

Wykorzystanie rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej do oceny stałości składu zestawu surowcowego do syntezy C3S

SŁOWA KLUCZOWE

dyfrakcja rentgenowska, spiekanie, homogeniczność zestawu, krzemian trójwapnia (C3S)

KEY WORDS

X-ray diffraction, sintering, homogeneity of raw material set, tricalcium silicate (C3S)

Lidia Ciołek*

l.ciolek@icimb.pl

Arkadiusz Gąsiński*

a.gasinski@icimb.pl

* Sieć Badawcza Łukasiewicz - Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych
Oddział Ceramiki i Betonów w Warszawie

STRESZCZENIE

W pracy przedstawiono badania odpowiednie do wytworzenia głównego składnika cementu portlandzkiego – krzemianu trójwapnia. Przeprowadzone badania obejmowały ujednorodnienie zestawu, ocenę stałości jego składu z wykorzystaniem rentgenowskiej analizy fazowej w połączeniu z metodą Rietvelda oraz wyniki XRD wytworzonego spieku. Zaprezentowane wyniki potwierdzają adekwatność przyjętych metod badawczych do wytworzenia jednorodnego spieku zawierającego alit (krzemian trójwapnia).

SUMMARY

The paper presents tests suitable for the production of the main component of Portland cement - tricalcium silicate. The tests carried out included homogenization of the batch of raw material sets, assessment of the constancy of its composition with the use of X-ray phase analysis in conjunction with the analysis of the results using the Rietveld method, and the XRD results of the sinter produced. The presented results confirm the adequacy of the adopted research methods for the production of a homogeneous sintered alite (tricalcium silicate).

WSTĘP

Krzemian trójwapnia (C3S) jest podstawowym składnikiem cementu portlandzkiego i dzięki posiadanej zdolności do hydratacji w środowisku wodnym głównym składnikiem cementów budowlanych. Za jednego z wynalazców cementu portlandzkiego uważa się Józefa Aspdina, który w 1824 roku opatentował sposób wytwarzania spoiwa z mieszaniny prażonego wapienia i gliny, pierwszy raz używając nazwy cement portlandzki, gdyż kolorem przypominał kamień z Portlandytu [1]. Badania ilościowe składu surowcowego dzięki wprowadzonym metodom badawczym, w tym wykorzystanie dyfrakcji promieni rentgenowskich na sieci przestrzennej kryształów, stworzyły podstawy nowoczesnej chemii cementu i jego zastosowań w różnych branżach. W układzie dwuskładnikowym CaO-SiO₂ występują cztery fazy dwuskładnikowe: wollastonit CaO•SiO₂, rankinit 3CaO•2SiO₂ oraz ortokrzemiany 2CaO•SiO₂ i 3CaO•SiO₂ [1]. Prowadząc syntezę C3S należy pamiętać o tym, że ortokrzemian trójwapnia 3CaO•SiO₂ topi się inkongruentnie i jest nietrwala w temperaturach niższych od 1250°C, ponadto podczas ochładzania ulega rozkładowi [1]. Natomiast w wyniku syntezy cementu portlandzkiego otrzymuje się zazwyczaj cztery fazy tworzące klinkier: alit o strukturze oksymonokrzanu wapnia Ca₃[SiO₄]O, belit stanowiący odmianę β-Ca₂[SiO₄] oraz glinian trójwapniowy-Ca₃[Al₂O₆] [2]. Cement portlandzki składa się ze zmielonego klinkieru i charakteryzuje się tym, że bardzo szybko reaguje z wodą, za co odpowiada głównie faza C3S. Dzięki wykazywanym właściwościom cement portlandzki stał się prototypem materiałów o specjalnych zastosowaniach, w tym biomateriałów do wstecznego wypełniania kanałów korzeniowych w endodoncji. W tego typu specjalistycznych zastosowaniach kluczowe jest stosowanie surowców o wysokiej czystości (cz.d.a.). Natomiast metoda dyfrakcji rentgenowskiej pozwala ocenić zarówno skład fazowy surowców, jak i finalne produkty syntezy termicznych. Dzięki nowoczesnym dyfraktometrom i oprogramowaniu możliwe jest przeprowadzanie wiarygodnych analiz ilościowych faz krystalicznych

przy wykorzystaniu np. metody Rietvelda.

