



Journal of Thailand Concrete Association

วารสารวิชาการสมาคมคอนกรีตแห่งประเทศไทย

การศึกษาปฏิกิริยาไฮเดรชันของซีเมนต์ด้วยเทคนิคการกระเจิงของรังสีเอกซ์

The Study of Cement Hydration by in-situ Synchrotron X-rays Diffraction

ธนกฤต จันทรา¹, กฤษฎา ศรีสมพร², ศักดิ์ประยุทธ สินธุภิญโญ³, ศุภกร รักใหม่⁴

¹นักวิจัย บริษัทสยามวิจัยและนวัตกรรม จำกัด thanakch@scg.co.th

²นักวิจัยอาวุโส บริษัทสยามวิจัยและนวัตกรรม จำกัด kritsis@scg.co.th

³หัวหน้ากลุ่มวิจัย Cement & Cementitious บริษัทสยามวิจัยและนวัตกรรม จำกัด sakprays@scg.co.th

⁴นักวิจัย สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) supagorn@slri.or.th

ARTICLE INFO:

Received: February 13, 2014

Received Revised Form: April 29, 2014

Accepted: May 25, 2014

ABSTRACT :

X-ray Diffraction (XRD) technique was normally used to determine the cement hydration products such as Ettringite (Aft), Monosulfate (AFm) and Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). The hydrated sample has to be prepared in dry powder and the cement hydration reaction has to be stopped at specific time. It was not practical to study the hydration at very early age. To overcome this limitation, the in situ Wide Angle X-ray Scattering technique (WAXS) was used to investigate cement hydration. Because of the high intensity of synchrotron x-rays, the measurement time was shortened reduced. This enables the study of cement hydration at very early age by the WAXS technique which gave valuable information for the understanding of cement properties such as workability and early compressive strength.

*Corresponding Author,
Email address: sakprays@scg.co.th

KEYWORDS: Small Angle X-ray Scattering (SAXS), Wide Angle X-ray Scattering (WAXS), X-ray Diffraction (XRD), Cement hydration

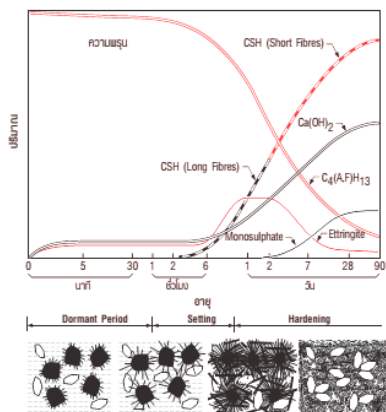
1. บทนำ

ปูนซีเมนต์เป็นวัสดุก่อสร้างที่ได้รับความนิยมอย่างแพร่หลาย เพราะเป็นวัสดุประสานที่มีความแข็งแรง คงทน และยังสามารถหล่อขึ้นรูปได้ จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการหล่อคอนกรีตสำหรับสิ่งปลูกสร้าง ผลิตภัณฑ์คอนกรีตหล่อ มอร์ตาร์ก่อ ฉาบ เป็นต้น

ปูนซีเมนต์มีลักษณะเป็นผงละเอียดสามารถเกิดการก่อตัวและแข็งตัว (Setting and Hardening) และสามารถรับแรงได้เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำ เมื่อผสมน้ำซีเมนต์เพสต์จะมีลักษณะเหลวสามารถ

