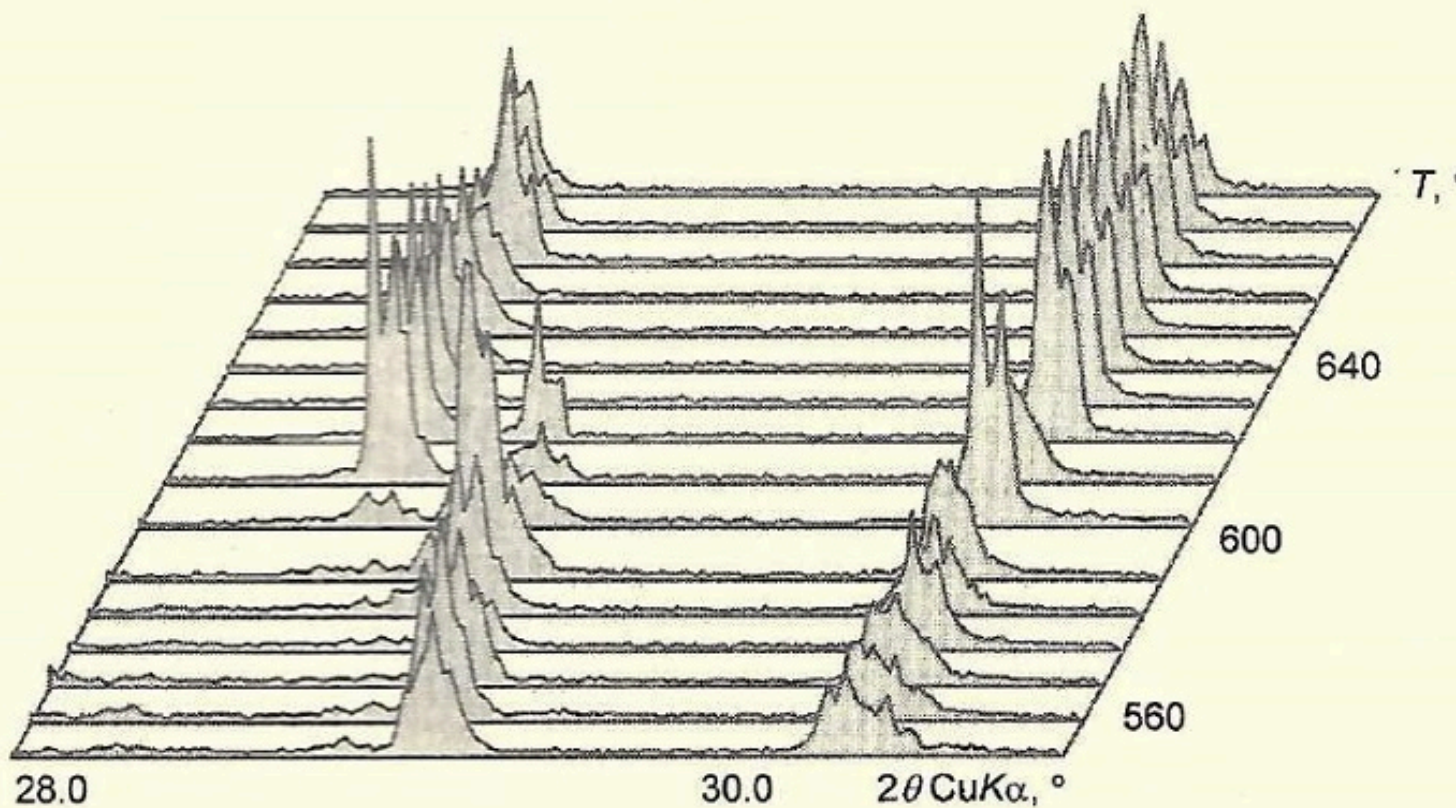


**Р. С. Бубнова, М. Г. Кржижановская,
С. К. Филатов**

**ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
ПО ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИИ
ПОЛИКРИСТАЛЛОВ**

Часть I

**Осуществление эксперимента
и интерпретация полученных данных**



САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Геологический факультет
Кафедра кристаллографии

**Р. С. Бубнова, М. Г. Кржижановская,
С. К. Филатов**

**ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
ПО ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИИ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ**

Часть I

**Осуществление эксперимента
и интерпретация полученных данных**

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2011

УДК 548.3+548.73
ББК 22.344
Б90

Рецензент: докт. геол.-минер. наук *Е. Н. Котельникова*
(С.-Петербург. гос. ун-т)

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета по направлению «Геология»
Санкт-Петербургского государственного университета*

Бубнова Р. С., Кржижановская М. Г., Филатов С. К.

Б90 Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов Ч. I: Осуществление эксперимента и интерпретация полученных данных: учеб. пособие / Р. С. Бубнова, М. Г. Кржижановская, С. К. Филатов. – СПб.: С.-Петербург. гос. ун-т, 2011. – 70 с.
ISBN 978-5-905183-47-8

Настоящим пособием восполняется пробел в учебной литературе по методике осуществления рентген-дифракционных исследований поликристаллов в широком интервале температур – терморентгенографии. Описываются основные узлы высокотемпературных камер для рентгенографии поликристаллов; рассматриваются методические приемы съемки первичных экспериментальных данных *in situ* термических исследований теплового расширения и фазовых превращений, возможности визуальной диагностики полиморфных превращений I и II рода, образования и разложения химических соединений, гомогенизации и распада твердых растворов, кристаллизации из аморфной фазы и расплава, формирования наночастиц методом вакуумной термообработки, различных типов плавления (химических соединений, твердых растворов, систем с эвтектикой, перитектикой). Текст насыщен описанием приемов и примерами работы на дифрактометрах с высокотемпературными приставками, используемыми на кафедре кристаллографии геологического факультета СПбГУ.

Пособие предназначено для студентов, аспирантов и специалистов, использующих в научной работе метод порошковой терморентгенографии, особенно на естественнонаучных факультетах университетов, вузов и в научно-исследовательских институтах.

УДК 548.3+548.73
ББК 22.344

© Р. С. Бубнова,
М. Г. Кржижановская,
С. К. Филатов, 2011
© Геологический факультет
Санкт-Петербургского
государственного
университета, 2011

ISBN 978-5-905183-47-8

ПРЕДИСЛОВИЕ

Открытие рентгеновских лучей (1895 г.) и их дифракции на кристаллах как на трехмерных решетках (1912 г.) заложило основу для создания методов рентгенофазовой диагностики кристаллических веществ и изучения их атомно-молекулярного строения. На протяжении последовавшего после этих исторических событий столетия развивались методики рентгендифракционных исследований и совершенствовалась используемая аппаратура. В результате рентгенодифракционные методы стали мощным инструментом как в научных исследованиях в области геологии, почвоведения, химии, физики, так и в прикладных работах в различных отраслях промышленности (горнодобывающей, цементной, керамической, химической), в изучении и обогащении минерального сырья, производстве строительных материалов, в металлургии и др. В настоящее время трудно, наверное, представить проведение научных и прикладных работ по исследованию твердых веществ без использования рентгендифракционных методов.

Практически такой же по времени путь развития прошел метод порошковой рентгеновской дифракции в условиях переменных температур (низких и высоких) – *метод порошковой терморентгенографии*, основным назначением которого является изучение термического поведения веществ: термического расширения, разнообразных твердофазных превращений и плавления.

Задачей настоящего пособия является обучение студентов основам термодифракционного метода изучения поликристаллов, практическим приемам использования этого метода, представления первичных экспериментальных данных и их интерпретации для решения задач минералогии и материаловедения. Предлагаемый подход разработан в значительной степени авторами данного пособия (Филатов, 1975, 1990, 1992; Бубнова, Филатов, 2008). В пособии не затрагивается методический подход к определению количественных характеристик тензора термического расширения, созданный С. К. Филатовым (1990, 1992) и развитый в работе Р. И. Белоусова и С. К. Филатова (2006); не обсуждаются и вопросы структурной интерпретации этих количественных характеристик. Решение таких задач будут рассмотрено в ч. II.

Предполагается, что читатель знаком с разнообразными методиками порошковой рентгеновской дифракции в комнатных условиях с применением соответствующих баз данных и вычислительных программ: а) компьютерной обработкой экспериментальных рентгендифракционных данных (дифрактограмм), получаемых на автоматическом рентгеновском дифрактометре от поликристаллического препарата; б) калибровкой по углам отражения полученных при обработке данных; в) идентификацией фаз в образце; г) уточнением индентирования дифракционных пиков; д) определением параметров кристаллической решетки исследуемого вещества. С целью ознакомления с аппаратурой рентгеновской дифрактометрии и методиками проведения эксперимента в комнатных условиях и решения перечисленных выше задач можно рекомендовать читателю обратиться к учебникам и монографиям (см., например: Руководство ..., 1975; Ковба, Трунов, 1976; *Modern Powder Diffraction...*, 1989; Пушаровский, 2000; Шепелев, 2004, и др.).

В пособии обобщен многолетний опыт развития метода терморентгенографии поликристаллов и его преподавания, накопленный на кафедре кристаллографии СПбГУ и в Институте химии силикатов РАН. Пособие подготовлено на кафедре кристаллографии геоло-

гического факультета СПбГУ и может рассматриваться как продолжение серии учебных изданий кафедры.

Отличительной чертой книг по рентгенографии, созданных на кафедре кристаллографии СПбГУ, является присутствие в них разделов, посвященных рентгенографическим исследованиям при различных температурах – *терморентгенографии*. Такие разделы были написаны С. К. Филатовым в «Руководстве по рентгеновскому исследованию минералов» (1975), «Высокотемпературной кристаллохимии» (1990) и совместно с Р. С. Бубновой в монографии «Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов» (2008). Однако первые две книги в настоящее время стали библиографической редкостью, последняя, несмотря на значительную по объему методическую часть, ориентирована на обсуждение научных результатов по термическому поведению боратов. В ней опущены некоторые детали выполнения эксперимента, по этой причине ее методическая часть может оказаться неполной для начинающих специалистов.

Кроме того, в последние годы на кафедре приобретены автоматические дифрактометры для исследования моно- и поликристаллов, запущены новые температурные приставки, созданы и приобретены программы, адаптированные под Windows, благодаря чему стало возможным осуществлять исследования на современном уровне. Все это и побудило авторов написать настоящее пособие. Детальное описание аппаратуры и методик терморентгенографии можно найти в монографиях (см.: Финкель, 1968; Hazen, Finger, 1982; High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry, 2000, и др.).

Поскольку в пособии излагается преимущественно практика терморентгенографии, то текст насыщен примерами и описанием приемов работы на дифрактометрах с высокотемпературными приставками, используемыми на кафедре кристаллографии СПбГУ. Примеры брались из оригинальных работ – ссылки на них можно найти в списке литературы. Исследования выполнялись нами в разные годы совместно со студентами, аспирантами и сотрудниками кафедры кристаллографии ЛГУ–СПбГУ, многие из которых защитили, используя их результаты, кандидатские и докторские диссертации. Всем им мы выражаем свою сердечную благодарность.

Надеемся, что пособие окажется полезным студентам и аспирантам естественнонаучных факультетов и вузов, а также молодым специалистам, желающим изучить основы терморентгенографии.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее объективную информацию о термическом поведении веществ в широком интервале температур дает использование методов *in situ* (непосредственного по температуре) исследования. В первую очередь таковым является метод рентгендифракционного изучения поли- и монокристаллов как при низких, так и при высоких температурах, – *терморентгенография*. Традиционно продуктивными являются также методы термического анализа (дифференциальный термический анализ – ДТА, термогравиметрия – ТГ, дифференциальная сканирующая калориметрия – ДСК) и дилатометрия.

Терморентгенография, термический анализ и дилатометрия представляют собой удачный комплекс взаимодополняющих методов изучения поведения вещества при изменении температуры. При изучении процессов, которые сопровождаются выделением летучих компонентов, чрезвычайно полезным дополнением к комплексу названных методов является термодесорбционная масс-спектрометрия, но она получила пока не столь широкое распространение.

К перечисленным методам нередко добавляются исследования методом отжига и закалки. Однако следует иметь в виду, что закалка не гарантирует сохранение фазового и структурного состояния от высоких температур до комнатных условий и потому может приводить к ошибкам при регистрации фазовых переходов и определении их температуры.

Глава 1 содержит описание аппаратуры и приемов подготовки терморентгеновского эксперимента, завершается она описанием высокотемпературных камер, используемых на кафедре кристаллографии геологического факультета СПбГУ.

В гл. 2 изложены различные методики осуществления терморентгеновского эксперимента, прежде всего на температурных установках, которыми оснащена кафедра. Приведены также формы современного представления результатов эксперимента в 2D- и 3D-форматах с использованием пакета программ Stoe.

В гл. 3 описан методический подход к интерпретации полученных экспериментальных данных с целью исследования разнообразных типов фазовых превращений: «твердо тело–твердое тело» (полиморфные переходы, распад и образование химических соединений и твердых растворов, аморфизация), «твердое тело–жидкость» (конгруэнтное, эвтектическое и перитектическое плавление, плавление твердых растворов, кристаллизация из расплава), «твердое тело–газ» (гидратация, дегидратация, потеря других, помимо H_2O и OH , летучих компонентов) и др.

Примеры, иллюстрирующие изложение, взяты из исследований главным образом представительной группы кислородных соединений с анионными комплексами из тетраэдров TO_4 , где центральный атом T есть B^{3+} (бораты), Si^{4+} (силикаты), $B^{3+} + Si^{4+}$ (боросиликаты), V^{5+} (ванадаты); использовались также соединения с анионными комплексами из треугольников TO_3 и тетраэдров TO_4 , где центральный атом T есть B^{3+} (бораты), и т. п.

Глава 1 АППАРАТУРА И ПОДГОТОВКА ТЕРМОРЕНТГЕНОВСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

1.1. Введение

Первые исследования в условиях высоких температур были выполнены У. Г. Брэггом в 1914 г., первые высокотемпературные камеры появились в 20-е годы XX в., а первая кристаллическая структура (кristобалит) была расшифрована непосредственно при высокой температуре Р. В. Г. Вайкоффом в 1925 г.

Исследования на высокотемпературных дифрактометрах упоминались еще в 1924 г., однако широкое распространение эти приборы получили, начиная с 40-х годов XX столетия. Подробное описание дифракционной аппаратуры для высокотемпературных исследований, требования к ней, методики приготовления препарата, контроля и регистрации температуры, измерения дифракционной картины даны в ряде монографий (Финкель, 1968; Филатов, 1975, 1990; Hazen, Finger, 1982; High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry, 2000, и др.).

В настоящей главе рассмотрены требования к аппаратуре для высокотемпературных исследований, кратко описаны конструкции камер и способы приготовления препарата. Поскольку раньше на кафедре кристаллографии осуществлялись рентгенодифракционные исследования при низких температурах, мы решили кратко воспроизвести здесь описание низкотемпературной камеры, с надеждой на возобновление таких исследований на новой аппаратуре.

1.2. Высокотемпературные приставки

Задачи, решаемые терморентгенографией, весьма разнообразны, в связи с чем довольно сложно разработать универсальную камеру, подходящую для решения всех проблем. Тем не менее можно выделить некоторые общие требования к высокотемпературным рентгеновским камерам. Для изучения термического поведения кристаллов методом терморентгенографии при температурах выше комнатной необходимо нагревать, термостатировать и охлаждать образец, измерять и регулировать его температуру, в случае необходимости – вакуумировать рабочий объем камеры, создавать и поддерживать в нем необходимую среду, облучать образец пучком рентгеновских лучей и регистрировать дифракционную картину при всех температурах исследования.

Высокотемпературные и низкотемпературные камеры могут устанавливаться на дифрактометры с любой геометрией: Брэгга–Брентано (моды $\theta/2\theta$ и θ/θ), Дебая–Шерера, камеры Гинье, однако геометрия прибора будет определять температурный режим съемки (см. п. 2.2.1).

В основном мы остановимся на описании двух камер, используемых в рентгеновской лаборатории кафедры кристаллографии, остальные лишь кратко упоминаются. Эти две камеры установлены на дифрактометрах с фокусировкой по Брэггу–Брентано (мода $\theta/2\theta$), причем в дифрактометре Stoe реализована вертикальная схема фокусировки, в ДРОН-3 – горизонтальная; соответственно держатели образцов расположены наоборот: в Stoe плос-

кость образца горизонтальна, в ДРОН-3 она вертикальна (см. с. 15, 16, рис. 4 и 5 соответственно).

Общие требования к конструкции высокотемпературных камер. Наиболее общими требованиями к выбору конструкции камеры являются температурный режим съемки, конструкция нагревателя (способ нагревания), способ контроля и измерения температуры, способ детектирования дифракционной картины, температурный диапазон исследования, характер изучаемых образцов и, что весьма существенно, цель и характер работы.

Работа на высокотемпературной рентгеновской установке осуществляется в значительно более сложных условиях, чем при комнатной температуре. Конструктивно должна быть обеспечена возможность: 1) надежной установки образца в держателе; 2) юстировки, которую желательно проводить при комнатной температуре и без вакуумирования камеры; 3) нагревания и охлаждения образца, его термостатирования, не затрудняющего доступ рентгеновских лучей к образцу; 4) измерения и регулирования температуры.

В современных термоустановках автоматически фиксируются основные параметры работы камеры: режим работы нагревателя, температура, вакуум в системе и т. п. Все узлы высокотемпературной рентгеновской установки и дифрактометра должны быть рассчитаны на многочасовую непрерывную и стабильную работу.

Материалы, идущие на изготовление высокотемпературной рентгеновской камеры, должны адсорбировать минимальное количество газов, не обладать заметной летучестью. Особое внимание уделяется материалу держателя образца – он не должен вступать во взаимодействие с исследуемым веществом и т. д.

Диапазон изменения температуры в терморентгенографии чрезвычайно широк:

- в низкотемпературных камерах, охлаждаемых жидким азотом, температура меняется от $-190\text{ }^{\circ}\text{C}$ до комнатной температуры или первых сотен градусов Цельсия, при этом необходим вакуум в объеме камеры;

- камеры с жидким гелием в качестве хладагента работают от 4 К, но они требуют повышенных мер безопасности;

- при высоких температурах в наиболее часто используемых камерах температура, как правило, не превышает $1000\text{--}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Этот предел может быть расширен до $2000\text{--}2400\text{ }^{\circ}\text{C}$, в отдельных камерах создается и более высокая температура. Для достижения температуры выше $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ требуется вакуум.

Среда камеры. Рентгенографирование часто ведется в атмосфере воздуха, особенно при моделировании природных высокотемпературных процессов. Нередко вещество исследуется в инертном газе, водороде или вакууме.

Основные узлы камеры (или приставки) связаны с *температурным режимом* работы камеры, это – нагревательный элемент, блок контроля и измерения температуры, держатель образца, корпус камеры. Нагреватель должен обеспечивать быстрое достижение требуемой температуры в процессе нагревания и охлаждения и при этом допускать плавное регулирование температуры. Камера должна хорошо термостатироваться при заданной температуре.

1.2.1. Корпус камеры и радиационные экраны

В закрытых камерах корпус состоит из основания, которое устанавливается на гониометр, и колпака. В центре основания крепится держатель образца и вблизи него располагается термониппель для измерения температуры; нагреватель может монтироваться в держателе образца, основании или корпусе камеры. В колпаке предусматривают окна для прохождения первичного и дифрагированных пучков. Окна закрывают слабопоглощающим материа-

лом: фольгой бериллия, алюминия и др. Нагревание образца и поддержание его высокой температуры приводят к необходимости охлаждения корпуса камеры, держателя образца и других деталей. Для охлаждения обычно используют систему водяного охлаждения, которая может монтироваться как в основании, так и в колпаке камеры или в этих деталях одновременно.

Нагревание связано с большими потерями тепла на излучение в окружающее пространство. Потери тепла можно уменьшить использованием так называемых радиационных экранов. Тепловые экраны должны задерживать инфракрасное излучение нагретого образца, но быть прозрачными для рентгеновских лучей. Лучшие материалы для экранов – алюминий и бериллий, которые, в особенности алюминий, могут служить также вакуумным уплотнением. Толщина алюминиевых и бериллиевых экранов обычно не превышает 0.1 мм. Радиационные экраны применяются во всех случаях большого рассеяния тепла от нагревателя, в частности, в камере HDK S1 имеется один экран, в камере КРВ-1100 таких экранов два (см. с. 14, рис. 3, а и с. 17, рис. 6 соответственно).

Хорошо использовать тепловые экраны также в качестве фильтров для β -излучения. При этом прорези рентгеновских окон радиационных экранов закрывают фольгой, изготовленной из металла с атомным номером на одну-две единицы меньше атомного номера материала анода. Для распространенного Си-излучения лучше всего подходит никелевая фольга.

1.2.2. Нагреватели для высокотемпературных рентгеновских камер

Применяют различные способы получения высоких температур (Финкель, 1968): 1) пропускание электрического тока через образец или проволоку (пластинку), к которой приклеен образец; 2) использование печи сопротивления (керамической и бескерамической); 3) индукционный нагрев образца токами высокой частоты; 4) дистанционный нагрев; 5) использование потока горячего газа; 6) термостатирование всей рентгеновской камеры и др.

Пропускание электрического тока через образец или держатель образца (пластину). Пропуская электрический ток через металлический образец в форме монолитной пластины или проволоки, можно достигнуть высоких температур, ограниченных лишь плавлением используемого металла.

Метод имеет много вариантов. Исследуемый материал в виде порошка можно помещать на нагреваемую током пластину или проволоку. При этом, как правило, «нагревателем» служит сама пластина или проволока из благородного металла (серебро, платина) с хорошо известной зависимостью параметра кристаллической решетки от температуры $a = f(t)$. Вещество нагревателя при этом может служить стандартом для измерения температуры (см. п. 1.2.3). Устройство обеспечивает также постоянство положения образца при нагревании вплоть до высоких температур.

Токовый метод нагревания используется в высокотемпературной камере HDK S1, установленной на дифрактометре Stoe (кафедра кристаллографии СПбГУ), описание камеры дано в п. 1.4.

Нагревание образца в электрической печи. Наиболее распространены печи, состоящие из керамического основания и вкладыша в корпус камеры и металлических электрических нагревательных элементов. При использовании этих печей можно получать и регулировать температуру до 2000 °С. Одним из вариантов камеры с таким способом нагревания является используемая на кафедре кристаллографии высокотемпературная модернизированная приставка КРВ-1100 (см. п. 1.4).

Основным преимуществом способа нагревания образца электрической печью сопротивления является его универсальность: большой диапазон размеров печей и широкий интервал получаемых температур. Кроме того, в зависимости от конструкции печи и тепловых экранов, возможно либо получение весьма протяженного равномерного температурного поля, либо, наоборот, локализация нагрева на небольшом рабочем участке.

Другие способы нагревания образца. Нагревание образца потоком горячего газа. Высокой стабильности температуры на образце можно добиться, обдувая образец, помещенный в высокотемпературную рентгеновскую камеру, потоком горячего газа. Температура и скорость подачи газа легко регулируются. Однако температура, получаемая при этом способе нагревания, не превышает 900 °С. Порошковый образец помещается в кварцевый капилляр. Применяется в дифрактометре с геометрией Дебая–Шерера.

Очень прост в реализации нагрев путем обдува горячим воздухом монокристалла, который помещают в капилляр или приклеивают высокотемпературным клеем на палочку из кварцевого стекла. Важное преимущество метода – возможность работы в открытой камере. Это значительно упрощает конструкцию установки и манипулирование образцом. Метод нагревания образца потоком горячего газа, очевидно, удобен в тех случаях, когда не требуется проводить рентгенографирование в вакууме; если же при нагревании обдувом все-таки требуется вакуум, необходимо использовать запаянные откачанные капилляры.

Дистанционный нагрев образцов. В некоторых случаях, главным образом при необходимости обеспечить возможность работы в высоком вакууме, применяют нагрев образца в высокотемпературной рентгеновской камере без контакта с нагревателем. Для нагревания используют сфокусированные инфракрасные лучи.

Термостатирование рентгеновских камер. Кроме рентгенографических исследований в широком интервале температур, в практике терморентгенографии встречается необходимость проводить эксперимент в сравнительно узком интервале вблизи комнатной температуры (до 70–90 °С). Здесь целесообразно применять термостатирование всей рентгеновской камеры, которое удобно при изучении легкоплавкой органики.

Нагревание при помощи печей сопротивления является наиболее универсальным способом в терморентгенографии, который совмещает в себе относительно высокие температуры, стабильность и возможность работать с любым типом образцов. Нередко используется метод нагревания образца или держателя образца пропусканием электрического тока, а также обдувом горячим воздухом. Все же остальные способы нагревания, по-видимому, применяются лишь в специальных случаях.

1.2.3. Измерение температуры

Температура обычно измеряется термопарой, горячий спай которой устанавливается вблизи поверхности образца, а холодные концы выводятся из камеры. Известно, что термопарой измеряют разницу температур на ее горячем и холодных концах, соответственно холодные концы термопары термостатируют; раньше, например, их опускали в пробирки, помещаемые в сосуд Дьюара со смесью лед–вода, чтобы температура холодных концов была постоянной и равной 0 °С. В современных приборах используются компенсационные электрические схемы, и показываемая на мониторе прибора (или компьютера) температура соответствует температуре горячего спаива относительно 0 °С.

Следует различать точность измерения температуры термопарой и точность определения температуры образца. Основные трудности измерения температуры связаны с неоднородностью температурного поля вблизи образца – градиентом температуры по поверхности образца, что может весьма существенно сказываться на результатах, особенно в случае плоских образцов с большой поверхностью.

Градуирование термопары. Показания термопары градуируют и периодически выверяют. Это связано с возможностью загрязнения термопары в процессе эксплуатации, с необходимостью учета особенностей термопары и регистрирующего устройства и т. п.

Градуирование по выверенному потенциометру. Зависимость термоэлектродвижущей силы (т. э. д. с.) от температуры для разных типов термопар известна. Измеряя т. э. д. с. при разных нагрузках на нагревателе поочередно выверенным потенциометром и потенциометром высокотемпературной установки, градуируют шкалу последнего.

Недостаток метода заключается в том, что температура рабочего спая термопары не всегда соответствует температуре образца. Происходит это по следующим причинам. Во-первых, при работе с порошками спай термопары не приводит в непосредственный контакт с образцом, а располагают вблизи него. В результате между образцом и спаем термопары существует некоторый перепад температуры. Для уменьшения перепада спай максимально приближают к образцу или приводят в контакт с держателем образца. Во-вторых, материал термопары обладает высокой теплопроводностью. За счет отвода тепла спай термопары несколько охлаждается. Для уменьшения эффекта охлаждения термопары можно увеличить величину спая и длину термопары в рабочем объеме камеры, уменьшить сечение проволоки термопары. В современных температурных установках, как правило, термопара поставляется в комплекте с камерой.

Калибровка камеры по температуре. Как уже говорилось, реально температура образца отличается от температуры, измеряемой термопарой. При этом, поскольку образец имеет макроразмеры, важно понимать, что существует градиент температуры по образцу, который также должен быть оценен.

Очень важен способ подведения термопары к образцу. Для плоских образцов можно вводить спай термопары в специальное отверстие в держателе образца за пластиной, на которую наносится образец, или подводить термопару к поверхности образца. Для химически активных образцов предпочтительнее располагать термопару на некотором удалении от образца и вводить соответствующие поправки.

Целесообразно использовать две термопары – измеряющую (как можно ближе к образцу) и регулирующую (в месте максимальных тепловых потоков для быстрого изменения температуры).

Калибровка по точкам фазовых превращений и плавления. Для калибровки можно использовать любые вещества с быстро протекающими полиморфными превращениями, температура которых довольно точно известна. Подбирают несколько веществ с известной температурой полиморфного перехода или плавления (табл. 1), из каждого готовят препарат и исследуют его в высокотемпературной камере. Для точной локализации превращения вблизи него снимают показательный участок дифракционной картины с интервалом 1–2 °С. По разным веществам получают несколько реперных точек, которые кладут в основу калибровки термопары, считая их истинными, – определяют, насколько отличаются показываемые термопарой значения от истинных, и вводят поправку.

Таблица 1

Вещества для калибровки высокотемпературных рентгеновских камер

Вещество	Температура полиморфного превращения, °С	Температура плавления, °С
NH_4NO_3	85.4, 126.2	
NH_4ClO_4	236.5	
KClO_4	295.7	

Вещество	Температура полиморфного превращения, °С	Температура плавления, °С	
*Свинец	573.0 584	337.42	
*Кварц			
**K ₂ SO ₄			
*Сурьма			
*Алюминий			
**V ₂ O ₅			630.5
**КСl			660.0
*Серебро			690
*KCrO ₄			769
*Медь			960.8
*Никель	971		
*Железо	1083.0		
*Платина	1453.0		
	1536.5		
	1769.0		

* Данные по В. А. Финкелю, 1968.

** Данные по С. К. Филатову, 1975, 1990.

К достоинствам метода относится то, что измеряют непосредственно температуру образца, к недостаткам – малое количество реперных точек.

В камере HDK S1 к дифрактометру Stoe предусмотрено окошко для визуального наблюдения за образцом, помещенным в камеру. Это позволяет также калибровать камеру по точкам плавления эталонных веществ, не прибегая к рентгенографированию (см. с. 14, рис. 3, б).

Пример 1. Калибровка по полиморфному переходу. На рис. 1 представлен фрагмент съемки дифракционной картины K₂SO₄ в процессе полиморфного перехода, изображенный в 2D- (а) и 3D- (б) форматах (программа Graf3d.exe пакета Stoe, описание программы дано в п. 2.4). Эксперимент осуществлен в высокотемпературной камере HDK S1 (Buehler GmbH), установленной на дифрактометре Stoe Stadi P.

