

# Über die Klinkermineralien und ihre Bildung.

Von Dr.-Ing. LENNART FORSÉN.

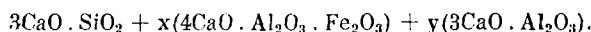
Chefchemiker der Skånska Cementaktiebolaget, Limhamn, Schweden.

(Eingeg. 14. Dezember 1933.)

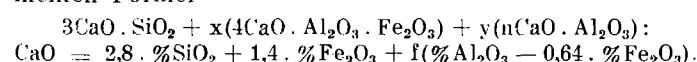
Die wichtigsten Klinkerkomponenten sind:

Alit,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  [Le Chatelier (1)], Belit,  $\alpha_2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  [Sundius (2)], Celit,  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  [Hansen, Brownmiller und Bogue (3)], welche neben Hohlräumen in einer Grundmasse im Portlandzementklinker vorkommen. Alit oder  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  ist der wichtigste Träger der hydraulischen Eigenschaften des Portlandzementes. Die Calciumaluminate, welche in der Grundmasse vorliegen, beschleunigen wegen der leichteren Löslichkeit und der Bildung von kalkreichen Aluminathydraten die Reaktionsgeschwindigkeit des Zementes mit Wasser ebenso wie es die Hohlräume wegen der Oberflächenvergrößerung tun.

Nach der üblichen Auffassung von Bogue (4), welcher Endgleichgewicht gemäß dem Rankinschen Diagramm in der Klinkerschmelze annimmt, sollte der Kalkgehalt des Klinkers so verteilt sein, daß  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als die kalkreichsten Verbindungen  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  vorkämen, während die übrige Kalkmenge in  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  enthalten wäre. Die höchste Kalkgrenze wäre somit, beim Fehlen von  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ :



Es läßt sich aber zeigen, daß wegen der beim technischen Zementbrennen zur Verfügung stehenden kurzen Zeit nicht ein Endgleichgewicht, sondern nur ein eingefrorenes Gleichgewicht entsteht. Primär aus der Schmelze auskristallisierte Mineralien wie  $\text{CaO}$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  können beim technischen Zementbrennen deshalb nicht wieder resorbiert und umgewandelt werden.  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  sind unter technischen Brennbedingungen beständige Verbindungen, dagegen kann das kalkreichste Aluminat  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  unter diesen Bedingungen mehr oder weniger in freien Kalk und kalkärmere Schmelze zerfallen. Die höchste Kalkgrenze für technische Brennbedingungen ist deshalb nach der allgemeinen Formel

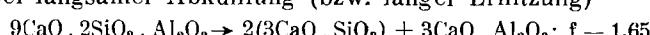


Aus den Diagrammen von Rankin (5) und von Hansen, Brownmiller und Bogue (6) kann man berechnen, daß der Wert des obenstehenden Faktors  $f$  für die Bedingungen beim Zementbrennen (kurze Erhitzungszeit bzw. schnelle Abkühlung der Schmelze) für gebundenen Kalk folgende Höchstwerte annimmt:

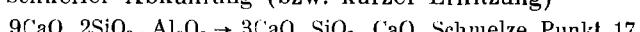
in dem System  $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$  :  $f = 1,44 \% \text{Al}_2\text{O}_3$   
 " " "  $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$  :  $f = 1,18 \% \text{Al}_2\text{O}_3$   
 " " "  $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$ :  $f = 1,33 \% \text{Al}_2\text{O}_3$

Bei dem technischen Brennprozeß reicht die Zeit für die sekundäre Umwandlung primär auskristallisierter Verbindungen nicht aus. In dem Dreistoffsysteem  $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$  entsteht somit nach dem Diagramm von Rankin aus einer Schmelze der Zusammensetzung  $9\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ :

bei langsamer Abkühlung (bzw. langer Erhitzung)



bei schneller Abkühlung (bzw. kurzer Erhitzung)

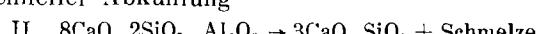
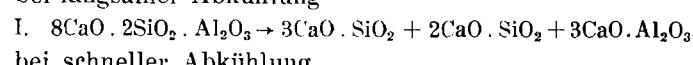


Unter der Annahme, daß aus der Schmelze nicht auskristallisiertes Silicat auch als Tricalciumsilicat vorliegt, bekommt die letzte Reaktion den quantitativen Ausdruck  $9\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 2,15\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 0,85\text{CaO}; f = 1,18$ .

