Анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция

Д.ф.-м.н., профессор Ю.А. Абзаев;
д.т.н., профессор Ю.С. Саркисов,
Томский государственный архитектурно-строительный университет;
д.т.н., профессор Т.В. Кузнецова,
Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева;
д.т.н., профессор С.В. Самченко,
Московский государственный строительный университет;
д.ф.-м.н., профессор А.А. Клопотов,
Томский государственный архитектурно-строительный университет;
к.т.н., доцент В.Д. Клопотов,
Национальный исследовательский Томский политехнический университет;
младший научный сотрудник Д.А. Афанасьев,
Научно-исследовательская организация Сибур-Томскнефтехим

Аннотация. Алюминаты кальция оказывают определяющее влияние на гидравлическую активность цемента, в связи с этим их детальное изучение является актуальной задачей. Цель настоящей работы – определение фазового состава и детальный анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция методом рентгенофазового анализа.

Исследования порошка моноалюмината кальция проводились на дифрактометре ДРОН 4–07, который был модифицирован к цифровой обработке сигнала. Съемки производились на медном излучении (Kα) по схеме Брегга – Брентано с шагом 0,020 и временем экспозиции в точке 1 сек, угловом диапазоне 6–82 °.

В работе показано, что основной фазой в минерале моноалюмината кальция является соединение Al_2O_3. Также идентифицированы следующие структурно-фазовые состояния: структурный мотив AlCaO и соединения Al_2O_3, Fe_3O_4, CaO. Структурный мотив AlCaO обнаружен в форме двух модификаций (кубической и орторомбической) с высокой долей их суммарных интенсивностей (18,3 и 29,6 % соответственно). Также в исследуемом минерале обнаруживаются вклады в интегральную интенсивность как от кристаллических, так и от аморфной структур, а также фоновое излучение. Для аморфных структур характерно сохранение ближнего порядка в расположении атомов.

Ключевые слова: кристаллическое строение; параметры решетки; аморфная фаза; моделирование аморфной фазы

Введение

Получение различных разновидностей цементов с заданными свойствами – одна из актуальных задач современного строительного материаловедения. С этой целью как в нашей стране, так и за рубежом проводят многочисленные исследования по модифицированию свойств клинкерных минералов и технологии получения клинкера, изменяя как структуру клинкерных соединений, так и соотношение аморфных и кристаллических фаз, определяющих гидравлическую активность и другие эксплуатационные характеристики цемента. В зарубежных работах [1, 2] исследователи уделяют пристальное внимание изучению кристаллического состояния в исходном сырье, а также в продуктах обжига и делают суждение по результатам проведенных исследований о качестве получаемого клинкера. Однако аморфной фазе, ее роли, уделяется недостаточное внимание. Очевидно, что реакционная способность цементного клинкера во многом определяется долей аморфного состояния вещества, и в полной мере это относится к алюминатам кальция как первичным клинкерным минералам. Следовательно, уточнение фаз клинкерных минералов как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии позволяет направленно регулировать свойства цементного клинкера различного технического назначения, что и определяет актуальность подобных исследований [3].

При обжиге портландцементного клинкера при 1100–1300 °C протекают сложные физико-химические процессы образования алюминатов кальция различного состава [4–15]:

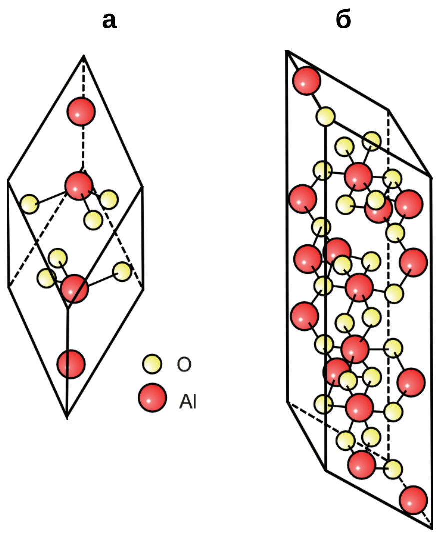

Рисунок 1. Тригональная 10-атомная ячейка α–A_2O_3 (а) и 40-атомная элементарная ячейка γ–A_2O_3 (б) [19]

1) $CaO + Al_2O_3 \rightarrow CaO{\cdot}Al_2O_3$ (CA);

2) $CaO + Al_2O_3 + 2CaO \rightarrow 3CaO{\cdot}Al_2O_3$ (C_3A);

3) $2CaO{\cdot}Fe_2O_3 + CaO{\cdot}Al_2O_3 + CaO \rightarrow 4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}Fe_2O_3$ (C_4AF);

4) $CaO + 2Al_2O_3 \rightarrow CaO{\cdot}2Al_2O_3$ (CA_2);

5) $CaO + 6Al_2O_3 \rightarrow CaO{\cdot}6Al_2O_3$ (CA_6) и др.

