

IDENTIFIKACE BĚŽNÝCH MINERÁLŮ PORTLANDSKÉHO SLÍNKU A JEJICH MODIFIKACÍ

Dalibor Všiánský¹, Theodor Staněk²

Příspěvek podává přehled možností identifikace běžných minerálů portlandského slínku, včetně rozlišení jejich nejčastěji se vyskytujících modifikací. Jedná se o C_3S - M1, M3, triklinický (T1); C_2S - α' , α , β , γ ; C_3A – kubický, ortorombický; C_4AF a volné vápno. Prezentován je přehled prostředků rtg-difraktometrie a mikroskopie. Zvláštní důraz je kladen na provozně aplikovatelnou metodiku, zejména vyhodnocování difraktogramů. Pro operativní kvalitativní fázovou analýzu při kontrole jakosti je klíčová znalost několika nekoincidujících difrakčních linií jednotlivých fází, případně srovnání difraktogramů se standardy. Průběh tvorby portlandského slínku je vizualizován metodou vysokoteplotní rtg-difraktometrie.

Úvod

Příspěvek vznikl na základě četných dotazů výrobců cementu týkajících se možnosti operativní identifikace slínkových minerálů a jejich modifikací (polymorfů).

Studiem výbrusových preparátů slínku v procházejícím světle se z tuzemských autorů zabýval především Chromý [1] a Gregerová [2]. Identifikovat některé polymorfy, např. alitu a belilu, je touto metodou možné pouze v případě orientovaného řezu krystalem vzhledem k optickým osám. Ve výbrusových preparátech jsou relativně snadno rozpoznatelné zbytky nezhydratovaných slínkových minerálů v cementových materiálech nebo

¹VŠIANSKÝ, Dalibor, Mgr., Výzkumný ústav stavebních hmot, a.s., Hněvkovského 65, 617 00 Brno, vsiansky@vustah.cz

²STANĚK Theodor, RNDr., Ph.D., Výzkumný ústav stavebních hmot a.s., Hněvkovského 65, 617 00 Brno, stanek@vustah.cz

v materiálech z hydraulického vápna. Další možností je studium slínku ve světelném mikroskopu v odraženém světle. Pro tento účel se používají leptané nábrusové preparáty. I přes zatížení subjektem se v současné době jedná o neobjektivnější způsob kvantifikace jednotlivých slínkových minerálů. Nevýhodou této metody je její relativní časová náročnost jak z hlediska přípravy preparátů, tak z hlediska vlastní analýzy. Pokusy o automatizaci metodami analýzy obrazu zatím nebyly příliš úspěšné. Na leptaných nábrusech je snadné identifikovat běžné slínkové minerály. Rozpoznat většinu polymorfů je však touto metodou nemožné. Světelnou mikroskopii nábrusových preparátů a možnostmi její aplikace v praxi se zabývali Chromý [3] a Staněk [4]. Rozšířenější možnosti poskytuje elektronová mikroskopie a mikroanalýza. Identifikace polymorfie slínkových minerálů touto metodou jsou však opět velmi omezená. Nepřímé pozorování fázových transformací in situ na základě odlišnosti optických vlastností jednotlivých polymorfů umožňuje vysokoteplotní mikrofotometrie [5].

Jedinou metodou fázové identifikace slínkových minerálů a jejich polymorfů použitelnou pro operativní výstupní kontrolu kvality slínku je rentgenová difraktometrie. Automatickou kontrolu kvality touto metodou provádí většina výrobců cementu. Správná identifikace polymorfů slínkových minerálů z naměřených difraktogramů však závisí převážně na znalostech operátora. Jedná se o metodu, která není časově náročná, avšak vyžaduje osobní přístup. Vzhledem k faktu, že slínek představuje strukturně relativně komplikovaný systém jsou možnosti automatizace identifikace většiny polymorfů omezené. Některé postupy identifikace modifikací slínkových minerálů popisuje např. [5], velmi přehledně a stručně je podává [6]. V laboratorních podmínkách jsou dobře využitelné metody selektivního rozpouštění. Detailně je popisuje např. [7]. Při kvalitativní rtg-difraktometrické fázové analýze je zásadním problémem správný výběr vzorů z PDF (powder diffraction file) databáze. Přehled použitelných vzorů, zejména kalcium silikátů, podává [8]. V případě slínkových minerálů se však často jedná o tuhé roztoky obsahující sodík, fosfor, síru a další ionty v množství až jednotek procent. Jejich struktura se pak od modelových struktur může značně lišit. Správná kvalitativní identifikace vyžaduje znalost několika nekoincidujících (nepřekrývajících se) difrakčních linií (viz obr. 9)

