwischen 23,3 und 48,6 Gew.-%, während Mg(OH)<sub>2</sub> konstant bei 22 bis 24 Gew.-% liegt. Dies liegt nahe an dem in Tabelle 4.5 errechneten theoretischen Gehalt von 26 Gew.-%. Die Zusammensetzung aller Proben ist in Abbildung 4.31 dargestellt.

Die Proben aus MgO<sub>600</sub> bis MgO<sub>800</sub> wurden 24 h nach dem Anmischen untersucht, MgO<sub>900</sub> und MgO<sub>1000</sub> dagegen nach 48 h. Das Alter von MgO<sub>1000</sub> betrug 3 d, da die Haupthydratation zu unterschiedlichen Zeitpunkten abgeschlossen war.

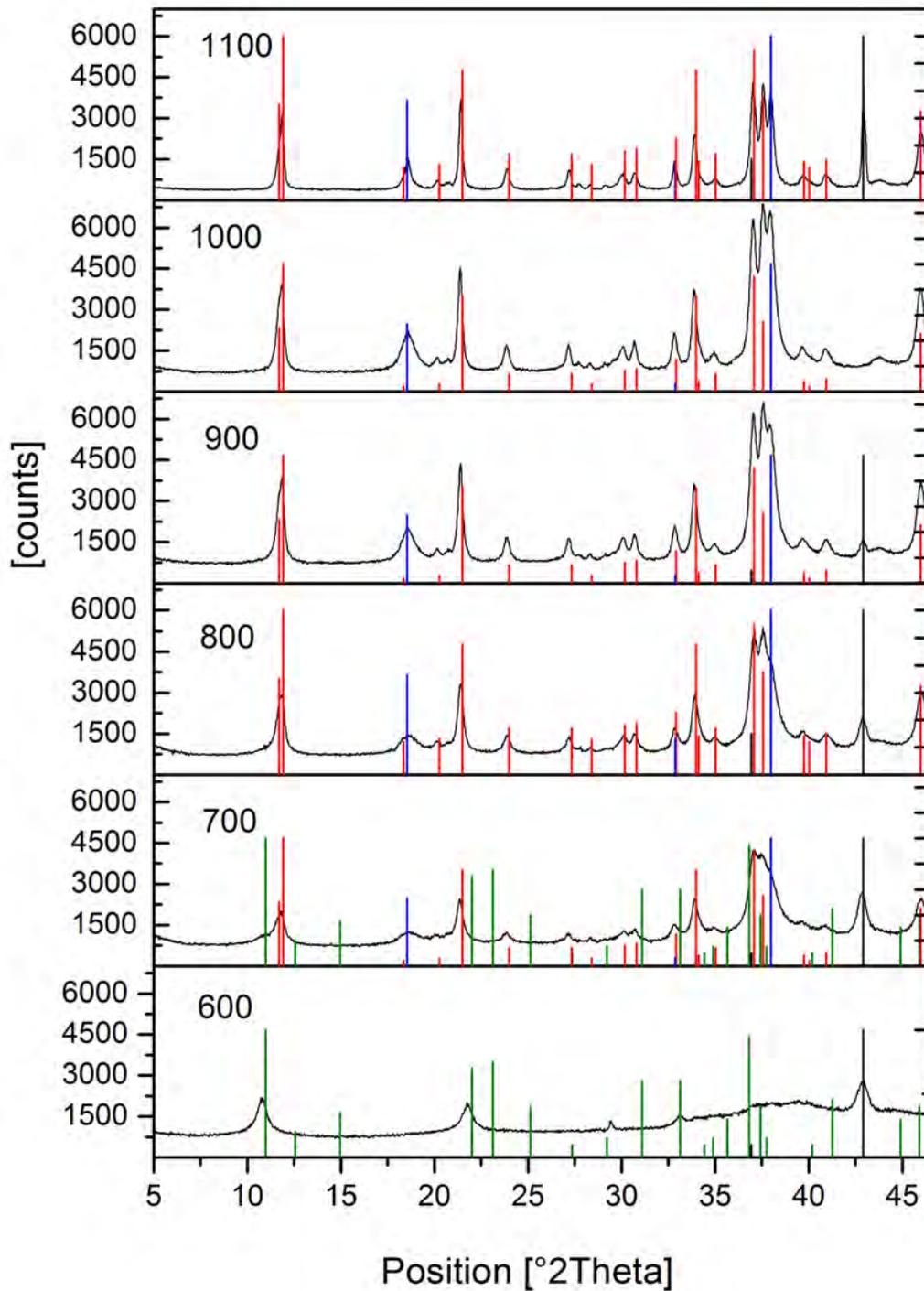


Abbildung 4.32: XRD-Aufnahmen von MOC-Proben nach Abschluss der Haupthydratation, hergestellt aus  $\text{MgO}_{600}$  bis  $\text{MgO}_{1100}$  bei konstanter Ausgangszusammensetzung. 3-1-8 ist grün, 5-1-8 rot,  $\text{Mg(OH)}_2$  blau und MgO schwarz dargestellt

### 4.3.3.3 Mikrostruktur

Nach Abschluss der Haupthydratation zeigen sich die mikrostrukturellen Unterschiede der Proben vor allem in den Porenfüllungen. Da die Haupthydratation bei der Verwendung von  $\text{MgO}_{1100}$  wesentlich länger dauert als bei der Verwendung von reaktiverem  $\text{MgO}$  sind hier die typischen Nadeln der 5-1-8 Phase besser ausgebildet und dichter. Ein Vergleich ist in Abbildung 4.33 zu sehen, die die Proben jeweils nach Abschluss der Haupthydratation zeigt. Die Proben, die mit  $\text{MgO}_{600}$  und  $\text{MgO}_{800}$  hergestellt wurden, hatten zum Zeitpunkt der Messung ein Alter von 24h, während die  $\text{MgO}_{1100}$  Probe ein Alter von 3d hatte. Weitere Aufnahmen finden sich im Anhang, in Abschnitt C.4.

### 4.3.3.4 Veränderung der Zusammensetzung in Abhängigkeit des Alters

Um die Veränderungen in der Probe nach Abschluss der Haupthydratation nachzuvollziehen, wurden mehrere Proben identischer Ausgangszusammensetzung hergestellt und im Abstand von 7 d mittels Röntgendiffraktometrie untersucht. Die Besonders bei der Verwendung von hochreaktivem  $\text{MgO}$  finden auch nach Abschluss der Haupthydratation starke Veränderungen in den Proben statt. Die entsprechenden Röntgendiffraktogramme sind in in Abbildung 4.34, 4.35 und 4.36 dargestellt, die Zusammensetzung aller Proben in Abbildung 4.37. Die Probenmenge war jeweils etwa 5 g. Jede Probe wurde getrennt hergestellt und bis zur Messung in geschlossenen PVC-Behältern gelagert und direkt vor der Messung per Hand gemörsert.

Die Quantifizierung wurde mit AutoQuan unter Verwendung des Fundamentalparameter Ansatzes durchgeführt. Es zeigt sich dabei, dass in der  $\text{MgO}_{600}$ -Probe nach 7 d die 5-1-8 Phase auftritt mit 15,8 Gew.-%. Der Anteil der 3-1-8 Phase beträgt 1,6 Gew.-% (Abbildung 4.34). Zusätzlich hat sich nun auch  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gebildet, dessen Anteil bei 28,3 Gew.-% liegt. Die Probe enthält zusätzliche amorphe Phase in Höhe von 54,2 Gew.-% (Abbildung 4.37). Nach 21 d ist der Anteil der 3-1-8 Phase auf 5,6 Gew.-% gestiegen und der amorphe Anteil um 20 Gew.-% gefallen.

Bei der  $\text{MgO}_{700}$ -Probe nimmt der Anteil der 3-1-8 Phase nach 7d leicht auf 2,9 Gew.-% ab und ist nach 14d röntgenographisch nicht mehr nachweisbar. Das noch vorhandene  $\text{MgO}$  in der Probe ist nach 14 d ebenfalls vollständig reagiert und es bildet sich gleichzeitig mehr amorphe Phase, die nach 14 d mit 46 Gew.-% ihr Maximum erreicht und danach wieder fällt.

Die MOC-Probe, die mit  $\text{MgO}_{800}$  hergestellt wurde, zeigt nach 7d nur noch geringe Veränderungen. Der amorphe Anteil nimmt leicht von 33 auf 30 Gew.-%, ab, während

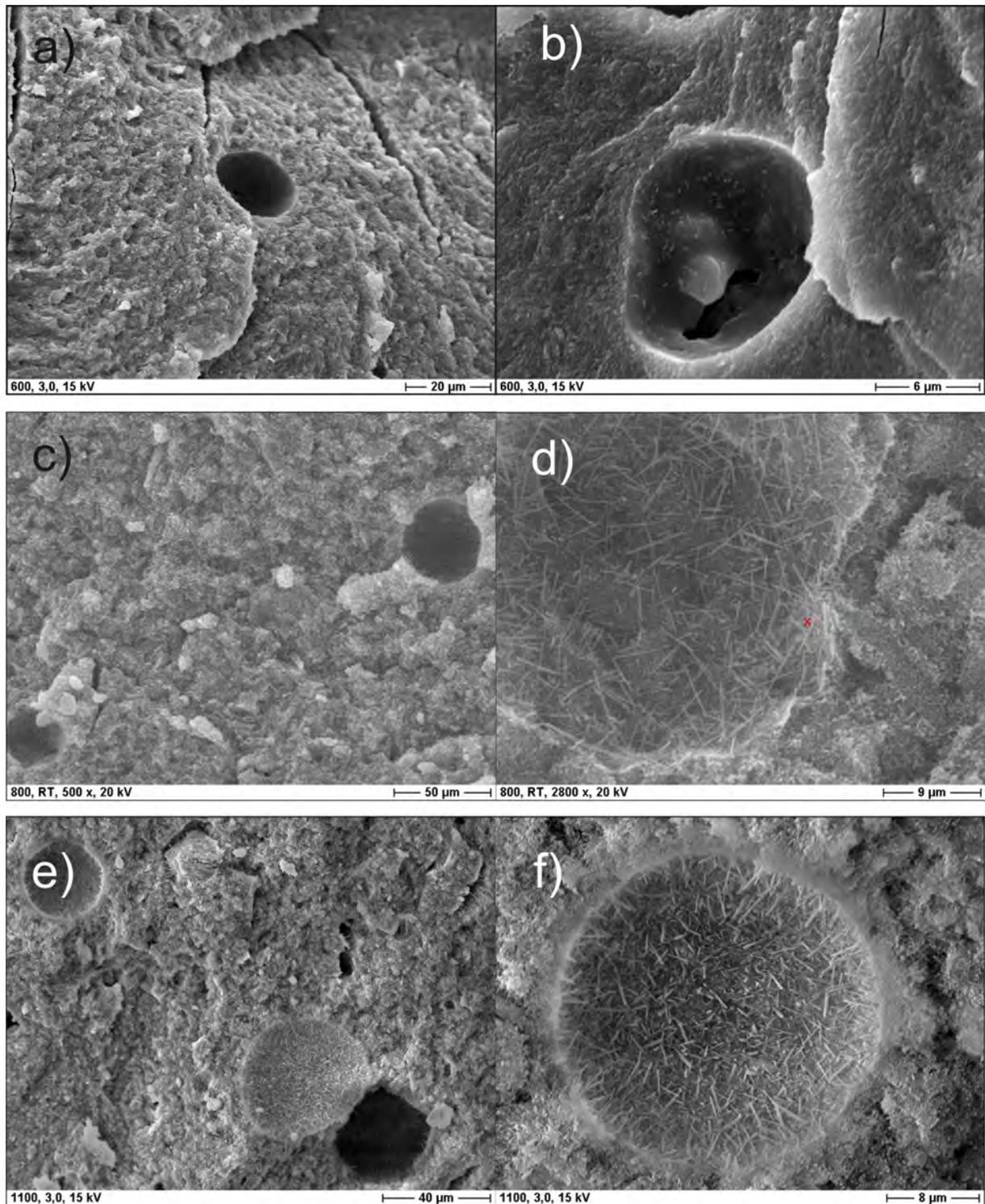


Abbildung 4.33: REM-Aufnahmen von MOC-Proben, hergestellt aus a) und b) MgO<sub>600</sub> (Alter 24h); c) und d) MgO<sub>800</sub> (Alter 24h); e) und f) MgO<sub>1100</sub> (Alter 3d)

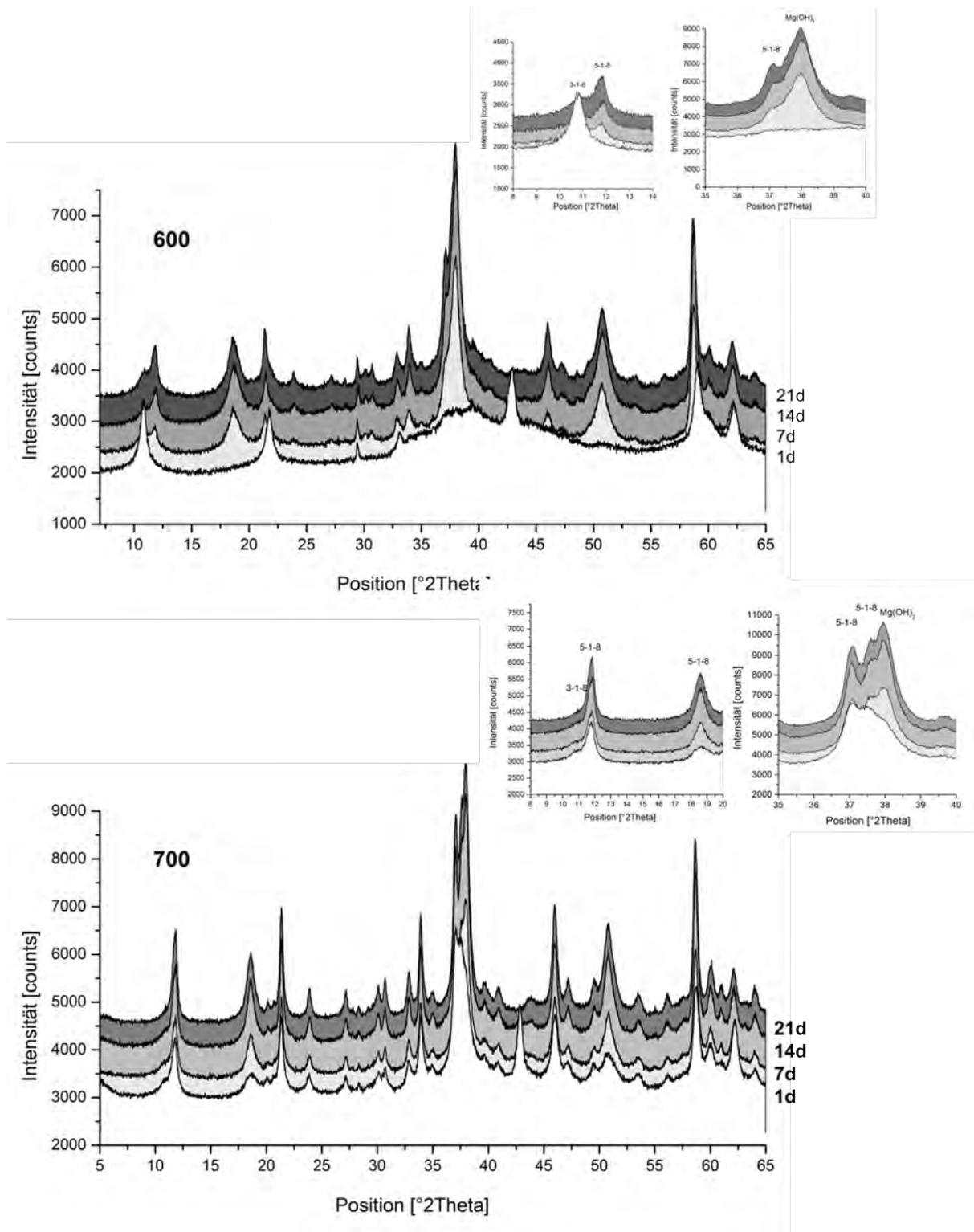


Abbildung 4.34: Röntgendiffraktometrische Aufnahmen von MgO<sub>600</sub> und MgO<sub>700</sub> im Alter von 1 bis 21 d.

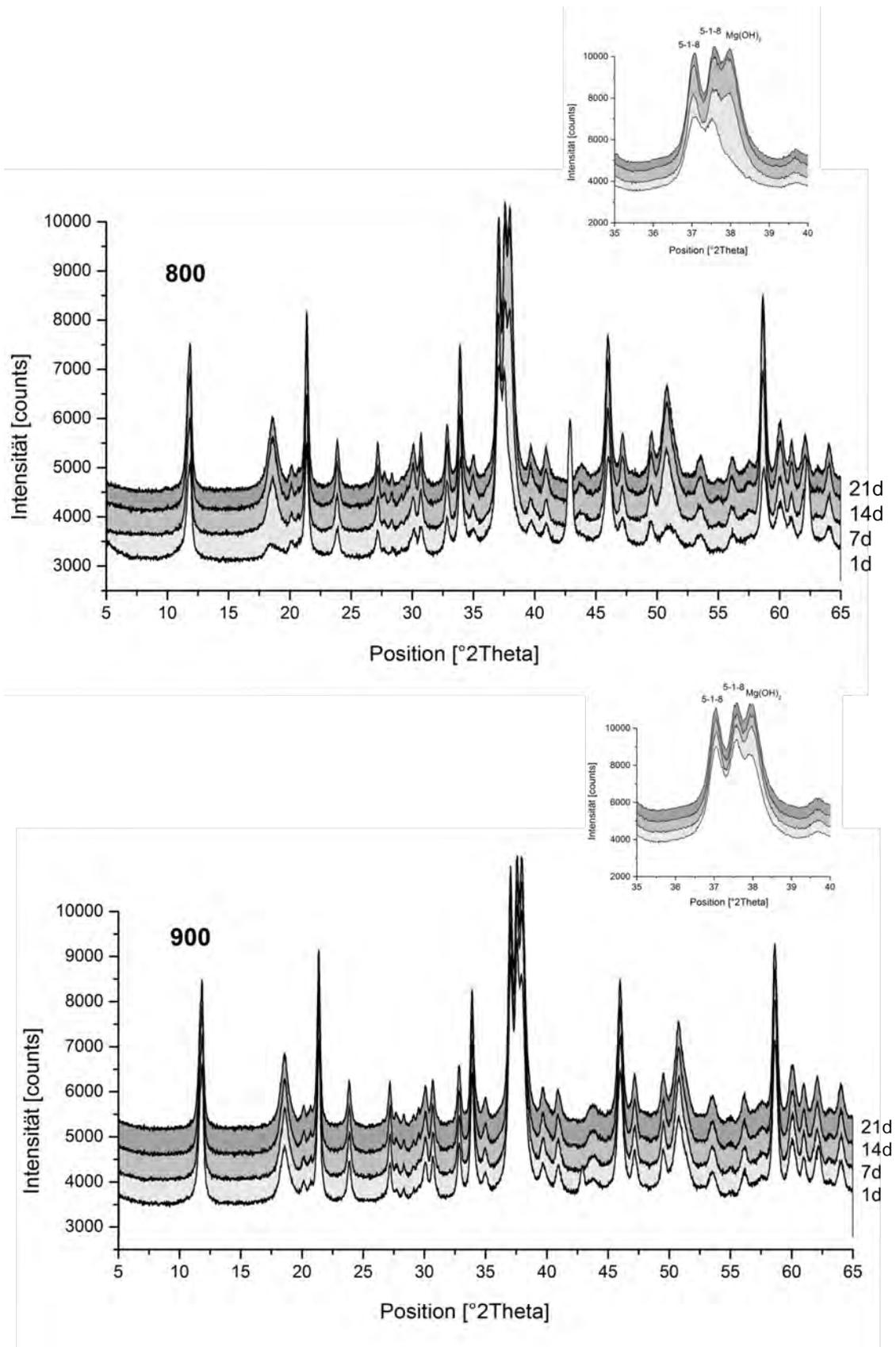


Abbildung 4.35: Röntgendiffraktometrische Aufnahmen von MgO<sub>800</sub> und MgO<sub>900</sub> im Alter von 1 bzw. 2 bis 21 d.

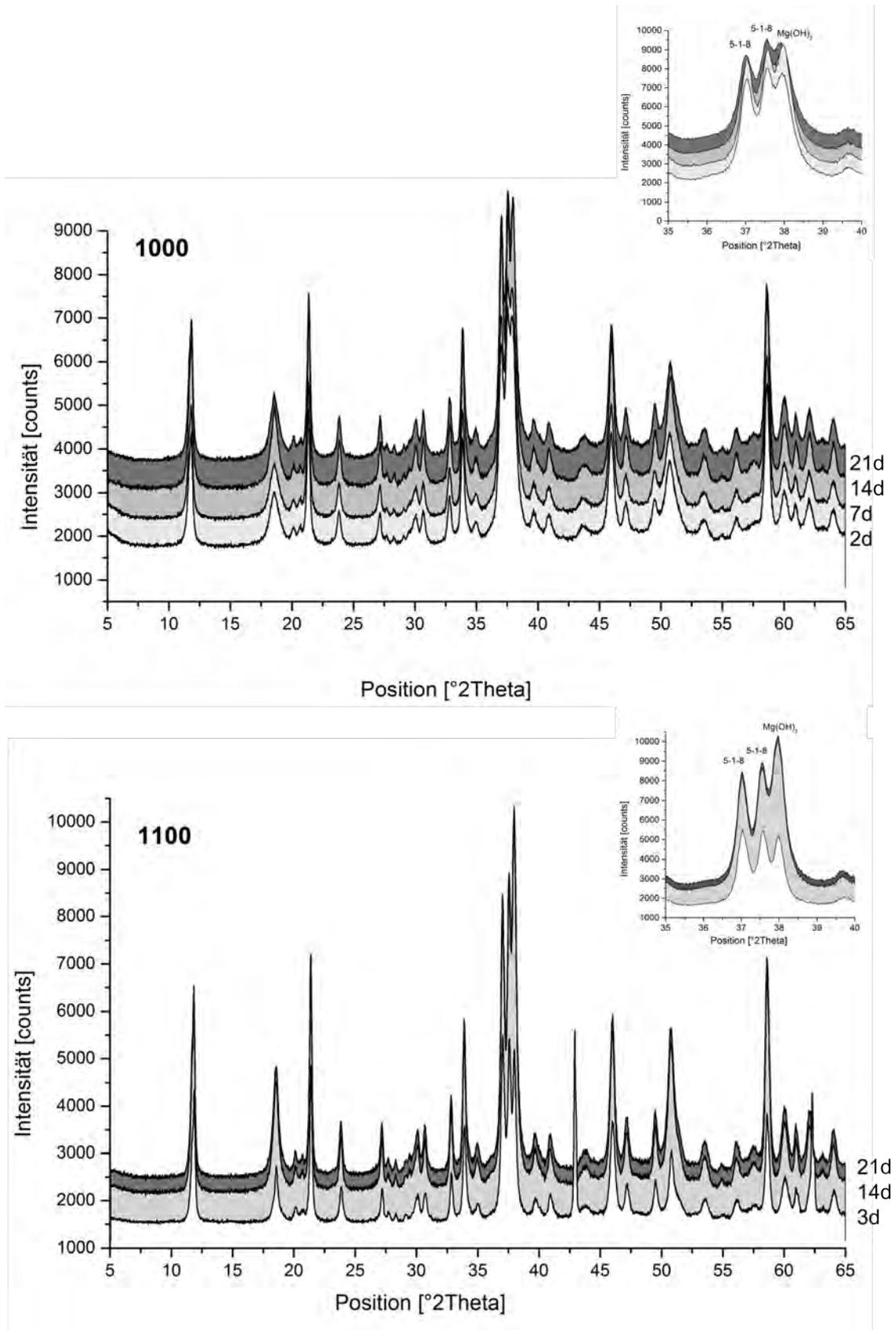


Abbildung 4.36: Röntgendiffraktometrische Aufnahmen von MgO<sub>1000</sub> und MgO<sub>1100</sub> im Alter von 2 bzw. 3 bis 21 d.

der Anteil an 5-1-8 Phase steigt.  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  bleibt in diesem Zeitraum konstant bei etwa 26 Gew.-%.

Die  $\text{MgO}_{900}$  und  $\text{MgO}_{1000}$  Proben zeigen ein sehr ähnliches Verhalten. Innerhalb von 21d nimmt der amorphe Anteil um etwa 20 Gew.-% ab und kristallisiert zu 5-1-8 und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Bei  $\text{MgO}_{1100}$  reagiert der MgO-Anteil innerhalb der ersten 14 d zu amorpher Phase und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , danach bleibt die Zusammensetzung relativ unverändert.

#### 4.3.3.5 Zusammenfassung

Betrachtet man die Wärmeentwicklung von MOC-Zement in Abhängigkeit der MgO-Qualität, so zeigt sich, dass die Reaktionsdauer, sowie das Auftreten der Hydratationsmaxima sehr gut mit der spezifischen Oberfläche des verwendeten MgO korreliert (Graph 4.1). Je höher die spezifische Oberfläche ist, um so schneller kann das MgO mit der sauren  $\text{MgCl}_2$ -Lösung reagieren. Dies verringert die Dauer der Haupthydratation und die Wärmeflussmaxima treten zu einem früheren Zeitpunkt auf. Bei extrem hochreaktiven  $\text{MgO}_{600}$  führt dies dazu, dass keine Induktionsperiode auftritt und die Haupthydratation sofort erfolgt.

Durch die sehr schnelle Hydratation von  $\text{MgO}_{600}$  und  $\text{MgO}_{700}$  bildet sich ein MOC-Zement, der hohe Anteile an amorpher Phase, sowie zusätzlich 3-1-8 enthält. Verwendet man dagegen MgO, das bei höheren Temperaturen hergestellt wurde, sind die Reaktionsprodukte 5-1-8,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und amorphe Phase im Bereich von 23 bis 37 Gew.-%. Der  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Anteil liegt in allen Proben relativ konstant bei 22 bis 24 Gew.-%. Bis auf  $\text{MgO}_{1000}$  weisen alle Proben nach der Haupthydratation Anteile an unreaktiertem MgO auf.

Der Anteil der 3-1-8 Phase steigt mit zunehmendem Alter bei der Verwendung von  $\text{MgO}_{600}$ . Bei  $\text{MgO}_{700}$  ergibt die Quantifizierung eine leichte Abnahme der 3-1-8 Phase nach 7 d. Im Alter von 14 d ist die Phase gar nicht mehr nachweisbar. Der Grund hierfür ist unklar. Die 3-1-8 Phase ist gegenüber der 5-1-8 Phase thermodynamisch stabil (Kapitel 2.3.1), daher ist keine Umwandlung in die 5-1-8 Phase zu erwarten.

Nach 14 d ist das MgO in allen Proben vollständig reagiert und die amorphen Anteile nehmen ab, während gleichzeitig 5-1-8 gebildet wird. Die Zusammensetzung der Proben nähert sich immer weiter an und nach 21 d liegt der Anteil an 5-1-8 Phase in den meisten Proben zwischen 42 und 44 Gew.-%. Ausnahmen bilden  $\text{Mg}_{900}$  mit 52 Gew.-% und  $\text{MgO}_{600}$  mit 26 Gew.-% 5-1-8 Phase.

