ESTUDO DA DIFRAÇÃO DE RAIOS X “IN SITU” DO CIMENTO CPV

“In situ” X-ray diffraction study of CPV cement

Henrique Carvalho da Silva Coelho
InterCement Brasil | Nova Santa Rita, Rio Grande do Sul | hcoelho@intercement.com

Guilherme Jorge Brigolini Silva
Universidade Federal de Ouro Preto | Ouro Preto, Minas Gerais | guilhermebrigolini@ufop.edu.br

Resumo

O estudo da cinética de hidratação de cimentos é uma importante etapa para o entendimento do desempenho do material estudado. A avaliação da difração de raios X in-situ de pastas de cimentos contribui para a identificação e quantificação de produtos de hidratação e fases anidras, além de demonstrar a reatividade de adições minerais. Esse trabalho propõe um estudo in situ de uma amostra de CPV utilizando a técnica de difração de raios X. Os cimentos anidro e os hidratados, idades de 10min, 1000min e 1131min, foram quantificados pelo método de Rietveld. Os resultados se encontram coerentes com a literatura.

Palavras-chave: In situ; difração de raios X; CPV; cimento.

ABSTRACT

The study of cement hydration kinetics is an essential step towards understanding the material's performance. The assessment of in-situ X-ray diffraction of cement pastes contributes to the identification and quantification of hydration products and anhydrous phases, as well as demonstrating the reactivity of mineral additives. This work proposes an in-situ study of a sample of CPV using X-ray diffraction technique. The anhydrous cements and the hydrated ones, at ages of 10 minutes,1000 minutes and 1131 minutes, were quantified using the Rietveld method. The results are consistent with the literature.

Keywords: In situ; X-ray diffraction; CPV; cement.

1 INTRODUÇÃO

A técnica de difração de raios X (DRX) é uma poderosa ferramenta aplicada a caracterização de cimento anidro e cimento hidratado. Recentemente, vários trabalhos têm investigado a difração de raios X em in situ, onde é possível avaliar a cinética de hidratação do cimento em pasta (JANSEN, 2012; MA, 2021; JAKOB 2019; DE MATOS, 2022). A evolução dos equipamentos de difração de raios X, bem como dos programas de tratamento de dados, têm contribuído para a identificação e quantificação de fases em pastas de cimento com e sem adições minerais. Um grande desafio é a quantificação de fases com baixa cristalinidade ou amorfos, tais como o silicato de cálcio hidratado e de pozolanas, tais como cinzas volantes, argilas calcinadas e sílica ativa. Para esta quantificação é necessário realizar uma prévia calibração das fases amorfas (C-S-H, películas de revestimento (Myler, Kapton), adições minerais predominantemente amorfas e da água) utilizando uma amostra com quantidade conhecida e criando um modelo que pode ser aplicado no tradicional método de Rietveld (SCARLETT, 2006; SCHERB, 2018).

Com isso, este trabalho propõe a análise de difração de raios X do anidro e de pastas de cimento CPV, nas idades de 10, 1000 e 1131 minutos, identificando e quantificando as fases de cimento anidro e as fases de cimento hidratado, antes e durante a depleção dos sulfatos.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a investigação foi utilizado um cimento do tipo CPV.

A análise química foi feita por fluorescência de raios X (PANalytical Zetium) com uma calibração contra padrões conhecidos satisfazendo a norma EN 196-2 na classificação laboratório “expert”.

A difração de raios X in-situ foi realizada usando um difratômetro PANalytical Empyrean equipado com um detector PIXcel1D com goniômetro de raio 240mm. O gerador de energia operou a 45 kV e 40 mA e a radiação utilizada foi a Cu Kα. A amostra de CPV foi misturada com água, agitada por 1 minuto, preparada em um suporte metálico e coberta com um filme de poliimida Kapton para minimizar a perda de água e a contaminação por CO2 na amostra (BERGOLD, 2013). Durante os experimentos in-situ, um difratograma foi registrado nas idades de 10, 500 e 1000 minutos, varrendo de 7° a 55° 2θ e um passo de 0,0262° 2θ.

O refinamento de Rietveld foi realizado usando o software TOPAS 5.0 da BRUKER-AXS utilizando a abordagem de parâmetros fundamentais.

A calorimetria isotérmica foi feita em um calorímetro Calmetrix I-Cal 4000 HPC por 48h.

