

УДК 548.3

**ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЯ: ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРЕПАРАТА
НА ПОДЛОЖКЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ
В СМЕСИ С ЖИДКОСТЬЮ**© 1992 г. *Филатов С.К.*

Обобщены методические приемы проведения рентгенографических исследований веществ и процессов в присутствии жидкой фазы в широком интервале температур на стандартных рентгеновских дифрактометрах с использованием поликристаллического препарата на подложке. Показаны возможности терморентгенографии при изучении веществ в процессах плавления и кристаллизации, построении надсолидусной части диаграмм состояния систем, исследовании текучих кристаллических веществ, выявлении оптимальных условий синтеза материалов из раствора в расплаве и т.п.

Библиография — 14 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1983
II. Препарат для терморентгенографии	1984
III. Изучение плавления веществ	1984
IV. Определение параметров решетки кристаллических фаз в смеси с жидкостью	1985
V. Изучение надсолидусной части диаграмм состояния систем	1986
VI. Выявление оптимальных условий синтеза материалов	1988
VII. Высокотемпературные исследования текучих материалов (на примере ротационных кристаллов — парафинов)	1989
VIII. Заключение	1990

I. ВВЕДЕНИЕ

Терморентгенография в последние десятилетия плодотворно используется для изучения кристаллических веществ при различных температурах. Этим методом определяют фазовый состав вещества, его кристаллическое строение, термические твердофазные превращения, тепловое расширение. Результаты терморентгенографических исследований используют для построения субсолидусной части диаграмм состояния систем, контроля за созданием технологий и материалов, работающих в области высоких температур [1—5].

Показано [6, 7], что методом терморентгенографии можно изучать объекты в присутствии жидкости. Тем не менее такая возможность используется нечасто, что снижает полноту получаемых результатов. Имеется в виду выбор одного из двух основных способов приготовления препарата для исследования — набивка порошка в кювету или нанесение порошка на подложку. Эти способы не различаются по трудоемкости и стоимости осуществления, но второй принципиально расширяет возможности метода, так как позволяет исследовать вещества не только в твердой фазе, но и в смеси твердой и жидкой фаз, например в процессе плавления кристаллического вещества.

Цель настоящей работы — обобщение и распространение опыта проведения терморентгенографических исследований с использованием препарата на подложке.

II. ПРЕПАРАТ ДЛЯ ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИИ

Обычно порошок исследуемого соединения набивается в кювету из химически инертного вещества (рис. 1, а), которая в соответствии с геометрией дифрактометра располагается вертикально, поэтому при нагревании вещество может осыпаться, а при плавлении вытекать из кюветы. Более надежным является следующий препарат [5—7]: порошок образца наносится тонким слоем на массивную пластину — подложку, не являющуюся нагревателем (рис. 1, б). При нагревании такого препарата выше температуры плавления исследуемого соединения жидкая фаза практически всегда смачивает вертикальную поверхность подложки и остается на ней. Подложкой может служить пластина из инертного вещества, например платины.

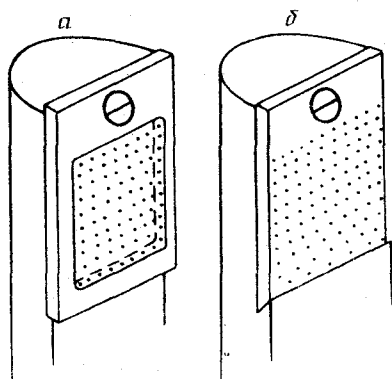


Рис. 1. Порошковый препарат для терморентгенографии, приготовленный в кювете (а) и на поверхности пластины (б)

Если для подложки известен коэффициент теплового расширения, то она может использоваться в качестве «внутреннего» эталона по углам отражения при всех температурах исследования. При этом опасность взаимного загрязнения образца и эталона при нагревании оказывается меньше, чем при использовании порошкового внутреннего эталона.