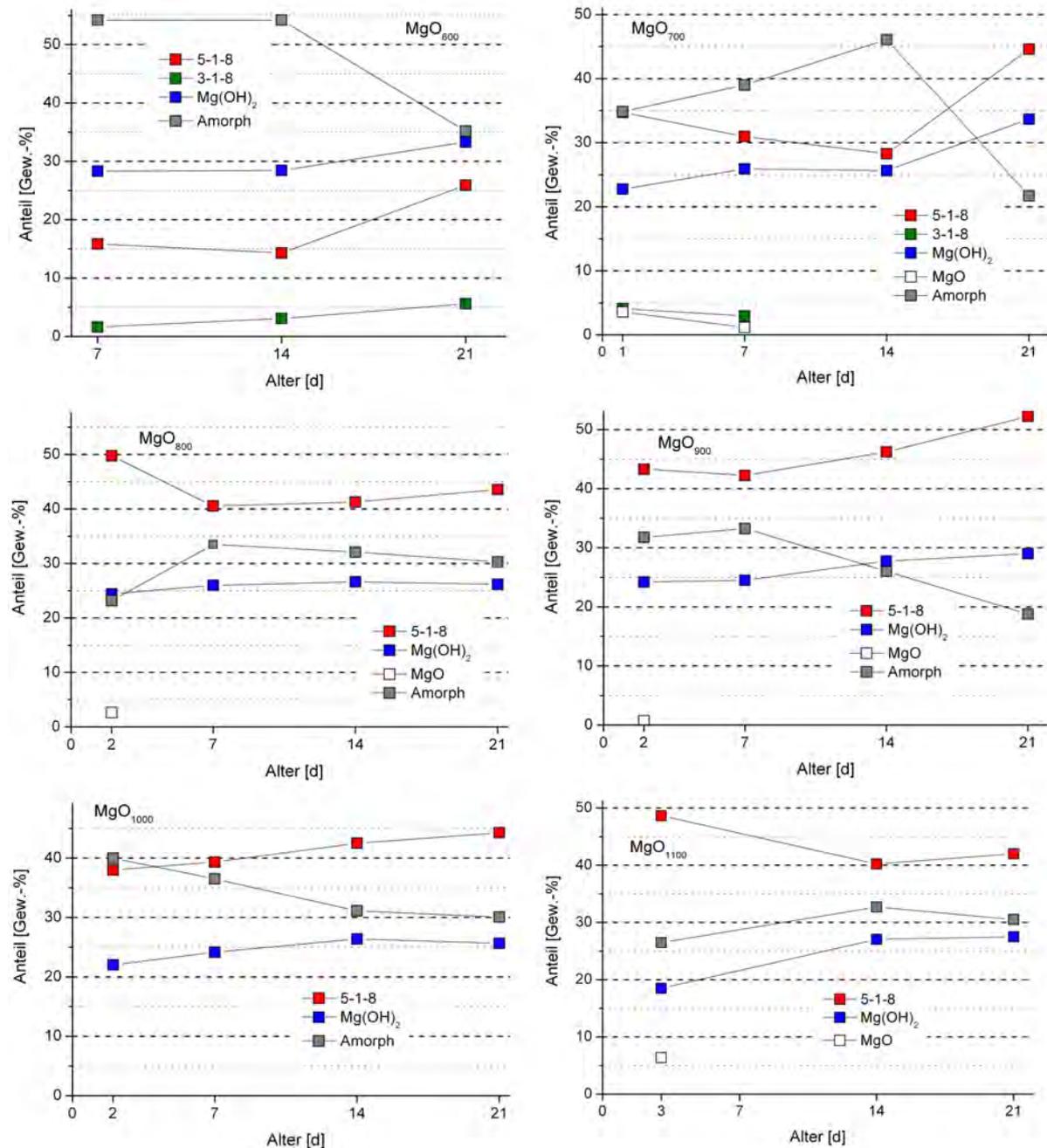


Abbildung 4.37: Altersabhängige Änderung der Zusammensetzung von MOC-Proben, hergestellt mit unterschiedlichen MgO-Qualitäten

#### 4.3.4 Eigenschaften in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur

Bisher gibt es keine Erkenntnisse zur Hydratation von MOC-Zement in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur. Dies ist aber ebenso wie bei Portland-Zementen ein wichtiger Aspekt, der die Phasenbildung und anschließende Festigkeit des Materials bestimmt. Daher wurden Proben verschiedener Ausgangszusammensetzung und MgO-Qualität hergestellt und der Wärmefluss während der Hydratation in einem temperierbaren Wärmeleitungs-Kalorimeter bei 45 °C gemessen. Die Reaktionsprodukte wurden anschließend mittels Röntgendiffraktometrie untersucht.

##### 4.3.4.1 Hydratationsverlauf

Für die Untersuchungen wurden Proben aus MgO<sub>600</sub>, MgO<sub>800</sub> und MgO<sub>1100</sub> hergestellt. Die Konzentration der MgCl<sub>2</sub>-Lösung betrug jeweils 2,5; 3 und 3,5 mol/l. Der L/F-Wert lag immer bei 1 ml/g. Die Proben wurden im Kalorimeter auf 45 °C temperiert, aber extern gemischt, um eine optimale Homogenisierung und Vergleichbarkeit mit den anderen Messungen zu gewährleisten. Ein leichtes abkühlen des MOC-Zements ist da-

Tabelle 4.7: Wärmemenge nach und Zeitpunkt der Wärmeflussmaxima  $t_{Maximum}$  verschiedener MOC-Zemente bei 45 °C Umgebungstemperatur. Die entsprechenden Wärmeflusskurven sind in Abbildung 4.38 und 4.39 dargestellt.

$T_{MgO}$ [°C]	c [mol/l]	Wärmemenge [J/g]	$t_{Maximum}$ [h]	
			1.	2.
600	2,5	434,3	0,07	1,3
	3	414,8	0,08	1
	3,5	416,4	0,09	0,8
800	2,5	546,5	0,3	1,3
	3	584,7	0,4	0,9
	3,5	589,3	0,7	0,9
1100	2,5	751,9	0,3	1,1
	3	752,7	0,3	1,2
	3,5	738,5	0,3	1,6

bei nicht vermeidbar. Aus diesem Grund ist der auftretende initiale Wärmefluss in den Messungen nicht sichtbar.

Bei der Auswertung der Messungen zeigt sich, dass in allen Proben eine extreme Beschleunigung der Hydratation statt findet. Die Reaktionen sind bei MgO<sub>600</sub> nach 1,5 h (Abbildung 4.38), bei MgO<sub>800</sub> nach 2,5 h (Abbildung 4.38) und bei MgO<sub>1100</sub> nach 10 h abgeschlossen (Abbildung 4.39) Es sind jeweils zwei Maxima im Wärmefluss feststell-

bar. Im Vergleich dazu dauert die Reaktion bei 20 °C 22 bis 65 h.

Verwendet man  $\text{MgO}_{600}$  zur Herstellung der Proben, ist der Unterschied im Wärmefluss bei den verschiedenen  $\text{MgCl}_2$ -Konzentrationen durch die sehr schnelle Reaktion gering. Die frei werdende Wärmemenge liegt zwischen 414,8 und 434,3 J/g und nach der Haupthydratation tritt bei 0,8 bis 1,2 h (Tabelle 4.7) ein zweites Maximum mit sehr geringem Wärmefluss auf. Dieses Maximum verschiebt sich mit zunehmender  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration nach hinten.

Bei  $\text{MgO}_{800}$  als Ausgangsmaterial für die Proben, zeigt sich, dass das erste Wärmeflussmaximum mit zunehmender Lösungskonzentration später auftritt. Das zweite Maximum verschiebt sich mit zunehmender Konzentration nach vorn und ist deutlicher ausgeprägt (Tabelle 4.7). Im Vergleich dazu treten bei Raumtemperatur beide Maxima des Wärmeflusses mit zunehmender Lösungskonzentration früher auf (Kapitel 4.3.2.1).

Proben die mit  $\text{MgO}_{1100}$  hergestellt wurden, weisen ebenfalls zwei Wärmeflussmaxima auf. Der erste Peak ist innerhalb der gewählten Parameter bei allen Proben fast identisch und tritt nach 0,3 h auf. Das zweite Maximum des Wärmeflusses verschiebt sich jedoch mit zunehmender Konzentration nach hinten. Die Wärmemenge der Reaktion liegt bei 738,5 bis 751,9 J/g (Tabelle 4.7).

#### 4.3.4.2 Phasenbestand

Nach Abschluss der Reaktion, wurden die Proben mittels XRD untersucht, um Ihre Zusammensetzung zu bestimmen. Bei der Probe, die mit  $\text{MgO}_{600}$  und  $c=2,5$  mol/l hergestellt wurde, hat sich  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als Hauptphase gebildet. Daneben tritt ein Peak bei  $29,453^\circ$  2Theta auf (in Abbildung 4.40 mit + gekennzeichnet), der keiner bekannten Phase zugeordnet werden konnte. Erhöht man die Lösungskonzentration, so bilden sich zusätzlich die 3-1-8 und die 5-1-8 Phase, sowie eine weitere unbekannte Phase mit Peaks bei  $22,034$ ;  $40,052$ ;  $56,903$  und  $73,562^\circ$  2Theta (in Abbildung 4.40 mit \* gekennzeichnet).

Die Zusammensetzung der Proben aus  $\text{MgO}_{800}$  ist denen der  $\text{MgO}_{600}$ -Proben sehr ähnlich. Mit zunehmender Lösungskonzentration bildet sich ebenfalls die zweite unbekannte Phase (Abbildung 4.41). Es sind jedoch nur die Peaks bei  $22,034$  und  $40,052^\circ$  2Theta nachweisbar. Der Peak der ersten unbekanntesten Phase bei  $29,453^\circ$  ist nicht sichtbar.

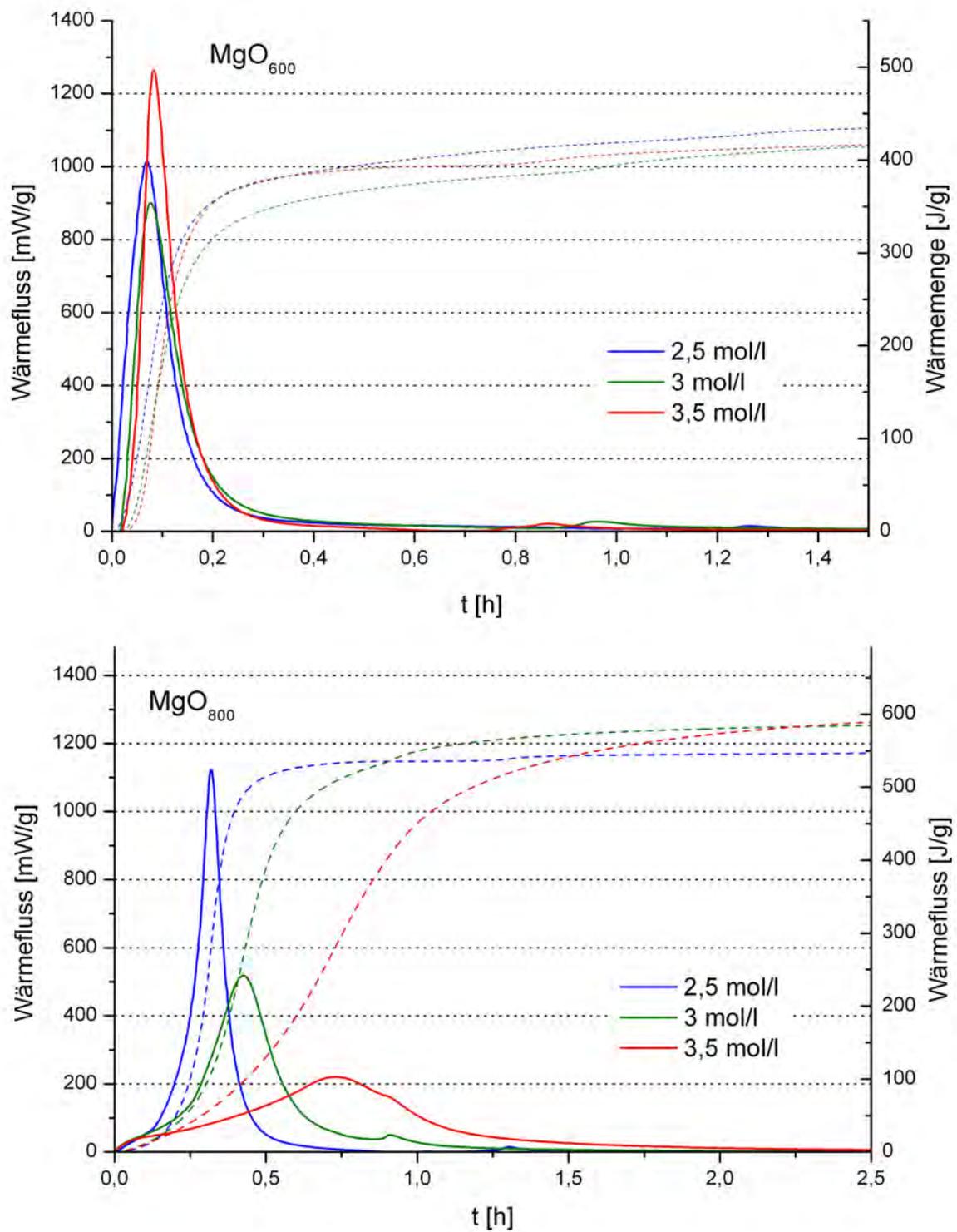


Abbildung 4.38: Wärmeflusskurven von MOC-Zement hergestellt aus  $MgO_{600}$  und  $MgO_{800}$  in Abhängigkeit der Ausgangszusammensetzung bei 45 °C.

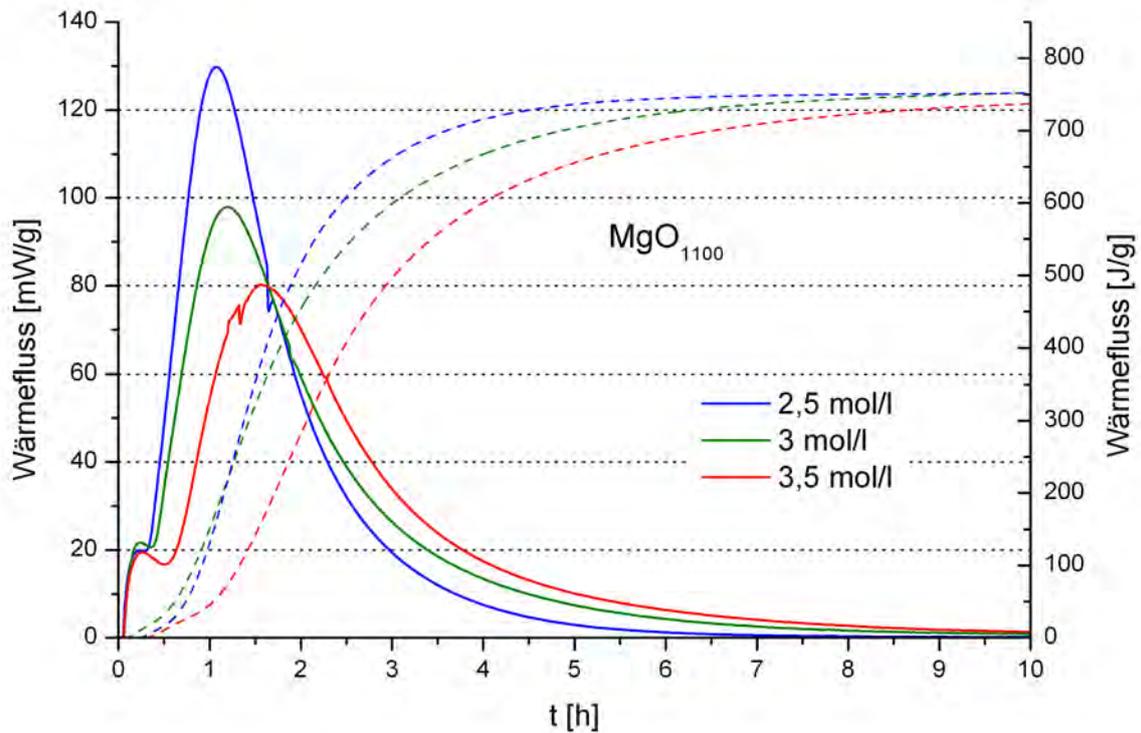


Abbildung 4.39: Wärmeflusskurven von MOC-Zement hergestellt aus  $\text{MgO}_{1100}$  in Abhängigkeit der Ausgangszusammensetzung bei  $45^\circ\text{C}$ .

Verwendet man  $\text{MgO}_{1100}$ , so bildet sich ebenfalls  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  als kristalline Hauptphase. Daneben treten weitere Peaks bei  $16,752$ ;  $34,136$ ;  $45,456$ ;  $52,454$ ;  $55,453$ ;  $60,627$  und  $64,103^\circ 2\theta$  auf. Sie konnten keiner bekannten Phase zugeordnet werden, offenbar handelt es sich hier aber um eine andere Verbindung als bei den  $\text{MgO}_{600}$  und  $\text{MgO}_{1100}$ -Proben. Erst bei  $c=3,5 \text{ mol/l}$  bilden sich die 3-1-8 und die 5-1-8 Phase.

#### 4.3.4.3 Mikrostruktur

Zusätzlich wurden die Mikrostruktur einiger bei  $45^\circ\text{C}$  hergestellter Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht (Abbildung 4.42 und 4.43). Die Zusammensetzung dieser Proben war  $L/F=1 \text{ ml/g}$ ,  $c=3 \text{ mol/l}$  unter Verwendung von  $\text{MgO}_{600}$ ,  $\text{MgO}_{800}$  und  $\text{MgO}_{1100}$ .

Die  $\text{MgO}_{600}$ -Probe weist eine schuppige Oberfläche auf, in der keine kristallinen Phasen sichtbar sind (Abbildung 4.42 a). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Kristallite eine zu geringe Größe aufweisen (Vergleich auch Abbildung 4.23). Die mit  $\text{MgO}_{800}$  hergestellte Probe besitzt eine ähnlich poröse Mikrostruktur (Abbildung 4.42

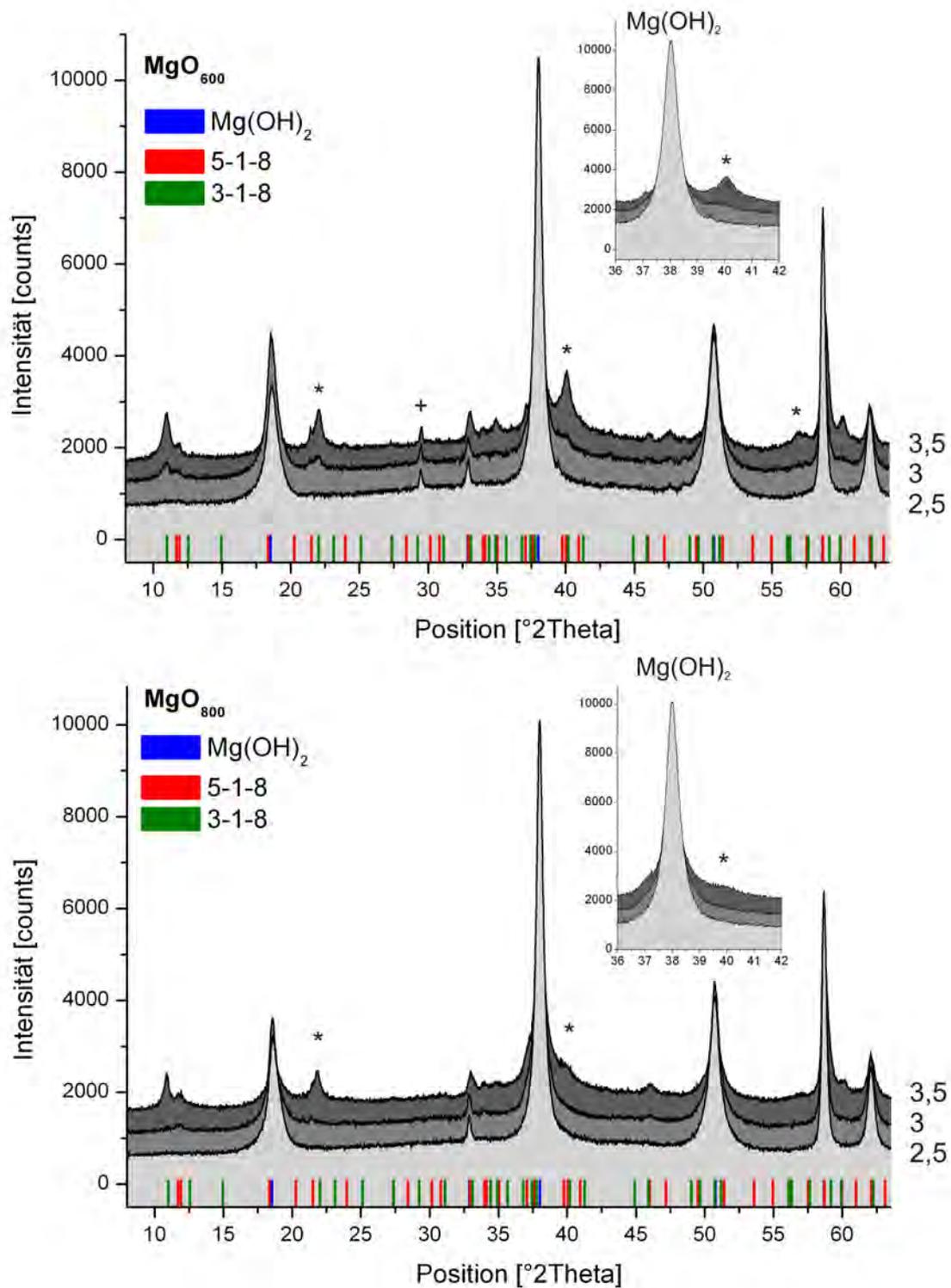


Abbildung 4.40: XRD-Aufnahmen von MOC-Zement hergestellt mit  $\text{MgO}_{600}$  und  $\text{MgO}_{800}$  und  $c=2,5; 3$  und  $3,5$  mol/l. Umgebungstemperatur  $45^{\circ}\text{C}$ , unbekannte Phasen sind mit \* bzw. + gekennzeichnet

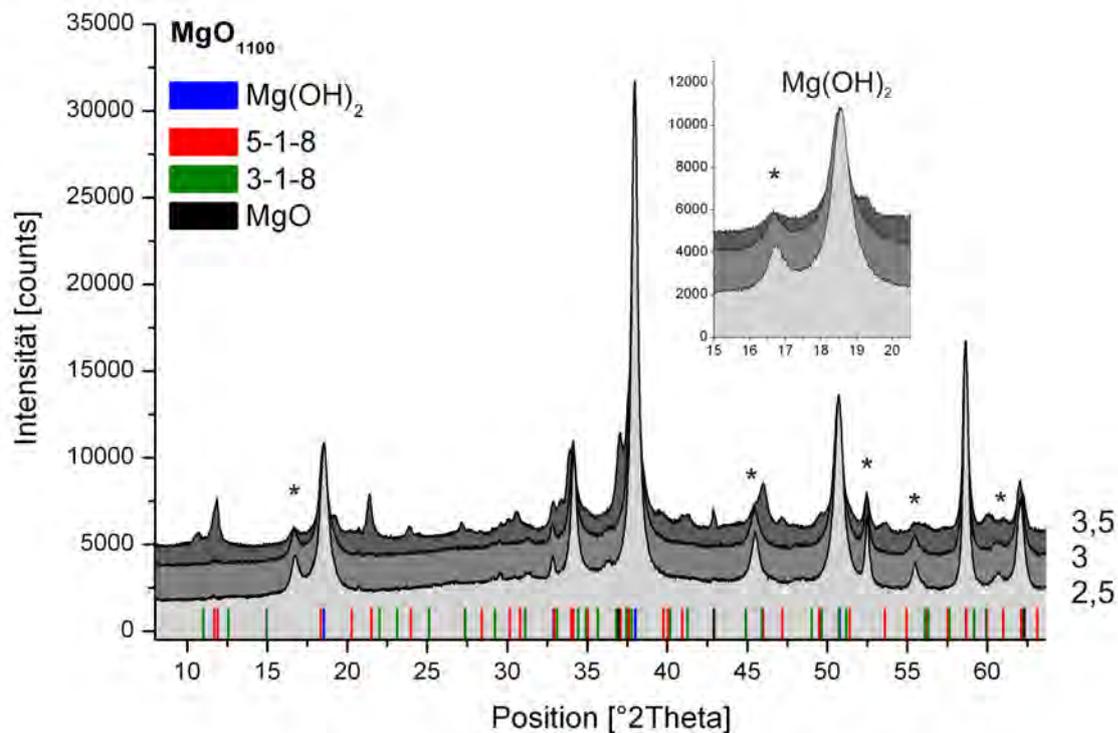


Abbildung 4.41: XRD-Aufnahmen von MOC-Zement hergestellt mit  $\text{MgO}_{1100}$  und  $c=2,5$ ; 3 und 3,5 mol/l. Umgebungstemperatur  $45^\circ\text{C}$ , unbekannte Phase mit \* gekennzeichnet

b), es haben sich hier jedoch auch einige typische Nadeln gebildet, bei denen es sich vermutlich um die 5-1-8 Phase handelt (Abbildung 4.43 a ).

In Abbildung 4.43 b sind die REM-Aufnahmen der Probe mit  $\text{MgO}_{1100}$  dargestellt. Die Mikrostruktur ist ähnlich denen der anderen beiden Proben. Es sind keine kristallinen Reaktionsprodukte sichtbar, dafür jedoch die amorphe Phase, die sich in einer Pore gebildet hat. Weitere Abbildungen sind im Anhang (Kapitel C.6) zu finden.

