

电子探针在硅酸盐水泥中的应用一例

EPMA-021

摘要：硅酸盐水泥是应用最广泛和研究最多的建筑材料之一。本文使用岛津 EPMA-1720 型电子探针针对某水泥样品进行了测试，利用背散射电子像可直观地观察到几种衬度明显不同的颗粒相，对几种典型的颗粒进行成分定性及定量测试，结果表明相应颗粒分别为石膏、硅酸二钙及硅酸三钙。类似工作可拓展用于水泥行业基础研究工作。

关键词：水泥 颗粒相 微区分析 EPMA

水泥是建筑业三大基本材料之一，使用广、用量大，素有“建筑业的粮食”之称。由于水泥具有生产原料广泛、相对成本较低及工程使用性能良好等特点，在目前乃至未来相当长的时期内水泥仍将是不可替代的建筑材料。水泥按其矿物组成为硅酸盐类水泥、铝酸盐类水泥、硫铝酸盐类水泥、铁铝酸盐类水泥及氟铝酸盐类水泥。在水泥诸多品种中，硅酸

盐水泥是应用最广泛和研究最多的，我国水泥产量的 90% 左右属于硅酸盐系列水泥。所谓硅酸盐水泥是指以黏土和石灰石为原料，经高温煅烧得到以硅酸钙为主要成分的熟料，加入 0~5% 的混合材料（石灰石或粒化高炉矿渣）和适量石膏磨细制成的水硬性胶凝材料，国际上统称为波特兰水泥。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 EPMA-1720 电子探针显微分析仪



1.2 分析条件

加速电压：15kV

束流：形貌观察 20nA、定性分析 200nA、定量分析 20nA

测试时间：定性分析 3min、定量分析 10s

强度单位：Counts

1.3 样品处理

取适量水泥粉末用环氧树脂镶嵌，经不同粒度砂纸磨至 1200 目后，依次使用 9 μ m、6 μ m 和 3 μ m 等不同粒径的金刚石悬浮液抛光，最后使用 0.5 μ m 粒径 Al₂O₃ 抛光液终抛。干燥后喷镀碳膜，上机测试。

■ 结果与讨论

如图 1 所示，在背散射电子像下，可直观的观察 3 种衬度明显不同的颗粒。背散射电子像衬度与平均原子序数正相关，平均原子序数越大，亮度越高，据此可知，颗粒 1 的平均原子序数要小于颗粒 2，而颗粒 2 的平均原子序数小于颗粒 3。

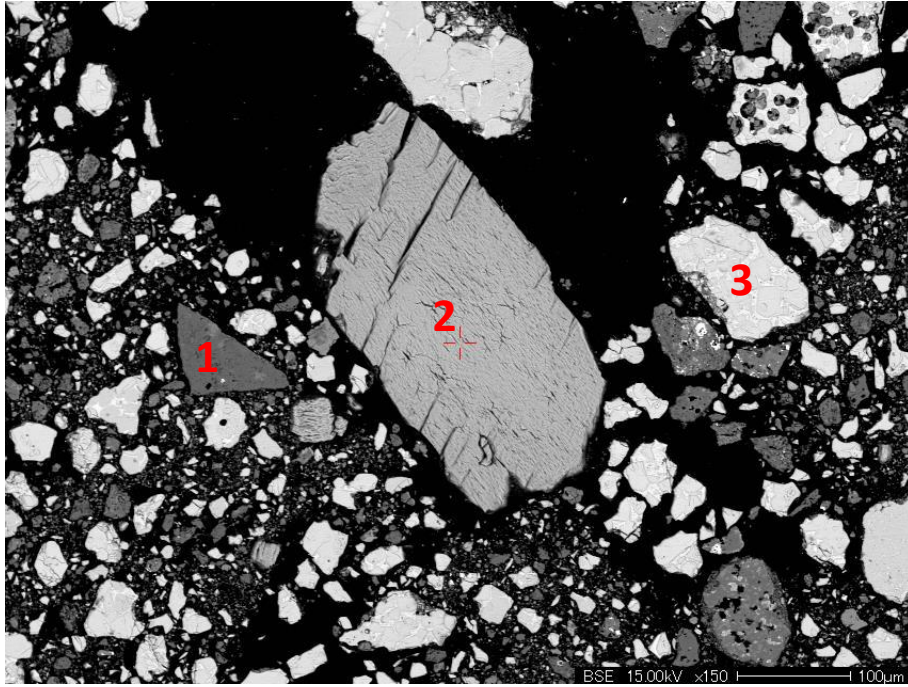


图 1 水泥样品背散射电子像 (150X)