รถลื่นไหลได้ความสามารถในการลื่นไหลของซีเมนต์เพสต์จะส่งผลต่อความสามารถในการทำงานได้ (Workability) และคุณสมบัติเมื่อแข็งตัวแล้ว กล่าวคือ ถ้าปูนซีเมนต์สามารถไหลตัวได้ดีจะมีความต้องการน้ำน้อยส่งผลให้เมื่อปูนซีเมนต์แข็งตัวแล้วจะมีความพรุนต่ำซึ่งจะทำให้มีความแข็งแรงและมีความทนทานมากขึ้น หลังจากนั้นซีเมนต์เพสต์จะเริ่มเกิดการจับตัว (Stiff) ที่มีลักษณะอ่อนแต่ไม่สามารถไหลตัวได้อีก (Initial Set) และเกิดการก่อตัวไปเรื่อยๆจนถึงจุดที่ของแข็งคงสภาพ (Final set) จนสามารถรับน้ำหนักได้ [1,2] ลักษณะดังกล่าวเป็นผลมาจากการที่ปูนซีเมนต์เกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน (Hydration Reaction) ขององค์ประกอบของปูนซีเมนต์หลายชนิดได้แก่ C_3S , C_2S , C_3A ,

C_4AF , Gypsum, Free lime, Magnesium Oxide และ Alkali ได้เป็นผลิตภัณฑ์ไฮเดรชัน (Hydration products) หลักชนิดต่างๆ ได้แก่ C—S—H Gel และ $Ca(OH)_2$ จากปฏิกิริยาของ C_3S และ C_2S , Ettringite (AFt) และ Monosulfate (AFm) จากปฏิกิริยาของ C_3A และ Gypsum, Sulphoaluminate และ Sulphoferite จากปฏิกิริยาของ C_4AF , Gypsum และ $Ca(OH)_2$ เป็นต้น (รูปที่ 1)



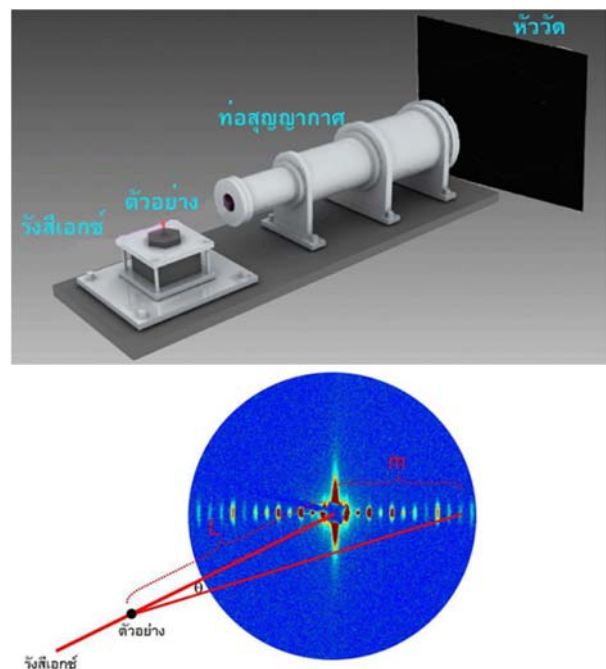
รูปที่ 1 แผนภาพการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันและการพัฒนาโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ [1]

สำหรับการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันและอัตราเร็วในการเกิดเฟส ต่างๆ สามารถทำได้ด้วยเทคนิค Conventional XRD อย่างไรก็ตาม Conventional XRD ยังมีข้อจำกัดในการที่จะศึกษาปฏิกิริยาไฮเดรชันในช่วงแรกเริ่มในระดับนาโน และถึงช่วงต้นในระดับ ชั่วโมง ซึ่งเป็นช่วงที่ปูนซีเมนต์อยู่ในระหว่างทำงานได้ การเข้าใจกลไกการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันในช่วงนี้จะเป็นประโยชน์ต่อการปรับปรุงคุณสมบัติของปูนซีเมนต์ให้มีการไหลตัวที่ดีขึ้นได้ ข้อจำกัดของ Conventional XRD เกิดจากการที่ความเข้มแสง (Intensity) ซึ่งได้จาก หลอด Copper ที่มีค่าต่ำกว่า อีกทั้งในการทดลองนี้จึงประยุกต์ใช้เทคนิค (Wide Angle X-ray Scattering) ที่มีแหล่งกำเนิดเป็นแสงซินโครตรอนเนื่องจากเป็นเทคนิคมีความเข้มแสง ที่สูงและสามารถวิเคราะห์ได้ในระยะเวลาที่รวดเร็ว [3]