#### 4.3.4.4 Zusammenfassung

Durch die Erhöhung der Umgebungstemperatur wird die Hydratation von MOC-Zement, unabhängig von der verwendeten MgO-Qualität und der Ausgangszusammensetzung, stark beschleunigt. Bei gleicher Lösungskonzentration nimmt die Wärmemenge bei der Hydratation mit Herstellungstemperatur des MgO zu (Abbildung C.15 und C.14). Es sind zwei Maxima im Wärmefluss feststellbar, die von der verwendeten  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration beeinflusst werden. Bei Proben aus  $\text{MgO}_{800}$  und  $\text{MgO}_{1100}$  findet die

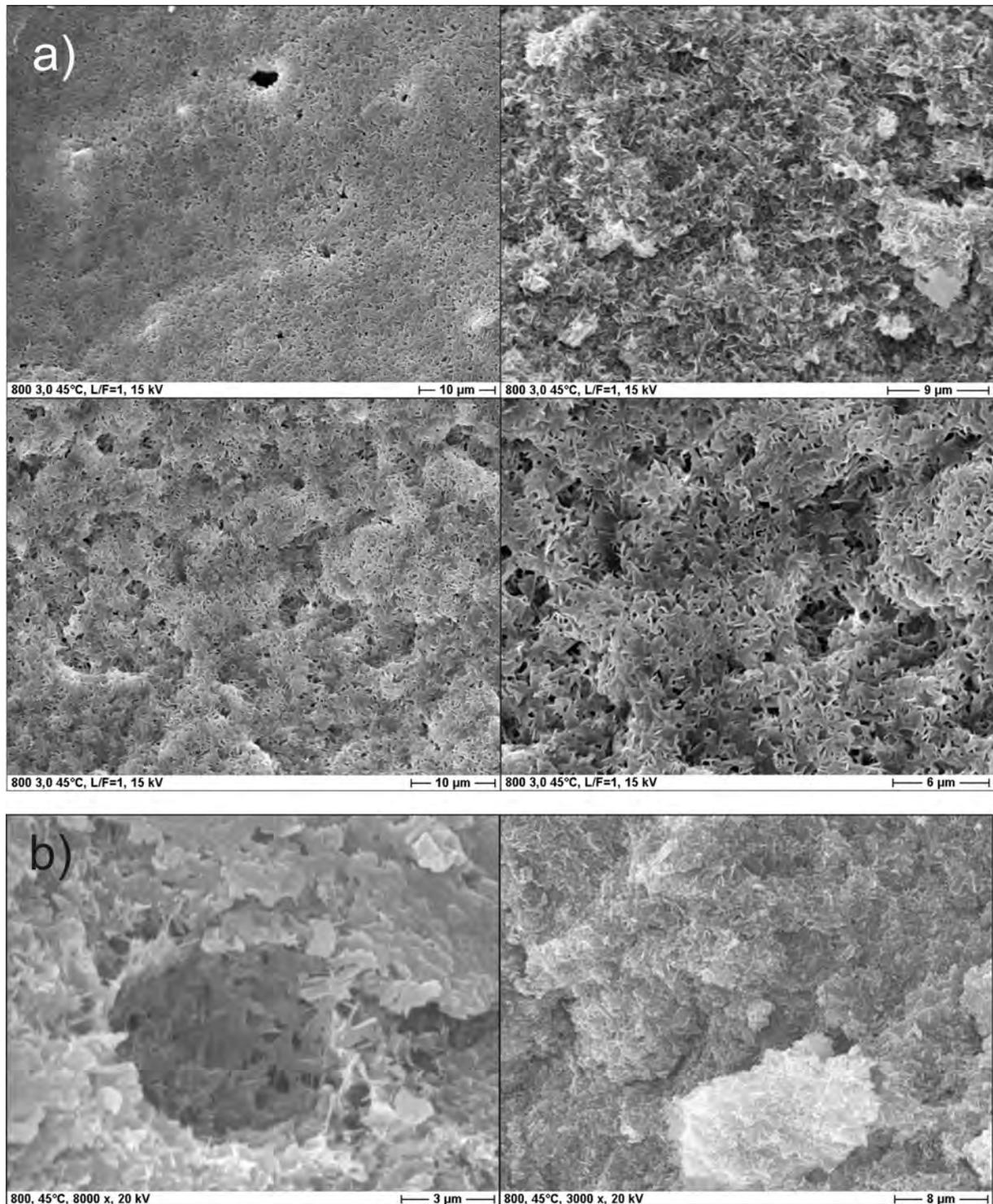


Abbildung 4.42: REM-Aufnahmen von MOC-Zement hergestellt bei 45°C mit L/F=1 ml/g, c=3 mol/l und a) MgO<sub>600</sub> b) MgO<sub>800</sub>

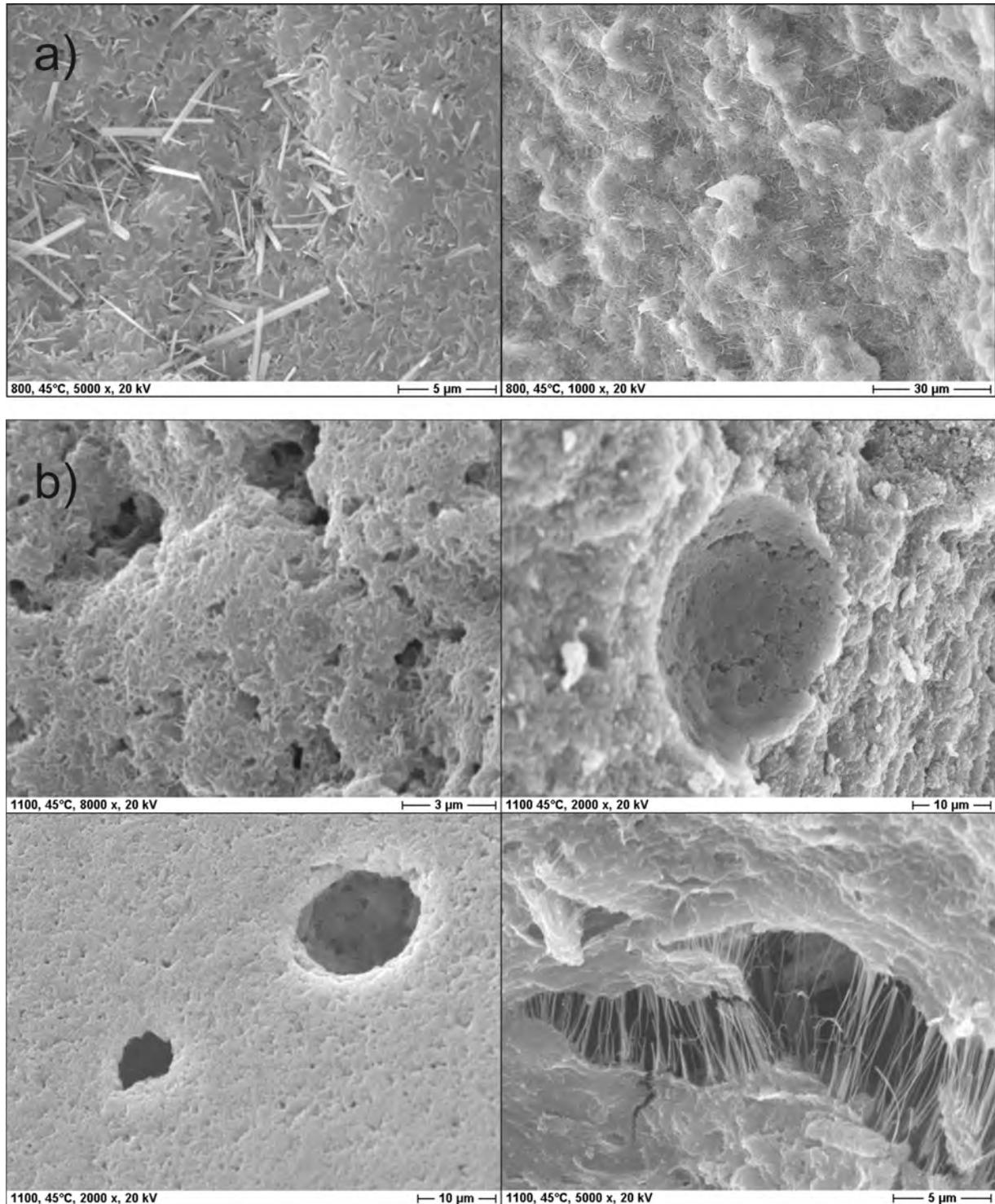


Abbildung 4.43: REM-Aufnahmen von MOC-Zement hergestellt bei 45°C mit L/F=1 ml/g, c=3 mol/l und a)  $\text{MgO}_{800}$  b)  $\text{MgO}_{1100}$

Haupthydratation mit zunehmender Lösungskonzentration später statt. Dieser Zusammenhang ist bei Proben aus  $\text{MgO}_{600}$  aufgrund der extrem schnellen Reaktion nicht sichtbar (Abbildung 4.38 und 4.39).

Nach Abschluss der Hydratation liegen vor allem  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und amorphe Phase vor, daneben treten abhängig von der MgO-Qualität und der  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration 3 Phasen auf, die nicht zugeordnet werden konnten (Abbildung 4.40 und 4.41). Zusätzlich wird ab  $c=3$  mol ( $\text{MgO}_{600}$  und  $\text{MgO}_{800}$ ) bzw.  $c=3,5$  mol/l ( $\text{MgO}_{1100}$ ) auch 3-1-8 und 5-1-8 gebildet. In REM-Aufnahmen zeigen die untersuchten Proben eine ähnliche Mikrostruktur. Mit Ausnahme von  $\text{MgO}_{800}$  sind keine für die MOC-Phasen typischen Nadeln sichtbar und es liegt keine Porenfüllung vor (Abbildung 4.42 und 4.43).

## 5 Zusammenfassung und Diskussion

### 5.1 Reinphasen

Es wurden die Oxysalzphasen  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_{0,95}(\text{NO}_3)_{0,2}(\text{OH})_{1,7} \cdot 3,28(\text{H}_2\text{O})$  und  $\text{Mg}_{1,35}(\text{NO}_3)_{0,33}(\text{OH})_{2,37} \cdot 0,36(\text{H}_2\text{O})$  synthetisiert, ihre Zusammensetzung mittels TG-Analyse und Ionenchromatographie ermittelt und die Gitterkonstanten anschließend per Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt (Abbildung 5.1)

Aufgrund der Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Calciumoxychloridverbindung bei Raumtemperatur nur in Mutterlösung stabil ist und sich ansonsten bei Kontakt mit Luft zersetzt. Die Phase spielt wie von SUTTER ET AL. (2006a) beschrieben eine wichtige Rolle bei der Schädigung von Zementfahrbahnen durch Streusalze. Bei Untersuchungen in diesem Bereich ist also darauf zu achten, dass die Lagerung von Proben sachgemäß erfolgt. Zusätzlich wurde durch die Bestimmung der Gitterkonstanten ein Nachweis im Labor erleichtert.

Tabelle 5.1: Gitterkonstanten der synthetisierten Oxysalzphasen

$3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$	$a=8,253(1) \text{ \AA}$ $\alpha=90^\circ$	$b=22,292(2) \text{ \AA}$ $\beta = 118.30(1)^\circ$	$c=25,553(2) \text{ \AA}$ $\gamma=90^\circ$	RIR=0.903
$\text{Mg}_{0,95}(\text{NO}_3)_{0,2}(\text{OH})_{1,7} \cdot 3,28(\text{H}_2\text{O})$	$a = 22,685(2) \text{ \AA}$ $\alpha=90^\circ$	$b = 6,073(1) \text{ \AA}$ $\beta = 118.30(1)^\circ$	$c = 20,732(2) \text{ \AA}$ $\gamma=90^\circ$	RIR=0,33
$\text{Mg}_{1,35}(\text{NO}_3)_{0,33}(\text{OH})_{2,37} \cdot 0,36(\text{H}_2\text{O})$	$a=5,463(1) \text{ \AA}$ $\alpha=90^\circ$	$b=5,463(1) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$	$c=6,961(1) \text{ \AA}$ $\gamma=1200^\circ$	RIR=0,52

### 5.2 MOC-Zement

#### 5.2.1 Allgemeines Hydratationsverhalten

Die Wärmeflusskurve von MOC-Zement kann in initialen Wärmefluss, Induktionsperiode, Haupthydratation und Abklingphase unterteilt werden. Bei einer Standardzusammensetzung mit einem L/F-Wert von 1 ml/g und einer Lösungskonzentration von 3 mol/l sind zwei Maxima im Wärmefluss sichtbar, die der Bildung 5-1-8 Phase und  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  entsprechen. Brucit bildet sich im Anschluss an die 5-1-8 Phase. Die Wärmeflusskalorimetrie ist somit ein geeignetes Mittel, um einen Überblick über das Reaktionsverhalten und die Phasenbildung zu erhalten. Die Zuordnung von Wärmeflussmaxima und Phasenbildung fällt leichter als bei Portlandzementen, da aufgrund der relativ einfachen chemischen Zusammensetzung unter Standardbedingungen nur wenige kristalli-

ne Phasen gebildet werden.

Verwendet man bei 800 °C hergestelltes MgO als Ausgangsstoff, besteht der MOC-Zement nach Abschluss der Haupthydratation aus der 5-1-8 Phase,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und amorpher Phase in variablen Anteilen. Daneben kann auch noch unreaktiertes MgO nach Abschluss der Haupthydratation auftreten. Während der Hydratation des MOC-Zements sind mittels in-situ Röntgendiffraktometrie keine kristallinen Phasen sichtbar, die sich als Zwischenprodukte bilden.

Es wurden erstmals Cryotransfer-REM angefertigt, die sehr gut die Auflösung von MgO-Partikeln in der sauren  $\text{MgCl}_2$ -Lösung und die Bildung einer Gelphase zeigen. Aus dieser bildet sich anschließend die 5-1-8 Phase, die nach Abschluss der Haupthydratation in Form von charakteristischen Nadeln in Rissen und Poren auftritt. Zuvor haben sich während der Haupthydratation nach 8h aber auch blattige 5-1-8 Kristalle gebildet, die anschließend nicht mehr sichtbar sind.

### 5.2.2 Eigenschaften in Abhängigkeit von Lösungskonzentration und L/F-Wert

Die Dauer der Haupthydratation von MOC-Zement steigt mit zunehmender Lösungskonzentration, unabhängig davon, welcher L/F-Wert bei der Herstellung verwendet wird. Gleichzeitig nimmt auch das erste Hydratationsmaximum an Intensität zu, während das zweite Maximum abnimmt, da mehr 5-1-8 Phase und entsprechend weniger  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  gebildet wird. Die frei werdende Wärmemenge liegt zwischen 836 und 955 J/g.

Bei  $c=3,5$  und  $L/F=1$  ml/g liegt auch unreaktiertes MgO vor, da es hier nicht ausreichend  $\text{H}_2\text{O}$  für eine vollständige Hydratation vorhanden ist. Der Anteil der 5-1-8 Phase steigt mit zunehmender Lösungskonzentration und liegt zwischen 34,7 und 74,2 Gew.-%. Auch in Proben, die mit  $L/F=2$  ml/g hergestellt werden, tritt noch  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  auf, obwohl die theoretisch verfügbare Menge an  $\text{MgCl}_2$  für eine vollständige Reaktion zu MOC-Phasen ausreichen würde 4.5.

Die unterschiedlich hohen Anteile an 5-1-8 Phase lassen sich auch gut anhand der Mikrostruktur der Proben nachvollziehen. Mit steigender Lösungskonzentration und damit auch steigendem MOC-Anteil treten zunehmend mehr und auch besser ausgebildete Nadeln der 5-1-8 Phase auf. Besonders auffällig ist dies bei der Probe, die aus  $c=3,5$  mol/l bei einem L/F-Wert von 2 ml/g hergestellt wurde (Abbildung 4.23 und 4.24).

Verfolgt man die Veränderungen in der Probe nach Abschluss der Haupthydratation, so zeigt sich, dass der Anteil der 5-1-8 Phase innerhalb der ersten 35 d kontinuierlich ansteigt. Ausnahmen hiervon bilden die beiden Proben, die mit  $c=3,5$  mol/l hergestellt wurden. Hier sind nach 7 bzw. 14 d Anteile der 3-1-8 Phase in der Probe nachweisbar. Bei  $L/F=1$  hält sich der Anteil konstant bei 3 bis 5 Gew.-%, während er bei  $L/F=2$  auf bis zu 21,4 Gew.-% nach 35 d steigt. Die 3-1-8 Phase bildet sich also bevorzugt, wenn mehr Magnesiumchlorid im System zur Verfügung steht. Das erste Reaktionsprodukt während der Haupthydratation ist in jedem Fall die 5-1-8 Phase. Obwohl es sich dabei um die metastabile Phase handelt, ist sie in Zementen mit  $Mg(OH)_2$ -Anteilen über lange Zeiträume stabil.

Die Mikrostruktur der Proben gleicht sich mit zunehmenden Alter immer mehr an und es bilden sich in allen Rissen und Poren die typischen 5-1-8 Nadeln. Morphologisch sind sie nach 21 d nicht mehr zu unterscheiden. Direkt nach der Abschluss der Haupthydratation zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede in der Kristallinität der Proben. Solche Aufnahmen können verwendet werden, um die Ausgangszusammensetzung der Proben abzuschätzen, wenn die MgO-Qualität bekannt ist.

Betrachtet man die Wärmeentwicklung von MOC-Zement in Abhängigkeit der MgO-Qualität, so zeigt sich, dass die Reaktionsdauer, sowie das Auftreten der Hydratationsmaxima sehr gut mit der spezifischen Oberfläche des verwendeten MgO korreliert. Je höher die spezifische Oberfläche ist, um so schneller kann das MgO mit der sauren  $MgCl_2$ -Lösung reagieren. Dies verringert die Dauer der Haupthydratation und die Wärmeflussmaxima treten zu einem früheren Zeitpunkt auf. Bei extrem hochreaktiven  $MgO_{600}$  führt dies dazu, dass keine Induktionsperiode auftritt und die Haupthydratation sofort erfolgt.

### 5.2.3 Eigenschaften in Abhängigkeit der MgO-Reaktivität

Durch die sehr schnelle Hydratation von  $MgO_{600}$  und  $MgO_{700}$  bildet sich ein MOC-Zement, der hohe Anteile an amorpher Phase, sowie zusätzlich 3-1-8 Phase. Verwendet man dagegen  $MgO$ , das bei höheren Temperaturen hergestellt wurde, sind die Reaktionsprodukte 5-1-8,  $Mg(OH)_2$  und amorphe Phase im Bereich von 23 bis 37 Gew.-%. Der  $Mg(OH)_2$ -Anteil liegt in allen diesen Proben relativ konstant bei 22 bis 24 Gew.-%. Bis auf  $MgO_{1000}$  weisen alle Proben nach der Haupthydratation Anteile an unreaktiertem MgO auf.

Das die 3-1-8 Phase bei  $\text{MgO}_{600}$  und  $\text{MgO}_{700}$  und der gewählten Zusammensetzung von  $L/F=1$  und  $c=3$  mol/l offenbar während der Haupthydratation gebildet wird liegt vermutlich an dem sehr schnellen Lösen des hochreaktiven MgO in  $\text{MgCl}_2$ . Dadurch erhöht sich der pH-Wert stark innerhalb eines kurzen Zeitraums, was zur schnellen Bildung von Aquohydroxo-magnesium Komplexen führt (Kapitel 2.3.2), aus denen sowohl die 3-1-8, als auch die 5-1-8 Phase aufgebaut sind. Wenn der Anstieg des pH-Wertes sehr schnell erfolgt, wird möglicherweise direkt die 3-1-8 Phase gebildet, die aus Doppelketten aufgebaut ist, im Gegensatz zu den Dreifachketten des 5-1-8 (2.2). Für die schnelle Bildung spricht auch, dass die Halbwertsbreite der 3-1-8 Peaks in röntgendiffraktometrischen Messungen sehr hoch ist, was auf eine geringe Kristallinität oder kleine Kristallitgrößen schließen lässt. Bei weniger reaktivem MgO bildet sich zuerst die 5-1-8 Phase unter der gegebenen Ausgangszusammensetzung, deren Umwandlung in die 3-1-8 kinetisch gehemmt ist, obwohl es sich um die thermodynamisch stabile Phase handelt.

Der Anteil des gebildeten 3-1-8 hat nach 7 d bei der  $\text{MgO}_{700}$ -Probe leicht abgenommen und ist ab 14 d nicht mehr nachweisbar. Der Grund hierfür ist unklar, da eine Umwandlung oder Zersetzung der 3-1-8 Phase nicht zu erwarten ist. Nach 14 d ist das MgO in allen Proben vollständig reagiert und die amorphen Anteile nehmen ab, während gleichzeitig 5-1-8 gebildet wird. Die Zusammensetzung der Proben nähert sich immer weiter an und nach 21 d liegt der Anteil an 5-1-8 Phase in den meisten Proben zwischen 42 und 44 Gew.-%. Ausnahmen bilden  $\text{Mg}_{900}$  mit 52 Gew.-% und  $\text{MgO}_{600}$  mit 26 Gew.-% 5-1-8 Phase.

#### 5.2.4 Eigenschaften in Abhängigkeit der Umgebungstemperatur

Durch die Erhöhung der Umgebungstemperatur wird die Hydratation von MOC-Zement, unabhängig von der verwendeten MgO-Qualität und der Ausgangszusammensetzung, stark beschleunigt. Bei gleicher Lösungskonzentration nimmt die Wärmemenge bei der Hydratation mit Herstellungstemperatur des MgO zu (Abbildung C.15 und C.14). Es sind zwei Maxima im Wärmefluss feststellbar, die von der verwendeten  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration beeinflusst werden. Bei Proben aus  $\text{MgO}_{800}$  und  $\text{MgO}_{1100}$  findet die Haupthydratation mit zunehmender Lösungskonzentration später statt. Dieser Zusammenhang ist bei Proben aus  $\text{MgO}_{600}$  aufgrund der extrem schnellen Reaktion nicht sichtbar (Abbildung 4.38 und 4.39).

Nach Abschluss der Hydratation liegen aufgrund der geringen Reaktionsdauer vor allem  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  und amorphe Phase vor, daneben treten abhängig von der MgO-Qualität

und der  $\text{MgCl}_2$ -Konzentration aber auch 3 Phasen auf, die nicht zugeordnet werden konnten (Abbildung 4.40 und 4.41). Hier handelt es sich vermutlich um noch unbekannte Magnesiumoxychlorid-Phasen, die aufgrund ihres geringen Anteils und der teilweise geringen Kristallinität nicht näher bestimmt werden konnten. Zusätzlich wird ab  $c=3$  mol ( $\text{MgO}_{600}$  und  $\text{MgO}_{800}$ ) bzw.  $c=3,5$  mol/l ( $\text{MgO}_{1100}$ ) auch 3-1-8 und 5-1-8 gebildet. In REM-Aufnahmen zeigen die untersuchten Proben eine ähnliche Mikrostruktur. Mit Ausnahme von  $\text{MgO}_{800}$  sind keine für die MOC-Phasen typischen Nadeln sichtbar und es liegt keine Porenfüllung vor (Abbildung 4.42 und 4.43).

Die Untersuchungen zeigen, dass die Reaktionstemperatur von allen betrachteten Parametern den stärksten Einfluss auf die Reaktionsdauer und damit auch, den Phasenbestand und die Mikrostruktur ausübt. Trotz der relativ einfachen chemischen Zusammensetzung des Systems im Vergleich zu Portlandzementen treten noch unbekannte Phasen auf. Um deren Gitterkonstanten und Kristallstrukturen näher zu bestimmen sind weitergehende Untersuchungen notwendig. Eine geeignete Methode kann hier zum Beispiel die Neutronenbeugung sein.

## Literatur

- Abdelrazig, B. E. I., Sharp, J. H., und Eljazairi, B., The Chemical-Composition of Mortars Made from Magnesia-Phosphate Cement, *Cement and Concrete Research*, **18** (1988)(3), 415
- Abdelrazig, B. E. I., Sharp, J. H., und Eljazairi, B., The Microstructure and Mechanical-Properties of Mortars Made from Magnesia-Phosphate Cement, *Cement and Concrete Research*, **19** (1989)(2), 247
- Alegret, S., Blanco, M., und Subirats, R., Potentiometric Study of the Reactivity of Calcined Magnesites for Use in Magnesium Oxychlorides Cements, *Journal of the American Ceramic Society*, **67** (1984)(9), 579
- Altermatt, U. und Brown, I., A Real-Space Computer-Based Symmetry Algebra, *Acta Crystallographica A*, **43** (1987), 125
- Alvarado, E., Torres-Martinez, L. M., Fuentes, A. F., und Quintana, P., Preparation and characterization of MgO powders obtained from different magnesium salts and the mineral dolomite, *Polyhedron*, **19** (2000)(22-23), 2345
- Amaral, L. F., Oliveira, I. R., Salomo, R., Frollini, E., und Pandolfelli, V. C., Temperature and common-ion effect on magnesium oxide (MgO) hydration, *Ceramics International*, **36** (2010)(3), 1047
- Arun, S. W. und Seung, Y. J., Chemically Bonded Phosphate Ceramics: I, A Dissolution Model of Formation, *Journal of the American Ceramic Society*, **86** (2003)(11), 1838
- Ba, H. J. und Guan, H., Influence of MgO/MgCl<sub>2</sub> molar ratio on phase stability of magnesium oxychloride cement, *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, **24** (2009)(3), 476
- Beaudoin, J. J. und Feldman, R. F., Flow of Helium into Microspaces of Magnesium Oxysulfate Cement Paste, *Cement and Concrete Research*, **7** (1977)(5), 585
- Beaudoin, J. J. und Ramachandran, V. S., Strength development in magnesium oxysulfate cement, *Cement and Concrete Research*, **8** (1978)(1), 103
- Beaudoin, J. J., Ramachandran, V. S., und Feldman, R. F., Impregnation of Magnesium Oxychloride Cement with Sulfur, *American Ceramic Society Bulletin*, **56** (1977)(4), 424

- Bensted, J., Sorel and Related Cements. Part 2. Categorising Sorel-Related Cements, *Cement Wapno Beton*, **13** (2008)(6), 299
- Bergmann, J., Le Bail, A., Shirley, R., und Zlokazov, V., Renewed interest in powder diffraction data indexing, *Zeitschrift für Kristallographie*, **219** (2004), 783
- Bertaut, E. F., Raies De Debye-Scherrer Et Repartition Des Dimensions Des Domaines De Bragg Dans Les Poudres Polycristallines, *Acta Crystallographica*, **3** (1950)(1), 14
- Bhatti, A. S., Dollimore, D., und Dyer, A., Magnesia from Seawater - A Review, *Clay Minerals*, **19** (1984)(5), 865
- Bilinski, H., Matkovic, B., Mazuranic, C., und Zunic, T. B., The Formation of Magnesium Oxychloride Phases in the Systems  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{NaOH-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , *Journal of the American Ceramic Society*, **67** (1984)(4), 266
- Birnin-Yaui, U. und Glasser, F., Chlorides in cement: Phase studies of the  $\text{Ca(OH)}_2\text{-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  system, *Il Cemento*, **88** (1991)(3), 151
- Bocanegra-Bernal, M. H., Microstructural evolution during sintering in MgO powders precipitated from sea water under induced agglomeration conditions, *Powder Technology*, **186** (2008)(3), 267
- Brown, P. W., Gulick, J., und Dumm, J., The System  $\text{MgO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$  at 25° C, *Journal of the American Ceramic Society*, **76** (1993)(6), 1558
- Buj, I., Torras, J., Casellas, D., Rovira, M., und de Pablo, J., Effect of heavy metals and water content on the strength of magnesium phosphate cements, *Journal of Hazardous Materials*, **170** (2009)(1), 345
- Chandrawat, M. P. S., Ojha, T. N., und Yadav, R. N., Effect of bitumen emulsion on setting, strength, soundness and moisture resistance of oxychloride cement, *Bulletin of Materials Science*, **24** (2001)(3), 313
- Chandrawat, M. P. S. und Yadav, R. N., Effect of aluminium phosphate as admixture on oxychloride cement, *Bulletin of Materials Science*, **23** (2000)(1), 69
- Chandrawat, M. P. S. und Yadav, R. N., Effect of sodium carbonate on some properties of magnesia cement, *Journal of the Indian Chemical Society*, **78** (2001)(8), 389
- Chatterj, S., Microstructure of Magnesium Oxychloride Cements, *Nature*, **250** (1974)(5465), 443

- Chau, C. und Li, Z., Microstructures of magnesium oxychloride, *Materials and Structures*, **41** (2007), 853
- Chau, C. K., Chan, J., und Li, Z. J., Influences of fly ash on magnesium oxychloride mortar, *Cement & Concrete Composites*, **31** (2009)(4), 250
- Chau, C. K. und Li, Z., Microstructures of magnesium oxychloride Sorel cement, *Advances in Cement Research*, **20** (2008a)(2), 85
- Chau, C. K. und Li, Z. J., Accelerated reactivity assessment of light burnt magnesium oxide, *Journal of the American Ceramic Society*, **91** (2008b)(5), 1640
- Cheary, R. W. und Coelho, A., A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting, **25** (1992)(2), 109
- Chen, X. G., Lu, S. S., Zhang, L., Ye, Y., Cheng, J. P., und Yin, S. H., Hydrothermal Synthesis and Characterization of One-dimensional Magnesium Hydroxide Chloride Hydrate in CaO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O System, *Journal of Inorganic Materials*, **25** (2010)(2), 129
- de Castellar, M. D., Lorente, J. C., Traveria, A., und Tura, J. M., Cracks in Sorel's cement polishing bricks as a result of magnesium oxychloride carbonatation, *Cement and Concrete Research*, **26** (1996a)(8), 1199
- de Castellar, M. D., Traveria, A., Tura, J. M., und Lorente, J. C., Nesquehonite (MgCO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) efflorescence on the surface of magnesium oxychloride polishing bricks and calcite nucleation inhibition as an effect of high halite concentration, *Neues Jahrbuch Für Mineralogie-Monatshefte*, (1996b)(8), 337
- De Wolff, P. M. und Walter-Levy, L., The crystal structure of Mg<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>(Cl,Br)<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O, *Acta Crystallographica*, **6** (1953)(1), 40
- Demediuk, T. und Cole, W. F., A Study on Magnesium Oxysulphates, *Australian Journal of Chemistry*, **10** (1957)(3), 287
- Demediuk, T., Cole, W. F., und Hueber, H. V., Studies on Magnesium and Calcium Oxychlorides, *Australian Journal of Chemistry*, **8** (1955)(2), 215
- Deng, D. H., The mechanism for soluble phosphates to improve the water resistance of magnesium oxychloride cement, *Cement and Concrete Research*, **33** (2003)(9), 1311

