



Quantitative X-ray phase analysis of Portland clinkers

KVANTITATÍVNA RTG FÁZOVÁ ANALÝZA ŠTANDARDOV PORTLANDSKÉHO SLINKU

Ondrej Pritula

ÚACH SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava

Abstract

Phase composition of 8486, 8487 and 8488 NIST reference clinkers was estimated by means of Rietveld refinements. Two X-ray patterns were recorded for each clinker by diffractometers with reflection and transmission geometry. These patterns were used in refinements with atomic parameters fixed and/or atomic parameters relaxed. Calculated phase compositions of reference clinkers were compared to the compositions determined by MPC (microscopic point counting), which is producer of these materials. It was the weight content of tricalcium silicate (i.e. the most abundant phase), which was determined with the highest accuracy. Accuracy of the other phases contents decreased with their decreasing expected weight fractions. Refinement with atomic parameters relaxed resulted in lower value of R_{wp} agreement factor, but this fact did not influence the accuracy of the estimated weight fractions.

Keywords

X-ray phase analysis, Rietveld analysis, Portland clinkers

1. Úvod

Portlandský cement je zmesou veľkého počtu fáz. Najväčší vplyv na jeho konečné vlastnosti majú štyri fázy, ktoré sú v ňom aj najviac zastúpené. Týmito fázami sú Ca_3SiO_5 (C_3S), Ca_2SiO_4 (C_2S), $\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5(\text{C}_4\text{AF})$ a $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ (C_3A). Doteraz nebola nájdená rýchla a presná metóda na stanovenie fázového zloženia cementu. Ako perspektívne sa javí vyhodnocovanie jeho rtg záznamu pomocou Rietveldovej metódy.

Cieľom tejto práce bolo posúdiť vhodnosť použitia Rietveldovej metódy na kvantitatívnu rtg fázovú analýzu štandardných Portlandských slinkov 8486, 8487 a 8488. Tieto slinky boli vyrobené v National Institute of Standards and Technology (NIST), USA ako referenčné materiály.

2. Výpočet fázového zloženia

Vzorky sme rozotreli v achátovej miske a v jemnej práškovej forme sme ich dali na rtg analýzu. Každý štandard sme merali na dvoch rôznych rtg difraktometroch - v režime na priechod (ÚACH) a v režime na odraz u firmy STOE & Cie, Darmstadt.

Na kvantitatívnu rtg fázovú analýzu sme použili program FULLPROF [1], ktorého vstupný súbor sme vytvorili pomocou týchto modelov kryštálových štruktúr jednotlivých slinkových fáz: C_3S -monoklinický [2], C_2S -monoklinický [3], C_4AF -rombický [4] a C_3A -kubický [5]. Každý

záznam sme vyhodnocovali dvakrát. Najprv sme pri zafixovaných štruktúrnych parametroch spresňovali nulový bod, škálovacie parametre, všeobecné teplotné parametre a mriežkové parametre. Výsledné vstupné súbory sme neskôr použili na výpočty, v ktorých sme spresňovali aj štruktúrne parametre.

2.1 Spresňovanie so zafixovanými atómovými parametrami

V prvom kroku sme nastavili škálovacie parametre jednotlivých fáz tak, aby vznikol práškový difrakčný záznam zmesi s predpokladaným zastúpením fáz. Teplotný parameter Q a polšírku W z $FWHM$ sme v tomto prípade pre všetky fázy zafixovali na konštantných hodnotách ($2,0 \text{ \AA}$ $0,05 \text{ }^\circ 2\theta$).

Takto pripravený súbor sme použili na ďalšie spresňovanie zastúpenia fáz, ktoré sme urobili ich postupným pridávaním. Po spresnení všetkých profilových parametrov fázy s najväčším teoretickým zastúpením sme k nej pridali fázu s druhou najväčšou hodnotou hmotnostného zlomku, pričom sme naďalej nechali spresňovať aj profilové parametre pôvodnej fázy. Tento postup sme uplatnili aj pre tretiu a štvrtú fázu. Celkový počet spresňovaných parametrov bol maximálne 26. Profilové parametre sme spresňovali v poradí škálovací faktor + nulový bod, W z $FWHM$, mriežkové parametre, teplotný faktor a v prípade C_3S aj prednostná orientácia (001).