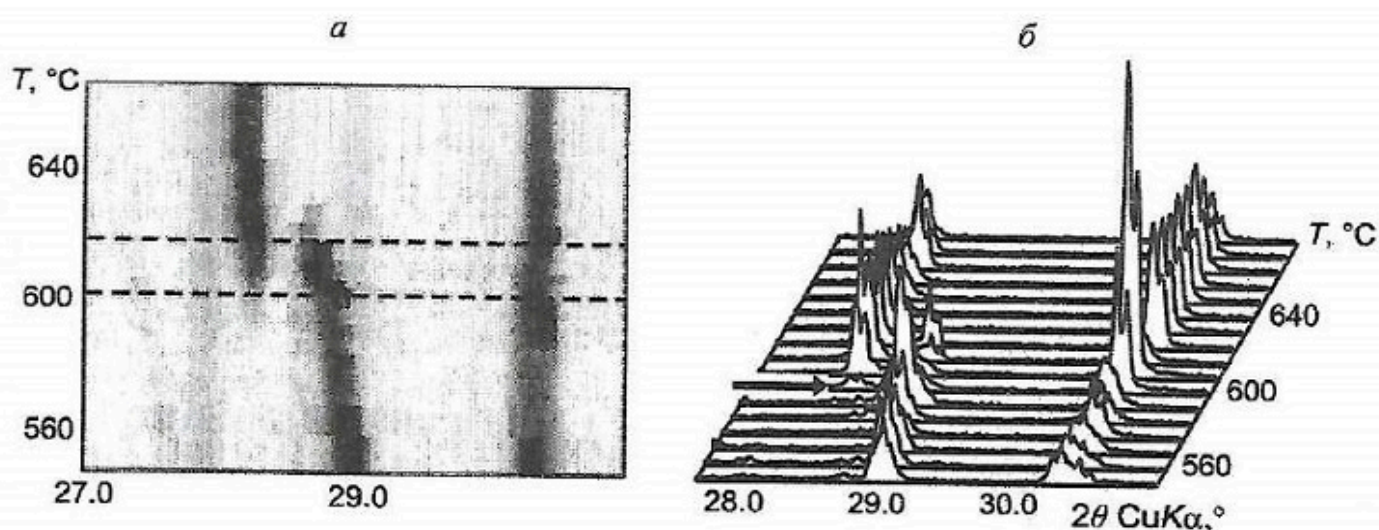


Рис. 1. Калибровка термопары по фазовому переходу K₂SO₄ (камера HDK S1, дифрактометр Stoe)

Объяснение в тексте.

Обратимый переход K₂SO₄, как известно, происходит практически в точке по температуре. В то же время на рис. 1, а и б видно, что обе модификации существуют в интервале 600–615 °С (отмечен штриховыми линиями), а это свидетельствует о некотором температурном градиенте по образцу – часть образца нагревается быстрее и появ-

ляются дифракционные пики высокотемпературной фазы; в другой части образца температура ниже, потому сохраняются пики низкотемпературной фазы.

Взяв середину (607 °С) этого интервала за измеренное значение температуры полиморфного превращения K_2SO_4 и вычтя ее из истинной температуры перехода, получаем поправку $584 - 607 = -23$ °С. Это означает, что в такой области температур показания термомпары оказываются завышенными на 23 °, и данную величину следует вычитать из измеренного значения.

Важно также, что при съемке в данной камере любой фазовый переход окажется «размытым» по температуре вследствие технических особенностей – держатель образца, являясь нагревателем, создает вблизи нагревателя-образца неоднородное тепловое поле.

Калибровка высокотемпературной камеры КРВ-1100 таким же методом показывает значительно меньший градиент по температуре 2–3 °С, что обусловлено более однородным тепловым полем, создаваемым нагревательным элементом, который расположен в колпаке камеры (см. п. 1.4).

Калибровка по параметру кристаллической решетки стандарта. Этот метод калибровки заключается в съемке стандартного вещества, для которого известна зависимость параметра кристаллической решетки от температуры $a = f(T)$ с высокой точностью. Желательно, чтобы стандартное вещество было достаточно тугоплавким, тогда можно проводить калибровку в широком интервале температур. Стандарт должен иметь также высокую химическую чистоту, не должен окисляться и т. д. На кафедре кристаллографии геологического факультета в течение многих лет камеру калибровали по платиновой пластине, на которую наносили образец (Филатов, 1975, 1990). Для этой цели также пригодны золото, медь, алюминий, вольфрам и некоторые другие металлы.

Калибровка по параметру кристаллической решетки внутреннего стандарта. Иногда, не калибруя камеру, используют так называемый внутренний стандарт, т. е. вещество с известной зависимостью $a = f(t)$. Стандарт подмешивают к образцу и рентгенографируют вместе с ним. Способы «подмешивания» могут быть различными: подмешивание в собственном смысле слова, если пробы исследуемого вещества и стандарта измельчены в порошок и перемешаны (недостатком является опасность того, что стандарт может прореагировать с образцом); нанесение тонкого слоя стандартного вещества на образец и т. п. Методика использования в качестве внутреннего стандарта платиновой подложки разработана одним из авторов пособия и описана в работе (Филатов, 1975).

1.2.4. Вакуумирование рентгеновских камер

Вакуумирование рентгеновских камер необходимо, чтобы предохранить образец от окисления при достаточно высоких температурах, а при температурах ниже комнатной – предотвратить обледенение препарата. Кроме того, в последнее время развилось новое направление исследований – получение наноматериалов в процессе дегидратации гидросолей при комнатной температуре путем понижения давления (см. п. 2.2.3).

Вакуумирование рентгеновской камеры – задача непростая, так как современная высокотемпературная камера представляет собой весьма сложный агрегат с большим количеством тоководов, движущихся частей, окон и т. п. Поэтому в ряде конструкций, предназначенных для исследования малоактивных образцов при умеренно высоких температурах (до 400–500 °С), вообще не предусмотрена откачка воздуха. В некоторых камерах, не отличающихся высокой герметичностью, вместо откачки применяют непрерывную продувку газом, не взаимодействующим с образцом. Можно также, не вакуумируя камеру, покрывать образец защитным слоем из бериллия, прозрачным для рентгеновских лучей.

Иногда в конструкциях высокотемпературных рентгеновских камер применяется так называемый локальный вакуум, когда вакуумируется только тонкостенная кварцевая или стеклянная ампула, в которую заключен образец. Кварцевым капилляром можно пользоваться до 1200 °С, выше этой температуры кварцевое стекло начинает размягчаться.

1.2.5. Держатели образца

В терморентгенографии поликристаллов можно применять различные виды образцов: порошки, таблетки, стержни, проволока, волокна и т. п. В зависимости от вида образца выбирается его держатель. Поскольку в камерах, используемых на кафедре кристаллографии геологического факультета СПбГУ, применяются плоские порошковые препараты (дифрактометры с фокусировкой по Брэггу–Брентано), то ниже рассмотрены держатели для плоских порошковых образцов. Это могут быть глубокие кюветы, массивные пластины, пластины с углублением для порошка.

Кювета. Стандартная кювета для образца может располагаться вертикально или горизонтально в зависимости от геометрии гониометра. Порошок образца впрессовывают в лунку кюветы (рис. 2, а). Кювета, входящая в комплект приставки КРВ-1100, крепится вертикально к держателю образца в соответствии с геометрией дифрактометра (рис. 2, а).

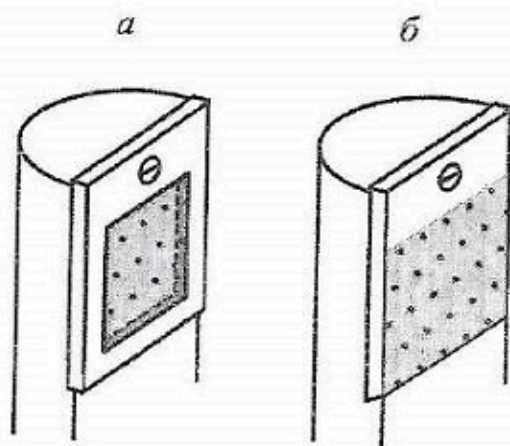


Рис. 2. Схематическое изображение плоского держателя образца
Порошковый препарат для терморентгенографии
приготовлен в кювете (а) и на поверхности подложки (б).

Массивная пластина, которая не является нагревателем. Один из авторов настоящего пособия предложил заменить в той же приставке кювету плоской массивной инертной пластиной (Filatov, 1971; Филатов, 1975). Пластина крепится винтом сверху и подпирается держателем снизу (рис. 2, б). Нагревание осуществляется электрической печью, внутри которой расположен образец (см. рис. 5, б).

Инертная тонкая пластина-нагреватель с углублением для образца. В камере HDK S1 (Buehler GmbH) используется тонкая пластина, расположенная горизонтально в соответствии с геометрией гониометра, один ее конец фиксирован, второй закручивается с повышением температуры, чтобы избежать провисания и соответственно смещения поверхности образца с оси гониометра (рис. 3, а). В пластине предусмотрено углубление для заполнения порошковым образцом (указано стрелкой 5 на рис. 3, а).

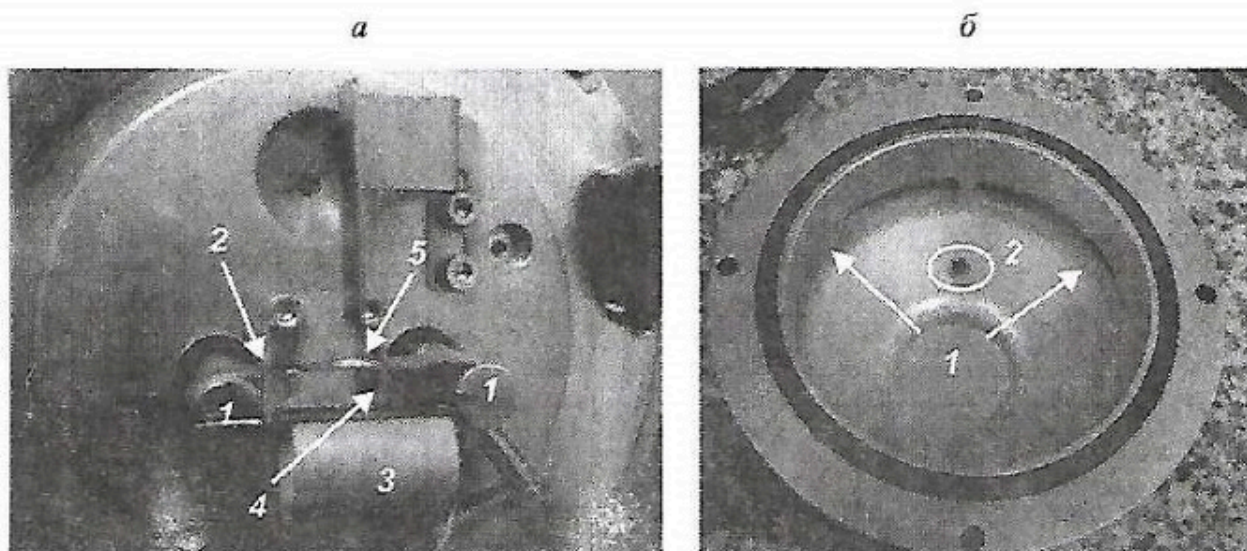


Рис. 3. Устройство камеры HDK S1

a – базовое основание камеры: 1 – охлаждаемые водой электроды, 2 – платинородиевый держатель образца, 3 – радиационный щит, 4 – платина-платинородиевая термопара, 5 – порошковый образец; *б* – съемный алюминиевый колпак: 1 – рентгеновские окна из полиамидной пленки, 2 – кварцевое окошко для наблюдения за состоянием образца в ходе эксперимента.

1.3. Приготовление препаратов для терморентгенографии

Приготовление препарата в кювете. Часто порошок исследуемого вещества набивают в кювету (см. рис. 2, *a*). В случае вертикального расположения кюветы вещество образца при нагревании может осыпаться, а при плавлении вытекать из нее. Варианту горизонтальной кюветы присущ свой недостаток: при частичном плавлении кристаллы твердой фазы ложатся обычно на дно кюветы и, оказавшись прикрытыми слоем расплава, не принимают участия в дифракции либо их участие ослаблено.

Приготовление препарата осаждением суспензии на подложку. Перечисленных недостатков лишен порошковый препарат, приготовленный на пластине-подложке (см. рис. 2, *б*). Готовится он осаждением порошка изучаемого вещества из спиртовой (или иной) суспензии на пластину слоем 0.2–0.3 мм. При плавлении вещества расплав не полностью стекает с вертикальной поверхности пластины, часть его удерживается за счет сил сцепления. Подложкой может быть пластина из инертного вещества, например платины. Описанный препарат требует незначительного количества вещества, устойчив при различных температурах и позволяет изучать совместно твердую и жидкую фазы, что существенно расширяет возможности применения метода терморентгенографии для построения диаграмм состояния систем.

Приготовление препарата из водорастворимых соединений. Для систем при большом времени достижения равновесия и температурах, не намного превышающих 100 °С, может быть использована следующая методика. Готовится концентрированный водный раствор нужного состава. Раствор наносится в специальную кювету и помещается в высокотемпературную камеру дифрактометра, предварительно прогретую до заданной температуры. При изотермическом выпаривании водного раствора образуются твердые растворы, равновесные при температуре выпаривания. Методика позволяет значительно сократить время установления равновесия.

1.4. Высокотемпературные камеры, используемые на кафедре кристаллографии СПбГУ

Высокотемпературная камера HDK S1 (Buehler GmbH)
к дифрактометрам Stoe

Камера установлена на дифрактометре Stoe с вертикальной схемой фокусировки, геометрия $\theta/2\theta$, плоский монокроматор на дифрагированном пучке, сцинтилляционный детектор. Камера состоит из легкого охлаждаемого воздухом алюминиевого колпака (рис. 4, деталь справа) и охлаждаемого водой базового основания (рис. 4, средняя деталь). Устанавливается камера на гониометр с помощью соответствующего адаптера (рис. 4, деталь слева).

Базовое основание (рис. 4, средняя деталь) содержит два охлаждаемых водой электрода (см. 1 на рис. 3, а), к которым крепится тонкая (0.1 мм) платинородиевая пластина – *держатель образца*, являющийся одновременно *нагревателем* (см. 2 на рис. 3, а). Один из электродов имеет возможность вращаться, благодаря чему термическое расширение держателя может быть скомпенсировано при нагревании, и поверхность образца останется неизменной относительно сфокусированного на ней рентгеновского пучка. В пластине есть углубление для засыпания порошкового образца. Держатель образца окружен цилиндрическим отражателем тепла – радиационным экраном (см. 3 на рис. 3, а) во избежание потерь термического излучения при высоких температурах.

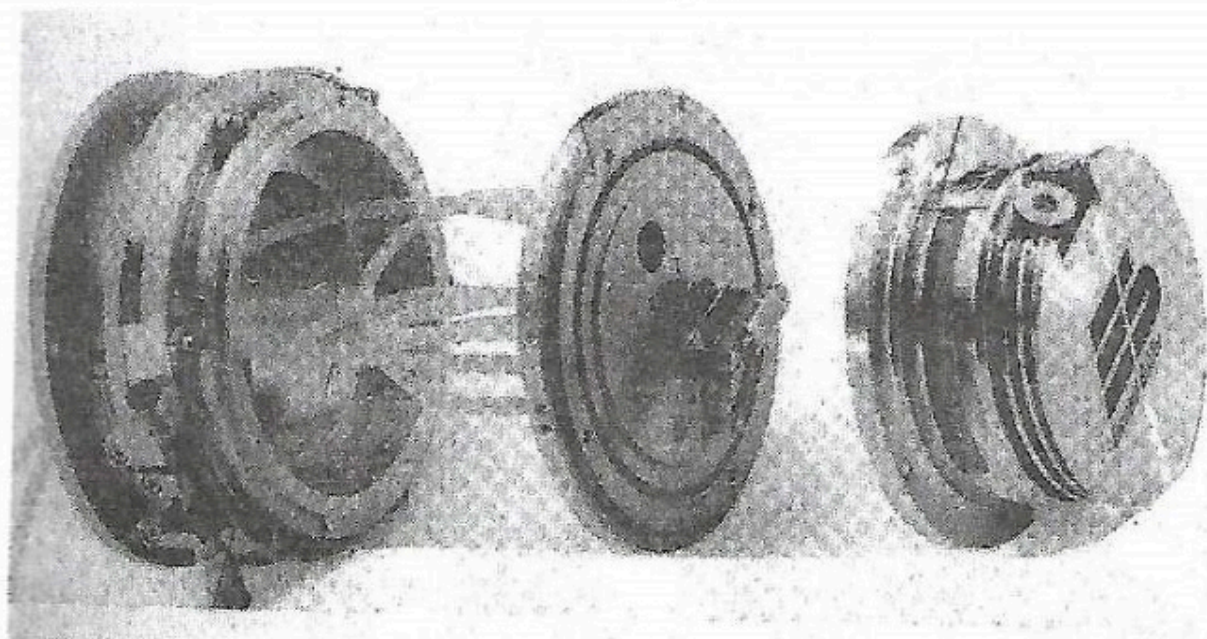


Рис. 4. Высокотемпературная камера HDK S1 (Buehler GmbH)
Объяснение в тексте.

Регулирующая и измеряющая температуру платина-платинородиевая термопара припаяна с нижней стороны держателя образца (указана на рис. 3, а стрелкой 4). Таким образом, держатель образца не снимается, образец приходится готовить в камере, сняв предварительно колпак. Проблемой является очистка держателя образца от вещества, поскольку держатель нельзя снять и прогреть в кислоте. Опыт показал, что хорошие результаты очистки пластины от остатков предыдущего образца дает плавление на держателе кусочков яблочной кислоты. Несмотря на очистку держателя, нередко в результатах съемки видны

дополнительные слабые пики примесных фаз – «грязи», например при съемке аморфной фазы (см. пример 16).

Алюминиевый колпак (деталь справа на рис. 4; см. также рис. 3, б) прикручивается с помощью четырех винтов. Он имеет окна из прозрачной для рентгеновских лучей полиамидной пленки. Угол раствора брэгговских углов отражения составляет приблизительно 5–210°.

Для визуального наблюдения за состоянием образца в ходе эксперимента имеется маленькое кварцевое окошко (см. 2 на рис. 3, б). Полиамидная фольга закреплена таким образом, чтобы в камере можно было поддерживать вакуум или газовую среду.

Образец наносится путем осаждения из спиртовой (или другой летучей жидкости) суспензии в маленькое углубление на платинородиевой пластине диаметром приблизительно 8 мм и глубиной 0.5 мм (указано на рис. 3, а стрелкой 5). Камера снабжена винтом, позволяющим производить вертикальную юстировку поверхности образца в пределах ± 3 мм в зависимости от толщины образца.

Как указано в описании, эта камера может быть использована также для рентгенографирования при низких температурах.

Высокотемпературная приставка КРВ-1100 к дифрактометрам типа ДРОН

Приставка производилась предприятием ООО «Буревестник». Камера (рис. 5, а) предназначена для проведения рентгенографических исследований на дифрактометрах общего назначения типа ДРОН от плоского образца, геометрия «на отражение», в диапазоне температур от комнатной до 1300 °С, в среде воздуха, в интервале углов отражения, обеспечиваемых дифрактометром. Приставка КРВ-1100 модернизирована на кафедре – глубокая ювета заменена платиновой пластиной, не являющейся нагревателем (Filatov, 1971) (рис. 6, см. также рис. 2, б).

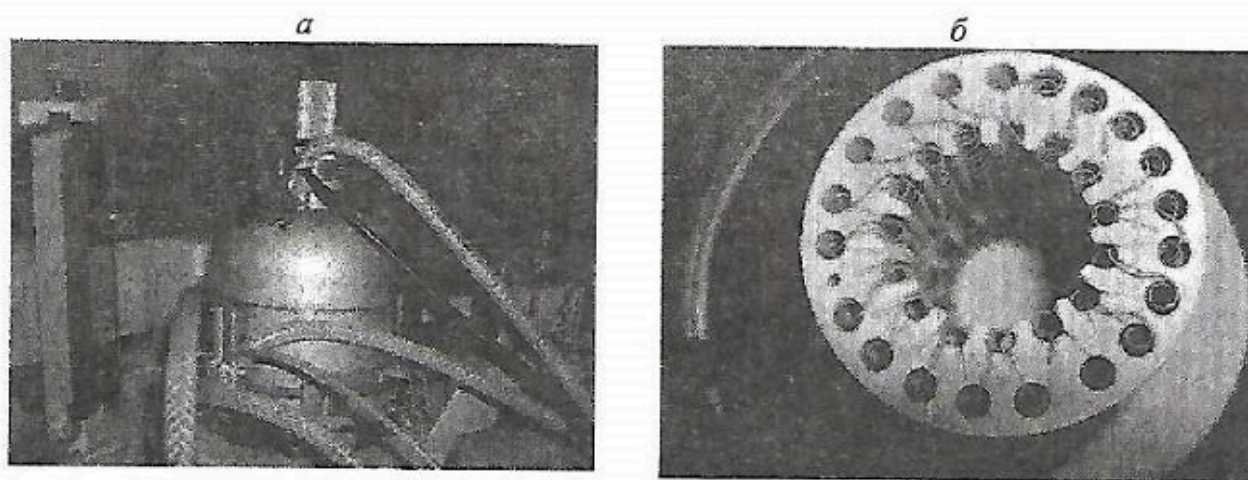


Рис. 5. Высокотемпературная приставка КРВ-1100
а – внешний вид камеры (видны шланги водяного охлаждения); б – керамический каркас колпака и спираль платинородиевого нагревателя.

Приставку устанавливают на гониометр с помощью посадочной плиты, по которой в направляющих типа «ласточкин хвост» можно перемещать кольцо для выведения поверхности образца на ось гониометра. К кольцу крепят охлаждаемое водой основание, к которому через резиновое уплотнение зажимами «пристегивают» корпус. В корпусе камеры

предусмотрено окно для прохождения падающего и дифрагированного лучей, закрытое бериллиевой фольгой толщиной 0.2 мм.

В верхней части корпуса имеются вводы, через которые питается нагреватель. Электрическая печь находится в корпусе камеры и представляет собой керамический каркас, в каналах которого уложена спираль платинородиевого нагревателя (см. рис. 5, б).

Держатель образца крепится на основании камеры (рис. 6). Он состоит из корпуса, изготовленного из жаростойкого сплава, и платиновой пластины, которая крепится к корпусу держателя винтом. Вокруг держателя образца размещены два никелевых радиационных экрана; прорезь одного из них, удаленного от образца, закрывается никелевой или бериллиевой фольгой (рис. 6).

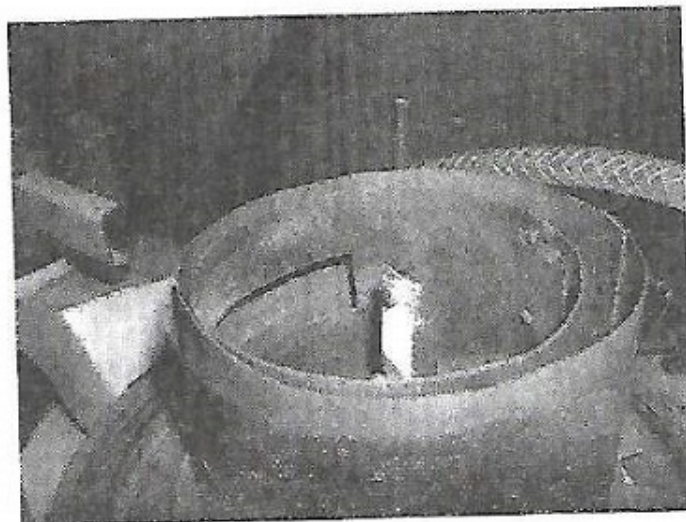


Рис. 6. Держатель образца с пластиной, на которую нанесен порошковый образец (камера КРВ-1100)
Видны два тепловых экрана с окнами для рентгеновских лучей, одно из окон закрыто бериллиевой фольгой.

Температура образца измеряется платина-платинородиевой термопарой, спай которой приводится в контакт с платиновой пластиной держателя образца с ее тыльной стороны, а холодные концы термостатируются по электрической схеме при 0 °С. Термопара является первичным преобразователем системы измерения и поддержания температуры, в которую входят также стабилизатор питания, блок питания и управления, потенциометр, служащий для измерения, регулирования и автоматического поддержания т. э. д. с. термопары.

Приставка КРН-190

Низкотемпературная приставка к дифрактометру типа ДРОН, описанная С. К. Филатовым (1975), позволяет проводить рентгенографирование методом «на отражение» от плоских образцов в виде порошков или шлифов в диапазоне температур от +30 до -190 °С. С целью предохранения образца от конденсации на нем влаги исследование проводится в условиях форвакуума ($1-10^{-3}$ мм рт. ст.).

Образец охлаждают за счет теплового контакта через кювету и держатель с жидким азотом, залитым в баллон для хладагента. Для получения температуры выше -190 °С на держателе образца установлен нагреватель. Кроме камеры в установку входит стойка для измерения, регулирования и поддержания заданной температуры.

Глава 2

МЕТОДИКА ТЕРМОРЕНТГЕНОВСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА: ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

2.1. Введение

В настоящей главе изложен разработанный авторами методический подход к осуществлению терморентгеновского эксперимента – рассмотрены условия эксперимента, получение первичных рентгendifракционных данных и их калибровка, описаны способы современного представления результатов эксперимента в 2D- и 3D-форматах, приведены специальные методики съемки. Завершается глава описанием методик проведения эксперимента на дифрактометрах Stoe и ДРОН.

2.2. Регистрация дифракционной картины

Одна из основных задач рентгendifракционных исследований, заключающаяся в регистрации рентгеновских максимумов, – измерение их положения и интенсивности, – наиболее остро проявляется при использовании техники в экстремальных условиях, поскольку многие процессы могут протекать очень быстро. Начиная с опыта М. Лауэ с соавторами в 1912 г. до середины 60-х годов XX в. применяли в основном фотографический метод: положение углов дифракции измеряли с помощью линейки и транспортира, интенсивности определяли по степени почернения рентгеновской фотопленки. И хотя время измерения было большим, все пики фиксировались одновременно.

Также длительным было измерение на «ручном» дифрактометре Брэггов. Кроме того, в отличие от фотометода, дифракционная картина здесь регистрировалась, разворачиваясь во времени. С введением в 1960-х годах автоматических дифрактометров с точечными детекторами повысился уровень исследований, интенсивности стали измерять количественно, но время измерения оставалось большим.

В последние годы в результате использования синхротронного излучения и развития техники регистрации дифрагированных лучей с использованием линейных и изогнутых позиционно-чувствительных детекторов типа PSD, двумерных детекторов CCD и Image Plate время измерения дифракционной картины при одной температуре может составлять минуты и даже секунды, что определяет высокую эффективность новых дифрактометров.

Выбор методики исследования термического поведения кристаллических веществ зависит также от многих других обстоятельств: класса химического соединения, его симметрии, задач исследования и т. п.

2.2.1. Температурный режим терморентгеновского эксперимента

В терморентгенографии могут быть реализованы следующие температурные режимы съемки: 1) режим непрерывного изменения температуры, в этом случае также непрерывно со временем (и с температурой) необходимо регистрировать изменение дифракционной картины в каждой точке; 2) дискретный режим изменения температуры – температура изменяется с заданным шагом (шаг может быть нерегулярным), при каждой выбранной тем-

пературе в процессе регистрации дифракционной картины температура сохраняется постоянной. Выбор температурного режима исследования зависит от геометрии рентгendifракционного прибора.

Непрерывное изменение температуры. Непрерывный режим нагревания в процессе съемки реализован в камере Гинье, где все пики регистрируются одновременно благодаря примененному способу фокусировки. Соответственно при движении пленки непрерывно с изменением температуры фиксируются все термические изменения дифракционной картины, что является важным достоинством камеры.

Примером могут служить термические исследования водных боратов в камере Гинье. При нагревании водных боратов в результате их дегидратации сначала образуется рентгеноаморфная фаза (рис. 7, а), при более высокой температуре из аморфной фазы кристаллизуются безводные бораты, которые также могут испытывать полиморфные превращения при дальнейшем нагревании.

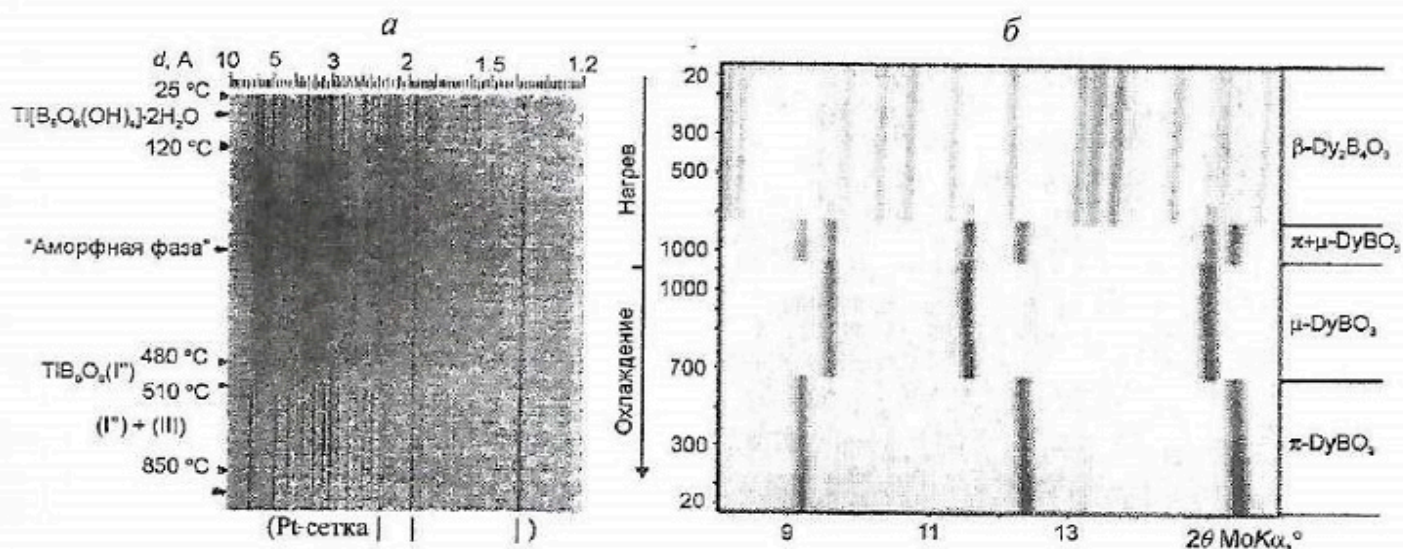


Рис. 7. Примеры характерных температурных изменений дифракционной картины при исследовании в камере Гинье (фотометод) (а) и на дифрактометре Stoe Stadi P (б)
а – процесс дегидратации $TiB_2O_7(OH)_4 \cdot 2H_2O$ (Penin, Seguin, Gérard et al., 2002); б – термические фазовые превращения бората $\beta-Dy_2B_4O_9$ (Huppertz, Altmannshofer, Heymann, 2003).

