



Научно-исследовательский институт  
Строительных материалов и технологий

СМИТ

# Рентгенофазовый анализ многофазового гипса

НИИ «Строительных материалов и технологии» МГСУ

**Еремин Алексей Владимирович**

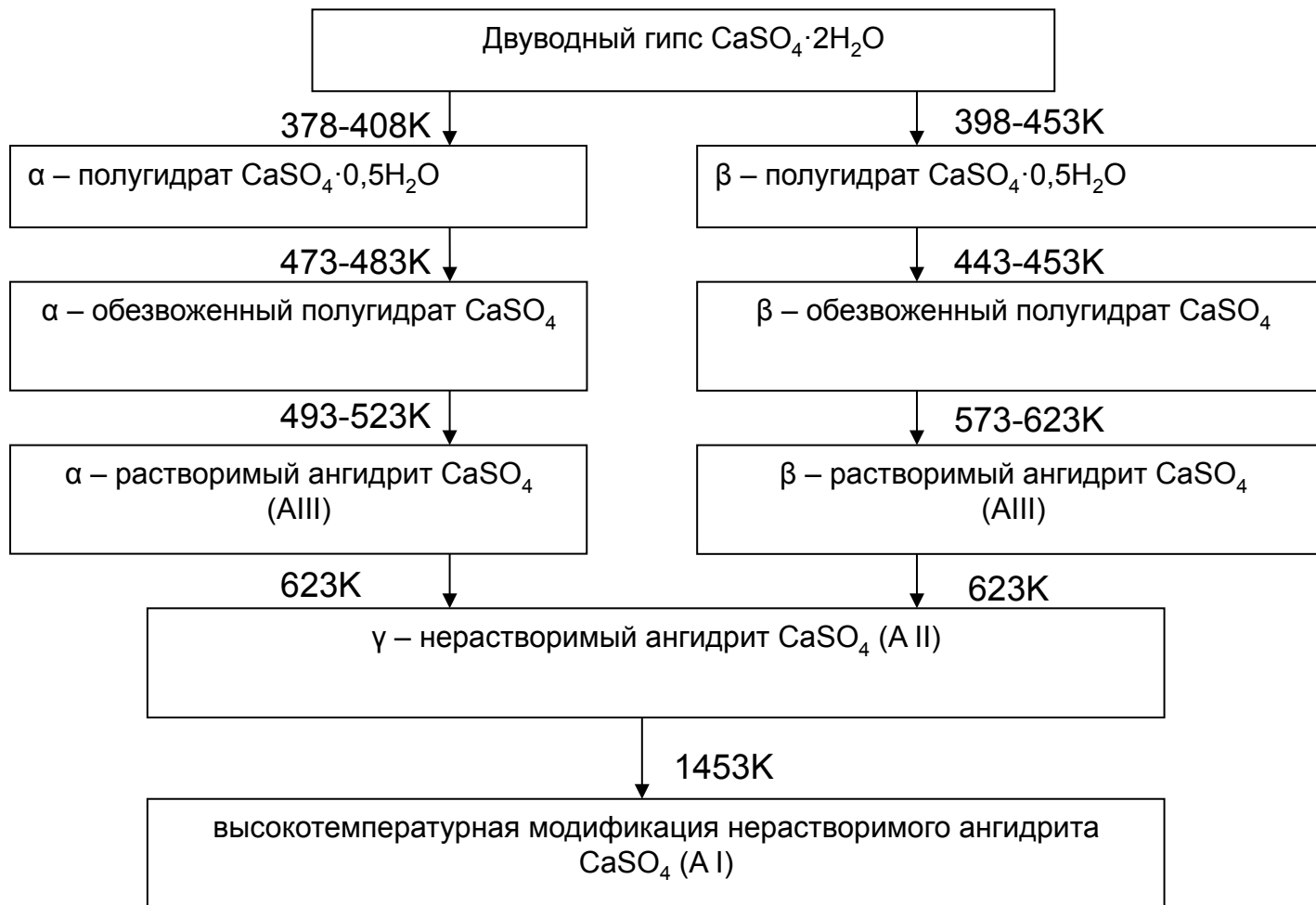
Преимущества технологий производства гипсовых вяжущих во вращающихся печах и печах кипящего слоя:

- сокращение энергозатрат на производство;
- высокая производительность (до 40 т/час);
- непрерывность процесса.

