

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ

УДК: 669.24' 783:539.389.1

*АБЗАЕВ ЮРИЙ АФАНАСЬЕВИЧ, докт. физ.-мат. наук, профессор,
abzaev@tsuab.ru*

*САРКИСОВ ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ, докт. техн. наук, профессор,
yu-s-sarkisov@yandex.ru*

*ГОРЛЕНКО НИКОЛАЙ ПЕТРОВИЧ, докт. техн. наук, профессор,
gorlen52@mail.ru*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2*

*АФАНАСЬЕВ ДМИТРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ, аспирант,
a.dmitri.86@gmail.com*

*Томский государственный университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36*

*КЛОПОТОВ АНАТОЛИЙ АНАТОЛЬЕВИЧ, докт. физ.-мат. наук,
профессор,*

klopotovaa@sibmail.com

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2,*

*Томский государственный университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36*

*КЛОПОТОВ ВЛАДИМИР ДМИТРИЕВИЧ, канд. техн. наук, доцент,
vklopotov@mail2000.ru*

*Томский политехнический университет,
634050, г. Томск, ул. Ленина, 30*

АНАЛИЗ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ МОНОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ*

В работе приведены результаты анализа количественного рентгеноструктурного анализа минерала СА на основе метода Ритвельда. Установлено, что модельный моноалюминат кальция CaOAl_2O_3 , является высокостабильной фазой, энергия смешения которой равна $-16214,10$ эВ. На основе расчетов из первых принципов и уточнения параметров методом Ритвельда определено структурное состояние CaOAl_2O_3 . Представлено распре-

* Работа выполнена при частичной поддержке гранта «Программы повышения конкурентоспособности ТГУ».

Исследования проводились при финансовой поддержке проекта Министерством образования и науки РФ.

деление 118 атомов в моделируемой элементарной ячейке. Показано, что, по крайней мере, часть аморфной фазы находится в микрокристаллическом состоянии. Соотношение аморфной и кристаллической фаз определяет активность моноалюмината кальция.

Методом структурного моделирования показано, что только строго определенные соотношения между кристаллической и аморфной фазами определяют стабильность к существованию различных форм алюминатов кальция.

Ключевые слова: цементный минерал; метод Ритвельда; параметры решетки; кристаллическое строение; моделирование аморфной фазы; энергия смешения; моноалюминат кальция $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

YURII A. ABZAEV, DSc, Professor,

abzaev@tsuab.ru

YURII S. SARKISOV, DSc, Professor,

yu-s-sarkisov@yandex.ru

NIKOLAY P. GORLENKO, DSc, Professor,

gorlen52@mail.ru

Tomsk State University of Architecture and Building,

2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia

DMITRIY A. AFANASEV, Research Assistant,

a.dmitri.86@gmail.com

Tomsk State University,

36, Lenin Avenue, 634050, Tomsk, Russia

ANATOLIY A. KLOPOTOV, DSc, Professor,

klopotovaa@sibmail.com

Tomsk State University of Architecture and Building,

2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia

Tomsk State University,

36 Lenin Avenue, 634050, Tomsk, Russia

VLADIMIR D. KLOPOTOV, PhD, A/Professor,

vklopotov@mail2000.ru

Tomsk Polytechnic University,

30, Lenin Ave., 634050, Tomsk, Russia

THE QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS OF CALCIUM MONO-ALUMINATE

The paper presents results of the Rietveld refinement method in X-ray diffraction quantitative phase analysis of calcium mono-aluminate, the mineral. It has been stated that the theoretical calcium mono-aluminate $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ is a high-stable phase, mixing energy of which is equal to 16214,10 eV. *Ab-initio* calculations and Rietveld refinement method were used to identify the structural state of $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$. It is assumed that at least some fraction of the amorphous phase is converted to the microcrystalline state. *Ab initio* calculations were performed for mixing energy to determine a phase stability of the system $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$.

Keywords: Rietveld refinement method; lattice parameters; crystallinity; amorphous phase; mixing energy.

Введение

В работе проведен количественный фазовый анализ минерала СА, который входит в состав портландцементного клинкера [1, 2, 4]. В виде оксидов химическая формула минерала СА может быть записана как соединение CaOAl_2O_3 . Для исследуемого минерала на момент постановки задачи исследования был известен только весовой состав. Кристаллическое структурно-фазовое состояние портландцемента является сложным, и это находит отражение на рентгеновских дифрактограммах. Дифрактограмма насыщена перекрывающимися рефлексами основных соединений со сложным структурным соединением [2, 3]. Существенную долю в портландцементе составляет аморфная фаза. В литературе отсутствуют систематические рентгеноструктурные исследования структурного состояния как аморфной, так и кристаллической фаз моноалюмината кальция.

Настоящая работа является продолжением исследования минерала СА дифракционным методом [4]. Ранее было установлено, что соединение CaOAl_2O_3 составляет основную долю в минерале СА, а её вклад в интегральную интенсивность составляет величину порядка $\sim 83\%$. Попытки более точного определения фазового содержания в минерале СА на основе эталонных соединений из рентгеноструктурных баз данных оказались не достаточно корректными.