Aus früheren Untersuchungen von Newberry (7) und von Wetzel (8) wurde für technische Brennbedingungen der Wert  $f = 1,1$  gefunden, während nach einer neueren Untersuchung von Spohn (9) der nach den obigen Darlegungen theoretisch richtige Wert 1,18 gefunden worden ist.

Aus einer Schmelze der Zusammensetzung  $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  („Jaeneckeit“) entsteht nach dem Diagramm von Rankin:

bei langsamer Abkühlung



Die experimentellen Ergebnisse von verschiedenen Forschern stehen mit dieser Auffassung in bester Übereinstimmung. So fand schon Wetzel (10), daß eine Schmelze von der Zusammensetzung des „Jaeneckeits“ nach kurzer Erhitzung nur Kristallart I (Alit) und Grundmasse ergab (Reaktion II). W. Dyckerhoff (11) führte gleichartige Versuche aus und glaubte, daß diese Kristalle hypothetischer „Jaeneckeit“  $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  seien, weil die Kristallform von Alit abweichend war. Die beobachtete nadelähnliche Form ist jedoch schon früher für Alit beobachtet und schon von Törnebohm (12) in seiner klassischen Arbeit beschrieben.

Dyckerhoff berichtigte später in einer experimentellen Arbeit zusammen mit Hansen, Ashton und Bogue (13) beim Bureau of Standards seine Beobachtungen und konnte durch mehrstündiges Erhitzen feststellen, daß das Präparat von der Zusammensetzung des „Jaeneckeits“ bei dieser Erhitzung quantitativ in  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  und  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  umgewandelt war. Durch die lange Erhitzungszeit war das Endgleichgewicht erreicht (Reaktion I). Haegermann (14) stellte eine Sinterschmelze aus  $8\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  dar und fand, daß Dicalciumsilicat weder mikroskopisch noch röntgenographisch nachzuweisen war. Durch die kurze Erhitzung hatten sich also nur Tricalciumsilicat und Restschmelze gebildet (Reaktion II). Bei längerer Erhitzung fand aber Haegermann eine ansteigende Menge von  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  (Reaktion I). Auch konnte er durch sehr langes Tempern einer Masse der Zusammensetzung  $9\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  bei der Sintertemperatur feststellen, daß die ganze Kalkmenge gebunden wurde. Diese verschiedenenartige Verteilung der Mineralkomponenten bzw. die verschiedenartige Kalkbindung je nach Länge der Erhitzungszeit hat für die technische Zementherstellung großes Interesse.

Für technische Rohstoffe variiert der Wert des Faktors  $f$  von etwa 1 (dem Eutektikum von  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  und  $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  entsprechend) bis 1,65 ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  entsprechend). Bei verhältnismäßig kieselsäurearmen und eisenoxydrychen Rohstoffen kann, wie aus Analysen und Dünnschliffen zu ersehen ist, auch unter technischen Bedingungen die höchste theoretische Kalksättigung, entsprechend der Formel

$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + x(4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3) + y(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3); f = 1,65$  erreicht werden, was auf der von Hansen, Brownmiller und Bogue beobachteten großen Reaktionsgeschwindigkeit des in diesen Systemen reichlich vorkommenden  $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  in der Schmelze beruht.

In Tabelle 1 sind einige Analysen von kalkgesättigtem Klinker mit dem theoretischen Kalkgehalte ange-

geben. Die Spalten I bis III entsprechen Versuchsbränden von Klinkern und hochwertigem Zement der Zementfabrik Öland Cement Aktiebolag. Der Kalkgehalt in den Klinkerproben I und II ist absichtlich zu hoch gehalten, um durch Titration des freien Kalkes den Grenz-

Tabelle 1.  
Portlandzementklinker mit 100%igem Kalksättigungsgrad.

