

# 水泥石中羟钙石的 X 射线衍射定量分析\*

李玉华<sup>1</sup>, 侯贵华<sup>2</sup>, 束长小<sup>1</sup>, 王 娟<sup>1</sup>

(1. 盐城工学院 材料工程系, 江苏 盐城 224003 2. 盐城工学院 测试中心, 江苏 盐城 224003)

**摘 要** 用 X 衍射法对水泥石中羟钙石作了定量分析, 得到了比较准确的结果, 这些实验结果对阐述羟钙石的形成机理和抗腐蚀机理有理论和实际意义。

**关键词** 羟钙石;  $K$  值法; X 射线衍射; 定量分析

**中图分类号** :TQ172.1

**文献标识码** :A

**文章编号** :1671-5322(2003)01-0016-03

碱度高的含钙化合物水解后都会生成羟钙石  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 使溶液呈碱性。  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  结晶析出, 有利于熟料矿物的进一步溶解和水化反应的进行。受生长空间的影响,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体开始常呈片状, 逐步生长成六方板状晶体, 据推测, 这是在水化反应进行缓慢而龄期较长的条件下形成的, 生长龄期越久, 晶体越大。

本文用 X 衍射法对水泥水化产物中的羟钙石作了定量分析, 得到了比较准确的结果, 这些实验结果对研究羟钙石的形成机理和抗腐蚀机理有理论和实际意义。

## 1 实验部分

### 1.1 定量分析原理

物相的 X 射线衍射花样是该物相的晶体结构特征, 某晶体与参比样 1:1 混合时, 晶体和参比物的定量线强度之比称为参比强度  $K$ 。  $K$  值即表示该晶体的衍射能力。利用  $K$  值可求出混合样中各晶体的含量。

$$W_i = (I_i/I_s)1:1 \times (I_i/I_s) \times W_s/(1 - W_s) \\ = K_i \times I_i/I_i \times W_s/(1 - W_s)$$

式中:  $W_i$ —待测样中  $i$  相的含量;

$I_i, I_s$ —复合样中  $i$  相和参考相  $s$  的强度;

$K_s$ —待测样  $s$  和  $i$  相含量 1:1 时的强度;

$W_s$ —参考相  $s$  的掺量。

### 1.2 单矿物的制备

用  $K$  值法作定量分析时首先要准备纯的单

矿物, 以便测出这些矿物的  $K$  值, 也是该方法的关键之一。

氢氧化钙分子式为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 分子量为 74.10, 纯度为 95.0%, 上海向阳化工厂分厂生产。衍射图见图 1。

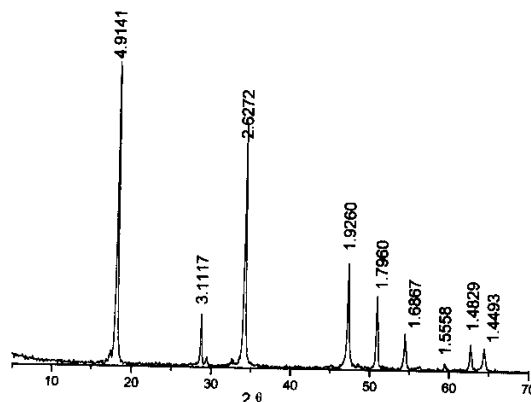


图 1  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  XRD 花样图

Fig.1 XRD patterns of the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

### 1.3 参比样的选择

在定量分析中对参比样的要求较高, 采用  $\text{TiO}_2$  作为参比样, 其衍射峰形状比较完整, 各衍射峰与被测试样各晶态物质的测量指定峰在峰面积上不会有明显重叠, 计算结果重复性好。试验中采用分析纯  $\text{TiO}_2$  分子量为 79.90、纯度为 98.0%、由上海钛白粉厂生产。  $\text{TiO}_2$  的 X 射线衍射图见图 2。

