

## Контроль качества клинкера и готового продукта на цементных предприятиях методами рентгенодифракционного анализа

**РЕФЕРАТ.** В статье приведены результаты, демонстрирующие возможности практического применения рентгеновского дифрактометра общего назначения ДРОН-8 производства АО «ИЦ «Буревестник» для контроля качества клинкеров и цементов на образцах материалов, предоставленных ООО «Серебрянский цементный завод». Показаны возможности метода Ритвельда в программе Rietveld разработки АО «ИЦ «Буревестник» для количественного анализа минерального состава продуктов цементного производства. Приведена оценка воспроизводимости количественного определения содержания минералов в клинкере методом Ритвельда.

**Ключевые слова:** рентгеновский дифрактометр, минеральный состав, количественный анализ, метод Ритвельда, цементное производство.

**Keywords:** X-ray diffractometer, mineral composition, quantification of mixtures, Rietveld refinement, cement production.

### Введение

С учетом важности цемента как современного строительного материала требуется непрерывный контроль качества на всех этапах его производства. Основные структурно-технические свойства портландцемента во многом зависят от фазового состава клинкера, прежде всего от содержания основных клинкерных минералов:  $C_3S$  — алита, или трехкальциевого силиката;  $C_2S$  — белита, или двухкальциевого силиката;  $C_3A$  — трехкальциевого алюмината;  $C_4AF$  — браунмиллерита, или четырехкальциевого алюмоферрита. Одна из задач контроля качества — определение точного минерального состава сырьевой муки, клинкера и цемента. Наличие достоверных данных о фазовом составе портландцементных клинкеров позволяет с высокой точностью прогнозировать скорость набора прочности цемента при различных условиях твердения, стойкость в пресных и минерализованных водах, тепловыделение при гидратации и др. При использовании правильно рассчитанной,

тщательно подготовленной и обожженной сырьевой смеси полученный клинкер не должен содержать более 1 % свободного оксида кальция (извести), так как это может привести к растрескиванию уже затвердевшего бетона. От фазового состава клинкера зависят также ход ряда технологических процессов при производстве цементов. Например, чтобы получить клинкер с большим содержанием алита, требуется более высокая температура обжига. Повышение содержания  $C_3A$ , и особенно  $C_4AF$ , облегчает спекание клинкера, улучшает образование обмазки. Содержание минералов в клинкере влияет и на производительность цементных мельниц. С увеличением количества  $C_3S$  размалываемость его улучшается, а с ростом содержания  $C_2S$  ухудшается, что объясняется меньшей твердостью и большей хрупкостью алита. Труднее измельчаются клинкеры с повышенным содержанием алюмоферритов и аморфной фазы.

Расчет минералогического состава клинкера по данным валового химического ана-

лиза не позволяет оценить влияние режима обжига и охлаждения [1]. В общем случае фактическое содержание каждого из минералов в клинкере отличается от расчетного. Для уточнения реального фазового состава цементов были разработаны химические методы определения количества отдельных минералов, а также комплексный химический метод, основанный на избирательной растворимости клинкерных минералов в некоторых растворах [2]. Для оценки фазового состава цементов в лабораториях применяются методы петрографического анализа, однако они весьма трудозатратны [3].

В настоящее время широко используются рентгенодифракционные методы определения фазового состава цементов, клинкеров и исходного сырья [1, 4–6].

Цель данной статьи — демонстрация возможностей аппаратной и программной частей рентгеновского дифрактометра ДРОН-8 для качественного и количественного определения минерального состава цемента и клинкера на цементных предприятиях.

### Рентгенодифракционные методы

Рентгенодифракционный анализ — один из базовых методов исследования структуры и фазового состава вещества. В его основе лежит дифракция рентгеновских лучей на плоских сетках кристаллической решетки.