Тонкий равномерный слой (0,2—0,4 мм) порошка на подложке можно получить следующим образом. Пластины кладут горизонтально, насыпают на нее небольшое количество порошка (десятки миллиграммов), добавляют несколько капель спирта, разравнивают вещество тонкой ($\phi \approx 0,1$ мм) стальной проволокой и выдерживают суспензию в течение нескольких минут до полного испарения спирта. Если вещество взаимодействует со спиртом или содержащейся в нем водой, то следует взять другую легколетучую жидкость.

Толщина слоя порошка подбирается такой, чтобы полностью поглощались дифракционные пики подложки (платины). Для неорганических соединений этому условию удовлетворяет слой порошка 0,2—0,4 мм. Если же предполагается использовать пики подложки в качестве эталонных, то порошок наносится слоем меньшей толщины.

Для описанного препарата требуется незначительное количество вещества, он устойчив при различных температурах и позволяет изучать совместно твердую и жидкую фазы [5—13].

Символические затраты труда и материалов, связанные с приготовлением такого препарата, не идут в сравнение с трудностями создания рентгеновского дифрактометра, имеющего горизонтальную поверхность препарата, поскольку счетчик при этой геометрии съемки должен вращаться в вертикальной плоскости.

III. ИЗУЧЕНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВ

Определение по галб аморфной фазы. Рентгенографически плавление определяется по исчезновению дифракционных максимумов кристаллической фазы и появлению галб аморфной фазы (см., например, рис. 2, а, 610°C).

Признаком плавления части вещества могут быть появление галб и существенные изменения относительных интенсивностей и положения дифракционных максимумов, происходящие за счет перекристаллизации твердой фазы в расплаве с изменением ее химического состава и возможным образованием текстуры (сравните, например, рис. 2, а, 510°C (до плавления) и 560°C (после частичного плавления)).

При стекании части расплава с вертикальной поверхности держателя образца на дифрактограмме могут появиться или усилиться дифракционные пики вещества подложки (штриховые линии на рис. 2, а, 600 и 610°C).

