

Рентгенофазовый анализ образцов клинкера и цементов на дифрактометре ДИФРЕЙ

Задача исследования: контроль технологических процессов при производстве строительных материалов.

Условия съемки: Настольный дифрактометр ДИФРЕЙ-401, схема Брегга-Брентано, изогнутый позиционно-чувствительный детектор, анод Cr k_{α} , угловой диапазон $2\theta_{Cr}$ 30-70 град, экспозиция 1200 сек. Образец готовился стандартным для рентгенофазового анализа способом, перетирался до крупности частиц не более 40 мкм и запрессовывался в кювету. Съемка проводилась с внешним стандартом (Al_2O_3).

Введение. В настоящее время в цементной промышленности основные модульные и фазовые характеристики клинкера являются расчетными величинами, определяемыми исходя из его химического состава. Расчетные методы определения фазового состава клинкера не позволяют определить его фактический минералогический состав, что часто приводит к отклонениям, обусловленным образованием твердых растворов примесных оксидов в клинкерных минералах, наличием в клинкере стеклофазы. Поэтому, большое распространение для анализа фазового состава клинкера и цементов получил рентгенофазовый метод анализа (РФА). В РФА наиболее часто используют метод калибровок и реже бескалибровочный метод Ритвельда.

Для проведения количественного РФА использовалась калибровка, сделанная по образцам СОП клинкеров ЗАО «Метаким», которые аттестованы по хим. составу. Кроме того, эти образцы были аттестованы по фазовому составу бескалибровочным методом Ритвельда на дифрактометре STOE, модель STADI P, на кафедре кристаллографии СПбГУ (таблица 1).

Таблица 1. Рассчитанные методом Ритвельда параметры цементного клинкера (вес. %)

Фазы	Формула # ICSD	Новые пробы (2010)				
		k11	k13	k14	k110	k113
Алит C_3S (M1)	Ca_3SiO_5	57.5 <i>54.1*</i>	55.8 <i>59.7</i>	67.4 <i>71.2</i>	44.5 <i>45.9</i>	62.0 <i>57.9</i>
Белит C_2S β	Ca_2SiO_4 #963	23.1 <i>15.3*</i>	16.5 <i>11.4</i>	13.3 <i>5.1</i>	37.6 <i>27.0</i>	14.3 <i>16.6</i>
Алюминат C_3A	$Ca_3Al_2O_6$ #1841	3.2 <i>6.1</i>	8.9 <i>6.4</i>	5.3 <i>6.3</i>	5.7 <i>8.4</i>	7.2 <i>8.1</i>
Браунмиллерит C_4AF	Ca_2AlFeO_5 #9197	7.6 <i>11.5</i>	15.4 <i>15.4</i>	17.8 <i>12.7</i>	8.9 <i>11.6</i>	12.8 <i>10.9</i>
Периклаз	MgO #44927	0.2 <i><1.5</i>	3.4 <i><3.5</i>	0.3 <i><1.4</i>	3.2 <i><4.0</i>	3.6 <i><6.5</i>
Портландит	$Ca(OH)_2$ #64950	8.4	-	-	-	-
Факторы несоответствия:						
R_p , %		8.48	6.09	6.85	9.03	6.29
R_{wp} , %		11.2	7.88	9.12	11.4	8.26
χ^2		3.49	2.18	4.13	2.38	4.01



Примечание: Верхняя строчка – фазовый состав по результатам рентгеновского исследования, нижняя – по данным *химического анализа*. Желтым цветом выделены фазы, для которых расчет и эксперимент дает расхождение больше 5.1% * По формулам Богда доля C_3S равна 80.0%, а C_2S равна –4.2%, однако, расчеты не учитывают CaO , находящийся в виде портландита. В таблице приведены результаты с учетом соответствующего пересчета.