Procesy technologiczne spiekania, w tym klinkieryzacja, w których prowadzone są reakcje między sproszkowanymi substratami, mają charakter reakcji w fazie stałej. Spiekanie ma znamiona konsolidacji [3] lub reakcji w fazie stałej z udziałem fazy ciekłej, tworzącej się na granicach ziaren. Warunkiem jest optymalny udział dodatków aktywujących, gdyż nadmierne ilości fazy ciekłej mogą pogorszyć właściwości mechaniczne, zwłaszcza w podwyższonej temperaturze [4]. Procesy dyfuzyjne podczas procesu spiekania, które doprowadzają do ujednorodnienia spieku, są stosunkowo powolne, dlatego też czasy spiekania, umożliwiające uzyskanie materiału jednorodnego, są długie. Podczas spiekania następują ilościowe i jakościowe zmiany na styku cząstek poddanych działaniu temperatury, a kinetyka zagęszczenia spieku i jego własności fizyko-chemiczne uwarunkowane są stopniem homogeniczności zestawu. Reakcje zachodzące na styku ziaren w dużym stopniu zależą od charakterystyki fizykochemicznej surowców oraz stopnia jednorodności zestawu surowcowego. Zastosowanie proszków o drobnym uziarnieniu i dobrze rozwiniętej powierzchni oraz podniesienie temperatury spiekania sprzyja lepszej homogenizacji wytwarzanego spieku. Dobra homogeniczność zestawu surowcowego o drobnym uziarnieniu składników zapewnia prawidłowy przebieg syntezy i właściwi skład spieku [5]. W przypadku krzemianu trójwapnia – 3CaO•SiO₂ postęp reakcji syntezy można śledzić poprzez analizę zmian zawartości w mieszaninie niezwiązanego tlenku wapnia. Zawartość tego składnika, zwanego popularnie „wolnym wapieniem”, początkowo rośnie szybko, w wyniku rozkładu węglanu wapnia, a następnie stopniowo maleje, w miarę powstawania nowych związków [1]. Jednak, aby reakcja spiekania mogła przebiec prawidłowo, niezbędne jest przygotowanie homogenicznego, jednorodnego zestawu.

Kontrola jakości zestawu ma na celu sprawdzenie dwóch cech: stałości składu oraz jego jednorodności. Przy pomocy sprawdzenia

stałości składu chemicznego można ustalić, czy skład chemiczny zestawu nie ulega zmianie, a więc czy wytworzony produkt końcowy będzie miał określony pożądany skład. Służyć temu mogą dokładne analizy ilościowe, jednak są to operacje pracochłonne i długotrwałe, stąd często stosuje się uproszczone metody analityczne. Natomiast kontrolę jednorodności zestawu przeprowadza się poprzez analizę próbek pobranych z różnych miejsc i głębokości, stosując podobne metody jak przy badaniu stałości składu chemicznego. Identyczność wyników świadczy o całkowitej jednorodności, natomiast rozbieżności – o większej lub mniejszej niejednorodności.