Zvláštní kapitolu představuje vysokoteplotní rtg-difraktometrie (ht-XRD). Tato metoda umožňuje přímou vizualizaci fázových transformací ve slínku in situ na základě rozdílnosti struktur jednotlivých minerálů a jejich polymorfů. Ht-XRD je možné do jisté míry simulovat procesy probíhající při výpalu. Zejména z důvodů časové a odborné náročnosti je tato metoda použitelná pouze pro výzkum, respektive pro spolupráci výzkumu a praxe.

Metodika a materiál

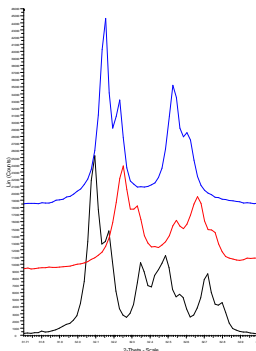
Všechna prezentovaná rtg-difraktoметриcká data byla získána pomocí aparatury D8 Advance vybavené pozičně citlivým detektorem a při Θ - Θ reflexní Bragg-Brentano parafookusační geometrii. Součástí aparatury je vysokoteplotní komora Anton Paar HTK 16 umožňující měření až do teploty 1600°C. Měření byla provedena s Cu anodou ($\lambda K\alpha = 1,54184 \text{ \AA}$) a fixními clonami.

Všechny vzorky, jejichž analýzy jsou v článku prezentovány byly připraveny ve Výzkumném ústavu stavebních hmot, a.s. v Brně.

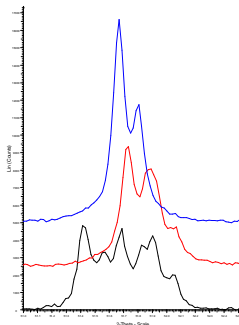
Identifikace jednotlivých slínekových minerálů metodou rtg-difraktometrie

Alit

Ve slínku se vlivem zabudování cizích iontů vyskytují nejčastěji monoklinické modifikace alitu M1 a M3, vzácně i triklinická modifikace T1. Rozlišením modifikací M1 a M3 se jako první zabýval [9]. Pro rozlišení těchto dvou polymorfů alitu i triklinické modifikace, případně pro operativní odhad jejich zastoupení ve vzorku, je vhodné použít dvě úhlové oblasti [5, 9]: $31,5 - 33$ a $51 - 52^\circ \Theta$ – viz obr. 1 a 2.

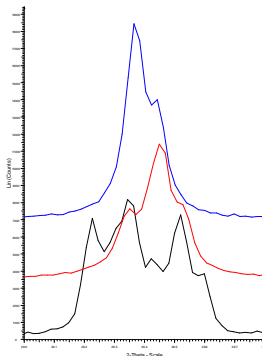


Obr. 1: Identifikace modifikací alitu; $31,5 - 33^\circ \Theta$; Cu $K\alpha$; černě-T1; červeně-M3, modře-M1



Obr.2: Identifikace modifikací alitu; $51 - 52^\circ \Theta$; Cu K α černě-T1; červeně-M3, modře-M1

