

Г. Г. КОЧЕГАРОВ

**РАСЧЕТ ХАРАКТЕРИСТИК
ТОНКОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
ДИСПЕРГИРОВАННОГО КВАРЦА
МЕТОДОМ ГАРМОНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Исследования, результаты которых изложены в статье, являются развитием ранее выполненной работы [1], и направлены на выяснение влияния понизителей прочности на тонкую кристаллическую структуру кварца при диспергировании.

Известно, что физико-химические и механические свойства твердых тел непосредственно связаны с характером несовершенств реаль-

ной кристаллической структуры, распределением их на поверхности и в объеме тела. При изучении прочности и других механических свойств твердого тела все чаще обращаются к изучению таких несовершенств структуры, как дисперсность областей когерентного рассеяния рентгеновских лучей и микроискажения кристаллической решетки — так называемой тонкой кристаллической структуры.

Процессы деформации и разрушения твердых тел приводят к развитию новых поверхностей раздела. Работа образования новых поверхностей раздела может быть снижена в результате адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ). Изучению закономерностей изменения механических свойств твердого тела под действием адсорбционно-активных сред, в частности адсорбционного понижения прочности твердых тел, посвящено множество исследований [2—6], однако ни в одной из известных работ не рассматривалось влияние понизителей прочности на развитие несовершенств кристаллической структуры твердого тела в результате его деформации и разрушения.

При диспергировании твердых тел изменяется кристаллическая решетка — уменьшаются блоки когерентного рассеяния и увеличиваются микроискажения. Рентгеновский метод позволяет количественно оценить эти величины. Оценку размера кристаллитов можно провести уже по виду интерференционной картины поликристаллических образцов. Рентгеновским методом исследования субструктуры по дифракционному уширению рефлекса можно определить величины кристаллитов и микроискажений кристаллической решетки. Если известно, что физическое уширение линии вызвано только уменьшением блоков когерентного рассеяния или микроискажениями кристаллической решетки, то размеры блоков D и микроискажения ϵ в направлении, нормальном к отражающей плоскости, вычисляются соответственно по формулам [7]

$$D_{hkl} = \lambda / \beta \cdot \cos \Theta; \quad \epsilon_{hkl} = \beta / 4 \operatorname{tg} \Theta,$$

где β — истинное физическое уширение линии; λ — длина волны используемого излучения; Θ — угол отражения.

Для определения эффектов блочности и микродеформаций используют гармонический анализ и метод аппроксимации [7, 8], а также методы вторых [9, 10] и четвертых [11, 12] центральных моментов. Метод аппроксимации довольно простой по технике обработки экспериментальных данных, но обладает существенным недостатком, заключающимся в невозможности точного подбора аналитических функций, описывающих реальный профиль рентгеновской линии, а аппроксимация искомой I -кривой некоторой произвольной функцией приводит к зависимости конечных результатов от вида использованной аппроксимирующей функции. Методы вторых и четвертых центральных моментов удобны в связи с аддитивностью моментов функций, входящих в свертку для дифракционного профиля, это позволяет легко отделить эффекты инструментальных искажений и разделить эффекты, связанные с размерами областей когерентного рассеяния и значениями микродеформаций. Кроме того, метод четвертых моментов позволяет вести анализ по форме одной дифракционной линии. Свойство аддитивности моментов справедливо при нахождении моментов свертки в бесконечных пределах, однако на практике моменты экспериментальных дифракционных кривых находятся в конечных пределах и это ограничивает аддитивность моментов. Отклонения от аддитивности зависят от формы сворачиваемых кривых и порядка определяемого момента. Учет поправки на конечные пределы интегрирования даст более достоверные результаты.

