

Избранные главы фундаментальной химии

Лекция 1

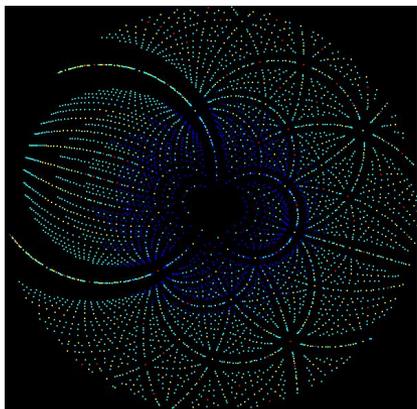
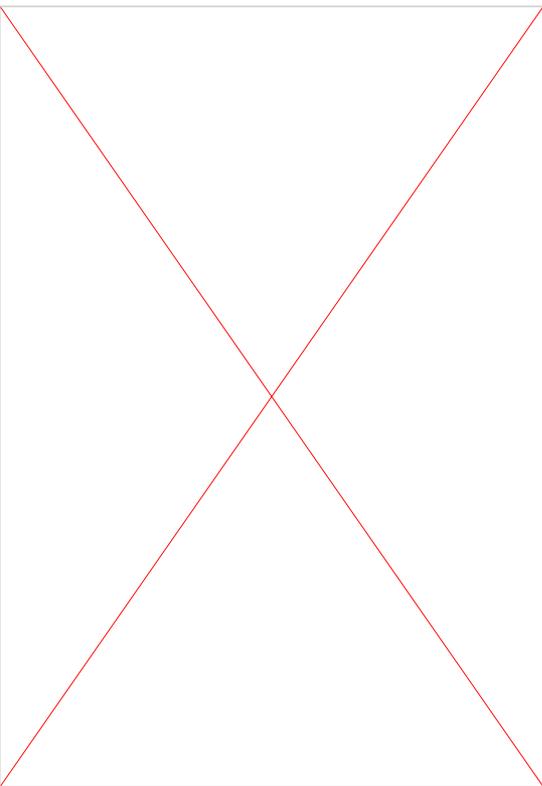
РЕНТГЕНОВСКАЯ ДИФРАКЦИЯ – УНИКАЛЬНЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИИ

XRD является неразрушающим методом

Некоторые применения X-Ray Diffraction:

1. Определение кристалличности или аморфности вещества
2. Определение структуры кристаллов
3. Определение электронного распределения в кристаллах
4. Определение ориентации монокристалла
5. Определение текстуры зернистых материалов
6. Измерение блоков когерентного рассеяния и микродеформаций