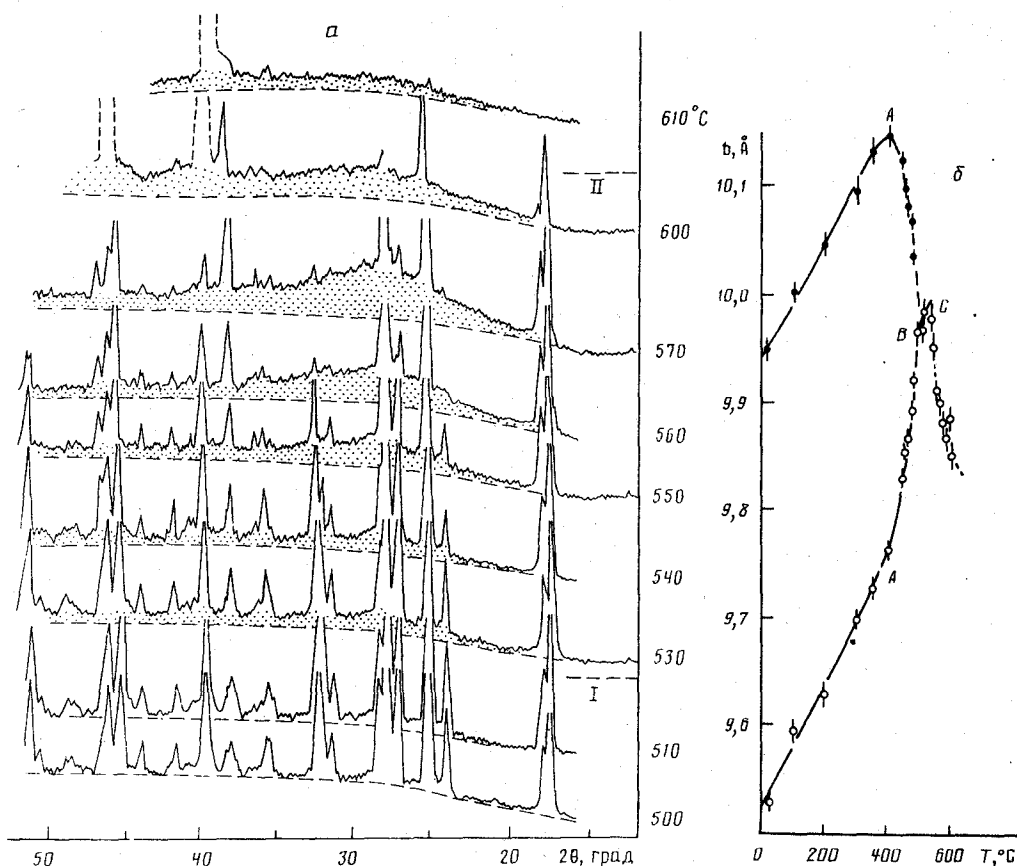


Рис. 2. Характерные изменения с температурой дифрактограммы (а) и параметра элементарной ячейки (б) твердых растворов. Образец состава 80 мол. % NaVO_3 + 20 мол. % KVO_3 , моноклинные фазы, структурный тип диопсида. $\text{CoK}\alpha$ -излучение

Для образца системы $\text{NaVO}_3\text{—KVO}_3$ (4:1) (рис. 2, а) плавление в соответствии с описанным признаком начинается вблизи 530°C (линия I) и заканчивается при 605°C (линия II).

Галб обнаруживается обычно при достаточно большом содержании расплава, поэтому данный метод имеет значительный порог чувствительности к появлению расплава (10%).

Определение по параметрам решетки. Более чувствительным «индикатором» плавления часто оказывается температурная зависимость параметров кристаллической решетки. Резкие изменения зависимости фиксируют начало плавления вещества. Так, для образца 4:1 системы $\text{NaVO}_3\text{—KVO}_3$ плавление, определенное по данному признаку, начинается при 535°C (рис. 2, б, точка C) и заканчивается при 610°C. Определения плавления по изменениям параметров b , β и объему V элементарной ячейки совпадают в пределах нескольких градусов.

IV. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СМЕСИ С ЖИДКОСТЬЮ

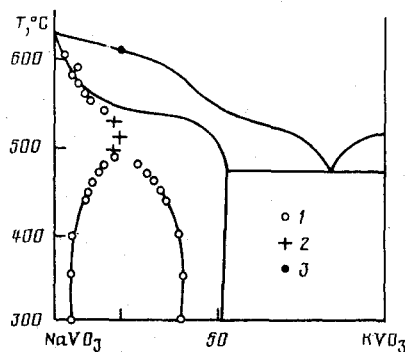
Препарат на подложке позволяет определять параметры элементарной ячейки кристаллической фазы в ее смеси с жидкостью. По-видимому, первое такое определение выполнено при изучении системы $\text{NaVO}_3\text{—KVO}_3$ [12]. На рис. 2, б приведена

в качестве примера температурная зависимость параметра элементарной ячейки b образца 4:1 этой системы. Образец представлен двумя моноклинными фазами типа диопсида, которые при нагревании до некоторой температуры (400°C , точки A на рис. 2, б) испытывают только тепловое расширение, между точками A и B ($\sim 400\div 500^{\circ}\text{C}$) фазы гомогенизируются, на отрезке BC ($500\div 530^{\circ}\text{C}$) гомогенный твердый раствор испытывает тепловое расширение, а в точке C (530°C) он начинает плавиться [5].

V. ИЗУЧЕНИЕ НАДСОЛИДУСНОЙ ЧАСТИ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМ

Для изучения диаграмм состояния систем наряду с термическим анализом широко используется метод терморентгенографии. Делается это прежде всего по той причине, что терморентгенография имеет преимущества при расшифровке превращений и идентификации фаз.