Установлено, что в клинкере наиболее вероятно образование следующих соединений алюминатов кальция: CA, CA_2, C_5A_3, C_3A, CA_6, $C_{12}A_7$, причем CA – моноалюминат кальция – первичный клинкерный минерал.

Примесные оксиды могут оказывать существенное влияние на структуру минералов. Содержание их в CA и C_4AF показано в таблице 1 [16].

Примеси влияют на устойчивость различных модификаций оксида алюминия.

Известно 11 модификаций Al_2O_3, среди которых наиболее часто образуются 8 форм: α, γ, η, χ, δ, υ, θ, κ [16].

Фазовые переходы от δ–, θ–, χ–Al_2O_3 в α–Al_2O_3 представляют собой перестройку самой анионной подрешетки. Все остальные соединения являются промежуточными и стабилизированы молекулами воды или OH-группами [17] с общей формулой: $Al_2O_3{\cdot}nH_2O$, где $0 < n < 0{,}6$.

Таблица 1. Содержание примесей оксидов в алюминатах кальция, %

Оксиды-примеси	Минералы клинкера	
	CA	**C_4AF**
Na_2O	1,0	0,1
MgO	1,4	3,0
SiO_2	3,7	3,6
NiO_2	0,2	1,6
Ma_2O_3	–	0,7
Fe_2O_3	5,1	21,4

Соединение α–Al_2O_3 (корунд) широко распространено и является практически важной кристаллической модификацией оксида алюминия. Элементарная ячейка α–Al_2O_3 принадлежит к ромбоэдрической сингонии $R\bar{3}c$ (параметры ячейки в ромбоэдрической установке *a* = 0,5128 нм и α = 55,3 ° и в гексагональной *a* = 0,4884 нм и c = 1,2849 нм) и содержит 10 базисных атомов [17, 18]. Элементарная ячейка корунда (α–Al_2O_3) образуется двумя молекулами (рис. 1*а*) [19]. Атомы кислорода четырехкратно координированы атомами алюминия. Атомы алюминия координированы шестью атомами кислорода, причем имеются три ближайших атома на расстоянии 0,1866 нм и три атома, следующих за ближайшими на расстоянии 0,1983 нм.

Кроме того, из большого набора метастабильных кристаллических модификаций оксида алюминия наиболее важным и распространенным каталитическим материалом является соединение γ–Al_2O_3. Отжиг аморфного соединения Al_2O_3 приводит к образованию кристаллической модификации γ–Al_2O_3 (рис. 1*б*) [19]. Соединение γ–Al_2O_3 имеет структуру дефектной шпинели с вакансиями в катионных положениях [20]. Элементарная ячейка 40-атомная γ–Al_2O_3 на основе структуры шпинели с двумя катионными вакансиями в октаэдрических положениях, максимально удаленных друг от друга, приведена на рисунке 1*б* [19]. Пространственная группа *I*41/*amd* соединения γ–Al_2O_3 и параметры элементарной ячейки следующие: *a* = 0,5647 нм, *b* = 0,5612 нм, *c* = 1,6778 нм, α = 59,79 °, β = 55,24 °, γ = 59,67 °. Атомы A1 шести- и четырехкратно координированы атомами O. Наличие катионных вакансий в структуре γ–Al_2O_3 приводит к тому, что атомы O координированы тремя и четырьмя атомами A1. Соединение α–Al_2O_3 – конечная форма высокотемпературной перекристаллизации оксида алюминия (1000–1300 °C) с ромбоэдрической координацией алюминия по кислороду. Важно то, что «скрытокристаллический» γ–Al_2O_3 обладает большой способностью поглощать влагу (сильно гигроскопичен), а также другие вещества.