Макс фон Лауэ



Рентгеновские лучи

X-RAY

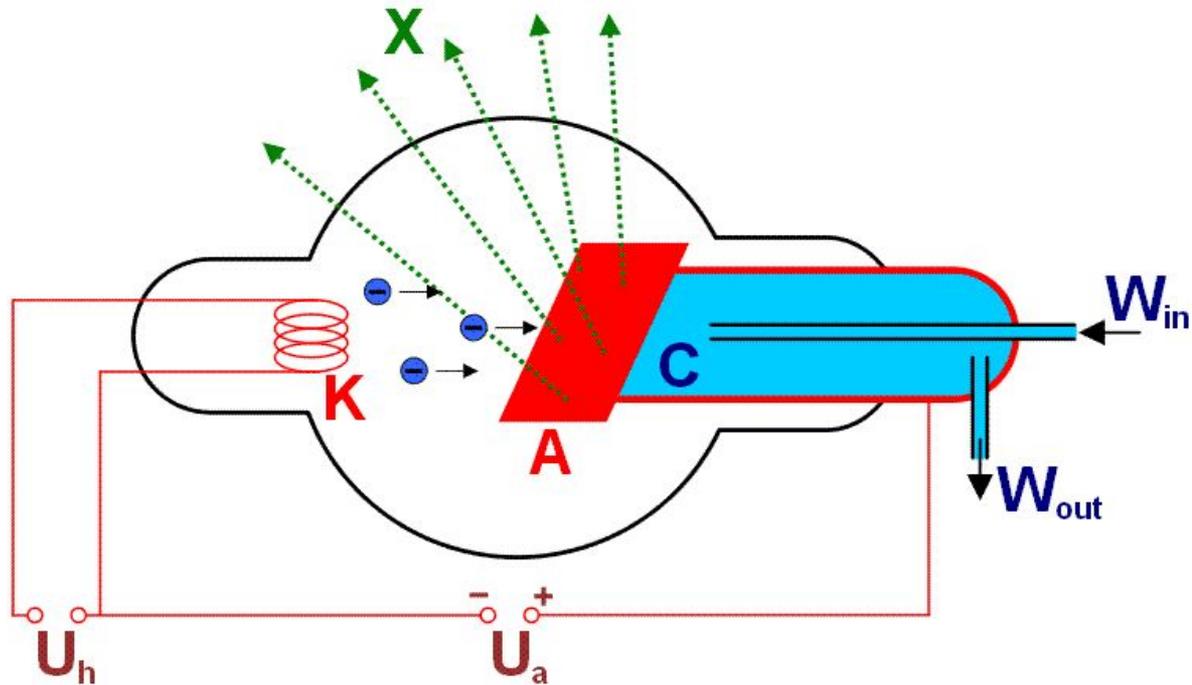
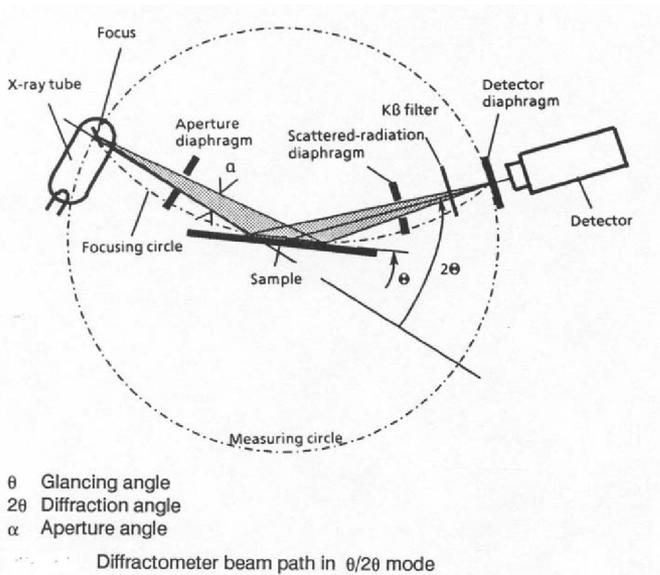
Брэгги отец и сын