分别对图 1 中标示为 1、2、3 的颗粒进行定性分析，定性谱图如图 2 所示，半定量结果汇总于表 1。

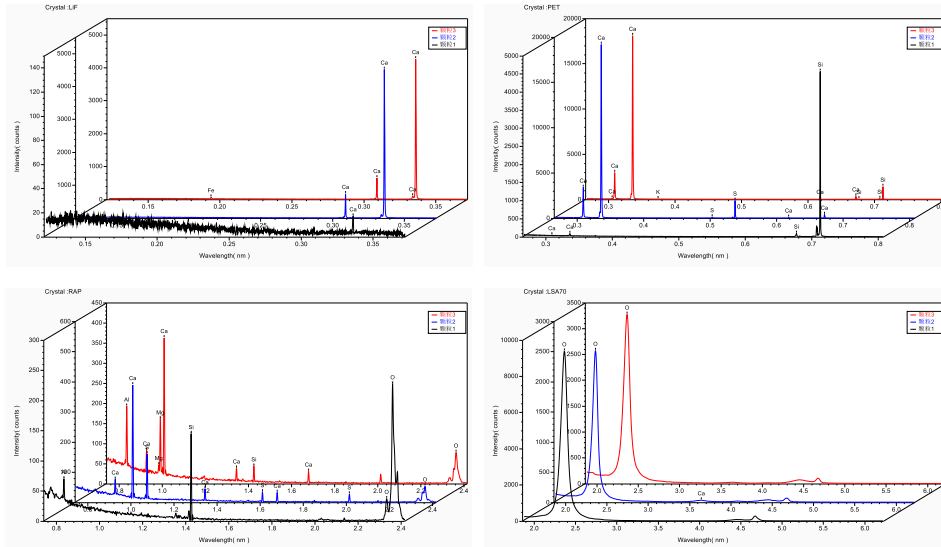


图 2 三种颗粒相定性谱图比对

表 1 三种颗粒相半定量结果一览 (mass%)

	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe
颗粒 1	75.96	-	-	0.08	23.84	-	-	0.11	-	-
颗粒 2	58.96	-	-	-	-	18.85	-	22.19	-	-
颗粒 3	56.97	0.07	0.47	0.36	7.76	-	0.05	34.23	0.10	0.39

由图 2 定性谱图及表 1 半定量结果可知，颗粒 1、颗粒 2、颗粒 3 元素组成明显不同，颗粒 1 主元素为 Si、O，颗粒 2 由元素 Ca、S 和 O 组成，而颗粒 3 主元素为 Si、Ca 及 O，并含有微量 Na、Mg、Al、K、Fe 等元素。

在背散射电子像下，寻找与图 1 中颗粒 2 衬度、形态相近的其它颗粒，并进行定量分析，测试位置如图 3 所示，定量结果列于表 2 (mass%) 及表 3 (mol%)。

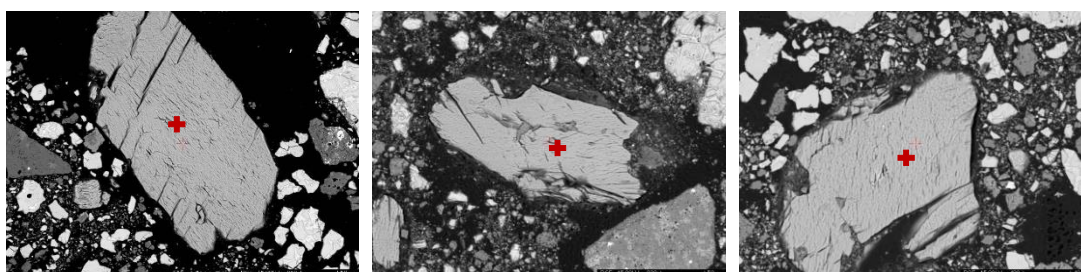


图 3 与颗粒 2 衬度相同的其它颗粒

表 2 与颗粒 2 衬度相同的其它颗粒定量测试结果 (mass%)

	SO ₃	CaO	Total
position1	58.01	39.59	97.60
position2.	55.29	39.03	94.32
position3.	56.04	38.51	94.55