Дискретное изменение температуры. К достоинствам дискретного режима съемки относится возможность детального исследования процесса в каком-либо узком температурном интервале (режим многократного сканирования при заданной температуре, неравномерное изменение температуры, возможность изменения интервала сканирования по брэгговским углам при разной температуре), в то же время при дискретном режиме существует опасность потери какого-либо фазового превращения, особенно при большом шаге по температуре. По этой причине терморентгенографию в режиме дискретного изменения температуры принято предварять исследованием методами термического анализа.

В настоящее время на современных дифрактометрах различия между дискретным и непрерывным режимами съемки фактически стираются, т. е. при работе на таких дифрактометрах дискретный режим съемки с очень малым шагом по температуре становится практически непрерывным, подобным фотометоду. Это особенно важно в тех случаях, когда необходимо фиксировать структурные изменения, протекающие с изменением времени, температуры, давления и других параметров. Используя наглядный способ представления результатов при нагревании в программном обеспечении дифрактометров Stoe Stadi P

(рис. 7, б), можно видеть, что все фазовые превращения при нагревании и охлаждении происходят практически непрерывно, подобно регистрации на движущуюся фотопленку в камере Гинье (рис. 7, а), температурный шаг виден неотчетливо. Такое изображение принято называть «псевдо-Гинье» или изображением в 2D-формате (см. п. 2.4). Прогрессивно, что, в отличие от фотографического метода, в котором интенсивности обычно оцениваются визуально или определяются по денситометру в соответствии со степенью почернения рентгеновской фотопленки, в современных дифрактометрах интенсивность оценивается количественно, а дифракционную картину при любой температуре можно «развернуть» и обработать на компьютере.

В таких условиях эксперимента, когда количество дифракционных картин резко возрастает вследствие выбора очень малого шага по температуре, появляется необходимость в новых подходах к обработке и представлению результатов измерений. В связи с этим в программном обеспечении к современным дифрактометрам с высокотемпературными приставками разрабатываются программы, позволяющие обрабатывать огромное количество дифракционных картин в зависимости от различных физико-химических параметров и представлять результаты измерений дифракционных картин в двух- и трехмерном изображении.

Работа с программой представления экспериментальных терморентгеновских данных в 2D- и 3D-форматах описана в п. 2.4 на примере программы из пакета к дифрактометру Stoe. Программа представления и обработки большого числа данных Powder3D 1.2 & Powder3D-IP 1.0 (A multi-pattern data reduction and graphical presentation software) (Hinrichsen, Dinnebier, Rajiv, Jansen), получаемых с использованием CCD-детектора, разработана также в Штутгарте (Hinrichsen, Dinnebier, Jansen, 2006), она может быть взята на соответствующем сайте (<http://www.fkf.mpg.de/xray>). В настоящее время программа обработки данных терморентгенографии разрабатывается в Институте химии силикатов РАН: она начинается с представления первичных экспериментальных данных и их обработки вплоть до определения параметров тензора термического расширения и его ориентировки относительно кристаллографических осей, а завершается рисованием характеристической поверхности тензора (фигуры коэффициентов термического расширения).

2.2.2. Осуществление терморентгеновского эксперимента

Рентгенографирование в комнатных условиях. Терморентгеновскому эксперименту предшествует детальное изучение образца в комнатных условиях. Сначала следует, используя дифракцию рентгеновских лучей, идентифицировать фазу, содержащуюся в образце, и уточнить параметры элементарной ячейки этой фазы, если ее поведение предполагается изучать в функции от температуры. Целесообразно комнатную съемку проводить с внутренним эталоном. Полученные значения межплоскостных расстояний используют для калибровки результатов терморентгеновского эксперимента (см. п. 2.3).

Углы отражения. Удобной для проведения фазового анализа и определения параметров ячейки низкосимметричных кристаллов является область углов $2\theta = 10\text{--}70^\circ$, для высокосимметричных фаз она может быть значительно расширена. Желательно, чтобы в этой области содержались так называемые диагностические пики, кроме того, количество пиков должно быть достаточным для определения в случае необходимости параметров ячейки кристаллов любой сингонии.

Термический анализ. Также следует предварительно изучить поведение образца в функции от температуры методами термического анализа – ДТА (или ДСК) и ТГ. На кривых ДТА (ДСК) проявляются разнообразные превращения, происходящие с тепловыми эффектами. Изменение массы на кривой ТГ свидетельствует об участии газовой фазы в этих

превращениях; информация о потере массы может оказать существенную помощь при интерпретации результатов.

В некоторых высокотемпературных приставках ограничением для исследований является плавление изучаемого вещества, поскольку расплав может входить в поры керамической подложки, на которую нанесен образец, или оказываться изоморфной примесью, что может испортить подложку. Также небезопасно заливать расплавом термопару, поскольку она может загрязняться, в результате чего в некоторых случаях ее оказывается невозможным отмыть. По этим причинам необходимо знать температуру плавления вещества и, чтобы не испортить камеру, прекращать исследование за несколько десятков градусов до плавления. Важно понимать также, что если образец гетерофазный, то недостаточно из литературы или эксперимента получить данные о плавлении всех фаз образца, поскольку они могут плавиться эвтектически, при этом температура эвтектики может оказаться значительно ниже температуры плавления соединений, содержащихся в образце.

Данные по плавлению и по фазовым переходам в образце можно почерпнуть из кривых ДТА (ДСК).

Температурный режим. В терморентгенографии в случае дискретного изменения температуры скорость нагревания (охлаждения) неравномерна. Исследователь выбирает режим съемки, исходя из того времени, которое он может затратить на эксперимент. Далее рассчитывают время, требуемое для съемки выбранного интервала дифрактограммы при одной температуре. С учетом данных термического анализа (ДТА, ДСК) и ТГ определяют шаг по температуре. Если в температурном интервале исследования фазовые превращения отсутствуют и предполагается лишь измерять термическое расширение, то разумно выбирать равномерный по температуре шаг, но так, чтобы в эксперименте было не меньше 10–20 точек по температуре. Вблизи фазовых превращений шаг по температуре следует уменьшать, в отдельных случаях он снижается до нескольких градусов или даже долей градуса, обычно шаг вблизи превращения составляет 5–10 °С, причем желательно такой шаг установить приблизительно за 50° до начала превращения.

При расчете требуемого для терморентгеновского эксперимента времени следует учитывать также время, затрачиваемое на нагревание между точками, и время выдержки для установления постоянной температуры по всему объему образца и для приближения материала к равновесному состоянию.

При характеристике эксперимента используется понятие о средней скорости нагревания, которую рассчитывают с учетом времени нагревания, выдержки и рентгенографирования образца при каждой температуре, во время которого температура остается постоянной. Методики осуществления терморентгеновского эксперимента на дифрактометрах Stoe Stadi P и ДРОН-3 изложены в п. 2.5 и 2.6.

2.3. Калибровка дифракционной картины по углам отражения

С целью получения эталонной дифрактограммы перед началом терморентгеновского эксперимента необходимо провести съемку изучаемого вещества при комнатной температуре на приборе, оснащенный рентгеновской трубкой с таким же анодом, что и дифрактометр с термоприставкой.

Такую съемку, как правило, проводят сначала без эталона, затем с внутренним эталоном, в качестве которого можно использовать германий, кремний или кварц, в особых случаях – другие специально подобранные эталоны. Требования, предъявляемые к внутреннему эталону, принципы его подбора и примеры построения графиков поправок подробно описаны в монографии (Руководство ..., 1975). Обычно вещество стандарта подбирают путем

сопоставления дифрактограмм образца и имеющихся стандартов. Желательно, чтобы интенсивные пики исследуемого вещества и стандарта не перекрывались, а пики последнего равномерно распределялись в области углов дифракции. Растертые порошки образца и стандарта смешивают в отношении в среднем 5:1 и рентгенографируют. По полученным для стандарта углам дифракции строят график поправок $\Delta 2\theta = f(2\theta)$, с помощью которого получают затем исправленные значения для пиков образца $2\theta_{испр} = 2\theta_{изм} - \Delta 2\theta$.

Следует точно установить фазовый состав образца.

Калибровка дифракционной картины по углам отражения является обязательным этапом при определении *параметров элементарной ячейки* по полученным терморентгеновским данным, причем наличие эталонной дифрактограммы желательно уже перед началом эксперимента. Сопоставление комнатной съемки, полученной для образца, нанесенного на платиновую подложку, с эталонной дифрактограммой образца позволит оценить чистоту образца и качество приготовления препарата. Если сдвиг углов дифракции очень велик ($2\theta > 0.2^\circ$) и/или интенсивность пиков мала, то рекомендуется исправить ошибку с помощью юстировочных винтов, используемых для смещения плоскости образца. В отдельных случаях необходимо заново нанести порошок на подложку, возможно, толщина образца слишком велика или, наоборот, недостаточна.

2.4. Форма представления экспериментальных данных

Для представления данных, полученных в ходе эксперимента с использованием камеры HDK S1, служит программа **3D-Graphics**, доступная из-под меню 'Raw Data' в окне 'Main menu' в программном комплексе WinXPOW. Программа позволяет представлять первичные экспериментальные данные, снятые при разных температурах, в 3D-формате $X = 2\theta$ (2θ), $Y = I$ (интенсивность дифракционной картины в точке 2θ , $Z = N$ – порядковый номер съемки) и в 2D-формате, так называемый «вид сверху» (top view), в этом случае изображение похоже на фотопленку «псевдо-Гинье». Интенсивность I может быть представлена в линейной, корень квадратный (\sqrt{I}) или логарифмической ($Lg I$) шкале с выбранным пользователем форматом перспективного изображения. По оси Z номер съемки N может быть температурой съемки t . Изображение в 2D- и 3D-формате можно получить в черно-белом или цветном варианте. Окно программы изображено на рис. 8.

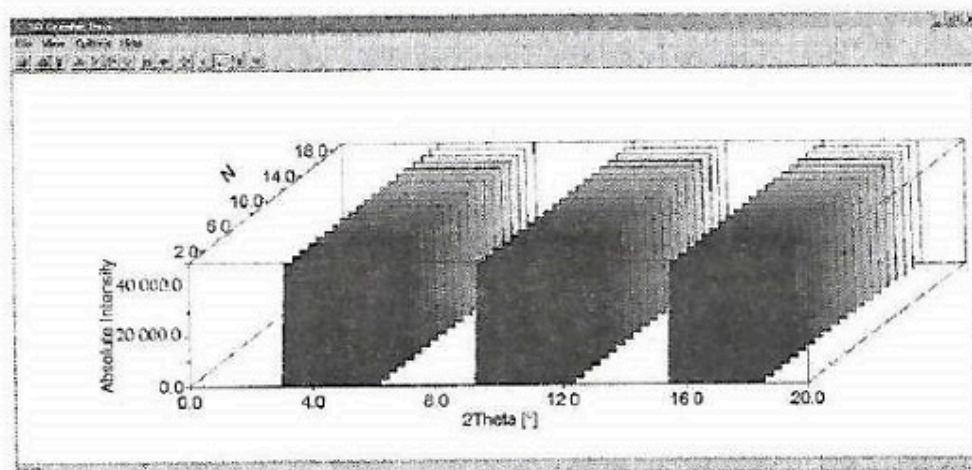


Рис. 8. Окно программы **3D-Graphics** перед открытием файла с данными

Применяя эту программу, можно представлять экспериментальные данные с дифрактометра Stoe. С помощью стандартной команды 'Open' открывается участвовавший в управлении съемкой файл *.raw, сопровождаемый серией соответствующих ему файлов с

данными от разных температур (с таким же именем, но с расширением от *.001 до *.npp), которые автоматически прочитываются при открытии.

Основные команды, которые используются при редактировании, вынесены на кнопки панели быстрого редактирования, которая появляется или исчезает при нажатии команды Toolbar в меню View. Если рассматривать кнопки (рис. 8) слева направо, то их функции следующие: 1) открыть файл; 2) печать; 3) справка; 4)–6) Zoom-X, Zoom-Y и Zoom-Z – изменение пределов рисунка по X (2θ), по Y (интенсивность I), по Z (номер или температура съемки) соответственно; 7) изображение всей диаграммы в 3D-формате (рис. 9, а);

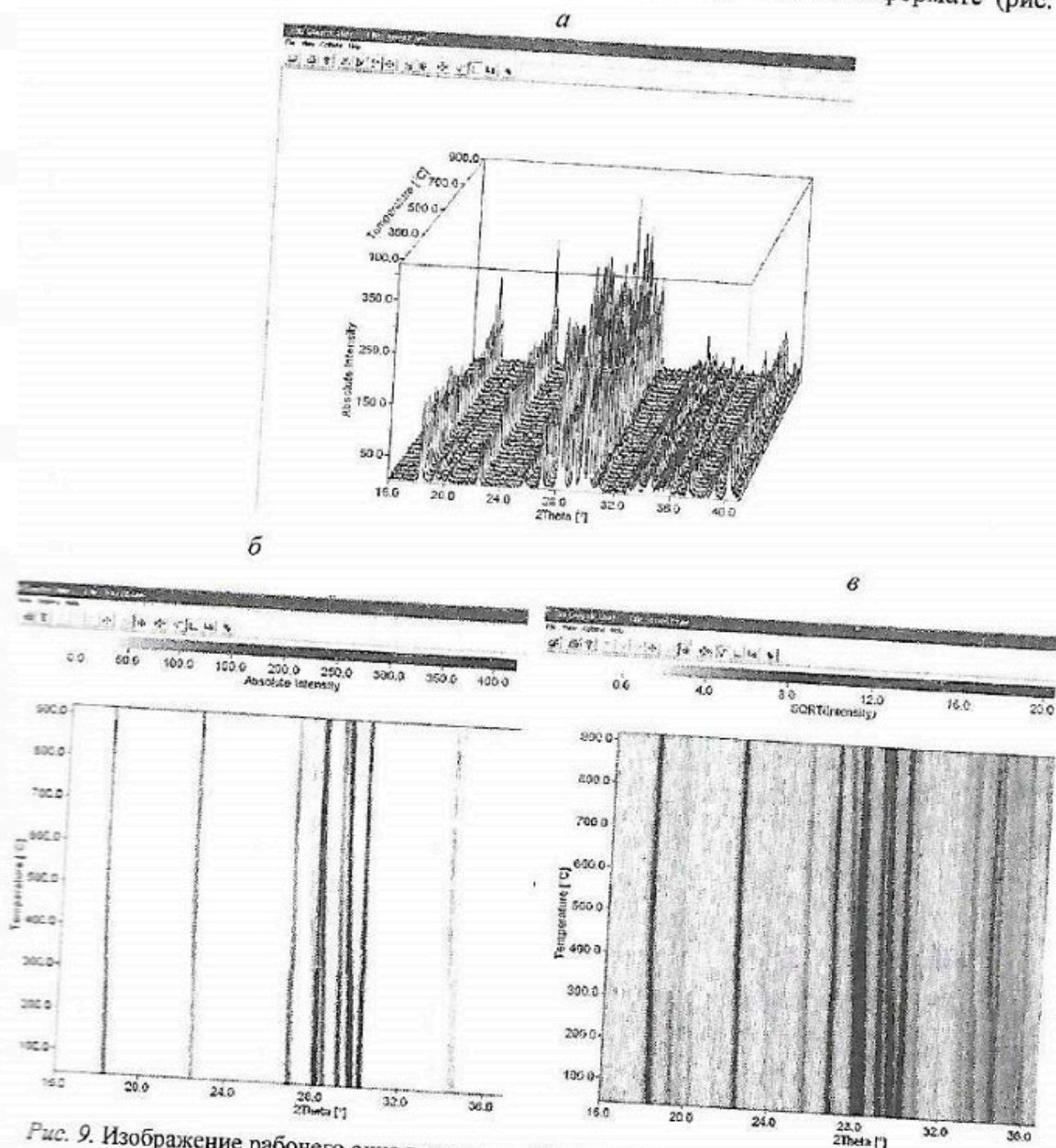


Рис. 9. Изображение рабочего окна программы 3D-Graphics, служащей для представления экспериментальных данных
 а – 3D-формат, выделен линейный масштаб интенсивности дифракционной картины; б, в – 2D-формат, интенсивность картины представлена в линейном и корень квадратном масштабе соответственно.

8) изображение рисунка в виде куба, размер и угол перспективы которого можно изменять; 9) «top view» – «псевдо-Гинье» изображение (2D-формат) (рис. 9, б, в); 10) выравнивание по ширине окна; 11)–13) изменение шкалы интенсивности (линейная (рис. 9, б, в), корень квадратный (\sqrt{I}) или логарифмическая ($Lg I$) (рис. 9, в)). Кроме этих операций, дополнительно в меню Options можно изменять цветовую гамму, размер шрифта, подписи к осям и т. д. Закончив редактировать изображение, его можно сохранить с помощью команды 'Export Graphic' в стандартном формате *.emf и др., позволяющем импортировать изображение в другие графические редакторы.

2.5. Специальные методики терморентгенографии

Изложим методики (Филатов, 1975, 1990) выполнения термического качественного и количественного фазового анализа при различных температурах, актуальные в случае исследования процессов твердофазных превращений (интерпретация полученных данных изложена в гл. 3), а также фаз, обладающих сильно выраженной спайностью; рассмотрим возможности изучения процессов плавления. Исследования плавления по аппаратурным возможностям могут быть реализованы на дифрактометрах типа ДРОН с использованием приставки КРВ-1100 или ей подобной, однако они затруднены в камере HDK S1, установленной на Stoe Stadi P.

Методика исследования твердофазных превращений

Хорошо известно, что присутствие кристаллической фазы устанавливается по наличию ее максимумов в дифракционной картине. Соответственно с изменением температуры в результате происходящих фазовых превращений в дифракционной картине образца появляются «новые» пики, принадлежащие образующейся фазе, и исчезают пики исходной фазы. *Температура фазового превращения* определяется как среднее между температурами, дифракционные картины которых различаются: последняя температура, при которой в дифракционной картине не фиксируются изменения, и температура, при которой появляются пики «новой» фазы.

Пример 2. Моноклинно-тетрагональное превращение $Zr_{0,95}Ce_{0,05}O_2$. На рис. 10, а изображены максимумы 101 тетрагональной и 111, 11-1 моноклинной фаз тугоплавкого материала состава $Zr_{0,95}Ce_{0,05}O_2$. В комнатных условиях материал представлен смесью моноклинной и тетрагональной фаз. Моноклинная фаза при повышении температуры постепенно превращается в тетрагональную в широком интервале температур. При 965 °С (рис. 10, а) регистрируется только тетрагональная фаза, которая сохраняется и при более высоких температурах. При последующем охлаждении (рис. 10, б) тетрагональная фаза вновь частично переходит в моноклинную с характерным для ZrO_2 гистерезисом более чем в 100°: температура появления моноклинной фазы при охлаждении оценивается как среднее интервала $(835 + 755)/2 = 795$ °С.

Методика количественного фазового анализа

Рассмотрим на этом же примере возможность осуществления количественного (полуколичественного) фазового анализа с изменением температуры. Интегральная интенсивность максимумов, используемая в количественном фазовом анализе, определяется на автоматическом дифрактометре с применением программ, например предварительной обработки дифрактограмм из комплекса PDWin; при записи пиков на диаграммную ленту – с помощью планиметра или иного приспособления для измерения площади пика. Выберем дифракционный максимум hkl , чувствительный к содержанию фазы в смеси – интенсивный и не налагающийся на другие максимумы. При изменении температуры перед превраще-

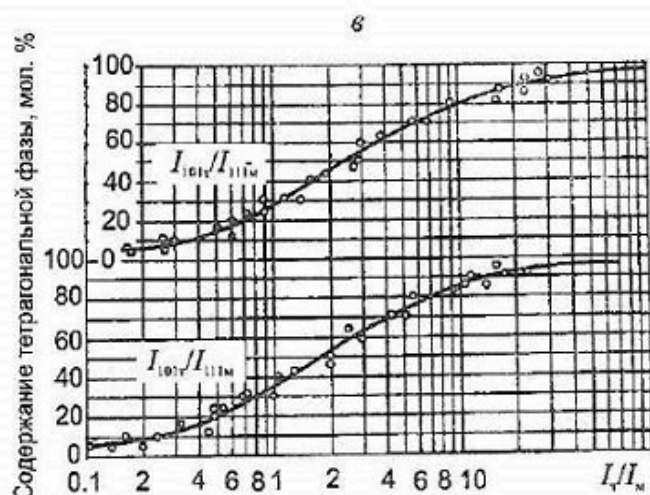
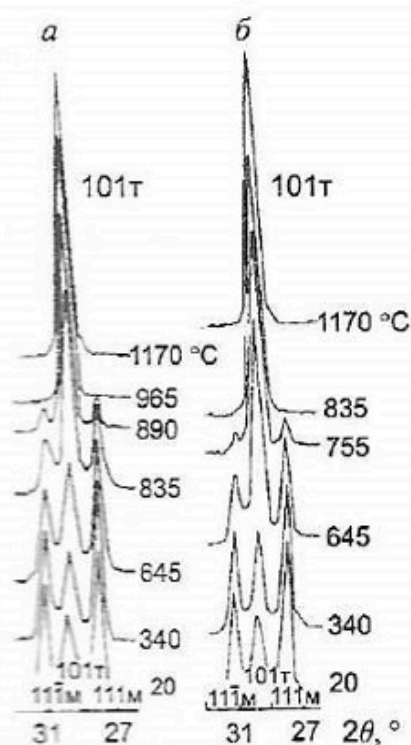


Рис. 10. Особенности количественного фазового анализа в процессе термического полиморфного превращения ($\text{CuK}\alpha$ -излучение)
 а — фрагмент дифрактограммы материала состава $\text{Zr}_{0.95}\text{Ce}_{0.05}\text{O}_2$ при различных температурах, нагревание; б — то же, охлаждение; в — усредненные калибровочные кривые, построенные по результатам исследования моноклинно-тетрагональных материалов $(\text{Zr,Ce})\text{O}_2$ с разным содержанием CeO_2 .

нием (или после него) содержание анализируемой фазы и интенсивность максимума hkl принимаются за 100%. На иных стадиях превращения содержание этой фазы устанавливается как доля (%), которую составляет интенсивность максимума hkl от ее исходного значения. В двухкомпонентных материалах такое определение является полным количественным фазовым анализом смеси; при числе компонентов более двух так находится относительное содержание анализируемых фаз на разных этапах превращения.

Методика основана на допущении о линейной зависимости между содержанием фазы в смеси и интенсивностью ее дифракционного максимума. Допущение оказывается тем более оправданным, чем в меньшей степени изменяются в процессе превращения коэффициент поглощения рентгеновского излучения смесью, структурные характеристики анализируемых фаз и условия рентгенографии. Наиболее благоприятным является изучение смеси постоянного химического состава. Этому условию удовлетворяет исследование полиморфных модификаций в процессе термического превращения.

Пример 3. Определение количественного фазового состава материалов системы $\text{ZrO}_2\text{—CeO}_2$ в интервале температур 20—1170 °С. Количественный анализ (Филатов, 1975) осуществляется по определенным интегральным интенсивностям максимумов 111 и 11-1 моноклинной и 101 тетрагональной фаз (рис. 10, а, б).

В широком интервале температур определен количественный фазовый состав материалов, содержащих 0, 5 и 8 мол. % CeO_2 и представленных в комнатных условиях моноклинной фазой (для образцов с 5 и 8 мол. % — неравновесной). Для состава $\text{ZrO}_2 + 20$ мол. % CeO_2 , кристаллизующегося в тетрагональной фазе, рентгенографировались в комнатных условиях искусственные смеси с моноклинным диоксидом циркония.

Для этих четырех образцов вычислялись отношения интенсивностей рефлексов $101_T/111_M$ и $101_T/11-1_M$, которые откладывались в функции от содержания тетрагональной фазы (рис. 10, в). Полученные графики использовались для количественного определения фазового состава керамических материалов системы $\text{ZrO}_2\text{—CeO}_2$.

Методика съемки текстурированного препарата

Исследование текстурируемых образцов можно проводить в области больших углов, поскольку рефлексы однозначно индицируются и обладают значительными интенсивностями даже в высокоугловой области. Готовят текстурированный препарат по плоскостям

спайности слюд, глинистых минералов и других кристаллов, обладающих совершенной спайностью.

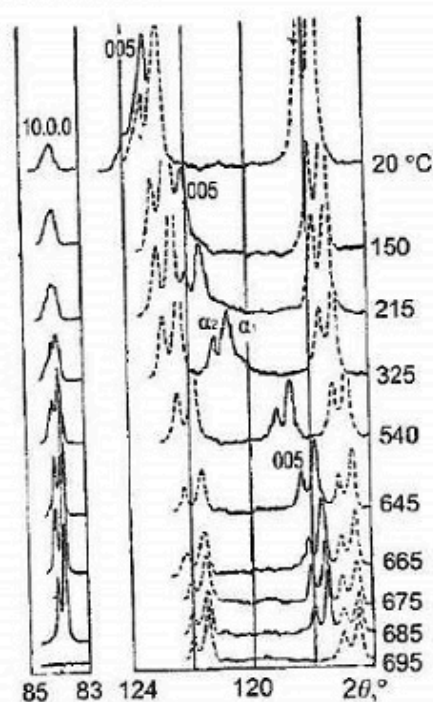


Рис. 11. Рефлексы 10.0.0 и 005 от текстурированного образца V_2O_5 , выращенного в высокотемпературной камере из расплава. Штриховыми линиями показаны пики платиновой подложки-стандарта; $CuK\alpha$ -излучение.

Можно также вырастить текстурированный препарат на пластине держателя образца. Как правило, кристаллы ограняются гранями с простыми индексами. Рефлексы именно от этих плоскостей позволяют наиболее точно измерять параметры ячейки (например, рис. 11).

Кристаллизацию ведут одним из известных способов: из водного раствора, расплава, паров. Рассмотрим кристаллизацию из расплава. На пластину держателя наносят порошок образца слоем примерно 0.1 мм. При нагревании в рентгеновской высокотемпературной камере или ином нагревательном устройстве выше точки плавления вещества избыток расплава стекает с вертикальной поверхности пластины, и на ней остается смачивающая пленка. При последующем охлаждении из пленки кристаллизуется исследуемое вещество в виде мелких кристаллов или дендритов, лежащих на подложке плоскостями с простыми индексами.

Пример 4. Текстурированный рост кристаллов щербинаита. Щербинаит – ромбический оксид ванадия V_2O_5 , дендриты которого ложатся на подложку (платина и стекло в разных опытах) плоскостями (001) и (100) и позволяют измерять параметры ячейки и коэффициенты теплового расширения структуры в направлениях [001] и [100] соответственно по рефлексам 005 (123°) и 10.0.0 (84°) (рис. 11) (в скобках указаны значения углов) с точностью на порядок выше, чем это возможно по лучшим из присутствующих на дебаграмме от нетекстурированного препарата V_2O_5 рефлексам 002 (42°) и 600 (47°).

Пример 5. Текстура KNO_3 . На дифрактограмме от текстурированного образца ромбической модификации KNO_3 по (010), полученного кристаллизацией из раствора в комнатных условиях (рис. 12, а), отчетливо видны

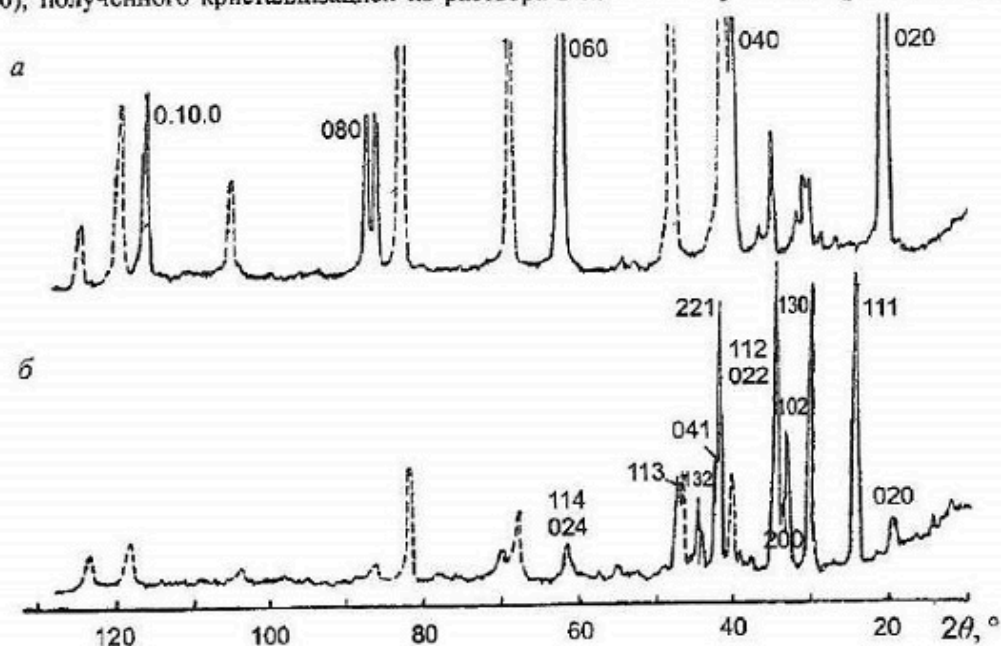


Рис. 12. Дифрактограммы ромбической модификации KNO_3 а – текстурированный препарат, выращенный на подложке из раствора; б – порошковый препарат.