Рентгенодифракционный анализ — самый экспрессный и надежный неразрушающий метод определения фазового состава веществ. Он позволяет не только определить основные фазы клинкеров и цементов, но и диагностировать нежелательные примеси (например, известь). Кроме того, данный метод дает возможность установить содержание различных полиморфных модификаций отдельных фаз (например, кубической и ромбической модификаций трехкальциевого алюмината), что невозможно

Таблица 1

Массовая доля минералов в клинкерах и цементах\*, %

Образец	C <sub>2</sub> S	C <sub>3</sub> S	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> A	Гипс	Бассанит	CaO	Кварц**	Кальцит**	Доломит**	Майенит**	Альбит**
1К	63,5/61,14	21,0/15,03	11,5/12,34	4,5/6,63	—	—	-/3,34	—	—	—	—	—
2К	65,0/61,57	16,5/14,24	12,0/12,74	6,5/6,70	—	—	-/2,68	—	—	—	—	—
3К	66,2/59,10	15,3/16,87	14,2/12,65	4,3/6,62	—	—	-/1,11	—	—	—	—	—
4К	66,7/64,46	6,0/10,80	13,3/13,04	2,8/7,27	—	—	—	—	—	1,7	6,9	2,6
5К	63,9/53,47	15,4/21,24	11,6/13,44	3,4/7,77	—	—	—	—	—	—	4,0	1,6
6К	80,3	—	11,8	6,0	—	—	1,9	—	—	—	—	—
7Ц	60,2/60,67	14,2/10,25	11,9/11,86	5,1/7,43	4,6	1,4	-/1,67	—	2,6	—	—	—
8Ц	57,7/60,26	16,9/11,47	9,3/11,92	6,7/6,63	5,4	0,6	-/1,78	—	3,4	—	—	—
9Ц	57,6/60,57	13,3/9,32	10,4/12,34	5,1/6,60	5,1	0,6	-/1,67	0,8	7,1	—	—	—

\* Числитель — результаты количественного анализа минерального состава клинкеров и цементов методом Ритвельда, полученные с использованием аппаратно-программных средств, разработанных в АО «ИЦ «Буревестник»; знаменатель — результаты расчета их минералогического состава по данным о химическом составе, полученным методом рентгеноспектрального анализа.

\*\* Минералы, содержащиеся во введенных в цемент добавках, и примесные минералы (не учитывались при расчете).

сделать методами, основанными на определении химического состава материала [4].

**Экспериментальная часть**

**Образцы и пробоподготовка.** Проводился качественный и количественный анализ фазового состава проб клинкеров и цементов, отобранных в ходе текущего контроля производства ООО «Серебрянский цементный завод» (табл. 1). Использовались свежеприготовленные образцы в виде мелкодисперсных порошков серого цвета.

Образцы клинкеров обозначены 1К–6К. Клинкер 6К с повышенным содержанием извести, не содержащий белита, получен в результате нарушения технологии производства.

Образцы цемента обозначены следующим образом:

7Ц — портландцемент ЦЕМ I 32,5В;

8Ц — портландцемент ЦЕМ I 42,5Н, содержащий в качестве минеральной добавки 4,0–4,5 % известняка;

9Ц — портландцемент ЦЕМ II 42,5Н, содержащий в качестве минеральной добавки 6,0–7,0 % известняка.

Для проведения рентгенодифракционных исследований сухие порошковые пробы запрессовывали в низкофоновые кюветы из монокристаллического кремния (911). Поверхность образца выравнивали вровень с бортиками кюветы.

Для качественного и количественного фазового состава цементов и клинкеров использовался дифрактометр рентгеновский общего назначения ДРОН-8 производства АО «ИЦ «Буревестник», оснащенный рентгеновской трубкой с медным анодом. В качестве регистрирующей системы использовался линейный (стриповый) позиционно-чувствительный детектор DECTRIS Mythen 2R 1К, имеющий 1280 независимо измеряющих каналов. Измерения проводили в высоковольтном режиме 40 кВ, 20 мА при дискретном  $\theta$ – $\theta$ -сканировании в угловом диапазоне 10–65° 2 $\theta$  с шагом 0,05–2°. Экспозиция в точке составляла 1 с. Во вре-

мя измерения образцы вращались в своей плоскости с постоянной скоростью 1 об/с. В зависимости от шага сканирования время измерения одного спектра составляло 1–40 мин (рис. 1).

