

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Рыбакова М. В., канд. техн. наук, н. с.

Барбаныгрэ В. Д., д-р техн. наук, проф.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Везенцев А. И., д-р техн. наук, проф.

Белгородский национальный исследовательский университет «НИУ «БелГУ»

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ ПО ДАННЫМ ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННОГО АНАЛИЗА

marina-rybakova@yandex.ru

Исследован состав гидратированного цементного камня с помощью энергодисперсионного микроанализа. Установлено, что при механоактивации клинкера в водной среде обеспечивается равномерно распределенная концентрация атомов химических элементов в цементном камне на основе суспензии мокрого помола.

Ключевые слова: энергодисперсионный микроанализ, цементный камень, клинкер, структура.

Энергодисперсионный микроанализ является одним из наиболее эффективных методов количественного и полуквадратного неразрушающего элементного анализа [1]. Исследуемый образец с помощью электронного микрозонда облучается очень узким направленным потоком электронов высокой энергии, внутренняя электронная оболочка атомов облучаемого вещества переходит в возбужденное состояние и испускает рентгеновское излучение характерного спектра. Объем зоны взаимодействия пучка электронов с образцом непосредственно определяет пространственное разрешение и глубину, на которой можно выполнить анализ. Он зави-

сит от плотности материала образца и ускоряющего напряжения. Из анализа характеристического рентгеновского излучения определяется, какие элементы входят в его состав и в каких количественных соотношениях они состоят [2].

Определение состава цементного камня производилось с помощью растрового ионно-электронного микроскопа серии QUANTA 200 3D фирмы «FEI Company» (США), совмещенного с персональным компьютером. В качестве исходных компонентов в работе использовался клинкер (табл. 1) ЗАО «Белгородский цемент», на основе которого механоактивацией получали высокопрочный цементный камень [3].

Таблица 1

Химический состав клинкера, масс. %

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	ппп	Σ
66,8	21,59	5,38	4,37	0,71	0,11	0,17	0,69	0,46	0,12	100,4

Химический состав исходного клинкера и цемента сухого лабораторного помола на его основе (расчетный состав) из оксидной формы пересчитывался по элементам с целью сравнения с данными, полученными рентгеноспек-

тральным анализом (рис.1): цемента сухого лабораторного помола (ЦСП) с удельной поверхностью 300 м²/кг и цементной суспензии мокрого помола (ЦСМП).

