

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФГБОУ ВО

«Воронежский государственный технический университет»

О.В. Артамонова, Г.С. Славчева

**МЕТОД РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ
В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Утверждено учебно-методическим советом
университета в качестве учебного пособия

Воронеж 2018

УДК 620.179.152:696(07)

ББК 22.346:38.3я7

А 86

Рецензенты:

*кафедра физики твердого тела и наноструктур
Воронежского государственного университета
(зав.кафедрой д-р физ.-мат. наук, профессор Домашевская Э.П.);
д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой строительного
материаловедения и дорожных технологий ЛГТУ Гончарова М.А.*

Артамонова, О.В.

А86 Метод рентгеновской дифракции в материаловедении
строительных материалов и наноматериалов : учеб. посо-
бие / О.В. Артамонова, Г.С. Славчева.– Воронеж: ФГБОУ
ВО «Воронежский государственный технический универ-
ситет», 2018. – 104 с.

ISBN

В пособии приведены теоретические основы и основные принципы рентгенодифрактометрического метода исследования. Рассмотрены практические вопросы применения данного метода для идентификации параметров структуры строительных материа-
лов и наноматериалов.

Предназначено для магистрантов, обучающихся по направ-
лению 08.04.01 «Строительство», аспирантов обучающихся по
направлению 08.06.01 «Техника и технология строительства».

Ил. 18. Библиогр.: 17 назв.

УДК 620.179.152:696(07)

ББК 22.346:38.3я7

ISBN

© Артамонова О.В.,
Славчева Г.С., 2018
© ФГБОУ ВО «Воронежский
государственный технический
университет», 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ПРИНЦИПЫ ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ.	5
1.1. Введение в рентгеновскую дифракцию.....	5
1.2. Основные физические принципы рентгеновской дифракции.....	6
1.3. Основные понятия кристаллографии.....	8
1.4. Формирование порошковой дифрактограммы.....	13
1.5. Подготовка образцов для исследования.....	14
1.6. Аналитические задачи.....	16
1.6.1. Качественный фазовый анализ.....	17
1.6.2. Количественный фазовый анализ.....	20
Вопросы для самостоятельной подготовки.....	27
2 СТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ КАК ОБЪЕКТ РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.....	28
2.1. Структура цементных бетонов как объект рентгенодифрактометрического исследования.....	29
2.2. Структура нанокерамических материалов как объект рентгенодифрактометрического исследования	52
2.2.1. Нанокерамическая система $ZrO_2 - In_2O_3$...	55
Вопросы для самостоятельной подготовки.....	63
3. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ.....	64
Работа №1 Определение фазового состава цементного камня.....	64
Работа № 2 Определение фазового состава и степени гидратации наномодифицированного цементного камня.....	67
Работа № 3 Определение фазового состава, размера частиц и параметров решетки наноразмерных композиций на основе ZrO_2	70
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	76
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	77
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	79

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших задач современной науки является получение твердых тел с заданными свойствами, высокой стойкостью к эксплуатационным воздействиям: функциональных и строительных материалов, наноматериалов, сплавов и т.д.

Решение данной задачи связано с детальным изучением структуры материалов на микро-, субмикро- и наномасштабных уровнях. В этой связи рентгеновская дифрактометрия — один из наиболее универсальных методов идентификации структуры материалов.

Спектр задач, которые позволяет решать этот метод, чрезвычайно широк и включает в себя качественную идентификацию фаз в смеси, количественный фазовый анализ (в том числе определение содержания аморфной составляющей), уточнение и определение структур, текстурный анализ, определение размеров области когерентного рассеяния (ОКР), оценку микро- и макронапряжений, изучение тонких пленок, кинетики твердофазных процессов.

При этом метод рентгеновской дифракции позволяет одинаково эффективно работать как с массивными образцами, так и с микропробами, анализировать металлы, сплавы, керамику, поликристаллические образцы, покрытия, тонкие пленки и др. Приведенные примеры, конечно, далеко не исчерпывают всех возможностей, которые открываются перед материаловедами при использовании рентгенодифрактометрических методов. При всем многообразии проб и типов материалов метод порошковой дифракции не требует сложной и дорогостоящей пробоподготовки. Универсальность, высокая достоверность и уникальность получаемых данных делают метод порошковой дифрактометрии одним из наиболее востребованных в науке и производстве.

1. ПРИНЦИПЫ ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

1.1. Введение в рентгеновскую дифракцию

Применение рентгеновского излучения для исследования кристаллических веществ основано на том, что его длина волны сопоставима с расстоянием между упорядоченно расположенными атомами в решетке кристаллов, которая для него является естественной дифракционной решеткой [1]. Сущность данного метода анализа как раз и заключается в изучении дифракционной картины, получаемой при отражении рентгеновских лучей атомными плоскостями в структуре кристаллов.

Измерением углов дифракции определяется межатомное расстояние материала, которое используется для распознавания кристаллографических структур материалов. В 1919 году A.W. Hull (А.В. Халл) издал статью с названием «Новый метод химического анализа». В ней он указал, что **«...любое кристаллическое вещество формирует картину; одинаковые вещества всегда формируют одинаковую картину; каждое вещество в смеси формирует свою картину, независимую от других»**. Следовательно, рентгенограмму чистого вещества можно сравнить с отпечатком пальца вещества.

Метод порошковой рентгеновской дифракции (ПРД) идеально подходит для распознавания и определения поликристаллических фаз. Этот метод основан на принципах кристаллографии. Термин «порошковая» означает «состоящая из большого количества частиц» и подразумевает не только анализ порошков, но и анализ твердых веществ (проб металла, керамики, породы и т.д.). Твердую пробу можно считать монолитом взаимосвязанных частиц или поликристаллическим материалом.

Основная задача порошковой дифракции – идентификация компонентов в пробе методом поиска/сравнения. В базах данных в качестве эталонов дифрактограмм хранится бо-

лее 200000 структур; поиск таких структур, как правило, выполняет компьютер.

Кроме того, для количественного определения каждой фазы в образце используются некоторые традиционные и базовые методы, основанные на пропорциональном соотношении интенсивностей отдельных пиков или интегрированных участков и величиной кристаллической фазы. Однако в настоящее время все более популярными становятся более точные методы количественного анализа полной картины (FPQ) [2], как, например, метод Ритвельда, реализованные благодаря возросшей мощности персональных компьютеров.

1.2. Основные физические принципы рентгеновской дифракции

Рентгеновское излучение, проходя через вещество, рассеивается электронами (рассеяние ядрами пренебрежимо мало) или вызывает процессы типа фотоэффекта: выбиваются электроны с различных уровней облучаемого образца, что вызывает появление вторичного рентгеновского излучения.

Рассеяние рентгеновских лучей электронами может быть когерентным (без изменения длины волны) и некогерентным. Во втором случае часть энергии рентгеновского кванта при упругом соударении передается электрону (эффект Комптона, который наблюдается в основном для жесткого рентгеновского излучения).

Когерентно рассеянные рентгеновские лучи могут интерферировать между собой, причем дифракционной решеткой для рентгеновского излучения служит кристаллическая решетка, так как межплоскостные расстояния в кристалле сравнимы с длиной волны излучения. Для нахождения условий возникновения дифракционных максимумов кристалл условно рассматривают как совокупность атомных плоскостей. Волны, «отраженные» разными плоскостями (рис. 1.1), взаимодействуют между собой — интерферируют. Результирующая интерференции когерентных волн определяется их

амплитудами и относительными фазами. Отраженные лучи будут усиливаться, если разность хода для лучей, отраженных от соседних плоскостей, окажется равной целому числу длин волн.

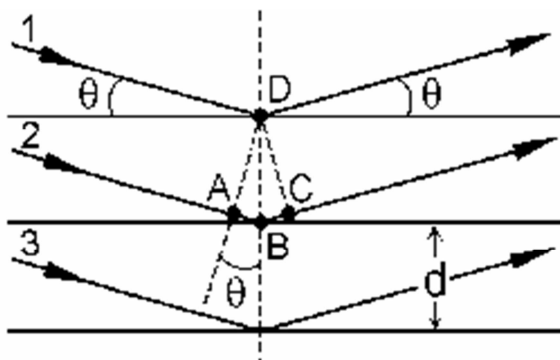


Рис. 1.1. Схема «отражения» рентгеновских лучей от атомных плоскостей

На рис. 1.1. показано, что это отвечает условию $n\lambda = 2d \sin\theta$. Действительно, разность хода лучей 1 и 2 равна

$$\Delta = AB + BC = 2d \cdot \sin\theta, \quad (1.1)$$

если расстояние между плоскостями d , а угол падения лучей θ . Раскрыв величину Δ , получим уравнение Брегга — Вульфа:

$$n\lambda = 2d_{(hkl)} \cdot \sin\theta, \quad (1.2)$$

где hkl – комплект плоскостей, обозначенных индексами Миллера h, k, l ; d_{hkl} – расстояние между соседними плоскостями решетки (расстояние d); λ – длина волны используемого рентгеновского излучения того же порядка, что и величина d_{hkl} ; θ – угол между падающим и дифрагированным пучком; n – порядок дифракции.

При «отражении» рентгеновского излучения с длиной волны λ от плоскостей с межплоскостным расстоянием $d_{(hkl)}$ дифракционные лучи возникают лишь под углами $\theta_n = \arcsin(n\lambda / 2d_{(hkl)})$. Целые числа $n = 1, 2, 3 \dots$, показывающие, сколько длин волн укладывается в разности хода лучей, «отраженных» соседними плоскостями, называют *порядком отражения*.

Приведенный вывод условий дифракции основан на допущении, что рентгеновские лучи: 1) «отражаются» плоскостями из атомов, хотя реально они рассеиваются каждым электроном кристалла независимо; 2) не преломляются при переходе из воздуха в кристалл и из кристалла в воздух; 3) не ослабевают по мере проникновения вглубь кристалла и т. д.

Каждая кристаллическая фаза дает индивидуальную дифракционную картину, которая определяется положением пиков и их интенсивностью. Рентгенограмма смеси нескольких фаз является результатом наложения рентгенограмм каждой из них.

1.3. Основные понятия кристаллографии

Элементарная ячейка – это минимальный объем внутри трехмерной периодически повторяющейся структуры кристалла (или кристаллического вещества), который содержит полный образец атомных или молекулярных групп, составляющих эту структуру [3].

Форма элементарной ячейки зависит от длины трех векторов a , b и c и углов между ними α , β , γ (рис. 1.2).

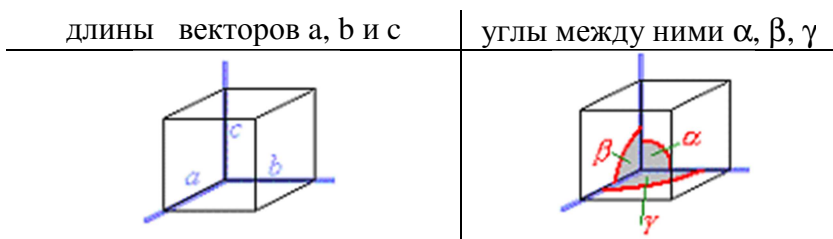



Рис. 1.2. Форма элементарной ячейки

Кристаллографическая система Длина осей и углы	Решетки Браве (название, символ, схема)
Ромбоэдрическая (тригональная) $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Простая R 
Шестиугольная $a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	Простая P
Моноклинная $a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$	Простая P Центрированная по основанию C
Триклинная $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Простая P

Кристаллографическая система учитывает симметрии, в то время как система Браве учитывает все пересчеты в метрических системах, вызванные симметрией. В табл. 1.1. приведен вид следующих решеток Браве: *простая кубическая, объемно центрированная кубическая, гранецентрированная кубическая, простая ромбоэдрическая.*

Атомные плоскости и индексы Миллера. Ориентация плоскостей определяется тремя целыми h , k , и l , называемыми индексами Миллера. Комплект из трех или четырех символов используется для обозначения ориентации грани кристалла или внутренней плоскости кристалла (рис. 1.3). Индексы определяются величиной, обратной точке пересечения трех кристаллографических осей грани или плоскости, в терминах постоянной кристаллической решетки.

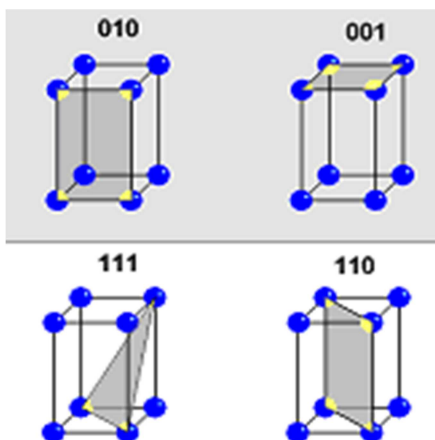


Рис. 1.3. Кристаллографические плоскости 010, 001, 111, 110

Если точные точки пересечения не известны, индексы обозначаются общим символом (hkl) , где h, k, l – это соответственно величины, обратные рациональным, но не определенным параметрам по кристаллографическим осям a, b и c .

Расстояние между последовательностью сетчатых плоскостей (hkl) называется *межплоскостным расстоянием*, d_{hkl} (рис. 1.4).

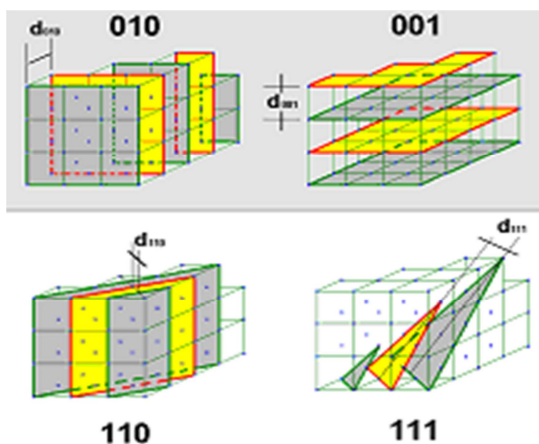


Рис. 1.4. Различные межплоскостные расстояния [3]

Важно отметить, что межплоскостное расстояние обычно отличается от плоскости к плоскости, и что нижние структуры симметрии содержат большее количество уникальных плоскостей.

Кристаллит состоит из ряда элементарных частиц, которые систематически группируются вместе, формируя домен когерентной дифракции. Частица характеризуется свободным размером фрагмента, независимо от того, состоит ли фрагмент из монокристалла или совокупности нескольких кристаллов.

Размер кристаллита определяется доменом и, следовательно, уширением пика, в то время как размер частиц влияет на отсеивание и ориентацию.

Обычно кристаллит (или кристалл) содержит миллиарды элементарных частиц и, следовательно, в кристаллите более миллиарда атомов. На рис. 1.5 приведены три различных кристаллита с различными решетками. В каждом случае указывается количество атомов в элементарной частице.

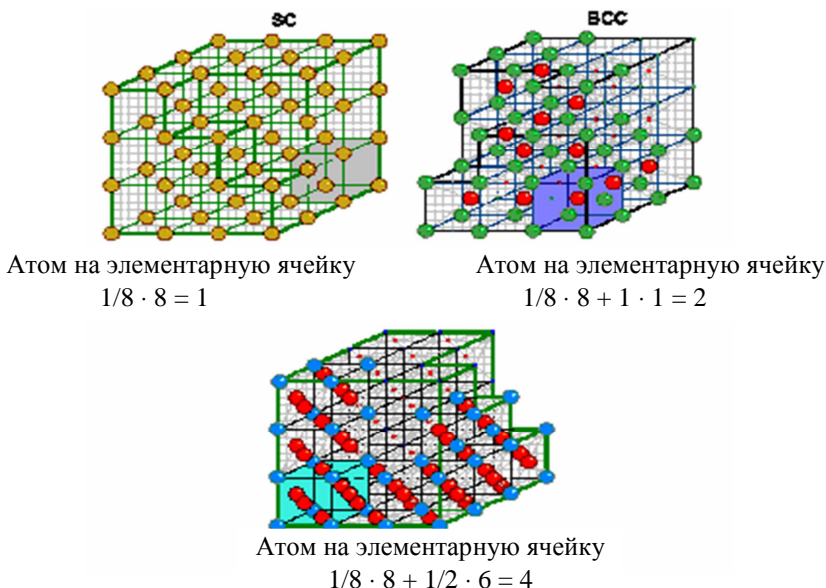


Рис. 1.5. Кристаллографические решетки кристаллитов [3]

1.4. Формирование порошковой дифрактограммы

На рис. 1.6. представлена дифрактограмма образца, при этом показано, что каждая кристаллографическая плоскость соотнесена с дифракционным пиком (на приведенном примере показаны кристаллографические плоскости только для нескольких первых пиков).

