



**Recherches structurales sur les constituants
des ciments**

**Etude des interactions
entre l'aluminate tricalcique
et l'aluminoferrite dicalcique**

P. TARTE,

Docteur en Sciences
Institut de Chimie à Liège

Tiré à part de la revue « Silicates Industriels », vol. XXXI, n° 9, p. 343 à 353

**CENTRE NATIONAL DE RECHERCHES SCIENTIFIQUES
ET TECHNIQUES POUR L'INDUSTRIE CIMENTIERE**

Etablissement reconnu par application de l'arrêté-loi du 30 janvier 1947

RR-10-f-1966





Recherches structurales sur les constituants des ciments. Etude des interactions entre l'aluminate tricalcique et l'aluminoferrite dicalcique.

P. TARTE.

Université de Liège, Institut de Chimie.

INTRODUCTION.

Nous avons montré dans un premier article (1) que le spectre d'absorption infra-rouge des solutions solides $2 \text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$, ou encore $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$ (*), est très différent du spectre infra-rouge du ferrite dicalcique pur C_2F , le remplacement progressif du fer par l'aluminium s'accompagnant de l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dont les positions et les intensités relatives sont caractéristiques du taux de substitution Al-Fe. Ces modifications étant beaucoup plus importantes que celles observées dans le diagramme de diffraction des rayons X, on pouvait espérer que la spectrométrie infra-rouge permettrait une détermination rapide du rapport Al/Fe dans la phase aluminoferrite des clinkers.

Les spectres IR d'une série de clinkers de laboratoire sont cependant très décevants à cet égard : les bandes d'absorption de la phase aluminoferrite y apparaissent clairement si le clinker a été préparé à une température relativement basse (1.200 °C), mais ces mêmes bandes deviennent très faibles et très diffuses lorsque la température de préparation est élevée à 1.300 ou 1.400 °C. Tout se passe comme si, aux températures normales de préparation d'un clinker, certains facteurs étaient susceptibles d'altérer la structure de la phase aluminoferrite. Nous sommes arrivés assez rapidement à la conclusion que l'un au moins de ces facteurs était la simple présence de la phase C_3A .

Nous décrivons dans cet article les résultats d'une étude des interactions entre les phases C_3A et $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$, étude basée sur l'utilisation conjuguée de 2 techniques classiques : la diffraction des rayons X et la spectrométrie d'absorption infra-rouge.

(*) Les diverses phases étudiées seront désignées par les abréviations classiques en chimie des ciments : $\text{C}_2\text{F} \equiv 2 \text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; $\text{C}_2(\text{A}, \text{F}) \equiv 2 \text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ solution solide; $\text{C}_3\text{A} \equiv 3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{C}_3(\text{A}, \text{F}) \equiv 3 \text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$; $\text{C}_3\text{AH}_6 \equiv 3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{C}_3\text{S} \equiv 3 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; $\text{C}_2\text{S} \equiv 2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

a) Synthèse des phases étudiées.

C_2F et les solutions solides $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$: par réaction en phase solide d'un mélange homogène de CaCO_3 , Fe_2O_3 et $\text{Al}(\text{OH})_3$.

C_3A : par décomposition thermique de la phase hydratée correspondante C_3AH_6 ; solutions solides $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})$: par réaction d'un mélange $\text{C}_3\text{AH}_6 + \text{CaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Les compositions de départ sont réalisées par mélange et broyage des substances au mortier d'agate, en présence d'une petite quantité d'éther de pétrole.

Les traitements thermiques se font en creusets de platine fermés, à des températures comprises entre 1.300 et 1.350 °C (ces températures seront précisées plus loin). Ces températures sont atteintes en 3 heures environ, et maintenues pendant 7 à 8 heures; les échantillons sont retirés du four à la température de traitement (trempe à l'air). Un certain nombre de ces échantillons ont été soumis à un broyage suivi d'un nouveau traitement thermique, ceci en vue d'assurer la réalisation de l'état d'équilibre du système.

b) Etude spectroscopique et diffractométrique.

Les diagrammes de diffraction X ont été obtenus par réflexion avec un diffractomètre CGR.

Les spectres d'absorption IR ont été enregistrés avec un appareil Unicam SP 100 (domaine 1.500-400 cm^{-1}) et un appareil Perkin-Elmer 112 (prisme CsBr, domaine 420-300 cm^{-1}), en utilisant la technique classique des pastilles de KBr.

RESULTATS.

Nous diviserons l'exposé des résultats en 3 parties :
I. Mise en évidence du remplacement isomorphe de l'aluminium par le fer dans l'aluminate tricalcique, et limite de composition des solutions solides $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})$ et $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$.

II. Existence d'interactions entre les phases C_4AF (ou C_6A_2F) et C_3A .

III. Application des données précédentes au cas des clinkers.

I. a. Existence de solutions solides $C_3(A, F)$ et limite de composition de ces solutions solides.

Le remplacement isomorphe de l'aluminium par le fer dans la phase C_3A n'avait guère été étudié jusqu'à présent, mais 4 publications très récentes font état de recherches sur cette question.

Selon Schlaudt et Roy (2), on ne peut remplacer plus de 3,5 moles % de Al_2O_3 par Fe_2O_3 dans C_3A , à 1.389 °C; la solution solide limite répond donc à la formule $3 CaO \cdot (Al_{0,965}Fe_{0,035})_2O_3$ ou encore, en abrégé, $C_3(A_{0,965}F_{0,035})$. A d'autres températures, plus élevées ou plus basses, cette quantité serait plus faible encore (vers 1.300 °C, la composition limite serait approximativement $C_3(A_{0,98}F_{0,02})$).

Selon Majumdar, par contre (3), la solution solide limite obtenue à 1.325 °C contient deux fois plus de fer que la quantité limite proposée par Schlaudt et Roy, ce qui correspond à la composition $C_3(A_{0,93}F_{0,07})$.

Nos propres résultats, condensés dans une publication préliminaire (4), indiquent à 1.310 °C une composition limite $C_3(A_{0,90}F_{0,10})$.

Enfin, des données récemment publiées par Moore (5) suggèrent une composition limite voisine de $C_3(A_{0,96}F_{0,04})$ à 1.350 °C.

Ces résultats sont condensés dans le tableau 1, qui révèle, entre les résultats des différents auteurs, des divergences suffisamment importantes pour en justifier une discussion détaillée.

Il est actuellement malaisé de porter un jugement définitif sur la valeur de l'hypothèse a). Les résultats de Moore, Majumdar et Tarte pourraient s'interpréter par une augmentation de la teneur en fer de la solution solide limite lorsque la température décroît, mais les résultats de Schlaudt et Roy correspondent à une évolution en sens inverse (au moins dans le domaine 1.300-1.390 °C). Il importe cependant de noter que les résultats de Schlaudt et Roy, déduits du simple examen de la nature des phases en présence, manquent vraisemblablement de précision. Nous ne les ferons plus intervenir dans la suite de la discussion. D'autre part, l'examen des résultats expérimentaux de Moore, Majumdar et Tarte suggère que l'hypothèse b) doit intervenir — au moins partiellement — pour expliquer les divergences observées.

