

## STANOVENIE OBSAHU PERIKLASU V CEMENTOVOM SLINKU

ZDENEK HRABĚ, STANISLAV CHROMÝ

*Katedra chemickej technológie silikátov CHTF, Jánská 1, 880 37 Bratislava  
Výzkumný ústav stavebních hmot, Hněvkovského 65, 817 00 Brno*

Došlo 28. 5. 1980

*Pre stanovenie periklasu sa navrhli a zhodnotili dve metódy. Mikroskopická bodová analýza z reliefneho (neleptaného) nábrusu dosahuje presnosť 7 % rel. Röntgenová difrakčná metóda za použitia rutilu ako vzťažného štandardu dosahuje presnosť 5 % rel. Štandardy pre rtg. fázovú analýzu je vhodnejšie pripraviť výpalom surovinovej múčky so známym prídavkom oxidu horečnatého, ako práškovým zmiešaním slinky s periklasom v známom pomere. Obidvoma metódami sa dosiahla dobrá zhoda výsledkov a metódy vyhovujú pre prevádzkovú kontrolu slinky.*

### ÚVOD

Vápenčové ložiská Západných Karpát sú charakteristické premenlivým obsahom MgO, ktorý sa stáva limitujúcim kvalitatívnym faktorom fažby a spracovania na cement. V portlandskom slinku tvorí MgO tuhé roztoky v slinkových mineráloch [1], [2], [3]. Ak je obsah celkového MgO vyšší ako cca 2 %, môže tvoriť samostatnú fázu-periklas.

Identifikácia periklasu v cementovom slinku je možná röntgenovou fázovou analýzou, chemicky alebo mikroskopicky. Jeho kvantitatívne stanovenie rtg difrakčnou metódou popísali Knudsen [4] a Mander [5], ktorí využili Tabikhov [6] postup odstránenia kremičitanových fáz zo slinky extrakciou metanolovým roztokom kyseliny maleinovej. Medzi chemické metódy možno zaradiť stanovenie atómovou absorpčnou spektrofotometriou z roztoku, získanom vyfúhovaním slinky s dusičnanom amónnym. Mikroskopicky sa spoľahlivo identifikujú väčšie zrná periklasu v slinku, ktoré spôsobujú horečnaté rozpínanie betónu. Spodná hranica veľkosti periklasových zrn objemovo nestálych maltovín sa približne zhoduje s rozlišovacou schopnosťou svetelných mikroskopov. Kvantitatívne stanovenie periklasu v slinku mikroskopickou metódou nebolo doteraz publikované.

V experimentálnej časti príspevku sa popisuje spôsob prípravy nábrusu, vhodný pre mikroskopické kvantitatívne stanovenie periklasu (a) a kvantitatívne rtg. fázové stanovenie (b). Porovnávajú sa výsledky použitých postupov. Súčasne sa poukazuje na význam spôsobu prípravy štandardov pre rtg fázový rozvbor.

### EXPERIMENTÁLNA ČASŤ A VÝSLEDKY

#### Príprava štandardných vzoriek

Použili sa priemyselné surovinné múčky dvoch cementární, charakteristické vysokým (séria A) a nízkym (séria B) obsahom MgO. K výpalu sa pripravili múčky bez prídavku MgO a s rôznym známym prídavkom MgO vo forme tetrahydrátu hydroxid-uhlíčitanu horečnatého.

Zmesi sa homogenizovali, lisovali do tabliet a vypalovali (1480°C, 45 min.). Získané štandardné slinky sa označili A-0 (základný slinok A, 6,22 % MgO), A-1 (9,01 % MgO), A-2 (13,24 % MgO), A-3 (17,14 % MgO) a B-0 (základný slinok B, 2,34 % MgO), B-1 (4,25 % MgO), B-2 (6,16 % MgO) a B-3 (9,63 % MgO).

Z časti rozotretého základného slinku A-0 sa pripravili ďalšie štandardy homogenizáciou slinku so známym množstvom polykryštalického periklasu (> 99 % MgO). Tieto štandardy sú v ďalšom texte označované ako zmesi slinku s periklasom na rozdiel od predchádzajúcich, ku ktorým bol MgO pridaný pred výpalom. Zmesi slinku s periklasom sa použili pri overovaní postupu stanovenia periklasu difrakto-graficky. Sú označované A-00 (totožný s A-0, obsah MgO 6,22 %), A-01 (9,05 %), A-02 (13,12 %) a A-03 (17,01 %).

