

KVANTITATIVNÍ VYHODNOCOVÁNÍ KŘIVEK ROZDĚLENÍ VELIKOSTÍ ČÁSTIC A PÓRŮ

FRANTIŠEK ŠKVÁRA, JIŘÍ KONTA

*Společná laboratoř pro chemii a technologii silikátů ČSAV a VŠCHT
166 28 Praha 6, Suchbátarova 5*

*Katedra petrologie přírodovědecké fakulty University Karlovy
120 00 Praha 2, Albertov 6*

Došlo 4. 11. 1976

Běžná interpretace rozdělovacích křivek částic (stavebních komponent, úlomků) a pórů zůstává pouze na kvalitativní nebo semikvantitativní úrovni. Pro kvantitativní vyhodnocení těchto křivek, které jsou v podstatě statistickým souborem dat, je nutno použít alespoň 4 charakteristické parametry. Tyto parametry, užívané dosud jen v sedimentologii, vystihují míru průměrné velikosti, míru rozptýlu, míru asymetrie a míru špičatosti. Pro dané rozdělení je dalším hodnotícím faktorem míra přiblížení k některé rozdělovací funkci a míra přiblížení k ideální rozdělovací křivce (Fullerova křivka). Pro komplexní vyhodnocování rozdělovacích křivek byl sestaven program v jazyce Fortran, který zahrnuje kromě možnosti výpočtu ještě grafické znázornění rozdělovacích křivek. Jako vstupní data lze použít údajů ze sedimentačních a síťových rozborů a údajů z porozimetru.

ÚVOD

Pro hodnocení látek s určitým rozdělením velikostí částic (pod pojmem částice rozumíme v této souvislosti stavební komponenty studovaných pevných látek) se zatím používají běžně pouze kvalitativní nebo semikvantitativní parametry, jako je střední velikost částic, zbytek na určitém síťe apod. Analogická hodnocení jsou prováděna pro pórovité materiály, kde se provádí stanovení celkové pórovitosti nebo střední velikosti pórů. V dnešní době se však ukazuje nutnost určovat přesněji kvantitativní charakteristiky distribuce částic a pórů těchto materiálů. Jak totiž ukazuje řada prací publikovaných v poslední době, je toto rozdělení často rozhodujícím činitelem pro technologii chování materiálů.

Zjišťování rozdělovacích křivek velikostí částic a pórů není dnes tak časově náročné, jak tomu bylo v nedávné minulosti, neboť tyto údaje lze získat pomocí různých automatických přístrojů. Určitým problémem je dosud zpracování dat z těchto přístrojů. Použití počítačů při statistickém zpracování experimentálních dat se ukazuje stále více výhodným. Jen tak lze provádět v široké míře vyhodnocování za použití známých, ale dosud málo užívaných postupů a vzorců. Jedině na základě kvantitativních charakteristik lze nalézt vztahy mezi rozdělením velikostí částic nebo pórů a technologickým chováním materiálů.

KVANTITATIVNÍ CHARAKTERISTIKY

Průběh křivek rozdělení velikostí částic nebo pórů závisí na způsobu přípravy těchto materiálů. Pro hmoty mechanicky nezpracované, kde tvar částic je ovlivněn především procesem růstu, lze použít pro vystižení velikostního rozdělení Gaussova pravděpodobnostního zákona. Toto rozdělení je vyjádřeno normální (Gaussovou) křivkou. U mletých materiálů lze tento vztah použít v případě ideálního procesu mletí, kdy se stejně velké částice při mletí dělí na dvě stejné částice a proces se mnohokrát opakuje. Gaussovo rozdělení lze pro případ váhových četností vyjádřit ve tvaru [1]

$$y' = 100/\sigma \sqrt{2\pi} \cdot \exp(-(x - \bar{x})^2/2\sigma^2),$$

kde y' — váhová četnost,
 σ — směrodatná odchylka,
 $\bar{x}$ — aritmetický průměr velikosti částic,
 x — velikost částice.

