

立窑水泥熟料显微结构特征

白开寅¹, 王平², 李王宾²

(1. 长安大学 地球科学与国土资源学院, 陕西 西安 710054; 2. 陕西略阳水泥厂, 陕西 略阳 724300)

[摘要] 以陕西某水泥厂立窑熟料为研究对象, 利用偏光显微镜对水泥正常熟料、过烧和欠烧熟料进行了显微结构分析, 揭示了水泥熟料显微结构与烧结过程中室内温度、通风、氧分布等烧结工艺的关系。正常熟料尽管符合出厂条件, 但由于烧结工艺实施不合理, 使得熟料显微结构欠缺, 导致熟料水化性能和抗压强度降低。研究结果表明, 正常熟料、过烧和欠烧熟料的判定与 C_2S 的干涉色高低有直接关系。研究结果可用于各水泥厂熟料质量检测 and 烧结工艺制定。

[关键词] 水泥熟料; 显微结构; 正常熟料; 过烧熟料; 欠烧熟料

[中图分类号] P585.1 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6561(2006)02-0065-04

Microstructure Characteristics of Upright Kiln Cement Grog

BAI Kai yin¹, WANG Ping², LI Wang bin²

(1. School of Earth Sciences and Resources Management, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China;

2. Lueyang Cement Plant of Shaanxi, Lueyang 724300, Shaanxi, China)

Abstract Through micropolariscope study on normal clinker, overburning clinker and underburnt clinker from vertical kiln of a Shaanxi's cement factory, this paper disclosures the relationship between clinker's fine texture and technological conditions. Even though the normal clinker agrees with the factory condition, because of technology system's irrational implement, the fine texture of clinker appears lack and results in physical property reduction. The incomplete technological conditions in overburning process and underburnt process can be defined by the interference color and texture of C_3S .

Key words cement clinker; microstructure; normal clinker; overburnt clinker; underburnt clinker

0 引言

利用显微镜研究水泥熟料, 多数仅集中于反光显微镜对熟料的形态学研究, 或者通过电子显微镜对熟料亚显微结构的形态学研究, 结构学研究比较欠缺。显微结构研究的目的是用以判定熟料的产品质量^[1], 而熟料显微结构和工艺过程的关系, 很少有文献涉及。笔者以立窑正常料、过烧料、欠烧料为对象^[1], 利用偏光显微镜通过结构学的分析, 确定烧结过程中物理化学条件变化, 判定熟料烧结中存在的

问题, 为熟料工艺优化提供理论依据。

水泥熟料显微结构, 在化学成分确定后, 受窑内温度、通风量和氧分布的制约。水泥熟料中硅酸二钙(C_2S)、硅酸三钙(C_3S)、铝酸三钙(C_3F)、铁铝酸四钙(C_4AF)结晶形态、晶体大小和存在方式, 直接记录了烧结过程中物理化学条件的变化, 也是水泥烧工艺的完整记录^[1]。由于熟料烧结过程中, 影响熟料矿物形成的物理化学条件比较复杂, 仅涉及温度制约所引起的显微结构的变化, 其他影响不作讨论。

现以陕西某水泥厂立窑水泥熟料(正常熟料、过烧及欠烧熟料)为研究对象, 研究其显微结构特征。

[收稿日期] 2005 09 02

[基金项目] 交通部应用技术项目(20031006)

[作者简介] 白开寅(1952-), 男, 陕西西安人, 工程师, 从事无机材料显微结构和岩石薄片研究。

1 熟料的成分

立窑熟料化学成分、料率值、各龄净浆抗压强度及密度数据表 1~表 3。

表 1 熟料化学成分

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Σ
22.01	5.73	4.36	65.06	1.24	98.39

表 2 生料率及熟料率

Tab. 2 2 Raw Ratio and Clinker Ratio

生料率	KM 0.934	SM 2.23	IM 1.24
熟料率	KM 0.878	SM 2.18	IM 1.31

表 3 正常熟料矿物组成和龄期强度及密度

Tab. 3 Mineral Composition, Age Strength and Bulk Density of Normal Clinker $w_B/\%$

熟料矿物组成				龄期强度		密度 /
C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF	3d/MPa	28d/MPa	(L · kg ⁻¹)
52.94	23.16	7.82	13.24	> 20	> 45	> 1.30

