

MIKROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN GESTEINSHÜTTENPRODUKTEN UND SCHLACKEN

F. TROJER¹⁾

ZUSAMMENFASSUNG

Die anorganischen Industrieprodukte sind lichtmikroskopisch im Falle durchsichtiger Kristallphasen an Pulverpräparaten und besonders im Falle opaker Kristalle an polierten Anschliffen mit Vorteil zu untersuchen. Bei der Messung des Reflexionsvermögens opaker Kristallphasen sind bei Vorhandensein einer Anisotropie die Hauptreflexionen bei verschiedenen Wellenlängen stets im polarisierten Auflicht zu ermitteln und nicht das mittlere Reflexionsvermögen. Ferner werden die folgenden technisch-wissenschaftlichen Themen, die sich mit mikroskopischen Untersuchungen und mineralogischen Methoden veranschaulichen oder lösen liessen, an Hand von ausgewählten Mikrobildern behandelt: KFeS_2 , C_2S -Umwandlungen, Sulfatbeständigkeit von Ferrarizementen, Bursting an feuerfesten Chrommagnetsteinen, Gitterfehlstellen in Periklasen, Hydratation von Periklas, Kohlenstoffschädigung von feuerfesten Magnetsteinen, ein Detail des Systems $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, Alkalischädigung von Schamotte, Cr_2O_3 -Sublimation, Chromitsteinchen im Glas, Wüstithydratation in Schlacken, Magnetithydratation in Sintererzen, Bimetallspannung an Delafositkristallen, Merwinitlöslichkeit in C_2S , Hydratation von FeO -haltigem CaO , Mischungslücke im System FeS-MnS und erste Hydratationsvorgänge bei der Erstarrung von Beton.

Als Schlussfolgerung ergibt sich vermehrter Einsatz der mineralogischen Untersuchungsmethoden an technischen Produkten zur Lösung von Problemen der Technik.

Der Wert lichtmikroskopischer Untersuchungen an Gesteinshüttenprodukten und Schlacken ist längst über alle Zweifel erhaben, weil man vor allem die abgelaufenen Reaktionen direkt beobachten kann. Veröffentlichungen darüber gibt es in sehr grosser

Zahl, die nicht nur interessant sind, sondern vor allem dokumentieren, dass man mit Hilfe der Mikroskopie, wie in der Medizin, Zoologie und Botanik, auch in der Technik neue wissenschaftliche Erkenntnisse von grossem Wert erzielen kann, wie das Beispiel der Mikroskopie des Portlandzementes beweist. Ziel des Vortrages ist, weder einen historischen, noch methodischen Überblick, sondern nur einige methodische Hinweise zu geben und dann auf technisch-wissenschaftliche Erkenntnisse einzugehen, die sich aus mikroskopischen Untersuchungen gerade auf meinem Arbeitsgebiet ergaben und zum Teil noch nicht veröffentlicht sind.

Abgesehen von Beton und einigen Sonderfällen, kann bei durchsichtigen Präparaten auf Dünnschliff-

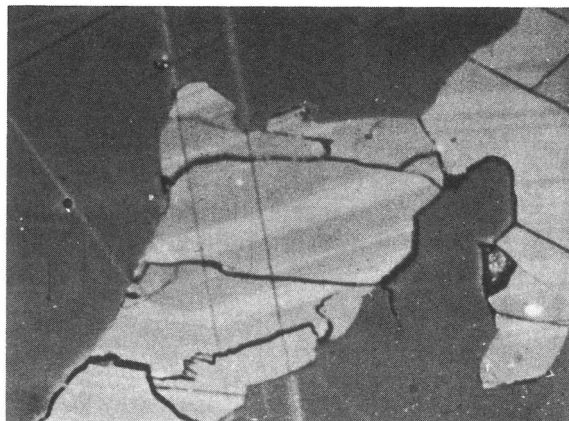


Bild 1

Ölimmersion, polarisiertes Auflicht. Hell und zwillingslamelliert ist $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$, dunkel Ti_3O_5 . Synthet. Präparat. (1200x)

¹⁾ Institut für Gesteinshüttenkunde und feuerfeste Baustoffe an der Montanistischen Hochschule, Leoben, Österreich.

$\gamma\mu\mu$	Parallelmessung											
	453		532		571		591		591		631	
	R α'	R γ'	R α'	R γ'	R α'	R γ'	R α'	R γ'	R α'	R γ'	R α'	R γ'
R in % des R ω Fe $_2$ O $_3$	47,15	58,14	50,41	56,69	54,58	57,28	56,56	76,76	58,61	70,63	72,44	80,91
	46,02	56,36	48,31	56,75	52,72	62,95	57,94	67,61	55,97	67,14	66,53	68,86
	46,03	51,05	50,58	57,94	52,00	60,42	54,39	65,54	58,34	71,12	66,99	76,56
	39,35	54,83	36,90	54,58	51,40	63,53	55,85	67,61	59,77	71,37	65,92	80,35
	39,49	54,39	38,50	51,88	56,96	59,77	55,46	64,86	60,53	71,53	67,14	73,11
	38,59	53,89	38,28	57,02	48,31	59,57	56,10	62,81	55,21	60,12	66,99	82,79
	45,39	54,08	37,76	57,81	57,28	60,67	56,49	60,39	59,70	70,63	66,30	79,52
	45,39	52,97	50,35	52,48	57,28	62,37	55,91	67,22	54,07	59,57	69,82	86,70
	46,50	55,91	42,02	57,21	47,86	59,57	52,84	58,21	61,23	62,96	66,99	78,34
	38,33	52,66	48,87	52,97	55,72	56,75	57,41	68,23	54,83	64,71	68,08	71,12
	40,83	55,85	38,33	52,18	47,86	61,23	55,72	59,57	56,75	68,71	67,45	85,31
	34,95	57,34	39,44	57,67	48,87	58,34	57,81	70,47	55,72	62,95	67,45	87,30
	46,88	52,97	39,17	56,75	57,28	63,97	57,08	71,35	60,67	71,61	71,78	79,07
	33,34	52,28	51,29	54,95	52,72	60,12	58,34	61,80	59,16	62,52	70,63	71,95
	46,03	53,21	43,85	57,28	55,21	60,47	55,85	66,53	57,28	63,97	66,99	68,71
Einzelwerte, keine Mittelwerte												
R α	33,34	36,90	47,86	52,84	54,07	65,92						
R β in % d. R ω Fe $_2$ O $_3$	49,10	51,58	57,01	58,27	60,40	70,57						
R γ	58,14	57,94	63,97	76,76	71,61	87,30						
R ω des Hämatit = Fe $_2$ O $_3$	32,2	30,1	28,6	27,5	27,5	25,8						
R α	10,7	11,1	13,7	14,5	14,9	17,0						
R β abs.	15,8 $\pm$ 0,6 %	15,5 $\pm$ 0,4 %	16,3 $\pm$ 0,2 %	16,0 $\pm$ 0,0 %	16,6 $\pm$ 0,3 %	18,2 $\pm$ 0,4 %						
R γ	18,7	17,4	18,3	21,1	19,7	22,5						

Untersuchungen verzichtet werden. Wesentlich vielseitiger als Dünnschliffe sind Untersuchungen an Pulverpräparaten in Immersionsmedien verschiedener Lichtbrechung. Die Kristallphasen in den Gesteinshüttenprodukten sind meist so klein, dass selbst hochwertige Dünnschliffe von 20 μ Dicke und weniger, noch sehr hinderliche Überlagerungen der einzelnen Kristallphasen aufweisen. Ausser den Lichtbrechungskonstanten kann man in Pulverpräparaten mittels Universaldrehtisch auch die Winkel der optischen Achsen bei Verwendung fester Immersionsmedien bestimmen, wenn man darauf achtet, dass das Immersionsmedium den gleichen Brechungsquotienten aufweist, wie das n_β der zu untersuchenden Kristallphase. Feste Immersionsmedien zwischen $n = 1,52$ und $1,68$ erhält man mittels Schmelzen aus Diphylcarbazid und Piperin und darüber bis $n = 1,80$ aus noch nicht zu stark gefärbten Schmelzen zwischen Piperin und SbJ $_3$ + AsJ $_3$.

