



**ПРОТОКОЛ ИЗМЕРЕНИЙ**  
**ПОРОШКОВЫХ ОБРАЗЦОВ**  
**НА НАСТОЛЬНОМ ДИФРАКТОМЕТРЕ КОЛИБРИ**

Санкт-Петербург

2024 г.

## **1. Цель измерений**

Проведение рентгенофазового анализа поликомпонентных порошковых образцов клинкера и цемента на настольном дифрактометре Колибри производства АО «ИЦ «Буревестник» для демонстрации возможностей оборудования и аналитического программного обеспечения.

## **2. Объект измерений**

Порошковые образцы в количестве 3 штук, в т.ч. 1 обр. клинкера и 2 обр. цемента.

## **3. Время и место проведения измерений**

Измерения образцов проводились в лаборатории РДиМ АО «ИЦ Буревестник» в период с 21 по 23 октября 2024 года.

## **4. Аппаратура, применявшаяся для измерений**

### **4.1. Настольный дифрактометр Колибри**

4.1.1. Рентгеновская трубка 0.6 БСВ-46 Си.

4.1.2. Держатель образцов с вращением

4.1.3. Система быстрой регистрации с ПЧД Mythen 2R 1D

## **5. Методика проведения РД измерений и анализа**

### **5.1. Пробоподготовка**

5.1.1 Порошковые пробы запрессовывали в кварцевые кюветы с лункой диаметром 28 мм и глубиной 2 мм. (рис. 1). Поверхность образца выравнивали.

5.1.2 Условия измерения образцов на дифрактометре

5.1.1. Высоковольтный режим работы трубки – 40 кВ, 10 мА;

5.1.2. Метод сканирования  $\Theta$ - $\Theta$ ;

5.1.3. Режим сканирования дискретный;

5.1.4. Диапазон сканирования  $2\Theta$  5-70°;

5.1.5. Шаг сканирования 0,1°;

5.1.6. Экспозиция 4 с в точке;

5.1.7. Количество активных каналов (стрипов) детектора - 600;

5.1.8. Вращение образцов в собственной плоскости – включено;

5.1.9. Время измерения – 90 мин.



Рис. 1. Порошковые пробы в кварцевых кюветах, подготовленные к измерению.

## 5.2. Сравнение, обработка и анализ измеренных данных

5.2.1. Рентгенограммы, полученные в цифровом виде, сравнивали, обрабатывали и анализировали в программном комплексе КДА (разработка АО «ИЦ «Буревестник»). При обработке дифрактограмм определяли степень их кристалличности (содержание аморфной фазы).

5.2.2. С помощью встроенной картотеки был проведена диагностика минеральных компонентов и предварительно оценено их содержание, т.е. осуществлен качественный и полуколичественный фазовый анализ образцов методом корундовых чисел (RIR). Данный метод оценки не позволяет учитывать наложений рефлексов от различных минералов, а также преимущественную ориентацию кристаллитов (текстуру), что приводит к существенным ошибкам в результатах анализа.

5.2.3. Количественный фазовый анализ был проведен полнопрофильным методом Ритвельда. В качестве исходных данных брали файлы формата CIF из базы структурных данных COD. При анализе уточняли параметры элементарной ячейки и профильные функции для каждой фазы, а также коэффициент текстуры для гипса.

5.3. Результаты проведенных исследований фазового состава образцов приведены в Таблице 1 и проиллюстрированы рисунками и диаграммами в Приложениях А-В.

## 6. Результаты и выводы

6.1. Проведены измерения 3-х порошковых проб на настольном дифрактометре Колибри. Полученные рентгенограммы демонстрируют высокое угловое разрешение, значительные интенсивности

дифракционных максимумов и линейный фон, в том числе в ближних углах, что обеспечивает надежную обработку и достоверный анализ данных.