V základných slinkoch A-0 a B-0 sa zistila prítomnosť periklasu. Slinkov je už prešýtený oxidom horečnatým a predpokladalo sa, že MgO pridaný k surovínovej múčke vytvorí za rovnakých podmienok samostatnú fázu — periklas. Oprávnenosť predpokladu potvrdilo stanovenie voľného CaO z vypálených slinkov. Jeho obsah bol vo vzorkách série A 0,4 až 0,7 % a série B 0,25 až 0,32 %.

#### a) Mikroskopické kvantitatívne stanovenie

Malé rozmery zrn periklasu vyžadujú pre jeho stanovenie techniku odrazeného svetla a teda použitie nábrusu. Slinky sa rozrezali diamantovou pílou, zaliali do epoxidu a povrch sa upravil brúsením bežným spôsobom. Po leštení diamantovými pastami na tvrdej podložke, zaužívanom pri príprave slinkových nábrusov, je rozlíšenie periklasu možné, ale pre kvantitatívny rozbor však nie je postačujúce (obr. 1 — príl.). Pri iných spôsoboch leštenia vyniká pozitívny reliéf periklasu za súčasného nežiadúceho zvýraznenia reliéfu slinku vzhľadom k epoxidu, čo zvyšuje možnosť chýb stanovenia najmä pri analýze priemerných mletých slinkov. Naviac je periklas značne odolný k väčšine známych leptacích činidiel a preto sa vývoj vhodného postupu orientoval na využitie jeho relatívne vysokej tvrdosti (5 až 5,5) v porovnaní s ostatnými fázami slinku.

Overil sa a použil postup prípravy reliéfného nábrusu tak, aby sa dosiahol jednoznačné rozlíšenie periklasu od ostatných minerálov slinku. Diamantovými pastami sa povrch dokonale vyleští (bežný postup) na tvrdej podložke a reliéf periklasu sa zvýrazní nasledujúcim krátkym ručným preleštením alkoholovou suspenziou oxidu

Tabuľka I

Výsledky mikroskopického stanovenia obsahu periklasu

Označenie vzorky	Obsah periklasu (%)	
	z reliéfného nábrusu	po leptaní kys. octovou
A-0	4,8 ± 0,48	4,5 ± 0,46
A-1	7,8 ± 0,53	7,1 ± 0,57
A-2	11,7 ± 0,72	10,1 ± 0,67
A-3	15,1 ± 0,80	13,5 ± 0,76
slinok 1*)	4,6 ± 0,47	4,5 ± 0,46
slinok 2*)	1,0 ± 0,22	1,0 ± 0,22

\*) Priemyselné slinky.

hlinitého ( $0,5 \mu\text{m}$ ) na mäkkej podložke (obr. 2, 4 — príl.). Reliéf ostatných slinkových minerálov vzhľadom k zalicovacej hmote sa znateľne nezmení. Periklas sa potom stanoví z reliéfného nábrusu bodovou analýzou podľa Glagoljeva [7]. Po nasledujúcom leptaní nábrusu parami kyseliny octovej [8], [9] je preparát vhodný bez ďalších úprav pre mikroskopické stanovenie obsahu ostatných slinkových fáz (obr. 3). Z rovnakého nábrusu sa teda môžu zistiť obsahy všetkých fáz slínku a navyše získať súčasne cenné údaje o morfológii slinkových minerálov, inou metódou nedostupné.

Štandardné slinky sa analyzovali pomocou mikroskopu Orthoplan — pol (Leitz — Wetzlar), na ktorý bol adaptovaný posuvný stolík Eltitor 4 (ROW — Rathenow). Na posúvacom stolíku sa nastavil krok  $0,05 \text{ mm}$  a odstup línií sa volil tak, aby pri registrácii  $2 \cdot 10^3$  bodov v slínku (bez pórov) bol analyzovaný celý povrch nábrusu slínku. Výsledky uvedené v tabuľke I. sú priemerom z troch meraní.

### b) Röntgenometrické stanovenie

V tejto časti sa porovnávajú výsledky analýz štandardných slinkov a zmesí slinkov s periklasom metódami známeho prídavku (periklasu) a vnútorného štandardu (rutilu). K analýze sa použil nerozpustný zvyšok po extrakcii kremičitanov zo slinkov metanolovým roztokom kyseliny maleinovej podľa postupu [5].

