

**Tätigkeitsbericht**  
**des Arbeitskreises Rietveldanalyse**  
**der GDCh-Fachgruppe Bauchemie**

Im Arbeitskreis haben die folgenden Institutionen und Personen mitgewirkt:

TU München (Initiatoren):	Johann Plank Roland Sieber Wolfram Müllauer Victoria Leno
Aqura GmbH:	Kurt Kunzmann
BASF:	Christoph Hesse Peter Schwesig
Bauhausuniversität Weimar:	Holger Kletti Adrian Simon Stefan Stäblein
CALUCEM:	Markus Schmid
Dyckerhoff AG:	Markus Paul
Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt:	Florian Deschner
FLSmidth & Co. A/S:	Birgitte Lodberg Pedersen
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg:	Daniel Jansen Christopher Stabler
HeidelbergCement Technology Center GmbH:	Fritz Hofmann
Hochschule Bonn-Rhein-Sieg:	Steffen Witzleben
Karlsruher Institut für Technologie:	Astrid Hirsch Jens Glowacky Jörg-Detlef Eckhard
Knauf:	Nina Krawtschenko Christian Engert
Lhoist:	Ulrike Petersen
Röntgenlabor Dr. Ermrich	Martin Ermrich

Schwenk Zement KG:

Sebastian Wistuba

Sika:

Grit Tzschichholz  
Emmanuel Galucci

ThyssenKrupp Polysius AG:

Michael Enders

TU Bergakademie Freiberg:

Torsten Westphal

TU Clausthal:

Michael Zellmann

Verein Deutscher Zementwerke gGmbH:

Roland Pierkes  
Natalja Dietrich

## **Zusammenfassung**

Der Arbeitskreis hat sich das Ziel gesetzt, soft- und hardwareunabhängige Empfehlungen für die quantitative Phasenanalyse von Portlandzement mittel der Rietveldmethode zu erarbeiten. Der Arbeitskreis hat sich deshalb mit portlandzementspezifischen Fragen zur Probenvorbereitung und –präparation, zu geeigneten Strukturdaten und deren Verfeinerungsgrenzen beschäftigt.

Der Arbeitskreis hat sich auf einen Satz von vierzehn Phasen verständigt, die bei einer allgemeinen Phasenanalyse von Portlandzement zu berücksichtigen sind. Die empfohlene Vorgehensweise wurde in einem Ringversuch erfolgreich getestet. Die Ergebnisse zeigen ferner, dass hard- und softwareunabhängig keine weitere Verbesserung hinsichtlich der Ergebnisstreuung bei Interlaborvergleichen zu erwarten ist.

## **Inhalt**

1. Einleitung	5
2. Probenaufbereitung und Präparation	6
3. Messbedingungen, Geräteeinstellungen und Verfeinerungsparameter	9
4. Ergebnisse des Ringversuchs	11
5. Empfehlungen zur Durchführung einer quantitativen Phasenanalyse	13
6. Schlussfolgerungen	17
7. Literatur	17
Anhang: Diagramme zu Ringversuchsergebnissen (gesonderte Datei)	

## 1. Einleitung

Zur quantitativen Bestimmung des Phasenbestandes von hydraulischen Bindemitteln wird in der Zementindustrie die Röntgenpulverdiffraktometrie mit anschließender Rietveld-Analyse angewendet. Durch vergleichende Untersuchungen an Roh- und Ausgangsstoffen, Klinkern und Zementen lassen sich Veränderungen in der Phasenzusammensetzung des Materials bestimmen. Einzelne Werke sind heute in der Lage, die Daten der röntgenographischen Phasenuntersuchungen nicht nur zur Qualitätskontrolle, sondern auch zur Steuerung des Produktionsprozesses zu verwenden.

Anders verhält es sich mit der Bestimmung absoluter Phasengehalte und mit dem Vergleich von Ergebnissen aus Röntgenbeugungsanalysen verschiedener Laboratorien. So zeigen Ringversuche zur Vergleichsgenauigkeit, dass die Rietveld-Methode bis heute mit hohen analytischen Unsicherheiten behaftet ist (Stutzman, León-Reina *et al.*, ...). Über die Zementnormen hinausgehende Anforderungen an die Phasenzusammensetzung lassen sich deshalb derzeit weder sinnvoll vereinbaren noch überwachen.

Die Fachgruppe Bauchemie der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) hat unter Leitung von Prof. Plank (TU München) einen Arbeitskreis eingerichtet, der sich mit der Rietveld-Analyse von Portlandzementen und Portlandzementklinkern befasste. Durch den Erfahrungsaustausch von Fachleuten aus Industrie, Dienstleistungslaboratorien, Verbänden und Hochschulen sollten systematische oder materialspezifische Fehlerquellen aufgedeckt werden. Ziel war es, eine allgemeingültige Verfahrensanleitung zu formulieren, deren Anwendung zu einer Minimierung der Messunsicherheit und somit zu einer verbesserten Vergleichsgenauigkeit von Rietveld-Analysen unterschiedlicher Laboratorien führt. Es wurde versucht, alle verfügbaren Methoden der Aufbereitung, Messung und Auswertung zu berücksichtigen.

Folgende Teilschritte der Analyse wurden betrachtet:

- Probenaufbereitung und Präparation,
- Messbedingungen und Geräteeinstellungen,
- Auswahl von geeigneten Kristallstrukturdaten,
- Startwerte und Grenzen der Strukturverfeinerungen.

Der Erfahrungsaustausch zeigte, dass Rietveld-Analysen mit sehr unterschiedlichem Aufwand betrieben werden können. Bei einfachen Fragestellungen können die an manuell präparierten Zementpulvern gemessenen Beugungsdiagramme mit einer vordefinierten Routine ausgewertet werden. Bei komplexen Fragestellungen kann zudem die Verfeinerung von Strukturparametern, die ergänzende röntgenographische Messung von chemisch extrahierten Zementphasen oder das Einbinden von Untersuchungsergebnissen aus anderen Prüfverfahren erforderlich sein. Dies erfordert eine fachspezifische Qualifikation und Laborausstattung.

Der Arbeitskreis verständigte sich darauf, nur Vorschläge zur Erstellung möglichst robuster, von den unterschiedlichen Laborbedingungen unabhängiger Auswerteroutinen ohne manueller Nachbearbeitung zu erstellen. Ergänzend zur Sammlung von Erfahrungswerten wurden einzelne Studien zur Aufbereitung, Messung und Auswertung sowie ein Ringversuch durchgeführt.