Дифрактограммы характеризуются следующими параметрами [4]:

- положение пика, оно определяется размером элементарной частицы;
- интенсивность пика, зависит от природы и положения атомов в элементарной частице (плоскости, проходящие через области с высокой плотностью электронов, сильнее отражают рентгеновские лучи, плоскости с низкой плотностью электронов обладают более слабым отражением);
- форма и ширина пика (полная ширина на половине максимума, FWHM, это ширина линии на полувысоте пика) или полная ширина (ширина прямоугольника, имеющего ту же площадь и высоту, что и профиль наблюдаемой линии).

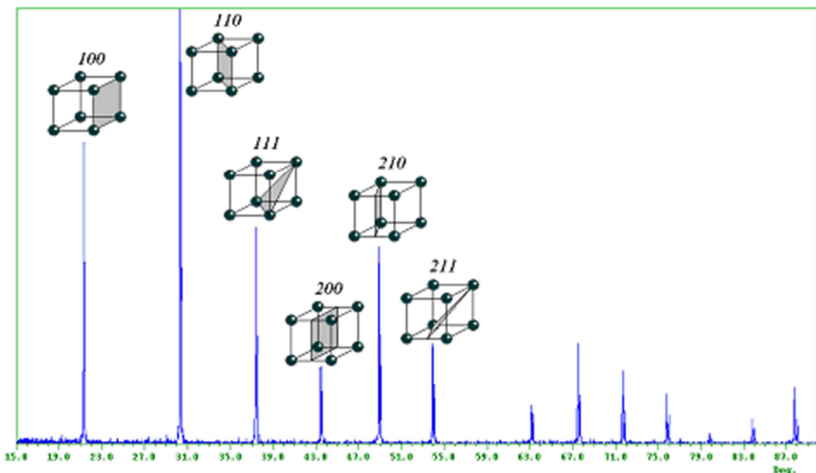


Рис. 1.6. Пример регистрируемой дифрактограммы образца [4]

Форма и ширина пика зависят от условий эксперимента и свойств пробы, например, размера кристаллита.

Дифрактограммы записываются с помощью прибора дифрактометра. Дифрактометр состоит из источника (рентгеновская трубка), одного или нескольких гониометров, в центр которых помещается держатель пробы, детектора и оптики. Держатель пробы, консоль детектора и приводной механизм составляют гониометр. Большинство коммерческих порошковых дифрактометров используют парафокусную геометрию Брэгга-Брентано. В этой геометрии расстояние от рентгеновского источника до пробы равно расстоянию от пробы до детектора. Это расстояние соответствует радиусу гониометра, а образец располагается по центру гониометра поверхностью, направленной вдоль оси гониометра.

1.5. Подготовка образцов для исследования

Идеальный образец для порошковой рентгеновской дифракции должен состоять из очень большого количества мелких частиц с беспорядочным распределением кристаллитов для того, чтобы любые вероятности ориентации всех плоскостей Брэгга были одинаковы для любого направления в пространстве [5].

Основные требования к подготовке пробы:

- гладкая и плоская поверхность;
- гомогенная проба;
- достаточное количество частиц в области облучения рентгеновским пучком;
- толщина пробы достаточна для получения нужных результатов (тонкая проба для измерения расстояния d , толстая проба для измерений интенсивности);
- беспорядочная ориентация зерен;
- достаточное количество зерен для сбора статистики по кристаллитам.

Исходя из вышесказанного необходимо избегать следующих явлений для порошковых проб: невыровненные про-

бы или частично заполненные кюветы; ориентированные порошковые пробы – прессование порошка стеклом. Для твердых проб: загрязненные пробы; поверхность, обработанная абразивом, механическим полированием, пескоструйной обработкой – все эти процессы вносят остаточное напряжение и уширение пиков; неплоские, шероховатые поверхности (среднее возмущение поверхности более 0.1мм).

Методы подготовки образцов

Мазок. Самый быстрый способ подготовки образца это мазок. Он часто используется для первичного исследования любого материала. Тем не менее, его также используют для исследования с высокой разрешающей способностью, например, при уточнении структуры или уточнении решетки. Для мазка используется монослой частиц. В этом случае поглощение и поверхностное смещение минимальны.

Для получения тонкого слоя образца можно использовать два метода: монослой смазки, суспензия в растворе.

Преимущества метода **монослой смазки:** можно использовать для большинства материалов; минимизация агломерации частиц и предпочтительной ориентации; равномерность напыления, толщина слоя смазки.

Для подготовки образца по **методу смазки** выполнить следующие действия:

1) нанести на подложку с низким фоном тонкий слой вакуумной смазки (или подобной смазки), при этом толщина слоя смазки должна быть такой, чтобы только сделать подложку липкой;

2) нанести порошок на поверхность подложки;

3) наклонить подложку для удаления неприклеенного порошка.

Преимущества метода **суспензия в растворе:** минимизация влияния смещения пробы; легко контролируется равномерность осаждения; отсутствие влияния смазки на дифрактограмму. Недостатки: нельзя использовать для материалов, вступающих в реакцию с растворителем; вероятность агломерации частиц.

Для подготовки образца по методу *суспензия в растворе* выполнить следующие действия:

- 1) капнуть одну – две капли растворителя в центр подложки;
- 2) насыпать в растворитель небольшое количество образца;
- 3) использовать непористую лопатку для равномерного распределения частиц материала в один тонкий слой.

Поместить небольшое количество порошка на стеклянный слайд. С помощью медицинской пипетки осторожно смочить слайд и порошок ацетоном или спиртом. Можно также использовать связку в виде коллодия в этилацетате или амилацетате. Затем кончиком лопатки распределить влажный порошок до образования равномерного слоя и высушить.

Кюветы фронтальной загрузки. Таким образом, готовится образец с толстым слоем для распознавания или количественного определения фаз. Кюветы обычно изготовлены из нержавеющей стали или из поликарбоната.

Для заполнения кюветы необходимо выполнить следующие действия:

- 1) заполнить кювету выше краев;
- 2) использовать заостренный инструмент для разравнивания порошка. Выровнять до верхней метки кюветы.

Важно не разглаживать верхнюю поверхность (например, прессованием с помощью стеклянной пластины поверхности образца). Это может привести к формированию предпочтительной ориентации образца и смещению пиков интенсивности.

1.6. Аналитические задачи

При рентгенодифрактометрическом исследовании поликристаллических образцов, в том числе нанометрового размера, а также цементного камня, сложенноструктурированных бетонов проводятся: идентификация вещества, т.е. определение его фазового состава; определение количества

фаз в образце (количественный фазовый анализ); оценка размеров кристаллитов; определение параметров элементарной ячейки фаз. Рассмотрим, как решаются некоторые из этих задач.

1.6.1. Качественный фазовый анализ

Данный вид анализа – это идентификация вещества по межплоскостным расстояниям. В большинстве случаев по известному набору межплоскостных расстояний и соответствующих им интенсивностей можно определить фазовый состав вещества, если известны аналогичные данные для компонентов смеси.

Значения межплоскостных расстояний для различных веществ приведены в справочниках. Наиболее полной является рентгенометрическая картотека ASTM, которая издавалась Американским обществом по испытанию материалов до 1970 г. Последующие выпуски издаются Объединенным комитетом порошковых дифракционных стандартов (JCPDS), эти данные можно найти в электронном ресурсе JCPDS.

Рентгенометрическая картотека ASTM снабжена двумя указателями — предметным и «ключом». Если валовой химический состав известен, то задача сводится к сопоставлению рентгенометрических данных (I и d), полученных для исследуемого образца, с аналогичными данными для сравнительно небольшого количества возможных химических соединений. В этом случае удобно пользоваться предметным указателем.

Более сложная задача — определение фазового состава при неизвестном химическом составе [6]. Во многих случаях эта задача однозначно не решается, потому что изоструктурные вещества могут давать близкие рентгенограммы, мало различающиеся по величинам d и I . В этом случае желательно провести хотя бы качественный химический анализ.

Для облегчения идентификации веществ с помощью рентгенометрической картотеки она снабжена ключом. Для ключа отбираются три наиболее характерных межплоскостных расстояния (желательно в области сравнительно больших d ($8 - 2 \text{ \AA}$) с высокой интенсивностью соответствующих им линий.

Вещества в ключе группируются по величинам первого характерного межплоскостного расстояния (например, вещество с характерным $d = 3,03 \text{ \AA}$ помещается в группу от $3,00$ до $3,04 \text{ \AA}$). Внутри группы вещества располагаются в порядке уменьшения второго характерного межплоскостного расстояния. Третье значение необходимо для предварительного отбора веществ. Иногда одно и то же вещество помещается в ключе два-три раза – меняется порядок межплоскостных расстояний. Если, например, в качестве трех характерных межплоскостных расстояний выбраны $3,56$, $2,95$ и $2,43$, то вещество может быть помещено в группах $3,55—3,59$, $2,95 - 2,99$ и $2,40 - 2,44$. Такое дублирование необходимо из-за того, что одно из межплоскостных расстояний может совпадать с d другого вещества и может быть ошибочно отнесено только к этому веществу.

Предварительный отбор по ключу позволяет выбрать группу в $5 - 10$ веществ. Более полные данные для этих веществ приведены в отдельных карточках (номера которых наряду с названием и формулой веществ приводятся в ключе).

Можно считать, что присутствие веществ в смеси установлено достаточно надежно, если все яркие и большинство слабых линий, приводимых в карточке для данного вещества, присутствуют на рентгенограмме исследуемого образца. Если же часть ярких линий отсутствует, то совпадение остальных линий является случайным [6]. При идентификации следует иметь в виду, что часть ярких линий на рентгенограмме образца может относиться к одной фазе, а часть – к другой. Поэтому

просматриваются различные комбинации наиболее интенсивной линии с другими.

Наиболее трудно однозначно идентифицировать вещества, кристаллизующиеся в кубической сингонии, особенно если такое вещество присутствует в небольшом количестве (большинство его немногочисленных линий может совпадать с линиями основных фаз смеси). Однозначный выбор такого вещества из серии изоструктурных проводится по величине параметра решетки. **Необходимо сопоставлять не только d , но и интенсивности**, т.к. при близости параметров решетки и одинаковом типе решетки значения межплоскостных расстояний также достаточно близки. Расхождения в значениях интенсивностей у разных авторов могут быть вызваны разными условиями съемки – различной толщиной образца и разной длиной волны используемого излучения. Очень сильно меняет интенсивность линий преимущественная ориентация кристаллитов (текстура) в образце.

Определение фазового состава смесей осложняется тем, что одна и та же линия на рентгенограмме может принадлежать одновременно нескольким фазам, причем наиболее четко проявляются линии тех компонентов смеси, которые составляют ее основную массу. Поэтому определение фазового состава смеси начинают с идентификации основной фазы. Для этого на рентгенограмме выделяют самую интенсивную линию и по значению d для нее в указателе находят соответствующую группу, в которой последовательно проводят поиск по этому d в сочетании с каждым из d для наиболее интенсивных линий рентгенограммы смеси. При совпадении выбранных по рентгенограмме значений d для самых интенсивных линий со значениями d , приведенными в указателе, детально сопоставляют d и J отобранных карточек и рентгенограммы и определяют один из компонентов смеси. Определив главную фазу, из оставшихся отражений выбирают самое интенсивное и проводят идентификацию аналогичным образом. При определении второй фазы целесооб-

разно пересчитать интенсивности оставшихся отражений, приняв интенсивность самого сильного из них за 100. **Определение второстепенных компонентов смеси затрудняется тем, что на рентгенограмме проявляются иногда лишь 2—3 линии компонента с малым содержанием, что недостаточно для однозначной диагностики. Следует иметь в виду, что соотношение интенсивностей линий найденной фазы в смеси должно быть таким же, как для чистого вещества.** Если обнаружено совпадение сильной линии образца с сильной линией эталона, то такое же совпадение должно быть и для остальных линий образца. Если же слабая линия образца совпадает с сильной линией эталона, то это означает низкое содержание данной фазы в образце, и некоторые ее более слабые линии могут вообще не присутствовать на рентгенограмме. Возможен случай наложения линий двух различных фаз, при этом на рентгенограмме исследуемого образца такая линия будет более сильной, чем на рентгенограмме эталона.

1.6.2. Количественный фазовый анализ

Методы количественного фазового анализа основаны на том, что каждое вещество дает определенный набор интерференционных линий, который не зависит от других веществ. **Соотношение интенсивностей линий данной фазы не меняется, хотя интенсивность каждой линии пропорциональна содержанию фазы в веществе [7].** В общем случае эта зависимость не является линейной, так как помимо концентрации данной фазы на интенсивность дифракционного максимума влияет коэффициент поглощения образца, зависящий от концентрации всех фаз.

В основе всех методов количественного фазового анализа лежит следующее фундаментальное уравнение:

$$I_i = K_i \cdot \frac{x_i}{\rho_i \sum_{i=1}^n x_i \mu_i}, \quad (1.4)$$

где I_i – интенсивность некоторого выбранного рефлекса фазы i ; K_i – экспериментальная постоянная, зависящая от энергии первичного пучка, от структуры анализируемой фазы, индексов (hkl) и условий съемки; μ_i – массовый коэффициент поглощения фазы i ; x_i – содержание фазы i в пробе, %; ρ_i – плотность фазы i .

Уравнение (1.4) в представленной форме обычно не используется для определения концентраций фаз i в поликомпонентной системе (пробе). В каждом методе количественного фазового анализа используются аналитические зависимости, полученные при преобразовании формулы (1.4).

Методы количественного фазового анализа

В зависимости от конкретной задачи, сложности пробы и резерва времени для получения результатов могут быть использованы различные методы количественного фазового анализа: 1) внутреннего стандарта (метод подмешивания); 2) внешнего стандарта (независимого эталона); 3) наложения и некоторые другие [7].

Метод внутреннего стандарта состоит в определении концентрации искомой фазы x_1 по отношению интенсивностей линий этой фазы и добавляемой в анализируемую пробу в постоянной концентрации фазы внутреннего эталона ($x_3 = const$). Интенсивность отражения фазы x_a в смеси с внутренним эталоном определяется согласно уравнению (1.5)

$$I_a = K_1 \frac{x_1}{\rho_1 \mu} . \quad (1.5)$$

Для внутреннего эталона

$$I_3 = K_3 \frac{x_3}{\rho_3 \mu} . \quad (1.6)$$

Тогда для отношения интенсивностей получим

$$\frac{I_a}{I_3} = \text{const} \cdot x_1, \quad (1.7)$$

$$\text{где const} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1} \cdot \frac{1}{x_3}.$$

Уравнение (1.7) означает, что при добавлении в пробу внутреннего эталона в постоянной концентрации x содержание фазы x_1 пропорционально отношению интенсивностей I_1/I_3 . Измерив соотношение I_1/I_3 для ряда смесей с известным содержанием анализируемой фазы, строят градуировочный график. Для сравнения интенсивностей выбирается пара линий с индексами $(h_1k_1l_1)$ исследуемой фазы и $(h_2k_2l_2)$ эталона. Для определения содержания анализируемой фазы определяют по градуировочному графику отношение x_1/x_3 и при известном x_3 определяют x_1 .