Недостатки:

- Фазовый состав получаемого гипса не стабилен и может изменяться даже в рамках одной партии.

# Классификация кристаллических фаз системы $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$



*По классификации, разработанной Л.Г.Бергом и Д.С.Белянкиным*

Не стабильность фазового состава приводит к:

- Не стабильности сроков схватывания;
- Неравномерности твердения (очаговое схватывание);
- Трещинообразованию;
- Не предсказуемости работы с модифицирующими добавками.

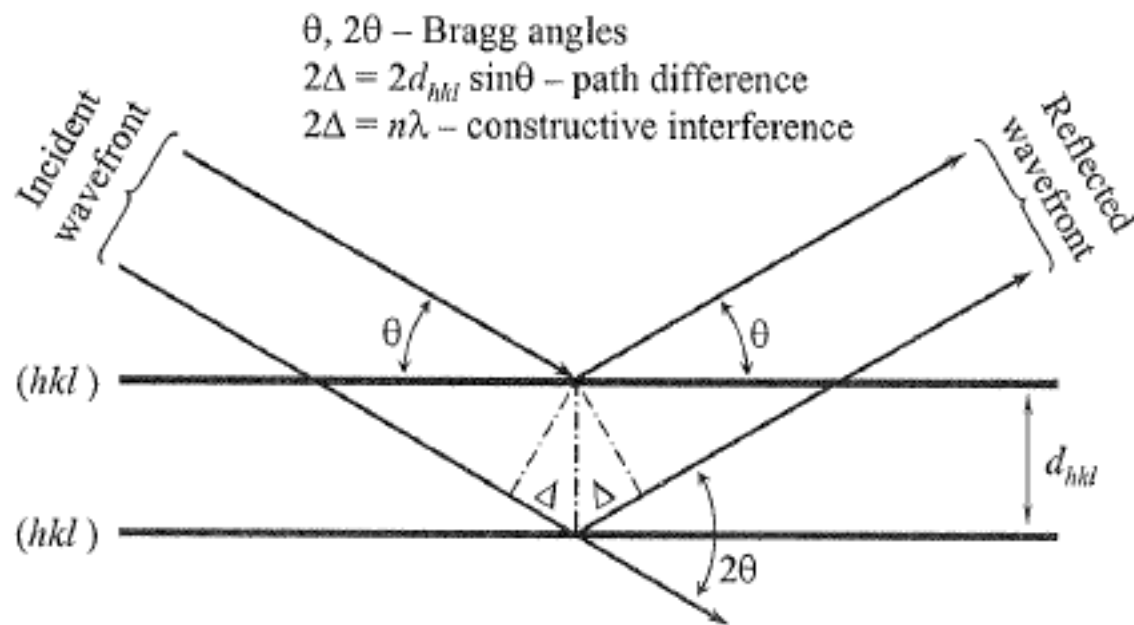
Как контролировать и определять фазовый состав?????

## Определение фазового состава

Определение фазового состава методом «мокрой химии» требуют больших временных затрат и не позволяют оперативно контролировать количество различных полиморфных модификаций.

# Порошковая рентгеновская дифрактометрия

## Закон Вульфа-Брэгга



$$2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n\lambda$$

# Качественный рентгенофазовый анализ

1. Дифрактограмма = «отпечаток пальцев» кристаллической фазы.
  - Дифрактограмма смеси фаз = суперпозиция дифрактограмм отдельных фаз.
2. Относительные интенсивности максимумов от разных фаз связаны с содержанием фаз в смеси – ключ к количественному РФА.
3. Как по виду дифрактограммы определить, что за фазы присутствуют в смеси? – **Сравнение с дифрактограммами стандартов (ICDD PDF-2, PDF-4).**