- Deng, D. H. und Zhang, C. M., The effect of aluminate minerals on the phases in magnesium oxychloride cement, *Cement and Concrete Research*, **26** (1996)(8), 1203
- Deng, D. H. und Zhang, C. M., The formation mechanism of the hydrate phases in magnesium oxychloride cement, *Cement and Concrete Research*, **29** (1999)(9), 1365
- DIN-EN-14016-2, Bindemittel für Magnesiaestriche - Kaustische Magnesia und Magnesiumchlorid - Teil 2 Prüfverfahren, Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN, (2004)
- Dinnebier, R. E., Freyer, D., Bette, S., und Oestreich, M.,  $9\text{Mg}(\text{OH})_2 \times \text{MgCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ , a High Temperature Phase of the Magnesia Binder System, *Inorganic Chemistry*, **49** (2010)(21), 9770
- Dinnebier, R. E., Oestreich, M., Bette, S., und Freyer, D.,  $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \times \text{MgCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$  and  $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \times \text{MgCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ , Two High Temperature Phases of the Magnesia Cement System, *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, **638** (2012)(3-4), 628
- Fan, W. L., Song, X. Y., Sun, S. X., und Zhao, X., Hydrothermal formation and characterization of magnesium hydroxide chloride hydrate nanowires, *Journal of Crystal Growth*, **305** (2007)(1), 167
- Fang, S., Hu, Y., Song, L., Zhan, J., und He, Q., Mechanical properties, fire performance and thermal stability of magnesium hydroxide sulfate hydrate whiskers flame retardant silicone rubber, *Journal of Materials Science*, **43** (2008)(3), 1057
- Finch, T. und Sharp, J. H., Chemical reactions between magnesia and aluminium orthophosphate to form magnesia-phosphate cements, *Journal of Materials Science*, **24** (1989)(12), 4379
- Fylak, M., *Dissertation, Untersuchungen zum frühen Hydratationsverhalten von Portland- und Portlandkompositzementen*, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, Institut für Geowissenschaften und Geographie, Halle/Saale (2011)
- Fylak, M., Göske, J., Kachler, W., Wenda, R., und Pöllmann, H., Cryotransfer Scanning Electron Microscopy for the Study of Cementitious Systems, *Microscopy & Analysis*, **102** (2006), 9
- Glasson, D. R., Reactivity of lime and related oxides. VIII. Production of activated lime and magnesia, *Journal of Applied Chemistry*, **13** (1961), 9

- Göske, J., Pöllmann, H., und Pankau, H., Hydration of High Alumina Cement Investigations with Low Temperature SEM (Cryo-Technique), Calcium Aluminate Cements, Edingburgh/UK, (2001), 189
- Green, J., Review - Calcination of precipitated  $Mg(OH)_2$  to active MgO in the production of refractory and chemical grade MgO, Journal of Materials Science, **18** (1983), 637
- Harmuth, H., Neuherz, H., und Schrempf, H., Investigation of a Magnesia Binder in the System  $MgO-Mg(CH_3COO)_2-H_2O$ , Cement & Concrete Composites, **28** (1998), 4
- Harper, F. C., Effect of Calcination Temperature on the Properties of Magnesium Oxides for Use in Magnesium Oxychloride Cements, Journal of Applied Chemistry, **17** (1967), 6
- Hassan, S. S. M., Awwad, N. S., und Aboterika, A. H. A., Removal of chromium(VI) from wastewater using Sorel's cement, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, **269** (2006)(1), 135
- Hassan, S. S. M., Awwad, N. S., und Aboterika, A. H. A., Removal of synthetic reactive dyes from textile wastewater by Sorel's cement, Journal of Hazardous Materials, **162** (2009)(2-3), 994
- Haymon, R. M. und Kastner, M., Caminite - a New Magnesium-Hydroxide-Sulfate-Hydrate Mineral Found in a Submarine Hydrothermal Deposit, East Pacific Rise, 21-Degrees-N, American Mineralogist, **71** (1986)(5-6), 819
- Hochella, M. F., Keefer, K. D., und de Jong, B. H. W. S., The crystal chemistry of a naturally occurring magnesium hydroxide sulfate hydrate, a precipitate of heated seawater, Geochimica et Cosmochimica Acta, **47** (1983)(11), 2053
- Holcombe, C., New magnesium hydroxynitrate hydrate binder, Journal of Materials Science, **13** (1978a)(12), 2736
- Holcombe, C. E., Ytria Hydroxy-Salt Binders, Journal of the American Ceramic Society, **61** (1978b)(11-1), 481
- Kahle, K., *Chemisch-physikalische Einflussfaktoren bei der Herstellung einer magnesiagebundenen Faserplatte*, Dissertation, Hochschule für Architektur und Bauwesen Weimar (1970)
- Kahle, K., Erhaertungsvorgaenge im System  $MgO-MgSO_4-H_2O$ , Neue Bergbautechnik, **2** (1972)(3), 224

- Keefe, K. D., Hochella, M. F. J., und de Jong, B. H. W. S., The structure of the magnesium hydroxide sulfate hydrate  $\text{MgSO}_4 \cdot 1/3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 1/3 \text{H}_2\text{O}$ , *Acta Crystallographica Section B*, **37** (1981)(5), 1003
- Kern, A., Doetzer, R., und Eysel, W., ICDD Grant-in-Aid (1993)
- Kingery, W., Fundamental Study of Phosphate Bonding in Refractories: I, Literature Review, *Journal of the American Ceramic Society*, **33** (1950)(8), 239
- Krivovichev, S., *Structural Crystallography of Inorganic Oxysalts*, Band 22 von *IUCr Book Series*, Oxford University Press, Oxford (2009)
- Kudla, W., Gruner, M., Voigt, W., und Finder, M., Magnesiabeton bei der Errichtung von geotechnischen Verschlussbauwerken für Untertagedeponien und Endlager für radioaktive Abfälle im Salzgestein., *GDCh-Monographie*, **41** (2009), 59
- Kuzel, H.-J., Ein leistungsfähiges Wärmeleitungs-kalorimeter, *TIZ-Fachberichte*, **108** (1984)(1), 46
- Li, C. D. und Yu, H. F., Influence of Fly Ash and Silica Fume on Water-resistant Property of Magnesium Oxychloride Cement, *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, **25** (2010)(4), 4
- Li, Z. J. und Chau, C. K., Reactivity and function of magnesium oxide in sorel cement, *Journal of Materials in Civil Engineering*, **20** (2008)(3), 239
- Lide, D., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL (2005)
- Ma, J. L., Zhao, Y. C., Wang, J. M., und Wang, L., Effect of magnesium oxychloride cement on stabilization/solidification of sewage sludge, *Construction and Building Materials*, **24** (2010)(1), 79
- Maravelaki-Kalaitzaki, P. und Moraitou, G., Sorel's cement mortars - Decay susceptibility and effect on Pentelic marble, *Cement and Concrete Research*, **29** (1999)(12), 1929
- Mathur, R., Chandrawat, M. P. S., und Sharma, S. K., Effects on Setting, Strength, Moisture Resistance and Linear Changes of Sorel's Cement on Mixing Portland Cement as an Additive, *E-Journal of Chemistry*, **6** (2009)(2), 412
- Matkovic, B., Popovic, S., Rogic, V., Zunic, T., und Young, J. F., Reaction-Products in Magnesium Oxychloride Cement Pastes - System  $\text{MgO-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , *Journal of the American Ceramic Society*, **60** (1977)(11-1), 504

- Matray, P. und Hamelin, P., Influence of MgO/Sol Ratio on the Properties of Magnesia Cements, *Materials and Structures*, **24** (1991)(140), 106
- Menetrier-Sorrentino, D., Barret, P., und Saqout, S., Investigations in the System MgO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O and Hydration of Sorel Cement, *Proceedings of the 8th International Congress on the Chemistry of Cement*, (1986)
- Mestres, G. und Ginebra, M. P., Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties, *Acta Biomaterialia*, **7** (2011)(4), 1853
- Misra, A. K. und Mathur, R., Magnesium oxychloride cement concrete, *Bulletin of Materials Science*, **30** (2007)(3), 239
- Monosi, M. und Colleparidi, M., Research on 3CaOxCaCl<sub>2</sub>x15H<sub>2</sub>O Identified in Concretes Damaged by CaCl<sub>2</sub> Attack, *Il Cemento*, **1** (1990), 3
- Morris, M. C., McMurdie, H. F., Evans, E. H., Paretzkin, B., de Groot, J. H., Hubbard, C. R., und Carmel, S. J., *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*, National Bureau of Standards Monograph, **25** (1976)(13), 35
- Nestle, N., Galvosas, P., Zimmermann, C., Dakkouri, M., und Karger, J., Nuclear spin relaxation and water self-diffusion in hardening magnesium oxychloride cement, *Zeitschrift Für Naturforschung Section a - a Journal of Physical Sciences*, **56** (2001)(8), 561
- Nicholson, J. W. und Parker, L., The chemistry of cements formed between zinc oxide and aqueous zinc chloride, *Journal of Materials Science*, **33** (1998)(9), 2251
- Nicholson, J. W. und Tibaldi, J. P., Formation and Properties of Cements Prepared from Zinc Oxide and Aqueous Solutions of Zinc Nitrate, *Journal of Materials Science*, **27** (1992)(9), 2420
- Petrov, K., Lyubchova, A., und Markov, L., Synthesis and thermal decomposition of magnesium hydroxide nitrates, *Polyhedron*, **8** (1989)(8), 1061
- Phang, S. und Stokes, R. H., Density, viscosity, conductance, and transference number of concentrated aqueous magnesium chloride at 298,15 K, *Journal of Solution Chemistry*, **9** (1980)(7), 497
- Pöllmann, H., Kuzel, H.-J., und Meyer, H., Heat-flow calorimetry in cement chemistry Construction and Application of a low cost high sensitive calorimeter, *13th International Conference on Cement Microcopy*, Florida/USA, (1991), 303

- Pöllmann, H., Wenda, R., Fylak, M., Göske, J., und Kachler, W., Cryotransfer Scanning Electron Microscopy on Cementitious Systems: Applications and Examples, 12th International Congress on the Chemistry of Cement Montreal/Canada, (2007)
- Priestel, U., Gruner, M., und Kudla, W., Entwicklung und Einsatz von MgO-Beton als Spritzbeton für die Errichtung von langzeitstabilen Verschlussbauwerken im leichtlöslichen Salzgestein, GDCh-Monographie, **41** (2009), 73
- Qiao, F., Chau, C. K., und Li, Z., Setting and strength development of magnesium phosphate cement paste, *Advances in Cement Research*, **21** (2009)(4), 175
- Qiao, F., Chau, C. K., und Li, Z. J., Property evaluation of magnesium phosphate cement mortar as patch repair material, *Construction and Building Materials*, **24** (2010)(5), 695
- Raab, B., *Dissertation, Synthese und Charakterisierung nanoskaliger hydraulisch hochreaktiver Phasen des Portland- und Tonerdezements*, Martin-Luther Universität Halle-Wittenberg, Institut für Geowissenschaften und Geographie, Halle/Saale (2010)
- Ramachandran, V. S., Paroli, R. M., Beaudoin, J. J., und Delgado, A. H., 9 - Introduction to Non-Portland Cement Binders and Concrete, *Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials*, William Andrew Publishing, Norwich, NY (2002), 355–402
- Rietveld, H., Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica*, **22** (1967), 151
- Roos, N. und Morgan, A., *Cryopreparation of thin biological specimens for electron microscopy: Methods and applications*, Oxford University Press, New York (1990)
- Sanchez-Bajo, F. und Cumbreira, F. L., The Use of the Pseudo-Voigt Function in the Variance Method of X-ray Line-Broadening Analysis, **30** (1997)(4), 427
- Scherrer, P., Bestimmung der Größe und inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlung, *Abhandlungen der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, **26** (1918), 98
- Schmidt, M. und Pöllmann, H., Hydration Behaviour of CAC at Various Temperatures by Iso-peribolic Heat Flow Calorimetry Using Acetates, Calcium Aluminate Cements Conference Proceedings, Avignon/France, (2008), 93
- Schollbach, K. und Pöllmann, K., Hydratation von Magnesia Zement, GDCh-Monographie, (2010)

- Shand, M., *The Chemistry and Technology of Magnesia*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2006)
- Shi, C., Formation and stability of  $3\text{CaO}\cdot\text{CaCl}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ , *Cement and Concrete Research*, **31** (2001)(9), 1373
- Shively, R. R., An Investigation of Composition Flooring, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **8** (1916)(8), 679
- Singh, S., Munja, P., und Thammishetti, S., Role of water/cement ratio on strength development of cement mortar, *Journal of Building Engineering*, **4** (2015)(Supplement C), 94
- Sorel, S. und Dumas, M., On a new magnesium cement, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, **65** (1867), 102
- Sorrell, C. A. und Armstrong, C. R., Reactions and Equilibria in Magnesium Oxychloride Cements, *Journal of the American Ceramic Society*, **59** (1976)(1-2), 51
- Sturm, W., Menze, B., Krause, J., und Thriene, B., Use of asbestos, health risks and induced occupational diseases in the former East Germany, *Toxicology Letters*, **72** (1994)(1-3), 317, 0378-4274
- Sugimoto, K., Dinnebier, R. E., und Schlecht, T., Chlorartinite, a volcanic exhalation product also found in industrial magnesia screed, *Journal of Applied Crystallography*, **39** (2006)(5), 739
- Sugimoto, K., Dinnebier, R. E., und Schlecht, T., Structure determination of  $\text{Mg}_3(\text{OH})_5\text{Cl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$  (F5 phase) from laboratory powder diffraction data and its impact on the analysis of problematic magnesia floors, *Acta Crystallographica Section B-Structural Science*, **63** (2007), 805
- Sun, X. T. und Xiang, L., Synthesis of magnesium oxysulfate whiskers in the presence of sodium dodecyl benzene sulfonate, **43** (2008)(5), 479
- Sutter, L., Peterson, K., Touton, S., Van Dam, T., und Johnston, D., Petrographic evidence of calcium oxychloride formation in mortars exposed to magnesium chloride solution, *Cement and Concrete Research*, **36** (2006a)(8), 1533
- Sutter, L., Van Dam, T., Peterson, K. R., und Johnston, D. P., *Long-term effects of magnesium chloride and other concentrated salt solutions on pavement and structural Portland cement concrete - Phase I results*, *Concrete Materials 2006*, Natl Acad Sci, Washington (2006b)

- Taut, T., Kleeberg, R., und Bergmann, J., The New Seifert Rietveld Program BGMN and its Application to Quantitative Phase Analysis, *Materials Structure*, **5** (1998)(1)
- Urwongse, L. und Sorrell, C. A., Phase-Relations in Magnesium Oxysulfate Cements, *Journal of the American Ceramic Society*, **63** (1980a)(9-10), 523
- Urwongse, L. und Sorrell, C. A., The System MgO-MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O at 23° C, *Journal of the American Ceramic Society*, **63** (1980b)(9-10), 501
- Vereshchagin, V. I., Smirenskaya, V. N., und Erdman, S. V., Water-resistant blended oxychloride cements, *Glass and Ceramics*, **54** (1997)(11-12), 368
- Walter-Levy, L., Contribution a l'etude des sulfates basiques de magnesium, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, **202** (1936), 1857
- Wei, Z., Qi, H., Ma, P., und Bao, J., A new route to prepare magnesium oxide whisker, *Inorganic Chemistry Communications*, **5** (2002)(2), 147
- Westphal, T., Füllmann, T., und Pöllmann, H., Rietveld quantification of amorphous portions with an internat standard - Mathematical consequences of the experimental approach, *Powder Diffraction*, **24** (2009)(3), 239
- Wilson, A. und Nicholson, J. W., *Acid-base cements Their biomedical and industrial applications*, Band 3 von *Chemistry of Solid State Materials*, University of Cambridge, Cambridge (1993)
- Xiong, Y., Deng, H., Nerner, M., und Johnsen, S., Experimental determination of the solubility constant for magnesium chloride hydroxide hydrate (Mg<sub>3</sub>Cl(OH)<sub>5</sub>x4H<sub>2</sub>O, phase 5) at room temperature, and its importance to nuclear waste isolation in geological repositories in salt formations, *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **74** (2010)(16), 4605
- Yan, X., Xu, D., und Xue, D., SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions direct the one-dimensional growth of 5Mg(OH)<sub>2</sub> x MgSO<sub>4</sub> x 2H<sub>2</sub>O, *Acta Materialia*, **55** (2007)(17), 5747
- Yue, T., Gao, S. Y., Zhu, L. X., Xia, S. P., und Yu, K. B., Crystal growth and crystal structure of magnesium oxysulfate 2MgSO<sub>4</sub>xMg(OH)<sub>2</sub>x2(H<sub>2</sub>O), *Journal of Molecular Structure*, **616** (2002)(1-3), 247
- Zahorsky, B., Über Calciumoxychlorid, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, **1** (1893), 34

- Zhou, Z. und Deng, Y., Solution synthesis of magnesium hydroxide sulfate hydrate nanobelts using sparingly soluble carbonate salts as supersaturation control agents, *Journal of Colloid and Interface Science*, **316** (2007)(1), 183
- Zhu, J., Ye, N., Liu, J., und Yang, J., Evaluation on Hydration Reactivity of Reactive Magnesium Oxide Prepared by Calcining Magnesite at Lower Temperatures, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **52** (2013), 6430
- Zhukhlistov, A., Avilov, A., Ferraris, D., Zvyagin, B., und Plotnikov, V., Statistical distribution of hydrogen over three positions in the brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  structure from electron diffractometry data, *Kristallografiya*, **4** (1997)(42), 774

# Anhang

## A Charakterisierung der Ausgangsstoffe

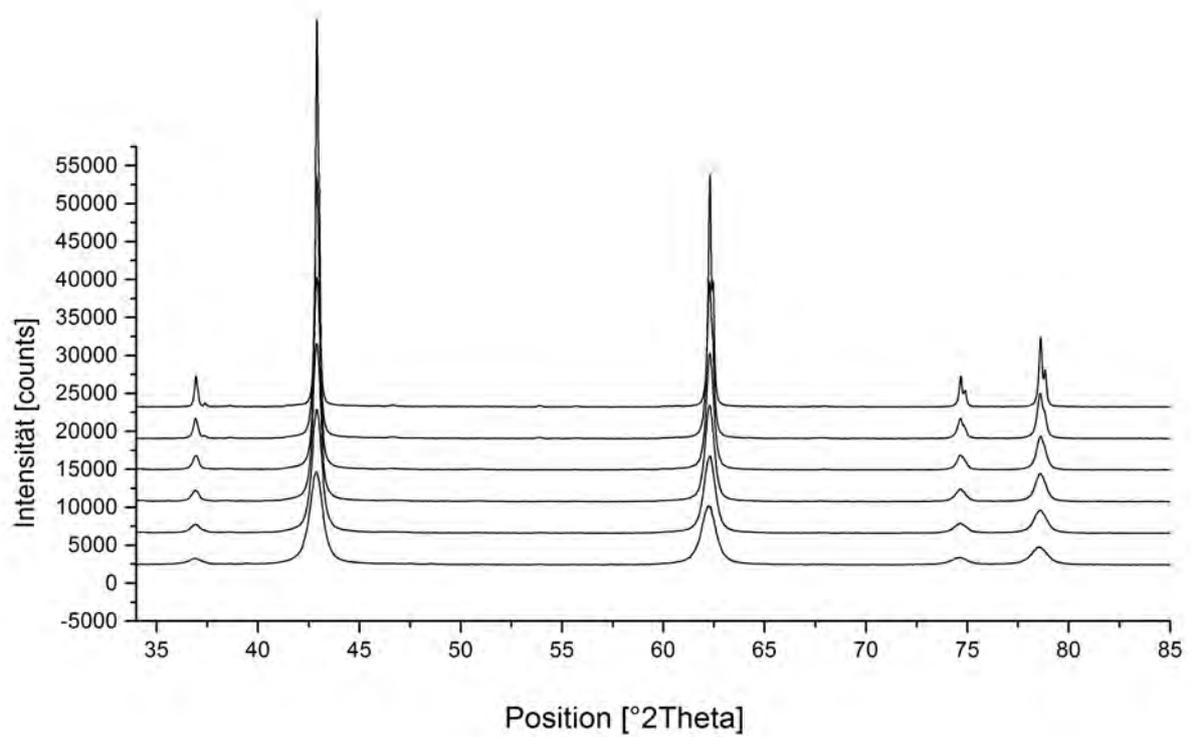


Abbildung A.1: XRD MgO

## B Synthese und Charakterisierung der Reinphasen

### B.1 Reflexpositionen und Indizierung von $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$

a=8,253(1) Å	b=22,292(2) Å	c=25,553(2) Å	V= 4701,14Å <sup>3</sup>	RIR=0.903
$\alpha=90^\circ$	$\beta=90^\circ$	$\gamma=90^\circ$	$\lambda = 1,5406 \text{ Å (CuK}\alpha\text{1)}$	

Indizierung			I/I <sub>0</sub>	2Theta <sub>exp</sub> [°]	2Theta <sub>calc</sub> [°]	Δ2Theta [°]
h	k	l				
0	0	3	5.6	10.390	10.3773	0.0127
0	2	2	38.5	10.526	10.5242	0.0018
0	3	0	3.4	11.884	11.9005	-0.0165
1	2	0	5.9	13.314	13.3384	-0.0244
1	3	0	2.7	16.027	16.0369	-0.0099
1	2	4	1	19.261	19.2750	-0.014
1	3	4	10.3	21.261	21.2505	0.0105
2	0	0	100	21.483	21.5172	-0.0342
2	2	2	3.4	24.016	24.0085	0.0075
2	3	0	20.9	24.652	24.6579	-0.0059
0	4	6	20.5	26.302	26.3161	-0.0141
2	2	4	3	26.912	26.9154	-0.0034
1	4	6	1.7	28.481	28.4854	-0.0044
1	5	5	2.6	28.671	28.6652	0.0058
0	3	8	8.9	30.444	30.4367	0.0073
2	4	5	2.2	32.162	32.1496	0.0124
0	8	1	3.7	32.310	32.2911	0.0189
0	2	9	2	32.537	32.5169	0.0201
2	4	6	26.8	34.248	34.2419	0.0061
0	2	10	17	36.027	36.0308	-0.0038
0	9	2	11.5	36.942	36.9372	0.0048
0	9	3	0.9	37.811	37.7951	0.0159
3	2	5	3.7	38.001	37.9821	0.0189
1	7	7	0.9	39.039	39.0584	-0.0194
3	1	6	2.2	39.178	39.1610	0.017
3	4	5	3.2	40.567	40.5758	-0.0088
3	6	1	4.1	40.909	40.9394	-0.0304

a=8,253(1) Å	b=22,292(2) Å	c=25,553(2) Å	V= 4701,14Å <sup>3</sup>	RIR=0.903
$\alpha=90^\circ$	$\beta=90^\circ$	$\gamma=90^\circ$	$\lambda = 1,5406 \text{ \AA (CuK}\alpha_1)$	

Indizierung			I/I <sub>0</sub>	2Theta <sub>exp</sub> [°]	2Theta <sub>calc</sub> [°]	Δ2Theta [°]
h	k	l				
2	9	1	3.7	42.683	42.6882	-0.0052
2	9	3	13.1	43.882	43.9030	-0.021
0	11	0	0.5	44.676	44.6804	-0.0044
0	11	2	2.6	45.278	45.2697	0.0083
1	3	12	0.5	45.641	45.6236	0.0174
2	10	1	3.7	46.396	46.3952	0.0008
1	10	6	0.3	47.292	47.2861	0.0059
2	0	12	0.2	48.047	48.0415	0.0055
0	12	0	0.5	48.954	48.9958	-0.0418
0	6	12	8	49.251	49.2837	-0.0327
4	6	0	3.2	50.528	50.5608	-0.0328
2	11	2	14.3	50.663	50.6484	0.0146
1	2	14	8.7	51.924	51.9171	0.0069
2	6	12	5.8	54.345	54.3649	-0.0199
4	5	7	1	55.063	55.0772	-0.0142
4	8	1	4.7	55.534	55.4883	0.0457
5	2	1	0.9	56.389	56.4234	-0.0344

## B.2 Reflexpositionen und Indizierung von $\text{Mg}_{0,95}(\text{NO}_3)_{0,2}(\text{OH})_{1,7} \cdot 3.28(\text{H}_2\text{O})$

a=22,685(2) Å	b=6,073(1) Å	c=20,732(2) Å	V= 2514.79 Å <sup>3</sup>	RIR=0,33
$\alpha=90^\circ$	$\beta=118.30(1)^\circ$	$\gamma=90^\circ$	$\lambda = 1,5406 \text{ \AA} (\text{CuK}\alpha 1)$	

Indizierung			I/I <sub>0</sub>	2Theta <sub>exp</sub> [°]	2Theta <sub>calc</sub> [°]	Δ2Theta [°]
h	k	l				
-2	0	1	19.6	7.792	7.8121	-0.0201
1	0	1	100	7.936	7.955	-0.019
-3	0	3	1.2	14.318	14.313	0.005
0	0	3	4.9	14.578	14.5489	0.0291
-4	0	1	2.9	16.013	16.0093	0.0037
-2	1	1	10.5	16.563	16.5582	0.0048
-4	0	3	45	16.749	16.7822	-0.0332
-4	0	0	0.8	17.732	17.7431	-0.0111
2	1	1	0.8	18.857	18.8828	-0.0258
-2	1	3	1.5	19.523	19.5457	-0.0227
-5	0	3	1	19.983	19.963	0.02
4	0	1	0.9	20.565	20.5246	0.0404
-2	0	5	11.5	21.614	21.58	0.034
1	0	4	6.6	21.907	21.9251	-0.0181
-5	0	5	0.5	23.977	23.9675	0.0095
-4	1	4	1	24.167	24.1289	0.0381
2	0	4	0.7	24.992	24.9867	0.0053
-1	1	5	1.3	26.959	26.9755	-0.0165
-5	0	6	1.1	27.11	27.1244	-0.0144
4	1	2	2.2	28.201	28.2008	0.0002
0	1	5	1.9	28.55	28.5094	0.0406
-7	0	1	15	29.234	29.2648	-0.0308
-3	0	7	25	30.334	30.2897	0.0443
1	2	1	1.9	30.514	30.5007	0.0133
2	2	0	6.9	30.733	30.7559	-0.0229
-2	0	7	1.1	31.061	31.0472	0.0138
-6	1	6	2.8	32.459	32.4725	-0.0135
-4	2	2	4.1	33.496	33.4754	0.0206

a=22,685(2)Å	b=6,073(1) Å	c=20,732(2) Å	V= 2514.79Å <sup>3</sup>	RIR=0,33
α=90°	β=118.30(1)°	γ=90°	λ = 1,5406 Å (CuKα1)	

Indizierung			I/I <sub>0</sub>	2Theta <sub>exp</sub> [°]	2Theta <sub>calc</sub> [°]	Δ2Theta [°]
h	k	l				
2	2	2	4.2	33.582	33.6172	-0.0352
7	0	1	1.3	33.976	33.9882	-0.0122
-9	0	4	0.4	35.577	35.5792	-0.0022
4	2	1	27.5	36.144	36.1216	0.0224
-8	1	1	5.5	37.024	36.9964	0.0276
7	1	1	5.5	37.155	37.1588	-0.0038
-5	2	5	1.7	38.264	38.2773	-0.0133
-8	0	8	1.1	38.8	38.8065	-0.0065
-4	2	6	1.4	39.672	39.691	-0.019
-7	1	8	0.5	39.917	39.9167	0.0003
-2	0	9	9.2	40.926	40.9679	-0.0419
7	2	0	1.3	43.483	43.4837	-0.0007
-8	2	4	0.3	43.744	43.7179	0.0261
-11	0	5	0.9	43.875	43.8647	0.0103
4	2	4	1.9	44.162	44.1696	-0.0076
8	1	2	0.6	44.437	44.447	-0.01
-11	0	3	0.4	44.746	44.7592	-0.0132
1	3	0	0.5	44.987	44.9819	0.0051
-1	3	2	0.8	45.639	45.6329	0.0061
-3	1	10	8.3	47.366	47.3614	0.0046
-2	3	4	3.3	48.216	48.2332	-0.0172
6	0	6	1	49.192	49.1881	0.0039
-5	3	1	2.1	49.62	49.6202	-0.0002
-10	2	4	1	50.168	50.1769	-0.0089
-12	1	5	1.1	50.533	50.5172	0.0158
9	2	0	0.3	50.927	50.9178	0.0092
-10	2	8	0.6	53.644	53.6386	0.0054
-7	2	10	0.8	54.165	54.1712	-0.0062
-7	3	6	0.9	55.522	55.5272	-0.0052
9	1	4	1.2	56.019	56.0228	-0.0038
8	2	4	0.4	58.312	58.3192	-0.0072

a=22,685(2)Å	b=6,073(1) Å	c=20,732(2) Å	V= 2514.79Å <sup>3</sup>	RIR=0,33
α=90°	β=118.30(1)°	γ=90°	λ = 1,5406 Å (CuKα1)	