Вещества, используемые в качестве эталонов, должны удовлетворять ряду требований: 1) внутренний эталон должен давать небольшое количество интенсивных максимумов без перекрытий с исследуемой фазой; этому требованию отвечают вещества высокой симметрии и сравнительно простого состава; 2) линии эталона должны располагаться достаточно близко к линиям анализируемой фазы, выбранным в качестве аналитических, **причем их интенсивности должны быть сопоставимы**; поэтому при анализе смеси двух компонентов A и B , из которых A присутствует в количестве нескольких процентов, сравнивают интенсивности самой яркой линии A и слабой линии B ; 3) массовый коэффициент поглощения внутреннего эталона должен быть сопоставим со средним массовым коэффициентом поглощения исследуемой пробы (исходя из сходства состава и структуры); 4) внутренний эталон должен допускать истирание до размеров < 5 мкм и свободное перемешивание с анализируемой пробой; 5) вещество эталона не должно разлагаться и вступать в химические реакции с компонентами пробы. В работе [3] приводится таблица наиболее простых по составу ве-

ществ, для которых даны дифракционные данные (I и d) и массовые коэффициенты поглощения, а также номер карточки ASTM, что позволяет выбрать подходящий эталон. Точность данного метода составляет 2 – 7 %, доходя в неблагоприятных условиях до 10 %.

Метод добавления определяемой фазы. Когда подмешивание эталонного вещества нежелательно (например, при малом содержании определяемой фазы, когда разбавление приведет к снижению точности анализа), к исследуемому образцу можно подмешивать известное количество анализируемой фазы. При анализе сравнивают интенсивность одной из линий анализируемой фазы I_a с интенсивностью линии другой фазы I_l . Зная массовую долю y_a добавляемого вещества и измерив отношение интенсивностей линий до добавления фазы I_a/I_l и после (I_a'/I_l), можно определить x_a из соотношения

$$\left(\frac{I_a'}{I_l}\right) : \left(\frac{I_a}{I_l}\right) = 1 + \frac{y_a}{x_a}. \quad (1.8)$$

Метод внешнего эталона применяется, когда исследуемый образец нельзя превратить в порошок. В методе используется специальный держатель образца, представляющий собой круглое углубление в плексиглазе, заполняемое порошком пробы, в центре которого запрессован металлический стержень. Его торцевая поверхность совпадает с плоскостью образца. При облучении пробы рентгеновским пучком этот стержень дает несколько интенсивных линий и таким образом является эталоном, внешним по отношению к пробе. Предварительная калибровка и получение графических зависимостей проводятся так же, как в методе внутреннего эталона. За счет исключения процедуры взвешивания и перемешивания веществ пробы и эталона сокращается время на анализ каждого образца.

К недостаткам метода относятся ограниченный выбор веществ эталонов, необходимость переделки держателя образца, возможность окисления эталона и изменение его отражающей способности. Абсолютная погрешность определения концентраций отдельных фаз данным методом – 2 – 3 %. Методы внутреннего и внешнего стандартов используются наиболее часто. С остальными методами можно подробно ознакомиться в работе [3].

Определение параметра элементарной ячейки. Неточность в определении d , обусловленная поглощением и другими причинами [3], уменьшается с увеличением θ . Кроме того, при одной и той же ошибке в определении угла θ точность определения межплоскостного расстояния также увеличивается с ростом θ . Это легко показать, продифференцировав уравнение Брега-Вульфа:

$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = |\cot \theta \cdot \Delta \theta|. \quad (1.9)$$

Согласно (1.9), Δd стремится к 0, если $\theta \rightarrow 90^\circ$. Погрешность определения параметра a в случае кубического кристалла оценивают по формуле

$$|\Delta a| = |a \cdot \cot \theta \cdot \Delta \theta| \quad (1.10)$$

(здесь погрешность $\Delta \theta$ выражают в радианах). Таким образом, для получения более точных значений межплоскостных расстояний необходимо использовать линии с большими углами отражения. Большинство систематических отклонений также уменьшается с увеличением углов.

Расчет a ведут согласно формуле (1.11) по нескольким четким линиям с $\theta > 70^\circ$:

$$a = d \cdot \sqrt{N}, \quad (1.11)$$

где $N = h^2 + k^2 + l^2$ – целые числа.

Определение величины кристаллитов. Известно, что механические и физико-химические свойства твердых тел зависят от размеров кристаллитов. Самый прямой метод определения размеров и формы кристаллитов и малых частиц – это рассмотрение их в микроскоп. Для наночастиц эту функцию выполняет просвечивающий электронный микроскоп. На практике широкое применение находят также рентгенографические методы определения размеров зерен. Дело в том, что при малых (меньше 100 нм) величинах кристаллитов (точнее, блоков когерентного рассеяния) начинает проявляться заметное расширение линий на рентгенограммах.

Шириной линии называется ширина линии прямоугольного профиля, у которой максимальная и интегральная величина интенсивности равны максимальной и интегральной интенсивности экспериментальной линии, т.е. $\beta = I_{\text{ист}}/I_{\text{макс}}$ - отношению площади дифракционной линии к ее высоте (в радианах) [7, 8].

Так как ширина пиков определяется не только размером зерна, но и внутренними напряжениями (связанными, например, с образованием твердых растворов), наличием в кристаллитах дефектов упаковки (нарушений последовательности наложения плотноупакованных атомных плоскостей), а также инструментальным уширением линий, связанным с условиями съемки рентгенограммы, то для корректного определения размеров зерен по результатам рентгеновской дифракции необходимо учесть инструментальное уширение и вычесть вклад внутренних напряжений.

Для определения истинной ширины интерференционной линии β одновременно с исследуемым образцом снимают эталонный образец, ширина интерференционных линий которого определяется только геометрией съемки [6, 8]. Такой образец изготавливается из того же материала, что и исследуемый, но его кристаллиты состоят из блоков с размером больше 10^{-5} см, и они не имеют искажений и

дефектов упаковки, для чего его подвергают длительному отжигу выше температуры рекристаллизации с последующим медленным охлаждением.

Иногда истинную ширину линии β определяют как разность между шириной линии исследуемого образца B и эталона b :

$$\beta \approx B - b. \quad (1.12)$$

Такой расчет возможен, когда $b \ll B$. Точное соотношение между β , B и b может быть выражено уравнением

$$\beta = \frac{bB}{\int_{-\infty}^{+\infty} g(x)h(x)dx}, \quad (1.13)$$

где $g(x)$ – функция, описывающая распределение интенсивности линии эталона; $h(x)$ – функция, описывающая распределение интенсивности линии образца.

Истинная ширина β может быть найдена довольно простым (но приближенным) методом аппроксимации или более сложным методом Стокса. В настоящее время истинная ширина β определяется с использованием современной компьютерной программы (например, PDWin 4.0), которая по форме полученных пиков подбирает критерии (формы, размера) и функции аппроксимации для наилучшего описания этого пика, самостоятельно рассчитывает величину истинного дифракционного уширения β для каждого пика.

Величина истинного дифракционного уширения β , полученная методом аппроксимации, используется для определения величины кристаллитов или блоков когерентного рассеяния, если дифракционное уширение обусловлено только малым размером. Формулу, связывающую величину блоков с дифракционным уширением, получил П. Шеррер:

$$\Delta(2\theta)_{1/2} = \frac{\lambda}{L \cos \theta}, \quad (1.14)$$

откуда

$$L = \frac{\lambda}{\cos \theta \cdot \Delta(2\theta)_{1/2}}, \quad (1.15)$$

где L – размер кристаллита в направлении нормали к отражающей плоскости; $\Delta(2\theta)_{1/2}$ - полуширина линии ($\beta_{1/2}$), которая измеряется на половине высоты.

Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Какие процессы происходят при облучении вещества рентгеновским излучением?

2. Охарактеризуйте основные физические принципы рентгеновской дифракции.

3. Опишите типичный спектр рентгеновской трубки и объясните появление каждой составляющей в нем.

4. С чем связано появление максимумов и минимумов на дифракционной картине?

5. Какие основные понятия кристаллографии используются при расшифровке рентгенограммы.

6. Является ли наличие в образце периодической структуры необходимым условием для наблюдения дифракции рентгеновского излучения?

7. Опишите основные методы подготовки образцов для рентгенодифрактометрических исследований.

8. Выделите основные аналитические задачи, которые позволяет решить метод рентгеновской дифракции.

9. Опишите методику качественного анализа поликристаллических образцов при расшифровке дифрактограммы.

10. Какие методы количественного анализа применяются при исследовании поликристаллических образцов?

2. СТРУКТУРА КОМПОЗИТОВ КАК ОБЪЕКТ РЕНТГЕНОДИФРАКТОМЕТРИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Согласно современной концепции материаловедения композиционными называют материалы, обладающие следующими признаками:

- композиты состоят из двух и более фаз, разделенных ярко выраженной границей;
- свойства композитов предопределяются свойствами каждой фазы;
- композиционные материалы имеют новые свойства, отличающиеся от свойств исходных фаз, что является результатом не простого сложения свойств, а следствием эффекта взаимодействия этих фаз друг с другом при формировании структуры композита;
- состав и распределение фаз в композиционных материалах спроектировано заранее, то есть они сконструированы по определенным законам.

Одновременно композиты рассматриваются как структурированные, многоуровневые по своему строению системы, которые включают разноразмерный диапазон структурных элементов от деци- и санти- до нанометрового масштаба [9]. При этом количество масштабных уровней в структуре композитов может существенно отличаться.

Функциональные композиты (например, техническая керамика, функциональная нанокерамика и др.) могут квалифицироваться **как класс наноструктурных материалов**, в целом или практически в целом состоящих из наномасштабных структурных элементов.

Строительные композиты (например, бетоны на неорганических связующих) являются **классом материалов с включенными микро-, субмикро- и наноструктурными элементами** [10], к которым закономерно следует отнести

структурные составляющие цементирующего вещества (матричного материала).

В настоящее время рентгеновские методы эффективно используются для идентификации структурных элементов именно микро-, субмикро- и наноструктурного масштаба. Рентгенодифрактометрический анализ позволяет качественно и количественно оценить фазовый состав минералов цементных, силикатных и керамических композитов.

2.1. Структура цементных бетонов как объект рентгенодифрактометрического исследования

Бетонам свойственна регулярность и иерархия в построении структуры. Все элементы строения могут приниматься как объекты самостоятельной идентификации, но с учетом их системного единства в соответствии с дифференциацией масштабных уровней структуры материала. Исходя из принципа полиструктурности строения, на масштабных уровнях материала выделяются в иерархической последовательности гетерогенные системы, состоящие из твердой фазы и порового пространства. Каждая последующая система включает в себя предыдущую как единое целое.

Рассмотрение цементных бетонов как многоуровневых систем, которые включают разноразмерный масштаб структурных элементов от деци- и санти- до нанометрового (табл. 2.1.) позволит оценить возможности и границы применимости метода рентгеновской дифракции для идентификации параметров их структуры.

На масштабном уровне макроструктуры бетона (плотного, поризованного, ячеистого) можно выделить матричный материал (матрицу) и включения в ней в виде макрозерен заполнителя, макропор, каверн, пустот, трещин. Такое определение удобно для анализа и количественной оценки строения. На макромасштабном выделяют следующие характеристики параметров структуры:

Таблица 2.1.

Идентификация структуры бетонов

СТРУКТУРНЫЕ УРОВНИ БЕТОНОВ		ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРЫ И РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ				
МАКРО x(1+10)	Бетон плотный		твёрдофазные элементы структуры	размер включений, м	поры	размер пор, м
	Бетон макропористый		Микробетон зерна мелкого и крупного заполнителя	$10^{-2} \div 10^{-3}$	Макропоры	$10^{-3} \div 10^{-4}$
МЕЗО x100	Микробетон		Новообразования цементирующего вещества остаточные зерна исходных компонентов зерна микро-заполнителя	$10^{-4} \div 10^{-6}$	Капиллярные поры	$10^{-4} \div 10^{-7}$

Продолжение табл.2.1

СТРУКТУРНЫЕ УРОВНИ БЕТОНОВ		ЭЛЕМЕНТЫ СТРУКТУРЫ И РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ			
МИКРО ×1000	 Цементирующее вещество	Совокупность кристаллических, скрытокристаллических аморфных новообразований зерна ультрамикронаполнителя	$10^{-6} \div 10^{-7}$	Поры цементирующего вещества	$10^{-7} \div 10^{-8}$
СУБМИКРО ×10000	Новообразования		Элементы совокупности новообразований: кристалл, субмикроркристалл, частица аморфной фазы	Межкристаллические поры	$10^{-7} \div 10^{-9}$
	 кристаллические	 аморфные			
НАНО ×100000	кристаллы новообразований 	Индивидуальная ячейка кристалла	$(0,3 \div 1) \times 10^{-9}$	Межслоевое пространство кристалла	10^{-10}

- *объем и характеристики матричного материала* в объеме композита, в том числе величина (толщина) межпоровой перегородки; площадь поверхности контакта матричного материала и включения;
- *объем и характеристики крупного заполнителя* в объеме композита – распределение зерен крупного заполнителя по размерам (зерновой, гранулометрический состав), характер их пространственной упаковки (кубическая, гексагональная, тетраэдрическая и другие типы упаковок);
- *характеристики пористости* – объем макропор в материале; распределение макропор по размерам; характер упаковки макропор в объеме материала.

Строение материала **на мезомасштабном уровне** отвечает связующему веществу на макроуровне, т.е. на уровне бетона. Этот масштабный уровень структуры отвечает строению микробетона. Для данного масштабного уровня выделяют следующие характеристики параметров структуры:

- объем цементирующего вещества;
- объем микрозернистых включений (зерна инертного микронаполнителя, остаточные зерна химически активного микронаполнителя, негидратированные зерна клинкера);
- распределение по размерам зерен микронаполнителя;
- объем и радиус микропор;
- распределение по размерам микропор;
- площадь поверхности микропорового пространства;
- удельная поверхностная энергия твердой фазы.

Микроуровень структуры отвечает строению связующего вещества предыдущего уровня. Этот масштабный уровень структуры относится к системе продуктов гидратации и структурообразования цементного камня. Для данного масштабного уровня выделяют следующие характеристики твердой фазы и порового пространства:

- содержание видов новообразований цементирующего вещества (ансамбли кристаллитов, скрытокристаллическая и

аморфная фазы новообразований);

- размеры и форма видов новообразований цементирующего вещества;
- удельная поверхностная энергия составляющих новообразований;
- межансамблевые контакты;
- объем, радиус, распределение по размерам пор кристаллического сростка, скрытокристаллических и аморфных образований, площадь поверхность порового пространства.

Субмикроруровень структуры отвечает строению над-частичных, надкристаллических образований, состоящих из системы определенным образом контактирующих частиц. С практической точки зрения выделяют следующие структурные параметры твердой фазы:

- размер частиц или кристаллов, их форму (глобуловидные, пластинчатые, призматические, волокнистые, чешуйчатые и т.д.);
- число контактов в единице объема, прочность физических контактов примыкания и физико-химических контактов срастания и проростания, которая может отличаться на 6 порядков, т.е. в 10^6 раз в диапазоне этих разновидностей контактов;
- удельная поверхность, теплота смачивания поверхности частиц новообразований.

Перечень параметров микропорового пространства на данном масштабном уровне структуры соответствует перечисленному выше перечню параметров пористости предыдущего уровня.

На наноруровне структуры рассматривается строение отдельной частицы (кристалла) цементирующего вещества. При этом анализируется вещественный (химический) состав частиц новообразований, строение кристаллов и частиц по их внешним признакам (форма, размер, поверхностная дефектность) и по внутреннему строению, т.е. по параметрам кристаллической решетки, складывающейся из катионов и анионов.

Таким образом, микро-, субмикро- и наноструктурные элементы являются объективным фактом особенностей строения цементных бетонов и образуют совокупность новообразований цементирующего вещества. *В рассмотренной общей совокупности параметров структуры бетонов именно характеристики строения новообразований на микро-, субмикро- и наноуровнях являются объектами идентификации рентгенодифрактометрическими методами исследования.*

Для целей идентификации принципиально важно, что *структура новообразований* непрерывно изменяется в процессе эволюционного маршрута преобразования и обретения твердого состояния системы «цемент – вода».