Приведенные на рис. 1 дифрактограммы позволяют оценить изменение их информативности с увеличением времени измерения при уменьшении шага сканирования. Видно, что даже при шаге сканирования 2° хорошо прорабатываются основные пики; следовательно, рентгенограммы, измеренные за 1–5 мин, пригодны для идентификации основных минералов при качественном фазовом анализе. Для идентификации примесей и количественного анализа минерального состава требуется длительность измерения не менее 20 мин, а для количественного анализа методом Ритвельда — не менее 40 мин.

**Анализ данных и программное обеспечение.** Рентгенограммы регистрируются в цифровом виде в программе управления и сбора данных Data Collection. Файлы с измеренными данными проходят предварительную обработку в программе DrWin. Обе

программы разработаны в АО «ИЦ «Буревестник». Пример результатов предварительной обработки рентгенограммы приведен на рис. 2.

В предварительную обработку входят следующие процедуры:

- аппроксимация фона (полиномом n-й степени либо пользовательской кривой);
- разделение K<sub>α</sub>-дуплетов;
- определение угловых положений максимумов;
- аппроксимация профилей рефлексов функции псевдо-Войта (для всего массива и индивидуально для каждого пика);
- расчет линейных и интегральных интенсивностей рефлексов;
- расчет полной ширины на уровне половинной высоты (ПШПВ) рефлексов;
- расчет концентрации аморфной фазы.

**Качественный и полуколичественный анализ методом корундовых чисел**

Данные, полученные в ходе предварительной обработки (угловые положения пиков и их интегральные интенсивности), используются для анализа минерального состава материа-

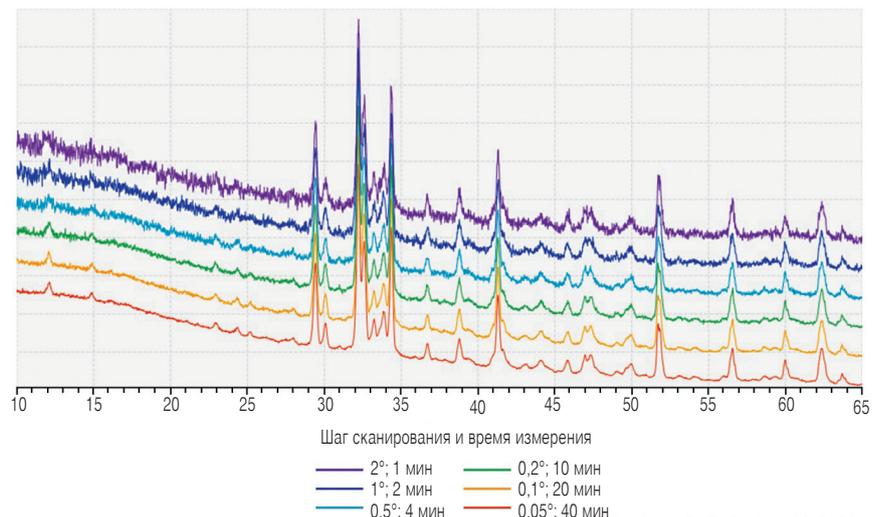


Рис. 1. Рентгенограммы клинкера, измеренные в интервале углов 2 $\theta$  от 10 до 65° с различным шагом сканирования