จากการที่แสงซินโครตรอนเป็นแสงที่ถูกผลิตมาจากการปล่อยพลังงานของอิเล็กตรอนที่ถูกทำให้เลี้ยวเบนด้วยความเร็วใกล้ความเร็วแสง จึงเป็นแสงที่มีความเข้มสูง มีค่าพลังงานที่ต่อเนื่อง และมีความยาวคลื่นกว้างตั้งแต่รังสีอินฟราเรดจนถึงรังสีเอ็กซ์ ในการศึกษาวิจัยหลากหลายสาขาจึงได้มีการนำแสงซินโครตรอนไป

ประยุกต์ใช้เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ เช่น การศึกษาองค์ประกอบและโครงสร้างของวัสดุ ขนาดและรูปร่างของโมเลกุลและอนุภาคนาโน ลักษณะพื้นผิวของโลหะ หรือสารกึ่งตัวนำ ข้อมูลระยะทางระหว่างอะตอมภายในวัสดุ ชนิดพันธะเคมีในวัสดุ ชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของวัสดุนั้น หรือการสร้างแบบจำลองขนาดเล็กระดับไมครอน เพื่อสร้างขึ้นส่วนขนาดเล็ก เป็นต้น [3]

เทคนิค Small Angle X-ray Scattering (SAXS) และ Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) เป็นเทคนิคที่ศึกษาลักษณะโครงสร้างของสารที่อยู่ในระดับนาโนเมตรจนถึงสตรอมโดยวัดการกระเจิงของรังสีเอกซ์ที่มีมุมขนาดเล็กและมุมขนาดใหญ่ การวัดด้วยเทคนิค SAXS หรือ WAXS นั้นทำได้ โดยการยิงรังสีเอกซ์ไปยังตัวอย่าง และวัดความเข้มรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาที่มีมุมต่างๆ คล้ายกับการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffraction (XRD) (รูปที่ 2)



รูปที่ 2 เทคนิค Small Angle X-ray Scattering (SAXS) และ Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) โดยใช้รังสีเอกซ์ที่มีแหล่งกำเนิดเป็นแสงซินโครตรอน

2. วิธีการศึกษา

2.1 วัสดุและอุปกรณ์

ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่ 1, ปูนเม็ด, Gypsum, Hemihydrate, Anhydrite, สารผสมเพิ่มซีเมนต์ชนิด D Deionized water และ Kapton® film ที่ใช้เป็น window สำหรับบรรจุตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์ WAXS

2.2 การเตรียมปูนซีเมนต์

เตรียมปูนซีเมนต์ชนิดต่างๆ โดยการบดปูนเม็ดร่วมกับ Calcium Sulfate ชนิดต่างๆ ได้แก่ Gypsum, Hemihydrate และ Anhydrite

2.3 การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน

เทคนิค X-ray Diffraction (XRD)

ผสมปูนซีเมนต์ 10 กรัม Deionized water 4.85 กรัม ($w/c=0.485$) ด้วย High Speed Mixer ที่ 500 รอบ 1 นาที และ 1,500 1 นาที นำซีเมนต์เพสต์ไปบรรจุตัวในที่ใช้ขึ้นงานตัวอย่าง (Stub) แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD จากเครื่อง Bruker D4 Endeavor X-ray Diffractometer โดยหลอด X-ray ใช้ Cu เป็น Anode ที่มีค่าพลังงาน 35kV และ 40mA ตั้งแต่มุม 2θ 5-40 ด้วย step size 0.02 องศา Scanning rate 28 วินาที