Wenngleich die durchsichtigen Kristallphasen im Anschliff weniger exakte Bestimmungsmöglichkeiten

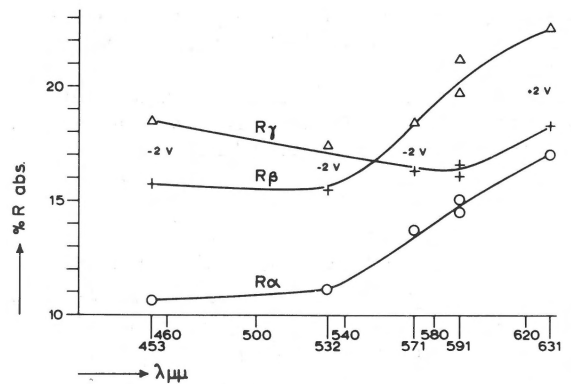


Bild 2.

Das Reflexionsvermögen des β -Ti $_2$ O $_3$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes.

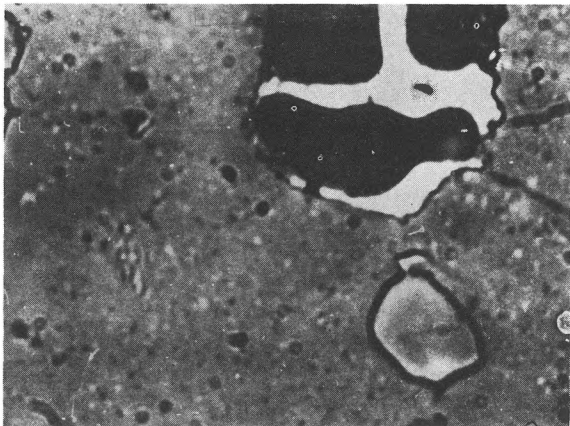


Bild 3

KFeS₂ (weiss), (KNa)₂SO₄ (schwarz), Periklas durch Relief schwarz umrandet in C₃A eines Portlandzementklinkers, ungeätzt, natürliches Auflicht.

ergeben, so eignen sich die Anschliffe wegen der Klarheit der Phasengrenzungen für die Mikroskopie ausgezeichnet. Bei absorbierenden und opaken Kristallphasen ist die Auflichtuntersuchung die einzige Möglichkeit zur Mikroskopie. Welche Merkmale im Auflicht bestimmt werden können, möge für die durchsichtigen und opaken Kristallarten gemeinsam aufgezählt werden.

Es sind dies:

- Polierhärte und Diamanteindruckhärte
- Reflexionsfarben
- Reflexionsvermögen bei verschiedenen Wellenlängen des Lichtes
- Anisotropieeffekte, ortho- und konoskopisch, Ätzungseigenschaften

Reflexionsvermögen von KFeS₂

[nm]	Hämatit	bezogen auf Hämatit			absolute Werte		
	R _ω	R _α	R _β	R _γ	R _α	R _β	R _γ
644	25,7	49,7	53,6	147,6	12,8	13,8	37,9
644*)		49,3		150,0	12,7		38,5
603	27,2	35,6	42,2	83,6	9,7	11,5	22,7
591	27,8	35,0	40,5	82,0	9,7	11,3	22,8
591*)		35,3		82,2	9,8		22,9
532	30,0	32,6	34,8	69,2	9,8	10,4	20,8
513	30,7	31,6	31,3	56,0	9,7	9,6	17,2
453	32,3	25,3	20,3	57,6	8,2	6,6	18,6
453*)		23,6		56,0	7,6		18,1

*) Parallelmessungen.

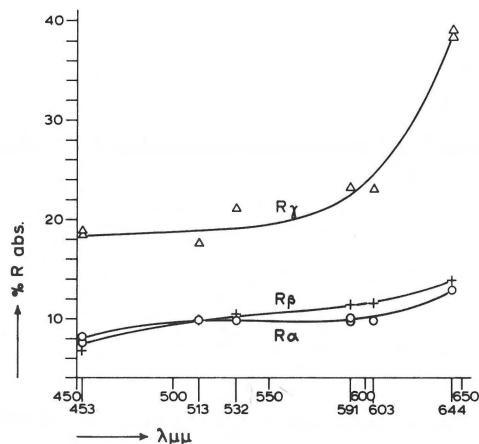


Bild 4

Reflexionsvermögen des KFeS₂ in Abhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes.

Zur Bestimmung des Reflexionsvermögens der absorbierenden Kristallphasen (durchsichtige Kristalle ergeben Lichtbrechungswerte) wäre zu bemerken: Die Poliermethode muss angegeben werden. Der Anschliff muss präzise senkrecht zur Mikroskopachse ausgerichtet sein, zu messen ist in polarisiertem Auflicht mit Hilfe des Berekprisma's und im monochromatischem Licht verschiedener Wellenlängen, um die Dispersion des Reflexionsvermögens zu erhalten, Konstanz des Reflexionsstandards, Messung in Luft

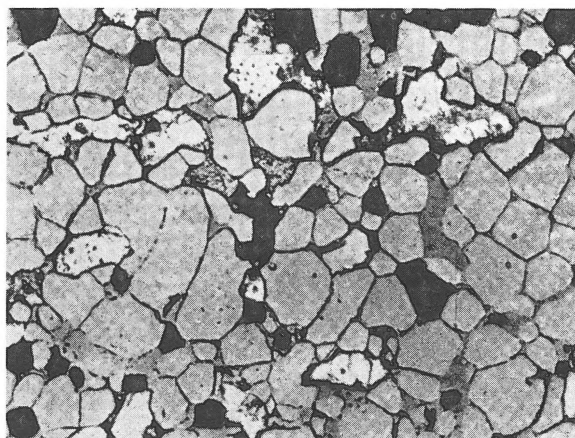


Bild 5

Kaltseitiges Ende eines feuerfesten Magnesitchromsteines aus einem Zementrotierofen. Weiss und porenfüllend ist KFeS₂, schwarz sind noch ungefüllte Poren, grau polygonal sind Periklas, graue Zwischenmasse Forsterit. (130 x)

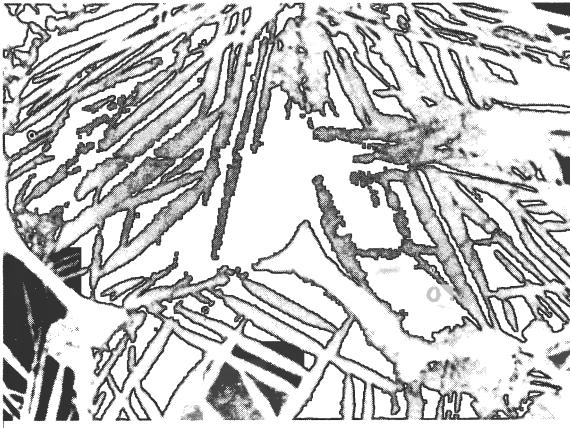


Bild 6

geätzt mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$.
 α' - C_2S dunkel gefärbt und ausgehend von Berührungsstellen
 sich in β - C_2S umwandelnd. Ferrari-Zementklinker. (1400x)

und möglichst in Ölimmersion, zu messen sind bei anisotropen Kristallen nicht das mittlere Reflexionsvermögen, sondern jeweils die Hauptreflexionen. Bei der Ermittlung der Hauptreflexionen geht man ähnlich wie bei der Bestimmung der Lichtbrechung vor. Man sucht Schnitte mit maximaler und solche mit minimaler Anisotropie (Schnitte senkrecht zu den Achsen der Reflexionsisotropie, konoskopisch kontrollieren!) aus und bestimmt die Reflexionspaare $R\alpha'$ und $R\gamma'$ und des weiteren $R\beta$. $R\alpha'$ schwankt zwischen $R\alpha$ und $R\beta$, $R\gamma'$ zwischen $R\beta$ und $R\gamma$. Von dem ersten Wertpaar entspricht jeweils der Höchste und vom zweiten Wertpaar jeweils der