资料来源: 水泥厂的原始记录

2 显微结构分析

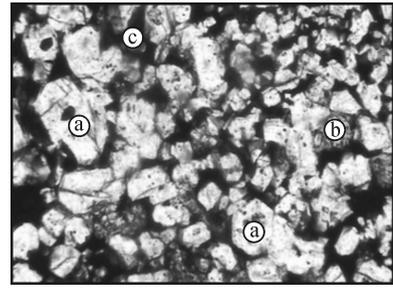
2.1 正常熟料显微结构分析

正常熟料指密度大于 1.30, 龄期强度大于 3 d/20 MPa 和大于 28 d/45 MPa 的熟料。熟料外观多以球状或椭球状为主, 外表灰色, 断面浅灰色, 其切面显微结构见(图 1~图 6)。正常熟料各矿物显微结构特征:

(1) C₃S 半自形, 具有一组底面解理, 矿物粒径 0.05~0.12 mm, 一级深灰干涉色, 平行消光。单偏光下, 无色, 正高突起($N > 1.72$)^[2], 体积分数大于 70%。不同粒级的 C₃S 集中成团分布, 结晶形态比较完整, 可见少数包体和环带结构(图 1~图 2)。

(2) C₂S 它形粒状, 切面成各种不规则形态, 无色, 平行消光, 一级灰白干涉色。正高突起, 粒径 0.025~0.1 mm, 体积分数约 9%。C₂S 含有大量没有完全偏析的杂质组分(图 3), 结晶形态严格受制于 C₃S(图 4)。C₂S 在熟料中多成集中分布形式, 可见交代 C₃S(图 3)。

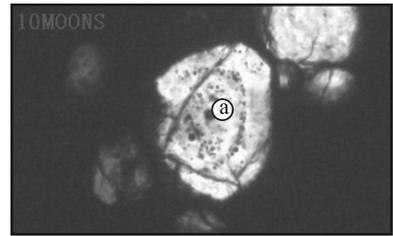
(3) 中间相(C₃S、C₄AF), 单偏光下呈深黄棕



单偏光(-) 10×; a-C₃S; b-C₂S; c-中间相

图 1 立窑正常熟料 C₃S 显微结构

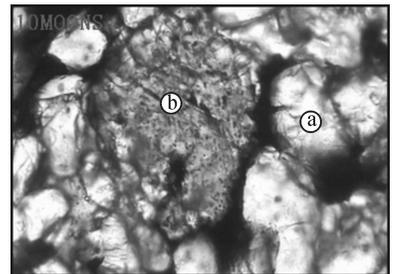
Fig. 1 Fine Texture of C₃S in the Vertical Normal Clinker



单偏光(-) 25×; a-C₃S

图 2 立窑正常熟料中的 C₃S 环带结构

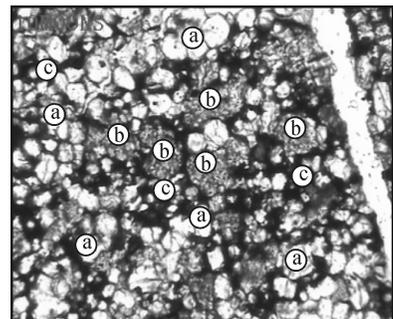
Fig. 2 Zonal Texture of C₃S in the Vertical Kiln Normal Clinker



单偏光(-) 25×; a-C₃S; b-C₂S

图 3 立窑正常熟料 C₂S 显微结构

Fig. 3 Fine Texture of C₂S in the Vertical Kiln Normal Clinker

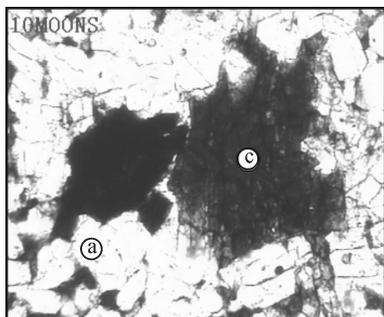


单偏光(-) 10×; a-C₃S; b-C₂S; c-中间相

图 4 立窑熟料中 C₂S 的结晶形态和杂质

Fig. 4 Crystallizing Shape and Impurity of C₂S in the Vertical Kiln Clinker

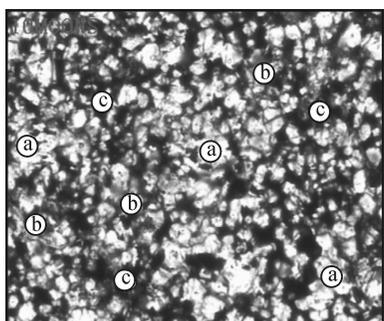
色。一级灰干涉色, 由于受自身颜色的影响, 干涉色成黄棕, 强吸收性, Ng' = 深黄棕、 Nm = 黄棕、 Np' = 淡黄。多充填于 C_2S 和 C_3S 的结晶空隙内, 可见对 C_3S 的交代(图 5)。从中间相的存在方式可以看出, 中间相的结晶时间晚于 C_3S 和 C_2S , 而且为容体的析晶产物。由于中间相没有完全形成组分分离, 因而只以一种状态出现。