Эволюционный маршрут можно соотнести с традиционно выделяемыми стадиями процесса гидратации цементной системы [9] следующим образом: **начальный и прединдукционный период** – зарождение частиц первичного гидрата CSH с первых секунд соприкосновения клинкера с водой; **индукционный период** – рост первичного гидрата, зарождение и рост частиц вторичного гидрата CSH, образование этtringита; **период ускорения** – агломерация первичных и вторичных гидратов CSH, образование кристаллических сростков, процесс массовой кристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$; **период замедления и медленного взаимодействия** – гидратация C_2S , топомехимические превращения агломератов вторичного гидрата в третичный, их перекристаллизация в процессе самопроизвольного и самоорганизующегося структурообразования с образованием единой трехмерной структуры цементирующего вещества. На каждой стадии эволюционного процесса можно выделить идентифицируемые методом рентгеновской дифракции частицы новообразований, при этом на каждой стадии происходит их изменение.

Качественные преобразования **на стадии зарождения и роста частиц новообразований цементирующего вещества в начальный, прединдукционный и индукционный перио-**

ды связаны с формированием первичных аморфных и скрыто-кристаллических гидратов.

В **начальный период (0-5 с)** формирование структуры связано с образованием пленки первичных гидратов (ПГ) на зернах цемента. На протяжении **прединдукционного периода (5с – 30 мин)** в твердой фазе происходит перестройка (деформирование) структуры первичных гидратов (ПГ) во вторичные гидраты (ВГ) с выделением свободной извести. На поверхности зерна цемента формируется пленка CSH (I) ВГ ($\delta \approx 6$ нм, $C/S \approx 2$). Гипс растворяется и вступает в реакции вблизи тех участков поверхности цементных зерен, в которых преобладают фазы C_3A и C_4AF ; соответственно в геле и в растворе зарождаются стержневидные кристаллы AF_i фазы.

В течение **индукционного периода (30 мин – 2 ч)**, соотносимого преимущественно со стадией роста частиц в общем эволюционном маршруте, происходит преобразование исходной дисперсной системы «цемент – вода» в структуру твердого тела – цементный камень. Новообразования цементирующего вещества представлены на поверхности зерен цемента пленками вторичного гидрата ($\delta \approx 100$ нм, $C/S \approx 2$) с низкой удельной поверхностью; в межзерновых зазорах образуется высокодисперсный $Ca(OH)_2$, на некотором расстоянии от зерен цемента фиксируются короткие, тупые прутки ($l \sim 250$ нм, $\varnothing \sim 100$ нм) – гидросульфалоюминаты кальция (C_6AH_{10} , C_3AH_6).

Период ускорения (2 – 12 ч) соотносится в основном со стадией агломерации первичных и вторичных гидратов и образованием кристаллических сростков. На этой стадии мелкие цементные зерна успевают полностью раствориться и переотлагаются в виде продуктов гидратации вокруг более крупных частиц. Слой гидросиликатного геля утолщается в наружном направлении, поглощая собой стержневидные кристаллы этрингита. Поверхность цементных зерен полностью покрывается слоем CSH аморфного и (дендридоподобного) морфологического типа, в виде волокон, расходящихся от зерен цемента радиально или в виде фольговых образований, с разви-

той удельной поверхностью ($\delta \approx 0,5 - 1$ мкм, $C/S \approx 1,6$); кластеры полосок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $\varnothing = 10$ нм погружены в гель CSH. В межзерновом объеме в результате массовой кристаллизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ происходит образование пространственного каркаса портландита.

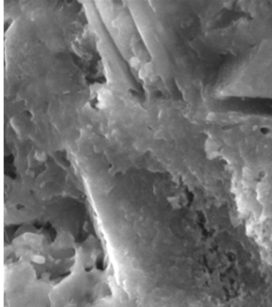
В период замедления (12 ч – 7 суток) преобладающими являются процессы самоорганизованного структурообразования. На этой стадии оболочки имеют толщину около 8 мкм и состоят в основном из материала, который отложился на их внутренней поверхности. В межзерновом объеме происходит образование «внешнего продукта» гидратации за счет взаимодействия CSH с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с образованием оболочки гелевидных частиц CSH (II), кристаллов этtringита и AFt – фаз $l \approx 2 - 10$ мкм, гексагональных пластин $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $d = 10 - 100$ мкм.

В период медленного взаимодействия (> 7 суток), также соотносимого со стадией самоорганизованного структурообразования, зазоры между оболочками и поверхностью зерна заполняются, периферические участки зерна цемента замещаются кальциевосиликатным гидрогелем. В цементном камне в остатках крупных полностью прореагировавших зерен можно выделить три области C-S-H: а) внешний слой толщиной около 1 мкм, сформировавшийся из раствора в первоначально заполненном водой пространстве; б) средний слой толщиной около 8 мкм, который также осаждается из раствора на внутренней стороне оболочки, т.е. в пространстве, занятом первоначально цементным зерном; в) центральная часть, сформированная топомхимически.

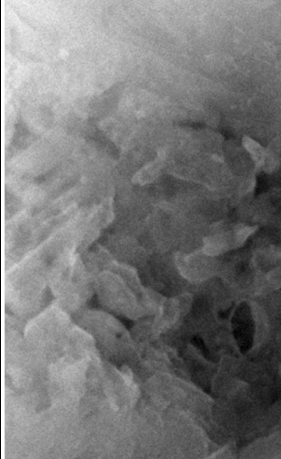
В сформировавшейся структуре цементного камня (табл. 2.2) скрытокристаллическая часть представляет преимущественно цементирующее вещество начального этапа его формирования и характеризуется глобуловидными по форме частицами. Идентификация этой части новообразований затруднена рентгеновскими методами. Наиболее крупные из них по поперечнику равны 0,1-0,13 мкм.

Таблица 2.2

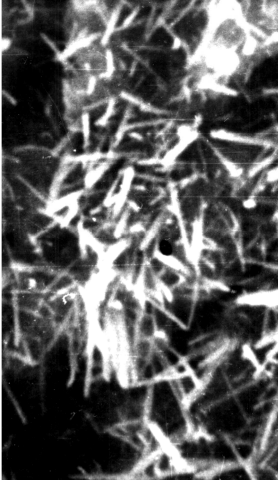
Физико-химические характеристики продуктов твердения цементной системы

Название продукта	Химический состав	Химическая реакция	Кристаллохимическое строение	Размер	Фазовые переходы	Примечание
Гидросиликаты кальция, образующиеся при гидратации C_3S (алит – $3 CaO \cdot SiO_2$ присутствует в клинкере в виде твердого раствора с небольшим количеством MgO , Al_2O_3). Инконгруэнтное растворение минералов в воде						
ТОБЕРМОРИТОВЫЙ ГЕЛЬ 	$5CaO \cdot 6SiO_2 \cdot 5H_2O$ (тоберморит). Химический состав и физическая структура геля являются неоднородными по всей его массе.	$CaO : SiO_2 \geq 1,5$ (высокоизвестковый). Гель низкой основности возникает на первой стадии процесса гидратации, а с повышением степени гидратации C_2S и C_3S основность его повышается.	Гель образует хлопья или агрегированные массы, состоящие из округлых частиц, тонких чешуек неправильной формы, частиц трубчатого строения и иголок, волокнистых образований.	1,0 – 0,1 мкм	Гель ↓ $CSH(I)$ ↓ $CSH(II)$ Образующиеся ГСК характеризуются изменяющимся в широких пределах составом и степенью кристаллизованности.	Идентификация затруднена Карточка 10-373

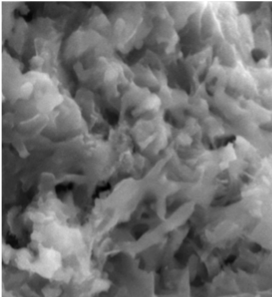
Продолжение табл. 2.2


НАЗВАНИЕ ПРОДУКТА	Химический состав	Химическая реакция	Кристаллохимическое строение	Размер	Фазовые переходы	Примечание
ТОБЕРМОРИТОПОДОБНЫЙ ГИДРОСИЛИКАТ КАЛЬЦИЯ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА 	$\text{CaO}_{0,8-1,5} \cdot \text{SiO}_2$ $\cdot \text{H}_2\text{O}_{2,5-1}$ CSH(I) При концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе от 0,05 до 1 – 1,1 г/л.	$2(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 5\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$ $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ $\text{C}_3\text{SH}_x \rightarrow (0,8 - 1,5) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{CH}$ Содержит 0,5 – 2,5 молекул воды..	Очень низкой степенью закристаллизованности. Образуются в виде тончайших лепестков в 2-3 молекулярных слоя. При этом нообразования состав которых C/S >1,3, имеют склонность свертываться в рулон, образуя волокно с внутренней полостью. В ней размещаются молекулы воды, удерживаемые адсорбционными силами	Толщина 2 – 3нм, ширина 40 – 55 нм, ср. длина 1 мкм	CSH(I) При нагревании (700°C) переходит в β-волластонит	Идентификация затруднена Карточка 6-13

Продолжение табл. 2.2

НАЗВАНИЕ ПРОДУКТА	Химический состав	Химическая реакция	Кристаллохимическое строение	Размер	Фазовые переходы	Примечание
<p>МЕТАСТАБИЛЬНЫЙ ТОБЕРМОРИТОПОДОБНЫЙ ГИДРОСИЛИКАТ КАЛЬЦИЯ</p> 	$\text{CaO}_{1,5-2} \cdot \text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ CSH(II) При концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в жидкой фазе до 1,25 г/л.	$(0,8 - 1,5) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow (1,5 - 2) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ Содержит 2 – 4 молекулы воды (C_2SH_2 , $\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$ и др.)	Кристаллизуется в виде отдельных волокон и пучков волокон.	$\varnothing = 50 - 100 \text{ нм}; 1 \text{ до } 1 \text{ мкм}$	При нагревании превращается в $\beta\text{-C}_2\text{S}$	Карточка 11-211

Продолжение табл. 2.2

НАЗВАНИЕ ПРОДУКТА	Химический состав	Химическая реакция	Кристаллохимическое строение	Размер	Фазовые переходы	Примечание
<p data-bbox="172 216 365 269">Гидросиликат КАЛЬЦИЯ</p> 	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$2(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$	<p data-bbox="802 216 1034 333">Мелкокристаллические, слабо закристаллизованные интермедиаты</p>	<p data-bbox="1046 412 1074 512" style="text-align: center;">Ø < 1 мкм</p>	-	<p data-bbox="1350 372 1377 549" style="text-align: center;">Карточка 3-510</p>

Название продукта	Химический состав	Химическая реакция	Кристаллохимическое строение	Размер	Фазовые переходы	Примечание
Гидросиликаты кальция, образующиеся при гидратации C₂S (белит – 2 CaO · SiO ₂ присутствует в клинкере в виде твердого раствора). Инконгруэнтное растворение минералов в воде						
<p style="text-align: center;">Первичный</p> <p>ГИДРОСИЛИКАТ КАЛЬЦИЯ</p> 	CaO · SiO ₂ · H ₂ O (CSH)	2CaO · SiO ₂ + 2H ₂ O = CaO · SiO ₂ · H ₂ O + Ca(OH) ₂	Имеют игольчатую форму и концентрируются вокруг гидратирующихся зерен C ₂ S	1 до 1 мкм	CSH ↓ C _{1,65} SH _x	С увеличением степени гидратации более 30 % основность ГСК практически не меняется Карточка 3-611

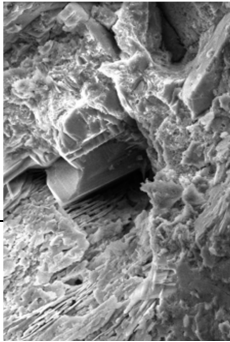
Продолжение табл. 2.2

Название продукта	Химический состав	Химическая реакция	Кристаллохимическое строение	Размер	Фазовые переходы	Примечание
<p>ПОРТЛАНДИТ</p> 	$\text{Ca}(\text{OH})_2$		Пластинчато-призматические кристаллы	0,8-1,3 мкм	-	Карточка 1-1079
<p>ВТОРИЧНЫЙ ГИДРОСИЛИКАТ КАЛЬЦИЯ</p> 	При увеличении степени гидратации до 25%, образуется $\text{C}_{1,65}\text{SH}_x$	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + x\text{H}_2\text{O} = 1,65 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Пластинчатые кристаллы гидросиликата кальция	1 до 1 мкм	$\text{C}_{1,65}\text{SH}_x$ 80-150°C ↓ $\text{C}_{1,8-2}\text{SH}_x$	Карточка 6-20, 3-649

Продолжение табл. 2.2

Название продукта	Химический состав	Химическая реакция	Кристаллохимическое строение	Размер	Фазовые переходы	Примечание
Гидроалюминаты кальция, образующиеся при гидратации $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$						
Первичный продукт	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6)	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Кристаллы кубической или октаэдрической формы, которые образуют рыхлую водонепроницаемую оболочку на зернах C_3A .	~ 100-500 нм	C_4AH_{13} 25°C ↓ C_3AH_6	Оболочка не препятствует прохождению молекул H_2O к негидратированной части зерна. Карточка 151, 11-205, 14-
Вторичные гидроалюминаты кальция	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	При $t < 25^\circ\text{C}$ $2(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 27\text{H}_2\text{O} = 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	Гексагональные пластинчатые кристаллы	~ 100-500 нм	C_4AH_{19} ↓ C_4AH_{13}	
Гиббсит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$4(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) + 60\text{H}_2\text{O} = 3(4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 19\text{H}_2\text{O}) + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Перекристаллизовывается в пластинчатые кристаллы	~ 1мкм	C_3AH_6 ↓ $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Карточка 7-324, 1-263

Продолжение табл. 2.2

Название продукта	Химический состав	Химическая реакция	Кристаллохимическое строение	Размер	Фазовые переходы	Примечание
ГИДРОСУЛЬФОАЛЮМИНАТ КАЛЬЦИЯ 	высокосульфатная форма $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (эттрингит)	В насыщенном водном растворе гидроксида кальция и гипса $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 26\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	Кристаллизуется в виде длинных игл или коротких призм и образуются как вблизи поверхности зерен C_3A , так и в межзеренном пространстве.	от 500нм до 1 мкм	$3\text{CaO} \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O} \Downarrow$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 13\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \Downarrow$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Карточка 13-350, 41-217
	низкосульфатная форма $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Если количества SO_4^{2-} в растворе недостаточно для связывания всех гидроалюминатов кальция в эттрингит, то $2(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O} + 10 \text{H}_2\text{O} = 3(3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O})$	Кристаллизуется в виде гексагональных пластин. Образует полный ряд твердых растворов по Г. Калоусека	от 1 мкм до 10мкм	$3\text{CaO} \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 32\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \Downarrow$	Карточка 18-275

Окончание табл. 2.2

Название продукта	Химический состав	Химическая реакция	Кристаллохимическое строение	Размер	Фазовые переходы	Примечание
Гидроалюмоферриты кальция, образующиеся при гидратации $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$						
Гидроалюмоферриты кальция	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + 13\text{H}_2\text{O} = 4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$	Гексагональные кристаллы	— 1 мкм — >	Сложные взаимопревращения твердых растворов, при перестройки структуры внешней сферы	Карточка 11-124
	$3\text{CaO}\cdot(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + 10\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO}\cdot(\text{Al,Fe})_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ниже 15°C гексагональные тв. растворы; в интервале температур 15 – 35°C кубические и гексагональные твердые растворы C_3AH_6 и C_3FH_6 ; выше 35°C кубические тв. растворы	— 1 мкм — >		Карточка 3-1121
Высокожелезистый твердый раствор	$\text{C}_4(\text{A}_{1-x}\cdot\text{F}_x)_2\text{O}_3\cdot \text{H}_{19}$	-		От 1 мкм		Карточка точ.-ка 45-570
Гидросульфферриты кальция	$3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot (30 - 32)\text{H}_2\text{O}$	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O} + 34\text{H}_2\text{O} = 3\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	Игольчатые кристаллы	От 1 мкм до 10 мкм	Карточка 38-1480	

Волокнисто-игольчатая часть представлена, главным образом, низкоосновными гидросиликатами тоберморитовой группы. Кристаллы новообразований характеризуются соотношением $l/d > 10$ и имеют поперечный размер в пределах 0,1-0,5 мкм.

