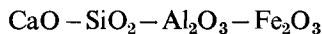


DIFFERENTIALTHERMISCHE UNTERSUCHUNGEN
DER GLASKRISTALLISATION IM SYSTEM



P. W. SOSULJA und H. J. WÄCHTLER*

Leningrader Technologisches Institut, UdSSR

**Institut für Zement, Dessau DDR*

(Eingegangen am 19. Dezember 1973)

Crystallization of the glass phase of portland cement clinker proceeds in several steps. The exothermic effects of crystallization of tricalcium aluminate, aluminoferrite and dicalcium silicate are preceded by endothermic effects.

Temperature and heat of crystallization depend on a number of factors: heat treatment, granulometry and chemical composition of the glass were studied.

The heats of crystallization of the glass phase and the individual minerals were determined by quantitative DTA.

Die Zwischenmasse des Portlandzementklinkers liegt in Abhängigkeit von dessen Abkühlungsgeschwindigkeit als Glas oder kristallines Produkt, das aus der Schmelze oder der Glasphase kristallisierte, vor. Der Charakter der Zwischenmasse hat in gewissem Maße Einfluß auf Sulfatbeständigkeit, Wärmetönung, Abbindezeiten, Volumenänderungen und Festigkeitszuwachs des Zementes. Dies bedingt, daß die Untersuchung des Kristallisationsprozesses der Glasphase von Portlandzementklinkern sowohl von theoretischer als auch von praktischer Bedeutung ist [1].

Die Prozesse, die beim Erstarren von Schmelzen ablaufen, sind äußerst vielseitig und kompliziert. Sogar einfache Gläser können aus mehreren Mikrophasen bestehen. Jede dieser Mikrophasen besitzt ihre eigenen Gesetzmäßigkeiten, die den Kristallisationsprozeß bestimmen. In Abhängigkeit davon, welche der Phasen mit Netzwerkwandlern angereichert ist, kristallisiert entweder die tröpfenförmige Phase oder die Matrix, die die Tröpfchen umhüllt [2].

Wenn man die Veränderung der freien Energie F in Abhängigkeit von der Temperatur T diskutiert, kann man das Glas als eine Gruppe von Strukturen betrachten, die in Abhängigkeit von Zusammensetzung, Abkühlungsgeschwindigkeit und Wärmebehandlung mehr oder weniger von der einer idealen unterkühlten Flüssigkeit abweichen [3]. Das Diagramm $F = f(T)$ (Abb. 1) macht deutlich, daß sowohl der Kristallisationsprozeß als auch Entmischungerscheinungen durch exotherme Effekte gekennzeichnet sind; bei Entmischungen (Übergang nach $\rightarrow 3$) wird aber entschieden weniger Wärme freigesetzt als bei Kristallisationsprozessen (Übergang nach $\rightarrow 4,5$) [4]. Der Übergang von einem einphasigen zu einem mehrphasigen Glas ($1 \rightarrow 2,3$) ist eine strukturelle Veränderung zweiter Ordnung, die durch Änderungen des Volumens, der Entropie und der Enthalpie gekennzeichnet ist [3].

Die Möglichkeit einer Keimbildung im Glas wird von der realen Keimbildungsarbeit (\cong Energie zur Bildung des Kerns, ohne Berücksichtigung von Transportprozessen) und der Aktivierungsenergie (\cong Energie zur Fortbewegung und Umgruppierung der Aggregate) bestimmt. Die Bildungsarbeit ist folglich die Differenz zweier Werte: der Arbeit, die zur Schaffung der neuen Grenzflächen aufgewendet werden muß, und der Arbeit, die bei der Bildung des Kerns frei wird, wenn die amorphe Phase in den geordneten Zustand eines Kristallgitters übergeht [5].

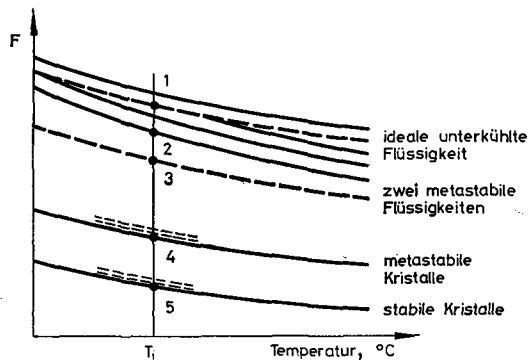


Abb. 1. Ausschnitt aus dem Diagramm $F = f(T)$

Tafel 1

Chemische Zusammensetzung der Gläser [7, 8]
(Grenzfläche $\text{C}_2\text{S}-\text{C}_3\text{S}$ im System $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$)

Nr.	p	$t_{\text{Schm.}}$ [$^{\circ}\text{C}$]	Oxide [%]			
			CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
1	1.38	1338	54.8	6.0	22.7	16.5
2	0.64	1400	53.9	6.8	15.3	24.0
3	1.00	1400	54.7	6.5	19.4	19.4
4	1.40	1400	55.2	6.8	22.2	15.8
5	2.00	1400	55.8 ⁵	7.1	24.7	12.3
6	2.50	1400	56.5	7.3	25.9	10.3
7	3.32	1400	56.4 ⁵	7.5	27.7	8.5

Diese kurze Betrachtung spricht besonders für den Einsatz thermoanalytischer Methoden zur Untersuchung der Kristallisationsvorgänge in der Glasphase von Portlandzementklinkern. Wir orientierten uns deshalb auch besonders auf die Differentialthermoanalyse; zur Bestätigung und Interpretation der gefundenen Effekte wurde noch eine Reihe anderer Untersuchungsmethoden (Dilatometrie, Röntgenstrukturanalyse, Elektronenmikroskopie und Hochtemperatur-Elektronographie) eingesetzt.