**КОНТРОЛЬ ПРОИЗВОДСТВА**

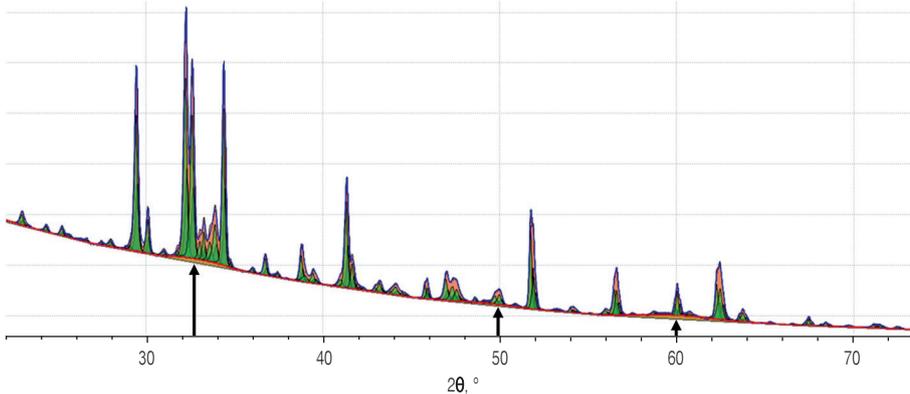


Рис. 2. Результаты предварительной обработки рентнограммы цемента, содержащего 5% аморфной фазы (стрелками показано проявление «галы»)

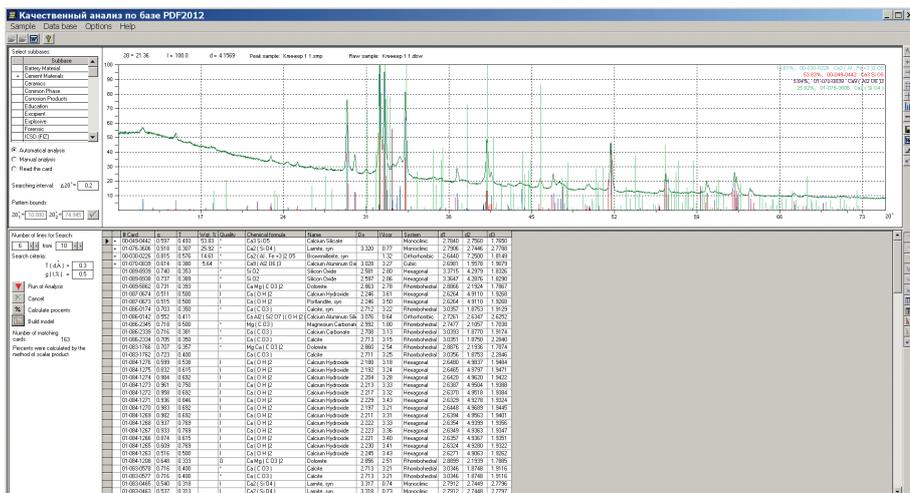


Рис. 3. Результаты качественного и полуколичественного анализа минерального состава клинкера по базе порошковых данных PDF-2

ла (клинкера, цемента или сырьевой смеси) по базе порошковых данных PDF-2. Для качественного и полуколичественного анализа методом корундовых чисел (The Reference Intensity Ratio, RIR) используется программа Retrieve&Search-Match, разработанная в ЗАО «Синус-Тета». При наличии в базе карточки с корундовыми числами фаз можно полуколичественно оценить их содержание в пределах 2–3 масс. %.

На рис. 3 приведен пример качественного анализа минерального состава клинкера, содержащего четыре основных минерала.

Отсутствие в базе PDF-2 корундовых чисел для алита — одного из основных минералов клинкеров и цементов — не позволяет корректно выполнить количественное определение их минерального состава методом корундовых чисел. При расчетах данным методом концентрация алита оказывается заниженной (табл. 2).

Таблица 2  
Результаты количественного анализа минерального состава клинкера различными методами

Минерал	Массовая доля*, %		
	RIR	Калибровка по стандартам	Метод Ритвельда
Алит	58**	65	63,5
Белит	26	21,5	22,5
Браунмиллерит	8	7,3	7,5
Трехкальциевый алюминат	8	6,2	6,5

\* Без учета фаз, не указанных в данной таблице.

\*\* При отсутствии корундовых чисел расчет производится по методу скалярных произведений [7].