Dans les 3 cas, la composition de la solution solide limite a été déduite d'une discontinuité de la relation donnant le côté de la maille cristalline (cubique) en fonction de la teneur en fer.

Nos mesures ont porté sur 3 raies (12.8.4, 12.4.0 et 8.8.0) et les résultats obtenus (fig. 1) montrent que, non seulement la position de la discontinuité correspond bien, pour les 3 raies, à la même composition $C_3(A_{0,90}F_{0,10})$, mais également que les angles de diffraction observés restent constants lorsque le rapport molaire $\frac{Fe}{Al + Fe}$ dépasse 10 %.

Le rapport molaire $\frac{Fe}{Al + Fe}$ dépasse 10 %.

Au contraire, les graphiques publiés par Majumdar (3) et Moore (5) indiquent que, dans leurs expériences, les dimensions de la maille continuent à augmenter lentement avec la teneur en fer, même lorsque la composition limite est dépassée. Ce résultat anormal suggère que les mesures ont été effectuées sur des compositions

Tableau 1.

Auteur et référence	Méthode	T° C	Composition limite
Schlaudt et Roy (2)	Examen optique de la nature des phases	1.389°	$C_3(A_{0,965}F_{0,035})$
Majumdar (3)	Mesure précise des dimensions de maille de la solution solide par dif- fraction des rayons X	1.300°	$C_3(A_{0,98}F_{0,02})$
Tarte (4) et ce travail		1.325°	$C_3(A_{0,93}F_{0,07})$
Moore (5)		1.310°	$C_3(A_{0,90}F_{0,10})$
		1.350°	$C_3(A_{0,96}F_{0,04})$

Les différences constatées peuvent être : a) soit réelles : dans ce cas, elles suggèrent que la composition de la solution solide limite varie assez rapidement en fonction de la température de traitement;

b) soit factices : certains résultats seraient entachés d'une erreur provenant, ou bien de l'utilisation de méthodes non adéquates, ou bien du fait que certaines mesures auraient porté sur des systèmes n'ayant pas atteint l'état d'équilibre.

qui n'avaient pas atteint leur état d'équilibre. Dès lors, il n'est pas étonnant que les valeurs de composition limite proposées par Majumdar et Moore soient inférieures aux nôtres.

En conclusion, nous considérerons comme très probablement correcte la formule $C_3(A_{0,9}F_{0,1})$ de la solution solide limite obtenue à 1.310 °C, tandis que les valeurs proposées par Majumdar et Moore pour des températures légèrement différentes sont probablement trop faibles.

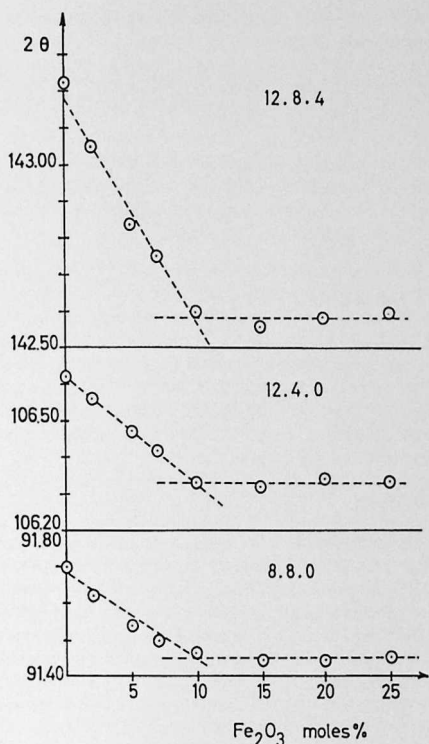


Fig. 1. — Angles de diffraction 2θ de 3 raies de la solution solide $C_3(A, F)$ en fonction de la teneur en fer. Radiation $FeK\alpha_1$.

Le remplacement isomorphe de l'aluminium par le fer a également été étudié par spectrométrie infra-rouge, mais les résultats obtenus par cette technique ne permettent pas de déterminer la composition de la solution solide limite. La fig. 2 donne le spectre de C_3A pur. Le remplacement isomorphe de l'aluminium par le fer est accompagné de 3 types de modifications du spectre infra-rouge :

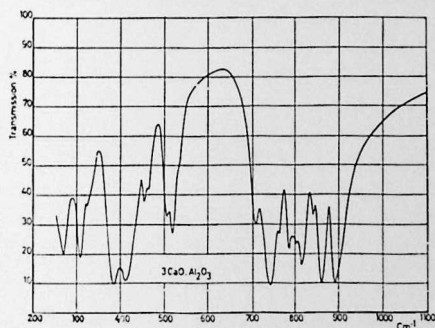


Fig. 2. — Spectre IR du composé C_3A pur.

- des changements de position des bandes;
- une altération plus ou moins profonde de leur profil
- l'apparition d'une nouvelle bande.

Ces modifications sont illustrées par la fig. 3 (qui reprend uniquement le domaine $600-900\text{ cm}^{-1}$).

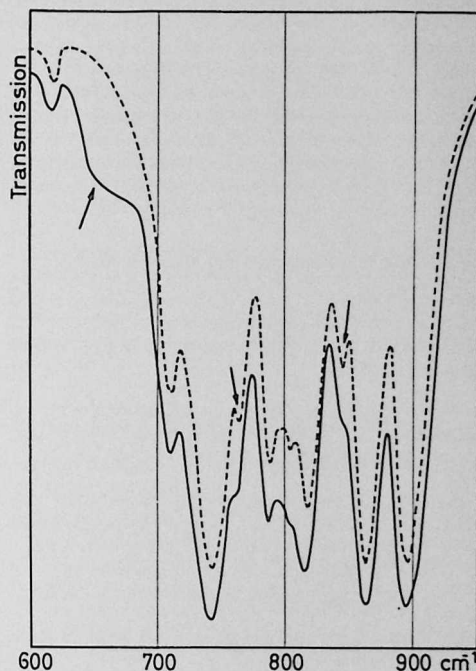


Fig. 3. — Fragment du spectre IR de C_3A et de la solution solide $C_3(A_{0.95}F_{0.05})$.

a) Changement de position des bandes. — Certaines bandes au moins sont décalées vers les basses fréquences lorsque la teneur en fer augmente, mais ce décalage (qui est vraisemblablement lié à l'augmentation des dimensions de la maille cristalline) reste toujours très faible et ne peut donc fournir des données précises sur la teneur en fer d'une solution solide.

b) Altération du profil des bandes. — Le remplacement progressif de Al par Fe n'affecte pas de la même manière le profil de toutes les bandes. Certaines bandes ne sont pas modifiées de façon sensible. D'autres au contraire (ce sont généralement des bandes très faibles) s'élargissent (déjà pour un taux de remplacement de 2 % seulement), deviennent de simples flexions ou même disparaissent totalement lorsque le degré de substitution augmente.

c) Apparition d'une nouvelle bande. — La présence de fer en solution solide se manifeste également par l'apparition d'une nouvelle bande, diffuse, vers 660 cm^{-1} .

cm⁻¹, bande dont l'intensité augmente avec la teneur en fer de la solution solide. La position de cette bande suggère la présence de groupes tétraédriques FeO₄ : une partie au moins du fer introduit remplacerait l'aluminium sur des sites tétraédriques.