Indizierung			I/I <sub>0</sub>	2Theta <sub>exp</sub> [°]	2Theta <sub>calc</sub> [°]	Δ2Theta [°]
h	k	l				
-8	2	11	4.7	58.578	58.5661	0.0119
4	3	5	1.2	59.221	59.2079	0.0131
-12	2	9	0.2	60.777	60.7953	-0.0183
-11	0	13	1.5	61.337	61.3427	-0.0057
-10	3	5	0.5	61.44	61.4269	0.0131
7	3	3	0.9	62.095	62.1126	-0.0176
-4	2	12	0.6	62.69	62.6908	-0.0008
-9	2	12	0.8	63.218	63.2072	0.0108
-15	1	6	0.4	63.341	63.3557	-0.0147
-3	4	4	1.9	64.002	64.0068	-0.0048
-7	1	14	0.2	64.759	64.7654	-0.0064
9	3	2	0.1	66.457	66.4421	0.0149
11	0	5	0.1	67.59	67.5787	0.0113
6	3	6	0.2	68.667	68.6612	0.0058
15	0	0	0.5	70.666	70.6657	0.0003
3	1	12	0.5	71.512	71.5265	-0.0145
11	1	6	0.6	73.971	73.9737	-0.0027
9	4	0	0.5	75.864	75.867	-0.003
-3	5	1	0.1	79.969	79.9662	0.0028
3	5	0	0.2	80.302	80.2976	0.0044

### B.3 Reflexpositionen und Indizierung von $\text{Mg}_{1,35}(\text{NO}_3)_{0,33}(\text{OH})_{2,37} \cdot 0,36(\text{H}_2\text{O})$

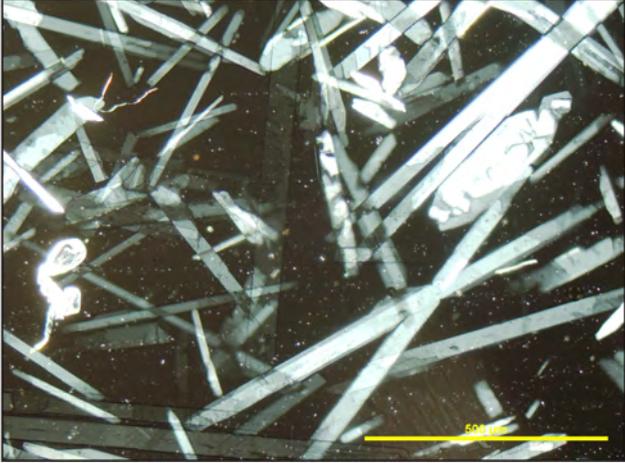
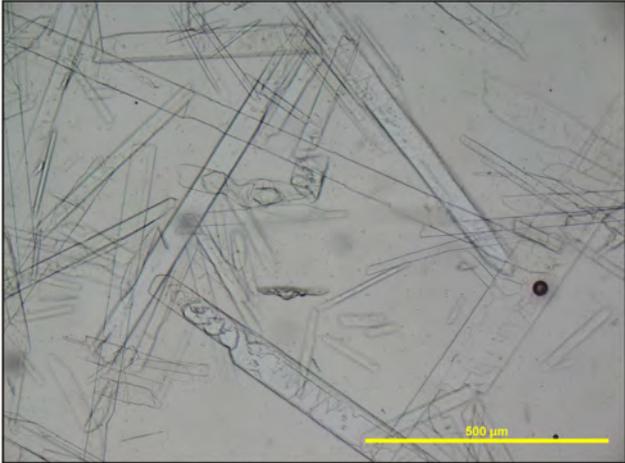
a=5.463(1) Å	b=5.463(1) Å	c=6.961(1) Å	V= 179,91 Å <sup>3</sup>	RIR=0.52
$\alpha=90^\circ$	$\beta=90^\circ$	$\gamma=120.0^\circ$	$\lambda = 1,5406 \text{ \AA} (\text{CuK}\alpha 1)$	

Indizierung			I/I <sub>0</sub>	2Theta <sub>exp</sub> [°]	2Theta <sub>calc</sub> [°]	Δ2Theta [°]
h	k	l				
0	0	1	96.9	12.725	12.7062	0.0188
0	1	0	10.5	18.767	18.7431	0.0239
0	1	1	24.6	22.734	22.7086	0.0254
0	0	2	24.1	25.591	25.572	0.019
0	1	2	9.4	31.915	31.8956	0.0194
1	1	0	2.5	32.79	32.764	0.026
1	1	1	99.7	35.294	35.2722	0.0218
0	0	3	2	38.779	38.7762	0.0028
1	1	2	100	42.038	42.0166	0.0214
0	1	3	1.1	43.394	43.4006	-0.0066
1	2	0	1.3	51.092	51.0396	0.0524
1	1	3	52.3	51.663	51.647	0.016
0	0	4	2.1	52.548	52.5424	0.0056
1	2	1	2.5	52.837	52.8219	0.0151
0	2	3	1	55.451	55.4257	0.0253
0	1	4	0.6	56.281	56.2794	0.0016
1	2	2	0.6	57.945	57.9387	0.0063
0	3	0	40.1	58.502	58.485	0.017
0	3	1	41.6	60.128	60.1169	0.0111
1	1	4	28.4	63.327	63.3152	0.0118
0	3	2	3.6	64.867	64.8642	0.0028
1	2	3	0.7	65.887	65.8968	-0.0098
0	0	5	1.2	67.18	67.184	-0.004
2	2	0	0.5	68.682	68.6768	0.0052
2	2	1	10.5	70.183	70.1756	0.0074
0	3	3	0.8	72.4	72.403	-0.003
1	3	1	0.6	73.368	73.3749	-0.0069
2	2	2	13.4	74.598	74.5931	0.0049

a=5.463(1) Å	b=5.463(1) Å	c=6.961(1) Å	V= 179,91 Å <sup>3</sup>	RIR=0.52
α=90°	β=90°	γ=120.0°	λ = 1,5406 Å (CuKα1)	

Indizierung			I/I <sub>0</sub>	2Theta <sub>exp</sub> [°]	2Theta <sub>calc</sub> [°]	Δ2Theta [°]
h	k	l				
1	1	5	11.3	76.782	76.7807	0.0013
1	3	2	1.7	77.717	77.7228	-0.0058
2	2	3	11	81.766	81.7654	0.0006
0	0	6	2.4	83.185	83.2007	-0.0157
2	2	4	6.3	91.614	91.6158	-0.0018
2	3	1	1.2	91.792	91.8382	-0.0462
1	1	6	2.2	92.317	92.3326	-0.0156
0	3	5	3.3	95.133	95.1352	-0.0022
1	4	0	0.9	96.497	96.5258	-0.0288
1	4	1	8.5	97.932	97.9402	-0.0082

**B.4 Polarisationsmikroskopische Aufnahmen von Calciumchloridhydroxidhydrat in Kapitel 4.2.1**



## B.5 REM-Aufnahmen der in Kapitel 4.2 synthetisierten Reinphasen

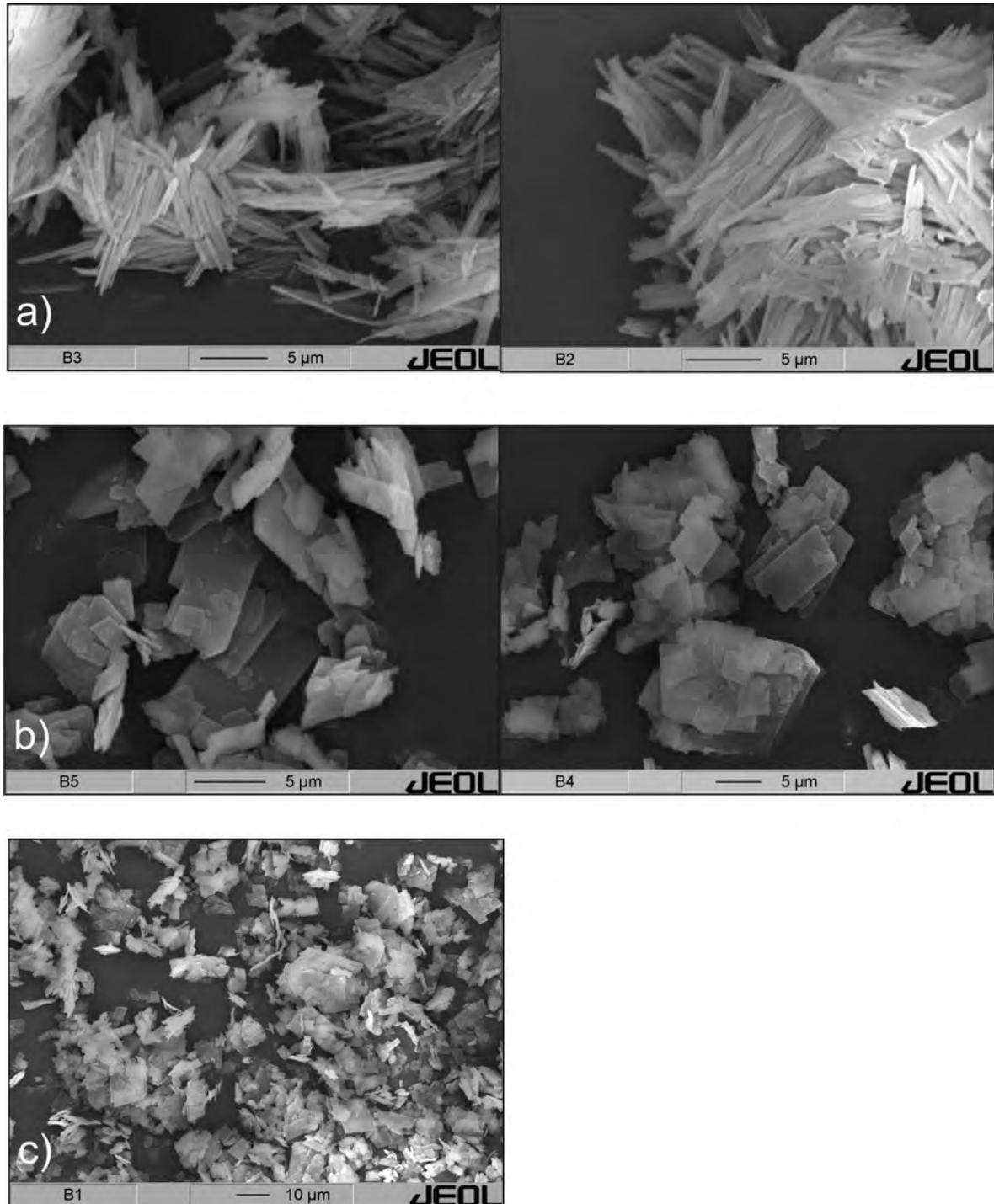


Abbildung B.1: REM-Aufnahmen von a)  $\text{Mg}_{0,95}(\text{NO}_3)_{0,2}(\text{OH})_{1,7} \cdot 3,28(\text{H}_2\text{O})$  b) und c) Magnesiumoxysulfat der Zusammensetzung 3-1-8

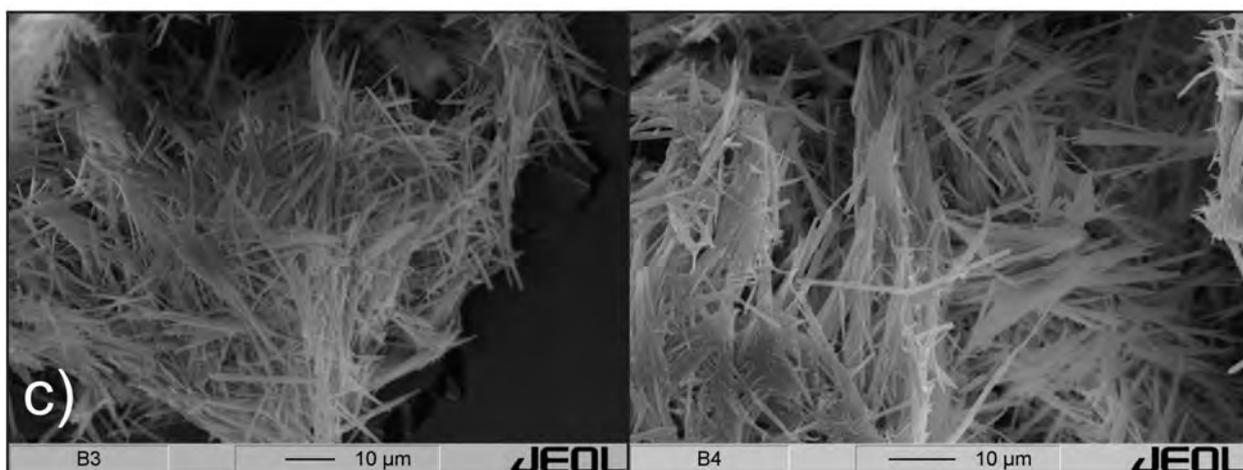
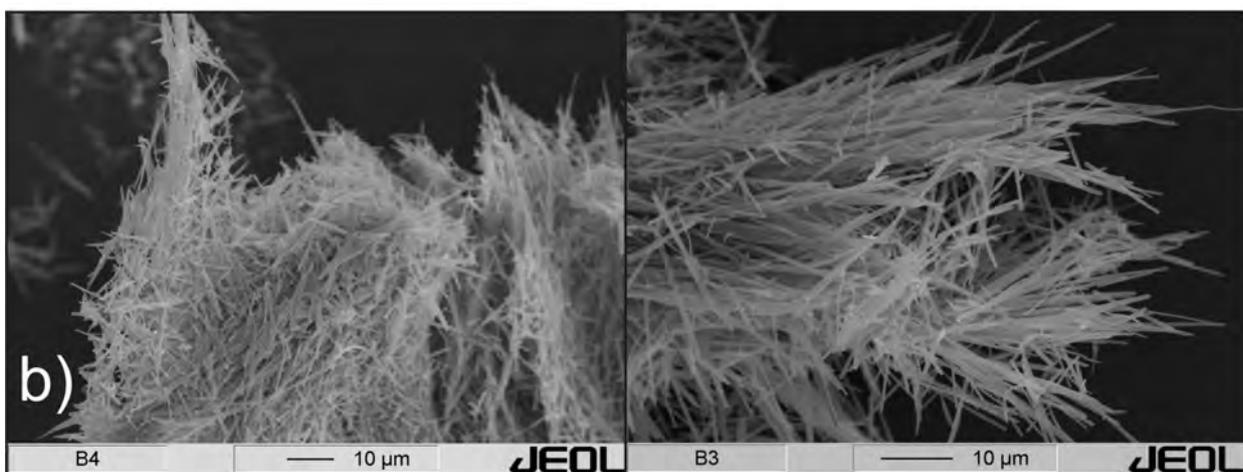
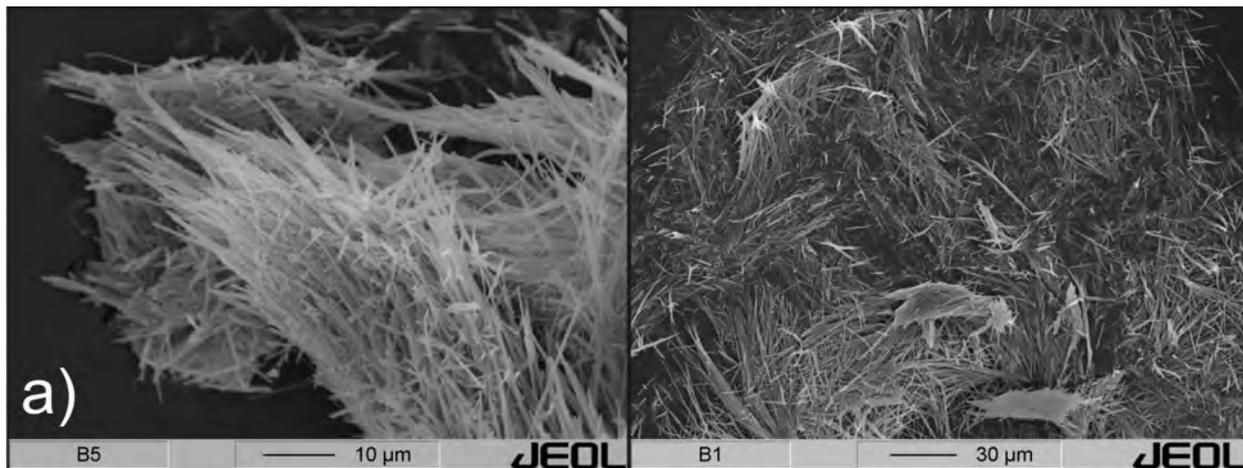


Abbildung B.2: REM-Aufnahmen von Magnesiumoxychlorid der Zusammensetzung a) 3-1-8 b) und c) 5-1-8

## C MOC-Zement

### C.1 Cryo-REM Aufnahmen während der Hydratation

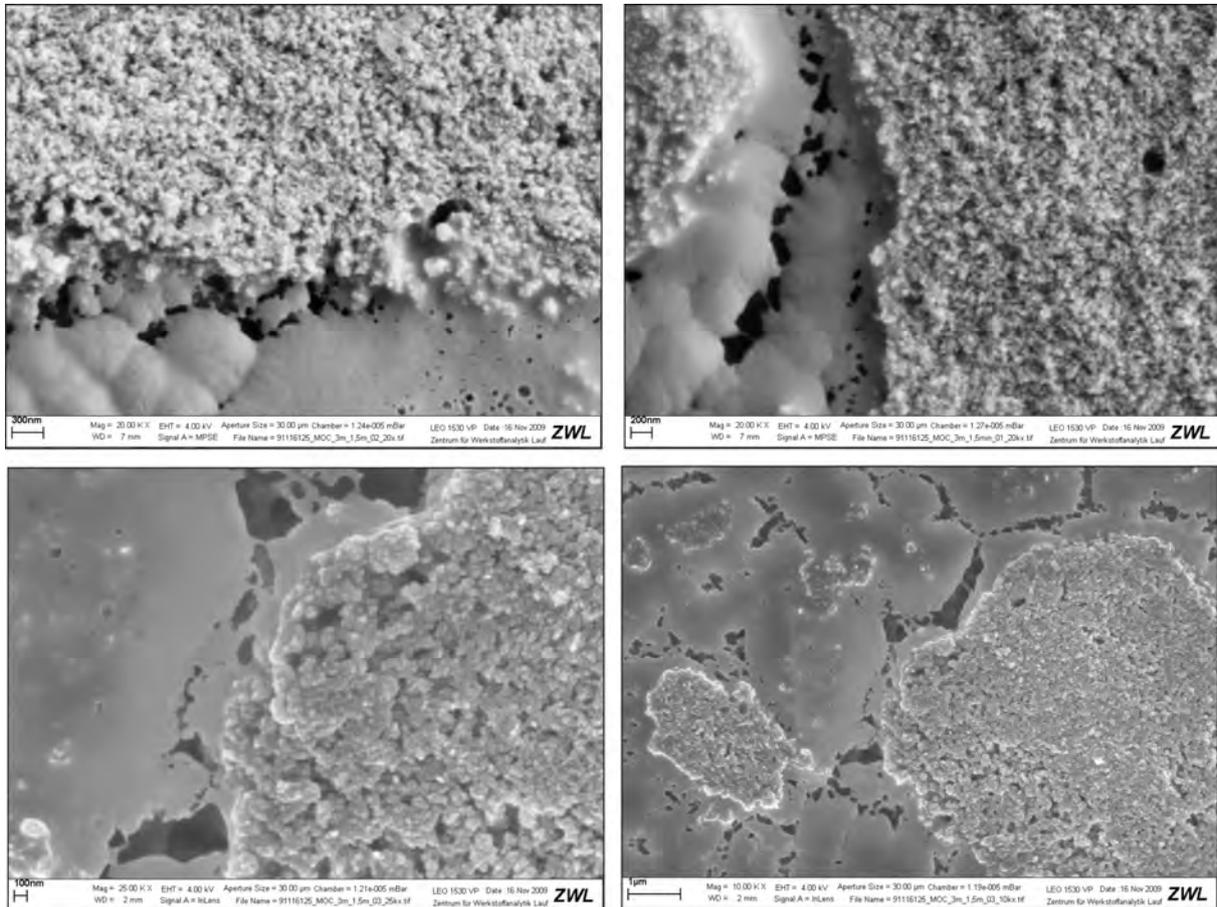


Abbildung C.1: Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 1,5 min

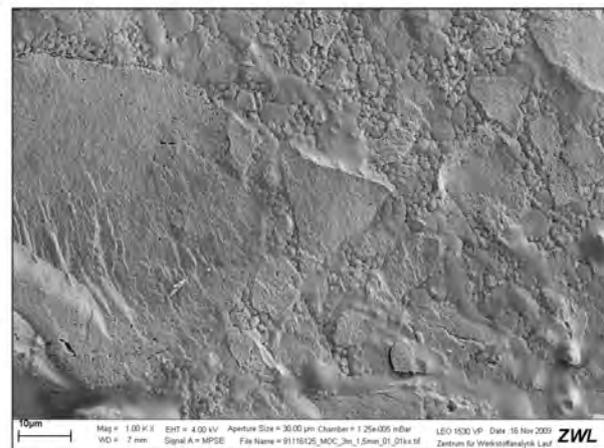
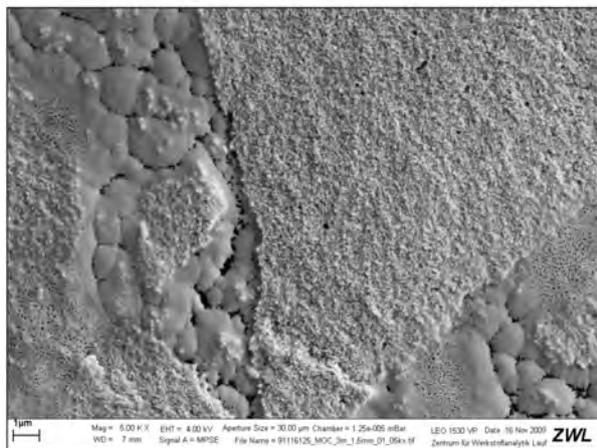
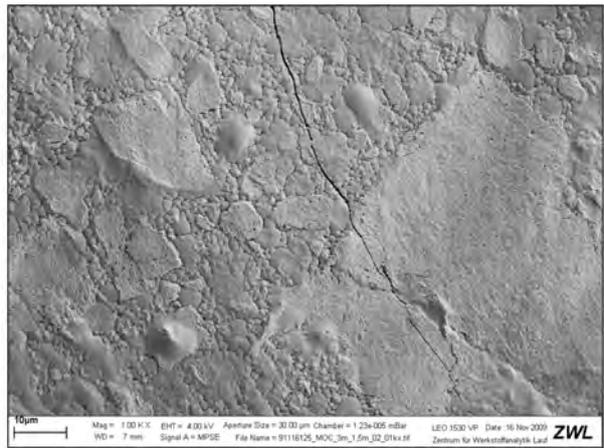
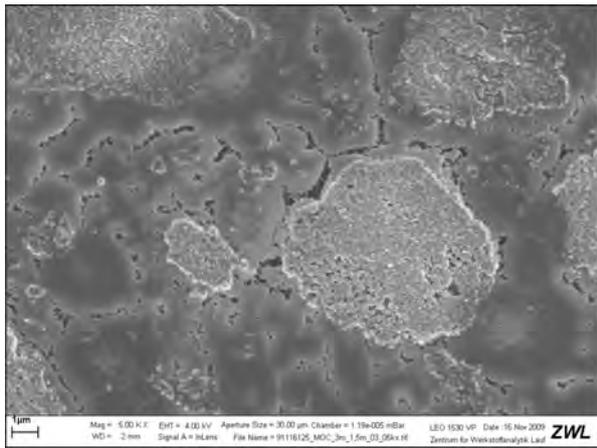


Abbildung C.2: Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 1,5 min

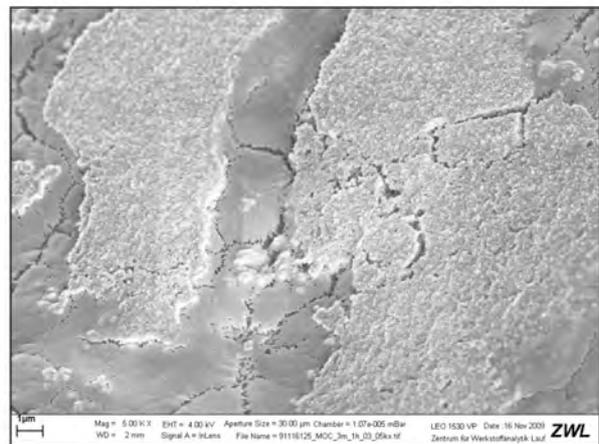
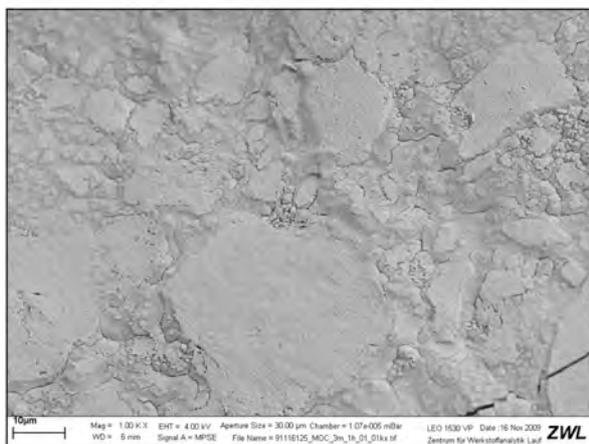
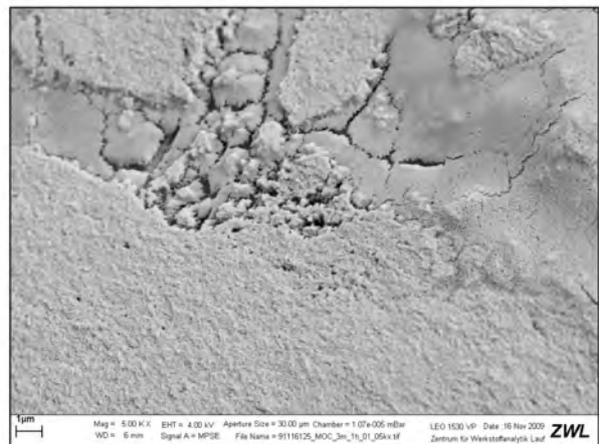
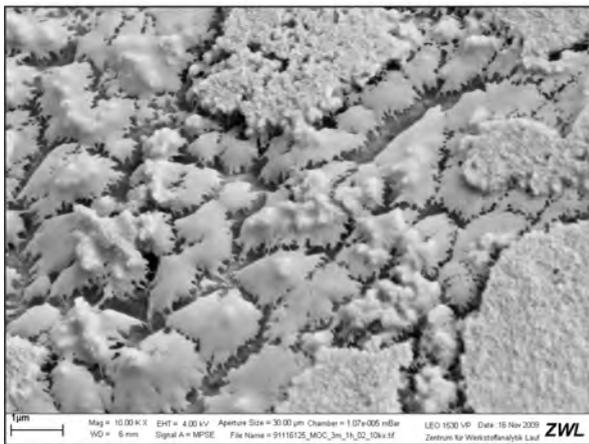
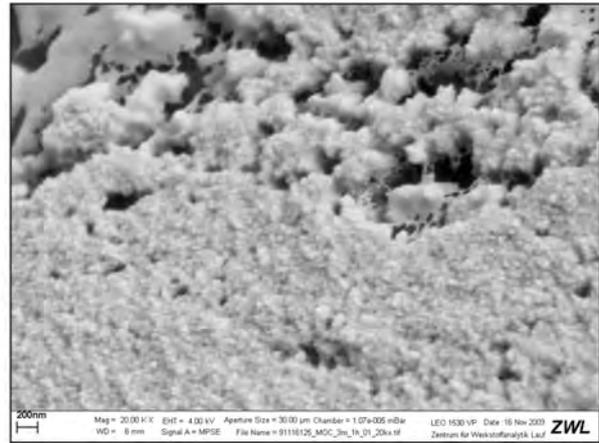
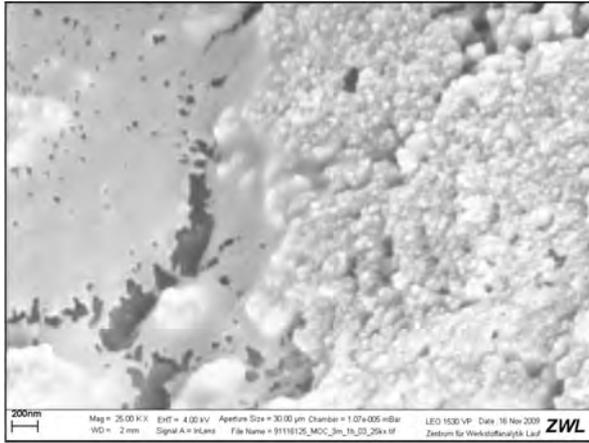


