

AiF-Forschungsvorhaben-Nr.: 17397 N
Bewilligungszeitraum: 01.02.2012 – 31.10.2014

Forschungsthema:

Anwendung der quantitativen Röntgenbeugungsanalyse in der Qualitätskontrolle von Zementen

1 Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Die röntgenographische Beschreibung von Klinker- und Zementproben ist seit der technischen Einführung der Messmethode bekannt. Das System „Portlandzement“ eignet sich dahingehend für das Prüfverfahren, weil seine wesentlichen Phasenbestandteile kristallin sind und daher interpretierbare Beugungsreflexe in den Diagrammen hervorrufen. Seit etwa Beginn der 1990er Jahre wird verstärkt die quantitative Röntgenbeugung über die Anwendung der Rietveld-Methode in den Zementwerken angewendet, zunehmend auch zur Beschreibung der Zusammensetzung von Zementen mit mehreren Hauptbestandteilen.

Durch die Entwicklung robuster Präparations- und Messautomaten sowie die drastisch gestiegenen Rechnerleistungen sind die vollautomatisierte Durchführung und Auswertungen von Röntgenbeugungsversuchen im Produktionsbetrieb prinzipiell technisch möglich. Als Quantifizierungsverfahren für die teilweise komplexen Phasengemische in Zementen hat sich in den modernen Softwareanwendungen die Rietveld-Methode durchgesetzt. Diese iterative „best fit“-Methode mit einer sehr großen Zahl von variablen Strukturparametern erfordert eigentlich eine interaktive Kontrolle durch hierfür speziell ausgebildetes Fachpersonal. Die Anwendbarkeit als automatisierte Methode hängt somit unmittelbar von der erreichbaren Präzision und Wiederholgenauigkeit der Messungen und Auswertungen ab. Ebenso wichtig ist eine ausreichende Robustheit der Auswertung, die auch bei unvermeidlichen Schwankungen der großtechnisch hergestellten Materialgemische ausreichend präzise Ergebnisse liefern muss. Die Hersteller der Analysetechnik bieten hierfür in der Regel bereits Softwarelösungen an. Häufig werden die Auswertungen herstellerseitig auf die Produkte eines Werkes angepasst, nach der Inbetriebnahme dann allerdings relativ häufig als „black-box“-System betrieben.

Folgende offene Fragestellungen zur Anwendung von quantitativer Röntgendiffraktometrie mit der Rietveld-Methode in der Zementproduktion wurden durch das Forschungsvorhaben behandelt:

- Wie reproduzierbar ist die Methode im automatisierten Betrieb (Probenahme, Präparation, Messung)?
- Welche mess- und auswertetechnischen Einstellungen sind für eine möglichst robuste Röntgenbeugungsanalyse von verschiedenen Zementarten zu empfehlen?
- Wie sensibel reagiert die Methode auf großtechnisch übliche Schwankungen in den Ausgangsstoffen und Produkten? Wann sind Anpassungen der automatisierten Auswertung notwendig, und welche Anpassungen sind zielführend?

- Wie zielsicher ist die Methode zur Analyse von Kompositzementen mit mehreren, ggf. röntgenamorphen oder silikatischen Bestandteilen einsetzbar?
- Ist die Präzision der Methode ausreichend, Sortenwechsel in einzelnen Produktionsschritten zeitnah bewerten zu können und dadurch gegebenenfalls nicht normkonforme Zwischenprodukte (z. B. Abmahlzemente) mengenmäßig zu minimieren.
- Lassen sich aufwendige Referenzprüfungen in der Eigen- und Fremdüberwachung durch die Methode ergänzen oder mittelfristig sogar ersetzen?

2 Forschungsziel und Lösungsweg

Das Ziel der in diesem Forschungsvorhaben durchgeführten Untersuchungen war, die Eignung und die Grenzen der Untersuchungsmethode „Röntgenbeugungsanalyse“ im Rahmen einer vollautomatisierten Qualitätsüberwachung für Zemente nach DIN EN 197 zu beschreiben. Zur Quantifizierung der im Zement auftretenden Mineralphasen und der als Zementbestandteil eingesetzten Komponenten wurde die Auswertung der Röntgenbeugungsdiagramme über die Rietveld-Methode eingesetzt und bewertet.

Das Forschungsvorhaben gliederte sich in mehrere, aufeinanderfolgende Arbeitspakete. Im ersten Paket wurden für verschiedene Zementtypen robuste Aufbereitungs- und Auswertoroutinen entwickelt und deren Präzision und Reproduzierbarkeit bestimmt.