Целью настоящей работы является детальный анализ структурно-фазового состояния минерала СА (прежде всего, это количественный фазовый анализ методом Ритвельда с использованием как эталонных соединений из рентгеноструктурных баз данных, так и модельного соединения CaOAl_2O_3), определение и уточнение структурных параметров соединений [3–5], содержащихся в минерале СА.

Моделирование аморфно-кристаллической фазы

Эталонные фазы, используемые при дифракционном анализе в работе [4], не позволили установить точный количественный состав и содержание отдельных фаз в минерале СА. Это свидетельствует о том, что список эталонов в базе COD [6] оказался недостаточным. Представляется актуальным модельное конструирование соединения на основе CaOAl_2O_3 . Основываясь на анализе дифракционной картины минерала СА, можно также предположить, что в веществе присутствует аморфная фаза [1]. Для аморфной фазы характерно сохранение ближнего порядка в структурной организации атомов, но при этом отсутствует трансляционная симметрия. При идентификации аморфной фазы в исследуемом минерале полезным является определение ее доли, молекулярного строения, углового интервала, где вклад отраженного рентгеновского излучения в интегральную интенсивность (рентгеновское галло) оказывается наибольшим. Существенная часть из перечисленных задач рассмотрена ранее [4].

В работе предполагается, что, по крайней мере, часть аморфной фазы может находиться в микрокристаллическом состоянии. При этом элементный состав фазы и структурное состояние должны быть одинаковыми. Дифракционный анализ минерала СА показал, что существенный вклад в интегральную

интенсивность вносится соединением CaOAl_2O_3 (карточка № 96-900-2487 в базе данных COD [6]). Для указанного соединения CaOAl_2O_3 методом Ритвельда было уточнено его структурное состояние: пространственная группа и класс, параметры элементарной ячейки, относительные координаты атомов. На рис. 1, *a* приведено исходное пространственное распределение атомов.

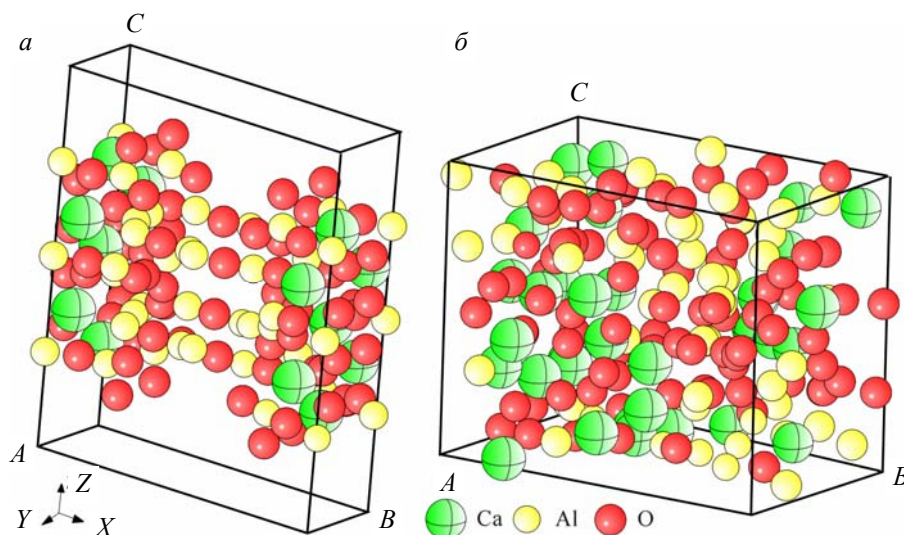


Рис. 1. Пространственное распределение атомов в моделируемой элементарной ячейке: *a* – исходное состояние; *б* – ячейка после моделирования и уточнения позиций атомов методом Ритвельда. В ячейках 188 атомов

Моделирование соединения CaOAl_2O_3 представляет собой последовательность нескольких процедур. В качестве основы моделируемого соединения использовался моноалюминат кальция, описанный в работах [4, 5]. Вклад этого соединения в интегральную интенсивность рефлексов является доминирующим.

На первоначальном этапе, при расчете в рамках молекулярной динамики, соединение CaOAl_2O_3 было переведено из исходной кристаллической структуры в аморфное состояние [4, 5, 9]. При таком расположении атомов в соединении CaOAl_2O_3 должно происходить минимизация внутренней энергии системы. И затем это оптимизированное состояние переводится кристаллическое. Перевод в кристаллическое состояние означает, что оно может быть описано при помощи соответствующих кристаллогеометрических параметров: пространственной группы, параметров элементарной ячейки и координат атомов внутри элементарной ячейки. При этом полученная в результате моделирования структура должна соответствовать условиям стабильного состояния.

На следующем этапе, в результате расчета методом полнопрофильного анализа структурно-фазового состояния минерала СА, проводится сравнение модельного и экспериментального спектров дифрактограмм. Разность между модельным и экспериментальными спектрами дифрактограмм должна быть минимальной.