Bild 7

wie Bild 6, nur stärker fortgeschrittene Umwandlung. (1400x)

Bild 8

geätzt mit 0,2 n KOH, die dunkelgefärbten "Leisten" sind NC_8A_3 , grau ist C_3S , weiss C_2R , Ferrarizementklinker. (1200x)

Niedrigste dem $R\beta$ und diese Werte müssen wieder innerhalb der Bestimmungsgenauigkeit den Reflexionswerten der isotropen oder nahezu isotropen Schnittlagen entsprechen. Betrachten wir hierzu das β - Ti_2O_3 ¹). Im Bild 1 ist es im polarisiertem Auflicht wiedergegeben. Es zeigt Zwillingslamellen, die Farben grauorange und bläulichweiss und Kontraktionsrisse. Die dunkelreflektierende Umgebung ist Ti_3O_5 . Die gemessenen R-Werte sind in Tabelle 1 verzeichnet. Die unterstrichenen Werte sind die jeweiligen Extreme für $R\alpha$ und $R\gamma$. Die graugeschummerten

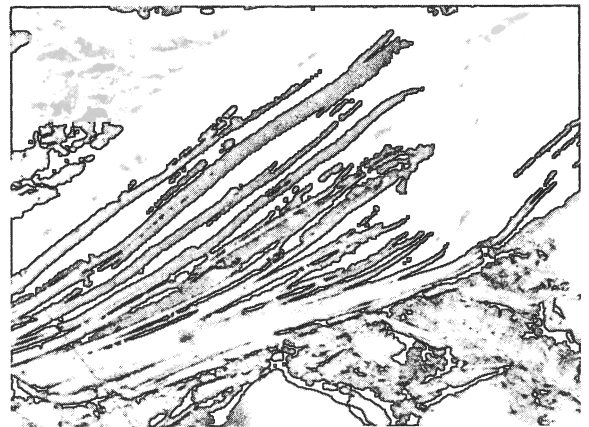


Bild 9

geätzt mit H_2O . Durch Gips geblähtes Glimmerschieferkorn in einem Mörtelprisma aus Ferrarizement nach 12 Monaten Aggressivlagerung in 5%- MgSO_4 . Dunkel ist Gips. (260x)

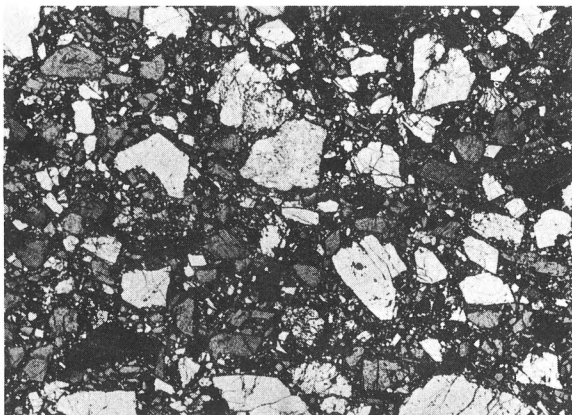


Bild 10

chemisch gebundener Chrommagnetitstein. Die hellreflektierenden Chromitkörner sind kataklastisch stark zerdrückt. (4x)

Wertepaare entsprechen isotropen oder nahezu isotropen Schnittlagen, also dem $R\beta$. Sämtliche Wertepaare sind in Prozenten des R_{ω} des Hämatits (Reflexionsstandard) angegeben. In den unteren Zahlenreihen der Tabelle sind nach den R_{ω} -werten für Hämatit die absoluten Werte berechnet. Die Werte graphisch aufgetragen zeigt *Bild 2*. Derartig durchgemessen ist nun in jedem Falle das $\beta\text{-Ti}_2\text{O}_3$ bestimmt und wieder erkennbar, wenn auch der Genauigkeitsgrad durch die derzeit unvermeidbaren Fehlerquellen nicht sehr gross ist und die Absorptionsverhältnisse noch unberücksichtigt blieben. Wie ersichtlich, liegen bemerkenswerte Anomalien im Reflexionsvermögen vor und mehr noch im nächsten Beispiel des KFeS_2 ²⁾ einer Kristallphase des Portlandzementklinkers. Abbildung 3 zeigt diese Phase verwachsen mit Alkalisulfat in natürlichem Auflicht ohne Anisotropieeffekte. In Wahrheit besitzt KFeS_2 nach *Tabelle 2* eine beträchtliche Anomalie im Reflexionsvermögen und in der Anisotropie *Bild 4* gibt die gewonnenen Werte in einem Diagramm übersichtlich wieder. Diese Phase wurde zuerst als Ablagerung in kälteren basischen Mauerwerksbereichen von Zementrotieröfen, siehe *Bild 5* ³⁾, dann auch in Zementklinkern selbst ⁴⁺⁵⁾ gefunden und jetzt auch als nicht unwesentlicher Bestandteil von Hochofenschlacken erkannt ⁶⁾. In allen geschilderten Erzeugnissen bzw. Nebenprodukten entwickelt das KFeS_2 unerwünschte Eigenschaften.

Bezüglich des Verhaltens der Kristallphasen im polarisiertem Auflicht sei abschliessend auf die grundlegenden Arbeiten von M. Berek, J. Ochs, H.

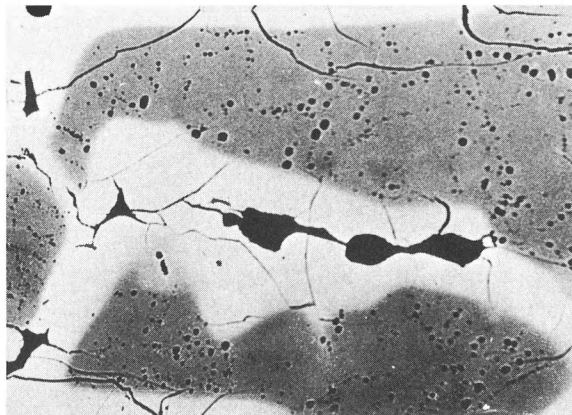


Bild 11

Ölimmersion, natürl. Auflicht, Hellreflektierender Magnetit drang bei 1575°C entlang von Chromitklüften vor und bildete mit Chromit Mischkristallzonen, die durch vermehrten Platzbedarf aufklüfteten. (110x)

Piller, K. Gehlen und E.N. Cameron verwiesen.

Die Reihe der technisch interessanten Beispiele möge um mit dem Portlandzementklinker des Ferrarityps beginnen. Ein integrierender Bestandteil des Portlandzementklinkers ist neben überwiegend $\text{C}_3\text{S}^*)$ alle Mal das C_2S . Dieses C_2S kann in 4 Modifikationen auftreten. Allgemein kristallisiert es bei der Sintertemperatur nach *Bild 6* zuerst als ditrigonal-pyramidale Hochtemperaturform = $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ in kugelförmigen Individuen aus. In diesen bilden sich während der Abkühlung zwischen 1420 und 725°C rhombisch-pseudo-hexagonale $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ -Lamellen aus, die sich unter 725°C in monoklin-prismatisches $\beta\text{-C}_2\text{S}$ umwandeln, welches submikroskopisch zwillinglamelliert ist. Parallel dazu wandelt sich auch das restliche $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ zwischen den Lamellen ebenfalls in $\beta\text{-C}_2\text{S}$ um und zwar von Fehlstellen der Kristalloberflächen ausgehend, sich gegenseitig durch Berührung gleichsam infizierend. *Bild 7* gibt eine sehr weit fortgeschrittene Umwandlung des C_2S wieder.

Derselbe Ferrarizementklinker enthielt $0,5 \text{ Na}_2\text{O}$, $0,3 \text{ K}_2\text{O}$, und $0,2 \text{ SO}_3$ bzw. mikroskopisch ausgezählt $0,08$ Alkalisulfate. Bei $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,54$ sollte der

*) Im Folgenden werden oft, nicht ausschliesslich, die in der Zement-Chemie üblichen Kürzeln verwendet: $\text{SiO}_2 = \text{S}$, $\text{CaO} = \text{C}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{F}$, $\text{FeO} = \text{F}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{A}$, $\text{Na}_2\text{O} = \text{N}$, $\text{MgO} = \text{M}$, usw.