Spresňovania sme ukončili, keď výpočet dosiahol konvergenciu, alebo keď sa hodnoty kritérií zhody (R_{wp} a R_B) v po sebe nasledujúcich cykloch významne nemenili.

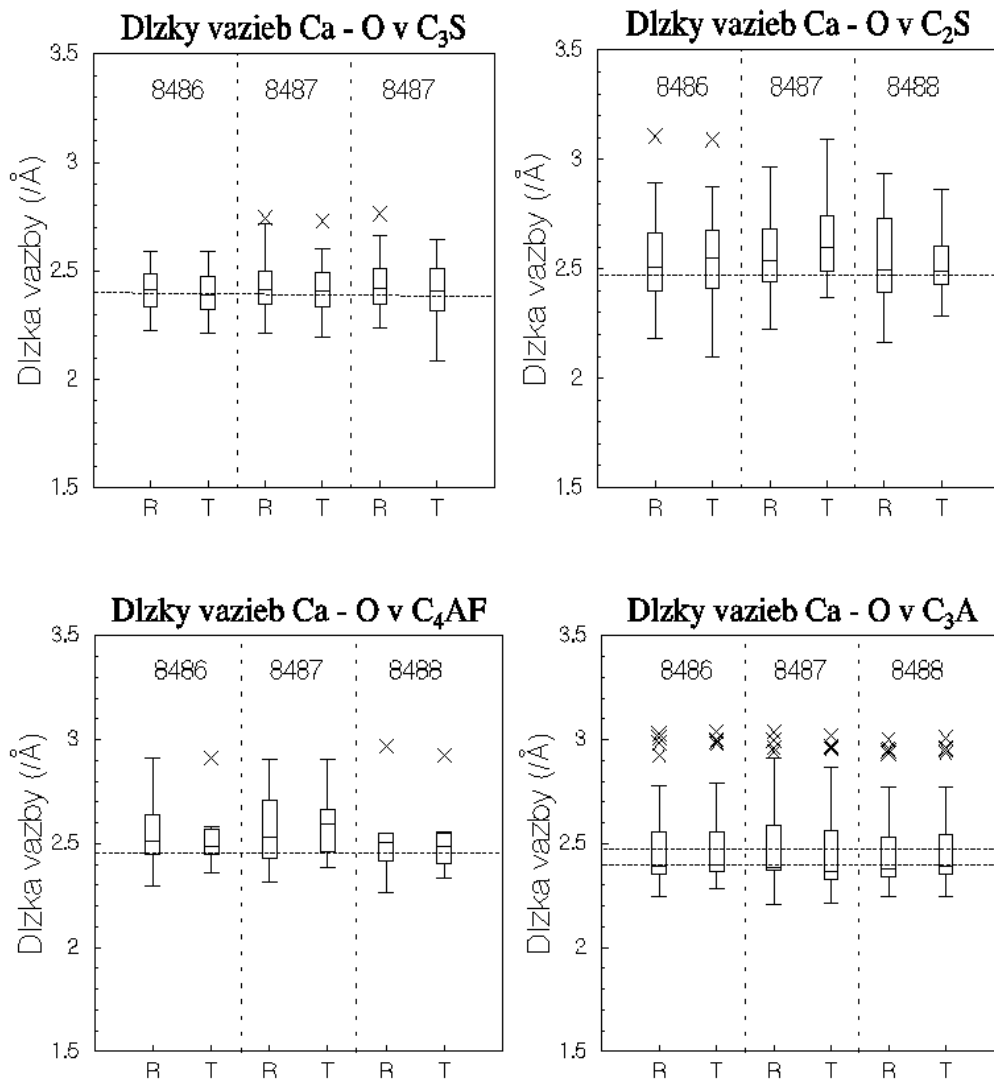
2.2 Spresňovanie atómových parametrov

Pri tomto spresňovaní sme použili súbory vzniknuté spresňovaním záznamov podľa postupu opísaného v predošlej kapitole. K týmto súborom sme pridali dodatočné geometrické odmedzenia - *restraints*, pre medziatómové vzdialenosti Ca - O, Si - O (kalciumsilikáty) a Ca - O, Al - O, Fe - O (kalciumalumináty, resp. kalciumaluminoferyty).