Адсорбционно-химическая активность α–Al_2O_3 весьма низкая, что обусловлено заселенностью 3d-орбиталей и стерическими факторами $[AlO_6]^{-9}$-октаэдеров [21]. Здесь координационное число (КЧ) по кислороду самое высокое. Уменьшение КЧ алюминия по кислороду приводит к возрастанию его реакционной способности. Взаимодействие минералов портландцементного клинкера с водой также сопровождается изменением КЧ алюминия по кислороду. Поскольку алюминатные минералы являются слабыми солями алюминиевой кислоты, гидролиз их протекает по аниону. Наиболее важными алюминатами кальция являются $3CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}6H_2O$ (C_3AH_6); $CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}10H_2O$ (CAH_{10}); $2CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}8H_2O$ (C_2AH_8); $4CaO{\cdot}Al_2O_3{\cdot}H_2O$ (C_4AH_X, где X=13–19 H_2O) [15]. Например, гидратация C_3A протекает очень быстро. Степень гидратации при 25 °C уже через 1 сутки составляет 65 %, через 3 – 75 %, через 7 – 78 %, а к 28 суткам может прогидратировать 86–100 % [16]. При гидратации и гидролизе всех форм оксида алюминия образуется $Al(OH)_3$. Устойчивость аква- и гидроксокомплексов алюминия в зависимости от pH-среды дана в таблице 2 [16].

Таблица 2. Устойчивость гидроксо- и аквакомплексов алюминия в зависимости от водородного показателя

№ п/п	Ступенчатый характер диссоциации иона Al^{3+}	Устойчивость при pH-среде
1	$Al^{3+} + 6H_2O \rightarrow [Al(H_2O)_6]^{3+}$	2–6
2	$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightarrow [Al(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$	4–7
3	$[Al(H_2O)_5OH]^{2+} + OH^- \rightarrow [Al(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H_2O$	5–7
4	$[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+ + OH^- \rightarrow \downarrow [Al(H_2O)_3(OH)_3] + H_2O$	6–10
5	$[Al(H_2O)_3(OH)_3] + OH^- \rightarrow Al(H_2O)_2(OH)_4]^- + H_2O$	8–14

Как видно из таблицы 2, по мере возрастания pH-среды удаляются из координационной сферы молекулы воды и наблюдается усложнение структуры ионных комплексов. При pH = 6–10 образуется коллоидный осадок $Al(OH)_3$. Такой характер ступенчатой диссоциации иона Al^{+3} во многом объясняет прочностные характеристики цементного камня на клинкерных вяжущих (табл. 3) [16].

Таблица 3. Прочность на сжатие в системе «клинкерный минерал – вода» в зависимости от времени вылеживания

№ п/п	Состав твердой фазы	CaO/Al_2O_3	Прочность на сжатие в МПа от времени, ч			
			24 ч	72 ч	168 ч	672 ч
1	C_3A	3	12	10	6	2
2	$C_{12}A_7$	1,7	35	12	36	31
3	CA	1	50	60	75	80
4	CA_2	0,5	10	32	65	135

Из таблицы 3 видно, что CA и CA_2 обладают максимальной прочностью, тогда как C_3A – минимальной, т. е. с уменьшением отношения CaO/Al_2O_3 прочность после твердения при комнатной температуре в течение 672 ч. (28 суток) значительно увеличивается.

Таким образом, проведенный анализ показывает, что в клинкерных минералах алюминатов кальция решающую роль играют различные формы Al_2O_3 и состояние анионных комплексов различного состава и строения.

Минерал Al_2O_3 представляет собой, как правило, смесь различных модификаций с различной долей аморфной (А) и кристаллической (К) фаз. Вклад в изменение А/К вносит как CaO, так и Al_2O_3, однако, роль Al_2O_3 в этом процессе является преобладающей. В ряде работ, как например в [22], определялись структура и строение аморфной фазы. Ранее в работе [14] для минерала C_4AF впервые были количественно оценены доля аморфной фазы и ее роль в процессах клинкерообразования на основе структурного моделирования клинкерного минерала.

Исходя из вышесказанного, актуальными, на наш взгляд, являются рентгеноструктурные исследования моноалюмината кальция CA, который входит в состав портландцемента [4]. Целью настоящей работы является определение фазового состава рентгеноструктурным методом и анализ структурно-фазового состояния моноалюмината кальция. Здесь необходимо отметить, что сильно осложняющим фактором индицирования рентгенограмм является то обстоятельство, что кристаллическая решетка соединений, входящих в портландцемент, обладает низкой сингонией и дифракционная картина насыщена перекрывающимися рефлексами от основных фаз [4, 13, 14].