# Бесстандартный количественный РФА

## Метод внутреннего/внешнего стандарта

- Калибровка желательна
- Анализируются отдельные рефлексы
- Крайне чувствителен к перекрыванию рефлексов.
- В варианте  $I_{\text{abs}}$  крайне чувствителен к изменениям кристалличности образца
- Учет изменений геометрии элементарной ячейки производится оператором
- Не учитывает изменение интенсивности рефлексов в твердых растворах

**Невозможно использовать для гипсовых систем из-за сильного текстурирования образцов!!!**

## Полнопрофильное уточнение (метод Ритвельда)

- Не требует калибровки
- Анализируется вся дифрактограмма
- Слабо чувствителен к перекрыванию рефлексов
- Слабо чувствителен к изменениям кристалличности образца
- Автоматический учет изменений геометрии элементарной ячейки
- Автоматический учет изменения интенсивности рефлексов в твердых растворах



# Суть метода Ритвельда

Метод Ритвельда - итерационная процедура минимизации отклонения между экспериментальной и рассчитанной рентгенограммами

$i$  – номер экспериментальной точки

$w_i$  – статистический вес ( $1/I_{\text{эксн}}$ )

$$\Phi = \sum_i w_i (I_{\text{эксн}} - I_{\text{теор}})^2$$

**ВСЕГДА НЕОБХОДИМА НАЧАЛЬНАЯ МОДЕЛЬ!!!**

## Метод Ритвельда. Уточняемые параметры.

$$I(2\theta) = B(2\theta) + k \sum_{h,k,l} p_{hkl} \times |F_{hkl}|^2 \times LPG \times T_{hkl} \times P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$$

Коэффициент пропорциональности  $k$  (scale factor) – ключ к количественному анализу

$p_{hkl}$  – определяется структурной моделью

$LPG$  – обычно не уточняется

$T_{hkl}$  – уточняется для текстурированных образцов.

$2\theta_{hkl}$  – уточнение параметров элементарной ячейки и «сдвига нуля»

$P_{hkl}(2\theta_{hkl} - 2\theta)$  – профильная функция.

$$2\theta_{hkl} = f(h, k, l, a, b, c, \alpha, \beta, \gamma) + \Delta_{2\theta}$$

$a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$  – параметры элементарной ячейки

Параметры элементарной ячейки уточняются для всех основных фаз и для примесных фаз, число рефлексов для которых больше числа уточняемых переменных

$\Delta_{2\theta}$  – «сдвиг нуля». Уточняем в 99.9% случаев.

Расчет массовых долей фаз из данных о  $k$ :