V případě, že proces mletí probíhá náhodně, ale částice se dělí na dva nestejně dflý při mnohonásobném opakování mletí, lze použít logaritmickeo-normálního (lognormálního) rozdělení, které vznikne transformací Gaussova rozdělení. Lognormální rozdělení lze pro případ váhových četností vyjádřit ve tvaru [1]

$$y' = 100/\ln x \sqrt{2\pi} \cdot \exp(-(\ln x \ln \bar{x})^2/2 \ln^2 \sigma),$$

kde n — váhová četnost, $\ln \bar{x} = \sum n \ln x / \sum n$.
 Pro lognormální rozdělení lze vyjádřit střední velikost částice x_s

$$x_s = \bar{x} \exp(0,5 (\ln 10 \ln \sigma)^2).$$

Lognormálního i normálního rozdělení se užívá i pro charakteristiku pórovitých materiálů.

Pro materiály, jejichž částice byly vystaveny mnohokrát procesu mletí, lze užít empirický exponenciální vztah podle Rossina, Rammlera a Bennetta ve tvaru [1]

$$R = 100 \exp (x/x')^n,$$

kde R — zbytek [%],
 x — velikost částice,
 x' — charakteristická velikost částice, která odpovídá zbytku 36,8 %
 [μm],
 n — exponent zrnitosti, koeficient homogenity.

Pro střední velikost částice platí podle funkce RRB

$$x_s = x' \Gamma\left(\frac{n}{n+1}\right),$$

kde Γ — gamma funkce.

Ze známého tvaru rozdělovací funkce lze pak obecně vypočíst měrný povrch S podle vzorce

$$S = 6/100\rho \cdot \int_{R=100}^{R=0} 1/x F'_R(x) dx,$$

kde ρ — měrná hmotnost,
 $F'_R(x)$ — rozdělovací funkce (zbytková) v derivované formě.

V případě použití funkce RRB nebývá vypočtený měrný povrch v dobré shodě s naměřeným povrchem, neboť neznáme obvykle s dobrou přesností průběh funkce v oblasti malých velikostí částic, které jsou pro velikost měrného povrchu rozhodující.

Rozdělovací křivky znázorněné ve frekvenčním tvaru lze kromě těchto uvedených parametrů, přímo daných tvarem rozdělovací funkce, charakterizovat dalšími parametry, jako je asymetrie (neboli vychýlenost, skewness) a špičatost (kurtosis). Tyto parametry představují z matematického hlediska 3. a 4. moment. Každou rozdělovací křivku lze charakterizovat souborem čtyř charakteristických parametrů, které vystihují míru centrální tendence neboli míru průměrné velikosti (1. moment), míru rozptylu (2. moment), míru asymetrie neboli vychýlenosti (3. moment) a míru špičatosti (4. moment).

Výpočet těchto parametrů je možné pro rozdělení velikostí částic nebo pórů provádět různým způsobem. V prvním případě se pokoušíme nalézt tvar rozdělovací funkce, která dobře (s minimální odchylkou) vystihuje experimentálně zjištěné rozdělení. Graficky nebo metodou nejmenších čtverců pak vypočteme konstanty zvolené rozdělovací funkce. Mírou pro volbu tvaru rozdělovací funkce při výběru je hodnota střední odchylky, definovaná např. jako

$$\sigma = \sqrt{\sum_{i=1}^n (R_{i\text{exp}} - R_{i\text{vyp}})^2 / (n \cdot (n - 1))},$$

kde R_i — hodnota zbytkové integrální funkce pro i -tou částici.

V případě, kdy nás nezajímá přesný tvar rozdělovací funkce, lze použít výpočtu podle vzorců, které vycházejí z percentilových nebo kvantilových hodnot. Přehled těchto vzorců [6] — [9] je uveden v tab. I až IV. Tyto vzorce vyhovují dobře zejména pro normální rozdělení. V tabulce I až IV jsou také

Tabulka I

Míry centrální tendence (míry průměrné velikosti)

Označení	Definice	Poznámka
mm-aritmetický střed	$\bar{x} = \sum X_i / N$ pro neseskupené hodnoty $M_a = \sum (f \cdot \text{střed zrnitosti}) / f$ pro seskupené hodnoty	představuje těžiště distribuce
phi-aritmetický střed	$\bar{x}_\phi = \sum (f \cdot \Phi_{\text{středový bod třídy}}) / \sum f$	nejčastěji užívaný a nejvýznamnější výraz těžiště distribuce
Inmanův Φ střed	$M_\phi = (P_{16} + P_{84}) / 2$	Inman (1952) [6]
Folkův střed	$M_z = (P_{16} + P_{50} + P_{84}) / 3$	Folk (1957) [7]
Milimetrový medián	M_d určuje se graficky, je to průměr částic při 50 % na kumulační frekvenční křivce	pouze poziční průměr