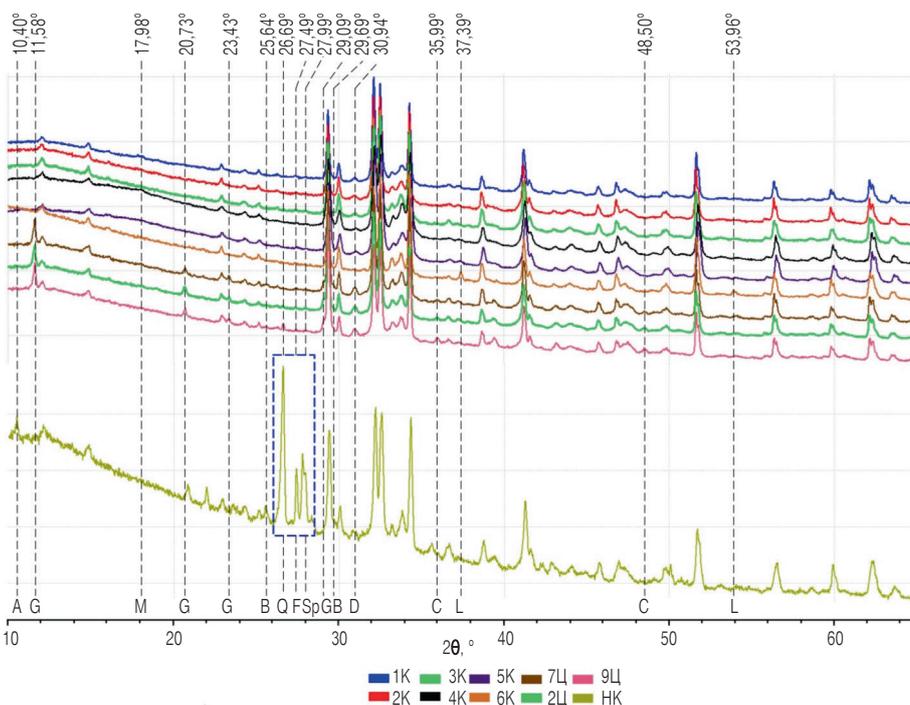


Рис. 4. Диагностические линии минералов, содержащихся в добавках, и нежелательных примесей по рентнограммам клинкеров и цементов. А — антофиллит, G — гипс, M — майенит, B — бассанит, Q — кварц, FSp — полевые шпаты, D — доломит, C — кальцит, L — известь. В пунктирной рамке — диагностические линии непрореагировавших минералов из исходного сырья в некондиционном клинкере  
Примечание: НК — некондиционный клинкер

На рис. 4 показаны диагностические линии минералов, содержащихся в добавках, и нежелательных примесей на рентнограммах клинкеров и цементов, результаты рентгенофазового анализа которых приведены в табл. 1, а также на рентнограмме некондиционного клинкера. Эти минералы влияют на свойства продукта.

**Количественный анализ минерального состава клинкеров и цементов**

Порошковые рентгенограммы минеральных смесей цементного производства моделировали с использованием программы TheorPattern, разработанной в АО «ИЦ «Буревестник». Для корректного моделирования дифрактограммы необходимо задать следующее:

- геометрические характеристики рентгенооптической схемы дифрактометра (радиус, фокус рентгеновской трубки, ширину и расходимость коллимационных щелей, расстояние между коллимирующими элементами, фокусом рентгеновской трубки и приемной щелью детектора и др.);
- параметры излучения, диапазон углов дифракции, дискретность (шаг сканирования);

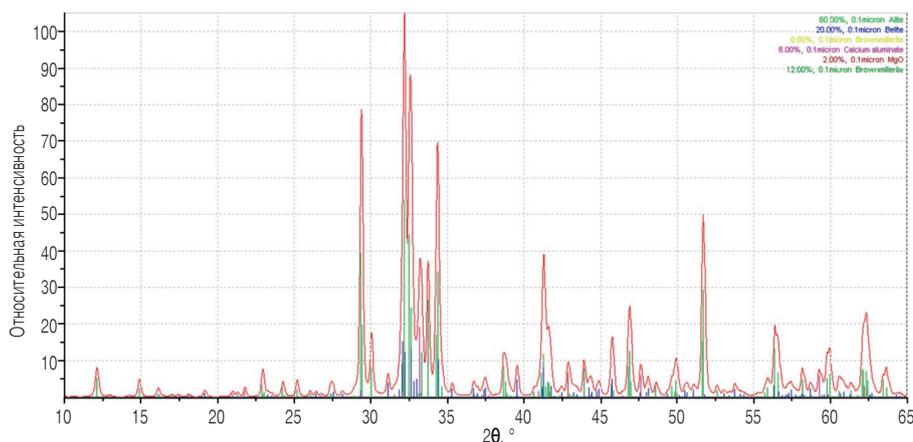


Рис. 5. Расчетная рентгенограмма модельного клинкера, содержащего 5 фаз со средним размером зерна 0,1 мкм