$$w_i = \frac{Z_i M_i V_i \times k_i}{\sum_i Z_i M_i V_i \times k_i}$$

$Z$  – число формульных единиц

$M$  – молекулярная масса формульной единицы

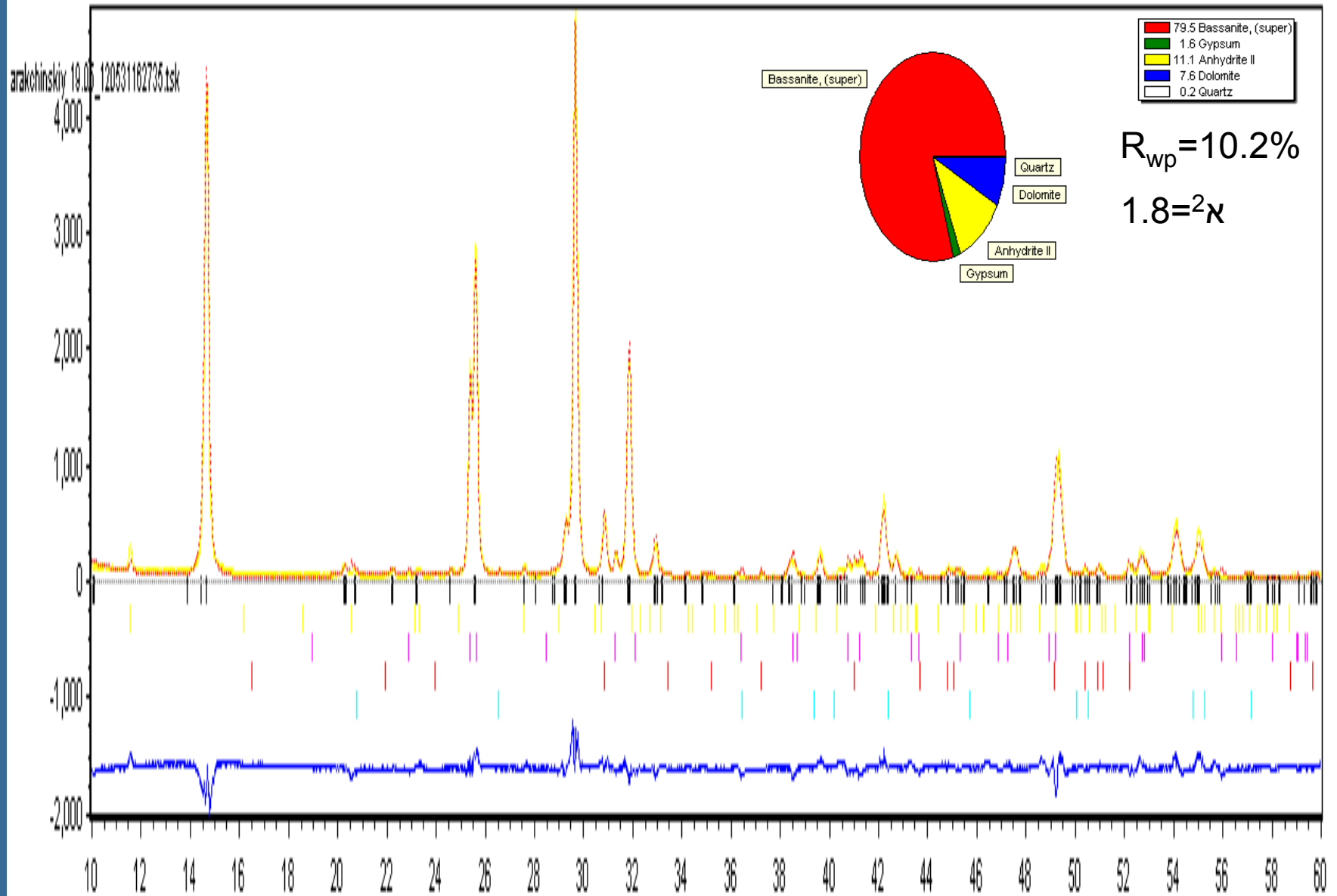
$V$  – объем элементарной ячейки

# Факторы недоверности (R-факторы)

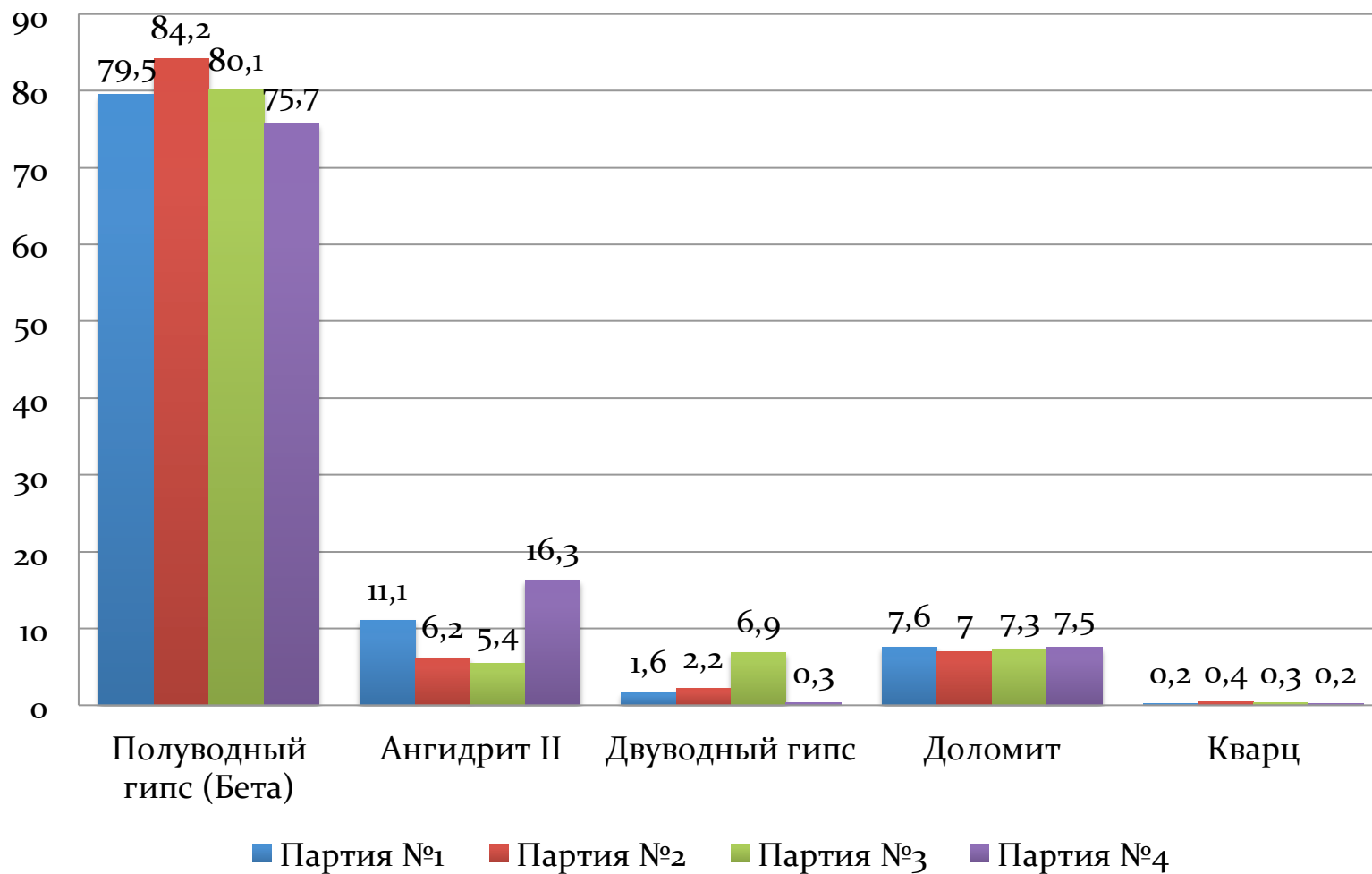
R – структурный	$R_F = \frac{\sum  I_{hkl}(obs)^{1/2} - I_{hkl}(calc)^{1/2} }{\sum I_{hkl}(obs)^{1/2}}$	суммирование по всем <b>рефлексам</b>
Брэгговский	$R_I = \frac{\sum  I_{hkl}(obs) - I_{hkl}(calc) }{\sum I_{hkl}(obs)}$	
Профильный	$R_p = \frac{\sum  y_i(obs) - y_i(calc) }{\sum y_i(obs)}$	суммирование по всем <b>точкам на дифрактограмме</b>
Весовой	$R_{wp} = \sqrt{\left\{ \frac{\sum w_i (y_i(obs) - y_i(calc))^2}{\sum (y_i(obs))^2} \right\}}$	

$R_{wp}/R_{exp} \rightarrow 1$  - индикатор точности(=2 $\kappa$ )

