



aus JENA

Applikationsinformation

Mikroskopie

3/82

Mikroskopische Untersuchungen von Zementklinkern

1. Einleitung

Für die Qualitätskontrolle und zur Optimierung der Verarbeitungsbedingungen wird seit Jahrzehnten die Lichtmikroskopie in verschiedenen Zweigen der Zementherstellung und -verarbeitung erfolgreich eingesetzt.

Das Mikroskop liefert mit relativ geringem technischen Aufwand Informationen über den Phasengehalt und die Struktur der Baustoffe. In erster Linie werden Klinker untersucht, aber auch Zemente und deren Mischungen (Pasten, Mörtel, Frischbeton u.ä.).

2. Die Untersuchungsmethoden

Der Portlandzement im heutigen Sinne wird seit den 40iger Jahren des 19. Jahrhunderts produziert. Es gelang jedoch erst Le Chatelier 1882 mit Methoden der polarisationsmikroskopischen Analyse von Dünnschliffen einen Teil der Klinkerphasen zu analysieren. Ähnliche Untersuchungen führte Törnebohm 1897 durch. Die von ihm eingeführten Bezeichnungen Alit und Belit sind noch heute für die Hauptphasen des Klinkers gebräuchlich. Neben der Dünnschlifftechnik ist gegenwärtig die Anfertigung von Anschliffen, die poliert, geätzt und anschließend im Auflicht betrachtet werden, verbreitet. Beide Verfahren ergänzen sich gegenseitig.

Für körniges Material ist eine spezielle Arbeitsweise notwendig. Die Teilchen werden entweder in ein flüssiges Immissionsmedium zur üblichen Analyse oder in ein härtbares Material (Epoxidharz) zur Anfertigung von An- und Dünnschliffen eingebettet.

JENOPTIK JENA GmbH · DDR

Die lichtmikroskopischen Techniken werden je nach Problemstellung durch chemische Analyse, IR- und UV-Spektrometrie, Atomabsorption, Röntgenbeugung und -fluoreszenz sowie Elektronenmikroskopie ergänzt.

Das Ziel der Untersuchungen ist die Beschreibung der Bestandteile, ihrer Anordnung, ihres Zustandes und ihre Identifikation.

Die Ergebnisse ermöglichen beim Klinker die Beurteilung des Mischungsverhältnisses der Ausgangsprodukte, die Güte der Rohaufbereitung sowie die Überprüfung der Brennbedingungen. Es wurden z. B. auch qualitative Beziehungen zwischen klinkermikroskopischen Daten und der Mahlbarkeit bzw. der Druckfestigkeit des ausgehärteten Zements ermittelt.

3. Die Klinkerphasen

Der Klinker besteht aus den Hauptgemengteilen Alit, Belit, Ferrit und Aluminat sowie den Nebengemengteilen wie Freikalk, Magnesiumoxid und anderen Phasen, die nur in sehr geringem Maße und oft nur unter besonderen Brennbedingungen auftreten. Während es sich bei Alit und Belit um Kalziumsilikate handelt, die sich bei der Sintertemperatur zum Teil durch Festkörperreaktionen bilden, entstehen Ferrite und Aluminate aus geschmolzenen Anteilen und treten als Zwischenmasse auf.

Die Nebengemengteile sind meist in dieser Zwischenmasse eingelagert.

3.1. Alit

Die Alitphase besteht hauptsächlich aus Modifikationen von Trikalziumsilikat $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (Kurzformel C_3S) mit eingelagerten Fremdatomen. Sie stellt mit 40 bis 70 % Volumenanteil die Hauptphase des normalen Portlandzementklinkers dar und beeinflusst vor allem das schnelle Erhärten des Zements.

Korngröße: ca. 5...70 μm

Farbe (Durchlicht): farblos oder schwach gefärbt

(Auflicht): graugelb

Alit bildet zum Teil idiomorphe (eigengestaltige), tafelige Kristalle.

Im technischen Klinker ist die Ausbildung meist xenomorph (fremdgestaltig).

Die Kristalle sind zu größeren Aggregaten mit anderen Körnern verwachsen. Unter bestimmten Bedingungen kristallisiert Alit in sehr dünntafeligen Kristallen, die im Schliff als Leisten erscheinen.

Der optische Charakter ist zweiachsig negativ. Die Doppelbrechung liegt bei 0,002 bis 0,010, der Brechungsindex je nach Achsenlage zwischen 1,715 und 1,725.