## **2. Probenaufbereitung und -präparation**

Die Probenpräparation ist bei der Röntgenbeugung an Pulverproben eine wichtige Tätigkeit. Sie erfordert Übung und Sorgfalt. In der Rietveld-Analyse ergibt sich eine besondere Herausforderung aus den Zielen:

- eine ausreichende Partikelstatistik zu erreichen,
- eine repräsentative Probe zu erhalten,
- mechanisch instabile kristalline Phasen des Klinkers und der Zemente nicht zu zerstören,
- und eine ausreichende Auflösung der Beugungsreflexe zur Quantifizierung zu gewährleisten.

Die Probenvorbereitung unterteilt sich in Probenzerkleinerung/Mahlung und eine gerätespezifische Präparation. Für die Rietveld-Analyse an Zementen werden überwiegend Geräte mit Bragg-Brentano-Geometrie verwendet. Daher wird hier alleine die Herstellung von flachen Proben diskutiert.

### **2.1. Allgemeines zur Probenaufbereitung**

Zurückgehend auf Klug & Alexander (1974) wird der optimale Korngrößenbereich für die quantitative Phasenanalyse mit 1 - 10  $\mu\text{m}$  angegeben (Young 1993, Jenkins & Snyder 1986, McClusker et al. 1999, Bish & Reynolds 1989). Dieser enge Feinheitsbereich ist nur durch eine nasse Vermahlung (z.B. in Isopropanol), Abtrennen des Mahlprodukts und Nachfeinen des groben Rückstands erreichbar. In der Praxis haben sich andere Zielfeinheiten (in der Regel feiner 30  $\mu\text{m}$ ) bewährt (Enders 2005, 2007). Korngrößenverteilungen in diesem Bereich können mit Kugel-, Mörser-, Stab- oder Scheibenschwingmühlen erzielt werden.

Als Beispiel wird hier ein Zement CEM I 42,5 R nach unterschiedlichen Mahldauern in einer Stabmühle unter Isopropanol angeführt. Dargestellt sind die Partikelgrößenverteilungen (Lasergranulometer) des Zementes und der Mahlprodukte nach Mahldauern von 2 min, 5 min und 10 min (Abb. 1). Das Ausgangsmaterial liegt vollständig  $< 50 \mu\text{m}$  vor und weist einen Median ( $x_{50}$ ) bei ca. 9  $\mu\text{m}$  auf. Abhängig von der Mahldauer nimmt der Anteil von Teilchen  $> 30 \mu\text{m}$  ab. Nach 10 Minuten sind alle Teilchen bis auf  $< 30 \mu\text{m}$  zerkleinert.

Es zeigt sich aber auch, dass die intensive Vermahlung zu einem erhöhtem Anteil von Partikeln  $< 1 \mu\text{m}$  führt. Dies bewirkt eine Verbreiterung der Beugungsreflexe (Jenkins & Snyder 1996, Abb. 2, Abb. 3).

Die daraus resultierende geringere Auflösung der Beugungsreflexe beeinträchtigt die Quantifizierung des Phasenbestandes. Hiervon ist besonders die Bestimmung des Verhältnisses von  $\text{C}_3\text{S}$  zu  $\text{C}_2\text{S}$  betroffen.

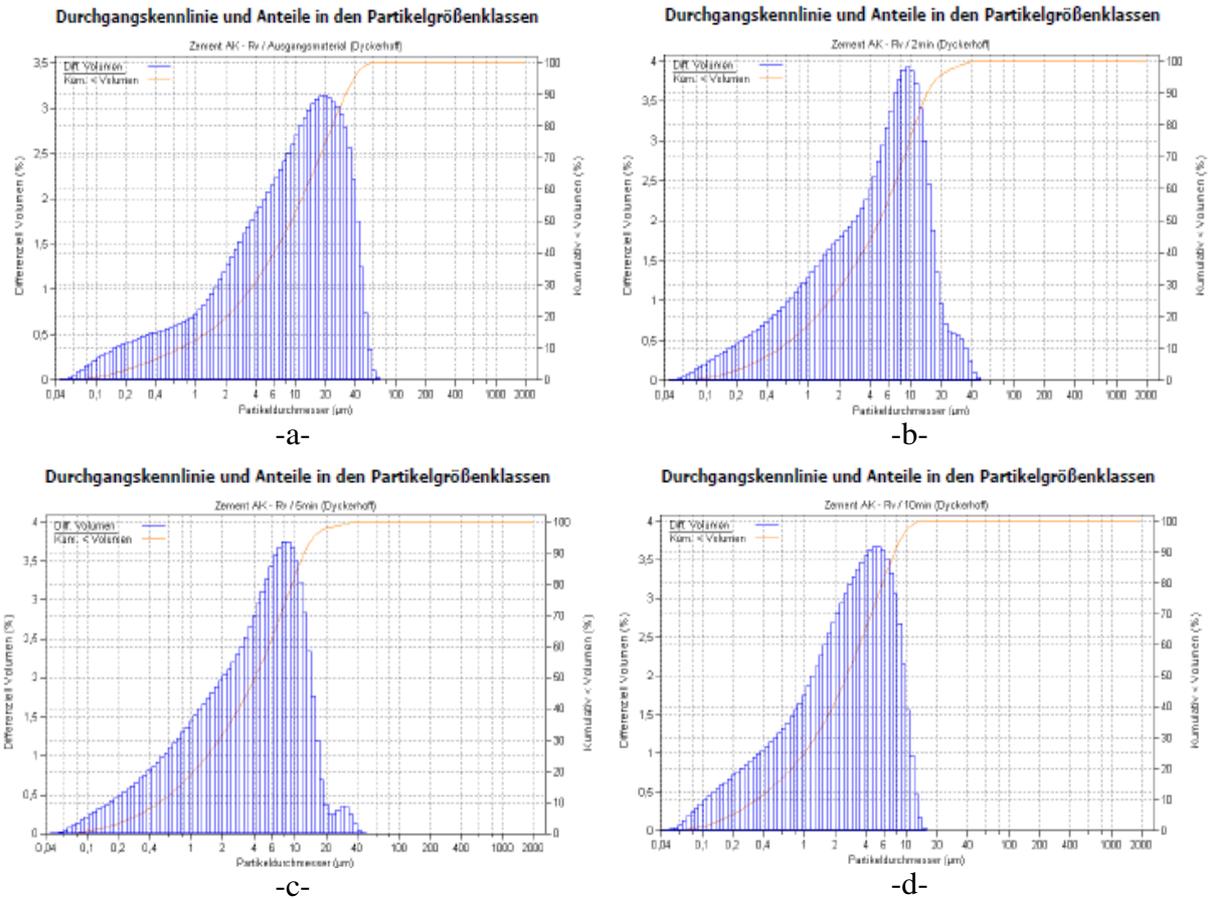


Abb. 1: Partikelgrößenverteilung eines CEM I 42,5 R; im Anlieferungszustand (a) sowie nach Mahldauern von 2 min (b), 5 min (c) und 10 min (d) in einer Stabmühle und unter Isopropanol