- 6.2. Были проидентифицированы основные и примесные компоненты смесей, а также аморфная составляющая.
- 6.3. Все образцы являются поликомпонентными смесями кристаллических фаз, состоящими из 10-12 компонентов. Минеральный состав образцов приведен в таблице 1 и в протоколах Приложения В.
- 6.4. При анализе клинкера задавали его основные компоненты (алит, белит, браунмиллерит и алюминит кальция), при этом включали две различные структурные модификации алита (моноклинную и триклинную) и две структурные модификации алюмината кальция (кубическую и ромбическую) для уточнения их соотношения в образцах. Из примесных компонентов задавали свободную известь, кварц, майенит, и аркантит.
- 6.5. При анализе цементов к основным компонентам клинкера добавляли сульфаты кальция (гипс, бассанит и ангидрит). Из примесных компонентов задавали свободную известь, кварц и кальциолангбейнит.
- 6.6. Исследованные образцы цементов существенно отличаются по содержанию гипса, бассанита и кварца, но близки по содержанию белита, браунмиллерита и алюмината кальция. Суммарное содержание алита составляет около 60 масс. % и представлено обеими модификациями в близких концентрациях. Алюминат кальция представлен ромбической модификацией. Свободная известь и кальциолангбейнит обнаружены в следовых количествах, ангидрит не диагностирован.
- 6.7. В клинкере суммарное содержание алита составляет более 70 масс. % и представлено обеими модификациями в близких концентрациях. Алюминат кальция представлен ромбической модификацией. Обнаружено значимое содержание майенита (около 5 масс. %), кварц и аркантит не обнаружены. Свободная известь диагностирована в следовых количествах.
- 6.8. Таким образом, настольный дифрактометр Колибри, оснащенный линейным ПЧД, в сочетании с аналитическим ПО позволяет в реальное время достоверно проидентифицировать и количественно оценить не только основные компоненты многокомпонентных смесей, но и микропримеси в концентрациях  $< 1$  масс. %.

Таблица 1

№ п.п.	Образец	Описание образца	Минеральный состав		Концентрация, масс. %	Аморфная фаза, %
			Название	Хим. состав		
1	Клинкер	Светло-серый порошок	Алит С3S (мон.) Алит С3S (трикл.) Белит (ларнит) С2S Алюминат С3А (ромб.) Алюминат С3А (куб.) Браунмиллерит С4АF Кварц Свободная известь Майенит Арканит	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ca <sub>2</sub> AlFeO <sub>5</sub> SiO <sub>2</sub> CaO Al <sub>14</sub> Ca <sub>12</sub> O <sub>33</sub> K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40.4 30.4 5.9 4.4 0.2 13.8 0.0 0.2 4.8 0.0	14
2	Цемент - I	Темно-серый порошок	Алит С3S (мон.) Алит С3S (трикл.) Белит (ларнит) С2S Алюминат С3А (ромб.) Алюминат С3А (куб.) Браунмиллерит С4АF Гипс Бассанит Ангидрит Кварц Свободная известь Кальциолангбейнит	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ca <sub>2</sub> AlFeO <sub>5</sub> CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O CaSO <sub>4</sub> *0.5H <sub>2</sub> O CaSO <sub>4</sub> SiO <sub>2</sub> CaO K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	28.1 34.8 7.8 4.9 0.0 13.6 4.2 3.7 0.0 2.6 0.0 0.3	16
3	Цемент - II	Темно-серый порошок	Алит С3S (мон.) Алит С3S (трикл.) Белит (ларнит) С2S Алюминат С3А (ромб.) Алюминат С3А (куб.) Браунмиллерит С4АF Гипс Бассанит Ангидрит Кварц Свободная известь Кальциолангбейнит	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub> Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ca <sub>2</sub> AlFeO <sub>5</sub> CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O CaSO <sub>4</sub> *0.5H <sub>2</sub> O CaSO <sub>4</sub> SiO <sub>2</sub> CaO K <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	27.0 30.6 7.4 3.6 0.2 12.5 10.9 1.6 0.0 5.8 0.2 0.2	17

