

**Uniwersytet Śląski – Instytut Chemii – Zakład Krystalografii
Laboratorium z Krystalochemii**

**Zastosowanie dyfrakcji rentgenowskiej w analizie jakościowej
materiałów budowlanych.**

Analiza jakościowa materiału budowlanego.

2 godz.

Cel ćwiczenia: Zapoznanie się z problematyką związaną z identyfikacją substancji wielofazowej i mieszaniną substancji.

Aparatura: komputer PC, program Origin, dostęp do bazy danych dyfrakcyjnych ICDD-PDF2, dyfraktogramy cementu i klinkieru.

Wprowadzenie

Materiały budowlane i ich parametry techniczne zmieniały się na przestrzeni lat. Coraz bardziej zaawansowane konstrukcje oraz wymagania ekonomiczne czy środowiskowe są motorem działań badawczych. Więcej uwagi poświęca się powtórnemu wykorzystaniu materiałów. Efektem takiego podejścia jest konieczność posilkwania się nowoczesnym instrumentarium, by jak najdokładniej poznać właściwości fizykochemiczne nowych i przetwarzanych składników oraz produktów podlegających wbudowaniu [1].

Czym jest cement?

Cement jest podstawowym materiałem we wszystkich rodzajach budownictwa. Stosowany jest: w postaci zaprawy do łączenia elementów, jako podstawowy składnik mieszanki betonowej, do produkcji betonowych elementów prefabrykowanych, wielkogabarytowych konstrukcji monolitycznych, dachówek, pustaków, itp. Dzięki swoim właściwościom cement jest praktycznie wszechobecny - domy, biurowce, ulice, mosty, zapory, tunele, lotniska drogi, chodniki. Jest to spoiwo hydrauliczne, co oznacza, że proces jego twardnienia może przebiegać również pod wodą.

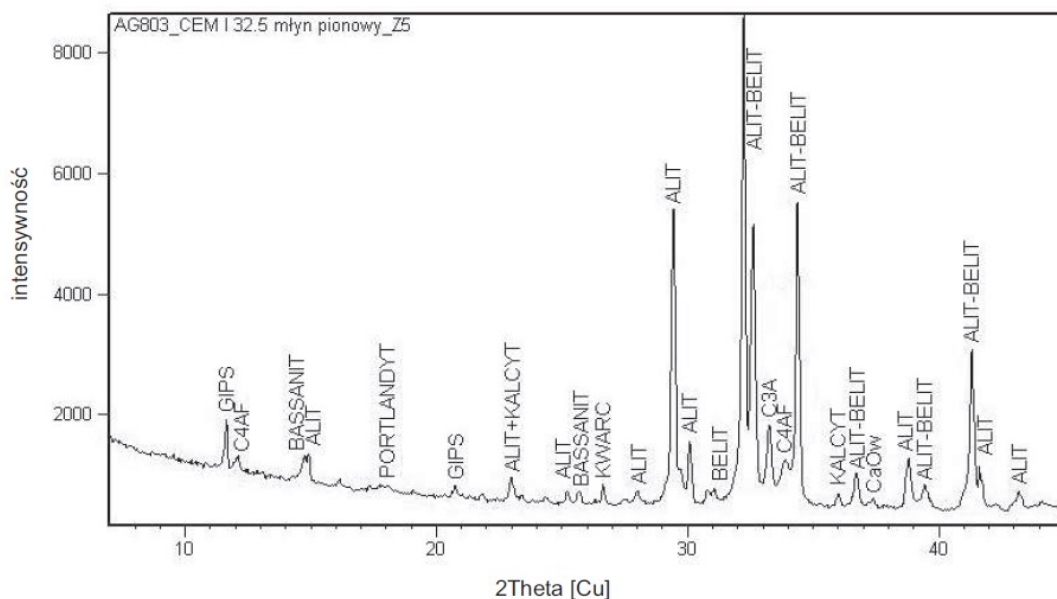
Uzyskiwany przez wypał w piecu cementowym w wysokiej temperaturze takich surowców jak: wapień, wapień marglisty, margiel, glina czy iłółpek, klinkier cementowy jest półproduktem do produkcji cementu.