Symboły použité v tabulce: P_x — percentilová hodnota vyjádřená v phi jednotkách,
 X_i — velikost i -té částice v mm,
 N — počet hodnot,
 f — frekvence (četnost),
 středový bod třídy ... $\sum X_i / N$.

uvedeny vzorce, které používají tzv. phi jednotek, které jsou užívány v geologických vědách [2], [3]. Hodnota phi je definována

$$\Phi = -\log_2 X_i,$$

kde X_i je bezrozměrné číslo dané poměrem dané velikosti částic v mm ke standardní velikosti 1 mm. Vzorce uvedené pro rozdělení velikostí částic (Tab. I až IV) se zatím pro rozdělení velikostí pórů neužívá. Jsou však podle našeho názoru i zde použitelné.

Tabulka II
Míry disperze (míry rozptylu)

Označení	Definice	Poznámka
Φ Aritmetická standardní odchylka nebo logaritmická standardní odchylka	vypočte se z 2. momentu, má-li přímkou na Φ pravděpodobnostní křivce, pak $\sigma_\Phi = (P_{84.2} - P_{15.8})/2$	vystihuje průměrný rozptyl křivky okolo M_Φ ; je to nejčastěji užívaná a nejvýznamnější míra disperze (ve Φ jednotkách) Krumbein (1964) [3]
Geometrická milimetrová standardní odchylka Inmanova Φ odchylka Inklusivní grafická standardní odchylka	σ_0 převede se na milimetry z hodnoty σ_Φ $\sigma_\Phi = (P_{84} - P_{16})/2$ $\sigma_i = (P_{34} - P_{16})/4 + (P_{95} - P_5)/6,6$	Inman (1952) [6] Folk a Ward (1957) [6]

Tabulka III
Míry asymetrie (míry vychýlenosti, skewness)

Označení	Definice	Poznámka
Milimetrová kvartilová vychýlenost (aritmetická)	$S_{ka} = (Q_1 + Q_3 - 2M_d)/2$	aritmetické lineární měření vzdálenosti mezi aritmetickým středem dvou kvartilů a mediánu
Geometrická milimetrová kvartilová vychýlenost	$S_{kg} = \sqrt{[(Q_1/Q_3)/M_d^2]}$ $\log S_{kg} = (\log Q_1 + \log Q_3 - 2 \log M_d)/2$	geometrický tvar S_{ka} , představuje srovnání S_{ka} ke vztahu S_k ke kvartilové vychýlenosti
Traskův log vychýlenost (mm)	$\log S_k = \log (Q_1 Q_3 / M_d^2)$	Q_1, Q_2 a M_d jsou v mm
Φ kvartilová vychýlenost	$S_{k\Phi} = (Q_{1\Phi} + Q_{3\Phi} - M_{d\Phi})/2$	aritmetické měření log vzdálenosti
Φ vychýlenost	$\alpha_\Phi = (M_\Phi - M_{d\Phi})/\sigma_\Phi$ nebo $\alpha_\Phi = (P_{16} + P_{84} - 2P_{50})/(P_{84} - P_{16})$ $\alpha_{2\Phi} = ((P_5 + P_{95})/2 - M_{d\Phi})/\sigma_\Phi$ nebo $\alpha_{2\Phi} = (P_5 + P_{95} - 2P_{50})/(P_{84} - P_{16})$	Inman (1952) [6]
2. Φ vychýlenost (second phi skewness)	$S_{ki} = (P_{16} + P_{84} - 2P_{50})/(2(P_{84} - P_{16})) + (P_5 + P_{95} - 2P_{50})/(2(P_{95} - P_5))$	Folk a Ward (1957) [8]
Inklusivní grafická vychýlenost		

Tabulka IV
Míry špičatosti (kurtosis)