Im zweiten Arbeitspaket wurden unter Anwendung der Routinen unterschiedlichste Zemente, die anonymisiert der Güteüberwachung des VDZ entnommen wurden, röntgenographisch untersucht. Im Vergleich zur weitgehend aus Referenzprüfmethoden bekannten Zusammensetzung der Zemente ließen sich die Qualität der Röntgenanalyse und ihre eventuellen Anwendungsgrenzen definieren. Ergänzend zu den technisch produzierten Zementen wurden Laborzemente hergestellt und untersucht, die die Grenzen der normativen Zusammensetzung abprüfen und teilweise auch überschreiten.

In einem dritten Paket wurden gezielt Ausgangsstoffe für Mischzemente und deren Mahlfeinheiten variiert, um die Empfindlichkeit der automatisierten röntgenographischen Analyse auf Produktionsschwankungen zu ermitteln.

Abschließend wurde anhand von Werksversuchen die Übertragbarkeit der Ergebnisse in den Werksmaßstab überprüft werden. Hierzu wurden einerseits Daten längerer Produktionsperioden einzelner Zementsorten ausgewertet, andererseits Mahlübergänge untersucht, wo innerhalb kurzer Zeit verschiedenartige Zementzusammensetzungen im Materialstrom auftreten.

3 Ergebnisse

3.1 Probenaufbereitung

Die Bedingungen für eine möglichst optimale Präparation von Pulverproben für Röntgenbeugungsexperimente sind einschlägig bekannt. Die automatisierte Messung im Zementwerk erfordert aber auch eine vollautomatische Probenpräparation. Hierfür sind in der Regel Präparationsautomaten mit variablen, programmierbaren Aufbereitungsschritten am Markt erhältlich. Hinsichtlich der Robustheit und der Vergleichbarkeit von Messungen erfüllen diese Maschinen zunächst den sehr wichtigen Umstand, dass die Proben immer auf exakt die gleiche

Weise präpariert werden und der Einfluss aus der Probenvorbereitung auf das Messergebnis minimiert wird. Bei der Erzeugung von Präparaten für die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse wird eine maximale Zerkleinerung der Probenbestandteile angestrebt. Bei der mineralogischen Probenbeschreibung mittels Röntgenbeugung muss die Zerkleinerung hingegen mit Vorsicht erfolgen, da Mineralphasen in den Proben auftreten können, die durch zu hohe mechanische Belastungen in ihrer Mikrostruktur geschädigt und der röntgenographischen Bestimmung entzogen werden können. Die Anwendung beider Messverfahren auf ein und dasselbe Präparat stellt daher immer nur einen präparationstechnischen Kompromiss dar.

Aus den Untersuchungen des Forschungsvorhabens lassen sich einige Randbedingungen für die Präparation von Zementproben ableiten. Großtechnisch gemahlene Zemente sind in der Regel bereits feinkörnig genug, um röntgendiffraktometrisch untersucht werden zu können. Vorzerkleinerungen und Vormahlstufen im Präparationsautomaten sind daher nicht notwendig. Die Hauptmahlung sollte in erster Linie der Homogenisierung mit den Mahl- und Presshilfetabletten dienen, mit deren Hilfe mechanisch ausreichend stabile, möglichst staubfreie Presstabletten erzeugt werden. Generell sollte die Mahlintensität für Röntgenbeugungspräparate möglichst gering gehalten werden. Die Anzahl der Mahl- und Presshilfetabletten sowie die zugeführte Probenmenge sollten sich daran orientieren, eine Presstablette ausreichender Dicke und mechanischer Stabilität zu erzeugen. Dasselbe gilt für die einstellbaren Presszeiten und -drücke. Üblicherweise kann bei der Einstellung dieser Parameter den Vorgaben der Gerätehersteller gefolgt werden. Bei hoher Dosierung von Mahl- / Presshilfetabletten ist gegebenenfalls zu überprüfen, ob durch kristalline Bestandteile dieser Tabletten unerwünschte Reflexe in den Diffraktogrammen erzeugt werden (z. B. Saccharose).

Eventuell kann es von Vorteil sein, produktspezifische Präparationsroutinen zu installieren. Bei vergleichenden Messungen ist es unbedingt notwendig, alle Proben mit derselben Präparationsroutine herzustellen.

3.2 Mess- und Auswertebedingungen

Zu geeigneten messtechnischen Einstellungen wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens keine gesonderten Versuche ausgeführt. Es ist den allgemeinen Regeln für die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen zu folgen, also z. B. auf eine ausreichend hohe Intensitätsausbeute und Auflösung zu achten, den für die zu untersuchenden Mineralphasen relevanten Messbereich abzudecken und die Winkelposition des Goniometers zu justieren.

Die auswertetechnischen Einstellungen verlangten hingegen eine genauere Untersuchung. Auch bei einer automatisierten Probenpräparation ist nicht auszuschließen, dass minimale Unterschiede in der Präparationsebene der Presstabletten auftreten (Probenhöhenfehler). Die Autokorrektur dieses Fehlers sollte in der Auswertesoftware eingestellt werden.