Таким образом, в результате из исходного структурного состояния в соединении CaOAl_2O_3 должны быть удалены признаки кристалличности. Однако в этом соединении должны быть сохранены взаимные расстояния между атомами, которые соответствуют расстояниям в исходной фазе, находящейся в кристаллическом состоянии, как это представлено на карточке № 96-900-2487 из рентгеновской базы данных (табл. 1).

Таблица 1

Список первичных фаз для определения содержания минерала СА

Номера карточек из базы COD	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	α , °	β , °	γ , °	Простр. группа
96-900-2487-Ам.	1,8703	2,0636	1,8343	97,50	94,77	96,46	<i>P1</i>
96-900-2487	0,5300	1,7761	2,1089	90,00	90,00	90,00	<i>Pmmm</i>
00-005-0355	0,4425	0,9465	0,30782	90,00	90,00	90,00	<i>Pmmm</i>
96-200-2889	0,8721	0,8106	1,5109	90,00	90,3093	90,00	<i>P2/m</i>
96-210-2959	1,2238	1,2238	1,2238	90,00	90,00	90,00	<i>I4̄3d</i>
96-900-2333	0,9218	0,9223	0,27664	90,00	90,00	90,00	<i>Cmcm</i>
96-900-2487	0,5224	1,7846	2,1230	90,00	90,00	90,00	<i>Pmmm</i>
96-900-6737-	0,5012	0,5012	0,5012	90,00	90,00	90,00	<i>Fm3̄m</i>
96-900-6835	3,5104	3,5104	4,6294	90,00	90,00	120,00	<i>P3̄m1</i>
96-900-9681	0,4747	0,4747	1,2954	90,00	90,00	120,00	<i>R3̄c</i>

В результате полученная после оптимизации в расположении атомов конфигурация содержит 188 атомов. Столько же атомов содержал комплекс в исходном состоянии. Моделирование аморфного структурного состояния и расчеты энергии осуществлялись в рамках молекулярной динамики с помощью программы Amorphous. Аморфная фаза конструировалась в универсальном силовом поле методом модифицированного суммирования Эвальда [3]. Описание используемого программного комплекса приведено в работах [4, 5]. Начальные скорости движения атомов выбирались из распределения Больцмана. Скорость атомов в выбранном модельном комплексе соответствовала температуре 298 К. Расчеты конечной конфигурации атомов в молекуле осуществлялись в рамках микроканонического ансамбля NVT (N – постоянное число атомов, V – постоянный объем, T – постоянная температура). Сходимость по энергии составляла $2,0 \cdot 10^{-5}$ ккал/моль. На предварительном этапе (расчет в рамках молекулярно-кинетической динамики) проводили распределение атомов с учетом минимизации полной энергии в выбранном модельном комплексе в зависимости от объемной плотности атомов комплекса. Плотность атомов комплекса выбиралась из области значений от 1,5 до 3,0 г/см³ с шагом 0,1 г/см³. Заданная плотность соответствовала объему, который был представлен в виде кубиче-

ского ящика. В этом выделенном ящике находилось 188 атомов. Было установлено, что наименьшей энергией $E = -293,423$ ккал/моль обладает комплекс с плотностью, равной $2,45$ г/см³. При всех расчетах, с учетом аморфного расположения атомов в этом комплексе, был использован критерий минимизации по энергии. Минимальное значение энергии соответствует оптимизированной конфигурации комплекса.

На следующем этапе выделенному комплексу были присвоены признаки кристаллического состояния. Известная объемная плотность атомов определила выбор параметров решетки. Решетке была присвоена пространственная группа $P1$ с триклинным классом. Были сохранены взаимные расстояния между атомами в решетке. Модельным пространственным распределением атомов с указанными кристаллическими свойствами является соединение CaOAl_2O_3 . Кристаллическая решетка этого соединения приведена на рис. 1, б. Относительные координаты атомов в соединении CaOAl_2O_3 приведены в табл. 4 (фаза 96-900-2487-Ам). Полученное соединение CaOAl_2O_3 относится к сплавам с возможным квазистабильным состоянием. Об этом свидетельствует как высокая степень вышеуказанной сходимости по энергии, так и значение отрицательной энергии молекулы.

С целью определения фазовой стабильности соединения CaOAl_2O_3 (96-900-2487-Ам) была проведена оценка энергии смешения на основе расчетов из первых принципов. Структурное состояние моделируемого соединения CaOAl_2O_3 полностью определяет входные данные для расчетов энергии и геометрической оптимизации в распределении атомов при расчете с использованием программы [7].