W procesie kontroli jakości surowców i produktów takich jak surowce ilaste, surowce cementowe, wyroby ceramiczne i cementy, rutynową metodą badania jest analiza składu chemicznego metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Metoda ta pozwala jednak określić wyłącznie skład chemiczny, bez określenia faz krystalicznych występujących w materiale. Odpowiednią metodą do ilościowego określenia obecności faz krystalicznych jest metoda dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na kryształach doprowadzonych do formy proszkowej (PXRD), w połączeniu z analizą wyników metodą Rietvelda [6,7]. Pierwszym krokiem w tej metodzie jest odpowiednie przygotowanie próbki materiału i zarejestrowanie dyfraktogramu. Dyfraktogram ten musi być odpowiednio wysokiej jakości, przez co należy rozumieć szeroki zakres kątowny rejestracji, niski krok pomiarowy (np. 0,01 stopnia) oraz długi czas zliczeń (co najmniej 1 s na krok – zależy to jeszcze od typu detektora). Należy też zadbać, by aparat był w optymalnej konfiguracji geometrycznej, co jest okresowo sprawdzane przez rejestrację normatywnej próbki wzorcowej wykonanej np. z Al_2O_3 . Przygotowanie preparatu polega na mechanicznym rozdrobieniu ziaren do takiej granulacji, by wielkość kryształów w ziarnie była nie większa od 5-10 mm. Zbyt duża granulacja próbki w konsekwencji oznacza mniej ziaren w preparacie, a dla zachowania diagnostycznych względnych intensywności pików dyfrakcyjnych od poszczególnych faz, kluczowa jest odpowiednio duża liczba kryształów. Należy tu zachować ostrożność, bo zbytne rozdrobnienie ziaren (poniżej 0,5 mm) spowoduje rozszerzenie i obniżenie pików dyfrakcyjnych, w skrajnym przypadku powodując amorfizację materiału i brak refleksów od faz krystalicznych. W przypadku niektórych produktów, jak np. pigmenty ceramiczne lub cementy, produkcyjny stopień rozdrobnienia wystarcza do przygotowania preparatu. Preparat przygotowany jest najczęściej przez zaprasowanie proszku w uchwycie do uzyskania równej powierzchni zgodniej z powierzchnią uchwytu. Szczególną uwagę należy poświęcić na ograniczenie uprzywilejowanego ułożenia ziaren w preparacie. Takiemu ułożeniu w szczególności podlegają np. ziarna minerałów ilastych o pokroju blaszkowym lub ziarna o pokroju pręcikowym i słupkowym (np. wollastonit, gips). Uprzywilejowane ułożenie powoduje zaburzenie względnych intensywności pików dla danej fazy, prowadząc nawet do zaniknięcia pików, które przy przypadkowym ułożeniu ziaren byłyby widoczne. Efekt ten może być zminimalizowany przez zmianę kształtu ziaren w procesie rozdrabniania, stosowanie nieco delikatniejszego nacisku przy prasowaniu preparatu lub zastosowania nacisku od strony spodniej podczas prasowania próbki. Kolejny bardzo ważny etap obejmuje rozpoznanie wszystkich faz krystalicznych występujących w próbce. Dokonuje się tego poprzez pomiar położenia i względnych wysokości pików dyfrakcyjnych. Współczesne oprogramowanie pozwala na dokonanie tego w sposób automatyczny, przez porównanie wykrytych pików do pików substancji zawartych w bazach danych takich np. jak komercyjna ICDD lub otwarta COD. W przypadku niewielkiej zawartości danej fazy (typowo poniżej 1 % wag.) konieczne może być wspomoczenie się dodatkowymi technikami, jak np. analizą chemiczną XRF lub mikroskopią skaningową SEM ze spektrometrią

rentgenowską EDS. Trzeci krok to wygenerowanie teoretycznego dyfraktogramu, opartego na znanych, opublikowanych modelach struktur krystalicznych. Najczęściej modele te, jak i inne parametry analizy, należy zmodyfikować, by finalnie zapewnić możliwie najlepszą zgodność dyfraktogramu teoretycznego do eksperymentalnego. Dodatkowo możliwe jest również modelowanie uprzywilejowanego ułożenia ziaren. Procedura udokładniania obejmuje minimalizowanie sumy ważonych kwadratów różnic pomiędzy dyfraktogramem eksperymentalnym a teoretycznym, punkt po punkcie dla całego dyfraktogramu. Pozwala to na określenie tak zwanego czynnika skali, który jest podstawą do oszacowania ilościowej zawartości faz krystalicznych w badanej próbce.

Celem pracy było wytworzenie spieku C3S z możliwie wysoką zawartością alitu, do wykorzystania w materiale dla endodoncji. oraz ocena homogeniczności zestawu surowcowego przy wykorzystaniu badań dyfrakcyjnych z analizą wyników metodą Rietvelda.