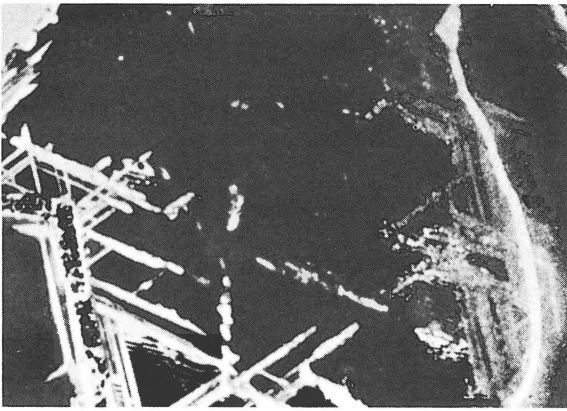
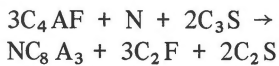


Bild 12

Ölimmersion. Rückbildung der $(\text{Cr}_2\text{Fe})_2\text{O}_3$ -Lamellen durch Zufuhr von FeO entlang der Kluft links zu FeO-reichen Spinellen. Rechts noch unberührte $(\text{Cr}_2\text{Fe})_2\text{O}_3$ -Lamellen. (1500x)

Klinker also kein Aluminat enthalten, zeigt aber doch 2% NC_8A_3 (im Bild 8 die durch Ätzung dunklen Leisten), da nichtsulfatisch gebundene Alkalien den Brownmillerit nach der folgenden Gleichung abzubauen in der Lage sind.



Es taucht hierbei die Frage auf, ob grössere nichtsulfatisch gebundene Na_2O -Gehalte die Sulfatbeständigkeit von Ferrarzementen gefährden. Die

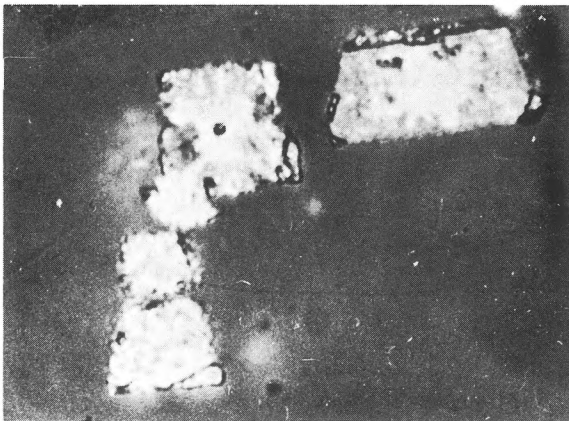


Bild 13

Sesquioxyd-Entmischungen in Chromit eines gebrannten Chrommagnetitsteines. Die Entmischungen sind in sich wieder in zwei Komponenten entmischt. (1300x)

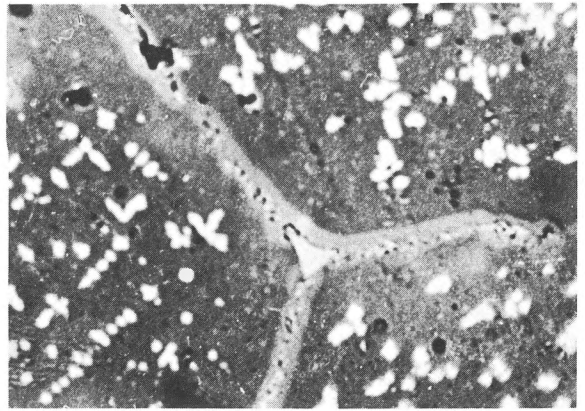


Bild 14

Periklas mit MgFe_2O_4 -Entmischungen. Die peripheren Entmischungen sind durch CO zu FeO reduziert und in Periklas in Lösung gegangen. Magnesitstein aus dem Verschleissfutter eines LD-Konverters. (1200x)

Sulfatbeständigkeit ist für Meerwasser-, Industrie-, Kanal- und Tunnelbauten von grosser Bedeutung. Durch entsprechende Versuche konnte durch nicht-sulfatisch gebundenes Na_2O in Ferrarzementen eine erhebliche Sulfatempfindlichkeit gefunden werden und auch, dass die Sulfatbeständigkeit des Ferrarzementes sofort wieder hergestellt wird, wenn man dem Klinker genügend SO_3 zur Sulfatbindung des Na_2O einverleibt.

Eine weitere beträchtliche Schädigung der Sulfatbeständigkeit von Ferrarzementen ergab sich eben-

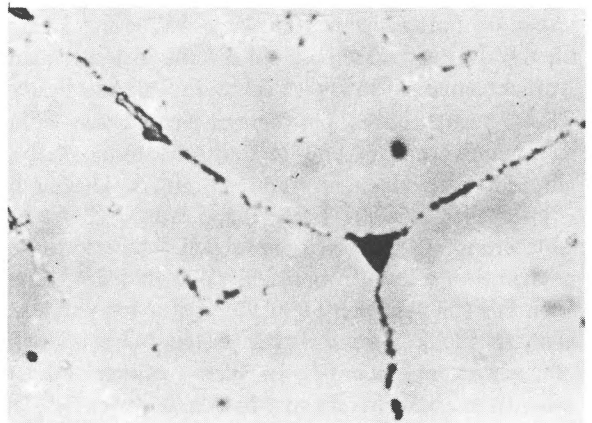


Bild 15

Sämtliche MgFe_2O_4 -Entmischungen sind zu FeO reduziert und in Lösung gegangen. (1200x)

falls *zuerst* durch mikroskopische Untersuchungen. Enthält z.B. der Zuschlagstoff des Betons Glimmerschiefer in erheblichen Mengen, so lagert sich, wenn der Zementstein noch $\text{Ca}(\text{OH})_2$ enthält, in den Glimmerspaltrissen bei Zufuhr gesättigter CaSO_4 -Lösungen Gips ab und treibt die Glimmerschieferteilchen auseinander, Bild 9. Die Gipslösung diffundiert zunächst ohne Gipsabscheidung durch die sehr kleinen Zementsteinkapillaren. Gipskristallisation tritt erst in den wesentlich grösseren Kapillaren der Glimmerspaltrisse und dann spontan ein. Solcher Art können Glimmerschiefer enthaltende Betone aus Ferrarizementen in einem Jahr ein Gipstreiben bis zu +40‰ zeigen!! Im Bild 9 ist der treibende Gips durch H_2O dunkel geätzt, ungeätzt verblieb der aufgeblähte Glimmer. Beide Schadensursachen erklären so manche unerwartete Sulfatschädigung sulfatbeständiger Ferrarizemente.

Viel Untersuchungen^{7) 8)} wurden vor Jahrzehnten zur Klärung des Bursting-Verhaltens (Blähverhaltens) von Chromerzen in feuerfesten Chrommagnesitsteinen vergeblich durchgeführt, bis es wieder auf mikroskopischem Wege gelang, die starken Unterschiede in der Eisenoxydschädigung dieser feuerfesten Chrommagnesitsteine im Siemens-Martin-Ofen zu klären^{9) 10)}. Da die chemisch gebundenen Chrommagnesitsteine wesentlich empfindlicher gegen Eisenoxyd sind, als keramisch gebundene, sei der Vorgang an chemisch gebundenen Steinen betrachtet. Im Bild 10 zeigen bei vierfacher Vergrößerung die hellreflektierenden Chromitkörner eine mehr oder minder starke kataklastische Zerklüftung. Verschlackt man einen derartigen Stein mit " Fe_3O_4 ", dringt dieses nach Bild 11 entlang der Chromitklüfte vor und geht von den Klüften aus in Chromit in Lösung, also vom flüssigen in den festen Zustand über. Die Folge sind die im Bilde 11 verzeichneten Treibrisse. Das Bursting – bzw. Blähverhalten von Chrommagnesitsteinen – ist hierbei unter konstanten Versuchsbedingungen dem Zerdrückungsgrad des Chromerzes direkt proportional. Bei einem " Fe_3O_4 "-Angebot zu Chromit von 1 : 1 blähen Chrommagnesitsteine mit stark zerdrückten Erzen bei 1575°C bis zu 40% linear!