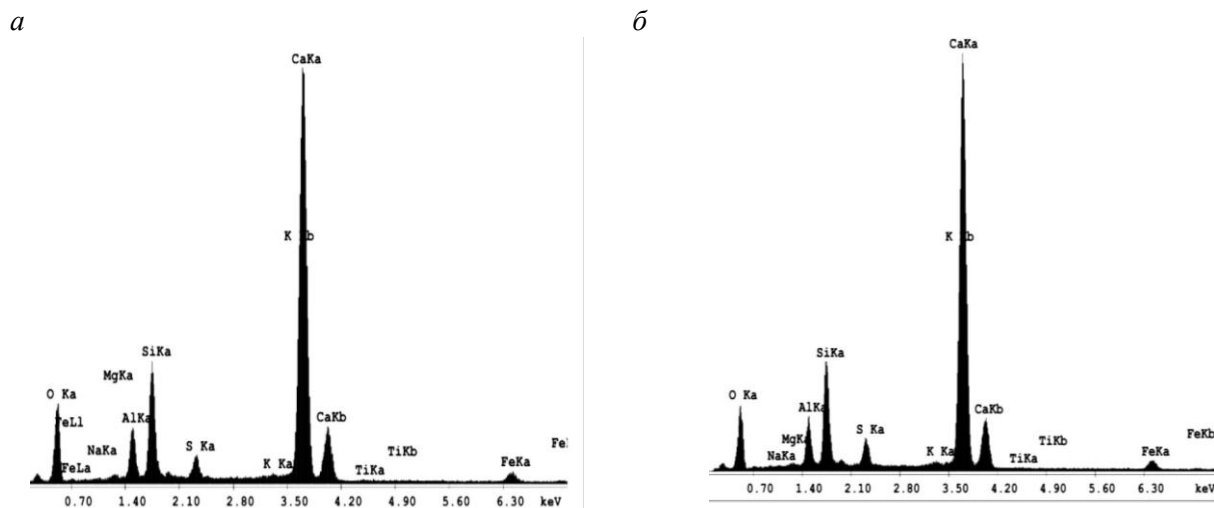


Рис. 1. Спектр рентгеновского излучения:
а – цемента сухого помола; б – цементной суспензии мокрого помола

Таблица 2

Элементный состав, масс. %

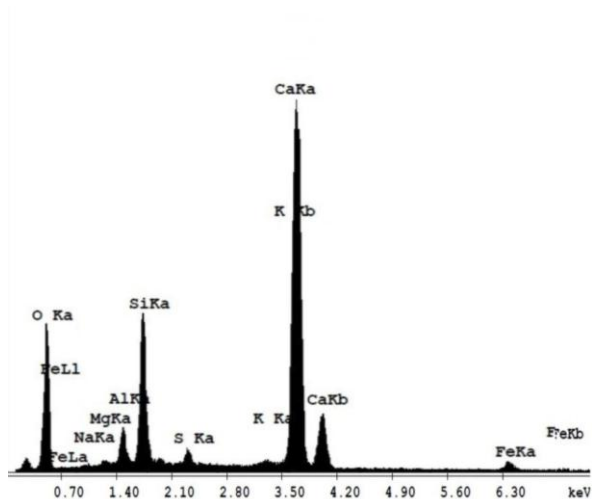
Исследуемый материал	Ca	Si	Al	Fe	Mg	S	Na	K	Ti	O	Σ
Расчетный											
Клинкер	47,71	10,08	2,85	3,06	0,43	0,04	0,06	0,57	0,28	35,13	100,33
Цемент	46,57	9,61	2,72	2,91	0,42	0,86	0,04	0,49	0,18	35,43	100,44
Фактический											
ЦСП	47,24	8,43	3,84	3,37	0,42	2,33	0,18	0,66	0,21	33,31	100,0
ЦСМП	50,94	8,48	3,93	3,51	0,67	1,89	0,52	0,63	0,23	28,87	100,0

Из полученных данных (табл. 2) следует, что расчетный состав цемента с фактическим практически совпадают, что говорит о достоверности результатов рентгеноспектрального микроанализа. В цементной суспензии мокрого помола наблюдаются изменения по кальцию (Ca) и кислороду (O). Так, в суспензии однодневного возраста анализом определено 28,87 % кислорода, что на 4,44 % меньше, чем в исходном цементе сухого помола. Это, вероятно, связано с наличием в вакууме микроскопа в обезвоженной суспензии гидратных фаз, содержащих экранированную от электронного луча воду в виде этtringита и цементного геля. Таким образом, расчет производился на большую, чем содержание исходного цемента, массу, поэтому

концентрации по кислороду и кремнию оказались заниженными. Роль экрана выполнит плотный слой повышенного содержания CaO.

