

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ РАЗМЕРОВ ОБЛАСТЕЙ КОГЕРЕНТНОГО РАССЕЯНИЯ КРИСТАЛЛОВ КВАРЦА В ГЛИНИСТЫХ СИСТЕМАХ

Определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) кварца в кирпичной глине в зависимости от температуры обжига и фракционного состава. Установлена связь между размерами ОКР и мезо- и макропараметрами керамических образцов. Разработан метод расчета размеров ОКР для частиц кварца в глинистых полиминеральных объектах с хорошей воспроизводимостью.

Ключевые слова: область когерентного рассеяния (ОКР), кварц, керамика, кирпичная глина.

Работы, в которых исследуются возможности использования полидисперсных кирпичных и тонкодисперсных монтмориллонитовых глин Оренбуржья в качестве основы для тонкой, конструкционной или установочной керамики, единичны [1]. В связи с этим обстоятельством представляет интерес изучение процессов формирования структуры и фазовых составов в этих глинах при спекании по стандартным технологиям с использованием типового оборудования – печей резистивного нагрева.

Эксплуатационные свойства керамических материалов определяются структурными параметрами твердой фазы – фазовым составом, текстурой, морфологическими особенностями кристаллических и аморфных компонентов, формирующимися при интенсивном тепловом воздействии – спекании. Согласно современным представлениям, эволюцией структуры керамики можно управлять путем оптимизации внешних параметров (режимов спекания) и внутренних (вариации состава керамической массы – шихты) [1].

Доминирующим фактором, определяющим кинетику и степень реализовавшихся возможных химических и фазовых превращений, является количество полученной керамической массой энергии. Основным методом анализа, позволяющим контролировать протекающие в глине процессы, нами выбран рентгеноструктурный.

Поскольку исходными объектами исследования являются сложные полиминеральные глины, с высоким содержанием различных примесей и аморфной фазы, изучение тонкой структуры в них представляет нетривиальную задачу, решение которой позволит понять механизм и эволюцию структурно-фазовых превращений при синтезе в керамических материалах, в конечном счете – способствовать разработке методов получения кера-

мических материалов с заданными свойствами. Одним из параметров тонкой структуры вещества, является область когерентного рассеяния (ОКР). Однако задача расчета ОКР в полиминеральных системах является достаточно сложной, поскольку результаты часто плохо воспроизводимы и экспериментально не всегда однозначно определены. В некоторых работах изучалась взаимосвязь размеров ОКР и пористости, концентрации армирующих добавок и ряда других параметров для циркониевой керамики [2,3], которая обладает высокой степенью симметрии по сравнению с глинистыми материалами.

В связи с этим актуальна проблема разработки хорошо воспроизводимого метода расчета ОКР и определения связи между размерами ОКР и физическими параметрами глинистых материалов. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: разработать воспроизводимый метод расчета ОКР для полиминеральных глинистых систем; исследовать влияние температуры обжига и фракционного состава глины на размеры ОКР; установить наличие связи между размерами ОКР и макропараметрами кремнеземистой керамики.

Методика

В качестве одного из главных параметров тонкой структуры рассматривали область когерентного рассеяния. Основным компонентом в составе исследованных глин является кварц SiO_2 , содержание которого колеблется в пределах 55–60% (таблица 1).

Согласно результатам фазового анализа, максимальную интенсивность имеет линия, соответствующая $d(101)$ при $2\theta = 26^\circ$, для которой производили расчеты.

Профили дифракционных линий представляют информацию о кристалличности. Это

понятие не может быть однозначно определено, поскольку отражает много аспектов строения реального кристалла. Причины уширения формы профилей дифракционных линий условно можно разбить на две группы: инструментальные и физические, связанные со структурой образца. Физическое уширение может быть обусловлено высоким содержанием аморфных материалов (высокий фон), мозаичностью (когерентный размер домена в условиях дифракции), неоднородной деформацией и напряжениями в элементарной ячейке.