Рис. 3. К построению диаграммы состояния системы $\text{NaVO}_3\text{—KVO}_3$. Экспериментальные точки получены с использованием параметра b для двухфазных (1) и однофазных (2) образцов и по исчезновению пиков кристаллической фазы (3)



Обычно терморентгенография применяется для изучения субсолидусной части фазовых диаграмм. Появление жидкой фазы делает дальнейшие исследования невозможными при работе стандартным вариантом метода, так как вещество стекает с вертикальной плоскости образца.

Использование препарата на подложке позволяет изучать помимо твердофазных превращений также линии солидуса и ликвидуса, т.е. выполнять полное терморентгеновское изучение диаграмм состояния систем [5, 10, 12, 13].

Линии солидуса и ликвидуса (построение по различным составам). Описанными выше способами (см. подразд. III) определяют температуру начала и окончания плавления для образцов различного химического состава, затем соответственно строят линии солидуса и ликвидуса.

Линия солидуса (построение по одному составу). Построение осуществляется в соответствии с параметрами ячейки твердых растворов. Изучают зависимость параметра ячейки от температуры и химического состава. Измеряют параметры ячеек кристаллических фаз при различных температурах. Используя зависимости этих параметров от температуры и состава, вычисляют химический состав твердых растворов при каждой температуре исследования. Полученные точки наносят на фазовую диаграмму, по ним проводят межфазовые границы: солидус, бинадальную кривую распада.

Выявлена следующая зависимость параметра b моноклинных твердых растворов $\text{K}_x\text{Na}_{2-x}\text{V}_2\text{O}_6$ системы $\text{NaVO}_3\text{—KVO}_3$ от температуры (T , $^{\circ}\text{C}$) и содержания калия (ат. %):

$$b = 9,478 + 0,55 \cdot 10^{-3} T + 0,0117x.$$

На рис. 3 представлен фрагмент диаграммы состояния системы, полученный в результате изучения образца 4:1 (атомное отношение $\text{Na}:\text{K}$). При нагревании выше линии солидуса исследуемый образец распадается на жидкую фазу, обогащенную