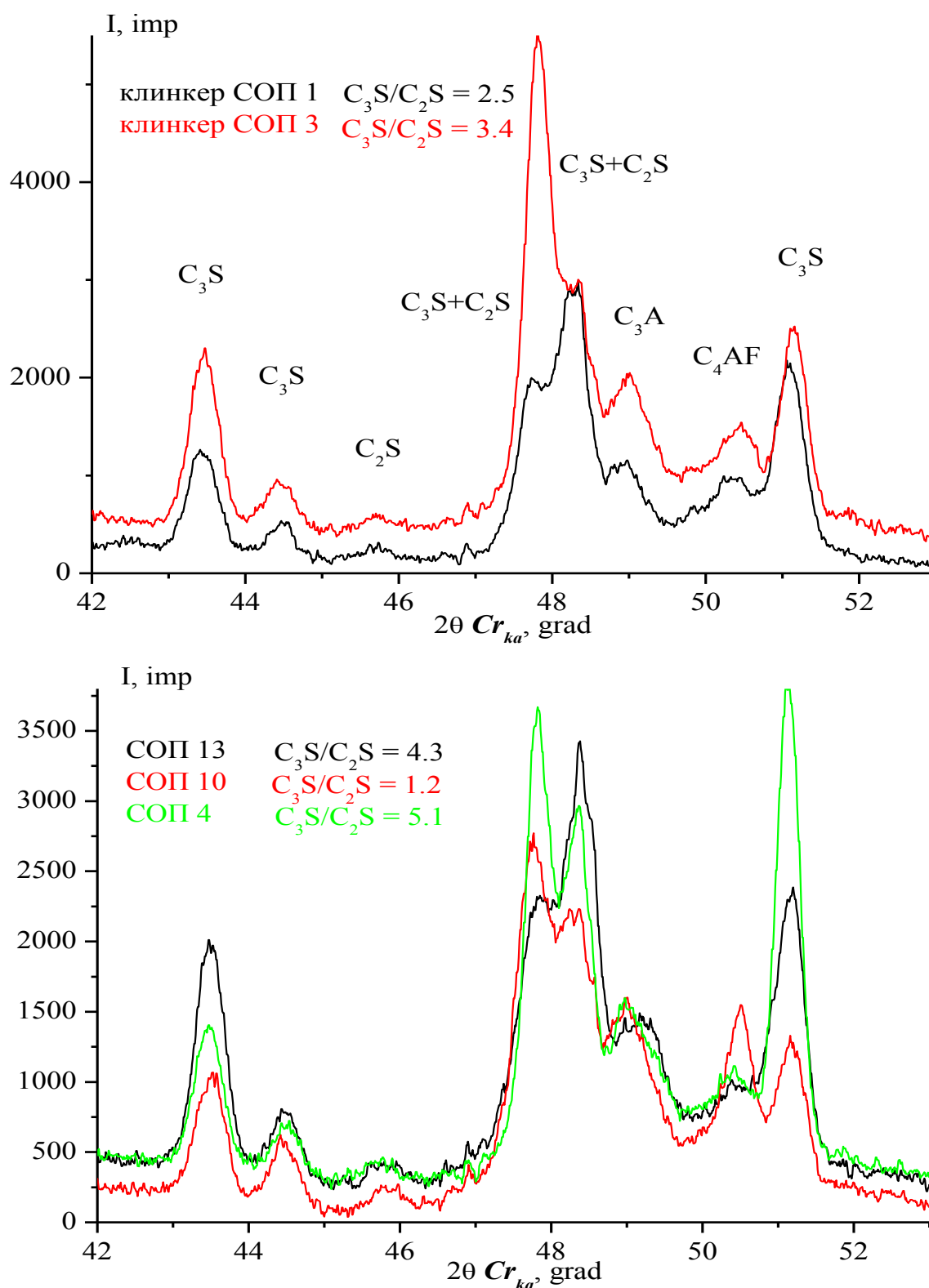


Рис.1 Фрагмент дифрактограмм образцов клинкеров цементного завода «Метакхим»



Результаты анализа

Обзорные дифрактограммы исследуемых образцов и СОПов ЗАО «Метаким» представлены на рис.1 -3. Из рис. 2-3 видно, что система многофазная, линии фаз перекрывают друг друга.