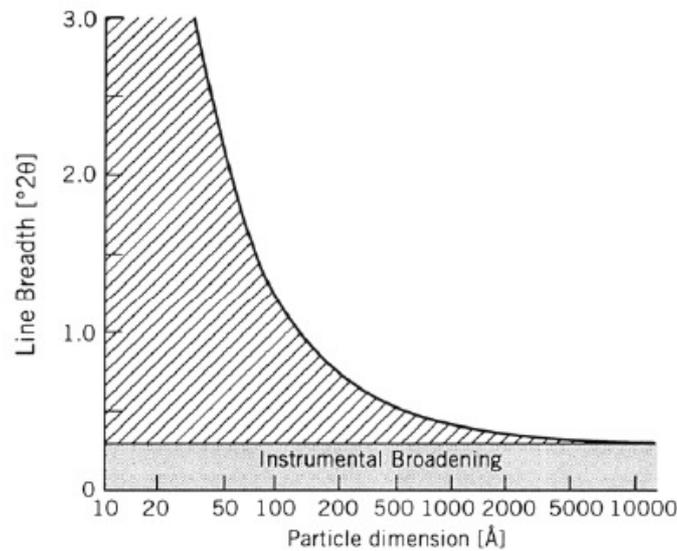


Abb. 2: Zusammenhang von Partikelgröße und Reflexverbreiterung (Jenkins & Snyder 1996)

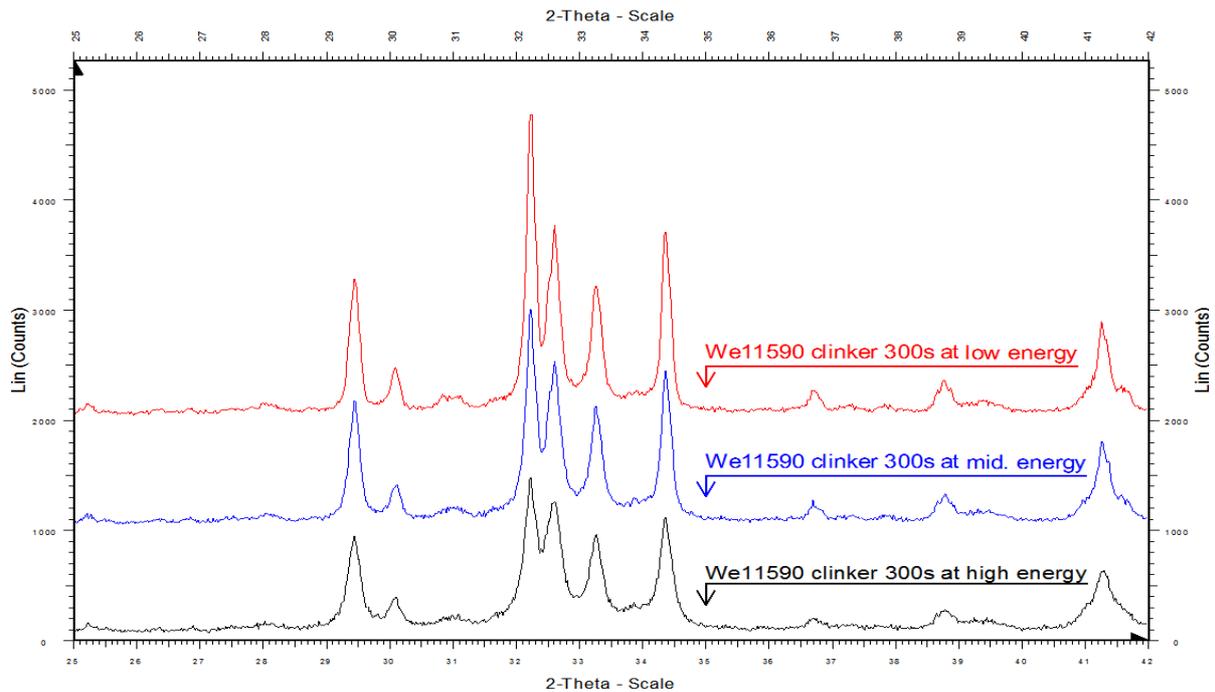


Abb. 3: Einfluss der Mahlintensität bei der Klinkeraufbereitung auf die Beugungsreflexe in einem Röntgendiffraktogramm (Enders, 2007). Die geänderten Intensitätsverhältnisse im Bereich  $32-33^\circ 2\theta$  führen zu einer  $C_2S$  Überbestimmung.

## 2.2. Einfluss auf den Phasenbestand

Neben diesem Einfluss des Mahlvorganges auf die Partikelgrößenverteilung, kann auch ein Einfluss auf den Phasenbestand beobachtet werden. Als bekanntes Beispiel ist Gips zu nennen, der in Mahlaggregaten eine Amorphisierung oder eine Entwässerung zu Bassanit (Halbhydrat) bis hin zum Anhydrit erfahren kann. Unter Verwendung einer „Mahlhilfe“, z.B. Isopropanol, kann dieser Effekt verringert werden. In einem Versuch wurde sowohl trocken als auch mit Isopropanol in einer Kugelmühle mit verschiedenen Mahldauern gemahlen (5 min, 15 min, 35 min und 65 min). Der im Ausgangsmaterial (ohne Mahlung) ermittelte Gipsanteil betrug ca. 3,5 Gew.-%. Nach 65 min trockener Mahlung werden nur noch Gehalte deutlich unter 1 Gew.-% bestimmt. Bei Mahlversuchen mit Isopropanol blieb der Gipsgehalt dagegen weitgehend unverändert.