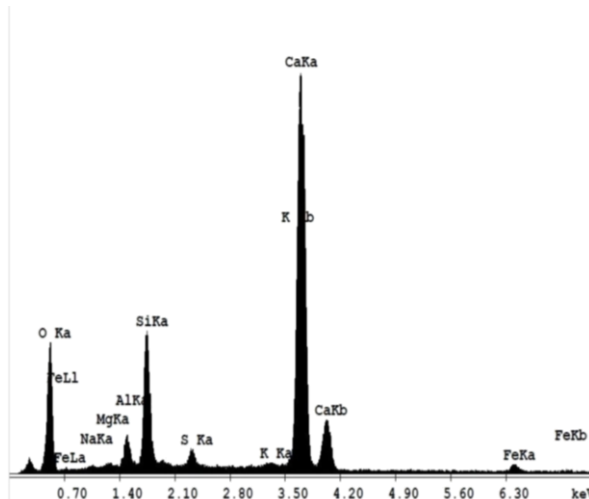
При анализе гидратированного цементного камня в 28-ми суточном возрасте, независимо от сухого и мокрого способа помола клинкера (рис. 2), наблюдается повышенная концентрация кислорода (от 41,83 % до 43,59 %), что связано с наличием замкнутой пористости в цементном камне: количество кислорода, связанного в виде воды и гидросиликатов в порах, увеличивает массу анализируемого материала, и вычисленные концентрации элементов автоматически становятся меньше, как частные от деления на большую массу в знаменателе.

а



Element	Wt %	At %	K-Ratio
O K	43.59	63.67	0.0645
NaK	0.61	0.62	0.0017
MgK	0.74	0.71	0.0031
AlK	2.66	2.30	0.0144
SiK	9.33	7.77	0.0621
S K	0.99	0.72	0.0078
K K	0.61	0.37	0.0059
CaK	39.42	22.98	0.3690
FeK	2.03	0.85	0.0171
Total	100.00	100.00	

б



Element	Wt %	At %	K-Ratio
O K	41.83	62.18	0.0621
NaK	0.69	0.71	0.0021
MgK	0.65	0.63	0.0029
AlK	2.23	1.96	0.0126
SiK	8.88	7.52	0.0616
S K	1.19	0.88	0.0096
K K	0.62	0.38	0.0061
CaK	41.93	24.88	0.3947
FeK	1.98	0.84	0.0168
Total	100.00	100.00	

Рис. 2. Спектр рентгеновского излучения со всей поверхности скола цементного камня на основе:
а – цемента сухого помола; б – цемента мокрого помола

Для сравнения результатов элементного анализа гидратированного цементного камня с исходным негидратированным цементом производился пересчет элементов по кислороду в ис-

следуемых образцах по стехиометрическим коэффициентам, соответствующим оксидной форме соединений (CaO, SiO₂, Al₂O₃ и т.д.). Данные представлены в табл. 3.

Таблица 3

Элементный состав цементного камня (ЦК), масс. %

Исследуемый материал	Ca	Si	Al	Fe	Mg	S	Na	K	O	Δ O
ЦК на основе сухого помола	Фактический по всем элементам									
	39,42	9,33	2,66	2,03	0,74	0,99	0,61	0,61	43,59	+ 11,6
	Расчетный состав по кислороду									
	15,77	10,66	2,36	0,87	0,49	1,49	0,21	0,13	32,0	
ЦК на основе мокрого помола	Фактический по всем элементам									
	41,93	8,88	2,23	1,98	0,65	1,19	0,69	0,62	41,83	+ 9,5
	Расчетный состав по кислороду									
	16,77	10,15	1,98	0,85	0,43	1,78	0,24	0,13	32,33	

Разница по кислороду в 2,1 % в ЦК сухого и мокрого помола также как и абсолютные значения замкнутой пористости, соответствуют полученным ранее данным по величине пористости (табл. 4). Превышение фактического содержания кислорода над расчетным при сканировании образца в микроскопе вызвано наличием неиспаряемой воды, находящейся в гидратных фазах и, преимущественно, в замкнутых порах цементного камня.

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено [4], что цементный камень

на основе суспензии мокрого помола обладает более плотной, однородной и мелкокристаллической структурой с малым количеством пор во все сроки твердения. В цементном камне сухого помола образуется более пористая неоднородная структура. Такая неравномерность в структуре снижает прочность цементного камня и бетона. Данные по пористости цементного камня подтверждаются результатами, представленными в табл. 4.