# ПРИЛОЖЕНИЕ А

## Экспериментальные данные

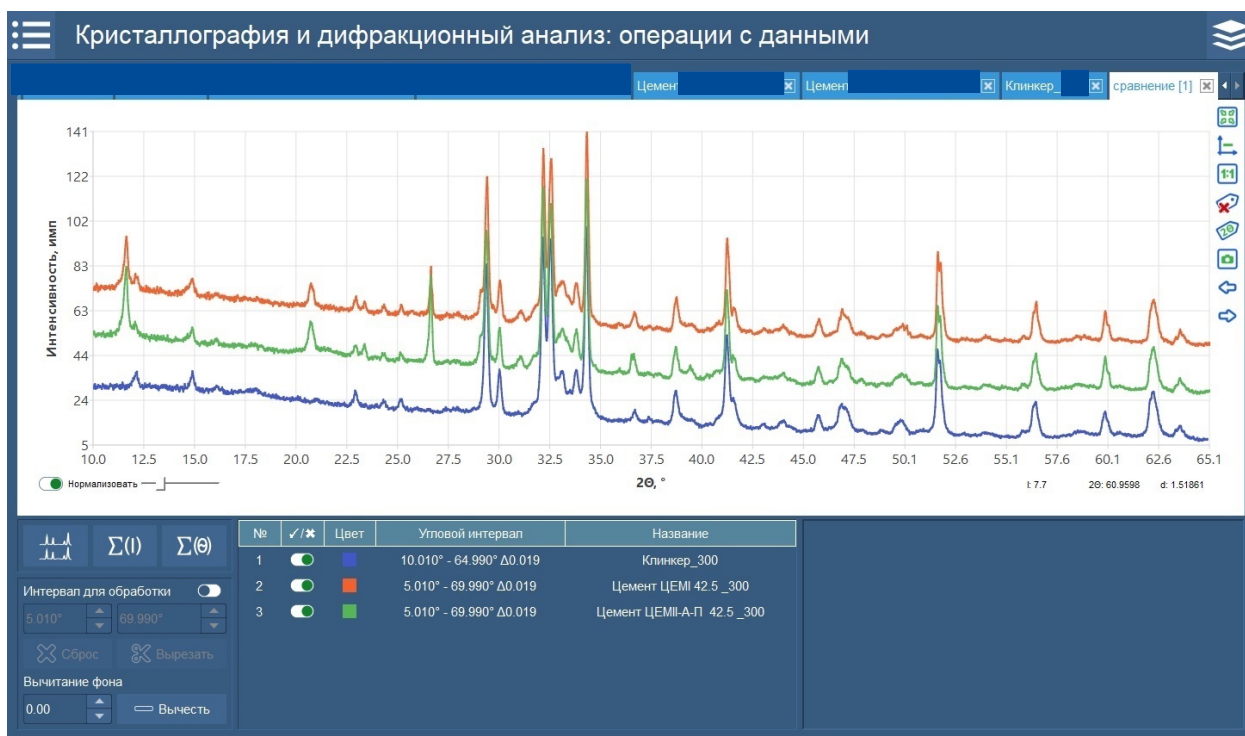


Рисунок А-1 – Измеренные рентгенограммы образцов в области углов  $2\theta$  от 10 до 65 град.



Рисунок А-2 – Сравнение рентгенограмм образцов цемента. Основная разница наблюдается в интенсивностях рефлексов гипса (Gy) и кварца (Qu).