Для увеличения монохроматичности использовали так называемый «демонтаж $\lambda 2$ » (встроенная функция программы). Вычисление инструментальной функции представляет собой сложную задачу и приводит к погрешностям при исследовании образцов невысокого качества, с шероховатой и пористой поверхностью, как, например, у прессованной глины. Поскольку образцы снимались в одинаковых условиях на одном и том же дифрактометре, инструментальную функцию учитывали в качестве одной из составляющих систематической ошибки.

Использование фонового вычитания позволяет устранить влияние аморфной фазы и примесей, но при этом пики с меньшей интенсивностью становятся более расплывчатыми и не подходят для определения размеров ОКР. В нашем случае использован для расчетов один пик с максимальной интенсивностью для кварца – рефлекс в 26° (2θ). Подробно эта методика будет рассмотрена ниже. Ранее было установлено (при анализе большого числа рентгенограмм), что вычитание фона не оказывает существенного влияния на значения размеров ОКР, рассчитанные по пику с максимальной интенсивностью. Следует оговориться, что общепринятая ошибка при определении ОКР размерами до 200 нм составляет около 20% (ее величина зависит от «качества» объекта) [5]. Все вычисления ОКР проводились после использования функции фонового вычитания.

После предварительной обработки рентгенограммы образца вычисляли собственно раз-

мер ОКР. Существуют несколько принципиально разных подходов к вычислению ОКР, однако чаще всего применяют метод Шерера [4,5] по формуле:

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{b \cdot \cos \theta},$$

где λ – длина монохроматической волны, b – ширина пика на половине высоты линии, θ – угол дифракции, d – размер ОКР. Преимуществами этого метода являются простота расчетов и использование факта, что уширение линии, вызванное малым размером ОКР, не зависит от порядка отражения. Недостаток метода заключается в том, что в исследуемом образце обычно присутствует набор ОКР с различными размерами, а формула дает лишь некоторый эффективный размер.

Для уточнения ширины линий часто аппроксимируют последние аналитическими функциями Войта – свертками функций Коши и Гаусса [7]. Можно использовать одиночную линию, если дальние порядки отражений неточно определяются из-за перекрытия пиков или отсутствуют. Нами вычисление размеров ОКР проводилось по формуле Шерера, параметр b был оптимизирован аппроксимирующей функцией Войта. Используя данный подход, можно рассчитывать размеры ОКР для кристаллических фаз, входящих в сложные системы – глины. К основным недостаткам метода можно отнести:

- использование одной линии (пика) для расчета ОКР;
- влияние дефектов упаковки (двойников) на уширение линий.

Достоинства рассмотренного метода определения размеров ОКР:

- возможность расчета ОКР веществ, входящих в сложные системы, использование программы для расчета ОКР конкретных фаз по рентгенограммам от полифазных материалов;
- минимальное влияние фона на конечный результат.

Фазовый состав определяли стандартными методами рентгеноструктурного анализа.

Таблица 1. Химический состав глинистых материалов [4]

Глина	п.п.п.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Σ, %
М	7,08	55,90	9,51	0,86	18,63	0,72	2,05	1,90	3,24	99,89
К	9,61	57,46	4,90	0,53	11,00	8,21	2,93	2,04	3,04	99,72

Дифрактограммы получены сотрудниками Института проблем химической физики РАН (г. Черноголовка).

Обжиг образцов проводили в печи с электронным управлением С5ЕН, (температура устанавливалась с погрешностью ± 10 °С); скорость нагрева составляла 28 К/с, время обжига – 1 час. Съемку образцов осуществляли с двух поверхностей: верхней и нижней (1 и 2). Расчет размеров ОКР для природных глин разных фракций осуществляли после рассева глины с помощью вибросита.

Результаты и обсуждение

Результаты рентгеновского исследования структуры кирпичной глины показали, что с изменением дисперсности порошков варьируется и фазовый состав глины.