\* 收稿日期: 2003-01-16

作者简介: 李玉华(1964-), 男, 江苏东台市人, 盐城工学院副教授。

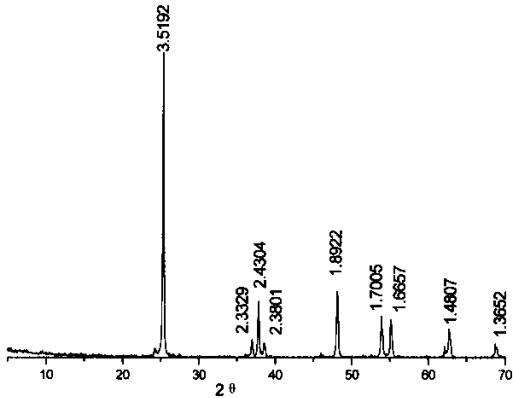


图 2 TiO<sub>2</sub> XRD 花样图

Fig.2 XRD patterns of the TiO<sub>2</sub>

参比样选用 TiO<sub>2</sub> 其细度与 Ca(OH)<sub>2</sub> 单矿物相同。且与被测晶体在峰面积上不会有明显重叠。

1.4 实验条件

仪器：丹东 Y500A 型固定靶 X 射线衍仪，CuKα，单色器 石墨，计数管 闪烁，35 kV × 25 mA，扫描方式：采用阶梯扫描和积分阶梯扫描两种，狭缝：发散为 1 mm，接收为 0.2 mm。

1.5 定量峰的选择

在作定量分析时，按其要求应取得待测晶体的最强峰，因此，晶态物质的 *d* 值和相对于 TiO<sub>2</sub> 的 *K* 值见表 1。

表 1 晶态物质的 *d* 值与 *K* 值

Table 1 Crystal structures parameter and K value

| 名称            | Ca(OH) <sub>2</sub> | TiO <sub>2</sub> |
|---------------|---------------------|------------------|
| <i>d</i> 值(Å) | 4.9118              | 3.5211           |
| <i>K</i> 值    | 100                 | 1                |

1.6 试样的制备

在测定参比强度之前，对参考试样的处理采用统一标准：待测样与参比样物质细度要求通过方孔筛；以 1:1 或 1:4 的质量比混合试样；试样混合在玛瑙研钵中加入少许无水乙醇混研 1 h，过 2 次方孔筛，这样基本达到了混均的目的；制片采用背面充填法即在平玻璃上放一样品架，加入粉末压实后取下砂纸，以背面作为衍射面，同时要求压力均匀，避免因样品滑动产生择优取向；每个参考试样必须制样 3 次，每次制成的试样测量 3 次，共测量 9 次，取平均值 *K*。

2 实验结果与分析

2.1 K<sub>Ca(OH)<sub>2</sub></sub> 的测定

称取 Ca(OH)<sub>2</sub> 0.7703 g，TiO<sub>2</sub> 0.7710 g，按制样要求制备参考样，进行 XRD 的定性分析，其衍射图如图 3。

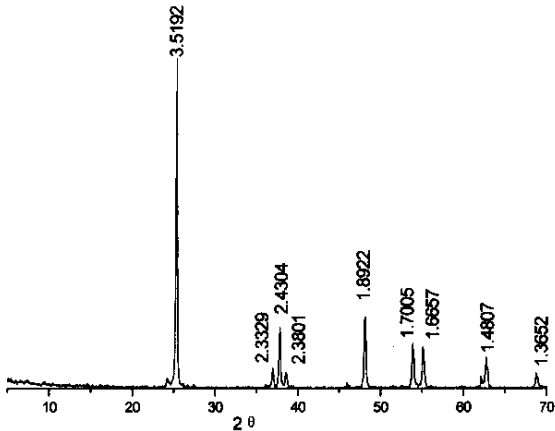


图 3 TiO<sub>2</sub>、Ca(OH)<sub>2</sub> XRD 花样图

Fig.3 XRD patterns of the TiO<sub>2</sub> + Ca(OH)<sub>2</sub>

测量参数见表 2。

表 2 测量参数

Table 2 Measure parameter

| 波长      | 起角  | 终角    | 扫速<br>(°)/s | 采样<br>s | 满程<br>cps | 管压<br>kV | 管流<br>mA |
|---------|-----|-------|-------------|---------|-----------|----------|----------|
| 1.54178 | 17° | 26.5° | 0.03        | 1       | 500       | 35       | 25       |