1. Методика эксперимента

Рентгеноструктурные исследования порошка CA проводились на дифрактометре ДРОН 4–07, который был модифицирован к цифровой обработке сигнала. Съемки производились на медном излучении (K_α) по схеме Брегга – Брентано с шагом 0,02 ° и временем экспозиции в точке 1 сек, при угловом диапазоне 6–82 °.

В работе использовался эталонный образец минерала CA заводского изготовления. Определение атомного состава, пространственной группы кристаллической решетки моноалюмината кальция CA производилось в два этапа. На первом из них осуществлялась качественная идентификация фазы, на втором – количественный фазовый анализ. Качественная идентификация структуры минерала CA производилась в программе Trial версии пакета Match. Эта процедура представляет собой количественное сравнение экспериментальных и эталонных дифрактограмм на основе критерия FOM (Figure of Merrit) [14]. В качестве эталонных дифрактограмм использовались открытые в свободном доступе карточки из структурной базы данных COD [23].

В соответствии со стратегией метода Ритвельда производилось уточнение структурных, профильных параметров множителей интенсивностей эталонов с целью минимизации относительных разностей между экспериментальной дифрактограммой и расчетной дифрактограммой.

На основе известного элементного состава с целью идентификации фаз минерала CA в пакете Match рассматривались интенсивности эталонных соединений на основе Ca-(OH); Al-O; CaO; Al-Ca-O; Fe-O; чистый Ca; Ca-Fe; Mayenite. Из минералов с указанным элементным составом после сравнения интенсивностей выбирались эталоны с наибольшим критерием FOM. На рисунке 2 приведены экспериментальные и расчетные дифрактограммы моноалюмината кальция CA.

На следующем этапе предварительно составленный список эталонных дифрактограмм от проиндицированных соединений с наибольшими значениями FOM анализировался с целью определения количественного состава фаз. Анализ производился в программе Reflex. По формулам (1) были рассчитаны итоговые критерии согласия, в которых рассматриваются относительные разности между экспериментальной интенсивностью и интенсивностью эталонов.

$$R_{wp}=\left\{\frac{\sum_i w_i[I_{расч}(2\theta_i)-I_{эксп}(2\theta_i)]^2}{\sum_i w_i[I_{эксп}(2\theta_i)]^2}\right\}^{1/2},\quad R_p=\frac{\sum_i w_i\left|I_{расч}(2\theta_i)-I_{эксп}(2\theta_i)\right|}{\sum_i w_i\left|I_{эксп}(2\theta_i)\right|},\qquad (1)$$

Здесь w_i – статистический вес рефлексов, $I_{расч}(2\theta_i)$ – интенсивности от эталонных структур и $I_{эксп}(2\theta)$ – экспериментальная интенсивность моноалюмината кальция CA. Критерии согласия при таком индицировании оказались равными R_{wp} = 17.43 % и R_p = 12,39 % соответственно.

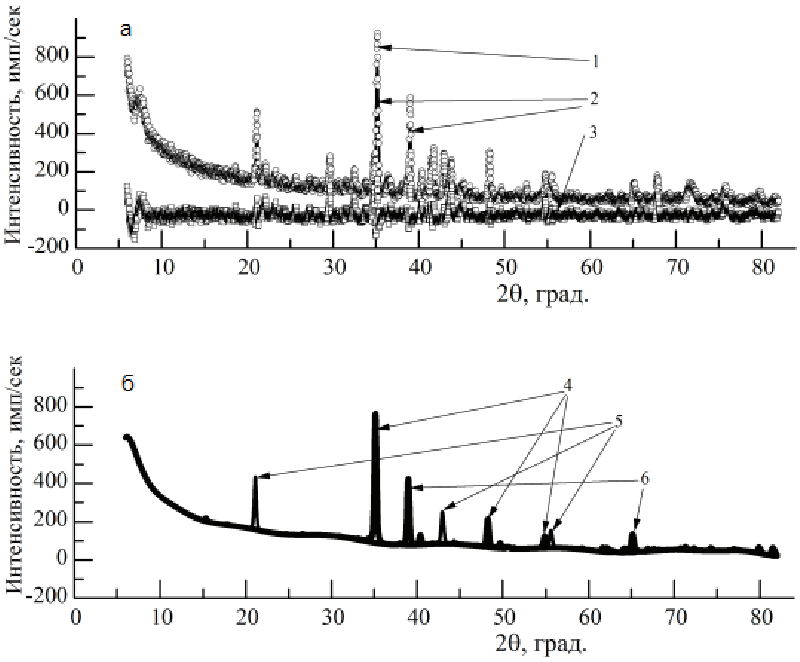

Рисунок 2. Дифрактограммы моноалюмината кальция CA: *а* – экспериментальная (1 – эксперимент; 2 – теоретически расчетная суммарная интенсивность от рефлексов всех фаз; 3 – разность между теоретически расчетной и экспериментальной интенсивностями); *б* – теоретически расчетная (4 – рефлексы фазы AlCaO (орторомбич.); 5 – рефлексы фазы AlCaO (кубическ.); 6 – рефлексы фазы Al_2O_3)