PRZYGOTOWANIE ZESTAWU SUROWCOWEGO I SYNTEZA C3S

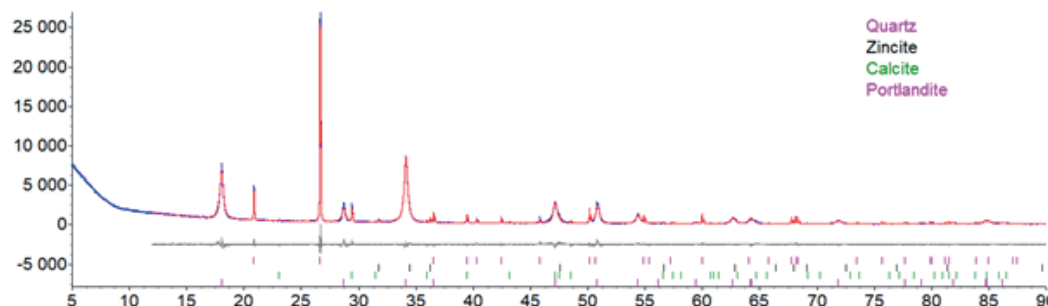
W celu przygotowania zestawu do wytworzenia spieku krzemianu trójwapienia o charakterze cementu portlandzkiego, opracowano skład chemiczny w układzie $CaO-SiO_2-Al_2O_3-ZnO$. W opracowanym składzie chemicznym odpowiednim do wytworzenia $3CaO \cdot SiO_2$ zamieniono 0,3% mas. SiO_2 taką samą ilością tlenku glinu aby zdefektować strukturę i podwyższyć reaktywność spieku [1] oraz wprowadzono 1% wag. ZnO w zamian za CaO. Do przygotowania zestawu zastosowano surowce: $CaCO_3$, $Ca(OH)_2$, SiO_2 , ZnO i Al_2O_3 o czystości cz.d.a. Po naważeniu ośmiu porcji zestawu surowcowego przeprowadzono homogenizację w porcelanowym młynku kulowym. Jeden wsad do młynka stanowiły dwie naważone porcje. Natomiast syntezę C3S przeprowadzono przez trzykrotne wygrzewanie w temperaturze 1480°C przez 6 godzin. Po każdym wygrzaniu produkt reakcji poddano rozdrobieniu w młynku kulowym.

ANALIZA XRD ZESTAWU SUROWCOWEGO METODĄ RIETVELDA

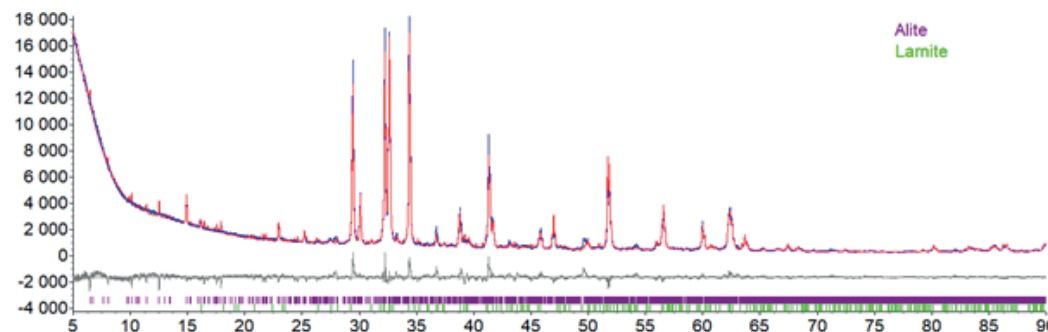
Próbki zestawów pobierano po 30 min homogenizacji w młynku kulowym z różnych miejsc, po trzy dla każdej serii (1.1, 1.2, 1.3), (2.1, 2.2, 2.3), (3.1, 3.2, 3.3), (4.1, 4.2, 4.3). Stopień homogenizacji każdej z otrzymanych czterech serii zestawu oceniono metodą Rietvelda. Otrzymane wyniki przeprowadzonej analizy ilościowej zamieszczono w tabeli 1.

Patrząc na średnie z uzyskanych wyników widzimy, że zestawy 2 i 3 mają bardzo zbliżony skład, czyli są najbardziej jednorodne. Od wartości uzyskanych dla tych zestawów odbiega analiza $Ca(OH)_2$ i $CaCO_3$ dla zestawów 1 i 4, przy czym nie zaobserwowano takiej samej zależności. W zestawie 1 oceniona zawartość $Ca(OH)_2$ była najniższa, a $CaCO_3$ najwyższa, spośród badanych próbek. Natomiast w zestawie 4 zaobserwowano wynik odwrotny, czyli zawartość $Ca(OH)_2$ była najwyższa, a $CaCO_3$ najniższa. Otrzymany wynik świadczy o błędnie wprowadzonym zastosowaną metodą homogenizacji. Pierwszy zestaw był wsadem do czystego młynka, co spowodowało oblepienie mielników surowcami z zestawu, w tym w największym stopniu $Ca(OH)_2$.

Na rysunku 1. udokumentowano dyfraktogram eksperymentalny i teoretyczny, uzyskany przy zastosowaniu modeli struktur krystalicznych dla wykrytych faz: kwarcu, cynkitu, kalcytu i portlandytu. Zastosowano modele struktur krystalicznych z bazy COD [8], dla portlandytu ($Ca[OH]_2$), kalcytu ($CaCO_3$), kwarcu (SiO_2) i cynkitu (ZnO).