Označení	Definice	Poznámka
Aritmetická kvartilová špičatost	$K_{qa} = (P_{90} - P_{10}) / (Q_3 - Q_1)$	P a Q v mm
Φ kvartilová špičatost	$K_{q\Phi} = (P_{90} - P_{10}) / (Q_3 - Q_1)$	v phi jednotkách
Φ míra špičatosti	$\beta_\Phi = ((P_{95} - P_5) / (2 - \sigma_\Phi))$ nebo $\beta_\Phi = (P_{95} - P_5 - P_{84} + P_{16}) / (P_{84} - P_{16})$ nebo $\beta_\Phi = (P_{95} - P_5) / (P_{84} - P_{16}) - 1,0$ $gk = (P_{95} - P_5) / (2,44(P_5 - P_{25}))$	Inman (1952) [6]
Grafická špičatost (graphic kurtosis)		Folk a Ward (1957) [8]

Cenným údajem pro charakteristiku disperzních materiálů je také hodnota, která udává, jak se dané rozdělení velikostí částic odchyluje od ideálního velikostního rozdělení. Taková ideální rozdělení velikostí částic vystihující nejhutnější vyplnění prostoru, má podle Fulera [4] tvar

$$D = 100 (x/x_0)^n,$$

kde D — propad [%],

x_0 — velikost maximální částice,

x — velikost částice,

n — pro kulové částice 0,5, pro nekulové částice 0,3 až 0,5.

Podobným ideálním rozdělením v případě nejhutnějších betonů je podle doporučení EMPA [5] funkce ve tvaru

$$D = 20(x/x_0 + 4 \sqrt{x/x_0}).$$

Znalost vztahu daného rozdělení k ideálnímu je dosti důležitá, neboť jak ukázaly některé práce [10] — [12], materiály, jejichž rozdělení velikostí částic je blízké ideálnímu, vykazují zlepšené technologické vlastnosti.

POPIS PROGRAMU

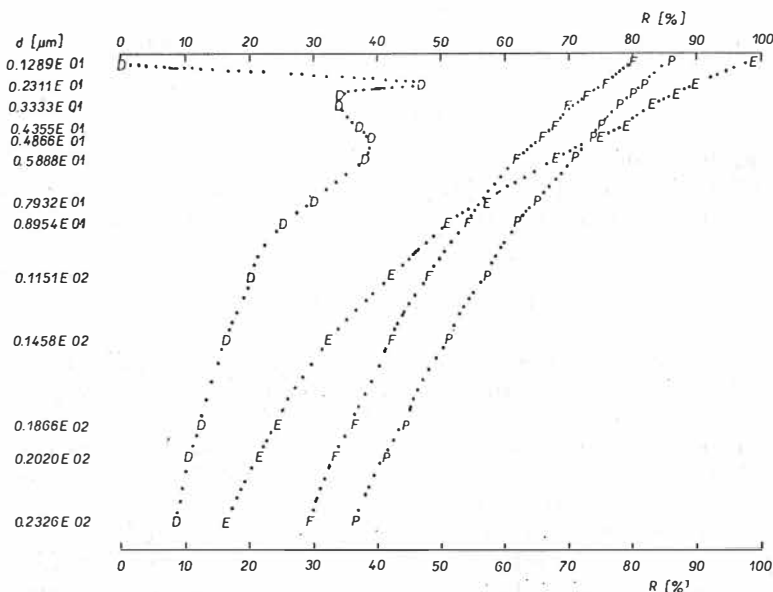
Pro vyhodnocování křivek rozdělení velikostí částic a pórů byl sestaven program, který je přepracovanou verzí dříve publikovaného programu [13]. Jako zdrojů dat pro tento program lze využít těchto údajů:

- a) záznam ze sedimentačních vah (závislost váhy sedimentu na čase),
- b) výsledek síťových rozborů (zbytková integrální křivka, závislost % zbytků na síti na velikosti částic),
- c) záznam z porozimetru (závislost % pórů na velikosti pórů).

Pro vyhodnocování křivek není nutno provádět prakticky žádné další předběžné výpočty a vstupní data pro program jsou omezena na experimentální údaje a na údaje, které řídí průběh výpočtu. Vyhodnocování všech dat (jak pro velikosti částic i pórů) probíhá prakticky stejně, pouze údaje ze sedimentačních vah jsou přepočteny na integrální křivku. Při výpočtu [13]

velikostního rozdělení z údajů sedimentačních vah lze v programu využít pro velikost částic vzorec podle Stokese nebo podle Andreasena. Obsah frakcí je počítán postupem podle Odena [14]. Jistou potíží při vyhodnocování sedimentačních křivek je nutnost výpočtu derivace z experimentálních dat, která jsou zatížena určitým rozptylem. Derivaci se tento rozptyl (chyba) ještě zvyší. Pro snížení rozptylu v hodnotě derivace se provádí v programu postup [15] částečného vyhlazování experimentální křivky v okolí bodu, v němž se derivace provádí. V našem případě se neosvědčil postup [16], kdy je celá sedimentační křivka vystižena jedinou analytickou funkcí (jejíž parametry jsou vypočteny metodou nejmenších čtverců) a z ní pak počítána derivace.