Энергия смешения вычисляется по следующей формуле:

$$E_c = E_t - (xE_{\text{Ca}} + yE_{\text{O}_2} + zE_{\text{Al}}), \quad (1)$$

где E_t – полная энергия соединения CaOAl_2O_3 ; x, y, z – относительное число атомов CaOAl_2O_3 ; $E_{\text{Ca}}, E_{\text{O}_2}, E_{\text{Al}}$ – полные энергии чистых элементов Ca, Al и молекулы O_2 . Расчет энергии смешения соединения CaOAl_2O_3 и чистых элементов производился в основном состоянии (при температуре 0 К) в формализме теории функционала плотности (*DFT*). Использовался стандартный псевдопотенциал локальной электронной плотности (*LDA*) для соединения CaOAl_2O_3 и для чистых элементов $\text{Ca}, \text{Al}, \text{O}$, в которых учитывается обменная и корреляционная энергия электронов. Волновые функции валентных электронов исследуемых структур анализировались в базисе плоских волн с радиусом обрезания кинетической энергии при 300 эВ. Для расчетов полной энергии чистых компонентов $\text{Ca}, \text{Al}, \text{O}$ использовались решетки атомов из базы структурных данных COD [6]. Для твердого раствора и чистых элементов производилась геометрическая оптимизация. Структурные параметры соответствовали минимуму полной энергии решеток.

Результаты расчетов энергии смешения соединения CaOAl_2O_3 и чистых компонентов Ca, Al и молекулы O_2 приведены в табл. 2, в которой представлены также параметры решеток и пространственная группа соединений, число атомов в решетках чистых элементов и соединения.

Таблица 2

**Энергия смешения соединения CaOAl_2O_3 ,
элементов Ca, Al и молекулы O_2**

Фазы / простр. группа	Энергия решетки (эВ)	Число атомов	<i>a</i> , нм	<i>b</i> , нм	<i>c</i> , нм	α , °	β , °	γ , °
CaOAl_2O_3 / <i>P1</i>	-79037,71	188	1,8703	2,0636	1,8343	97,50	94,77	96,46
Ca/ <i>P6/mmm</i>	-976,82	4	0,3980	0,3980	0,6520	90°	90	120
Al/ <i>Pm̄m̄</i>	-229,28	14	0,4050	0,4050	0,4050	90	90	90
O_2 / <i>P6/mmm</i>	-6238,63	56	0,6780	0,6780	0,6780	90	90	90

Из анализа представленных результатов следует, что относительное число атомов чистых элементов равно: $x = (32/4)$, $y = (104/56)$; $z = (52/14)$. После подстановки полной энергии твердого раствора CaOAl_2O_3 и чистых компонентов Ca, Al, O_2 в формулу (1) энергия смешения твердого раствора CaOAl_2O_3 оказалась равной $E_c = -16\,214,1$ эВ. Энергия смешения значительно меньше нуля. Полученное отрицательное значение энергии свидетельствует о том, что соединение CaOAl_2O_3 является высокостабильной фазой. Можно также предположить, что могут существовать фазы CaOAl_2O_3 менее стабильные, т. е. с более высокими, но отрицательными значениями энергии смешения. О существовании разных модификаций соединения CaOAl_2O_3 указывают и эталонные фазы моноалюмината кальция CaOAl_2O_3 , приведенные в базе структурных данных COD (см. табл. 1) [6]. Существование разных модификаций одного и того же вещества приводит к существенному осложнению количественного рентгенофазового анализа. Структурные параметры модельного соединения CaOAl_2O_3 и данные от эталонных соединений из рентгеновской базы данных COD (см. табл. 1) были использованы для оценки количественного содержания фаз минерала СА.

Количественный фазовый анализ

В работе проведено исследование фазового состава минерала СА. На момент постановки задачи исследования отсутствовали сведения о пространственной группе, параметрах кристаллических решеток фаз минерала СА, аморфной составляющей и ее внутреннем молекулярном строении. Рентгеноструктурные исследования порошка минерала СА проводились на дифрактометре ДРОН4-07, который был модифицирован к цифровой обработке сигнала. Съёмки производились на медном CuK_α излучении по схеме Брегга – Брентано с шагом 0,020 и временем экспозиции в каждой точке, равной 1 с, в угловом диапазоне 2θ от 190 до 820.

На рис. 2 приведены графики экспериментальной и теоретической дифрактограмм минерала СА.