เทคนิค WAXS

ผสมปูนซีเมนต์ 2 กรัม Deionized water 0.97 กรัม ($w/c=0.485$) นำซีเมนต์เพสต์ไปป้ายบน Kapton® film ที่ใช้เป็น window สำหรับบรรจุตัวอย่าง (รูปที่ 3) แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิค WAXS โดยการวัดการกระเจิงรังสีเอกซ์พลังงาน 8 keV ด้วยหัววัดแบบกล้อง CCD ขนาดเซ็นเซอร์ 165 มิลลิเมตร ที่เวลาต่างๆ และวิเคราะห์ข้อมูลแผนผังการกระเจิงโดยใช้โปรแกรม SAXSIT [4]

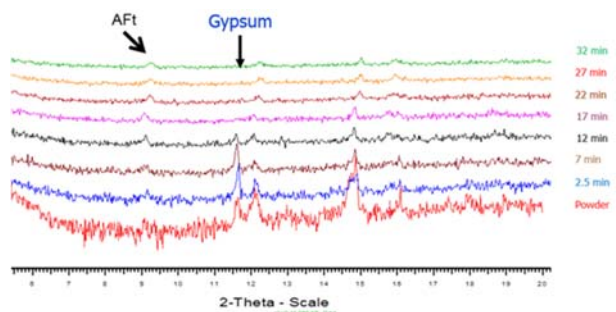


รูปที่ 3 ที่ใส่ตัวอย่างซีเมนต์เพสต์เหลวสำหรับวิเคราะห์ด้วยเทคนิค WAXS

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 ผลการทดลอง

ในการศึกษาไฮเดรชันของปูนซีเมนต์โดยทั่วไปโดยใช้ Conventional XRD ตัวอย่างต้องอยู่ในลักษณะของผงแห้งละเอียด ซึ่งได้จากการหยุดปฏิกิริยาไฮเดรชันของตัวอย่าง โดยใช้เทคนิคต่างๆ เช่น Solvent Replacement, Freeze Drying, Oven Drying และ Vacuum Drying ก่อนจะนำไปวิเคราะห์ด้วย XRD อย่างไรก็ตามด้วยการหยุดปฏิกิริยาด้วยวิธีดังกล่าวอาจส่งผลกระทบต่อผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการไฮเดรชัน หรือปรับเปลี่ยนโครงสร้างของรูพรุนของซีเมนต์เพสต์ [5] และการที่ไม่ได้วัดที่เวลาและสภาพของตัวอย่างซีเมนต์เพสต์เปียกที่แท้จริงอาจส่งผลให้ค่าจากการวิเคราะห์ที่คลาดเคลื่อนไป ตัวอย่างในการวัดซีเมนต์เพสต์เปียกด้วย XRD ที่ระยะเวลาต่างๆ กันพบว่าความชัดเจนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไฮเดรชันในระยะเวลาช่วงต้น (ที่ 2.5 นาที) เช่น Ettringite ($2\theta \approx 9.2$) มีคุณภาพของสัญญาณที่ต่ำ นอกจากนี้ความร้อนที่เกิดจากการวิเคราะห์ส่งผลทำให้อัตราการละลายของ Gypsum สูงขึ้นจนเกิดละลายหมดอย่างรวดเร็ว สังเกตได้จากเฟสของ Gypsum ($2\theta \approx 12$) มีแนวโน้มลดลงและหมดไปอย่างรวดเร็วภายในเวลา 32 นาที (รูปที่ 4)

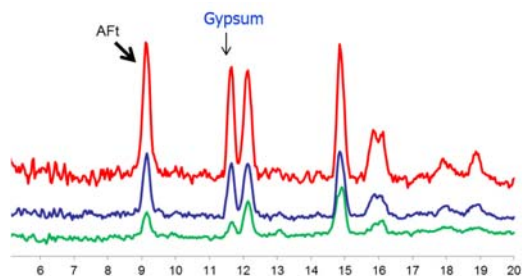


รูปที่ 4 XRD Spectra ของการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันด้วยเทคนิค X-ray Diffraction

เกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันด้วยเทคนิค X-ray Diffraction

เมื่อเปรียบเทียบกับเทคนิค WAXS ที่ใช้แหล่งกำเนิดแสงจากแสงซินโครตรอนซึ่งจะให้ข้อมูลเช่นเดียวกับเทคนิค XRD จะพบว่าที่เวลาเดียวกันจะให้ข้อมูลของเฟส Ettringite ที่ชัดเจนกว่า และเฟสของ Gypsum ที่ยังคงปรากฏอยู่ (รูปที่ 5) เนื่องจากรังสีเอกซ์ที่ได้แสงจากแสงซินโครตรอนเป็นแสงที่มีความเข้มสูงทำให้ใช้

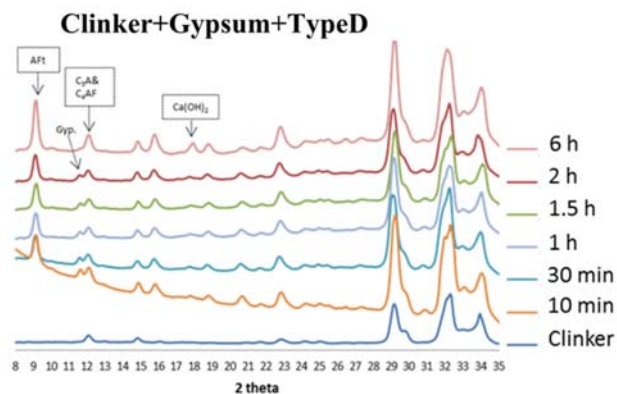
ระยะเวลาในการวัดที่น้อย (ระยะเวลาฉายรังสีเอกซ์น้อยกว่า 10 วินาที) ส่งผลให้ไม่เกิดความร้อนสะสมจากการวิเคราะห์



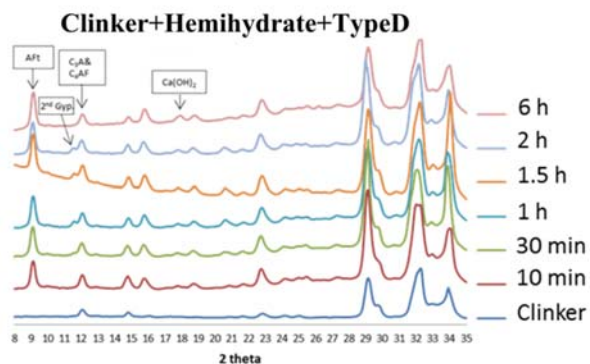
รูปที่ 5 Spectra ของการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันด้วยเทคนิค WAXS