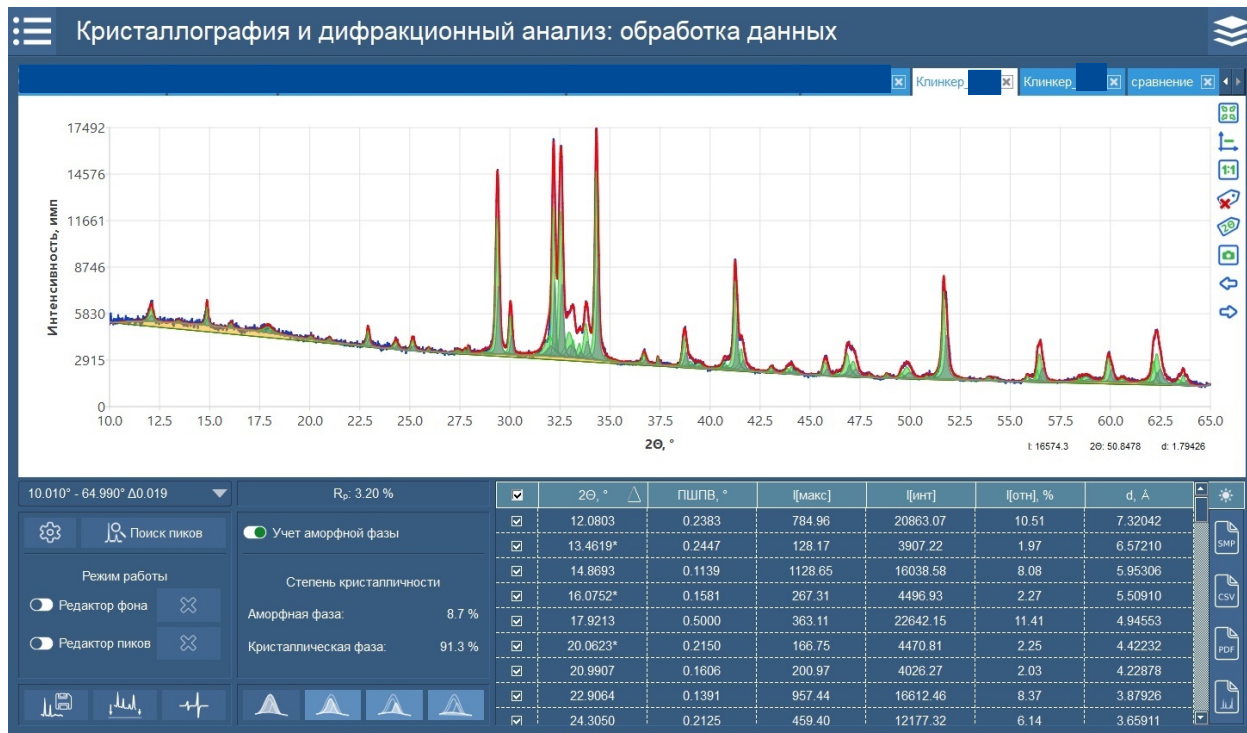


Рисунок А-3 – Пример обработки рентгенограммы клинкера с расчетом содержания аморфной фазы