待测物角度 起角 17.69°，终角 18.36°。

参考物角度 起角 25.05°，终角 25.72°。

实验数据及 *K* 值结果见表 3。

表 3 *K* 值测试结果

Table 3 Determination results of internal standard

| 制样序次 | 测量序次 | <i>I</i> <sub>a</sub> ( <i>r</i> ) | <i>I</i> <sub>r</sub> ( <i>r</i> ) | <i>K</i> ( <i>i</i> ) | <i>K</i> |
|------|------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|----------|
| 1    | 1    | 11755                              | 28071                              | 0.4188                | 0.3837   |
|      | 2    | 11136                              | 28206                              | 0.3948                |          |
|      | 3    | 11530                              | 28337                              | 0.4069                |          |
| 2    | 1    | 11475                              | 28887                              | 0.3972                | 0.3837   |
|      | 2    | 11517                              | 28871                              | 0.3989                |          |
|      | 3    | 11407                              | 28846                              | 0.4276                |          |
| 3    | 1    | 11507                              | 28162                              | 0.4086                | 0.3837   |
|      | 2    | 11008                              | 27912                              | 0.3944                |          |
|      | 3    | 11195                              | 27564                              | 0.4061                |          |

注：*I*<sub>a</sub>(*r*)为参考试样中待测物相峰的积分强度；*I*<sub>r</sub>(*r*)为参考试样中参考物相峰的积分强度；*K*(*i*)为相应于各次扫描测量而算得的 *K* 值；*K* 为 *K*(*i*)的平均值。

2.2 羟钙石含量的测定

按待测粉末 参比物 = 0.85:0.15(质量比)为基准进行配比。分别在感量为万分之一的分析天平上准确称量，混合后在玛瑙研钵中研磨 10 min，经自然干燥后备用。混合样衍射图见图 4。

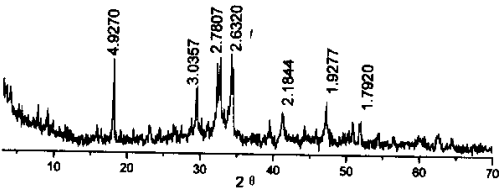


图 4 水化样的 XRD 花样图

Fig.4 XRD patterns of the hydration products

氢氧化钙在所测量的各种晶态物质中具有明显的定量峰。该定量峰衍射强度值较大,且强度值唯一。试验对水化 1d、3d 水泥石中羟钙石和合成样进行了测试,测试结果如表 4、表 5 所示。

通过对水化样、合成样含量所测值与理论值的对比可知 羟钙石的定量峰受试样中其它衍射峰的干扰较少,试样中晶态物质含量较多,衍射强度较大,衍射峰的形状比较完整,受本底衍射的影

