ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА КЛИНКЕРОВ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ АНАЛИЗА

Е.Ю. Малова, Е.В. Мануйлов, В.К. Козлова, А.М. Маноха, А.В. Вольф

В статье рассмотрены существующие методы анализа минералогического состава клинкеров: химический, рентгенографический, петрографический. Для более точного определения фазового состава клинкеров предложено использовать комбинированный метод анализа.

Ключевые слова: клинкер, методы анализа.

ВВЕДЕНИЕ

Основные строительно-технические свойства портландцементов зависят от фазового состава клинкеров, на основе которых получен цемент.

В связи с этим для особых видов портландцементов существуют определенные рекомендации по содержанию тех или других минералов (сульфатостойкий, тампонажный, быстротвердеющий и другие цементы).

В настоящее время на большинстве отечественных цементных заводов фазовый состав клинкеров определяется расчетным методом на основании данных химического валового анализа. Используемый метод расчета базируется на предположении, что в качестве железосодержащей фазы образуется только C_4AF , а при охлаждении обожженного клинкера происходит полная кристаллизация жидкой фазы. Таким образом, расчетный метод позволяет учесть изменения фазового состава, зависящие только от изменения химического состава, и не позволяет оценить влияние режима обжига и охлаждения. По этой причине можно считать, что фазовый состав клинкеров, определенный методом расчета на основании данных по содержанию пяти оксидов (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3) является потенциально возможным, но реальный состав клинкера может значительно отличаться от расчетного.

С целью уточнения фактического фазового состава клинкеров и цементов были разработаны химические методики определения количества отдельных минералов [1], а также комплексный химический метод определения фазового состава клинкеров и цементов, базирующийся на избирательной растворимости клинкерных минералов в соответствующих растворах [2]. Определение минералогического состава большого количества проб клинкеров различных заводов с использова-

нием этого метода показало, что фактический состав большинства клинкеров значительно отличается от расчетного состава. Значительные отклонения от расчетных величин наблюдаются в содержании всех определяемых фаз. При этом полученные результаты позволили утверждать, что фактическое содержание алита всегда больше (часто значительно) расчетного, а содержание трехкальциевого алюмината всегда меньше. Соответственно меняется в сторону уменьшения содержание белита, а содержание железосодержащей фазы в сторону увеличения.

Однако, из-за повышенной трудоёмкости и длительности выполнения определения фазового состава этим методом (и по ряду других причин), последний не принят к использованию в лабораториях цементных заводов. Для дополнительной оценки фазового состава и микроструктуры клинкеров в лабораториях широко используется метод петрографического анализа. На некоторых цементных заводах с этой целью используется метод рентгенографического анализа.

Необходимо отметить, что зарубежные производители цемента представляют более широкий спектр данных о фазовом составе изготавливаемых клинкеров и цементов. Так, при характеристике минералогического состава клинкера цементного завода Карлсруэ (Германия) [3] приводятся данные не только по общему количеству трехкальциевого алюмината в нем, но и по содержанию его различных модификаций, кубической и орторомбической, с характеристикой влияния каждой из этих модификаций на свойства получаемого цемента. Дополнительно к содержанию всех клинкерных минералов даются сведения о том, какое количество MgO в клинкере находится в виде периклаза, а также приводятся данные о содержании арканита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Задачей выполненного исследования было сравнение результатов определения фазового состава клинкеров различными методами и оценка объективности полученных показателей, характеризующих содержание отдельных фаз. Для клинкеров трех цементных заводов Сибири и клинкеров трех зарубежных производителей было выполнено определение их минералогического состава расчетным методом, а также методами химического, петрографического и рентгенографического анализов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 приведен химический состав исследованных клинкеров, характеризуя который необходимо отметить незначительные колебания в содержании всех оксидов, кроме MgO, у клинкеров заводов Сибири. Для них характерны близкие величины силикатного (2,05-2,25) и глиноземного модулей (1,20-1,39). Отличительным для ангарского клинкера является высокое содержание оксида магния.

В клинкерах зарубежных производителей количество SiO₂ мало отличается от такового в клинкерах заводов России. Однако имеют место некоторое повышение содержания Al₂O₃ и заметное снижение количества Fe₂O₃. Силикатный модуль изменяется от 1,99 до 2,42, глиноземный модуль – от 1,46 до 2,04. Для китайского и корейского клинкеров характерно повышенное содержание MgO.