Рентген



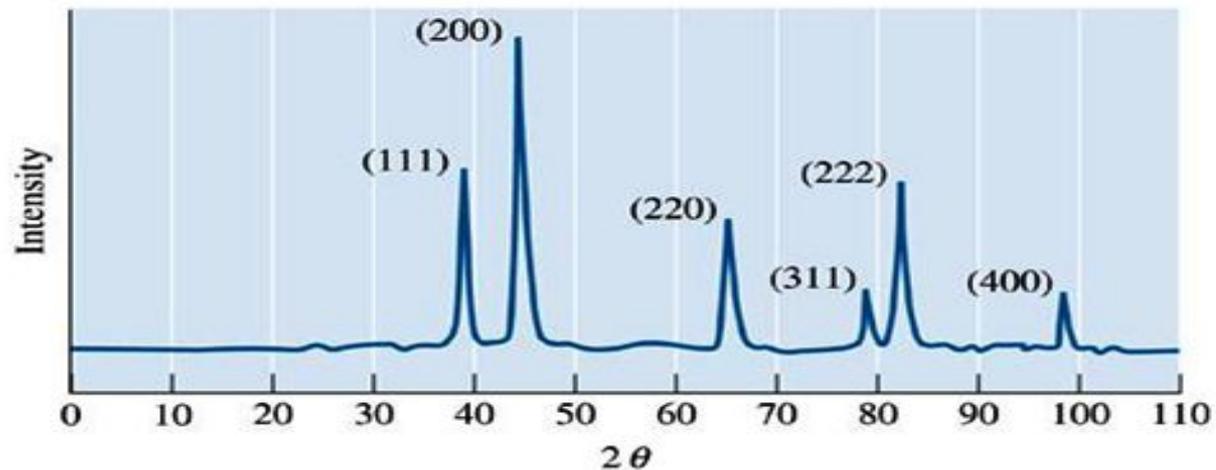
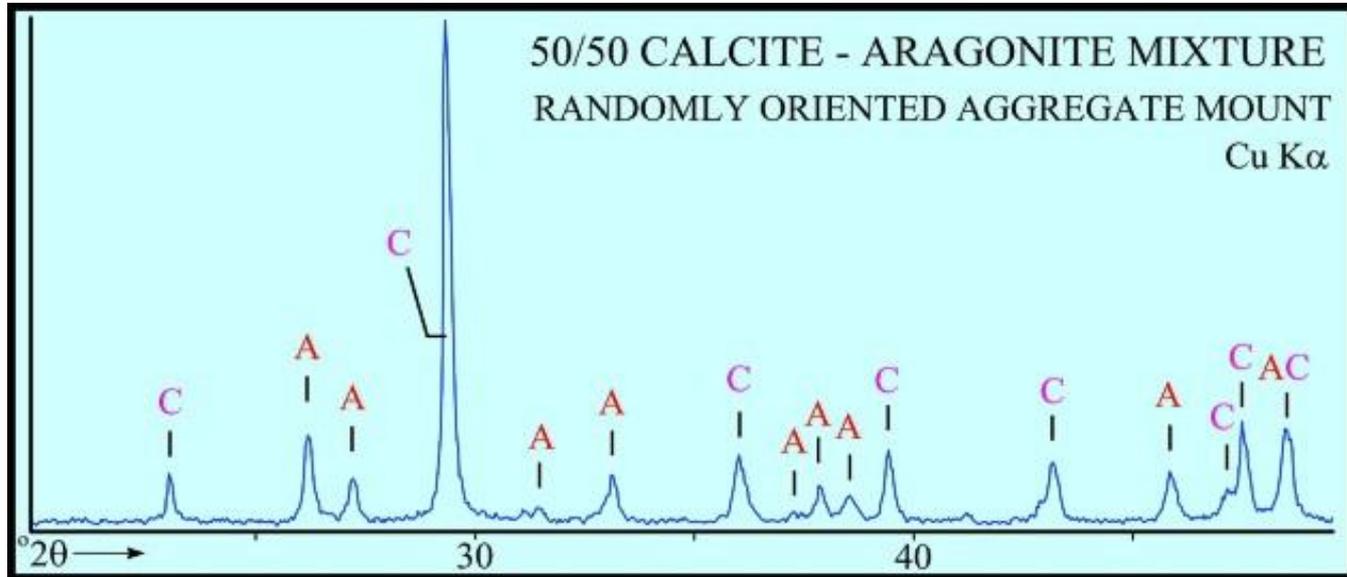
$$2d\sin\theta = n\lambda$$