Pro získání integrální křivky rozdělení velikostí částic nebo pórů (vypočtenou nebo přímo zadanou ve vstupních datech) se provádějí další výpočty. Nejprve se přistoupí k její derivaci a k výpočtu parametrů kombinovaným iteračním postupem pro normální a lognormální rozdělení. Pro rozdělení velikostí částic se provádí výpočet parametrů také podle funkce RRB. Pro každou použitou rozdělovací funkci se aplikuje výpočet odchylky vypočtených a zadaných (experimentálních) dat. Pro disperzní materiály se vypočítává měrný povrch pro jednotlivé rozdělovací funkce s parametry vypočtenými iteračním postupem. Dále se vypočítávají parametry podle vzorců uvedených v tab. I až IV. Průběh celého výpočtu, jeho rozsah, a forma výsledků je řízena několika údaji ve vstupních datech. Výsledky výpočtu jsou uspořádány ve volitelné formě, která zahrnuje údaje o vstupních datech, vypočtených parametrech rozdělovacích funkcí včetně celého průběhu vypočtené rozdělovací funkce, odchylky vypočtených rozdělovacích funkcí od experimentálních hodnot a odchylky experimentálních hodnot od ideálních rozdělovacích funkcí podle



Obr. 1. Příklad grafického znázornění rozdělovacích křivek pro jemně mletou křemelinu; symbol E — experimentální hodnoty, D — derivace experimentálních hodnot, F — hodnoty vypočtené pro Fullerovu křivku, P — hodnoty vypočtené pro BMA křivku.

Fulera a EMPA. Dále jsou uvedeny hodnoty všech vypočtených parametrů podle vzorců uvedených v tab. I až IV. Výstup výsledků je doplněn grafickým znázorněním integrální a derivační křivky spolu s průběhem ideální křivky podle Fulera a dále pak grafickým znázorněním vypočtených rozdělovacích funkcí spolu s experimentálními hodnotami. Tato grafická znázornění poskytují velmi názorný obraz o charakteru rozdělovacích křivek a jsou vytištěna na rychlotiskárně počítače spolu s ostatními výsledky. Příklad výsledků je uveden na obr. 1.

Popsaný program pro výpočet (název GMETRY 4) byl upraven pro počítače IBM 370/145, ICL 4-72 a TESLA 270 a byl zapsán v jazyce Fortran (4G level). Program vyžaduje paměť asi 80 K bytů a doba výpočtu jedné série dat trvá na počítači IBM 370/145 asi 2 sekundy při použití diskových pamětí.

ZÁVĚR

Popsaný program umožňuje snadno získat maximum údajů o dané rozdělovací křivce a vypočíst z experimentálních údajů ještě další důležité charakteristiky, jako je měrný povrch, odchylka od ideální rozdělovací křivky atd. Tím se stává tento program dobrým pomocníkem při sledování vztahů mezi technologickými vlastnostmi materiálů a rozdělením velikostí částic nebo pórů. Údaje získané tímto programem je však nutno považovat za výchozí údaje pro provádění dalších rozborů.

Program GMETRY 4 je k dispozici na pracovišti autorů.