Abbildung C.3: Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 1 h

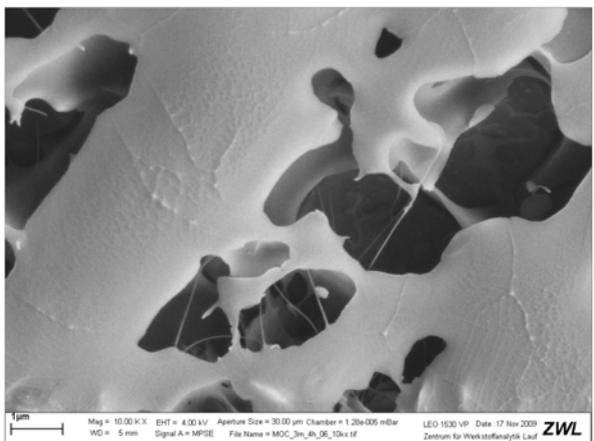
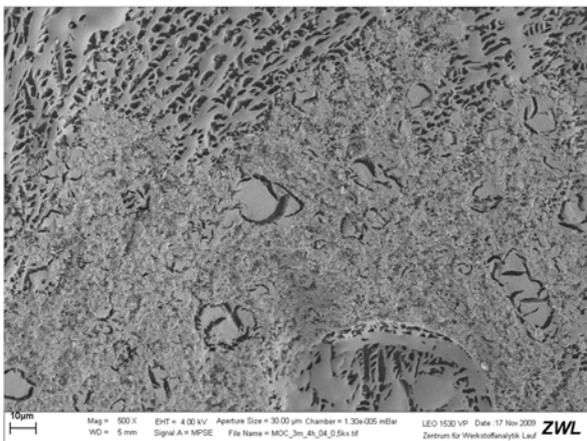
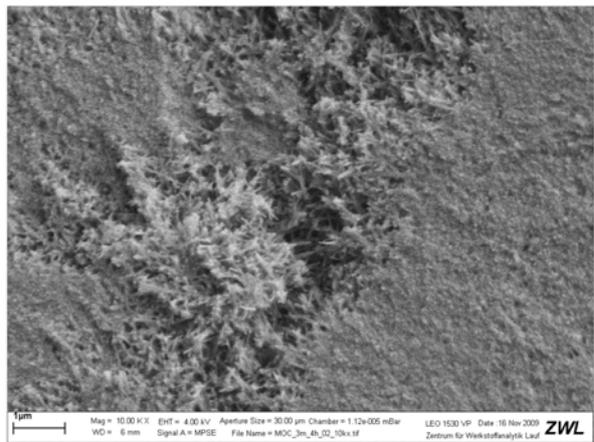
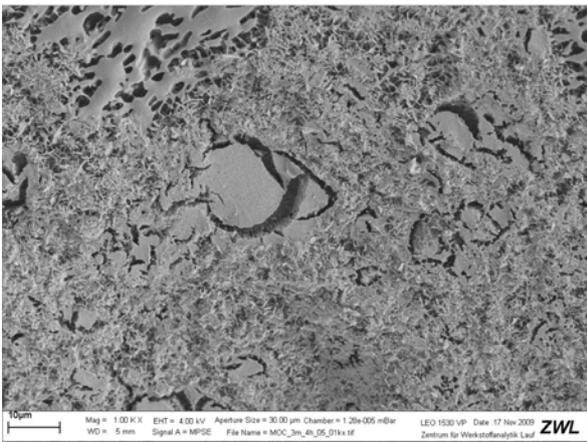
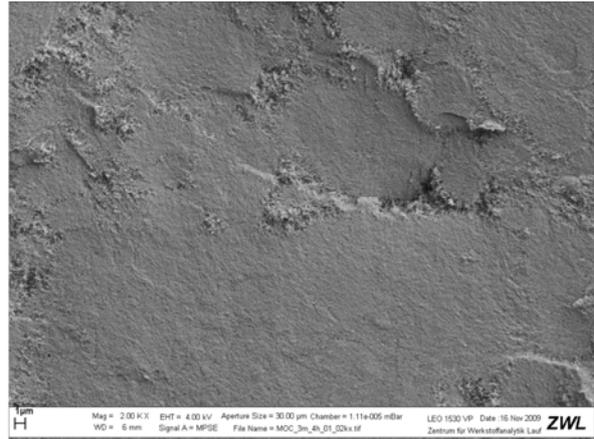
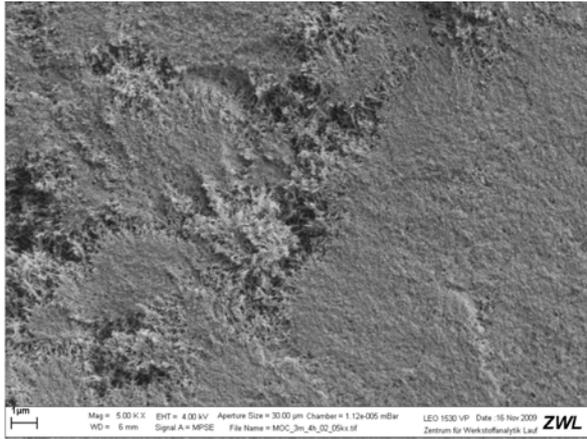


Abbildung C.4: Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 4 h

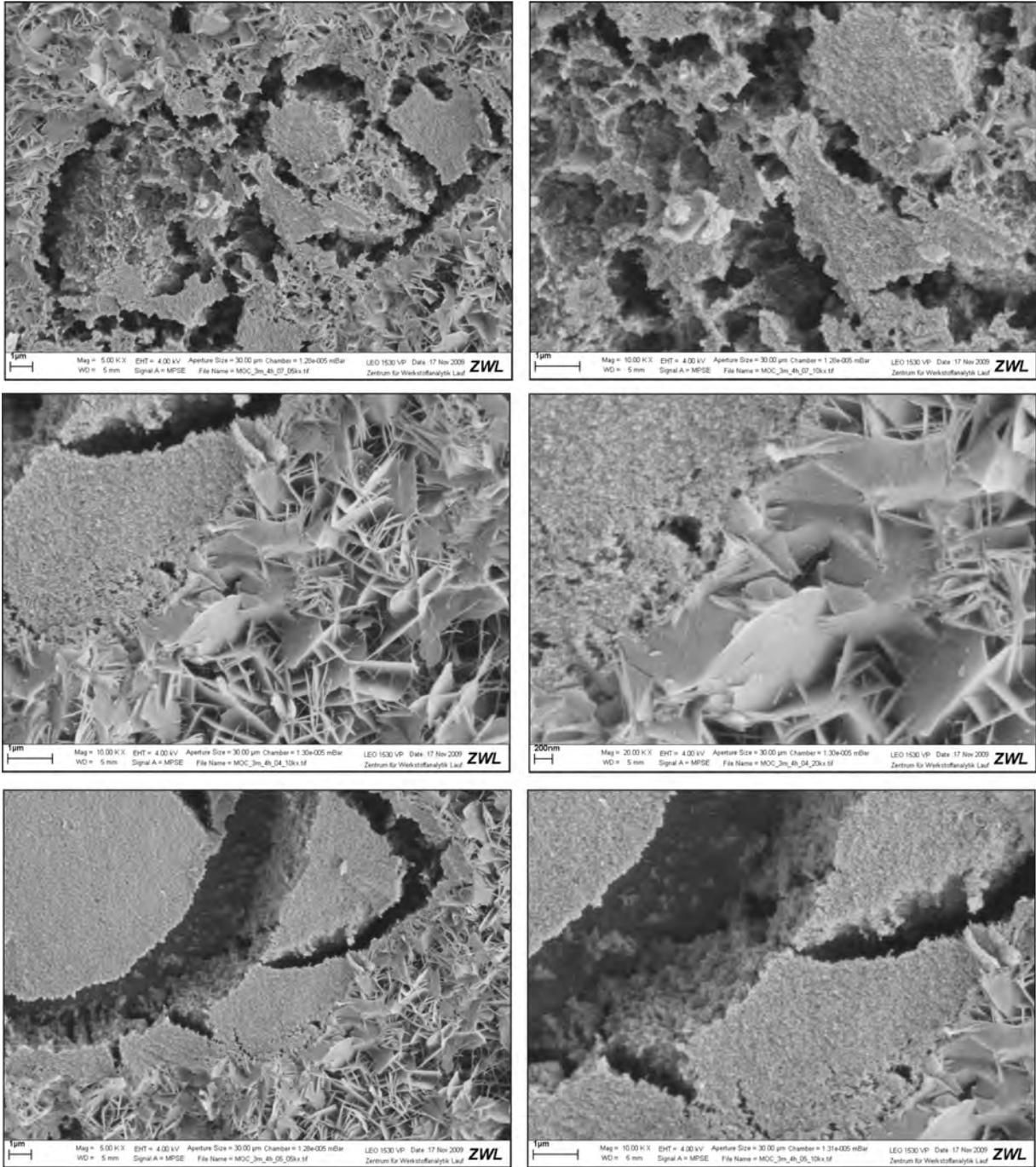


Abbildung C.5: Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 4 h

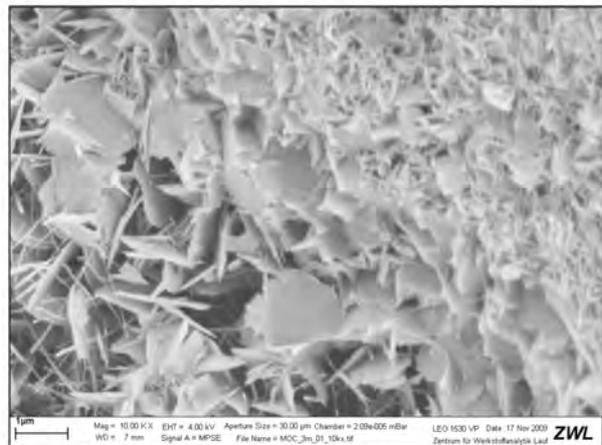
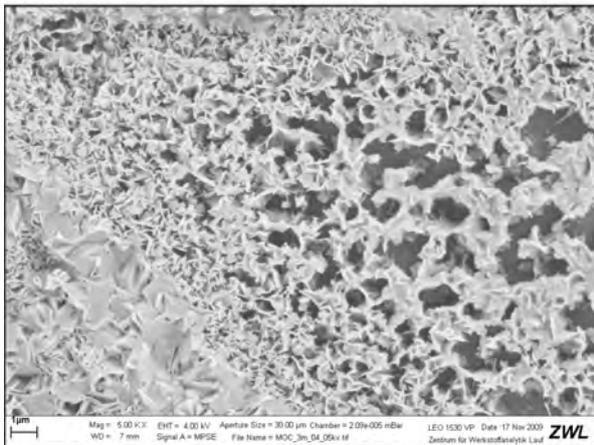
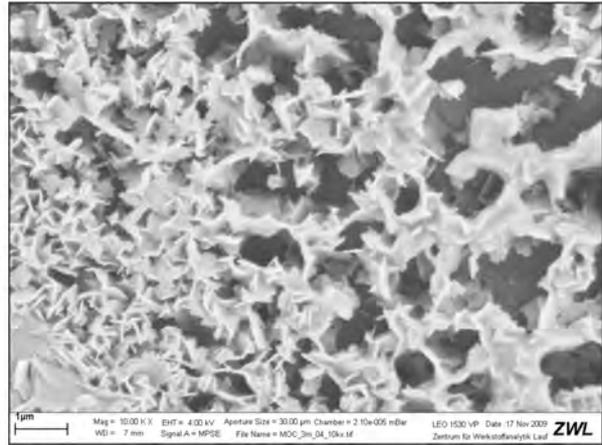
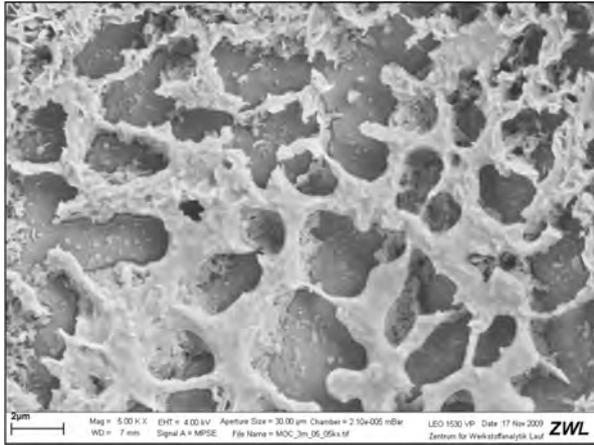


Abbildung C.6: Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 8 h

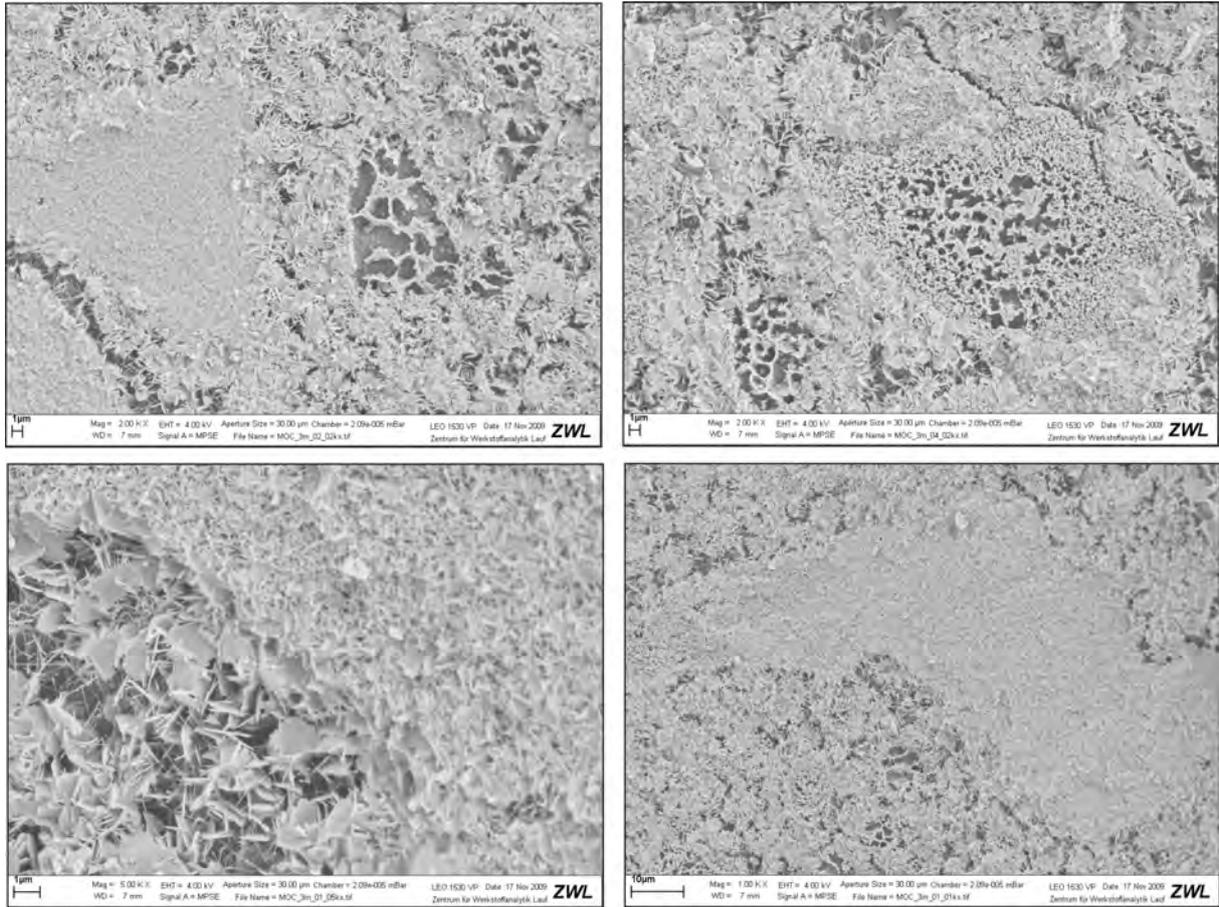


Abbildung C.7: Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 8 h

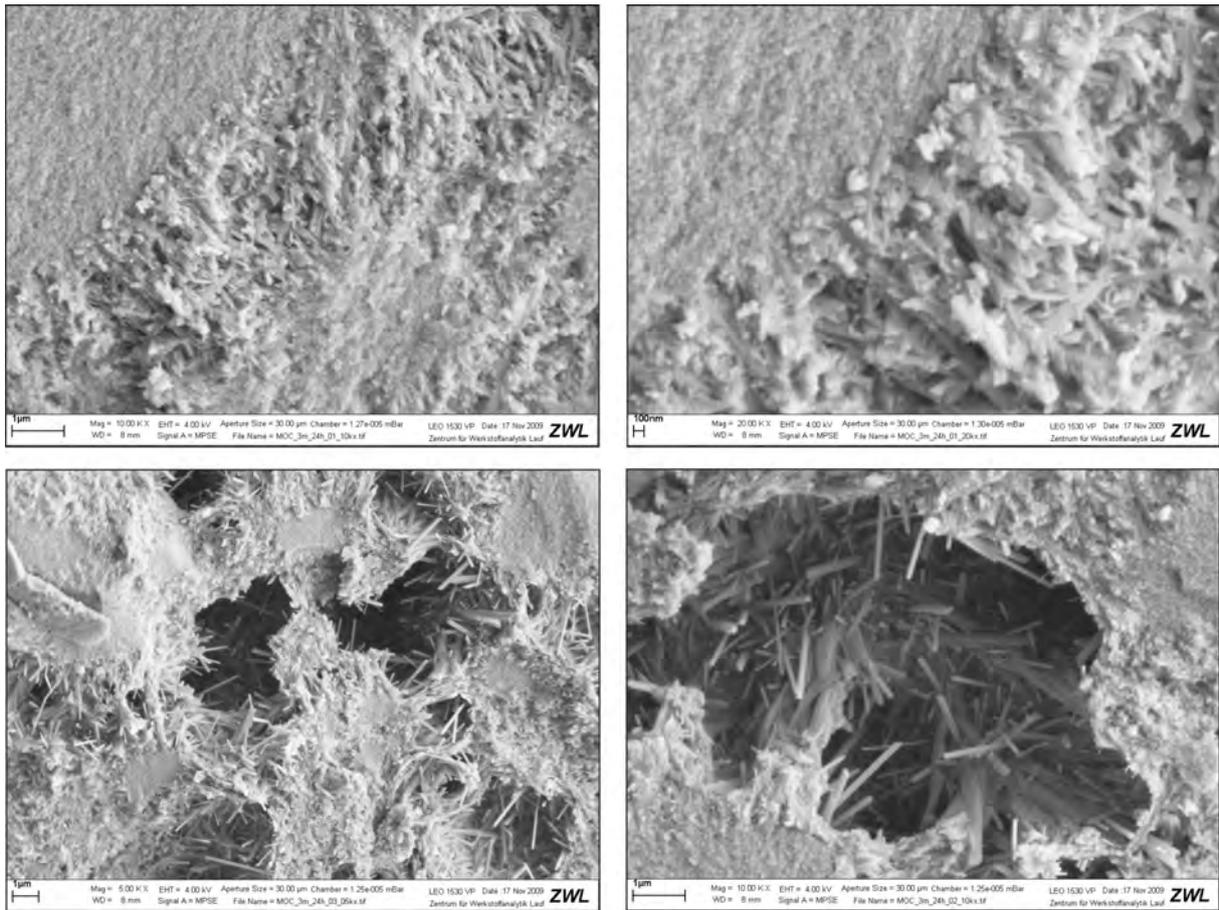


Abbildung C.8: Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 24 h

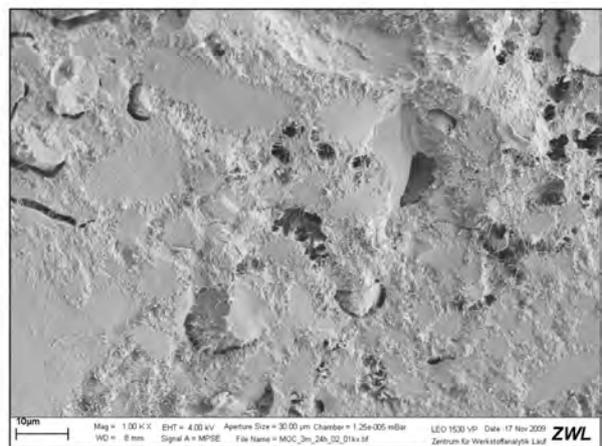
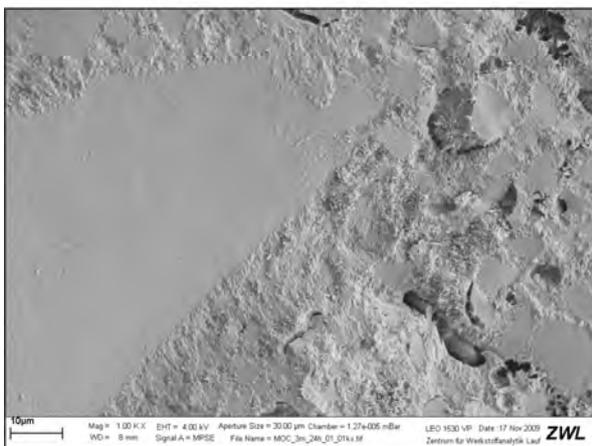
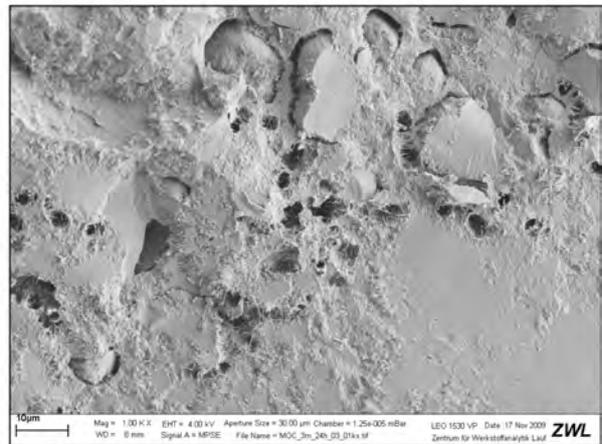
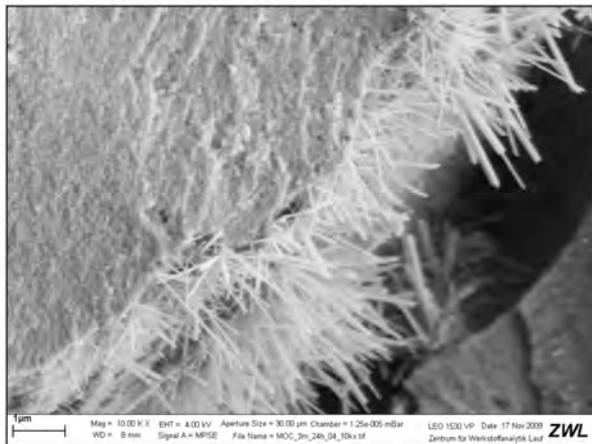
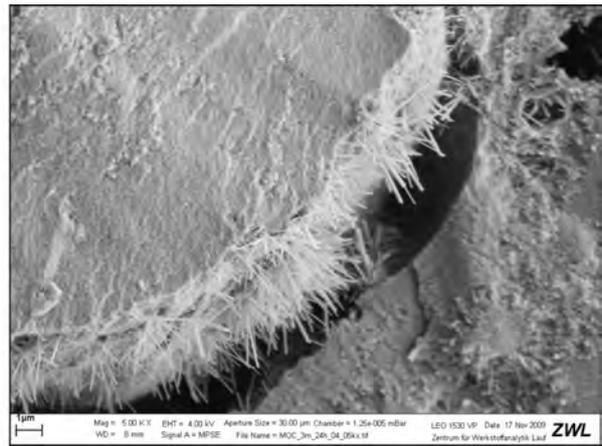
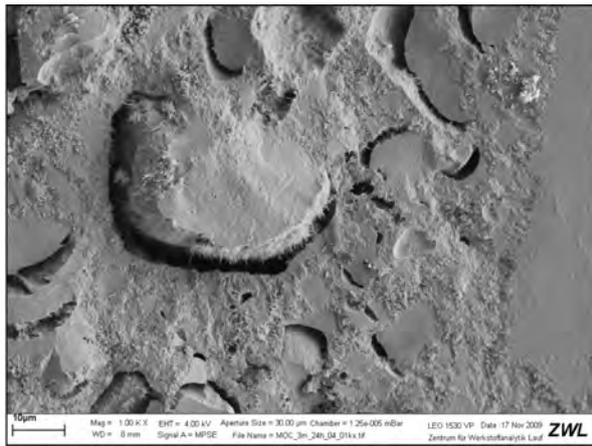


Abbildung C.9: Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 24 h

## C.2 Röntgendiffraktometrische Veränderungen in Abhängigkeit des Alters

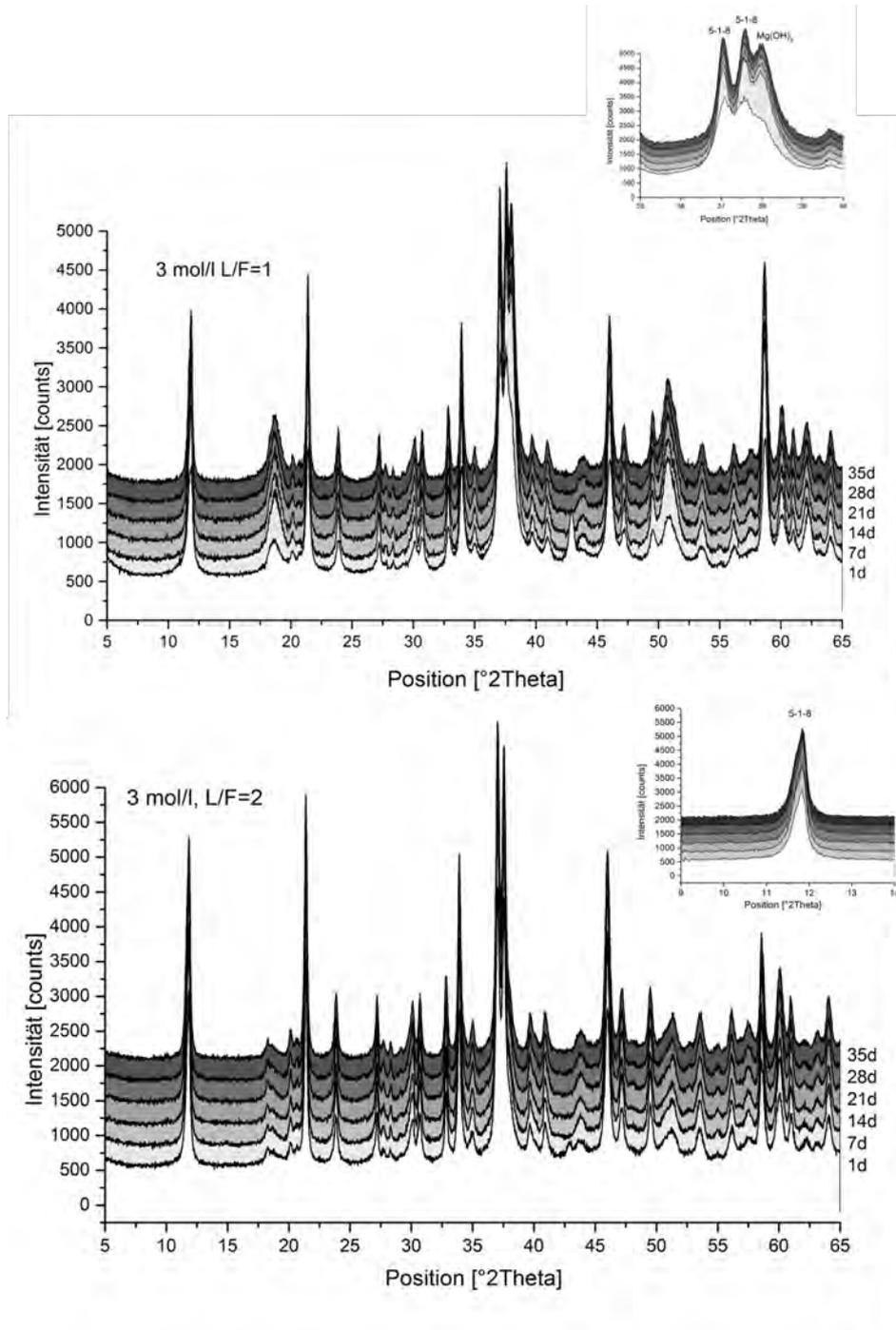


Abbildung C.10: XRD-Aufnahmen von MOC-Zement der Zusammensetzung  $c=3 \text{ mol/l}$  mit  $L/F=1 \text{ ml/g}$  und  $2 \text{ ml/g}$