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

### Качественный и полуколичественный фазовый анализ методом RIR по встроенной картотеке порошковых стандартов

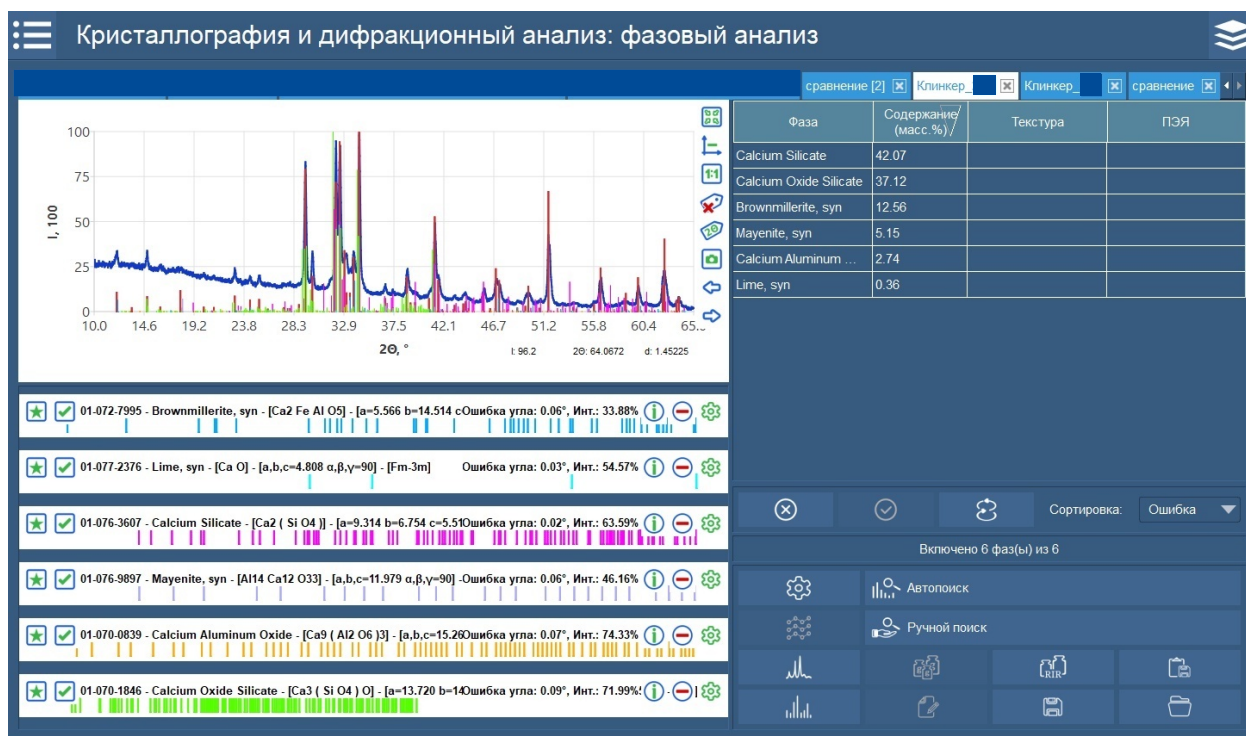
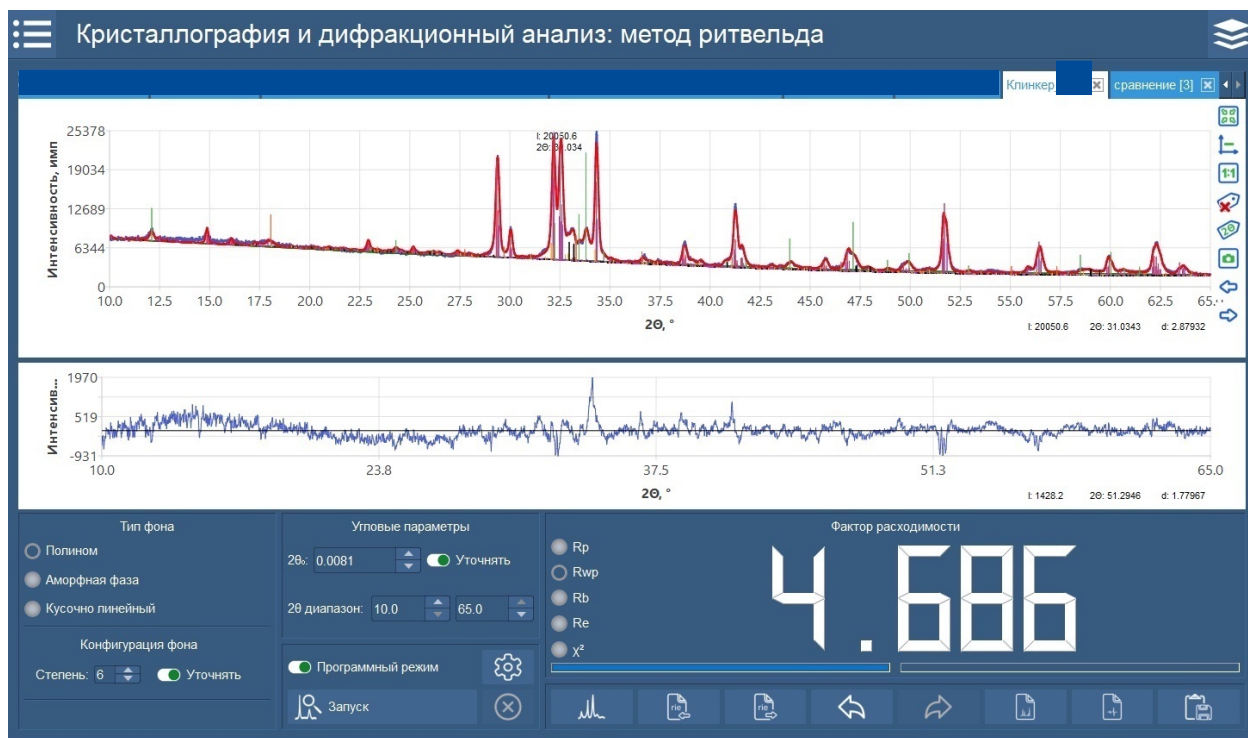


Рисунок Б-1 – Диагностика и предварительная оценка концентраций минеральных компонентов в образце клинкера

## ПРИЛОЖЕНИЕ В

### Количественный фазовый анализ полнопрофильным методом Ритвельда



Уточняемые параметры

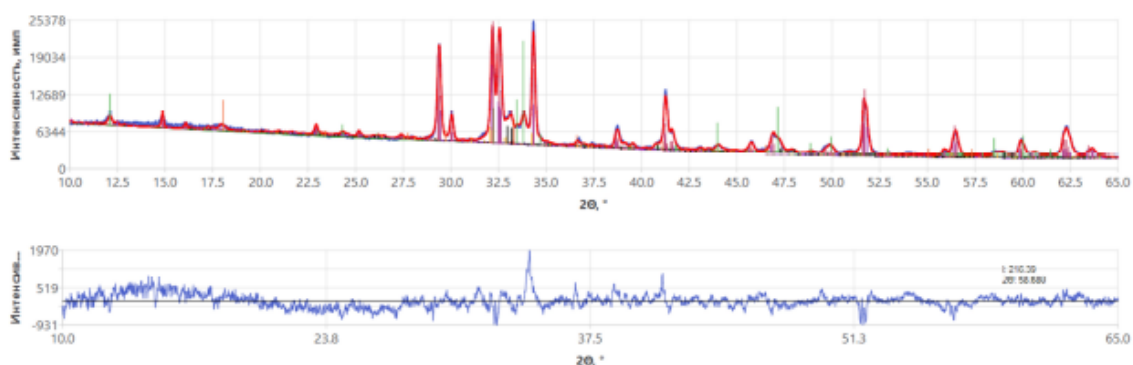
Выбор и редактирование параметров для уточнения