Пластинчато-призматическая составляющая новообразований может быть представлена портландитом $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Для частиц этой составляющей соотношение $l/d \leq 1-3$, а поперечный размер при этом превышает 0,8-1,3 мкм. Пластинчато-призматические кристаллы также образуют гидроалюминаты кальция C_4AH_{13} , C_3AH_6 . Низкосульфатная форма гидросульфалюминатов кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде гексагональных пластин. Высокосульфатная форма (этtringит) $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в виде длинных игл или коротких призм размером от 0,5-1 мкм. В итоге в объеме твердой фазы цементного камня остаточные зерна цемента занимают 12 – 23 %, гидросиликатный гель 50 – 60 %, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 20 – 25 %, гидросульфалюминаты кальция 15 – 20 % .

Применение метода рентгеновской дифракции позволяет получить довольно полную характеристику микро-, субмикро- и наноструктурных элементов строения бетонов [11]. С их помощью решаются следующие задачи (табл. 2.3):

- идентификации химико-минералогического и фазового состава цементирующего вещества бетонов (качественный рентгенофазовый анализ) на различных стадиях эволюционного маршрута преобразования и обретения твердого состояния системы «цемент – вода»;

- исследования строения отдельных кристаллов цементирующего вещества (количественный рентгенофазовый анализ);

- получения количественных данных о кинетике гидратации цемента (количественный рентгенофазовый анализ).

Таблица 2.3

Возможности идентификации состава и структуры бетонов

Уровень структуры	Система	Получаемая информация	Вид рентгенофазового анализа
<i>Мезо</i>	Микробетон	Минералогический состав микронаполнителя	Качественный
		Степень гидратации цемента	Количественный
<i>Микро</i>	Цементирующее вещество	Идентификация видов новообразований цементирующего вещества – качественная оценка минералогического состава	Качественный
<i>Субмикро</i>	Совокупность частиц новообразований	Идентификация кристаллов новообразований	Качественный
<i>Нано</i>	Кристалл, субмикрорекристалл, частица аморфной фазы	Кристаллохимические параметры кристаллической решетки	Количественный

В качестве примера применения качественного рентгенофазового анализа рассмотрим алгоритм расшифровки рентгенограмм цементного клинкера (рис. 2.1) и цементного камня в возрасте 28 суток твердения (рис. 2.2). Съёмка проводилась на дифрактометре ARLX'TRA.

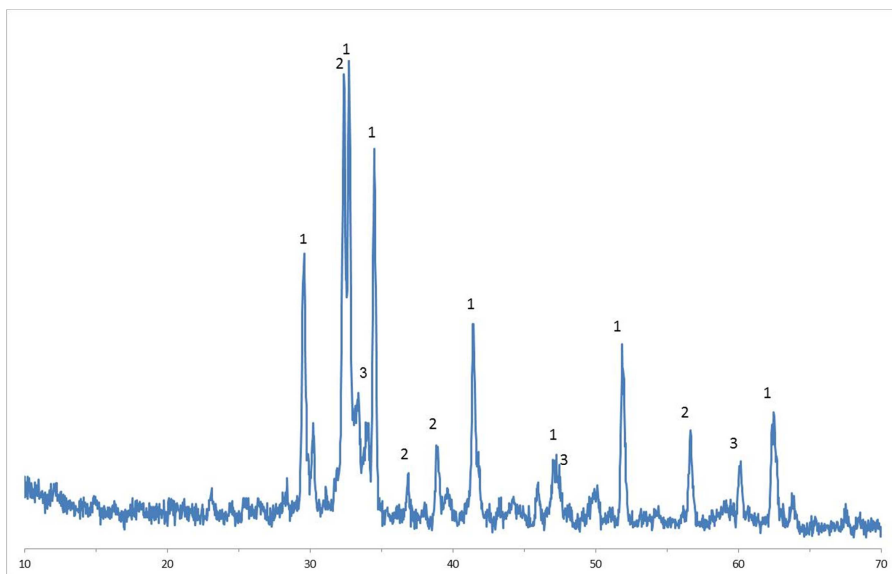


Рис. 2.1. Рентгенограмма цементного клинкера (ЦЕМ I)». Обозначено: 1 – $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; 2 – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$; 3 – $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$

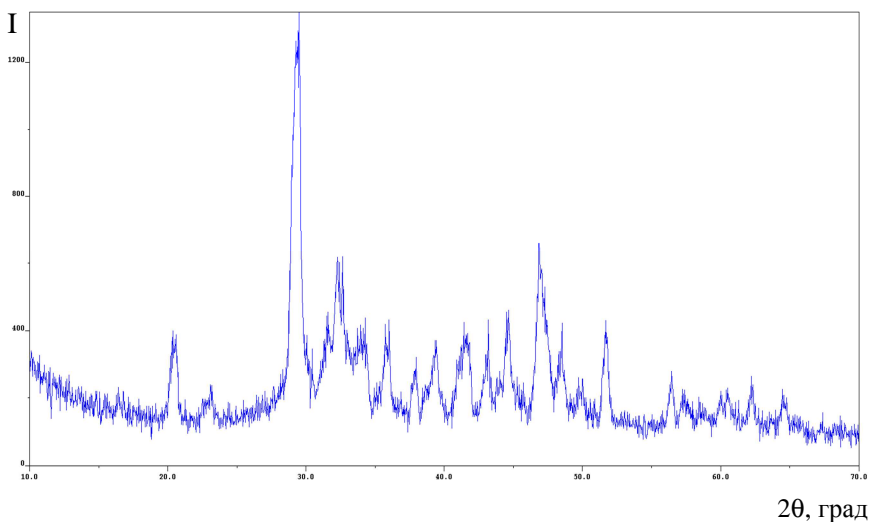


Рис. 2.2. Рентгенограмма системы «Цемент – Вода» в возрасте 28 суток твердения

2θ, град

В табл. 2.4 представлены результаты определения углов θ , значений межплоскостных расстояний d и относительных интенсивностей I по стобалльной шкале для цементного клинкера.

Таблица 2.4

Рентгенометрические данные цементного клинкера, полученные после обработки рентгенограммы

Экспериментальные данные				Эталонные данные [12]			
2θ	I	d	$I_{\text{отн}}$	2θ	$I_{\text{отн}}$	Модификация	№ карт.
29.5385	734.6	3.0216	66.49	29.579	44	3CaO·SiO ₂	1-1024
30.1837	178.4	2.9585	16.15	29.67	48	2CaO·SiO ₂	1-1029
32.5406	1104.9	2.7350	100	32.560	100	3CaO·SiO ₂	1-1024
32.7171	1097.8	2.7660	99.36	32.682	100	2CaO·SiO ₂	1-1029
33.2707	322.4	2.6907	29.18	33.435	100	3CaO·Al ₂ O ₃	1-1060
34.4748	923.1	2.5995	83.55	34.359	75	3CaO·SiO ₂	1-1024
38.8814	217.8	2.3144	19.71	38.815	6	2CaO·SiO ₂	1-1029
41.1827	114.2	2.1601	10.34	41.221	8	3CaO·Al ₂ O ₃	1-1060
41.4094	538.6	2.1787	48.75	41.419	50	3CaO·SiO ₂	1-1024
47.3702	115.4	1.9176	10.44	47.346	10	3CaO·SiO ₂	1-1024
51.8559	508.4	1.7617	46.01	51.954	38	3CaO·SiO ₂	1-1024
56.6026	274.7	1.6247	24.86	56.452	28	2CaO·SiO ₂	1-1029
60.0700	180.2	1.5390	16.31	59.651	24	3CaO·Al ₂ O ₃	1-1060
62.4050	392.3	1.4869	35.51	62.783	31	3CaO·SiO ₂	1-1024

Поскольку известно, что исследуемый материал принадлежит к цементному клинкеру, отбираем эталонные рентгенограммы минералов, обычно встречающихся в нем, с максимально интенсивными линиями с указанными значениями 2θ (с учетом возможного расхождения в значениях величины d в пределах $\pm 1\%$). К таким минералам, относятся 3CaO·SiO₂, 2CaO·SiO₂, 3CaO·Al₂O₃, 4CaO·Al₂O₃·Fe₂O₃. Наиболее интенсивным на рентгенограмме является пик с $2\theta = 32.54^\circ$ ($d = 2,73 \text{ \AA}$), который соответствует фазе 3CaO·SiO₂, сопоставление всех остальных линий трехкальциевого силиката эталонной рентгенограммы с линиями, присутствующими на полученной рентгенограмме (с учетом их отно-

сительных интенсивностей), показывает их полное совпадение. Отсюда можно сделать вывод, что одной из основных фаз цементного клинкера является $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Исключаем его линии из общего набора линий на полученной рентгенограмме.

Из оставшихся линий выбираем наиболее интенсивную с $2\theta = 32.71^\circ$ ($d = 2,77 \text{ \AA}$), проводим аналогичную операцию и находим, что она принадлежит $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, так как остальные линии этого соединения на полученной и эталонной рентгенограммах хорошо совпадают. Оставшиеся линии с относительно небольшой интенсивностью характерны для $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. Фазу $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ на данной рентгенограмме идентифицировать не удалось, вероятно, в связи с небольшим наличием данной фазы в образце, а также с трудностью идентификации сложных (по структуре) неорганических соединений. Таким образом, анализируемый образец содержит фазы $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

В табл. 2.5 представлены результаты определения углов Θ , значений межплоскостных расстояний d и относительных интенсивностей I по стобалльной шкале для цементного камня в возрасте 28 суток твердения.

Степень гидратации (C_{Γ}) образцов можно рассчитывать по формуле (2.1) [11]:

$$C_{\Gamma} = \left(1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0}\right) \times 100 \%, \quad (2.1)$$

где $I_{\text{мод}}$ – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2.73 \text{ \AA}$ фазы $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) образцов различного состава и сроков гидратации цемента; I_0 – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2.73 \text{ \AA}$ фазы $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S) исходного цемента.

В данном случае для цементного камня в возрасте 28 сут твердения степень гидратации составит:

$$C_{\Gamma} = (1 - 287,7/1104,9) \cdot 100\% = 74 \%.$$

Таблица 2.5

Результаты фазового анализа системы «Цемент – Вода»
(28 суток твердения)

Экспериментальные данные			Эталонные данные [12]			
2Θ	I	I _{отн}	2Θ	I _{отн}	Модификация	№ карт.
20.58	146.2	20	20.95	40	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
			20.60	60	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
29.04	502.2	69	28.70	25	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			29.57	44	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			28.70	100	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
29.42	727	100	29.18	100	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			29.67	100	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
31.52	155.8	21	31.16	40	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
32.20	258.9	36	32.19	60	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
			31.96	80	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
32.63	287.7	39	32.56	100	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
33.94	169.3	23	34.09	100	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			34.35	75	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
35.95	98	13	35.92	60	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
39.42	93.1	13	40.44	80	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
			39.88	80	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
41.62	162.4	22	41.41	50	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			42.22	30	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
43.09	109.6	15	43.95	20	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
44.57	170.7	23	44.40	40	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
46.84	294.5	41	45.58	30	xCaO · SiO ₂ · zH ₂ O	6 – 13
			46.57	60	6CaO · 4SiO ₂ · 3H ₂ O	3 – 548
47.34	129.4	18	47.08	50	Ca(OH) ₂	1 – 1079
48.41	117.5	16	48.14	80	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
51.40	120.0	17	51.02	40	Ca(OH) ₂	1 – 1079
51.63	190.9	26	51.95	38	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
			51.63	60	CaO · SiO ₂ · H ₂ O	3 – 611
56.47	117.3	16	56.45	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024
62.18	74.7	10	62.31	20	Ca(OH) ₂	1 – 1079
			62.78	31	3CaO · SiO ₂	1 – 1024

Согласно результатам качественного анализа данного образца основными фазами, образующимися при твердении цементного камня, являются гидросиликаты кальция ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $x\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $6\text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) и портландит $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При этом наблюдается небольшое количество фазы $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (т.е. остаточные зерна цемента), которые ещё не прогидратировали.

2.2. Структура нанокерамических материалов как объект рентгенодифрактометрического исследования

К *керамическим* относятся материалы, получаемые при высокой температуре из порошковых смесей, представленных неметаллическими неорганическими веществами в виде готовых частиц (прекурсоров) оксидов, карбидов, нитридов, боридов и др. [12].

К *наноматериалам* относят стеклообразные и кристаллические материалы с размером отдельных зерен меньше 100 нм, в объеме которых распределены элементы структуры с наноразмерами, наноразмерные образования на поверхности различных материалов, пленки и волокна с наноразмерной толщиной [13].

По геометрическим параметрам наноструктурные системы твердения делят на 0-мерные (0D) – наночастицы, нанокластеры, ассоциаты дефектов, квантовые точки и другие элементы структуры размером менее 100 нм; 1-мерные (1D) диаметром менее 100 нм – нанотрубки, нитевидные кристаллы, нановолокна; 2-мерные (2D) толщиной менее 100 нм – нанопленки, нанослои, нанопокрyтия, границы кристаллов, фаз, блоков; 3-мерные (3D) – монолитные изделия, состоящие из элементов структуры размером менее 100 нм или содержащие элементы структуры размером менее 100 нм при условии, что именно наноразмерные элементы структуры определяют их важнейшее эксплуатационное свойство.

К *керамическим наноматериалам* относят волокна и пленки толщиной более 100 нм, если они состоят из элементов структуры размером менее 100 нм или содержат элементы структуры размером менее 100 нм, но при условии, что именно наноразмерные элементы структуры определяют их важнейшее эксплуатационное свойство. Если материал (1-, 2-, 3-мерный) не состоит только из однофазных элементов структуры размером менее 100 нм, но содержит элементы структуры размером менее 100 нм, определяющие его важнейшее эксплуатационное свойство, то материал можно считать нанокомпозитом.

Элементы структуры с наноразмерами всегда присутствуют в любом традиционном материале, но в наноматериалах они определяют их основные свойства. Стоит отметить, что частицы глинистых минералов, используемые в производстве фарфора, фаянса и глиняных кирпичей, имеют форму тонких дисков (точнее, шестигранников), толщина которых составляет около 1 нм.

Зависимость свойств от размера частицы начинает проявляться при уменьшении размера до 100 нм, хотя наиболее отчетливой она становится при размере менее 10 нм. При этом число атомов в объеме такого элемента структуры близко к числу атомов, находящихся на его поверхности. Поверхностная энергия также приближается к объемной, а поверхностные атомы оказывают определяющее влияние на свойства элемента структуры. Следствие этого и основная отличительная особенность наноструктуры – явное влияние размера элемента структуры на физико-химические свойства материала. Поэтому такими структурами можно называть те, у которых дальнейшее уменьшение их размера начинает явно влиять на их свойства. Размеры наноструктур соизмеримы с характерным корреляционным масштабом того или иного физического явления или характерной длины, входящей в описание свойства или процесса (длины волны упругих колебаний, магнитного домена, размера области когерентного рассеяния рентгеновских лучей и т.д.) [13].