Для всех клинкеров с коэффициентом насыщения 0,90-0,92 близки показатели расчетного содержания алита (56,0-61,0 %) и белита (14,5-18,0 %) (таблица 2). У клинкеров заводов России практически одинаковое расчетное содержание трехкальциевого алюмината (7,3-8,0 %) и C₄AF (12,0-14,0 %). У китайского и японского клинкеров расчетное содержание C₃A составляет 10,6 % и 10,8 %, содержание C₄AF – 9,0 % и 12,5 %. Экспериментальное определение содержания основных клинкерных минералов методом химического анализа показало, что количество C₃A во всех клинкерах меньше расчетных величин, в японском и китайском клинкерах содержится соответственно 7,5 % и 9,5 % C₃A, в остальных – от 5,12 % до 6,7 %. Экспериментально определенное количество C₃S для всех клинкеров значительно больше расчетного, при значительном уменьшении количества C₂S.

Суммарное количество C₃S и C₂S при экспериментальном определении практически соответствует суммарному количеству этих фаз при определении расчетным методом. Одновременно наблюдается увеличение количества железосодержащей фазы. В работе [4] было показано, что в составе этой фазы отношение Al₂O₃/Fe₂O₃ > 1,0, в ней содержится также некоторое количество SiO₂. Закристаллизованная часть алюмоферритно-стекловидной фазы представлена браунмиллеритом.

По данным петрографического анализа, выполненного на комплексе «Клинкер С7» с обчетом результатов по программе для этого комплекса (таблица 3), доля алита во всех клинкерах больше расчетной величины, при доле белита, близкой к величине, определенной расчетом. При этом суммарное количество C₃S и C₂S (82,0 – 85,0 %) превышает этот показатель при определении фазового состава расчетным методом и методом химического анализа (72,0 – 75,0 %). На основании приведенного рассмотрения можно считать, что данные петрографического метода анализа по определению содержания трехкальциевого силиката достаточно близки к результатам, полученным при определении C₃S методом химического анализа.

Расчеты показывают, что для образования такого суммарного количества минералов-силикатов потребовалось бы количество диоксида кремния, значительно превышающее его наличие в составе клинкеров. Доля промежуточной фазы во всех клинкерах по данным петрографического анализа (13,8 – 18,1 %) значительно меньше суммарного количества C₃A и C₄AF при их определении методом расчета (19,5 – 22,0 %), а также меньше суммарного содержания этих фаз при определении методом химического фазового анализа.

На основании приведенного рассмотрения можно заключить, что петрографический метод анализа дает погрешность в сторону завышения при определении суммарного количества минералов-силикатов (в основном за счет белита), а также значительно занижающую погрешность при определении промежуточной фазы. При анализе клинкеров этим методом не удастся получить информацию о количестве трехкальциевого алюмината в составе промежуточной фазы. В описании шлифов всех клинкеров отмечается, что промежуточное вещество является двухфазным. Доля пор в анализируемых клинкерах колеблется в широких пределах, от 22,0 % до 48,0 %. Определяемые размеры зерен алита (19,7 – 26,5 мкм) и зерен белита (8,6 – 12,9 мкм) близки между собой для всех клинкеров.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА КЛИНКЕРОВ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ АНАЛИЗА

Таблица 1 – Химический состав клинкеров различных производителей

№ п/п	Клинкеры	п.п.п., %	Содержание оксидов, масс. %							
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
1	Искитимский	0,31	21,28	5,67	4,72	65,67	1,34	0,34	0,67	0,20
2	Топкинский	0,42	21,16	5,36	4,00	64,50	1,56	0,34	0,69	н. о.
3	Ангарский	0,40	20,90	5,43	3,92	61,59	4,80	0,30	0,60	0,70
4	Китайский	0,18	21,48	5,95	2,92	65,67	2,53	0,31	0,56	0,48
5	Корейский	0,60	21,04	5,15	3,53	63,76	4,65	0,32	0,63	0,35
6	Японский	1,82	20,80	6,52	4,05	63,92	1,16	0,35	0,70	0,28

Таблица 2 – Фазовый состав клинкеров, расчетный и определенный методом химического фазового анализа

№ п/п	Клинкеры	КН	Содержание фаз, %								
			Расчетное					Экспериментальное			
			C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	CaO _{своб.}	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	АФСФ*
1	Искитимский	0,91	59	16	7,3	14,0	0,15	69,2	6,3	5,12	17,8
2	Топкинский	0,92	61	14,5	7,4	12,3	0,52	72,2	5,6	5,7	15,5
3	Ангарский	0,87	48	23	8,0	12,0	0,46	55,0	16,0	6,7	14,6
4	Китайский	0,90	57	18	10,8	9,0	0,82	60,0	13,2	9,5	12,0
5	Корейский	0,91	56	16	7,9	10,7	0,67	63,5	9,3	5,3	13,2
6	Японский	0,88	51	21	10,6	12,15	0,53	68,2	7,2	7,5	14,2

*- алюмоферритно-стекловидная фаза

Таблица 3 – Фазовый состав и микроструктура клинкеров по данным петрографического анализа