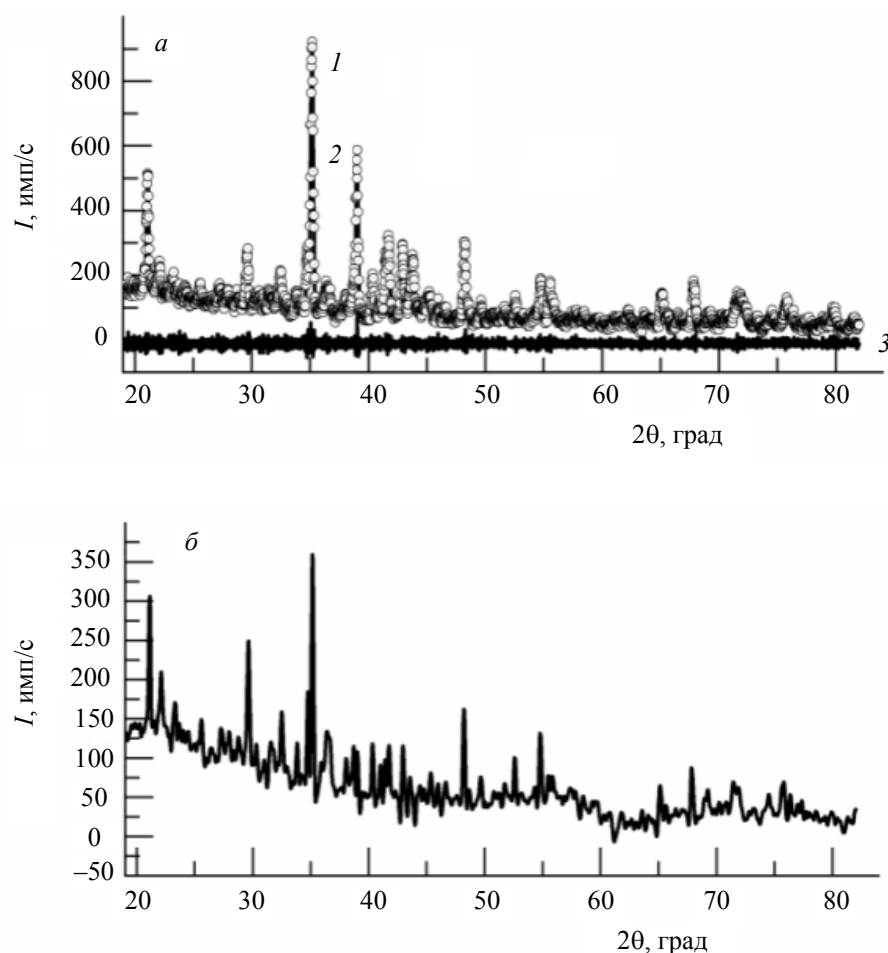


Рис. 2. Дифрактограммы монооксида кальция СА:

а – экспериментальная дифрактограмма (1), расчетная (2) и разность между экспериментальной и расчетной дифрактограммами (3); б – дифрактограмма, содержащая аморфную фазу и кристаллические соединения (96-900-2487- $\text{Al}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$ (2) – Temp)

Для построения теоретических дифрактограмм использовались структурные данные эталонных соединений из базы данных COD [6] (см. табл. 1). Как видно на рис. 2, экспериментальная дифрактограмма имеет сложный спектр, создаваемый кристаллическими соединениями и аморфной фазой.

На основе структурных данных эталонных соединений из базы данных (см. табл. 1), а также модельного соединения CaOAl_2O_3 был проведен количественный рентгенофазовый анализ монооксида кальция СА. Применялся метод Ритвельда, при помощи которого были уточнены структурные параметры отдельных соединений [2–4, 8]. Для этого было использовано полнопрофильное уточнение разности между расчетной $I_{\text{расч}}(2\theta)$ интенсивностью структурных линий каждого соединения и экспериментальной $I_{\text{эксп}}(2\theta)$

(рис. 2). В соответствии с выбранной стратегией в работе были проведены сравнение и уточнение структурных, профильных, инструментальных параметров, входящих в теоретическую интенсивность, которые осуществляются нелинейным методом наименьших квадратов [5]. Была достигнута хорошая степень сходимости в разности между расчетными значениями рентгеновских спектров от соединений и экспериментальной рентгенограммой, полученной от минерала СА (рис. 2, а). Относительная разность интенсивностей оказалась равной $R_{wp} = 8,93$ %. Объясненная доля суммарной интенсивности исследуемых фаз, которые представлены в табл. 3, составляет 99,6 % от экспериментальной.

Таблица 3

**Вклады расчетных интенсивностей эталонных соединений
из базы данных COD в интегральную интенсивность
рентгеновского спектра на дифрактограмме**

№ п/п	Номера карточек из базы COD	Хим. формула	Интенсивность, %	Весовая доля, %
2	96-200-2889	Al_2CaO_4	9,447	13,29
3	96-210-2959	$O_{65,80}Al_{28}Ca_{24}$	0,53	0,76
4	96-900-2333	Fe_3O_4	2,46	1,44
5	96-900-2487-Am	$Al_6Ca_4O_{13}$	83,16	76,96
6	96-900-2487	$Al_6Ca_4O_{13}$	3,99	7,00

Параметры элементарной ячейки соединения $CaOAl_2O_3$ приведены в табл. 1. При количественном фазовом анализе методом Ритвельда уточнение параметров решеток и относительных координат атомов эталонных решеток производилось отдельно для каждой фаз (табл. 3). С высокой степенью надежности установлено, что в минерале СА основным соединением является моноалюминат кальция $CaOAl_2O_3$, его доля составляет 97,13 %. В минерале СА в незначительной степени присутствуют также окислы железа Fe_3O_4 (2,46 %) и кальция. Методом Ритвельда установлено, что соединение моноалюмината кальция $CaOAl_2O_3$ может состоять из разных кристаллографических модификаций. Объемная доля от каждой модификации разная. Показано, что в минерале СА доминирующей модификацией является высокостабильное соединение $CaOAl_2O_3$ (96-900-2487-Am). Для этого соединения $CaOAl_2O_3$ в табл. 1 и 4 приведены структурные параметры, а также относительные координаты атомов.

Приведенные в табл. 4 данные представляют собой интерес для расчетов и моделирования структурных соединений и других видов алюминатов, не рассмотренных в данной работе.