3.2. Belit

Als Belit bezeichnet man die auftretenden Modifikationen des Dikalziumsilikats $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (Kurzformel: C_2S). Der Mengenanteil liegt normalerweise bei 10 bis 30 %, die mittlere Korngröße zwischen 5 und 25 μm .

Im Durchlicht erscheint es farblos bis bernsteingelb, teilweise auch schwarz-bräunlich, im Auflicht grau wie Alit und Aluminat. Die Kristalle sind meist kugelig ausgebildet und zeigen bei Strukturätzung eine typische Kreuz- oder Parallelstreifung.

Man unterscheidet vier verschiedene Modifikationen ($\alpha, \alpha', \beta, \delta$). Der optische Charakter ist zweiachsig positiv (außer bei der zweiachsig negativen δ -Phase). Die Doppelbrechung liegt zwischen 0,010 (α) und 0,019 (α' und β -Modifikation).

Der Brechungsindex ist je nach Modifikation unterschiedlich:
 α : 1,702...1,712 α', β : 1,713...1,736 δ : 1,642...1,654

Im technischen Klinker ist die durch Alkalien stabilisierte β -Modifikation vorwiegend enthalten.

3.3. Aluminat

Das Aluminat entspricht im wesentlichen Mischkristallen von Trikalziumaluminat $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (Kurzformel: C_3A). Es stellt im Auflicht den dunklen (grauen) Anteil der Zwischenmasse dar. Im Durchlicht erscheint es hell oder leicht gefärbt. Der Brechungsindex liegt bei 1,710. Es kristallisiert im alkaliarmen Klinker kubisch, aber nur selten in eigenen typischen Kristallformen. Im alkalireichen Klinker treten lamellare, dünntafelige Kristalle des Alkalialuminats auf.

Die zweiachsigen optisch negativen Partikel besitzen eine Doppelbrechung von 0,008, die Brechungsindizes liegen bei 1,702 und 1,710. Farblich unterscheiden sich die beiden Aluminatformen nicht.

3.4. Ferrit

Der im Auflicht helle Anteil der Zwischenmasse wird als Ferrit bezeichnet und besteht aus Mischkristallen der Reihe:



Als Berechnungsgrundlage nimmt man eine einheitliche Zusammensetzung aus $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (Kurzformel: C_4AF) an.

Die Kristalle erscheinen in der Form ähnlich wie Aluminat, teilweise aber auch idiomorph als Prismen (im Schnitt rhombenförmig). Sie sind optisch zweiachsig negativ und zeigen starken Pleochroismus. Die Doppelbrechung liegt bei 0,010. Für die Brechungsindizes in den Koordinatenrichtungen wurden die Werte 1,98, 2,05 und 2,08 ermittelt.

Im Durchlicht erscheint Ferrit dunkelbraun bis gelb. Mit zunehmendem Magnesiumgehalt treten auch grünbraune bis grüngelbe Farbtöne auf.

Im Auflicht ist Ferrit weißlich mit einem leichten Blauschimmer. Das Reflexionsvermögen steigt bei höherem Eisenoxidgehalt noch an.

3.5. Kalziumoxid (Freikalk)

Freier Kalk heißt das beim Brennprozeß nicht gebundene Kalziumoxid (CaO). Er entsteht im Klinker unter anderem, wenn der Kalkgehalt der Rohmischung zu hoch liegt. CaO kristallisiert kubisch, liegt aber im Klinker in der Regel nicht kristallin vor.

Der Brechungsindex liegt bei 1,83. Im Durchlicht erscheint das Kalziumoxid farblos bis gelblich, im Auflicht anfangs leicht gelblich, heller als die Silikate. Durch die Luftfeuchtigkeit läuft es schnell an, erscheint in Farben dünner Blättchen und wird schließlich stumpfgrau.

3.6. Magnesiumoxid (Periklas)

Beim Periklas handelt es sich um freies Magnesiumoxid (MgO), das geringfügig durch Mischkristalle modifiziert ist. Es befindet sich bei ungünstiger Rohstoffzusammensetzung bzw. ungeeigneten Kühlbedingungen meist in der Zwischenmasse. MgO ist ebenso wie CaO im Klinker unerwünscht, da es zu Treibererscheinungen des Zements beim Erhärten führt.

Magnesiumoxid erscheint im Klinker als kleine eckige Körner von meist oktaedrischer Form (kubisches Kristallsystem). Der Brechungsindex liegt bei 1,736. Im Durchlicht ist es farblos bis schwach gelblich oder grünlich, im Auflicht grau, aber heller als die Silikate. Im Auflicht ist es durch das positive Relief zu erkennen, das sich wegen seiner größeren Härte beim Schleifen bildet.