Наибольшее содержание кварца (65%) наблюдается в самой крупной фракции, во фракции 0,63–0,16 мм количество кварца снижается примерно на 15% и остается в пределах 50% (об.).

Для двух партий образцов природной кирпичной глины, рассеянных на 4 фракции, определяли размеры ОКР для частиц кварца, находящихся в окружении минералов с различными механическими свойствами – прочностью и твердостью. Средние значения ОКР для обеих партий образцов приведены в таблице 2.

Размеры ОКР в мелкодисперсных кристаллах кварца примерно в 3 раза меньше чем в крупных. Возможно, в крупных фракциях частицы кварца представляют собой сростки кристаллов, состоящие из мелких вторичных разориентированных кристаллитов (с размерами ОКР 30-45 нм), а в мелких – монокристаллики размерами до 135 нм (± 5 нм). Анализ размеров ОКР позволил получить новую информацию о различиях в структуре частиц кварца в различных фракциях.

Прослежено влияние температурного воздействия на размеры ОКР в кристаллах кварца, содержащегося в полиминеральных порошках природной глины. Результаты рентгенографического анализа ОКР для двух поверхностей образцов (температура поверхности 2 выше на 30-40 °С) – дисков толщиной 1 см – приведены на рис.1 (величина значков соответствует абсолютной погрешности). Образцы обжигали с высокой скоростью нагрева (28 К/мин) для увеличения градиента температурного поля. В про-

цессе обжига в тонких (толщиной менее 1 мм) поверхностных слоях образцов сформировались фазовые составы, различающиеся содержанием объемных долей отдельных фаз. Представляло интерес определить степень чувствительности ОКР как к температуре обжига, так и к различию в фазовых составах.

Вследствие структурной перестройки при выгорании органических составляющих и полиморфных превращениях $\alpha \leftrightarrow \beta$ SiO₂ в кварце, при температурах 550–600 °С размеры областей когерентного рассеяния несколько увеличиваются (эффект заметен на обеих поверхностях образцов). Размеры ОКР неодинаковы для верхней и нижней поверхностей, но общая тенденция к росту сохраняется.

При 700 °С происходит уменьшение размеров ОКР, что связано, возможно, с активным выходом кристаллизационной воды из керамической массы и сменой доминирующих термодинамических процессов. При повышении температуры до 750 °С верхняя и нижняя поверхность начинают себя вести «асинхронно», скорее всего, здесь проявляется темпера-

Таблица 2. Размеры ОКР для кварца в кирпичной глине

Фракция, мкм	Партия №1, d, нм	Партия №2, d, нм	Средние значения d, нм
Меньше 40	130	105	115
160-40	135	95	115
630-160	40	30	35
1000-630	45	45	45

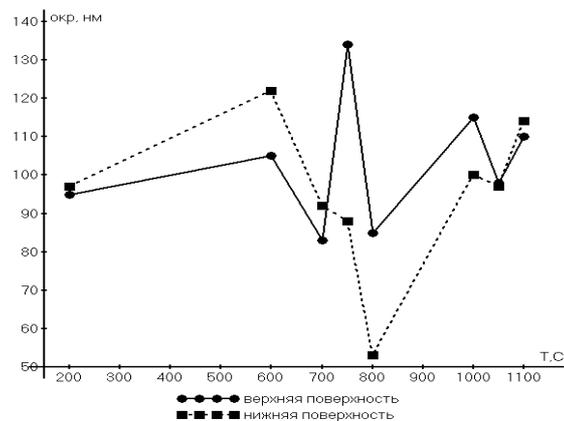


Рисунок 1. Зависимость размеров ОКР в кристаллах кварца от температуры

Таблица 3. Нано-, мезо- и макропараметры монтмориллонит содержащей глины

Время синтеза, час	Размер ОКР, нм	Открытая пористость, %	Плотность, г/см ³	Коэффициент спекания, о.е.
1	75	15	1,8	1,13
2	30	11	1,83	1,42
3	35	10	1,84	1,43

турное запаздывание процессов структурных перестроек. Эти вопросы требуют специальных исследований. При 800 °С значения размеров ОКР в обоих поверхностных слоях падают, что может быть связано с процессами активных фазовых превращений в полиминеральной системе. Уменьшение размеров ОКР связано, возможно, с фрагментацией кристаллитов кварца, образованием в них новых внутренних границ в результате роста термических напряжений.