Es muss hier jedoch betont werden, dass die Vermahlung in Isopropanol ebenso wie Mahldauern in der Größenordnung  $> 5$  Minuten für die industrielle Praxis, wie z.B. die Prozesskontrolle, ungeeignet sind. In Industrieanwendung werden bis zu 20 Zementproben/h oder 10 – 12 Klinkerproben/h präpariert. Hierfür kommen aufgrund der aufwendigen Trocknung und der Feuer-/Explosionsgefahr durch organische Lösungsmittel nur trockene Mahlverfahren und automatisierte Labormühlen in Frage.

Im Labor sind an geeigneten Proben Aufbereitungsversuche nach manuellen und gegebenenfalls automatisierten Verfahren durchzuführen. Die Wahl der Methode sollte hinsichtlich eines minimalen Informationsverlustes aus dem Diffraktogramm erfolgen.

Als allgemeiner Hinweis kann an dieser Stelle gelten, dass Portlandzemente der Festigkeitsklasse 52,5 aufgrund geringer Siebrückstände  $R_{45\mu m}$  direkt präpariert werden können. Zemente niedriger Festigkeitsklassen (32,5 bzw. 42,5) weisen meist höhere Rückstandswerte  $R_{45\mu m}$  auf und sind in der Regel durch Mahlung weiter aufzubereiten.

### **2.3. Entscheidung für Ringversuch**

Im Rahmen des AK Rietveld wurde beschlossen, im Ringversuch auf eine Mahlung zu verzichten.

### **2.4 Präparation**

Der nächste wichtige Schritt bei der Probenvorbereitung besteht in der Beschickung des Probenträgers. Bei der Messung in Reflexion kann in der Regel zwischen drei Methoden unterschieden werden:

- Vorderseitiges Einbringen des Pulvers und anpressen; es wird die gepresste Seite bestrahlt („Front-Loading“)
- Rückseitiges Einbringen und Anpressen des Pulvers; es wird die Unterseite bzgl. des Pressens bestrahlt („Back-Loading“)
- Automatische Presssysteme verschiedener Hersteller; meist vergleichbar „Back-Loading“

Bei der Präparation kann sehr leicht eine Vorzugsorientierung von Komponenten mit anisotropen Formen, z.B. Gips, erzeugt werden. Dies führt zu einer Veränderung der zu erwartenden Beugungsintensitäten einzelner Reflexe. Dieser Einfluss kann durch den Präparator verstärkt werden. „Back-Loading“ ist in dieser Hinsicht weniger sensibel als „Front-Loading“.

Der Einfluss von Vorzugsorientierungen kann bei der Rietveld-Analyse durch entsprechende Algorithmen (March-Dollase, Spherical Harmonics) berücksichtigt werden. In der Praxis hat sich die Anwendung der March-Dollase-Korrektur bewährt. Bei automatischer Präparation empfiehlt es sich, die March-Dollase-Parameter insbesondere für die Sulfatträgerphasen Gips, Bassanit und Anhydrit durch Versuch zu bestimmen und in der Folge in der Rietveld-Analyse zu fixieren (Enders 2005).

Für die manuelle Präparation wird das Back-Loading Verfahren vorgeschlagen. In der Industrieanwendung bei hohem Probendurchsatz hat sich die automatisierte Präparation in 51mm Stahlringe durchgesetzt. Hier kommt in der Regel eine Kombination aus Front-Loading und Back-Loading Technik zum Einsatz; der Probenträger wird von oben gefüllt und anschließend gegen eine oben liegende Andruckplatte gepresst. Komplettlösungen werden von verschiedenen Herstellern angeboten.

## **3. Geräteeinstellungen und Verfeinerungsparameter**

Ein Diffraktogramm lässt sich als eine Überlagerung von Einflüssen der Gerätekonfiguration, der gewählten Messbedingungen und der Probe selbst beschreiben. Für die Verfeinerung müssen diese drei Gruppen von Größen direkt oder indirekt parametrisiert werden.

Der Arbeitskreis hat sich zu Anfang auf folgenden Prämissen verständigt:

- Hardwareunabhängigkeit: Es werden keine Empfehlungen hinsichtlich zu verwendender oder nicht zu verwendender Geräte oder Komponenten gemacht. Es können daher auch keine konkreten Empfehlungen zu den Geräteeinstellungen gemacht werden. Labore müssen jedoch

sicherstellen, dass Geräte und Einstellungen vor Ort für die Rietveld-Analyse geeignet sind. Bei Bedarf sollten die Gerätehersteller geeignete Einstellungen empfehlen können.

- Softwareunabhängigkeit: Es werden keine Empfehlungen hinsichtlich zu verwendender oder zu meidender Rietveld-Software gemacht. Jede Rietveld-Software wird als prinzipiell geeignet angesehen. Im Arbeitskreis kamen Topas, HighScore Plus, Siroquant und BGMN/Autoquan zur Anwendung. Für die Verfeinerung werden in den Programmen zwei Berechnungsansätze genutzt, Berechnung mittels Profilformfunktionen oder mittels Fundamentalparametern. Diese verschiedenen Berechnungsansätze erlauben keine Formulierung einer allgemeingültigen Verfeinerungsstrategie. Einheitliche Ansätze sind nur für die Parametrierung der Elementarzellen und Vorzugsorientierungen möglich.

- Ermittlung von Phasengehalten in Portlandzementen und -klinkern: Verfeinerte Strukturparameter sind Mittel zur Bestimmung der Phasengehalte. Eine Analyse struktureller Unterschiede ist nicht das Ziel.

Die Empfehlungen für Vorgehensweisen und Parametergrößen wurden in einem mehrstufigen Prozess erarbeitet. In einem ersten Schritt wurden Erfahrungen ausgetauscht und Literaturquellen zu Rate gezogen. Nachdem der Arbeitskreis sich auf Vorgehensweisen und Parametersätze geeinigt hat, wurden Testanalysen durchgeführt. Die Ergebnisse wurden für Optimierungen genutzt. Die optimierten Vorgehensweisen und Parametersätze wurden dann in einem Ringversuch getestet und bestätigt. Aus den optimierten Vorgehensweisen und Parametern konnten dann die Empfehlungen formuliert werden.

### **3.1 Geräteeinstellungen**

- Probenträger und Blenden müssen aufeinander abgestimmt werden. Der Probenträger muss eine repräsentative Menge an Probenmaterial aufnehmen können. Die Probenmenge muss ferner die Bedingungen für Pulverdiffraktometrie erfüllen. Die Blendeneinstellungen sind so zu wählen, dass eine Überstrahlung vermieden wird.

- Der Messbereich sollte die Reflexlagen der maßgeblichen Reflexe aus den Zementhauptphasen erfassen mindestens den zur Rietveldanalyse empfohlenen Auswertebereich umfassen.