3.7. Weitere Phasen

Über die beschriebenen Anteile hinaus befinden sich im Klinker noch folgende Phasen:

Glas (glasig erstarrte Schmelze bei besonderen Kühlbedingungen)

Kaliumsulfat (bei hoher Kalium- und Sulfatkonzentration)

Wüstit/FeO (entsteht im reduzierend gebrannten Klinker)

metallisches Eisen (bei starker Reduktion)

Eisensulfid

Koks, Graphit (durch nicht verbrannte Brennstoffe)

Zu beachten sind Gasporen, die in jedem Klinker vorhanden sind. Sie werden bei der Präparation durch ein Füllmittel optisch unterdrückt.

4. Präparation der Zementklinker

Die Probenpräparation von Klinkermaterialien lehnt sich an die üblichen petrographischen und metallographischen Methoden an. Besonderheiten ergeben sich vor allem aus der Porosität und Brüchigkeit des Klinkers und aus der Notwendigkeit, Wasser beim Schleifen und Polieren zu vermeiden.

Es sind sowohl Anschliffe als auch Dünnschliffe üblich. Beide Verfahren ergänzen sich gegenseitig. Weder vom Präparationsaufwand noch vom Informationsgehalt her kann eine der beiden Methoden absolut bevorzugt werden. Am günstigsten für Forschungszwecke erscheint die Kombination im polierten Dünnschliff bzw. im dünn geschliffenen Anschliff.

Körnige Proben werden zuerst unter Vakuum in Epoxidharz eingebettet und anschließend als Dünn- oder Anschliff präpariert.

Kleinere Partikel (ca. 10...100 μ) beobachtet man unter dem Mikroskop als Streupräparat oder nach Vermischung mit einem Immersionsmedium. Diese Technik wird vor allem zur Brechungsindexbestimmung benutzt.

4.1. Anfertigung von Anschliffen

4.1.1. Trennen der Klinkerkörner und Anschleifen einer Fläche

Um die Poren zu öffnen und als Voraussetzung für die weiteren Schleifvorgänge, werden größere Klinkerkörner mit einer Trennschleifmaschine zerschnitten. Als Kühlmittel benutzt man an Stelle von Wasser eine Glykol/Alkohol-Mischung.

Der Klinker kann auch gespalten und mit Schleifpapier Nr. 6 (240) von Hand oder mit dem Schleifgerät metasinex eben geschliffen werden. Da beim Gerät metasinex nicht mit Wasser gearbeitet werden soll, müssen die Schleifpapierscheiben besonders befestigt werden (z. B. mit doppelseitig klebender Folie).

4.1.2. Vakuumimprägnierung und -einbettung

Die Klinker werden wegen ihrer Porosität und Brüchigkeit durch ein Einbettungsmedium stabilisiert. Traditionell wurden Schwefel oder Kanadabalsam eingesetzt. Gegenwärtig hat sich wegen seiner Beständigkeit gegenüber den meisten Lösungsmitteln Epoxidharz durchgesetzt.

Die Probe wird in einem evakuierbaren Gefäß mit dem Einbettungsmedium umgeben. Die Luft entfernt man durch Abpumpen aus den Poren. Durch vorsichtiges Belüften wird anschließend das Einbettungsmittel in die vorhandenen Hohlräume gedrückt. Um die Poren besser sichtbar zu machen, kann dem Medium ein Farbstoff zugesetzt werden.

Anschließend stellt man sich mit Hilfe spezieller Schliffringe oder entsprechender Formen und weiterem Einbettungsmaterial eine gut weiterverarbeitbare Probe her.

Danach wird überflüssiges Probenmaterial mit der Trennschleifmaschine abgeschnitten.

4.1.3. Schleifen und Polieren

Zur Herstellung polierter Anschliffe wird zuerst mit Schleifpapier (F 29, F 17) vorgeschliffen. Als Schleifmedium wird eine Glykol/Alkohol-Mischung (1:1) empfohlen.

Bei entsprechender zusätzlicher Befestigung der Schleifpapierscheiben ist der Einsatz des Schleifgeräts metasinx möglich. Danach erfolgt die Reinigung mit wasserfreiem Alkohol. Für das Feinschleifen und Polieren stehen die Geräte aus der montasupal-Reihe zur Verfügung.