Tafel 2

Versuchsbedingungen der DTA

Einwaage	400 mg
Inertsubstanz	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Atmosphäre	Luft, ruhend
Probenhalterung	3 Pt-Tiegel im Korund-Block
Temperaturmessung	im $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Temperaturbereich	$20^\circ \dots 1250^\circ \text{C}$
Aufzeichnung	$\Delta T = f(T_i)$
Empfindlichkeit ΔT	$75 \mu\text{V}/250 \text{ mm}$
T_i	$7 \text{ mV}/350 \text{ mm}$
Aufheizgeschwindigkeit	$2,5 \dots 15^\circ \text{C}/\text{min}$
bei quantitativen Messungen	$10^\circ \text{C}/\text{min}$

Differentialthermische Untersuchungen

Die hier eingesetzte DTA-Apparatur [6, 13] zeichnete sich durch eine gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus und ermöglichte kalorimetrische Messungen. Die Eichung der Apparatur erfolgte mittels Quarz und Kalziumkarbonat. Parallele Messungen mit diesen Stoffen zeigten, daß von den apparativen Bedingungen her ein Fehler von 5 rel. % durchaus zu erreichen ist [6]. Die stärkere Streuung bei Parallelaufnahmen mit Gläsern ist auf die starke Inhomogenität der Proben zurückzuführen.

Die Gläser (Tafel 1) wurden aus reinen Oxiden (»zur Analyse«) erschmolzen und durch schnelles Abkühlen zum Erstarren gebracht. Die hohe Kristallisationsfähigkeit der hier untersuchten Proben erforderte spezielle Maßnahmen, um eine annehmbare Glasqualität zu garantieren: ein Ausgießen der Glasschmelze auf eine massive Metallplatte ergab Proben mit einem kristallinen Anteil von 5 . . . 10 %; effektiver, aber entschieden arbeitsaufwendiger, ist das Abschrecken kleinster Mengen (200 . . . 300 mg) in kaltem Wasser. Schwer war es außerdem, ein homogenes Glas zu erhalten; häufig konnten Entmischungserscheinungen beobachtet werden. Die Brechungsindizes der Gläser, mit deren Hilfe die Qualität des Abschreckvorganges überprüft wurde, lagen je nach Tonerdemodul des Glases zwischen 1.760 (eisenreiche Proben) und 1.730 (Proben mit hohem Tonerdemodul). Beim Abschrecken der geschmolzenen Minerale konnten keine reinen Gläser erhalten werden. Der Glasgehalt in den Proben fiel mit steigendem Eisengehalt von etwa 95 % für $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$ bis auf etwa 40 % für C_2F .¹

¹ Es werden die in der Zementchemie üblichen Abkürzungen verwendet:

C—CaO	S—SiO ₂
A—Al ₂ O ₃	F—Fe ₂ O ₃

Die Versuchsbedingungen der DTA sind in Tafel 2 angeführt. Die Probenvorbereitung erfolgte nach den üblichen Verfahren, das auf einer analytischen Waage abgewogene Glaspulver wurde im Platintiegel leicht verdichtet.

Qualitative Auswertung der Kurven

Da uns aus der Literatur her keinerlei Angaben über die DTA von Klinkergläsern bekannt waren, befaßten wir uns zuerst mit der Untersuchung des Kristallisationsprozesses glasig erstarrter Minerale. Die DTA-Kurven der glasigen Alumoferrite sind auf Abb. 2 dargestellt. Wie bereits erwähnt, zeichnen sich besonders die eisenreichen Ferrite und Alumoferrite durch ein hohes Kristallisationsvermö-

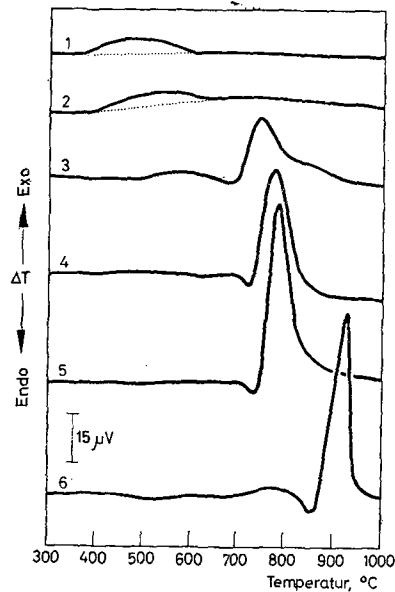


Abb. 2. DTA abgeschreckter Alumoferrite und Aluminate: 1. C_2F ; 2. C_6AF_2 ; 3. C_4AF ; 4. $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$; 5. $\text{C}_8\text{A}_3\text{F}$; 6. C_{12}A_7

gen aus. C_2F und C_6AF_2 sind durch einen langgestreckten exothermen Effekt bei relativ niedrigen Temperaturen ($400^\circ \dots 600^\circ$) gekennzeichnet. Mit steigendem Tonerdegehalt verschieben sich die Kristallisationseffekte in den Bereich höherer Temperaturen. Beginnend mit C_4AF zeichnet sich vor dem exothermen Kristallisationseffekt ein endothermer Effekt ab, der den Prozessen der Keimbildung zugeordnet werden kann. Das Kalziumaluminat kristallisiert erst bei Temperaturen über 800° .