- Die notwendige Messzeit hängt vom Zustand und Betrieb der Röntgenröhre, von der Messanordnung (Blenden, Detektor etc.), von der Präparation und der Zusammensetzung der Probe und letztlich auch vom Ziel der Auswertung ab. Als Faustregel kann gelten, dass der Hauptreflex der zu quantifizierenden Hauptphasen absolute Zählraten von nicht weniger als 3000 Impulsen haben sollten. Zur Quantifizierung von Nebenphasen muss die Zählzeit gegebenenfalls erhöht werden.

- In der Literatur werden Schrittweiten gefordert, die zu wenigstens fünf Messpunkten ab der Halbwertsbreite der Reflexe führen. Als Faustformel genügt für die Messung von Zement- und Klinkerproben eine Schrittweite von  $0,02^\circ$ .

- Der Auswertebereich (und damit indirekt der Messbereich) wirkt sich im Zusammenspiel mit der Definition des Untergrundes auf die Ergebnisse der Verfeinerung aus. Es wird ein

Auswertebereich von  $10 - 65 \text{ } ^\circ 2\theta \text{ Cu K}\alpha_{1,2}$  empfohlen. Ein entsprechend gewählter Messbereich ist ausreichend.

### **3.2 Verfeinerungsparameter**

Durch geringe Ungenauigkeiten insbesondere in der manuellen Probenpräparation kann die Probe bei der Messung geringfügig unter- oder oberhalb der justierten Messebene liegen. Hieraus resultieren winkelabhängige Verschiebungen der Reflexlagen. Dieser Parameter sollte zur Verfeinerung freigegeben werden.

Die Form des Untergrundes wird von Messbedingungen, Geräteeinstellungen und der Probenzusammensetzung beeinflusst. Die Anpassung des Untergrundes ist softwarespezifisch. Gemäß den gewählten Prämissen können daher keine konkreten Empfehlungen zur Untergrundsanpassung formuliert werden. Ein gängiges Verfahren zur Beschreibung des Untergrundes besteht in der Verwendung Chebyshev'scher Polynome, wobei eine möglichst niedrige Ordnung (z. B. 5. Ordnung) empfohlen wird.

Bei der Strukturauswahl ist zu berücksichtigen, dass Portlandzement ein Stoffgemisch aus bis zu 20 detektierbaren kristallinen Phasen ist. Es ist im Allgemeinen sinnvoll, die Anzahl der zu verfeinernden Parameter zu minimieren. Der Arbeitskreis verständigte sich auf folgende zu berücksichtigende Phasenzusammensetzung:

- $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  kubisch,  $\text{C}_3\text{A}$  orthorhombisch,  $\text{C}_4\text{AF}$ ,
- Gips, Halbhydrat, Anhydrit,
- Freikalk, Portlandit, Periklas,
- Arkanit, Quarz und Kalzit.

Anhand von Literaturdaten und praktischen Erfahrungen der im Arbeitskreis Mitwirkenden wurden geeignete Parametergrößen und zugehörige Grenzwerte für die Elementarzellen festgelegt. Diese wurden in Versuchen getestet und optimiert. Die konkreten Werte können dem Anhang entnommen werden.

Kornformen und Präparationstechnik können texturierte Präparate bewirken. Bei einzelnen Phasen (z.B. Gips) können dadurch die Reflexmuster verändert werden. Die Korrektur der Textureffekte sollte, sofern die Software dies ermöglicht, nach March-Dollase erfolgen.

Zur Modellierung der Reflexform dienen in erster Linie die Parameter „Kristallitgröße“ bei Fundamentalparametern beziehungsweise „W“ bei Profilformfunktionen. Diese müssen zur Verfeinerung innerhalb sinnvoller Grenzen freigegeben werden. Von der Verfeinerung weiterer Parameter wie „Mikrostrain“ bzw. „U“ und „V“ wird abgeraten.

### **4. Ergebnisse des Ringversuchs**

Um die empfohlenen Vorgehensweisen und Parametersätze zu testen, wurden in einem Ringversuch drei großtechnisch produzierte Zemente und ein Laborzement auf ihre Phasenzusammensetzung hin analysiert. Zur Kontrolle der ermittelten Gehalte an Nebenphasen wurden von drei Zementen Methanol/Salizylsäure-Aufschlüsse angefertigt und die Rückstände untersucht.

Am Ringversuch haben sich Deschner (EMPA), Enders (Holcim), Ermrich (Röntgenlabor Dr.

Ermrich), Hesse (BASF), Hofmann (HeidelbergCement), Krawtschenko (Knauf), Kunzmann (Aqura), Müllauer (TU München), Paul (Dyckerhoff), Pierkes (VDZ), Sieber (TU München), Stäblein (Uni Weimar), Westphal (TU Freiberg), Wistuba (Schwenk), Witzleben (FH Bonn) und Zellmann (TU Clausthal) beteiligt. Es wurden überwiegend Einzelanalysen und nur in wenigen Fällen Mehrfachanalysen durchgeführt. Für den Zement 1 liegen Ergebnisse von 22 einzelnen Analysen vor, für Zement 2 und 4 jeweils 24 und für den Zement 3 21.

Die ermittelten Phasengehalte und die verfeinerten Strukturparameter wurden zur Auswertung herangezogen. Für die Phasengehalte wurden Mittelwerte und zugehörige Standardabweichungen sowie die Häufigkeitsverteilungen ermittelt. Die verfeinerten Strukturparameter wurden in Diagrammen den auf den jeweiligen Mittelwerten normierten Phasengehalten gegenüber gestellt. Auf diese Weise sollten eventuelle Zusammenhänge von Phasengehalten und Strukturparametern sichtbar gemacht werden. Die Diagramme können dem Anhang entnommen werden.

Die Ergebnisse der Rietveldanalysen sind in Tabelle 1 zusammengefasst. In Tabelle 2 ist der Vergleich mit dem Methanol/Salizylsäure-Aufschluß dokumentiert. Die Histogramme zu den Häufigkeitsverteilungen können dem Anhang entnommen werden.

Bei höheren Gehalten bestätigt die Analyse des Methanol/Salizylsäure-Aufschlusses die Ergebnisse für die Gesamtprobe. Die Abweichungen bei niedrigeren Gehalten (z.B. C<sub>3</sub>A im Zement 1) zeigen die relativ hohen Bestimmungsgrenzen bei der Analyse der Gesamtprobe. Die Ergebnisse der Methanol/Salizylsäure-Aufschlüsse sind den Ergebnissen der Gesamtanalysen vorzuziehen.