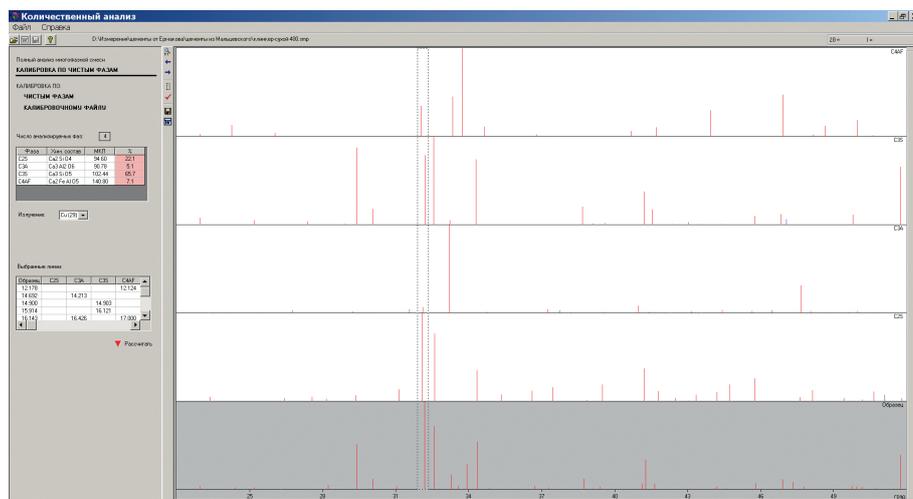


Рис. 6. Результаты количественного фазового анализа клинкера методом калибровки по стандартам

- профильную функцию для аппроксимации дифракционных максимумов и функцию фона;
- средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) в микрометрах для моделирования степени кристалличности образца;
- координаты атомов, параметры их тепловых колебаний и заселенности позиций в кристаллических структурах компонентов, взятые из структурной базы Inorganic

Таблица 3

Результаты количественного анализа минерального состава клинкера методом Ритвелда по пяти независимым измерениям

Номер измерения	C <sub>3</sub> S	C <sub>2</sub> S	C <sub>4</sub> AF	C <sub>3</sub> A	MgO
1	62,78	17,64	12,55	6,10	0,93
2	63,32	17,11	12,35	6,26	0,96
3	63,68	16,83	12,57	6,07	0,85
4	63,94	16,39	12,52	6,22	0,92
5	63,50	16,61	12,55	6,33	1,01
Среднее	63,44	16,92	12,51	6,20	0,93
Стандартное отклонение	0,44	0,48	0,09	0,11	0,06

Crystal Structure Database (ICSD), разработанной специалистами FZK Karlsruhe, в виде CIF-файлов (Crystallographic Information File);

- концентрации фаз в смеси.
- Пример расчетной рентгенограммы приведен на рис. 5.

Количественный фазовый анализ методом калибровки по стандартам проводился с использованием программы Quan, разработанной в АО «ИЦ «Буревестник». Ввиду отсутствия эталонов чистых фаз порошковые рентгенограммы стандартов рассчитывали с использованием программы TheorPattern по структурным данным из базы ICSD.

Пример результатов количественного фазового анализа клинкера методом калибровки по стандартам приведен на рис. 6.

Количественный фазовый анализ методом Ритвелда проводился с использованием программы Rietveld, разработанной в АО «ИЦ «Буревестник». Для расчета рентгенограммы смеси задаются структурные данные фаз из базы ICSD. Для всей рентгенограммы уточняются место нуля и коэффициенты полинома фона, а для каждой фазы отдельно — профили рефлексов, параметры элементарной ячейки, коэффициенты тек-

стуры (при необходимости) и содержание фазы в смеси.