Cement portlandzki czysty uzyskuje się przez przemiał klinkieru cementowego z gipsem w młynach cementu. Dodatek gipsu reguluje czas wiązania (twardnienia) cementu, ponieważ bez obecności siarczanów podczas hydratacji (reakcje minerałów klinkierowych z wodą) twardnienie cementu odbywałoby się za szybko prawie natychmiast po zarobieniu cementu z wodą.

Podstawowe tlenki, z których zbudowany jest klinkier to: CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ - czyli powszechnie występujące w przyrodzie.

Związki te podczas procesu wypału w piecu pod wpływem wysokiej temperatury reagują ze sobą tworząc podstawowe fazy (minerały) klinkierowe. Są nimi: krzemian trójwapniowy Ca₃SiO₅ - tzw. alit o wzorze technologicznym (C₃S), krzemian dwuwapniowy Ca₂SiO₄ - tzw. belit (C₂S), glinian trójwapniowy Ca₃Al₂O₆ - tzw. celit (C₃A), glinożelazian czterowapniowy Ca₄Al₂Fe₂O₁₀ - tzw. braunmilleryt (C₄AF) [2].

SKŁAD KLINKIERU PORTLANDZKIEGO				
FAZOWY		CHEMICZNY (TLENKOWY)		
C ₃ S (3CaO·SiO ₂) alit	55-65%	CaO	63-68%	TLENKI PODSTAWOWE
βC ₂ S (β2CaO·SiO ₂) belit	15-25%	SiO ₂	20-24%	
C ₃ A (3CaO·Al ₂ O ₃) faza glinianowa	8-10%	Al ₂ O ₃	4-7%	
C ₄ AF (4CaO·Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃) faza glinożelazianowa	8-10%	Fe ₂ O ₃	2-4%	
Siarczany alkaliów: Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄ , KNa(SO ₄) ₂		MgO	poniżej 5%	TLENKI AKCESORYCZNE
glinian dwunastowapniowy C ₁₂ A ₇		K ₂ O	0,1÷3%	
nie związany CaO		Na ₂ O		
peryklaz MgO		SO ₃		
nie związana krzemionka		TiO ₂	0,2÷0,3%	
anhydryt CaSO ₄		Mn ₂ O ₃		
γC ₂ S		P ₂ O ₅		
faza szklista				



Rys. 1. Dyfraktogram cementu CEM I 32,5R z młyna pionowego [3]

Wykonanie ćwiczenia

1. Za pomocą programu Origin otworzyć dyfraktogram cementu (dyfraktogram_cement), w zakresie kątowym 10 – 120°, a następnie dla każdej linii dyfrakcyjnej odczytać wartości kąta 2θ, intensywność linii oraz obliczyć odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} za pomocą równania Bragga [2]:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

przyjmując $n = 1$, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$

Dane zapisać w tabeli (wzór Tabela 1).

2. Porównując wartości kątów 2θ odczytanych z dyfraktogramu dla każdej linii dyfrakcyjnej oraz wartości 2θ zamieszczone w kartach identyfikacyjnych pobranych z bazy ICDD PDF2, przypisać każdą linię dyfrakcyjną do odpowiedniej substancji. Wyniki zapisać w tabeli 1.

Tabela 1. Wyznaczony skład fazowy dla cementu w oparciu o dane z bazy ICDD

Nr linii dyfrakcyjnej	2θ [°] z ICDD	2θ [°] wyznaczone	θ [°]	d_{hkl} [Å] z ICDD	d_{hkl} [Å] wyznaczone	substancja

3. W oparciu o wykonaną analizę jakościową podać skład fazowy cementu.
4. W programie Origin otworzyć dyfraktogram klinkieru (dyfraktogram_klinkier) w zakresie kątowym $10 - 120^\circ$, a następnie wykonać analizę jakościową zgodnie z punktami 1 – 3.
5. Podać skład fazowy klinkieru.