№ п/п	Клинкеры	Доля алита, %	Доля белита, %	Доля промежуточной фазы, %	Доля пор, %	Размер зерен алита, мкм	Размер зерен белита, мкм
1	Искитимский	66,0	19,9	13,8	22,0	26,5	11,0
2	Топкинский	68,0	16,0	15,8	48,2	19,7	12,9
3	Ангарский	66,0	17,4	13,2	31,3	25,6	10,0
4	Китайский	63,9	19,6	14,6	32,0	23,2	8,6
5	Корейский	64,3	19,8	15,5	33,7	24,8	10,0
6	Японский	65,2	17,8	15,8	28,0	23,4	11,8

Искитимский и топкинский клинкеры характеризуются отчетливой кристаллизацией, алит, в основном, среднекристаллический, белит в виде скоплений зерен округлой формы с характерной штриховкой. У ангарского клинкера при равномерном распределении минералов зерна алита нечетких форм, углы сглажены, белит в виде расщепленных зерен и бесформенных образований. Наблюдаются скопления мелких зерен периклаза.

В китайском клинкере имеет место неравномерное распределение минералов средней и неотчетливой кристаллизации. Много мелких гнезд CaO_{своб.}, белит «амебовидной» формы, присутствуют микропримеси. Однако в китайском и корейском клинкерах при повышенном содержании оксида магния не наблюдаются зерна периклаза. Возможно, оксид магния вносится в сырьевую смесь алюмосиликатным компонентом в виде силикатов магния.

Рентгенографический анализ проб клинкеров выполнен на дифрактометре ДРОН-3 с использованием рентгеновской трубки с медным анодом, в интервале двойных углов 6-60°. Результаты приведены в таблице 4.

На рентгенограммах всех клинкеров имеются все основные дифракционные максимумы алита при межплоскостных расстояниях 0,302; 0,277; 0,274; 0,260; 0,232; 0,218; 0,176; 0,162 нм. Отличия между исследуемыми клинкерами заключаются только в показателях интенсивности дифракционных максимумов. Так, интенсивность пика при d=0,302 нм меняется от 50 (ангарский) до 80 (корейский), интенсивность пика при d=0,277 нм меняется от 60 (искитимский) до 90 (корейский). Для пика при d=0,260 нм интенсивность меняется от 60 (японский) до 90 (топкинский).

Наибольшая интенсивность всех дифракционных максимумов алита характерна для топкинского и корейского клинкеров, наименьшая – у искитимского и японского.

Таблица 4 – Результаты рентгенографического определения фазового состава

Межплоскостные расстояния, нм	Интенсивность дифракционных максимумов						Предполагаемая фаза
	Топкинский	Искитимский	Ангарский	Корейский	Китайский	Японский	
0,162	30	30	25	30	25	25	алит
0,176	38	40	32	45	40	35	алит
0,192	28	-	-	30	30	30	C ₄ AF
0,210	-	-	35	35	27	-	MgO
0,218	50	50	60	50	43	45	алит
0,232	30	40	30	25	32	30	алит
0,260	90	65	75	90	80	60	алит
0,264	30	-	45	43	40	-	C ₄ AF
0,269	45	-	40	-	40	45	C ₃ A
0,274	68	48	60	68	65	65	алит
0,277	80	60	68	90	80	65	алит
0,287	35	50	35	-	45	-	белит
0,302	70	70	50	80	70	60	алит

Большинство дифракционных максимумов белита при d (0,287; 0,281; 0,278; 0,274; 0,271; 0,260; 0,218; 0,215) нм совпадает с основными линиями алита. Несовпадающие максимумы белита при $d=0,287$ нм с интенсивностью от 35 до 50 имеются у всех проб, кроме японского и корейского клинкеров. Согласно этим данным можно считать, что в корейском и японском клинкерах практически отсутствует белит.

К алюминатной фазе (наиболее вероятно C₃A) может быть отнесен только один максимум с интенсивностью 40 – 45 при $d=0,269$ нм, присутствующий на рентгенограммах всех цементов, кроме искитимского и корейского.

Наличие C₄AF отмечается во всех цементах, кроме искитимского и японского по дифракционному максимуму при $d=0,264$ нм с интенсивностью от 30 до 45. Эту же фазу может характеризовать максимум малой интенсивности при $d=0,192$ нм.

Характерным для искитимского клинкера является полное отсутствие на рентгенограммах максимумов, характеризующих промежуточную фазу. Химический состав искитимских клинкеров, по сравнению с другими, характеризуется повышенным содержанием оксида железа. Отсутствие дифракционных максимумов C₄AF на рентгенограмме свидетельствует в этом случае о слабой кристаллизации промежуточной фазы и возможном наличии рентгеноаморфного клинкерного стекла.