2. Результаты рентгеноструктурных исследований

На рисунке 2 приведены экспериментальные и расчетные дифрактограммы моноалюмината с учетом структурных параметров соединений из базы данных COD [23]. Дифрактограмма минерала имеет сложное распределение рефлексов от пяти (как минимум) проиндицированных соединений. Результаты количественного рентгенофазового анализа представлены в таблице 4.

Таблица 4. Структурно-фазовый состав и параметры элементарных ячеек соединений

№	Соединения	Относительная интенсивность, %	Весовая доля, %	a, b, c (нм), β°	Сингония	Пространств. группа
1	AlCaO	18,31	0,32	*a* = 1,191956 β = 98,61	Кубич.	$I\bar{4}3d$
2	AlCaO	29,61	0,18	*a* = 0,527326 *b* = 1,447906 *c* = 0,539202	Ортор.	Ima2
3	Al_2O_3	16,7	95,70	*a* = 1,180490 *b* = 0,2890186 *c* = 0,562100 β = 102,22	Монокл.	*C*2/*m*
4	Fe_3O_4	10,92	3,79	a = 0,526350 *b* = 0,315316 c = 0,306283 β = 124,36	Монокл.	*C*2/*m*

Видно, что основной фазой в минерале CA является соединение Al_2O_3. В таблице 4 представлены список соединений, относительная интегральная интенсивность их весовых долей и параметры элементарных ячеек. В моноалюминате кальция CA были идентифицированы следующие структурно-фазовые состояния: структурный мотив AlCaO и соединения Al_2O_3, Fe_3O_4, CaO. Структурный мотив AlCaO обнаружен в форме двух модификаций (кубической и орторомбической) с высокой долей их суммарных интенсивностей (18,3 и 29,6 % соответственно).

Весовая доля соединения Al_2O_3 наибольшая. В исследуемом минерале присутствует также небольшое содержание окислов Fe_3O_4 и CaO (табл. 4).

Необходимо отметить, что расчетная суммарная интенсивность рефлексов от обнаруженных фаз составляет примерно 81 % от экспериментальной. Это свидетельствует о том, что в моноалюминате кальция CA находится еще не индифицированные нами фазы, которых нет в структурной базе данных COD [23].

Из анализа распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей на дифрактограмме (рис. 2) следует, что в исследуемом минерале CA обнаруживаются вклады в интегральную интенсивность как от кристаллических, так и от аморфной структур, а также фоновое излучение. Рефлексы кристаллических фаз формируются в результате суперпозиции отраженного когерентного излучения. От аморфных фаз на дифрактограмме формируются рентгеновские гало в определенных угловых интервалах. Фоновое излучение дает вклад в результате некогерентного отраженного рентгеновского излучения и представляется линией 3 на рисунке 3. Для аморфных структур характерно сохранение ближнего порядка в расположении атомов.

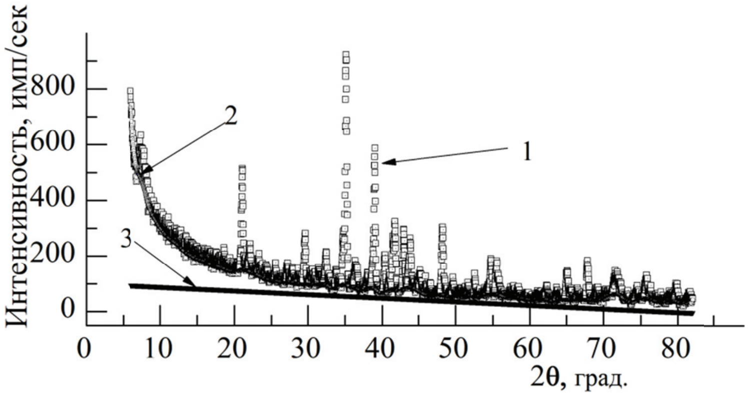

Рисунок 3. Рентгеновская дифрактограмма моноалюмината кальция CA:
1 – экспериментальная зависимость интенсивности от угла рассеяния;
2 – вклад от аморфной фазы; 3 – вклад от фона