Im Chromit der feuerfesten Steine entmischt bei oxydierendem Brand $(\text{Cr}_2\text{Fe})_2\text{O}_3$ nach Bild 12 in hellreflektierenden Lamellen parallel (111). Kommen diese Lamellen mit FeO , stammend von oxydierenden Fugenblechen, in Berührung, bilden sich diese Lamellen nach Bild 12 (links) sofort in Spinelllamellen um, die FeO -reicher und daher auch stärker reflektierend

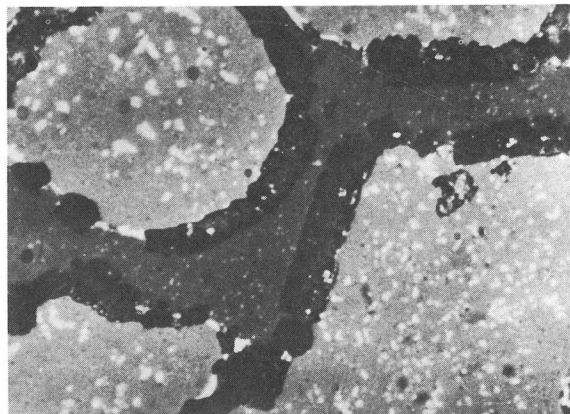


Bild 16

geätzt, mit alkohol. HNO_3 , Hydratation von Periklas beginnend an den Kristalloberflächen. Der neugebildete Brucit = $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ist dunkel gefärbt. Feuerfester Magnesitstein. (1100x)

als der ursprüngliche Chromit sind. Der Unterschied zu den im Bild rechts noch erhaltenen $(\text{Cr}_2\text{Fe})_2\text{O}_3$ Lamellen ist sehr gross. Es liegen hier also Spinellamellen im Spinell vor, die aber nicht Entmischungen sind, sondern die eben geschilderte Entstehung aufweisen.

Der tonerdereiche Chromit z.B. von philippinischen Lagerstätten stammend, entmischt bei oxydierendem keramischen Brand bei 1500°C z.B. homogene Sesquioxide, die während der Abkühlung nach Bild 13 ihrerseits wieder in zwei Komponenten zerfallen, da

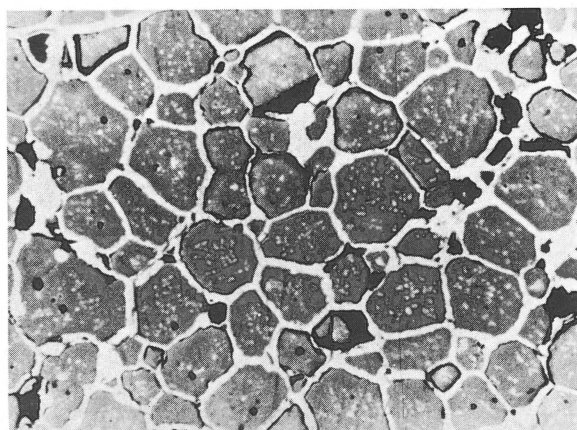


Bild 17

Reichliche Kohlenstoffabscheidung entlang der Periklasgrenzen. Feuerfester Magnesitstein aus dem Dauerfutter eines LD-Konverters. (350x)

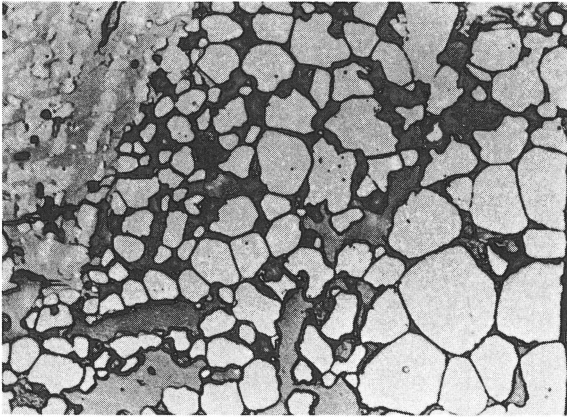


Bild 18

Deutliche Hydratation der Periklase im "kalten" Bereich des Dauerfutters eines LD-Konverters. (200x)

bei 1000°C und darunter im System $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ eine breite Mischungslücke von der Seite $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ausgeht.

Dass Periklaskristalle in feuerfesten Magnesitsteinen viele Fehlstellen enthalten und daher oft ein wesentlich geringeres spezifisches Gewicht aufweisen müssen als wohlgeordnete Kristalle, zeigen die Bilder 14 und 15 aus einem gebrauchten Verschleissfutter eines LD-Konverters. *Bild 14* zeigt bei 1200-facher Vergrößerung grosse Periklaskristalle mit MgFe_2O_4 -Entmischungen. Die an den Periklasoberflächen entmischten MF-Anteile sind durch CO zu FeO reduziert und in Periklas in Lösung gegangen, erkenntlich an der Erhöhung des Reflexionsvermögens der Periklas-

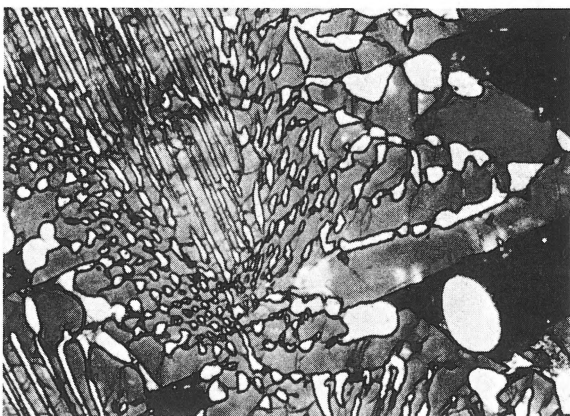


Bild 19

Hellreflektierende Baddeleyit-Einschlüsse in Korund eines Corhart-Zac-Steines. Schwarz ist Glas. (250x)

grenzflächen. Der hellere Bildzwickel in der Bildmitte ist C_2F . *Bild 15* zeigt ein weiter fortgeschrittenes Stadium, die MF-Entmischungen sind völlig verschwunden und haben Hohlräume hinterlassen, ohne dass also das Periklasvolumen sich vergrösserte! Die hell durchleuchtenden Kreuze sind Hohlräume nach MF unter der Schlifffläche.

Feuerfeste Magnesitsteine neigen, wenn sie nicht einer speziellen Behandlung unterzogen wurden, bei Wasserdampfgriff zu Hydratation und Zermürbung.

Wie der Wasserdampfgriff mikroskopisch gesehen erfolgt, ist aus *Bild 16* ersichtlich. An den Periklasoberflächen entstehen Brucitrasen, die die Periklase auseinandertreiben. Hydratationsschäden an feuerfesten Magnesitsteinen durch Vermörtelung oder Wassereinbrüche sind in Industrieöfen genügend bekannt.

Interessant ist in diesem Zusammenhang aber eine Kohlenstoffschädigung eines Magnesitdauerfutters im LD-Konverter. In diesem Fall drang durch Abbrand der Teertränkung des Verschleissfutters CO in kühlere Steinbereiche (etwa 500°C) vor und schied dort kryptokristallen Kohlenstoff ab, fast sämtliche Periklase auseinandertreibend (*Bild 17*). Als weitere Beobachtung ergab sich, dass für die Abscheidung des Kohlenstoffes nicht der vergesellschaftete Magnesiumferrit = MgFe_2O_4 , sondern eine leichte Hydratationsschädigung der Steine durch Mörtelverlegung verantwortlich war, *Bild 18*. > 400°C zerfiel der gebildete Bruzit wieder in ausserordentlich feinkörniges MgO, welches infolge seiner hohen spezifischen Oberfläche auf die Disproportionierung des CO katalytisch einwirkte und so in kurzer Zeit zu den schädlichen Kohlenstoffablagerungen führte.