Die DTA-Kurven der Klinkergläser (als Beispiel ist auf Abb. 3 die Aufnahme des Glases Nr. 4, $p = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 1.40$ wiedergegeben) sind entschieden komplizierter. Bei gut abgestimmten Aufnahmebedingungen können 5 Effekte unterschieden werden: 2 endotherme und 3 exotherme Effekte. Man kann annehmen, daß dem dritten exothermen Effekt ebenfalls ein endothermer peak der Keimbildung

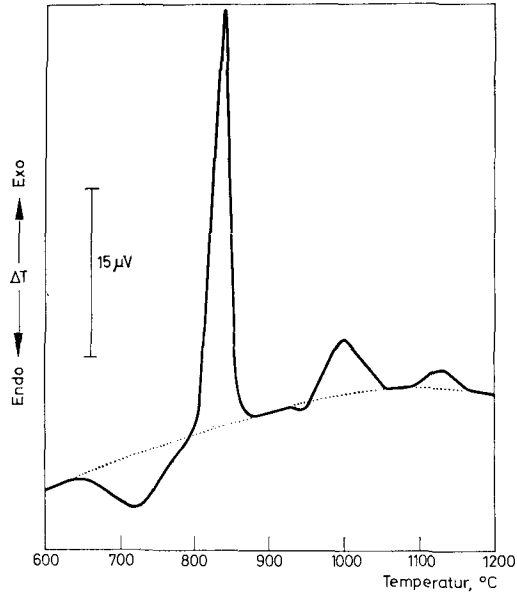


Abb. 3. DTA der Glasphase Nr. 4 (Fraktion 0.16–0.20 mm)

Tafel 3

Interpretation der Effekte

Effekt	Temperatur[°C]	Ablaufende Reaktion
1. endothermer	650 . . . 770	Trikalziumaluminat, Keimbildung
1. exothermer	700 . . . 890	Trikalziumaluminat, Kristallisation
2. endothermer	etwa 950	Alumoferrit, Keimbildung
2. exothermer	980 . . . 1000	Alumoferrit, Kristallisation
3. exothermer	etwa 1130	Dikalziumsilikat, Kristallisation

vorgeht, der aber wegen seiner geringen Ausmaße nicht identifiziert werden kann. Der zweite endotherme Effekt konnte von uns auch nicht bei allen Gläsern bestätigt werden; erschwerend wirkte sich hier oft ein Überdecken der ersten beiden exothermen Effekte aus.

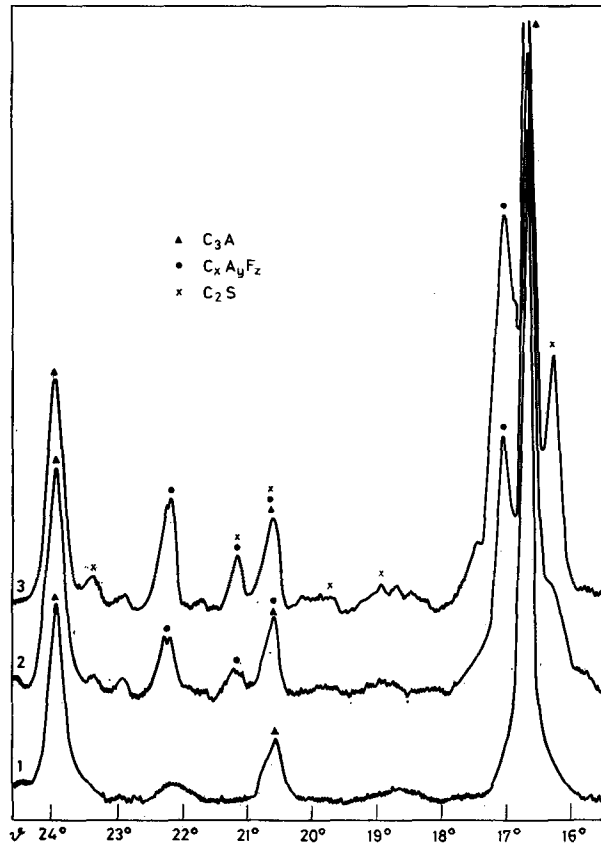


Abb. 4. Zählrohraufnahmen des Glases Nr. 6, 1 — bei 89 °C 15 min.; 2 — bei 1020 °C 15 min. und, 3 — bei 1200 °C 15 min. getempert, Aufnahmebedingungen: CuK_α : 40 kV 18 mA: 2°: 2°; 0.2 mm; $w = 0.5^\circ/\text{min.}$; $v = 600 \text{ mm/h}$; $t = 165$; $I = 400 \text{ cps}$

Auf der Grundlage von röntgenographischen (Abb. 4) und elektronographischen Untersuchungen gelangten wir zu der in Tafel 3 wiedergegebenen Interpretation der Thermoefekte. Die Zuordnung der endothermen peaks zur Keimbildung der entsprechenden Minerale läßt sich experimentell nur schwer nachweisen: Die Elektronenbeugungsaufnahmen, die direkt während des Aufheizvorganges von pulverförmigen Glaspräparaten erhalten wurden, zeigen in der Vorkristallisations-

periode erst vereinzelte Punkte, die sich dann langsam vergrößern und schließlich zu Ringen zusammenwachsen. Derartige Beobachtungen konnten nur beim Trikalziumaluminat registriert werden; mit voranschreitender Kristallisation werden die Elektronenbeugungsaufnahmen unübersichtlicher. Eine derartige Interpretation der endothermen Effekte steht in vollem Einklang mit anderen Arbeiten über die Glaskristallisation [9, 10] und den anfangs erwähnten theoretischen Vorstellungen.

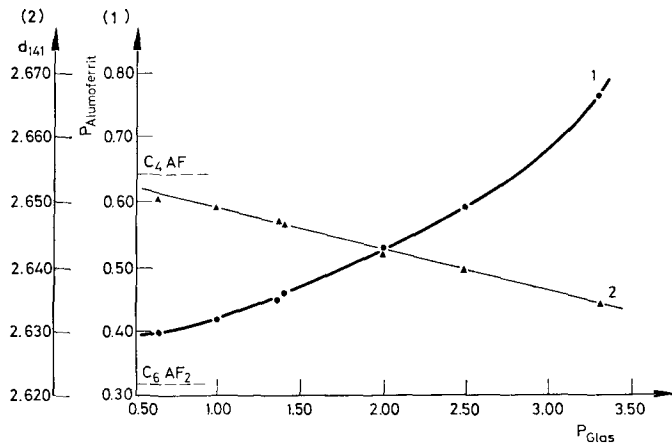


Abb. 5. Abhängigkeit des Netzebenenabstandes und des Tonerdemoduls der aus der Glasphase kristallisierenden Alumoferrite vom p -Wert des Ausgangsglases, ▲ — Netzebenenabstand der Alumoferrite, ● — Tonerdemodul $p = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$

Es sei noch darauf hingewiesen daß die Verschiebung der Alumoferrit-Hauptinterferenz d_{141} eine lineare Funktion des Tonerdemoduls des Ausgangsglases ist (Abb. 5). Mit Hilfe einer Eichkurve $d_{141} = f(p)$, die bei der Untersuchung von Alumoferriten verschiedener Zusammensetzung aufgenommen wurde, konnte der Tonerdemodul der kristallisierenden Alumoferritphase bestimmt werden.