На рентгенограммах ангарского, китайского и корейского клинкеров имеется слабый дифракционный максимум периклаза при $d=0,210$ нм с интенсивностью от 27 до 35.

Анализ результатов определения фазового состава клинкеров позволяет утверждать, что между показателями содержания одних и тех же минералов при определении различными методами существуют значительные расхождения.

Большая разница между показателями имеет место при определении содержания C₃S расчетным и экспериментальными методами, химическим и петрографическим, хотя расхождение между данными экспериментальных методов невелики.

Количество C₂S, определенное химическим методом, значительно меньше расчетного, а при определении петрографическим методом близко к расчетной величине, но суммарное содержание C₃S и C₂S при определении этим методом значительно превышает возможное при имеющихся количествах SiO₂ в анализируемых клинкерах. Видимо, за фактическое содержание C₃S можно принять почти совпадающие величины двух экспериментальных методов, а за фактическое содержание C₂S – данные химического фазового анализа, либо его количество можно рассчитать, исходя из общего содержания SiO₂ в клинкере и фактического содержания C₃S.

Более сложная ситуация имеет место при экспериментальном определении содержания трехкальциевого алюмината, а также количества и состава железосодержащей фазы. Количество C₃A удается определить экспериментально только методом химического фазового анализа, получаемые при этом показатели значительно меньше данных расчета. Метод петрографического анализа позволяет только дать оценку общего содер-

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА КЛИНКЕРОВ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ АНАЛИЗА

жания промежуточной фазы, и как было показано выше, с большой погрешностью. Состав железосодержащей фазы, её количество и степень закристаллизованности не определяется ни одним из использованных методов. На рентгенограммах некоторых клинкеров нет рефлексов ни трехкальциевого алюмината, ни алюмоферритов. Клинкерные фазы, изменение состава и содержание которых может оказывать значительное влияние на свойства цементов, оказываются условно определяемыми, хотя такой важный показатель, как количество вводимой добавки двуводного гипса при изготовлении цементов, определяется в зависимости от количества трехкальциевого алюмината в клинкере.

При использовании карбонатного сырья с повышенным содержанием MgO, становится особенно необходимым экспериментальное определение количества периклаза в клинкере.

ВЫВОДЫ

В условиях роста конкуренции на рынке цемента, необходимости повышения качества портландцементов, а также при производстве их особых видов, потребуется более точное определение фактического фазового

состава клинкеров, особенно при ограничении количества отдельных фаз. Большие перспективы при этом может иметь комбинированный метод определения фазового состава клинкеров, совмещающий инструментальные методы с элементами химического фазового анализа, это позволит более детально изучить отдельные фазы, выделенные методом химической сепарации.

Метод расчета фазового состава можно использовать как способ определения потенциально возможного содержания отдельных фаз, но при этом необходимо применение методов, позволяющих оценить их реальное количество.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высш. школа, 1973.
2. Фатеева Н.И., Козлова В.К. «Цемент», 1966. №4.
3. Р. Шмидт Анализ методом Ритвельда. «Цемент, известь, гипс», 2006. №2. – С. 38.
4. Козлова В.К. Определение состава и количества железосодержащей фазы в портландцементных клинкерах. – Материалы научно-технической конференции Алтайского политехнического института. Барнаул, 1967. – С. 56.

УДК 666.9.014

АНАЛИЗ СОСТАВА И СВОЙСТВ КЛИНКЕРОВ И ЦЕМЕНТОВ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

В.К. Козлова, А.М. Маноха, А.В. Вольф, Е.Ю. Малова, Е.В. Мануйлов

Рассмотрены составы и свойства клинкеров и цементов различных производителей
Ключевые слова: клинкер, цемент.

ВВЕДЕНИЕ

На рынке строительных материалов Сибири реализуется большое количество цемента различных производителей, в том числе импортных цементов, поступающих из Китая, Южной Кореи и Японии. В этих условиях представляет интерес сравнительный анализ составов клинкеров и цементов, их физико-механических и строительно-технических свойств, а также коррозионной стойкости цементного камня, полученного из цементов различных производителей. В литературе отсутствуют систематизированные данные, связывающие состав цементов и продуктов

их гидратации с физико-механическими свойствами, а также показателями, характеризующими долговечность цементного камня.

Особенно важным становится сравнение составов и свойств различных цементов в связи с переходом в ближайшее время заводов Сибири на выпуск цемента по ГОСТ 31108-2003 гармонизированному с европейским стандартом. Необходимо учитывать также усиливающую конкуренцию среди производителей цементов, а результаты такого сравнительного анализа позволят рассмотреть возможные варианты расширения номенклатуры выпускаемых цементов, а потребителям цемента правильно сориентиро-