O método PONKCS (*partial or no known crystal structure*) de SCARLETT E MADSEN (2006) oferece a possibilidade de analisar quantitativamente materiais com "estrutura cristalina parcialmente conhecida ou desconhecida" por meio de DRX sem a necessidade de realizar uma análise de estrutura cristalina de forma antecipada. Conforme demonstrado por Madsen et al. (2011), o método PONKCS foi utilizado neste trabalho para a quantificação direta de materiais não cristalinos ou com nanocristalinidade. As chamadas "fases de picos" ou ajustes de Pawley foram construídas e calibradas com amostras da fase específica de interesse.

Um porta amostra de silício zero background coberto com filme de Kapton foi medido para se criar um modelo do filme. O procedimento demonstrado por Bergold et al. foi utilizado para calibrar a fase C-S-H e determinar sua constante de fase, aplicando o ajuste de Pawley dentro dos parâmetros de rede de uma tobermorita de 14Å (BERGOLD, 2013). Foi utilizado o polinômio de Chebyshev de 2ª ordem combinado com um termo 1/2θ para ajustar o background. Foram refinados o fator de escala, deslocamento da amostra, parâmetros de cela, largura a meia altura (parâmetro L), absorção e orientação preferencial por March-Dollase da alita [-101] e gipsita [010] (ARANDA, 2019). O uso da correção por esféricos harmônicos foi descartado devido à grande quantidade de picos sobrepostos (ARANDA, 2019).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Tabela 1: Composição química do cimento CPV anidro.

Amostra	SiO_2 (%)	Al_2O_3 (%)	Fe_2O_3 (%)	CaO (%)	MgO (%)	SO_3 (%)	K_2O (%)	Na_2O (%)	P_2O_5 (%)	TiO_2 (%)	Mn_2O_3 (%)	SrO (%)
CIMENTO CPV	23,54	6,32	2,66	51,12	6,35	4,21	1,51	0,19	0,16	0,28	0,12	0,05

A Tabela 1 revela a composição química das fases do cimento, nela é possível observar o elevado teor de MgO e de K_2O presente no cimento. A concentração de MgO está diretamente relacionada ao calcário magnesiano, enquanto o teor de K_2O está associado à presença de argila e/ou aos combustíveis alternativos.

A Tabela 2 exibe a composição das fases do cimento analisado e as Figuras 1 e 2 mostram o difratograma do cimento anidro e do cimento hidratado 10min. É evidente a presença da calcita como fíler calcário e do periclásio. Comparando o teor de periclásio com a análise química, observa-se que é menor devido à habilidade da alita de formar uma solução sólida com o MgO.

A Figura 3 mostra a análise calorimétrica do cimento em estudo, revelando que ocorreu a depleção dos sulfatos após o minuto 1080.

É possível analisar a evolução da hidratação do cimento ao longo de 10min, 1000min e 1131min, na Tabela 2. Nos minutos iniciais há a formação de etringita e com o decorrer do tempo o seu teor aumenta, enquanto, no sentido contrário, a gipsita é consumida, pois essa se dissolve e a etringita se forma utilizando o SO_3 disponível em solução.