Der Auswertebereich sollte alle relevanten Peakpositionen der Proben abdecken, muss aber andererseits auf jeden Fall geringfügig kleiner gefasst sein als der Messbereich. Mit dem Auswertebereich verknüpft und insbesondere bei der Auswertung von röntgenamorphen Phasen von wesentlicher Bedeutung ist die Definition des Untergrundes. Die automatisierte Festlegung erfolgte hier über ein Chebychev-Polynom. Um eine zu kleinteilige Anpassung des Untergrundes in breite Phasenreflexe hinein zu vermeiden, sollte durch einen niedrigen Polynomgrad (z. B. 5) eine zu starke Oszillation der Untergrundkurve vermieden werden.

Gerade für die automatisierte Auswertung ist der sogenannte Startfile von wesentlicher Bedeutung, der alle für die Auswertung notwendigen Festlegungen zur Phasenauswahl und deren Strukturparameter enthalten muss und der nur noch mit den jeweils aktuellen Messdaten der Produktionsprobe kombiniert wird. Alle vergleichenden Auswertungen an Probenserien müssen unbedingt mit exakt demselben Startfile beginnen. Bereits geänderte Startwerte für Strukturparameter können zu geringfügig veränderten Resultaten führen.

Die Phasenauswahl in den Startfiles ist mit besonderer Sorgfalt zu treffen. Da die Rietveldmethode alle nachgewiesenen Phasengehalte auf 100 % normiert, muss der Startfile auch alle für die Proben relevanten Mineralphasen aufweisen. Theoretisch sind alle der in der Probe denkbaren Phasen anzugeben. Für viele aber nur unterhalb oder im Bereich der Nachweisgrenze auftretenden Phasen könnte es durch Überlagerungskorrekturen der Software zu Fehl- und Überbestimmungen kommen. Daher ist es für robuste Startfiles sinnvoller, bei der Auswertung auf Mineralphasen zu verzichten, die nur im Spurenbereich auftreten und auch keinen wesentlichen Einfluss auf die Produkteigenschaften haben. Die dadurch resultierenden Überbestimmungen der übrigen Phasen sind dann in Summe maximal 1 – 2 M.-% und damit geringer als die Schwankungsbreite in der Bestimmung. Bei der Strukturauswahl für einzelne Minerale kann es im Einzelfall sinnvoll sein, verschiedene Modifikationen getrennt auszuwerten (z. B. kubisches und orthorhombisches C_3A).

Auch die Auswahl und gegebenenfalls Begrenzung in der Variabilität von Strukturparametern einzelner Phasen (Gitterebenenabstände, Kristallwinkel, Verzerrungen, Kristallitgrößen, Vorzugsorientierungen, Belegungszahlen einzelner Atomlagen etc.) sollte vor dem Hintergrund der robusten Auswertung erfolgen. Bei Mineralen in Spurengehalten (sehr kleine, teilweise undeutliche oder überlagerte Reflexe) kann es sinnvoll sein, entgegen theoretischer kristallchemischer Aspekte Strukturparameter zu fixieren, um Fehlbestimmungen durch falsche Überlagerungskorrekturen zu vermeiden. Parameter, die üblicherweise zur kristallographischen Strukturanalyse dienen (z. B. Atompositionen, Belegungsdichten) sollten in der röntgenographischen Untersuchung des Massengutes Zement nicht angewendet werden.

3.3 Auswertung von Portlandzement und Portlandkalksteinzement

Ein Auswertebereich von 5 bis 65 °2 θ (bei Cu-K α -Strahlung) deckt alle wesentlichen Peaks der kristallinen Bestandteile dieser Zementarten (und des Portlandzementklinkers) ab. Eine sinnvolle Strukturauswahl umfasst die Klinkerphasen Alit, β -Belit, kubisches und orthorhombisches C_3A , C_4AF , Freikalk, Periklas sowie Arcanit. In Abhängigkeit der Rohstoffe und der Brennbedingungen kann zusätzlich die Verwendung einer α' -Belit-Struktur und von Aphthitalit sinnvoll sein. In einzelnen Werken wird zudem noch eine zweite Alit-Modifikation (M1/M3) untersucht, worauf aber in diesem Forschungsvorhaben nicht eingegangen wurde. Zwischenphasen aus dem Klinkerbrennprozess (z. B. Mayenit, Spurrite) können in der Regel vernachlässigt werden. Aus den Nebenbestandteilen und dem Kalk als Zementhauptbestandteil sind sie Phasen Quarz, Calcit und gegebenenfalls Dolomit und Illit zu berücksichtigen. In der Regel schlecht kristallisierte frühe Hydratationsprodukte (Syngenit, Portlandit) sollten nur bei regelmäßig gesichertem Auftreten ausgewertet werden, weil deren spurenmäßige Anteile leicht überbewertet werden können. Weitere wichtige Strukturen sind die Sulfatträgerphasen Gips, Bassanit und Anhydrit.