Pracovalo sa na prístroji Mikrometa 2 s goniometrom (Chirana, Praha), vybavenom registračným zariadením. Zvolilo sa žiarenie  $\text{Co}_{K\alpha 1,2}$  a rýchlosť posunu záznamu sa volila tak, aby  $1 \text{ cm}$  zodpovedal  $1/8^\circ$  ( $\theta$ ) a  $1 \text{ min}$ . Integrálna intenzita difrakcie (v ďalšom texte I) pre zvolené difrakčné maximá (periklas  $d_{hkl} = 0,211 \text{ nm}$ , pre rutil  $d_{hkl} = 0,168 \text{ nm}$ ) sa určila zo záznamu ako veľkosť plochy po odčítaní pozadia. Plocha sa vypočítala ako súčin vrcholovej intenzity a šírky difrakčného profilu v spodnej tretine výšky. Takto získané hodnoty sa najlepšie zhodovali s plochou, stanovenou kontrolným meraním planimetrom.

K analýze sa pripravili vzorky rovnakého zloženia trojmo a z každej vzorky sa trikrát určovala intenzita difrakcie, vždy po opätovnom naplnení držiaka vzorkou.

### Metóda prídavku periklasu

Vzťah pre výpočet obsahu stanovovanej fázy [12] sa upravil pre podmienky zvoleného postupu. Slinok obsahoval neznámy  $x_C$  hmotnostný zlomok periklasu a známe množstvo  $x_{iAPC}$  pridaného periklasu. Zo slínku sa získalo  $M_i$  nerozpustného zvyšku po extrakcii kyselinou maleinovou.\*)

Potom hmotnostný zlomok periklasu v základnom slínku bez prídavku periklasu

$$x_{OPC} = \frac{x_{iAPC}}{x_{iAPC} + \frac{M_i \cdot I_{PMi}}{M_0 \cdot I_{PMO}} - 1} \quad (1)$$

kde  $I_{PMO}$  je integrálna intenzita difrakcie periklasu v nerozpustnom zvyšku po extrakcii základného slínku.  $I_{PMi}$  je intenzita difrakcie periklasu v nerozpustnom zvyšku po extrakcii vzorky  $i$ , obsahujúcej známy prídavok periklasu ( $x_{iAPC}$ ) v slínku.

\*) Význam symbolov pre ďalší text P — periklas, C — slinok, A — index vyjadrujúcej prídávanej látky alebo jej množstvo vo vzorke  $i$ , O — index pre základný slinok bez prídavku, M — nerozpustný zvyšok v kyseline maleinovej v g.

Súčasne platí, že obsah periklasu v slinku [%] je  $100 x_{\text{OPC}}$ . Celkový obsah periklasu v jednotlivých vzorkách vyjadruje vzťah

$$x_{\text{IPC}} = x_{\text{iAPC}} + x_{\text{OPC}} (1 - x_{\text{iAPC}}) \quad (2)$$

Stanovené hodnoty sú v tabuľkách II, III a IV.

Tabuľka II

Metóda prídavku MgO do suroviny, séria A

Ozna- čenie vzorky	$x_{\text{APC}}$	% $M$	$I_{\text{PM}}$	$100 x_{\text{PC}}$
A-0	0	25,69	11,94	$4,20 \pm 0,26$
A-1	0,029	27,54	18,99	6,98
A-2	0,074	30,60	26,96	11,29
A-3	0,116	33,54	31,63	15,22

Tabuľka III

Metóda prídavku periklasu k slinku, séria A

Ozna- čenie vzorky	$x_{\text{APC}}$	% $M$	$I_{\text{PM}}$	$100 x_{\text{PC}}$
A-00	0	25,75	13,85	$3,52 \pm 0,26$
A-01	0,030	27,87	23,51	6,41
A-02	0,074	31,15	32,89	10,66
A-03	0,116	33,96	46,49	14,71

Tabuľka IV

Metóda prídavku MgO do suroviny, séria B

Ozna- čenie vzorky	$x_{\text{APC}}$	$I_{\text{PM}}$	% $M$	$100 x_{\text{PC}}$
B-0	0	1,89	18,18	$0,55 \pm 0,15$
B-1	0,0199	6,13	20,81	2,53
B-2	0,0390	15,07	21,51	4,43
B-3	0,0738	23,24	24,31	7,89

## Metóda vnútorného štandardu

Ako vnútorný štandard sa použil rutil o jemnosti do cca  $5 \mu\text{m}$ , ktorý nemá v oblasti  $d_{hkl} = 0,21 \mu\text{m}$  koncidenčné maximá s periklasom.

Rutil (v ďalšom texte R) sa pridával k nerozpustnému zvyšku v pomere 1 : 3 ( $x_{\text{ARM}} = 0,25$ ). Po homogenizácii sa stanovila intenzita difrakcie periklasu a rutilu.

