

TARTU ÜLIKOOL  
Loodus- ja täppisteaduste valdkond  
Füüsika instituut

Raido Enn

**Portlandsemendi hüdratatsiooni röntgenanalüüs**

Bakalaurusetöö (12 EAP)

Materjaliteaduse eriala

Juhendaja: TÜFI vanemteadur Hugo Mändar, PhD

Tartu 2017

## INFOLEHT

---

### „Portlandtsemendi hüdratatsiooni röntgenanalüüs“

Antud uurimistöö raames loodi proovikamber XRD analüüsi jaoks, mis võimaldab difraktsioonanalüüside käigus hoida proovi konstantsel temperatuuril (stabiilsusega  $\pm 0,01$  °C) ning selle pinda kõrge suhtelise õhuniiskuse tasemel (üle 90%). Lisaks tehti kindlaks, millised kiled sobivad tsemendi röntgendifraktsioonanalüüsis proovi pinna katmiseks, andes minimaalse fooni tõusu difraktogrammidel.

Jälgiti XRD meetodil normaaltsemendi kividemist ning võrreldi seda kahe erineva põlevkivituhka sisaldava tsemendi kividemisega.

Märksõnad: portlandtsement, *in-situ* XRD, XRF, Rietveldi analüüs, hüdratatsioon

CERCS kood: P180 Metroloogia, instrumentatsioon; P250 Tahke aine: struktuur, termilised ja mehhaanilised omadused, kristallograafia, faaside tasakaal

## ABSTRACT

---

### “Study of Portland cement hydration by X-ray analysis”

In this research a chamber for *in-situ* research of the hardening of cement pastes was constructed. The chamber can stabilise the temperature of the sample to  $\pm 0,01$  °C and maintain the relative humidity level above the sample above 90%. In addition, experiments were made to determine the best film for covering the sample during the *in-situ* measurement.

The hardening of ordinary Portland cement was observed and compared to the hardening of two cement pastes containing different types of fly ashes.

Keywords: Portland cement, *in-situ* XRD, XRF, Rietveld refinement, hydration

CERCS code: P180 Metrology, instrumentation; P250 Condensed matter: structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibria

## TÖÖS KASUTATAVAD LÜHENDID

---

DeSOx tuhk – väävläärastussüsteemist kogutud tuhk

KNC – AS Kunda Nordic Tsement

NIST – National Institute of Standards and Technology, Ameerika Ühendriikide riiklik standardiorganisatsioon

PEEK – *polyether ether ketone*, polüeeter-eeter ketoon, orgaaniline termoplastne polümeer

PET – polüetüleentereftalaat

PID – *proportional-integral-derivative*, kontrollahela tagasisidesüsteem, mis kasutab sättepunkti hoidmiseks lineaarse, integraalse ja tuletisega parameetriga arvutatud korrektsiooni

$R_B$  – Braggi faktor

$R_{wp}$  – Rietveldi meetodi jääkviga

TK – tsemendikatse

TPEF tuhk – tolmpöletuskatla elektrifiltri tuhk

w/c – vesitsementtegur, vee ja tsemendi massi suhe tsemendipastas

XRD – *x-ray diffraction*, röntgendifraktsioon

XRF – *x-ray fluorescence*, röntgenfluorestsents

# SISUKORD

---

Infoleht .....	2
Abstract .....	2
Töös kasutatavad lühendid .....	3
Sissejuhatus .....	5
1 Kirjanduse ülevaade .....	6
1.1 Mineraalsed faasid .....	6
1.1.1 Portlandtsement .....	6
1.1.2 Põletatud põlevkivi .....	8
1.1.3 DeSOx tuhk .....	10
1.2 Röntgendifraktsioon .....	12
1.2.1 Bragg-Brentano geomeetrias pulberdifraktsioon .....	12
1.2.2 Rietveldi meetod .....	14
2 Kivinemiskambri konstruktsioon .....	17
2.1 Temperatuuri kontrollimine .....	18
2.2 Katsekeha kuivamise vältimine .....	20
2.2.1 Kile vahetult proovi pinnal .....	21
2.2.2 Kilest kuppel .....	23
2.3 Kuplialuse niiskuse kontrollimine .....	25
3 Hüdratatsioonikatse kirjeldus .....	26
3.1 Katse ülesehitus .....	26
3.1.1 Katsekehad .....	27
3.2 Elementanalüüs röntgenfluorestsentsiga (XRF) .....	27
4 XRD mõõtmiste tulemused .....	29
4.1 Kuivad pulbrid .....	29
4.1.1 Normaaltsement CEM I 42,5 N .....	29
4.1.2 TPEF ja DeSOx tuhk .....	31
4.2 Tsemendipastad .....	33
Kokkuvõte .....	36
Summary .....	37
Kasutatud kirjandus .....	38
Autori osa praktilises töös .....	40
Tänuavaldused .....	41
Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks..	42

## SISSEJUHATUS

---

Portlandtsement on kogu maailmas laialt levinud ehitusmaterjal, mida täitematerjalidega segades saab valmistada betoontooteid. Eestis hakati tsementi tootma Kundas juba 19. sajandi lõpul ja see on ka praegu ainuke kohalik tsemendivabrik. Toormaterjalid on peamiselt kohalikud ning lisaks kaevandatavatele mineraalidele lisatakse tsemendiklinkrile ka Narva soojuselektrijaamast pärinevat põletatud põlevkivi ehk põlevkivituhka. Käesolev töö käsitleb osaliselt nende tuhkade mõju tsemendi hüdratatsioonile ning kivinemisprotsessidele. [1] [2]

Tsemendi tootmise käigus vabaneb atmosfääri palju süsihappegaasi, mis pärineb nii toimuvatest reaktsioonidest kui ka põletusahjude kütuse põletamisest. Keskkonnamõjude vähendamiseks lisatav põlevkivituhk ei tohi vähendada oluliselt kivilinenud betooni mehaanilisi omadusi, mistõttu on vaja täpselt teada kivinemise käigus toimuvate protsesside iseärasusi. Kuigi põletatud põlevkivi lisatakse tsemendile, ei ole need toimuvad reaktsioonid korralikult uuritud ja toimivusdeklaratsioonid väljastatakse eelkõige ainult mehaaniliste omaduste alusel [3]. Uue väävläärastustehnoloogiaga katlad Narva elektrijaamas annavad teistsuguse koostisega tuhka, mille lisamine tsemendile ei anna kahjuks soovitavaid tulemusi.

Mineraalsete polükristalliliste faaside kvalitatiivseks ja kvantitatiivseks uurimiseks tsementides atmosfäärikeskkonnas on tänapäeval üheks levinumaks meetodiks röntgendifraktsioonanalüüs. Vastava seadmega (difraktomeeter) on võimalik koguda difraktogramm, millest saab arvutiga töötlemise tulemusel leida proovis olevad mineraalfaasid ning nende suhtelised kontsentratsioonid. Kuna ühele mõõtmisele kuluv aeg on mitu suurusjärku väiksem kui tsemendis kulgevatele reaktsioonidele kuluv aeg, saab õige katse ülesseade korral jälgida kivinemise kulgu jooksvalt kogu protsessi jooksul ehk teha *in-situ* mõõtmisi.

Kõik keemilised reaktsioonid sõltuvad tugevalt keskkonnatingimustest, mistõttu tuleb ka tsemendile luua kontrollitud tingimused, et mõõdetud tulemused oleksid võrreldavad reaalseste rakendustega ning vastavuses standardites ettenähtud tingimustele. Suur osa käesolevast tööst kirjeldab keskkonna kontrollimiseks vajaliku aparatuuri konstrueerimist ning eksperimentaalset tööd selle võimekuse hindamiseks. Sellised seadmed on vähelevinud ning teadusartiklites on minimaalselt kirjeldatud nende ehitust ja toimet.

Töö esimeseks eesmärgiks oli uurida ning võtta Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis kasutusele röntgendifraktsiooni meetod tsemendi faasilise koostise muutumise kineetika mõõtmiseks võimalikult loomulikes tingimustes esimese 48 tunni jooksul. Teiseks eesmärgiks oli kontrollida aparatuuri normaaltsemendi kivistumist jälgides. Kolmandaks eesmärgiks oli võrrelda erineva tuhasisaldusega tsementide kineetikat.

Töö esimene osa koosneb kirjanduse ülevaatest ja viidetest varasematele töödele, kus on samuti proovitud jälgida hüdratatsioonikineetikat röntgendifraktsiooniga. Teises osas on kirjeldus töö tarvis ehitatud aparatuurist. Kolmas osa käsitleb töö eksperimentaalset külge ning neljas osa võtab kokku töö tulemused.

# 1 KIRJANDUSE ÜLEVAADE

---

## 1.1 MINERAALSED FAASID

### 1.1.1 Portlandtsement

Tsemendis toimuvaid reaktsioone on seoses raudbetooni laialdase leviku ning tsemendi tootmiskahtude kasvuga uuritud viimase poole sajandi jooksul palju. Järgnev peatükk on ülevaade tsemendis leiduvatest kristallfaasidest ning keemilisest koostisest. Peatükk on koostatud tuginedes H. F. W. Tayloriga töödele ning W. Kurdowski raamatule [4] [5].

Tsementi saadakse lubjakivi ja savi või muude sarnaste reaktiivsuse ning tekstuuriga materjalide segu kuumutamisel temperatuurini 1450°C. Koostisosad paakuvad osaliselt kokku ning moodustuvad tsemendiklinkri terakesed. Klinkrile segatakse mõni protsent kaltsiumsulfaati ning segu jahvatatakse. Kaltsiumsulfaati, mis reguleerib tardumise ning tugevuse kasvu kiirust, nimetatakse tihti kipsiks, kuid tegelikult võib see osaliselt või täielikult asendada teiste kaltsiumsulfaadi vormidega (näiteks  $\text{Ca}(\text{SO}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{SO}_4)\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ). Jahvatamisfaasis võidakse vastavalt nõuetele ning erisoovidele lisada ka teisi lisandeid.

Klinker koosneb tavaliselt ligikaudu 67% CaO-st, 22% SiO<sub>2</sub>-st, 5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-st, 3% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-st ja 3% muudest komponentidest. Põhilisi kristallfaase on neli ning need on aliit, beliit, aluminaat ja ferriit. Mitmed teised faasid nagu leelismetallide sulfaadid ja kaltsiumoksiid on samuti levinud väiksetes kogustes. Kivinemisreaktsioon kulgeb põhifaaside reageerimisel veega.

Aliit on portlandtsemendi kõige olulisem koostisosa, moodustades 50-70% klinkrist. See on trikalksiiumsilikaat (Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>) mõningate modifikatsioonidega kristallstruktuuris ning ionsete asendustega koostises. Aliit reageerib veega kiiresti ja on seega normaalses portlandtsemendis kõige olulisem komponent survetugevuse moodustumisel esimese 28 päeva jooksul.

Beliit moodustab 15-30% portlandtsemendi klinkrist. See koosneb dikalksiiumsilikaadist (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), milles on ioonsed asendused ning esineb peamiselt β-polümorfina. See reageerib veega aeglaselt ning seega panustab tugevuse kasvu esimese 28 päeva jooksul väheoluliselt. Beliidi panus survetugevuse kasvu muutub märkimisväärseks alles pärast esimese kuu möödumist. Aasta möödudes on puhtast aliidist ja puhtast beliidist saadavad tugevused ligikaudu võrdsed.

Aluminaat moodustab 5-10% enamusest portlandtsemendi klinkritest. See on trikalksiiumaluminaat (Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) mitmete asenduste ja modifikatsioonidega. Aluminaat reageerib veega väga kiiresti ja võib põhjustada soovimatult kiiret kivinemist, kui pole lisatud reguleerivat agenti, näiteks kipsi.

Portlandtsemendi klinkris on ka 5-15% ferriiti. Faas on peamiselt tetralksiiumaluminoferrit (Ca<sub>2</sub>AlFeO<sub>5</sub>), mille täpne koostis varieerub oluliselt Al/Fe suhtest ja ionsetest asendustest. Ferriit on põhiliseks komponendiks, mis annab tsemendile halli värvuse. Ferriidi veega reageerimise kiirus on muutuv. Seda põhjustavad erinevused koostises ning teistes omadustes. Üldiselt on ferriidi reaktsioon alguses kiirem ja lõpupoole väga aeglane.

Käesolevas töös kasutati AS Kunda Nordic Tsement (KNC) tsemente, millele KNC tehases viiakse kvaliteedikontrolli raames samuti läbi faasilise koostise analüüsi. KNC kasutab eelseadistatud Bruker Phaser difraktomeetrit, mille analüüsiprogramm annab tulemuse massiprotsendina. KNC poolt määratud faasiline koostis käesolevas töös kasutatud normaaltsemendi CEM I 42,5 N kohta on esitatud tabelis 1.

*Tabel 1. AS Kunda Nordic Tsement kvaliteedilabori andmed kasutatud tsemendipartii kohta [6]. Paksus kirjas on märgitud otseselt määratud faasid. Rietveldi analüüsi jääkviga  $R_{wp}$  oli 4,9%.*

<b>MÖÖTESUURUS, FAAS</b>	<b>MASSIPROTSENT, %</b>
<b>Aliit, M3</b>	<b>28,7</b>
<b>Aliit, M1</b>	<b>29,5</b>
Aliit, summaarne	58,2
M1 osakaal	50,7
<b>Beliit, <math>\beta</math></b>	<b>2,6</b>
<b>Beliit, <math>\alpha</math></b>	<b>7,6</b>
Beliit, summaarne	10,2
<b>Aluminaat, kuubiline</b>	<b>3,5</b>
<b>Aluminaat, ortogonaalne</b>	<b>2,8</b>
Aluminaat, summaarne	6,3
<b>Ferriit</b>	<b>9,5</b>
<b>Kustutamata lubi</b>	<b>0,3</b>
<b>Portlandiit</b>	<b>0,4</b>
CaO <sub>vaba</sub> , vaba lubi	0,6
<b>Periklaas</b>	<b>2,9</b>
<b>Kvarts</b>	<b>0,3</b>
<b>Arkaniit</b>	<b>2,2</b>
<b>Langbeiniit</b>	<b>0,1</b>
<b>Aphthitalite</b>	<b>0,2</b>
<b>Kips</b>	<b>2,2</b>
<b>Hemi-hüdraat</b>	<b>2,5</b>
<b>Anhüdrüit</b>	<b>0,3</b>
<b>Kaltsiit</b>	<b>3,5</b>
<b>Dolomiit</b>	<b>1,0</b>
SO <sub>3</sub> , XRD arvutuslik	3,7
CO <sub>2</sub> , XRD arvutuslik	1,6
<b>Faaside summa</b>	<b>100,0</b>

Faaside tuvastamine difraktogrammilt on keeruline ja seetõttu on kasulik toetuda varasematele uurimustöödele, kus see juba osaliselt tehtud on. Üheks tugimaterjaliks tuvastamisel käesoleva töö raames oli NIST-i juhend, kus on välja toodud nii levinumad faasid kui ka nende kõige intensiivsema refleksi difraktsiooninurgad  $2\theta$ . [7]

Tootmisprotsessi iseärasustest ja toorainete omadustest sõltub oluliselt tsemendi faasiline koostis, mistõttu tuli antud töös lisaks NIST-i andmetele kasutada ka kristallograafia

andmebaase ICSD [8], COD [9] ja ICDD PDF-2 [10]. Analüüsiks kasutatud faaside loend on toodud tabelis 2.