Фаза	Содержание (масс.%)	a	b	c	α	β	γ	Асим	ЛГ	U	V	W	Текстура
CA3AL06	0.15	15.2919	15.2919	15.2919	90.00	90.00	90.00	-4.59	1.00	13.192	-0.812	0.343	
brownmillerite AlFe	13.75	5.5479	14.5961	5.3518	90.00	90.00	90.00	-0.01	1.00	24.082	4.392	5.431	
AlRe	30.39	11.6436	14.1448	13.6344	104.85	94.77	90.09	-0.15	0.21	9.516	-7.242	3.549	
belite_new	5.93	5.5186	6.7510	9.3102	90.00	94.30	90.00	-0.11	0.74	29.201	-0.444	0.951	
ALITE	40.42	12.2297	7.0777	9.2824	90.00	116.16	90.00	-0.12	1.00	22.493	-2.069	0.992	
C3A ortho	4.40	10.8580	10.8580	15.1477	90.00	90.00	89.94	-1.25	0.00	34.247	12.722	1.908	
quartz1	0.00	4.9112	4.9112	5.4117	90.00	90.00	120.00	-0.02	0.06	0.687	0.687	1.361	
CAO_1	0.16	4.7298	4.7298	4.7298	90.00	90.00	90.00	0.35	1.00	9.332	0.000	0.063	
mayerite	4.79	12.0171	12.0171	12.0171	90.00	90.00	90.00	-0.08	1.00	0.000	15.466	21.257	
k2so4	0.00	5.7704	10.0712	7.4776	90.00	90.00	90.00	0.00	0.60	0.000	0.000	5.000	

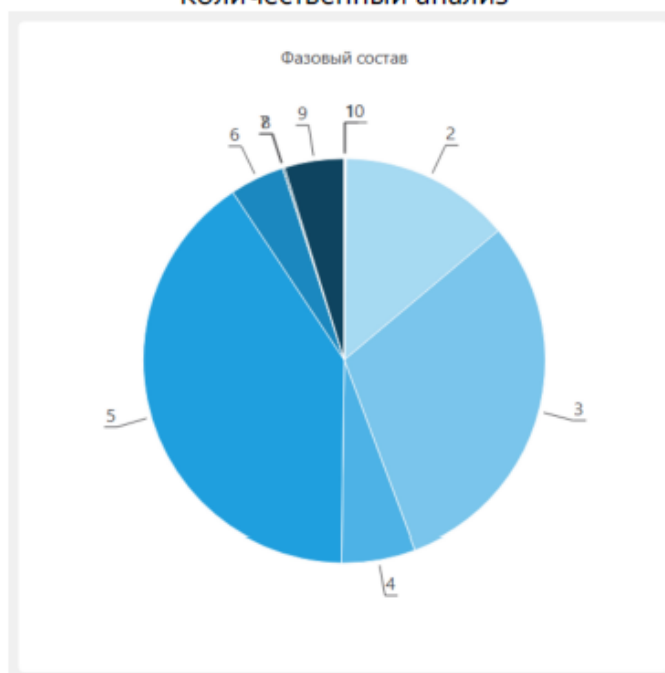
Рисунок В-1 Количественный анализ на примере образца клинкера

## Протокол уточнения методом Ритвельда

Моделирование рентгенограммы с разностной кривой (Rwp, %: 4.69)