Vorzugsorientierungen (Texturen) können zu Verschiebungen in den Auswertergebnissen. Während die Textur von Alit in der Regel gut zu erfassen ist, können die Vorzugsorientierungen von Calcit, Gips, Bassanit und Anhydrit in Abhängigkeit der Rohstoffe und der Präparation deutlich variieren und sehr ausgeprägt sein (Texturfaktor 0,5 und kleiner). Zudem wird der Bassanit-Hauptreflex von einer starken Alit-Intensität überlagert. Hersteller von Präparationsautomaten empfehlen, die Messergebnisse insbesondere der Sulfatträgerphasen bei definierter Präparationsroutine und gleichbleibenden Ausgangsstoffen über den Texturwert zu justieren und diesen Wert dann für die Serienuntersuchungen festzuschreiben. Sinnvolle Beschränkungen der Strukturparameter zu diesen Phasen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1 Startparameter für den Auswertefile „CEM I“ (Phasen, Strukturen, Sondereinstellungen für Strukturparameter)

Phase	Struktur (Beispiel)	Raumgruppe ^{*)}	von ICCD abweichende Strukturparameter ^{*)}
Alit	M1 / Nishi	Cm	CS 80–1000, PO in (10-1) 0,8–0,9
Belit	β- / Mumme	P21/c	CS 70–250 nm
C ₃ A _{cub}		Pa3	CS 80-500 nm
C ₃ A _{orth}		Pbca	a, b, c fixiert, CS 110-500 nm
C ₂ (A,F)	Colville	Ibm2	CS 100-1000, Strain L, PO in (010) 0,8-1
Freikalk		Fm3m	CS 80-500
Periklas		Fm3m	CS 80-500
Arcanit		Pnma	a, b, c fixiert, CS 150-500
Aphthitalit		P-3m1	nicht aktiviert
Gips ¹⁾		I12/a1	a, b, c, beta fixiert, CS 100-1000, PO ²⁾ in (010) 0,5-0,7
Bassanit ¹⁾	Bezou	I121	a, b, c, beta fixiert, CS 70-500, PO ²⁾ in (001) 0,65-1
Anhydrit ¹⁾		Cmcm	a, b, c fixiert, CS 80-500, PO ²⁾ in (100) 0,5-1 und (010) 0,7-1
Calcit ¹⁾		R-3c	CS 100-500, PO in (104) 0,75-0,9
Dolomit ¹⁾		R-3	nicht aktiviert
Quarz ¹⁾		P3221	a, c fixiert, CS 100-500
Portlandit		P-3m1	CS 500-1000, PO in (001) 0,5-0,9

^{*)} gemäß der ICDD-Datenbank PO = Textur (preferred orientation) a, b, c = Gitterparameter

¹⁾ für die Grundauswertung von Klinkerproben nicht verwenden

²⁾ ggf. Texturwerte aus Präparationsversuchen ableiten und festschreiben

Beim Einsatz von besonders feinkörnigem Kalksteinmehl kann es zu einem Anreicherungsseffekt und einer verstärkten Texturierung in der Probenoberfläche kommen, die zu überzeichneten Calcitgehalten führt. Derselbe Effekt tritt auf, wenn sich die relativen Feinheiten von Kalksteinmehl und Klinker in der Produktion verschieben. Beim Wechsel des Kalksteins als Haupt- oder Nebenbestandteil sind gegebenenfalls Ton- oder Dolomitgehalte oder veränderte Feinheiten zu beachten.

Die Wiederholpräzision von Messung und Auswertung an einem Präparat ist insbesondere im Hinblick auf die texturanfälligen Phasen höher als die wiederholte Präparation, Messung und Auswertung. Doch selbst hier sind Genauigkeiten erreichbar, die eine ausreichend detaillierte Beobachtung von Veränderungen der Zemente erlauben (Tabelle 2).

Tabelle 2 Daten zur Reproduzierbarkeit der Präparation, Messung und Auswertung von Röntgenbeugungsversuchen an Portlandzement