Zuerst wird mit Siliziumkarbid in verschiedenen Feinheitsgraden (F 25, F 10, F 5) auf einer Graugußscheibe geschliffen. Für die weiteren Schleifvorgänge können Diamantpasten (5,3; 3,2; 1,05) auf einer Blei-Antimonscheibe empfohlen werden. Siliziumkarbid und Diamantpasten sind auch durch Aluminiumoxid entsprechender Feinheitsgrade ersetzbar. Die letzte Feinpolitur kann mit einem Poliertuch und einem speziellen Poliermittel (Magnesia, Chromoxidgrün, 0,05- μ -Gamma-Aluminiumoxid) erreicht werden. Als Suspensionsmittel kann die Glykol/Alkohol-Mischung oder besser aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Nonan oder Heptan Verwendung finden. Für das Gerät montasupal benötigt man eine Polierscheibe und entsprechende Poliertücher montalan. Diese Poliertücher sind entweder mit einer selbstklebenden Folie versehen oder werden mit Hilfe eines Spannrings auf der Polierscheibe befestigt. Zu beachten ist die sorgfältige Reinigung der Proben mit Alkohol zwischen den einzelnen Präparationsstufen, um Kratzer durch gröbere Partikel zu vermeiden.

4.1.4. Ätzen

Nach dem Polieren sind im Klinker nur die Poren eindeutig unterscheidbar. Alle anderen Phasen werden erst durch Anätzen sichtbar gemacht.

Im folgenden sollen einige gebräuchliche Ätzmittel vorgestellt werden. Sie werden in der angegebenen Reihenfolge eingesetzt. Zwischendurch ist jeweils mit Alkohol zu reinigen. In der Aufstellung wird nach der Bezeichnung die Zusammensetzung, die Ätzzeit, die Ätztemperatur (sofern sie von 20 °C Raumtemperatur abweicht) und die ätzende Wirkung auf die verschiedenen Klinkermaterialien angegeben. Bei der Ätzwirkung wird zwischen Färbung der Oberfläche oder Anlaufätzung (A) und Strukturätzung (S) unterschieden.

- 1.) Destilliertes Wasser; 5...15s; A: Aluminat, CaO
(bei längerer Ätzzeit A: Alit S: Belit)
- 2.) a) Salpetersäure (HNO_3 in Äthyl- oder Amylalkohol 1:100)
5...10s; A: CaO S: Ferrit (schwach)
Alit und Belit werden anlaufgeätzt, bei Reinigung durch vorsichtiges Abtupfen oder strukturgeätzt durch Abwischen. Belit wird dabei etwas schwächer geätzt.
b) Ammoniumchlorid (1 % NH_4Cl in H_2O)
5...10s; Wirkung wie 2a
- 3.) Kalilauge (10 % KOH in H_2O)
10...15s; 30 °C; A: Aluminate

Nach Anwendung der Ätzmittel Punkt 1, 2 und 3 bleiben nur die Ferrite ungeätzt.

- 4.) Kombination von Ammoniumnitrat und Salizylsäure (zur deutlichen Unterscheidung von Alit und Belit)
(1 g NH_4NO_3 , 150 ml Isopropylalkohol, 20 ml H_2O
20 ml Äthylalkohol, 10 ml Azeton) 25-30s
(0,2 g Salizylsäure, 25 ml Isopropylalkohol, 25 ml H_2O)
30s
A: Alit, Belit (unterschiedliche Farbe, zeitabhängig,
z. B. wird Belit bräunlich, wenn Alit gelbgrün ist)

Weitere Ätzmittel wie Oxalsäure, Flußsäure, Borax, Natronlauge, Eisessig, Ammoniumpolysulfid und Dimethylammoniumnitrat sollen

nur der Vollständigkeit halber erwähnt werden. Informationen über die Zusammensetzung, Anwendung und Wirkung sind der Literatur zu entnehmen.

4.1.4. Mikroskopische Beobachtungen im Auflicht

Das Auflichtverfahren ermöglicht auch die Beobachtung kleinster Partikel, die einzelnen Phasen können exakt in ihrer Größe entsprechend der Schnittlage erfaßt werden. Damit eignet sich der Anschliff besonders gut für eine quantitative Phasenanalyse. Als Mikroskop können normale metallographische Geräte empfohlen werden. Der Universalität wegen erscheint die Benutzung eines Polarisationsmikroskops AMPLIVAL pol u oder LABOVAL 3 pol mit Auflichteinrichtung am günstigsten. Nach Möglichkeit sollte eine stärkere Leuchte (Xenonlampe) Verwendung finden. Da in der Regel mit aufrechten Mikroskopen gearbeitet wird, muß mit Hilfe einer Schliffpresse, Objektträgern und Plastilina eine planparallele Probe hergestellt werden.