Eine Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit führt bei allen Gläsern zu einer Veränderung der DTA-Kurve; die Effekte werden schärfer und verlagern sich in den Bereich höherer Temperaturen, auch die peak-Flächen unterliegen gewissen Veränderungen. Einerseits führt eine Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit zur Verringerung der »Wärmeverluste« der Probenhalterungen, d. h. zu einer Erhöhung der Empfindlichkeit, andererseits zu einer Verschiebung der Kristallisationsgleichgewichtes.

Da die Versuchsbedingungen einen erheblichen Einfluß auf die Ergebnisse ausüben, wurden von uns folgende Faktoren genauer untersucht:

- Einfluß der »thermischen Vergangenheit« des Glases, d. h. des Abschreckverfahrens

- Einfluß der Probengranulometrie
- Einfluß der Lagerung des Glases
- Einfluß der Glaszusammensetzung, charakterisiert durch den Tonerdemodul

Besonders empfindlich gegenüber all diesen Faktoren erwiesen sich die beiden ersten Effekte, die der Kristallisation des Trikalziumaluminates aus der Glasphase zuzuordnen sind. Die auf Abb. 6 dargestellten Abhängigkeiten zeigen deutlich, daß peak-Temperatur und -Fläche der eisenreichen Gläser ($p < 2.00$) stark von der thermischen Behandlung der Probe abhängen. Die auf einer Metallplatte erstarrten eisenreichen Gläser weisen stets eine geringere Keimbildungs- und Kristallisationswärme für das Trikalziumaluminat auf als die in Wasser abgeschreckten Gläser. Dies deutet auf eine schon während der Probenherstellung beginnende Keimbildung und Kristallisation hin. Interessant ist auch die Feststellung, daß mit steigendem Tonerdemodul der Glasmasse die peak-Temperatur der C_3A -Kristalli-

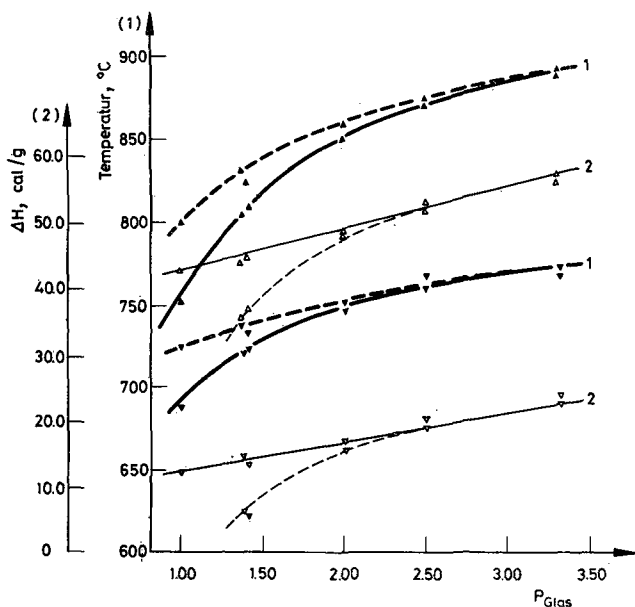


Abb. 6. Einfluß der »thermischen Vorgeschichte« auf peak-Temperatur und -Fläche der Trikalziumaluminat-Kristallisation

t_p	ΔH	Kühlung der Glasschmelze
---	---	auf einer Metallplatte
—	—	in Wasser

▼▼ — endothermer Effekt
 ▲▲ — exothermer Effekt

sation wächst, was auf einen erheblichen Einfluß der Matrix hinweist. Diesen Einflußfaktor gilt es besonders bei der Untersuchung der Glaskristallisation direkt im Portlandzementklinker zu betrachten.

Die nächste untersuchte Einflußgröße war die Probengranulometrie. Es wurden folgende Fraktionen des Glases Nr. 4 differentialthermisch untersucht: etwa 0.010 mm; etwa 0.030 mm; 0.071–0.100 mm; 0.100–0.160 mm; 0.160–0.200 mm; 0.200–0.315 mm und 0.315–0.400 mm. Es kann festgestellt werden, daß sich sämtliche Thermoefekte mit kleiner werdender Korngröße zu niedrigeren Temperaturen hin verschieben. Gleiches gilt auch für die peak-Flächen der entsprechenden Effekte. Als Beispiel seien hier die Ergebnisse für das Trikalziumaluminat angeführt, das sich als besonders empfindlich gegenüber der Probengranulometrie erwies (Abb. 7).

