

# Количественный фазовый анализ материалов цементного производства

УДК 543.427

Представлен метод комбинированного фазового анализа с предварительным определением элементного состава поликристаллических материалов с помощью системы Smart X-Combo, состоящей из двух настольных приборов: волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра (XRF) и рентгеновского дифрактометра (XRD). Проведено сравнение с традиционным фазовым анализом, в котором применяются расчеты по методу Боге. На примере портландцемента показаны преимущества комплексного подхода к оценке фазового состава порошковых образцов.

**Ключевые слова:** производство цемента, фазовый анализ, элементный анализ, рентгеновская дифракция, рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Статья получена 12.03.2021

Принята к публикации 02.04.2021

## Введение

Рентгендифракционный анализ материалов является стандартным методом идентификации фаз и характеристики поликристаллических материалов. Исследование атомной структуры подавляющего большинства кристаллических веществ выполнялось до недавнего времени методом монокристалльного дифракционного анализа с использованием рентгеновского излучения. Однако во многих случаях подготовка монокристалльных образцов, например глиноземов, оксидов железа, некоторых замещенных цеолитов и др. для изучения их дифракционным методом – весьма сложная и трудоемкая задача. Иногда объекты исследования представляют собой мелкокристаллические фракции, в которых кинетика химических и физических процессов (ионный обмен, сорбция, спекание и др.) отличается от крупных кристаллов. Более того, иногда важно изучить кристаллическую структуру с учетом физических особенностей поликристаллов: областей когерентного рассеяния, которые зависят от размеров кристаллитов, микронапряжений из-за дефектов решетки, вызывающих уширение линий, текстуры в монокристаллическом образце, которая определяется преимущественной ориентацией

кристаллов в керамике и металлических образцах и приводит к резкому изменению интенсивности пиков и т. п.

Портландцемент производят путем измельчения цементного клинкера, который получают нагреванием до 1500 °С природных материалов, таких как известняк, песок и глина, богатых CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При высоких температурах образуются твердые растворы трехкальциевого силиката, двухкальциевого силиката, трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита. Все фазы клинкера представлены не чистыми химическими соединениями, а твердыми растворами, в которые входят беспримесные ионы, такие как Na, Mg, Ti и др. Таким образом, клинкер – гетерогенная система, состоящая из нескольких фаз, каждая из которых является твердым раствором. Главная фаза портландцемента, определяющая его вяжущие свойства, – алит – является твердым раствором на основе трехкальциевого силиката C3S. Содержание алитовой фазы в клинкере составляет 50–70%. Вторая по значимости фаза – белит, содержание которой в клинкере соответствует 15–30%, представляет собой твердый раствор на основе двухкальциевого силиката C2S. Фазы трехкальциевого

алюмината (С3А) и четырехкальциевого алюмоферрита (С4АФ) присутствуют соответственно в количестве 5-10% и 5-15%. Фазовый состав, и прежде всего – фазы С3S и С2S, определяют гидравлические свойства получаемого портландцемента, то есть его способность при смешивании с водой затвердевать с образованием искусственного силикатного камня. Кроме того, в цементном клинкере обычно присутствуют второстепенные фазы, такие как свободная известь, кварц, сульфаты щелочных металлов и периклаз, из-за неполной реакции сырьевой муки, а также другие элементы – Na, K, Mg, S и т. д. Они могут быть включены в основные фазы клинкера, что приводит к их дальнейшим фазовым модификациям [1].

### Традиционный фазовый анализ

На различных этапах производства цемента для контроля качества и характеристики типа продукции требуется оценка элементного состава с помощью метода рентгенофлуоресцентного анализа (XRF). Однако для определения параметров технологического процесса необходимо знать содержание фаз, а не концентрацию элементов. Традиционно определение содержания фаз производится либо с помощью оптической микроскопии и методов точечного подсчета (Кэмпбел,

1986), либо с использованием элементного анализа на рентгенофлуоресцентном спектрометре и расчетного метода Боге (Боге, 1929), путем задания содержания элементов (оксидов) в системе сложных уравнений. Метод оптической микроскопии весьма трудоемок и чувствителен к ошибкам при отборе проб.