Tabelle 1: Ergebnisse des Ringversuchs; MW ... Mittelwert, s ... Standardabweichung, alle Werte in Gew.-%; \* Werte aus Leon-Reina et al. 2009, es wurde dort ein z.T. anderer Phasenbestand verwendet.

	Zement 1		Zement 2		Zement 3		Zement 4		Leon-Reina*	
	MW	s	MW	s	MW	s	MW	s	MW	s
Alit	61,6	3,6	54,9	3,5	69	3,3	58,6	2,9	61,97	3,23
Belit β	10,3	2,6	13,8	2,9	8,6	3,4	16,4	2,4	9,93	2,76
Summe Alit + Belit	71,9	1,9	68,8	3,5	77,6	3,5	75	2,1	-	-
C3A cub	1,3	1,1	7,6	1,3	3,2	0,8	4,2	1,2	-	-
C3A ortho	1,8	1,1	1,9	1,1	2,1	0,9	2,6	1,6	-	-
Summe C3A	3	0,8	9,4	1,7	5,2	1,4	6,8	1	4,78	1,24
C4AF	17,1	1,3	5,7	0,9	10,5	1,5	9,6	1	10	0,96
Gips	2,5	0,8	0,2	0,2	0,4	0,5	0,4	0,5	1,5	0,52
Halbhydrat	1,2	1,6	2,8	1,1	1,8	0,8	2,5	0,9	2,41	0,67
Anhydrit	0,4	0,3	3,7	0,7	1,1	0,4	2,1	0,5	-	-
Freikalk	0,4	0,5	0,3	0,2	0,2	0,2	0,5	0,4	-	-
Portlandit	0,5	0,6	0,9	0,5	0,5	0,5	0,8	0,5	-	-
Periklas	0,3	0,4	0,3	0,5	0,4	0,3	0,4	0,4	1,8	0,5
Arkanit	0,6	0,7	1,6	3,7	1,1	0,7	0,9	0,6	-	-
Quartz	0,3	0,2	0,3	0,2	0,4	0,2	0,1	0,2	0,54	0,2
Kalzit	2,8	1,1	6	1,2	0,5	0,4	0,5	0,4	5,6	1,92

Tabelle 2: Vergleich der Phasenquantifizierung nach Methanol/Salizylsäure-Aufschluß mit den Ergebnissen der normalen Rietveldanalyse; alle Werte in Gew.-%.

	Zement 1		Zement 2		Zement 4	
	MS-Auszug	Rietveld-MW	MS-Auszug	Rietveld-MW	MS-Auszug	Rietveld-MW
C <sub>3</sub> A cub	0,2	1,3	8,5	7,7	4,5	4,3
C <sub>3</sub> A ortho	0,7	1,8	1,5	1,9	2,2	2,6
Summe C <sub>3</sub> A	0,9	3,1	10,0	9,5	6,7	6,9
C <sub>4</sub> AF	17,2	17,1	6,9	5,7	10,3	9,6
Gips	2,7	2,5	0,4	0,2	0,1	0,4
Halbhydrat	0,6	1,2	3,1	2,8	2,0	2,5
Anhydrit	0,0	0,4	2,9	3,7	1,4	2,1
Periklas	0,0	0,3	0,1	0,3	0,1	0,4
Quartz	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1
Kalzit	2,8	2,8	5,0	6,0	0,2	0,5

Die Streuung der Zementphasengehalte liegt im Rahmen der in der Literatur dokumentierten Werte (z. B. Leon-Reina et al. 2009). Für die Hauptphasen C<sub>3</sub>S und C<sub>2</sub>S betragen die Standardabweichungen etwa 3 Gew.-%, für die Nebenphasen C<sub>3</sub>A und C<sub>4</sub>AF gilt eine Größenordnung von 1 - 2 Gew.-%. Für alle weiteren, in der Regel nur in geringen Anteilen auftretenden Zementphasen liegen die Standardabweichungen in der Größe der absoluten Gehalte.

Aus den Häufigkeitsverteilungen der Phasengehalte und der Strukturparameter ergaben sich keine interpretierbaren Informationen.

## **5. Empfehlungen zur Durchführung einer quantitativen Phasenanalyse**

### **5.1 Probenvorbereitung und Präparation**

Eine geeignete Probenvorbereitung und –präparation ist eine notwendige Voraussetzung, um gute Analyseergebnisse erzielen zu können. Für Pulverdiffraktometrie werden Partikelgrößen im Bereich von 1 ... 10 µm als optimal angesehen. Deutscher (und europäischer) Zement weist im Allgemeinen eine Korngröße kleiner 63 µm auf. Zur Einstellung des Optimums wäre eine Zerkleinerung notwendig. In Abhängigkeit vom konkreten Zerkleinerungsverfahren bestehen Gefahren, dass die Proben verfälscht werden (z.B. Übermahlen weicher Komponenten wie Gips). In der Praxis hat sich gezeigt, dass bei einer allgemeinen Phasenanalyse von Zement kein signifikanter Unterschied zwischen den Ergebnissen aufgemahlener und nicht aufgemahlener Proben besteht (Bei spezifischen Fragestellungen ist dies anders.). Es wird daher empfohlen, den Zement im Lieferzustand zu verwenden.

### **5.2 Allgemeine Empfehlungen zur Rietveld-Analyse**

**Probenträger / Blenden:** Durch einen ausreichend großen Probenträger und eine geeignete Einstellung der Blendensysteme (ggf. variable Divergenzblenden) ist bei der Messung eine Überstrahlung der Proben zu vermeiden. Der Anwender muß vorher testen, ob sein Rietveld-Programm fixe und/oder automatisch gesteuerte Blenden berücksichtigt.

**Mess- und Auswertebereich:** Die Wahl des Mess- und Auswertebereiches wirkt sich im Zusammenspiel insbesondere mit der Definition des Untergrundes auf die Ergebnisse der Verfeinerung, insbesondere auf das Alit/Belit-Verhältnis, aus. Der Auswertebereich sollte die Reflexlagen der maßgeblichen Reflexe aus den Zementhauptphasen erfassen, aber auch nicht wesentlich darüber hinaus gehen. Daher wird ein Auswertebereich von  $10 - 65^\circ$  ( $2\theta_{Cu-K\alpha}$ ) angeraten. Innerhalb von zu vergleichenden Probenreihen darf der Auswertebereich auf keinen Fall verändert werden. Die Problematik höherer Endwinkel liegt darin, dass geringe Phasenanteile bevorteilt und zu hohe Anteile berechnet werden.