*Tabel 2. Käesolevas töös normaaltsemendi uurimisel esinenud põhiliste faaside andmed.*

MINERAALNE FAAS	KEEMILINE VALEM	RUUMIRÜHM	ICSD NUMBER VÕI KIRJANDUSE ALLIKAS
Dikaltsiumsilikaat Beliit, $\alpha$	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	P n m a	81097
Dikaltsiumsilikaat Beliit, $\beta$	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	P 1 21/n 1	963
Dolomiit, hex	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	R -3	52149
Ettringiit	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12}\cdot 26\text{H}_2\text{O}$	P 3 1 c	251756
Hemi-hüdraat, Bassaniit, kipsi pool- hüdraatunud vorm	$\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	C 1 2 1	380286
Kaaliumsulfaat Arkaniit	$\text{K}_2\text{SO}_4$	P m c n	79777
Kaltsiit	$\text{CaCO}_3$	R -3 c	80869
Kaltsiumaluminoferriit Brownmilleriit	$\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_2\text{O}_5$	I b m 2	51265
Kaltsiumoksiid, Kustutamata lubi	$\text{CaO}$	F m -3 m	163628
Kaltsiumsulfaat Kips	$\text{CaSO}_4$	I 1 2/c 1	27221
Kvarts, $\alpha$	$\text{SiO}_2$	P 3 2 2 1	174
Periklaas	$\text{MgO}$	F m -3 m	52026
Trikaltsiumaluminaat Aluminaat, C1	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	P a -3	1841
Trikaltsiumaluminaat Aluminaat, O	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	P b c a	100220
Trikaltsiumsilikaat Aliit, M3	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	C 1 M 1	94742
Trikaltsiumsilikaat Aliit, M1	$\text{Ca}_3\text{SiO}_5$	P 1 c 1	[11]

### 1.1.2 Põletatud põlevkivi

Põletatud põlevkiviks, ka põlevkivituhaks, nimetatakse käesolevas töös Narva soojuselektrijaama tolmküttekatla tuhka (TP EF), mida kogutakse jahvatatud põlevkivi pihuse põletamise järgselt elektrifiltritega. Sellist tehnoloogiat kasutatavad katlad on aegunud ja vahetatakse keskkonnasõbralikuma energiatootmise tagamiseks välja. Tolmpõletuskatlas on temperatuurid väga kõrged, mistõttu hakkavad põlevkivis leiduvad karbonaadid lagunema ning vabaneb palju süsihappegaasi. [12] [13]



Varasematest töödest selgub, et tuhk on ligi 60% amorfse koostisega. Kõige levinum kristalliline faas on lubi (CaO), mida on umbes 11%, lisaks ka anhidriit (CaSO<sub>4</sub> 7%), kaltsiit (CaCO<sub>3</sub> 6%), beliit (4%) ja veel mitmed väiksema kontsentratsiooniga faasid. [13]

Kunda tsemendivabrikus jälgitakse kvaliteedikontrolli raames Narvast pärineva põlevkivituha koostist. Viimase kolme aasta (205 mõõtmist) keskmised tulemused koos standardhälbega on toodud järgnevas tabelis. Andmed on mõõdetud Bruker Phaser difraktomeetriga, millel on tootjapoolne analüüsiprogramm tulemuste esitamiseks. [6]

Tabel 3. AS Kunda Nordic poolt mõõdetud põletatud põlevkivi faasid [6]. Rietveldi analüüsi jääkviga  $R_{wp}$  oli  $4,2 \pm 0,5\%$ .

FAAS	KEEMILINE VALEM	MASSIPROTSENT (KESKMINE $\pm$ STANDARDHÄLVE), %
Kustutamata lubi	CaO	18,7 $\pm$ 2,7
Kvarts	SiO <sub>2</sub>	13,0 $\pm$ 2,2
Anhidriit	CaSO <sub>4</sub>	16,9 $\pm$ 1,8
Kaltsiit	CaCO <sub>3</sub>	3,8 $\pm$ 1,3
Beliit $\beta$	C2S	14,9 $\pm$ 1,5
Beliit $\gamma$	C2S	5,6 $\pm$ 0,8
Periklaas	MgO	4,9 $\pm$ 0,8
Hematiit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9 $\pm$ 0,5
Sülviin	KCl	1,3 $\pm$ 0,3
C2F	2CaO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,7 $\pm$ 0,8
<i>Ye'elimite</i>	Ca <sub>4</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>	2,2 $\pm$ 0,6
<i>Wollastonite</i>	CaSiO <sub>3</sub>	1,7 $\pm$ 1,5
<i>Merwinite</i>	Ca <sub>3</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	3,1 $\pm$ 0,9
Akermaniit	Ca <sub>2</sub> Mg(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	2,2 $\pm$ 0,8
Sanidiin	K <sub>0,75</sub> Na <sub>0,25</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	4,0 $\pm$ 1,1
Amorfsuse määr		14,8 $\pm$ 4,8

Analüüsiprogramm normeerib kõikide kristalliliste faaside massimurdude summa 100%-le. Amorfsuse määr („*degree of amorphous*“) esitatakse eraldi ja seetõttu pole kristalliliste faaside massiprotsendi tõesed, vaid ainult osakaalud kristallilises osas. Amorfse faasi osakaalu määramise meetodika, mis ei kasutanud sisemist etaloni, ei olnud hästi arusaadav.

Käesolevas töös koostati tuhale Rietveldi lähenduse saamiseks vastav analüüsifail, kus kasutati faase, mis on toodud tabelis 4.

Tabel 4. Tuhkade kvantitatiivseks analüüsiks kasutatud mineraalsete faaside andmed.

MINERAALNE FAAS	KEEMILINE VALEM	ICSD NUMBER
Kvarts, $\alpha$	SiO <sub>2</sub>	174
Kaltsiit	CaCO <sub>3</sub>	80869
Periklaas	MgO	52026
Lubi	CaO	163628
Portlandiit	Ca(OH) <sub>2</sub>	73467
Anhüdriit	CaSO <sub>4</sub> ·0,5H <sub>2</sub> O	1256
Ye'elimite, kuub.	Ca <sub>4</sub> (AlO <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>	194482
Salpeeter	KNO <sub>3</sub>	10289
Hannebachite	Ca <sub>2</sub> (SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	201888

### 1.1.3 DeSOx tuhk

Tolmpõletuskatelde elektrifiltrite asemel võetakse kasutusel väävliarastussüsteemiga suitsugaasi puhastusseadmed, mis on oluliselt moodsamad. See väävliarastussüsteem võimaldab väävli oksiidide kontsentratsiooni suitsugaasis hoida palju madalamal ja olla seeläbi ka oluliselt keskkonnasõbralikum. DeSOx süsteemist saadavat tuha võimalusi tsemendi retseptides kasutamiseks on uuritud vähe ja põhiline varasem allikas, millele käesolev töö toetub, on Tallinna Tehnikaülikooli ja AS Kunda Nordic Tsement vaheline aruanne selle baasil tsemendi retseptuuri väljatöötamiseks. [12]

Selles töös pole kirjeldatud täpselt kasutatud aparatuuri ja tarkvara, kuid tõenäoliselt kasutati faasilise sisalduse määramiseks valmisprogrammi, mis oli mõeldud töötama tavalise põlevkivituhaga. Seega pole selles töös välja toodud ka teisi faase, mis DeSOx tuhas tegelikult leiduvad. Andmed sellest tööst on toodud tabelis 5.

Tabel 5. „Tabel 16. XRD analüüsi kokkuvõtlik tabel“ [12]

Valem	Analüüsitud materjal, massiprotsent %	
	TPEF	DeSOx
Ca(CO <sub>3</sub> )	2,8	5,7
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,3	-
Ca(SO <sub>4</sub> )	11,7	6,7
CaO	13,3	9,8
SiO <sub>2</sub>	13,2	22,4
Ca <sub>2</sub> Mg(Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	3,0	3,4
Ca <sub>6</sub> Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (OH) <sub>12</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>26</sub>	1,0	0,4
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,4	-
MgO	2,5	4,9
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4,5	3,6
3CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,9	2,8

Tuhkade faasilise koostise määramise kohta tehti aruandes [12] järgmised järeldused:

„DeSOx tuhk võrreldes tolmkütte-elektrifiltrituhaga TPEF tuhaga sisaldab:

- Enam lagunemata ja/või karboniseerunud CaCO<sub>3</sub>.

- Väevliärastustuhkades jääb anhidriidi sisaldus samaks, samas esineb anhidriidi kõrval ka poole veega kipsi  $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ .
- Suureneb portlandiidi  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sisaldus ja väheneb  $\text{CaO}$  sisaldus.
- $\text{DeSO}_x$  tuhkades moodustuvad juurde mõned raua- ja kaltsiumsulfitid  $\text{CaSO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ning kaaliumnitraadi hulk kahekordistub.
- Vaba  $\text{SiO}_2$  sisaldus on madalam või võrdne TPEF-ga.“

## 1.2 RÖNTGENDIFRAKTSIOON

### 1.2.1 Bragg-Brentano geomeetrias pulberdifraktsioon

Tahkiste struktuuranalüüsil on üheks enam kasutatud leidvaks meetodiks XRD (*x-ray diffraction*) ehk röntgendifraktsioon. Tegemist on mittedestruktiivse analüüsimeetodiga, millega saab uurida kõiki kristalseid materjale. Meetod on laia rakendusala ning võimaldab määrata järgmisi proovi omadusi: faasiline koostis kvalitatiivselt ja kvantitatiivselt; materjali soojuspaisumistegur; faasilise ülemineku temperatuur; võreparameetrid ja struktuur; polükristalli osakeste suurus; võredefektid, nende liik ja tihedus ja aatomite lähikorrapära.

Röntgendifraktsiooni läbiviimiseks kasutatakse difraktomeetrit, mis koosneb kahest goniomeetri ehk nurgamõõtja õlast. Ühe haru külge on kinnitatud röntgentoru, mis on kiirgusallikaks, teise külge on paigutatud detektor. Kui röntgenkiirgus langeb goniomeetri keskel asuvale proovile, siis see hajub uuritava aine aatomitelt ning hajunud kiirguse intensiivsust registreeritakse detektoriga. Kristallilise struktuuriga aine aatomtasanditelt toimub kiirguse hajumine nii, et igale tasandile vastavad kindlad nurgad (langemis- ja difraktsiooninurk), mille korral röntgenkiirgus neilt difrakteerub konstruktiivse interferentsi tingimisel. Kui registreerida difraktsioonipilt ehk difraktogramm laias nurkvahemikus, saadakse difraktsiooniandmete massiiv, mille töötamise tulemusel määratakse eelmainitud omadusi.

Kõige levinum on Bragg-Brentano geomeetria töötab difraktomeeter. Sellises seades liiguvad nii kiirgusallikas kui detektor sünkroonselt ja on alati proovi pinnanormaaliga võrdse nurga all. Seade leiab kõige rohkem kasutatust proovide korral, mis on paksemad kui mõnikümmend mikromeetrit. Tsemenditaoliste polükristalliliste tahkiste faaside kvalitatiivseks ja kvantitatiivseks uurimiseks sobibki eelkõige just Bragg-Brentano geomeetrias töötab XRD analüüs.

Difraktsioonimaksimum saab tekkida, kui on täidetud Braggi seadus:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta, \quad (1)$$

kus

$n$  – naturaalarv,

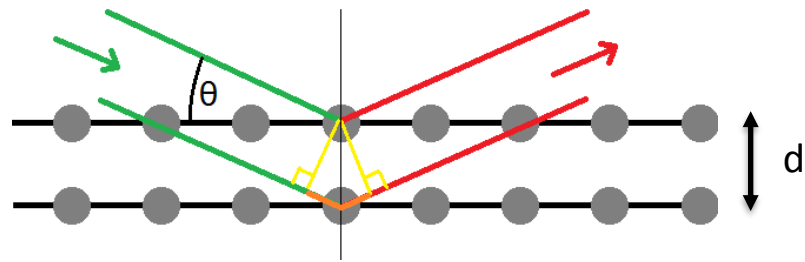
$\lambda$  – monokromaatse kiirguse lainepikkus,

$d$  – aatomtasandite vahedkaugus,

$\theta$  – nurk langeva kiire ja aatomtasandi vahel ehk Braggi nurk.

Braggi seadust selgitab joonis 1, kust on näha tekkinud optiline käiguvahe.

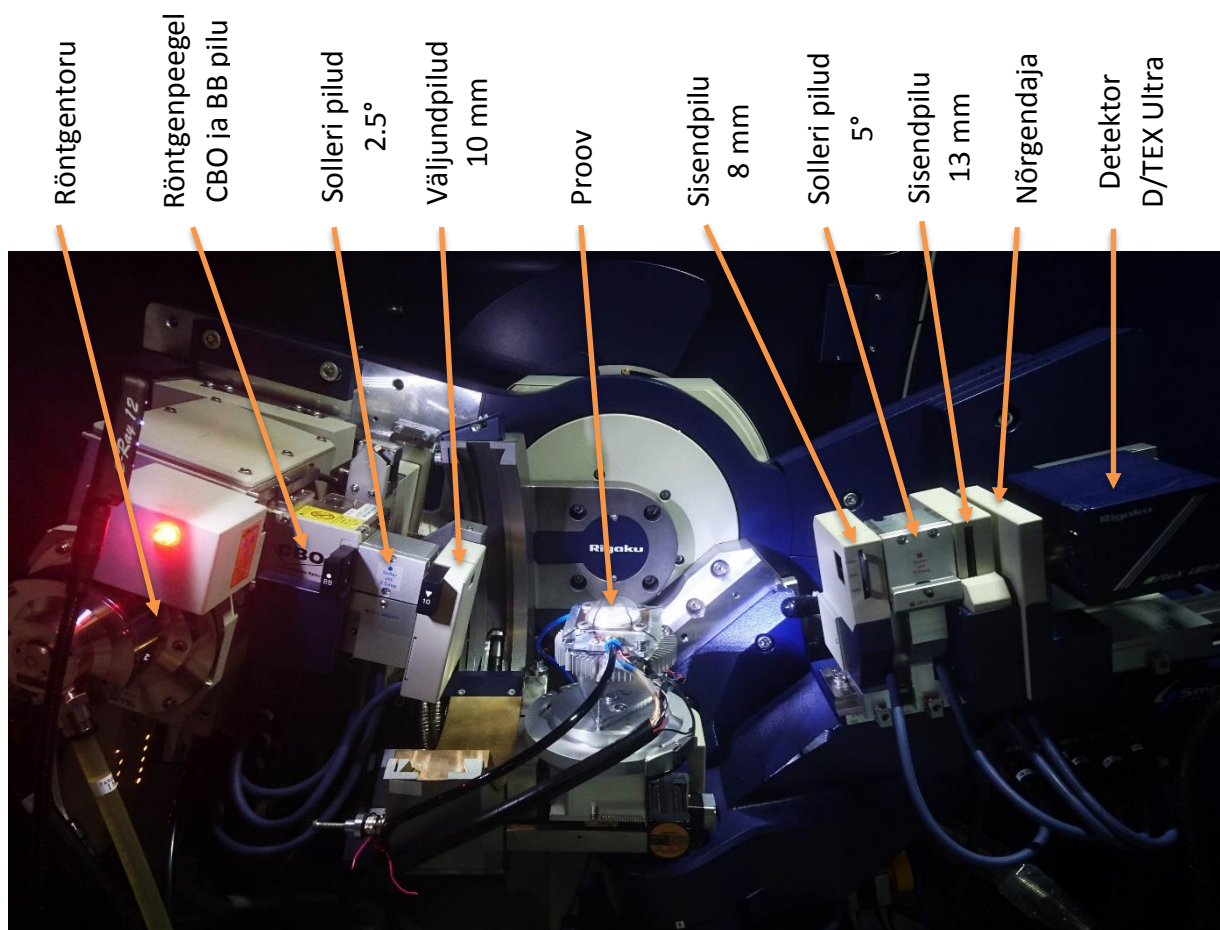
Käiguvahe kujutab lisateepikkust, mille peab alumine kiir läbima võrreldes ülemisega. Käiguvahe sõltub nii langemis- kui difraktsiooninurgast. Kui see teepikkus on lainepikkuse täisarvukordne, tekib monokromaatse kiirguse korral konstruktiivne interferents ja jälgitav on difraktsioonimaksimum.