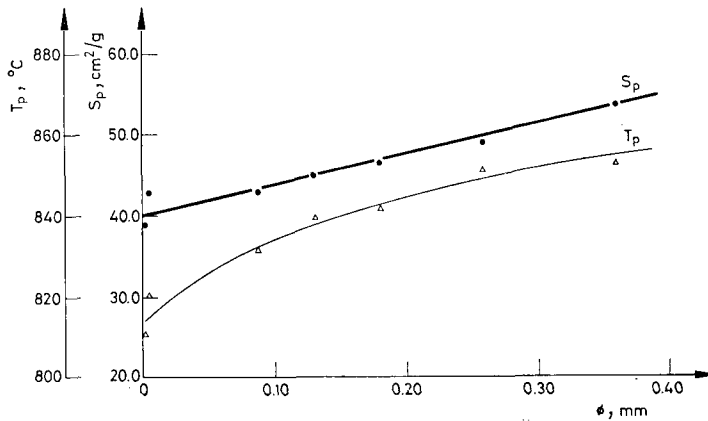


Abb. 7. Einfluß der Probengranulometrie auf peak-Temperatur und -Fläche der C₃A-Kristallisation

● — peak-Fläche; △ — peak-Temperatur

Eine entsprechend lange Lagerung der Gläser führt zur teilweisen Kristallisation, die durch das hohe Kristallisationsbestreben der Proben bedingt ist. Nach einem Jahr Lagerung bei Zimmertemperatur waren die Gläser mit einem Tonerdemodul von 2.00 bis 3.32 zu 20 . . . 30% kristallisiert. Diese Tatsache wirkt sich hauptsächlich auf die peak-Fläche und die Aktivierungsenergie aus.

Die chemische Zusammensetzung der Gläser läßt sich durch den Tonerdemodul $p = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ charakterisieren, wie dies in der Zementchemie allgemein üblich ist.

Die Abhängigkeit der peak-Temperatur vom p-Wert (Tafel 4) zeigt noch einmal deutlich, daß besonders die ersten beiden Effekte von der Glaszusammensetzung stark beeinflusst werden. Die Effekte der Alumoferrit- und Silikatkristallisation verändern sich nur geringfügig bei einer Variation des Tonerdemoduls im Ausgangsglas.

Quantitative Auswertung der Kurven

Für die Zementchemie ist besonders die Größe der Kristallisationsenthalpie für die Erstellung der Wärmebilanz des Klinkerbrennens von Interesse. Bisherige Untersuchungen basierten ausschließlich auf der Anwendung der Lösungskalori-

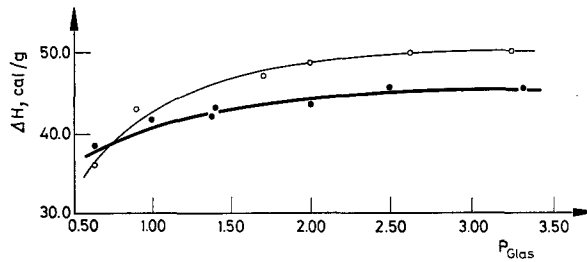


Abb. 8. Abhängigkeit der Kristallisationswärme vom Tonerdemodul der Glasphase: ● — differentialthermisch bestimmt; ○ — lösungskalorimetrisch bestimmt (nach W. Lerch und L. T. Brownmiller [9])

metrie [1, 11, 12]. Die Kristallisationswärme wurde aus der Differenz der Lösungswärmen von abgeschrecktem und getempertem Klinker bzw. Klinkerglas bestimmt. Dabei ließ sich die Glaskristallisation nur in ihrer Gesamtheit betrachten. Wie aber unsere Untersuchungen zeigten, besteht diese jedoch aus mehreren Teilprozessen.

Tafel 4

Ergebnisse der quantitativen DTA (Glasfraktion < 63 μm)

Effekt	Parameter	Tönerdemodul $p = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$						
		0.64	1.00	1.38	1.40	2.00	2.50	3.32
1. endo.	$t_p, ^\circ\text{C}$	656	685	721	725	748	761	770
	$\Delta H, \frac{\text{cal}}{\text{g}}$	11.8	12.6	14.5	14.0	16.8	19.1	23.3
1. exo.	$t_p, ^\circ\text{C}$	699	750	807	811	851	875	891
	$\Delta H, \frac{\text{cal}}{\text{g}}$	41.3	43.2	44.1	44.3	49.0	53.0	56.2
2. endo.	zu klein für quantitative Auswertung							
2. exo.	$t_p, ^\circ\text{C}$	978	985	990	992	998	998	1002
	$\Delta H, \frac{\text{cal}}{\text{g}}$	7.1	9.8	10.9	11.2	9.9	10.1	10.4
3. exo.	$t_p, ^\circ\text{C}$	1116	1126	1122	1125	1132	1140	1135
	$\Delta H, \frac{\text{cal}}{\text{g}}$	1.5	1.2	1.1	1.6	1.4	1.7	1.8

Nach vorheriger Bestimmung der Gerätekonstanten wurde aus den mittels Wägen bestimmten peak-Flächen der Wärmeumsatz der einzelnen Effekte errechnet [13]. Die entsprechenden, auf 1 g Glasmasse bezogenen Werte sind in Tafel 4 angeführt. Die summare Kristallisationswärme der Gläser weist eine ähnliche Abhängigkeit vom Tonerdemodul auf, wie dies bei Bogue [11] und Lerch und Brownmiller [12] zu finden ist (Abb. 8).

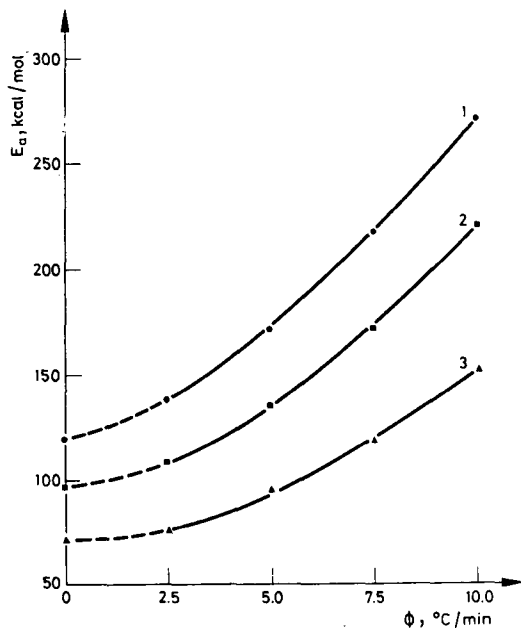


Abb. 9. Abhängigkeit der nach Piloyan et al. [14] für die C_3A -Kristallisation berechneten Aktivierungsenergie von der Aufheizgeschwindigkeit: 1 – Glas $p = 2.50$, 2 – Glas $p = 2.00$, 3 – Glas $p = 1.38$