только рефлексы $0k0$. На рис. 12, б представлена дифракционная картина разориентированного образца того же соединения. Очевидно, что текстурированный препарат много более пригоден для определения параметра b , чем разориентированный.

Методика съемки в режиме плавающей температуры

Метод терморентгенографирования при фиксированной температуре является таковым лишь приближенно. Фактически температура принимает случайные значения из некоторого малого интервала – «плавает» в нем в результате нестабильности термостатирования. Предлагаемая методика (Филатов, Полякова, Гайковой, Каменцев, 1982) заключается в использовании этого обстоятельства – в многократном рентгенографировании в режиме плавающей температуры (РПТ) и анализе статистического распределения наблюдений. Методика удобна при поиске и измерении малых скачков структурных параметров при превращениях первого рода.

Углы скольжения 2θ (hkl) являются функцией температуры. Возьмем достаточно малый интервал температуры dt , в пределах которого можно пренебречь изменением угла $d2\theta$. Тогда в условиях РПТ значения 2θ дифракционного пика будут различаться главным образом за счет случайных ошибок измерения и потому окажутся распределенными практически нормально. Если же функция 2θ (hkl) имеет скачок в интервале температур dt (например, при превращении I рода), то кривая нормального распределения значений 2θ (hkl) распадается на две части, каждая из которых за счет ошибок измерения окажется близкой к нормальной.

Описанным способом был обнаружен и измерен скачок структурных параметров кварца при его α - β -превращении (Филатов, Полякова, Гайковой, Каменцев, 1982), результаты приведены в п. 3.2.1.

Методика исследования процессов плавления

Обычно метод терморентгенографии применяется при изучении твердофазных превращений. Появление жидкой фазы затрудняет исследования на большинстве рентгеновских дифрактометров: расплав вытекает из вертикально расположенной кюветы; расплав может вступить в химическую реакцию с подложкой или стеклом капилляра. В последнем случае нужно быть готовым к неожиданным результатам, например при изучении термического поведения бората $K_2B_4O_7$, порошок которого был помещен в кварцевый капилляр, мы столкнулись с тем, что борат начинает реагировать с материалом капилляра – SiO_2 при повышенных температурах: сначала образуется эвтектика между $K_2B_4O_7$ и SiO_2 и из расплава эвтектической смеси кристаллизуется более тугоплавкий боросиликат $KBSi_2O_6$ (см. пример 18).

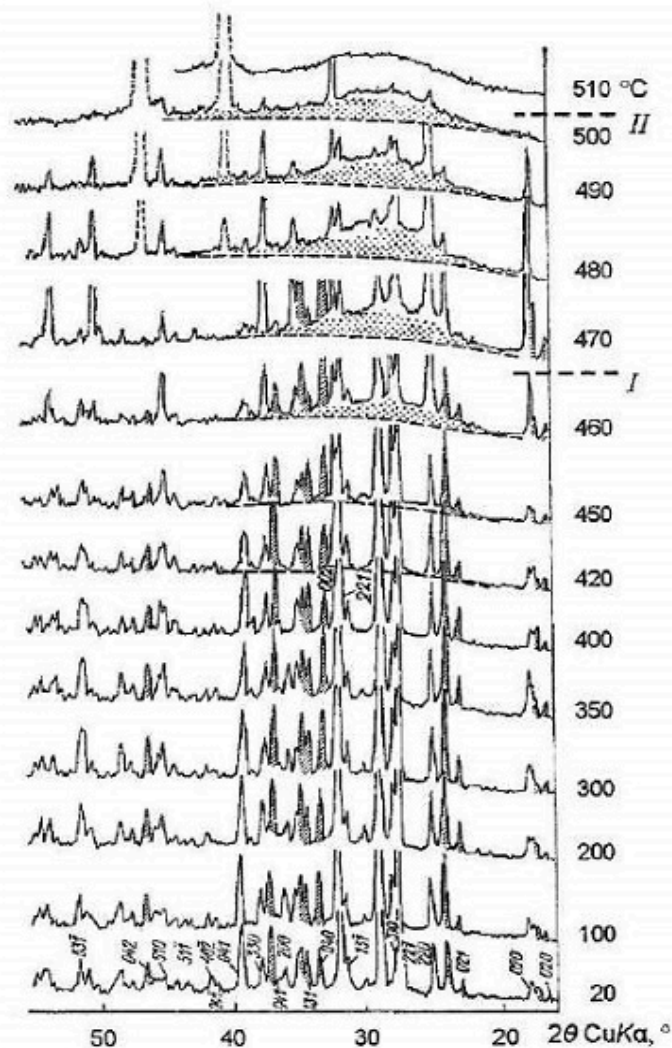
По этим причинам терморентгенография редко используется для изучения плавления, в особенности для incongruently плавящихся веществ. Преимущественно исследуются процессы кристаллизации из расплава и формирования текстурированных материалов в расплаве, для этого разработаны соответствующие методики, в основе которых часто лежит многократное сканирование при одной и той же температуре.

В основном исследования кристаллических фаз в присутствии жидкости проводятся на дифрактометрах с горизонтально расположенным держателем образца (Bruker, Rigaku и др.), что, казалось бы, позволяет изучать кристаллические вещества в присутствии жидкости – жидкая фаза не вытекает из кюветы. На самом же деле можно отметить существенные ограничения таких работ. Под действием сил гравитации кристаллы, растущие из расплава, ложатся обычно на горизонтальное дно кюветы. Будучи прикрытыми слоем жидкости, они не принимают участия в дифракции либо их участие в дифракции затруднено.

Что касается отечественных серийных рентгеновских дифрактометров ДРОН, то все они производятся с вертикальной поверхностью образца, насыпаемого в кювету, и потому оказываются неприспособленными для непосредственного исследования текучих образцов (см. рис. 2, а). Однако показано (Filatov, 1971; Филатов, 1990, 1992), что если порошок в кювете заменить поликристаллическим препаратом на подложке, то и на дифрактометрах с вертикальной поверхностью образца можно изучать кристаллические вещества в присутствии жидкости в широком диапазоне температур (см. рис. 2, б). Ниже приводится методика изучения процессов плавления с использованием плоской пластины, на которую нанесен препарат (см. п. 1.3). По-видимому, первый пример систематического терморентгеновского исследования положения линий солидуса и ликвидуса методом терморентгенографии приведен в работах по изучению системы $\text{NaVO}_3\text{--KVO}_3$. Методика интерпретации экспериментальных данных для построения фазовых диаграмм дана в гл. 3.

Плавление (определение по «галло» рентгеноаморфной фазы и исчезновению пиков кристаллической фазы). Рентгенографически плавление устанавливается по следующим признакам: 1) исчезновение дифракционных максимумов кристаллической фазы, 2) появление «галло» аморфной фазы. Следует помнить, что при стекании доли расплава с вертикальной поверхности держателя образца на дифрактограмме проявляются или резко усиливаются пики вещества подложки (штриховые линии на рис. 13).

Признаками плавления части вещества могут быть появление «галло» и существенные изменения относительных интенсивностей и положения дифракционных максимумов кристаллических фаз, происходящие за счет перекристаллизации твердой фазы в расплаве с изменением ее химического состава и возможным образованием текстуры.



«Галло» обнаруживается обычно при значительном содержании расплава, поэтому данный метод имеет заметный порог чувствительности к плавлению.

Пример 6. Терморентгеновское изучение плавления образца состава 20 мол. % NaVO_3 и 80 мол. % KVO_3 . Для рассматриваемого образца (рис. 13) плавление начинается в соответствии с описанными признаками: по «галло» рентгеноаморфной фазы (обозначено точечно) – вблизи 455 ± 5 °C (линия I). Несколько выше появления «галло» исчезают пики одной из фаз (KVO_3) – 465 ± 5 °C, поскольку образец содержит две фазы, моноклинный твердый раствор $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_6$ (незаштрихованные пики) и ромбический ванадат KVO_3 (заштрихованные пики). Пики подложки появляются при еще более высокой температуре – 475 ± 5 °C. Плавление заканчивается при полном исчезновении пиков кристаллической фазы – 505 ± 5 °C (линия II). Интерпретация этих данных с точки зрения фазовых равновесий дана в примере 19 (плавление системы с эвтектикой).

Рис. 13. Характерные признаки температурного изменения дифракционной картины при плавлении двухфазного образца состава 20 мол. % NaVO_3 и 80 мол. % KVO_3 .
Объяснение в тексте.

В примере 6 (рис. 13), демонстрирующем частичное плавление вещества, разные характерные признаки плавления различаются по температуре. Это обусловлено чувствительностью каждого признака к образованию расплава. Возникновение в данном случае сначала «гало» рентгеноаморфной фазы может быть вызвано особенностями плавления эвтектической смеси – самодисперсацией частиц вплоть до наноразмерного состояния, что является причиной появления «гало».

Методика получения наноматериалов в процессе дегидратации при комнатной температуре путем понижения давления

Вакуумная обработка, подобно нагреванию, может использоваться для «откачки» из вещества слабо связанной воды. При этом извлечение воды в условиях вакуума происходит при более низкой температуре, чем при атмосферном давлении, например при комнатной температуре. Нередко такая вакуумная обработка может приводить к измельчению материала в процессе медленной дегидратации – формированию наночастиц. Это может представлять технологический и геологический интерес.

В области обогатительной промышленности существенной может оказаться роль вакуума как фактора, понижающего температуру обезвоживания сырья с целью его более экономичной транспортировки или дальнейшей переработки.

В природе также важна роль вакуума как среды протекания геологических процессов. На поверхности планет, лишенных атмосферы, подобно Луне, вакуум становится одним из ведущих факторов гипергенеза.

Пример 7. Аморфизация лесоюкита в вакууме. Лесоюкит, $Al_2(OH)_4Cl \cdot 2H_2O$ – новый минерал бокситов, обнаружен в продуктах вулканических эксгаляций. Со временем в местах залегания лесоюкита была найдена аморфная фаза, обогащенная алюминием. Методом терморентгенографии было показано, что при нагревании до $140\text{ }^\circ\text{C}$ лесоюкит теряет воду и аморфизуется. Также установлено, что процесс дегидратации лесоюкита ускоряется в вакууме (Окладов, Пауфлер, Вергасова и др., 2005).

На рис. 14, а представлены дифрактограммы лесоюкита, снятые при комнатной температуре на разных этапах вакуумной обработки *in situ* как по температуре, так и по вакууму. Съемку рентгенограмм в вакууме проводили на дифрактометре D5000 (Siemens), оснащенный кристаллом Anton Paar KG, на медном излучении с графитовым монохроматором.

Исходный лесоюкит (рис. 14, а: 1 бар, 0 ч) представлен хорошо окристаллизованной фазой. При первой же откачке ($2 \cdot 10^{-4}$ бар, 12 ч на рис. 14, а) фиксируется «взрывная» потеря воды, в результате которой нарушается кристаллическая решетка минерала и измельчаются его частицы.

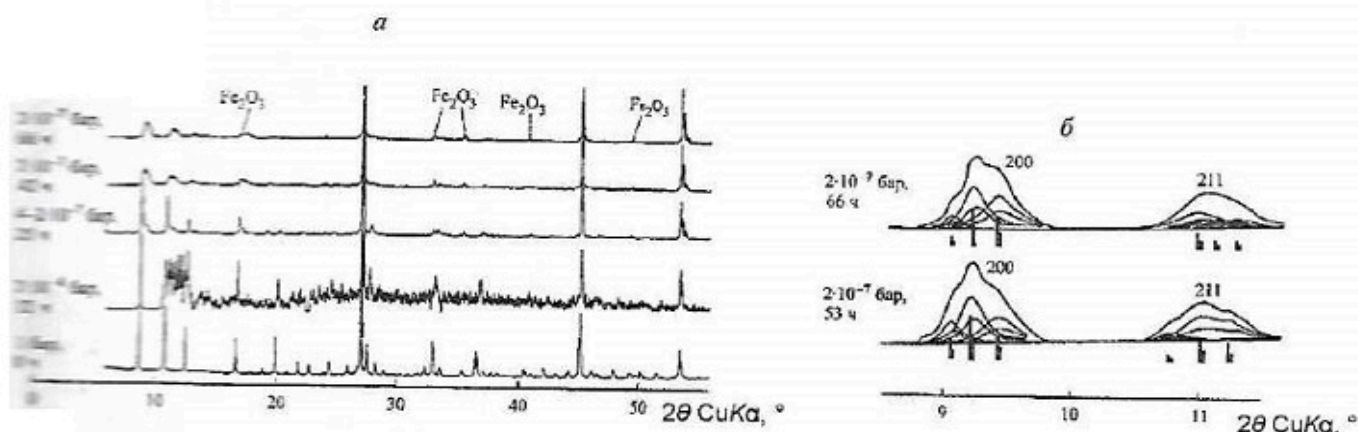


Рис. 14. Исследования *in situ* лесоюкита в вакууме

а – дифракционные картины, снятые при комнатной температуре на разных этапах вакуумной обработки;
б – увеличенный фрагмент.

Однако при последующей откачке ((4–2)·10⁻⁷ бар, 25 ч) наблюдаются более спокойные флуктуации фона рентнограммы, хотя интенсивность рефлексов оказывается существенно ниже исходной. Более продолжительная выдержка, как показывают повторные съемки, ведет к дальнейшему ослаблению и уширению дифракционных максимумов, что связано с дегидратацией и измельчением частиц – формированием наноматериала.

На рис. 14, б дано увеличенное изображение первых двух широких пиков лесюкита после длительной вакуумной обработки. Видно, что образец неоднороден. Разделение экспериментальных пиков на компоненты с использованием программного комплекса PDWin показало, что в образце выделяются три фазы лесюкита, содержащие разное количество воды. При этом каждая фаза представлена α_1 - и α_2 -пиками, их положение отмечено на рис. 14, б штрихами, верхняя линия соответствует суммарному профилю пика (экспериментальная и вычисленная линии практически совпадают). По этим двум пикам оценивались значения параметра a кубической ячейки на различных этапах вакуумной обработки. Несмотря на невысокую точность подобного определения, тенденция уменьшения параметра a выявляется отчетливо благодаря его большому изменению (до 1 Å) (табл. 2).

Таблица 2. Значения параметра a кубической ячейки лесюкита в процессе его вакуумной обработки

Давление, бар	I фаза	II фаза	III фаза
Атмосферное	19.818(1)		
2·10 ⁻⁴	19.695(5)		
(4–2)·10 ⁻⁷	19.71(2)	19.22(7)	
2·10 ⁻⁷	19.53(1)	19.10(5)	
2·10 ⁻⁷	19.46(5)	19.13(8)	18.8(1)
2·10 ⁻⁷	19.38(2)	19.09(3)	18.8(1)

2.6. Методика проведения терморентгеновского эксперимента на дифрактометре Stoe Stadi P, оснащённом высокотемпературной камерой HDK S1 (Buehler GmbH)

1. Приготовление образца

Держатель образца, являющийся одновременно нагревателем, представляет собой тонкую платинородиевую пластину с углублением (рис. 15, б, см. также рис. 3, а). Его конструктивные и функциональные особенности описаны в п. 1.4.

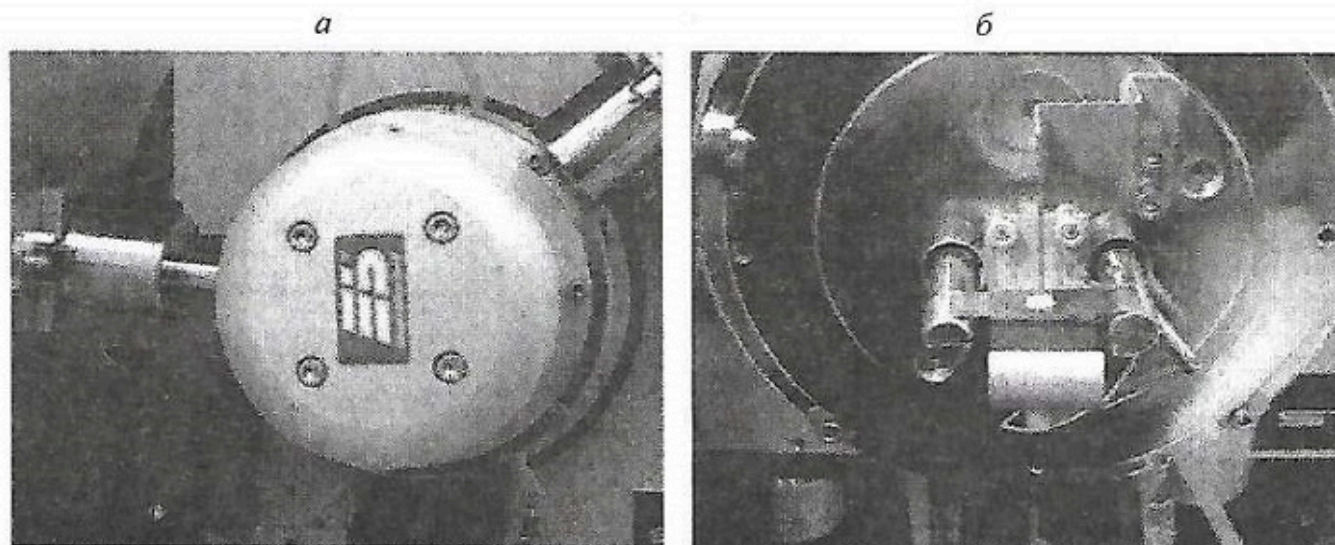


Рис. 15. Высокотемпературная камера HDK S1 (Buehler GmbH)
а – внешний вид камеры, видны винты, которыми прикручен колпак; *б* – держатель образца и порошковый образец.

Предварительно растертый до состояния пудры порошок наносится в углубление горизонтально расположенной пластины-держателя и смачивается каплей спирта (или гексана, этанола), чтобы избежать осыпания при съемке. Поверхность образца должна максимально совпадать с поверхностью краев подложки, при этом края должны оставаться чистыми (рис. 15, б) (напомним, что неаккуратное нанесение порошка и в углубление, и на края подложки может приводить к раздвоению дифракционных пиков).

После того, как поликристаллический препарат приготовлен и высушен, прикручивается колпак с помощью четырех винтов (рис. 15, а). Поскольку окна изготовлены из материалов, слабо поглощающих рентгеновское излучение, то интенсивность дифракционной картины в результате этой процедуры практически не изменяется.

2. Съемка при комнатной температуре

Съемка при комнатной температуре необходима для того, чтобы убедиться, что нанесенный на платиновую подложку образец представляет собой именно то вещество, которое планируется изучать. В отдельных случаях образец мог прореагировать с жидкостью, при помощи которой готовился препарат, или порошок чрезмерно текстурировался, что осложняет исследование. Затем выбираются оптимальные условия для высокотемпературной съемки данного вещества.

Впоследствии именно эту комнатную съемку используют для калибровки дифракционных данных при расчетах.

2.0. Если прибор полностью выключен, его включение производится по схеме, описанной на с. 34 (порядок включения дифрактометра Stoe Stadi P).

2.1. На компьютере справа запускаем

Main Menu (раб. стол) → **Diffract. 1** → **Diffraction Control**.

2.2. Кнопка **D** → **Synchronize**.

Перед синхронизацией необходимо вывести детектор и образец в положительную область, как показано на рис. 16.

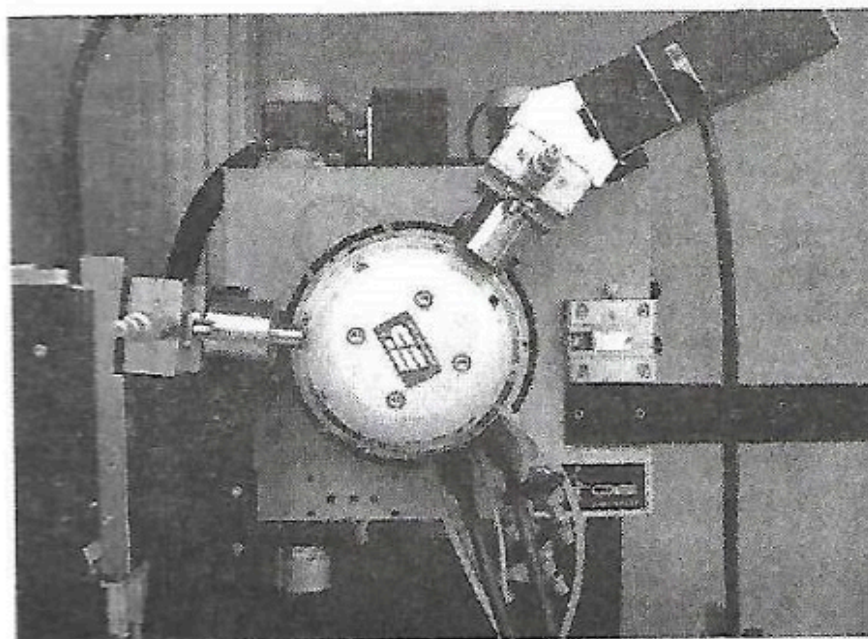


Рис. 16. Положение гониометра перед началом синхронизации

2.3. Кнопка M (Mode): задает моду съемки. Как правило, используется режим $2\theta / \omega$, при котором повороту образца на угол ω соответствует поворот детектора на угол, в 2 раза больший. Чтобы программа правильно восприняла заданную моду, необходимо произвести переключение моды сначала на Independent, затем на $2\theta / \omega$.

2.4. Кнопка R (Range): с помощью этой команды задаем начальный и конечный углы 2θ , шаг по температуре и время экспозиции в точке.

Стандартный режим: шаг – 0.02° , время в точке – 4 с (время в точке следует задавать четным и не меньше 4 с). Если необходима подробная съемка, используем время 10 с в точке, при этом автоматически включается шаговый режим. Необходимо помнить, что время, рассчитанное программой, не учитывает времени, которое затрачивается на движение детектора из точки в точку (просчет может составлять до 0.5 ч на 3 ч съемки).

2.5. В меню Ranges → Scan Usage устанавливаем опцию **Single sample**.

2.6. Сохраняем файл File save as room.raw в отдельной директории для этой терморентгеновской съемки в своей личной папке, например:

C:\WinXpow\DATA\Ivanov\SiO2-HT\SiO2-room.raw.

Если результат рентгенографии при комнатной температуре оказался удовлетворительным, можно переходить к следующему шагу.

3. Съемка при температурах выше комнатной

3.1. Включение термоприставки. На панели печки нажимаем круглую белую кнопку – загорается табло, затем нажимаем зеленую кнопку и маленькую черную под табло с надписью «A/MAN», при этом на табло загорается режим WSP. Дальнейшее управление производится только с компьютера.

3.2. После завершения комнатной съемки, в том же окне создаем новый файл с условиями для съемки при повышенной температуре:

File save as в той же директории:

C:\WinXpow\DATA\Ivanov\SiO2-HT\SiO2-HTXRD.raw.

Кнопка R: задаем начальный и конечный углы 2θ , шаг по температуре и время экспозиции в точке (условия выбираем с учетом только что зарегистрированной комнатной съемки). Необходимо помнить, что при нагревании пики смещаются, как правило, в сторону уменьшения углов 2θ . Здесь же при помощи кнопки **Add** можно задать один и более интервалов съемки.

В меню **Ranges → Scan Usage** устанавливаем опцию **Temperature**.

Еще раз **save file** и выходим из программы **Diffraction Control**.

3.3. В меню Diffract. 1 выбираем **HTC Data Collection**.

Открывается программа для создания или редактирования файла, управляющего терморентгеновской съемкой (рис. 17). Управляющий файл можно создать самостоятельно, но проще использовать шаблон, предварительно отредактировав его.

Если в созданном (в п. 3.2) файле **SiO2-HTXRD.raw** Вы указали один интервал для съемки (например, $2\theta = 20-60^\circ$), то открываем файл-шаблон

C:\WinXpow\DATA\HTXRD\one range.natc.

Если в файле **SiO2-HTXRD.raw** заданы два интервала (например, $2\theta = 20-30$ и $50-60^\circ$), то используем шаблон **two ranges.natc**.

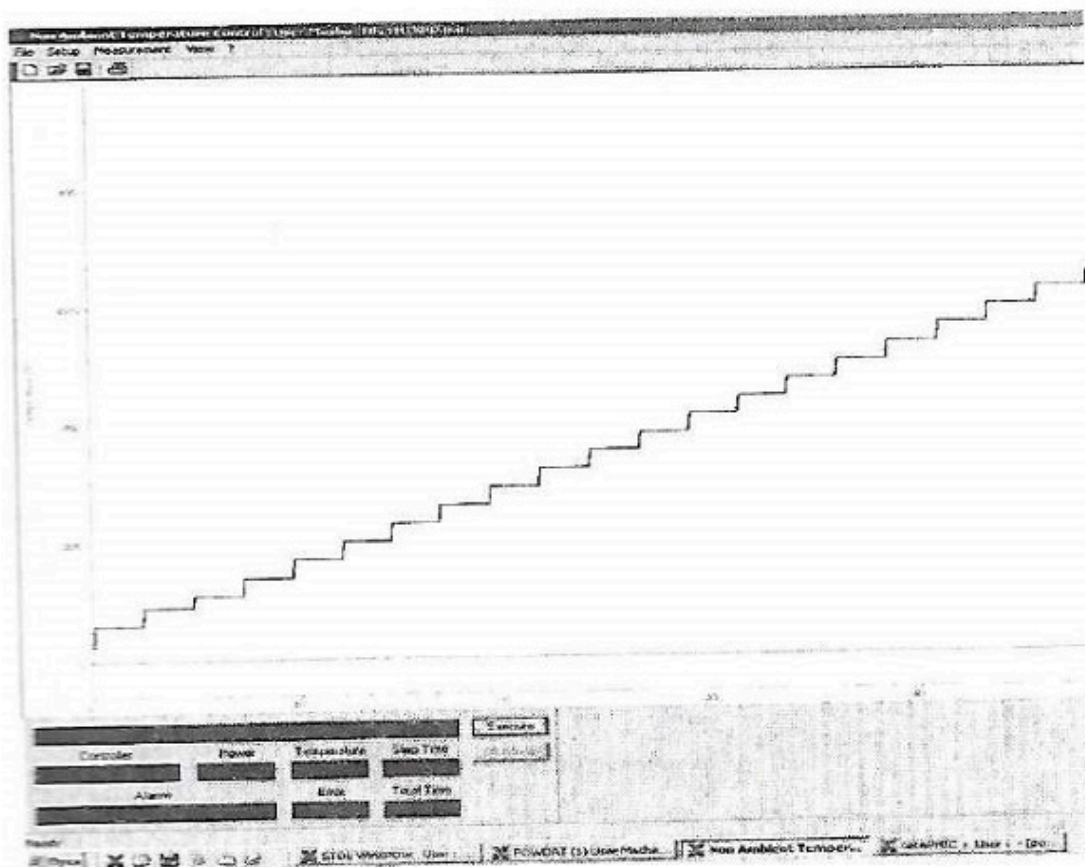


Рис. 17. Окно программы, демонстрирующее графическую схему шагов изменения температуры со временем
По оси абсцисс откладывается время, по оси ординат – температура.

Сохраняем шаблон в свою папку с другим именем, например:

C:\WinXrow\DATA\Ivanov\SiO2-HT\ SiO2-HTXRD.natc.

Файл редактируем:

Setup → Parameters → с помощью кнопки Browse находим в своей папке созданный нами файл SiO2-HTXRD.raw и выбираем его нажатием ОК,

Setup → Temperature Program → появляется таблица с температурной программой (рис. 18). Стрелка вверх в левой колонке означает нагрев, горизонтальная линия – съемка. Первая строчка в таблице на рис. 18 означает нагрев до температуры 60 °C со скоростью 5 град./мин. На этот шаг уходит 8 мин. Вторая строчка означает выдержку при 60 °C и время съемки. Время выдержки перед началом съемки – 3 мин, длительность съемки – 2 ч 20 мин, суммарное время 0-го и 1-го шагов – 2 ч 28 мин. В последней строке можно узнать общее время проводимого эксперимента. Составляйте программу таким образом, чтобы съемки при температурах выше 750 °C не попадали на ночное время.

Двойным щелчком мышью по выделенной в таблице линии можно редактировать эту съемку – задавать другие параметры: менять температуру, скорость нагревания или время выдержки перед началом съемки. Если Вам не хватает шагов, их можно добавить нажатием кнопки Add Step, если есть лишние шаги, кнопка Delete их удаляет. Первый шаг удалить невозможно, его можно только отредактировать.

Интервал температур – 50–900 °C.

Минимальный шаг по температуре – 2°.

Скорость нагрева – 2–20 °/мин.

Step	Temp. [..]	Rate [°C/min]	Wait	Meas	Range	Step Time	Total Time
0	60.00	5.00		No		00:08	00:08
1	60.00		00:03	Yes	1	02:20	02:28
2	90.00	10.00		No		00:03	02:32
3	90.00		00:03	Yes	1	02:20	04:52
4	110.00	10.00		No		00:02	04:55
5	110.00		00:03	Yes	1	02:20	07:15
6	140.00	10.00		No		00:03	07:18
7	140.00		00:03	Yes	1	02:20	09:39
8	170.00	10.00		No		00:03	09:42
9	170.00		00:03	Yes	1	02:20	12:03
10	200.00	10.00		No		00:03	12:06
11	200.00		00:03	Yes	1	02:20	14:27
12	230.00	10.00		No		00:03	14:30
13	230.00		00:03	Yes	1	02:20	16:51
14	260.00	10.00		No		00:04	16:55
15	260.00		00:03	Yes	1	02:20	19:15
16	290.00	10.00		No		00:04	19:19
17	290.00		00:03	Yes	1	02:20	21:39
18	320.00	10.00		No		00:03	21:43
19	320.00		00:03	Yes	1	02:20	24:03
20	350.00	10.00		No		00:04	24:07
21	350.00		00:03	Yes	1	02:20	26:28

Рис. 18. Температурная программа

После редактирования нажимаем **OK**, **save file**. Лесенка, появившаяся на экране (см. рис. 17), изображает график нагрева, который Вы задали.