Joonis 1. Braggi seadus. Langev kiir on kujutatud roheliselt, hajunud kiir punaselt ning oranž on tekkiv käiguvahe.

Polükristallide röntgendifraktsioon eeldab, et üksikud kristalliidid paiknevad juhuslikult orienteeritult kogu proovi ulatuses. Kerasarnased kristalliidid ei paikne proovis enamasti nii, et ekvivalentsed aatomtasandid asuksid paralleelselt naaberkristalliitides. Seetõttu on kõrge tõenäosus leida neid kõikide nurkade alt. Kui aga materjal on soodsam mõne faasi anisotroopne kasv, mis põhjustab plaatjaid või nööljaid kristalliite, tekib difraktogrammi moonutav tekstuuriefekt. Kui tekstuuri iseloom (plaadi- või nöölakujulised kristalliidid) on teada, saab seda hilisemas andmetöötles arvestada ja maha lahutada.

Käesolevas töös kasutati difraktomeetrit SmartLab™ (Rigaku, Jaapan), mis oli varustatud 8,1 kW pöörleva anoodiga röntgentoruga. Seadme optiline skeem on toodud joonisel 2.



Joonis 2. Difraktomeeter Rigaku SmartLab koos töö jaoks valmistatud kivinemiskambriga.

### 1.2.2 Rietveldi meetod

Rietveldi meetod töötati välja Hugo Rietveldi poolt ning rakendati esimest korda 1967. aastal. Oma paljutsiteeritud artikli, mis meetodit täpselt kirjeldas, avaldas ta 1969. aastal. Juba siis proovis ta rakendada arvuteid selle arvutusmahuka meetodi kasutamiseks ning kirjutas ja levitas selle tarbeks ka vastavat arvutiprogrammi. [14]

Meetodi sisuks on lähendada kõikide proovis leiduvate faaside teoreetilised difraktogrammide proovi mõõdetud difraktogrammidele. Hea lähenduse korral määratakse kõigi etteantud faaside massimurrud proovis täpsusega 0,5-2 massiprotsenti. See eeldab, et on teada kõik proovis leiduvad faasid ning nende struktuuriandmed. Analüüsiks kasutatakse tavaliselt faaside kristallograafilist infofaili (CIF), kus on toodud kristallid ruumirühm, selles leiduvad elemendid ja nende paiknemine kristallvõres. Nende andmete abil saab tarkvaraliselt simuleerida difraktsioonipildi.

Rietveldi lähenduse headuse hindamiseks on kasutusel kaks põhilist parameetrit  $R_{wp}$  ja  $R_B$ :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{OBS} - y_i^{CALC})^2}{\sum_{i=1}^N w_i (y_i^{OBS})^2}}, \quad (2) \quad R_B = \frac{\sum_{k=1}^M |I_k^{OBS} - I_k^{CALC}|}{\sum_{k=1}^M I_k^{OBS}}, \quad (3)$$

kus

$N$  – kõikide mõõtepunktide arv,  
 $i$  – mõõtepunkt,  
 $w_i$  – mõõtepunkti kaal ( $w_i = 1$  või  $w_i = \frac{1}{y_i^{OBS}}$ ),  
 $y_i^{OBS}$  – registreeritud kvantide arv,  
 $y_i^{CALC}$  – mudelist arvutatud kvantide arv;

kus

$M$  – faasi refleksiide arv,  
 $k$  – refleksi number,  
 $I_k^{OBS}$  – registreeritud refleksi intensiivsus,  
 $I_k^{CALC}$  – arvutatud refleksi intensiivsus.

Üldine jääkviga  $R_{wp}$  näitab, kui hästi õnnestus difraktogramm lähendada. Braggi faktor  $R_B$  näitab iga üksiku uuritud faasi lähenduse headust. Mida väiksemad on need väärtused, seda paremini on lähendus õnnestunud. Keeruliste süsteemide nagu portlandtsemendi korral on täpse lähenduse saamine keeruline ja suhteliselt suur jääkviga on paratamatu. Lisaks matemaatilistele parameetritele saab lähenduse headust hinnata ka visuaalselt, võrreldes graafiliselt lähendust ja mõõdetud difraktogrammi.

Rietveldi lähendust võib lugeda heaks kui kogu lähenduse jääkviga  $R_{wp}$  on väiksem kui 10%.

Rietveldi meetod ei ole vahetult rakendatav proovidele, mis sisaldavad amorfseid faase. Kuna meetod kasutab difraktsioonireflekside intensiivsusi massikontsentratsiooni leidmiseks, aga amorfset faasid difraktsioonireflekse ei anna, siis korrigeerimata massiprotsendid amorfset osa ei arvesta. Amorfsete faaside väikeste kontsentratsioonide juures ei ole see probleemiks. Tsementides ja tuhkaades võib amorfse faasi osakaal ulatuda kümnetesse massiprotsentidesse ja ilma seda arvestamata võivad kristalliliste faaside osakaalud osutuda valeks. Selle probleemi kõrvaldamiseks kasutatakse sageli sisestandardi meetodit [15] [16], mille põhivalemid on järgmised.

Uuritav tsement koosneb nii kristallilistest kui amorfsetest faasidest, millede summaarne masskontsentratsioon on 100% ehk:

$$100\% = C_{real} + A_{real}, \quad (4)$$

kus

$C_{real}$  – kristalliste faaside kontsentratsioon puhtas proovis,  
 $A_{real}$  – amorfsete faaside kontsentratsioon puhtas proovis.

Kui proovi lisada teadaolev kogus sisestandardit, siis kõikide proovis leiduvate faaside osakaalude summa on sellegipoolest 100%.

$$100\% = S + C + A, \quad (5)$$

kus

$S$  – sisestandardi kontsentratsioon,  
 $C$  – kristalliliste faaside kontsentratsioon,  
 $A$  – amorfsete faaside kontsentratsioon,  
 proovis, millele on lisatud standardinet.

Rietveldi meetod võimaldab kristalliliste faaside kontsentratsioone. Arvutuse tulemust väljendatakse kristalliliste faaside ja sisestandardi kontsentratsiooni summana

$$100\% = C_R + S_R, \quad (6)$$

kus

$C_R$  – proovis leiduvate kristalliliste faaside kontsentratsioon,  
 $S_R$  – sisestandardi kontsentratsioon.

Kuigi valemist 5 ja valemist 6 saadavad kontsentratsioonide absoluutsed väärtused on erinevad, on kristallfaasi ja sisestandardi kontsentratsioonide suhted võrdsed ehk kehtib seos:

$$\frac{S}{C} = \frac{S_R}{C_R}. \quad (7)$$

Sisestandardi lisamine lahjendab proovi, mistõttu tuleb amorfse faasi leidmisel ka seda arvesse võtta. Seega on amorfse faasi osa proovis võrdne amorfse faasi reaalse sisalduse ja lahjendusteguri korrutisega

$$A_{real} = \frac{100\%}{100\% - S} \cdot A. \quad (8)$$

Asendades siia  $A$  valemist 5, on võimalik leida amorfse faasi reaalse osakaal uuritavas aines

$$A_{real} = \frac{100\%}{100\% - S} \cdot (100\% - C - S). \quad (9)$$

Otseselt on Rietveldi meetodist arvutatavad siiski vaid  $C_R$  ja  $S_R$ . Seetõttu tuleb  $C$  asendada valemist 7 ja  $C_R$  valemist 6. Saadakse valem, mis avaldab amorfse faasi sisestandardi lisatud ja mõõdetud väärtuste kaudu järgmiselt:

$$A_{real} = \frac{100\%}{100\% - S} \cdot 100\% \cdot \left(1 - \frac{S}{S_R}\right) \quad (10)$$

Saadud valemit kasutades on võimalik arvutada amorfsete faaside sisaldused ning kristalliliste faaside tõelised kontsentratsioonid.

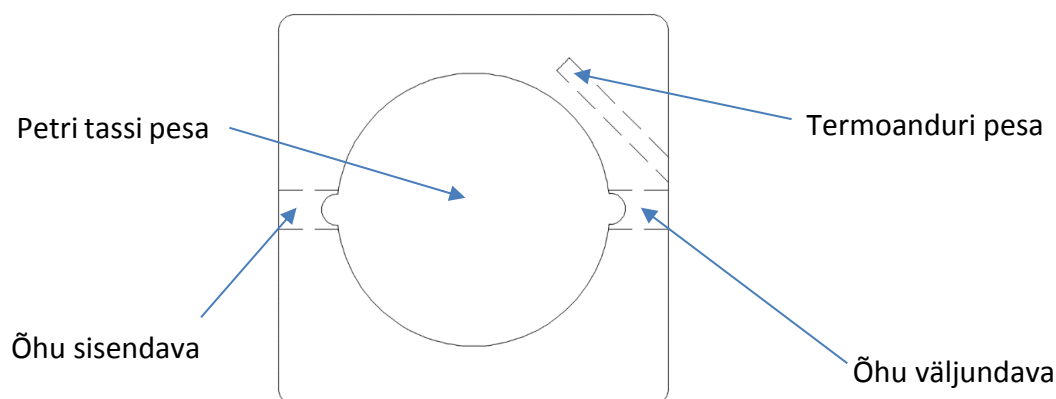


## 2 KIVINEMISKAMBRI KONSTRUKTSIOON

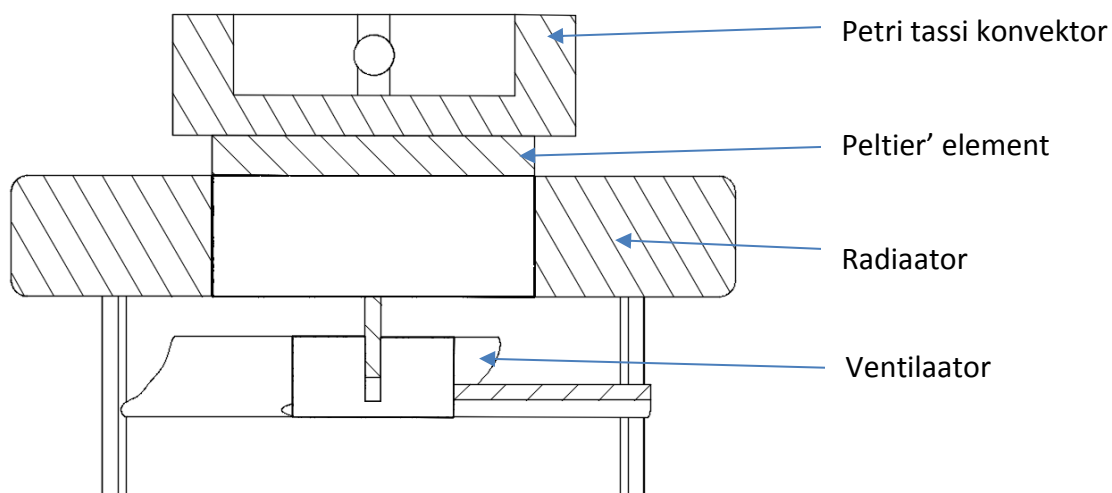
Tööstusliku standardi EVS:EN 196-1:2016 kohaselt peab tsemendi katsekeha kivilinema temperatuuril  $20 \pm 1$  °C ja suhteliselt õhuniiskusel mitte alla 90%. Laboriruumis, kus katsekehad ette valmistatakse ja katsetatakse, peab olema temperatuur  $20 \pm 2$  °C ning suhteline õhuniiskus vähemalt 50%. Nende tingimuste tagamiseks tuli konstrueerida vastav kivilinemiskamber. Samuti pidi kamber sobituma SmartLab™ difraktomeetri proovihoidjale ning ei tohtinud takistada mõõtmist.

Proove otsustati mugava käsitsemise tagamiseks hoida Petri tassides. See võimaldas proovi mugavalt asetada ning hiljem eemaldada kivilinemiskambrist.

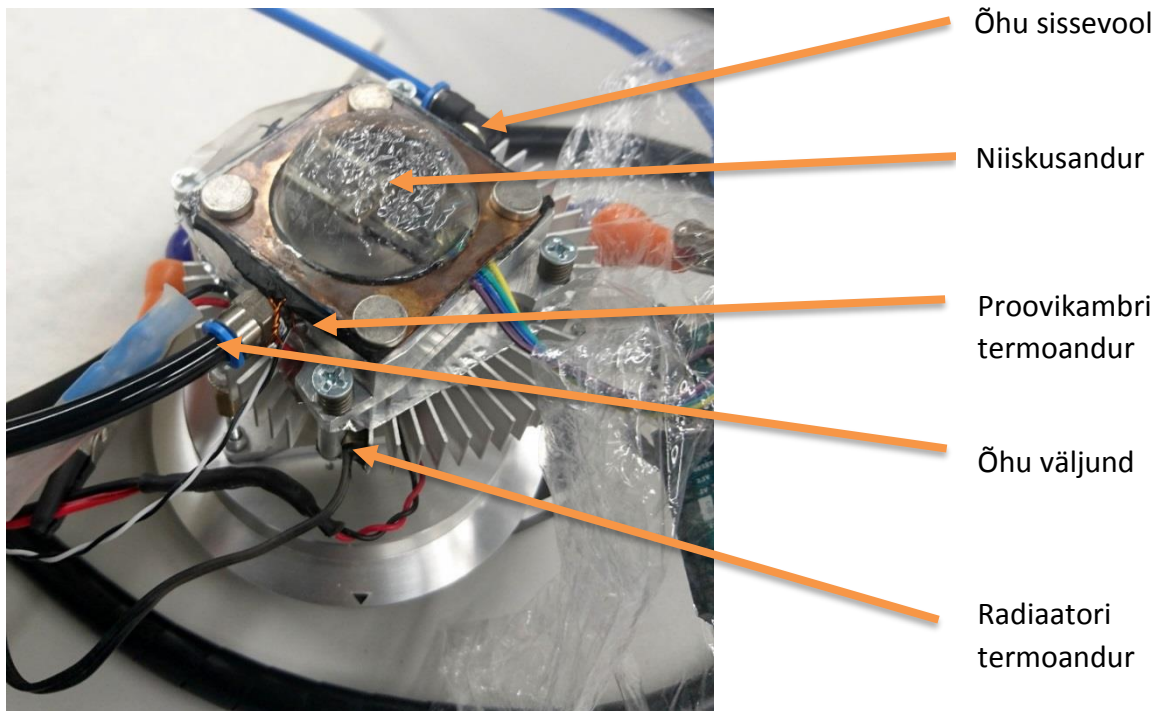
Alumiiniumist kambri keskel oli Petri tassile vastav ümmargune ava, mis tagas hea soojusülekanne ning samuti fikseeris proovi täpselt paigale. Kambri konstruktsiooni on näidatud joonistel 3 ja 4.



Joonis 3. Kivilinemiskambri pealtvaate ristlõige.



Joonis 4. Kivilinemiskambri külgvaate lihtsustatud ristlõige.



