

# 使用 Siroquant 软件进行硅酸盐水泥熟料的物相定量

XRD-025

**摘要：**水泥的各种性质很大程度上取决于熟料的矿物组成和结构。本文使用岛津 X 射线衍射仪测试了硅酸盐水泥熟料样品；并对得到的数据使用 Siroquant 软件进行了 Rietveld 精修，拟合结果良好， $R_{wp}$  为 2.0%；获得了熟料中各物相的含量，并采用掺入刚玉粉的办法验证了这种无标样定量结果的准确性。本工作可应用于水泥企业的质量控制工作。

**关键词：**水泥 熟料 Rietveld 精修 Siroquant 软件 岛津 X 射线衍射仪

水泥的质量主要取决于熟料的矿物组成和结构。水泥主要物相是硅酸三钙 ( $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{C}_3\text{S}$ )，硅酸二钙 ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ )，铝酸三钙 ( $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{C}_3\text{A}$ ) 和铁铝酸四钙 ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ )，以及微量的方镁石 ( $\text{MgO}$ )，游离石灰 ( $\text{CaO}$ ) 等，还有一些添加的改善水泥性能的石膏等。前四种物相的含量的差别是水泥标号的指标<sup>[1]</sup>。在水泥工业中，快速、稳定和准确地测出水泥熟料矿物组成对于及时调整熟料生产方案，优化水泥熟料矿物组成，有效监控水泥质量等方面有重大意义<sup>[2]</sup>。

现阶段中国的水泥厂中，熟料中矿物成分是多少，传统方法采用化学分析方法测定各氧化物的成分，现在大多是通过 WDXRF 来完成氧化物成分的测试，然后通过 Bogue 经验公式计算  $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{C}_4\text{AF}$ 。Bogue 公式假设熟料中的四种矿物  $\text{C}_3\text{S}$ 、 $\text{C}_2\text{S}$ 、 $\text{C}_3\text{A}$ 、 $\text{C}_4\text{AF}$  是理想的纯化合物、是在热平衡条件下形成的。而热平衡条件在实际的生产过程中并不存在，并且 Bogue 公式忽略了其它因素的影响，如镁、硫、钾、钠等微量元素的作用，原料的粒度、窑炉气氛及加热过程。因此 Bogue 公式计算出来的物相含量与实际含量相比可能会有很大的差异，如对  $\text{C}_3\text{S}$  的含量差别在 10% 以上。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000，配置 Onesight 一维阵列探测器

国际上大约在 1990 年前后，开始着手研究使用 XRD 直接测试水泥的矿物相含量来控制水泥质量。在 XRD 衍射谱图中，每种物相都有自己特定的衍射花样，实际观察到的谱图是样品中各物相谱图的机械叠加，物相含量和衍射峰强度有关。在水泥熟料样品中， $\text{C}_3\text{S}$  和  $\text{C}_2\text{S}$  的衍射谱图严重重叠，常规的物相定量方法统统无效，必须要使用 Rietveld 精修来完成水泥熟料的物相定量。

Rietveld 精修<sup>[3]</sup>使用全谱拟合，远比传统 XRD 定量方法只利用单个峰来的精确的多，常规 XRD 方法中所遇到的诸多问题，如重叠峰、择优取向、微吸收及纯标样制备难等将得到有效的解决。可以预计，在水泥质量控制中，Rietveld 分析方法最终必将取代 Bogue 方法。

本文使用岛津 X 射线衍射仪，配合 Onesight 一维阵列探测器，测试了硅酸盐水泥熟料样品，并使用 Siroquant 软件<sup>[4]</sup>对得到的数据进行了 Rietveld 精修，完成物相定量，并通过掺入刚玉粉作内标的方法验证了精修结果的准确性。

## 1.2 分析条件

表 1 XRD 测试参数

仪器	: XRD-7000	发散狭缝	: 0.5°
激发源	: CuK $\alpha$ , $\lambda=0.15406$ nm	测角仪半径	: 200mm
单色化	: Ni 滤光片	扫描速度	: 3° /min
管压 / 管流	: 40 kV / 30 mA	步长	: 0.0143°
扫描模式	: 步进扫描 $\theta/2\theta$ (HR mode)	角度范围	: 10 - 70°

## 1.3 样品处理

1. 样品研磨后取适量放于铝制样品池，刮平后轻轻压实，直接放入 XRD 仪器中测试；
2. Rietveld 准确性验证的样品采用混入 20% 刚玉粉 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 的办法，在玛瑙研钵中将熟料粉末和刚玉粉混匀，取适量放置于铝制样品池，刮平后轻轻压实；