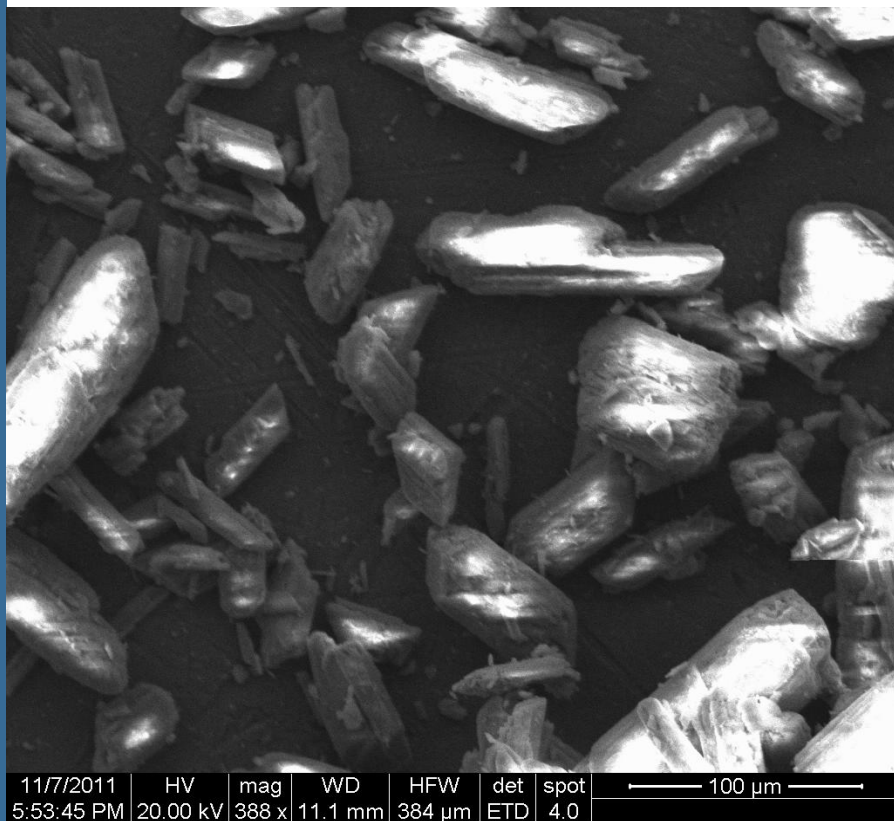
# Результаты количественного анализа по методу Ритвельда образца гипса из партии 1



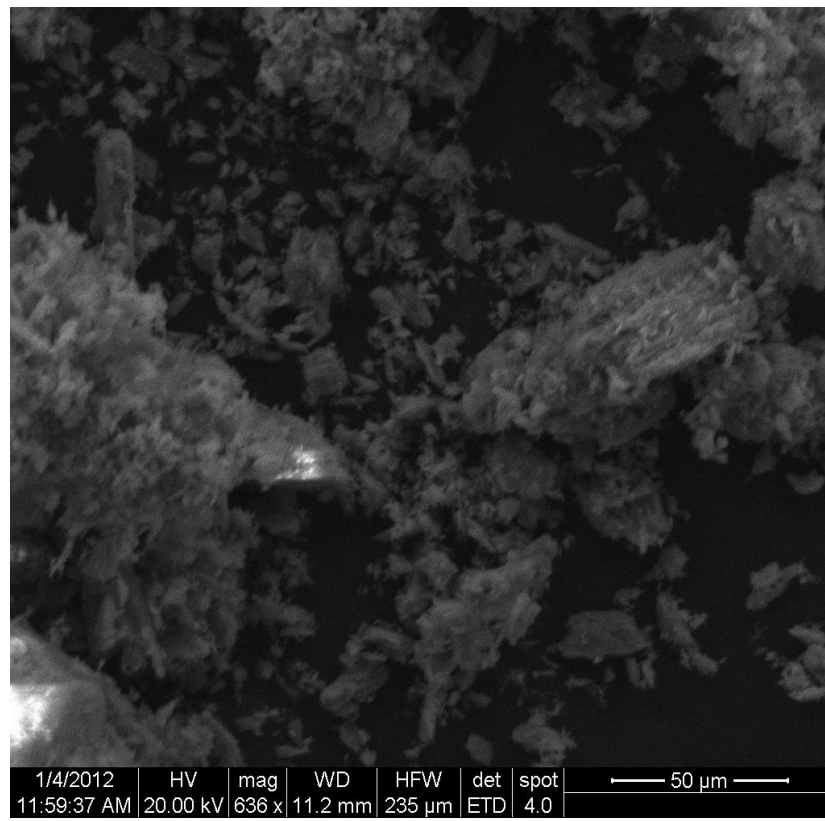
# Результаты количественного анализа образцов гипсового вяжущего 4 партий