*Joonis 5. Suhtelise õhuniiskuse määramise katse.*

## 2.1 TEMPERATUURI KONTROLLIMINE

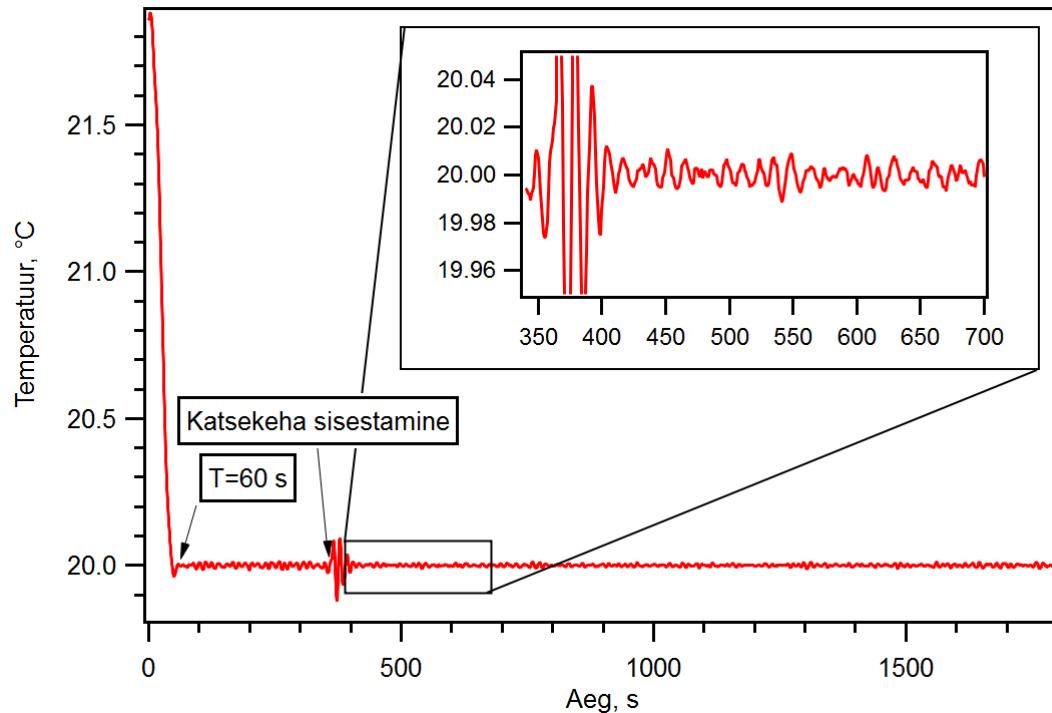
Kivinemiskambri temperatuuri reguleerimiseks otsustati kasutada Peltier' elementi. Peltier' element on elektrotermiline seade, mis võimaldab elektrivoolu toimel tekitada seadme poolte vahel temperatuurigradiendi. Kasutatav element oli mõõtmetega 40 x 40 mm, võimsusega 70 W ning tarbis maksimaalselt 6 A elektrivoolu, mille toimel suutis ideaaltingimustel tekitada oma kahe suure vastaskülje vahel kuni 75°C temperatuurivahe.

Peltier' elemendi juhtimine toimus Šveitsi firma Meerstetter Engineering GmbH toodetud Peltier' elemendi täppiskontrolleri TEC-1091 abil, mis kasutas stabiliseerimiseks PID algoritmi. Kontroller oli personaalarvuti abil programmeeritav ning monitooritav, mis tegi selle kasutamise äärmiselt mugavaks. Seadmele piisas ühekordsest sätestamisest, peale seda võis see töötada ka autonoomselt ilma arvutiga ühendamata.

Temperatuuri mõõtmine toimus kahes punktis: proovihoidjas ja radiaatoris. Proovihoidjas on plaattinaandur Pt1000 (Tootja: Honeywell; mudel: HEL-705). Anduri läbimõõt oli kõigest 2,29 mm ja pikkus 4,83 mm, mistõttu oli võimalik saada kiire reaktsioon tänu väiksele soojusmahtuvusele. Radiaatori termomeeter oli kontrollerile hoiatuseks, kui midagi peaks valesi minema ja selle täpsus ei olnud nii kriitiline. Seetõttu oli kasutusel lihtsam ning odavam NTC-tüüpi andur. Mõlemad andurid olid paigaldatud seadme külge termopastaga, et saavutada võimalikult hea termiline kontakt ja kiire reaktsioon.

Üldiselt sõltub PID kontrolleri täpsus oluliselt tema seadistuse korrektsusest. Peale automaatset häälestamist hoidis seade temperatuuri piisavalt täpselt – kõikumine oli ligikaudu  $\pm 0,01$  °C Käsitsi peenhäälestuse tulemusena saavutati temperatuuri hoidmise stabiilsus ligikaudu  $\pm 0,005$  °C.

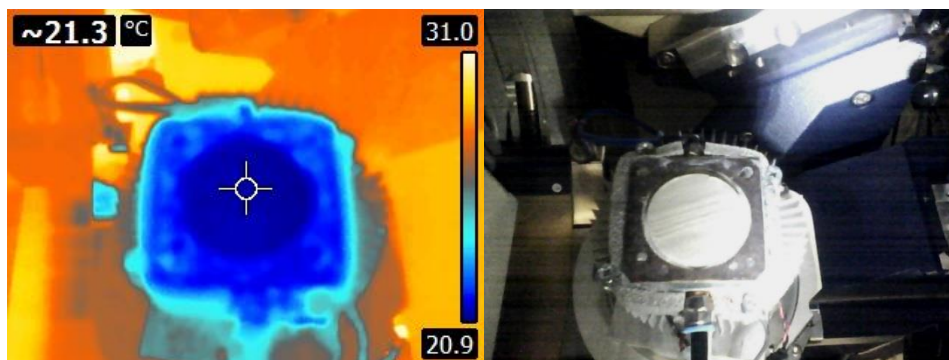
Kivinemiskambri heale soojusülekandele viitas kindlasti see, et ainuüksi sõrmega alumiiniumdetailide puutumine kajastus hetkeliselt ka temperatuurinäituses. Proovi sisestamine ja sellele järgnev stabiliseerimisreaktsioon on samuti selgelt näha graafikul (joonis 6).



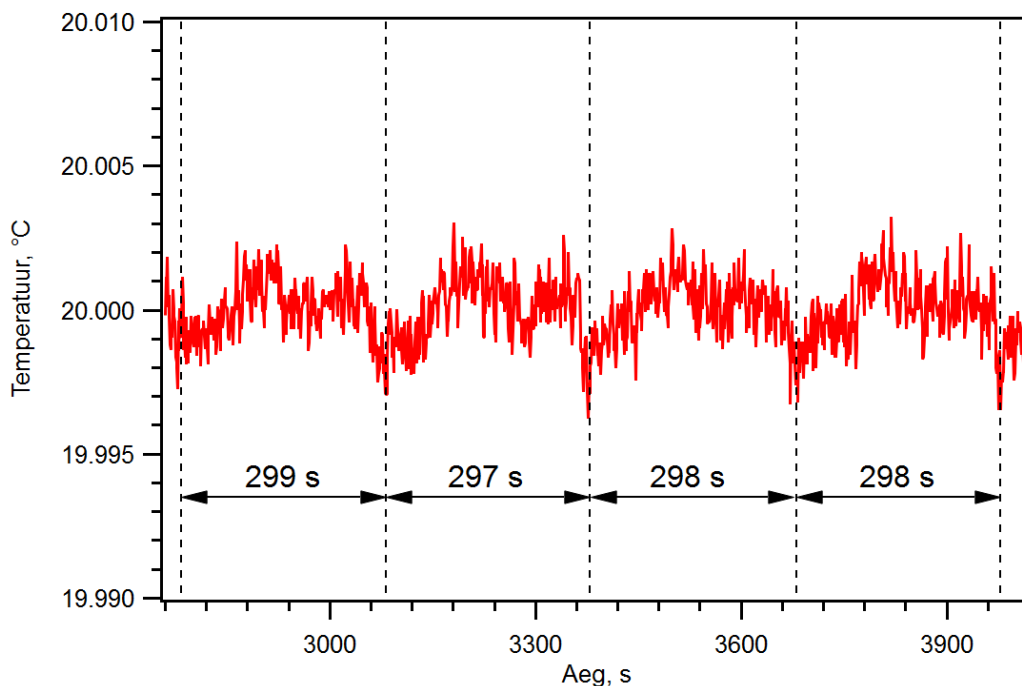
Joonis 6. Temperatuuri stabiliseerumine.

Katsekehaga optimaalse kontakti saamiseks oli Petri tass, milles uuritav tsemendipasta asub, ümbritsetud nii külgedelt kui alt alumiiniumkonvektoriga. Hea soojusülekande kindlustamiseks oli alumiiniumi ja plastikust Petri tassi vahel termopasta kile. Temperatuuriandur oli alumiiniumkonvektori sees, võimalikult Petri tassi lähedal.

Temperatuuri jaotumist proovis kontrolliti termokaamera FLIR E4 (joonis 7). Kuna metallpinnad on infrapunakiirgusele head peeglid, siis oli termopildil osaliselt näha nende tõese temperatuuri asemel keskkonna peegeldusi. Proov ise käitus peaaegu musta kehana ja temperatuuri jaotus oli hästi jälgitav. Tuleb märkida, et kaamera oli kalibreerimata ja absoluutsed temperatuuri väärtused ei ole tõenäoliselt õiged.



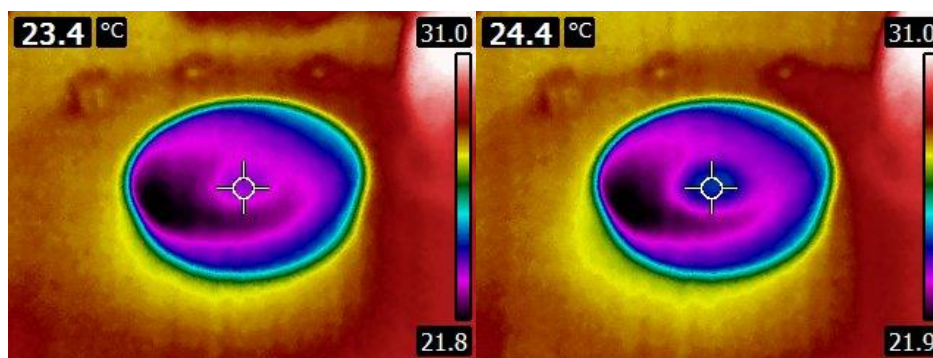
Joonis 7. Termopilt (valevärvid) proovist kivinemiskambris ja optiline värvipilt samast objektist.



Joonis 8. Seadme temperatuuri kõikumine tingituna röntgenkiirguse neeldumisest.

Kuna töö käigus tekkis kahtlus, et teatud osa röntgenkiirgusest võib proovis neelduda, muutada soojusenergiaks ja mõjutada proovi temperatuurirežiimi, siis kontrolliti selle efekti mõju termostaadi monitori jälgimisandmetest. Saadud graafikult (joonis 8) oli selgelt näha iga röntgenakna sulgemise hetk ja seejärel uue  $\theta/2\theta$  mõõtmise algus. Kahe difraktogrammi mõõtmisetapi vahe oli antud katses  $300 \pm 2$  sekundit. Graafikult nähtuv periood on hästi kooskõlas selle ajaga. Maksimaalselt langes temperatuur vahetult peale akna sulgemist vaid  $0,004^\circ\text{C}$  ja efekti polnud võimalik tuvastada töös kasutatud termokaameraga. Samas oli termokaameraga jälgitav temperatuuritõus (joonis 9), mis tekkis, kui toatemperatuuril proovi puudutada sõrmega ainult 1 sekund.

Sellest lähtudes ei peetud röntgenkiirguse neeldumisest põhjustatud soojusefekti märkimisväärseks.



Joonis 9. Termopilt. Sõrmega soojendatud keskoht. Vasakul 1 s ja paremal 5 s.

## 2.2 KATSEKEHA KUIVAMISE VÄLTIMINE

Kuna standardi tingimused nõuavad katsekeha niiskena hoidmist, tuleb vältida selle kuivamist ka difraktomeetris. Selleks on vaja proov katta materjaliga, mis ei lase läbi veeauru, aga samas talub ja ei neela oluliselt röntgenkiirgust.

Sarnastes uuringutes on kasutatud polüümiidseid Kapton kilesid, mis on asetatud otse proovi pinnale, kuid nendest tekkivat fooni pole kirjeldatud [17]. Käesolevas töös leiti, et selliselt kilelt tekkis väga tugev foon, mida on keeruline hilisemates arvutustes kasutusele võtta.

Niiske keskkonna tagamiseks kasutati nii proovi pinna vahetut kilega katmist kui katmist õhuvahega, kasutades kilest kuplit.

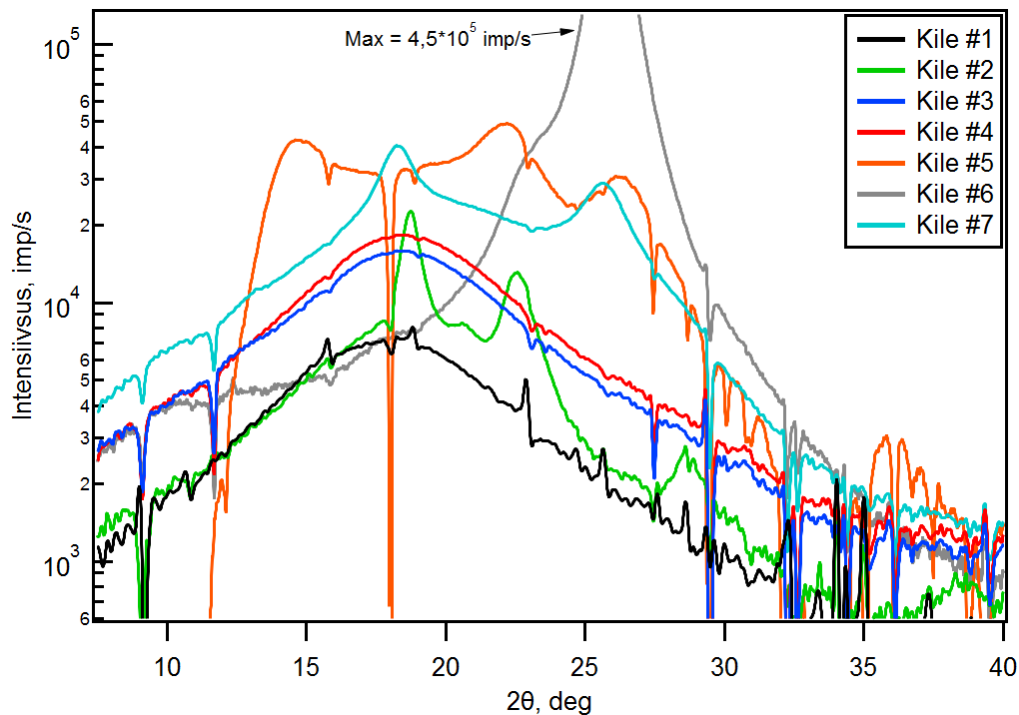
### 2.2.1 Kile vahetult proovi pinnal

Proovi katmist vahetult kilega on kasutatud ka varasemates töödes [17]. Kilede mõju võrdlemiseks kasutati prooviks juba kivinenud katsekeha. See võimaldas kilevahetust ilma proovi pinda rikkumata.

Katsetati kõiki laboris leiduvaid amorfseid ja pool-amorfseid kilesid, et saada ülevaade, milline on parim materjal katsekeha katmiseks. Tabelis 6 on loetletud katsetatud kiled ja nende lühike iseloomustus ning joonisel 10 on toodud nende difraktogrammide.