Кнопка **Execute** на экране запускает программу.

Съемку можно прервать в любой момент с помощью кнопки **Shutdown**.

После окончания температурной съемки можно снова провести комнатную съемку так, как это указано в п. 2.

Порядок включения дифрактометра Stoe Stadi P

I. Включить воду. Проверить общую воду. Кран включения воды на дифрактометр расположен под манометром рядом с общей водой, его рукоятка должна быть повернута вниз. Два красных крана за прибором должны стоять в положении «параллельно трубам».

II. Включить рубильник рядом с прибором и чиллером (номер 7).

III. Включить охлаждение на чиллере. Нажимаем зеленую кнопку. Загораются зеленым две кнопки – снежинка (охлаждение) и треугольник (циркуляция). Температура воды должна установиться в пределах 20 ± 3 °C. Если температура воды низкая, можно временно отключить кнопку ‘Снежинка’, не забывая нажать ее вновь, когда температура установится в пределах нормы.

IV. Включение полностью отключенного прибора.

IV.1. Включить левую (2 зеленые кнопки) и правую (2 зеленые кнопки) стойки дифрактометра.

IV.2. Включить компьютеры. Загрузить Main Menu → Diffract 1 → Diffractometer Control (на обоих компьютерах одно и то же).

IV.3. Включить генератор – центральная часть прибора:

1) ключ из положения OFF – в положение STAND BY,

2) ключ из положения STAND BY – в положение ON,

3) выставить на дисплее с помощью нижерасположенных клавиш и кнопки ENTER номинальные значения напряжения 20 кV, силы тока 5 mA, нажать зеленую кнопку START (при этом должна замигать желтая кнопка) – дать прибору прогреться 5–10 мин*;

4) последовательно повышая значения напряжения с шагом 10–15 кV и силы тока с шагом 10–15 mA, выставить на дисплее с помощью клавиш F1 и F2 (или стрелками) и кнопки ENTER значения напряжения 40 кV, силы тока 30 mA.

*Если прибор был без работы больше 24 ч, необходимо прогреть трубку: после поворота ключа из положения STAND BY в положение ON на табло будет написано: tube to be warmed-up, внизу будут перечислены разные периоды простоя прибора – выбираем нужный вариант с помощью нижерасположенных клавиш и кнопки ENTER. На экране генератора появится меню, где надо выставить следующие значения:

testvoltage	operatingvoltage
20 кV	40 кV 30 mA

После чего нажать ENTER – нажать START – на экране будет указано время, в течение которого прибор автоматически поднимет ток и напряжение до 40 кV / 30 mA.

V. Включение прибора из положения stand-by:

1) включить охлаждение (см. I и III),

2) перевести ключ из положения STAND BY в положение ON,

3) включить генератор, как описано в IV.3 (п. 2)–4)).

Съемка проводится на воздухе, температурный режим нагревания дискретный. Во время сканирования температура остается постоянной, так что используется понятие о средней скорости нагревания, которую рассчитывают с учетом времени нагревания, выдержки и рентгенографирования образца при каждой температуре. Средний шаг по температуре составляет 10–50 °C, в области термических превращений шаг лучше варьировать от 2–3 до 10 °C.

2.7. Краткие сведения о работе на дифрактометре типа ДРОН с высокотемпературной камерой КРВ-1100

На кафедре кристаллографии геологического факультета в течение десятилетий проводились также исследования на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, оснащенный высокотемпературной приставкой КРВ-1100. Обычный режим: $\text{CuK}\alpha$ -, реже $\text{CoK}\alpha$ -излучение, 35 кV, 20 mA, скорость движения счетчика 2 град./мин, скорость движения диаграммной ленты 2400 мм/ч, отметки через 0.1 град. (2θ), интервал углов дифракции $2\theta = 10$ – 60° . Стандартная кювета обычно заменяется платиновой пластиной (см. п. 1.2.5). Порошок вещества наносится равномерным тонким (0.2–0.3 мм) слоем на платиновую подложку из спиртовой, гексановой, ацетоновой или иной суспензии (Filatov, 1971; Филатов, 1975, 1990, 1992).

Температура измеряется термопарой; при невысоких температурах для большей точности может использоваться термометр, введенный в камеру. Термопара калибруется по температуре фазовых превращений ряда эталонных веществ (см. табл. 1). Также для контроля измерения температуры и оценки смещения поверхности образца с оси гониометра при изменении температуры можно использовать дифракционные пики платиновой подложки. Градиент температуры по поверхности образца оценивается практически непрерывной по температуре (шаг 1 °С) съемкой фазового перехода K_2SO_4 (584 °С); следует заметить, что градиент в этой камере обычно не превышает 2–3 °С. Все методики подробно описаны в работах С. К. Филатова (1975, 1990, 1992). Результирующая ошибка измерения температуры образца не превышает $\pm 5^\circ$ при низких температурах и $\pm 10^\circ$ в интервале 500–1000 °С.

Современное состояние камеры не позволяет рентгенографировать при температурах выше 700 °С.

Глава 3 ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ТЕРМОРЕНТГЕНОВСКИХ ДАННЫХ

3.1. Введение

Традиционно метод терморентгенографии используют для диагностики фаз при различных температурах, когда изучаемое вещество находится в твердом состоянии. Возможно также исследование фазовых превращений с участием жидкой и газовой фаз. Методики съемки описаны в гл. 2. При таком *качественном* подходе в первую очередь анализируется изменение фазового состояния вещества – констатируется факт фазового превращения, определяется температура его протекания.

В данной главе изложен методический подход к интерпретации данных, получаемых при изучении следующих типов фазовых превращений:

- *твердофазные превращения*: полиморфные переходы I рода, полиморфные переходы II рода и близкие к ним; образование и разложение химических соединений; растворимость в твердом состоянии (гомогенизация и распад твердых растворов); аморфизация; кристаллизация из рентгеноаморфной фазы (нанодисперсной и из стекла);
- *превращения с участием жидкой фазы*: процессы плавления – конгруэнтное, эвтектическое и перитектическое, плавление твердых растворов, синтез из расплава;
- *превращения с выделением газовой фазы*: потеря летучих компонент, дегидратация, самодиспергация частиц вплоть до аморфизации в результате дегидратации и др.

Типы обсуждаемых превращений проиллюстрированы примерами. Если исследования проводились на новом оборудовании, то результаты представлены в 2D- или 3D-формате.

3.2. Твердофазные превращения

К термическим твердофазным превращениям в широком смысле этого слова относят как полиморфные переходы, так и процессы образования и разложения химических соединений, аморфизации, кристаллизации, гомогенизации твердых растворов. Некоторые из этих процессов, такие как образование и разложение химических соединений, протекают с химической реакцией, в то время как другие (полиморфные переходы) происходят при постоянном химическом составе фаз. Однако и в том, и в другом случае фазовый состав материала изменяется.

Как правило, твердофазные превращения протекают медленно. Отличительной особенностью твердофазных реакций является существование реакционной границы раздела фаз, что приводит к образованию слоя продукта, затрудняющего дальнейшее протекание реакции. Соответственно при исследовании превращений в твердой фазе на протяжении какого-то времени образец будет гетерофазным. То есть твердофазные превращения визуально *in situ* обнаруживаются по изменениям дифракционной картины, происходящим с изменением температуры:

- появлению пиков образующейся фазы,
- исчезновению пиков исходной фазы,
- перераспределению интенсивностей дифракционных максимумов, вызываемому изменением фазового состава.

3.2.1. Полиморфные переходы

Если кристаллическое вещество имеет две или большее количество полиморфных модификаций, то процесс превращения одной модификации в другую представляет собой полиморфный переход (вообще – фазовый переход). При этом подразумевается, что химический состав модификаций не изменяется, а меняется только их кристаллическое строение, т. е. переход происходит без химической реакции.

На основании характера изменения термодинамических характеристик (энтропия, объем, теплоемкость, сжимаемость, термическое расширение) различных полиморфных модификаций вблизи точки превращения полиморфные переходы принято разделять на переходы *I* и *II* термодинамического рода. Систематика фазовых переходов в сопоставлении с их структурной природой дана в работах М. Дж. Бургера (1971), А. Р. Веста (1988), В. С. Урусова (1977, 1987), С. К. Филатова (1990).

Фазовые переходы I рода. При температуре фазового перехода свободная энергия Гиббса обеих модификаций одинакова, поэтому на кривой температурной зависимости свободной энергии отсутствует скачок энергии при температуре превращения. Фазовые переходы, в частности, полиморфные превращения *I* рода сопровождаются скачком таких термодинамических функций как объем и энтропия. Соответственно переходы *I* рода обычно легко обнаруживаются методами терморенгенографии и дилатометрии по скачку на температурной зависимости объема при температуре перехода.

Различие в объеме модификаций отвечает их разной плотности, потому кристаллические структуры полиморфных модификаций, как правило, существенно различаются, и их взаимные переходы происходят с разрывом химических связей, чем обусловлены большие энергетические затраты. Резкое изменение кристаллической структуры не может произойти мгновенно. По этой причине температура полиморфного перехода *I* рода, определенная при нагревании, обычно завышена относительно температуры, установленной при охлаждении, т. е. наблюдается «петля гистерезиса». В таком случае за истинную температуру превращения принимается середина интервала гистерезиса.

Иными словами, нередко высокотемпературные модификации легко переохлаждаются и могут находиться в метастабильном состоянии при температуре ниже точки перехода *I* рода. В результате обе модификации сосуществуют в некотором интервале температур. Это характерно, например, для моноклинной и тетрагональной модификаций ZrO_2 (см. пример 1, рис. 10, *a*, *b*), ориентационные отношения и преемственность перестройки структуры которых в процессе превращения рассмотрены в книге С. К. Филатова (1990).

Симметрия двух модификаций при переходе *I* рода может быть не связана между собой, хотя в основном выполняется тенденция повышения симметрии вещества с ростом температуры.

К фазовым переходам *I* рода относятся изосимметричные полиморфные превращения, на примере которых ниже рассматриваются переходы *I* рода – кинетика превращения и ориентационная преемственность модификаций.

Фазовые переходы II рода и близкие к ним. Фазовый переход относится ко *II* термодинамическому роду, если отсутствует скачок объема и энтропии на температурной зависимости этих параметров, но наблюдается скачок их первых производных по температуре: производной объема по температуре (термическое расширение) и производной энтропии по температуре (теплоемкость). В данном случае высокотемпературную модификацию очень трудно получить закалкой, как правило, она успевает перейти в низкотемпературную форму. Зарегистрировать такие переходы сложно, поскольку изменения в системе проявляются значительно слабее. В частности, термические переходы *II* рода можно регистрировать по изменению термического расширения. Коэффициенты термического расширения

веществ определяются методами терморентгенографии и дилатометрии, чему будет посвящена ч. II пособия.

Фазовые переходы II рода сопровождаются закономерным изменением симметрии – с повышением температуры появляется дополнительный элемент (элементы) симметрии, и пространственная группа высокотемпературной модификации оказывается *надгруппой* группы симметрии низкотемпературной фазы. К переходам II рода и близким к ним относятся так называемые переходы типа смещения и типа «порядок–беспорядок» (см. с. 40–44).

Изосимметричные полиморфные переходы (I рода)

Изосимметричные полиморфные переходы, которые, по определению, происходят без изменения симметрии (пространственной группы) кристаллов, встречаются достаточно редко. Исключение составляют уникальные структуры боратов, в которых частота встречаемости таких переходов оказалась много большей. О полиморфизме боратов щелочных металлов можно прочитать в монографии Р. С. Бубновой, С. К. Филатова (2008) и в оригинальных статьях (Бубнова, Кржижановская, Полякова и др., 1998; Бубнова, Полякова, Андерсон, Филатов, 1999, и др.). При этом такие переходы могут происходить как с сохранением топологии борокислородного каркаса, например $\alpha \leftrightarrow \beta$ обратимый переход RbB_3O_5 (пр. гр. $P2_12_12_1$), так и с разрывом связей В–О в двойных борокислородных каркасах некоторых боратов (обратимый переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ KB_5O_8 и метастабильные переходы $\alpha \rightarrow \beta$ RbB_5O_8 и $\beta \rightarrow \alpha$ $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$).

Изосимметричные переходы сопровождаются скачком объема и потому относятся к переходам I рода. Соответственно высокотемпературные фазы изосимметричного полиморфизма могут быть получены закалкой в метастабильном состоянии, и с повышением температуры такие модификации медленно переходят в стабильное состояние через двухфазную область.

Рассмотрим пример такого превращения.

Пример 8. $\alpha \leftrightarrow \beta$ -переход RbB_3O_5 . Обе модификации относятся к пр. гр. $P2_12_12_1$. Величины двух параметров ромбической решетки из трех изменяются в процессе превращения в 1.5 раза: b_α (10 Å) \rightarrow c_β (6.5 Å), c_α (5.5 Å) \rightarrow b_β (8.7 Å), a_α (8.3 Å) \rightarrow a_β (8.5 Å). Несмотря на такой большой скачок параметров, переход обратим, а объем изменяется лишь на 4%.

Рассматриваемый изосимметричный переход необычен еще и тем, что в процессе его протекания происходит частичная аморфизация вещества, проявляющаяся в появлении «галло» рентгеноаморфной фазы. При температурах 660–720 °С в дифракционной картине наблюдаются обе кристаллические и аморфная (обозначена точно на рис. 19) фазы.

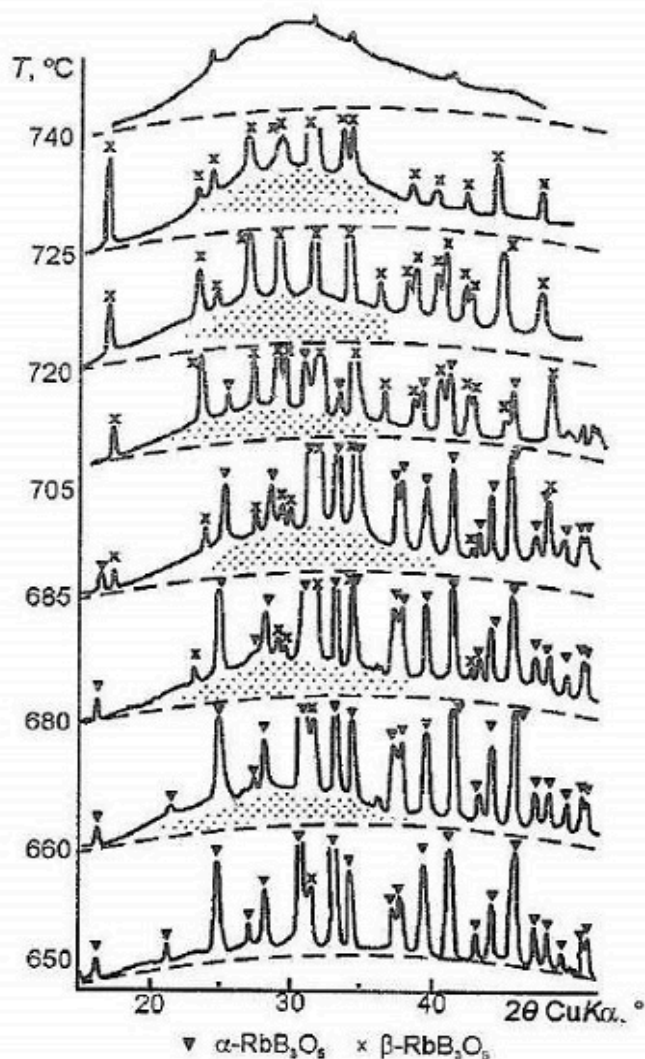


Рис. 19. Температурные изменения дифракционной картины в процессе изосимметричного полиморфного перехода, происходящего с частичной аморфизацией

Причиной аморфизации части вещества может быть резкая перестройка структуры в процессе полиморфного перехода. Несмотря на большое различие в параметрах решетки, обе модификации построены из топологически идентичных борокислородных каркасов (Кржижановская, Бубнова, Фундаменский и др., 1998; Кржижановская, Кабалов, Бубнова и др., 2000), которые могут быть преобразованы друг в друга без разрыва борокислородных связей. Каркасы обеих модификаций различаются углом наклона жестких триборатных групп. И хотя превращение происходит без разрыва В–О связей каркаса и обе модификации могут быть получены друг из друга в результате топологического преобразования, в то же время перестройка структуры сопровождается резким скачком тяжелого катиона (Rb), «переминающего» каркас. В результате величины параметров решетки претерпевают уникально большие изменения. Вследствие этих громадных размерных несоответствий фаз, напряжения нарушают кристалличность отдельных участков вещества, т. е. вызывают его частичную аморфизацию.

Эта же причина – большие скачки атомов в процессе рассматриваемых изосимметричных полиморфных превращений – позволяет изучать подобные фазовые переходы методом отжига и закалки. При осмотре охлажденных образцов не были обнаружены признаки плавления вещества в процессе перехода.

Полиморфные переходы смещения (II рода)

Полиморфные переходы, происходящие под воздействием различных физико-химических факторов (температура, давление, химический состав) без резкого изменения структуры – в результате разворотов полиэдров, связанных через общие вершины, называются или «переходами смещения» (от англ. «displacive transitions»), или инверсионными, или деформационными (Бургер, 1971). Такие переходы, вызванные сжатием или расширением анионного каркаса под воздействием физико-химических параметров, встречаются в кварце, лейцитах, альбитах и др.

Считается, что превращения типа смещения не сопровождаются скачком объема и потому относятся к фазовым переходам II рода. Однако нередко и в этом случае наблюдается незначительный скачок параметров и объема элементарной ячейки вблизи точки превращения, тогда переходы называются *фазовыми, близкими ко II роду*. Именно таким является, в частности, переход в кварце. В пособии такие переходы рассмотрены отдельно (см. пример 11).

Пример 9. Полиморфный переход ($I-43d \leftrightarrow Ia-3d$) в боролейцитах. Рассмотрим преобразование кристаллической структуры боролейцитов $MBSi_2O_6$ под воздействием изоморфных замещений ($M = K, Rb, Cs$) и температуры. Оригинальные результаты некоторых работ (Krzhizhanovskaya, Bubnova, Filatov et al., 2006; Георгиевская, Бубнова, Филатов, Уголков, 2008; Бубнова, Деркачева, Филатов, Уголков, 2010, и др.) обобщены в монографии Р. С. Бубновой, С. К. Филатова (2008). Боролейциты $MBSi_2O_6$ с меньшим радиусом нететраэдрического катиона $M = K, Rb$ кристаллизуются в пр. гр. $I-43d$, при $M = Cs$ симметрия повышается до пр. гр. $Ia-3d$; в ряду $Rb_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ фазовый переход происходит в интервале $x = 0.5-0.6$ (рис. 20, а).

Повышение температуры воздействует на кристаллическую структуру аналогично увеличению размера катиона – низкотемпературная $I-43d$ -фаза переходит в высокотемпературную $Ia-3d$ -фазу (рис. 20, б). Кристаллические структуры этих модификаций различаются наличием центра инверсии в $Ia-3d$ -фазе. Соответственно в дифракционной картине $Ia-3d$ -фазы по сравнению с картиной $I-43d$ -фазы исчезают следующие пики: для рефлексов $0kl$ $k \neq 2n$; для $h0l$ $l \neq 2n$; для $hk0$ $h \neq 2n$ – это хорошо видно на рис. 20, а, б. Поскольку в $I-43d$ -фазе налагаются пики 510 и 431, при переходе резко уменьшается интенсивность этого рефлекса, что свидетельствует об исчезновении пика 510.

Полиморфные переходы с малым скачком объема (близкие ко II роду)

Иногда скачок объема при полиморфном превращении оказывается настолько малым, что возникают трудности с его экспериментальным обнаружением и регистрацией. А это, естественно, затрудняет отнесение данного фазового перехода к I или II роду. Такие переходы называют близкими ко II роду. Описанный выше переход, если исследовать его детально, тоже оказался таким.

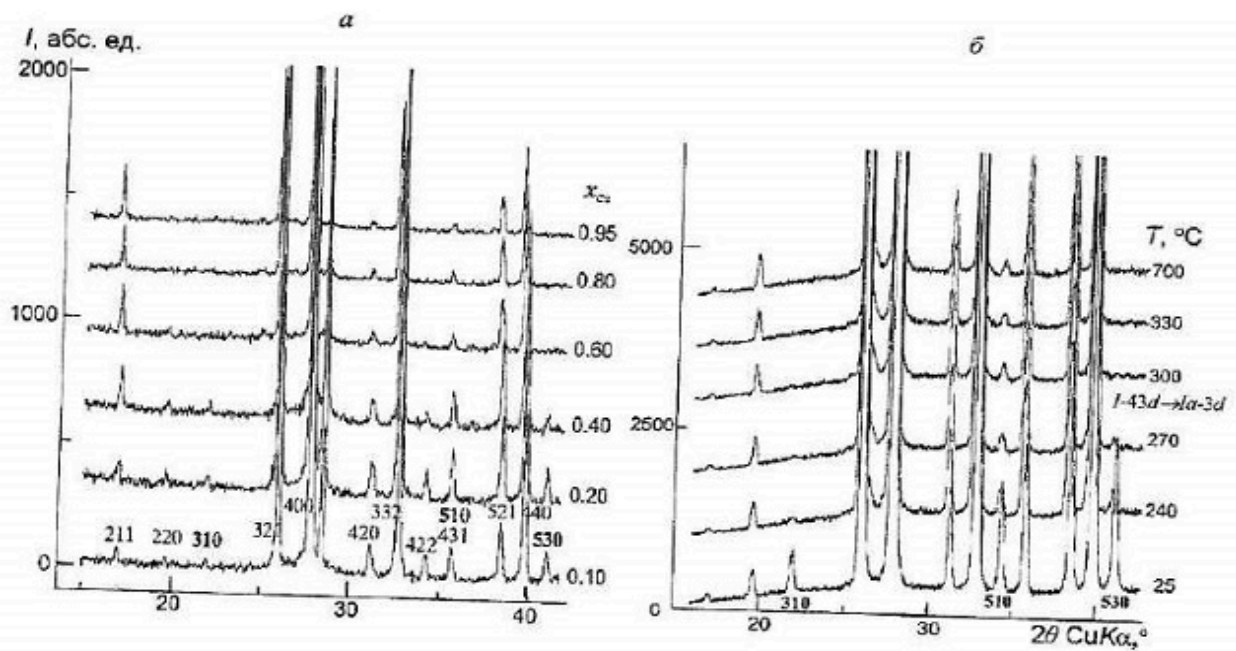


Рис. 20. Фазовый переход $I-43d \leftrightarrow Ia-3d$ в боросиликатах вследствие изменения химического состава в ряду $Rb_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ (а) и с изменением температуры $RbBSi_2O_6$ (б). В обоих случаях видно исчезновение пиков 310, 510 и 530; из наложенных пиков 510 и 431 исчезает только 510, соответственно интенсивность уменьшается.

Пример 10. Выявление скачка параметров в боросиликатах: переход $I-43d \leftrightarrow Ia-3d$ при изоморфных замещениях. На рис. 21 показан фрагмент дифракционной картины образца ряда $Rb_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ с $x_{Cs} = 0.6$. Видно, что пики hkl (651, 800) расщепляются. Это свидетельствует о наличии двух твердых растворов с близкими значениями параметров кубической ячейки $I-43d$ ($a = 12.909 \text{ \AA}$) и $Ia-3d$ ($a = 12.932 \text{ \AA}$), т. е. в точке фазового перехода наблюдается незначительный скачок параметра a (0.02 \AA) и соответственно объема элементарной ячейки.

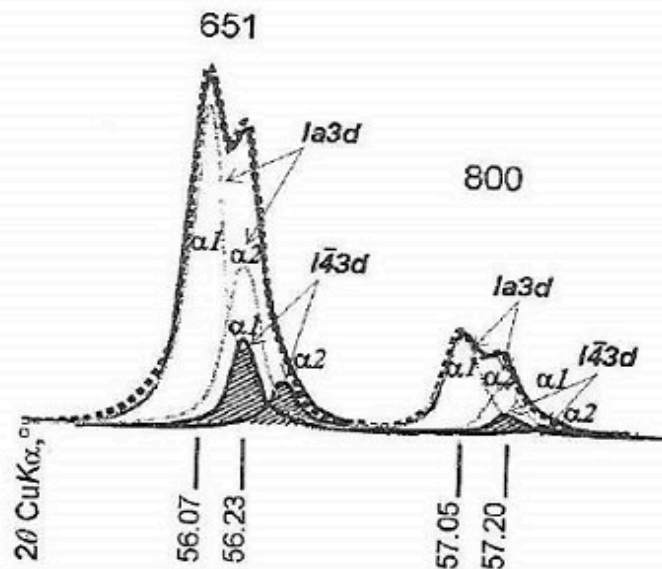


Рис. 21. Фрагмент дифракционной картины образца $Rb_{1-x}Cs_xBSi_2O_6$ ($x_{Cs} = 0.6$). Расщепление пиков 651 и 800 демонстрирует наличие двух твердых растворов $I-43d$ и $Ia-3d$.

Показательна в этом смысле многолетняя история исследования $\alpha \leftrightarrow \beta$ -перехода кварца. Вопрос о роде превращения был решен в результате использования созданной для этого случая методики рентгенографирования в режиме плавающей температуры – РПТ (см. п. 2.2.3). Воспроизведем здесь кратко результаты этого исследования (Филатов, Полякова, Гайковой, Каменцев, 1982).

Пример 11. Выявление и измерение скачка объема при $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращении кварца. Задача состояла в обнаружении скачка объема элементарной ячейки при $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращении кварца. Кристаллические структуры α - и β -кварца в малом интервале температур, включающем точку перехода, различаются незначительным разворотом тетраэдров SiO_4 , что обуславливает близость параметров их элементарных ячеек и сходство дифрактограмм. Оба параметра ячейки α -кварца вблизи температуры превращения возрастают аномально быстро, потому в первом приближении можно считать, что чувствительность максимумов к превращению не зависит от вклада в них параметров a и c . Поэтому для поиска скачка превращения достаточно использовать любой максимум приемлемого качества со значительной величиной угла 2θ . Были сняты два максимума ($\text{CuK}\alpha$ -излучение: 231 ($2\theta \approx 104^\circ$) и 214 ($2\theta \approx 95^\circ$)), благоприятные также по своим индексам дифракции для вычисления параметров ячейки (рис. 22, а).

Точность поддержания температуры, необходимая для корректного изучения предельных законов, — сотые доли градуса Цельсия для температурной зависимости структурных параметров α - и β -кварца вблизи превращения, на наших установках недостижима, потому был использован метод рентгенографии в РПТ (см. п. 2.2.3). Порошок кварца нагревали до температуры перехода 573°C и термостатировали с погрешностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Многократно сканировали каждый максимум (рис. 22, а). Проводили два независимых опыта, каждый содержал порядка 100 измерений.

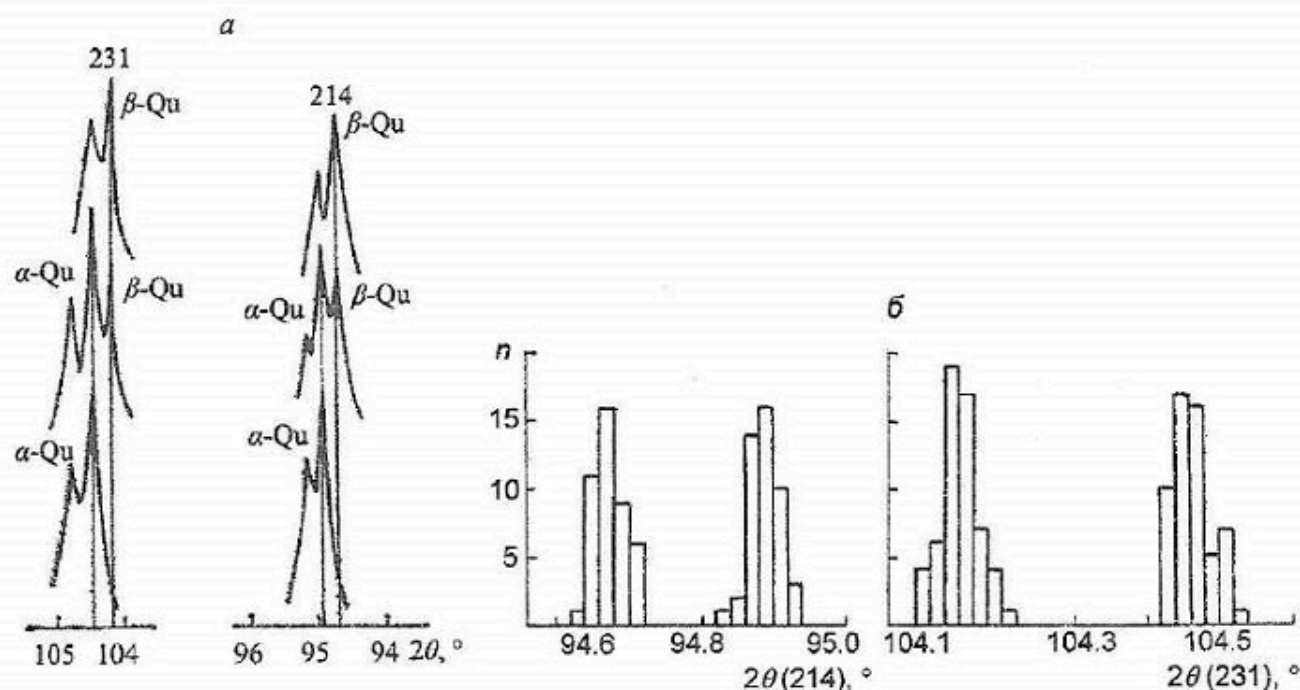


Рис. 22. Методика рентгенографии в РПТ
 а — дифракционные максимумы 214 и 231 α -кварца, записанные в РПТ
 вблизи температуры α - β -превращения 573°C ; б — гистограммы значений углов $2\theta_{\text{CuK}\alpha_1}$
 этих максимумов, определенных в условиях РПТ.