Za predpokladu lineárnej závislosti pomeru intenzít periklasu a rutilu od obsahu periklasu v zmesi, upravený sa všeobecne platný vzťah [12] pre výpočet smernice  $K$  kalibračnej priamky na zvolený postup analýzy:

$$K = \frac{1}{100 x_{iAPC}} \left[ M_i \frac{I_{iPM}}{I_{iRM}} - M_0 \frac{I_{OPM}}{I_{ORM}} (1 - x_{iAPC}) \right] \quad (3)$$

a

$$x_{OPC} = \frac{x_{iAPC}}{x_{iAPC} + \frac{I_{iPM} \cdot I_{ORM} \cdot M_i}{I_{iRM} \cdot I_{OPM} \cdot M_0} - 1} \quad (4)$$

Podobne, ako pri metóde prídavku periklasu je celkový obsah periklasu jednotlivých vzorkách určený vzťahom (2). Výsledky sú v tabuľke V a VI.

Tabuľka V

Metóda vnútorného štandardu (prídavok 25 % R v M), séria A, a — pálené zmesi, b — zmesi slínku a periklasu

Označenie vzorky	$x_{APC}$	$I_{PM}$	$I_{RM}$	% M	100 $x_{PC}$
a)					
A — 0	0	12,51	10,21	25,69	4,87 ± 0,13
A — 1	0,029	19,29	10,90	27,54	7,62
A — 2	0,074	29,80	11,80	30,60	11,90
A — 3	0,115	38,56	12,44	33,54	15,80
b)					
A — 00	0	12,80	10,00	25,75	4,37 ± 0,38
A — 01	0,030	23,00	12,19	27,87	7,21
A — 02	0,074	35,81	12,41	31,15	11,42
A — 03	0,116	45,79	13,00	33,96	15,44

Tabuľka VI

Metóda vnútorného štandardu (prídavok 25 % R v M), séria B

Označenie vzorky	$x_{APC}$	$I_{PM}$	$I_{RM}$	% M	100 $x_{PC}$
B — 0	0	1,92	10,60	18,18	0,58 ± 0,14
B — 3	0,0738	23,39	12,83	24,31	7,92

## DISKUSIA

### Presnosť stanovenia

Dosiahnutá presnosť rtg. stanovenia metódou prídavku MgO k surovinovej múčke je cca ± 6 % (rel.) a metódou vnútorného štandardu cca ± 4 % (rel.) pre obsah periklasu 3 až 5 %. Pre stanovenie zo série zmesí periklasu a slínku sa výpočtom podľa metódy prídavku dosiahla presnosť ± 7,4 % (rel.) a s vnútorným standar-

dom  $\pm 8,7\%$  (rel.). Najmenší rozptyl sa dosiahol teda postupom, pri ktorom sa štandardné vzorky pripravili zo základnej surovínovej múčky s rôznymi prídavkami MgO s nasledujúcim výpalom, extrakciou, prídavkom rutilu a vyhodnotením metódou vnútorného štandardu (25 % rutilu v zmesi, tab. V a VII). Dosiahnutá

Tabuľka VII

Porovnanie výsledkov stanovenia jednotlivými postupmi

Metóda	Stanovený obsah periklasu (%) zo série A	
	pálených zmesí	zmesí slinku s perikl.
prídavok perikl. vnút. štandard	4,2 $\pm$ 0,3 4,9 $\pm$ 0,1	3,5 $\pm$ 0,3 4,4 $\pm$ 0,4

presnosť vyhovuje charakteru fázového rozboru. Pri difrakčnej analýze bola snaha prispôsobiť podmienky postupu pre obsah periklasu 3—5 %. Preto v sérii B, pri obsahu periklasu cca 0,5 %, sa dosiahla presnosť iba 25—30 % (rel.). Z hľadiska metódy je to presnosť nedostatočná, ale pre prevádzkové účely nie je obsah periklasu pod 1 % významný. Zvýšenie presnosti pre nízke obsahy periklasu je možné dosiahnuť zmenou navážky vzorky, pomeru miešania vzorky s rutilom a zmenou citlivosti registrácie.

Pri mikroskopickom stanovení nie je periklas zameniteľný s inou fázou, a preto sú odchýlky opakovaných stanovení v medziach štatistickej chyby metódy, vyhodnenej podľa [9], [10], [11]. Pre obsah periklasu 4 až 15 % sa dosiahla presnosť mikroskopického stanovenia  $\pm 7\%$  (rel.).