*Tabel 6. Vahetult proovi pinnal proovitud kilede andmed ja nende poolt põhjustatud fooni iseloomustus.*

Nr	Tootja või allikas	Kile tüüp	Kile paksus (µm)	Difraktsioonipildi foon ja lisareflekside iseärasused
1	Aptiv	PEEK amorfne	6	Väga väike, üksik lai refleksi: sobib hästi
2	Aptiv	PEEK poolamorfne	8	Kristallilisusest tingitult mitu maksimumi: kasutamatu
3	Aptiv	PEEK amorfne	16	Väike foon: mitte-optimaalne
4	Aptiv	PEEK amorfne	20	Väike foon: mitte-optimaalne
5	Tundmatu	Kapton	130	Vähemalt kolm maksimumi, kõrge foon: kasutamatu
6	Kiiev	PET, lavsaan	15	Kaks väga tugevat refleksi kokku sulanud, väga kõrge foon: kasutamatu
7	Upilex	PI, polüümiid	12,5	Kaks tugevat maksimumi, kõrge foon: kasutamatu



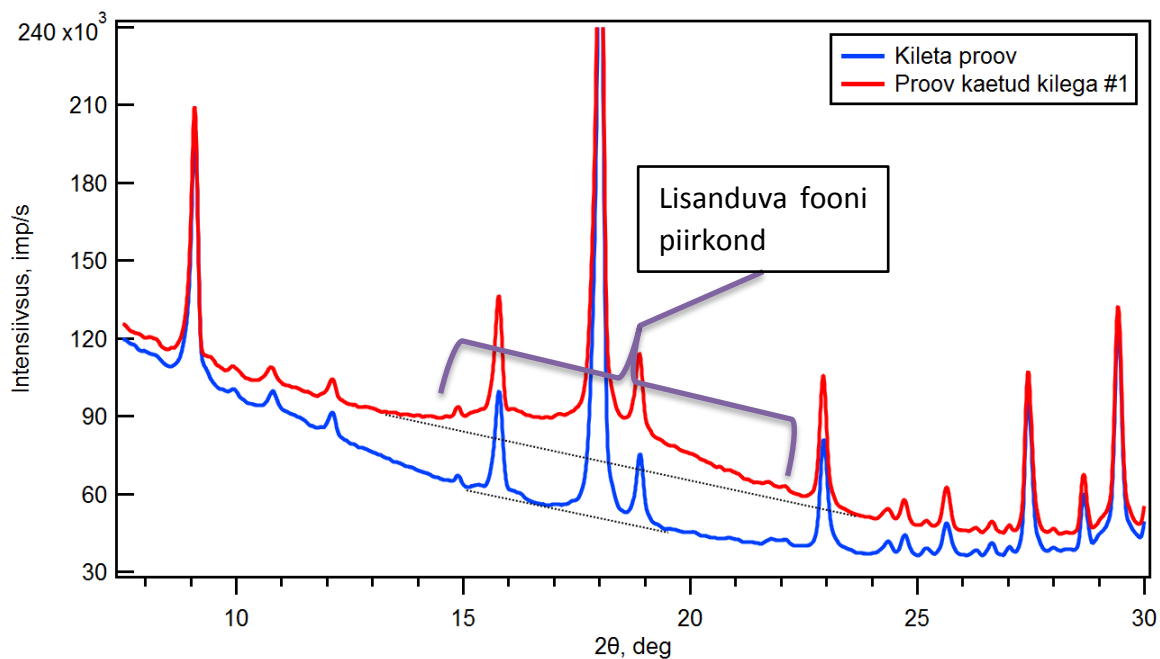
Joonis 10. Kilede poolt tekitatavad foonid difraktogrammil. Intensiivsus on logaritmilises skaalas. Numbrid vastavad tabelis 6 toodud kiledele.

Fooni difraktogrammide saadi lahutades kilega mõõdetud difraktogrammist katmata proovi difraktogramm ehk

$$I_{\text{foon}} = I_{\text{kile}} - I_{\text{proov}}. \quad (11)$$

Andmed on esitatud logaritmilisel skaalal, kuna foonide erinevus oli väga suur. Kõige üllatuslikum oli suhteliselt õhukeselt PET kilelt tekkiv intensiivne (kahest või rohkemast üksikust refleksist kokku sulanud) refleks, mille maksimaalne intensiivsus oli mitu korda suurem proovi enda reflekside intensiivsusest. Järelikult oli kile suure kristallilisusega ja ei sobinud uuritavaks rakenduseks. Saadud andmete põhjal otsustati kasutada uuringuteks kõige õhemat amorfset PEEK kilet, millel foon oli kõige lihtsamini hilisema töötlemise käigus arvesse võetav või lähendatav.

Joonisel 11 on kujutatud nii katmata proovi kui sama proovi kilega #1 katmisel mõõdetud difraktogramm. Selgelt on näha kile poolt lisanduv foon nurkvahemikus 14-23° 2θ. Sellist mõõdukat fooni oli võimalik arvesse võtta hilisemas arvutuses.



Joonis 11. Kilega katmata proovi ja kilega #1 vahetult kaetud proovi difraktogrammid.

### 2.2.2 Kilest kuppel

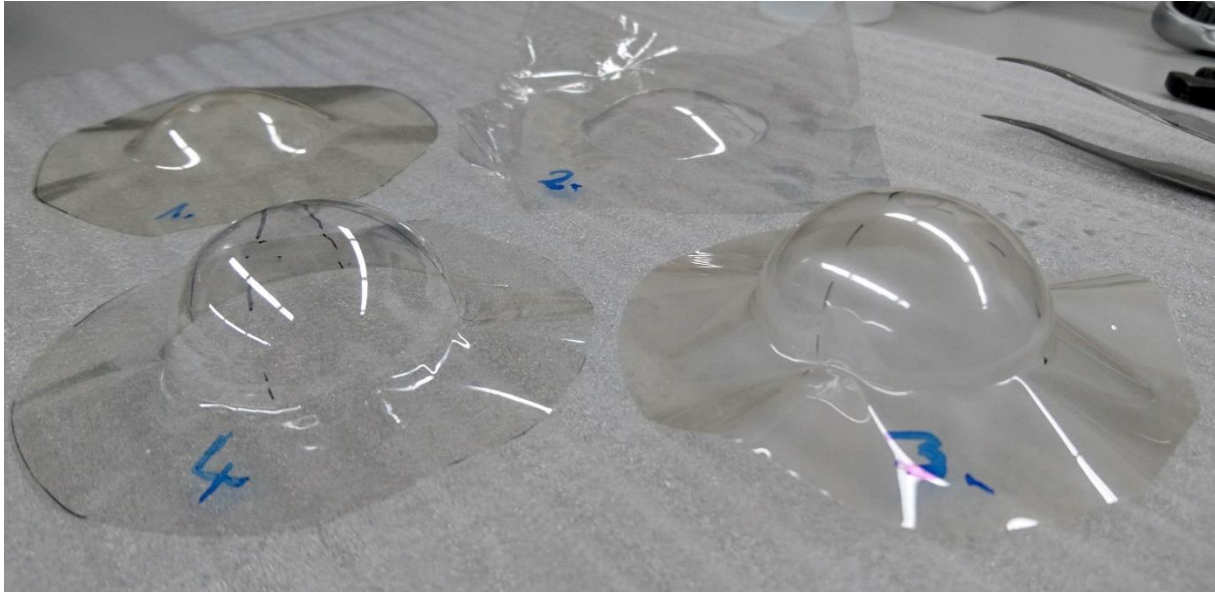
Kui proovi kattev kile asub proovi pinnast kaugemal ja kile pind on proovile langeva kiire suhtes risti igas difraktogrammi mõõtmispunktis, siis eeldatavalt on kilest tekkiv moonutus difraktogrammil minimaalne. Seetõttu katsetati proovi katmist ka kilest valmistatud kupliga.

Kilest kupli saamiseks treiti vastav vorm, mille vastu kile vakumeerides saab vormida sfäärilise kupli. Vakumeerimiseks kasutati eelvaakumpumpa, mis oli ühendatud kasutusea difusioonpumba külge. Difusioonpumba kasutamine võimaldas saada suure avaga flants, mille külge vastav vorm kinnitada. Kupli raadius oli ligikaudu 21 mm, mis võimaldas selle kasutamist kuni 40 mm läbimõõduga proovi katmiseks.

Kupli vormimiseks katsetati kokku 4 erinevat kile, millede andmed ning mõju difraktogrammi foonile on esitatud tabelis 7. Foto kiledest on joonisel 12.

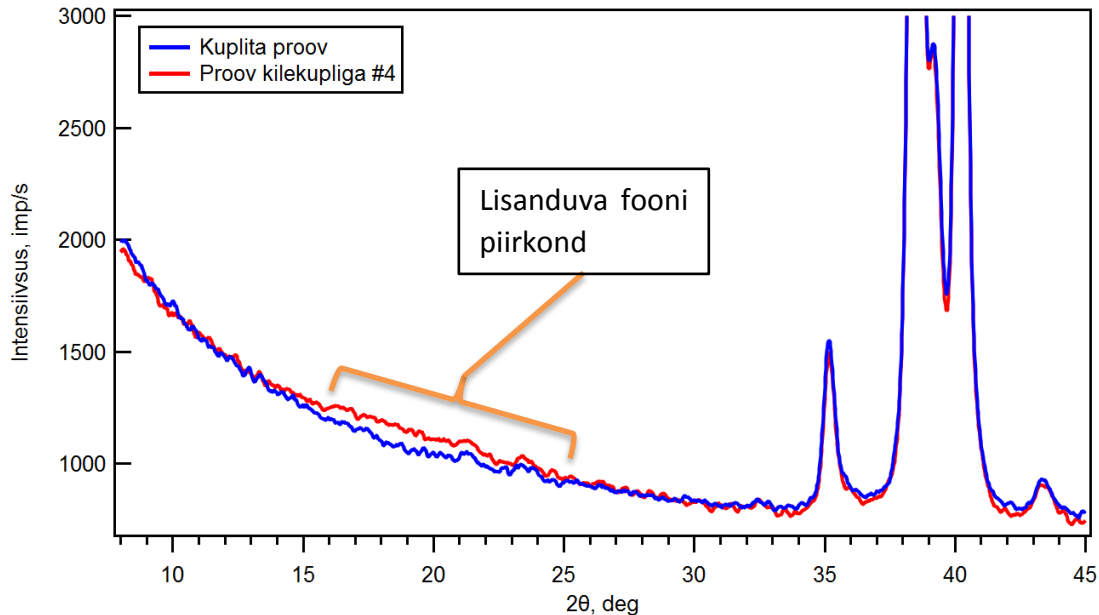
Tabel 7. Kupliks vormitud kilede andmed ja nende poolt põhjustatud fooni iseloomustus.

Nr	Tootja	Kile mark	Paksus (µm)	Vormimise kvaliteet	Difraktsiooni foon
1	Lipp-Terler	LiTe I	50	Mittetäielik poolsfäär	Tugev
2	PET, lavsaan		15	Mittetäielik poolsfäär, väga õrn	Ei mõõdetud
3	Aptiv	PEEK - amorfne	20	Täielik poolsfäär, rahuldavalt käideldav	Nõrk
4	Aptiv	PEEK - amorfne	16	Täielik poolsfäär, väiksest paksusest tulenevalt väga õrn ja kortsuv	Väga nõrk



Joonis 12. Kilest kuplid vahetult peale vaakumvormimist. Kiled on nummerdatud samas järjekorras kui tabelis 7.

Nende tulemuste põhjal otsustati proovi katvaks kupliks valida amorfne 16  $\mu\text{m}$  paksune PEEK, mis oli hästi läbipaistev, piisavalt vastupidav käsitsemisele ning andis ka minimaalse fooni röntgendifraktsioonis (joonis 13). Kuplite mõõtmisel kasutati prooviks vasesulami tükki. Kiled osutusid võrdlemisi hästi taaskasutatavateks ja korrektse kasutamise korral ei olnud põhjust neid tihti vahetada.



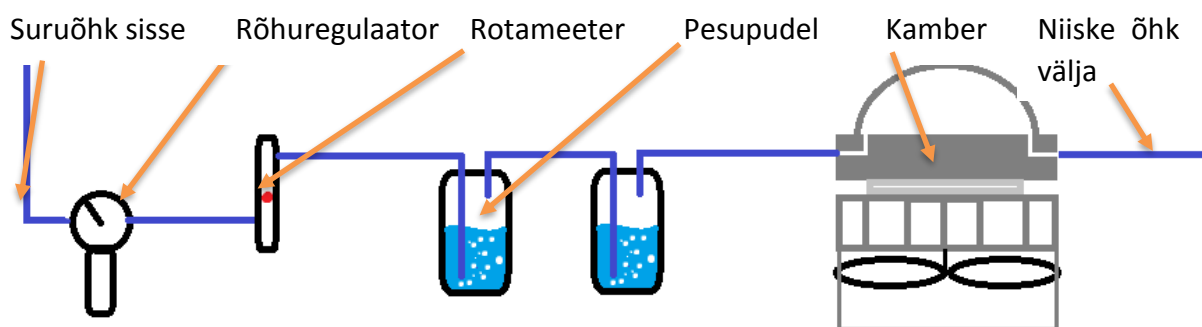
Joonis 13. Katmata proovi ja kupliga #4 kaetud proovi difraktogrammid. Kuplist põhjustatud fooni suurenemine oli väga väike võrreldes prooviga, kus kile oli asetatud vahetult proovi pinnale (joonis 11).



### 2.3 KUPLIALUSE NIISKUSE KONTROLLIMINE

Kuigi temperatuuri tagamine Peltier' elemendiga on lihtsalt saavutatav kordades täpsemalt, kui seda nõuab standard, siis niiskuse püsivuse tagamine on tehniliselt suurem väljakutse. Vahetult kilega kaetud proovi kohal pole võimalik niiskust juhtida ja seetõttu otsustati tagada kambri kilekupli alla pidev niiske õhu läbivool, kuna hüdratatsioonireaktsioonide käigus tarbitakse ka õhuniiskust. Selleks ühendati suruõhutrassi kaks osaliselt deioniseeritud veega täidetud pudelit, mida läbinud õhk saavutas ka kambri suhtelise õhuniiskuse  $99\pm 2\%$ .

Niiskuse tekitamiseks ehitatud seadme skeemi on kirjeldatud joonisel 14. Suruõhuallikaks on Füüsika Instituudi tsentraalne suruõhuvõrk. Kuna rõhk trassis on ligikaudu 7 bar, mis on antud katse jaoks liiga suur, siis juhtiti õhk kõigepealt reductorisse, mis langetas rõhu ligikaudu 0,5 bar-ile. Edasi liikus madalrõhuline õhk rotameetrisse, mis reguleeris õhuvoolu kiirusele 15 liitrit minutis. Aeglane õhuvool juhtiti läbi kahe pudeli, mis mullitades tõstsid õhuniiskust. Pudelistest liikus õhk kambrisse ja sealt välja, segunedes toaõhuga.



Joonis 14. Niiske õhu kambrisse juhtimise põhimõtteskeem.

Esmakordselt käivitamisel saavutati suhtelise õhuniiskuse tase 95% ligikaudu 2 tunniga ning tase 100% 12 tunniga. Kambri niiskusrežiimi testimise etapis kasutati niiskuse väärtuse hindamiseks niiskusandurit SHT31-D (Closed Cube). Foto mõõtmiskatsest on kujutatud joonisel 5.

## 3 HÜDRATATSIOONIKATSE KIRJELDUS

---

### 3.1 KATSE ÜLESEHITUS

Käesoleva töö üks eesmäärke oli tekitada tsemendi kivilinemise jaoks võimalikult sarnased, reaalsele rakendustele ja standardile vastavad katsetingimused. Selle jaoks tagati proovile termostaadiga püsiv temperatuur ja proovi pinda kilega kattes (kupliga otse pinnal) pidev kõrge õhuniiskus. Kõik katsed valmistati ette ühest AS Kunda Nordic Tsemendist pärinevast tsemendipartiist. See aitas vähendada varieeruvust alguses tsemendi koostises ja peamiseks määramatuse allikaks olid vead difraktogrammi mõõtmisel ning töötlemisel.

Katses kasutatavad materjalid (kaasa arvatud vesi) kaaluti välja kalibreeritud laborikaalul resolutsiooniga 0,1 g.

Kõikidele hüdratatsioonikatsete proovidele lisati sisestandardina 5 kuiva tsemendi massiprotsenti rutiili (TiO<sub>2</sub>). Sisestandardi segamiseks kasutati vibroveskit MM2 (Retsch). Segamisanumaks valmistati spetsiaalselt selleks otstarbeks suuremahuline teflonnõu Delrinist korgiga. Kork sulgus kummist *o-ring* tihendiga ning pulbrit sellest välja ei lekkinud. Segamiseks valiti seadme töösageduseks ligikaudu 70% maksimumist ning segamine kestis 35 minutit. Selle ajaga ei olnud võimalik enam eristada üksikuid rutiili terakesi ning ka difraktsioonikatsed näitasid, et proov on homogeenne.