Метод Боге часто вносит в расчеты значительную погрешность из-за изменения состава исходного сырья и условий его обработки [2]. Кроме того, расчет Боге не дает «истинных» концентраций четырех основных фаз клинкера, так как фактический минеральный состав может отличаться от чистого фазового состава, принятого в расчетах [3].

### Комбинированный фазовый анализ Rigaku

Если предварительно знать химический состав пробы, то ее фазовый анализ можно сделать точнее, сократив разнообразие фаз с аналогичными структурными параметрами [4].

Объединив результаты анализов, полученных с помощью рентгеновских спектрометра (XRF, метод Боге) и дифрактометра (XRD, метод Ритвельда), можно использовать информацию об элементном составе проб для расширенного фазового анализа (рис. 1).

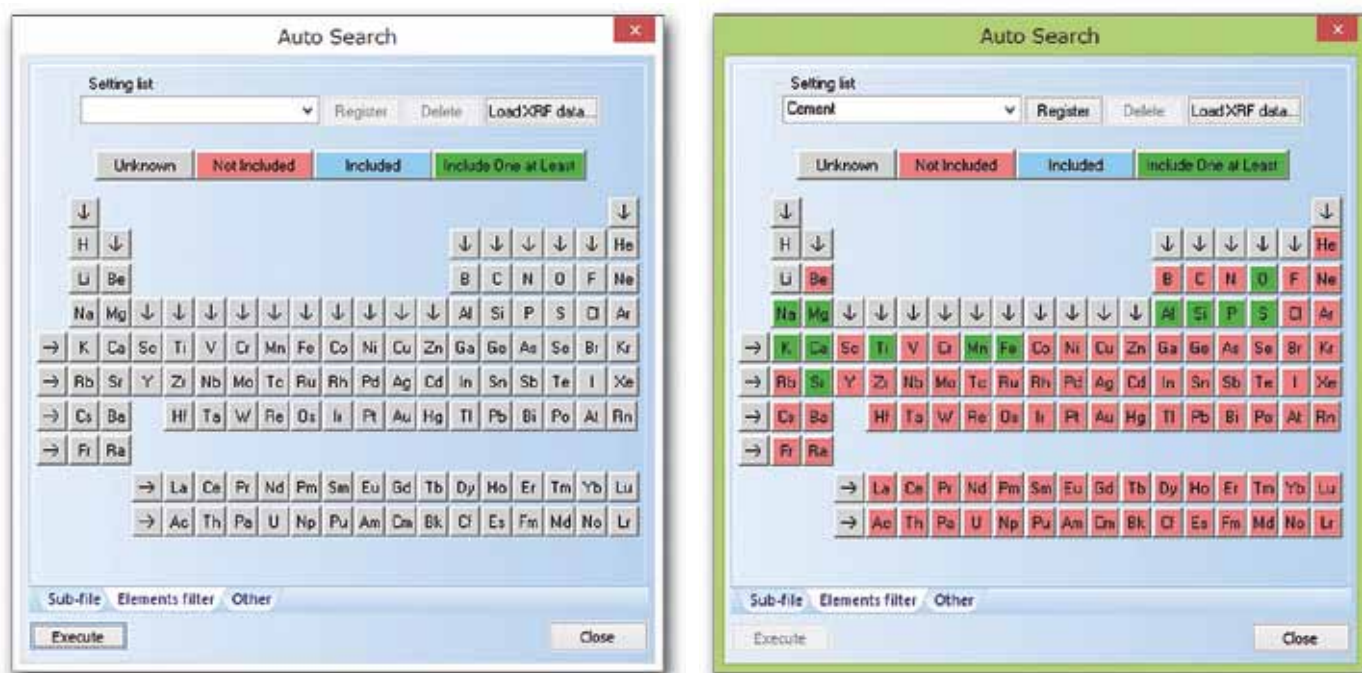


Рис. 1. Диалоговое окно программного обеспечения MiniFlex Smartlab Studio до (слева) и после (справа) импортирования данных метода XRF, полученных с помощью Supermini200