Phasen	Wiederholgenauigkeit							
	Präparation + Messung ¹⁾				Messung ²⁾			
	Mean	Min	Max	STAW	Mean	Min	Max	STAW
C ₃ S	66,1	65,27	66,91	0,64	65,2	64,52	65,57	0,40
C ₂ S	5,7	4,95	6,48	0,50	6,1	5,63	6,32	0,28
C ₃ A _{cub}	2,5	2,40	2,64	0,11	2,5	2,42	2,65	0,10
C ₃ A _{orth}	4,6	4,29	4,76	0,18	4,4	4,29	4,52	0,09
C ₃ A _{gesamt}	7,1	6,92	7,29	0,13	6,9	6,91	7,01	0,04
C ₄ AF	9,2	8,83	9,49	0,27	8,9	8,77	9,37	0,25
Freikalk	0,6	0,51	0,71	0,08	0,6	0,55	0,68	0,05
Periklas	1,3	1,13	1,41	0,11	1,3	1,20	1,36	0,07
Quarz	0,3	0,22	0,39	0,06	0,3	0,24	0,39	0,06
Arcanit	0,9	0,82	1,03	0,08	0,9	0,78	0,93	0,07
Gips	0,1	0,06	0,12	0,02	0,1	0,07	0,12	0,02
Bassanit	2,5	2,23	2,77	0,20	2,6	2,47	2,77	0,11
Anhydrit	1,8	1,23	2,23	0,37	2,1	1,97	2,18	0,08
Calcit	3,0	2,74	3,23	0,23	3,1	3,02	3,23	0,09
Portlandit	0,6	0,21	1,05	0,36	1,1	1,00	1,15	0,06
Dolomit	0,9	0,72	1,13	0,15	0,8	0,69	0,82	0,05

1) 6 Präparate, jeweils einfach gemessen

2) 1 Präparat, 10-fach gemessen

3.4 Auswertung von hüttensandhaltigen Zementen

Hüttensand weist produktionsbedingt eine überwiegend glasartige, röntgenamorphe Struktur auf. Die röntgenamorphe Phase wird über den diffusen Glasbuckel im Diffraktogramm erfasst und über eine Pseudostruktur (hkl-Phase) ausgewertet. Hierbei spielen ein ausreichend großer Messbereich (z. B. 8 – 65 °2θ bei Cu-Kα-Strahlung) sowie die Untergrunddefinition (für den genannten Auswertebereich z. B. ein Chebychev-Polynom 5. Ordnung) eine wesentliche Rolle. Beim Nachweis sehr niedriger Hüttensandgehalte kann die Robustheit und Präzision dadurch gesteigert werden, dass die Untergrundoszillation (die Relation der Koeffizienten) stabil gehalten wird und sich die Untergrundlinie damit nur noch in ihrer absoluten Intensität verschieben kann. Für die hkl-Phase wird eine relativ hochsymmetrische Struktur (z.B. tetragonal) gewählt. Die Festlegung der „Gitterparameter“ erfolgt an einer Messung der reinen Hüttensandprobe, die Justierung der Auswertung über die Kristallitgröße oder die Zellmasse anhand von Labormischungen oder Produktionszementen, deren Zusammensetzung über Referenzverfahren ermittelt wurden.

Auf diesem Weg gelingt eine röntgenographische Quantifizierung des Hüttensandgehaltes, die den Anforderungen der Prüfgenauigkeit im CEN/TR EN 196-4 nicht nachsteht. Hinsichtlich der Wiederholgenauigkeit erreicht die Quantifizierung der hkl-Phase ähnlich gute Werte wie kristalline Hauptbestandteile im Zement.

Da im mitteleuropäischen Bereich die Hüttensande relativ gleichartig produziert werden, muss beim Wechsel des Hüttensandes in der Zementproduktion die Auswerteroutine nicht

zwangsläufig ihre Gültigkeit verlieren. Die Präzision des Verfahrens sollte aber auf jeden Fall auch an der geänderten Kombination der Ausgangsstoffe überprüft werden. Gleiches gilt für die gezielte Veränderung von relativen Mahlfeinheiten von Klinker und Hüttensandmehl. Bei konstanten Präparations-, Mess- und Auswertebedingungen kann eine Steigerung der Hüttensandfeinheit um 200 g/cm^2 nach Blaine zu scheinbar höheren Hüttensandgehalten von 0,5 – 1,0 M.-% führen (Bild 1).