Literatura

- [1] Špičák K.: *Výrobní procesy a zařízení I*, skripta VŠCHT, SNTL, Praha 1967.
- [2] McManus D. A.: *J. Sedim. Petrol.* 33, 670 (1963).
- [3] Krumbein W. C.: *J. Sedim. Petrol.* 34, 195 (1964).
- [4] Fuller A. O.: *J. Sedim. Petrol.* 31, 256 (1961).
- [5] EMPA Bericht No. 188 Zürich 1956.
- [6] Inman D. L.: *J. Sedim. Petrol.* 22, 125 (1952).
- [7] Folk R. L.: *Sedimentology* 6, 73 (1966).
- [8] Folk R. L., Ward W. C.: *J. Sedim. Petrol* 27, 3 (1957).
- [9] Griffiths J. C., in Milner H. B. (editor): „*Sedimentary Petrology*“ 4th. rev. ed. Vol. I. MacMillan, New York 1962.
- [10] Farris R. J.: *Trans. Rheol. Soc.* 12, 281 (1968).
- [11] Škvára F., Vančurová M.: *Silikáty* 17, 9 (1973).
- [12] Škvára R.: *Silikáty* 18, 51, (1974) a 20, 73 (1976).
- [13] Škvára F.: *Silikáty* 17, 67 (1973).
- [14] Oden S.: *Koll. Zeit.* 18, 34 (1916).
- [15] IBM Scientific Subroutine Package Version III (1970).
- [16] Keienburg R.: *Zement-Kalk-Gips* 26, 281 (1973).
- [17] Griffiths J. C.: *Scientific Methods in Analysis of Sediments*. McGraw Hill Book Comp., New York 1967.

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОБРАБОТКА КРИВЫХ
РАЗДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ И ПОР

Франтишек Шквара, Иржи Конта

*Общая лаборатория химии и технологии силикатов ЧСАН и ХТИ, Прага
кафедра петрологии факультета естественных наук Карлова университета, Прага*

Определение кривых разделения частиц (строительных компонентов, осколков) и пор с применением новейшей техники не представляет никакой проблемы. Однако обычная интерпретация остается только на качественном или полуквантитативном уровнях. Для полного количественного рассмотрения этих кривых, которые в сущности представляют собой статистический набор данных, необходимо использовать не менее 4 характеристических параметров. Эти параметры, применяемые до сих пор только в седиментологии, отражают степень центральной тенденции (степень среднего размера), степень дисперсии (степень рассеяния), степень асимметрии (степень отклонения) и степень остроконечности. Для данного разделения размеров служит в качестве фактора оценки степень приближения к одной из разделительных функций, как напр. к разделению Гаусса, логарифмическому разделению Гаусса или к разделению Россина, Раммлера и Бенетта. Дальнейшим ценным фактором является степень приближения данного разделения к идеальной разделительной кривой, как напр. к кривой Фуллера или кривой для наиболее плотного заполнения пространства для бетонов. Комплексная оценка в таком размере не осуществима без применения вычислительных машин. Поэтому разработали программу в языке Фортран, с помощью которой можно не только рассчитать приводимые параметры, но и проводить графическое изображение разделительных кривых. В качестве исходных данных можно применять экспериментальные данные, полученные на основании осадочного и ситового анализа, и данные из порозиметра.

Рис. 1. Пример графического изображения разделительных кривых для тонко измельченной диатомовой земли; E — экспериментальные величины, D — деривации экспериментальных величин, F — величины, рассчитанные для кривой Фуллера, P — величины, рассчитанные для ЕМРА кривой.

QUANTITATIVE EVALUATION OF PARTICLE AND PORE SIZE
DISTRIBUTION CURVES

František Škvára, Jiří Konta

*Joint Laboratory for the Chemistry and Technology of Silicates, Czechoslovak Academy of Sciences and Institute of Chemical Technology, Prague**The Department of Petrology, Faculty of Natural Sciences, Charles University, Prague*

Determination of particle and pore size distribution curves is no longer any great problem when using the modern instruments and apparatus. However, current interpretation of the resulting curves has so far remained on a qualitative or semiquantitative level. Complete quantitative evaluation of these curves, which are in principle statistical sets of data, requires application of at least 4 characteristic parameters. These parameters, which have so far been used only in sedimentology, describe the degree of central tendency (mean size), the degree of dispersion, the kurtosis and the skewness. A given particle size distribution can be further evaluated by means of a factor expressing the degree of approximation to an ideal distribution curve such as the Fuller curve or the curve of densest filling up of space of concrete. Complex evaluation to such an extent would be impossible without the use of computers. A program has been worked out in the Fortran language which includes computation of the above parameters as well as graphic representation of the distribution curves. Experimental data from sedimentation and sieve analyses and porometer data can be employed as input data for the program.

Fig. 1. An example of the representation of distribution curves for finely ground kieselguhr; E — experimental values, D — derivative of experimental values, F — values computed for the Fuller curve, P — values computed for the ЕМРА curve.