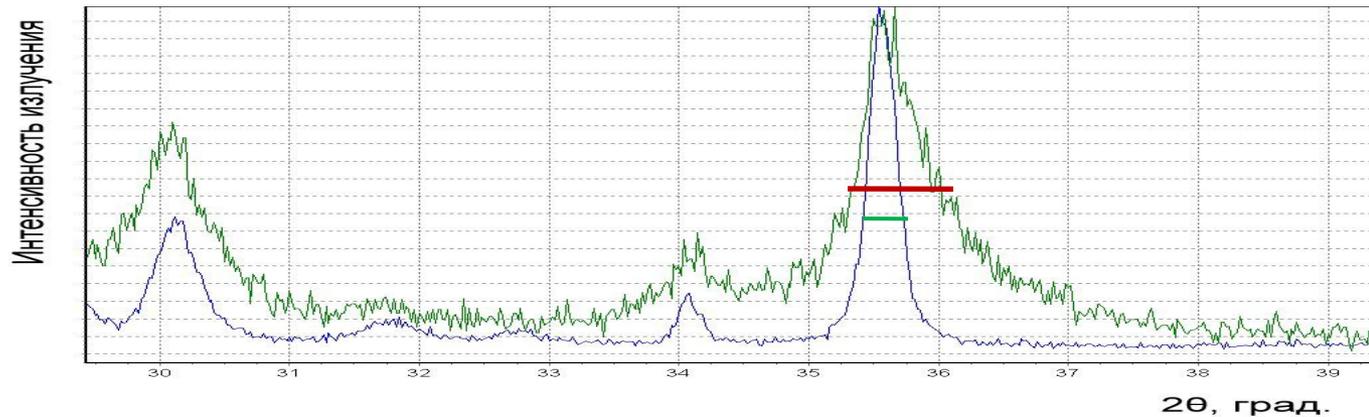
Рентгеновская трубка



Порошковая дифрактометрия

Фазовый анализ

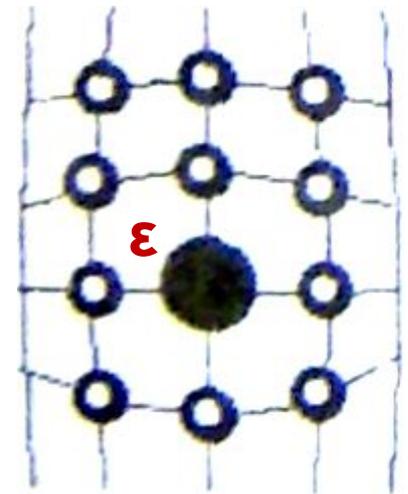
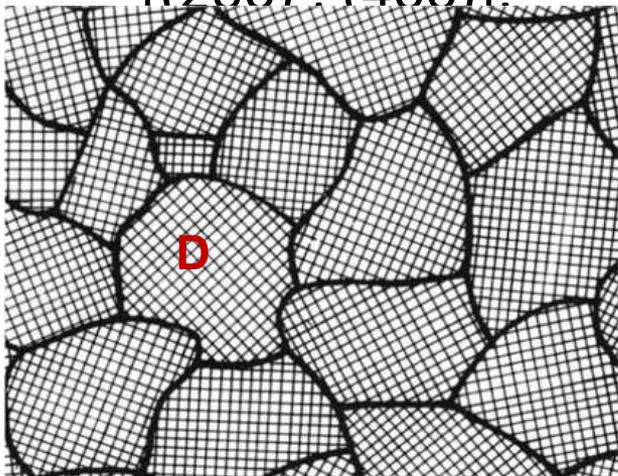




- Ширина линий – важнейший параметр, получаемый из рентгеновского дифракционного эксперимента. При анализе ширины линий различают инструментальное уширение – величину, определяемую характеристиками дифрактометра, а также физическое уширение, которое обусловлено особенностями рассеяния рентгеновских лучей на испытуемом образце

$$\beta(2\theta) = \lambda / (\langle D \rangle \cos(\theta)) + 4\varepsilon \operatorname{tg}(\theta)$$

- Принципиальная возможность разделения эффектов мелкодисперсности (влияния размеров кристаллитов) и микронапряжений основана на различной их зависимости от величины угла дифракции. Поэтому изучение этих эффектов должно проводиться минимум для двух порядков отражения от одной и той же кристаллографической плоскости. Можно использовать системы плоскостей вида: [(111), (222)] и [(200), (400)]