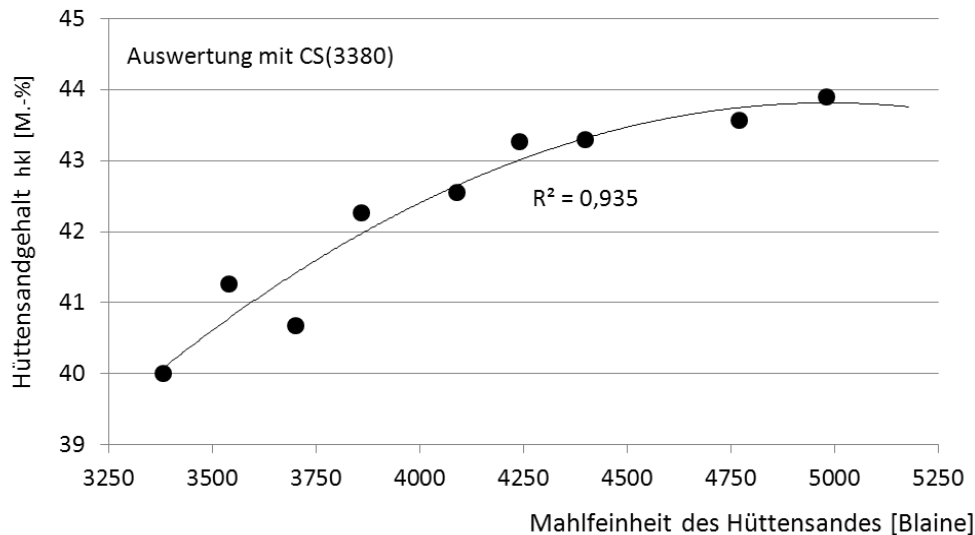


Bild 1 Röntgenographische Überbestimmung des Hüttensandgehaltes in Labormischungen aus CEM I mit 40 M.-% Hüttensand steigender Mahlfeinheit (Justierung des Startfiles bei einer Feinheit $3380 \text{ cm}^2/\text{g}$ nach Blaine)

3.5 Auswertung von flugaschehaltigen Zementen

Auch Flugasche als teilkristalline Substanz lässt sich im Zement über eine hkl-Phase erfassen, deren Parameter an den Glasbuckel im Diffraktogramm der reinen Flugasche anzupassen ist. Weiterhin sind typische kristalline Bestandteile wie z. B. Mullit, Quarz und gegebenenfalls Magnetit und Hämatit zu berücksichtigen. Bei hohen Flugaschegehalten und konstanter Phasenzusammensetzung der Flugasche kann die Quantifizierung entweder allein über die hkl-Phase bzw. z. B. Mullit erfolgen, indem der gemessene Gehalt über den jeweiligen Anteil in der Flugasche selbst hochgerechnet wird. Bei niedrigeren Anteilen der Flugasche im Zement und zum Ausgleich von Materialschwankungen innerhalb der Flugasche sollte aber besser die Summe aus der hkl-Phase und den spezifischen Mineralphasen der Flugasche herangezogen werden. Die Fixierung der Untergrundoszillation wird bei der Auswertung von Flugaschezementen empfohlen.

Ein Wechsel der Flugasche als Ausgangsstoff für die Zementherstellung erfordert zwingend eine Überprüfung und in der Regel auch eine Anpassung des Auswertefiles. Die Überprüfung der Wiederholpräzision für die Untersuchung flugaschehaltiger Zemente ergab höhere Streuungen für die hkl-Phase oder für den Summenparameter „Flugasche“. Die Anforderungen des CEN/TR 196-2 an die Genauigkeit des Prüfverfahrens kann bei sorgfältiger Auswertung aber eingehalten werden.

3.6 Auswertung von trasshaltigen Zementen

Trass als natürliches Puzzolan ließ sich nicht mit einer separaten hkl-Phase erfassen. Hier war vielmehr eine möglichst gute Quantifizierung aller kristallinen Bestandteile dieses Hauptbestandteiles notwendig. Im vorliegenden Fall waren dies verschiedene Tonminerale und Feldspäte, Quarz, Calcit und Dolomit. Durch eine sehr genaue Anpassung des Auswertefiles gelang eine hinreichend gute Bestimmung der Zementzusammensetzung in einem Mahlübergang von CEM II/A-LL zu CEM II/B-P, die durch chemische Referenzuntersuchungen nachgewiesen wurde. Inwiefern diese Auswertemethode allgemeingültig ist, konnte auf Basis des Einzelversuches nicht bewertet werden.

3.7 Auswertung von Kompositzementen

Die Auswertung von Kompositzementen mit nur einem teilkristallinen Hauptbestandteil (z. B. CEM II/B-M (S-LL) oder CEM II/B-M (V-LL)) stellt im Wesentlichen keine anderen Anforderungen als die Quantifizierung von hüttensand- oder flugaschehaltigen Zementen mit carbonatischen Nebenbestandteilen.

Eine besondere Herausforderung war die Untersuchung von Kompositzementen mit mehr als einem teilkristallinen Hauptbestandteil. Aus Gründen der Marktrelevanz konzentrierten sich die Untersuchungen auf CEM II/A-M (S-V) bzw. CEM II/B-M (S-V). Es zeigte sich, dass eine Auswertung mit zwei getrennten hkl-Phasen problematisch ist, weil sich die Glasbuckel von Hüttensand und Flugasche in den Röntgendiffraktogrammen zu stark überlagern und somit keine unabhängige Quantifizierung der beiden Komponenten möglich war. Brauchbare Auswertungen gelangen nur, wenn eine der beiden Komponenten in unveränderten Anteilen vorlag, was in einem kontinuierlichen technischen Produktionsprozess aber als unrealistisch anzusehen ist. Eine Quantifizierung des Flugascheanteils über deren kristalline Bestandteile scheiterte an einer ausreichend genauen Bestimmung des im Kompositzement nur in sehr geringen Gehalten auftretenden Mullits.