Таблица 4

**Относительные координаты атомов
твердого раствора фазы 96-900-2487-Am (табл. 1)**

Элемент	x	y	z	Элемент	x	y	z
Al1	0,01867	0,80685	0,5339	O59	0,45976	1,22356	1,03335
Al2	0,32181	1,31041	0,63586	O60	0,27689	1,01807	0,7266

Продолжение табл. 4

Элемент	x	y	z	Элемент	x	y	z
Al3	0,87043	0,05987	1,27381	O61	0,41908	0,79153	0,63893
Al4	1,22163	0,51303	1,37164	Ca62	0,66839	0,27186	1,31008
Al5	0,21108	1,34852	0,84919	O63	1,1196	0,22055	1,49567
Al6	0,79395	0,69339	1,79205	O64	0,87766	0,26427	1,57413
Al7	-0,06395	1,0012	0,94794	O65	0,92076	0,51933	1,52305
Al8	0,71398	0,26705	1,68957	O66	1,04457	0,44514	1,42711
Al9	0,53877	0,7577	0,11506	Ca67	0,22861	0,694	0,44698
Al10	1,13377	-0,03909	1,09923	O68	0,10622	1,05434	0,43768
Al11	0,52535	1,13969	0,1982	O69	0,28002	0,8085	0,30529
Al12	1,44181	0,38762	0,95984	O70	0,53253	1,21064	0,39382
Al13	0,67248	0,67881	1,28754	O71	0,26907	1,03119	0,5031
Al14	0,29504	0,91976	0,94832	Al72	1,05593	0,16443	0,83185
Al15	0,97894	0,38067	0,74822	Al73	0,84036	0,30386	1,08013
Al16	0,69151	0,99244	0,45214	Ca74	1,19253	0,65741	1,25666
Al17	0,6182	0,72778	0,61595	Ca75	0,94158	0,47262	1,16098
Al18	1,05084	0,45273	0,98418	Ca76	1,25796	0,43091	1,05835
Al19	0,35967	0,94395	1,19032	O77	1,03002	0,33843	0,55179
Al20	0,54833	0,39521	1,40286	O78	0,7805	0,38563	1,25868
Al21	0,60382	0,24128	0,88959	O79	0,98959	0,68721	0,8185
Al22	0,76457	0,47258	0,78381	O80	1,12042	0,49235	1,18517
Al23	0,91288	0,87923	1,1248	O81	0,8518	0,46279	0,98303
Al24	0,9727	0,8481	0,76425	Al82	0,72149	0,87802	0,24195
Al25	0,53682	0,38074	0,75131	Al83	0,65252	1,05655	0,69017
Al26	0,59245	0,5854	0,84782	Ca84	0,07798	0,72069	0,35948
Al27	0,88163	1,01966	0,69806	Ca85	0,37733	0,79896	0,46203
Al28	0,73867	0,90108	0,81914	Ca86	0,55576	0,94432	0,15731
Al29	0,45094	0,45348	1,19626	O87	0,67707	0,81123	0,44693
Al30	0,61368	0,55823	1,07767	O88	0,59889	0,75639	0,81258
Al31	0,7193	0,98857	1,05382	O89	0,60335	0,57999	0,43512
Al32	0,7186	0,77406	0,99387	O90	0,36471	0,95008	0,40175
Al33	0,36319	0,51246	0,79237	O91	0,61207	1,02977	0,8761
Al34	0,39008	0,58646	1,03515	Ca92	1,18896	0,59139	1,0812
Al35	0,79563	1,13983	0,89104	O93	1,27182	0,23741	1,28493
Al36	0,51984	0,87756	0,93184	O94	1,43353	0,28169	1,24622
Ca37	0,30597	1,22516	0,93779	O95	1,138	0,20512	1,16338
O38	0,15902	1,10833	0,61114	O96	0,97612	0,22237	1,20717
O39	0,12001	1,26263	0,67178	Al97	0,5099	0,85543	0,3303
O40	0,01982	0,99328	0,56678	Al98	0,26137	0,58547	0,6043
O41	0,17245	0,93843	0,59545	Ca99	0,42709	1,13549	0,49811
Al42	0,7496	0,56957	1,5846	Ca100	0,50367	1,00391	0,5199
Al43	0,89401	0,77241	1,31398	Ca101	0,67165	1,05257	0,26591
Ca44	0,9466	0,20197	1,42642	O102	0,47738	0,63392	0,24016
Ca45	0,74946	0,42123	1,43444	O103	0,46147	0,69602	0,90549
Ca46	0,65192	0,40527	1,59339	O104	0,84497	0,88931	0,50217
O47	0,81673	0,79172	1,63113	O105	0,51831	1,04315	0,35616
O48	0,9051	0,70752	0,98463	O106	0,54149	0,8632	0,54106