Наиболее достоверным является метод гармонического анализа профиля рентгеновских дифракционных линий, в котором функции рас-

пределения интенсивности $f(x)$, $g(x)$, $h(x)$ интерполируются рядами Фурье:

$$f(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} F_t e^{-2\pi i \frac{xt}{\alpha}};$$

$$g(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} G_t e^{-2\pi i \frac{xt}{\alpha}};$$

$$h(x) = \sum_{-\infty}^{\infty} H_t e^{-2\pi i \frac{xt}{\alpha}},$$

где α — интервал разложения в ряд Фурье; t — индекс суммирования, имеющий те же значения, что и номера интервалов n : $t=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm n/2$; x — текущая координата; F_t, G_t, H_t — коэффициенты Фурье функции физического уширения $f(x)$ и дифракционных линий эталона $g(x)$ и образца $h(x)$.

Функцию $h(x)$ можно представить в виде [13]

$$h(x) = \int_{-\infty}^{\infty} f(y) g(x-y) dy.$$

Применяя к этому выражению преобразование Фурье, получим [14]

$$F_t^D = \frac{1}{\alpha} \frac{H_t^D G_t^D + H_t^M G_t^M}{(G_t^D)^2 + (G_t^M)^2}, \quad F_t^M = \frac{1}{\alpha} \frac{H_t^M G_t^D - H_t^D G_t^M}{(G_t^D)^2 + (G_t^M)^2},$$

где индексы «д» и «м» означают соответственно действительные и мнимые коэффициенты разложения. Зная коэффициенты F_t^D и F_t^M , можно синтезировать функцию $f(x)$.

Распределение интенсивности интерференционной линии описывается уравнением [15, 16]

$$P(2\theta) = k(\theta) N \sum_n (F_n^D \cdot \cos 2\pi n h_3 + F_n^M \cdot \sin 2\pi n h_3),$$

где $F_n^D = \frac{N_n}{N_3} \langle \cos 2\pi l z_n \rangle$, $F_n^M = \frac{N_n}{N_3} \langle \sin 2\pi n h_3 \rangle$; N_n — среднее число пар ячеек в колонне, разделенных n ячейками; N_3 — среднее число ячеек в колонне; $h_3 = \frac{2a \sin \theta}{\lambda}$ — текущая координата обратной решетки вдоль оси a_3 ; z_n — величина смещения центра ячейки, выраженная в долях периода решетки; n — число ячеек, разделяющих две заданные; k — множитель, учитывающий число колонн в кристалле, которые рассеивают аддитивно.

Дальнейшие преобразования этого выражения и вывод формул были получены для рефлекса $(00l)$ кубической решетки. Однако было показано, что общность преобразований не ограничивается кубическими кристаллами, вывод формул для кристаллов с другими типами решеток приводит к аналогичным результатам [17].

Было также показано [15, 16], что

$$F_n^D = \frac{N_n}{N_3} \exp[-2\pi^2 l_0^2 \langle z_n^2 \rangle] = A_n^D \cdot A_n^e = A_n,$$

где A_n^D и A_n^e — коэффициенты разложения, обусловленные блочностью и микроскажениями $\langle z_n^2 \rangle$.

Для разделения двух эффектов A_n^D и A_n^e используется выражение

$$\ln A_n = \ln A_n^D + \ln A_n^e = \ln A_n^D - 2\pi^2 l_0^2 \bar{z}_n^2,$$

где $l_0 = h^2 + k^2 + l^2$; hkl — индексы отражающей плоскости.

Поскольку $\ln A_n^D$ не зависит от l_0^2 , то, построив зависимость $\ln A_n$ от l_0 , можно определить $\ln A_n^D$; A_n^E находится из соотношения $A_n^E = A_n/A_n^D$. Величина микроискажений определяется по уравнению

$$\sqrt{\Delta\varepsilon^2} = a_0 \sqrt{-\ln A_n^E/\pi} \sqrt{2 \sum_i h_i^2},$$

где a_0 — параметр решетки; $\sum_i h_i^2 = h^2 + k^2 + l^2$. Размер блоков когерентного рассеяния определяется графически — проведением касательной к A_n^D при малых n на графике зависимости A_n^D от L_n , которое связано с номером коэффициента n :

$$L_n = \frac{\text{tg } \Theta}{\Delta x \cdot 2\alpha} d_{hkl} \cdot n,$$

где Δx — единица интервала разложения в радианах; 2α — интервал разложения.