Ранее в различных работах (например, [5, 6]) отмечалась высокая эффективность применения метода Ритвелда для количественного анализа минерального состава клинкера и цементов. При этом делался акцент на том, что применимость метода Ритвелда во многом зависит от достоверности измеренных данных, которые определяются характеристиками дифрактометра и длительностью времени их получения. Например, методика экспресс-анализа, описанная в работе [4], не позволяет получать надежные данные для количественной оценки состава клинкера и цементов методом Ритвелда.

Примеры результатов количественного анализа клинкера и цемента приведены на рис. 7.

Для оценки воспроизводимости получаемых результатов количественного определения минерального состава поликомпонентных смесей методом Ритвелда, включающего в себя массив экспериментальных данных и математическую обработку в программе Rietveld, один и тот же образец клинкера был измерен 5 раз в одинаковых условиях и независимо проанализирован по данным каждого измерения. Расчет проводился для пяти минералов клинкера — C<sub>3</sub>S, C<sub>2</sub>S, C<sub>4</sub>AF, C<sub>3</sub>A и периклаза MgO (табл. 3). Для приведенных в табл. 3 данных была выполнена оценка средних концентраций компонентов по результатам пяти определений и их стандартных отклонений.

Результаты иллюстрируют хорошую воспроизводимость количественного анализа — для всех фаз выборки стандартные отклонения не превышают 0,5 масс. %.

### Обсуждение результатов и выводы

Рентгенодифракционный анализ зарекомендовал себя как самый производительный метод диагностики и количественного определения минерального состава клинкеров, цементов, а также исходного сырья для их получения. В данной статье наглядно демонстрируются достоверность, информативность и экспрессность анализа на многофункциональном рентгеновском дифрактометре ДРОН-8 производства АО «ИЦ «Буревестник».

Прямая диагностика минералов по рентгенограмме во многих случаях позволяет выявить отклонения состава клинкеров и цементов от требуемых по технологии. Так, нарушение технологии привело к отсутствию в клинкере 6К одного из основных минералов — белита, в результате чего содержание алита достигло 80 масс. % и дополнительно образовалась известь в концентрации, превышающей допустимую.

Массив рентгенодифракционных данных, получаемый за короткое время при измерениях с позиционно-чувствительным детектором, позволяет проводить достоверную диагности-