Die aus den DTA-Kurven nach Piloyan et al. [14] berechnete Aktivierungsenergie ist in Abb. 9 als Funktion der Aufheizgeschwindigkeit dargestellt. Aus dem Kurvenverlauf heraus bietet sich geradezu eine Extrapolation auf die Null-Aufheizgeschwindigkeit an; eine Gegenüberstellung dieser extrapolierten Werte mit den nach Kissinger [15] berechneten ergibt eine befriedigende Übereinstimmung. Es kann außerdem festgestellt werden, daß auch die Aktivierungsenergie eine Funktion des Tonerdemoduls des Ausgangsglases ist.

Interessant ist nicht nur die Bestimmung der Kristallisationswärme der Glasphase als Ganzes, was in erster Linie von praktischer Bedeutung ist, sondern auch der bei der Kristallisation der einzelnen Minerale aus der Glasphase freiwerdende Wärmemenge, bezogen auf das entsprechende Mineral. Bei der Bestimmung der Masseanteile der jeweiligen Verbindung gingen wir von der Stöchiometrie aus; das Mol-Verhältnis $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ der Alumoferrite, das sich in Abhängigkeit vom

Tonerdemodul des Ausgangsglases ändert (Abb. 5), wurde röntgenographisch ermittelt. Die so berechneten Kristallisationswärmen sind in Tafel 5 angeführt.

Tafel 5

Berechnete Kristallisationswärmen der aus der Glasphase kristallisierenden Minerale

Glasphase		Kristallisationswärme $\left[\frac{\text{cal}}{\text{g Mineral}} \right]$		
Nr.	p	C ₃ A*	Alumoferrit	C ₂ S
1	1.38	108/35.5	26.0	6.4
4	1.40	112/35.4	27.4	8.2
5	2.00	102/34.9	31.4	6.9
6	2.50	101/36.4	38.2	8.1
7	3.32	99/41.2	47.5	8.4

* Kristallisationswärme/Keimbildungswärme

Wie bereits weiter oben festgestellt wurde, weisen die eisenreichen Gläser (p = 0.64 und 1.00) ein sehr hohes Kristallisationsbestreben auf, was die Präparation einwandfreier Proben sehr erschwert; aus diesem Grunde wurden diese beiden Gläser bei den Berechnungen weniger in Betracht gezogen. Für das Trikalziumaluminat und das Dikalziumsilikat lassen sich folgende Mittelwerte angeben:

$$\Delta H_{\text{C}_3\text{A-Keimb.}} = 37 \pm 2 \text{ cal/g C}_3\text{A}$$

$$\Delta H_{\text{C}_3\text{A-Krist.}} = 104 \pm 4 \text{ cal/g C}_3\text{A}$$

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{S-Krist.}} = 7.6 \pm 0.8 \text{ cal/g C}_2\text{S}$$

Die Kristallisationswärmen der Alumoferrite sind, wie zu erwarten war, von deren Tonerdemodul abhängig (Tafel 5). Auch hier ist eine Verringerung des Wärmeumsatzes mit steigendem Eisengehalt festzustellen.

Die aufgezeigte Betrachtungsweise unterstreicht die Vorteile der Differentialthermoanalyse gegenüber der bisher zur Untersuchung der Glaskristallisation in Portlandzementklinkern eingesetzten Lösungskalorimetrie: der Kristallisationsprozeß kann in einzelne Stadien aufgeschlüsselt werden und die Kristallisationswärmen der einzelnen Minerale lassen sich direkt bestimmen.

Ergänzende Untersuchungen

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse dienen hauptsächlich der Interpretation der DTA-Kurven und wurden bereits im vorangegangenen Text diskutiert.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigten die auf Grund der differentialthermischen und röntgenographischen Analysen gemachten Aussagen. Die Proben zeigten in Abhängigkeit von Temperatur und Dauer der Wärme-

behandlung unterschiedliche Strukturen. Ein Tempern im Bereich des ersten endothermen Effektes führt zu verstärkten Entmischungserscheinungen. Die schon im Ausgangsglas vorhandenen Entmischungsbezirke (Abb. 10.1) vergrößern sich stark (Abb. 10.2 und 10.3). Eine weitere Temperaturerhöhung führt zur Bildung kleiner Aluminatkristalle (Abb. 10.4) und schließlich zur vollständigen Kristallisation der Probe.

Die dilatometrischen Messungen wurden im Hochtemperaturmikroskop MHO-2 (VEB Carl Zeiss, Jena, DDR) und mit einem Dilatometer eigener Konstruktion auf der Basis eines Mechanotrons durchgeführt. Mit steigender Temperatur ist ein leichtes Anwachsen der Abmessungen des Probekörpers zu beobachten, im Temperaturbereich des ersten endothermen und exothermen Effektes findet eine schnelle Volumenkontraktion statt, worauf sich die Probe wieder langsam ausdehnt. Diese Beobachtungen sind offensichtlich von praktischem Interesse, da derartige sprunghafte Volumenveränderungen der Glasphase im Portlandzementklinker zur Zerstörung des Klinkerkorns und damit zu erheblicher Staubentwicklung im Kühler führen können.