	I	II	III	IV	V
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$					
$2,8 \times \% \text{SiO}_2$	$0,35 \times \% \text{Fe}_2\text{O}_3$	$1,65 \times \% \text{Al}_2\text{O}_3$			
$\text{SiO}_2$	17,40	17,30	18,10	19,28	15,05
$\text{Al}_2\text{O}_3$	7,10	7,20	7,10	5,00	10,87
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	4,40	4,40	4,70	7,85	5,43
$\text{SO}_3$	—	—	1,50	—	—
$\text{CaO}$	69,20	69,30	65,10	67,87	67,90
Freies $\text{CaO}$ analysiert	7,30	7,40	—	3,20	5,77
Freies $\text{CaO}$ berechnet	7,35	7,40	—	2,90	5,41
Hydraulischer Modul	2,39	2,40	2,14	2,11	2,17
Silicatmodul	1,51	1,49	1,53	1,50	0,92
Aluminatmodul	1,61	1,63	1,51	0,64	2,00
Kalksättigungsgrad für gebundenes $\text{CaO}$	100	100	(100)	99,50	99,80

wert bestimmen zu können. Die Probe III ist ein hochwertiger Zement; bei dem angegebenen Kalkgehalt ist das zu Gips gebundene  $\text{CaO}$  abgezogen worden. Die Probe IV ist ein Tetracalciumaluminatferrizement, der von Spohn (l. c.) untersucht worden ist. V ist auch ein Laboratoriumszement, in dem Laboratorium von Kühl durch Solacolu (15) hergestellt. (In der Berechnung ist die unlösliche, ungebundene Kieselsäure abgezogen.) In allen diesen Zementen, in welchen eine 100%ige Kalksättigung, entsprechend der obenerwähnten Formel für das Endgleichgewicht, vorliegt, ist der Silicatmodul niedrig und der Eisenoxydgehalt verhältnismäßig hoch.

Mit Rohstoffen, welche mehr Kieselsäure und Aluminiumoxyd als die oben besprochenen enthalten (normale Rohstoffe), liegt doch das Kalkbildungsvermögen bzw. die höchste Kalkgrenze bedeutend niedriger. Als Beispiel hierfür diene ein schwedischer hochwertiger Zement (Limhamn): Trotz günstiger Rohstoffe (Kreide) und erstklassiger technischer Aufarbeitung liegt der Faktor  $f$  in der Gegend von 1, während in den oben beschriebenen Zementen mit theoretischer Kalksättigung  $f = 1,65$  ist. Tabelle 2 enthält eine Analyse dieses Zementes und die nach Bogue berechnete Mineralkomponentenzusammensetzung. Ferner ist die in Dünnschliffen von Sundius schätzungsweise berechnete Mineralkomponentenmenge angegeben. Ein Vergleich dieser beiden Spalten (berechnete und gefundene Mengen der Mineralkomponenten) zeigt, daß fast die ganze Kieselsäuremenge als Tricalciumsilicat vorliegt, obgleich die Berechnung nach Bogue angibt, daß die Disilicatmenge etwa ein Drittel des Trisilicates ausmachen sollte. Mikrophotographien zeigen fast ausschließlich Tricalciumsilicat. Die winzigen Mengen von Dicalciumsilicat und freiem Kalk, welche vorhanden sind, kommen hauptsächlich in den Tricalciumsilicatkristallen als Kristallkeime vor. Der mikroskopische Befund zeigt hier fast ausschließlich Tricalciumsilicat und Grundmasse. Die ganze Kieselsäuremenge ist zu Tricalciumsilicat abgesättigt, und die Aluminate scheinen in der Restschmelze als kalkärmer Aluminate vorzuliegen. Zum Vergleich ist in der Tabelle 2 die verschiedene Verteilung der Mineralkomponenten von „Jaenecke“schmelzen bei langer und bei kurzer Erhitzung angegeben. Die Verhältnisse beim technischen Zementbrennen stimmen somit mit den Ergebnissen bei kurzer Erhitzung, entsprechend dem eingefrorenen Gleichgewicht, vollauf überein.