单偏光(-) 20×; a- C_3S ; c-中间相

图 5 立窑正常熟料中间相存在方式及对 C_3S 的交代

Fig. 5 Interphase Exist Way in the Vertical Kiln Normal Clinker and Replacement with C_3S



正交偏光(+) 4×; a- C_3S ; b- C_2S ; c-中间相

图 6 立窑正常料中 C_3S 和 C_2S 的关系

Fig. 6 Relationship Between C_3S and C_2S in the Vertical Kiln Normal Clinker

从以上正常出料的显微结构中可以看到, 该立窑升温梯度波动比较大。首先 C_2S 形成段的升温速度比较正常, 所以 C_2S 结晶比较充分。 C_3S 结晶条件不完全, 成分偏析不彻底, 包体含量比较多, 晶体大小相差悬殊, 环带结构发育。总体上 C_2S 结晶温度基本正常但是有波动。 C_3S 高温段延续时间过长, 温度分布不均匀, 局域可以看到温度回落造成了对 C_2S 的交代以及 C_3S 的环带结构(图 2)。其原因, 主要是烧结过程的温度梯度变化波动幅度过大, 窑内通风不畅, 造成窑内氧分布不均匀, 所以 C_3S 粒度不均匀和包体含量增高。

中间相的形成, 从其显微结构看, 是液态析晶

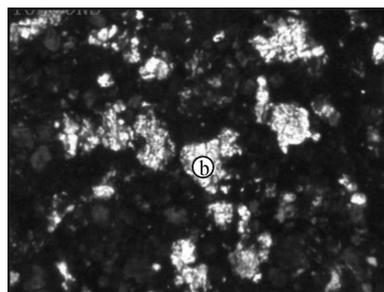
的结果, 而且析晶速度过快, 没有形成铁、铝的离子分离, 故而中间相成分没有完全分离结晶, 形成混容结构。由于局部物理化学环境的剧烈变化, 形成了中间相对对 C_3S 的交代。

正常熟料的显微结构特征, 反映了该立窑熟料生产过程中, 窑内通风、氧分布不均匀, 分布和温度变化大。因而造成烧成熟料具有抗磨强度低^[3]、水化速度快、抗压强度较差的特征。虽然各龄期净浆抗压强度基本符合标准, 但是终凝强度比较差。

2.2 过烧料显微结构分析

过烧熟料, 由于过烧条件的不同, 可以有多种显微结构形式。高温还原条件下的过烧熟料, 主要表现为铁的还原。生料中的三价铁, 在还原气氛下转化为二价形成析铁。另外笔者通过大量的薄片观察发现, 随着还原温度和窑内温度、通风量和氧的分布不同, 只要存在过烧条件, 则 C_2S 干涉色有不同程度的变化, 总体比正常料的 C_2S 干涉色要高(应属 $\beta-C_2S$)^[4]。

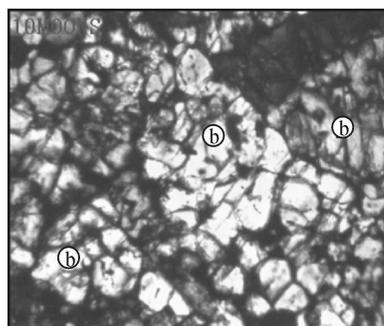
过烧熟料的一般物理特征为立升密度大。熟料肉眼观察, 属于正常熟料的表观特征, 但其显微结构与正常熟料相差比较大(图 7~图 8)。



正交偏光(+) 20×; b- C_2S

图 7 过烧熟料中的高双折率的 C_2S

Fig. 7 High Index of Refraction of C_2S in the Overburning Clinker



正交偏光(+) 20×; b- C_2S

图 8 过烧熟料中 C_2S 结构

Fig. 8 Texture of C_2S in the Overburning Clinker

过烧熟料矿物结构特征通过薄片研究发现,过烧熟料显微结构变化, C_2S 最为敏感。不同的过烧条件, C_2S 的形态、光性特征差异非常大。升温速度正常, 高温超出了设计范围, 虽然 C_2S 结晶正常, 熟料结构没有发生改变, 但是 C_2S 干涉色随着温度的升高而变高(图 7)。一般正常熟料, C_2S 一级灰白至一级黄干涉色, 随着结晶温度增高, 尽管熟料结晶速度正常, 但干涉色可以从一级黄红到二级蓝, 因而 C_2S 的干涉色, 可以作为判别窑内温度的标型特征。当温度进一步升高, C_2S 干涉色达到一级红, C_2S 集成为团块状(图 8)。这种结构方式, 一般发生在高温烧成带的反复烧成, C_2S 充分结晶所形成的 $\beta-C_2S$ 显微结构形式^[4]。所以图 7 是略高于正常结晶温度的过烧料的显微结构特征, 图 8 是连续高温烧成过烧料的显微结构特征。前者是局部温度过高、窑内温度、通风量和氧分布条件基本正常所形成^[9]; 后者是在没有死烧的条件下, 是由局部温度已经达到 C_2S 的结晶温度上限且持续时间比较长所形成。