Zusammenfassung

Die differentialthermische Untersuchung der Glasphase von Portlandzementklinkern ergab, daß der Kristallisationsprozeß in mehreren Stadien abläuft. Den exothermen Reaktionen der Kristallisation von Trikalziumaluminat, Alumoferriten und Dikalziumsilikat gehen endotherme Effekte der Keimbildung voran (wobei die Keimbildung für die Dikalziumsilikatkristallisation wegen ihres geringen Wärmeumsatzes experimentell nicht nachgewiesen werden konnte). Die Kristallisationstemperaturen und -wärmen werden von einer Vielzahl von Faktoren beeinflusst, von denen thermische Vorgeschichte, Probengranulometrie und chemische Zusammensetzung der Glasphase genauer untersucht wurden; besonders empfindlich gegenüber diesen Einflußgrößen erwies sich die Keimbildung und Kristallisation des Trikalziumaluminates. Der Wärmeumsatz der Glaskristallisation hängt vom Tonerdemodul der Glasmasse ab und liegt zwischen 40 und 45 cal/g Glas.

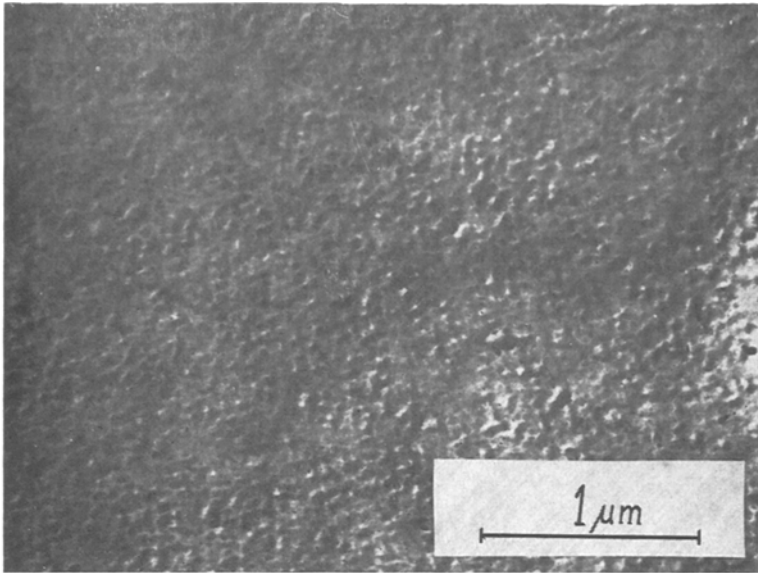
Bei der Kristallisation der Minerale aus der Glasphase werden folgende Wärmemengen frei:

Trikalziumaluminat	104 ± 4 cal/g
Alumoferrite	26 – 47 cal/g (je nach Tonerdemodul)
Dikalziumsilikat	7.6 ± 0.8 cal/g

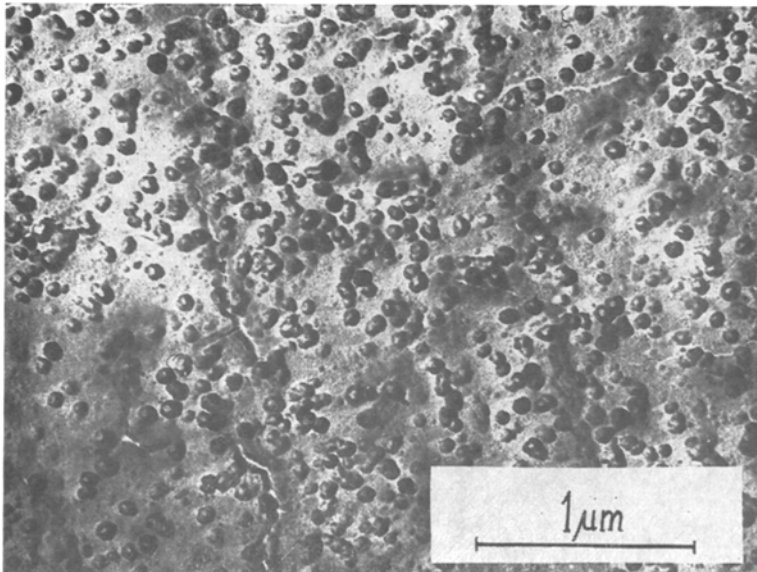
Spürbaren Einfluß auf die Wärmebilanz des Kristallisationsprozesses übt mit 37 ± 2 cal/g die endotherme Reaktion der Keimbildung des Trikalziumaluminates aus.

Desweiteren wurden zur Untersuchung dilatometrische, röntgenographische und elektronenoptische Verfahren herangezogen, die das Bild der Kristallisation des Klinkerglases vervollständigten.