### Správnosť stanovenia

Obsah periklasu v základných vzorkách nebol známy. Z porovnania rtg. výsledkov (tab. II, III, V a VII) sú zrejmé nižšie hodnoty stanoveného obsahu periklasu zo zmesí slinku s periklasom v porovnaní so sériou štandardných vzoriek, pripravených výpalom. V sérii -A-0 až A-3 bola intenzita difrakcie periklasu nižšia v porovnaní so sériou A-00 až A-03 (prídavok periklasu po výpale). Rovnaký prídavok periklasu sa teda prejavil vyššou intenzitou difrakcie u zmesí s periklasom, ako u zmesí vypálených po pridaní MgO.

Nižšia intenzita difrakcie štandardných vzoriek s pridaným MgO pred výpalom môže byť dôsledkom úbytku periklasu z časti pridávaného MgO jeho rozpustením do tuhých roztokov. Túto možnosť nevylučuje relatívny úbytok obsahu nerozpustného zvyšku po extrakcii v porovnaní s jeho vypočítaným obsahom (vzhľadom k obsahu vo vzorke bez prídavku). Ak reprodukovateľnosť stanovenia nerozpustného zvyšku je lepšia ako  $\pm 1\%$  (rel.), možno jeho úbytok v sérii zmesí slinku s periklasom hodnotiť ako bezvýznamný, kým v pálených zmesiach je väčší (1,1 až 2,0 % rel.) a znamenal by cca 5%né (rel.) zníženie obsahu periklasu v nerozpustných zvyškoch z týchto štandardov, nižšie hodnoty  $x_{APC}$  a v konečnom dôsledku vyššie obsahy stanoveného  $x_{OPC}$ . Zistený rozdiel obsahu periklasu však presahuje túto hodnotu.

Možnosť negatívnej chyby stanovenia periklasu vyplýva zo skutočnosti, že periklas je obalovaný medzernou hmotou a alitom (obr. 3). Pri rozotieraní vzoriek sa prevažná časť uvoľní (veľkosť zŕn periklasu bola  $< 14 \mu\text{m}$ ), ale nie je vylúčené, že malý podiel najmenších zŕn periklasu ostáva obalený a v dôsledku vyššej absorpcie žiarenia uniká čiastočne stanoveniu.

Možno predpokladať, že pri nevelkých rozdieloch v obsahu periklasu budú štandardy pripravené výpalom lepšie zodpovedať svojim charakterom reálnym vzorkám, ako štandardné zmesi slínku a periklasu. V zhode s uvedeným predpokladom je aj lineárna závislosť pomeru intenzít  $I_P/I_R$  od obsahu periklasu v nerozpustnom zvyšku (korelačný koeficient  $> 0,99$ ).

V tab. V a VI sú uvedené hodnoty pre difrakčné maximum rutilu v nerozpustnom zvyšku ( $I_{RM}$  pre  $x_{RM} = 0,25$ ). Rozdiel v obsahu periklasu vzoriek A-0 až A-3,  $x_{APC} = 0,115$  spôsobil zmenu intenzity  $I_{RM}$  o 21 až 24 %, kým u vzoriek A-00 až A-03 až o 30 %. Pri metóde prídavku periklasu sa vychádza z predpokladu rovnosti absorpčných koeficientov jednotlivých zmesí, ktorý pri rozdielnych obsahoch periklasu nie je splnený. Metóda vnútorného štandardu ich rozdielnosť eliminuje. Z toho hľadiska možno vysvetliť aj vypočítaný nižší obsah periklasu v základnom slínku metódou prídavku v porovnaní s metódou vnútorného štandardu.

Pre rtg kvantitatívne stanovenie periklasu v slínku je správnejší postup s vnútorným štandardom, pričom sa štandardné vzorky pre kalibráciu pripravujú výpalom.

Pri mikroskopickom stanovení sa stanovili nižšie obsahy periklasu po leptaní kyselinou octovou ako z reliéfneho nábrusu. Rozdiely sú spôsobené obtiažnejšou identifikáciou najmenších zŕn, obklopených alitom. Tieto zrná sú zdanlivo znižované povrchovým filmom produktov leptania alitu, a preto aj rozdiel stanovených hodnôt rastie s celkovým obsahom MgO v slínku.

Porovnanie výsledkov získaných mikroskopicky a rtg fázovou analýzou.

Obsah periklasu, stanovený mikroskopickou metódou z reliéfneho nábrusu a výsledky rtg fázovej analýzy s využitím vnútorného štandardu sú zhrnuté v tab. VIII. Uvedenými nezávislými metódami dosiahla sa dobrá zhoda výsledkov, čo poukazuje na ich vyhovujúcu správnosť a presnosť.