3.2 วิเคราะห์ผลการทดลอง

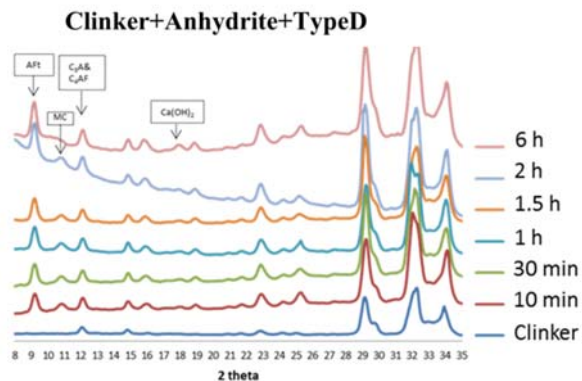
การใช้เทคนิค WAXS เพื่อศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันที่เวลาต่างๆ กันของปูนซีเมนต์ที่มี Calcium Sulfate Form ต่างๆ กัน คือ เป็น Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) และ Anhydrite (CaSO_4) จาก WAXS Spectra (รูปที่ 6) จะพบว่ามีแนวโน้มการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮเดรชัน เช่น Ettringite ($2\theta \approx 9.2$) และ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($2\theta \approx 18$) มากขึ้นตามระยะเวลาที่เพิ่มขึ้น และแปรผกผันกับปริมาณ Calcium Sulfate ที่ลดลงจากการนำไปเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยากับ C_3A ไปเป็น Ettringite (รูปที่ 6A) ส่วนในกรณีของปูนซีเมนต์ที่มี Calcium Sulfate Form เป็น Hemihydrate ซึ่งมีอัตราการละลายของซัลเฟตเร็ว จะพบ Secondary Gypsum (2^{nd} Gyp.) ($2\theta \approx 12.2$) อันเนื่องมาจากการตกผลึกของ Hemihydrate (รูปที่ 6B) และในกรณีของปูนซีเมนต์ที่มี Calcium Sulfate Form เป็น Anhydrite ซึ่งมีอัตราในการละลายต่ำจะพบ Monocarboaluminate (MC) ($2\theta \approx 10.7$) (รูปที่ 6C) และเมื่อศึกษาอัตราเร็วในการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮเดรชันตั้งแต่ 10 นาทีถึง 6 ชั่วโมงพบว่า Ettringite จะมีปริมาณเพิ่มขึ้นทั้งในทุกกรณีของ Sulfate form ชนิด Gypsum (รูปที่ 7A), Hemihydrate (รูปที่ 7B) และ Anhydrite (รูปที่ 7C) โดยที่ชนิดของ Sulfate ส่งผลต่ออัตราการเกิดขึ้นของ AFt กล่าวคือ Anhydrite จะมีอัตราการเกิดขึ้นของ AFt ต่ำสุด Gypsum และ Hemihydrate จะมีอัตราการเกิดขึ้นของ AFt สูงที่สุดตามลำดับ (รูปที่ 7D) ตามแนวโน้มของการละลายจากมากไปน้อยของ Hemihydrate Gypsum และ Anhydrite ตามลำดับ (รูปที่ 8) [6]



(6A)

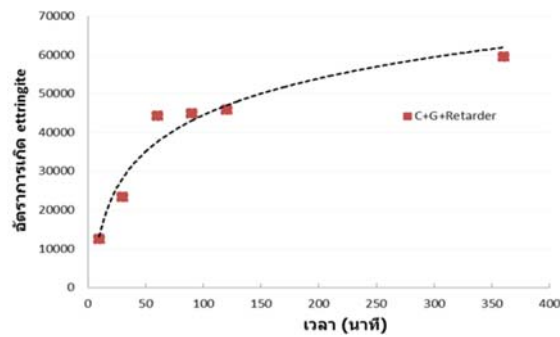


(6B)

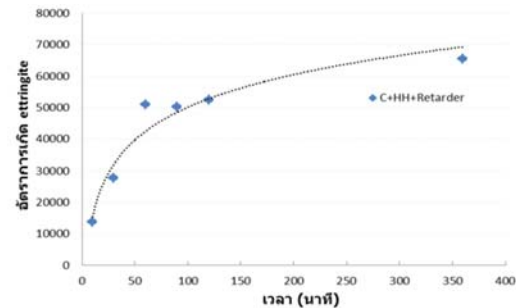


(6C)

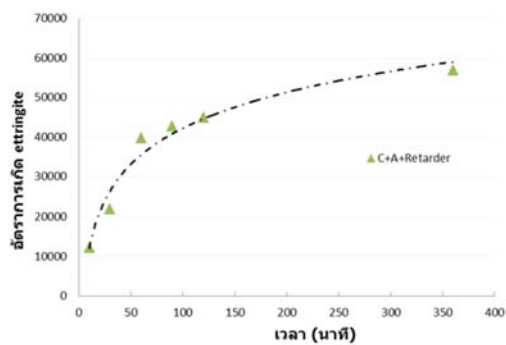
รูปที่ 6 WAXS Spectra อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันของปูนซีเมนต์ที่มี Gypsum (6A) Hemihydrate (6B) และ Anhydrite (6C)



