

KONTROLA KVALITETE MED BOUGEJEVO ENAČBO IN ONOVO MODALNO ANALIZO

QUALITY CONTROL BETWEEN BOUGE'S EQUATION AND ONO'S MODAL ANALYSIS

Željko Pogačnik

Salonit Anhovo, d. d., Vojkova 1, 5210 Deskle, Slovenija
zeljko.pogacnik@salonit.si

Prejem rokopisa – received: 2002-11-11; sprejem za objavo – accepted for publication: 2003-05-06

Bougejeva enačba je le groba aproksimacija za napoved mineralne sestave klinkerja glede na vsebnost glavnih oksidov. V rednem industrijskem procesu spremljanja kontrole kakovosti se zato uporabljamo tudi klasične petrografske modalne analize – metoda Ono. Zaradi njene okornosti in počasnosti, saj zahteva za signifikativno statistično oceno mineralne strukture od 1500 do 2000 prešteti učinkoviti točki, se je pojavila težnja po izdelavi modela, ki bi dopolnil Bougejevo enačbo in se približal vrednostim, ki jih podaja mikroskopska modalna analiza. V dotičnem delu analiziram prednosti modela PF4-1, s katerim je bila dopolnjena uporabnost Bougejeve enačbe.

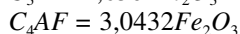
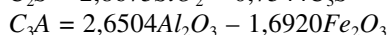
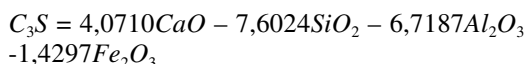
Ključne besede: petrografska modalna analiza, kontrola kakovosti, klinker, mineralna sestava

Bouge's equation is only an approximation to predict the clinker mineral phase composition by considering the chemical composition. This is the reason why we use the classical petrographical modal analysis-Ono's method in the ordinary industrial quality-control process. However Ono's method requires 1500 to 2000 effective counting points for an accurate mineral composition, which means the quality-control process is still problematic. The aim of this work was to evaluate the PF4-1 statistical model as a complement to Bouge's equation, to promote (accelerate) the ordinary quality-control process.

Key words: petrographical modal analysis, quality control, clinker, mineral phase composition

1 UVOD

Bougejeva enačba razmerja faz je osnovana na količini glavnih oksidov, ki nastopajo v klinkerju. V enačbi nastopajo štiri glavne mineralne faze klinkerja, trikalcijev- C_3S in dikalcijev silikat- C_2S , trikalcijev aluminat- C_3A ter ferit C_4AF .



V cementni industriji uporabljamo mikroskopsko analitične metode za spremljanje procesa pretvorbe mineraloško heterogene surovinske mešanice v aglomerat umetnih mineralov – klinker, ki ga pridobimo s segrevanjem mešanice pri visokih temperaturah. S terminom modalna analiza želimo pokazati relativno količino mineralov, ki sestavljajo vzorec. Način analize, s katero iskano količino predstavimo, je odvisen od vzorca, ki ga pregledujemo.

V cementni industriji se navadno uporablja točkovna modalna analiza predvsem zato, ker najlažje opravimo meritve v 24-urnih povprečnih klinkerja. V grobem štejemo mineralne faze, ki jih ob premiku številne mizice dobimo v zornem polju objektiva, na nitnem križu. Modalna analiza je statistična analiza geometrijskih točk – i -te komponente v preparatu na opazovani površini. S statističnimi metodami lastnosti vseh analiziranih točk

primerno obdelamo. Da bi bila iskana vrednost statistično signifikativno podana, moramo upoštevati tudi geometrične lastnosti. Praviloma je treba prešteti 1000 do 1500 učinkoviti točk za prepoznanje mineralne komponente ali njene strukture, da bi dobili pravilni delež posamezne faze.

2 VZORČEVANJE

V največji meri je mikroskopska analiza odvisna od namere raziskovanja (spremljanje kakovosti klinkerja, rutinski procesni pregledi dnevnih povprečkov, ...). Hofmäner je leta 1973 predložil vzorčevanje klinkerja v intervalnem obdobju 5 minut. Vzamemo tri vzorce po 2 kg, ki jih homogeniziramo in nato četrtinimo do iskane mase 500 g, ki jo v naslednjem koraku zdrobimo do velikosti 5 mm. Ono pa je leta 1981 predložil vzorčevanje na 8-urni interval med industrijskim procesom žganja klinkerja, ob začetnem zagonu peči pa enourni vzorčni interval.