Tabuľka VIII  
Porovnanie výsledkov stanovenia obsahu periklasu mikroskopicky a RTG fázovou analýzou (metóda vnútorného štandardu)

Označenie vzorky	% periklasu		% MgO celk.	% MgO celk. — % $P_{RTG}$
	mikroskopicky	RTG fázovou analýzou		
A-0	4,8 ± 0,5	4,87 ± 0,13	6,22	1,3
A-1	7,8 ± 0,6	7,62	9,01	1,4
A-2	11,7 ± 0,7	11,90	13,24	1,3
A-3	15,1 ± 0,8	15,80	17,14	1,3
slinok 1*)	4,6 ± 0,5	4,6 ± 0,2	6,2	1,6
slinok 2*)	1,0 ± 0,2	1,2 ± 0,2	2,9	1,7

\*) Priemyselné slínky.

Rozdiely celkového obsahu MgO a stanovených obsahov periklasu (tab. VIII) sú 1—2 %. Možno ich oprávnene prisúdiť časti MgO, predchádzajúcej do tuhých roztokov v slinkových mineráloch. V rámci rozptylu merania vyhovujú uvedené rozdiely rozpustnosti MgO v alite, belite a v medzernej hmote slinku podľa údajov Woermanna [2].

## ZÁVER

Pre kvantitatívne mikroskopické stanovenie periklasu v slinku sa vypracoval a overil postup, založený na bodovej analýze reliéfne pripraveného nábrusu. Zvýraznenie reliéfu periklasu z vylešteného nábrusu sa dosiahne záverečným preleštením suspenziou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $0,5 \mu\text{m}$ ) na mäkkej podložke. Presnosť stanovenia  $\pm 7 \%$  (rel.).

Súčasne sa overilo stanovenie periklasu pomocou rtg fázovej analýzy. Použil sa vnútorný štandard (rutil), ktorý sa pridával k nerozpustnému zvyšku slinku po extrakcii kyselinou maleinovou. Pre obsah periklasu 3—5 % sa dosiahla presnosť  $\pm 5 \%$  (rel.). Podľa spôsobu prípravy štandardných vzoriek sa dosiahli rozdielne výsledky. Autori uprednostňujú štandardy, ktoré sa pripravujú výpalom surovínovej múčky so známym prídavkom horečnatej soli, pred štandardmi, pripravovanými homogenizáciou slinku s periklasom.

## Literatúra

- [1] Woermann E., Eysel W., Hahn T.: Zement—Kalk—Gips 21, 241 (1968).
- [2] Woermann E., Eysel W., Hahn T.: Zement—Kalk—Gips 16, 370 (1963).
- [3] Kristmann M.: Cem. Concr. Res. 8, 93 (1978).
- [4] Knudsen T.: Aalborg BFL Int. Rep. No 794. Karlstrup, 1975.
- [5] Mander J. E., Adams L. D., Larkin E. E.: Cem. Concr. Res. 4, 533 (1974).
- [6] Tabikh A. A., Weht R. J.: Cem. Concr. Res. 1, 317 (1971).
- [7] Glagoljev A. A.: *Geometričeskije metody količestvenogo analizu agregatov pod mikroskopom*, Moskva—Leningrad 1941.
- [8] Chromý S.: Zement—Kalk—Gips 27, 79 (1974).
- [9] Chromý S.: Silikáty 22, 215 (1978).
- [10] Chayes F., Fairburn H. W.: Am. Miner. 36, 706 (1951).
- [11] Aldridge L. P.: *Int. Cement Analysis Study, Part 2, Microscopic Analysis of Clinkers*. Dept. Scientif. Industr. Des. Report No C.D. 2200, N., Zealand, 1975.
- [12] Johan Z. a ďalší: *Analýza látok rentgenovými paprsky*, str. 163—168, SNTL, Praha 1970.
- [13] Kristmann M.: Cem. Concr. Res. 7, 649 (1977).

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПЕРИКЛАЗА В ЦЕМЕНТНОМ КЛИНКЕРЕ

Зденек Грабе, Станислав Хромý\*

*Кафедра химической технологии силикатов химико-технологического факультета  
Словацкого политехнического института Братислава*

*\*) Научно-исследовательский институт строительных материалов, Брно*

Периклаз в цементном клинкере является причиной объемной неустойчивости. Для его определения были разработаны и проверены два метода:

— микроскопический точкоподсчетный метод из рельефного аннилифа и

— рентгеновский дифракционный метод с применением внутреннего стандарта (рутил).