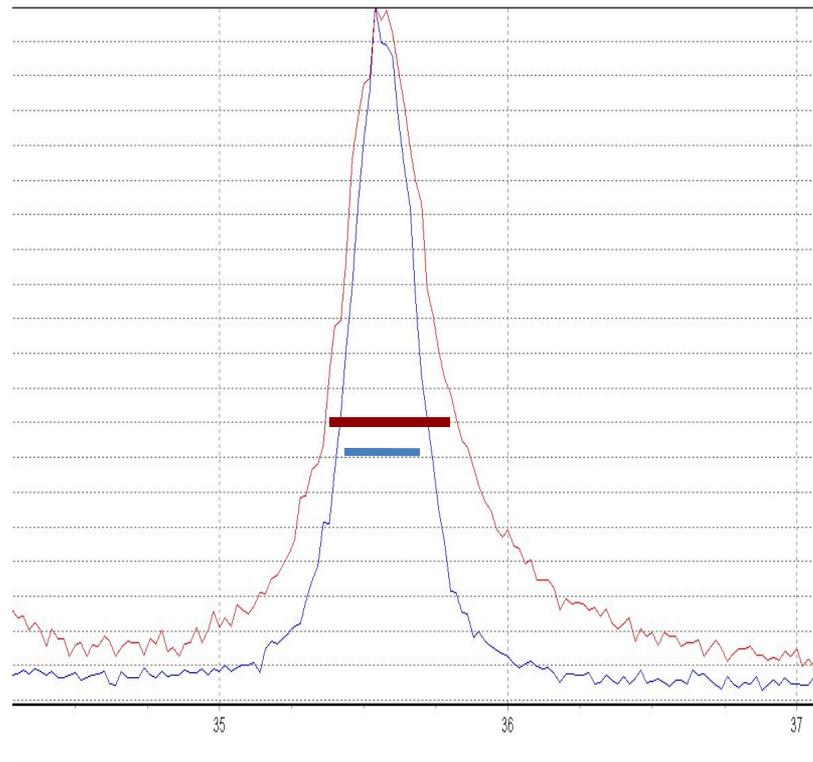


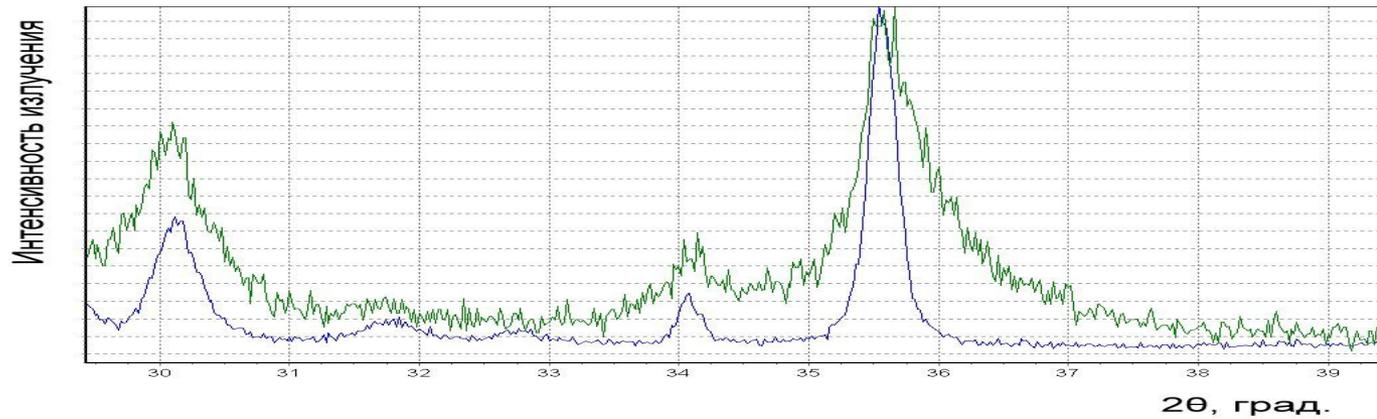
$$\beta(2\theta) = \lambda / (\langle D \rangle \cos(\theta)) + 4\varepsilon \operatorname{tg}(\theta)$$

- $\beta_{\text{физ}}(2\theta) = \beta_{\text{э}}(2\theta) - \beta_{\text{и}}(2\theta)$