Notons enfin que, si la teneur en fer dépasse la composition limite des solutions solides, les bandes deviennent de plus en plus diffuses : il apparaît une phase supplémentaire (alumino-ferrite dicalcique) dont la présence semble perturber l'état de cristallisation de la phase C₃(A, F). L'examen des diagrammes de diffraction X pris dans le domaine des grands angles révèle un élargissement des raies qui confirme cette hypothèse d'une cristallinité médiocre. Nous reviendrons sur ce phénomène lors de l'étude des interactions entre les phases C₃A et C₄AF (partie II du présent article).

1 b. Limite de composition des solutions solides C₂(A, F).

La détermination de cette limite a déjà fait l'objet de plusieurs travaux, mais la concordance des résultats n'est pas parfaite.

Par l'étude des diagrammes de diffraction des rayons X, Malquori et Cirilli (6) trouvent une composition limite correspondant à la formule C₂(A_{0.70}F_{0.30}).

Par contre, Toropov et Boikova (7) admettent une composition limite C₂(A_{0.75}F_{0.25}) en comparant la valeur minimum des indices de réfraction d'un système contenant un excès d'alumine avec les valeurs calculées de ces indices pour une série de compositions C₂(A_xF_y).

La méthode de Toropov et Boikova prête le flanc à plusieurs critiques.

Tout d'abord, l'utilisation, comme élément de comparaison, de valeurs calculées des indices de réfraction : il n'est pas prouvé que la règle d'additivité est valable dans ce cas, et dès lors, les valeurs calculées sont quelque peu sujettes à caution.

De plus, les échantillons sont soumis, après traitement thermique, à un refroidissement lent (1,5° par minute), vraisemblablement pour que les dimensions des cristaux obtenus permettent des mesures convenables des indices. Or, lorsque 2 phases ne donnent lieu qu'à une miscibilité limitée, il est fréquent que la composition de la solution solide limite soit fonction de la température. Dès lors, une composition limite n'a réellement de signification que si l'échantillon est refroidi très rapidement à partir de la température à laquelle il a été traité. Enfin, d'après les diagrammes de diffraction X publiés par les auteurs, la phase C₅A₃ apparaît à côté de la phase C₂(A, F) pour des teneurs en alumine inférieures à la composition limite qu'ils admettent pour la phase C₂(A, F). En outre, la position des raies de la solution solide évolue encore lorsque la

teneur en alumine dépasse la teneur correspondant à la composition limite.

Pour toutes ces raisons, la limite de composition proposée par Toropov et Boikova est quelque peu sujette à caution.

Ce problème est d'ailleurs compliqué par le fait que, dans le domaine de températures généralement utilisées (1.300 °C et plus), une petite quantité de fer passe de l'état ferrique à l'état ferreux.

Dans un travail récent cité plus haut (3), Majumdar indique que les compositions C₂(A_xF_{1-x}) pour lesquelles x < 0,55 contiennent toujours de faibles quantités de C₃A et/ou C₁₂A₇ lorsque la synthèse est réalisée en présence d'air, tandis que ces phases étrangères ne se forment pas si la synthèse est réalisée en présence d'oxygène. Cependant, même dans des conditions oxydantes, C₃A et C₁₂A₇ réapparaissent pour x > 0,70, ce qui conduit l'auteur à fixer à C₂(A_{0.70}F_{0.30}) la limite de composition des solutions solides à 1.325 °C.

Nos expériences confirment cette limite de composition. En effet, l'étude de la position des raies de diffraction en fonction de la teneur en alumine indique d'abord une augmentation assez régulière de l'angle 2θ lorsque la teneur en alumine augmente, puis un palier dont le début correspond sensiblement à la composition C₂(A_{0.70}F_{0.30}) (fig. 4). Dans ce cas, les raies observées aux très grands angles se prêtent

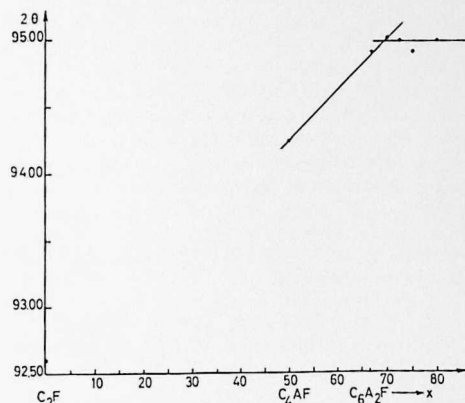


Fig. 4. — Angle de diffraction 2θ de l'une des raies de la solution solide C₂(A_xF_{1-x}) en fonction de la teneur en alumine. Radiation Fe Kα (α₁ + α₂).

mal à des mesures précises de position; l'erreur sur la limite de composition des solutions solides est donc plus grande que dans le cas de C₃(A, F), mais reste probablement inférieure à ± 2 mole %.

L'étude infra-rouge de ces mêmes compositions conduit à des résultats similaires. Si l'on trace un

graphique donnant la position de certaines bandes d'absorption en fonction de la teneur en alumine, on observe tout d'abord (fig. 5) une augmentation de la fréquence lorsque la teneur en alumine augmente, puis un palier dont le début correspond approximativement à la composition $C_2(A_{0.70}F_{0.30})$. Pour des teneurs très fortes en alumine, telles que $C_2(A_{0.80}F_{0.20})$ ou $C_2(A_{0.85}F_{0.15})$, la position de certaines bandes se

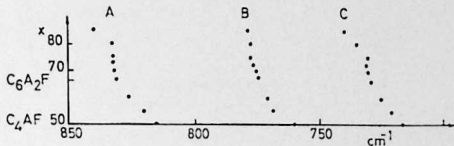


Fig. 5. — Position de certaines bandes IR de la solution solide $C_2(A_xF_{1-x})$ en fonction de la teneur en alumine.

modifie à nouveau, vraisemblablement parce qu'il apparaît de nouvelles phases ($C_{12}A_7$ ou C_3A) dont les bandes d'absorption se superposent plus ou moins aux bandes de la phase alumino-ferrite. En effet, le spectre IR de $C_{12}A_7$ comporte une bande très intense à 840 cm^{-1} , perturbant la position de la bande A (fig. 5) tandis qu'une bande de C_3A à 745 cm^{-1} peut perturber la position de la bande C.

Les bandes n'étant pas très fines, la précision de ces déterminations n'est pas très grande, mais les résultats IR confirment que la limite de formation des solutions solides est voisine de la composition $C_2(A_{0.70}F_{0.30})$.

II. Etude des interactions entre les phases C_3A et $C_2(A, F)$.

L'existence d'interactions entre ces 2 phases est suggérée par les faits suivants :

- La possibilité de passage du fer en solution solide dans la structure de C_3A ;
- L'altération notable des spectres IR des systèmes $C_3(A, F)$ dont la teneur en fer dépasse la composition limite des solutions solides, altération à laquelle nous avons fait allusion plus haut;
- Le caractère diffus des spectres IR des clinkers.

Une preuve définitive de l'existence de pareilles interactions est fournie par l'étude comparée des diagrammes de diffraction et des spectres IR de mélanges purs et simples $C_3A-C_2(A, F)$, et de ces mêmes mélanges après un traitement thermique approprié. Nous allons montrer que ces interactions se manifestent de 3 manières différentes :

- Un échange fer-aluminium;
- l'apparition de phases mal cristallisées;
- la formation éventuelle d'une phase vitreuse.

1°) Echange fer-aluminium.

Nos expériences ont porté sur les mélanges $C_3A.C_4AF$ et $C_3A.C_6A_2F$, avant et après traitement thermique à 1.300° ou 1.340°C . Les teneurs relatives en fer et aluminium des phases obtenues sont déterminées par mesure de la position des raies de diffraction aux grands angles, en utilisant les courbes d'étalonnage précédemment établies (fig. 1 et 4). Les résultats sont condensés dans le tableau 2.

Ces résultats prouvent d'une manière définitive que les phases C_4AF (ou C_6A_2F) et C_3A ne peuvent coexister telles quelles à température élevée : il se forme une solution solide $C_3(A, F)$, résultant du passage d'une certaine quantité de fer de C_4AF dans C_3A , passage qui est évidemment compensé par le transfert d'une quantité équivalente d'aluminium de C_3A dans C_4AF .

Les chiffres obtenus montrent d'autre part que, pour autant que la quantité initiale de C_4AF ne soit pas trop faible, la solution solide $C_3(A, F)$ qui apparaît possède une composition pratiquement identique à la composition limite que nous avons proposée, soit $C_3(A_{0.90}F_{0.10})$.

2°) Formation de phases mal cristallisées.

Outre les déplacements de raies dus au phénomène précédent, on observe :

- dans le spectre IR, un élargissement parfois considérable des bandes lorsque l'on passe du mélange mécanique pur et simple des 2 phases au mélange traité à 1.300°C . Cet effet est encore renforcé lorsque le mélange déjà traité à 1.300° est porté à 1.340°C (fig. 6) : noter l'affaiblissement très marqué à 1.300° , et la disparition presque totale à 1.340° , de l'une des bandes de la phase C_3A).
- dans le diagramme de diffraction X aux très grands angles, des phénomènes analogues portant sur le profil des raies de diffraction (fig. 7).

Or, ces mêmes phases, traitées séparément aux mêmes températures, donnent des spectres IR et des diagrammes de diffraction parfaitement nets.

L'interprétation la plus immédiate du caractère diffus des spectres IR et des diagrammes X consiste à admettre que l'état de cristallisation des phases obtenues est médiocre; en fait, il ne semble pas qu'il existe — actuellement du moins — une autre possibilité d'interprétation des phénomènes observés (*).

(*) Nous avons montré à diverses reprises (8, 9, 10) que, dans le cas d'un solide présentant un désordre de répartition des cations, mais par ailleurs parfaitement cristallisé, on observe également un élargissement important des bandes du spectre IR; mais dans ce cas, les raies de diffraction X restent fines.

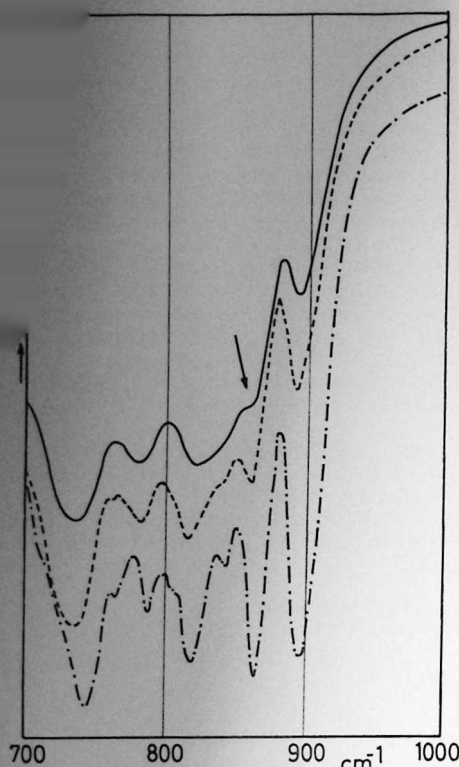


Fig. 6. — Fragment du spectre IR d'un mélange
1/1 de $C_6A_2F + C_3A$

..... Mélange des 2 phases
- - - - - après traitement du mélange à 1.300°
- · - · - après traitement du mélange à 1.340°

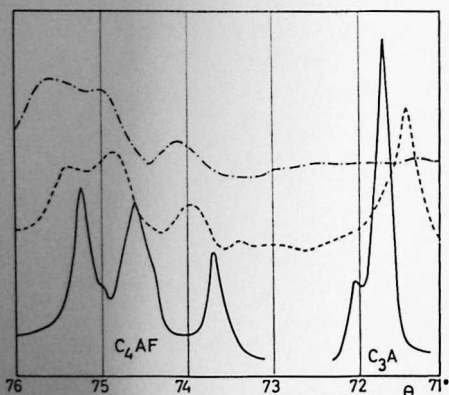


Fig. 7. — Profil des raies de diffraction aux très grands angles.

..... C_4AF et C_3A purs
- - - - - mélange $C_4AF + C_3A$ porté à 1.300°
- · - · - même mélange porté à 1.340°

Tableau 2.

Composition initiale du mélange (en moles)		Composition des solutions solides obtenues par traitement à $1.300^\circ C$	
C_4AF	C_3A	$C_2(A, F)$	$C_3(A, F)$
25	75	$C_4A_{1.08}F_{0.92}$	$C_3(A_{0.93}F_{0.07})$
50	50	$C_4A_{1.06}F_{0.94}$	$C_3(A_{0.91}F_{0.09})$
75	25	$C_4A_{1.02}F_{0.98}$	$C_3(A_{0.90}F_{0.10})$
par traitement à $1.340^\circ C$			
25	75	$C_4A_{1.08}F_{0.92}$	$C_3(A_{0.925}F_{0.075})$
50	50	$C_4A_{1.1}F_{0.9}$	(*)
75	25	$C_4A_{1.03}F_{0.97}$	(*)
C_6A_2F C_3A		par traitement à $1.340^\circ C$	
25	75	(*)	$C_3(A_{0.95}F_{0.05})$
50	50	(*)	$C_3(A_{0.95}F_{0.05})$
75	25	(*)	(*)

(*) non mesurable aux grands angles.

Par ailleurs, la nature et le mécanisme des interactions physiques entre les phases C_3A et $C_2(A, F)$ responsables du mauvais état de cristallisation ne sont pas évidentes. Notons que les phénomènes observés se manifestent à une température de traitement (1.300°) à laquelle il n'y a pas fusion de l'échantillon, mais que l'altération de la cristallinité est beaucoup plus importante encore à 1.340° , température à laquelle la plupart des mélanges subissent une fusion partielle.

3°) Formation d'une phase vitreuse.

Nous avons observé la formation d'une petite quantité de phase vitreuse lorsque l'on porte à $1.340^\circ C$, puis refroidit rapidement (trempe à l'air) l'un des systèmes suivants :

a) un mélange $C_3A + C_2(A, F)$ à teneur élevée en alumine;

b) une composition globale $C_2(A, F)$ dont la teneur en alumine est supérieure à la composition limite $C_2(A_{0.70}F_{0.30})$ et qui correspond donc en fait à un mélange de plusieurs phases.

Dans le cas de l'échantillon $C_2(A_{0.80}F_{0.20})$, il a été possible d'isoler une faible quantité de phase vitreuse bien exempte de phase cristalline, et d'en enregistrer le spectre infra-rouge (fig. 8).

Ce spectre est évidemment très diffus (comme c'est généralement le cas pour les solides non cristallins), et il est impossible d'en déduire la composition de la phase vitreuse; mais on remarquera que les principaux domaines d'absorption (vers $700-800\text{ cm}^{-1}$ et vers 450 cm^{-1}) coïncident assez bien avec ceux de la composi-

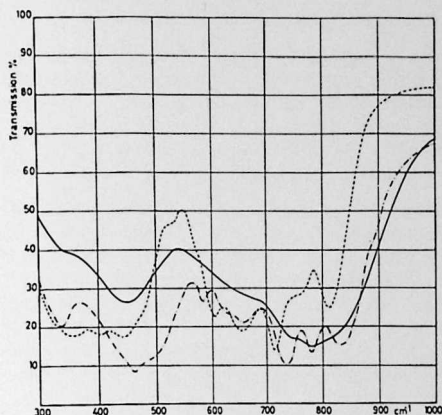


Fig. 8. — Spectre IR.

— de la phase vitreuse formée à partir de la composition $C_2(A_{0.80}F_{0.20})$.
 - - - - - des phases cristallines formées à partir de cette même composition
 - · - · - · de C_4AF .

tion globale $C_2(A_{0.80}F_{0.20})$ cristallisée, mais s'écartent sensiblement des domaines d'absorption de la solution solide $C_2(A_{0.50}F_{0.50})$.

Il est donc probable que la phase vitreuse est caractérisée par une teneur en alumine relativement élevée. Nos résultats actuels indiquent d'ailleurs que c'est uniquement dans le cas de teneurs élevées en alumine qu'il se forme une phase vitreuse, tandis que la solidification se produit totalement sous forme cristalline lorsque le rapport Al/Fe est voisin de 1. L'étude du domaine de composition et des conditions de formation de la phase vitreuse se poursuit actuellement.

III. Application à l'étude de quelques clinkers.

L'allure générale du spectre IR d'un clinker de type courant est évidemment déterminée par ses constituants essentiels, C_2S et C_3S . Les principales bandes d'absorption de ces 2 substances sont situées dans les domaines $1.000-850\text{ cm}^{-1}$ et $600-300\text{ cm}^{-1}$, tandis que le domaine $800-600\text{ cm}^{-1}$ est pratiquement « transparent » (comme d'ailleurs dans la plupart des orthosilicates). Cette circonstance est particulièrement favorable à la mise en évidence de C_3A et $C_2(A, F)$, car les bandes d'absorption les plus intenses de ces 2 phases sont précisément localisées dans le domaine $900-700\text{ cm}^{-1}$.

A titre d'indication, la fig. 9 montre le spectre d'un clinker industriel (ciment PHR, de la Compagnie des Ciments Belges), dans lequel apparaissent clairement, vers 900 et 500 cm^{-1} , les bandes de C_2S et de C_3S et, entre 650 et 800 cm^{-1} , les bandes de la phase aluminoferrite $C_2(A, F)$ (ce ciment est pratiquement exempt de C_3A).

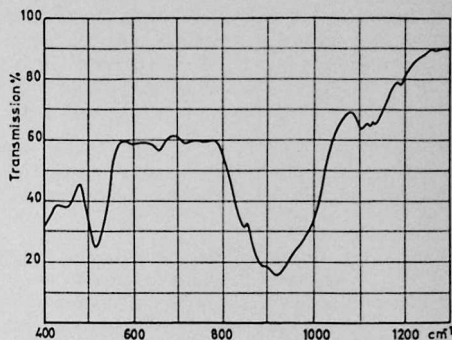


Fig. 9. — Spectre IR du ciment Cibecor.

Dans ce qui suit, nous nous préoccupons uniquement des bandes d'absorption des phases C_3A et $C_2(A, F)$, c'est-à-dire des phénomènes observés dans le domaine spectral $660-800\text{ cm}^{-1}$.

Nos études ont essentiellement porté sur l'évolution des spectres d'une série de clinkers de laboratoire (*) en fonction de la température de préparation de ces clinkers.

Les résultats sont condensés dans les fig. 10 a, b et c, qui donnent le profil des spectres dans le domaine $660-830\text{ cm}^{-1}$ pour les clinkers obtenus à 1.200 , 1.300 et $1.400\text{ }^\circ\text{C}$. Les positions des bandes sont rassemblées dans le tableau 3.

Echantillons préparés à $1.200\text{ }^\circ\text{C}$. (fig. 10 a).

Le spectre montre généralement 3 ou 4 bandes (A, B, C, D) de faible intensité [ce qui est normal étant donné les teneurs relativement faibles en C_3A et $C_2(A, F)$], mais néanmoins très facilement observables. L'une de ces bandes (C) se retrouve à une position toujours la même (742 cm^{-1}) dans tous les échantillons (tableau 3), position qui correspond exactement à la bande la plus intense de C_3A . Comme les autres constituants [$C_2(A, F)$, C_2S et C_3S] n'absorbent pas à cette fréquence, l'attribution de la bande 742 cm^{-1} du clinker à C_3A est pratiquement certaine.

Une autre bande (B) est observée à une position variant entre 713 et 724 cm^{-1} suivant l'échantillon; or, nous avons montré précédemment (1) que l'une des bandes principales de la phase aluminoferrite se trouve dans ce domaine, sa position variant de 704 à 729 cm^{-1} en fonction de la teneur en alumine.

Il est donc extrêmement probable que cette bande B est due à la phase aluminoferrite du clinker. Cette attribution est confirmée par le fait que la position

(*) Il s'agit de clinkers synthétisés et déjà étudiés sous d'autres aspects par N. Tenoutasse (11).

de la bande A correspond également à une bande observée dans les solutions solides $C_2(A, F)$; de plus, la position de cette bande (qui est également sensible à la teneur en alumine) varie d'un échantillon à l'autre dans le même sens que la position de la bande B.

Enfin, l'origine de la bande D (vers 765 cm^{-1}) ne peut être établie d'une manière certaine : $C_2(A, F)$ et C_3A possèdent tous deux une bande faible dans cette région.

Il se dégage de ces résultats une conclusion qui paraît triviale, mais dont l'importance apparaîtra dans le paragraphe suivant : les bandes d'absorption IR des phases $C_2(A, F)$ et C_3A sont suffisamment intenses pour apparaître sans difficulté dans un mélange où ces phases sont présentes en quantités comparables à celles que l'on rencontre dans la chimie des ciments.

Tableau 3. — Position des bandes IR des clinkers (cfr. fig. 10).

	1.200°	1.300°	1.400°
L	661	670	670
	722	720 ?	715 ?
	742	742	745
	765	762	767
S	660	670	
	716	715 ?	
	742	743	
	765		
M			Non mesurable
	660	670	
	724	716 ?	
	742	742	
H			
	660	670	670
	724	717 ?	716 ?
	742	745	750
S'			
	660	662	?
	713	717	722
	?	743 ?	750
PHR			
			660 ?
			713-722
CIBELCOR			
			775 ?
			660 (?)
		716	
		765 ?	

Echantillons traités à 1.300 °C. (fig. 10 b).

On s'attendrait à observer dans ces échantillons 2 types de changements : 1°) un léger déplacement de la bande B vers les hautes fréquences, conséquence d'un enrichissement de la phase aluminoferrite en alumine; et 2°) un accroissement d'intensité de la bande C, reflétant une augmentation de la teneur en C_3A .

La réalité expérimentale est très différente (fig. 10 b) : si la bande C, due à C_3A , reste facilement observable (encore qu'elle est notablement élargie dans certains cas), la bande B semble disparaître à peu près totalement : elle ne se marque plus que par une légère inflexion dont la position reste centrée vers $715-720\text{ cm}^{-1}$ [la bande correspondant à la composition C_4AF a été précédemment observée à 718 cm^{-1} (1)].

Echantillons traités à 1.400 °C. (fig. 10 c).

Le spectre IR indique un renforcement des effets précédents : on n'observe plus, entre 700 et 800 cm^{-1} , aucune bande réellement caractéristique, mais seulement une absorption diffuse, comportant de faibles inflexions vers 715 , $745-750$ et 770 cm^{-1} .

L'essentiel de ces résultats peut donc être résumé comme suit : les bandes d'absorption IR des phases C_3A et $C_2(A, F)$ d'un clinker, facilement observables dans un échantillon synthétisé à 1.200 °C , deviennent de plus en plus diffuses lorsque l'échantillon est porté à 1.300 et à 1.400 °C . Une autre corrélation mérite d'être signalée : parmi les clinkers de laboratoire portés à 1.400 °C , seul l'échantillon S' donne encore un spectre où les bandes de C_3A et $C_2(A, F)$ sont aisément identifiables; or, cet échantillon est précisément celui pour lequel le rapport des teneurs relatives Al_2O_3/Fe_2O_3 est le plus faible [c'est-à-dire que la teneur en C_3A est faible par rapport à la teneur en $C_2(A, F)$].

On établira immédiatement un rapprochement entre ces résultats et les observations discutées dans la partie II : dans les 2 cas, les bandes d'absorption IR des phases C_3A et $C_2(A, F)$ deviennent de plus en plus diffuses lorsqu'un mélange (en proportions moyennes) de ces 2 phases est porté à des températures de plus en plus élevées; mais cette altération du profil des bandes ne se produit que peu ou pas, même après traitement à température élevée, soit lorsque les constituants sont pris isolément (cas traité dans la partie II), soit lorsque la teneur en C_3A est faible par rapport à la teneur en $C_2(A, F)$ (cas du clinker S').

Une confirmation supplémentaire de ces observations a été fournie par l'étude de 2 ciments * à teneur faible ou nulle en C_3A : dans ces 2 cas, la bande

(*) PHR et Cibécor, tous deux de la Compagnie des Ciments Belges; pour le ciment PHR, les teneurs respectives en C_3A et C_4AF sont de 3.37 et 13.62%; pour le ciment Cibécor, la teneur en C_3A est nulle.

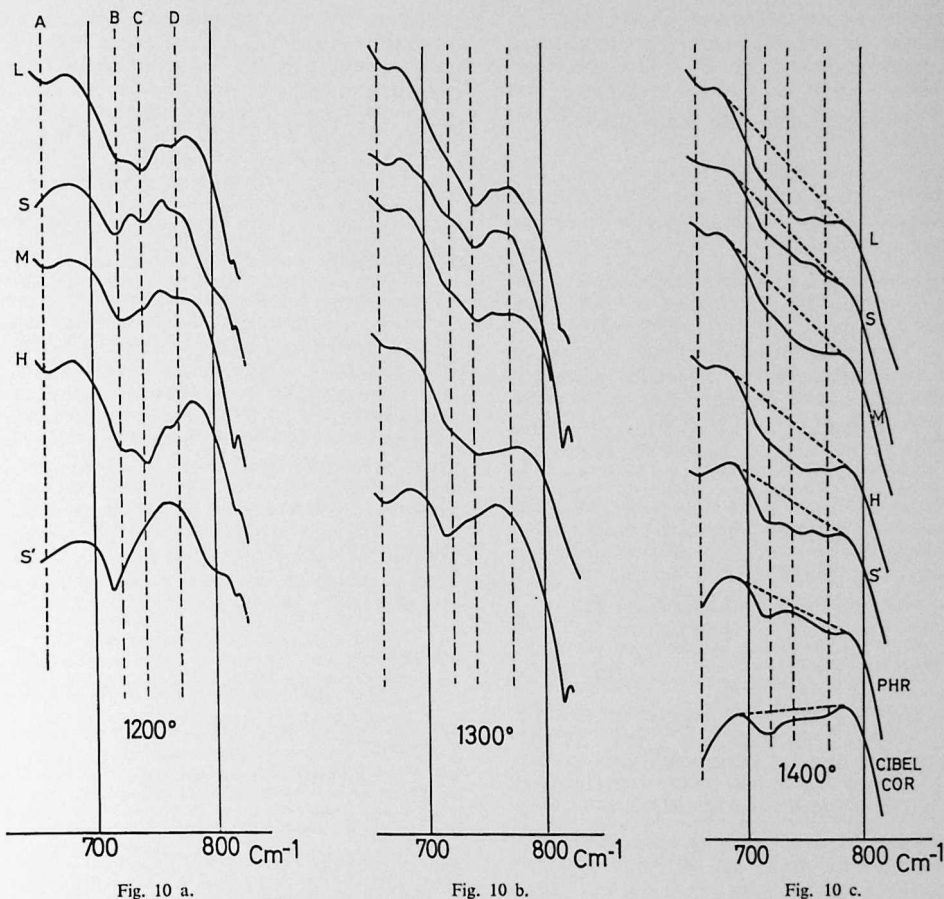


Fig. 10 a.

Fig. 10 b.

Fig. 10 c.

Fig. 10 a, b, c. — Fragment du spectre IR de différents clinkers de laboratoire (L, S, M, H, S') montrant les changements de profil des bandes d'absorption dues à C_3A et C_2 (A, F) en fonction de la température de préparation du clinker (1200 , 1300 ou 1400°).

caractéristique de la phase alumino-ferrite vers $715\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ apparaît très nettement (fig. 10 c).

D'une manière générale, cette étude des clinkers confirme pleinement les résultats obtenus sur le comportement des mélanges $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_2$ (A, F).

Il nous reste à discuter une particularité des spectres, particularité qui pourrait être en corrélation avec la présence éventuelle d'une phase vitreuse.

Considérons à nouveau la fig. 10 c. Les spectres présentent tous 2 maxima de transmission (parfois représentés par une simple inflexion), l'un vers 700 , l'autre vers 790 cm^{-1} . Joignons ces 2 maxima : on constate que la pente de la droite obtenue est élevée pour les clinkers L, S et M (pour lesquels le rapport

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ est le plus élevé), plus faible pour les échantillons S' et PHR (rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ moins élevé : faible teneur en C_3A) et négligeable (il y a en fait inversion de la pente) pour le ciment Cibecor (teneur faible en alumine, nulle en C_3A).

Ces résultats sembleraient indiquer la présence, dans ce domaine spectral, d'une absorption extrêmement diffuse (presque continue) dont l'intensité irait croissant de 700 vers 800 cm^{-1} , et qui serait liée à la teneur en alumine.

On peut formuler plusieurs hypothèses (qui ne s'excluent pas mutuellement) quant à l'origine de cette absorption; 2 de ces hypothèses reposent sur des données expérimentales et admettent pour origine de l'absorption :

1°) soit l'alumine présente en solution solide dans C_3S . Nous discuterons dans une autre publication les spectres IR des phases silicatées, et nous nous bornons ici à noter que la présence d'alumine en solution solide dans C_3S se manifeste dans le spectre IR par une bande diffuse, centrée vers 750 cm^{-1} .

Toutefois, cette bande est de faible intensité, et il paraît peu probable qu'elle puisse rendre entièrement compte de l'intensité de l'absorption observée dans les clinkers.

2°) soit une phase vitreuse, qui pourrait être semblable à la phase vitreuse décrite plus haut. Nous avons montré que cette phase apparaît dans les systèmes $C_3A-C_2(A, F)$ à teneur élevée en alumine, et qu'elle est caractérisée par une absorption IR diffuse centrée vers $780-790\text{ cm}^{-1}$ (fig. 8). On observe donc une nette analogie avec le comportement des clinkers, à la fois quant à l'influence de la teneur en alumine, et quant au domaine d'absorption.

On peut donc considérer comme très raisonnable l'hypothèse qu'une phase vitreuse relativement riche en alumine serait responsable — au moins en partie — de l'absorption quasi continue observée entre 700 et 800 cm^{-1} dans le spectre IR de certains clinkers.

CONCLUSIONS.

Les résultats expérimentaux que nous venons de discuter prouvent de manière définitive que les 2 phases C_3A et C_4AF (que l'on fait intervenir dans le calcul de la composition potentielle des ciments) ne peuvent coexister telles quelles dans un ciment réel.

L'impossibilité d'une telle coexistence découle de 2 types de phénomènes : un phénomène chimique, consistant essentiellement en un échange Al-Fe entre les phases; des interactions physiques ou physico-chimiques dont la nature profonde est encore mal connue, mais qui semblent se manifester par un mauvais état de cristallisation des 2 phases; dans le cas particulier des mélanges relativement riches en alumine, il apparaît en outre une phase vitreuse.

Il est évident que ces résultats pourraient présenter des implications importantes au point de vue des phénomènes d'hydratation des ciments. Certaines expériences de laboratoire visant à étudier ces phénomènes d'hydratation portent sur C_3A pur, C_4AF pur, ou un mélange $C_3A + C_4AF$; mais à notre connaissance,

on n'a pas encore fait d'expérience d'hydratation utilisant des mélanges $C_3A + C_4AF$ préalablement portés à température élevée : dans ce cas, les interactions signalées plus haut pourraient modifier la nature chimique des substances résultant de l'hydratation, et doivent modifier la cinétique des phénomènes, des phases mal cristallisées ou vitreuses possédant une réactivité accrue par rapport à ces mêmes phases normalement cristallisées.

Remerciements.

Nous remercions vivement l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture (IRSIA), le Centre National de Recherches Scientifiques et Techniques pour l'Industrie Cimentière (CRIC) et le Fonds National de la Recherche Scientifique (FNRS) pour l'aide financière accordée à notre laboratoire. Nous tenons également à remercier les personnes suivantes : Miss A. E. Moore et le Dr Majumdar, avec lesquels nous avons eu de fructueuses discussions, M. M. Richoux, pour sa collaboration technique dévouée; Monsieur M. Jaspers et Monsieur N. Tenoutasse, qui nous ont aimablement fourni les échantillons de clinkers et de ciments étudiés dans ce travail.

Bibliographie.

- (1) P. TARTE : Rev. Chim. Minérale, *1*, 425, 1964.
- (2) C. M. SCHLAUDT et D. M. ROY : Nature, *206*, 819, 1965.
- (3) A. J. MAJUMDAR : Trans. Brit. Ceram. Soc., *64*, 105, 1965.
- (4) P. TARTE : Nature, *207*, 973, 1965.
- (5) A. E. MOORE : Communication présentée aux Journées d'Etudes de l'Association Belge pour favoriser l'Etude des Verres et des Composés Siliceux, Bruxelles, février 1966.
- (6) G. L. MALQUORI et V. CIRILLI : Proc. 3rd Intern. Symp. Chem. Cem., 1952, 130.
- (7) N. A. TOROPOV et A. I. BOIKOVA : Zhur. Neorg. Khim., *1*, 2106, 1956, Proc. 4th Intern. Symp. Chem. Cem., 1960, 113.
- (8) P. TARTE : Silicates Industriels, *24*, 7, 1959.
- (9) P. TARTE et R. COLLONGUES : Ann. Chimie, *9*, 135, 1964.
- (10) P. TARTE : Mémoires Acad. Roy. Belg., *35*, fasc. 4a et 4b, 1965.
- (11) N. TENOUTASSE : Travaux à publier.

Structuuronderzoek van cementbestanddelen. Studie van de interactie tussen tricalciumaluminaat en dicalciumaluminoferriet.

De isomorfe vervanging van ijzer door aluminium in het dicalciumferriet $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_2F) is uitvoerig bestudeerd geworden; deze vervanging leidt tot de vaste oplossingen $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ — afgekort $\text{C}_2(\text{A}, \text{F})$. De «verbinding» C_4AF , welbekend in de chemie der cementen, is slechts een bijzondere term van deze vaste oplossingen.

Daarentegen heeft men zich veel minder ingelaten met de studie van de isomorfe vervanging door ijzer van aluminium in de verbinding $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A); deze vervanging kan leiden tot vaste oplossingen van het type $3\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$. Dit artikel is gewijd aan de studie van dergelijke vaste oplossingen, en aan het aantonen van belangrijke interacties tussen de twee fasen C_3A en C_4AF .

Het eerste deel van dit onderzoek omvat de studie van de isomorfe vervanging door ijzer van aluminium in C_3A , en de bepaling van de grenssamenstelling der bekomen vaste oplossingen; daarnaast werd een nieuwe bepaling uitgevoerd van de grenssamenstelling der vaste oplossingen $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$. Deze metingen werden verricht gebruik makende van X stralen diffractie zowel als van infra-rood absorptie spectrometrie. De resultaten kunnen als volgt worden samengevat:

a) Vaste oplossingen $3\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$: de grenssamenstelling beantwoordt aan de formule $3\text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0.90}\text{Fe}_{0.10})_2\text{O}_3$. Deze grens houdt in dat het ijzergehalte gevoelig hoger ligt dan overeenkomstig de waarden welke onlangs door verschillende onderzoekers werden voorgesteld, maar uit de bespreking van hun resultaten blijkt dat deze betrekking hebben op proefmonsters welke de evenwichtstoestand niet hadden bereikt. Onze resultaten echter tonen aan dat bij onze werkwijze het evenwicht effectief werd bereikt, en dat de door ons voorgestelde grenssamenstelling hoogst waarschijnlijk de juiste is.

b) Vaste oplossingen $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$: de grenssamenstelling beantwoordt aan de formule $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0.70}\text{Fe}_{0.30})_2\text{O}_3$. Deze grens, welke zowel uit X stralen diffractie diagrammas als uit IR absorptie spectra werd afgeleid, stemt overeen met bepaalde gegevens uit de literatuur.