Для микроскопического определения пользовались тем, что периклаз обладает наибольшей твердостью из клинкерных фаз. Подходящий рельеф аннилифа получается



непродолжительной полировкой приготовленного обычным способом аншлифа суспензией  $Al_2O_3$  ( $0,5 \mu m$ ) на мягком сукне.

Для рентгеновского определения пользовались стандартными образцами, приготовленными из сырьевой муки с известной добавкой  $MgO$ , которые обжигали, и далее стандартными образцами, полученными перемешиванием основного клинкера с периклазом.

С точки зрения правильности результатов применение первых стандартных образцов является более пригодным, так как они лучше соответствуют по своему петрографическому характеру с цементным клинкером, чем механически приготовленные смеси клинкера с периклазом.

Полученная точность методов 7 % (отн.), или 5 % (отн.) достаточна для производственного и контрольного использования.

*Рис. 1. Нетравленный клинкер А-1 после полировки алмазными пастами на твердом сукне. Отдельные фазы клинкера нельзя достаточно различить. Отраженный свет, нетравление.*

*Рис. 2. То же место, как на рис. 1. Дополнительная рельефная полировка согласно предложенному способу с  $Al_2O_3$  на мягком сукне. Положительный рельеф периклаза предоставляет возможность точного определения. Нетравленные, отраженный свет.*

*Рис. 3. То же место, как на рис. 2, после травления парами  $CH_3COOH$ . Периклаз образует зерна в промежуточной массе и светлые закрытые полости в алите. Его ограничение не настолько резко, как на рис. 2. Отраженный свет.*

*Рис. 4. Периклаз в образце А-2, рельефный аншлиф, нетравленные, отраженный свет.*

## DETERMINATION OF PERICLASE CONTENT IN CEMENT CLINKER

Zdeněk Hrabě, Stanislav Chromý\*)

*Department of the Chemical Technology of Silicates, Slovak Technical University,  
880 37 Bratislava*

*\*) Research Institute of Building Materials, 817 00 Brno*

Periclase in cement clinker is the cause of volume instability. The following two methods have been suggested and verified for its determination:

— microscopic point-counting method from a relief polished section,

and

— X-ray diffraction method using an internal standard (rutile).

In the microscopic determination use was made of the finding that periclase has the highest hardness among the clinker phases. A suitable polished section relief is obtained by brief repolishing of the conventionally prepared section using  $Al_2O_3$  suspension ( $0.5 \mu m$ ) and a soft cloth.

For the X-ray determination use was made of standard samples prepared by firing the cement raw-material powdered mixture with a known  $MgO$  addition, and a standard sample obtained by mixing the clinker with periclase.

From the standpoint of correctness of results the use of the former standard samples is more advantageous as these correspond better by their petrographic character to cement clinker than the mechanically prepared clinker-periclase mixes.

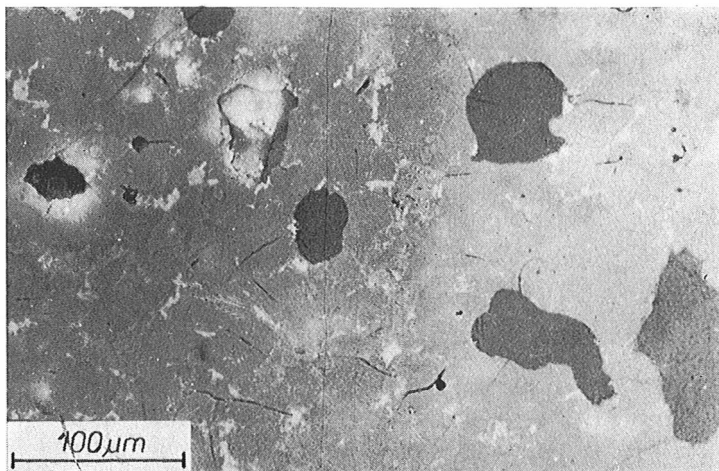
The accuracy of the processes attained (7 % relative and 5 % relative respectively) is fully satisfactory for routine and technical inspection analyses.