In Corhart-Zac-Steinen zeigen die Korund- und Baddeleyitkristalle nach *Bild 19* eine orientierte Verwachsung, die entweder auf einen Zerfall einer nur bei hohen Temperaturen beständigen Verbindung zwischen ZrO_2 und Al_2O_3 oder einer Mischkristallphase schliessen lassen. Im bisher bekannten System $\text{ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ist davon keine Andeutung festzustellen. Bei künftigen Untersuchungen dieses Systems sollte man darauf achten. Im *Bild 19* sind ZrO_2 hell, mittelgrau Korund und dunkel die Glasphase.

Unterliegen Schamottesteine der Zuwanderung von Alkalidämpfen in Gitterungen von Siemens-Martin-Öfen, bei denen vornehmlich K_2O zugegen ist, kommt es in der Schamotte nach *Bild 20* zur Bildung von Kalsilit = KAlSiO_4 mit Nephelinentmischungen = NaAlSiO_4 , die im Anschliff nach Ätzung mit alko-

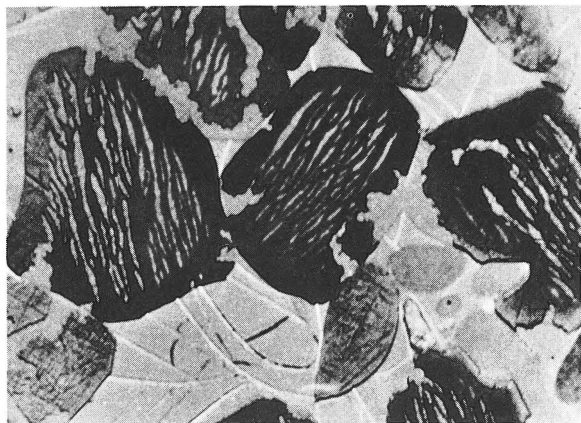


Bild 20

geätzt mit alkohol. H_2SO_4 . Kalsilit mit Nephelinentmischungen als Folge eines Alkaliangriffes auf feuerfeste Schamottesteine einer SM-Ofen-Gitterung. Kalsilit schwarz, Nephelinentmischungen weiss. (700x)

holischer H_2SO_4 wunderbar zu sehen sind. Die lamellaren Entmischungen liegen nach einem Durchlichtpräparat senkrecht zur optischen Achse des Kalsilits, optisch gleich orientiert¹⁰⁾.)

Aus Chromit vermag unter bestimmten Bedingungen Cr_2O_3 zu verdampfen, bei 1500°C $0,2\text{g Cr}_2\text{O}_3/\text{cm}^2$ in 24 Stunden. Aus einem Chromit zusatz eines Glasgemenges verdampfte Cr_2O_3 und ergab in kühleren Bereichen des Glasofens das Cr_2O_3 -Sublimat nach Bild 21.

Grössere Chromitkörner lösen sich in der Glas-

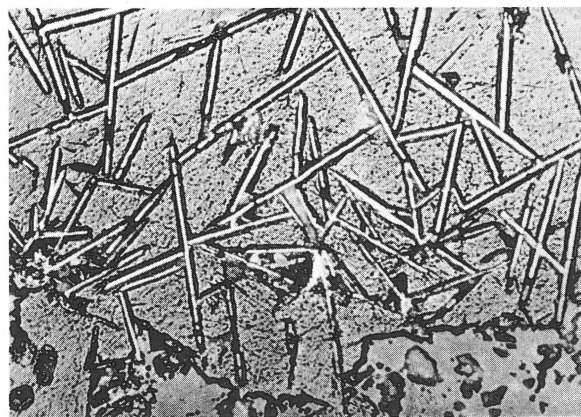


Bild 21

Cr_2O_3 -Sublimat auf Silikaunterlage (unterer Bildrand) aus einem Glasschmelzofen. Die Cr_2O_3 -Tafeln sind aus Präparationsgründen in Polyesterharz eingebettet. (100x)

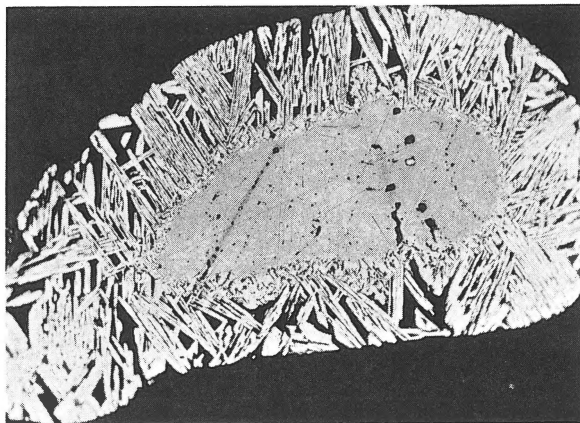


Bild 22

Eskolait-Rasen um ein Chromitsteinchen in einer Glasschmelze (schwarz). (120x)

schmelze schwer auf, weil es infolge der geringeren Löslichkeit des Cr_2O_3 , bei 1500°C nur 5%, zur Bildung eines Eskolaitrasens (Cr_2O_3) um jedes Chromitkorn kommt, Bild 22. Je dicker der Rasen, desto langsamer die Auflösung des Chromites, hier entlang von orientierten Lösungskanälen.

Ähnlich wie Periklas verhält sich Wüstit gegenüber Wasser. Eine römische Rennfeuerschlacke enthielt Wüstit mit Magnetit-Entmischungen und lag etwa 1900 Jahre im feuchten Erdboden. Nach Bild 23 hydratisierte wohl das FeO , nicht dagegen die

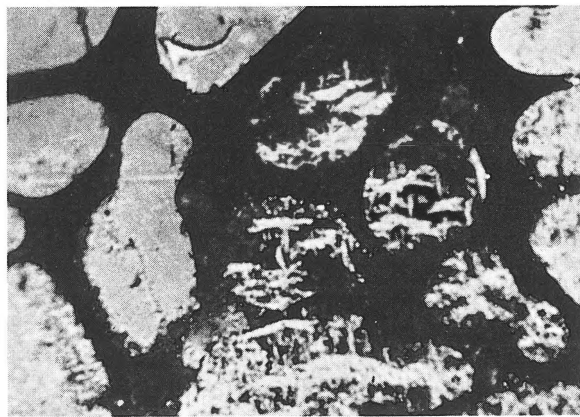


Bild 23

Römische Rennfeuerschlacke. Durch 1900 Jahre Feuchtlagerung im Boden hydratisierten einige "Wüstitkugeln", nicht dagegen ihre FeFe_2O_4 -Entmischungen. (1200x)

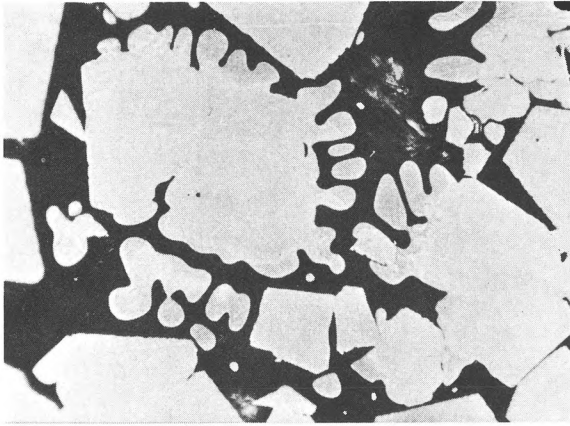


Bild 24

Ölimmersion, Feinerzsinter von Donawitz. Aus Magnetit entstehen rundlich gelappte Wüstite, mit etwas geringerem Reflexionsvermögen. Fe_2SiO_4 ist schwarz. (600x)

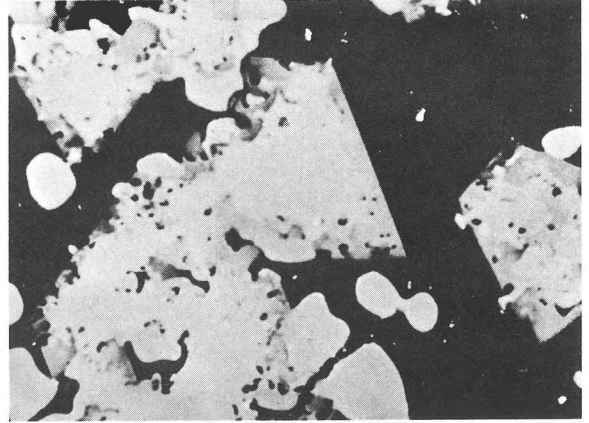


Bild 26

Ölimmersion. Feinerzsinter aus Völklingen. Das aus Magnetit gebildete FeO wird durch Al_2O_3 der silikatischen Umgebung zu Herzynit = FeAl_2O_4 umgesetzt. (1000x)

Magnetit-Entmischungen. Das hydratisierte FeO ging zum Teil mit den wahrscheinlich humussaurer Wässern ab, zurücklassend eine Gelsubstanz mit den Magnetitentmischungen in der ursprünglichen Orientierung.