**Таблица 1.** Химический состав образца клинкера SRM NIST 2688, измеренный на спектрометре Supermini200

Компоненты клинкера	Измеренные значения содержания, вес. %	Сертифицированные значения содержания, вес. %
SiO <sub>2</sub>	22,6	22,68
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,87	4,90
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,11	4,07
CaO	66,0	66,50
SO <sub>3</sub>	0,21	0,31

**Таблица 2.** Результаты расчета содержания фаз в клинкере по методу Боге

Фазы клинкера	Количественное содержание фаз, определенное методом Боге, вес. %
Алит (C3S)	57,6
Белит (C2S)	21,4
Феррит (C4AF)	12,5
Алюминат (C3A)	5,96

**Таблица 3.** Результаты количественного определения фаз, полученные методом X-Combo для образца клинкера SRM NIST 2688

Фазы клинкера	Количественное содержание фаз, определенное методом X-Combo (комбинация методов Ритвельда + Боге), вес. %	Количественное содержание фаз, определенное методом Ритвельда, вес. %	Сертифицированные значения содержания фаз, вес. %
Алит (C3S)	64,2 (0,3)	72,3 (0,5)	64,95 ± 1,04
Белит (C2S)	18,2 (0,4)	12,4 (0,7)	17,45 ± 0,96
Феррит (C4AF)	12,30 (0,17)	11,2 (0,3)	12,20 ± 0,84
Алюминат (C3A)	5,26 (0,17)	4,0 (0,2)	4,99 ± 0,50

Цель такого подхода состоит в передаче данных по химическому составу пробы для дальнейшей обработки и учета при анализе фаз в рентгеновском дифрактометре. Комбинированный метод рекомендовано применять при анализе проб с сильно меняющимся химическим составом, например минерального сырья, концентратов,

содержащих много элементов в следовых концентрациях, когда погрешность анализа может достигать десятков и даже сотен процентов.

Для устранения ошибок, связанных с обработкой данных методом Ритвельда, компания Rigaku Corporation разработала и предлагает современное решение – метод Smart X-Combo, в котором используются данные фазового состава, полученные методом Боге после рентгенофлуоресцентного анализа. Для этого требуется всего лишь одна пресованная проба.

Сначала с помощью настольного сканирующего волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Supermini200 проводится количественный элементный анализ пробы. Затем, на основании этих данных, методом Боге определяется количественное содержание четырех основных фаз. Результаты далее импортируются в программное обеспечение MiniFlex Smartlab Studio.

На следующем этапе проводят исследование этой же самой пробы на настольном рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600, а полученную дифрактограмму анализируют методом Ритвельда. Данные, полученные методом Боге, используются программным обеспечением MiniFlex Smartlab Studio для корректировки масштабных коэффициентов при уточнении метода Ритвельда, что значительно повышает точность результатов (табл. 1–3).

Таким образом, комбинированный фазовый анализ с предварительным определением химического состава пробы Smart X-Combo расширяет возможности, ускоряет и упрощает процедуру фазового анализа порошковых поликристаллических материалов.

## Литература / References

1. Paul M. Microstructure Analysis in Materials Science. Freiberg, June 15–17, 2005.
2. Scarlett N., Madsen I., Manias C., Retallack D. Powder Diffraction 16 (2), June 2001.
3. Hewlett Peter. Lea's Chemistry of Cement and Concrete. Butterworth-Heinemann, 2003.
4. Haschke M. Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy. Springer, 2014.

Подготовил к. ф.-м. н. Н.Н. Герасименко  
по материалам:  
<https://www.rigaku.com/applications>