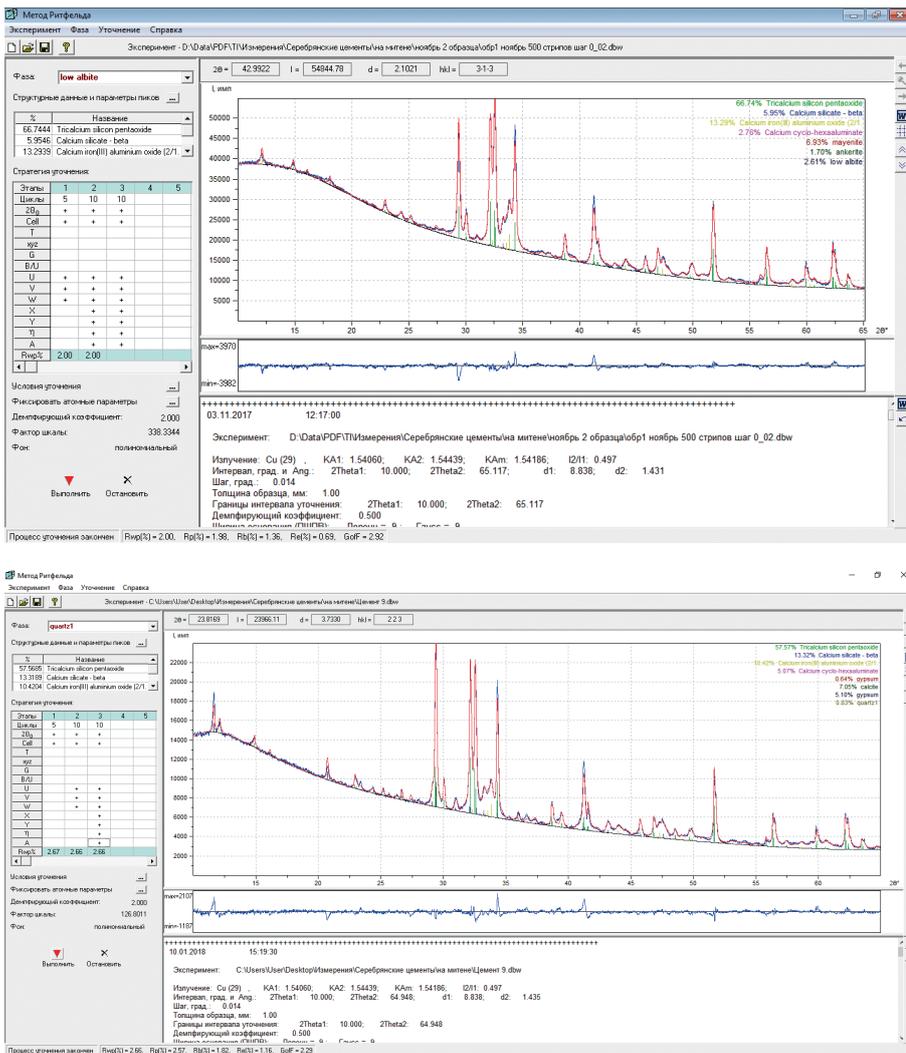


Рис. 7. Результаты количественного анализа минерального состава клинкера (а) и цемента (б) методом Ритвельда

ку и корректное количественное определение примесей, содержащихся в образцах в количестве менее 3 масс. % за счет существенного увеличения чувствительности метода.

Метод корундовых чисел, который является экспрессным, но дает невысокую точность определения содержания компонента (2–3 масс. %), не может быть применен для полуколичественного анализа минерального состава клинкеров и цементов, поскольку в базе данных PDF-2 отсутствуют данные о корундовом числе для одного из основных минералов — алита.

Количественный анализ клинкера был проведен с использованием двух других широко применяемых методов — метода калибровки по стандарту и полнопрофильного метода Ритвельда. Полученные результаты приведены в табл. 1. Данные о содержании фаз в клинкере, полученные разными методами, весьма близки: расхождение не превышает 1,5 масс. %. Отметим, что оба этих метода требуют наличия эталонных данных о каждой присутствующей в смеси фазе, которые можно получить путем расчетов на основе ее структурных характеристик.

Рекомендуется предварительно проводить расчеты эталонных рентгенограмм отдельных фаз и смесей, в которых они содержатся в различных соотношениях, чтобы сравнить полученные данные с экспериментальными и в итоге повысить надежность результатов анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чижов П.С. Прецизионный рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ клинкеров российских цементных заводов // Цемент и его применение. 2012. № 3. С. 66–69.
2. Малова Е.Ю., Мануйлов Е.В. и др. Определение минералогического состава клинкеров комбинированным методом анализа // Ползуновский вестник. 2011. № 1. С. 79–83.
3. Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Микроскопия материалов цементного производства. М.: Изд. МИКХиС, 2007. 304 с.
4. Абзаев Ю.А., Саркисов Ю.С. и др. Анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция // Инженерно-строительный журнал. 2014. № 3. С. 56–64.
5. Кудрявцев В.П., Текучева Е.В., Дроздов А.А. Практическое применение метода Ритвельда в текущем контроле качества клинкера и цемента на ОАО «Осколцемент» // Цемент и его применение. 2006. № 5. С. 54–57.
6. Чаттерджи А.К. Применение метода Ритвельда в рентгенофазовом анализе клинкера и цемента // Цемент и его применение. 2015. № 1. С. 32–38.
7. Е. М. Бурова, М.М. Уманский. О работе автоматизированной системы для рентгеновского качественного анализа. АМРА, Л., «Машиностроение», вып. 22, 1979, с. 3-10.