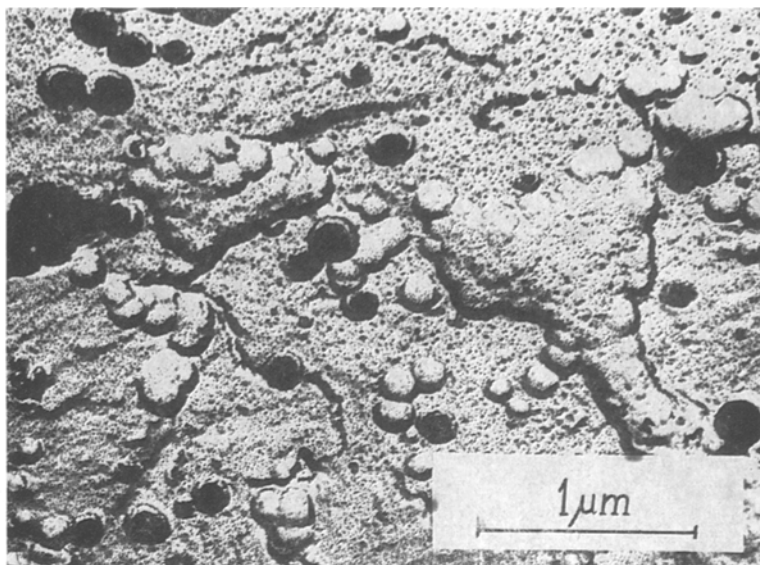
10.1



10.2



10.3



10.4

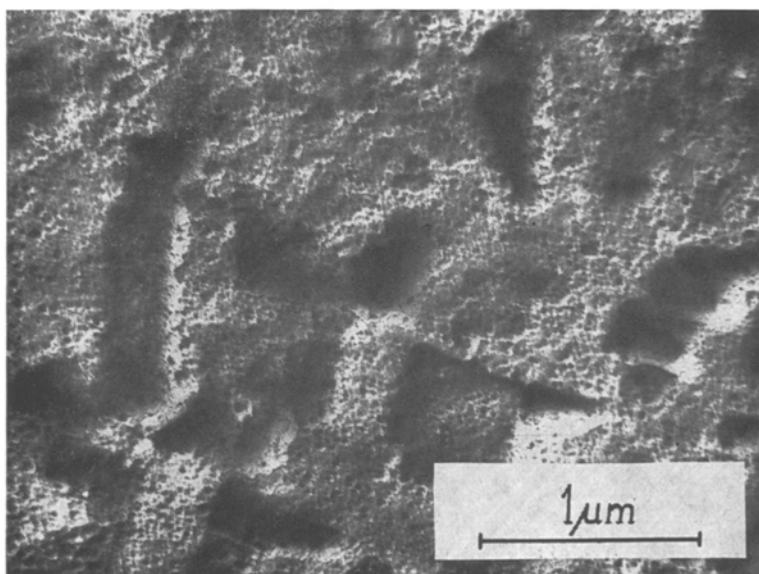


Abb. 10. Elektronenmikroskopische Aufnahmen des Glases Nr. 6, 1 — vor der Wärmebehandlung, 2 — bei 700 °C 15 min., 3 — bei 750 °C 15 min. und 4 — bei 950 °C 60 min. getempert

*

Die röntgenographischen Untersuchungen wurden mit Unterstützung von Herrn Dipl.-Phys. Th. Uschold im Institut für Zement, Dessau (DDR) durchgeführt.

Für die bei den elektronenmikroskopischen Untersuchungen erwiesene Unterstützung danken wir Herrn Prof. Dr. D. F. Uschakow vom L. T. I., Leningrad.

Literatur

1. E. V. GRONOW, »Glaszustand und Eigenschaften der Zemente«, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1948.
2. W. VOGEL, W. Schmidt, L. HORN, Silikattechn., 23 (1972), 112.
3. R. ROY, Symposium on Nucleation and Crystallization in Glasses and Melts, Toronto, 1961, p. 39.
4. E. M. MILJUKOW, Isw. AN SSSR »Neorganitscheskije materialy«, 6 (1970) 1839.
5. W. VOGEL, Glass Technol., 7 (1966) 15.
6. P. W. SOSULJA und H. J. WÄCHTLER, Shurnal fisitscheskoi chimii, (1974).
7. F. M. LEA und T. W. PARKER, Phil. Trans. Roy Soc. London, (1934).
8. H. G. MIDGLEY und A. E. MOORE, Cement Technology, 1 (1970). 153.
9. L. N. SCHELUDJAKOW, O. I. SLJUSAREWA, Ju. A. MARKONRENKOW und D. A. BABASCHEW, 5. Wsesojusnoje sowestschanije po termitscheskomu analisu, Nowosibirsk, 1973, p. 205.
10. O. P. MTSCHEDLOW-PETROSSIAN, L. G. FILATOW und R. I. SCHMATKOWA Silikat Tech., 24 (1973) 227.
11. R. H. BOGUE, »The Chemistry of Portland Cement« Reinhold Publ. Corp., New York, 1955, p. 114.
12. W. LERCH und L. T. BROWNMILLER, Tonind. Ztg., 61 (1937) 751.
13. P. W. SOSULJA und H. J. WÄCHTLER, in »Formirowanije portlandzementnowo klinkera«, LTI, Leningrad, 1973, p. 54.
14. G. O. PILOYAN, I. D. RYABCHIKOV und O. S. NOVIKOVA, Nature (London), 1966, p. 1229.
15. H. E. KISSINGER, Anal. Chem., 29 (1957) 1702.

RÉSUMÉ — La cristallisation du clinker de ciment Portland s'effectue en plusieurs étapes. Les effets exothermiques de la cristallisation de l'aluminate tricalcique, de l'aluminoferrite et du silicate dicalcique sont précédés par des effets endothermiques.

La température et la chaleur de cristallisation dépendent de plusieurs facteurs. L'influence du traitement thermique, de la granulométrie et de la composition chimique du verre a été étudiée.

On a déterminé, par ATD quantitative, les chaleurs respectives de cristallisation de la phase vitreuse ainsi que de minéraux individuels.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Kristallisation der Glasphase des Portlandzementklinkers erfolgt in mehreren Stadien. Den exothermen Effekten der Trikalziumaluminat-, Alumoferrit- und Dikalziumsilikatkrystallisation sind endotherme Effekte vorgelagert. Kristallisationstemperatur und -wärme hängen von einer Reihe von Faktoren ab, von denen die »thermische Vorgeschichte«, Probengranulometrie und Glaszusammensetzung untersucht wurden.

Die Kristallisationswärmen für die Glasphase und die einzelnen Minerale wurden mittels quantitativer DTA bestimmt.

Резюме — Кристаллизация стеклофазы клинкерного кирпича портландного цемента происходит в несколько ступеней. Эндотермические эффекты кристаллизации алюмината кальция, алумоферрита и силиката кальция превышают экзотермические эффекты.

Температура и теплота кристаллизации зависит от различных факторов, из числа которых исследованы нагревание и химическое состояние стекла.

Определена с помощью ДТА теплота кристаллизации стеклофазы для индивидуальных минералов.