- $\beta_{\text{э}}(2\theta)$ – **экспериментальная ширина**

- $\beta_{\text{и}}(2\theta)$ – инструментальная ширина

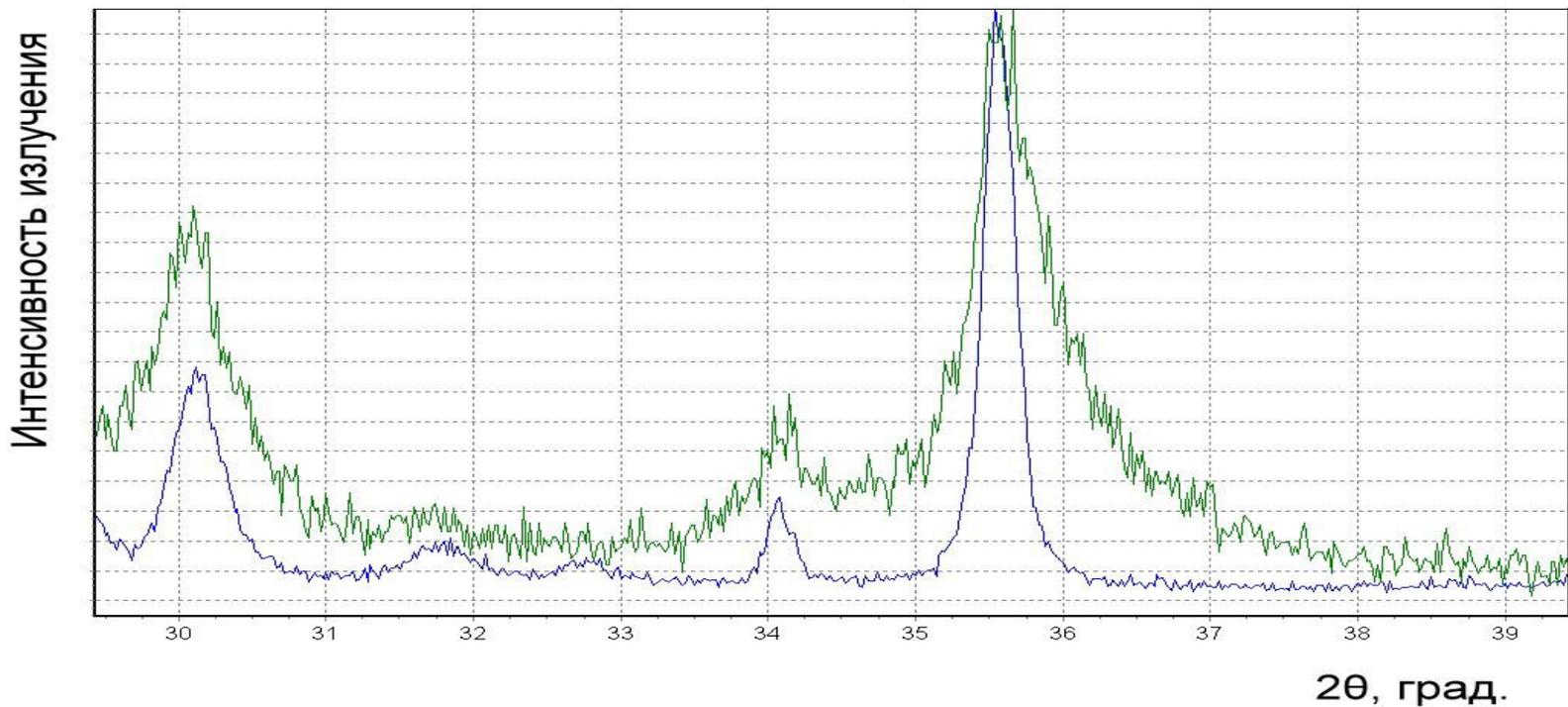




- Существенное изменение ширины линий в результате механической обработки указывает на наличие в образцах физического уширения. К заметному изменению уширения линий может привести достаточно малый размер блоков $\langle D \rangle$, а также наличие в образце микродеформаций ϵ (т.е. присутствие внутри частиц областей с вариацией периода решетки). Для изучения физического уширения необходимо исключить инструментальное уширение.

Измерение блоков когерентного рассеяния и микродеформаций

$$\beta(2\theta) = \lambda / (\langle D \rangle \cos(\theta)) + 4\varepsilon \operatorname{tg}(\theta)$$



- В настоящее время рентгеновский дифракционный анализ остается самым доступным методом структурного анализа, позволяющим получать детальную информацию о структуре материалов. Рентгеновский анализ образцов, подвергнутых интенсивным механическим воздействиям, проводится сравнением структурных характеристик исходных и механически обработанных образцов. Строя зависимость структурных характеристик (параметров решетки, ширины линий, микродеформаций, размеров блоков) от продолжительности механической обработки, температуры отжига и от любых других физических величин, можно получить важную информацию о структурно-химических превращениях в материалах.