Die robusteste Auswertung erfolgte über die Quantifizierung mit einer hkl-Phase (orientiert am Hüttensandglas) und der Klinkeranteile. Somit konnte der Klinkergehalt und die Summe aus Hüttensand und Flugasche ermittelt werden. Ausgehend von Justiermischungen bekannter Zusammensetzung war dann die Verteilung von Hüttensand und Flugasche ableitbar. Die Genauigkeit dieses Verfahrens ist allerdings begrenzt. Brauchbare Werte sollten in der Kontrolle einer laufenden Produktion bei identischen Ausgangsstoffen und nur geringen Mischungsvariationen möglich sein. Eine Kontrolle ohne Detailkenntnisse des Systems und genauer Anpassung der Auswertung, z. B. durch ein externes Überwachungslabor, dürfte sich dagegen relativ schwierig gestalten.

3.8 Auswertung von Werksversuchen

Durch die Auswertung von Produktionsdaten sowie die Beprobung und Analyse von Materialströmen aus Mahlprozessen konnte die Anwendbarkeit der Auswerteroutinen auf die Werkspraxis nachgewiesen werden. Es ließen sich z. B. Veränderungen im Entwässerungsverhalten von Gips ebenso nachweisen wie systematische geringfügige Änderungen im Aluminat/Ferrit-Verhältnis oder der Einsatz eines Hochwertklinkers in einem CEM I 52,5 R.

Bild 2 zeigt am Beispiel von Daten aus der kontinuierlichen Produktionsüberwachung eines CEM II/A-M (S-LL), dass auch an einem großtechnisch produzierten Kompositzement relativ niedrige Hüttensandgehalten sehr gut nachvollzogen werden konnten.

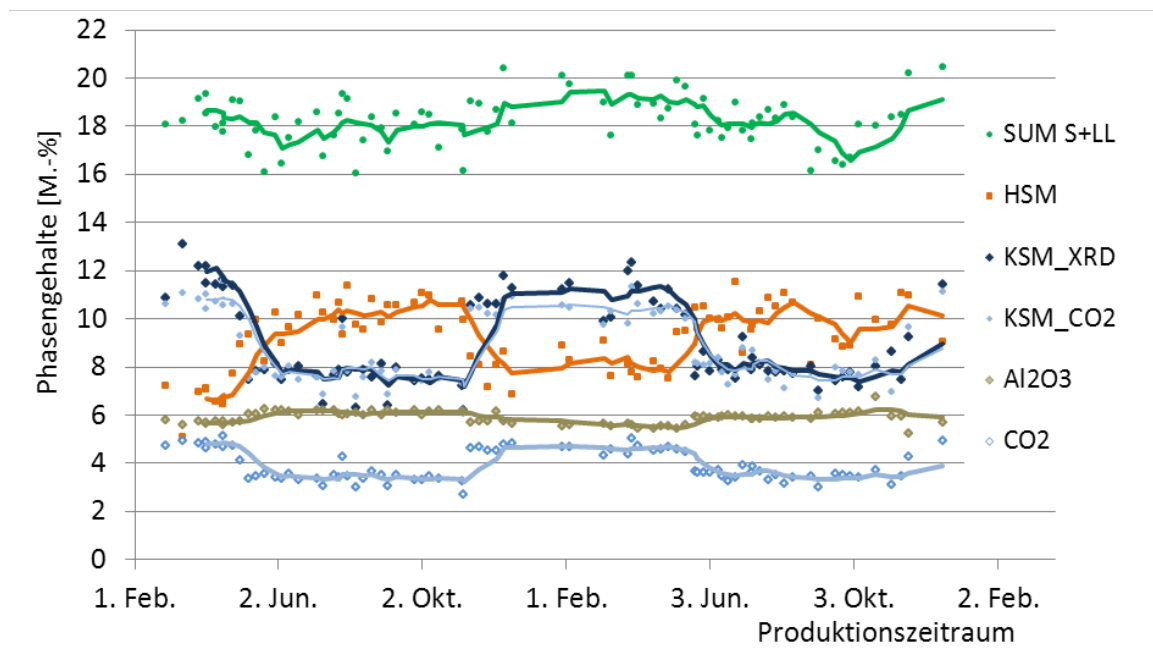


Bild 2 2-Jahres-Produktion CEM II/A-M (S-LL), Gegenüberstellung von Hauptbestandteilen und ausgewählten chemischen Parametern (KSM = Kalksteinmehl „LL“, HSM = Hüttensandmehl „S“, Darstellung der gleitenden Mittelwertkurve)