### Количественный анализ



### Уточненные параметры

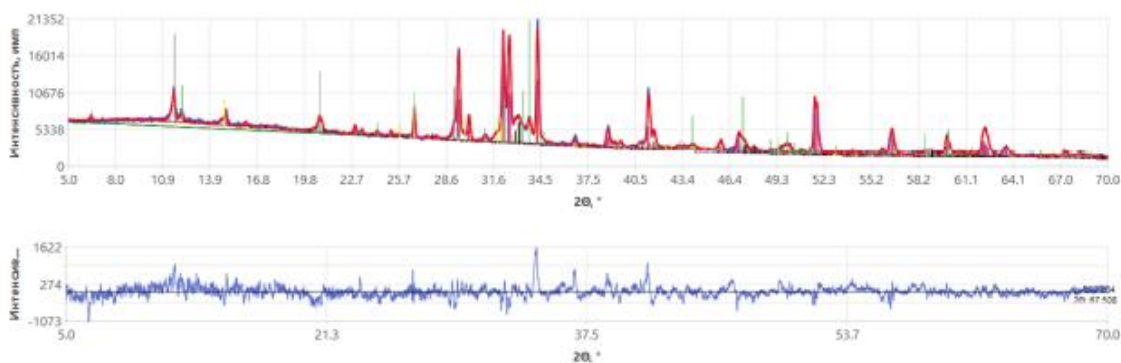
Аморфная фаза = 13.9354 %

№	Фаза	Содержание (масс.%)	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Текстура
1	CA3ALO6	0.15	15.292	15.292	15.292	90	90	90	
2	brownmillerite AlFe	13.75	5.548	14.596	5.352	90	90	90	
3	Alite	30.39	11.644	14.145	13.634	104.85	94.77	90.09	
4	belite_new	5.93	5.519	6.751	9.310	90	94.30	90	
5	ALITE	40.42	12.230	7.078	9.282	90	116.16	90	
6	C3A ortho	4.40	10.858	10.858	15.148	90	90	89.94	
7	quartz1	traces	4.911	4.911	5.412	90	90	120	
8	CAO_1	0.16	4.730	4.730	4.730	90	90	90	
9	mayenite	4.79	12.017	12.017	12.017	90	90	90	
10	k2so4	traces	5.770	10.071	7.478	90	90	90	

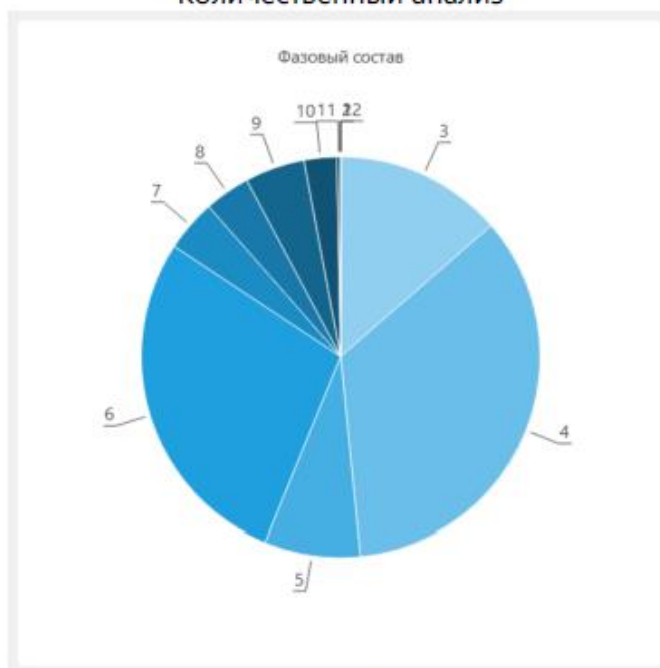
Протокол количественного анализа методом Ритвельда для клинкера