Керамика, в которой размер частиц не превышает 100 нм, может показывать уникальные свойства, обусловленные их наноразмером – прочностные, пластические, магнитные, электрические и др. В такой нанокерамике объем, занимаемый границами между наночастицами, соизмерим с объемом, занимаемым частицами. Границы имеют разупорядоченную структуру и имеют меньшую плотность, поэтому плотность беспористой нанокерамики также оказывается ниже, чем у обычной керамики с кристаллами размером значительно больше 100 нм. Так как основной проблемой технологии наноматериалов является сохранение у элементов структуры, химического состава и размеров, позволяющих относить их к наноструктуре, то именно метод рентгеновской дифракции позволяет контролировать получаемый фазовый состав и размер кристаллов (кристаллитов) на всех технологических переделах получения нанокерамических материалов.

В связи с этим необходимо отметить, во-первых, что нанокерамика относится к классу материалов с «нацело» наноструктурированной их субстанцией. Во-вторых, что технология получения подобных материалов, как правило, представляет собой интеграцию отдельных самостоятельных нанотехнологий. Так, в случае нанокерамики необходимо иметь нанотехнологии получения прекурсоров – исходных компонентов, из которых в последующем по специальной, опять же, нанотехнологии, предусматривающей компактирование этих частиц (прекурсоров) и их термально-синтезное спекание, формируется соответствующая (конечная) нано-, микроструктура [14]. Метод рентгеновской дифракции позволяет идентифицировать качественный состав и структуру как прекурсоров, так и конечной нанокерамической композиции.

В настоящее время можно выделить три основных направления достижения эффективности нанотехнологических приемов при получении наноструктурной керамики [14]:

1) создание мелкокристаллической структуры в спеченной керамике (размер зерен доли мкм, вплоть до наноуровня). В результате этого происходит резкое увеличение прочности и

стойкости к зарождению трещины при механических и термических нагрузках. Это достигается как созданием и применением новых нанотехнологий получения ультрадисперсных порошков (золь-гель процессы, криохимия, плазмохимия и др.), так и управлением процессами спекания для сохранения исходной морфологии зерен;

2) использование принципа мартенситного упрочнения для керамики, имеющей полиморфные превращения при спекании;

3) использование принципов композиционных систем, в частности, введение в структуру элементов, препятствующих развитию трещин (дисперсных волокон).

Применительно к каждому из этих направлений при получении керамических наноматериалов с помощью метода рентгеновской дифракции исследуют:

1) качественный и количественный фазовый состав прекурсоров; степень совершенства кристаллов и наличия в них зональных напряжений; тип твердых растворов, степень их упорядоченности и границы растворимости; размер нанокристаллов;

2) качественный и количественный фазовый состав нанокерамики; кристаллохимическую структуру полученных фаз – форму, размер и тип элементарной ячейки, симметрию кристалла, размер кристаллитов; текстуру, плотность, коэффициент термического расширения; внутренние микродефекты в изделиях и т.д. [12].

2.2.1. Нанокерамическая система $ZrO_2 - In_2O_3$

Рассмотрим применение метода рентгенографического анализа на основных этапах формирования нанокерамической системы $ZrO_2 - In_2O_3$ при её получении (рис. 2.3). Получение нанокерамики в данной системе базируется, прежде всего, на модифицировании (легировании) диоксида циркония добавками оксидов металлов II и III групп, имеющих ионный радиус, близкий к ионному радиусу циркония.

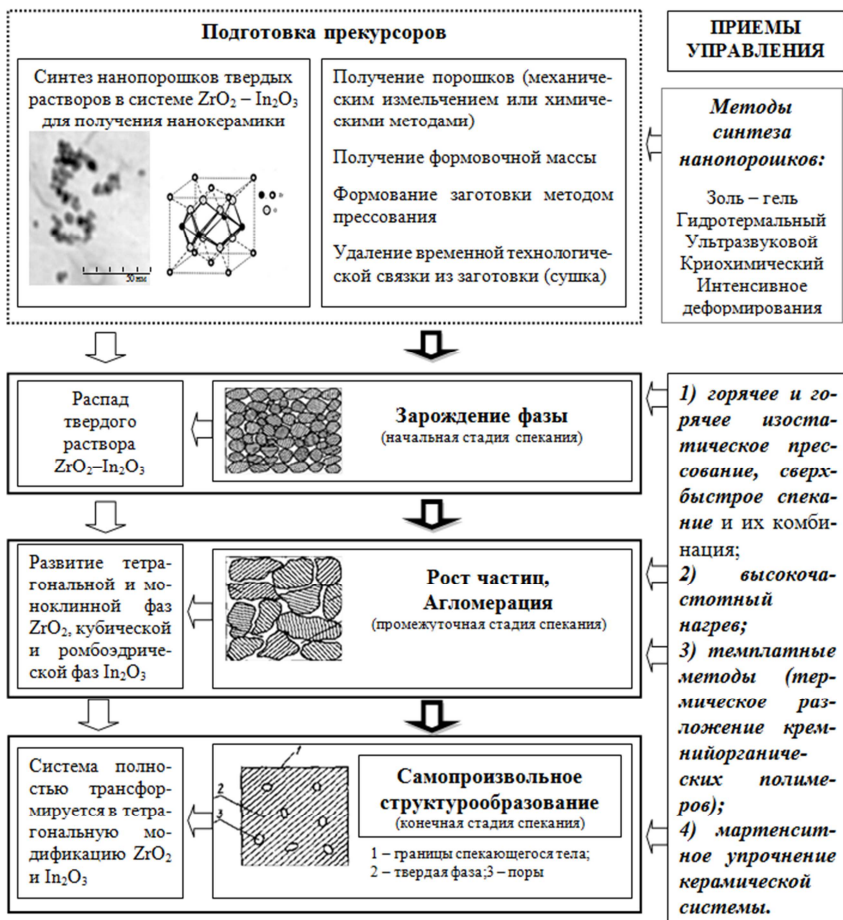


Рис. 2.3. Схема основных этапов наноструктурирования при получении керамики (на примере системы $ZrO_2 - In_2O_3$) [14]

Это ведет к стабилизации высокотемпературных модификаций диоксида циркония. Считается [15], что модифицирование (легирование) ZrO_2 позволяет получать аниондефицитные твердые растворы типа $Zr_{1-x}(M^{2+})_xO_{2-x}$ или $Zr_{1-y}(M^{3+})_yO_{2-0,5y}$ (где x и $y=0.10 - 0.15$), которые существуют в виде более симметричных, стабилизированных тетрагональной или кубической модификаций в широком интервале температур. При получении нанокерамики на основе ZrO_2 используется гибридное реше-

ние, состоящее в сочетании технологий золь-гель и гидротермального синтеза для получения нанокристаллов прекурсоров (с образованием твердых растворов в системе $ZrO_2 - In_2O_3$), а также последующего термального синтеза полученных прекурсоров с образованием нанокерамики.

Рассмотрим, какие параметры структуры можно идентифицировать методом рентгеновской дифракции на каждом из этапов синтеза нанокерамики на основе ZrO_2 .

На *первом этапе синтеза прекурсоров* получают порошки ультрадисперсные гидроксидов циркония и индия золь-гель методом, который обеспечивает высокую гомогенность распределения стабилизатора оксида индия в кубической модификации твердого раствора на основе диоксида циркония. Именно этот метод позволяет изменить кристаллохимическую решетку основного компонента ZrO_2 , внести в неё определенную дефектность (путем введения добавки In_2O_3), которая далее обеспечит зарождение наноразмерной твердой фазы в начальный период спекания.

В данном случае методом рентгеновской дифракции установлено, что все полученные золь – гель методом образцы являются рентгеноаморфными (рис. 2.4), и, вероятно, ультрадисперсными.

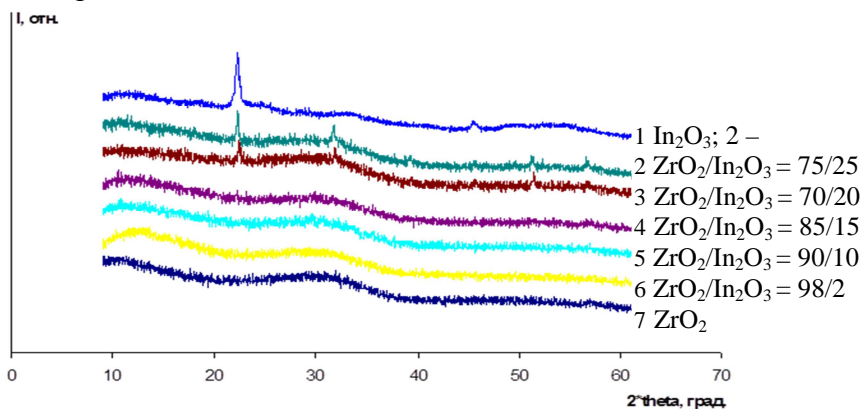


Рис. 2.4. Рентгенограммы гидроксидов индия и циркония, а также соосажденных гидроксидов с различным мольным соотношением оксидов в системе $ZrO_2-In_2O_3-H_2O$

На втором этапе синтеза прекурсоров полученные системы гидроксидов циркония и индия подвергают гидротермальной обработке с образованием наноразмерных кристаллов твердого раствора на основе ZrO_2 [16]. Метод рентгеновской дифракции позволяет установить фазовый состав (модификацию) и размер полученных нанокристаллов. В данном случае синтезируемые гидротермальным методом составы системы $ZrO_2 - In_2O_3$ с различным содержанием оксида индия (от 2 % до 25 %) представляли собой однофазные порошки твердых растворов на основе кубического диоксида циркония (рис. 2.8). Средний размер нанокристаллов по расчетным данным рентгенодифрактометрических исследований (по формуле Н.Я. Селяков и П. Шеррера (1.14)) составлял 10 – 50 нм в зависимости от состава композиции. Эти значения подтверждаются данными, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2.5), что говорит о достоверности расчетных данных.

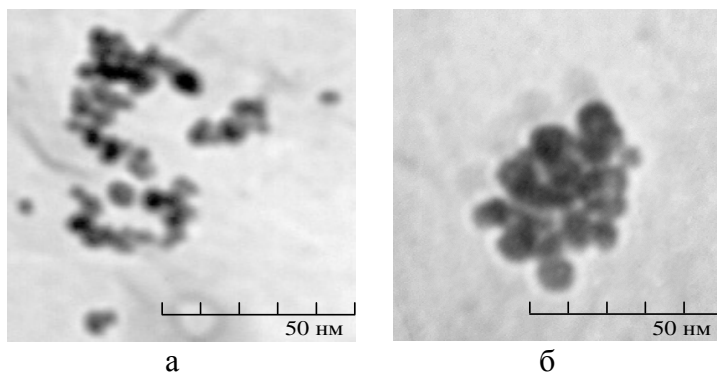


Рис. 2.5. Микрофотографии частиц нанокристаллических прекурсоров после гидротермальной обработки для состава 10 мол.% $In_2O_3 - 90$ мол.% ZrO_2 [16]. Продолжительность синтеза 3 ч, температура 350 °С (а), продолжительность синтеза 1 ч, 400 °С (б)

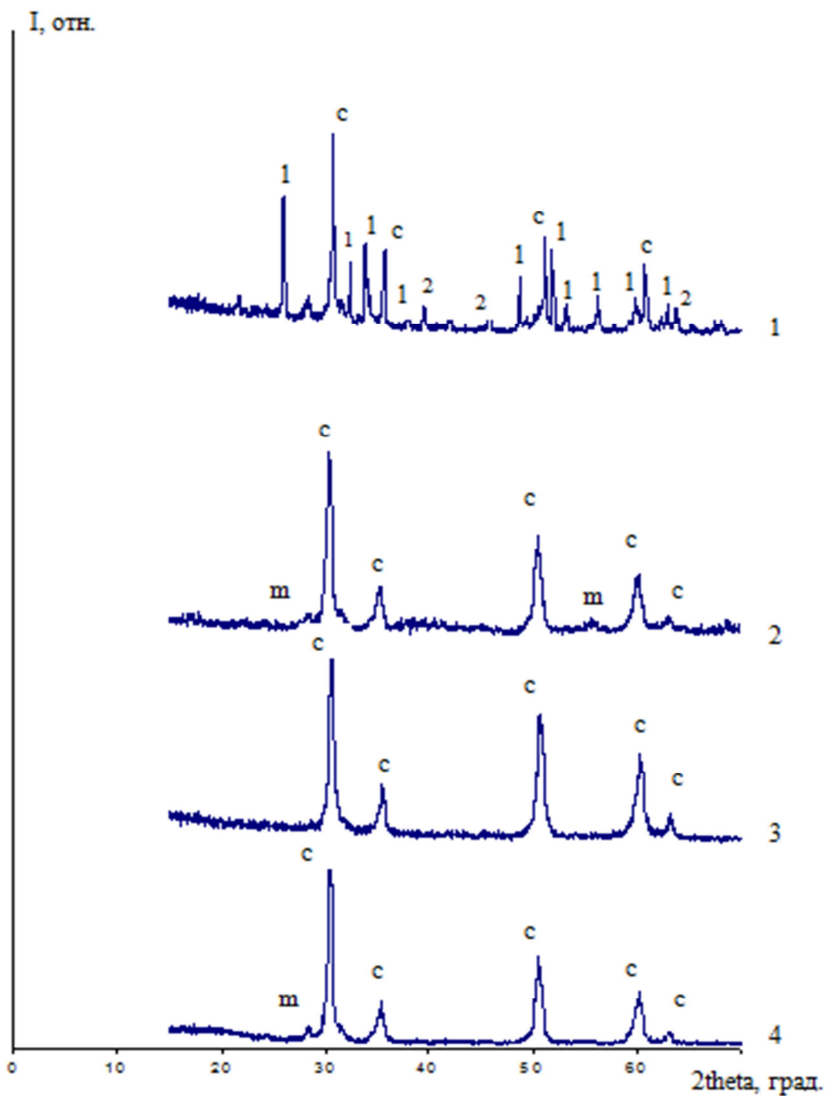


Рис. 2.6. Диффрактограммы композиций оксидов циркония и индия: 1 – 75 мол.% ZrO₂ – 25 мол.% In₂O₃; 2 – 80 мол.% ZrO₂ – 20 мол.% In₂O₃; 3 – 85 мол.% ZrO₂ – 15 мол.% In₂O₃; 4 – 90 мол.% ZrO₂ – 10 мол.% In₂O₃, при T = 400 °C и продолжительности гидротермальной обработки 3 часа. m – моноклинная модификация ZrO₂; c – кубическая модификация ZrO₂; пики 1 и 2 – InOОН и In₂O₃ соответственно

Таким образом, на *первом и втором этапе синтеза прекурсоров* метод рентгеновской дифракции позволяет установить качественный состав полученных композиций, образование твердых растворов в двухкомпонентной системе, определить кристаллохимическую модификацию получаемых фаз (кубическая, тетрагональная, моноклинная), а также оценить параметры кристаллохимической ячейки и размер полученных нанокристаллов.

На третьем этапе термального синтеза по методу спекания образцы, сформованные из наноразмерных прекурсоров, обжигают в атмосфере воздуха при температурах 1050 – 1350 °С и продолжительности выдержки от 1 до 3 ч [15].

Стадия зарождения твердой фазы зерна начинается с преобразования исходных порошков (прекурсоров), т.е. с распада твердого раствора на основе ZrO_2 кубической модификации и образования индивидуальных фаз компонентов смеси. Рентгенодифрактометрическое исследование образцов после спекания позволяет определить фазовый состав композиций, например, в данном случае установлено наличие в образцах четырёх фаз: тетрагональная и моноклинная модификации ZrO_2 , кубическая и ромбоэдрическая модификации In_2O_3 (рис. 2.7). При этом изучая полученные рентгенограммы, можно определить температуру начала распада твердого раствора в системе 10 мол.% In_2O_3 – 90 мол.% ZrO_2 составляет 550 °С [16].

Далее развивается стадия *процесса роста частиц*, при этом происходит начальная трансформация кубической модификации диоксида циркония в тетрагональную и имеется небольшое количество моноклинной модификации ZrO_2 , хотя эта модификация также отсутствовала в данной системе до термообработки.