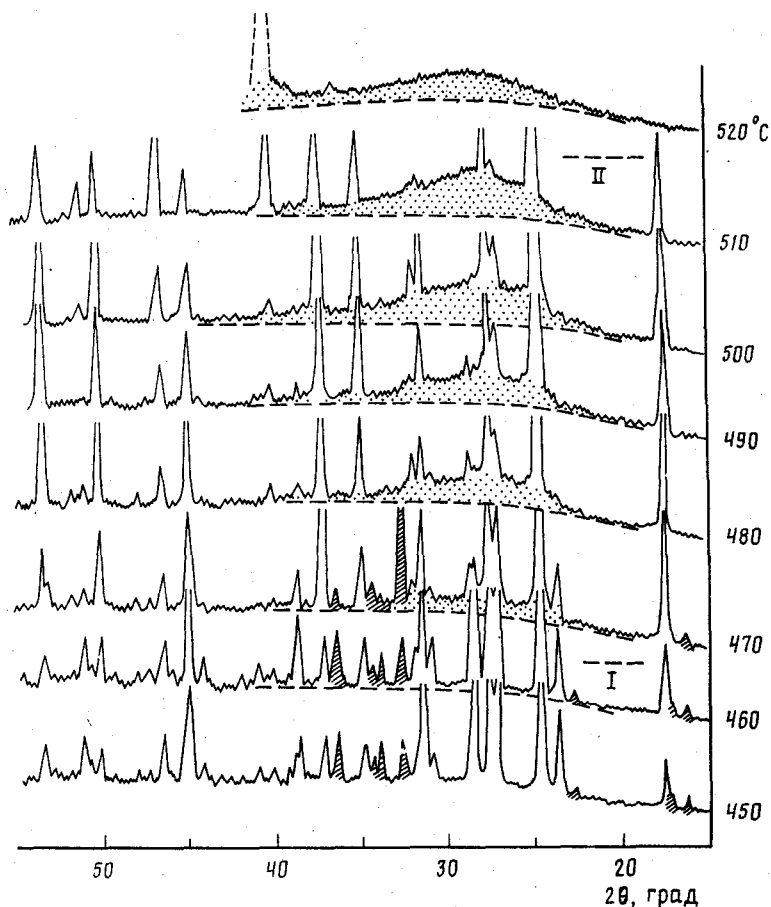


Рис. 4. Характерные изменения с температурой дифрактограммы эвтектической смеси. Образец состава 20 мол. % NaVO_3 + 80 мол. % KVO_3 ; заштрихованы пики KVO_3 , не заштрихованы пики KNaV_2O_6 ; $\text{CoK}\alpha$ -излучение

калием, и твердый раствор, обогащенный натрием. Нагревание здесь сопровождается не только традиционным тепловым расширением, но и изменением химического состава твердого раствора. Вследствие этого, как видно из рис. 2, б, при нагревании от точки С замещение ионов калия меньшими ионами натрия сопровождается, несмотря на происходящее тепловое расширение, резким сжатием структуры.

Эвтектика. Особенности рентгенографического изучения плавления вещества в области эвтектики (475°C и 83 мол. % KVO_3) иллюстрирует рис. 4. При нагревании образца, содержащего 80 мол. % KVO_3 , сначала исчезают максимумы одной фазы (заштрихованы на рис. 4) и появляется гало жидкой фазы. Положение максимумов оставшейся фазы и значения параметров ее ячейки резко не меняются выше температуры эвтектики из-за отсутствия заметной изоморфной смеси вплоть до линии ликвидуса, где исчезают и эти максимумы (сравните с плавлением твердого раствора, рис. 2).

Для составов, расположенных левее эвтектики, первыми исчезают дифракционные максимумы правой фазы, для составов, лежащих правее эвтектики — максимумы левой фазы. Состав эвтектики определяется как среднее между двумя ближайшими составами, при которых исчезают разные фазы. Температурой плавления эвтектики

является температура исчезновения одной из фаз эвтектической смеси. Чем ближе химический состав образца к составу эвтектической смеси, тем больше образуется расплава и тем больше галб при температуре эвтектики.

При изучении плавления эвтектических систем терморентгенография дает некоторые неожиданные результаты. Обратим внимание, в частности, на то обстоятельство, что в рассмотренном примере (рис. 4) первая фаза исчезает 20°C спустя (475°C) после появления галб жидкости (455°C), а не одновременно с появлением галб. Причиной могут быть недостаточно исследованные процессы предплавления.

Метод терморентгенографии дает возможность непосредственно наблюдать при различных температурах и объективно идентифицировать фазы и процессы. Поэтому целесообразно использовать этот метод для изучения диаграмм состояния систем в сочетании с другими методами температурных исследований.

VI. ВЫЯВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА МАТЕРИАЛОВ

Реакции взаимодействия веществ быстрее идут в расплаве, чем между твердыми фазами. По этой причине оказывается полезным введение в шихту легкоплавкого компонента.

Так, для синтеза анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ добавляли к диккиту $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в отношении 1:1 CaCl_2 ($T_{\text{пл}} = 777^{\circ}\text{C}$), нагревали шихту и рентгенографировали при различных температурах (рис. 5) [5]. Дифракционные максимумы CaCl_2 помечены штрихами на рисунке при 600°C . При достижении температуры 700°C исчезают максимумы диккита в результате дегидратации и перехода в рентгеноаморфный метакаолинит (данные термографии и закалки). На дифрактограмме, зарегистрированной при 800°C , отсутствуют и максимумы CaCl_2 , свидетельствуя о том, что метакаолинитовая фаза оказывается в расплаве CaCl_2 . Это состояние сохраняется и при 900°C (см. рис. 4).

При 1000°C в продуктах опыта наблюдается новообразование — слоистый анортит (межплоскостные расстояния $d = 4,42$; $3,80$; $3,65$; $2,84\text{\AA}$), который с повышением температуры до 1100°C трансформируется в каркасную модификацию анортита ($d = 4,69$; $4,04$; $3,92$; $3,79\text{\AA}$), сохраняющуюся при охлаждении до комнатной температуры.