Заключение

Проведенные рентгеноструктурные исследования позволили определить структурно-фазовое состояние моноалюмината кальция CA. Необходимо отметить, что обнаруженное соединение Al_2O_3 с моноклинной структурой не характерно для исследуемого минерала. Поэтому необходимо при помощи других структурных методов провести уточнение структурно-фазового состояния данного минерала. Например, существует большая вероятность образования шпинели $FeAl_2O_4$ в исследуемом материале.

Таким образом, уточнение фазового состояния клинкерных минералов, в первую очередь алюмината кальция, может позволить направленно проводить синтез цементного клинкера с повышенными техническими характеристиками путем регулирования соотношения аморфных и кристаллических фаз.

Литература

1. Scrivener K.L., Fullmann T., Gallucci E., Walenta G., Bermejo E. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods // Cement and Concrete Research. 2004. No. 34. Pp. 1541–1547.
2. Saout G.Le., Kocaba V., Scrivener K.L. Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement // Cement and Concrete Research. 2011. No. 41. Pp. 133–148.
3. Бойко А.А. Глиноземистые цементы на основе шлаков феррованадия. Автореф. дисс. … канд. тех. наук. М., 2013. 16 с.
4. Тейлор Х. Химия цемента. М.: Мир, 1996. 560 с.
5. Шмитько Е.И., Крылова А.В., Шаталова В.В. Химия цемента и вяжущих веществ. СПб: Проспект науки, 2006. 206 с.

6. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих веществ. М.: Высшая школа, 1989. 384 с.
7. Чемоданов Д.И., Саркисов Ю.С., Круглицкий Н.Н. Физико-химическая механика оксидных систем. Томск: Изд-во Том. Ун-та, 1989. 230 с.
8. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцемент. М.: Стройиздат, 1974. 328 с.
9. Колокольников В.С. Производство цемента. М.: Высшая школа, 1967. 303 с.
10. Дуда В. Цемент. М.: Стройиздат, 1981. 464 с.
11. Сычёв М.М. Современные представления о механизме гидратации цементов. М.: ВНИИЭСМ, 1984. 50 с.
12. Саркисов Ю.С. Управление процессами структурообразования дисперсных систем // Известия Вузов. Строительство. 1993. № 2. С. 106–109.
13. Torre A., Cabeza A., Calventa A. [et. Al]. Full phase analyses of Portland clincer by penetrating synchrotron powder diffraction // Analytical Chemistry. 2001. Vol. 73. No.2. Pp. 151–156.
14. Абзаев Ю.А., Саркисов Ю.С., Клопотов А.А. и др. Полнопрофильный рентгеноструктурный анализ клинкерного минерала C4AF // Вестник ТГАСУ. 2012. №4. С. 200–208.
15. Кузнецова Т.В Химия, технология и свойства специальных цементов алюминатного и сульфоалюминатного твердения. Автореф. дисс. … доктора наук. М., 1981. 40 с.
16. Кузнецова Т.В., Самченко С.В. Микроскопия материалов цементного производства. М.: МИКХиС. 2007. 304 с.
17. Бобкова Н.М. Физическая химия силикатов и тугоплавких соединений. Минск: Высш. шк., 1984. 256 с.
18. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1996–2000. Т. 1–3. 992 с., 1024 с., 872 с.
19. Перевалов Т.В., Гриценко В.А. Применение и электронная структура диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью // УФН. 2010. Т. 180. №6. С. 587–603.
20. Cai S.H., Rashkeev N., Pantelides S.T., Sohlberg K. Phase transformation mechanism between γ- and θ-alumina // Physical Review B. 2003. Vol. 67. [224104] Pp. 1–10.
21. Иконникова К.В., Саркисов Ю.С., Иконникова Л.Ф. Диагностика фазовых превращений по кислотно-основным параметрам гидроксо-аквакомплексов // Материаловедение. 2005. №5. С. 16–19.
22. Vashishta P., Kalia R. K., Nakano A., Rino J.P. Vashishta P., Kalia R. K., Nakano A., Rino J.P. Interaction potentials for alumina and molecular dynamics simulations of amorphous and liquid alumina // Journal of Applied Physics. 2008. Vol. 103. [083504]. Pp. 1–13.
23. Crystallography Open Database [Электронный ресурс]. URL: http://www.crystallography.net (дата обращения: 01.04.14).