Продолжение табл. 4

Элемент	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Элемент	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
O49	0,34358	0,38487	1,3354	Ca107	0,98969	0,19501	1,02393
O50	0,89253	0,35046	1,43677	O108	1,07014	0,15359	1,31946
O51	0,76564	0,56575	1,38864	O109	1,20331	0,08659	1,26087
Al52	0,19486	0,7738	1,10218	O110	1,21397	0,36776	1,20487
Al53	0,30637	0,74246	0,79071	O111	1,11857	0,31468	1,3332
Ca54	0,24278	1,17899	0,76461	Ca112	0,60942	1,14666	0,52636
Ca55	0,45383	1,03017	0,68446	O113	0,257	1,16445	0,43673
Ca56	0,22345	1,07614	0,88456	O114	0,37224	1,11485	0,31787
O57	0,04785	0,99077	1,27108	O115	0,35729	0,66513	0,34565
O58	0,45889	0,66744	0,72081	O116	0,19976	0,85057	0,44673
Al117	1,12356	0,57291	0,7861	O158	0,93131	0,67603	1,62897
Al118	1,00413	0,65109	1,14923	O159	0,01288	0,83066	0,96529
Ca119	1,00884	0,0808	1,14029	O160	0,32828	1,30298	1,1045
Ca120	0,8361	0,2443	1,28872	O161	1,11686	0,1069	1,00687
Ca121	1,15878	0,27246	1,01487	O162	1,22633	0,5154	0,92954
O122	1,18266	0,42373	0,67756	O163	0,3018	0,55323	0,20383
O123	0,80144	0,68091	1,13005	O164	0,75998	1,16005	0,40686
O124	0,88801	0,20641	0,7358	O165	0,71741	0,1718	1,16046
O125	1,04895	0,33909	1,12757	O166	0,40796	1,24616	0,80226
O126	0,76695	0,4707	1,12395	O167	1,03998	0,5638	1,31738
Al127	0,3053	1,11909	1,0915	O168	0,06708	0,49524	0,59705
Al128	0,42464	1,08746	0,87754	O169	0,51762	1,18612	0,68519
Ca129	0,10614	0,72304	0,69157	O170	0,85682	0,12793	1,09267
Ca130	0,34499	0,91886	0,58121	O171	0,23472	0,78692	0,60309
Ca131	0,11039	0,9512	0,89455	O172	1,07531	0,83379	1,24734
O132	0,20455	0,94797	1,31947	O173	0,79042	0,32735	0,88225
O133	0,54892	0,89492	0,72553	O174	0,93399	0,56052	0,88582
O134	0,36001	0,72299	1,18927	O175	0,35031	0,43658	0,50445
O135	0,18585	0,87668	0,75277	O176	0,71235	0,89884	0,61264
O136	0,3853	0,91178	0,76874	O177	0,6523	0,48768	1,26349
Ca137	0,93134	0,63927	1,42557	O178	0,96502	0,93983	1,39653
O138	1,18602	0,38171	1,50146	O179	0,36818	0,77888	1,01765
O139	0,92752	0,54636	1,70283	O180	0,60235	1,12334	1,02104
O140	0,70006	0,28292	1,48865	O181	0,79424	0,7138	1,47342
O141	0,9649	0,36666	1,2741	O182	0,24442	0,66729	0,94459
Ca142	0,1408	0,7797	0,88154	O183	0,94631	0,29063	0,909
O143	-0,01021	1,15443	0,60627	O184	0,89094	1,05449	0,47979
O144	-0,20934	1,13098	0,58099	O185	0,41821	0,66012	0,52477
O145	0,09639	1,00505	0,73458	O186	1,07266	0,65236	0,96585
O146	0,34624	1,13379	0,64443	O187	0,46215	1,01592	1,04493
Al147	0,51344	0,52616	1,60639	O188	0,38638	0,27889	1,43932
Al148	0,61598	0,3319	1,12403	O179	0,36818	0,77888	1,01765
Ca149	1,08435	0,63156	1,51802	O180	0,60235	1,12334	1,02104
Ca150	0,84702	0,58732	1,2481	O181	0,79424	0,7138	1,47342
Ca151	0,82902	0,40702	1,60056	O182	0,24442	0,66729	0,94459
O152	0,43102	0,53854	1,3946	O183	0,94631	0,29063	0,909

Окончание табл. 4

Элемент	x	y	z	Элемент	x	y	z
O153	0,77326	0,59171	0,96522	O184	0,89094	1,05449	0,47979
O154	0,52629	0,70636	1,41705	O185	0,41821	0,66012	0,52477
O155	0,8963	0,48461	1,35264	O186	1,07266	0,65236	0,96585
O156	0,66215	0,42284	0,94348	O187	0,46215	1,01592	1,04493
O157	0,52294	0,2834	1,5608	O188	0,38638	0,27889	1,43932

Приведенные в табл. 4 данные представляют собой интерес для расчетов и моделирования структурных соединений и других видов алюминатов, не рассмотренных в данной работе.