Für die Dokumentation ist eine mikrofotografische Einrichtung notwendig.

Die quantitative Phasenanalyse erfolgt am einfachsten manuell mit Hilfe von Okularstrichplatten nach der Punktzählmethode. Günstig ist die Verwendung eines Zähl- bzw. Integriergerätes (z. B. ELTINOR 4).

Die Quantifizierung des Reflexionsvermögens ist mit Hilfe einer mikroskopischen Photometrieausrüstung möglich. Wenn es gelingt durch reproduzierbare Ätzbedingungen die einzelnen Phasen deutlich mit unterschiedlicher Reflexion darzustellen, kann die Arbeit mit einem automatischen Gefügeanalysator EPIQUANT in Erwägung gezogen werden. Praktisch wurden mit dem Gerät EPIQUANT bisher an Zementproben vor allem halbautomatisch gearbeitet. Dabei bewegt sich ein Referenzpunkt (Fadenkreuz) über das Präparat und der Beobachter ordnet über einem Tastensatz die einzelnen Meßpunkte den Phasen zu, die Ergebnisse werden automatisch registriert.

Bei ungeklärter Phasenzuordnung kann auch die mikroskopische Mikrodruckhärtemessung einbezogen werden.

4.2. Anfertigung von Dünnschliffen

4.2.1. Trennen der Klinkerkörner und Vorschleifen

Siehe 4.1.1.

4.2.2. Vakuumimprägnierung

Siehe 4.1.1.

Nach der Vakuumimprägnierung wird von der Probe ein dünnes Scheibchen mit der Trennschleifmaschine minosecar abgetrennt.

4.2.3. Schleifen

Das durch das Abtrennen vorgeschliffene Scheibchen wird auf einen Objektträger aufgeklebt. Statt Kanadabalsam verwendet man dafür günstiger ein entsprechendes Kunstharz. Der Dünnschliff ist mit einem Schleif- und Poliergerät montasupal 101 bzw. 111 mit Einrichtung für Dünnschliffe bis zu einer Dicke von ca. 50 μm möglich. Als Schleifmedium wird Siliziumkarbid oder Tonerde verwandt (siehe 4.1.3.). Es wird empfohlen, die letzten Schleifstufen von Hand auf einer Glasplatte bis zu der anzustrebenden Dicke von 15...25 μm durchzuführen.

Zum Schluß wird das Deckglas aufgeklebt oder mit Immersionsflüssigkeit (hochviskoses Silikonöl) befestigt.

4.2.4. Mikroskopische Beobachtung im Durchlicht

Für die Untersuchung des Dünnschliffs wird ein Polarisationsmikroskop AMPLIVAL pol oder (für einfache Beobachtung) LABOVAL 3 pol benötigt.

Folgende Untersuchungsverfahren sind mit dem Polarisationsmikroskop möglich:

- Beobachtung von Farbe und Habitus der Kristalle
- Kornhomogenität
- Pleochroismus, Auslöschungsschiefe, Achsenwinkel, optischer Charakter
- Doppelbrechungsmessung (mit Kompensatoren)
- Absorptionsmessung (Photometeransatz)
- Brechungsindexermittlung (Immersionsmedien, Interferenz)

Literaturhinweise:

- (1) Tavasci, B.: Untersuchungen über den Aufbau des Portlandzementklinkers (Bericht v. L. Mohr)
Zeiss-Nachrichten 2. Folge 1936/37 H. 1-3
- (2) Insley, H. und D. v. Frechette: Microscopy of
Ceramics and Cement, New York 1955
- (3) zur Strassen, H.: Prüfung der Zemente
in: Graf, O. (Hrsg.): Handbuch der Werkstoff-
prüfung Bd. 3, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1957
- (4) Gille, F. u. a. (Bearb.): Mikroskopie des Zement-
klinkers, Bilderatlas, Düsseldorf 1965
- (5) Emons, H. H. u. a.: Chemische Mikroskopie,
Leipzig 1975
- (6) Proceedings of the Third International Conference
on Cementmicroscopy, Houston 1981 (siehe die
Beiträge von Ahmed, W. A.; Campbell, D. H.;
Ono, Y.; St. John, D. A., Wheeler)

Autor: Wolfgang Degel