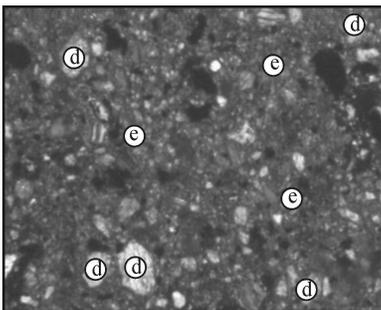
过烧熟料中 C_2S 首先表现为晶体净化, 包体减少。随着温度的升高, C_3S 含量减少而且粒径变得粗大, C_2S 含量增多干涉色变高而且连成一片(图 8)。

中间相在过烧熟料中表现为颜色变深, 多色性不明显, 中间相中的铁质, 具有游离的趋势。表现为还原气氛下的快速析晶特征。

2.3 欠烧熟料显微结构分析

欠烧熟料的显微结构, 具有两种类型。

第一类为有生料结构的欠烧料, 结构特征(图 9)为生料矿物残留比较多, 大部分硅质组分没有完全熔融, 钙质组分已经分解, 可见少量硅酸钙骸晶(由于结晶不完全, 无法确认矿物类型)。这种结构主要由漏料所引起。

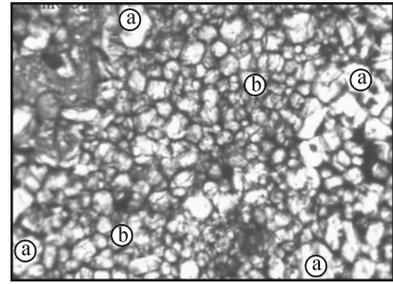


单偏光(-) 10×; d - 生料团; e - 细粉料

图 9 生料团, 其中生料粉中的矿物没有发生改变

Fig. 9 Raw Block Mass (the Mineral in Raw Powder Doesn't Have Any Change)

第二类为物理化学条件已经达到 C_2S 结晶温度, 升温速度和冷却速度均过快所形成(图 10)。应该属于急烧而没有达到 C_3S 结晶的物理化学条件所形成的显微结构, 但是考虑到矿物结晶的不完全^[1], 笔者将其归为欠烧料。该类熟料的显微结构特征为 C_3S 体积分数低, 矿物结晶不完整, C_2S 体积分数高干涉色比较正常。中间相基本消失, 代之出现有少量的玻璃质, 反映烧成时间短、冷却速度快, 所有矿物基本没有完全结晶, 液相没有完全析晶所致。



正交偏光(+) 20×; a - C_3S ; b - C_2S

图 10 欠烧熟料中 C_2S 和 C_3S 形成的团块, 其中 C_2S 成团出现

Fig. 10 Block Mass Formed by C_3S and C_2S in the Underburnt Clinker (Mass Appears in the C_2S)

3 结论

利用偏光显微镜研究水泥熟料, 可以通过其显微结构来认识熟料烧成过程中, 因窑内温度、压力、 CO_2 饱和度和氧的体积浓度梯度、化学组分等物理化学条件失衡所引起的显微结构变化, 而且还可以通过显微结构的变化方式, 来确定引起变化的客观因素。偏光显微镜对水泥熟料的研究, 可用于水泥熟料质量的检测和烧成工艺的制定。

[参 考 文 献]

- [1] 周志朝, 杨 辉, 朱永花, 等. 无机材料显微结构分析[M]. 第二版. 杭州: 浙江大学出版社, 1998.
- [2] 诸培难, 翁臻培, 王天頔. 无机非金属材料显微结构图册[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1994.
- [3] 张文生, 郭随华, 王宏霞, 等. 硅酸盐水泥熟料的易磨性及其影响因素[J]. 水泥工程, 2004(1): 11 - 18.
- [4] 李明德, 何文猛, 杨石元. 普通硅酸盐水泥显微结构分析[J]. 四川水泥, 1997(3): 9 - 10.
- [5] 陆佩文. 无机材料学基础[M]. 武汉: 武汉工业大学出版社, 1996.
- [6] 李德惠. 晶体光学[M]. 北京: 地质出版社, 1984.