4 Zusammenfassung der Forschungsergebnisse

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde überprüft, inwieweit die quantitative Röntgenbeugungsanalyse in der Qualitätskontrolle in der Zementproduktion verwendet werden kann. Der wesentliche Schwerpunkt der Untersuchungen lag daher auf der Quantifizierung von Zementzusammensetzungen, und zwar von der Klinkerphasen- und Sulfatträgerbeschreibung in Portlandzementen bis hin zu den Hauptbestandteilen in komplexeren Kompositzementen. Neben der Beschreibung der Wiederholgenauigkeit der Messmethode wurden Anleitungen erarbeitet, wie möglichst robuste Auswertungen erreicht werden können, die in der Lage sind, sich verändernde Zusammensetzungen der Mischzemente ausreichend genau nachvollziehen zu können.

Generell ist bei der Bewertung der Messmethode zwischen werksinternen und externen Qualitätskontrollen zu unterscheiden. Innerhalb einer Produktion kann durch den Einsatz von immer gleichen Ausgangsstoffen, Produktionsverfahren, Probenpräparationen und angepassten Auswertungen eine sehr hohe Wiederholpräzision der quantitativen Röntgenbeugungsanalyse erreicht werden. Daraus kann eine hohe Sensibilität des Messverfahrens abgeleitet werden, die es erlaubt, frühzeitig Schwankungen in den Produkteigenschaften zu erkennen. Am besten gelingt dies in vollkristallinen Systemen wie Portlandzementen und Portlandkalksteinzementen. Aber auch die Auswertung von hüttensand-, teilweise auch von flugaschehaltigen Systemen gelingt mit ausreichender Genauigkeit. Komplexe Kompositzemen-

te mit mehreren teilkristallinen Hauptbestandteilen verlangen eine sehr exakte Einstellung der Auswertung und liefern Ergebnisse mit verminderter Präzision.

Größere Ungenauigkeiten können weiterhin dann auftreten, wenn entweder die Ausgangsstoffe variiert oder die Herstellverfahren verändert werden. Der Wechsel von Ausgangsstoffen ist in vollkristallinen Zementsystemen meist noch beherrschbar. Veränderungen in der relativen Feinheit der Hauptbestandteile können aber auch in Portlandkalksteinzementen oder selbst in Portlandzementen mit maximaler Kalksteinzugabe als Nebenbestandteil größere Ungenauigkeiten nach sich ziehen. Die Auswertung hüttensandhaltiger Zemente sollte bei den genannten Produktionsänderungen zumindest überprüft werden, während z. B. der Einsatz einer Flugasche aus anderer Bezugsquelle mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Anpassung der Auswertung notwendig macht.

Die Anwendung der quantitativen Röntgenbeugungsanalyse in der Eigenüberwachung der Werke gemäß DIN EN 197-2 ist nach Vergleichsversuchen mit den Referenzverfahren für eine breite Palette von Zementen möglich, ausreichend genaue Analysen durchzuführen, die auch seitens eines Fremdüberwachers anerkannt werden können. Eine werksinterne, regelmäßige Überprüfung der Verfahren durch einen für die Röntgenbeugungsanalyse fachkundigen Mitarbeiter ist notwendig. Der Einsatz einer „black box“-Auswertung, die zu Beginn einer Überwachungskampagne einmalig, z. B. durch den Gerätehersteller geleistet wird, ist meist nicht ausreichend.

Die Anwendung der quantitativen Röntgenbeugungsanalyse in der externen Qualitätskontrolle, z. B. durch einen Fremdüberwacher, kann in der Regel bei vollkristallinen Zementen noch funktionieren. Ein Abgleich und / oder eine werksspezifische Anpassung der Auswertefiles ist dabei sinnvoll. Spätestens bei der Prüfung von Zementen mit teilkristallinen Hauptbestandteilen ist eine werksspezifische, gegebenenfalls sogar eine sortenspezifische Definition von Auswerteparametern unerlässlich. Einflüsse von werksinternen Umstellungen oder Veränderungen können damit in der Regel nicht aufgefangen werden. Dies kann dazu führen, dass eine Fremdüberwachung von Zementen solcher Werke, die unterschiedliche Ausgangsstoffe oder Produktionsverfahren für die Herstellung eines Zementproduktes einsetzen, mittels der Röntgenbeugungsanalyse nicht erfolgen kann. Generell folgt daraus, dass die Anwendung der quantitativen Röntgenbeugung in der Fremdüberwachung zum einen in enger Abstimmung mit dem überwachten Werk erfolgen muss, zum anderen zwingend eine regelmäßige Kalibrierung und Verifizierung mittels der genormten Referenzverfahren erfordert.

5 Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben 17397 N der Forschungsvereinigung Verein Deutscher Zementwerke e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages