

SPRÁVNOST A PŘESNOST MIKROSKOPICKÉ KVANTITATIVNÍ FÁZOVÉ ANALÝZY PORTLANDSKÝCH SLÍNKŮ

STANISLAV CHROMÝ

Výzkumný ústav stavebních hmot, 617 00 Brno, Hněvkovského 65

Došlo 19. 5. 1977

Byla zhodnocena přesnost mikroskopického kvantitativního fázového rozboru průmyslových i laboratorních slínek bodovou metodou. Byl prokázán vliv způsobu odběru průmyslového slínku na výsledek rozboru. Navržený způsob přípravy nábrusu eliminuje vliv petrografické struktury na fázové složení frakcí drceného slínku. Byla prokázána vysoká přesnost mikroskopického rozboru laboratorních slínek i reprodukovatelnost podmínek přípravy slínek pro stanovení reaktivity cementářských surovin.

ÚVOD

V posledních letech bylo dosaženo značného pokroku ve výzkumu fázového složení portlandského slínku, nedošlo však k významnějšímu uplatnění těchto výsledků ve výrobní praxi. Slínek je polyminerální agregát a jeho užitná hodnota je dána jeho mineralogickou skladbou a petrografickou strukturou. Jestliže dnes se slínek posuzuje podle syčení vápnem a modulů, popř. podle potenciálního mineralogického složení, pak v budoucnu to může být pouze podle reálného fázového složení, protože již dnešní poznatky a metody to umožňují. Výzkum mechanismu a kinetiky vzniku slínku [1] vymezil kritéria, rozhodující ● rychlosti izotermního vzniku slínku, tedy o reaktivitě surovinové směsi [2]. Některá tato kritéria platí i pro posouzení kvality slínku z hlediska jeho použití a skutečné fázové složení slínku, stanovené mikroskopicky pro stanovení reaktivity, poskytuje všechny informace i pro charakteristiku slínku. Lze tedy očekávat, že nedílnou součástí technického pokroku ve výrobě cementu bude postupný vzrůst významu fázové analýzy slínku.

Kvantitativní fázový rozbor slínku

Mezinárodní studie analýzy cementu a slínku [3] potvrdila, že nejspolehlivější současnou metodou stanovení kvantitativního fázového složení portlandského slínku je optická mikroskopie. Tato metoda využívá spolehlivé identifikace fází lidským okem a planimetrování rovinného řezu preparátem Glagoljevovou metodou [4]. Úkolem pracovníka je identifikace fáze pod průsečíkem nitkového kříže okuláru a stisknutí odpovídajícího tlačítka na poloautomatickém zařízení, které kromě registrace, zajišťuje i automatický posun preparátu o předem nastavenou vzdálenost. Počty bodů rovnoměrné bodové sítě na rovinném řezu, příslušející jednotlivým složkám preparátu, jsou proporcionální objemovým obsahům těchto složek. Přesnost stanovení závisí na počtu zaregistrovaných bodů a obsahu složky a předpokládaná chyba sta-

Tabulka I
Fázové složení frakcí a původních vzorků slínku (objem %)

Slínek	L-1					L-2					L-3				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Post. průměry po 500 b.															
Alit	69,4	71,6	72,2	71,9	70,4	79,3	81,0	81,3	80,8	81,3	66,5	66,5	65,3	66,1	66,7
Belit	13,3	12,5	11,9	12,5	14,2	6,0	7,0	6,9	7,7	7,8	16,3	16,1	18,2	18,1	17,1
Tm. mezerní hmota	7,0	5,9	5,8	6,2	6,0	11,3	9,2	8,8	9,0	8,8	7,0	6,6	6,3	5,7	5,5
Sv. mezerní hmota	4,5	4,1	4,0	3,9	3,8	1,6	1,3	1,6	1,4	1,2	8,4	9,6	9,1	9,2	9,6
Nedif. mezerní hmota	5,6	5,6	5,7	5,0	5,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Volný CaO	0,3	0,3	0,3	0,5	0,4	1,8	1,5	1,4	1,1	0,9	1,7	1,1	0,8	0,9	0,9
Alit	63,7	64,7	65,4	67,3	68,4	81,6	82,4	80,2	80,6	81,1	68,8	68,6	67,3	68,3	67,9
Belit	19,3	17,9	16,8	14,8	14,0	6,1	5,9	7,2	6,5	6,4	17,1	16,2	17,8	16,5	16,0
Tm. mezerní hmota	6,0	5,7	6,2	5,5	5,0	9,9	9,6	10,1	10,4	10,1	4,6	5,2	5,4	5,8	6,4
Sv. mezerní hmota	3,4	3,1	3,7	3,6	3,3	1,4	1,3	1,7	1,6	1,5	8,8	9,2	8,8	8,7	9,0
Nedif. mezerní hmota	6,9	7,7	7,1	8,1	8,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Volný CaO	0,7	0,9	0,8	0,7	0,8	1,0	0,8	0,8	0,9	0,9	0,7	0,8	0,6	0,7	0,7
Alit	78,5	78,1	77,9	77,0	77,2	81,4	81,0	80,8	81,4	81,6	66,1	68,1	66,7	67,1	67,7
Belit	6,6	8,2	8,1	8,5	8,9	6,5	6,9	7,5	7,1	7,4	17,6	17,5	18,0	17,7	17,5
Tm. mezerní hmota	3,0	3,3	4,0	3,6	3,4	8,8	8,9	7,8	8,1	7,7	5,3	5,0	5,4	5,5	5,4
Sv. mezerní hmota	4,0	2,7	2,5	2,3	2,3	1,4	1,9	2,4	2,0	1,8	8,9	8,1	8,7	8,4	8,0
Nedif. mezerní hmota	7,3	7,2	6,9	7,6	7,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Volný CaO	0,7	0,5	0,7	0,9	0,8	1,8	1,3	1,5	1,4	1,5	2,1	1,3	1,2	1,3	1,4
Alit	73,9	72,7	74,9	75,0	74,7	81,7	81,2	81,4	81,2	81,8	69,9	68,2	69,1	68,2	69,1
Belit	11,4	12,3	10,5	11,0	11,3	7,4	6,3	6,4	6,4	6,0	16,2	16,7	16,3	16,6	16,2
Tm. mezerní hmota	1,8	2,8	2,9	2,7	3,0	8,5	9,3	10,0	10,5	10,4	5,3	5,2	5,2	5,6	5,4
Sv. mezerní hmota	2,9	2,8	2,6	2,3	2,3	1,5	1,8	1,6	1,4	1,3	8,2	8,9	8,3	8,5	8,3
Nedif. mezerní hmota	10,0	9,4	8,8	8,8	8,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Volný CaO	—	—	0,2	0,2	0,1	0,9	0,5	0,6	0,5	0,5	0,4	1,0	1,1	1,1	1,0

Tabulka I — pokračování

Slinek	L-4					L-5					L-6				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Post. průměry po 500 b.															
Alit	54,7	51,3	49,8	51,2	50,4	69,7	66,6	67,3	65,8	65,9	60,6	62,9	63,7	63,1	62,6
Belit	32,3	35,3 ⁵	36,3	34,5	35,3	12,8	14,0	14,5	16,1	16,3	28,6	26,6	25,8	27,0	26,9
Tm. mezerní hmota	4,3	4,4	4,6	4,8	4,8	9,0	9,0	9,0	8,8	9,2	9,8	9,8	9,8	9,2	9,8
Sv. mezerní hmota	7,9	8,0	7,6	7,4	7,6	3,6	3,9	3,9	4,1	3,7	—	—	—	—	—
Nedif. mezerní hmota (L-5 MgO) ⁺	0,5	0,5	1,1	1,4	1,4	4,0 ⁺	4,2 ⁺	3,4 ⁺	3,2 ⁺	3,0 ⁺	—	—	—	—	—
Volný CaO	0,3	0,5	0,6	0,6	0,5	0,9	2,3	1,9	2,0	1,9	0,9	0,6	0,7	0,7	0,7
Alit	52,1	50,5	51,5	52,8	52,2	71,2	68,1	68,4	69,4	69,0	63,2	62,9	63,3	62,1	61,6
Belit	33,7	36,4	34,5	34,0	34,9	11,8	12,1	12,4	11,6	11,9	27,9	28,1	26,4	27,2	27,7
Tm. mezerní hmota	5,3	5,2	5,1	4,6	4,4	9,2	10,2	9,9	10,2	10,1	8,3	8,7	9,9	10,4	10,5
Sv. mezerní hmota	6,5	6,0	6,6	6,2	6,2	3,7	3,9	4,2	4,2	4,0	—	—	—	—	—
Nedif. mezerní hmota (L-5 MgO)	1,6	1,1	1,4	1,6	1,4	2,2 ⁺	3,3 ⁺	3,2 ⁺	3,1 ⁺	3,4 ⁺	—	—	—	—	—
Volný CaO	0,8	0,8	0,9	0,8	0,9	1,9	2,4	1,8	1,7	1,6	0,6	0,3	0,4	0,3	0,2
Alit	50,2	47,8	46,4	47,6	48,4	66,6	66,6	67,9	66,9	66,8	63,5	65,3	65,5	65,4	65,8
Belit	37,4	37,4	39,4	38,6	37,8	16,9	14,7	13,7	13,9	13,6	24,7	23,0	22,2	22,4	22,5
Tm. mezerní hmota	2,8	3,6	3,9	4,1	4,0	8,7	9,0	9,0	9,5	9,9	11,2	10,6	11,0	10,9	10,5
Sv. mezerní hmota	8,0	8,8	8,3	8,2	8,0	3,0	4,4	4,0	4,1	4,3	—	—	—	—	—
Nedif. mezerní hmota (L-5 MgO)	0,8	1,0	0,8	0,7	0,7	2,6 ⁺	3,5 ⁺	3,7 ⁺	3,9 ⁺	3,8 ⁺	—	—	—	—	—
Volný CaO	0,8	1,3	1,2	1,0	1,1	2,2	1,8	1,7	1,6	1,7	0,6	1,0	1,3	1,3	1,2
Alit	50,7	50,4	48,3	48,5	49,1	65,4	64,1	64,7	64,2	64,7	54,3	55,5	57,6	56,6	55,4
Belit	35,8	35,5	38,7	39,0	38,5	15,7	17,2	15,9	16,6	16,3	35,4	34,2	32,5	33,2	34,1
Tm. mezerní hmota	4,0	4,9	4,3	4,3	4,2	10,5	9,8	10,4	10,9	10,9	10,0	10,2	9,8	10,1	10,3
Sv. mezerní hmota	9,1	7,8	7,4	7,2	7,2	2,7	2,8	3,2	3,3	3,4	—	—	—	—	—
Nedif. mezerní hmota (L-5 MgO)	0,4	0,7	0,7	0,6	0,5	3,6 ⁺	3,6 ⁺	3,2 ⁺	2,9 ⁺	2,9 ⁺	—	—	—	—	—
Volný CaO	—	0,7	0,6	0,4	0,5	2,1	2,5	2,6	2,0	1,8	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2

+ MgO ve formě periklasu.

novení může být vypočtena jako standardní odchylka S_c z binominálního rozdělení [5]

$$S_c = \sqrt{\frac{p(1-p)}{n}}$$

kde p — obsah stanovené složky,

n — celkový počet registrovaných bodů rozboru.

K této základní statistické chybě však v praxi přistupují ještě vliv pracovníka, tj. chyby v identifikaci složky a chyby registrace bodů a vliv odběru materiálu pro zhotovení mikroskopického preparátu. Dosavadní práce ukázaly [5], [3], že hlavním zdrojem chyby je způsob odběru vzorku, zatím co chyba analýzy nábrusu odpovídá výpočtu. S problematikou odběru průměrných vzorků se setkáváme při rozbořech průmyslových slínek, zatím co u laboratorních slínek jde o problematiku odběru surovinové moučky a reprodukovatelnost podmínek experimentálních výpalů.

POUŽITÉ METODY

Bylo použito šesti slínek z mezinárodní studie analýzy cementu [3], označených L-1 až L-6, které svým výběrem velmi dobře vyhovovaly. V dodaném stavu byly slínky pouze podrcené na propad sítem s velikostí oka 2,83 mm. Z každého slínku byl zhotoven nábrus z původní zrnitosti, z frakce pod a nad 1 mm a z frakce 0,2—0,4 mm, získané postupným drcením ve hmoždíři na propad sítem s velikostí oka 0,4 mm. Nábrusy byly zhotoveny obvyklým způsobem, tj. promícháním materiálu s minimálním množstvím epoxidové pryskyřice při zvýšené teplotě a vpravením do válcové formy průměru 20 mm. Aby byl omezen vliv odběru, bylo celé použité množství získáno kvartací původního vzorku. Povrch nábrusu byl upraven broušením na SiC-papírech a leštěním diamantovými pastami na tvrdé podložce s maximálním potlačáním reliéfu slínku vůči epoxidu. Uvedeným postupem připravené nábrusy byly analyzovány pomocí zařízení „Eltinor“*) s délkou kroku 0,05 mm a vzdálenosti linií bodů 0,4 mm, takže zastižená plocha nábrusu při celkovém počtu registrovaných bodů 3 000 byla přibližně 100 mm² a počet registrovaných bodů slínku se pohyboval okolo 2 500. Během rozboru byly po 500 bodech zaznamenávány dílčí výsledky, jejichž postupné průměry i konečné výsledky jsou uvedeny v tab. I.

Nábrusy byly barveny parami kyseliny octové [6], krátkým dotykem s porézní přepážkou, napjatou přes hrdlo láhve s ledovou kyselinou. Předností této metody je čistota obarveného povrchu a zcela jednoznačné barevné odlišení volného CaO a silikátů, vedle kterých jsou tmavá i světlá mezerní slínková hmota nebarvená a jednoznačně rozlišitelná. Intenzita reakce par CH_3COOH rychle vzrůstá s poměrem C/S a barva složky vzniká interferencí světla na vrstvičce produktu. Proto je možné změnou doby působení dosáhnout různých barevných kombinací, nejvhodnější pro silikáty je však oblast interferenčních barev prvního řádu, kdy alit je světle zelený až světle modrý, belit tmavohnědý a volný CaO jasně žluté.

*) Rathenow Optische Werke, DDR.

Laboratorní slínky

Při rozbořech malých vzorků slínku, vypalovaných v laboratorních pecích, odpadá vliv způsobu odběru na chybu rozboru. Obvykle je možné sejmout síť bodů, rovnoměrně rozmístěných v celém průřezu pokusného slínku, který má obvykle tvar válcové tablety, a chybu výsledků lze vypočítat z počtu registrovaných bodů a obsahu složky. Proto lze pomocí mikroskopického rozboru stanovit i souhrn ostatních chyb experimentálního výpalu, jako vlivu odběru surovinové moučky a velikosti vzorku a dodržení teploty a izotermní výdrže při výpalu. Zhodnocení těchto vlivů je mimořádně významné pro výzkum kinetiky vzniku slínku, a zejména pro stanovení reaktivity cementářské suroviny [2].

Byly použity čtyři surovinové směsi, připravené ze stejných složek s postupně klesajícím potenciálním obsahem alitu ve slínku (A—C). Z každé směsi bylo vylisováno devět tabletek válcového tvaru $\varnothing 3 \text{ mm} \times 5,1 \text{ mm}$ s vybráním pro svar termočlásku. Váha tabletek byla 60 mg a vždy shodná objemová hmotnost $2,8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Vždy tři tabletky z téže směsi byly individuálně vypáleny se stejnou izotermní výdrží a byly společně zality do epoxidu pro přípravu nábrusu. Teplota výpalu byla ve všech případech stejná a doby výdrže byly 2, 6 a 30 minut od okamžiku vložení do pícky, přičemž doba výpalu byla dodržována v rozpětí $\pm 3 \text{ s}$ a teplota $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ v rozpětí $\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$. Ohřev vzorku na teplotu $1390 \text{ }^\circ\text{C}$ trval 35 s a chlazení na teplotu tuhnutí kapalně fáze slínku přibližně 3 s. Slínky byly vypalovány v píce přístroje pro vysokoteplotní DTA [7], do které byly tabletky zavěšovány speciální platinovou pinzetou přímo na svar termočlásku. Při tomto způsobu výpalu je možné registrovat průběh reálné teploty ve vzorku zapisovačem a dodržet výše uvedené parametry výpalů.

Slínky byly odbroušeny na plochu největšího průřezu rovnoběžně s osou válečku a individuálně analyzovány výše popsaným způsobem. V každé tabletce bylo registrováno 1 000 bodů sítě, rovnoměrně pokrývající celý její průřez v nábrusu, takže úplný rozbor tří tablet při každé době výpalu představoval cca 2 300 bodů slínku (zbytek připadl na póry). Výsledky jsou uvedeny v tab. II.

VÝSLEDKY

Průmyslové slínky

Z tabulky I je zřejmé, že vliv způsobu odběru slínku pro zhotovení nábrusu na výsledek fázového rozboru není u všech slínek shodný. Zřetelnější je to z obr. 1, ve kterém jsou obsahy alitu a celkové mezerní hmoty vyneseny proti rozměru frakce. Slínky jsou seřazeny podle tohoto vlivu. Hodnota nejbližší správnému obsahu složky ve slínku je vyznačena vodorovnou čarou a byla získána následujícím způsobem: Byl stanoven váhový poměr frakcí nad a pod 1 mm v každém slínku a s ohledem na tento poměr bylo vypočteno průměrné složení slínku z rozborů obou frakcí (tab. III). Tento výsledek byl získán registrací dvojnásobného počtu bodů a při jeho zprůměrování s rozbořem původního slínku byl konečný výsledek získán registrací cca 7 500 bodů s minimálním vlivem způsobu odběru.

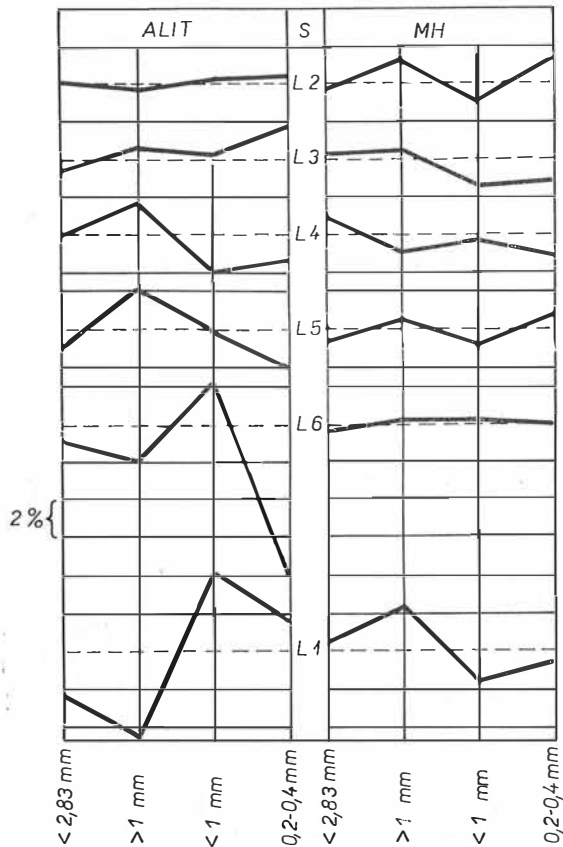
Tabelka II
Kvantitativní mikroskopické rozborby laboratorních slínek a průměrné hodnoty (objem %)

Sur. směs	A									B									
	1			6			30			2			6			30			
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
Výpal 1 400 °C (min)																			
Slínek																			
Alit	34,6	33,5	33,7	52,1	50,3	50,5	74,7	75,7	78,4	28,1	28,7	31,2	47,2	45,9	45,9	61,9	61,9	63,6	
Mezerní hmota alitu	3,5	4,5	3,8	4,8	5,0	5,8	9,7	10,8	11,1	4,0	3,0	2,5	3,6	4,4	4,1	6,0	5,7	6,7	
Belit	45,0	44,8	45,5	32,1	33,1	32,6	13,6	12,0	9,0	51,2	53,2	50,8	37,6	39,1	38,9	27,9	28,0	33,9	
Ostatní mezerní hmota	8,0	8,3	9,0	5,8	6,6	6,8	1,9	1,4	1,4	8,3	7,8	8,0	6,2	7,0	6,0	4,2	4,3	3,7	
Volný CaO	8,9	8,8	7,9	5,2	4,9	4,2	—	—	—	8,3	7,2	7,4	5,4	3,6	5,0	—	—	—	
Póry	23,0	20,7	22,5	23,9	22,7	21,3	23,8	22,1	22,9	24,6	24,3	23,6	25,9	24,0	24,7	24,1	24,7	22,8	
Alit	33,9	33,9	33,7	50,9	50,9	50,9	76,3	76,3	76,3	29,3	29,3	29,3	46,3	46,3	46,3	62,5	62,5	62,5	
Mezerní hmota alitu	3,9	3,9	3,9	5,2	5,2	5,2	10,5	10,5	10,5	3,2	3,2	3,2	4,0	4,0	4,0	6,1	6,1	6,1	
Belit	45,1	45,1	45,1	32,6	32,6	32,6	11,5	11,5	11,5	51,7	51,7	51,7	38,5	38,5	38,5	27,3	27,3	27,3	
Ostat. mezerní hmota	8,5	8,5	8,5	6,4	6,4	6,4	1,6	1,6	1,6	8,0	8,0	8,0	6,4	6,4	6,4	4,1	4,1	4,1	
Volný CaO	8,5	8,5	8,5	4,8	4,8	4,8	—	—	—	7,6	7,6	7,6	4,6	4,6	4,6	—	—	—	
Póry	22,1	22,1	22,1	22,6	22,6	22,6	22,9	22,9	22,9	24,2	24,2	24,2	24,8	24,8	24,8	23,9	23,9	23,9	
Max.—min// $\sqrt[3]{C_3S}$	0,31	0,31	0,31	0,5	0,5	0,5	1,0	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	
Sc	1,06	1,06	1,06	1,12	1,12	1,12	0,95	0,95	0,95	1,02	1,02	1,02	1,11	1,11	1,11	1,08	1,08	1,08	
Max.—min// $\sqrt[3]{MH_{C_3S}}$	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,3	0,3	0,3	
Sc	0,43	0,43	0,43	0,5	0,5	0,5	0,68	0,68	0,68	0,39	0,39	0,39	0,68	0,68	0,68	0,53	0,53	0,53	
Max.—min// $\sqrt[3]{MH}$ celk.)	0,4	0,4	0,4	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,1	0,1	0,1	
Sc	0,74	0,74	0,74	0,72	0,72	0,72	0,73	0,73	0,73	0,7	0,7	0,7	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	
Alit	26,0	23,2	25,1	39,1	38,1	37,7	51,2	49,6	48,0	22,0	23,5	24,5	34,3	32,9	35,3	38,8	39,6	38,3	
Mezerní hmota alitu	2,3	1,9	1,8	2,7	3,1	3,5	6,0	5,3	5,0	1,9	1,6	2,0	2,5	1,9	2,4	4,0	4,0	3,7	
Belit	55,2	59,3	57,7	48,8	50,1	49,7	38,3	40,6	42,3	62,6	61,6	61,0	53,6	56,9	54,9	53,6	51,6	53,4	
Ostat. mezerní hmota	8,4	8,3	8,4	6,3	6,0	6,2	4,5	4,4	4,7	7,1	8,0	8,2	6,7	7,0	5,6	4,3	4,9	4,5	
Volný CaO	8,0	7,2	6,9	3,1	2,7	2,9	—	—	—	5,3	5,2	4,2	2,8	1,2	1,8	—	—	—	
Póry	24,9	24,7	26,6	26,6	27,2	26,2	21,2	25,9	22,6	26,2	27,2	26,3	27,2	25,7	26,7	25,0	23,0	28,3	
Alit	24,8	24,8	24,8	38,3	38,3	38,3	49,6	49,6	49,6	23,3	23,3	23,3	34,1	34,1	34,1	38,9	38,9	38,9	
Mezerní hmota alitu	2,0	2,0	2,0	3,1	3,1	3,1	5,4	5,4	5,4	1,9	1,9	1,9	2,4	2,4	2,4	3,7	3,7	3,7	
Belit	57,4	57,4	57,4	49,5	49,5	49,5	40,4	40,4	40,4	61,7	61,7	61,7	55,1	55,1	55,1	52,2	52,2	52,2	
Ostat. mezerní hmota	8,4	8,4	8,4	6,2	6,2	6,2	4,5	4,5	4,5	8,1	8,1	8,1	6,4	6,4	6,4	5,2	5,2	5,2	
Volný CaO	7,4	7,4	7,4	2,9	2,9	2,9	—	—	—	4,9	4,9	4,9	1,9	1,9	1,9	—	—	—	
Póry	25,4	25,4	25,4	26,7	26,7	26,7	23,2	23,2	23,2	26,5	26,5	26,5	26,5	26,5	26,5	25,4	25,4	25,4	
Max.—min// $\sqrt[3]{C_3S}$	0,8	0,8	0,8	0,4	0,4	0,4	0,9	0,9	0,9	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,4	0,4	0,4	
Sc	0,96	0,96	0,96	1,09	1,09	1,09	1,12	1,12	1,12	0,94	0,94	0,94	1,06	1,06	1,06	1,09	1,09	1,09	
Max.—min// $\sqrt[3]{MH_{C_3S}}$	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
Sc	0,31	0,31	0,31	0,39	0,39	0,39	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3	0,34	0,34	0,34	0,42	0,42	0,42	
Max.—min// $\sqrt[3]{MH}$ celk.)	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,1	0,1	0,1	
Sc	0,68	0,68	0,68	0,65	0,65	0,65	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,64	0,64	0,64	

Nepatrný vliv frakce na rozbor vysoce alitického slínku L-2 naznačil možný vliv belitu na rozdíly ve fázovém složení frakcí. Proto bylo provedeno podrobné hodnocení petrografické struktury slínek (obr. 2).

V pořadí uvedeném na obr. 1 vzrůstá velikost a nerovnoměrnost rozptýlení belitických shluků ve slíncích. Tyto shluky jsou obvykle méně porézní, a tedy kompaktnější než alitické partie, a mají proto při drcení tendenci ke hromadění ve frakci, zahrnující jejich velikost. Ve slíncích L-3, L-4, L-5 je hrubší podíl >1 mm ještě chudší na belit než původní materiál, zatím co u posledních dvou slínek je tomu naopak. Velmi typický je případ slínku L-6, jehož alitické partie jsou mimořádně porézní (obr. 2e). Proto při drcení přechází podstatně více alitu do podsítného podílu, jak je zřejmé ze složení frakcí v obr. 1. Frakce 0,2—0,4 mm, která je získána intenzivním drcením, je proto mimořádně chudá na alit.

Krajními případy jsou slínky L-2 a L-1, z nichž první je vysoce alitický s ojedinělými drobnými shluky belitu, zatímco u druhého dosahují belitické shluky velikosti až 2 mm a velmi často mají strukturu charakteristickou pro vznik z větších křemenných zrn [8] (obr. 2f). Rozdíl mezi obsahem alitu



Obr. 1. Obsahy alitu a mezerní hmoty ve frakcích slínek; S = slínek, MH = mezerní hmota slínku, — — — aritmetický průměr.

v původním slínku a konečným průměrem vyznačeným v obr. 1 vodorovnou úsečkou vzrůstá v uvedeném pořadí a u slínku L-1 výrazně přesahuje hodnotu standardní odchylky (tab. III). Kromě slínku L-2 tyto rozdíly u rozborů jednotlivých frakcí vesměs značně přesahují hodnotu standardní odchylky. Obdobná je situace při stanovení mezer ní hmoty, kde vypočtená chyba pouze u rozborů původních slínek může být považována za správnou. Je zřejmé, že způsob odběru slínku výrazně ovlivňuje přesnost výsledku rozboru a že podmínkou použití vypočtené chyby k určení přesnosti rozboru je proporcionální zastoupení frakcí v rovině nábrusu vzhledem k původnímu složení vzorku.

Tabulka III

Průměrné obsahy alitu a mezer ní hmoty (s ohledem na zastoupení frakcí) a konečný průměr (objem %)

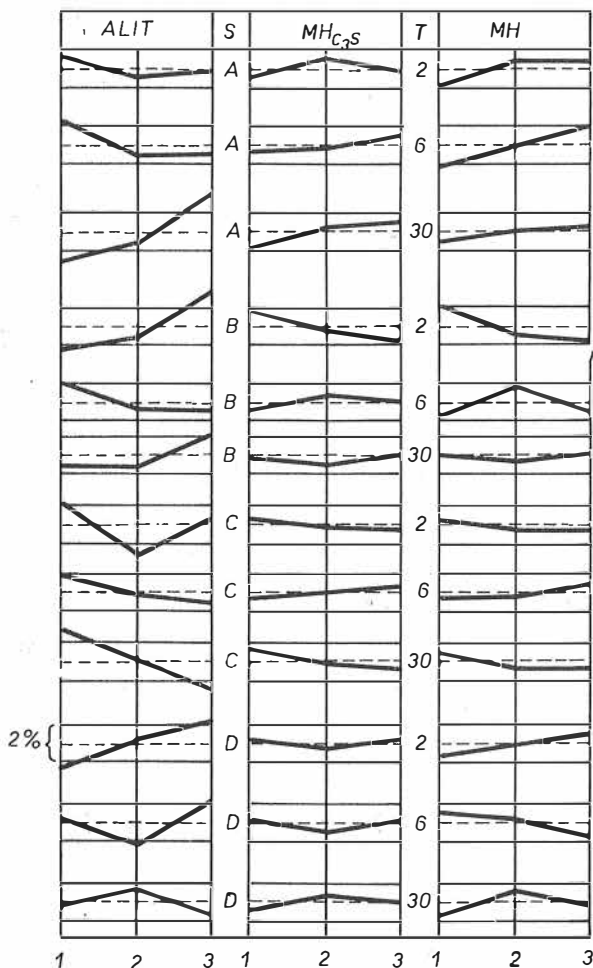
Slínek	L-1	L-2	L-3	L-4	L-5	L-6
Alit vážený prům. < 1 mm <	75,4	81,3	67,9	50,6	67,7	64,4
Alit. konečný průměr	72,9	81,3	67,3	50,5	66,8	63,5
Mezer ní hmot a, vážený prům. < 1 mm <	13,8	10,6	14,5	12,4	14,1	10,6
Mezer ní hmot a, konečný průměr	14,4	10,3	14,8	13,1	13,5	10,2
S_c (alit)	0,89	0,78	0,93	1,—	0,94	0,96
S_c (mezer ní hmot a)	0,7	0,61	0,71	0,67	0,68	0,6

Laboratorní slínky

Na obrázku 3 jsou vyneseny obsahy alitu, mezer ní hmoty mezi krystaly alitu a celkové mezer ní hmoty vždy vzhledem k průměrným hodnotám. Vzhledem k vysoké podobnosti rozptylů hodnot lze považovat počet analyzovaných slínek za dostatečný k vymezení chyby stanovení. Maximální rozdíl mezi nejvyšším a nejnižším stanoveným obsahem alitu v trojicích slínek je 3,7 %, což je méně než dvojnásobek vypočtené pravděpodobné chyby stanovení alitu v jedné tabletě (3,76 %). Přesnost rozboru slínku při použití tří tablet bude $\sqrt{3}$ krát vyšší, tj. v praxi lze počítat s nejvyšší chybou stanovení alitu 1 %. Z tabulky II je patrné, že vypočtené směrodatné odchylky bez výjimky zahrnují hodnoty maximálních odchylek obsahů mezer ní hmot, stanovených z rozborů. Skutečnost, že přesnost rozborů, stanovená z binominálního rozdělení, udává skutečnou přesnost rozborů, dokazuje velmi dobrou reprodukovatelnost přípravy slínek, tj. především dodržení podmínek výpalu a reprezentativnost odběru 60 mg surovinové směsi.

Příprava nábrusů pro kvantitativní mikroskopický rozbor slíneků

Prokázaná závislost fázového složení některých drcených průmyslových slíneků na použité frakci ukázala nezbytnost použití veškerého drceného materiálu k přípravě nábrusu. Kvartace musí být prováděna až do množství potřebného k přípravě nábrusu, protože odběr z většího množství nezaručuje správné zastoupení frakcí. Potom není maximální velikost zrna tak významná a její volba je kompromisem mezi snahou o omezení prachového podílu a o vysokou objemovou homogenitu nábrusu. Zkušenost vede k volbě síta s velikostí



Obr. 3. Obsahy alitu, mezerní hmoty alitu a celkové mezerní hmoty ve trojicích shodně připravených laboratorních slíneků;
S = surovinová směs, *MH_{C₃S}* = mezerní hmota mezi krystaly alitu, *MH* = celková mezerní hmota, *T* = doba výpalu při 1400 °C (min).

oka 1 mm, přes které musí projít celé výchozí množství slínku procesem opakovaného drcení nadsítného zbytku. Čím je drcení častější a slabší, tím je prachový podíl v produktu menší.

Při přípravě nábrusu smícháním podrceného slínku se zalévací hmotou může docházet k separaci částic sedimentací před zatuhnutím. Tento způsob je nevhodný též pro malou plošnou hustotu částic v nábrusu. Proto byl vyzkoušen způsob, zaručující při maximální hustotě částic dokonalou reprezentativnost řezu. Mezi dvě ocelové válcové formy, z nichž vrchní má vnitřní prostor $\varnothing 20 \times 20$ mm, se vloží filtrační papír, který tvoří prodyšné dno vrchní formy. Ta se naplní slínkem a buď poklepem, nebo stykem s vibrátorem se slínek zvibruje tak, aby forma byla téměř plná. Celek se zahřeje na vyhřívané podložce nebo v sušárně na teplotu 60°C a při této teplotě se slínek zaleje epoxidovou pryskyřicí. Nízká viskozita epoxidu při zvýšené teplotě a dobré odvodušnění prodyšným dnem formy zaručují dokonalé vyplnění prostoru mezi zrny slínku při zachování jejich těsného uspořádání (epoxid filtrační papír zadrží). Při použití pryskyřice EPICOTE 828 lze při zvýšené teplotě vytvrzování po cca 10 minutách vytlačit hotovou tabletu z formy. Proříznutím tablety v rovině osy válce vznikne obdélníková plocha nábrusu. Vedením linií bodů při integraci rovnoběžně s osou válce je eliminován případný vliv separace částic při vibrování a zaručen výsledek rozboru v rámci vypočtené chyby.

ZÁVĚR

Kvantitativní mikroskopické rozborů různých frakcí průmyslových slínků prokázaly vliv fázového složení a petrografické struktury slínků a vliv způsobu odběru vzorku na chybu výsledků rozboru. Tato chyba vzrůstá s obsahem belitu a velikostí jeho shluků a významně se na ní podílí rozdílná pórozita alitických a belitických oblastí. Pouze u vysoce alitických slínků lze předpokládat shodné fázové složení rozdílných frakcí. Obvykle souvisí obsah alitu a belitu ve frakci s velikostí a kompaktností belitických shluků. Pro reprezentativní fázový rozbor metodou mikroskopické integrace je proto podmínkou podrcení celého vzorku a vykvartování takového množství, jaké lze vpravit do zalévací formy pro nábrus. Byl navržen způsob, který zaručuje proporcionální zastoupení frakcí v rovině nábrusu a vysokou plošnou hustotu slínkových zrn. Při použití uvedených postupů a barvení slínkových fází parami kyseliny octové lze volit počty registrovaných bodů podle požadované přesnosti rozboru.

Zhodnocení kvantitativních mikroskopických rozborů laboratorních slínků, připravených postupem pro stanovení reaktivit cementářských surovin, prokázalo dostatečnou reprezentativnost odběru 180 mg surovinové moučky a vysokou reprodukovatelnost vypalovacího postupu. Byla stanovena velikost chyb rozborů slínků při stanovení reaktivity, která bude podkladem pro stanovení přesnosti této metody.

Literatura

- [1] Chromý S.: Zement—Kalk—Gips (v tisku).
- [2] Chromý S.: Zement—Kalk—Gips (v tisku).
- [3] Aldridge L. P.: *International Cement Analysis Study. Part 2. Microscopic Analysis of Clinkers* Dep. of. Scientif. and Industr. Des., Report No. C. D. 2200, N. Zealand 1975.

- [4] Glagoljev A. A.: *Geometričeskije metody količestvennogo analiza agregatov pod mikroskopom*. Moskva-Leningrad 1941.
[5] Chayes F.: Fairburn, H. W.: *Am. Miner.* 36, 706 (1951).
[6] Chromý S.: *Zement—Kalk—Gips* 27 (2) 79 (1974).
[7] Chromý S.: „*Termanal 73*“, Vysoké Tatry. Část P, str. 49. Středisko SVŠT v Bratislavě 1973.
[8] Chromý S.: *The VI. Int. Congress on the Chemistry of Cement, Moscow 1974*, Vol. III, str. 268 (1976).

ПРАВИЛЬНОСТЬ И ТОЧНОСТЬ МИКРОСКОПИЧЕСКОГО КОЛИЧЕСТВЕННОГО ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ПОРТЛАНДСКИХ КЛИНКЕРОВ

Станислав Хромы

Научно-исследовательский институт строительных материалов, Брно

Количественные микроскопические анализы разных фракций средней измельченных промышленных клинкеров доказали влияние фазового состава и петрографической структуры клинкеров и влияние способа отбора проб на погрешность результата анализа. Эта погрешность увеличивается в зависимости от содержания белита и размера его скопления. Кроме того в значительной степени в ней проявляется разная пористость алитических и белитических областей. Только у высоко алитических клинкеров можно предполагать совпадающий фазовый состав отдельных фракций. Обычно содержание алита и белита во фракции связано с размером и компактностью белитических скоплений. Поэтому для репрезентативного фазового анализа методом микроскопической интеграции является условие измельчения всей пробы и квартование такого количества, которое можно поместить в литейную форму для шлифа. Предлагается способ приготовления пробы, обеспечивающий пропорциональный состав фракций на уровне шлифа и высокую поверхностную плотность зерен клинкера. Применяя приводимые способы и окраску клинкерных фаз парами уксусной кислоты, можно подбирать количество регистрируемых точек согласно требуемой точности анализа.

На основании оценки количественных микроскопических анализов лабораторных клинкеров, приготовленных методом для определения реактивностей цементного сырья была доказана достаточная репрезентативность отбора 180 мг сырьевого порошка и высокая воспроизводимость процесса обжига. Была установлена величина погрешностей анализа клинкеров при определении реактивности, которая послужила основой для определения точности приводимого метода.

Рис. 1. Содержание алита и промежуточного вещества во фракциях клинкера; S — клинкер, МП — промежуточное вещество, — — — — арифметическое среднее.

Рис. 2. Микростельки шлифов клинкеров, окрашенных парами CH_3COOH ; увеличение в 90 раз, зерно (2,83); a = L-2, b = L-3, c = L-4, d = L-5, e = L-6, f = L-1. Наиболее темные граненые зерна — алит, более светлые шарообразные зерна — белит, более темные и светлые поверхности промежуточного вещества — C_2A и $\text{C}_6\text{A}_x\text{T}_z$, однородные светлые поверхности — заливающая эпоксидная смола, темные неострые аномальные поверхности — незаполненные поры.

Рис. 3. Содержание алита, промежуточного вещества алита и общего промежуточного вещества в трех видах лабораторного клинкера, приготовленного одинаковым образом. S — сырьевая смесь, МНCS. — промежуточное вещество между кристаллами алита; МП — общее промежуточное вещество; T — время обжига при температуре 1400 °C/мин.

CORRECTNESS AND ACCURACY OF MICROSCOPIC QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS OF PORTLAND CEMENT CLINKERS

Stanislav Chromý

Research Institute of Building Materials, Brno

Quantitative microscopic analysis of various fractions of standard samples of ground industrially manufactured clinkers have proved the effect of phase composition and petrographic structure, and that of the sampling method, on the error of the results of analyses. This error increases with belite content and the size of its clusters, and is likewise significantly influenced by the different porosities of alitic and belitic regions. An identical phase composition of different grain size fractions can be considered in the case of high-alite clinkers only. The alite and belite content in a grain size fraction is usually related to the size and compactness of belitic clusters. A representative phase analysis by the microscopy integration method therefore necessitates grinding of the entire sample and quartering an amount suitable for introduction into a casting mould for polished sections. A sample preparation method has been suggested which ensures proportional representation of the grain size fractions in the section plane as well as a high planar density of the clinker grains. When using this technique and staining the clinker phases with acetic acid vapours, the number of recorded points can be chosen according to the required accuracy of the analysis.

Evaluation of quantitative microscopy analyses of laboratory-made clinkers which had been prepared by the procedure for reactivity determination of raw materials, showed a satisfactory representativeness of 180 mg of powdered raw material and a high reproducibility of the firing process. The errors involved in the analyses for reactivity determination were established as a basis for the determination of accuracy of the method.

Fig. 1. Alite content and interstitial matter content in clinker grain size fractions; S = clinker, MH = interstitial matter; — arithmetic mean.

Fig. 2. Micrographs of clinker polished sections, stained with CH₃COOH vapours (90 × grain size < 2.83);

a = L-2, b = L-3, c = L-4, d = L-5, e = L-6, f = L-1.

The darkest angular grains—alite.

The lighter spherical grains—belite.

The darker and lighter interstitial matter areas—C₃A and C₆A_xF_y.

The homogeneous light areas—casting epoxy resin.

The dark unsharp irregular areas—unfilled pores.

Fig. 3. The content of alite, alite interstitial matter and total interstitial matter in triplets of identically prepared laboratory clinkers;

S = raw-material mixture, MHC₃S = interstitial matter between alite crystals, MH = total interstitial matter T = time of firing at 1400 °C (min).