На гистограммах (рис. 22, б) значения углов 2θ каждого максимума распадаются на две группы, описываемые в первом приближении нормальным распределением со значениями математического ожидания 2θ , приведенными в оригинальной работе вместе с погрешностями их определения (стандартные отклонения 0.02° и погрешность эталонирования 0.01°), а также значениями межплоскостных расстояний, параметрами ячейки a и c , отношениями осей a/c и объемом ячейки V .

Обнаруженный скачок объема и чувствительных к нему параметров по своей величине в среднем на полпорядка превосходит ошибки измерения. Наличие убедительно обнаруженного скачка объема (рис. 23) завершило продолжительный спор о природе полиморфного превращения кварца — на фоне многочисленных сообщений об отсутствии такого скачка правы оказались С. Бергер и др., сообщившие в 1966 г. о рентгенографическом обнаружении небольшого скачка при $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращении кварца. Причем в рассматриваемом случае интервал сосуществования фаз, не превышавший интервала термостатирования, составлял примерно 4°C . Это согласуется с данными литературы о величине гистерезиса и соответствует представлениям о превращении I рода, к выводу о существовании которого в кварце приводит выявление разрыва в зависимости объема и других структурных параметров от температуры.

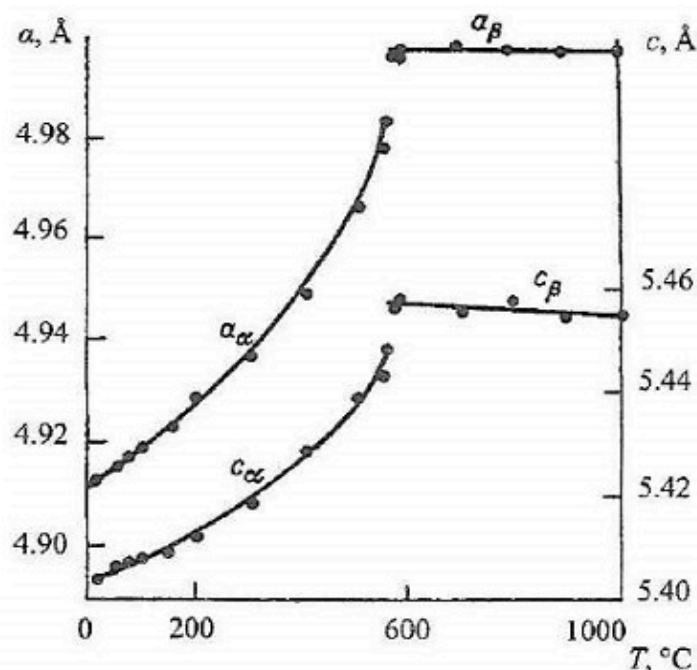


Рис. 23. Зависимость параметров элементарной ячейки кварца от температуры

В тех случаях, когда о природе перехода трудно однозначно судить по изменению внешнего вида дифракционной картины, используется температурная зависимость параметров решетки. Этот подход будет развиваться в ч. II пособия.

Переходы «порядок–беспорядок» («order–disorder»)

Фазовые переходы в полевых шпатах структурно часто заключаются в разупорядочении нететраэдрических (Na, K, Ca) и тетраэдрических (Al, Si) атомов по структурным позициям с изменением температуры.

В процессе переходов кристаллическая структура претерпевает значительную непрерывную перестройку, отражающуюся на величине различных структурных характеристик: параметры решетки, длины и углы связи, симметрия (Либав, 1988; Филатов, 1990, и др.).

Процессы типа «порядок–беспорядок» могут протекать как с изменением симметрии (например, переход от разупорядоченной по Al–Si распределению структуры санидина к упорядоченной – максимального микроклина сопровождается понижением симметрии от $C2/c$ до $P-1$), так и без него (например, $(Li,Na)V_2O_6$ (Бубнова, Филатов, 2008)).

Разупорядочение катионов без изменения симметрии происходит с сохранением количества позиций, при этом в дифракционной картине не происходят какие-либо закономерные изменения (например, $(Li,Na)V_2O_6$ (Бубнова, Филатов, 2008)). Разупорядочение катионов, которое проявляется в закономерном исчезновении пиков дифракционной картины, может приводить к уменьшению объема ячейки. Это наблюдается в следующем примере.

Пример 12. Процессы термического разупорядочения $Na \leftrightarrow Ba$ в соединении $YBaNa(BO_3)_2$ ¹. В процессе изучения термического поведения бората иттрия, бария и натрия выявилось ослабление максимумов hkl с нечетными индексами l (индексы пиков подписаны на рис. 24) и исчезновение таких пиков при 375 °C (рис. 24, сплошная линия), что может отвечать уменьшению величины параметра c (и объема ячейки) вдвое.

Анализ кристаллической структуры $YBaNa(BO_3)_2$ показывает, что такое поведение соединения могло быть вызвано ионным обменом $Na \leftrightarrow Ba$ между полиэдрами BaO_9 и NaO_9 , сопряженными по грани. Именно топологическое и размерное подобие этих девятивершинников и создает предпосылки для разупорядочения таких

¹ Волков С. Н., Филатов С. К., Бубнова Р. С. и др. Термическое расширение и полиморфное превращение «порядок–беспорядок» в семействе боратов $BaNaRE(BO_3)_2$, $RE = Sc, Y$ // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37, № 6.

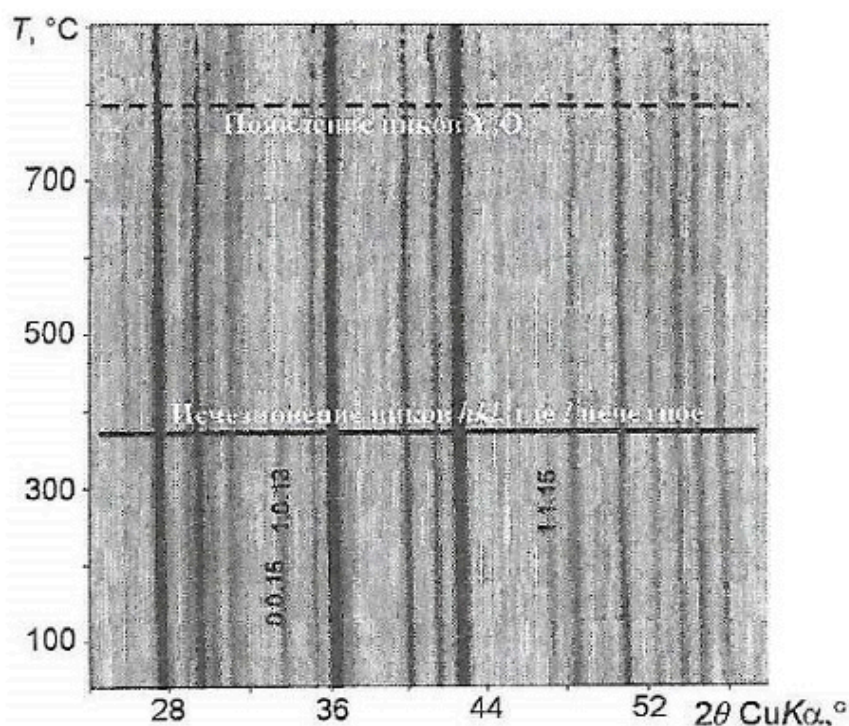


Рис. 24. Термические изменения дифракционной картины $\text{YBaNa}(\text{BO}_3)_2$ (2D-формат, камера HDK S1, дифрактометр Stoe, $\text{CuK}\alpha$ -излучение)

различных по размеру ионов, как Ba^{2+} ($R = 1.61 \text{ \AA}$ для координационного числа (к. ч.) 9) и Na^+ ($R = 1.16 \text{ \AA}$ для к. ч. 6 и 1.38 \AA для к. ч. 9) (Shannon, 1976).

Когда распределение Na и Ba становится статистическим, то при сокращенном параметре вместо двух правильных систем точек остается одна, при этом в результате формируется новая полиморфная модификация $(\text{Ba,Na})\text{Y}(\text{BO}_3)_2$, по сути, являющаяся твердым раствором.

3.2.2. Твердофазное образование и разложение химических соединений

Процессы образования и разложения химических соединений в твердой фазе в основном исследуются по термическому изменению дифракционной картины. Если при нагревании в дифракционной картине образца (двухфазного в случае бинарной системы) появляются новые слабые пики, следовательно, начинается процесс образования новой фазы по твердофазной реакции (или происходит полиморфный переход в одной из фаз). При дальнейшем нагревании эти пики возрастают, по мере прохождения реакции интенсивность пиков исходных фаз уменьшается. Как правило, твердофазные превращения протекают медленно, потому что три фазы могут сосуществовать в некотором температурном интервале, отражая кинетику процесса.

Если предполагается изучать кинетику образования высокотемпературного соединения, целесообразно, чтобы получить зависимость только от одного параметра – времени, проводить исследования при постоянной температуре путем повторного сканирования до полного исчезновения исходных фаз.

Температура образования соединения и его состав. Если стехиометрия получаемого соединения отличается от состава образца, после завершения твердофазной реакции в дифракционной картине будут наблюдаться пики образовавшегося соединения и той из фаз, которая была в избытке относительно его стехиометрии. Состав соединения определяется как средний между составами, в каждом из которых присутствуют две фазы: образовавшееся соединение и следы одной из исходных фаз, различных в этих двух образцах. Термо-

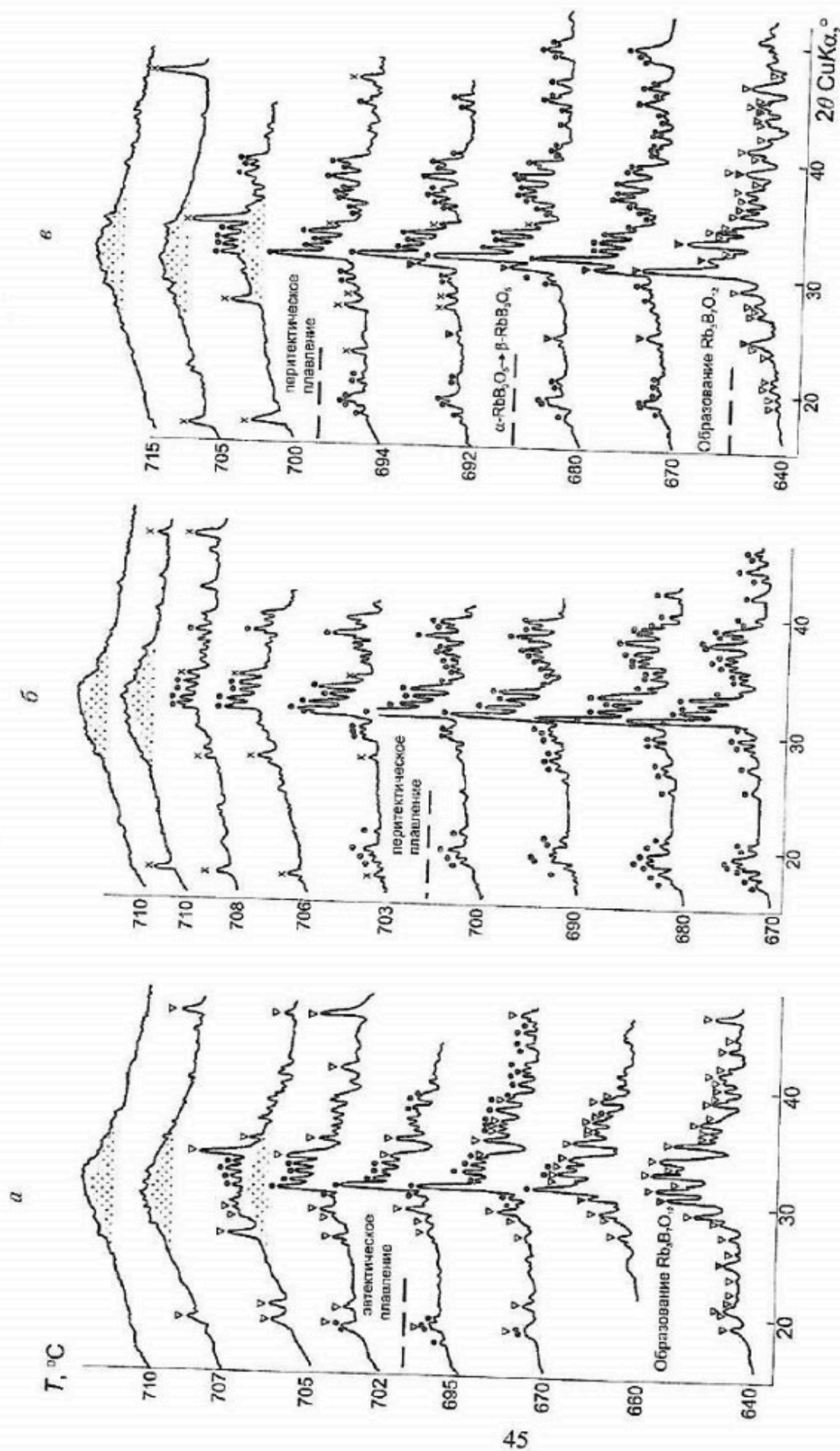


Рис. 25. Характерные температурные изменения дифракционной картины, иллюстрирующие образование химического соединения $\text{Rb}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ и его перитектическое плавление
 Образцы, содержащие Rb_2O (мол. %): а – 32 (ТФС, 600 °С), б – 30 (кристаллизация из стекла, в – 29 (ТФС, 600 °С) SiO_2 -излучение.

рентгенографически *температуру образования соединения* (или его разложения) находят как среднее между следующими друг за другом температурами: последней, при которой пики нового соединения (или продуктов разложения) отсутствуют, и первой, при которой эти пики появляются (рис. 25). Ошибка определения температуры оценивается как сумма ошибки нахождения средней температуры (половины интервала между съемками) и ошибки термостатирования и измерения температуры образца.

Пример 13. Образование $Rb_3B_7O_{12}$. В бинарной системе $Rb_2O-B_2O_3$ при низких температурах существуют две фазы: $Rb_2B_4O_7$ и низкотемпературная фаза $\alpha-RbB_3O_5$. С повышением температуры (выше $640^\circ C$) в дифракционной картине образцов 32 и 29 мол. % Rb_2O (рис. 25, *a* и *б*) появляются новые пики соединения $Rb_3B_7O_{12}$, и все три фазы – $Rb_2B_4O_7$, $\alpha-RbB_3O_5$ и $Rb_3B_7O_{12}$ – сосуществуют в интервале температур $640-680^\circ C$, отражая кинетику процесса.

Дифракционные пики фаз $Rb_2B_4O_7$ и $\alpha-RbB_3O_5$ постепенно ослабевают и одновременно пики $Rb_3B_7O_{12}$ нарастают. Средняя скорость нагрева в этом интервале не превышает 30 град./ч, процесс образования соединения в твердой фазе происходит медленно (около 1 ч при данной скорости нагрева) по реакции $Rb_2B_4O_7 + \alpha-RbB_3O_5 \rightarrow Rb_3B_7O_{12}$. После завершения образования $Rb_3B_7O_{12}$ в образцах 32 и 29 мол. % Rb_2O (рис. 25, *a* и *б*) видны две фазы соответственно: $Rb_3B_7O_{12}$ и $Rb_2B_4O_7$ (32 мол. % Rb_2O), $Rb_3B_7O_{12}$ и следы $\alpha-RbB_3O_5$ (29 мол. % Rb_2O). Образец состава 30 мол. % Rb_2O (рис. 25, *б*), полученный кристаллизацией из стекла, соответствовал стехиометрии соединения $Rb_3B_7O_{12}$, метастабильного при низких температурах.

Терморентгенографически температуру образования этого соединения определили по появлению его пиков на рентгенограммах как $620 \pm 20^\circ C$. Чтобы исследовать обратимость этого твердофазного превращения, образец соединения $Rb_3B_7O_{12}$, полученный кристаллизацией из стекла, был подвергнут длительному отжигу. На дифрактограммах после выдержки в течение четырех месяцев при $600^\circ C$ регистрировались пики трех фаз ($Rb_2B_4O_7$, $\alpha-RbB_3O_5$ и $Rb_3B_7O_{12}$), после выдержки в течение 8 месяцев пики фазы $Rb_3B_7O_{12}$ исчезали, т. е. соединение $Rb_3B_7O_{12}$ полностью распалось на $Rb_2B_4O_7$ и $\alpha-RbB_3O_5$. Таким образом, процесс образования соединения $Rb_3B_7O_{12}$, протекающий в твердой фазе, обратим, его температура была определена как $620 \pm 20^\circ C$: $Rb_3B_7O_{12} \leftrightarrow Rb_2B_4O_7 + \alpha-RbB_3O_5$.

Пример 14. Разложение $Sr_3B_2SiO_8$. Боросиликат стабилен выше $900^\circ C$, ниже он разлагается на борат и силикат стронция. Температура твердофазного разложения соединения определяется по появлению новых пиков и исчезновению старых, как можно видеть на рис. 26. В процессе терморентгеновского эксперимента, длящегося несколько суток, метастабильное ниже $900^\circ C$ соединение $Sr_3B_2SiO_8$ начинает распадаться, переходя в стабильные при этих температурах фазы: на рис. 26, *a* выше $770^\circ C$ появляются пики образующегося силиката $SrSiO_3$ (пики отмечены стрелками). Дифракционную картину образца после терморентгеновского эксперимента, в которой отчетливо видны пики $Sr_3B_2SiO_8$ и $SrSiO_3$, иллюстрирует рис. 26, *б* (верхняя кривая).

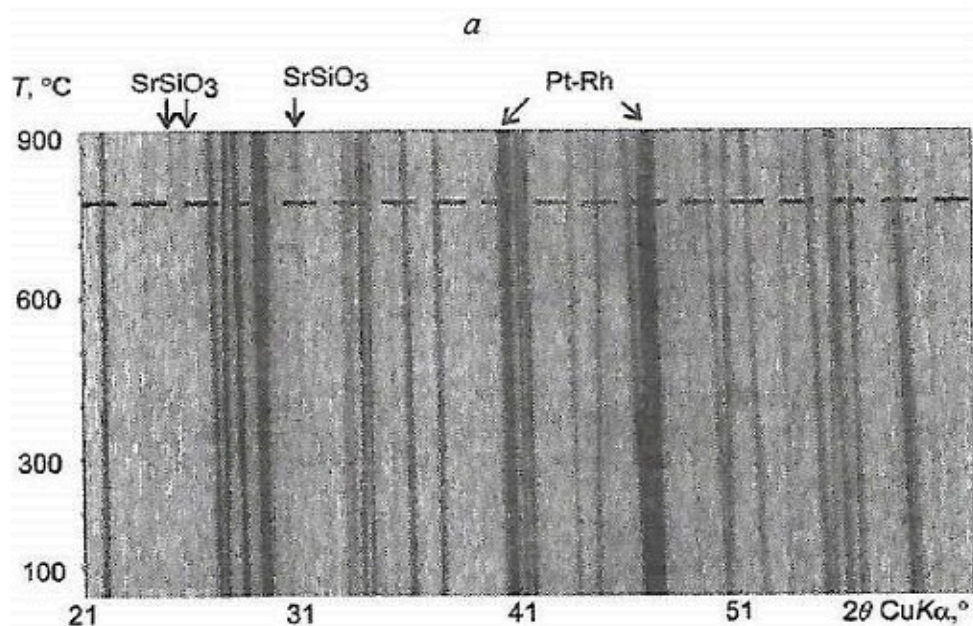
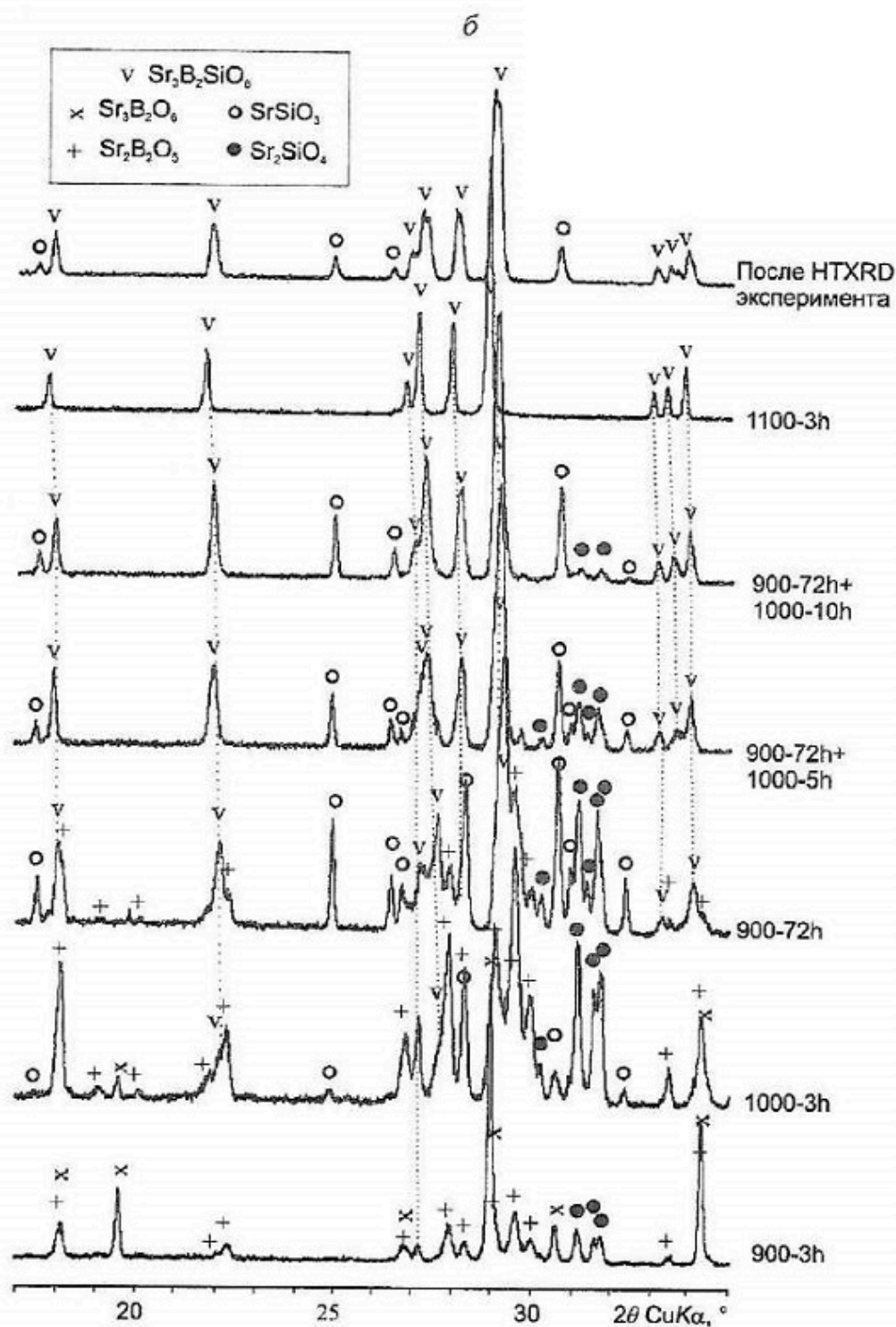


Рис. 26. Образование a – начало твердофазного разложения $Sr_3B_2SiO_8$ дифрактометр Stoe); b – образование $Sr_3B_2SiO_8$

Для сравнения на рис. 26, б приведены дифрактограммы образцов, полученные в процессе твердофазного синтеза (исходные реактивы SrCO_3 , H_3BO_3 и SiO_2) закалкой от температур в интервале 900–1100 °С. Видно, что происходит обратный процесс: сначала при 900 °С формируются бораты стронция $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$ (×) и $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (+), при более длительной выдержке исчезают пики $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{O}_6$, кристаллизуются силикаты стронция SrSiO_3 и Sr_2SiO_4 (○ и ● соответственно); постепенно с повышением температуры пики (●) Sr_2SiO_4 исчезают, а на основе $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_5$ (×) и SrSiO_3 (○) формируется боросиликатный твердый раствор, хорошо видно как с обогащением SiO_2 смещаются пики в сторону меньших углов, что свидетельствует об увеличении параметров элементарной ячейки; процесс завершается образованием соединения $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$.



и разложение $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{SiO}_8$
 (терморентгенография, 2D-формат, камера HDK S1,
 методом твердофазных реакций (закаленные образцы).

3.2.3. Растворимость в твердом состоянии (гомогенизация и распад твердых растворов)

За последние 50–70 лет учение о твердых растворах резко прогрессировало: на основании экспериментальных исследований, начиная с работ Кана, выделены бинодальный и спинодальный механизмы распада твердых растворов в сплавах, полевых шпатах, пироксенах и т. п.; разработана система описания, развита энергетическая теория изоморфной смешимости; проблемам и экспериментальным исследованиям твердых растворов посвящены обзорные статьи и монографии (см., например, Урусов, 1977, 1987, и др.). Мы будем касаться этих проблем только в связи с возможностью и особенностями исследования твердых растворов методом *терморентгенографии*.

Процесс гомогенизации (или распада) кристаллических фаз может изучаться по внешнему виду дифрактограмм. В случае распада твердых растворов при комнатной температуре дифракционная картина такого образца содержит пики обеих фаз, при этом одноименные пики в области малых и средних углов дифракции располагаются довольно близко друг к другу. В случае кубических твердых растворов пики распадающихся твердых растворов легко идентифицируются. Например, на рис. 21 разделены одноименные пики двух твердых растворов, параметры которых различаются всего лишь на 0.02 \AA . В случае низкосимметричных кристаллов это, как правило, является непростой задачей: какие-либо параметры распавшихся твердых растворов могут быть близки и соответствующие пики будут налагаться, возможно также наложение разноименных пиков.

С повышением температуры пределы изоморфных замещений расширяются – одноименные пики сближаются, т. е. происходит гомогенизация твердых растворов. Терморентгенографически температуру гомогенизации определяют, как и в предыдущем случае (см. п. 3.2.2), как среднее значение между температурами двух съемок: той, при которой еще видны два одноименных пика, и следующей, при которой эти пики становятся неразличимыми (например, рис. 27, линия *a*). По данным изучения образцов разного состава строится бинодальная кривая распада твердых растворов.

Разработкой приемов построения фазовых диаграмм для систем с ограниченными твердыми растворами по данным метода терморентгенографии на протяжении многих лет, начиная с 1979 г., занимался Ю. И. Веснин, позже совместно с Ю. В. Шубиным. Подход, предлагаемый в работах этих авторов, также базируется на измерении количественных характеристик – определении параметров решетки кубических кристаллов при различных температурах. Методики были разработаны и апробированы для кубических кристаллов двойных систем NaCl–KCl (Веснин, Заковряшин, 1979), Au–Pt (Vesnin, Shubin, 1988), Ag–Cu (Vesnin, Shubin, 1988), Au–Ni (Vesnin, Shubin, 1989) и др.

Пример 15. Гомогенизация твердых растворов системы $\text{NaVO}_3\text{--KVO}_3$. Температура гомогенизации (или распада) кристаллических фаз определяется по внешнему виду дифрактограмм или по изменению хода зависимости параметров ячейки от температуры. На рис. 27 приведены дифрактограммы, снятые при разных температурах, образца системы $\text{NaVO}_3\text{--KVO}_3$, содержащего 20 мол. % KVO_3 . При температурах ниже $400 \text{ }^\circ\text{C}$ образец двухфазен – одноименные пики расщеплены (зачерненные и незачерненные пики на рис. 27), обе фазы являются моноклинными и испытывают резко анизотропное тепловое расширение. Приблизительно при $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 27) одноименные дифракционные пики начинают сближаться, т. е. сближаются одноименные параметры решетки этих фаз, что свидетельствует о расширении пределов изоморфного замещения Na–K. При $495 \text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 27, линия *a*) пики сливаются – образец гомогенизируется: материал становится однофазным.

Подобные исследования образцов различного состава позволяют строить бинодальную кривую распада твердых растворов.

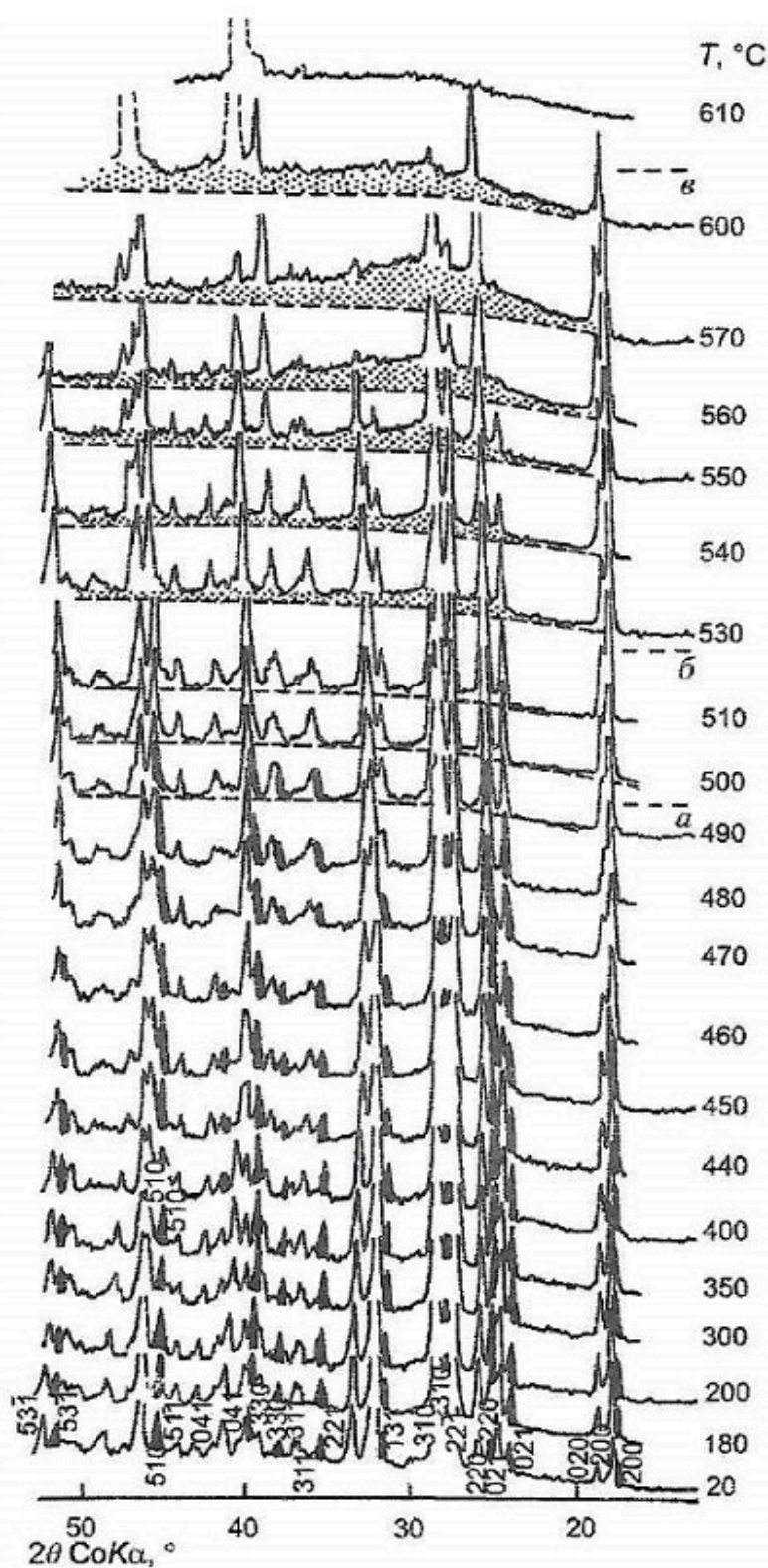


Рис. 27. Характерные температурные изменения дифракционной картины при гомогенизации и плавлении твердых растворов в двухфазном образце. Образец системы $\text{NaVO}_3\text{-KVO}_3$, содержащий 20 мол. % KVO_3 . Объяснение в тексте.