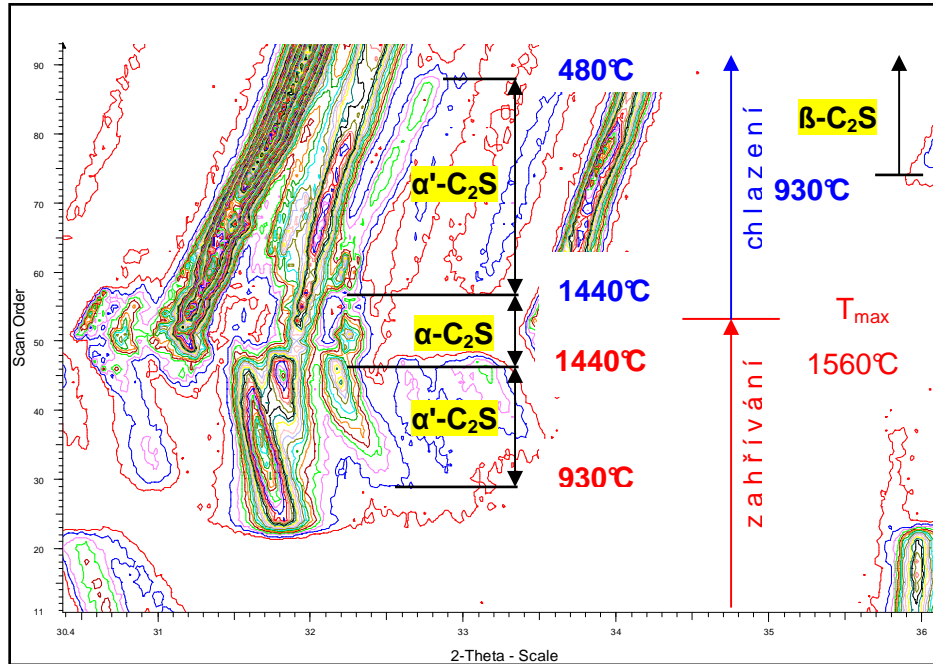
Pro rozlišení modifikací alitu se jako velmi dobře použitelná jeví i oblast $29 - 30^\circ \Theta$ (obr.3) a pro operativní identifikaci přítomnosti triklinické modifikace je vhodná samostatná difrakční linie $8,03^\circ \Theta$. Její intenzita je relativně nízká, nachází se však v oblasti, kde se píky ostatních slínkových minerálů nevyskytují. Směs monoklinických modifikací lze kvalitativně snadno identifikovat na základě dubletu $14,87$ a $14,89^\circ \Theta$ (viz obr.9).



Obr.3: Identifikace modifikací alitu; $29 - 30^\circ \Theta$; Cu K α , černě-T; červeně-M3, modře-M1

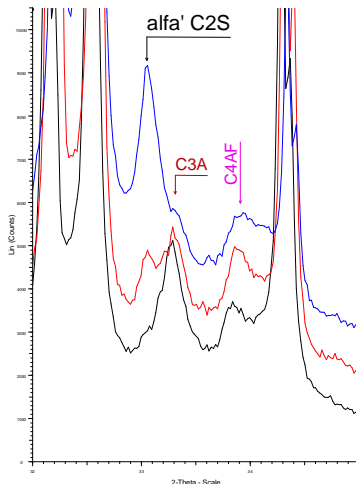
Belit

Belit se v portlandském slínku nejběžněji vyskytuje jako monoklinická modifikace β . Kvalitativně je její přítomnost identifikovatelná na základě difrakční linie $31,07^\circ \Theta$ (viz obr.9). 2-D vizualizace vzniku a fázových transformací modifikací belitu α' (ortorombická), α (hexagonální) a β (monoklinická) je uvedena na obr. 4.



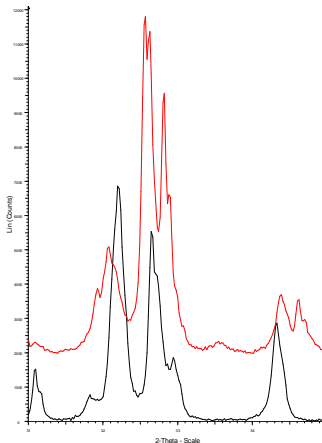
Obr.4: 2-D rtg difrakční záznam zahřívání surovinové moučky do 1560°C a následného chlazení. Zvýrazněn je vznik a fázové transformace belitu a jejich stanovené teploty.

Modifikace α' a α se ve slínku mohou objevit v případě stabilizace cizími ionty. Zvyšování zastoupení modifikace α' se vzrůstajícím obsahem fosforu ve slínku pozorovaná na základě difrakční linie $33,11^\circ 2\theta$ je uvedena na obr. 5 (teplota 1450°C , doba výdrže 4 hod). Odlišení i modifikací α'_H a α'_L je komplikované.