### C.3 Veränderungen der Mikrostruktur in Abhängigkeit der Ausgangszusammensetzung

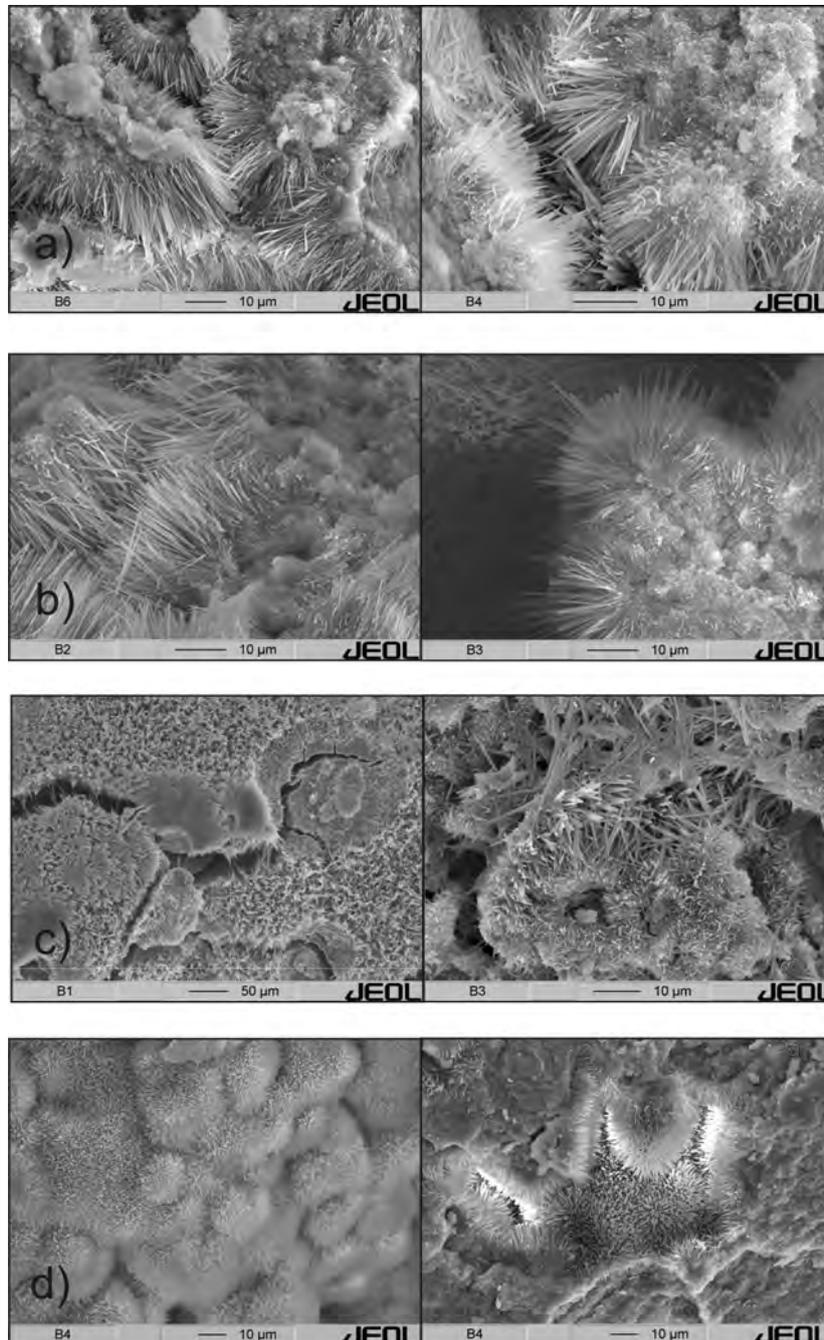


Abbildung C.11: REM-Aufnahmen von MOC-Zement nach 21d der Zusammensetzung a)  $c=2,5 \text{ mol/l}$ ,  $L/F=1 \text{ ml/g}$  b)  $c=2,5 \text{ mol/l}$ ,  $L/F=2 \text{ ml/g}$  c)  $c=3,5 \text{ mol/l}$ ,  $L/F=1 \text{ ml/g}$  d)  $c=3,5 \text{ mol/l}$ ,  $L/F=2 \text{ ml/g}$

### C.4 Veränderungen der Mikrostruktur in Abhängigkeit der MgO-Qualität

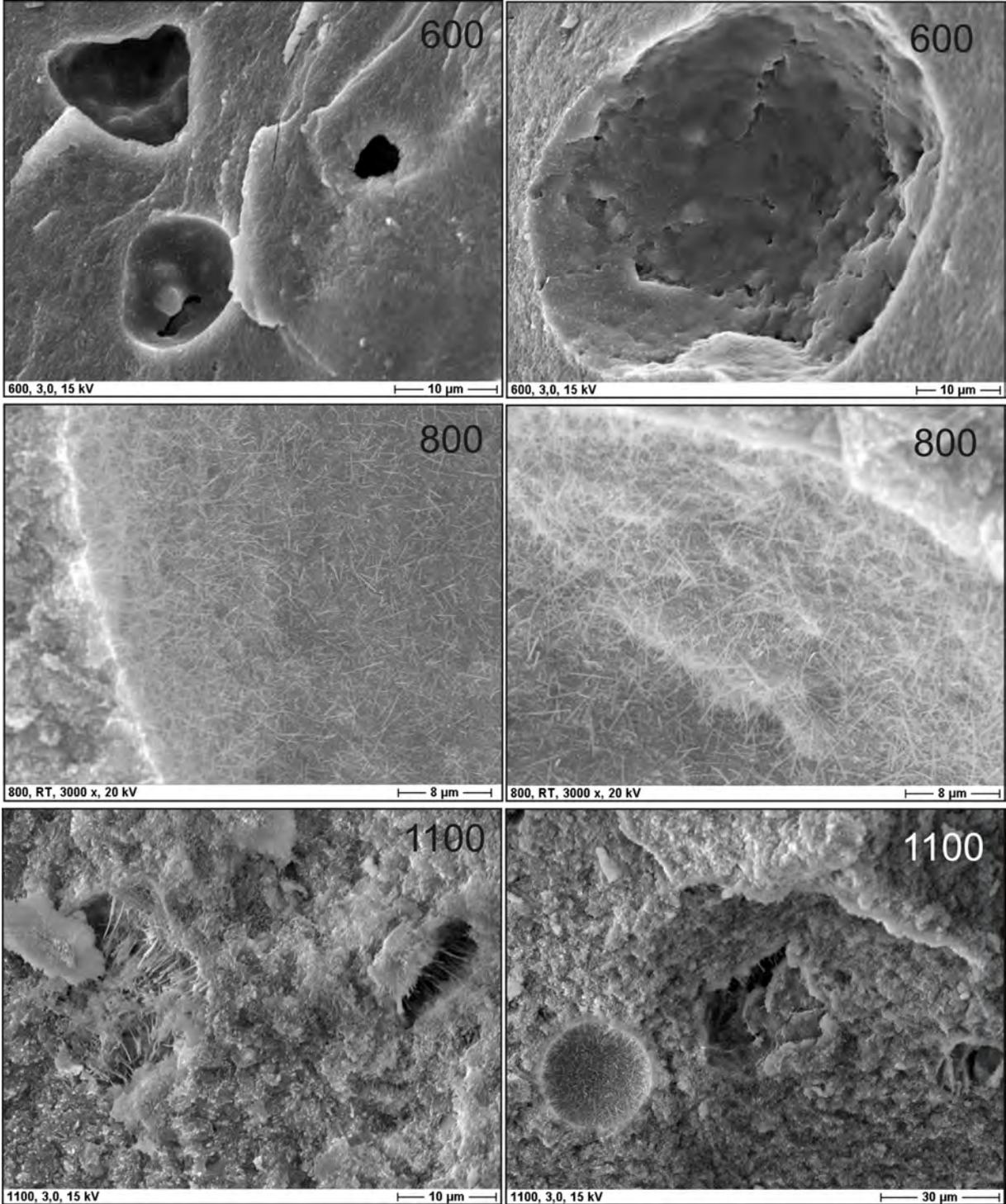


Abbildung C.12: REM-Aufnahmen von MOC-Zement der Zusammensetzung  $c=3 \text{ mol/}$ ,  $L/F=1 \text{ ml/g}$  und  $\text{MgO}_{600}$  (Alter 24h),  $\text{MgO}_{800}$  (Alter 24h) und  $\text{MgO}_{1100}$  (Alter 3d)

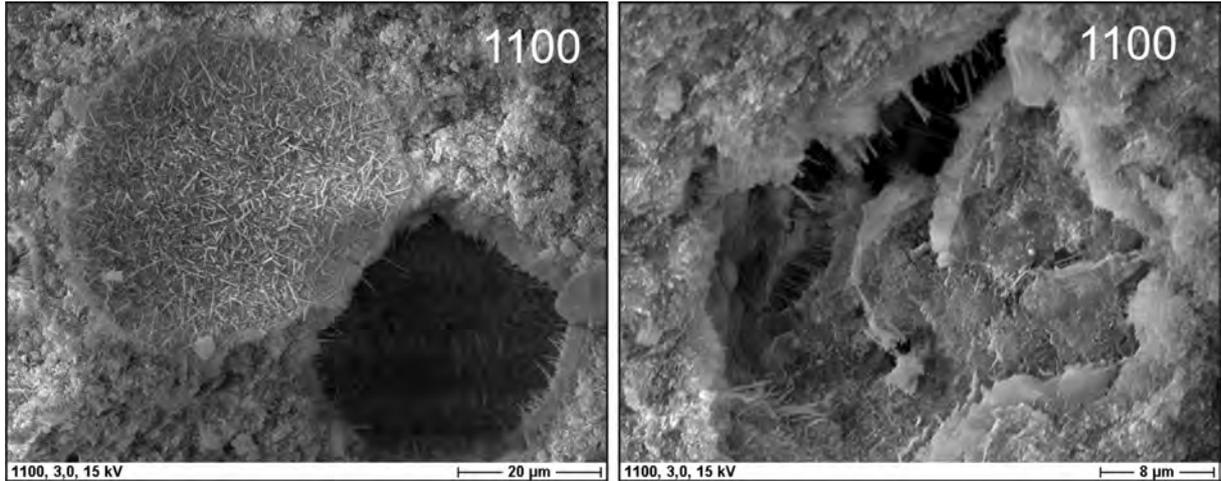


Abbildung C.13: REM-Aufnahmen von MOC-Zement der Zusammensetzung  $c=3 \text{ mol/}$ ,  $L/F=1 \text{ ml/g}$  und  $\text{MgO}_{1100}$  (Alter 3d)

### C.5 Reaktionsverhalten in in Abhängigkeit der MgO-Qualität

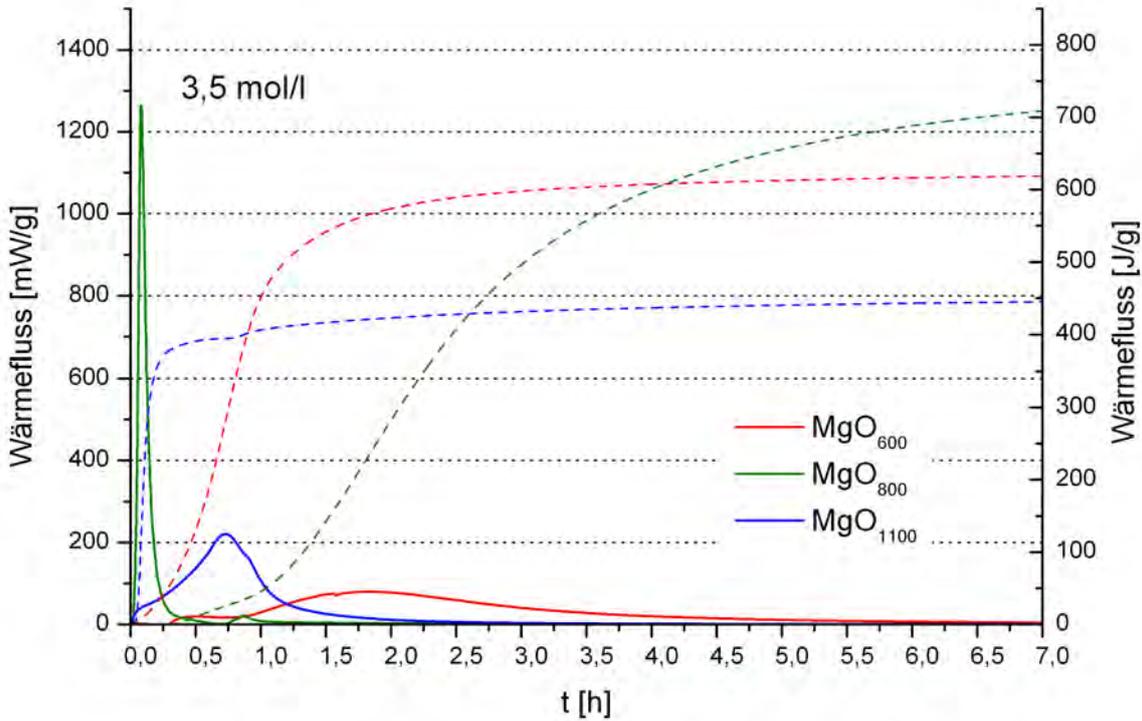


Abbildung C.14: Kalorimetrische Messung der Hydratation von MOC-Zement mit der Zusammensetzung MgO<sub>600</sub>, MgO<sub>800</sub> und MgO<sub>1100</sub> bei c=3,5 mol/l, L/F=1 ml/g und 45 °C.

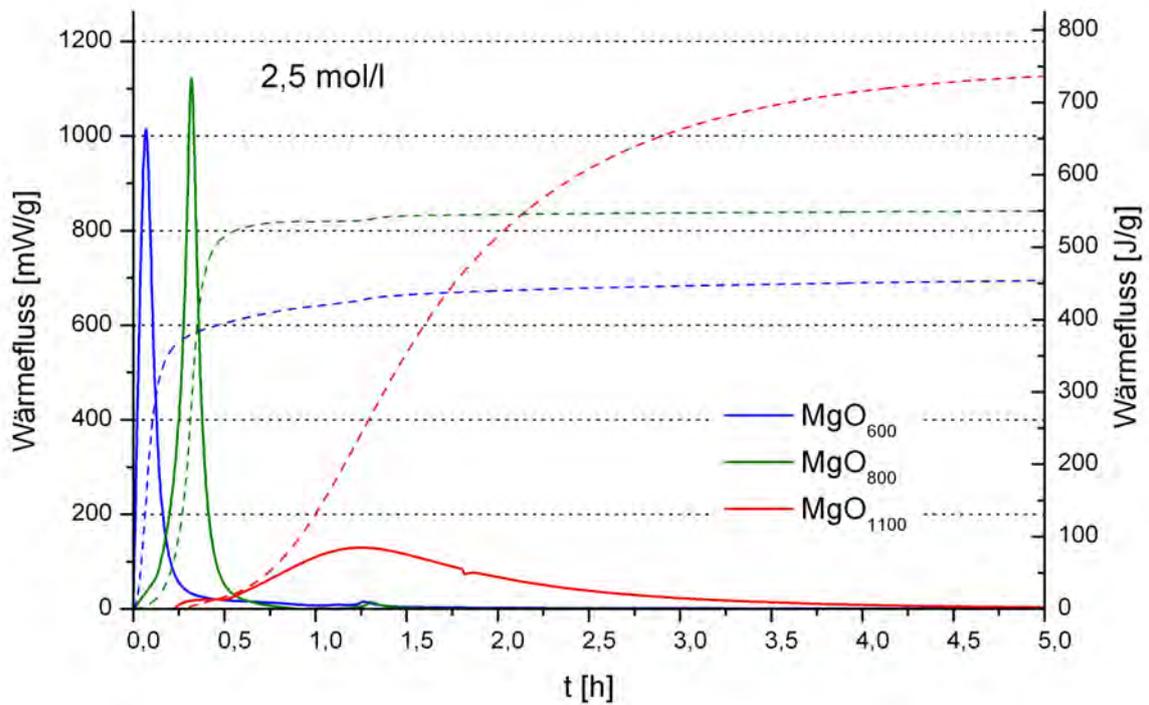
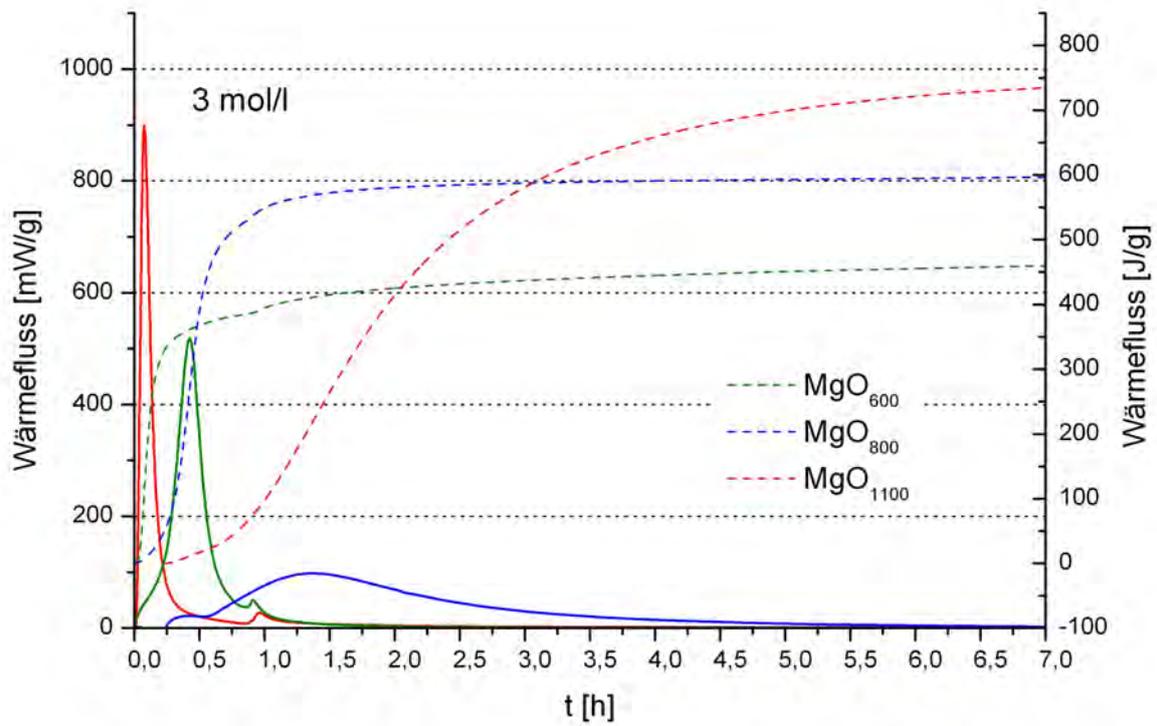


Abbildung C.15: Kalorimetrische Messung der Hydratation von MOC-Zement mit der Zusammensetzung MgO<sub>600</sub>, MgO<sub>800</sub> und MgO<sub>1100</sub> bei L/F=1 ml/g, 45 °C und a) c=3 mol/l b) 2,5 mol/l

### C.6 Mikrostruktur bei erhöhter Umgebungstemperatur

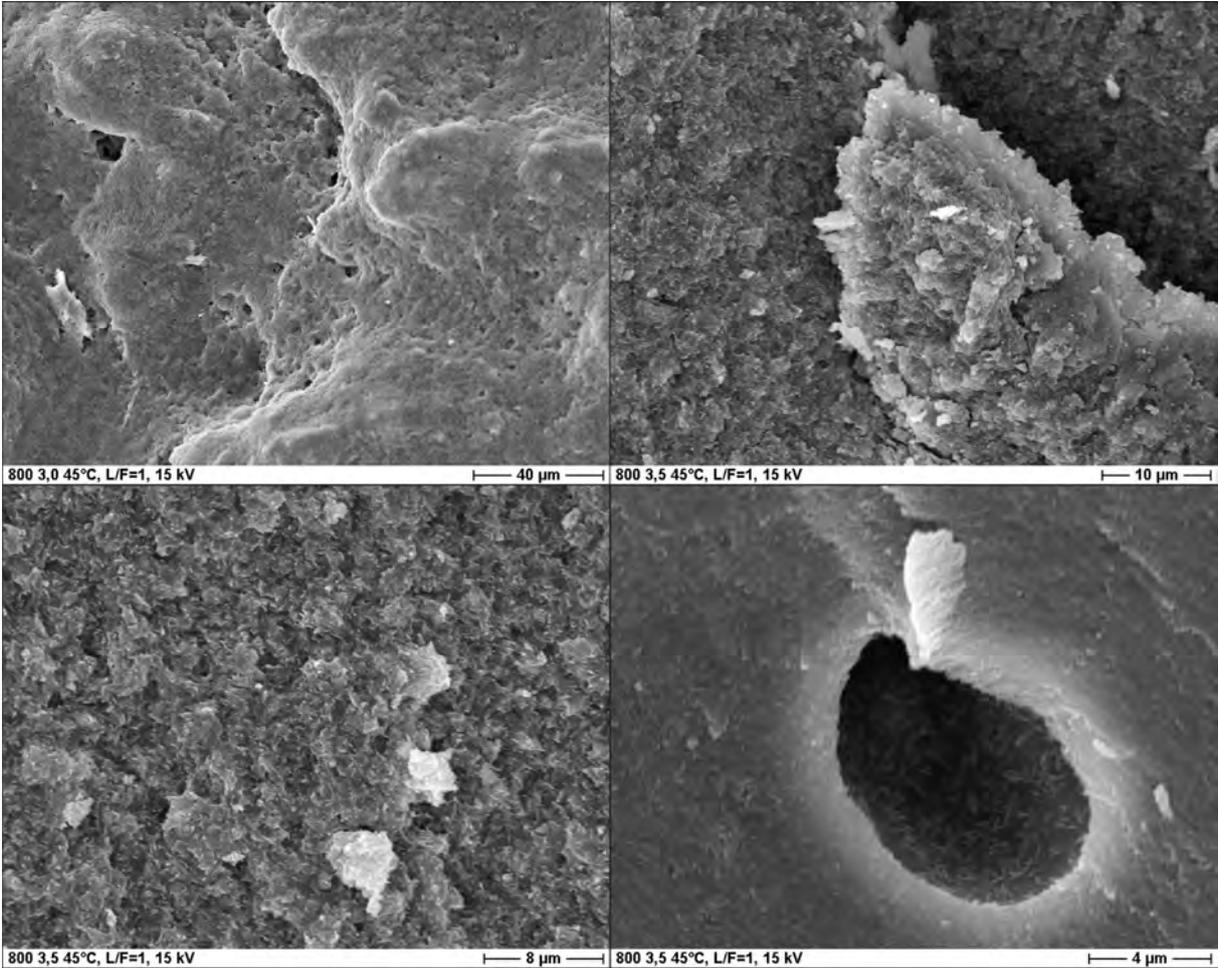


Abbildung C.16: REM-Aufnahmen von MOC-Zement der Zusammensetzung  $c=3 \text{ mol/l}$ ,  $L/F=1 \text{ ml/g}$ ,  $\text{MgO}_{600}$  bei  $45^\circ\text{C}$

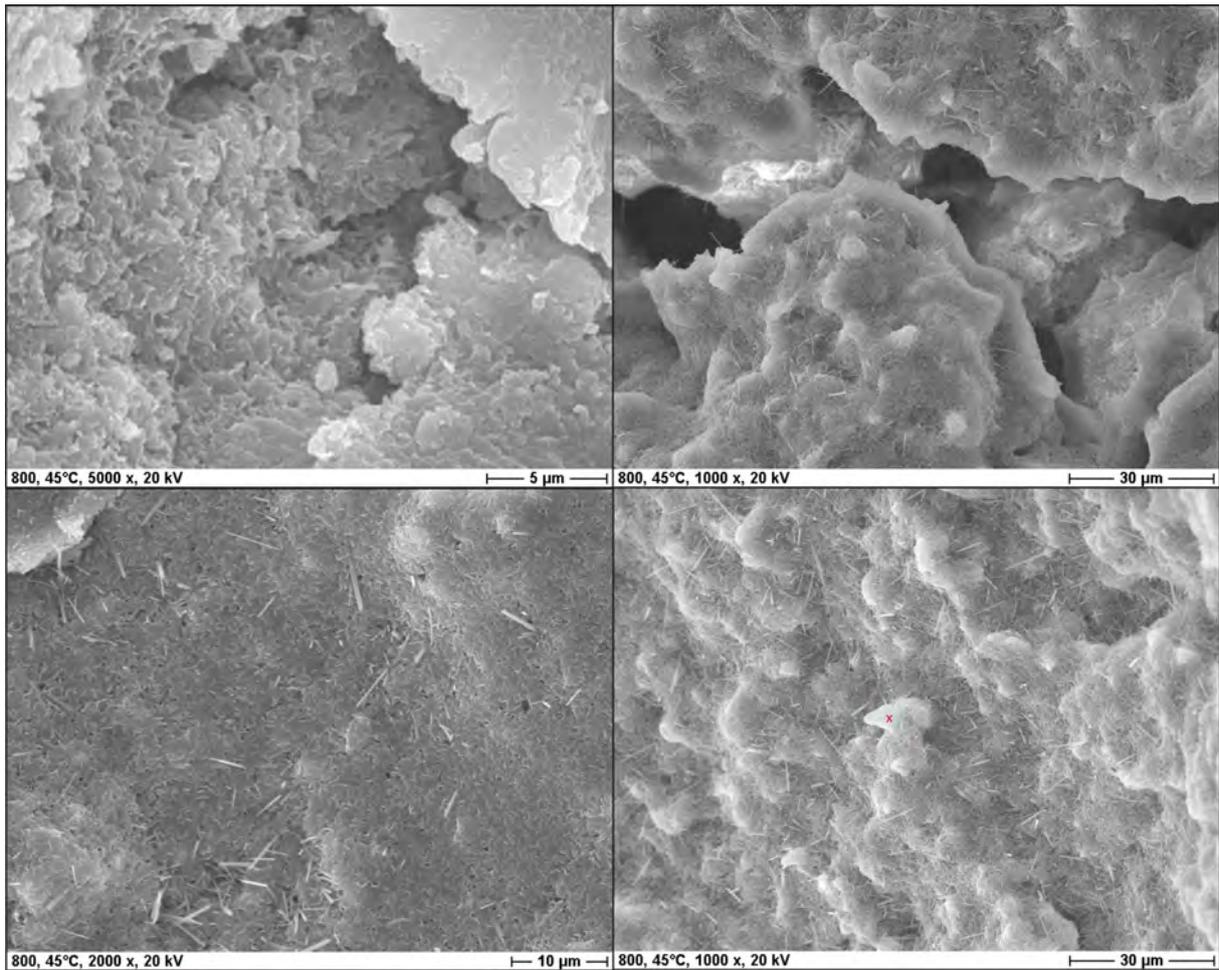


Abbildung C.17: REM-Aufnahmen von MOC-Zement der Zusammensetzung  $c=3 \text{ mol/l}$ ,  $L/F=1 \text{ ml/g}$ ,  $\text{MgO}_{800}$  bei  $45^\circ\text{C}$