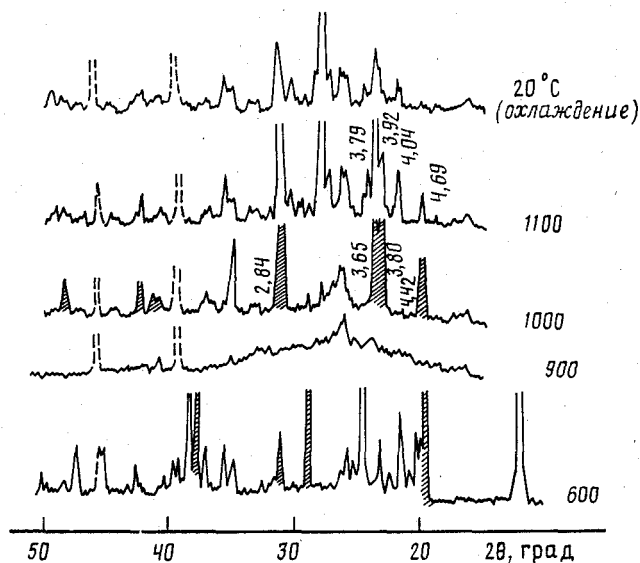


Рис. 5. К синтезу анортита: дифрактограммы диккита в смеси с CaCl_2 (заштрихованы пики при 600°C) и продуктов их нагревания. CuK_α -излучение

В описанном опыте пленка жидкой фазы удерживалась на вертикальной подложке силами поверхностного сцепления (см. рис. 5, 900°C). Это позволяло непосредственно «наблюдать» процесс синтеза анортита при участии жидкой фазы, определить температуру синтеза и обнаружить, что сначала образуется слоистая модификация анортита ($950 \pm 50^\circ\text{C}$), которая необратимо превращается при $1050 \pm 50^\circ\text{C}$ в более стабильную каркасную модификацию этого соединения.

VII. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕКУЧИХ МАТЕРИАЛОВ (НА ПРИМЕРЕ РОТАЦИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ — ПАРАФИНОВ)

Значительную текучесть проявляют отдельные кристаллические соединения, особенно при температурах, близких к плавлению. Высокотемпературные исследования текучих материалов на стандартных рентгеновских дифрактомерах оказываются невозможными при набивке вещества в вертикальную кювету, но не встречают технических трудностей при исследовании препарата на подложке.

В качестве примера рассмотрим нормальные парафины $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, которые при низких температурах представляют собой обычные кристаллические образования с трехмерной периодичностью, при нагревании переходят за счет вращения линейных молекул вокруг своих осей в ротационные кристаллы, характеризующиеся одномерной периодичностью, и, наконец, плавятся с потерей периодичности. Во всех перечисленных состояниях парафины надежно удерживаются на вертикальной поверхности препарата для терморентгенографии.

Полиморфизм парафинов. Дифрактограммы, приведенные на рис. 6, показывают, что низкотемпературная ромбическая модификация парафина с $n = 23$ при 40°C переходит в относительно высокотемпературную ротационную гексагональную модификацию (максимумы 200 и 110 сливаются), которая плавится при 47°C . Рентгенография других членов гомологического ряда позволила установить, что, вопреки устоявшемуся мнению, нечетные парафины с $n < 23$ плавятся, не достигнув гексагонального состояния [11].

Пределы твердых растворов парафинов. Как в природе (спутники нефти, покрытия растений), так и в промышленности (тароупаковочная, пищевая, электронная и другие отрасли) парафины представлены обычно смесью многих гомологов. По этой причине изучаются [14] пределы существования твердых растворов различных парафинов и влияние образования твердых растворов на полиморфизм, плавление и другие свойства парафиновых композиций.