In het tweede deel van het onderzoek wordt het bestaan aangetoond van belangrijke wisselverkingen tussen de fasen C_3A en C_4AF .

Bij een thermische behandeling bij 1300 of 1340 °C van een fijnverdeeld mengsel van deze 2 fasen, treden drie verschijnselen op:

1) een Fe-Al uitwisseling tussen beide fasen: een bepaalde hoeveelheid ijzer, afkomstig van C_4AF , gaat over naar C_3A onder vorming van een vaste oplossing $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})$, terwijl een ekwivalente hoeveelheid aluminium van C_3A naar C_4AF overgaat.

2) een soms aanzienlijke verbreding, hetzij van de absorptiebanden in het IR spectrum, hetzij van de X stralen diffractielijnen bij zeer grote hoeken. Dit verschijnsel doet zich bij dezelfde bestanddelen niet voor wanneer deze (C_3A of C_4AF) afzonderlijk tot dezelfde temperatuur worden verhit, en is dus eigen aan mengsels van $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$. Dit verschijnsel wijst erop dat een thermische behandeling van een mengsel $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$, onafgezien van de hoger aangegeven Fe-Al uitwisseling, leidt tot slecht uitgekristalliseerde fasen. Overigens is deze toestand van minder goede kristallisatie des te meer uitgesproken, naarmate de behandelings-temperatuur hoger ligt.

3) worden aluminiumrijke stelsels tot 1340 °C verhit, dan vormt zich een vloeistofase die bij snelle afkoeling vrij gemakkelijk een kleine hoeveelheid glasachtige fase doet ontstaan; deze laatste is gekenmerkt door een relatief hoge Al/Fe verhouding, bij voorbeeld van de orde 4:1.

Het derde deel tenslotte is gewijd aan het onderzoek, bij middel van IR spectrometrie, van het gedrag van C_4AF en C_3A fasen in enkele laboratoriumklinkers. Terwijl de voor deze fasen kenmerkende IR banden normaal te voorschijn komen bij klinkers die werden gesynthetiseerd bij 1200°, worden deze banden uiterst diffuus wanneer het klinkers betreft welke gesynthetiseerd werden bij 1300 of 1400°: we ontmoeten terug de verschijnselen beschreven in het tweede deel, verschijnselen welke het bestaan suggereren van slecht uitgekristalliseerde fasen.

De in dit werk bestudeerde verschijnselen (vaste oplossingen $\text{C}_3(\text{A}, \text{F})$, het voorkomen van slecht uitgekristalliseerde en van glasachtige fasen) zullen moeten in rekening gebracht worden bij latere onderzoeken betreffende de hydratatieveranderingen van cementen.

Recherches structurales sur les constituants des ciments. Etude des interactions entre l'aluminate tricalcique et l'aluminoferrite dicalcique.

Il est prouvé par diffraction des rayons X que l'aluminium du composé $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) peut être remplacé partiellement par du fer; à 1.310°C , la solution solide a pour composition limite $3 \text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0,90}\text{Fe}_{0,10})_2\text{O}_3$. A cette même température, on trouve pour la solution solide d'alumino-ferrite dicalcique une composition limite $2 \text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0,70}\text{Fe}_{0,30})_2\text{O}_3$.

L'étude, par diffraction des rayons X et par spectrométrie infra-rouge, de mélanges $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$ et $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ montre qu'il apparaît, dans ces mélanges traités à 1.300° ou plus,

des interactions importantes entre les constituants, se traduisant par un échange aluminium-fer, par un mauvais état de cristallisation des 2 phases et, dans les systèmes à teneur relativement élevée en alumine, par la formation d'une phase vitreuse.

Ces résultats sont appliqués à l'interprétation de certaines particularités des spectres infra-rouges de clinkers et de ciments, et l'auteur signale des incidences possibles sur la chimie et la cinétique de l'hydratation des ciments.

Structural investigations on the constituents of cements. Study of the interactions between tricalcium aluminate and dicalcium aluminoferrite.

X-ray diffraction studies have shown that the aluminium in the compound $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) can be partially replaced by iron; at 1.310°C the solid solution has a limit composition of $3 \text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0,90}\text{Fe}_{0,10})_2\text{O}_3$. At the same temperature a limit composition of $2 \text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0,70}\text{Fe}_{0,30})_2\text{O}_3$ is found for the solid solution of dicalcium aluminoferrite.

The study by X-ray diffraction and infrared spectrometry of $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$ and $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ mixtures shows that important interactions occur between the constituents of these mixtures when

treated at 1.300°C or more. The consequences of these interactions are: an exchange between aluminium and iron, a poor crystallisation state of both phases and the formation of a vitreous phase in systems with a relatively high alumina content.

These results are used to interpret certain characteristics of infrared spectra of clinkers and cements and the author points to possible effects on the chemistry and kinetics of hydration of cements.

Strukturelle Untersuchungen über die Bestandteile der Zemente, Untersuchungen der Zusammenwirkung zwischen Dreifachkalkaluminat und Zweifachkalkaluminoferrit.

Die Röntgenstrahlbeugung beweist, dass das Aluminium der Verbindung $3 \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) teilweise durch Eisen ersetzt werden kann; bei 1.310°C hat die feste Lösung eine Grenzzusammensetzung von $3 \text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0,90}\text{Fe}_{0,10})_2\text{O}_3$. Bei derselben Temperatur ergibt sich für die feste Lösung von Dreifachkalkaluminoferrit eine Grenzzusammensetzung von $2\text{CaO} \cdot (\text{Al}_{0,70}\text{Fe}_{0,30})_2\text{O}_3$.

Die Untersuchung von Gemischen von $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_4\text{AF}$ und $\text{C}_3\text{A} + \text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ mit Hilfe von der Röntgenstrahlbeugung und Infrarotspektrometrie weist darauf hin, dass wichtige Zusammen-

wirkungen zwischen den Bestandteilen dieser Gemischen bei und über 1.300°C stattfinden. Diese Zusammenwirkungen haben als Folgen einen Austausch zwischen Aluminium und Eisen, einen schlechten Kristallisationszustand der beiden Phasen und, in den Systemen mit relativ hohem Tonerdegehalt, die Bildung einer glasigen Phase. Diese Ergebnisse werden zur Deutung einiger Merkmale der Infrarotspektren von Klinkern und Zementen benutzt und der Autor weist auf mögliche Auswirkungen in der Chemie und Kinetik der Hydratation von Zementen.