表 4 水化 1d 和 3d 混合样的测试结果

Table 4 Determination results of 1 day and 3 day hydration products

| 制样序次 | 测量序次 | <i>I</i> <sub>a</sub> | <i>I</i> <sub>r</sub> | <i>X</i> <sub>a</sub> ( <i>i</i> ) | <i>X</i> <sub>a1d</sub> | <i>I</i> <sub>a</sub> | <i>I</i> <sub>r</sub> | <i>X</i> <sub>a</sub> ( <i>i</i> ) | <i>X</i> <sub>a3d</sub> |
|------|------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|-------------------------|
| 1    | 1    | 1390                  | 8576                  | 7.14%                              | 7.65%                   | 2154                  | 8758                  | 11.24%                             | 9.99%                   |
|      | 2    | 1480                  | 8253                  | 8.20%                              |                         | 2243                  | 9657                  | 10.62%                             |                         |
|      | 3    | 1466                  | 8295                  | 8.08%                              |                         | 2165                  | 9127                  | 10.83%                             |                         |
| 2    | 1    | 1467                  | 8986                  | 7.46%                              | 7.65%                   | 2197                  | 8649                  | 11.61%                             | 9.99%                   |
|      | 2    | 1290                  | 8445                  | 6.98%                              |                         | 1707                  | 9208                  | 8.47%                              |                         |
|      | 3    | 1588                  | 8881                  | 8.17%                              |                         | 2109                  | 9160                  | 10.52%                             |                         |
| 3    | 1    | 1483                  | 8692                  | 7.80%                              | 7.65%                   | 1600                  | 9133                  | 8.01%                              | 9.99%                   |
|      | 2    | 1306                  | 8465                  | 7.05%                              |                         | 1886                  | 9177                  | 9.39%                              |                         |
|      | 3    | 1432                  | 8530                  | 7.67%                              |                         | 1886                  | 9332                  | 9.24%                              |                         |

注:*I*<sub>a</sub> 为混合试样中待测物相峰的积分强度;*I*<sub>r</sub> 为混合试样中参考物相峰的积分强度;*X*<sub>a</sub>(*i*) 为相应于各次扫描测量而算得的含量值;*X*<sub>a</sub> 为 *X*<sub>a</sub>(*i*) 的平均值。

表 5 混合样所测值与混合样理论值的对比

Table 5 Comparing on determination results and theory's results of mixture

| 合成组分  | 钙矾石   | 羟钙石   | 碳酸钙   |
|-------|-------|-------|-------|
| 理论值/% | 23.34 | 41.10 | 35.63 |
| 所测值/% | 24.69 | 43.51 | 38.91 |

羟钙石的含量是可行的。

3 结论

通过以上测量分析和结果验证,*K* 值法是适用于测定硅酸盐水泥浆体主要晶态物质羟钙石的含量,且具有方便、快捷和准确的特点,测量结果可以给阐述羟钙石的形成机理和抗腐蚀机理提供了参考依据,具有理论和实际意义。

响相对较小,测试结果较近于理论值,测量误差较小。*K* 值法对于测定硬化波特兰水泥浆体中晶体

参考文献:

[1] 吴学权,傅国飞,李祖刚.X 射线衍射技术[D].南京 南京化工学院材料科学与工程系,1992.

[2] Aldrige L p .Accuracy and precision of an X - ray diffraction method for analysing Portland cements[J] .cement and concrete re-seach.1982,(12) 437 - 446.

[3] 杨淑珍.无机非金属材料测试实验[M].武汉 武汉工业大学出版社,1997.

[4] 李玉华.用 X 射线 *K* 值法定量分析水泥物相[J].水泥工程,2001,(3) 29 - 34.

Quantitive Analysis of the Portlandite of  
Cement Hydration Products by XRD Method

LI Yu-hua<sup>1</sup>,HOU Gui-hua<sup>2</sup>,SHU Chang-xiao<sup>1</sup>,WANG Jie<sup>1</sup>

(1.Department of Material Engineering of Yancheng Institute of Technology,Jiangsu Yancheng 224003,China 2.  
of Yancheng Institute of Technology,Jiangsu Yancheng 224003,China)

**Abstract** “Value *k*” method of XRD is applied to quantitatively analyze on the portlandite of cement hydration products ,and the correct result is drawn. The lab’s method has practiceal and theoreical significane in research on the formation and stability of portlandite.

**Keywords** XRD ; “value *k*” method ; portlandite ; quantitative analysis