Za mikroskopsko analizo smo vzeli povprečni vzorec klinkerja prostornine enega litra. Granule klinkerja smo zdrobili na premer delcev od 2 mm do 4 mm, jih homogenizirali in jih nekaj naključno izbrali. Izbrane fragmente smo zalili z epoksi smolo v primerno narejene kalupe, ki ne presegajo velikosti 625 mm² (kvader z osnovno ploskvijo 25 mm × 25 mm oz. cilindar s površino osnovne ploskve 6,25 mm²), ter jih opazovali pod odsevno svetlobo.

Najprimernejša analiza za spremljanje sprememb v proizvodnjem procesu je kompozitna študija tedenskega povprečka, ki nam da realni vpogled v variabilnost klinkerja, medtem ko analize urnih povprečkov kažejo na spremembe procesnih parametrov v peči.

3 MODALNA ANALIZA IN NJENE OSNOVE

Ob štetju zrn in premiku števne mizice je verjetnost, da bo nitni križ obstal na mineralni fazi površine A v fazi B ($A < B$), naslednja (Chayes, 1956):

$$p = \left(\frac{P_B}{P_{(A+B)}} \right) \quad (1)$$

Verjetnost, da se nitni, križ ne ustavi na mineralu, pa je:

$$q = \frac{A_B}{A_A + A_B} = \frac{P_B}{P_A + P_B} = 1 - p$$

Iz zgornje enačbe lahko izrazimo delež μ , ki ga dotične točke v merjencu predstavljajo kot kvocient med manjšo in večjo površino:

$$\mu = \frac{1}{n} E(S(X_A)) = p = \frac{P_B}{P_{(A+B)}} \quad (2)$$

ter razmerjem vseh števnih točk, ki so padle na površino P_A . Mnogokrat se pripeti, da moramo izraziti določeno površino, ki je omejena med dvema namišljenima vzpo-

rednicama. Iskano razmerje je funkcija nezaključene površine, ki je neobčutljiva na izbiro osi. Povprečnemu vzorcu x minerala v merjencu pravimo, da je pravilen cenilec populacije ali prave vrednosti μ , če je izpolnjen naslednji pogoj:

$$\Pr\{|\mu - \bar{x}| > \xi\} < \eta \quad \text{za vse } n \rightarrow \infty \quad (3)$$

Povprečna vrednost štetja je potemtakem:

$$\mu = \sum f(X) = (0)(q) + (1)(p) = p$$

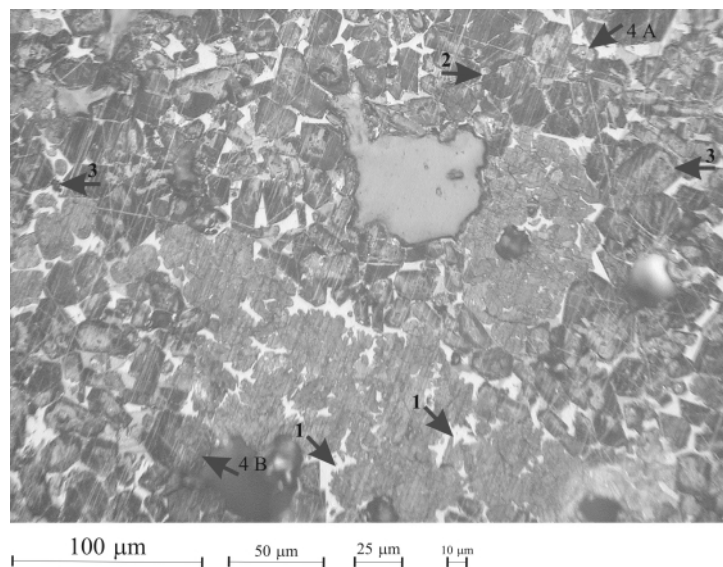
in je $\mu_{S(X)} = np$. Varianca ocene je obratno sorazmerna s številom štetih točk n , kar pomeni, da je standardna deviacija (izražena v deležih) ocenjenih točk p na število meritev n enaka izrazu:

$$\sigma_n = 100 \sqrt{\frac{pq}{n}} \quad (4)$$

Težava nastane pri oceni faktorja p glede na posamezni procesni vzorec. Zaradi neponovljivosti pri preparaciji lahko opazimo drsenje vrednosti σ , zato vpeljemo dodatne uteži za posamezno sekvenco meritev, ki obsegajo majhne odmike znotraj analize enega vzorca.