Figura 1: Difratograma do cimento CPV anidro

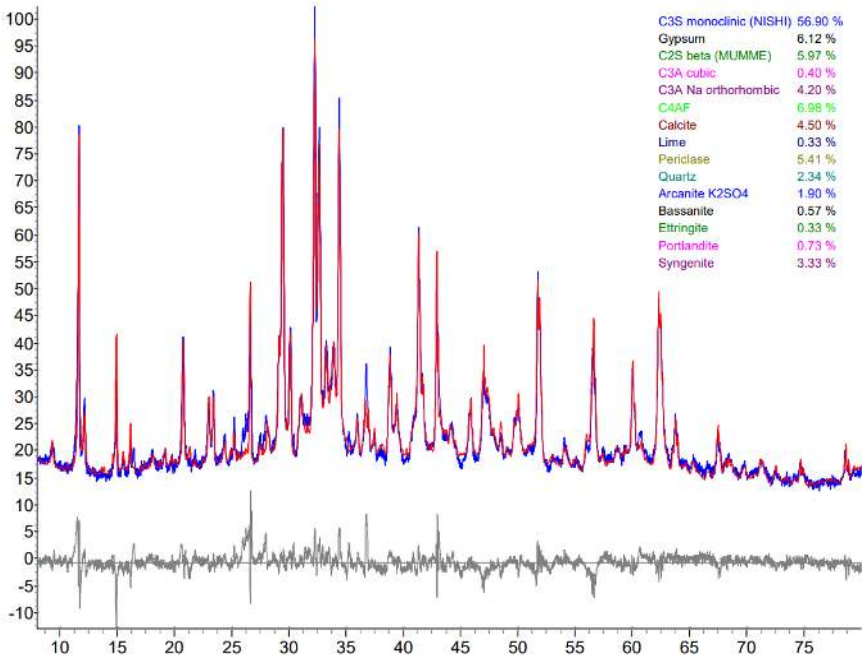
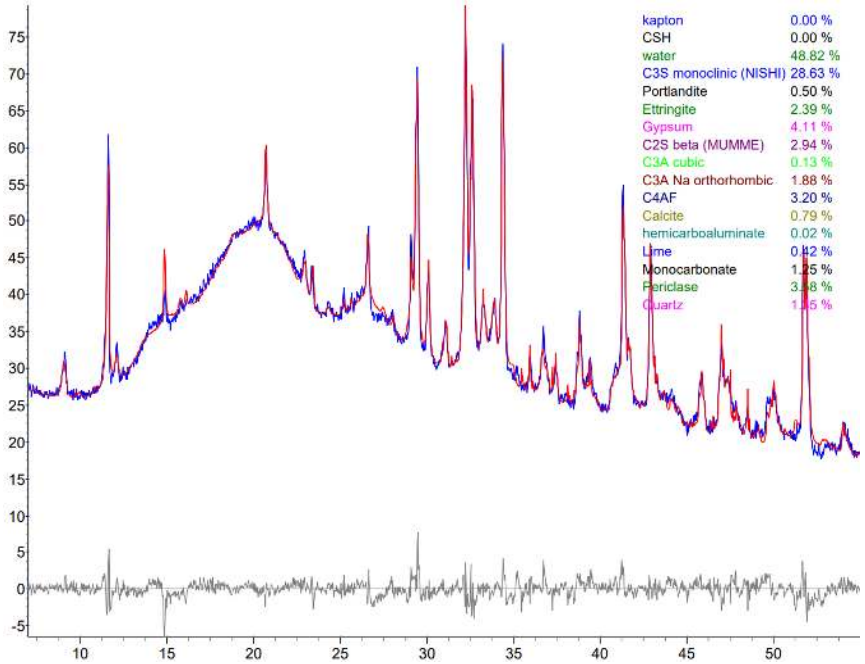


Figura 2: Difratograma do cimento CPV na idade de 10 minutos.



Observa-se um aumento notável no teor de portlandita, de 0,7% para 8,3% aos 1131 minutos. Esse aumento é atribuído à hidratação da alita (56,9% no cimento anidro e 11,8% no cimento hidratado aos 1131 minutos), transformando-se em C-S-H e portlandita. Esse processo também envolve a presença de água, cujo teor diminui de 48,8% para 39,1%, durante a transformação.

Os aluminatos reagem nos primeiros minutos, isso é evidenciado pelo seu consumo. Inicialmente há um grande consumo (10 minutos), entretanto, esse consumo é pequeno até os 1000 minutos aumentando quando há a depleção do gesso (Figura 1) e confirmado pelo teor reduzido na idade de 1131 minutos.

Figura 3: Calorimetria do cimento CPV, evidenciando o pico de depleção de sulfatos.

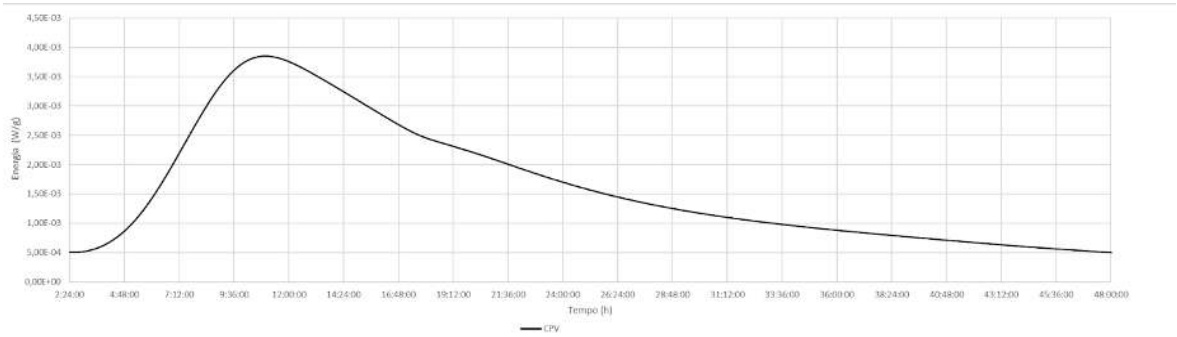


Tabela 2: Composição mineralógica do cimento CPV anidro.