Vesitsementtegur (w/c) ja see läbi ka veekogus valiti lähtuvalt uuritavatele tsementidele KNC-st saadud standardkonsistentsi andmetele. Tegurid jäid vahemikku 0,30-0,38.

Vesi segati tsemendipulbrisse käsitsi kasutades keraamilist glasuuritud kaussi ja plastikust spaatlit. Segati kuni saavutati ühtlane konsistents ning ei olnud näha enam ühtegi kuiva piirkonda. Keskmiseks segamisajaks kujunes umbes 3 minutit. Aega vee ja pulbri segamisest kuni esimese mõõtmise alguseni prooviti hoida võimalikult lühikesena ja keskmiselt kujunes see umbes 7 minutiks. Tuhkasid oli võimalik segada ka vibroveskis, kuid see ei andnud olulist ajalist eelist. Tsementi ei saanud vibroveskis veega segada, kuna see moodustas klimpe, mistõttu palju tsementi jäi täiesti kuivaks.

### 3.1.1 Katsekehad

Käesolevas töös viidi läbi kaksteist tsemendi kivinemiskatset, milledest järgmised neli leidsid põhjalikumat käsitlemist.

Nelja katse olulised andmed on toodud tabelis 8.

Tabel 8. Tsemendikatsete detailsed andmed.

Koostis	Norm. tsement CEM I 42,5 N	Norm. tsement CEM I 42,5 N	Norm. tsement CEM I 42,5 N + 18% DeSOx	Põlevkivikiirtse ment CEM II A-T 52,5 N
Sisestandard <sup>1</sup>	5% rutiili	5% rutiili	5% rutiili	5% rutiili
Kilekate	Kuppel	Vahetu	Vahetu	Vahetu
Niisutamine	Aktiivne – niiske õhu läbivool	Täiendavalt ei niisutatud	Täiendavalt ei niisutatud	Täiendavalt ei niisutatud
w/c	0.300	0.379	0.361	0.361
Mööteae <sup>2</sup> (h)	71,7	61,1	43,5	42,5 <sup>3</sup>
Möötmiste arv	229	246	173	133
Nurkvahemik esimesel seerial (2θ)	8-56°			
Nurkvahemik (2θ)	8-69,5°			

### 3.2 ELEMENTANALÜÜS RÖNTGENFLUORESTSENTSIGA (XRF)

Proovidele tehti täiendav analüüs röntgenfluorestsentspektromeetriga, mis lubas näha proovis olevaid elemente alates boorist ja nende massikontsentratsioone. Analüüsi eesmärgiks oli kontrollida kokkulangevust XRD tulemustega ning leida võimalikke avastamata faase elementkoostise järgi. XRF on väga madalate määramispiiride ning hea tundlikkusega meetodiga elementanalüüsiks.

Füüsika Instituudis on kasutusel XRF spektromeeter AZX 400 (Rigaku, Jaapan). Proovid mõõdeti 20 ja 10 mm diafragmaga, et paremini keskmistada tulemused üle kogu proovi pinna. XRF analüüsi viiakse kvaliteedikontrolli eesmärkidel läbi ka KNC-s, kasutades spektromeetrit Tiger (Bruker, Saksamaa).

Kõik proovid mõõdeti peale kivinemist, kuna seade ei võimalda lahtiste pulbrite mõõtmist. Seetõttu oli kõigis proovides kindlasti ka kristallvett (sidumata vesi aurab masina mõõtekambri vaakumis kiiresti ära). Kuna XRF ei võimalda määrata vesinikku, siis tuleb arvestada, et kõik massiprotsendid esindavad siiski vaid mõõdetavat elementvahemikku.

Tabelis 9 on esitatud kõigi XRF analüüside osalenud proovid tulemused.

<sup>1</sup> Massiprotsent tsemendi massist.

<sup>2</sup> Summaarne aeg esimese difraktogrammi mõõtmise alguses viimase lõpuni.

<sup>3</sup> Sealhulgas 10 tundi katkestusi., mis olid tingitud difraktomeetri juhtsüsteemi tõrgetest.

Tabel 9. Tsementide elementkoostise XRF analüüsi tulemused.

Element	CEM I 42,5 N			CEM I 42,5 N + 18 % DeSOx			CEM I 42,5 N			CEM II A-T 52,5 N		
	TK_9_1	TK_9_2	Keskmine	TK_10_1	TK_10_2	Keskmine	TK_11_1	TK_11_2	Keskmine	TK_12_1	TK_12_2	Keskmine
O	49.8	46.9	48.4	47.5	46	46.8	47.9	46.7	47.3	46.8	46.4	46.6
Ca	33	35.1	34.1	32.5	33.5	33.0	32.7	34.1	33.4	33	34.8	33.9
Si	1.39	5.06	3.2	5.55	6.15	5.9	4.77	5.17	5.0	6.21	6.19	6.2
Ti	1.35	2.77	2.1	2.18	2.58	2.4	2.37	3.01	2.7	2.98	2.77	2.9
C	10.3	3.41	6.9	4.47	3.19	3.8	4.97	4.18	4.6	2.46	1.68	2.1
K	2.27	1.57	1.920	2.11	1.4	1.755	2	1.43	1.715	2.32	1.7	2.010
Al	0.285	1.3	0.793	1.51	1.96	1.735	1.58	1.54	1.560	1.84	1.85	1.845
S	0.0574	1.07	0.564	1.06	1.6	1.330	0.78	1.17	0.975	1.16	1.36	1.260
Fe	1.07	1.61	1.340	1.58	1.79	1.685	1.55	1.49	1.520	1.85	1.78	1.815
Mg	0.131	0.617	0.374	0.854	1.28	1.067	0.801	0.752	0.777	0.884	0.975	0.930
P	0.0896	0.165	0.127	0.167	0.19	0.179	0.174	0.164	0.169	0.156	0.156	0.156
Na	0.163	0.122	0.143	0.149	0.0658	0.107	0.175	0.133	0.154	0.154	0.09	0.122
Mn	0.0585	0.0873	0.073	0.0843	0.089	0.087	0.0876	0.0925	0.090	0.0903	0.0789	0.085
Cl		0.0094	0.009	0.0285	0.0402	0.034			0.000	0.0306	0.0629	0.047
Zr	0.0174	0.0152	0.016	0.0183	0.0169	0.018	0.0189	0.0165	0.018	0.0218	0.0244	0.023
Sr	0.0358	0.037	0.036	0.0363	0.0365	0.036	0.0355	0.034	0.035	0.0352	0.0316	0.033
Cu	0.0092	0.0128	0.011	0.013	0.0132	0.013	0.0132	0.0136	0.013	0.0129	0.0146	0.014
Zn	0.0083	0.009	0.009	0.0097	0.0154	0.013	0.0243	0.0131	0.019	0.0117	0.0102	0.011
Nb	0.0047		0.005	0.0039	0.0061	0.005	0.0055		0.006	0.0052		0.005
Y	0.0013	0.0298	0.016	0.0019	0.0012	0.002	0.0016		0.002	0.0013		0.001
Ni	0.0056	0.0038	0.005	0.0045	0.0061	0.005	0.0035		0.004	0.0043		0.004

Tulemustest on näha, et meetod on väga pinnatundlik. Kõik alamproovid indeksiga 1 on mõõdetud vastava proovi pealniselt küljelt ja näitavad selget süsinikusisalduse kasvu. Alumistelt külgedelt, mis olid kuni mõõtmiseni Petri tassis varjatud, mõõdetud koostised on palju realistlikumad ja kooskõlas varasemate andmetega. Samuti on üheks indikaatoriks proovi lisatud 5% rutiil ( $\text{TiO}_2$ ), mis peaks andma proovi titaanisalduseks ligikaudu 2,9%.

Kuna DeSOx tuhk saadakse väävlioksiidide sidumisel, siis on selles paratamatult ka rohkem väävliit. See kajastub ka XRF andmetes, mis näitavad selgelt kõrgemat väävli kontsentratsiooni DeSOx tuhaga valmistatud tsemendis. Teatavasti on sulfaatidel on omadus takistada tsemendi kividemist. Näiteks kaltsiumsulfaati ehk kipsi segatakse just tardumisaja reguleerimiseks taotluslikult tsemendiklinkrisse. [18]

DeSOx tuhas on kõrgem ka kloorisisaldus. Kloriidide sisaldus tsemendis on standarditega reguleeritud, et vältida raudbetoonitootetes sarrusterase korrosiooni. Kõrgendatud klooritase ei pruugi mõjutada oluliselt reaktsioonikineetikat, kuid ei ole sellegipoolest soovitatav.

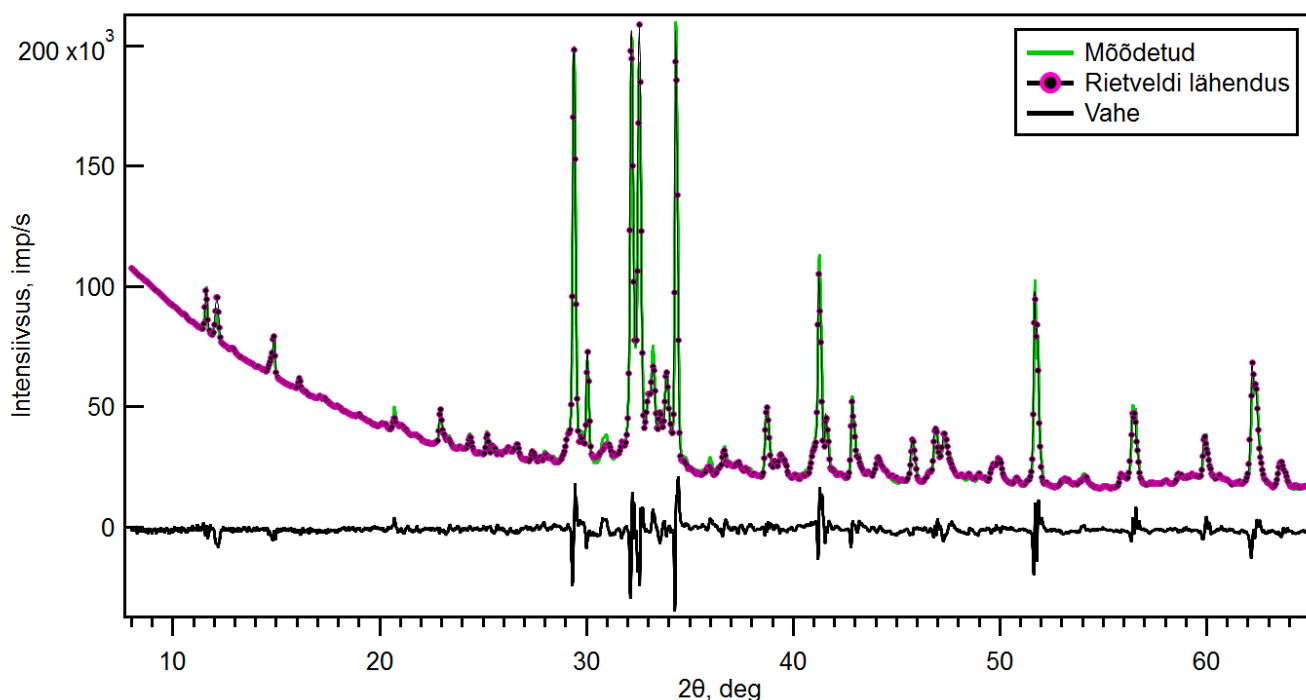
## 4 XRD MÕÕTMISTE TULEMUSED

### 4.1 KUIVAD PULBRID

Kõikidest uuritavatest materjalidest mõõdeti difraktogramm ka kuiva pulbri kujul. Mõõtmiseks kasutati pöörlevat prooviküveti. Proovi pöörlemisagedus oli 50 1/min.

#### 4.1.1 Normaaltsement CEM I 42,5 N

Normaaltsemendi (CEM I 42,5 N) mõõdetud difraktogramm on joonisel 15 koos Rietveldi arvutuse tulemusega. Lisaks on joonisel näidatud kahe kõvera aritmeetiline vahe, mis on omane traditsioonilisele Rietveldi analüüsi tulemuste esitamisele.



Joonis 15. Portlandsemendi Rietveldi analüüsi tulemuste graafik.

Rietveldi analüüsi läbiviimiseks kasutati tarkvarapaketti FullProf Suite [19]. Hea lähenduse saamine osutus väga töömahukaks, kuna tsemendis on palju (10 kuni 20) faase, mis annavad kitsas nurkvahemikus (ligikaudu  $29-35^\circ$   $2\theta$ ) tugevaid maksimume. Kõiki KNC poolt kasutatavaid faase ei õnnestunud kasutada, kuna need takistasid lähendusfunktsiooni koondumist ning kasutatud tarkvarapakett ei lubanud rohkem kui 16 erineva faasi määramist. FullProfi algandmete faili (.pcr) redigeerimiseks koostatud mugava kasutajaliidesega programm (EdPCR) võimaldas toimetada ainult 7 faasi andmetega. Ülejäänud faase tuli toimetada tekstiredaktoris, mis oli ebamugav ja aeganõudev.

Jooniselt 15 on näha, et tarkvaral on raskusi üksikute intensiivsete reflekside lähendamise, mis paljuski põhjustavad ka saadud suurt jääkviga. Nurkvahemikus  $29-35^\circ$   $2\theta$  on aliidi modifikatsioonide M1 ja M3 intensiivsete ja olulisel määral kattuvate reflekside piirkond. Seetõttu on nende faaside osakaalude tasakaalustamine raskendatud. Samuti asuvad selles

piirkonnas ka väikeste kontsentratsioonidega faaside refleksid, millede reflekside lähendamine intensiivsete piikide alla on keeruline.

Analüüsitulemuste massiprotsentide võrdlemisel on näha, et sama keemilise ühendi polümorfide ja modifikatsioonide osakaalude esinevad suured lahknevused, kuid summaarne erinevus on oluliselt väiksem. Tuleb märkida, et käesoleva töö raames saadud lähendus oli suurema jääkveaga kui KNC labori Brukeri analüüsiprogrammist saadav lähendus. Samuti tuleb arvestada, et väikeste kontsentratsioonide (<1,0%) korral võib Rietveldi analüüsi suhteline viga olla kuni 100%. See tähendab, et sellise kontsentratsiooniga faaside esinemine proovis ei ole väga tõenäoline. Lähendusest saadud faasiline koostis ja võrdlus KNC andmetega on toodud tabelis 10.