Reizvoll zu beobachten ist das Reduktionsverhalten von Magnetit zu FeO in gesinterten Feinerzen verschiedener Zusammensetzung. In einem Feinerzsinter von Donawitz bildete sich Wüstit aus Magnetit, da das Feinerz SiO_2 -arm und seine Silikatschmelzen schon FeO gesättigt waren, Bild 24. Im Falle eines

sauren Erzes aus Salzgitter ging das neugebildete FeO in der sauren Schmelze sofort in Lösung, Bild 25, löcherartige Magnetite hinterlassend. Die im Bild dunkle silikatische Glasphase ist noch nicht FeO-gesättigt. Das Feinerz von Völklingen enthielt relativ viel Al_2O_3 . Bei der Reduktion des Magnetits bildete sich im Reaktionsaustausch aus dem neu entstandenen FeO sofort Herzynit = FeAl_2O_4 , im Bild 26 schöne oktaedrische Begrenzungen liefernd. Die umgebende, im Bild schwarze Grundmasse ist Glas.

Nicht alltäglich dürfte die nächste nur mikrosko-

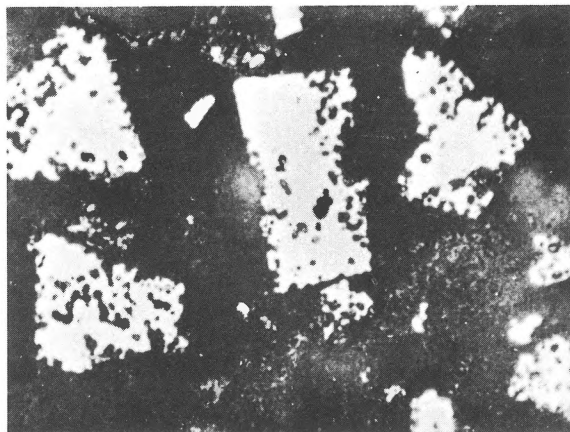


Bild 25

Ölimmersion. Feinerzsinter von Salzgitter. Das aus Magnetit gebildete FeO ging sofort in der sauren Umgebung in Lösung, löcherige Magnetite hinterlassend. (800x)

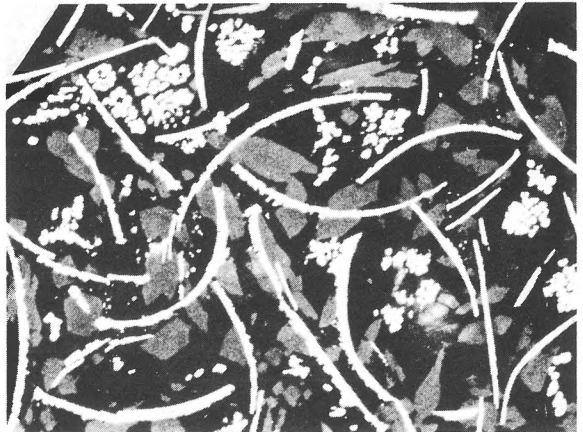


Bild 27

Gebogene Delafosit-Kristalle einseitig mit Magnetit bewachsen. Schwarz ist Glas, weisse Kristallagglomerate sind Cu_2O und grau Silikate. Schlacke aus einem Wirebarofen. (350x)

pisch im reflektierten Licht zu beobachtende Erscheinung sein. In einer Schlacke aus einem Cu-Wirebarofen fanden sich gebogene Delafossit-Tafeln = CuFeO_2 vor, die einseitig mit Magnetit = FeFe_2O_4 bewachsen waren, *Bild 27*. Während der Abkühlung der Schlacke, aber noch im flüssigen Zustand, kam es zu bimetallartigen Krümmungen durch die gegenüber Delafossit-geringere thermische Ausdehnung (hier Schrumpfung) des Magnetits. Das Bild enthält darüberhinaus Cu_2O , Silikatphasen und Glas (schwarz).

Allein aus mikroskopischen Beobachtungen lässt sich schon ableiten, dass FeO-haltiger Branntkalk träger hydratisiert als reines CaO , eventuell mit analogen C_2F -Gehalten¹²⁾ vergesellschaftet und dadurch Kalktreiben im Branntkalk möglich wird¹³⁾. *Bild 28* zeigt nämlich in einer LD-Konverterschlacke primäre und zonare (Ca, Fe, Mn)O-Mischkristalle, die im Kern reinem CaO entsprechen und durch Wasser zu hellerreflektierenden und damit FeO-reicheren Peripherie hin wesentlich "langsamer" ätzbar sind. Das Bild zeigt überdies leistenförmige C_3S -Kristalle und ein (C_2F -f- C_2S)-Eutektikum.

Schon wiederholt sind in der Literatur Hinweise auf eine Löslichkeit von Merwinitt = C_3MS_2 in C_2S gegeben worden. *Bild 29* zeigt Entmischungen von C_3MS_2 in C_2S aus einer Siemens-Martin-Schlacke¹⁴⁾¹⁵⁾. Dasselbe ist auch in feuerfesten Magnesitsteinen mit $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ -Bereichen von 1,53 bis 1,80 zu finden.

Auf relativ einfache Weise lassen sich in günstigen Fällen die Grenzen einer Mischungslücke eines Zweistoffsystems ermitteln. Man erkennt in *Bild 30* rechts unten in dem Sulfideinschluss eines Giessknochens für Stahlguss im Kern einen Mn-reicheren, isotropen und angrenzend einen manganärmeren deutlich anisotropen hellerreflektierenden Mischkristallbereich. Die beiden Bereiche befinden sich miteinander im Gleichgewicht. Mit Hilfe des Reflexionsvermögens und dessen molarer Beziehung zur Zusammensetzung ergaben sich die Grenzen für die Mischungslücke:

76 Mol.-% FeS 33% Reflexionsvermögen (isotrop)
88 Mol.-% FeS 35% Reflexionsverm. (anisotrop)

Die Mischungslücke liegt also zwischen 33 und 35% Reflexionsvermögen, darüber und darunter sind in einem sulfidhaltigen Gusseisen sämtliche Zwischenwerte von 21 bis 33% und von 35 bis 37% zu finden, da die Sulfideinschlüsse im Stahlguss nie einheitlich zusammengesetzt sind.

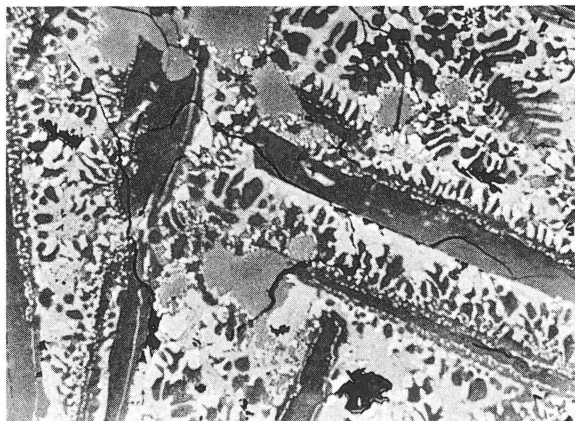


Bild 28

LD-Konverterschlacke, ungeätzt. Leistenförmiges C_3S , kugelförmige (Ca, Fe, Mn) O-Mischkristalle, zonar gebaut. Die helle Peripherie ist durch H_2O "langsamer" ätzbar, C_2F -f- C_2S -Eutektikum. (300x)

Die Mischungslücke, aufgenommen an Hand von Abkühlungskurven ist bisher für 1173°C in Gewichtsprozenten zwischen 98 und 75% FeS bekannt. Diese Zahlen widersprechen den direkten Beobachtungen.