Дифрактометрические исследования (см. рис. 2.7) позволяют установить следующие основные особенности процесса спекания [15]:

1) во всех исследуемых образцах фиксируется наличие 4 фаз (тетрагональная и моноклинная модификации ZrO_2 , кубическая и ромбоэдрическая модификации In_2O_3);

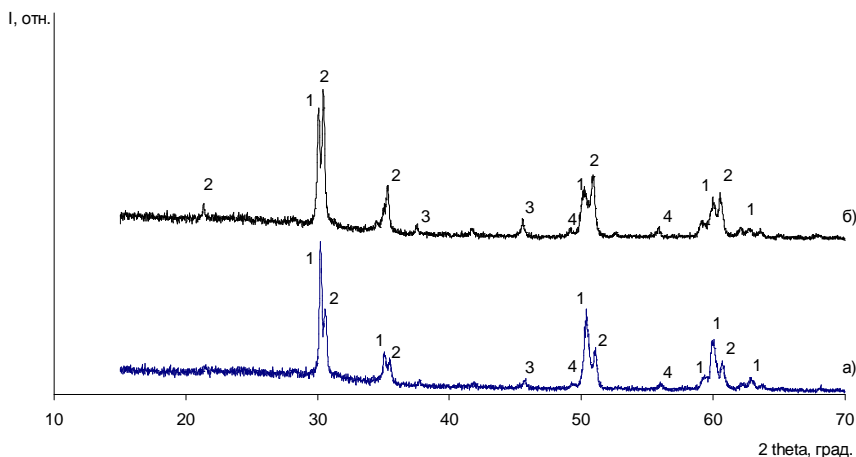


Рис. 2.7. Дифрактограммы образцов в системе $In_2O_3 - ZrO_2$, спеченных при температуре $1250\text{ }^\circ\text{C}$ и продолжительности выдержки 3 ч: а) 10 мол. % In_2O_3 – 90 мол. % ZrO_2 , б) 15 мол. % In_2O_3 – 85 мол. % ZrO_2 . 1, 4 – тетрагональная и моноклинная модификации ZrO_2 соответственно, 2, 3 – кубическая и ромбоэдрическая модификации In_2O_3 [16]

2) количество кубической и ромбоэдрической модификаций оксида индия увеличивается с увеличением содержания оксида индия в смеси, при этом уменьшается количество тетрагональной модификации диоксида циркония;

4) размер кристаллитов, например, исследованных образцов, по расчетным данным рентгеновской дифракции (формула Селякова – Шеррера 1.14), составляет $\sim 90 - 100$ нм. Полученные расчетные величины хорошо коррелируют с данными сканирующей зондовой микроскопии (рис. 2.8).

Практически параллельно развивается стадия *процесса агломерации частиц* твердой фазы, в ходе которой площадки контакта между зёрнами различных фаз интенсивно расширя-

ются, а зерна постепенно сливаются друг с другом, теряя свою индивидуальность.

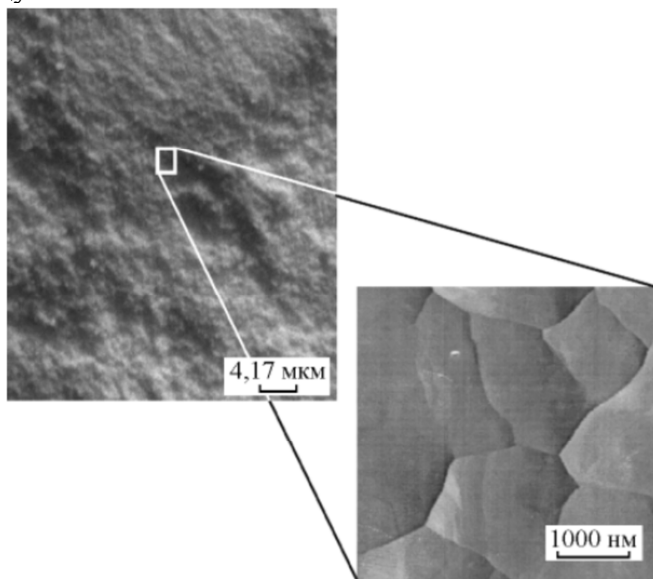


Рис. 2.8. Микрофотографии керамического образца [15], спеченного при температуре 1250 °С и продолжительности обжига 3 ч из нанопорошка ZrO_2 (10 % In_2O_3)

При этом наблюдается явление морфологического отбора в соответствии с принципом мартенситного упрочнения для керамики, имеющей полиморфные превращения при спекании. Система практически полностью трансформируется в тетрагональную модификацию ZrO_2 и In_2O_3 , как наиболее равновесную и термодинамически стабильную.

Далее наблюдается завершающая стадия самопроизвольного структурообразования с образованием двухфазного (ZrO_2 и In_2O_3) компактного композиционного материала с низкой пористостью (см. рис. 2.8), высокой микротвердостью и уникально повышенной прочностью на сжатие.

Таким образом, на **третьем этапе термального синтеза** метод рентгеновской дифракции позволяет исследовать влияние условий обжига (температуры и продолжительно-

сти) на фазовый состав и микроструктуру нанокерамических композиций, полученных при спекании, причем этим же методом можно оценивать размер полученных зерен в образцах.

Вопросы для самостоятельной подготовки

1. Выделите основные характеристики масштабных уровней структуры бетонов.
2. Какие параметры структуры бетонов подлежат идентификации с помощью метода рентгеновской дифракции?
3. Охарактеризуйте основные этапы эволюционного маршрута преобразования и обретения твердого состояния системы «цемент – вода».
4. Опишите основные физико-химические характеристики продуктов твердения цементной системы.
5. Какие задачи решаются при помощи метода рентгеновской дифракции на каждом этапе твердения системы «цемент – вода»?
6. Выделите основные характеристики керамических и нанокерамических материалов.
7. Опишите основные направления достижения эффективности нанотехнологических приемов при получении наноструктурной керамики. Что можно исследовать с помощью метода рентгеновской дифракции применительно к каждому из этих направлений?
8. Охарактеризуйте основные этапы получения нанокерамических композиций в системе $ZrO_2 - In_2O_3$.
9. Что позволяет исследовать и установить метод рентгеновской дифракции на каждом этапе синтеза нанокерамических материалов?

3. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

Работа №1. Определение фазового состава цементного камня

Цель исследования

Используя экспериментальные и расчетные методы исследования, определить фазовый состав цементного камня, предложенный преподавателем (в качестве исследуемого образца можно взять рентгенограмму цементного камня (система «цемент – вода»), время твердения от 1 до 28 сут).

Экспериментальные данные

Съемку рентгенограммы (рис. 3.1) проводили на дифрактометре ARL X'TRA с фильтрованным CuK_α -излучением ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Значения межплоскостных расстояний определены (по значениям 2θ) и сведены в табл. 3.1, где $2T_{max}$ – положение максимума пика, град.; I_{max} – интенсивность максимума; d – межплоскостное расстояние, \AA .

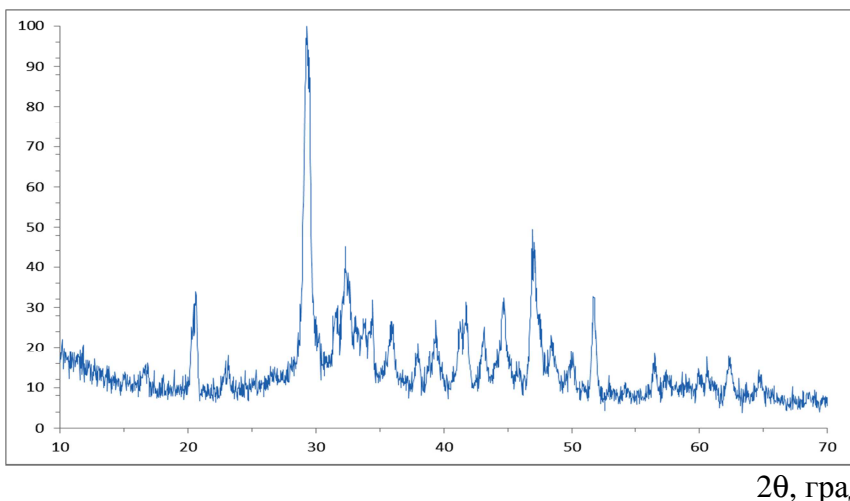


Рис. 3.1. Рентгенограмма образца цементного камня, система «цемент – вода» (В/Ц= 0,45), время твердения 14 сут

Таблица 3.1

Рентгенометрические данные, полученные после обработки рентгенограммы (согласно рис. 3.1)

2Tmax	I_{max}	d
16,6703	50,6	5,3179
18,0631	52	4,9108
20,3627	151,4	4,3611
20,6199	213,6	4,3073
23,0293	52,5	3,8618
29,3101	870	3,0470
31,5337	120,9	2,8371
32,0378	229,7	2,7936
32,3307	205,3	2,7689
33,2397	104,8	2,6952
34,3096	85,1	2,6136
35,8828	131,2	2,5025
37,9345	81,5	2,3718
39,3317	116,1	2,2907
41,2616	132,2	2,1879
41,7294	175,8	2,1644
43,1028	125,6	2,0986
44,6440	193,3	2,0297
46,9689	325	1,9345
47,4489	121,1	1,9160
48,4570	93,8	1,8785
49,9695	65,5	1,8251
51,7123	252	1,7676
60,4920	36,1	1,5304
62,2446	54,4	1,4915
62,3952	49,2	1,4882
64,6777	51,2	1,4411

Проведение исследования

1. Если съемка проводилась без фильтра, то необходимо найти β -линии и вычеркнуть их.

2. Из значений d выбрать наиболее яркие линии с большими d ($>2 A$) и составить комбинации этих линий по три, включая самую яркую линию рентгенограммы.

3. Пользуясь ключом к картотеке ASTM, выбрать несколько возможных веществ и найти для них карточки с набо-

ром межплоскостных расстояний. В случае анализа цементного камня можно пользоваться не ключом, а найти карточки веществ, которые предположительно могут образоваться при твердении цементного камня (эталонные значения рентгенографических линий чистых компонентов представлены в прил. 1). Результаты анализа необходимо свести в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Результаты фазового анализа системы
«цементный камень – вода»

Экспериментальные данные			Эталонные данные			
2 Θ	I	I _{отн}	2 Θ	I _{отн}	Модификация	№ карт.
16,6703	50,6	5.8160				
18,0631	52	5.9770				
20,3627	151,4	17.4023				
20,6199	213,6	24.5517				
23,0293	52,5	6.0115				
29,3101	870	100				
31,5337	120,9	13.8966				
32,0378	229,7	26.4023				
32,3307	205,3	23.5977				
33,2397	104,8	12.0459				
34,3096	85,1	9.7816				
35,8828	131,2	15.0805				
37,9345	81,5	9.3678				
39,3317	116,1	13.3448				
41,2616	132,2	15.1954				
41,7294	175,8	20.2069				
43,1028	125,6	14.4368				
44,644	193,3	22.2184				
46,9689	325	37.3563				
47,4489	121,1	13.9195				
48,457	93,8	10.7816				
49,9695	65,5	7.5287				
51,7123	252	28.9655				
60,492	36,1	4.1494				
62,2446	54,4	6.2529				
62,3952	49,2	5.6552				
64,6777	51,2	5.8851				

Совпадение считается удовлетворительным, если все яркие и средние линии, приводимые в карточке, имеются на рентгенограмме, некоторые слабые линии могут отсутствовать. После того как основное вещество системы найдено, по оставшимся линиям найти другие компоненты смеси. Необходимо помнить, что слабым линиям на рентгенограмме смеси могут соответствовать яркие линии чистого вещества, а слабые линии этого вещества на рентгенограмме смеси могут вовсе отсутствовать.

Вывод. Запишите основные фазы цементного камня, по результатам расшифровки полученной рентгенограммы.

Работа № 2. Определение фазового состава и степени гидратации наномодифицированного цементного камня

Цель исследования

Используя экспериментальные и расчетные методы исследования, определить фазовый состав и степень гидратации наномодифицированного цементного камня, предложенный преподавателем (в качестве исследуемого образца можно взять рентгенограмму наномодифицированного цементного камня, время твердения от 1 до 28 сут).

Экспериментальные данные

Съемку рентгенограммы (рис. 3.3) проводили на дифрактометре ARL X'TRA с фильтрованным CuK_α -излучением ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Значения межплоскостных расстояний определены (по значениям 2θ) и сведены в табл. 3.3, где 2θ – положение максимума пика, град.; I – интенсивность максимума; $I_{\text{отн}}$ – относительная интенсивность максимума, %.

Предложены рентгенограммы цементного камня, наномодифицированного комплексной наноразмерной добавкой на основе SiO_2 , с дозировкой наноразмерных частиц SiO_2 равной 0,01 % от массы цемента.

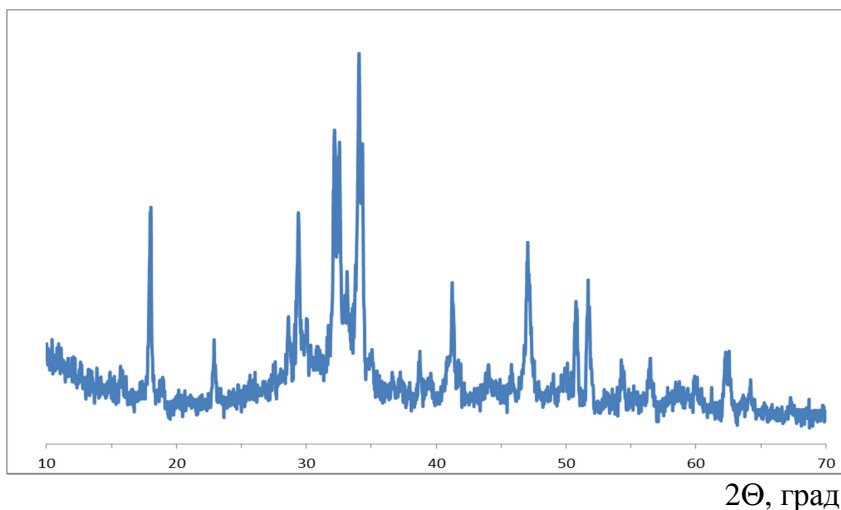


Рис. 3.3. Рентгенограмма образца наномодифицированного цементного камня комплексной нанодобавкой на основе SiO_2 , время твердения 3 сут. (водо-цементное отношение 0,33 по массе)

Пользуясь карточками чистых веществ, которые предположительно могут образоваться при твердении цементного камня (эталонные значения рентгенографических линий чистых веществ представлены в прил. 1 [12]), проведите качественный анализ полученной рентгенограммы.

Степень гидратации (C_r) образцов необходимо рассчитать по формуле

$$C_r = \left(1 - \frac{I_{\text{мод}}}{I_0}\right) \times 100, \% , \quad (3.1)$$

где $I_{\text{мод}}$ – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2.73 \text{ \AA}$ фазы $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) образцов различного состава и сроков гидратации цемента; I_0 – интенсивность дифракционного максимума при $d = 2.73 \text{ \AA}$ фазы $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S) исходного цемента.

Согласно приведенным в части 2 рентгенометрическим данным цементного клинкера (табл. 2.4) значение $I_0 = 1104,9$ при $2\theta = 32,5406$ град, что соответствует $d = 2.73 \text{ \AA}$ фазы $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Полученные данные необходимо свести в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Рентгенометрические данные, полученные после
обработки рентгенограммы (согласно рис. 3.3)

Экспериментальные данные			Эталонные данные [12]			
2 Θ	I	I _{отн}	2 Θ	I _{отн}	Модификация	№ карт.
17.99	432.6	53				
22.89	109.4	16				
28.62	146	22				
29.36	396.8	60				
29.96	145	22				
30.82	81.6	12				
31.68	88.6	13				
32.15	552.9	83				
32.51	493.8	74				
33.16	185.5	28				
34.02	667.6	100				
34.30	376.1	56				
38.65	93	14				
40.83	76.8	12				
41.21	234.8	35				
47.02	294.1	44				
50.72	242.2	36				
51.62	264.4	40				
54.26	85.8	13				
62.24	109.6	17				

Вывод. Расчет степени гидратации наномодифицированной цементной системы по данным рентгеновской дифракции (с учетом полученных в группе данных) представьте в виде табл. 3.4.