Для разделения эффектов блочности и микродеформаций в данной работе использовался аналитический метод [18], снижающий время расчета и не требующий построения зависимости $\ln A_n$ от l^2 :

$$A_n^D = A_n \cdot e^{\beta \ln k_n},$$

где

$$\beta = (1 - l_{0_{h_1 k_1 l_1}}^2 / l_{0_{h_2 k_2 l_2}}^2)^{-1};$$

k_n — отношение коэффициентов A_n двух порядков отражения, равное

$$A_n^{h_1 k_1 l_1} / A_n^{h_2 k_2 l_2} = \exp \left[2\pi^2 \frac{\Delta\varepsilon^2}{a_0^2} (l_{0_{h_2 k_2 l_2}}^2 - l_{0_{h_1 k_1 l_1}}^2) \right];$$

$$\sqrt{\Delta\varepsilon^2} = a_0 \sqrt{\ln k_n / \pi} \sqrt{2 (l_{0_{h_2 k_2 l_2}}^2 - l_{0_{h_1 k_1 l_1}}^2)}.$$

Применение метода фурье-анализа для определения степени совершенства кристаллической структуры минералов показано в работах [19, 20].

Рентгеновская съемка интерференционных линий $h(x)$ и $g(x)$ наших образцов проводилась на дифрактометре УРС-5ОИМ на монохроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении. С целью учета влияния инструментального уширения эталонный и исследуемые образцы снимались в одинаковых геометрических условиях. Условия получения образцов описаны в [1]. В качестве эталона использовался хорошо окристаллизованный синтетический кварц. Для снятия напряжений в эталоне он подвергался отжигу с последующим медленным охлаждением. Для проведения гармонического анализа формы интерференционных линий рентгенограмм фиксировались рефлексы двух порядков отражений (101) и (202). Расчеты, связанные с нахождением коэффициентов Фурье выполнялись на ЭВМ-222 по программе, составленной В. Д. Крыловым и усовершенствованной в работе [19]. Данные расчета блоков когерентного рассеяния и микродеформаций в направлении, нормальном к отражающей плоскости, приведены в таблице. Теоретическая величина ошибки для ΔD и $\Delta\varepsilon$: $\Delta D \leq \pm 8,5 \text{ \AA}$; $\Delta \sqrt{\Delta\varepsilon^2} \approx \pm 0,0007 \approx \pm \pm 0,001 (\text{ \AA})$; $\Delta\varepsilon \approx \pm 0,3 \cdot 10^{-5}$ при $D = 500 \text{ \AA}$ [19].

Анализ полученных результатов показывает, что параметры тонкой кристаллической структуры диспергированного кварца определяются условиями процесса диспергирования. Из таблицы видно, что понизители прочности способствуют уменьшению блоков когерентного рассеяния и интенсивному развитию микроискажений кристаллической решетки кварца при его диспергировании. Уменьшение кристаллитов и возрастание величины микроискажений кристаллической решетки дис-

Зависимость блоков когерентного рассеяния и величины микроискажений диспергированного кварца от среды

Среда	Концентрация	K, %	D, Å	$\sqrt{\Delta\epsilon^2}$, Å	$\epsilon \cdot 10^4$
Дистиллированная вода	—	—	629	0,20	3,2
Цетилтриметиламмонийбромид	0,34	14,8	608	0,51	8,4
	0,51	16,2	398	0,46	11,6
	2,50	8,0	614	0,40	6,5
Гексилсульфат натрия	1,23	14,5	585	0,43	7,4
	4,90	10,1	593	0,39	6,6
	9,80	6,2	605	0,33	5,5
ОП-10	1,25	13,4	484	0,38	7,8
	1,88	12,9	523	0,24	4,6
	2,50	12,3	546	0,30	5,5