Für die Betontechnologie bzw. die Theorie der Zement erhärtung von Interesse ist der Ablauf der Hydratationsvorgänge der Zementklinkerminerale. Sie

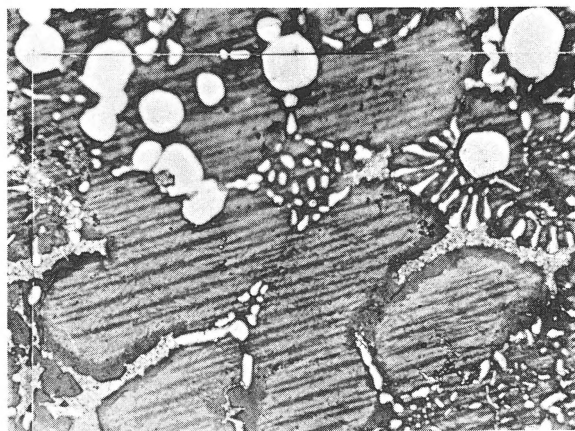


Bild 29

geätzt mit HF 1 : 10. Grosse C_2S -Kristalle mit C_3MS_2 -Entmischungen (C_2S dunkel, C_3MS_2 grau, in sich lamelliert) weiss feinkörnig Wüstit, helle grosse "Kugeln" sind (Mg, Mn) O. SM-Schlacke mit

$$\frac{\text{CaO}' \cdot 100}{\text{CaO} + \text{SiO}_2} = 64. \quad (600x)$$

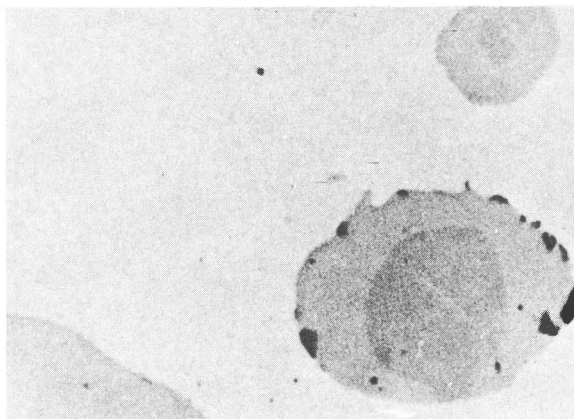


Bild 30

Giessknochen mit (Fe, Mn)S (dunkelgrau) und (Fe, Mn)S (hellgrau), im Bild rechts unten zonar durch eutektische Ausscheidung. (1130x)

lassen sich in einigen Fällen unter günstigen Bedingungen mikroskopisch verfolgen. Bild 31 zeigt, dass aus C_3S durch Ionendiffusion $Ca^{2+} \rightleftharpoons 2H^+$ zunächst sehr schwach reflektierende und höchst instabile, nur intermediär existierende Pseudomorphosen aller Voraussicht der Zusammensetzung $(Ca_3H_6)Si_2O_{10}$ mit optisch gleicher Orientierung entstehen. Diese Pseudomorphosen lösen sich, wenn flüssiges Wasser im Beton noch vorhanden ist (Regelfall) sofort auf und



Bild 31

geätzt mit alkohol. HNO_3 . Hydratationsbeginn bei C_2S durch $Ca^{2+} \rightleftharpoons 2H^+$ und Bildung von höchstinstabilen $(Ca_3H_6)Si_2O_{10}$ -Pseudomorphosen nach C_3S (durch Ätzung dunkel). "Zwischenmasse" ist $C_4AF + C_3A$. Detail aus einem Zementstein. (800x)

scheiden benachbart sich als Tobermorit = $Ca_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$, der Festigkeitsträger des Betons, ab. Im Falle kein Wasser mehr zur Verfügung steht, zerfallen die Pseudomorphosen in ein feines Granulat von $< 0,5 \mu$ Teilchengröße. Ähnliches Verhalten zeigt auch das C_2S , nicht dagegen C_3A oder C_4AF .

Am Ende der Ausführungen wäre es mir ein Anliegen zu betonen, dass die Mineralogie die Aufgabe nicht allein in der Schaffung von Grundlagen sehen darf, sondern auch das Ziel haben muss, diese Grundlagen für die industrielle Erzeugung gleichsam zu übersetzen, damit sie nutzbar werden. Auch ist die Existenz einer technischen Mineralogie gegenüber der Petrographie oder Kristallographie heute von besonderer Bedeutung. In unzähligen Wissensgebieten der Technik könnte der Mineraloge wertvolle Arbeit leisten. Der Mineraloge darf die Arbeiten aber nicht von Laboranten ausführen lassen, denn dann werden wichtige Erkenntnisse nicht entstehen!

LITERATUR

- (1) Trojer, F. (1962) – Beiträge zur Kenntnisse der Kristallphasen P_2O_3 und Ti_3O_5 . Radex-Rundschau, H.4, S. 212-218.
- (2) Trojer, F. (1966) – Zur Optik der Verbindung $KFeS_2$. Ber.Deutsch.Keram.Ges. 43, S. 101-102.
- (3) Trojer F. (1961) – Futterzerstörungen durch Alkalisulfid und Sulfatphasen im Zementrotierofen. Radex-Rundschau, H.2, S. 546-552.
- (4) Gille, F., Dreizler, I., Krämer, H. und Woermann, E. (1965) – Mikroskopie des Zementklinkers, Betonverlag GmbH, Düsseldorf, S. 47.
- (5) Trojer, F. (1966) – Der gegenwärtige Stand des Phasenaufbaues der Portlandzement. Zement-Kalk-Gips, nr. 5, S. 207-215.
- (6) Schröder, F. (1967) – Untersuchungen der hydraul. Eigenschaften von Hochofenschlacken, Vortrag auf der Diskussionstagung "Petrographie von Schlacken und Zementen", 12 u. 13 Okt., Leipzig.
- (7) Lovell, G.H.B., Rigby, G.R. und Green, A.T. (1946) – Third Report on Refr. Material, The Iron and Steel Institute, London.
- (8) Zerkow, S. u. Davis, H.M. (1946) – Testing of chrome – magnesite brick for resistance to iron oxide bursting. Journ. Amer. Ceram. Soc., p. 15-20.
- (9) Trojer, F. (1951) – Der Einfluss der Chromerzstruktur auf das Bursting der Chrommagnesietsteinen. Radex-Rundschau, S. 160-164.
- (10) Trojer, F. (1956) – Zur Kenntnisse des Eisenoxys und Alkaliburstings an grob keramischen Baustoffe. Radex Rundschau, S. 189-196.

- (11) Trojer, F. (1960) – Eskolait in Glasschmelzen – Mikroskopie, (Wien), Nr. 15, H. 1/2.
- (12) Trojer, F. (1963) – Die oxydischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte, E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart.
- (13) Zur Stassen, H. und Schmitt, C.H. (1962) – Über “Kalktreiben”, “überbrannten” Kalk und das System $\text{CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ – Tonindustrie Zeitung, 10 s. 222-226.
- (14) Trojer, F. (1947) – Die Schnellbestimmung der Basizität der basischen Siemens-Martin-schlacken mit Hilfe ihrer mineralparagenesen; Berg- und Hüttemänn. Monatshefte 92. S. 35-49.
- (15) Trojer, F. (1949) – Zur Kenntnisse des Merwinlits; Radex-Rundschau 1, S. 22-29.
- (16) Trojer, F. (1964) – Zement und Beton, nr. 29, S. 1-5.