Таблица 3.4

Кинетика гидратации наномодифицированной
цементной системы твердения

№ п/п	Название системы	$\omega_{\text{НРЧ}}$ (SiO ₂), %	Степень гидратации, % (по C ₃ S)				
			1 сут	3сут	7сут	14сут	28сут
1	Ц – В	0					
2	Ц – В – КНД	0,01					

Работа № 3. Определение фазового состава, размера частиц и параметров решетки наноразмерных композиций на основе ZrO_2

Цель исследования

1. Определить фазовый состав наноразмерной композиции в системе $ZrO_2 - In_2O_3$, полученной при различных режимах гидротермальной обработки (рентгенограмма предложена преподавателем).
2. Оценить размер исследуемых наночастиц.
3. Определить параметры решетки нанокристаллов.

Экспериментальные данные

Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре Siemens D-500HS с фильтрованным CuK_{α} -излучением ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$). Обработку рентгенограмм проводили автоматически, используя программное обеспечение PDWin 4.0.

Рентгенограмма порошка системы 92 мол.% $ZrO_2 - 8$ мол.% In_2O_3 , полученного при $T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 70 \text{ МПа}$, $\tau = 3 \text{ ч}$ в гидротермальных условиях, представлена на рис. 3.4.

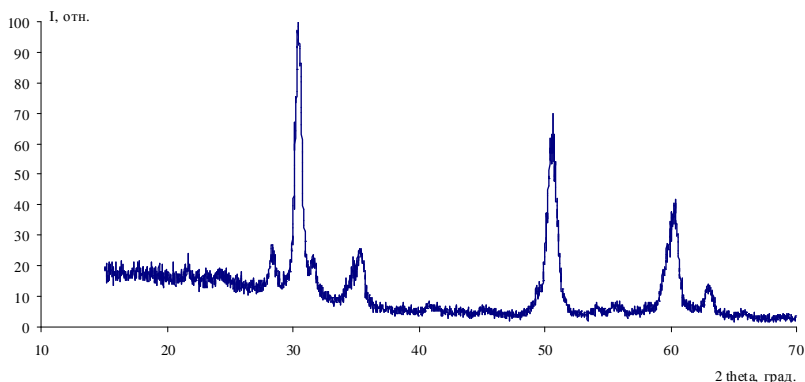


Рис. 3.4. Дифрактограмма композиции 92 мол.% $ZrO_2 - 8$ мол.% In_2O_3 , полученных при $T=350^\circ\text{C}$ и времени гидротермальной обработки 3 ч

Результаты обработки данной рентгенограммы представлены в виде табл. 3.5.

Таблица 3.5

Рентгенометрические данные,
полученные после обработки рентгенограммы
(согласно рис. 3.4)

$2T_{max}$	I_{max}	d	$2T_{cg}$	I_{int}	w
28,3064	156,8	3,1503	28,3743	2192,7	0,452
30,3724	456,5	2,9406	30,5396	22873,3	0,577
31,6075	108,4	2,8898	31,6852	2153,1	0,635
34,9529	26,8	2,565	34,9791	754,3	0,29
35,2458	164,3	2,5443	35,2549	1926,3	0,31
35,5233	62,2	2,5251	35,5046	2401,6	0,41
49,3852	33,4	1,8439	49,7604	2677,3	0,877
49,9992	70,4	1,8227	50,2159	2918,9	0,43
50,1412	104,2	1,8179	50,2664	1537,0	0,147
50,3629	218,7	1,8104	50,5116	5078,5	0,235
50,6547	234,2	1,8007	50,841	11123,5	0,511
59,1355	30,0	1,561	59,2057	717,3	0,24
59,4185	55,1	1,5543	59,4816	1321,5	0,24
59,6562	74,6	1,5487	59,7137	1790,0	0,24
59,8391	50,4	1,5444	59,8922	1209,2	0,24
60,0411	132,0	1,5396	60,0895	3166,4	0,24
60,2911	114,2	1,5339	60,3335	2736,9	0,24
60,3444	60,2	1,5326	60,3855	1441,0	0,24
60,583	93,5	1,5272	60,6179	2235,5	0,24
62,9809	108,5	1,4768	63,0981	2283,6	0,587

Обозначения в табл. 3.5:

$2T_{max}$ – положение максимума пика, град.;

I_{max} – интенсивность максимума;

d – межплоскостное расстояние, Å;

$2T_{cg}$ – центр тяжести дублета, (2θ на полуширине), град.;

I_{int} – интегральная интенсивность дублета;

w – полуширина, град.

В табл. 3.5 представлены спектральные характеристики для каждой линии рентгенограммы, полученные после обработки.

На дифрактограмме мы четко видим 7 пиков, однако компьютерная обработка выдает гораздо больше пиков (см. табл. 3.5), это несоответствие связано с многокомпонентностью системы, т.е. с возможным наложением различных рентгеновских линий от разных фаз друг на друга. Компьютер распознает и рассматривает все возможные варианты и предлагает самостоятельно выбрать нужные для диагностики данного образца.

Проведение исследования

1. Определяем фазовый состав композиции.

Данная система состоит из двух оксидов, каждый из которых образует несколько модификаций: кубическую, тетрагональную и моноклинную – диоксид циркония и кубическую, ромбоэдрическую – оксид индия. Выбираем наиболее интенсивные линии ($I_{max} > 100$) на полученной рентгенограмме и сравниваем с эталонными значениями для различных модификаций компонентов системы (эталонные значения рентгенографических линий чистых компонентов представлены в прил. 1 [12]).

Из сравнения линий очевидно присутствие только кубической и моноклинной фаз диоксида циркония, т.к. они имеют пики $I_{max} - 100$, тетрагональная фаза отсутствует, т.к. хотя на рентгенограмме и имеются полосы, относящиеся к этой фазе, но нет самой максимальной $I_{max} - 100$ (см. табл. 3.6). Таким образом, согласно данным РФА, в данных гидротермальных условиях образуется смесь моноклинной (m) и кубической (c) модификаций диоксида циркония. Следует отметить, что экспериментальные рентгеновские линии для данного образца не совпадают точно с эталонными данными, они все немного смещены, это может свидетельствовать об образовании твердых растворов в данной системе, преимуще-

ственно на основе кубической модификации диоксида циркония.

Таблица 3.6
 Качественный анализ экспериментальных данных, полученных после обработки рентгенограммы (см. рис. 3.4)

Экспериментальные данные			Эталонные данные			
$2T_{max}$	d	I_{max}	$2T_{max}$	d	I_{max}	Модификация ZrO_2
28,30	3,150	156,8	28,19	3,165	100	Моноклинная
30,37	2,940	456,5	30,51	2,930	100	Кубическая
31,61	2,889	108,4	31,49	2,841	68	Моноклинная
35,25	2,544	164,3	35,19	2,550	25	Кубическая
50,14	1,818	104,2	50,15	1,819	22	Моноклинная
50,33	1,811	269,1	-	-	-	-
50,36	1,810	218,7	50,42	1,810	35	Тетрагональная
50,65	1,801	234,2	50,69	1,801	50	Кубическая
60,04	1,539	132,0	-	-	-	-
60,29	1,534	114,2	60,34	1,534	20	Кубическая
62,98	1,479	108,5	62,82	1,471	5	Кубическая

Содержание кубической и моноклинной модификаций диоксида циркония можно рассчитать по формуле, предложенной в работе [3]:

$$X_c = \left[\frac{I_{(111)c}}{I_{(111)m}} + I_{(111)c} + I_{(11\bar{1})m} \right] \cdot 100, \% \quad (3.2)$$

где $I_{(111)c}$ – интенсивность рентгенографического максимума кубической модификаций диоксида циркония; $I_{(111)m}$, $I_{(11\bar{1})m}$ – интенсивность рентгенографических максимумов моноклинной модификации диоксида циркония.

Используя табл. 3.6 и таблицы прил. 1, находим эти значения: $I_{(111)c} = 456,5$; $I_{(111)m} = 108,4$; $I_{(11\bar{1})m} = 156,8$. Затем подставив их в формулу (3.2), определяем содержание кубической и моноклинной модификаций диоксида циркония.

$$X_c = [456,5 / (108,4 + 456,5 + 156,8)] \cdot 100\% = 63,3 \%$$

Следовательно, $X_m = 100 - 63,3 = 36,7 \%$.

2. Определяем размер частиц.

Средний размер нанокристаллитов обычно оценивают из дифракционных линий на рентгенограмме по формуле Селякова–Шеррера (определяют размеры областей когерентного рассеяния). Для уменьшения погрешностей, связанных с инструментальным уширением дифракционных максимумов, расчет размеров частиц следует проводить (по возможности) по линиям при $2\Theta > 50$. Используя табличные данные (табл. 3.6), рассчитываем размер частиц, подставляя их в формулу Селякова – Шеррера:

$$D_{\text{ср}} = \frac{k \cdot \lambda \cdot 0,1}{w \cdot \cos \theta}, \quad (3.3)$$

где k – поправочный коэффициент (в данном случае равен 1); λ – длина волны рентгеновской трубки (для медной трубки, используемой в данной съемке, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$); 0.1 – поправочный коэффициент для получения размера в нанометрах; w – полуширина, рад.; $\cos \Theta$ – это величина равная $\cos(2T_{\text{сг}}/2)$, рад.

В нашем случае мы можем проводить расчет по линии $2\Theta = 62,98^\circ$, для данной линии находим в табл. 5 необходимые значения: $w = 0,587^\circ$ и $2T_{\text{сг}} = 63,09^\circ$. Так как расчет необходимо произвести в радианах, вносим в формулу (20) поправочный коэффициент ($2\pi/360$) для пересчета градусов в радианы, получаем:

$$D_{\text{ср}} = \frac{1 \cdot 1,54178 \cdot 0,1}{\frac{\pi}{360} \cdot 0,587 \cdot \cos\left(63,09 \cdot \frac{\pi}{360}\right)} = 25,65 \text{ (нм)}.$$

3. Определяем параметры ячейки.

Для определения параметров ячейки используется ком-

пьютерная программа Unit Cell (англоязычная). На первом этапе необходимо создать и сохранить файл с расширением **.dat** в блокноте, в этот файл записать в столбик межплоскостные расстояния и соответствующие им $h\ k\ l$ наиболее интенсивных линий на рентгенограмме (желательно выбирать линии на больших углах). Запись для данного образца для кубической сингонии выглядит следующим образом (запись $h\ k\ l$ необходимо осуществлять через пробел: h_k_l):

```

8_350_3
111 2.9406
200 2.5898
220 1.8007
311 1.5396

```

На втором этапе, открыв программу Unit Cell, необходимо задать исходные параметры: выбрать данные (в нашем случае d) и симметрию кристалла (кубическая). Нажать путь и найти свой записанный файл, выбрать его и нажать ОК. Полученные данные представляют собой значения параметров элементарной ячейки, объема и погрешностей расчета и выглядят следующим образом:

parameter	value	sigma	95 %conf
a	5.12	0.0038	0.0119
cell vol	134.35	0.2928	0.9261

Параметр элементарной ячейки для данного образца $a = 5.12\text{\AA}$ несколько отличается от значения эталонного образца $a = 5.0900\text{\AA}$, что подтверждает наше предположение об образовании в данной системе твердого раствора на основе кубической модификации ZrO_2 .

Выводы.

1. Определите основные фазы (качественно и количественно) предложенной наноразмерной композиции в системе $\text{ZrO}_2 - \text{In}_2\text{O}_3$.

2. Определите размер исследуемых нанокристаллов и параметры их кристаллохимической решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы учебного пособия являются логичным продолжением общехимических и специальных дисциплин, изучаемых в рамках направления подготовки специалистов-строителей. Оно предназначено для магистрантов и аспирантов, специализирующихся в общем и строительном материаловедении. В пособии рассмотрены следующие вопросы:

- принципы метода рентгеновской дифракции;
- строение цементных бетонов и керамических наноматериалов как объектов рентгенодифрактометрического анализа;
- этапы эволюционного маршрута преобразования и обретения твердого состояния системы «цемент – вода»;
- основные этапы синтеза нанокерамических композиций.

На этой основе в пособии представлены методики и алгоритмы решения практических задач исследования строения цементных и керамических систем.

В результате учебное пособие «Метод рентгеновской дифракции в материаловедении строительных материалов и наноматериалов» позволяет углубить теоретические представления магистрантов и аспирантов в области современных методов исследования и диагностики структуры материалов, получить практические навыки применения данных методов при выполнении научно-исследовательских работ и в будущей профессиональной деятельности.

Учебное пособие развивает у обучающихся навыки самостоятельного, логического мышления и способность интегрировать полученные знания применительно к решению конкретных задач профессиональной деятельности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Jenkins R., Robert L. Snyder Introduction to X-ray Powder Diffractometry: collection of scientific papers / Inc, 1996. Volume 138. 415 p.
2. Industrial Applications of X-Ray Diffraction; edited by Frank H. Chung & Deane K. Smith. NEW YORK, BASEL: Marcel Dekker, Inc, 2000. 1010 p.
3. Fundamentals of crystallography: 2nd edition IUCr Texts on Crystallography 7 / Oxford; edited by C. Giacovazzo. IUCr: Oxford University Press, 2002. 825 p.
4. Cullity B.D., Stock S.R.. Elements of X-ray Diffraction. New York: Publisher Prentice-Hall, 2001. 664 p.
5. A practical guide for the preparation of specimens for X-ray fluorescence and X-ray diffraction analysis; edited by V.E. Buhrke, R. Jenkins and D.K. Smith. New York: Wiley-VCH, 1998. 333 p.
6. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: МГУ, Москва, 1991. 255 с.
7. Zevin L.S., Kimmel G. Quantitative X-ray diffractometry. Y.: Springer, 1995. 480 p.
8. Метод рентгенографии в материаловедении технических наноматериалов: метод. указания к внеаудиторной самостоятельной работе по химии / Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т; сост. О.В. Артамонова. Воронеж: ВГАСУ, 2009. 38 с.
9. Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Structure of cement systems as objects of nanomodification // Scientific Herald of the Voronezh State University of Architecture and Civil Engineering. Construction and Architecture. 2016. № 1 (29). С. 13 – 26.
10. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Наномодифицирование систем твердения в структуре строительных композитов. Воронеж: Изд-во «Научная книга», 2016. 132 с.
11. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. М.: Высш. школа, 1981. 335 с.

12. Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Изд-во литературы по строительству, 1967. 499 с.

13. Мелихов И.В. Физико-химическая эволюция твердого вещества. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. 309 с.

14. Артамонова О.В. Концепции и основания технологий наномодифицирования структур строительных композитов. Часть 6. Получение наномодифицированных термально-синтезных систем твердения для конструкционной и функциональной керамики специального назначения // Строительные материалы. 2017. № 5. С. 98 – 104.

15. Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. и др. Спекание нанопорошков и свойства керамики в системе $ZrO_2 - In_2O_3$ // Перспективные материалы. 2009. № 1. С. 91 – 94.

16. Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. и др. Нанокристаллы твердых растворов на основе диоксида циркония в системе $ZrO_2 - In_2O_3$ // Неорганические материалы. 2006. Т. 42, № 10. С. 1178 – 1181.

Учебное издание

**Артамонова Ольга Владимировна
Славчева Галина Станиславовна**

**МЕТОД РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ
В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Подписано в печать _____ 2018

Формат 60×84 1/16. Бумага для множительных аппаратов

Усл. печ. л. _____. Тираж ____ экз. Заказ № ____

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»
394026 Воронеж. Московский проспект, 14

Участок оперативной полиграфии издательства ВГТУ
394026 Воронеж. Московский проспект, 14