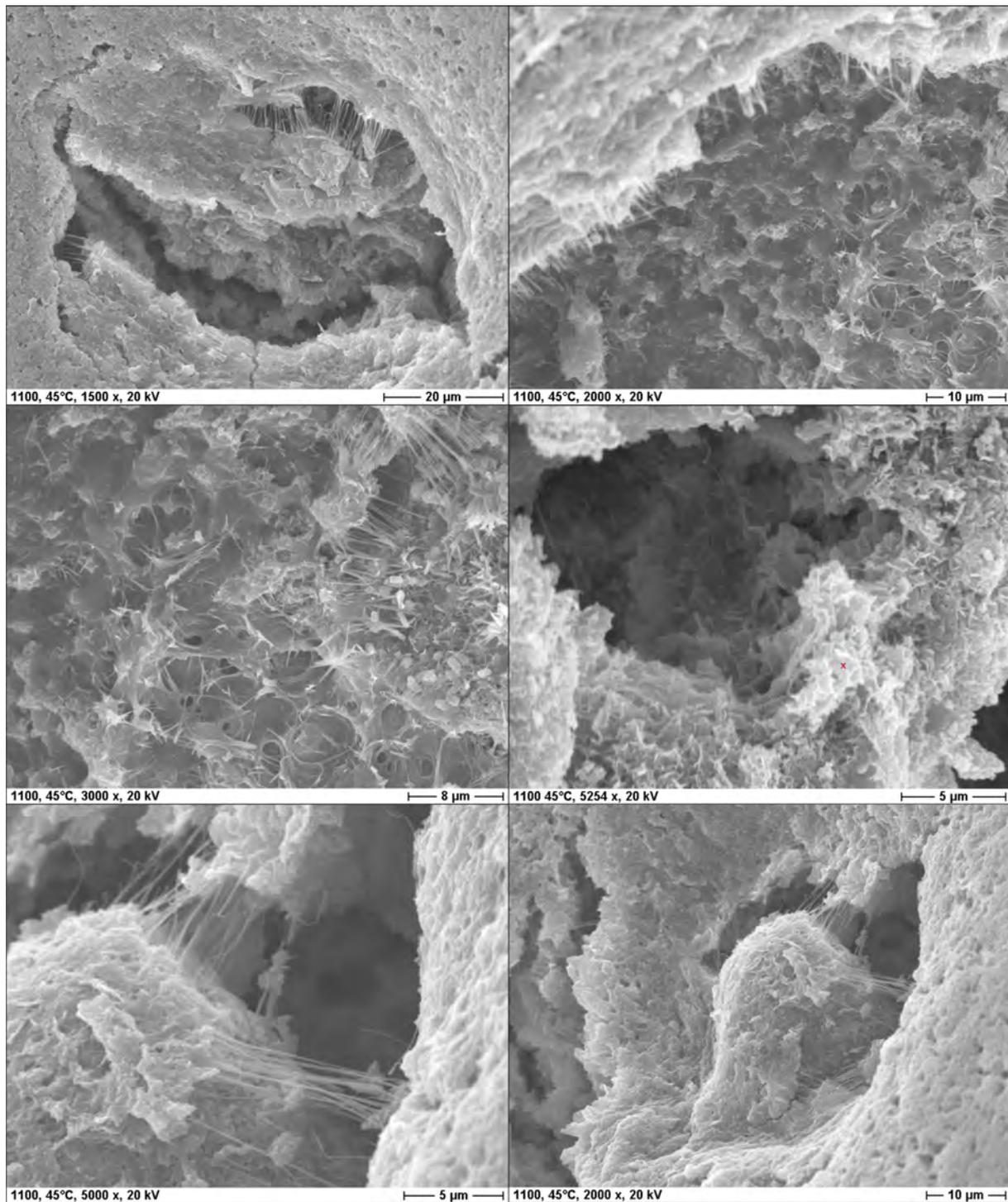


Abbildung C.18: REM-Aufnahmen von MOC-Zement der Zusammensetzung  $c=3 \text{ mol/l}$ ,  $L/F=1 \text{ ml/g}$ ,  $\text{MgO}_{1100}$  bei  $45^\circ\text{C}$

## Abbildungsverzeichnis

2.1	Theroretische Röntgendiffraktogramme der MOC-Phasen mit bekannter Kristallstruktur. Die Gitterkonstanten und Quellen sind in Tabelle 2.2 aufgelistet. . . . .	11
2.2	Kristallstrukturen verschiedener MOC-Phasen und $Mg(OH)_2$ zum Vergleich: a) 3-1-8 b) 5-1-8 c) 2-1-2 d) 2-1-4 e) 9-1-4 f) $Mg(OH)_2$ . Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 2.1 angegeben. . . . .	12
2.3	Ansatzdiagramm für MOC-Zement nach URWONGSE UND SORRELL (1980b); SORRELL UND ARMSTRONG (1976). Angaben in Gew.-%. . . . .	15
2.4	Druckfestigkeit von MOC-Zement in Abhängigkeit der Zusammensetzung ( Molverhältnisse) nach 3 und 7d. Daten aus CHAU UND LI (2007, 2008a); CHAU ET AL. (2009); DENG (2003); HARPER (1967); LI UND CHAU (2008). . . . .	16
2.5	Kristallstruktur von MOS-Phase a) $Mg(OH)_2 \cdot 2MgSO_4 \cdot 2H_2O$ und b) $xMg(OH)_2 \cdot MgSO_4 \cdot (1-2x)H_2O$ . . . . .	20
2.6	Phasendiagramm des Systems $MgO-H_2SO_4-H_2O$ nach URWONGSE UND SORRELL (1980a). Angaben in Gew.-%. . . . .	20
2.7	Ternäres Phasendiagramm des Systems $CaO-CaCl_2-H_2O$ nach BIRNIN-YAUI UND GLASSER (1991). Angaben in Mol.-%. . . . .	23
2.8	Peakpositionen und Intensitäten der Calciumoxychloride aus der ICDD-PDF 4 Datenbank a) $Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot H_2O$ (PDF 00-002-1099) b) $3Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ aus PDF 00-002-0280 schwarz gekennzeichnet und von MONOSI UND COLLEPARDI (1990) rot gekennzeichnet . . . . .	24
3.1	a) Einzelteile des Probenträgers für Transmissionsmessungen b) Probenträger für Transmissionsmessungen präpariert mit Si-Pulver . . . . .	28
3.2	a) Transferkammer für Cryo-REM b) Präparierte Probe für Cryo-REM c) Sputtern der Probe in Transferkammer . . . . .	32
3.3	Wiederholungsmessungen zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit von Kalorimetriedaten. Proben hergestellt aus $MgO_{600}$ und $MgO_{1000}$ mit 3 mol/l $MgCl_2$ bei $L/F=1$ ml/g. . . . .	33
4.1	Kristallitgröße und spezifische Oberfläche von $MgO$ in Abhängigkeit der Kalzinierungstemperatur . . . . .	36
4.2	Vergleich der Partikelgröße in REM-Aufnahmen von a) $MgO_{600}$ b) $MgO_{800}$ c) $MgO_{1100}$ . . . . .	36

4.3	Dichte und pH-Wert von $MgCl_2$ -Lösung in Abhängigkeit der Konzentration, 5,1 mol/l entspricht gesättigter Lösung . . . . .	37
4.4	Lichtmikroskopaufnahme von COC unter gekreuzten Polarisatoren . . . . .	39
4.5	XRD-Aufnahmen von Calciumchloridhydroxidhydrat in Transmissions- und Reflexionsgeometrie . . . . .	40
4.6	XRD-Aufnahmen der Zersetzungsprodukte von $3Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 15 H_2O$ bei a) 200 °C b) 650 °C und dazugehörige TG/DTA-Kurve. Die jeweilige Masse nach jedem Zersetzungsschritt ist in Tabelle 4.2 angegeben. . . . .	40
4.7	REM-Aufnahme von $Mg_{0,95}(NO_3)_{0,2}(OH)_{1,7} \cdot 3,28(H_2O)$ . . . . .	42
4.8	XRD und TG-Aufnahme von $Mg_{0,95}(NO_3)_{0,2}(OH)_{1,7} \cdot 3,28(H_2O)$ . Das Endgewicht bei 815 °C ist angegeben. . . . .	43
4.9	XRD und TG-Aufnahme von $Mg_{1,35}(NO_3)_{0,33}(OH)_{2,37} \cdot 0,36(H_2O)$ . Das Endgewicht bei 950 °C ist angegeben. . . . .	43
4.10	XRD und TG-Aufnahmen von MOS 3-1-8. In der XRD-Aufnahme sind in blau die Peakpositionen der 3-1-8 Phase nach der PDF-Karte 00-007-0418 (WALTER-LEVY (1936)) eingefügt. . . . .	45
4.11	REM-Aufnahmen von MOS der Zusammensetzung 3-1-8 . . . . .	46
4.12	XRD-Aufnahmen von 3-1-8 und 5-1-8 synthetisiert als Reinphasen. Beide Aufnahmen zeigen einen hohen Untergrund, der durch amorphe Phasen verursacht wird. . . . .	47
4.13	REM-Aufnahmen der a) 3-1-8 und b) 5-1-8 Phase mit sehr ähnlicher Morphologie. . . . .	47
4.14	Allgemeiner Aufbau eines Wärmefluss-Kalorigramms von MOC-Zement I) Initialer Wärmefluss II) Induktionsperiode III) Haupthydratation IV) Abklingphase . . . . .	49
4.15	In-situ Röntgendiffraktometrie von MOC-Zement während der Hydratation in Reflexionsgeometrie . . . . .	50
4.16	In-situ Röntgendiffraktometrie von MOC-Zement während der Hydratation in Transmissionsgeometrie . . . . .	50
4.17	Zusammensetzung von MOC-Zement nach 4 (schwarze XRD-Aufnahme) und 9h Reaktionszeit (graue XRD-Aufnahme). . . . .	52
4.18	Cryo-REM Aufnahmen von MOC-Zement nach a) 1,5 min b) 1 h und c) 4 h . . . . .	54
4.19	Cryo-REM Aufnahmen von MOC-Zement nach a) 8 h und b) 24 h . . . . .	55
4.20	Wärmeflusskurven von MOC-Zement hergestellt aus $MgO_{800}$ und $MgCl_2$ -Lösung in verschiedenen Konzentrationen. Die Reaktion von $MgO_{800}$ mit reinem Wasser ist blau dargestellt. a) L/F-Wert = 1 ml/g b) L/F-Wert = 2 ml/g . . . . .	57

4.21 Phasenbestand von MOC-Zement hergestellt mit a) L/F=2 ml/g und b) L/F=1 ml/g Peaks der 5-1-8; Phase sind rot gekennzeichnet, Mg(OH) <sub>2</sub> blau und MgO schwarz . . . . .	60
4.22 Zusammensetzung der in Abbildung 4.21 dargestellten Proben a) L/F = 1 ml/g und b) L/F = 2 ml/g . . . . .	64
4.23 REM-Aufnahmen von MOC-Zement nach Abschluss der Haupthydratation mit L/F=1 ml/g und einer MgCl <sub>2</sub> -Lösungskonzentration von a) 0 mol/l b) 2,5 mol/l c) 3,5 mol/l . . . . .	65
4.24 REM-Aufnahmen von MOC-Zement nach Abschluss der Haupthydratation mit L/F=2 ml/g und einer MgCl <sub>2</sub> -Lösungskonzentration von a) 2,5 mol/l b) 3,5 mol/l . . . . .	66
4.25 Veränderung der Zusammensetzung von MOC-Zement mit der Zeit, hergestellt mit einem L/F-Wert von 1 ml/g (a) und 2 ml/g (b) . . . . .	67
4.26 Röntgendiffraktometrische Aufnahmen von MOC hergestellt mit c=2,5 und 3,5 mol/l bei L/F=1 ml/g in Abhängigkeit des Alters. . . . .	68
4.27 Röntgendiffraktometrische Aufnahmen von MOC hergestellt mit c= 2,5 und 3,5 mol/l bei L/F=2 ml/g in Abhängigkeit des Alters. . . . .	69
4.28 REM-Aufnahmen von MOC-Zement im Alter von 21 d hergestellt mit a) 2,5 mol/l und b) 3,5 mol/l bei L/F=1 ml/g. . . . .	70
4.29 REM-Aufnahmen von MOC-Zement im Alter von 21 d hergestellt mit a) 2,5 mol/l und b) 3,5 mol/l bei L/F=2 ml/g. . . . .	71
4.30 Hydratationsverlauf von MOC-Zement mit unterschiedlich reaktivem MgO, das bei 600 bis 1100 °C gebrannt wurde. . . . .	72
4.31 Zusammensetzung von MOC-Proben in Abhängigkeit der MgO-Reaktivität, nach Abschluss der Haupthydratation. Alter von Proben MgO <sub>700</sub> bis MgO <sub>800</sub> = 1 d; MgO <sub>900</sub> bis MgO <sub>1000</sub> =2 d; MgO <sub>1100</sub> = 3d. . . . .	74
4.32 XRD-Aufnahmen von MOC-Proben nach Abschluss der Haupthydratation, hergestellt aus MgO <sub>600</sub> bis MgO <sub>1100</sub> bei konstanter Ausgangszusammensetzung. 3-1-8 ist grün, 5-1-8 rot, Mg(OH) <sub>2</sub> blau und MgO schwarz dargestellt . . . . .	75
4.33 REM-Aufnahmen von MOC-Proben, hergestellt aus a) und b) MgO <sub>600</sub> (Alter 24h); c) und d) MgO <sub>800</sub> (Alter 24h); e) und f) MgO <sub>1100</sub> (Alter 3d) . . . . .	77
4.34 Röntgendiffraktometrische Aufnahmen von MgO <sub>600</sub> und MgO <sub>700</sub> im Alter von 1 bis 21 d. . . . .	78
4.35 Röntgendiffraktometrische Aufnahmen von MgO <sub>800</sub> und MgO <sub>900</sub> im Alter von 1 bzw. 2 bis 21 d. . . . .	79

4.36 Röntgendiffraktometrische Aufnahmen von MgO <sub>1000</sub> und MgO <sub>1100</sub> im Alter von 2 bzw. 3 bis 21 d. . . . .	80
4.37 Altersabhängige Änderung der Zusammensetzung von MOC-Proben, hergestellt mit unterschiedlichen MgO-Qualitäten . . . . .	82
4.38 Wärmeflusskurven von MOC-Zement hergestellt aus MgO <sub>600</sub> und MgO <sub>800</sub> in Abhängigkeit der Ausgangszusammensetzung bei 45 °C. . . . .	85
4.39 Wärmeflusskurven von MOC-Zement hergestellt aus MgO <sub>1100</sub> in Abhängigkeit der Ausgangszusammensetzung bei 45 °C. . . . .	86
4.40 XRD-Aufnahmen von MOC-Zement hergestellt mit MgO <sub>600</sub> und MgO <sub>800</sub> und c=2,5; 3 und 3,5mol/l. Umgebungstemperatur 45 °C, unbekannte Phasen sind mit * bzw. + gekennzeichnet . . . . .	87
4.41 XRD-Aufnahmen von MOC-Zement hergestellt mit MgO <sub>1100</sub> und c=2,5; 3 und 3,5mol/l. Umgebungstemperatur 45 °C, unbekannte Phase mit * gekennzeichnet . . . . .	88
4.42 REM-Aufnahmen von MOC-Zement hergestellt bei 45 °C mit L/F=1 ml/g, c=3 mol/l und a) MgO <sub>600</sub> b) MgO <sub>800</sub> . . . . .	89
4.43 REM-Aufnahmen von MOC-Zement hergestellt bei 45 °C mit L/F=1 ml/g, c=3 mol/l und a) MgO <sub>800</sub> b) MgO <sub>1100</sub> . . . . .	90
A.1 XRD MgO . . . . .	108
B.1 REM-Aufnahmen von a) Mg <sub>0,95</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>0,2</sub> (OH) <sub>1,7</sub> · 3.28(H <sub>2</sub> O) b) und c) Magnesiumoxysulfat der Zusammensetzung 3-1-8 . . . . .	117
B.2 REM-Aufnahmen von Magnesiumoxychlorid der Zusammensetzung a) 3-1-8 b) und c) 5-1-8 . . . . .	118
C.1 Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 1,5 min . . . . .	119
C.2 Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 1,5 min . . . . .	120
C.3 Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 1 h . . . . .	121
C.4 Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 4 h . . . . .	122
C.5 Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 4 h . . . . .	123
C.6 Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 8 h . . . . .	124
C.7 Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 8 h . . . . .	125

C.8	Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 24 h . . . . .	126
C.9	Cryo-REM Aufnahmen von MOC der Zusammensetzung L/F=1 ml/g, c=3 mol/l nach 24 h . . . . .	127
C.10	XRD-Aufnahmen von MOC-Zement der Zusammensetzung c=3 mol/l mit L/F=1 ml/g und 2 ml/g . . . . .	128
C.11	REM-Aufnahmen von MOC-Zement nach 21d der Zusammensetzung a) c=2,5 mol/l, L/F=1 ml/g b) c=2,5 mol/l, L/F=2 ml/g c) c=3,5 mol/l, L/F=1 ml/g d) c=3,5 mol/l, L/F=2 ml/g . . . . .	129
C.12	REM-Aufnahmen von MOC-Zement der Zusammensetzung c=3 mol/, L/F=1 ml/g und MgO <sub>600</sub> (Alter 24h), MgO <sub>800</sub> (Alter 24h) und MgO <sub>1100</sub> (Alter 3d) . . . . .	130
C.13	REM-Aufnahmen von MOC-Zement der Zusammensetzung c=3 mol/, L/F=1 ml/g und MgO <sub>1100</sub> (Alter 3d) . . . . .	131
C.14	Kalorimetrische Messung der Hydratation von MOC-Zement mit der Zusammensetzung MgO <sub>600</sub> , MgO <sub>800</sub> und MgO <sub>1100</sub> bei c=3,5 mol/l, L/F=1 ml/g und 45°C. . . . .	132
C.15	Kalorimetrische Messung der Hydratation von MOC-Zement mit der Zusammensetzung MgO <sub>600</sub> , MgO <sub>800</sub> und MgO <sub>1100</sub> bei L/F=1 ml/g, 45°C und a) c=3 mol/l b) 2,5 mol/l . . . . .	133
C.16	REM-Aufnahmen von MOC-Zement der Zusammensetzung c=3 mol/l, L/F=1 ml/g, MgO <sub>600</sub> bei 45°C . . . . .	134
C.17	REM-Aufnahmen von MOC-Zement der Zusammensetzung c=3 mol/l, L/F=1 ml/g, MgO <sub>800</sub> bei 45°C . . . . .	135
C.18	REM-Aufnahmen von MOC-Zement der Zusammensetzung c=3 mol/l, L/F=1 ml/g, MgO <sub>1100</sub> bei 45°C . . . . .	136

## Tabellenverzeichnis

2.1	Magnesiumchlorid-hydroxidhydrate mit bekannten Gitterkonstanten . . .	10
2.2	Magnesiumsulfathydroxidhydrate mit bekannten Gitterkonstanten . . . .	19
3.1	Geräteparameter X'Pert Pro MPD in Bragg-Brentano Geometrie . . . . .	26
3.2	Geräteparameter X'Pert Pro MPD in Transmissionsgeometrie . . . . .	27
3.3	Für die Rietveldverfeinerungen verwendete Kristallstrukturdaten. . . . .	28
3.4	Verfeinerte Parameter in AutoQuan und Highscore Plus . . . . .	28

3.5	Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung ohne und mit internem Standard zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit. Bei Probe 1- Wiederholung 1 bis 3 handelt es sich um Mehrfachmessungen der selben Probe ohne erneute Präparation. Proben 1 bis 3 bzw. 5 wurden jeweils neu präpariert.	30
3.6	Wärmemenge und Standardabweichung von Wiederholungsmessungen mit 3 mol/l $\text{MgCl}_2$ bei $L/F=2$ ml/g hergestellt aus $\text{MgO}_{600}\text{MgO}_{800}$ und $\text{MgO}_{1000}$	34
4.1	Gitterkonstanten und chemische Zusammensetzung von $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ gemessen mit IC und LOI. Die Konzentrationsangaben für IC sind in g pro g gelöstes COC.	41
4.2	Zersetzungsstufen von $3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ (3-1-15) bestimmt mit TG und Glühverlust bei $1100^\circ\text{C}$ .	41
4.3	Gitterkonstanten von a) $\text{Mg}_{0,95}(\text{NO}_3)_{0,2}(\text{OH})_{1,7} \cdot 3,28(\text{H}_2\text{O})$ und b) $\text{Mg}_{1,35}(\text{NO}_3)_{0,33}(\text{OH})_{2,37} \cdot 0,36(\text{H}_2\text{O})$	44
4.4	Zusammensetzung beider MON-Phasen bestimmt mittels IC und LOI. Die Konzentrationsangaben für IC sind in g pro g gelöstes MON.	44
4.5	Wärmemenge, $t_{\text{Maximum}}$ und theoretische Zusammensetzung der MOC-Zemente in Abbildung 4.20 nach 22 h.	56
4.6	Wärmemenge nach 24h, Zeitpunkt der Hydratationsmaxima $t_{\text{Maximum}}$ und Gesamtdauer der Hydratation $t_{\text{gesamt}}$ von MOC-Zement in Abhängigkeit der MgO-Herstellungstemperatur.	73
4.7	Wärmemenge nach und Zeitpunkt der Wärmeflussmaxima $t_{\text{Maximum}}$ verschiedener MOC-Zemente bei $45^\circ\text{C}$ Umgebungstemperatur. Die entsprechenden Wärmeflusskurven sind in Abbildung 4.38 und 4.39 dargestellt.	83
5.1	Gitterkonstanten der synthetisierten Oxysalzphasen	92

# Curriculum Vitae

## Persönliche Informationen

Katrin Schollbach

Geburtsdatum 14 Juli, 1983 Leipzig/Deutschland

## Ausbildung und Berufsweg

Seit Jan 2019

R&D Tata Steel Europe Ijmuiden

Jan 2014 – Dez 2018

Forscher TUE Eindhoven, Faculteit  
Bouwkunde, Chair Building Materials Prof. Dr. Brouwers

Jan 2008 - Dez 2013

Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin Luther  
University Halle Wittenberg, Naturwissenschaftliche  
Fakultät III, Institut für Geowissenschaften und Geographie,  
Prof. Dr. Dr. Pöllmann

Febr. 2007 – Aug. 2007

Diplomarbeit „Metallorganische Gasphasenepitaxie von  
B-V Verbindungen“

Sept. 2002 – Sept. 2007

Studium Mineralogie Universität Leipzig

1994 – 2002

Besuch Carl Goerdeler Gymnasium Leipzig (Abitur)

## Veröffentlichungen

Schollbach, K., Alam, Q., van Hoek, C., van der Laan, S., de Wolf, T. & Brouwers, H. J. H. In-depth mineralogical quantification of MSWI bottom ash phases and their association with potentially toxic elements. *Waste Manag*, accepted for publication (2019).

Alam, Q., Hendrix, Y., Thijs, L., Lazaro, A., Schollbach, K. & Brouwers, H. J. H. Novel low temperature synthesis of sodium silicate and ordered mesoporous silica from incineration bottom ash. *J. Clean. Prod.* **211**, 874–883 (2019).

Caprai, V., Gauvin, F., Schollbach, K. & Brouwers, H. J. H. MSWI bottom ash as binder replacement in wood cement composites. *Constr. Build. Mater.* **196**, 672-680 (2019).

Caprai, V., Gauvin, F., Schollbach, K. & Brouwers, H. J. H. Influence of the spruce strands hygroscopic behaviour on the performances of wood-cement composites. *Constr. Build. Mater.* **166**, (2018).

Caprai, V., Schollbach, K. & Brouwers, H. J. H. Influence of hydrothermal treatment on the mechanical and environmental performances of mortars including MSWI bottom ash. *Waste Manag.* **78**, (2018).

Alam, Q., Florea, M. V. A., Schollbach, K. & Brouwers, H. J. H. A two-stage treatment for Municipal Solid Waste Incineration (MSWI) bottom ash to remove agglomerated fine particles and leachable contaminants. *Waste Manag.* **67**, 181–192 (2017).

Kochova, K., Schollbach, K., Gauvin, F. & Brouwers, H. J. H. Effect of saccharides on the hydration of ordinary Portland cement. *Constr. Build. Mater.* **150**, 268–275 (2017).

Schollbach, K. & Pöllmann, H. Hydration Behaviour of Magnesium Oxychloride Cement. *Proceedings 13th Int. Congr. Chem. Cem.* 1–7 (2011).

Cuberos, A. J. M., De La Torre, A. G., Álvarez-Pinazo, G., Martín-Sedeño, M. C., Schollbach, K., Pöllmann, H. & Aranda, M. A. G. Active iron-rich belite sulfoaluminate cements: Clinkering and hydration. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 6855–6862 (2010).

**Eidesstattliche Erklärung / Declaration under Oath**

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

*I declare under penalty of perjury that this thesis is my own work entirely and has been written without any help from other people. I used only the sources mentioned and included all the citations correctly both in word or content.*

13.12.18

Datum / Date



Unterschrift des Antragstellers / Signature of the applicant

## **Danksagung**

Ich möchte zuallererst Herrn Prof. Dr. Dr. Herbert Pöllmann herzlich für die Vergabe dieses interessanten Themas, der Betreuung während der Arbeit, sowie den sehr hilfreichen fachlichen Diskussionen und Anregungen danken. Des weiteren Danke ich der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg für den Beitrag zur Finanzierung der Arbeit durch die Vergabe eines Graduiertenstipendium.

Ich danke den Geschäftsführern des Zentrum für Werkstoffanalytik Lauf GmbH, Herrn Dr. Jürgen Göske und Werner Kachler für die Möglichkeit Cryo-Transfer REM Messungen durchführen zu können. Bei den Mitarbeitern des ZWL möchte ich mich für die Unterstützung bei der Durchführung der Messungen bedanken.

Ganz besonders möchte ich auch der gesamten Arbeitsgruppe Mineralogie und Geochemie danken, meinen Kollegen Dr. Thomas Witzke, Katharina Pöhler, Dr. Stefan Stöber, Dr. Ronny Kaden, Dr. Bastan Raab, Dr. Thomas Degen, Martin Riedl, Thorsten Eckardt, den Laborantinnen Frau Steller, Frau Kummer, Frau Becher, sowie unserer Sekretärin Frau Henne. Besonders erwähnen möchte ich auch meine Mitbewohnerin und Kollegin Sabine Walther aus der Arbeitsgruppe Petrologie und Lagerstättenforschung für die Hilfe bei den diversen REM-Aufnahmen. Vielen Dank dafür. Ich danke außerdem Juri Buchantschenko aus der Arbeitsgruppe Ingenieurgeologie für die tatkräftige Hilfe bei den verschiedenen, kleinen Problemen die sich im Laboralltag ergeben können. Alle Kollegen haben mich nicht nur in fachlichen Dingen unterstützt, sondern auch immer für ein ausgezeichnetes Verhältnis innerhalb der Arbeitsgruppe gesorgt.

Ohne die seelische und moralische Unterstützung meiner Familie wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Ich danke euch allen, allen voran meinen Eltern, und bin froh, die Frage nach meiner Doktorarbeit nun mit "Fertig" beantworten zu können. Besonderer Dank gilt auch meinen Freunden Claudia und Anita, sowie Robert für das Korrekturlesen der Arbeiten.