Parametre sme spresňovali v poradí škálovací faktor + nulový bod, W z $FWHM$, mriežkové parametre, frakčné atómové súradnice, izotropné teplotné faktory (skupinovo pre každý typ atómu), prednostná orientácia (len v prípade C_3S) a obsadzovacie faktory (len v prípade C_4AF).

Po spresnení všetkých uvedených parametrov sme pridali do vstupného súboru ďalšiu fázu. Spresňovanie sme ukončili štvrtou fázou. Celkový počet spresňovaných parametrov bol maximálne 149.

So zafixovanými atómovými parametrami spresňovali záznamy dvaja experimentátori, štruktúrne parametre



Obr. 1. Box & whisker grafy znázorňujúce vypočítané dĺžky väzieb Ca - O v slinkových mineráloch pre záznamy namerané na rôznych difraktometroch a vyhodnocované rozličnými postupmi. Vodorovnými prerušovanými čiarami sú znázornené očakávané hodnoty. *R* označuje výsledky meraní získaných na difraktometri s reflexnou geometriou, *T* označuje výsledky meraní získaných na difraktometri s transmisnou geometriou. Križikmi sú označené odľahlé hodnoty.

spresňoval jeden experimentátor. Na vizuálne posudzovanie stavu spresňovania sme použili program DMPLOT [6].

3. Výsledky

Očakávané a vypočítané hodnoty hmotnostných zastúpení slinkových minerálov v štandardných slinkoch 8486, 8487 a 8488 a hodnoty kritérií zhody R_{wp} sú uvedené v tabuľke 1. Vypočítané hodnoty hmotnostných zlomkov, relatívnych hmotnostných zastúpení a polšírok W z $FWHM$ pre štandardný slinok 8488 sú uvedené v tabuľkách 2 a 3. Box & whisker grafy znázorňujúce vypočítané dĺžky väzieb Ca - O, Si - O, Al - O a Fe - O v slinkových mineráloch pre záznamy namerané na rôznych difraktometroch a vyhodnocované rozličnými postupmi sú znázornené na obrázkoch 1 a 2.

4. Diskusia

Z výsledných hodnôt vypočítaných údajov vyplýva:

- pri spresňovaní frakčných atómových súradníc sme síce dosiahli oproti spresňovaniu so zafixovanými atómovými parametrami nižšiu hodnotu R_{wp} faktora (1-8 %), na správnosti stanovenia fázového zloženia štandardov sa to však významne neprejavilo,
- hodnoty Δw sú pre fázu s najväčším hmotnostným zastúpením (C_3S) mnohonásobne nižšie ako pre fázy s nižším hmotnostným podielom vo vzorkách,
- C_2S je stanovené s nižšou správnosťou (hodnota $\Delta w/w$ (očakávané) sa pohybuje okolo 50 %). Príčinou je pravdepodobne veľmi veľký prekryv jeho difrakcií s difrakciami C_3S ,



- v podobnom intervale sa pohybuje hodnota $\Delta w/w$ (očakávané) pre C_3A v štandardnom slinku 8487, kde je táto fáza zastúpená približne 13%-ným podielom. V zostávajúcich dvoch štandardoch (8486, 8488), v ktorých je hmotnostný podiel C_3A nižší (1, resp. 4 %) je aj správnosť určenia hmotnostného zastúpenia tejto fázy postatne nižšia,
- podobné výsledky ako v prípade C_3A v štandardných slinkoch 8486 a 8488 sme získali aj pre C_4AF .

5. Záver

V prípade všetkých štandardov sme s najväčšou správnosťou stanovili obsah C_3S . Správnosť stanovenia hmotnostného zastúpenia jednotlivých fáz klesala s ich klesajúcim zastúpením vo vzorkách.

Rozdiely od predpokladaného zloženia mohli byť spôsobené nerovnomerným zastúpením jednotlivých fáz v amorfnej časti vzoriek, prípadne prekryvom difrakcií.

Pri spresňovaní frakčných atómových súradníc sme dosiahli podobné hodnoty hmotnostných zlomkov slinkových fáz ako pri spresňovaní so zafixovanými polohami atómov.

Pretože doteraz sme sa pri porovnaní opierali len o predpokladané mineralogické zloženia zistené na základe chemickej analýzy, máme v ďalšom postupe naplánované stanoviť zloženia definovaných zmesí čistých fáz a zastúpenia amorfného podielu.