Literatura:

1. G. Bajorek, B. Kalukin, M. Kiernia-Hnat, „Instrumentalne metody analiz chemicznych materiałów budowlanych w ujęciu normowym”, Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, 2014, 9, 7 – 14.
2. L. Czarnecki, T. Broniewski, O. Henning, Chemia w budownictwie, Arkady, Warszawa 2010
3. T. Baran, P. Pichniarczyk, „Badania cementów portlandzkich produkowanych w różnych systemach mielenia”, Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych, 2011, R.4, nr 8, 114 – 125.
4. International Centre for Diffraction Data. PDF-2; ICDD: Newtown Square, PA, USA, 2008.
5. Z. Bojarski, E. Łągiewka „Rentgenowska analiza strukturalna” PWN Warszawa 1988.

Karty identyfikacyjne wybranych materiałów budowlanych pobrane z bazy

ICDD PDF 2

00-001-1029

Apr 17, 2018 11:26 AM (Iza Jendrzewska)

Status Alternate QM: Indexed (I) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ca₂ Si O₄
 Weight %: Ca46.54 O37.15 Si16.31 Atomic %: Ca28.57 O57.14 Si14.29 Compound Name: Calcium Silicate
 Common Name: γ-Ca₂ Si O₄

Radiation: MoKα1 λ: 0.7093Å Reference: Hanawalt et al. Anal. Chem. 10, 475 (1938).

SYS: Orthorhombic SPGR: Pmnb (62) AuthCellVol: 386.98 Z: 4.00
 Author's Cell [AuthCell-a: 6.78Å AuthCell-b: 11.28Å AuthCell-c: 5.06Å AuthCellVol: 386.98Å³]
 Dcalc: 2.956g/cm³ SS/FOM: F(30) = 3.6(0.060, 141) Reference: Ibid.

Space Group: Pmnb (62) Z: 4.00 Molecular Weight: 172.24
 Crystal Data [XtlCell-a: 6.780Å XtlCell-b: 11.280Å XtlCell-c: 5.060Å XtlCell.α: 90.00° XtlCell.β: 90.00°
 XtlCell.γ: 90.00° XtlCellVol: 386.98Å³] Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.6011 c/b: 0.4486]
 Reduced Cell [RedCell-a: 5.060Å RedCell-b: 6.780Å RedCell-c: 11.280Å RedCell.α: 90.00°
 RedCell.β: 90.00° RedCell.γ: 90.00° RedCellVol: 386.98Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: oP28.00 Prototype Structure: Mg₂ Si O₄ Prototype Structure (Alpha Order): Mg₂ O₄ Si
 LPF Prototype Structure: Mg₂ [Si O₄], oP28,62 LPF Prototype Structure (Alpha Order): Mg₂ O₄ Si
 Subfile(s): Alternate Pattern, Cement and Hydration Product, Forensic, Inorganic Last Modification Date: 01/29/2008
 Cross-Ref PDF #'s: 00-031-0297 (Alternate), 00-049-1672 (Primary), 04-006-8894