Заключение

В работе проведен детальный анализ количественного содержания соединений в минерале СА на основе метода Ритвельда. Доля объясненной интегральной интенсивности на теоретической дифрактограмме является высокой относительно экспериментальной дифрактограммы и достигает значений 99,6%. Установлено, что модельное соединение моноалюмината кальция CaOAl_2O_3 является очень стабильным с энергией смешения равной $-16214,1$ эВ. Это соединение вносит основной вклад в интегральную интенсивность на дифрактограмме от минерала СА. Расчеты из первых принципов и уточнение параметров методом Ритвельда позволили определить параметры элементарной ячейки и распределение атомов в соединении CaOAl_2O_3 .

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Тейлор, Х.* Химия цемента / Х. Тейлор; [пер. с англ.]. – М. : МИР, 1996. – 560 с.
2. *Full phase analyses of Portland clincer by penetrating synchrotron powder diffraction* / A. Torre, A. Cabeza, A. Calventa, S. Bruque, M. Aranda // *Anal. Chem.* – 2001. – М. 73. – № 2. – Р. 151–156.
3. *Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении* / А.А. Клопотов, Ю.А. Абзаев, А.И. Потекаев, О.Г. Волокитин. – Томск : ТГАСУ, 2012. – 275 с.
4. *Особенности структурно-фазового состояния моноалюмината кальция* / Ю.А. Абзаев, Ю.С. Саркисов, М.В. Федорищева, Д.А. Афанасьев, А.А. Клопотов, В.Д. Клопотов // *Труды 16 Международной конференции «Порядок, беспорядок и свойства оксидов».* – 2013. – Т. 1. – Ростов-на-Дону ; Туапсе, Россия. – С. 180–183.
5. *Полнопрофильный рентгеноструктурный анализ клинкерного минерала С4АФ* / Ю.А. Абзаев, Ю.С. Саркисов, А.А. Клопотов, В.Д. Клопотов, Д.А. Афанасьев // *Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета.* – 2012. – № 6. – С. 200–209.
6. Условия доступа : www.crystallography.net
7. *Абзаев, Ю.А.* Первопринципные расчеты концентрационной зависимости упругих параметров в монокристаллах $\text{Ni}_3(\text{Ge}_{1-x}\text{Al}_x)$ / Ю.А. Абзаев, М.Д. Старостенков, А.А. Клопотов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* – 2014. – Т. 11. – № 1. – С. 56–62.
8. *Whitfield, P.S.* Quantitative Rietveld analyses of the amorphous content in cements and clincers / P.S. Whitfield // *Journal of Material Science.* – 2003. – V. 38. – № 21. – P. 4415–4421.
9. *Dai, W.* Molecular dynamics simulation on structure and characteristics of cement hydration products / W. Dai, P. Hu // *Journal of software.* – 2011. – V. 6. – № 11. – P. 2184–2188.

REFERENCES

1. *Taylor H.* Cement chemistry. Moscow : Mir, 1996. 560 p. (transl. from Engl.)
2. *Torre A., Cabeza A., Calventa A., Bruque S., Aranda M.* Full phase analyses of Portland clinker by penetrating synchrotron powder diffraction. *Anal. Chem.* 2001. No. 2. Pp. 151–156.
3. *Klopotov A.A., Abzaev Yu.A., Potekaev A.I., Volokitin O.G.* Osnovy rentgenostrukturnogo analiza v materialovedenii [Principles of X-ray diffraction analysis in material science]. Tomsk : TSUAB Publishing House. 2012. 275 p. (rus)
4. *Abzaev Yu.A., Sarkisov Yu.S., Fedorishcheva M.V., Afanas'ev D.A., Klopotov A.A., Klopotov V.D.* Osobennosti strukturno-fazovogo sostoyaniya monoaluminata kal'tsiya [Structural-phase state of calcium monoaluminate]. *Proc. 16th Int. Sci. Conf. 'Poryadok, bespor-yadok i svoystva oksidov* [Order, disorder, and properties of oxides] 2013. V.1. Rostov-on-Don, Pp. 180–183. (rus)
5. *Abzaev Yu.A., Sarkisov Yu.S., Klopotov A.A., Klopotov V.D., Afanas'ev D.A.* Polnoprofil'nyi rentgenostrukturnyi analiz klinkernogo minerala C4AF [X-ray diffraction analysis of C4AF clinker mineral]. *Vestnik of Tomsk State University of Architecture and Building.* 2012. No. 6. Pp. 200–209. (rus)
6. *Information on* www.crystallography.net
7. *Abzaev Yu.A., Starostenkov M.D., Klopotov A.A.* Pervoprintsipnye raschety kontsentratsionnoi zavisimosti uprugikh parametrov v monokristallakh $Ni_3(Ge_{1-x}, Al_x)$ [*Ab-initio* calculations of concentration dependences of elastic parameters in monocrystals $Ni_3(Ge_{1-x}, Al_x)$]. *Basic Problems of Material Science.* 2014. No. 1. Pp. 56–62. (rus)
8. *Whitfield P.S.* Quantitative Rietveld analyses of the amorphous content in cements and clinkers. *J. Material Science.* 2003. No. 21. Pp. 4415–4421.
9. *Dai W., Hu P.* Molecular dynamics simulation on structure and characteristics of cement hydration products. *Journal of Software,* 2011. No. 11. Pp. 2184–2188.