Der Vorgang beim Zementbrennen wird folgendermaßen erklärt: In einer für dieses Rohmaterial individuell zusammengesetzten Schmelze von Kalksilicaten und -aluminaten bzw. -aluminatferriten, welche auch Fremdstoffe wie Alkalien, Magnesia usw. enthält, geschieht eine Auf-

Tabelle 2.  
Verteilung der Klinkerkomponenten beim Gleichgewicht und beim Einfrieren.

	$8\text{CaO} + 2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	Kalkreicher Klinker
$\text{SiO}_2$	17,91%	22,20%
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15,20%	6,10%
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	—	2,00%
$\text{CaO}$ total	66,89%	67,60%
$\text{CaO}$ frei	—	0,70%
Hydr. Modul	2,02	2,21
Silicatmodul	1,11	2,74
Aluminatmodul	—	3,05
Kalksättigungsgrad	88,80	95,20
	Gleichgewicht	Technische Bedingungen
$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	34,0%	Hauptmenge
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	25,7%	fehlt
$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	6,1%	+
$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	12,8%	—
$\text{CaO}$	—	+
Grundmasse	$\text{CaS}$ eingebettet	ca. 20%

lösung von Kalk und Silicatmaterial bzw. von in fester Phase gebildetem  $\beta$ -Dicalciumsilicat, worauf dann Tricalciumsilicat und  $\alpha$ -Dicalciumsilicat auskristallisieren. Die höchste Kalkgrenze entspricht Tricalciumsilicat und Restschmelze ohne Gehalt an freiem Kalk. Dicalciumsilicat entsteht in dem Maße, wie die Kalkmenge für diese Höchstgrenze nicht ausreicht.

Die übliche Berechnung der Klinkerkomponenten nach Bogue, welche Endgleichgewicht voraussetzt, ist somit für den technischen Portlandzementklinker nicht gültig. Erst durch Feststellung der für jedes Rohmaterial individuellen Restschmelze, ohne freien Kalk, zusammen mit der mikroskopischen Mineralanalyse kann ein richtiger Ausdruck für die mineralogische Zusammensetzung der verschiedenen Klinkerarten erhalten werden.

Herrn Dr. N. Sundius von der Geologischen Landesanstalt in Stockholm danke ich auch an dieser Stelle herzlichst für seine freundliche Mitarbeit bei der Anfertigung der Dünnschliffe und besonders bei der mikroskopischen Untersuchung der Klinkerschliffe.

#### Literatur.

- (1) H. Le Chatelier, „Recherches experimentales sur la constitution des mortiers hydrauliques“, II, Verlag Dunod, Paris, 1904. — (2) N. Sundius, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 213, 4, 343 [1933]. — (3) W. C. Hansen, L. T. Brownmiller u. R. H. Bogue, Journ. Amer. chem. Soc. 50, 396 [1928]. — (4) R. H. Bogue, Ind. Engin. Chem. 1, 192 [1929]. Portland Cement Ass. Fellowship at the Nat. Bureau of Stand. Paper 21. — (5) G. A. Rankin, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 92, 213 [1915]. — (6) loc. cit. (4). — (7) S. B. Newberry, T. I. Z. 25, 2013 [1901]. — (8) E. Wetzel, Protokolle V. D. P. C. F. 347 [1913]. — (9) E. Spohn, Zement 21, 702 [1932]. — (10) loc. cit. (8). — (11) W. Dyckerhoff, Über den Verlauf der Mineralbildung beim Erhitzen von Gemengen aus Kalk, Kieselsäure und Tonerde (Dissertation), Verlag Voß, Leipzig 1925. — (12) A. E. Törnebohm, loc. cit. (1), S. 8—9. — (13) W. C. Hansen, W. Dyckerhoff, F. W. Ashton u. R. H. Bogue, Zement 16, 51 [1927]. — (14) G. Haegermann, Protokolle V. D. P. C. F. 10 [1932]. — (15) L. Solacolu, Die Nutzanwendung des Rankinschen Diagramms auf die Praxis des Zementbrennens, Zementverlag, Berlin, Dissertation 1932, S. 36—37. [A. 12.]