## ■ 结果讨论

### 2.1 XRD 谱图

硅酸盐水泥熟料的衍射谱图和掺入刚玉粉的衍射谱图见图 1。图中衍射峰强度差异较大处即为刚玉的衍射峰。

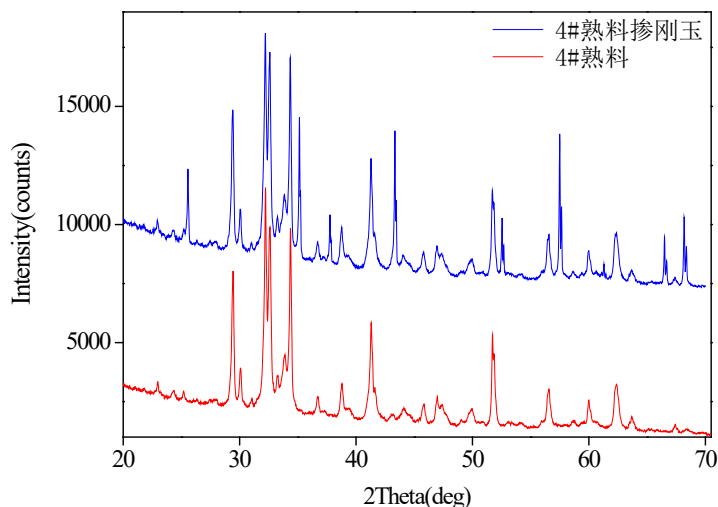


图 1 熟料和混有刚玉内标的熟料的衍射谱图叠加

需要注意的是，水泥熟料结构和组成复杂，体系内存在同质多晶现象，且熟料不同物相的衍射峰  $2\theta$  在 26-40° 范围内重叠严重。常规的分峰拟合很难处理这种重叠严重的谱图。而 Rietveld 精修从晶体结构信息文件出发，分别计算每个物相的计算谱，各点的计算强度由几个物相和背景共同确定，在精修过程中逐步逼近实测谱，避开了分峰的过程，即使是熟料这种峰位重叠严重的情况，也能很好的处理。

### 2.2 Rietveld 精修结果

使用 Siroquant 软件对上述两个数据进行 Rietveld 精修，依次调整标度因子、背景函数、晶格常数、择优取向等参数，使得计算谱与实测谱基本重合，并进行微吸收校正，获得样品中各物相的组成。图 2 和图 3 分别给出了熟料本身和混有刚玉内标的 Rietveld 精修结果。