Database Comments: Additional Patterns: See PDF 00-049-1672. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-001-1029 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
15.8122	5.600000	8	0	2	0		40.2263	2.240000	5	2	3	1		66.2270	1.410000	5	0	8	0	
20.5421	4.320000	24	1	2	0		41.3834	2.180000	6	1	2	2		72.6722	1.300000	3	5	1	1	
21.9281	4.050000	6	1	0	1		44.8318	2.020000	6	2	0	2		74.6765	1.270000	3	3	7	1	
23.3904	3.800000	24	1	1	1		47.8337	1.900000	48	2	2	2		76.0819	1.250000	9	2	5	3	
26.3461	3.380000	9	2	0	0		50.6730	1.800000	32	3	3	1		77.5470	1.230000	5	0	8	2	
29.6547	3.010000	48	0	3	1		52.2282	1.750000	20	2	5	1		81.5032	1.180000	2	1	3	4	
30.9161	2.890000	9	2	2	0		54.5807	1.680000	20	0	5	2		83.2164	1.160000	9	2	2	4	
32.6546	2.740000	100	2	1	1		56.4018	1.630000	28	1	5	2		85.9477	1.130000	9	6	0	0	
34.4664	2.600000	6	1	4	0		60.4574	1.530000	8	0	7	1		89.9309	1.090000	6	1	5	4	
35.7432	2.510000	9	2	2	1		61.7969	1.500000	6	1	3	3		90.9954	1.080000	2	3	8	2	
36.8047	2.440000	6	0	4	1		63.2018	1.470000	9	1	6	2		99.3973	1.010000	3	4	1	4	
38.7825	2.320000	6	1	1	2		64.6766	1.440000	5	3	6	0		106.7150	0.960000	3	5	7	2	

00-011-0124

Apr 17, 2018 11:36 AM (Iza Jendrzewska)

Status Deleted **QM:** Blank (B) **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Ca₄Al₂Fe₂O₃ · 3 O₁₀
Weight %: Al11.10 Ca32.99 Fe22.98 O32.92 **Atomic %:** Al11.11 Ca22.22 Fe11.11 O55.56
Compound Name: Calcium Aluminum Iron Oxide **Mineral Name:** Brownmillerite, syn

Reference: Midgley, H. Mag. Concrete Res. Mar, (1957).

SYS: Orthorhombic **SPGR:** Pcmn (62) **AuthCellVol:** 432.06 **Z:** 2.00
Author's Cell [AuthCell-a: 5.58Å AuthCell-b: 14.5Å AuthCell-c: 5.34Å AuthCellVol: 432.06Å³]
Dcalc: 3.735g/cm³ **SS/FOM:** F(24) = 3.2(0.072, 103) **Reference:** Ibid.

Space Group: Pcmn (62) **Z:** 2.00 **Molecular Weight:** 485.97
Crystal Data [XtlCell-a: 5.580Å XtlCell-b: 14.500Å XtlCell-c: 5.340Å XtlCell.α: 90.00° XtlCell.β: 90.00° XtlCell.γ: 90.00° XtlCellVol: 432.06Å³] **Crystal Data Axial Ratio [a/b: 0.3848 c/b: 0.3683]**
Reduced Cell [RedCell-a: 5.340Å RedCell-b: 5.580Å RedCell-c: 14.500Å RedCell.α: 90.00° RedCell.β: 90.00° RedCell.γ: 90.00° RedCellVol: 432.06Å³]

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: oP36.00 **Prototype Structure:** Ca₂Fe₂O₅ **Prototype Structure (Alpha Order):** Ca₂Fe₂O₅
LPF Prototype Structure: Ca₂Fe₂O₅, oP36,62 **LPF Prototype Structure (Alpha Order):** Ca₂Fe₂O₅
Subfile(s): Deleted Pattern, Forensic, Inorganic, Mineral Related (Mineral, Synthetic) **Last Modification Date:** 01/29/2008
Cross-Ref PDF #'s: 00-010-0032 (Deleted), 00-030-0226 (Primary), 04-002-2560, 04-008-6822

Database Comments: Additional Patterns: To replace 00-010-0032. Deleted Or Rejected By: Deleted by 00-030-0226. Unit Cell Data Source: Powder Diffraction.

