

## Beiträge zur Kristallchemie der Zementklinker-Phase C4AF ( $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ , Brownmillerit) und der $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$ Mischreihe

G.J. Redhammer<sup>1</sup>, G.Roth<sup>1</sup>, G.Tippelt<sup>2</sup>, G. Amthauer<sup>2</sup>, W. Lottermoser<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institut für Kristallographie, RWTH Aachen, Jägerstr. 17/19, D-52056 Aachen

<sup>2</sup> Institut für Mineralogie, Universität Salzburg, Hellbrunnerstr. 34, A-5020 Salzburg

Brownmillerit  $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$ , in der Zementnomenklatur auch als C4AF bezeichnet, ist eine der vier Hauptkomponenten des Portland-Zementklinkers. Bei Normaldruck existiert im ternären System  $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  für die Ferrite der Zusammensetzung  $\text{Ca}_2\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_5$  eine lückenlose Mischbarkeit bis zu  $x \approx 1.4$ . Ziel unserer vorliegenden Untersuchungen ist es, zum einen das Ausmaß der möglichen Substitution von  $\text{Fe}^{3+}$  durch  $\text{Al}^{3+}$ , die dabei einhergehende Änderung der Raumgruppe und strukturelle Änderungen (Bindungslängen, -winkel) bei 25°C und die Verteilung von  $\text{Fe}^{3+}$  über die Oktaeder- und Tetraederposition der Struktur genau zu bestimmen, zum anderen auch das Hochtemperaturverhalten der einzelnen Mischkristalle (thermische Ausdehnung, Auftreten eines  $Pnma \rightarrow Ibm2$  Phasenübergangs, Néel-Temperatur) eingehend zu untersuchen.

Insgesamt wurden 20 pulverförmige Proben mit  $0 \leq x \leq 1.4$  bei 1200°C, sowie zu Vergleichszwecken drei Proben bei 1300°C durch keramische Sinterung hergestellt (Versuchsdauer = 3 Wochen), Einkristalle bis zu 1 mm Größe konnten durch langsames Abkühlen (0.5 °C pro Stunde) von 1500°C auf 1350°C gezüchtet werden.

Reines  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  kristallisiert bei 25°C in der Raumgruppe  $Pnma$ ,  $a=5.4259(1)$  Å,  $b=14.7632(2)$  Å,  $c=5.5969(1)$  Å,  $V=448.34(1)$  Å<sup>3</sup>. Der Phasenübergang von  $Pnma$  nach  $Ibm2$  zeigt sich in unseren Messungen für  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  bei 735°C. Zunehmender  $\text{Al}^{3+}$ -Gehalt bewirkt ein Absinken der Temperatur des  $Pnma \rightarrow Ibm2$  Phasenüberganges. Für Zusammensetzungen mit  $x = 0.40$  liegt dieser bei 630°C, für  $x = 0.55$  bei 450°C. Ein genaues T - x Phasendiagramm für diese Änderung der Raumgruppe als Funktion von Temperatur und

Zusammensetzung wird vorgestellt. Die Änderung der Raumgruppe vom  $Pnma$  nach  $Ibm2$  erfolgt bei 25°C bei  $\text{Al}^{3+}$  Gehalten zwischen  $x = 0.55$  und  $x = 0.60$ . Eine detaillierte Diskussion der Änderungen von strukturellen Parametern (Gittermetrik, Bindungslängen und -winkel, Polyederverzerrungen) als Funktion des  $\text{Al}^{3+}$  Gehaltes wird vorgestellt.

Das Mößbauerspektrum von  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  besteht aus zwei magnetisch aufgespaltenen Unterspektren, die auf Grund der <sup>57</sup>Fe Mößbauerparameter eindeutig dem  $\text{Fe}^{3+}$  auf der Oktaeder- (O) und auf der Tetraederposition (T) zugeordnet werden können. Mit zunehmendem Einbau von  $\text{Al}^{3+}$  werden die Spektren komplexer. Neben einem Unterspektrum für  $\text{Fe}^{3+}$  (O) können zwei Unterspektren für  $\text{Fe}^{3+}$  (T) beobachtet werden, die sich allerdings nur in der Größe des internen magnetischen Feldes H am Kernort unterscheiden. Bis zu einem  $\text{Al}^{3+}$  Gehalt von  $x = 1.1$  zeigen die Mößbauerspektren magnetisch aufgespaltene Unterspektren. Erst für Zusammensetzungen  $x \geq 1.2$  liegt die Néel-Temperatur unterhalb von Raumtemperatur. Der Einbau von  $\text{Al}^{3+}$  erfolgt bei kleinen x vornehmlich auf der Tetraederposition. Auch bei  $\text{Al}^{3+}$  Gehalten über  $x = 1$  sind beide kristallographischen Plätze mit  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Al}^{3+}$  besetzt, wobei  $\text{Al}^{3+}$  den Tetraeder bevorzugt. Innerhalb der Mischkristallreihe zeigen sich keine Änderungen in der Größe der Quadrupolaufspaltung. Dies kann als ein Indiz für ein annäherndes Gleichbleiben der lokalen geometrischen/elektronischen Verzerrungszustände um die Eisenkerne gesehen werden.

## Thermisches Verhalten von reinem und $\text{Ga}^{3+}$ substituiertem Yttrium-Eisen-Granat: Röntgenbeugung und <sup>57</sup>Fe Mössbauer Spektroskopie

G.J. Redhammer<sup>1</sup>, G. Tippelt<sup>2</sup>, G. Amthauer<sup>2</sup>, W. Lottermoser<sup>2</sup>, G. Roth<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institut für Kristallographie, RWTH Aachen, Jägerstr. 17/19, D-52056 Aachen

<sup>2</sup> Institut für Mineralogie, Universität Salzburg, Hellbrunnerstr. 34, A-5020 Salzburg

Yttrium-Eisen-Granat  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ist einer der prominenten Vertreter der Selten-Erd-Element Granate, die eine breite Palette von technischen Anwendungsmöglichkeiten besitzen (z.B. in der Mikrowellentechnik, in der Magneto-Optik oder als Laser-Kristalle). Obwohl  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  in den späten sechziger Jahren oft untersucht

wurde, existieren keine genauen Untersuchungen zum Hochtemperatur-Verhalten von  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  und  $\text{Ga}^{3+}$  substituierten Mischkristallen. Die strukturellen Eigenschaften dieser Mischreihe wurden von [1] bei 25 °C genauer untersucht, eine neue Untersuchung von [2]