Rys. 1. Dopasowanie dyfraktogramu teoretycznego do eksperymentalnego dla próbki mieszaniny surowców do syntezy spieku C3S



Rys. 2. Dopasowanie dyfraktogramu teoretycznego do eksperymentalnego dla spieku C3S



Lidia Ciołek

Absolwentka Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH. Jako pracownik Zakładu Biomateriałów Ł-ICiMB aktywnie uczestniczy w projektowaniu, wytwarzaniu i ocenie właściwości biomateriałów dla stomatologii, otolaryngologii i ortopedii. Szczególne miejsce wśród naukowych zainteresowań zajmują bioszkła o działaniu antybakteryjnym.

Tab. 1. Wyniki badań ilościowych otrzymanych metodą Rietvelda dla faz krystalicznych obecnych w mieszaninie zestawu surowcowego.

Nr zestawu	Oznaczenie próbek	Ca(OH) ₂ Portlandyt	SiO ₂ Kwarc	ZnO Cynkit	CaCO ₃ Kalcyt
1	4.1	59,13	31,19	0,76	8,93
	4.2	59,64	29,69	0,73	9,94
	4.3	60,34	31,88	0,76	7,02
	średnia	59,70	30,92	0,75	8,63
2	2.1	70,24	24,75	0,86	4,15
	2.2	63,96	28,17	0,73	7,14
	2.3	68,36	25,65	0,76	5,22
	średnia	67,52	26,19	0,78	5,50
3	3.1	69,88	25,26	0,78	4,08
	3.2	67,29	25,84	0,76	6,11
	3.3	65,02	28,81	0,72	5,45
	średnia	67,40	26,64	0,75	5,21
4	1.1	69,03	26,50	0,75	3,72
	1.2	67,54	26,76	0,74	4,96
	1.3	69,75	25,68	0,81	3,77
	średnia	68,77	26,31	0,77	4,15

Na rysunku 2. zaprezentowano wyniki najlepszego z uzyskanych spieków po syntezie. Główną fazą jest alit (C3S) – ok. 90%, dodatkowo występuje larnit (C2S) w ilości 10%. Są to fazy o różnych właściwościach, korzystne dla właściwości materiału jest, by zawartość alitu była możliwie najwyższa.

PODSUMOWANIE

Zaprezentowane wyniki potwierdzają przydatność rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej z analizą wyników metodą Rietvelda, podczas

wytwarzania zestawu i spieku krzemianu trójwapnia. Uzyskane dane świadczą o występowaniu efektów podczas homogenizacji surowców, które doprowadzić mogą do lokalnych zmian homogeniczności zestawu surowcowego, szczególnie przy zastosowaniu metody ujednorodniania w młynie kulowym. Efekty takie są szczególnie widoczne podczas badań laboratoryjnych lub produkcyjnych, przy niewielkich seriach zestawów. Wykrywanie takich błędów może mieć kluczowe znaczenie dla projektowania składu fazowego np. wyrobów ceramicznych lub cementowych. Uzyskany dyfraktogram spieku C3S z wysoką zawartością alitu świadczy o prawidłowych założeniach podczas projektowania składu chemicznego zestawu.

LITERATURA

- [1] Kurdowski W., *Chemia cementu i betonu*, Wydawnictwo Polski Cement, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010
- [2] <https://winntbg.bg.agh.edu.pl/rozprawy2/10800/full10800.pdf>
- [3] Wojciechowski K., Lach R., Bućko M.M., *Konsolidacja proszków tlenku glinu z wykorzystaniem reakcji hydrolizy azotku glinu*, „Materiały Ceramiczne” 2015, Vol. 67, nr 4, s. 400–406
- [4] Dziubak C., *Intensyfikacja procesu spiekania tworzyw ceramicznych – przegląd*, Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, 2017, Nr 30, 7-56
- [5] Dziubak C., *Wady i zalety mieszania „na sucho” zestawu surowcowego niebieskozielonych spinelowych pigmentów ceramicznych z udziałem kobaltu*, SiC, 2018/6, 6-11
- [6] Stutzman P.E., Fen P., Bullard J.W., *Phase analysis of portland cement by combined quantitative X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy*, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, (2016), 121, 47-107
- [7] Walenta G., Fullmann T., *Advances in quantitative XRD analysis for clinker, cements, and cementitious additions*, Powder Diffraction 2004, 19 (1), 40-44
- [8] Vaitkus, A., Merkys, A. & Gražulis, S., *Validation of the Crystallography Open Database using the Crystallographic Information Framework*, Journal of Applied Crystallography, 2021, 54(2)