*Fig. 1. Non-etched clinker A-1 after polishing with diamond paste on a hard cloth. The individual clinker phases cannot be adequately distinguished. Reflected light.*

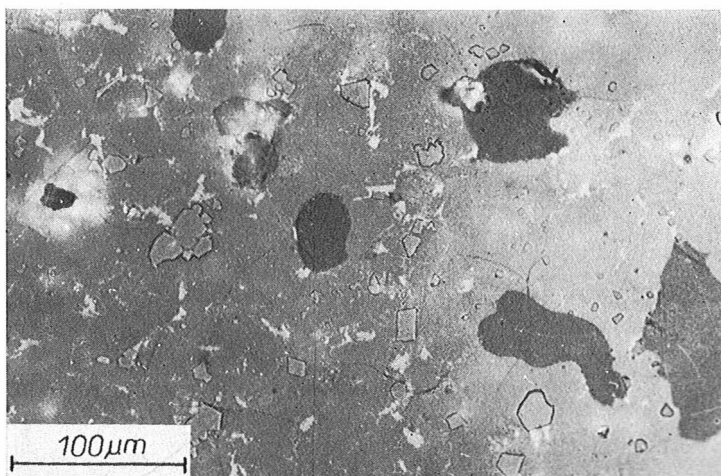
*Fig. 2. The same point as in Fig. 1. Additional relief polishing according to the suggested procedure using  $Al_2O_3$  on a soft cloth. The positive periclase relief allows it to be determined explicitly. Non-etched, reflected light.*

*Fig. 3. The same point as in Fig. 2 after etching with  $CH_3COOH$  vapours. Periclase forms grains in the interstitial material as well as light-coloured enclosures in alite. Its boundaries are not as sharp as in Fig. 2. Reflected light.*

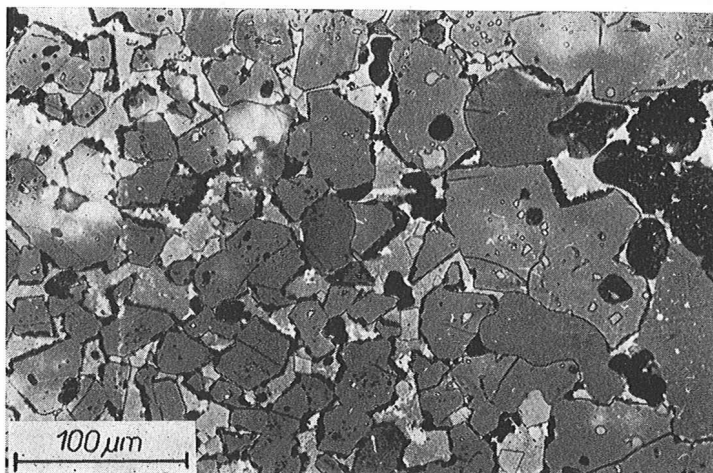
*Fig. 4. Periclase in sample A-2, relief polished section, non-etched, reflected light.*



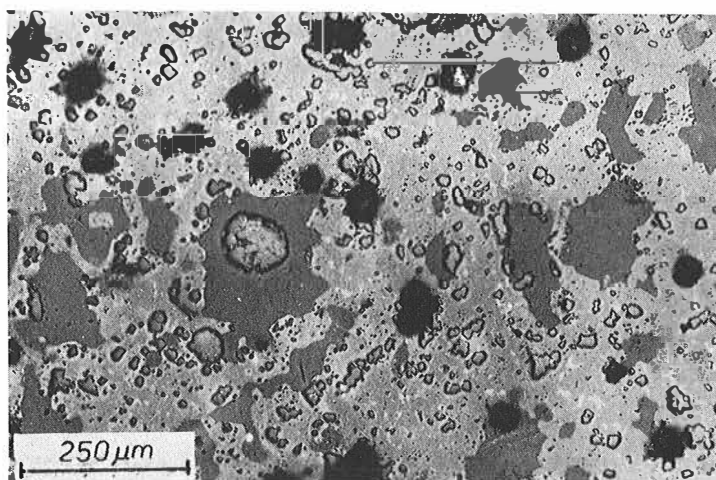
Obr. 1. Slinok A-1 po leštění diamantovými pastami na tvrdé podložce, odražené světlo, neleptané, jednotlivé fázy slinku sa nedajú dostatočne rozlíšiť.



Obr. 2. Rovnaké miesto ako na obr. 1. Dodatočné reliéfne leštenie podľa navrhnutého postupu s  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na mäkkej podložke, neleptané, odražené svetlo, pozitívny reliéf periklasu umožňuje jeho jednoznačné stanovenie.



*Obr. 3. Rovnaké miesto ako na obr. 2 po leptaní parami  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , odrazené svetlo, periklas tvorí zrná v medzernej hmote a svetlé uzavreniny v alíte. Jeho ohraničenie nie je také ostré ako na obr. 2.*



*Obr. 4. Periklas vo vzorke A-2, reliéfny nábrus, neleptaný, odrazené svetlo.*