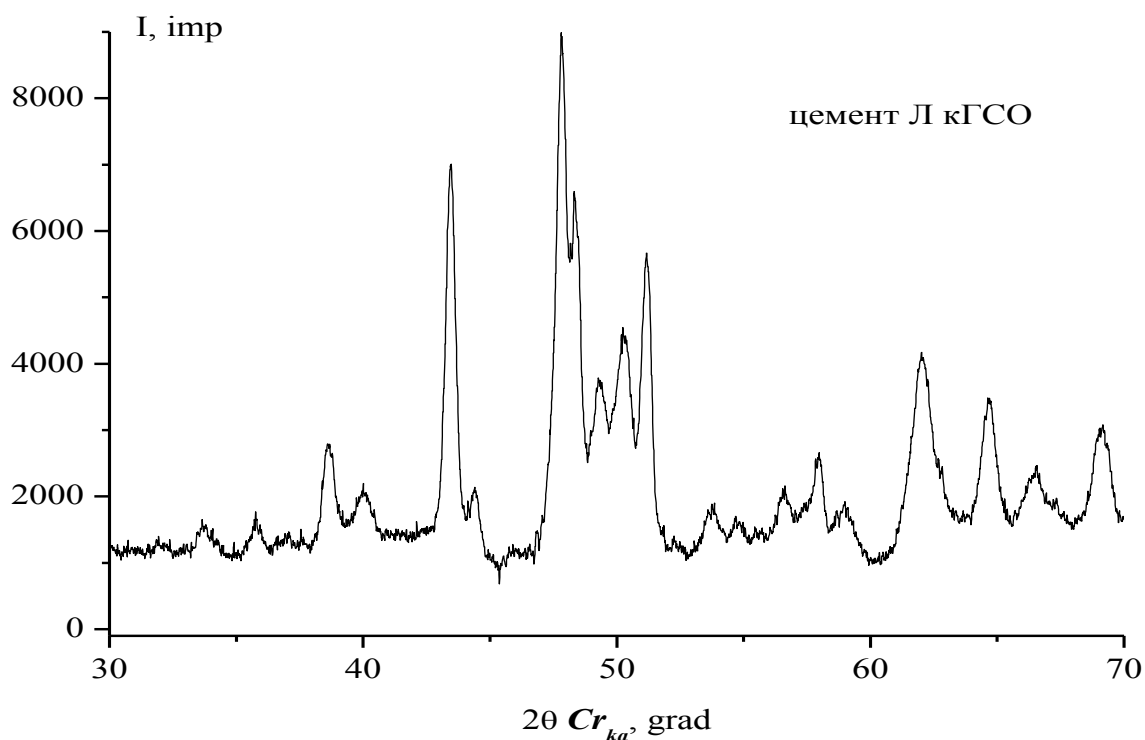


Рис.2. Обзорная дифрактограмма образца Цемент кГСО

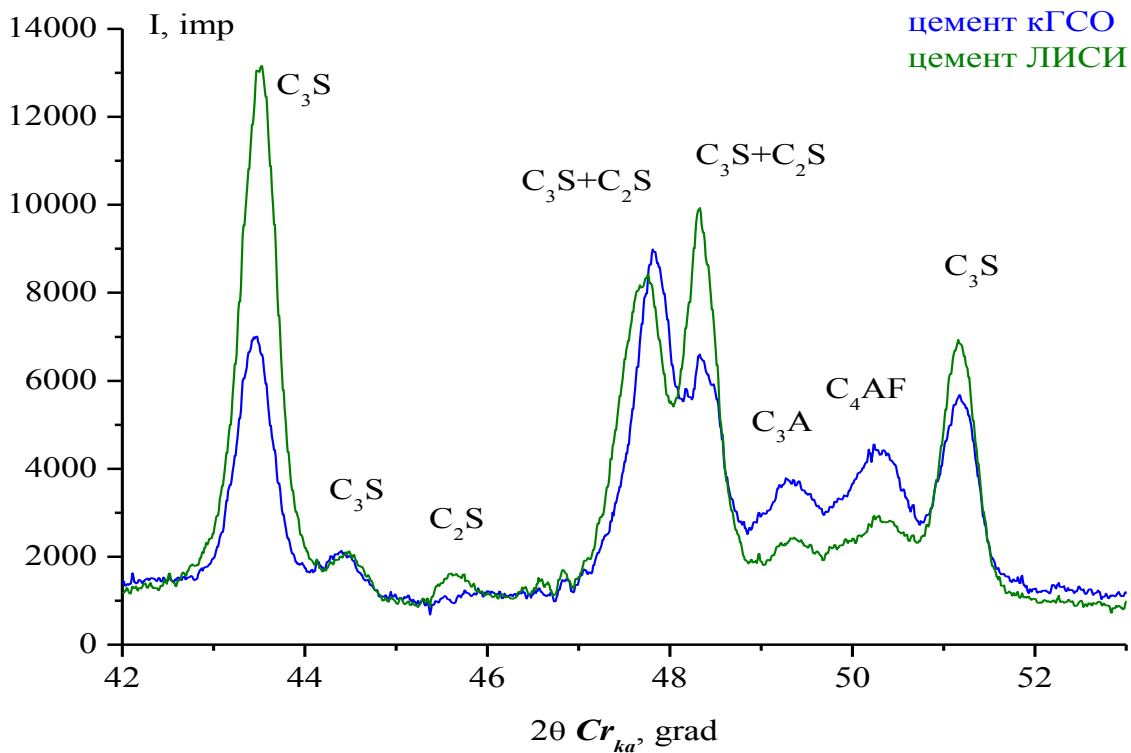


Рис.3. Фрагмент дифрактограмм образцов «Цемент кГСО» и «цемент ЛИСИ»



Метод калибровок является более простой и удобной альтернативой методу Ритвельда, особенно в условиях заводских лабораторий (таблица 2).

Таблица 2. Рассчитанные методом калибровок параметры образцов цемента (вес. %)

Фазы	Формула	Цемент ЛИСИ	кГСО
Алит C_3S (M1)	Ca_3SiO_5	73	69
Белит C_2S β	Ca_2SiO_4	15	13,7
Алюминат C_3A	$Ca_3Al_2O_6$	3,1	8
Браунмиллерит C_4AF	Ca_2AlFeO_5	8,1	15,7

Выводы:

Таким образом, показана возможность применения дифрактометра Дифрей и метода РФА (в любой его модификации) для решения задач оперативного технологического контроля качества клинкера. Внедрение комплекса «Дифрей» в заводских лабораториях не вызывает больших затруднений: настольное исполнение дифрактометра не требует особого помещения и регистрации в органах СЭС. Кроме того, пробоподготовка для РФА достаточно проста, основное требование – проба должна быть однородна и измельчена до крупности менее 40 мкм (это стандартные требования, как к рентгенофазовому, так и рентгенофлуоресцентному анализу).