*Tabel 10. Rietveldi analüüsi tulemused ja nende võrdlus KNC andmetega. Braggi faktor  $R_B$  on toodud ainult käesoleva töö kohta.*

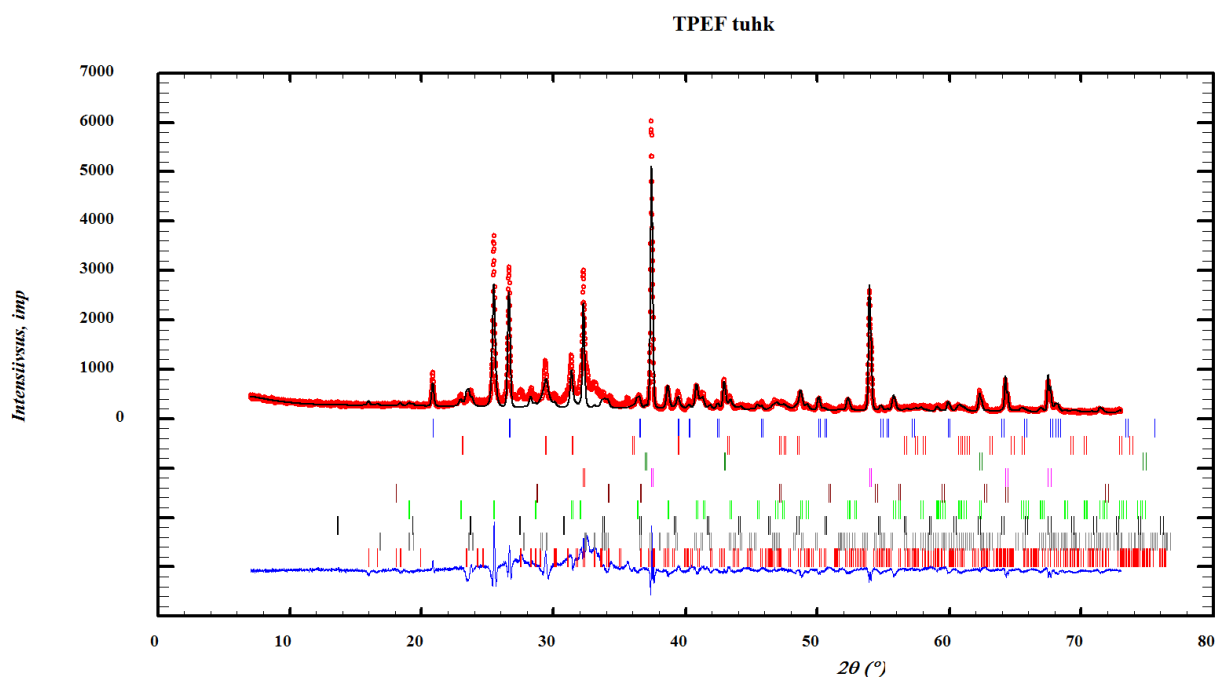
FAAS	KÄESOLEV TÖÖ, %	KNC, %	SUHTELINE ERINEVUS KNC-ST, %	FAASI $R_B$ , %
Aliit, M3	30,0	28,7	4,4	6,4
Aliit, M1	22,7	29,5	-23,0	6,2
Aliit, summaarne	52,7	58,2	-9,5	
Beliit, $\beta$	7,5	2,6	189,6	7,4
Beliit, $\alpha$	4,6	7,6	-39,7	7,9
Beliit, summaarne	12,1	10,2	18,7	
Aluminaat, kuub.	2,3	3,5	-33,4	8,2
Aluminaat, orto	4,6	2,8	62,5	8,6
Aluminaat, summaarne	6,9	6,3	9,2	
Ferriit	9,4	9,5	-1,3	7,4
Lubi	0,8	0,3	150,0	7,6
Portlandiit	ei mõõdetud	0,4	-	
Periklaas	3,4	2,9	18,3	6,0
Kvarts	0,6	0,3	110,0	7,3
Arkaniit	4,1	2,2	87,3	10,2
Langbeiniit	ei mõõdetud	0,1	-	
<i>Aphthitalite</i>	ei mõõdetud	0,2	-	
Kips	3,8	2,2	73,6	15,7
Hemi-hüdraat	1,5	2,5	-40,8	13,7
Anhüdriit	ei mõõdetud	0,3	-	
Kaltsiit	3,3	3,5	-5,1	9,0
Dolomiit	0,2	1,0	-83,0	11,5
Ettringiit	1,2	ei mõõdetud	-	26,9
$R_{wp}$	<b>10,9%</b>	<b>4,9%</b>	-	
Keskmine erinevus			31,3	

KNC amorfse faasi sisaldust kuivas tsemendipulbris ei määranud ning ka registreeritud difraktogrammilt ei olnud näha amorfsest faasist tingitud fooni tõusu nurkvahemikus 20-40° 2θ. Seetõttu ei võetud amorfse faasi võimalikku esinemist arvesse.

Kõikide faaside massiprotsentide keskmine suhteline erinevus nende kahe analüüsi vahel oli 31,3%, mis viitab, et täpse faasilise koostise määramine vajab veel lisatööd, eelkõige seni kasutatud lähendusmudeli täpsustamist ja alternatiivse tarkvara kasutamist. Ainult jääkvea põhjal ei ole põhjust eelistada ühte või teist lähendus ning edasises töös on oluline teha kindlaks lahknevuse põhjused.

#### 4.1.2 TPEF ja DeSOx tuhk

Kuivalt mõõdetud TPEF tuha Rietveldi arvutuse tulemus graafikuna on toodud joonisel 16.



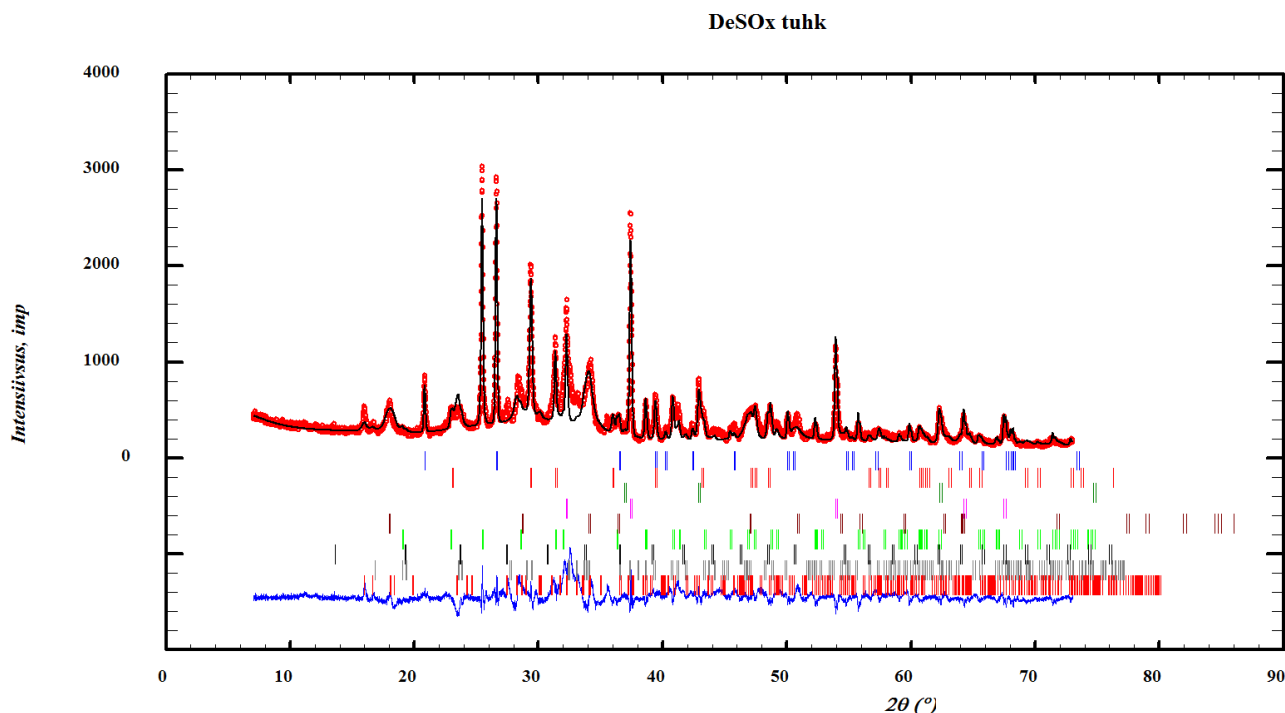
Joonis 16. TPEF tuha Rietveldi lähendus. Must kõver – mõõdetud; punane punktiir – arvutatud; sinine kõver – arvutatud ja mõõdetud punktide vahe.

Tabelis 11 on toodud käesolevas töös arvutatud TPEF tuha faasiline koostis. Kuna KNC-s määrati oluliselt rohkem faase (tabel 3), siis ei ole neid ühes tabelis kõrvutatud.

Tabel 11. TPEF tuha Rietveldi analüüsi tulemused.  $R_{WP}=40,9\%$ .

Mineraalne faas	Massiprotsent, %	Braggi faktor $R_B$ , %
Lubi	28.0	11.8
Anhüdriit	25.5	24.8
Kvarts, $\alpha$	15.5	19.6
Kaltsiit	11.3	30
Salpeeter	9.0	53
Hannebachite	5.4	60.8
Periklaas	5.2	11
Portlandiit	0.0	0
Ye'elimate, kuub.	0.0	93.3

Kuna DeSOx tuhas polnud faase veel määratud ja varasemas töös oli kasutatud olemasolevat TPEF tuha analüüsiprogrammi [12], kasutati ka selles töös samu faase, mida TPEF tuha uurimisel. Joonisel 17 on toodud DeSOx tuha Rietveldi arvutuse graafiline kujutis.



Joonis 17. DeSOx tuha Rietveldi analüüs. Must kõver – mõõdetud; punane punktiir – arvutatud; sinine kõver – arvutatud ja mõõdetud punktide vahe.

Tabel 12. Mineraalsed faasid DeSOx tuhas.  $R_{WP}=33,4\%$ .

Mineraalne faas	Massiprotsent, %	Braggi faktor $R_B$ , %
Anhüdriit	18.1	16.6
Portlandiit	15.1	20.6
Kaltsiit	14.0	11
Kvarts, $\alpha$	13.5	13.5
Lubi	12.8	15.2
Hannebachite	12.6	32.1
Salpeeter	7.5	43
Periklaas	6.5	5.3
Ye'elimite, kuub.	0.0	93.3

Tabelis 12 on toodud Rietveldi analüüsi tulemused DeSOx tuha kohta. Kui võrrelda omavahel DeSOx ja TPEF tuhka, siis on selgelt näha DeSOx tuhas kõrgemat suhtelist sulfaatide (anhüdriit) kontsentratsiooni, mida kinnitavad ka XRF mõõtmistulemused. Nagu juba ülevalpool märgitud, sulfaadid pidurdavad kivinemisprotsessi algust. Samuti on DeSOx tuhas rohkem kaltsiiti, mis näitab, et DeSOx tuha tekkeprotsessid on toimunud madalamal temperatuuril, kus karbonaat veel ei lagune. DeSOx tuhk sisaldab kindlasti portlandiiti, mida ei ole TPEF tuhas. See võib olla tingitud samuti katelde suitsugaasi väävlärastussüsteemi eripärast. Lisaks

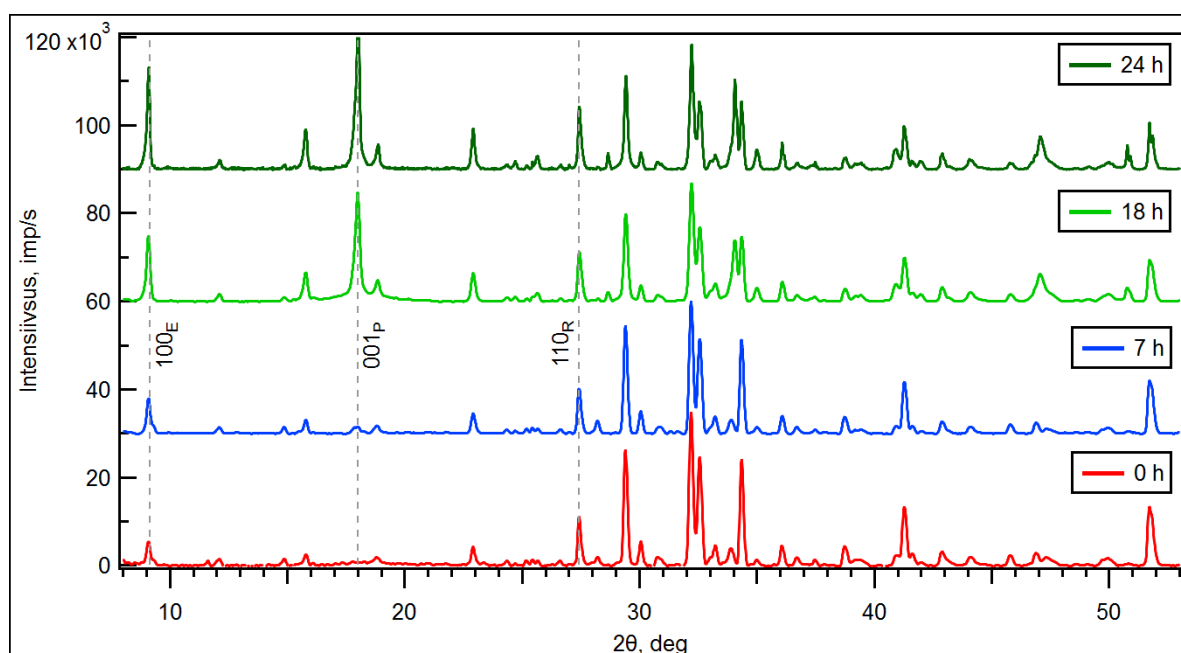


sisaldab DeSOx tuhk faase, mida ei ole TPEF tuhas ja mille identifitseerimine pole piisava usaldusväärsusega veel õnnestunud.

## 4.2 TSEMENDIPASTAD

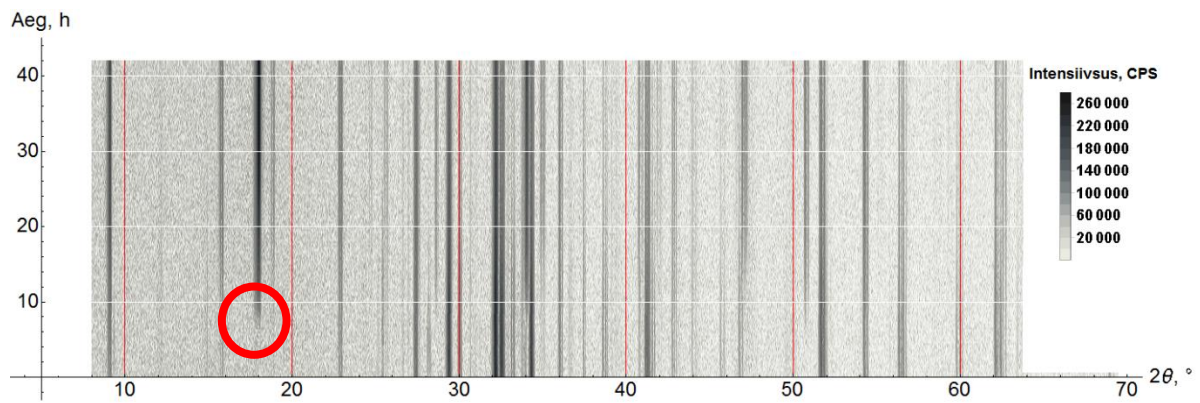
Eesmärk oli jälgida proovis toimuvaid protsesse võimalikult vahetult peale vee segamist kahe ööpäeva jooksul. Sõltuvalt tsemendipasta segamise kestusest, alustati katsesegude mõõtmist keskmiselt 7 minutit peale vee lisamist kuivale tsemendile. Mõõtmistest selgus, et ettringiidi faas oli tekkinud tsemendipastas juba enne esimest mõõtmist ning selle kontsentratsioon kasvas märgatavalt veel ka esimese tunni jooksul. Seetõttu koostati difraktomeetrile vastavate mõõtmistsükklitega programm, kus esimene tund aega toimusid mõõtmised kiiremini (5 min/difraktogramm) ning hiljem aeglasemalt (15 min/difraktogramm). Üks mõõtmetsükkel koosnes kuueteistkümnest üksikust mõõtmisest, mille järel toimus proovi tasandi justeerimine. Justeerimine oli oluline, sest kivinemise käigus proovi pinnatasand nihkus, kõverduis ja kaldus.

Joonisel 18 on toodud normaaltsemendiga teostatud katses saadud difraktogrammid. Vastavad ajavahemikud alates proovi esimesest mõõtmisest on toodud joonise legendis. Difraktogrammid on silutud Savitsky-Golay algoritmiga ning neilt on selgema kujutamise huvides lahutatud foon.