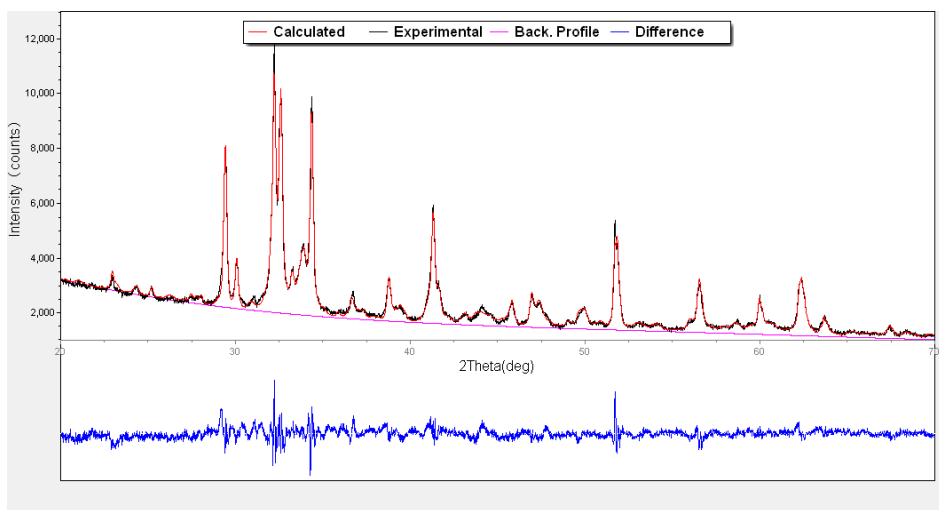


图2 熟料的 Siroquant 精修结果

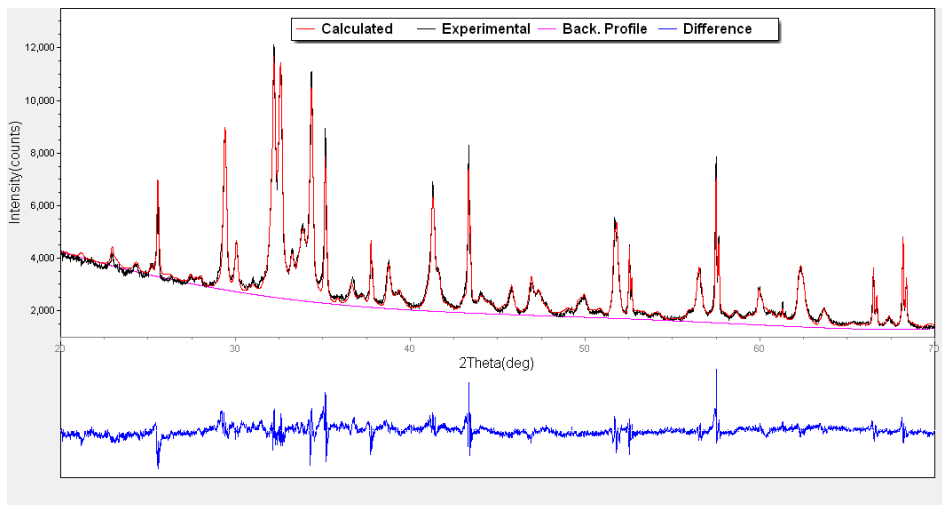


图3 混有刚玉的熟料样品 Siroquant 精修结果

可以看出，拟合良好，误差线较为平直； $R_{wp}$  分别为 2.0% 和 2.9%。  
精修完成后，直接从软件中读出各物相含量。见表 2。

表 2 Rietveld 精修给出的物相含量

4# 熟料样品	$R_{wp}$	$C_3S$	$C_2S$	$C_4AF$	$C_3A$	石灰	方镁石	刚玉
原熟料样品 wt%	2.0%	59.6	22.8	12.8	4.3	0.3	0.2	—
加入刚玉样品 wt%	2.9%	46.4	18.5	10.9	3.2	0.1	0.3	20.6
扣除刚玉粉重新归一化 wt%	—	58.4	23.3	13.7	4.0	0.1	0.4	—

从表格中可以看到，刚玉相的含量精修结果为 20.6%，这与添加值 20% 非常接近。

将混合物中的刚玉含量扣除，重新归一化，得到的  $C_3S$ 、 $C_2S$ 、 $C_3A$ 、 $C_4AF$  含量与原熟料样品的精修结果接近。这从两个方面验证了 Rietveld 精修结果的准确性。

### 2.3 讨论

对于 Rietveld 精修用于水泥熟料的物相定量，作几点说明如下：

- (1) Rietveld 精修可以很好的处理水泥熟料中四个主要物相谱峰严重重叠的情况，这是常规的定量方法做不到的。
- (2) Rietveld 精修用于物相定量，尽管是无标样定量，但在全谱拟合良好的前提下可以给出准确度较高的结果，一般来说，其定量结果误差绝对值在 1-2% 左右；
- (3) 误差线的平直程度是拟合好坏更重要的判断标准，因为  $R_{wp}$  因子不仅受拟合情况影响，还和谱图背景有关，背景高的，即使拟合情况不佳，给出的  $R_{wp}$  值也比较小<sup>[5]</sup>；

### ■ 结论

本文使用岛津 XRD-7000 配合 Onesight 一维阵列探测器测试了硅酸盐水泥熟料，使用 Siroquant 软件完成了 Rietveld 精修，拟合结果良好，误差线较为平直，熟料样品的  $R_{wp}$  为 2.0%。通过 Rietveld 精修直接获得了水泥熟料中各物相的含量，并采用掺入刚玉粉的办法验证了这种无标样定量结果的准确性。类似的步骤可以用于水泥企业的质量控制工作。

#### 参考文献

- [1] 李家驹 . Rietveld 方法 X 射线粉末衍射分析报告之一 [J]. 现代科学仪器 , 2007, No.111(1): 107-108.
- [2] 王培铭等 . 基于 Rietveld 精修法的水泥熟料物相定量分析 [J]. 建筑材料学报 , 2015, 18(4): 692-698.
- [3] Rietveld H.-M.. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures [J]. International Union of Crystallography, 1969, 2(Pt 2): 65-71.
- [4] Taylor J.-C., et.al. Rietveld full-profile quantification of Portland cement clinker: The importance of including a full crystallography of the major phase polymorphs [J]. Powder Diffraction, 2000, 15(1): 7-18.
- [5] Brian h. toby. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? [J]. Powder Diffraction, 2006, 21(1): 67-70

岛津应用云