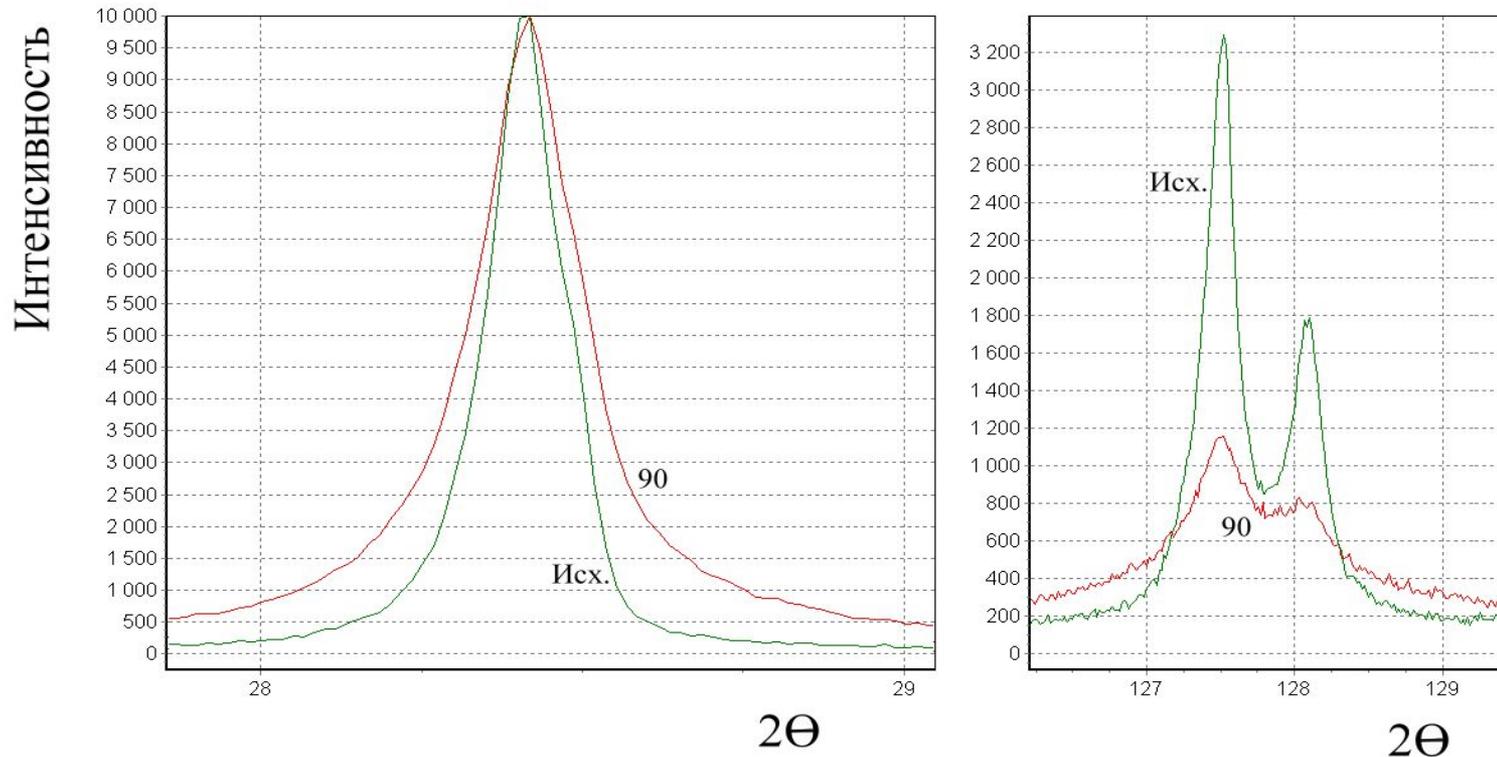
- Сопоставляя эту информацию с данными термического, спектрального анализа, с величинами реакционной способности и растворимости, можно решать практически важные проблемы: разрабатывать технологии синтеза новых материалов, переработки минерального сырья и др. Метод механической обработки материалов в сочетании с рентгеновским анализом дает уникальную возможность исследования природы прочности частиц микронных размеров, имеющих практически идеальную кристаллическую решетку.

-

Таблица Значения микродеформаций и размеров блоков в зависимости от кратности и продолжительности обработки в центробежной и планетарной мельницах.

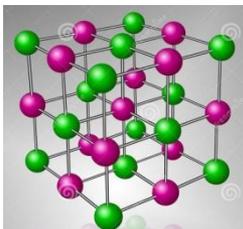
| CaO ₂ (центробежная мельница) | $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, % | D _{101-202'} , nm | CaO ₂ (планета рная мельница) | $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$, % | D _{101-202'} , nm |
|--|--|-------------------------------|--|--|-------------------------------|
| исходный | 0.27 ± 0.03 | 53 ± 4 | исходный | 0.27 ± 0.03 | 53 ± 4 |
| однократная | 0.30 ± 0.04 | 57 ± 6 | 5min | 0.19 ± 0.04 | 24 ± 3 |
| пятикратная | 0.28 ± 0.04 | 63 ± 4 | 15min | 0.24 ± 0.03 | 19 ± 4 |
| шестикратная | 0.52 ± 0.04 | 64 ± 9 | 45min | 0.35 ± 0.02 | 23 ± 3 |
| семикратная | 0.33 ± 0.01 | 53 ± 8 | 75min | 0.43 ± 0.07 | 21 ± 2 |

Уширение линий (111) (а) и (206) (б) кремния в результате механической обработки в планетарной мельнице.