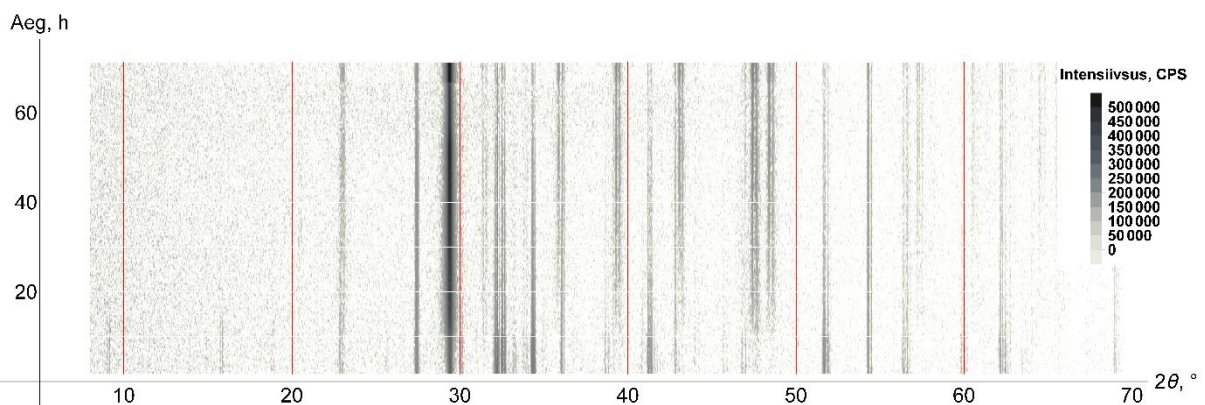


Joonis 18. Normaaltsemendi difraktogrammi muutus ajas. Tähistatud on ettringiidi (E), portlandiidi (P) ja rutiili (R) olulised refleksid neile vastavate aatomtasandite Milleri indeksitega.

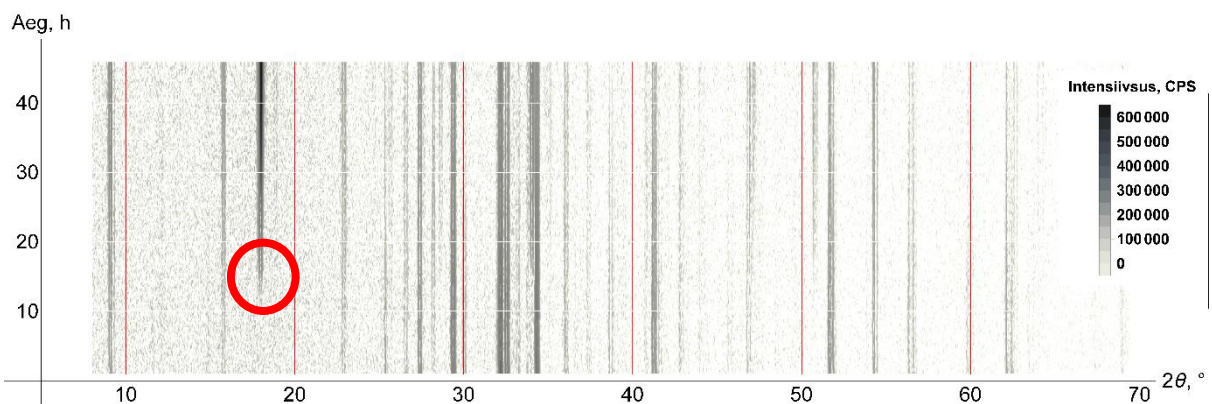
Järgnevalt on toodud nelja kivinemiskatse difraktogrammid nii-öelda röntgenfilmi-esituses. Joonise x-teljel on toodud difraktsiooninurk  $2\theta$  ning y-teljel on kujutatud aeg. Reflekside intensiivsust kirjeldab hallskaala, kus tumedam toon esindab suuremat intensiivsust.



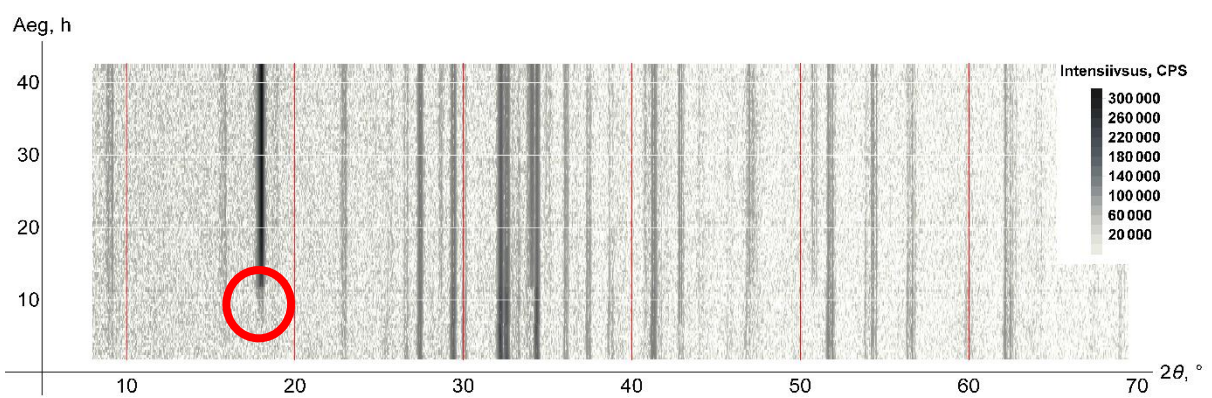
Joonis 19. Normaaltsement, vahetult kilega kaetud.



Joonis 20. Normaaltsement, kilekupliga kaetud.



Joonis 21. Normaaltsement + 18% DeSOx tuhka.



Joonis 22. Põlevkivikiirtsement.

Portlandiidi 001 ilmumise aeg (märgitud joonistel 19, 21 ja 22 punase ringiga) alates vee segamisest on igal joonisel selgelt erinev. Normaaltsemendis ja põlevkivikiirtsemendis algas portlandiidi moodustumine ligikaudu 8 kuni 9 tundi peale veega segamist. DeSOx tuhas oli protsess oluliselt aeglasem ning portlandiidi moodustumine algas alles ligikaud 15 tundi peale segamist ehk aega kulus peaaegu kaks korda kauem.

Kilekupliga mõõtes ei olnud portlandiidi teket pinnakihis näha kogu mõõtmisaja vältel. Selle põhjus võib olla pidevas hapniku ja süsihappegaasi voolus üle proovi pinna, mis mõjutab keemilisi protsesse pinnakihis teistmoodi võrreldes kilega suletud pinnaga. Seda asjaolu kinnitab ka XRF mõõtmistulemus, mis näitab, et pinnakihis on süsinikusisaldus oluliselt kõrgem võrreldes proovi alumise pinnaga, mis oli Petri tassiga kaetud.

## KOKKUVÕTE

---

Töö esimeseks eesmärgis oli luua tsemendi kivilinemiseks sobilikud tingimused SmartLab™ difraktomeetri jaoks. Selle tarbeks valmistati käesoleva uurimistöö raames kivilinemiskamber, mis võimaldas hoida proovi konstantsel temperatuuril ning selle pinda kõrge suhtelise õhuniiskuse tasemel. Valminud kivilinemiskamber suudab hoida temperatuuri stabiilsusega  $\pm 0,01$  °C ja suhtelist õhuniiskust üle 90%. Lisaks sellele tehti kindlaks, millised kiled sobivad tsemendi röntgendifraktsioonianalüüsis proovi pinna katmiseks, andes minimaalse fooni tõusu difraktogrammidel.

Lisaks aparatuurile töötati difraktomeetrile välja pikkade seeriade mõõtmiseks optimaalne mõõterežiim. Samuti tehti kindlaks kuivas tsemendis leiduvad faasid ning koostati struktuuriandmete kogum, mida on võimalik rakendada hilisemates töödes tsemendi Rietveldi analüüsiks. XRD mõõtmiste tulemusi võrreldi KNC-st saadud andmetega ning leiti lahknevusi faaside kontsentratsioonides, mis vajavad edasist uurimist.

Töö raames sooritati hulk kivilinemiskatseid KNC-s toodetud tsementidega ning Narva soojuselektrijaamadest pärinevate tuhkadega. Katsete tulemusel tutvuti röntgendifraktsiooniga jälgitavate tsemendi hüdratatsioonireaktsioonidega. Normaaltsemendi kivilinemise jälgimisega veenduti, et konstrueeritud aparaat töötab ja sobib kasutamiseks tsemendireaktsioonide kineetika uurimiseks. Täiendavaid analüüse vajab pinna kupliga katmise mõju portlandiidi faasi moodustumisele.

Kivilinemiskatsete difraktsioonianalüüside tulemused kinnitasid DeSOx tuhka sisaldava tsemendi aeglasemat kivilinemist võrreldes normaaltsemendiga. Selle protsessi mehhanismid ning võimalikud vältimismeetmed vajavad veel edasist uurimist.

## SUMMARY

---

### “Study of Portland cement hydration by X-ray analysis”

Raido Enn

The main objective of this research was to create suitable conditions for the hardening of cement pastes for XRD analysis by using diffractometer SmartLab™. A chamber was created, which enables to maintain a constant temperature and relative humidity level. The constructed chamber could hold a constant temperature with stability of  $\pm 0.01$  °C and relative humidity above 90%. In addition, the effect of background increase caused by different plastic films (for covering of the sample surface) was examined for their use in *in-situ* XRD analysis of cement.

XRD measurement procedures for collecting diffraction data over extended periods of time (40-60 hours) was developed. Crystalline phases in dry cement were identified and a structure data file was composed for Rietveld refinement. By comparing the results of Rietveld analysis with the data from Kunda Nordic Cement (KNC) some differences were observed in phase composition that need a further research.

A series of hydration experiments was carried out with the cements provided by KNC and fly ashes from power plants in Narva, Estonia. These experiments resulted in a list of XRD patterns of cement hydration processes collected *in-situ* and verified the ability of the constructed chamber to provide suitable conditions for observing cement hydration kinetics. Further research is need to analyse the effect of prohibited portlandite formation, when the surface of the sample was covered with a dome.

The results from hydration experiments confirmed the slower hardening rate of cements containing DeSOx ash as compared to ordinary Portland cement. The exact mechanisms of these processes and possible mitigation strategies of such effects need a further research.

## KASUTATUD KIRJANDUS

---

- [1] AS Kunda Nordic Tsement, „Tsemendi ajaloost,” [Võrgumaterjal]. Available: <http://www.knc.ee/et/node/4903>. [Kasutatud 10 5 2017].
- [2] AS Kunda Nordic Tsement, „Tsemendi tootmine,” [Võrgumaterjal]. Available: <http://www.knc.ee/et/node/4129>. [Kasutatud 17 5 2017].
- [3] AS Kunda Nordic Tsement, *Toimivusdeklaratsioon CEM II A-T 52,5N*, 2016.
- [4] H. F. W. Taylor, *Cement chemistry*, Aberdeen: Thomas Telford Publishing, 1997.
- [5] W. Kurdowski, *Cement and Concrete Chemistry*, Krakow: Springer, 2014.
- [6] Ü. Pai, *Eravestlus*, Kunda, 2017.
- [7] P. E. Stutzman, P. Feng ja J. W. Bullard, „Phase Analysis of Portland Cement by Combined Quantitative X-Ray Powder Diffraction and Scanning Electron Microscopy,” *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, kd. 121, pp. 47-107, 2016.
- [8] F. Karlsruhe, *Inorganic Crystal Structure Database*, Karlsruhe, 2016-2.
- [9] *Crystallography Open Database*, 2017.
- [10] Internatiol Centre for Diffraction Data, *Powder Diffraction File - 2*, 2011.
- [11] M.-N. de Noirfontaine, M. Courtial, F. Dunstetter, G. Gasecki ja M. Signes-Frehel, „Tricalcium silicate Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> superstructure analysis: a route towards the structure of the M1 polymorph,” *Z. Kristallogr.*, kd. 227, pp. 102-112, 2012.
- [12] Tallinna Tehnikaülikool, „Põlevkivi keevkihi katla tuha ja DeSO<sub>x</sub> tuha baasil valmistatava uue CEM II tsemendi retseptuuri väljatöötamine,” Tallinn, 2016.
- [13] M. Uibu, P. Somelar, L.-M. Raado, N. Irha, T. Hain, A. Koroljova ja R. Kuusik, „Oil shale ash based backfilling concrete - Strength development, mineral transformations and leachability,” *Construction and Building Materials*, kd. 102, nr 1, pp. 620-630, 2016.
- [14] A. Hewat, W. I. F. David ja L. van Eijck, „Hugo Rietveld (1932-2016),” *Journal of Applied Crystallography*, kd. 49, pp. 1394-1395, 2016.
- [15] J. P. Cline, R. B. Von Dreele, R. Winburn, P. W. Stephens ja J. J. Filliben, „Addressing the amorphous content issue in quantitative phase analysis: the certification of NIST standard reference material 676a,” *Acta Crystallographica*, kd. A67, pp. 357-367, 2011.

- [16] T. Westphal, T. Füllmann ja H. Pöllmann, „Rietveld quantification of amorphous portions with an internal standard—Mathematical consequences of the experimental approach,“ *Powder Diffraction*, kd. 24, nr 3, pp. 239-243, 2009.
- [17] C. Hesse, *Der Reaktionsverlauf der frühen Hydratation von Portlandzement in Relation zur Temperatur*, Dresden, 2009.
- [18] B. Grobety, *Portland Cement*, ETHZ IMP, 2013, p. 23.
- [19] The FullProf Team, „FullProf Suite Homepage,“ 2017. [Vörgumaterjal]. Available: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html>. [Kasutatud 10. 5. 2017].

## AUTORI OSA PRAKTILISES TÖÖS

---

- Disainis ja ehitas töös kasutatud kivinemiskambri.
- Viis läbi kambri karakteriseerimise (niiskuse ja temperatuuri saavutamine) ja testimise.
- Valmistas kilekupleite tõmbamise vormi, kilekupid ja proovipulbrite segamisanuma.
- Kaalus välja ja segas kõik töös kasutatud katesegud.
- Osales kõigi kivinemiskatsete aparatuuri seadistamisel, eksperimendiprotsessi jälgimisel ja viis läbi enamiku katseandmete töötlemise.
- Teostas enamiku uuritavate proovide XRD mõõtmised ja osales proovide XRF mõõtmistel.



## TÄNUAVALDUSED

---

Kõige rohkem soovin tänada juhendaja Hugo Mändarit, kelle teadmiste ning abivalmiduseta poleks see töö valminud. Samuti soovin tänada Aivar Reimust ja Ülari Paid AS Kunda Nordic Tsemendi kvaliteediosakonnast, kes aitasid töö valmimisele kaasa nii materjalide kui oluliste andmetega.

Veel tänan Füüsika Instituudist Peeter Ritslaidi XRF analüüsidega aitamise ning Jaan Aarikut, Lauri Aarikut ja Aivar Tarret laborimaterjalidega toetamise eest.

Tänan Rutit, kes oli mulle toeks ja mõistis, kui tööga hõivatud olin.

Raido Enn

---

**LIHTLITSENTS LÕPUTÖÖ REPRODUTSEERIMISEKS JA LÕPUTÖÖ ÜLDSUSELE  
KÄTTESAADAVAKS TEGEMISEKS**

---

Mina, \_\_\_\_\_ Raido Enn \_\_\_\_\_,  
(*autori nimi*)

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

\_\_\_\_\_ „Portlandsemendi hüdratatsiooni röntgenanalüüs“ \_\_\_\_\_,  
(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on \_\_\_\_\_ Hugo Mändar \_\_\_\_\_,  
(*juhendaja nimi*)

- 1.a. reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.b. üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **31.05.2017**