**Untergrund:** Die Definition des Untergrundes erfolgt in den verschiedenen Softwarepaketen sehr unterschiedlich. Es kann daher keine Festlegung oder kein Vorschlag zu bestmöglicher Definition gemacht werden. Generell gilt, dass die Definition des Untergrundes einen sehr deutlichen Einfluss auf die Ergebnisse der Verfeinerung aufweist. Wenn der Anwender keine eigene Expertise mit der quantifizierenden Auswertung von Röntgendiffraktogrammen hat, wird dringend geraten, zur Definition einer automatisierten Auswerterroutine fachliche Beratung einzuholen. Innerhalb von vergleichenden Probenreihen darf die Untergrund-Definition auf keinen Fall verändert werden. Bei der Kommunikation von Messergebnissen im Vergleich zu Messwerten anderer Labore sollte ein Hinweis erfolgen, wie der Untergrund bei der Auswertung definiert wurde.

Das Muster des Untergrundes ist abhängig von Gerätekonfiguration, Meßbedingungen und Probenzusammensetzung, weshalb keine allgemeinen Empfehlungen für die Parametrierung gemacht werden können. Ein gängiges Verfahren zur Beschreibung des Untergrundes besteht in der Verwendung Tschebyscheffscher Polynome, wobei vom Benutzer sowohl die Anzahl der Polynomparameter (Koeffizienten) als auch deren Größe definiert werden kann. Es wird empfohlen, den Untergrund gesondert zu analysieren, um die notwendigen Parameter zu bestimmen. Dazu sollte man einen dem zu untersuchenden Zement chemisch möglichst ähnlichen kristallinen Stoff (z.B. Rohmehl) messen und verfeinern. Die hierbei ermittelten Untergrundparameter können für die Analyse des Zementes übernommen werden.

Die von einigen Programmen angebotene Möglichkeit der visuellen Kontrolle/Korrektur des Untergrundverlaufs sollte genutzt werden.

**Nullpunktverschiebung:** Brauchbare Ergebnisse lassen sich mit der Rietveld-Methode nur erzielen, wenn die Messmimik optimal justiert ist. Regelmäßige Kontrollen der Goniometerposition mittels einer Monitoringprobe (kristalline Substanz mit bekannten Reflexlagen, wird in der Regel vom Gerätehersteller mitgeliefert) sind die Voraussetzung dafür, dass eine Nullpunktverschiebung nicht als Variable verfeinert werden muss.

**Probenhöhenfehler:** Durch geringe Ungenauigkeiten insbesondere in der manuellen Probenpräparation kann die Probe bei der Messung geringfügig unter- oder oberhalb der justierten Messebene liegen. Hieraus resultieren winkelabhängige Verschiebungen der Peaklagen. Dieser Parameter sollte zur Verfeinerung freigegeben werden.

**Messzeit:** Die notwendige Messzeit hängt vom Zustand und Betrieb der Röntgenröhre, von der Messmimik (Blenden, Detektor etc.), der Präparation, der Zusammensetzung der Probe und letztlich auch vom Ziel der Auswertung ab. Aus zählstatistischen Gründen folgt, dass die Hauptreflexe der zu quantifizierenden Hauptphasen absolute Zählraten von nicht weniger als 3000 Impulse haben sollten. Die Messzeit ist dementsprechend einzustellen.

Zur Quantifizierung von Nebenphasen kann eine deutlich höhere Messzeit notwendig sein. Dies sollte bei Bedarf getestet werden.

**Schrittweite:** In der Literatur werden Schrittweiten empfohlen, die zu wenigstens fünf Messpunkten über der Halbwertsbreite der Peaks führen. Für die Messung von Zement- und Klinkerproben wird eine Schrittweite von ca.  $0,02^\circ$  ( $2\Theta$ ) empfohlen.

**Texturen:** Textur wird durch die Präparationsmethode hervorgerufen. Bei einigen Phasen sind Texturkorrekturen angeraten. Sofern die Software dies zulässt, sollten die Korrekturen nach Marche-Dollase erfolgen. Bei gleichbleibender Präparation (z.B. automatische Präparation) können die Parameter zur Beschreibung des Textureffektes einmal ermittelt und dann für die folgenden Analysen als Konstanten übernommen werden.

**Anpassung der Profilformparameter:** Bei der Anpassung der Profilformparameter ist zwischen der Arbeit mit a) analytischen Profilformfunktionen und b) der mit Fundamentalparametern zu unterscheiden. Bei der Arbeit mit den gängigen Profilformfunktionen Pseudo Voigt (PV) und Pearson VIII (P VIII) ist auf eine sinnvolle Auswahl der zu verfeinernden Koeffizienten zu achten. In der Regel können bei Bestandteilen mit gut ausgeprägten Signalen mehr Koeffizienten der Profilformfunktion verfeinert werden als bei Phasen, die zu nur geringen Anteilen enthalten sind und dementsprechend kleine Signale aufweisen. Je nach Ausbildung der Signale kann es sich als notwendig erweisen, keinen der Koeffizienten zu verfeinern, sondern manuell auf einen festen Wert zu fixieren. In jedem Fall sollte der simulierte Röntgenfile auf Plausibilität geprüft werden. Üblicherweise ist von den Halbwertsbreitenparametern U, V, W nur das ‚W‘ zu verfeinern. Die Software gibt meist sinnvolle Startwerte vor.

Bei der Arbeit mit analytischen Profilformfunktionen ist weiterhin zu berücksichtigen, dass die durch den Strahlengang hervorgerufene Asymmetrie insbesondere bei kleinen Beugungswinkeln zu berücksichtigen ist. In den meisten Fällen werden dazu Split-Funktionen angeboten. Da diese zu hoher Korrelation mit anderen Parametern führen können, wird so weit von der Software unterstützt, die Anpassung der Asymmetrie über andere mathematische Modelle empfohlen.

Zu beachten ist auch die Wahl der ‚Reflexfußbreite‘. Ist diese zu gering, so führt dies zu ‚Stufen‘ an den Außenbereichen des angepaßten Reflexprofils.

Die Profilform hängt sowohl vom Probenmaterial selbst als auch von der Gerätekonfiguration und den Messbedingungen. Die Startgrößen und Grenzen der Parameter sind daher nicht direkt auf andere Labore übertragbar. Konkrete Empfehlungen für die Parametrierung können deshalb bei der Verwendung von Profilformfunktionen nicht gegeben werden.