## Протокол уточнения методом Ритвельда

### Моделирование рентгенограммы с разностной кривой (Rwp, %: 4.50)



### Количественный анализ



### Уточненные параметры

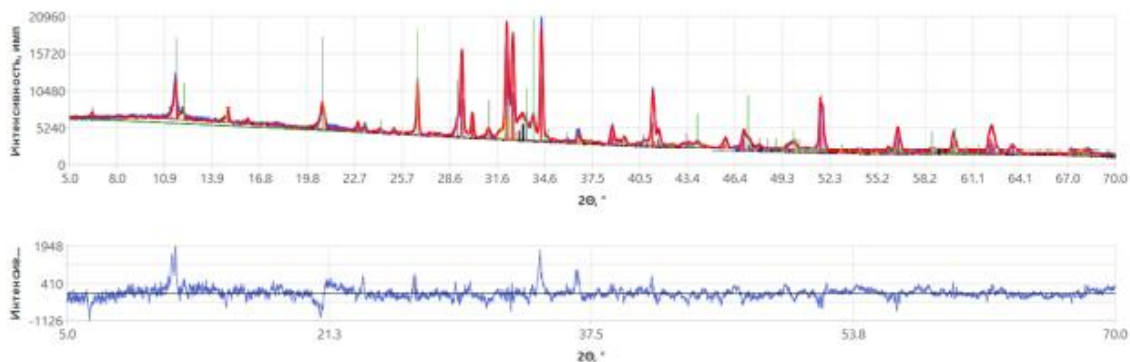
Аморфная фаза = 16.0678 %

№	Фаза	Содержание (масс.%)	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Текстура
1	Anhydrite	traces	6.991	6.996	6.238	90	90	90	
2	CA3ALO6	traces	15.312	15.312	15.312	90	90	90	
3	brownmillerite AlFe	13.59	5.539	14.586	5.354	90	90	90	
4	Alite	34.81	11.642	14.142	13.632	104.85	94.80	90.09	
5	belite_new	7.76	5.518	6.750	9.315	90	94.27	90	
6	ALITE	28.10	12.223	7.075	9.279	90	116.18	90	
7	gypsum	4.21	6.296	15.179	6.526	90	127.42	90	(0 1 0):0.69
8	bassanite	3.69	6.920	6.920	6.348	90	90	120	
9	C3A ortho	4.86	10.859	10.856	15.167	90	90	89.88	
10	quartz1	2.64	4.912	4.912	5.410	90	90	120	
11	calciolangbeinite	0.31	10.161	10.161	10.161	90	90	90	
12	CAO_1	traces	4.805	4.805	4.805	90	90	90	

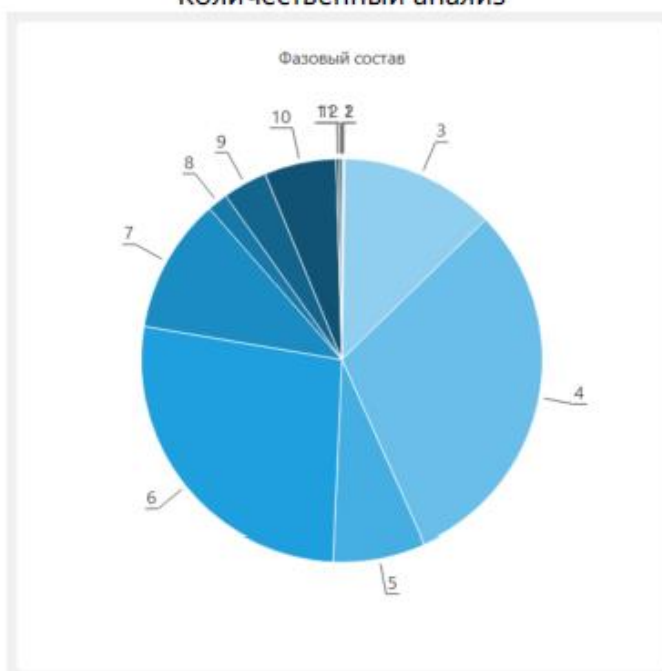
Протокол количественного анализа методом Ритвельда для образца цемента-I

## Протокол уточнения методом Ритвельда

### Моделирование рентгенограммы с разностной кривой (Rwp, %: 5.04)



### Количественный анализ



### Уточненные параметры

Аморфная фаза = 17.3456 %

№	Фаза	Содержание (масс.%)	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	Текстура
1	Anhydrite	traces	6.991	6.996	6.238	90	90	90	
2	CA3ALO6	0.24	15.275	15.275	15.275	90	90	90	
3	brownmillerite AlFe	12.48	5.536	14.578	5.354	90	90	90	
4	Alite	30.56	11.645	14.144	13.631	104.85	94.80	90.08	
5	belite_new	7.41	5.527	6.760	9.301	90	94.23	90	
6	ALITE	26.96	12.227	7.074	9.280	90	116.17	90	
7	gypsum	10.88	6.287	15.182	6.522	90	127.40	90	(0 1 0):0.80
8	bassanite	1.64	6.924	6.924	6.361	90	90	120	
9	C3A ortho	3.58	10.855	10.850	15.164	90	90	89.82	
10	quartz1	5.79	4.911	4.911	5.410	90	90	120	
11	calciolangbeinite	0.24	10.180	10.180	10.180	90	90	90	
12	CAO_1	0.21	4.799	4.799	4.799	90	90	90	

Протокол количественного анализа методом Ритвельда для образца цемента-II