3.2.4. Кристаллизация из рентгеноаморфной фазы

С повышением температуры из рентгеноаморфной фазы могут образовываться кристаллические фазы. Ярким примером такого процесса служит кристаллизация из стекла фаз, стабильных в данных условиях. Как известно, в стекле существует ближний (и по данным последних лет – средний) порядок – например, атомы кремния в силикатных стеклах, как и в кристаллах, располагаются в тетраэдрах приблизительно с такими же межатомными расстояниями Si–O; при этом расстояния между полиэдрами в стекле также близки аналогичным расстояниям в кристалле. В то же время в стекле, в отличие от кристалла, нарушается дальний порядок – отсутствует строгая периодичность в расположении атомов, это приводит к исчезновению дифракционных пиков.

Кристаллизация из стекла происходит выше интервала стеклования T_g , и при температурах, близких к T_g , этот процесс протекает медленно, кроме того, сначала могут формироваться наноразмерные фазы, что обнаруживается по появлению уширенных дифракционных пиков. Известно, что размер частицы меньше 300–500 нм приводит к увеличению полуширины пиков – при размере частиц меньше 10 нм полуширина пика возрастает приблизительно до 1 град.

С повышением температуры происходит процесс рекристаллизации – частицы укрупняются, формируя поликристаллическую фазу с частицами обычного размера, соответственно можно исследовать процесс укрупнения частиц по изменению полуширины дифракционных пиков. При съемке с малым шагом по температуре по изменению полуширины пиков оценивается размер кристаллов и изучаются процессы кристаллизации.

Пример 16. Кристаллизация из стекла состава $K_2O \cdot 5B_2O_3$ (KB_5O_8). Стекло состава $K_2O \cdot 5B_2O_3$ нагревали до температуры 380 °С (несколько выше температуры стеклования, $T_g = 365$ °С) со скоростью 10 град./мин, дальнейшее нагревание проходило со средней скоростью 4 град./ч. В таких условиях эксперимента в исходном рентгеноаморфном образце – стекле, растертом в порошок, кристаллическая фаза $\beta-KB_5O_8$ появляется при 470 °С (рис. 28, штриховая линия), ниже этой температуры видны только пики подложки и слабые пики «грязи», от которой не удалось очистить подложку.

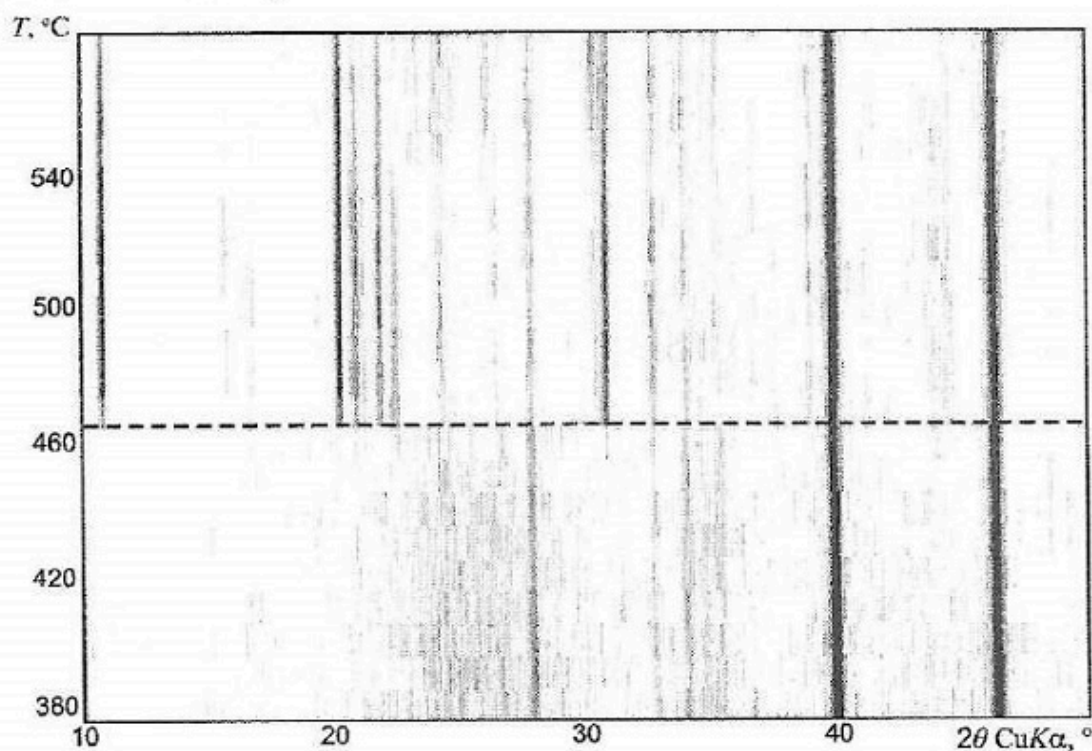


Рис. 28. Кристаллизация из стекла состава $K_2O \cdot 5B_2O_3$ полиморфной модификации $\beta-KB_5O_8$ (камера HDK S1, дифрактометр Stoe)

Пример 17. Кристаллизация ZrO_2 . Гидроксид циркония $Zr(OH)_4$ в комнатных условиях рентгеноаморфен (рис. 29, нижняя дифрактограмма). При нагревании гидроксид теряет воду, поэтому этот пример следует рассматривать в п. 3.4.1 (дегидратация), однако он приведен здесь, поскольку из обезвоженной рентгеноаморфной фазы (400 °С) сначала кристаллизуются наночастицы тетрагональной модификации оксида циркония ZrO_2 , вследствие чего пики оказываются сильно уширенными (475 и 775 °С на рис. 29). С ростом температуры размер частиц укрупняется, соответственно полуширина пиков уменьшается – дифракционная картина приобретает обычный вид (верхняя дифрактограмма на рис. 29).

3.3. Фазовые превращения «твердое тело–жидкая фаза»

Уже отмечалось, что появление жидкой фазы в образце обычно затрудняет исследования на рентгеновских дифрактометрах, так как вещество может стекать с вертикальной плоскости держателя образца, также возможна реакция вещества с материалом подложки или капилляра (см. пример 18); в случае керамического держателя образца расплав может заполнять поры керамики, загрязняя держатель. Все это приводит к тому, что терморентгенография редко применяется для изучения процессов плавления, в особенности для случаев плавления инконгруэнтных веществ и твердых растворов.

На кафедре кристаллографии СПбГУ в течение более 40 лет в качестве держателя образца использовали платиновую пластину, приготовление на ней препарата описано в п. 1.4 (Filatov, 1971; Филатов, 1975, 1990, и др.). Оказалось, что такой держатель образца подходит для исследования процессов плавления: при плавлении вещества расплав не полностью стекает с вертикальной поверхности пластины, часть его удерживается за счет сил сцепления. В этом случае возможно изучение поведения кристаллической фазы в присутствии жидкой, вплоть до перекристаллизации твердых растворов при их плавлении.

Методом терморентгенографии изучали следующие типы плавления веществ: конгруэнтное плавление соединений; плавление, при котором в равновесии сосуществуют жидкая и твердые фазы – плавление эвтектики, плавление перитектики и плавление твердых растворов. Первые примеры терморентгенографического исследования положения кривых солидуса и ликвидуса приведены в статьях Р. С. Бубновой, С. К. Филатова, Р. Г. Гребенщикова (1987, 1989).

Пример 18. Реакция расплава исследуемого вещества с материалом капилляра. На рис. 30 представлены результаты терморентгеновского эксперимента бората $K_2B_4O_7$ в 2D- (а) и 3D-форматах (б), дифрактометр Stoe Stadi P (выполнен М. И. Георгиевской в 2006 г.). Условия съемки: кварцевый капилляр, 20–780 °С (шаг 30°), 780–830 °С (шаг 10°). Образец получен кристаллизацией из порошка стекла при 600 °С / 52 ч. До плавления борат испытывает только термическое расширение – с повышением температуры пики смещаются в область меньших углов отражения. Отметим, что на рис. 30 вместо шкалы «температура» приведены номера съемок (N), вследствие чего скорость нагревания выглядит равномерной, в то время как в действительности шаг по температуре и скорость нагревания неравномерны (см. условия съемки). Известно, что борат $K_2B_4O_7$ плавится при 800 °С, однако процесс плавления начинается при более низкой температуре – 750 °С (рис. 30, пунктирная линия) и одновременно появляются пики тугоплавкого боросиликата – боролейшита $KBSi_2O_6$.

Борат и кварцевое стекло не вступают в твердофазную реакцию при низких температурах. Можно предположить, что $K_2B_4O_7$ и материал капилляра SiO_2 образуют систему с эвтектикой, и эвтектическая смесь начинает плавиться приблизительно при 750 °С (рис. 30, пунктирная линия) – температуре эвтектики; более того, находящийся в расплаве избыток бората вступает в реакцию с материалом капилляра SiO_2 , в результате образуется

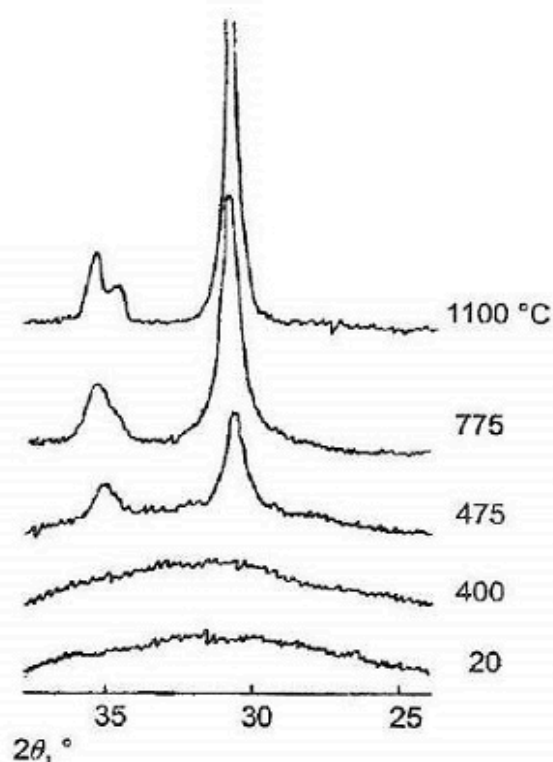


Рис. 29. Кристаллизация ZrO_2

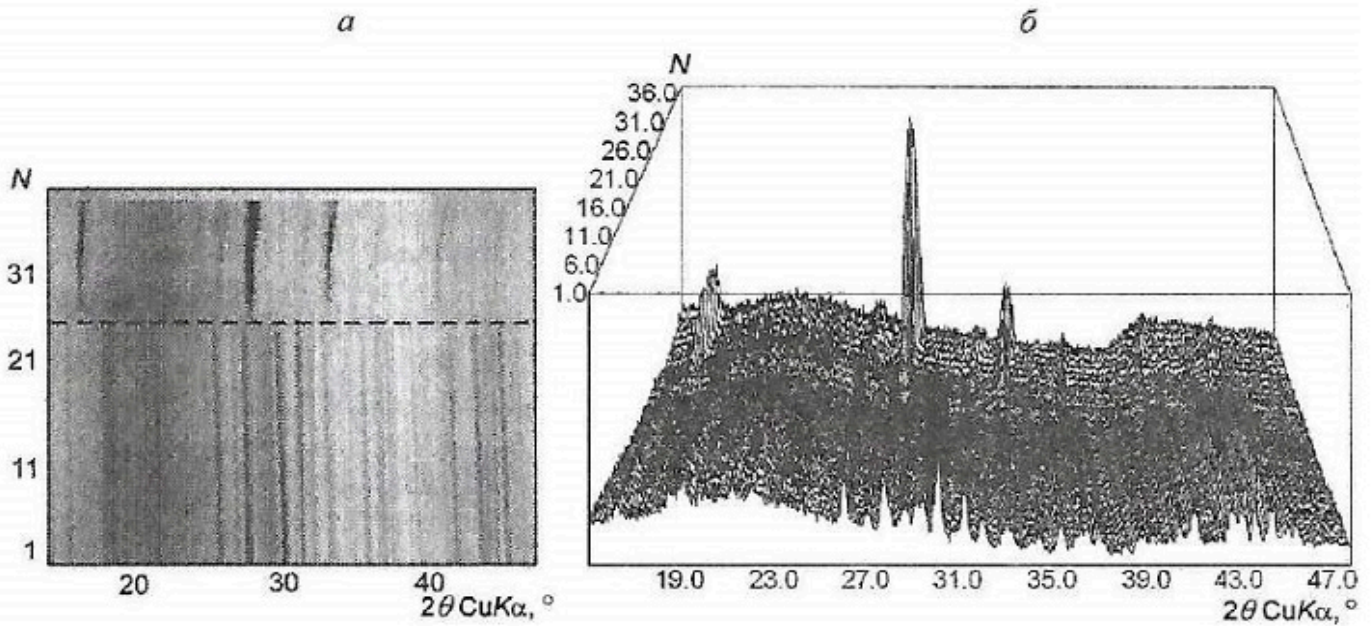


Рис. 30. Реакция расплава исследуемого вещества $K_2V_4O_7$ с материалом капилляра SiO_2
Объяснение в тексте.

боролейцит $KBSi_2O_6$. Чтобы это происходило по твердофазной реакции, при данной температуре образец надо выдерживать несколько суток.

Рассмотренный пример также актуален при описании кристаллизации фаз из расплава (см. п. 3.3.1).

3.3.1. Диагностические признаки плавления

Признаки плавления – появление «гало» аморфной фазы – приведены в п. 2.2.3. Рентгенографически плавление определяют по исчезновению дифракционных максимумов кристаллической фазы (рис. 31; см. рис. 32, линия II – 605 °C) и появлению «гало» рентгеноаморфной фазы. При стекании части расплава с вертикальной поверхности держателя образца в дифракционной картине могут появляться или усиливаться дифракционные пики вещества подложки (штриховые пики на рис. 32, $T = 600$ и 610 °C).

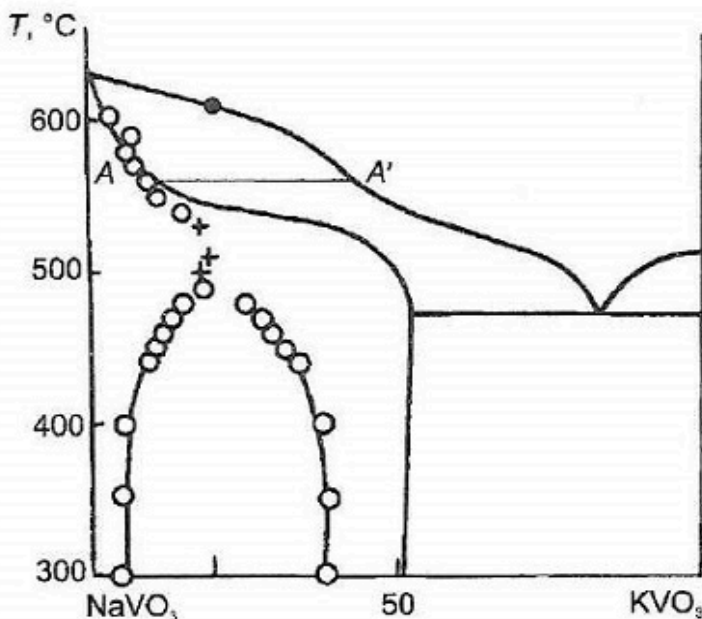


Рис. 31. Построение линий солидуса и ликвидуса на примере фазовой диаграммы системы $NaVO_3-KVO_3$
На диаграмме отражены данные изменения химического состава фаз образца, содержащего 20 мол. % KVO_3 , при разных температурах. Экспериментальные точки: ○ – двухфазный образец, обе фазы – твердые растворы; + – однофазный образец, твердый раствор; ● – выявлено по исчезновению пиков кристаллической фазы. Конода AA' соединяет твердый раствор и расплав.

За температуру плавления принимают среднее значение между ближайшими точками, при одной из них наблюдаются пики кристаллической фазы, а при другой они отсутствуют (см. рис. 32, линия II – 605 °С).

Признаки плавления части вещества. Признаком плавления части вещества может быть появление «гало» наряду с существенными изменениями относительных интенсивностей и положения дифракционных максимумов, происходящими за счет перекристаллизации твердой фазы в расплаве из-за изменения ее химического состава и возможного образования текстуры (см., например, рис. 32: 510 °С – до плавления и 530–600 °С – плавление и рекристаллизация твердых растворов).

«Гало» обнаруживается обычно при достаточно большом содержании расплава, поэтому данный метод имеет значительный порог чувствительности к появлению расплава (10–20%).

Линия ликвидуса

Описанными выше способами определяют температуру начала и окончания плавления для образцов разного химического состава. Точками на линии ликвидуса являются температуры полного плавления образцов, обнаруживаемые по исчезновению дифракционных максимумов кристаллических фаз.

Конгруэнтное плавление химических соединений. Если при какой-то температуре одновременно появляется «гало» рентгеноаморфной фазы и исчезают пики кристаллической фазы, такое плавление можно считать конгруэнтным. В действительности, учитывая существование небольшого градиента температуры по поверхности образца и ошибку термостатирования, появление «гало» и исчезновение пиков кристаллической фазы происходят в некотором, обычно узком, температурном интервале, не превышающем обычно 3–10 °С. Более точно температуру и характер плавления можно определить, используя повторное сканирование при той же температуре. Если пики кристаллических фаз уменьшаются при повторном сканировании, эту температуру можно считать искомой.

Система с твердыми растворами. Линия солидуса

По характерным признакам изменения дифракционной картины устанавливается начало плавления твердых растворов. При плавлении твердого раствора образуются жидкая фаза и твердый раствор, при нагревании химический состав обеих фаз непрерывно изменяется и может быть определен по концам коноды AA' (см. рис. 31), соединяющей линии солидуса (твердый раствор) и ликвидуса (расплав) при данной температуре. Вследствие этого на термическое расширение твердого раствора накладываются химические деформации, обусловленные изменением химического состава, причем возможно как резкое увеличение параметров решетки, если катионы меньшего размера замещаются катионами большего размера, так и их резкое уменьшение – в противном случае.

В рассматриваемом ниже примере 19 при нагревании выше линии I (рис. 32) твердый раствор плавится с образованием расплава, обогащенного KVO_3 , и твердого раствора, обогащенного $NaVO_3$, при этом наблюдается резкое сжатие структуры (смещение пиков в сторону больших углов) вследствие замещения ионов калия меньшими ионами натрия, несмотря на происходящее тепловое расширение.

Линия солидуса (построение по различным составам). Построение осуществляют так же, как в случае бинодальной кривой распада (см. п. 3.2.3). Полученные точки наносят на фазовую диаграмму, по ним проводят фазовую границу, в данном случае линию солидуса.

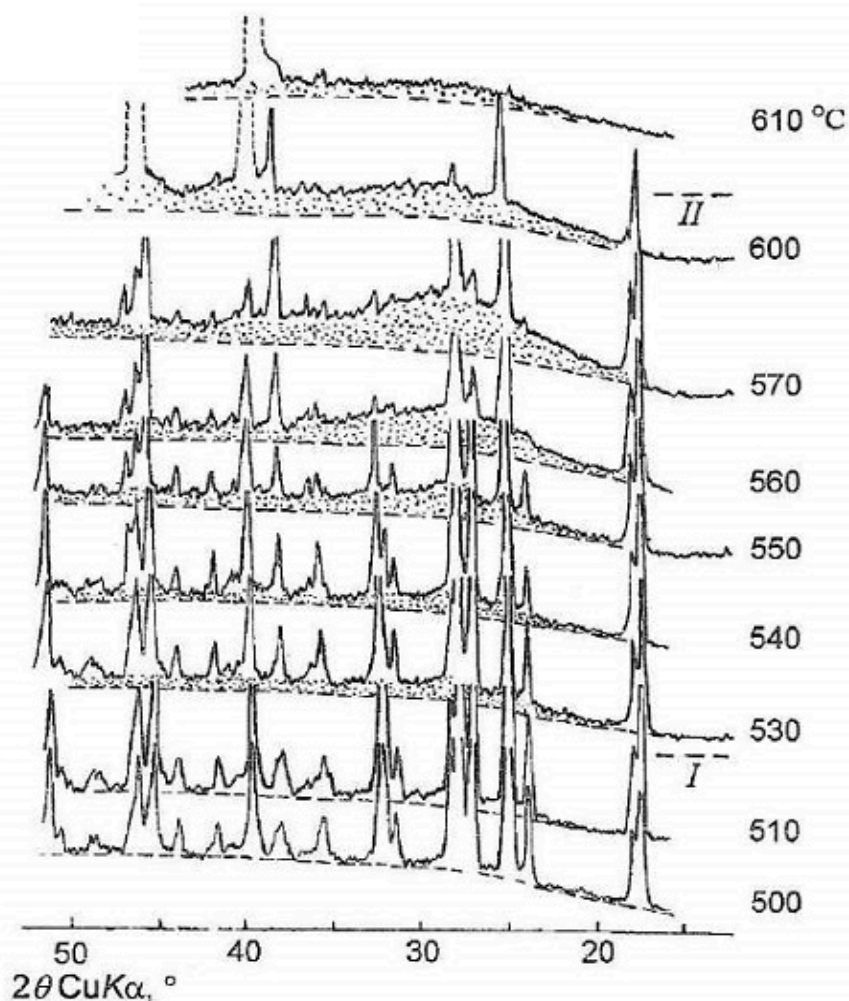


Рис. 32. Фрагмент рис. 26: характерные признаки плавления твердого раствора

Пример 19. Плавление твердых растворов $\text{Na}_{2-x}\text{K}_x\text{V}_2\text{O}_6$. Для образца системы $\text{NaVO}_3\text{-KVO}_3$, содержащего 20 мол. % KVO_3 (рис. 32), плавление, в соответствии с описанными признаками, начинается вблизи 530°C (линия I) и заканчивается при 605°C (линия II). Обе точки, соответствующие солидусу и ликвидусу, наносятся на диаграмму (см. рис. 31).

Система с эвтектикой

При изучении систем с эвтектикой две фазы (рис. 33, фазы А и В) не смешиваются в твердом состоянии, и соответственно в дифракционной картине исходно фиксируются пики обеих фаз (см. рис. 13). При плавлении состава эвтектической смеси (E) $A + B \leftrightarrow L$ появляется «галло» рентгеноаморфной фазы и исчезают пики обеих фаз. Для составов, расположенных между соединением А и эвтектикой E, при плавлении эвтектической смеси регистрируется «галло» аморфной фазы, исчезают дифракционные максимумы фазы В и остаются пики фазы А, указывая на ее избыток; для составов, лежащих между эвтектикой и фазой В, исчезают пики фазы А.

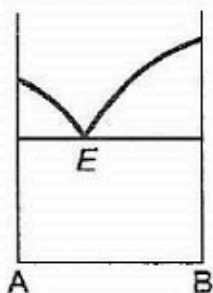


Рис. 33. Бинарная система с эвтектикой

Состав эвтектики E определяют как средний между двумя ближайшими составами, при плавлении эвтектической смеси в которых исчезают разные фазы. Температурой эвтектики можно считать температуру исчезновения одной из фаз смеси. Чем ближе химический состав образца к составу эвтектической смеси, тем больше количество расплава и величина

«гало» при температуре эвтектики. Значения параметров решетки оставшейся фазы не испытывают резких изменений выше плавления эвтектической смеси из-за отсутствия заметной изоморфной смесимости вплоть до полного плавления, где исчезают и эти максимумы. Этим плавление систем с эвтектикой резко отличается от плавления твердых растворов.

При изучении плавления систем с эвтектикой терморентгенография дает некоторые неожиданные результаты. Обратим внимание, в частности, на то обстоятельство, что в рассматриваемом ниже примере (см. рис. 13) одна из фаз исчезает на 20° выше (475°C) после температуры появления «гало» расплава (455°C), а не одновременно с ним. Причиной могут быть недостаточно исследованные процессы предплавления. В частности, появление «гало» может быть обусловлено самодиспергацией частиц перед плавлением эвтектики (Залкин, 1987, и др.).

Пример 20. Плавление бинарной системы с эвтектикой ($\text{NaVO}_3\text{--KVO}_3$). Особенности терморентгенографического изучения плавления вещества в области эвтектики (475°C и 83 мол. % KVO_3) иллюстрирует рис. 13. При нагревании образца, содержащего 80 мол. % KVO_3 , появляется «гало» жидкой фазы (линия I), затем исчезают максимумы одной из фаз (заштрихованы на рис. 13). Положение пиков оставшейся фазы и соответственно параметры элементарной ячейки меняются выше температуры эвтектики лишь в связи с тепловым расширением, поскольку заметная изоморфная смесимость отсутствует вплоть до линии ликвидуса (линия II), где исчезают и эти пики (ср. с плавлением твердого раствора, см. рис. 32).

Система с перитектикой

Методику исследования перитектики по данным терморентгенографии разрабатывали на двойных системах боратов щелочных металлов. При изучении систем с перитектикой (рис. 34) фазы А и С, С и В не смешиваются в твердом состоянии, и соответственно в дифракционной картине образцов различного состава, расположенных между этими фазами, фиксируются пики обеих фаз (А и С, С и В) соответственно.

При разложении соединения С по перитектической реакции $\text{C} \leftrightarrow \text{B} + \text{L}$ при температуре перитектики все три фазы находятся в равновесии, выше исчезают пики фазы С, появляются пики фазы В и «гало» рентгеноаморфной фазы (L) и до окончательного плавления существуют фаза В постоянного состава и жидкость переменного состава L.

Для составов, расположенных между фазами С и В, выше температуры перитектики исчезают пики фазы С и резко возрастают пики В согласно перитектической реакции; для составов, находящихся между точками Р и С, выше перитектики исчезают пики фазы С и появляются пики В и аморфное «гало». Состав перитектики определяется как средний между двумя ближайшими составами, в одном из которых еще образуется малое количество фазы В, а в другом эта фаза отсутствует при прочих признаках плавления. Температурой перитектики считается температура исчезновения пиков фазы С (или их уменьшения с учетом кинетики), возникновения (или усиления) пиков фазы В и появления «гало» аморфной фазы. Чем ближе химический состав образца к составу перитектики, тем больше при температуре перитектики образуется расплава и значительнее величина «гало».

Значения параметров решетки образовавшейся кристаллической фазы не испытывают резких изменений в расплаве выше перитектики из-за отсутствия заметной изоморфной смесимости вплоть до полного плавления, где исчезают пики этой фазы.

Пример 21. Перитектическое плавление соединения $\text{Rb}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$. Соединение $\text{Rb}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$, по данным терморентгенографии образца с 30 мол. % Rb_2O (исходно однофазного, содержащего $\text{Rb}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$) (см. рис. 25, б), плавится инконгруэнтно, поскольку при 702°C появляются «гало» аморфной фазы и пики высокотемпературной модификации $\beta\text{-RbB}_3\text{O}_5$. «Гало» и пики обеих фаз существуют до 709°C . При 710°C сохраняются только пики $\beta\text{-RbB}_3\text{O}_5$, которые исчезают при повторном сканировании (см. рис. 25, б). Можно считать, что появление пиков $\beta\text{-RbB}_3\text{O}_5$ и

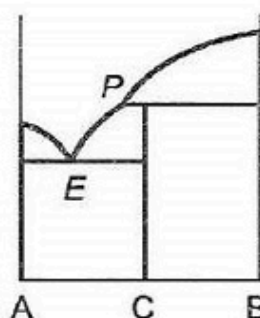


Рис. 33. Бинарная система с перитектикой

«гало» свидетельствует о протекании перитектической реакции $\text{Rb}_3\text{B}_7\text{O}_{12} \rightarrow \text{жидкость} + \beta\text{-RbB}_3\text{O}_5$, при этом состав перитектики незначительно смещен от 30 мол. % Rb_2O в сторону $\text{Rb}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

В образце 29 мол. % Rb_2O при нагревании после завершения α - β полиморфного перехода в RbB_3O_5 (выше 692°C) (см. рис. 25, в) при 698°C также регистрируются признаки перитектического плавления: появляется «гало» и резко возрастает интенсивность пиков фазы $\beta\text{-RbB}_3\text{O}_5$. Уже при 702°C пики $\text{Rb}_3\text{B}_7\text{O}_{12}$ исчезают, процесс перитектического плавления завершается. Пики $\beta\text{-RbB}_3\text{O}_5$ исчезают при 713°C , т. е. данный состав еще больше отстоит от состава перитектики. Состав перитектики определен приблизительно (с учетом данных ДТА) как 30.5 мол. % Rb_2O , температура перитектики ($700 \pm 5^\circ\text{C}$) оценена по появлению пиков $\beta\text{-RbB}_3\text{O}_5$.