00-011-0124 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
12.2148	7.240000	50	0	2	0		40.9902	2.200000	30	2	3	1		60.4574	1.530000	40	3	0	2	
24.5024	3.630000	30	0	4	0		41.9880	2.150000	30	0	4	2		61.3437	1.510000	10	2	6	2	
26.2671	3.390000	10	1	2	1		44.3688	2.040000	60	2	4	1		61.7969	1.500000	20	0	8	2	
32.2912	2.770000	80	2	0	0		47.3049	1.920000	80	2	1	2		64.1770	1.450000	10	0	10	0	
33.5357	2.670000	70	0	0	2		48.9289	1.860000	20	2	2	2		65.7011	1.420000	10	3	6	1	
34.0612	2.630000	100	0	1	2		50.3734	1.810000	40	0	8	0		67.3054	1.390000	20	1	6	3	
34.8816	2.570000	20	1	5	0		52.8785	1.730000	20	2	6	1		70.7826	1.330000	10	0	1	4	
36.9617	2.430000	10	2	1	1		58.7631	1.570000	40	1	7	2		71.4009	1.320000	20	2	8	2	

00-001-0941

Apr 17, 2018 11:39 AM (Iza Jendrzewska)

Status Deleted **QM:** Low-Precision (O) **Pressure/Temperature:** Ambient **Chemical Formula:** Ca₃(P O₄)₂
Weight %: Ca38.76 O41.26 P19.97 **Atomic %:** Ca23.08 O61.54 P15.38 **Compound Name:** Calcium Phosphate Oxide

Radiation: MoKα1 **λ:** 0.7093Å **Intensity:** Densitometer **Reference:** Hanawalt et al. Anal. Chem. 10, 475 (1938).

Reference: Ibid.

Molecular Weight: 310.18 **Crystal Data [XtlCellVol: 0.00Å³]**

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfile(s): Deleted Pattern, Inorganic **Last Modification Date:** 01/29/2008

Database Comments: Deleted Or Rejected By: Delete: Post parcel of February 2, 1958. General Comments: Two stable forms.

00-001-0941 (Fixed Slit Intensity) - Cu Kα1 1.54056Å

2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2θ	d(Å)	I	h	k	l	*
13.4044	6.600000	10					43.2530	2.090000	15					65.7011	1.420000	7				
17.0372	5.200000	15					44.8318	2.020000	15					67.3054	1.390000	5				
21.6041	4.110000	10					46.7880	1.940000	31					71.4009	1.320000	3				
25.6510	3.470000	20					47.8337	1.900000	25					75.3720	1.260000	10				
27.6807	3.220000	63					49.7851	1.830000	15					77.5470	1.230000	5				
30.9161	2.890000	100					50.9762	1.790000	15					80.6759	1.190000	5				
32.1719	2.780000	15					52.5512	1.740000	50					83.2164	1.160000	5				
34.1952	2.620000	75					54.2311	1.690000	10					85.9477	1.130000	15				
35.3070	2.540000	10					56.0274	1.640000	8					88.8950	1.100000	5				
37.1200	2.420000	15					57.1665	1.610000	10					93.2174	1.060000	3				
39.6722	2.270000	20					59.1774	1.560000	22					95.5745	1.040000	7				
40.9902	2.200000	15					63.2018	1.470000	5					98.0818	1.020000	5				

00-001-0999

Apr 17, 2018 11:41 AM (Iza Jendrzewska)

Status Deleted QM: Blank (B) Pressure/Temperature: Ambient Chemical Formula: Ca S O4 ·0.5 H2 O
 Weight %: Ca27.61 H0.69 O49.60 S22.09 Atomic %: Ca13.33 H13.33 O60.00 S13.33
 Compound Name: Calcium Sulfate Hydrate Oxide Common Name: Plaster of Paris

Radiation: MoK α 1 λ : 0.7093Å Intensity: Densimeter Reference: Hanawalt et al. Anal. Chem. 10, 475 (1938).

SYS: Hexagonal AuthCellVol: 246.95 Z: 3.00
 Author's Cell [AuthCell-a: 6.76Å AuthCell-c: 6.24Å AuthCellVol: 246.95Å³] Dcalc: 2.928g/cm³
 Dmeas: 2.58g/cm³ SS/FOM: F(25) = 1.6(0.171, 93) Reference: The Structure of Crystals, 1st Ed.