# Морфология кристаллов $\alpha$ - и $\beta$ - полуводного гипса

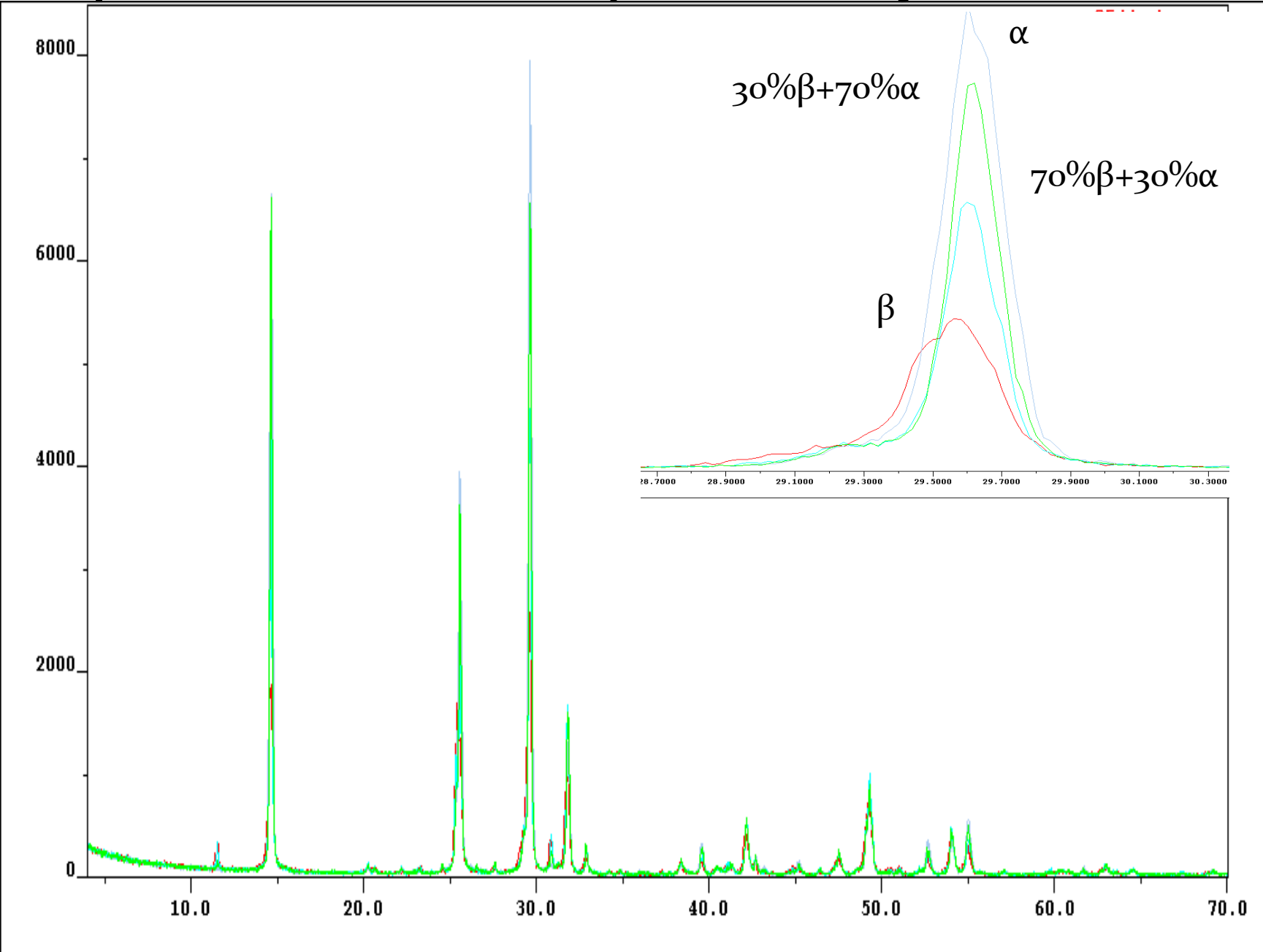


$\alpha$ -полуводный гипс



$\beta$ -полуводный гипс

# Определение типа модификации полуводного гипса



Данные по фазовому составу позволяют  
полученные методом РФА:

- 1) Технологию по производству гипсового вяжущего корректировать технологический процесс;
- 2) Технологию по производству ССС проектировать рецептуры устойчивые к изменению фазового состава гипсового вяжущего



**Спасибо за внимание!!!**