4 OPIS EKSPERIMENTA

V letih 2000 in 2001 smo modalno analizirali preko sto vzorcev, ki so nam podali naslednjo porazdelitev mineralnih faz v 24-urnem povprečku. Ti so bili



Slika 1: 1) Lamelarno vraščanje belita v feritno fazo, najverjetneje posledica resorpcije CaO med procesom počasnega ohlajanja. 2) Različno obarvana zrna alita, ki kažejo na stopnjo ojedkanosti kot posledica različne kristalografske orientiranosti, kemične sestave ali strukture (monoklinska – triklišna temperaturna modifikacija, kar ponazarja na stopnjo ohlajanja). 3) Velikost kristalnih zrn alita, ki poleg stopnje klinkerizacije kažejo na hidravlično aktivnost posameznega minerala. 4) Velikost por (Campbell, 1999); A – premera pod 1 μm in B-pore, ki imajo premer do 20 μm , katere zapolnijo nižje-temperaturne, stabilnejše oblike mineralnih faz. Poleg tega pa nas opominjajo tudi na razpad in pretvorbo mineralne faze alita v belit. Velikost por kaže stopnjo, maksimalno temperaturo, zadrževalni čas in atmosfero žganja.

Figure 1: 1) Lamellar extensions of dicalcium silicate into a ferrite matrix. Presumably an effect of CaO resorption during the slow-cooling process. 2) Different coloration on alite with an otherwise differential coloration by nital etch (as differences in chemical composition, structural state or combinations of those effects). 3) The diversity in size of alite shows the burning conditions as well as mineral hydraulic characteristics. 4) The pores (Campbell, 1999); A – diameter less than 1 μm and B – from 1 μm to 20 μm . The B-pores fill in lower and more stable forms of mineral phases. In addition, they remind us of decay and the metamorphosis of the mineral phase from alit to belit. The pore size indicates the stage, the maximum burning temperature, the atmospheric conditions in the kiln and the remaining time.

istočasno analizirani tudi z rentgensko fluorescenco – XRF in klasično kemijsko metodo. V prispevku smo se osredotočili na trikalcijev silikat, ki ima zaradi svoje specifične kemijskostrukturne lastnosti izredni vpliv na začetno trdnost cementa. Z uporabo računalniškega programa STATISTICA je bil izdelan matematični model PF4-1 (Pogačnik, v tisku), ki ga ponazarja enačba:

$$y = -4,989 \cdot 10^{-4} + 1,037x + 3,036x^2 - 6,164x^3 + 3,092x^4 \quad (5)$$

njen faktor R^2 je 0,96. Ob upoštevanju izredne korelacije lahko modalno štetje mineralne faze trikalcijevega silikata "zanemarimo" in se osredotočimo na analizo strukturnih in optičnih značilnosti mineralnih faz.

5 SKLEPI IN DISKUSIJA

Iz navedenega je razvidno, da nam model omogoča dodatno kontrolo trikalcijevossilikatne faze in hkrati večjo posvetitev preostalim značilnostim – faktorji mineralnih faz, kot so pore, velikosti in tipi kristalov (**slika 1**, 24-urni povpreček, vzorec 39).

Posledično rezultat napeljuje na to, da s statističnim spremljanjem naštetih faktorjev nadaljujemo iskanje primernih modelov, ki bi modalno analizo dodatno dopolnili. Izdelava kontrolnih kart na osnovi rentgenske fluorescenco – XRF in klasičnih kemijskih analiz nam tako poda vpogled na mogoče "outlayerje" in s tem boljše in natančnejše spremljanje kontrole kakovosti.

6 LITERATURA

- ¹ Campbell, D. H., Microscopical examination and interpretation of Portland cement and clinker. – Portland Cement Association, Skokie, 1999
- ² Chayes, F., Petrographic modal analysis, John Wiley & Sons, London, 1956
- ³ Ono, Y., Microscopical observation of clinker for the estimation of burning condition, grindability and hydraulic activity, *Proceedings of the Third International Conference on Cement Microscopy*, International Cement Microscopy Association, Houston, Texas, 1981, 198-210
- ⁴ Hofmänner, F., *Microstructure of Portland cement clinker*, Holderbank Management and Consulting, Ltd., Holderbank, Švica, 1973, 48
- ⁵ Pogačnik, Ž., *Geologija*, Ljubljana, 45 (2002) 2, 493-498