Z: 3.00 Molecular Weight: 145.15
 Crystal Data [XtlCell-a: 6.760Å XtlCell-b: 6.760Å XtlCell-c: 6.240Å XtlCell. α : 90.00° XtlCell. β : 90.00°
 XtlCell. γ : 120.00° XtlCellVol: 246.95Å³] Crystal Data Axial Ratio [c/a: 0.9231]
 Reduced Cell [RedCell-a: 6.240Å RedCell-b: 6.760Å RedCell-c: 6.760Å RedCell. α : 120.00°
 RedCell. β : 90.00° RedCell. γ : 90.00° RedCellVol: 246.95Å³]

$\pi\omega\beta$: =1.55 $\epsilon\gamma$: =1.57 Sign: =+

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Pearson: h?22.50 Pearson w/o H: h?19.5 Subfile(s): Deleted Pattern, Inorganic
 Last Modification Date: 01/29/2008

Database Comments: Color: Colorless. Deleted Or Rejected By: Delete: Post parcel of August 8, 1958.

00-001-0999 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
14.7520	6.000000	40	1	0	0		60.4574	1.530000	4	2	1	3		85.9477	1.130000	2	3	2	3	
25.5761	3.480000	30	1	1	0		63.2018	1.470000	2	4	0	0		92.0904	1.070000	2	4	0	4	
29.7558	3.000000	60	1	1	1		64.1770	1.450000	2	3	1	2		95.5745	1.040000	2	0	0	6	
31.9359	2.800000	100	1	0	2		69.5811	1.350000	2	3	2	0		99.3973	1.010000	2	2	2	5	
38.4380	2.340000	2	1	1	2		72.6722	1.300000	8	2	2	3		100.7580	1.000000	2	5	1	2	
42.4011	2.130000	18	2	0	2		75.3720	1.260000	4	4	1	1		106.7150	0.960000	2	4	3	0	
49.2109	1.850000	60	3	0	1		76.8067	1.240000	4	3	2	2		113.7040	0.920000	2	4	3	2	
52.5512	1.740000	2	1	1	3		79.0768	1.210000	2	3	0	4								
54.2311	1.690000	10	2	2	0		84.1045	1.150000	4	5	0	1								

00-002-0234

Apr 17, 2018 11:43 AM (Iza Jendrzewska)

Status Deleted QM: Low-Precision (O) Pressure/Temperature: Ambient
 Chemical Formula: Al2 O3 ·2 Si O2 ·x H2 O Weight %: Al22.47 H0.84 O53.30 Si23.39
 Atomic %: Al14.29 H14.29 O57.14 Si14.29 Compound Name: Aluminum Silicate Hydrate Mineral Name: Halloysite

Radiation: MoK α 1 λ : 0.7093Å Reference: Nagelschmidt. Z. Kristallogr. 87, 131 (1934).

AuthCellVol: 0.00 Author's Cell [AuthCellVol: 0.00Å³] Dmeas: 2.14g/cm³ Reference: Ibid.

Molecular Weight: 240.15 Crystal Data [XtlCellVol: 0.00Å³]

$\pi\omega\beta$: =1.490 Reference: Alexander et al. 28, 1 (1943)

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Subfile(s): Deleted Pattern, Inorganic, Mineral Related (Mineral) Last Modification Date: 01/29/2008

Database Comments: Color: Colorless. Deleted Or Rejected By: Delete: Berry parcel of September 3, 1957. Sample Source or Locality: Specimen from Grube Maria, Beuthen, Upper Silesia. Structures: Reference reports monoclinic.

00-002-0234 (Fixed Slit Intensity) - Cu K α 1.54056Å

2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*	2 θ	d(Å)	I	h	k	l	*
11.8214	7.480000	10					34.6037	2.590000	80					62.2582	1.490000	80				
20.0725	4.420000	100					40.6045	2.220000	20					73.3271	1.290000	40				
23.9008	3.720000	60					53.8863	1.700000	60					76.8067	1.240000	40				