Юрий Афанасьевич Абзаев, г. Томск, Россия
Тел. раб.: +7(3822)651351; эл. почта: abzaev2010@gmail.com

Юрий Сергеевич Саркисов, г. Томск, Россия
Тел. раб.: +7(3822)650907; эл. почта: yu-s-sarkisov@yandex.ru

Тамара Васильевна Кузнецова, Москва, Россия
Тел. раб.: +7(495)496-60-09; эл. почта: tkouzn@mail.ru

Светлана Васильевна Самченко, Москва, Россия
Тел. раб.: +7(495)678-30-05; эл. почта: svet6783005@yandex.ru

Анатолий Анатольевич Клопотов, г. Томск, Россия
Тел. раб.: +7(3822)650723; эл. почта: klopotovaa@sibmail.com

Владимир Дмитриевич Клопотов, г. Томск, Россия
Тел. раб.: +7(3822)563729; эл. почта: vklopotov@mail2000.ru

Дмитрий Александрович Афанасьев, г. Томск, Россия
Тел. моб.: +7(923)4051685; эл. почта: a.dmitri.86@gmail.com

doi: 10.5862/MCE.47.6

Analysis of structural-phase state of monoaluminate calcium

Yu.A. Abzaev
Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia
+73822651351; e-mail: abzaev2010@gmail.com
Yu.S. Sarkisov
Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia
+73822650907; e-mail: yu-s-sarkisov@yandex.ru
T.V. Kuznetsova
D. Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia
+74954966009; e-mail: tkouzn@mail.ru
S.V. Samchenko
Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russia
+74956783005; e-mail: svet6783005@yandex.ru
A.A. Klopotov
Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk, Russia
+73822650723; e-mail: klopotovaa@sibmail.com
V.D. Klopotov
Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia
+73822563729; e-mail: vklopotov@mail2000.ru
D.S. Afanasyev
Research Organization Sibur-Tomskneftechim, Tomsk, Russia
+79234051685; e-mail: a.dmitri.86@gmail.com

Key words

the crystal structure; lattice parameters; the amorphous phase; the simulation of the amorphous phase

Abstract

Calcium aluminates have a decisive influence on the hydraulic activity of cement, in this regard, detailed study of them is an urgent task. The aim of this study is to determine the phase composition and detailed analysis of the structural-phase state of monoaluminate calcium by X-ray analysis.

To research monoaluminate calcium powder diffractometer DRON4-07 was used, it has been modified to a digital signal processing. Shooting was performed on the copper radiation (Kα) scheme Bragg – Brentano 0,020 increments and the exposure time at 1 sec, the angular range 6–82 °.

The paper shows that the main phase in the mineral calcium is monoaluminate compound Al2O3. Also the following structural-phase states are identified: a structural motif AlCaO and connections Al2O3, Fe3O4, CaO. AlCaO structural motif is found in the form of two modifications (cubic and orthorhombic) with a high proportion of their total intensities (18.3 and 29.6 %, respectively). Also in the testing mineral the contribution in integrated intensity was found. The range of contribution was from crystalline and amorphous structures, in addition background radiation was also found. Reservation of short-range order in the arrangement of atoms is a specific feature of amorphous structures.

References

1. Scrivener K.L., Fullmann T., Gallucci E., Walenta G., Bermejo E. Quantitative study of Portland cement hy-dration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods. *Cement and Concrete Research.* 2004. No. 34. Pp. 1541–1547.
2. Saout G.Le., Kocaba V., Scrivener K.L. Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement. *Cement and Concrete Research*. 2011. No. 41. Pp. 133–148.
3. Boyko A.A. *Glinozemistyye tsementy na osnove shlakov ferrovanadiya* [Aluminous cements ferro vanadium slag]. Abstract of PhD thesis. Moscow, 2013. 16 p. (rus)
4. Teylor Kh. *Khimiya tsementa* [Chemistry of cement]. Moscow: Mir, 1996. 560 p. (rus)
5. Shmitko Ye.I., Krylova A.V., Shatalova V.V. *Khimiya tsementa i vyazhushchikh veshchestv* [Chemistry of cement and cohesive materials]. Saint-Petersburg: Prospekt nauki, 2006. 206 p. (rus)