Obr.5: Zvyšování zastoupení modifikace α' -C₂S ve slínku se vzrůstajícím obsahem fosforu v surovinové moučce; Cu K α ; černá křivka – 1% P₂O₅, červená – 2% P₂O₅, modrá – 3% P₂O₅

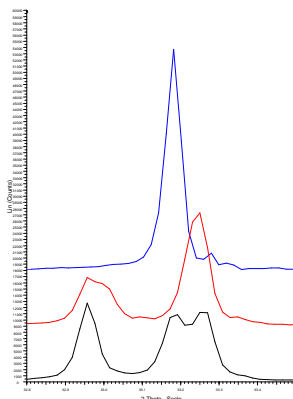
Přítomnost nežádoucí modifikace γ (ortorombická) je snadno identifikovatelná dle difrakční linie $15,78^\circ 2\theta$ nekoincidující s žádnými difrakčními liniemi belitu ani jiných slínkových minerálů (viz obr. 9). Srovnání difraktogramů modifikací β a γ v úhlové oblasti $15,6 - 16^\circ 2\theta$ – viz obr. 6.



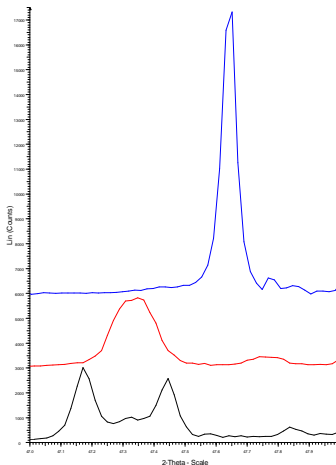
Obr.6: Srovnání difraktogramů modifikací γ (černá křivka) a β -C₂S (červená křivka)

C₃A

Ve slínku se v závislosti na obsahu Na⁺ substituujícím Ca²⁺ vyskytují tři modifikace C₃A – kubická, ortorombická a monoklinická [5]. Běžně se setkáváme s modifikací kubickou a ortorombickou. Všechny tři modifikace je možno rozlišit na základě úhlových oblastí 32,5 – 33,5 (obr. 7) a 47 – 48° 2θ (obr. 8). Kubická modif. je kvalitativně identifikovatelná na základě difrakčních linií 10,06 a 14,20° 2θ, ortorombická 20,12° 2θ (obr.9).



Obr.7: Identifikace modifikací C₃A; 32,5 – 33,5° 2θ; Cu Kα₁; černá – převaha monoklinické, červená – ortorombická, modrá – kubická



Obr.8: Identifikace modifikací C_3A ; 47 – 48 $^{\circ}$ Θ ; $Cu\ K\alpha_1$; černá – převaha monoklinické, červená – ortorombická, modrá – kubická