Во время обжига при 1000°С происходит увеличение ОКР – «залечивание» малоугловых границ за счет облегчения межзеренного проскальзывания и выхода дислокаций на поверхности. Этим процессам способствуют образование жидкофазных прослоек и снижение их вязкости, а также уменьшение механических напряжений в твердофазном каркасе.

Таким образом, размеры областей когерентного рассеяния в кристаллах кварца существенно зависят от структурных превращений в керамике при температурных воздействиях и «чувствуют» небольшой градиент температуры.

Связь размеров ОКР с мезо – и макропараметрами керамики прослежена на образцах из полидисперсной монтмориллонит содержащей глины, синтезированных при 900°С, со скоростью нагрева 14 К/мин и выдержках от 1 до 3 часов. Результаты этого анализа приведены в таблице 3.

В природной монтмориллонит содержащей природной глине размеры ОКР составляют около 150 нм, однако в течение первого и второго часов синтеза уменьшаются в 2 и 4 раза. Увеличение времени спекания до 3-х часов не приводит к дальнейшим изменениям в размерах ОКР. Чем больше плотность (макропараметр) и ниже открытая пористость (мезопараметр), тем меньше значения размеров ОКР (нанопараметр). Изменения размеров ОКР и перечисленных параметров коррелируют. Размеры ОКР оказываются весьма чувствительным сигналом для контроля происходящих в керамической многофазной структуре изменений. Эти результаты находятся в логической связи и с технологическим параметром – коэффициентом спекания, характеризующим интенсивность процесса спекания. Близкие значения коэффициентов спекания для обжигов 2 и 3 часа соответствуют близким значениям ОКР, пористости и плотности образцов.

Выводы

Разработанный воспроизводимый метод расчета размеров ОКР, позволяет установить связь размеров ОКР с температурой спекания и фракционным составом в глинистых материалах, а также с мезо– и макропараметрами керамических образцов. Мониторинг размеров ОКР позволяет адекватно оценивать структурные превращения внутри кристаллитов и прогнозировать макропараметры керамики.

13.01.2012

Список литературы:

1. Каныгина О.Н. Моделирование эволюции структуры глин Оренбуржья при тепловых процессах / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, А.Х. Кулеева, И.Н. Анисина, Е.В. Волков, В.Ю. Семченко, М.М. Пауков, Д.А. Лазарев // Материалы VIII Всероссийской научно - практической конференции «Современные информационные технологии в науке, образовании и практике». Оренбург, 25-27 ноября 2009. – Оренбург, ИПК ГОУ ОГУ, 2009. – С. 264-269.
2. Кульков С. Н., Буякова С. П. Фазовый состав и особенности формирования структуры на основе стабилизированного диоксида циркония // Российские нанотехнологии. 2007. N 1-2. С. 119-132.
3. Микромеханическая неустойчивость при деформации пористых керамических материалов: Докл. [Международная конференция по физической мезомеханике, компьютерному моделированию и разработке новых материалов, Томск, 23-28 авг., 2004] / Кульков С. Н., Буякова С. П., Масловский В. И. // Физ. мезомех.: Международный журнал. -2004. -7, спец. вып. ч. 1. -С. 131-134.
4. Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Лазарев Д.А., Сальникова Е.В. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья. / О.Н. Каныгина, А.Г. Четверикова, Д.А. Лазарев, Е.В. Сальникова // Вестник Оренбургского государственного университета, Оренбург, ГОУ ОГУ, 2010. – №6 (112). – С. 113-118.
5. Цыбуля С.В. Рентгеноструктурный анализ нанокристаллов: развитие методов и структура метастабильных состояний в оксидах металлов нестехиометрического состава: автореферат дис. ... доктора физико-математических наук. / С.В. Цыбуля. Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, 2004 – 37 с.
6. Русаков А.А. Рентгенография металлов. – М.: Металлургия, 1977. – 420 с.