пергированного кварца наблюдается для всех классов ПАВ — анионного (гексилсульфат натрия), катионного (цетилтриметиламмонийбромид) и неионогенного (ОП-10). Наибольшие изменения параметров кристаллической структуры кварца обнаруживаются при оптимальных концентрациях ПАВ, что согласуется с ранее полученными результатами при исследовании влияния адсорбционно-активных сред на степень дисперсности кварца [1]. Минимальный размер кристаллитов и наиболее интенсивное развитие микроискажений кристаллической решетки ($D = 398 \text{ Å}$, $\epsilon = 11,6 \cdot 10^{-4}$) наблюдаются при диспергировании кварца в растворе цетилтриметиламмонийбромида при концентрации $0,51 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В этих же условиях выявлено и наибольшее увеличение степени дисперсности кварца K [1].

Таким образом, на основании данных фурье-анализа профиля рентгеновских дифракционных линий установлено, что на параметры тонкой кристаллической структуры диспергированного кварца существенное влияние оказывает среда, в которой происходит диспергирование. Эти данные позволяют сделать вывод, что понизители прочности способствуют зарождению, развитию и формированию несовершенств кристаллической решетки твердого тела в процессе его диспергирования.

Институт геологии и геофизики
СО АН СССР,
Новосибирск

Поступила в редакцию
16/IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Г. Кочегаров. Изв. Сиб. отд. АН СССР, сер. хим. наук, № 9, вып. 4, 23 (1977).
2. Г. С. Ходаков. Физика измельчения. М., 1972.
3. Чувствительность механических свойств к действию среды. М., «Мир», 1969.
4. В. И. Лихтман, Е. Д. Шукин, П. А. Ребиндер. Физико-химическая механика металлов. Изд-во АН СССР, 1962.
5. Разрушение твердых тел. М., 1967.
6. Материалы VIII Международного конгресса по обогащению полезных ископаемых. Л., 1968.
7. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М., «Металлургия», 1970.
8. Я. М. Головинчер. Зав. лаб., 26, 4 (1960).
9. J. I. Langford. J. Appl. Crystallogr., 1, 48 (1968).
10. А. С. Каган, В. М. Сновидов, ФММ, 19, 191 (1965).
11. В. М. Сновидов, А. С. Каган, А. Е. Ковальский. Зав. лаб., 9 (1968).
12. А. С. Каган. Кристаллография, 16, 696 (1971).
13. A. R. Stokes. Proc. Phys. Soc, 55, 174 (1944).

14. A. R. Stokes. Proc. Phys. Soc., **61**, 382 (1948).
15. B. E. Warren, B. L. Averbach. J. Appl. Phys., **21**, 595 (1950).
16. B. E. Warren, B. L. Averbach. J. Appl. Phys., **23**, 497 (1959).
17. B. E. Warren. Progress in Metall Physics, vol. 8. London — N. Y. — Paris — Los-Angeles, p. 147.
18. В. Д. Крылов. Кристаллография, **4**, 4 (1959).
19. Л. М. Кривоуцкая. Особенности кристаллической структуры апатитов различного генезиса. Автореферат канд. дис. Новосибирск, 1977.
20. Л. М. Кривоуцкая, Т. С. Юсупов. В кн.: Физико-химические методы анализа минералов, вып. 315. Новосибирск, 1977.

G. G. Kochegarov

**ESTIMATION OF CHARACTERISTICS OF THE THIN
DISPERSE QUARTZ KRYSTALLINE STRUCTURE
BY HARMONIC ANALYSIS METHOD**

On the basis of the data of X-ray diffraction profiles it is stated, that the surface active substances considerably influence on the parameter of thin disperse quartz crystalline structure.