Рис. 7 показывает, что ромбический гомогенный твердый раствор состава $\text{C}_{21}\text{H}_{44} : \text{C}_{23}\text{H}_{48} = 1:5$ при нагревании распадается при 30°C на два ромбических твердых раствора, при 34°C смесь фаз вновь гомогенизируется, а вблизи 39°C переходит в гексагональную фазу. Охлаждение воспроизводит превращения в обратной последовательности. Это единственный известный нам пример сужения пределов твердого раствора при повышении температуры. Его природа, по-видимому, связана с вращением молекул.

Относительно короткие алифатические цепочки парафина с $n = 21$ при нагревании раньше достигают

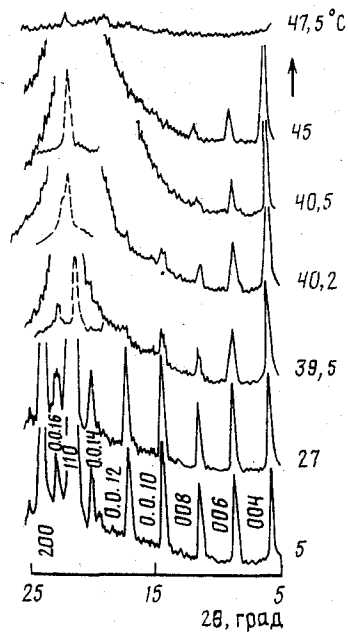


Рис. 6. Дифрактограммы парафина с $n = 23$ при различных температурах [11]. Пунктиром показаны пики, переснятые при анодном токе, уменьшенном в 10 раз; CuK_α -излучение

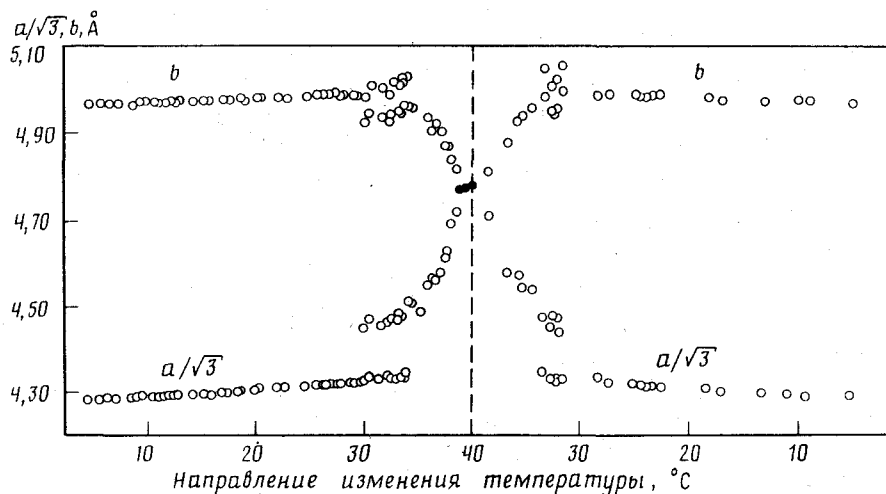


Рис. 7. Зависимость от температуры (при нагревании и охлаждении) параметров $a/\sqrt{3}$ и b ромбической и гексагональной ячеек твердого раствора парафинов $C_{21}H_{44}$: $C_{23}H_{48} = 1:5$. Темные точки соответствуют гексагональной модификации.

критических амплитуд покачивания, а возможно, и полного вращения вокруг своих осей и вылетают из структуры гомогенного твердого раствора; когда же через несколько градусов и более длинные молекулы (с $n = 23$) достигают сопоставимой степени качания—вращения, все молекулы вновь становятся сопоставимыми по энергии и смесь повторно гомогенизируется [14].

VIII. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Терморентгенография поликристаллов является объективным методом изучения качественного и количественного фазового состава кристаллических веществ в процессе их разнообразных термических твердофазных превращений.