References

1. Rodriguez-Carvajal J.: FullProf98, LLB 1998 (osobná komunikácia)
2. Mumme W. G. : Crystal structure of tricalcium silicate from a Portland cement clinker and its application to quantitative XRD analysis, *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte* **4** (1995) 145-160.
3. Mumme W. G., Hill R. J., Bushnell - Wye G., Segnit E. R.: Rietveld crystal structure refinements, crystal chemistry and calculated powder diffraction data for the polymorphs of dicalcium silicate and related phases, *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen* **169** (1995) 35-68.

8488	w(%)		Δw (%)		$\Delta w/w(\text{expected}) \cdot 100$ (%)	
	ST	θ/θ	ST	θ/θ	ST	θ/θ
C_3S	60	70	5	-5	8	-8
C_2S	13	19	6	30	32	0
C_4AF	27	11	-15	2	-125	17
C_3A	0	1	4	3	100	75

Tabuľka 3. Výsledné hodnoty hmotnostných zlomkov slinkových fáz pre referenčný materiál 8488 získané spresňovaním atómových parametrov (ST - hodnoty spresňované pomocou záznamu nameraného difraktometrom na priechod, θ/θ - hodnoty spresňované pomocou záznamu nameraného difraktometrom na odraz, w - vypočítané hmotnostné zastúpenie fázy v štandarde, Δw - rozdiel medzi predpokladanou a vypočítanou hodnotou hmotnostného zlomku).

8486	Bez atómových parametrov				S atómovými parametrami		Očakávané hodnoty
	ST		θ/θ		ST	θ/θ	
	A	B	A	B			
C_3S	68	68	72	69	39	60	60
C_2S	12	12	14	15	38	14	24
C_4AF	19	19	13	15	23	16	13
C_3A	1	1	1	2	0	10	3
R_{wp} (%)	27	27	29	28	23	21	

8487	Bez atómových parametrov				S atómovými parametrami		Očakávané hodnoty
	ST		θ/θ		ST	θ/θ	
	A	B	A	B			
C_3S	74	67	65	71	67	63	76
C_2S	19	15	14	13	13	10	8
C_4AF	5	5	14	12	20	15	3
C_3A	3	14	6	3	0	12	13
R_{wp} (%)	25	22	21	21	19	15	

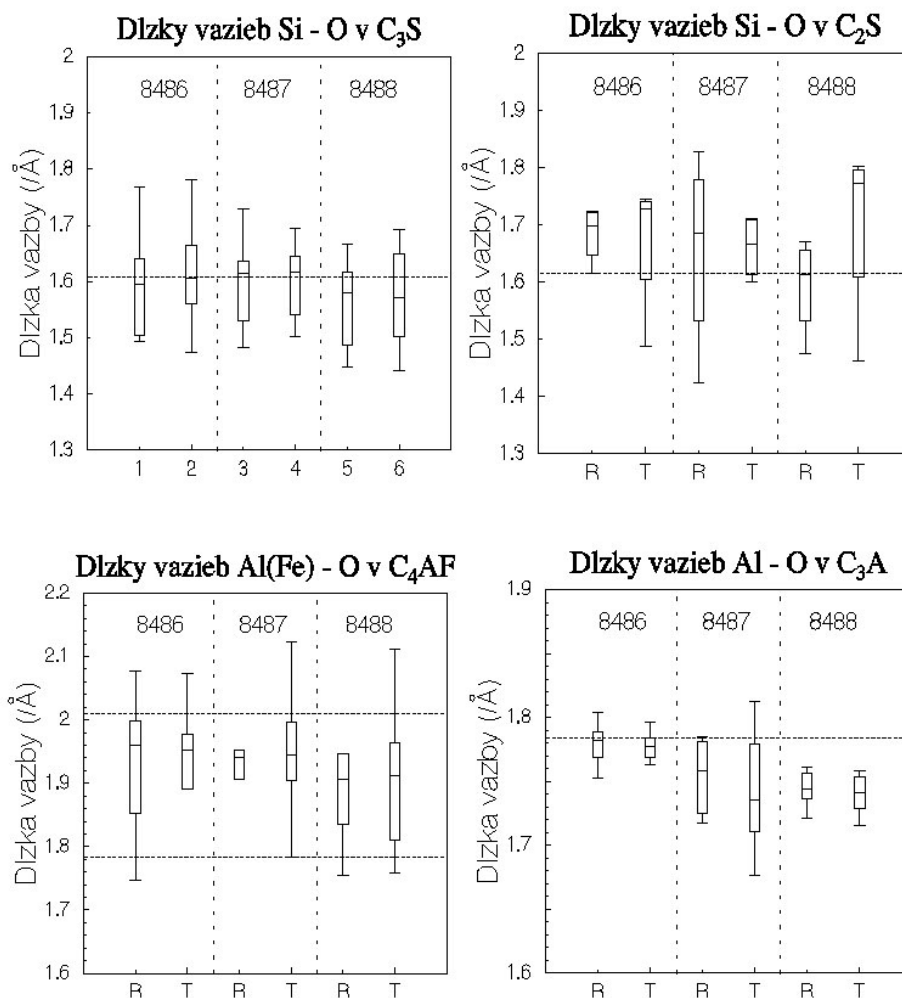
8488	Bez atómových parametrov				S atómovými parametrami		Očakávané hodnoty
	ST		θ/θ		ST	θ/θ	
	A	B	A	B			
C_3S	62	70	63	65	60	70	65
C_2S	10	16	21	15	13	19	19
C_4AF	26	14	14	7	27	10	12
C_3A	3	0	2	3	0	1	4
R_{wp} (%)	27	27	29	26	20	23	