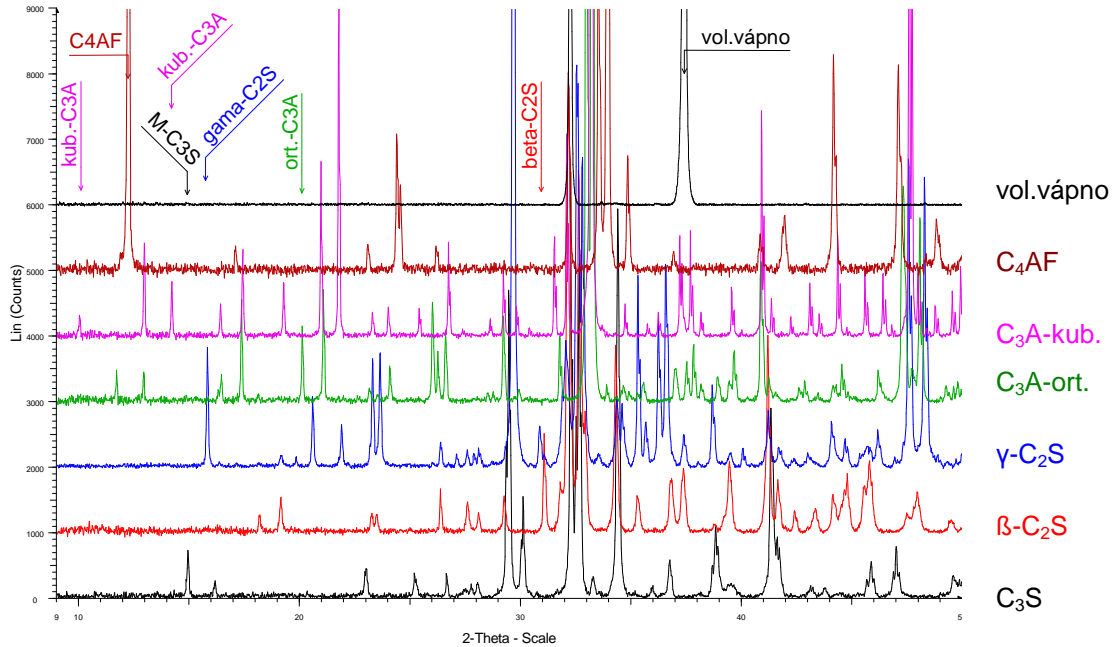
C_4AF

Aluminátferity s idealizovaným vzorcem C_4AF , mineralogicky zvané brownmillerit je ve slínku velmi snadné identifikovat na základě nekoincidujících difrakčních linií 12,20 $^{\circ}$ Θ (obr.9).

Volné vápno

Vlivem koincidence s difrakčními liniemi β - C_2S (obr. 9) je ve většině slínek kvalitativní stanovení volného vápna v případě jeho přítomnosti v množství prvních desetin hmotnostních procent problematické. Hmotový absorpční koeficient volného vápna je však podstatně nižší než belitu (při stejném zastoupení dosahují difrakční linie vol. vápna podstatně vyšších intenzit). Volné vápno tedy většinou lze identifikovat na základě vyšších intenzit koincidujících difrakčních linií CaO a β - C_2S ve srovnání s ostatními liniemi, kde převažuje β - C_2S .

Obr. 9 uvádí srovnání difraktogramů nejběžnějších minerálů portlandského slínku – $M1+M3$ - C_3S , β - C_2S , γ - C_2S , ortorombického a kubického C_3A , C_4AF a volného vápna. Jsou zde vyznačeny difrakční linie vhodné k identifikaci jejich přítomnosti ve slínku.



Obr. 9: Srovnání difraktogramů běžných slídkových minerálů
s označením pík vhodných pro jejich kvalitativní identifikaci; 9 – 50° Θ ; Cu
K α

Závěr

Je zřejmé, že pro operativní kvalitativní fázovou analýzu je úhlová oblast, v níž se nachází většina difrakčních linií slínekových minerálů dosahujících nejvyšších intenzit, tj. cca 31 – 36° 2 θ prakticky nepoužitelná. Na základě srovnání analýz čistých fází příspěvek poskytuje vodítka pro kvalitativní identifikaci nejběžnějších minerálů v portlandského slínku.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl za podpory výzkumného centra MŠMT č.1M06005.

Literatura

- [1] CHROMÝ S.: *Mikroskopický výzkum mineralogického složení portlandských slíneků*. Výzkumný ústav stavebních hmot v Brně, vydavatelství Ústavu normování ve stavebnictví Praha, 1966, 154 s.
- [2] GREGEROVÁ at al.: *Mikroskopie hrinitovných a technických minerálů*. Brno: MZM, PČF MU, 2002. 325 s.
- [3] CHROMÝ S.: Správnost a přesnost mikroskopické kvantitativní fázové analýzy portlandských slíneků. *Silikáty*, 1978, 22, s. 215-226.
- [4] STANĚK T.: Optická mikroskopie v cementářském průmyslu. *Informační zpravodaj VUMO*, 4, sborník, Praha 2004, s. 101 – 110.
- [5] TAYLOR, H., F., W.: *Cement Chemistry*. London: Academic Press, 1990. 475 s.
- [6] RAMACHANDRAN, V., S., BEAUDOIN, J., J.: *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology*. Park Ridge , Noyes Publications, New York, William Anderson Publishing, LLC, 2002. 964 s.
- [7] PRITULA, O.: *Kvantitativní rtg a neutronová fázová analýza Portlandského slínku*. Disertační práce, Bratislava 2001. 82 s.
- [8] IDRIS et al.: Comparative Study of Clinker's Transformation at Different Temperature Zone During Cement Production. *American Journal of Applied Sciences*, 2007, 4(5), s. 328-332.

- [9] MAKI, I. a KATO, K.: Phase Identification of Alite in Portland Cement Clinker. *Cement and Concrete Research*, 1981, 12, s. 93-100.