Использование при работе на стандартном рентгеновском дифрактометре поликристаллического препарата в виде тонкого слоя вещества на инертной подложке позволяет изучать также кристаллические вещества в контакте с жидкой фазой, т.е. изучать процессы плавления, кристаллизации, перекристаллизации. Это создает возможности для полного терморентгеновского изучения диаграмм состояния систем, включая их надсолидусные области, а также для исследования процессов образования кристаллических веществ из жидкости, моделирования магматических и иных процессов, протекающих при участии жидкой фазы.

Опыт, накопленный на кафедре кристаллографии Санкт-Петербургского университета за двадцать пять лет использования препаратов на подложке, показывает, что пленка расплава различного химического состава удерживается силами сцепления на вертикальной поверхности платиновой подложки, обеспечивая возможность осуществления перечисленных терморентгенографических исследований.

Можно надеяться, что этот опыт будет способствовать более широкому применению метода терморентгенографии, особенно его варианта с препаратом на подложке, для решения проблем кристаллохимии, физической химии, материаловедения и т.п.

Автор признателен своим коллегам, особенно Р.С. Бубновой и Е.Н. Котельниковой, совместные работы с которыми цитировались в настоящем обзоре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник физических констант горных пород / Под ред. С. Кларка, мл. М.: Мир, 1969. 543 с.
2. Krishnan R.S., Srinivasan R., Devanarayanan S. Thermal expansion of crystals. Oxford e.a.: Pergamon Press, 1979. 305 p.
3. Hasen R.M., Finger L.W. Comparative crystal chemistry. London, 1982. 231 p.
4. Taylor D. // Br. Ceram. Trans. J. 1984. V. 83. P. 5—9 (I), 32—37 (II), 92—98 (III), 129—133 (IV); 1985. V. 84. P. 9—14 (V), 121—127 (VI), 149—153 (VII), 181—188 (VIII), 1986. V. 85. P. 111—114 (IX), 147—155 (X); 1987. V. 86. P. 1—6 (XI); 1988. V. 87. P. 39—45 (XII), 88—95 (XIII). 1991. V. 90. P. 64—69 (XIV).
5. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 1990. 288 с.
6. Филатов С.К. Кристаллохимия и термостойкость двуокиси циркония: Дис. ... канд. геол.-минер. наук. Л.: ЛГУ, 1969. 184 с.
7. Filatov S.K. // Krist. und Techn. 1971. B. 6. S. 777—785.
8. Руководство по рентгеновскому исследованию минералов. Л.: Недра, 1975. 400 с.
9. Филатов С.К. // Вопросы генетической и структурной кристаллографии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1978. С. 18—21.
10. Филатов С.К., Бубнова Р.С. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1983. Вып. 31. С. 180—183.
11. Filatov S.K., Kotelnikova E.N., Aleksandrova E.A. // Z. Kristal. 1985. V. 172. P. 35—43.
12. Бубнова Р.С., Филатов С.К., Гребенщиков Р.Г. // ДАН СССР. 1987. Т. 292. С. 107—111.
13. Бубнова Р.С., Филатов С.К., Гребенщиков Р.Г. // Там же. 1989. Т. 306. С. 1148—1151.
14. Filatov S.K., Kotelnikova E.N., Rastorgueva I.E. // Z. Kristal. 1991. B. 194. S. 253—260.

Дата поступления
13.12.1991 г.

Санкт-Петербургский университет

HIGH-TEMPERATURE X-RAY DIFFRACTION: EXPERIENCE IN THE USE OF SAMPLE ON BASE LAYER TO STUDY THE CRYSTALLINE PHASES BLENDED WITH LIQUIDS

Filatov S.K.

The review covers the generalized data on the instrumental technique for X-ray diffraction studies in accordance with the processes in the liquid phase presence. A wide variety of temperature research by use of standard X-ray diffractometers and the polycrystalline samples on the base layer has been discussed. The reviewed technique includes the substance investigation in melting and crystalline processes, development of the over-solidus phase diagrams, studies of fluid crystalline compounds revealing the optimum conditions for the preparation of materials from the solution in melt etc.

The bibliography includes 14 references.