Si $\epsilon = 0,08 \div 0,10\%$ (300 м/с)

Расчет размеров блоков и микродеформаций проводился по формуле в



| Образец | $\beta_{\text{физ}} = \frac{2\theta}{\cos(\theta)}$ | Формула $\frac{\lambda}{D \cos(\theta)} + 4\varepsilon \sin^2(\theta)$ | | Формула $\frac{1}{D} + 2\varepsilon \sin^2(\theta)$ | | |
|--------------------------------|---|--|-------------------|---|-------------------|---------|
| | | D, нм | $\varepsilon, \%$ | D, нм | $\varepsilon, \%$ | |
| Отражения (111) и (222) | | | | | | |
| исходный | блочно е | 83 (14) | | блочное | 70(14) | |
| 1 | блочно е | 59(12) | | блочное | 51(10) | |
| 2 | блочно е | 72(13) | | блочное | 61(11) | |
| 3 | блочно- деформ. | 119(46) | 0,13(4) | блочно- деформ. | 94(36) | 0,14(4) |
| 4 | деформ. | | 0,12(3) | деформ. | | 0,14(3) |
| 5 | блочно- деформ. | 154(42) | 0,07(3) | блочно- деформ. | 122(33) | 0,08(3) |
| 3, отжиг T=150C | блочное | 125(26) | | блочное | 103(21) | |
| 3, отжиг T=200C | блочное | 94(12) | | блочное | 79(10) | |
| 3, отжиг T=400C | блочное | 117(22) | | блочное | 97(17) | |
| 3, отжиг | блочно- | 125(32) | 0.07(2) | блочно- | 111(25) | 0.07(2) |

| Образец | Уширение | Формула 14 ,n=1 | | Уширение | Формула14,n=2 | |
|--------------------------------|--------------------|-----------------|---------|-------------------|---------------|----------|
| | | D,нм | ε,% | | D,нм | ε,% |
| Отражения (200) и (400) | | | | | | |
| исходный | блочное | 88(15) | | блочное | 75(13) | |
| 1 | блочное | 64(19) | | блочное | 54(15) | |
| 2 | деформ. | | 0,08(2) | деформ. | | 0,09(3) |
| 3 | деформ. | | 0,11(3) | деформ. | | 0,13(4) |
| 4 | блочное | 148(51) | | блочное | 117(37) | |
| 5 | блочное | 122(38) | | блочное | 98(29) | |
| 3, отжиг T=150C | блочно-деформ. | 193(42) | 0,05(2) | блочно-деформ. | 148(41) | 0,06 (3) |
| 3, отжиг T=200C | блочное | 189(50) | | блочное | 146(38) | |
| 3, отжиг T=400C | деформ. | | 0,06(2) | деформ. | | 0,07(2) |
| 3, отжиг T=600C | блочно- деформ. | 166(35) | 0.06(2) | блочно- деформ | 128(27) | 0.06(2) |
| 3, через 1 год T = 25°C | блочное | 348(130) | | блочное | 268(110) | |

Массалимов И.А. Влияние механической обработки на структуру и свойства хлорида натрия. Неорганические материалы. – 2003. – Т. 39, №. 11. – С. 1 – 7.

Значения величин микродеформаций достигнутые в разных измельчительных устройствах.

Данные, полученные обработкой в центробежной мельнице

- | | |
|---|---------------------------------------|
| 1. NaCl $\epsilon = 0,13 \div 0,14\%$ | 3. BaO2 $\epsilon = 0,17 \div 0,21\%$ |
| 2. KCl $\epsilon = 0,12 \div 0,14\%$ | 4. CaO2 $\epsilon = 0,25 \div 0,34\%$ |
| 5. Si $\epsilon = 0,03 \div 0,05\%$ (250 м/с) | |
| 6. Si $\epsilon = 0,08 \div 0,10\%$ (300 м/с) | |
| 7. S $\epsilon = 0,10 \div 0,12\%$ | |

Литературные данные

NaF $\epsilon = 0,12 \div 0,14\%$ вибрационная мельница 25 мин

W $\epsilon = 0,23\%$ вибрационная мельница, 60 мин

Ag $\epsilon = 0,47\%$ вибрационная мельница, 60 мин

Cu $\epsilon = 0,12 \div 0,14\%$ интенсивная пластическая деформация

SiO2 $\epsilon = 0,27 \div 0,50\%$ планетарная мельница (3 ÷ 15 мин)

Расшифровка структуры кристалла

Электронная плотность $\rho(x,y,z)$ в кристалле является периодической функцией и потому ее можно разложить в ряд Фурье.

$$\rho(x,y,z) = 1/V \sum F(h,k,l) \exp[2\pi i(hx+ky+lz)]$$