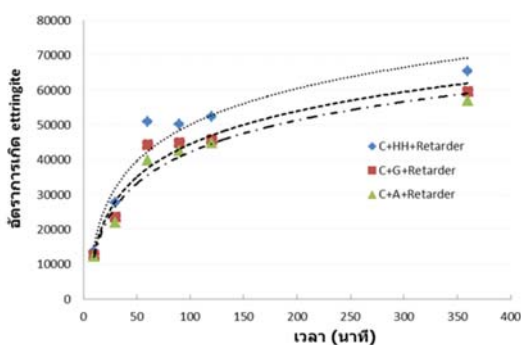
(7A)



(7B)

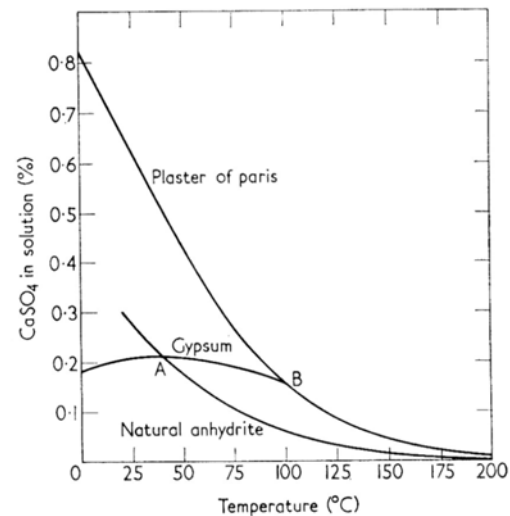


(7C)



(7D)

รูปที่ 7 อัตราการเกิด Ettringite จาก WAXS spectra Sulfate form ชนิด Gypsum (7A), Hemihydrate (7B) และ Anhydrite (7C)



รูปที่ 8 ค่าการละลายของ Hemihydrate, Gypsum และ Anhydrite [6]

4. สรุปผลการศึกษา

เทคนิค Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) สามารถใช้สำหรับการศึกษาอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ของการไฮเดรชันของปูนซีเมนต์ในช่วงต้นเมื่อเทียบกับการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันด้วย Conventional X-ray XRD ที่ให้ผลไม่ชัดเจนเนื่องจากมี Signal to Noise Ratio ที่ค่อนข้างสูง และพบว่าปริมาณเฟส Ettringite ที่เกิดจากปูนซีเมนต์ที่ผสม Calcium Sulfate Form ต่างๆ มีปริมาณแตกต่างกัน

กิตติกรรมประกาศ

บริษัทสยามวิจัยและนวัตกรรมขอขอบคุณ บุคลากรสถาบันทดลอง BL1.3W: SAXS และสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ในความอนุเคราะห์เครื่องมือและอุปกรณ์ในการวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- [1] บริษัทปูนซีเมนต์ไทยและอุตสาหกรรมจำกัด, 2548. *Cement and Applications*. พิมพ์ครั้งที่ 1.
- [2] Taylor, Harry FW., 1997. *Cement Chemistry*. พิมพ์ครั้งที่ 2.

- [3] สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน), <http://www.slri.or.th/th/> (ปรับปรุงล่าสุด 24 มกราคม 2557)
- [4] ศุภกร รักใหม่ และ ศิริวัช สุนทรานนท์, <http://www.slri.or.th/th/beamlines/SAXS> (ปรับปรุงล่าสุด 24 มกราคม 2557)
- [5] Collier, N. C., Sharp, J. H., Milestone, N. B., Hill, J., and Godfrey, I. H., 2008. The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 38(6), 737-744.
- [6] Power, W. H. and Fabuss, B. M., 1964. Transient Solubilities in the Calcium Sulfate-Water System, (9): 437-442.