Wird mit Fundamentalparametern ausgewertet, ist deren exakte Bestimmung Voraussetzung für eine erfolgreiche Rietveld- Analyse. Es sei hier nur erwähnt, dass es grundsätzlich zwei unterschiedliche Ansätze deren Bestimmung gibt: a) die geometrischen Einflußgrößen des Strahlengangs sind bekannt und können in die Software aufgenommen werden, oder b) die Fundamentalparameter werden empirisch bestimmt, indem ein gut definierter Standard vermessen wird und daran die Fundamentalparameter bestimmt werden.

Der Fundamentalparameter- Ansatz erlaubt die Bestimmung von Kristallitgröße (crystallite size) (nicht zu verwechseln mit die Partikel- bzw. Teilchengröße!) und Kristallverspannungen (strain), wodurch die Anpassung der Profilformen erfolgt. Bei der Verfeinerung der Parameter gelten die gleichen Regeln, wie beim Ansatz mit Profilformfunktionen; sind die Signale gut ausgebildet können sowohl size als auch strain bestimmt werden. Bei weniger gut ausgeprägten Signalen empfiehlt sich die Verfeinerung der Kristallspannungen eher weniger. Auch kann es sich bei ungünstigen Signalen als notwendig erweisen, die Kristallitgröße manuell auf einen sinnvollen Wertebereich festzulegen. Entsprechende Angaben werden bei den einzelnen Phasen vorgeschlagen.

### 5.3 Phasenspezifische Empfehlungen zur Rietveld-Analyse

Tabelle 3: Übersicht über die empfohlenen Verfeinerungsparameter;  
a, b, c,  $\beta$  ... Elementarzellenparameter, cs ... Kristallitgröße, PO ... Vorzugsorientierung.

Phase		a	b	c	$\beta$	cs	PO
Alit (De la Torre, ICSD 94742) PO: 1 0 -1	Start	33,108	7,036	18,621	94,18	200	1,0
	min	32,800	7,000	18,550	94,17	50	
	max	33,200	7,150	18,650	94,20	500	
$\beta$ -Belit (Mumme, ICSD 81096)	Start	5,512	6,758	9,314	94,58	200	
	min	5,450	6,700	9,270	94,00	30	
	max	5,550	6,800	9,370	95,00	500	
C3A kubisch (Mondal, ICSD 1841)	Start	15,263				200	
	min	15,200				50	
	max	15,300				500	
C3A orthorhombisch (Nishi, ICSD 1880) cs mit C3A c gekoppelt	Start	10,874	10,859	15,105			
	min	10,800	10,800	15,030			
	max	10,930	10,900	15,180			
C4AF (Colville, ICSD 9197)	Start	5,584	14,600	5,374		200	
	min	5,500	14,500	5,300		30	
	max	5,600	14,700	5,400		200	
Gips (Boeynes, ICSD 409581) PO: 0 1 0	Start	6,284	15,202	6,523	127,40	200	0,8
	min	6,200	15,150	6,500		100	0,5
	max	6,300	15,300	6,600		200	1,0
Bassanit (Bezou, ICSD 79529) PO: 0 1 0	Start	12,030	6,930	12,670	90,30	200	1
	min	12,100	6,800	12,500	90,10	100	0,8
	max	12,400	7,000	12,750	90,50	300	1
Anhydrit (Hawthorne 40043) PO: 0 1 0	Start	6,993	6,995	6,245		200	1,0
	min	6,960	6,980	6,100		40	0,8
	max	7,060	7,080	6,260		300	1,0
Freikalk (Smith, ICSD 75785)	Start	4,805				200	
	min	4,790				50	
	max	4,810				500	
Portlandit (Desgranges, ICSD 64950) PO (0 0 1)	Start	3,589		4,911		100	
	min	3,550		4,860		100	
	max	3,620		4,920		300	
Periklas (McCarty, ICSD 77821)	Start	4,195				200	
	min	4,190				50	
	max	4,220				500	
Arkanit (McGinnety, ICSD 2827)	Start	7,476	10,071	5,763		200	
	min	7,476	10,071	5,763		100	
	max	7,476	10,071	5,763		500	
Quartz (Langer, ICSD 201353)	Start	4,903		5,400		200	
	min	4,880		5,380		100	
	max	4,920		5,420		300	
Kalzit (Pilati, ICSD 201353) PO: 1 0 4	Start	4,990		17,060		200	0,9
	min	4,960		16,900		100	0,7
	max	5,020		17,100		300	1,0

## **6. Schlussfolgerungen und Ausblick**

Es wurde festgestellt, dass die Streuung der Ergebnisse des Ringversuchs im Bereich der publizierten Streuungen anderer Ringversuche liegt. Wenn also entsprechend der Empfehlungen analysiert wird, so können Ergebnisse erzielt werden, deren Genauigkeit im international üblichen Rahmen liegt.

Im aktuellen Ringversuch wurde eine vereinheitlichte Verfahrensweise angewendet. Es wurden hier ähnliche Genauigkeiten wie in der Literatur erreicht. Die vereinheitlichte Verfahrensweise ist also allgemein für quantitative Phasenanalyse von Portlandzementen geeignet. Derzeit erscheint über eine weitere Modifizierung der Strukturparameter eine Verbesserung der Rietveld-Analyse hinsichtlich der Genauigkeit der Phasengehalte nicht erreichbar.

Die Strukturparameter können als Ursache der hohen Standardabweichungen bei den Phasengehalten ausgeschlossen werden. Damit bleiben die Probenpräparation, die Justage des Diffraktometers und die Handhabung der Softwarepakete als wesentliche Einflussparameter, denen man sich zukünftig verstärkt widmen muss. Firmeninterne Vergleichsversuche mit vereinheitlichten Präparations-, Mess- und Auswertestrategien führen zu Ergebnissen mit deutlich niedrigeren Standardabweichungen.

## **7. Literatur**

Jenkins R., Snyder R.L. (1986): Introduction to X-ray powder diffractometry. John Wiley New York, 403 S

Leon-Reina, L. et al. (2009): Round robin on Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements. J. Appl. Cryst. 42, 906-916

McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louerd D., Scard P. (1999): Rietveld refinement guidelines. J. Appl. Cryst. 32, 36-50

Young R. (1993): The Rietveld Method. Oxford University Press, 298 S

Stuzman (1996) NIST report 5755