Таблица 4

Пористость цементного камня различного помола (при В/Ц=0,26), %

№ п/п	Способ помола	Общая	Открытая	Закрытая
1	Сухой	31	20,7	10,3
2	Мокрый	25	16,7	8,3

Повышенная прочность цементного камня на основе цементной суспензии мокрого помола объясняется меньшей пористостью и, как следствие, большей плотностью.

Таким образом, использованный способ сравнения фактической концентрации кислорода с расчетной стехиометрической величиной имеет более общее назначение и позволяет определять замкнутую пористость любого ограниченного по количеству и виду гидратированного материала, если известен химический состав исходного негидратированного материала в оксидной форме.

Исследования количественного элементного состава структуры гидратированного цементного камня на основе суспензии мокрого помола в возрасте 28 суток показали наличие равномерно распределенной концентрации атомов кальция как по всей поверхности скола образца,

так и в его малом участке (табл. 5). Это подтверждает усиление процессов гидролиза клинкерных фаз и свидетельствует об интенсификации гидратационных процессов при помолке клинкера в воде. В суспензии мокрого помола мелкодисперсная масса быстро гидратируется и обволакивает зерна клинкера, при этом, равномерно распределяясь по всему объему, что обеспечивает однородную матрицу цементного камня, более плотную и прочную.

В гидратированном цементном камне на основе сухого помола наблюдается резкое отличие элементного состава малого участка скола образца относительно его общей поверхности (табл. 5). Это свидетельствует о неравномерном распределении зерен гидратных фаз цемента по всему объему цементного камня, что, в свою очередь, предопределяет неоднородность его состава, структуры, плотности и прочности.

Таблица 5

Элементный состав цементного камня (ЦК), масс. %

Исследуемый материал	Ca	Si	Al	Fe	Mg	S	Na	K	O	Σ
ЦК на основе сухого помола	со всей поверхности скола									
	39,42	9,33	2,66	2,03	0,74	0,99	0,61	0,61	43,59	99,99
	в малом участке									
	20,02	14,09	3,35	0,44	0,83	1,51	0,31	0,32	59,13	100,0
ЦК на основе мокрого помола	со всей поверхности скола									
	41,93	8,88	2,23	1,98	0,65	1,19	0,69	0,62	41,83	100,0
	в малом участке									
	43,15	7,17	1,30	1,19	0,21	1,14	0,31	0,52	45,02	100,0

Таким образом, методом энергодисперсионного анализа установлено, что при механоактивации клинкера в водной среде обеспечивается равномерно распределенная концентрация атомов химических элементов в цементном камне на основе суспензии мокрого помола. При этом имеет место значительное увеличение дисперсности, степени гидратации и гидролиза клинкерных фаз с последующим формированием плотной, однородной, мелкокристаллической структуры, позволяющей достигать особо высокой прочности (в 1,5-2 раза) в возрасте 1-3 суток.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Малви, Т. Количественный электронно-зондовый микроанализ / Т. Малви, В.Д. Скотт, С.Дж. Рид, М.Дж.К. Кокс. – М.: Мир, 1986. – 352 с.
2. Рид, С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / С.Дж.Б. Рид. – М.: Недра, 2008. – 232 с.
3. Рыбакова, М.В. Интенсификация процесса твердения цементного камня на основе механоактивированной суспензии / М.В. Рыбакова, В.Д. Барбанягрэ // Сб. докладов II Международного семинара-конкурса молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей. – Москва, 2011. – С. 109–114.
4. Рыбакова, М.В. Формирование структуры быстротвердеющего высокопрочного цементного камня на основе цементной суспензии мокрого помола / М.В. Рыбакова, В.Д. Барбанягрэ, А.Н. Тищенко, Р.Н. Саенко // Инновационные материалы и технологии: сб. докл. Междунар. науч.-практ. конф., Белгород, 11 – 12 окт., 2011г. / Белгор. гос. технол. ун-т. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2011. – Ч 2. – С.169 – 172.