Tabuľka 1. Očakávané a vypočítané hodnoty hmotnostných zastúpení slinkových minerálov v štandardných slinkoch 8486, 8487 a 8488 a hodnoty kritérií zhody R_{wp} (ST - hodnoty spresňované pomocou záznamu nameraného difraktometrom na priechod, θ/θ - hodnoty spresňované pomocou záznamu nameraného difraktometrom na odraz, A, B - označenie experimentátorov)

4. Colville A. A., Geller S.: Crystal structures of $Ca_2Fe_{1.43}Al_{0.57}O_5$ and $Ca_2Fe_{1.28}Al_{0.72}O_5$, *Acta Crystallographica* **B28** (1972) 3196-3200.
5. Mondal P., Jeffery J. W.: The crystal structure of tricalcium aluminate, $Ca_3Al_2O_6$, *Acta Crystallographica* **B24** (1968) 689-697.
6. Marciniak, H., Gierlotka, S., Palosz B.: Advanced graphics tools for the analysis of powder diffraction data. *In Collected Abstracts of the 4th European Powder Diffraction Meeting*, Chester 1995, 103.

8488	w(%)				$\Delta w(\%)$				$\Delta w/w(\text{expected}) * 100 (\%)$			
	ST _A	ST _B	θ/θ_A	θ/θ_B	ST _A	ST _B	θ/θ_A	θ/θ_B	ST _A	ST _B	θ/θ_A	θ/θ_B
C ₃ S	62	70	63	65	3	-5	2	0	5	-8	3	0
C ₂ S	10	16	21	15	9	3	-2	4	50	16	-11	21
C ₄ AF	26	14	14	7	-14	-2	-2	5	-117	-17	-17	42
C ₃ A	3	0	2	3	1	4	2	3	25	100	50	75

Tabuľka 2. Výsledné hodnoty hmotnostných zlomkov slinkových fáz pre referenčný materiál 8488 získané spresňovaním so zafixovanými atómovými parametrami (ST - hodnoty spresňované pomocou záznamu nameraného difraktometrom na priechod, θ/θ - hodnoty spresňované pomocou záznamu nameraného difraktometrom na odraz, A, B - označenie experimentátorov, w - vypočítané hmotnostné zastúpenie fázy v štandarde, Δw - rozdiel medzi predpokladanou a vypočítanou hodnotou hmotnostného zlomku)



Obr. 2. Box & whisker grafy znázorňujúce vypočítané dĺžky väzieb Si - O, Al - O a Fe - O v slinkových mineráloch pre záznamy namerané na rôznych difraktometroch a vyhodnocované rozličnými postupmi. Vodorovnými prerušovanými čiarami sú znázornené očakávané hodnoty. *R* označuje výsledky meraní získaných na difraktometri s reflexnou geometriou, *T* označuje výsledky meraní získaných na difraktometri s transmisnou geometriou.