Fase	Teor (%)			
	Anidro	10 minutos	1000 minutos	1131 minutos
Alita M3	56,9	28,6	12,8	11,8
Belita beta	6,0	2,9	4,3	4,0
Aluminato cúbico	0,4	0,1	0,1	0,0
Aluminato ortorrômbico	4,2	1,9	1,6	1,3
C4AF	7,0	3,2	4,6	4,4
Calcita	4,5	0,8	2,2	2,1
Etringita	-	2,4	11,3	12,15
Gipsita	6,1	4,1	1,8	1,6
Hemicarbonatoaluminato	-	0,0	0,1	0,1
Cal	0,3	0,4	0,2	0,2
Monocarbonato	-	1,2	0,1	0,1
Periclásio	5,4	3,6	4,1	4,2
Portlandita	0,7	0,5	7,6	8,3
Quartzo	2,3	1,3	1,7	1,7
C-S-H	-	0,0	8,1	8,8
Água	-	48,8	39,2	39,1
Bassanita	0,6	-	-	-
Singenita	3,3	-	-	-
Arcanita	1,9	-	-	-

4 CONCLUSÃO

Apesar de não ter sido encontrado trabalhos com a análise de difração de raios X in situ de cimentos CPV, foi comparado o teor de fases com de cimentos similares, ou seja, com baixa adição mineral. Os resultados estão de acordo com a literatura sendo possível perceber a evolução da hidratação utilizando a técnica de DRX com análise in situ.

REFERÊNCIAS

ARANDA, M. A. G.; DE LA TORRE, A. G.; LEÓN-REINA, L. Data analysis. 2019. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/iucr/itc/Ha/ch7o12v0001/sec7o12o2o2/

BERGOLD, S. T.; GOETZ-NEUNHOEFFER, F.; NEUBAUER, J. Quantitative analysis of C–S–H in hydrating alite pastes by in-situ XRD. **Cement and Concrete Research**, v. 53, p. 119-126, 2013. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.06.001

DE MATOS, P.R. et al. In-situ laboratory X-ray diffraction applied to assess cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 162, p. 106988, 2022. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106988

JAKOB, C. et al. Relating ettringite formation and rheological changes during the initial cement hydration: a comparative study applying XRD analysis, rheological measurements and modeling. **Materials**, v. 12, n. 18, p. 2957, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.3390/ma12182957

JANSEN, D. et al. Change in reaction kinetics of a Portland cement caused by a superplasticizer—Calculation of heat flow curves from XRD data. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 2, p. 327-332, 2012. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.10.005.

JANSEN, D. et al. Does Ordinary Portland Cement contain amorphous phase? A quantitative study using an external standard method. **Powder Diffraction**, v. 26, n. 1, p. 31-38, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1154/1.3549186

LI, X.; SNELLINGS, R.; SCRIVENER, K.L. Quantification of amorphous siliceous fly ash in hydrated blended cement pastes by X-ray powder diffraction. Journal of Applied Crystallography, v. 52, n. 6, p. 1358-1370, 2019. Disponível em: https://doi.org/10.1107/S1600576719013955

MA, S. et al. Alite-ye'elimite clinker: Hydration kinetics, products and microstructure. **Construction and Building Materials**, v. 266, p. 121062, 2021. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121062

MADSEN, I.C.; SCARLETT, N.V.Y; KERN, A. Description and survey of methodologies for the determination of amorphous content via X-ray powder diffraction. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 226, n. 12, p. 944-955, 2011. Disponível em: https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1437

SCARLETT, N.V.Y; MADSEN, I.C. Quantification of phases with partial or no known crystal structures. Powder Diffraction, v. 21, n. 4, p. 278-284, 2006. Disponível em: https://doi.org/10.1154/1.2362855

SCHERB, S. al. Quantitative X-ray diffraction of free, not chemically bound water with the PONKCS method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 51, n. 6, p. 1535-1543, 2018. Disponível em: https://doi.org/10.1107/S1600576718012888

TAYLOR, H. F. W.; FAMY, C.; SCRIVENER, K. L. Delayed ettringite formation. **Cement and concrete research**, v. 31, n. 5, p. 683-693, 2001. Disponível em: https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00466-5