6. Kuznetsova T.V., Kudryashov I.V., Timashev V.V. *Fizicheskaya khimiya vyazhushchikh veshchestv* [Physical chemistry of cohesive materials]. Moscow: Vysshaya shkola, 1989. 384 p. (rus)

7. Chemodanov D.I., Sarkisov Yu.S., Kruglitskiy N.N. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika oksidnykh sistem* [Physicochemical mechanics of oxide systems]. Tomsk: Izdatelstvovo Tomskogo universitetata, 1989. 230 p. (rus)

8. Butt Yu. M., Timashev V.V. *Portlandtsement* [Portland cement]. Moscow: Stroyizdat, 1974. 328 p. (rus)

9. Kolokolnikov V.S. *Proizvodstvo tsementa* [Cement production]. Moscow: Vysshaya shkola, 1967. 303 p. (rus)

10. Duda V. *Tsement* [Cement]. Moscow: Stroyizdat, 1981. 464 p. (rus)

11. Sychev M.M. *Sovremennyye predstavleniya o mekhanizme gidratatsii tsementov* [Modern view on cement hydration mechanism]. Moscow: VNIIESM, 1984. 50 p. (rus)

12. Sarkisov Yu.S.*Upravleniye protsessami strukturoobrazovaniya dispersnykh sistem* [Management of processes of structure formation of disperse systems]. News of Higher Educational Institutions. Construction. 1993. No. 2. Pp. 106–109. (rus)

13. Torre A., Cabeza A., Calventa A. [et. al]. Full phase analyses of Portland clincer by penetrating synchrotron powder diffraction. *Analytical Chemistry*. 2001. Vol. 73. No. 2. Pp. 151–156.

14. Abzayev Yu.A., Sarkisov Yu.S., Klopotov A.A. [et al]. Polnoprofilnyy rentgenostrukturnyy analiz klinkernogo minerala C4AF [Full-profile X-ray analysis of clinker mineral C4AF]. *VESTNIK of Tomsk State University of Architecture and Building*. 2012. No. 4. Pp. 200–208. (rus)

15. Kuznetsova T.V. *Khimiya, tekhnologiya i svoystva spetsialnykh tsementov alyuminatnogo i sulfoalyuminatnogo tverdeniya* [Chemistry, technology and properties of special cements aluminate and sulphoaluminate hardening]. Abstract of a doctoral dissertation. Moscow, 1981. 40 p. (rus)

16. Kuznetsova T.V., Samchenko S.V. *Mikroskopiya materialov tsementnogo proizvodstva* [Microscopy of materials in cement production]. Moscow: MIKKhIS, 2007. 304 p. (rus)

17. Bobkova N.M. *Fizicheskaya khimiya silikatov i tugoplavkikh soyedineniy* [Physical chemistry of silicate and refractory compound]. Minsk: Vysshaya shkola, 1984. 256 p. (rus)

18. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem* [Diagrams of binary metal systems]. Edited by N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroyeniye, 1996–2000. Vol. 1–3. 992 p., 1024 p., 872 p. (rus)

19. Perevalov T.V., Gritsenko V.A. *Primeneniye i elektronnaya struktura dielektrikov s vysokoy dielektricheskoy pronitsayemostyu* [Application and electronic structure of dielectrics with high permittivity]. UFN. 2010. No. 6. Pp. 587–603. (rus)

20. Cai S. H., Rashkeev N., Pantelides S. T., Sohlberg K. Phase transformation mechanism between γ- and θ-alumina. *Physical Review B*. 2003. Vol. 67. [224104] Pp. 1–10.

21. Ikonnikova K.V., Sarkisov Yu.S., Ikonnikova L.F. *Diagnostika fazovykh prevrashcheniy po kislotno-osnovnym parametram gidrokso-akvakompleksov* [Diagnosis of phase transformations on the acid-base parameters hydroxo-aqua complexes]. Materials Science. 2005. No. 5. Pp. 16–19. (rus)

22. Vashishta P., Kalia R. K., Nakano A., Rino J.P. Vashishta P., Kalia R.K., Nakano A., Rino J.P. Interaction potentials for alumina and molecular dynamics simulations of amorphous and liquid alumina. *Journal of Applied Physics.* 2008. Vol. 103. [083504]. Pp 1–13.

23. *Crystallography Open Database* [Online]. URL: http://www.crystallography.net (accessed: April 1, 2014)

Full text of this article in Russian: pp. 56–62