Сведения об авторах:

Каныгина Ольга Николаевна, декан физического факультета

Оренбургского государственного университета, профессор, доктор физико-математических наук
460018, г. Оренбург, Шарлыкское шоссе, 5, ауд. 14309, тел.: (3532) 37-25-08, e-mail: onkan@mail.ru

Лазарев Дмитрий Александрович, учебный мастер кафедры химии

Оренбургского государственного университета
460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13, ауд. 3332, тел.: (3532) 37-24-85, e-mail: dim8806@mail.ru

UDC 539.216; 539.22; 538.91-405; 548; 620.18

Lazarev D.A., Kanygina O. N.

Orenburg state university, e-mail: dim8806@mail.ru

**ABOUT DEFINITION OF THE SIZES OF AREAS OF COHERENT DISPERSION OF CRYSTALS OF QUARTZ
IN CLAY SYSTEMS**

The sizes of areas of coherent dispersion of quartz in brick clay depending on temperature of roasting and fractional structure are defined. Connection between the sizes of areas of coherent dispersion and meso- and macroparameters of ceramic samples is established. The method of calculation of the sizes of areas of coherent dispersion is developed for quartz particles in clay polymineral objects with good reproducibility.

Key words: area of coherent dispersion, quartz, ceramics, brick clay.

Bibliography:

1. Kanygina O.N., Chetverikova A.G., Kuleeva A.H., Anisina I.N., Volkov E.V., Semchenko V.Yu., Paukov M.M., Lazarev D.A. The modelling of evolution of Orenburzhye clay structure at thermal processes. / O.N. Kanygina, A.G. Chetverikova, A.H. Kuleeva, I.N. Anisina, E.V. Volkov, V.Yu. Semchenko, M.M. Paukov, D.A.Lazarev // The material of VIII All-Russian scientific and practical conference «The current information technology at science, education and practice». Orenburg, 25-27 of November. – Orenburg, IPK GOU OSU.– 2009.-P.264-269.
2. Kul'kov S.N., Bujakova S.P. Phase structure and features of formation of structure on the basis of the stabilized dioxide of zirconium//the Russian nanotechnologies. 2007. N 1-2. With. 119-132.
3. Micromechanical instability at deformation of porous ceramic materials: The report [The International conference on the physical mesomechanics, computer designing and working out of new materials, Tomsk, 23-28 august 2004] / Kul'kov S.N., Bujakova S. P, Maslovsky Century I//Fiz. Mesofur: the international magazine.-2004.-7, special release P.1. – With. 131-134.
4. Kanygina O. N, Chetverikova A.G., Lazarev D.A., Salnikova E.V.Vysokotemperaturnye phase transformations in ferriferous clay Orenburzhye. / O.N.Kanygina, A.G.Chetverikova, D.A.Lazarev, E.B Salnikova//the Bulletin of the Orenburg state university, Orenburg, OSU, 2010. – №6 (112). – With. 113-118.
5. Tsybulya S.V. Rentgenostrukturnyj the analysis nanocrystal: development of methods and structure of metastable conditions in oxides metals nonstehiometriya structure: the author's abstract dis. ... doctors of physical and mathematical sciences. / S.V.Tsybulja. Institute of a catalysis of G.K.Boreskova, Novosibirsk, 2004 – 37 with.
6. Rusakov A.A. Rentgenografija's hares of metals. _ M: Metallurgy, 1977. – 420 с.