表 3 与颗粒 2 衬度相同的颗粒定量测试结果 (mol%)

	SO ₃	CaO	Total
position1	50.48	49.52	100
position2.	49.81	50.19	100
position3.	50.65	49.35	100

由表 3 定量结果可知，CaO 与 SO₃ 的摩尔比基本为 1:1，且由定性结果（见图 2 及表 1）可知，除 S、Ca、O 元素外并不含其它元素，因此，基本可断定该类颗粒为石膏 (CaSO₄)；表 2 的定量结果总量介于 94~98%，不足 100%，这应该是由制样过程中进行磨、抛，石膏颗粒吸水造成的，亦即余量为 H₂O；至于三个颗粒定量结果之间存在的些微差异，应是颗粒表面疏松、裂纹等表面状态不同导致的。

对图 1 中标记为 3 的同类颗粒进一步观察发现，该类颗粒是由 a、b 两种不同衬度的颗粒混杂而成，如图 4 中标示。

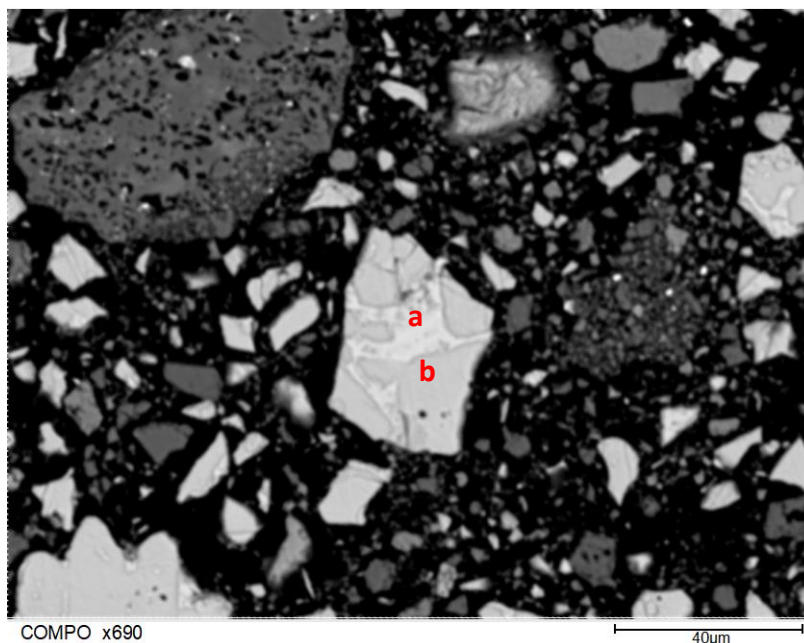


图 4 背散射电子像 (690x)

分别对图 4 中 a、b 两个颗粒进行定量测试，测试结果列于表 4 (mass%) 及表 5 (mol%)。

表 4 颗粒 a、b 定量测试结果 (mass%)

	NaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	Total
颗粒 a	0.084	0.718	0.914	22.606	0.136	61.898	0.128	0.725	87.209
颗粒 b	0.151	0.566	1.199	29.002	0.865	53.838	0.199	0.811	86.63

表 5 颗粒 a、b 定量测试结果 (mol%)

	NaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO	Total
颗粒 a	0.089	1.171	0.589	24.732	0.095	72.555	0.105	0.664	87.209
颗粒 b	0.163	0.940	0.787	32.310	0.614	64.263	0.167	0.756	86.63

由表 5 定量结果可知，颗粒 a 的 SiO₂ 与 CaO 的摩尔比近似为 1:3，而颗粒 b 的 SiO₂ 与 CaO 的摩尔比近似为 1:2，据此可推断，颗粒 a 应为水泥熟料中的硅酸三钙 (3 CaO · SiO₂)、颗粒 b 应为水泥熟料中的硅酸二钙 (2 CaO · SiO₂)；表 4 的定量结果总量不足 100%，这应该这是由于制样过程中进行磨、抛，熟料颗粒吸水后发生水化造成的，亦即余量应为 H₂O。

■ 结论

本文使用岛津 EPMA-1720 型电子探针针对某水泥样品进行了测试，利用背散射电子像可直观地观察到几种衬度明显不同的颗粒相，对几种典型的颗粒进行成分定性及定量测试，结果表明相应颗粒分别为石膏、硅酸二钙及硅酸三钙。类似工作可拓展用于水泥行业基础研究工作。