3.3.2. Образование фаз из расплава

Препарат для терморентгенографии, описанный в п. 1.4, позволяет исследовать процесс формирования кристаллических фаз из расплава или раствора, и таким образом практическим приложением изучения плавления методом терморентгенографии является оптимизация условий синтеза кристаллов. Учитывая, что реакции в расплаве проходят значительно быстрее, чем в твердой фазе, и может быть существенно понижена температура синтеза, такой подход весьма перспективен.

Пример 22. Синтез анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Мономинеральные каолинит и диксит идентичного состава $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ были смешаны с CaCl_2 1:1 и исследованы через 100°C от комнатной температуры до 1100°C . При достижении температуры 500 – 600°C для образца каолинита и 700°C для диксита (рис. 35) их дифракционные максимумы исчезают, что вместе с ДТА указывает на их дегидратацию и переход в рентгеноаморфный метакаолинит. При 800°C на рентгенограммах исчезают и максимумы CaCl_2 ($T_{\text{пл}} = 777^\circ\text{C}$), свидетельствуя о том, что метакаолинитовая фаза оказывается в расплаве.

При 900 – 1100°C в продуктах опыта наблюдается образование анортитов с каркасной структурой ($d = 4.69, 4.04, 3.92, 3.79 \text{ \AA}$) и со слоистой структурой ($d = 4.42, 3.80, 3.65, 2.84 \text{ \AA}$). При этом отмечается, что по каолиниту лучше кристаллизуется анортит, тогда как по дикситу – его слоистый аналог, который с повышением температуры до 1100°C трансформируется в более стабильную каркасную структуру.

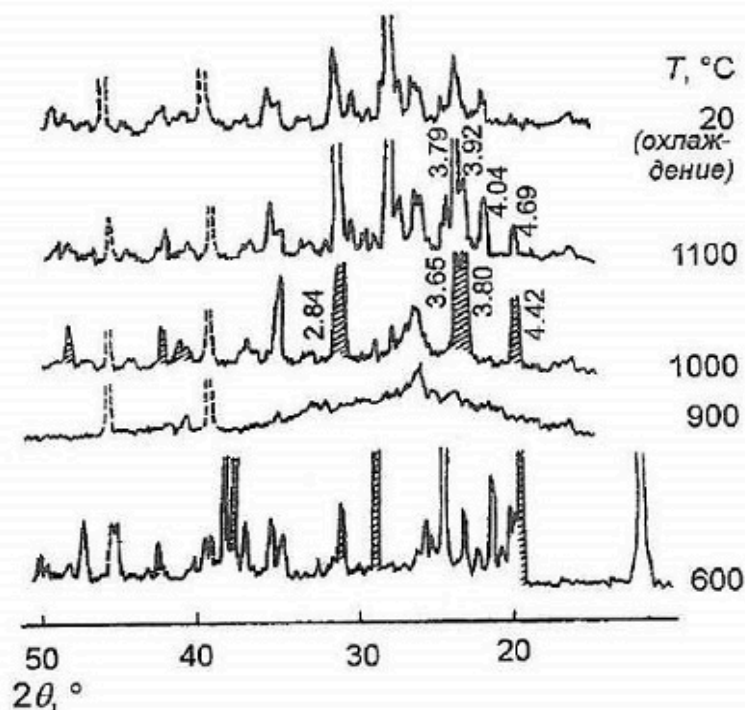


Рис. 35. Дифрактограммы диксита в смеси с CaCl_2 (заштрихованные пики при 600°C) и продуктов их нагревания

3.4. Фазовые превращения «твердое тело–газовая фаза»

Также методом терморентгенографии изучаются твердофазные превращения с участием газовой фазы – выделением или поглощением летучих компонент. Однако в этом случае интерпретация результатов терморентгенографии может быть затруднена, и терморентгенографические исследования веществ, содержащих летучие компоненты, целесообразно комбинировать с изучением таких веществ методами ДСК, ТГ, масс-спектропии, отжига и закалки и химического анализа продуктов превращений. Такие термические превращения могут происходить как с резким (скачкообразным), так и с непрерывным изменением химического состава. Соответственно может меняться фазовый состав образца, и кристаллическая структура в процессе превращений будет перестраиваться, аморфизоваться или практически не изменяться, как, например, в цеолитах.

При нагревании легко теряются летучие компоненты (H_2O , OH , NH_3 , CO_2 , NO_2 , O_2 и т. д.), а приобретаться из атмосферы может прежде всего кислород или вода. Температура начала разложения вещества с выделением газовой фазы зависит от особенностей кристаллической структуры соединения и химического состава газовой фазы. Для различных соединений, содержащих одни и те же летучие компоненты, температура их потери может варьировать в широких пределах. В среднем считается, что молекулярная вода удаляется из кристаллической структуры до $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$, а группы OH^- и NH_3 при этой температуре лишь начинают выделяться, хотя в редких случаях процесс их выделения может продолжаться и до $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Карбонат-ион CO_3 выделяется из карбонатов щелочных металлов выше $550\text{ }^\circ\text{C}$, нитраты тех же металлов разлагаются при температуре ниже на $150\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$.

Выделяться из кристаллической структуры и переходить в газовую фазу могут и металлы. Нами изучены термические потери кубической структурой боролейцита $CsBSi_2O_6$ цезия, выделяющиеся в форме $CsVO_2$.

Сейчас конструируются дифрактометры, например фирмой Rigaku, позволяющие одновременно фиксировать рентгеновскую дифрактограмму и кривую ДСК.

Приведем практические примеры терморентгеновских исследований веществ, содержащих легколетучие компоненты, которые выполнены параллельно с применением взаимодополняющих методов исследования, перечисленных выше, что позволяет судить о массе и составе летучих компонент.

3.4.1. Превращения со скачкообразным изменением химического состава

Превращения, сопровождающиеся резким изменением химического состава, обычно вызывают и резкие превращения фазового состояния вещества. Характерными примерами таких превращений являются разнообразные процессы дегидратации. Они исследуются по изменению внешнего вида дифракционной картины, аналогично твердофазным превращениям (см. п. 2.3.1).

Дегидратация

Процесс дегидратации протекает с выделением газообразных молекул воды. Обычно под дегидратацией подразумевают процессы дегидратации и дегидроокислирования. В первом процессе кристаллическую структуру покидают молекулы воды и это происходит в основном до $100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$, во втором – гидроксильные группы OH^- , они выделяются при более высокой температуре. Оба процесса нередко сопровождаются резкой перестройкой структуры вплоть до аморфизации вещества. В случаях, если при дегидратации анион со-

храняется неизменным, нередко фазовые превращения обратимы и происходят без аморфизации, однако чаще дегидратация приводит к аморфизации вещества, и из рентгеноаморфного вещества кристаллизуются безводные фазы. Процессы дегидратации подробно рассмотрены на примере водных боратов в монографии Р. С. Бубновой, С. К. Филатова (2008; см. п. 5.4).

Пример 23. Дегидратация буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Дегидратация буры может происходить и в комнатных условиях: при длительном хранении бура переходит в тинкалконит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который отличается от буры меньшим содержанием воды. Тинкалконит, в свою очередь, при контакте с водой быстро и практически полностью переходит в буру. Отметим, что тинкалконит образован теми же изолированными борокислородными группировками, что и бура.

Полученный таким путем образец буры в смеси с тинкалконитом рентгенографировали при температуре 50–150 °С (рис. 36). При 60 °С (сплошная линия) дифракционные максимумы буры полностью исчезают вследствие дегидратации; интенсивность рефлексов тинкалконита возрастает:

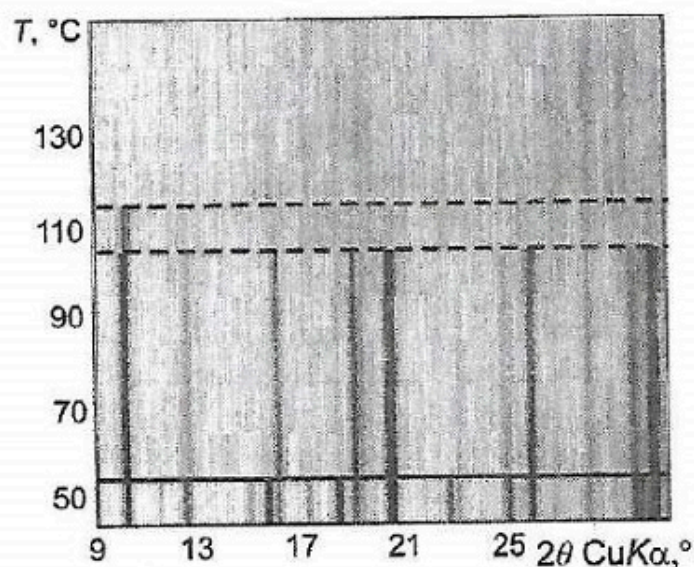
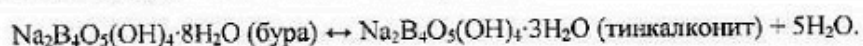


Рис. 36. Дегидратация буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (камера HDK S1, дифрактометр Stoe) Сплошная линия – переход бура ↔ тинкалконит; пунктирная – аморфизация тинкалконита.

В ходе процесса «дегидратация–регидратация» кристаллические структуры буры и тинкалконита легко перестраиваются одна в другую при довольно низких температурах (30–60 °С), поскольку боратный анион не меняется. Любопытно отметить, что на рис. 36 приведены результаты, полученные при высокой скорости нагревания: в камере HDK S1 (дифрактометр Stoe) при нагревании после комнатной температуры в качестве следующей температурой задается 50 °С. То есть, к сожалению, по техническим причинам невозможно осуществление эксперимента с другой скоростью. В эксперименте, выполненном в камере КРВ-1100 (ДРОН), образец буры нагревали медленно с 4 °С (средняя скорость 10–15 град./ч), и оказалось, что превращение осуществляется при 30–50 °С (Кржижановская и др., 1999; Бубнова, Филатов, 2008): выше 30 °С уменьшалась интенсивность пиков буры и одновременно нарастали пики тинкалконита – начинался процесс дегидратации буры $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и ее обратимого превращения в тинкалконит $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ с выделением 5 молекул воды H_2O .

Как видно на рис. 36 (штриховая линия), приблизительно при 100 °С начинается потеря оставшихся 5 молекул воды – процессы дегидратации и дегидроокислирования тинкалконита, сопровождающиеся аморфизацией – исчезновением пиков кристаллической фазы; аморфизация завершается к 120 °С. В эксперименте со средней скоростью нагревания 10–15 град./ч (камера КРВ-1100, ДРОН) дегидратация тинкалконита происходит при более низкой температуре: к 70 °С интенсивность пиков тинкалконита уменьшается, и при 83 °С вещество аморфизуется – появляется «гало» аморфной фазы. В следующем эксперименте скорость нагревания увеличили до 35 град./ч, соответственно температура дегидратации тинкалконита возросла: при 95 °С пики тинкалконита резко ослабевали, к 115 °С минерал переходил в аморфную фазу. То есть температура фазового превращения зависит от скорости нагревания, превращение происходит при более низкой температуре при нагревании с более медленной скоростью (ближе к равновесию).

В интервале 120–550 °С образец рентгеноаморфен. При 560 °С появляются пики безводной модификации $\alpha\text{-Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, слоистый анион которой построен из других жестких групп, в отличие от структур тинкалконита и буры. По-видимому, перестройка боратного аниона и вызывает аморфизацию тинкалконита.

Пример 24. Дегидратация каолинита. Образец каолинита терморентгенографировали в пределах 30–900 °С. На рис. 37 отчетливо видно, что пики каолинита исчезают вблизи 500 °С. В результате дегидратации структура каолинита аморфизуется. На рентгенограмме сохраняются слабые пики примесных фаз: кварца ($2\theta \sim 26.5^\circ$) и слюды ($2\theta \sim 9^\circ$).

Любопытно, что характер температурного перемещения пика 101 кварца (рис. 37, $2\theta \sim 26.5^\circ$) является хорошей иллюстрацией к полиморфному $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращению этого минерала, происходящему при 573 °С. Пик смещается сначала влево с нарастающей скоростью вплоть до 573° (это отражает возрастание параметров и объема решетки низкотемпературной α -модификации, см. рис. 23), после чего его угол 2θ практически перестает изменяться в соответствии с практически нулевым термическим расширением высокотемпературного β -кварца (см. рис. 23).

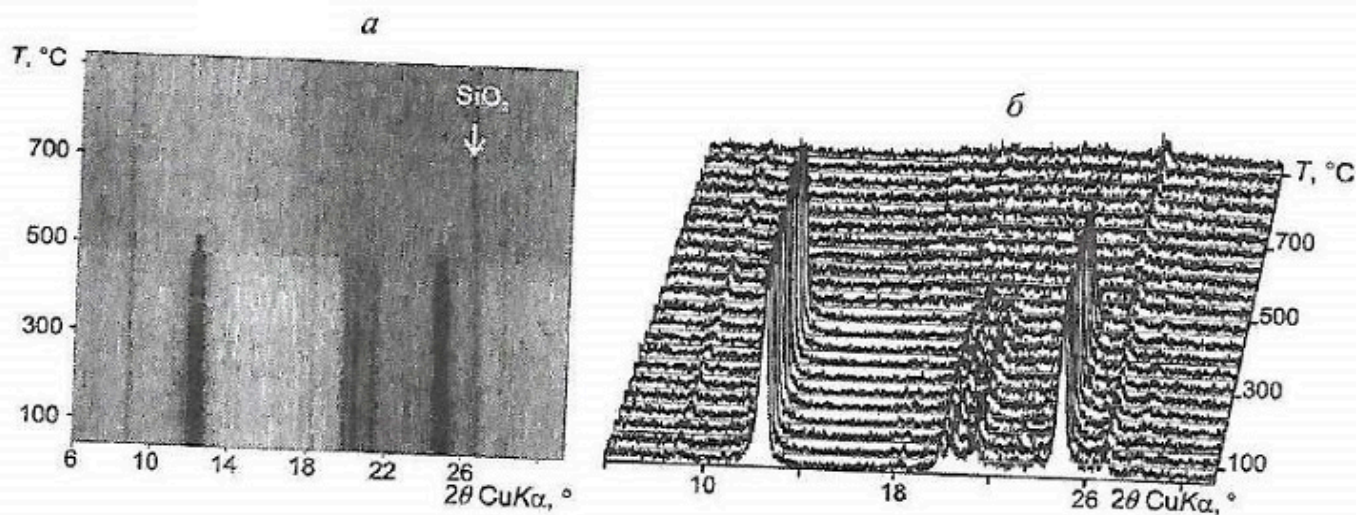


Рис. 37. Дегидратация каолинита

Представление данных терморентгенографического эксперимента (камера HDK S1, дифрактометр Stoe): а – 2D- (масштаб корень квадратный), б – 3D-формат.

Пример 25. Термическое разложение лардереллита $\text{NH}_4[\text{V}_5\text{O}_7(\text{OH})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (дегидратация–дегидроокисление–деаммонизация). Более сложный пример термического разложения представляет исследование цепочечного бората лардереллита методами терморентгенографии, ДТА, ТГ, отжига и закалки. Минерал содержит летучие компоненты – молекулы воды, катионы аммония и гидроксильные группы – соответственно разложение лардереллита является многостадийным процессом (Андерсон и др., 2005; Бубнова, Филатов, 2008).

Дифракционные картины при разных температурах показаны на рис. 38. До 105 ± 10 °С лардереллит однофазен (пики обозначены треугольниками), в интервале 105–150 °С падает интенсивность пиков лардереллита и появляются пики нового водного соединения с меньшим содержанием воды (фаза-I, квадраты), в этом интервале видны пики обеих фаз. При 150 ± 10 °С лардереллит исчезает, и в интервале 150–225±15 °С существует только фаза-I. С 225 °С появляется следующая фаза-II (кружки). В интервале 225–285 °С интенсивность пиков фазы-I уменьшается, пики фазы-II соответственно возрастают. Выше 285 ± 15 °С существует только фаза-II, которая практически сразу начинает аморфизоваться, и при 345 °С она уже почти аморфная, можно различить только два ее дифракционных максимума. В интервале 370–600 °С в образце присутствует только рентгеноаморфная фаза.

Все превращения при нагревании лардереллита происходят вследствие потери молекул воды, гидроксильных групп и молекул аммиака. Чтобы определить химический состав образовавшихся фаз, необходимо количественно исследовать потери массы. Видно по кривым ДТА и ТГ (рис. 39), что выше 100 °С лардереллит теряет воду и NH_3 в несколько этапов. По количеству сильных эндоэффектов на кривой ДТА и соответствующих им «ступенек» на ТГ-кривой можно выделить три основных этапа потери массы. Каждому из них соответствует круто наклоненный отрезок кривой ТГ, который отражает интенсивную потерю массы. Видно, что эти «ступеньки» размыты, незначительные потери массы происходят также на пологих участках из-за кинетики процессов разложения лардереллита.

Характер термических превращений. Сопоставляя данные ДТА и ТГ с данными терморентгенографии (сравните рис. 38 и 39), можно предложить следующий структурно-фазовый механизм многоступенчатого разложения лардереллита. Поскольку скорость нагревания в терморентгенографии в несколько раз меньше, чем в термическом анализе (в терморентгенографии средняя скорость нагревания около 0.7 град./мин, в ДТА – 2.5 град./мин), процессы разложения протекают в терморентгенографии при более низкой температуре, чем в термическом анализе.

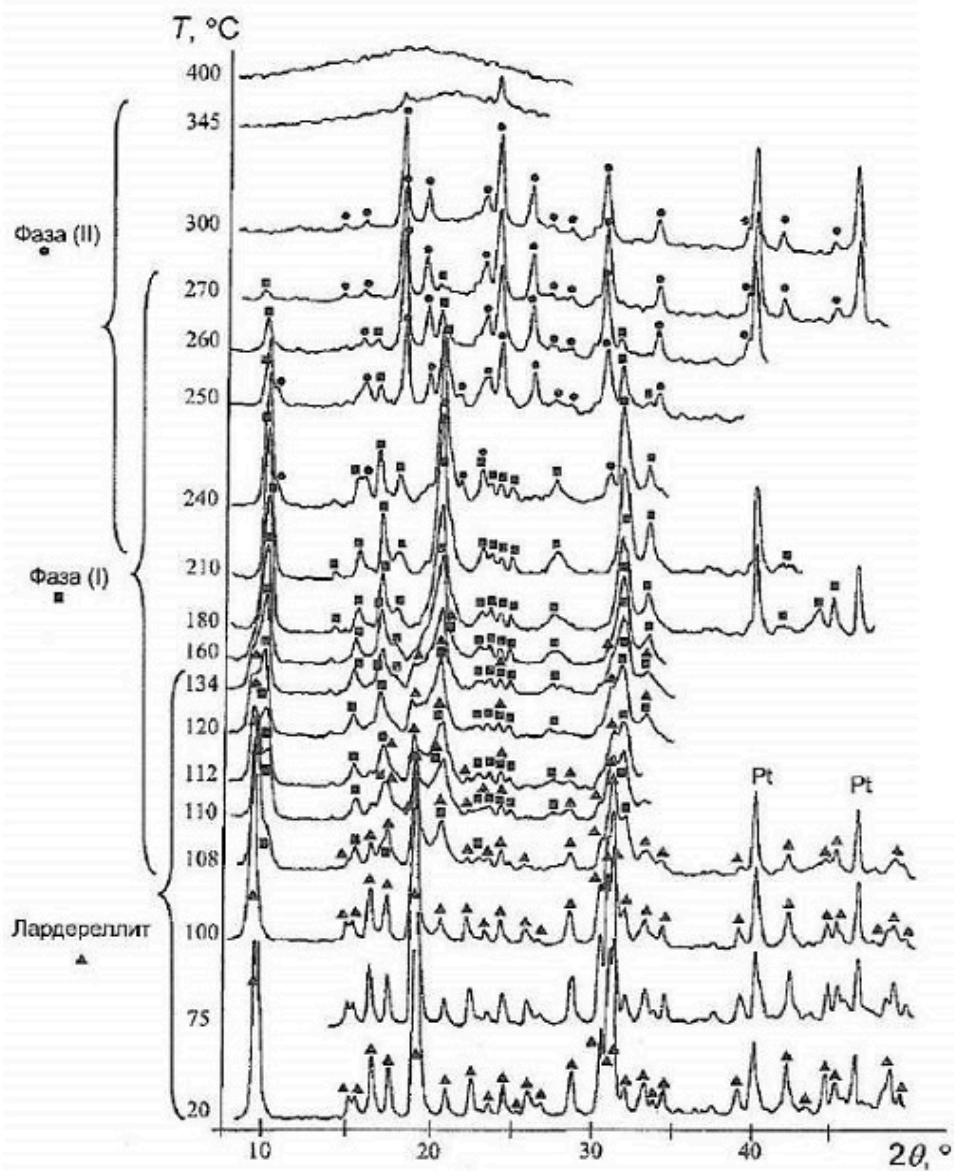


Рис. 38. Дифрактограммы лардереллита и продуктов его термического разложения, зарегистрированные при разных температурах (камера КРВ-1100, ДРОН)

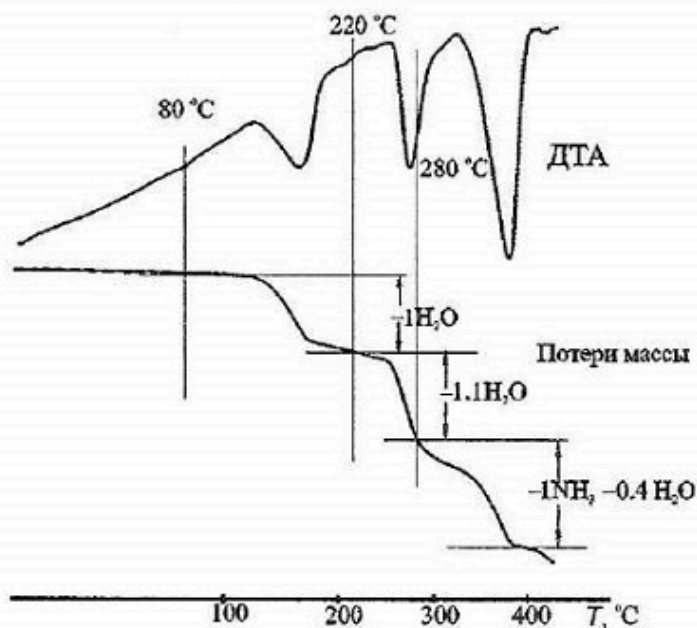


Рис. 39. Кривые ДТА и ТГ лардереллита

1. Лардереллит $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ с неизменным количеством воды существует приблизительно до 80–90 °С, выше начинается его дегидратация, причем первые порции воды (0.05 молекулы H_2O) выходят из структуры без ее разрушения в интервале 90–100 °С при скорости нагревания 0.15–0.3 град./мин. Количество молекул воды оценено по ТГ-данным (рис. 39), сохранение фазового состава в процессе начальных потерь H_2O подтверждено *in situ* данными терморентгенографии (см. рис. 38).

2. Выше 105 °С лардереллит (см. рис. 38, треугольники) переходит в фазу-I (квадраты) через двухфазную область в широком температурном (105–150 °С) и временном (скорость нагревания 0.3 град./мин) интервалах. Фаза-I существует при температурах, соответствующих первому и второму этапам потери воды, причем на первом этапе она сначала присутствует вместе с лардереллитом, а со 150 °С гомогенна. По данным термогравиметрии переход происходит сначала очень интенсивно в интервале 120–180 °С и сопровождается потерей 0.76 молекулы воды. По-видимому, основная масса лардереллита, т. е. около 80%, превращается в фазу-I и сохраняется незначительное количество лардереллита, которое переходит в фазу-I в интервале 180–220 °С; при этом потеря массы незначительна – около 0.12 молекулы H_2O . Завышенные температуры начала и завершения перехода по данным ДТА и ТГ по сравнению с терморентгенографией отражают кинетику процесса дегидратации. Учитывая суммарные потери воды, формула новой фазы-I оценена как $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]$. Предположительно, превращение $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]$ проходит без резких структурных изменений и новая фаза сохраняет цепочечное строение. Заметим, что это превращение обратимо по данным отжига и закалки.

3. Выше 210 °С, приблизительно с 225 °С, фаза-I ($\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]$) переходит в фазу-II (см. рис. 38, кружки) через двухфазную область. Выше 285 °С в узком интервале температуры существует только фаза-II, которая вскоре аморфизуется. То есть начало второго этапа потери массы (220 °С) соответствует началу разложения фазы-I и появлению фазы-II, и к концу этапа (285 °С) должна оставаться только фаза-II – безводный пентаборат аммония $(\text{NH}_4)\text{B}_5\text{O}_8$.

4. Как видно из данных терморентгенографии, фаза $(\text{NH}_4)\text{B}_5\text{O}_8$ практически сразу начинает аморфизоваться. При дальнейшем нагревании аморфная фаза распадается в интервале 330–400 °С, по-видимому, с выделением газовой фазы, и фиксируется потеря 1 молекулы NH_3 и оставшейся воды (около 0.5 молекулы H_2O). Таким образом, третий этап потери массы (280–400 °С) соответствует разложению фазы-II.

Пример 26. Разложение $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$ (Бубнова, Андерсон, Кржижановская, Филатов, 2010). Безводный пентаборат аммония (фаза-II из примера 25), полученный путем термической дегидратации лардереллита $\text{NH}_4[\text{B}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ при 290 °С в течение 7 ч, изучался на воздухе в интервале температур от комнатной (30 °С)

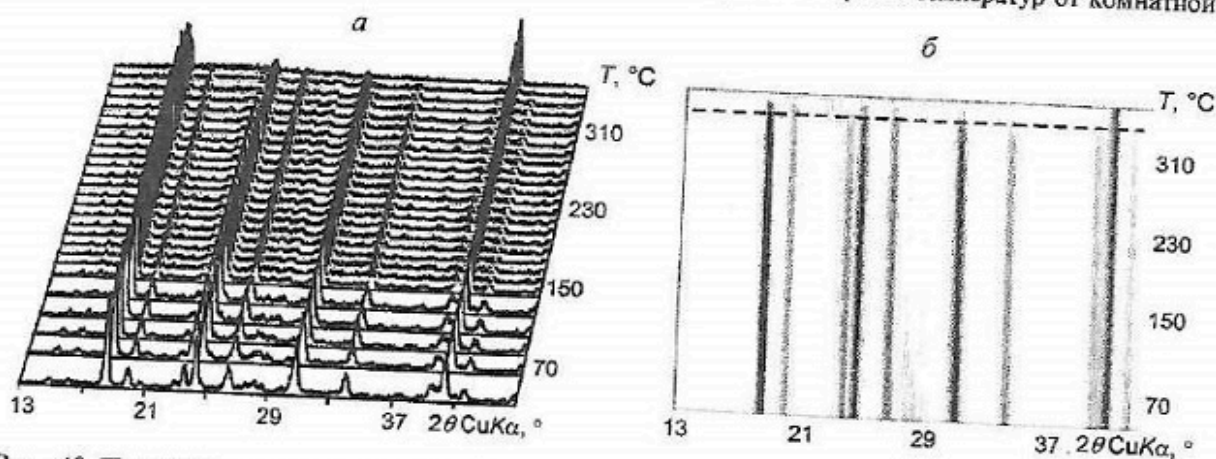


Рис. 40. Представление первичных данных терморентгенографического исследования $\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8$ (камера HDK S1, дифрактометр Stoe)

до 360 °С. В этом интервале наблюдается анизотропное тепловое расширение соединения (рис. 40, а), а выше 340 °С фаза-II разлагается в результате выделения из образца молекул NH₃ (термическое разложение фазы-II описано раньше). Разложение бората аммония сопровождается аморфизацией (штриховая линия на рис. 40, б).

Вакуумная обработка гидросолей

Развиты представления о сходном воздействии повышенной температуры и пониженного давления паров воды на процесс дегидратации гидросолей. Эксперименты с кернитом и лесюкитом (см. пример 7) на воздухе при нагревании, а также в вакууме при комнатной температуре показали, что каждый из этих факторов приводит к дегидратации гидросоли. В этом случае вакуум воздействует на кернит аналогично повышению температуры, приводя к удалению молекул воды из кристаллической структуры. Этот результат может быть интересен для низкотемпературных технологий (технологий комнатной температуры).

Пример 27. Вакуумная обработка кернита. Съемку рентгенограмм в вакууме проводили на дифрактометре D5000 (Siemens), оснащенном криостатом (Anton Paar KG). Излучение CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), $U = 40 \text{ кВ}$, $I = 40 \text{ мА}$, использовали графитовый монохроматор. Контроль температуры осуществляли температурным сенсором (Lake Shore Cryotronics). Ошибка измерения составляла $\pm 1 \text{ К}$ ниже -173 °С и $\pm 0.5 \text{ К}$ выше этой температуры.

Таким образом, несмотря на то, что кернит Na₂B₄O₇(OH)₂·3H₂O стабилен в комнатных условиях (рис. 41), он может частично дегидратироваться при комнатной температуре в вакууме до фазового перехода в новую фазу Na₂B₄O₇(OH)₂·1.5H₂O, которая содержит меньшее количество воды, аналогично тому, как это происходит при нагревании (Sennova, Bubnova, Filatov et al., 2005). Как и при нагревании, переход обратим, что позволяет предположить, что новая фаза имеет сходное с кернитом цепочечное строение.

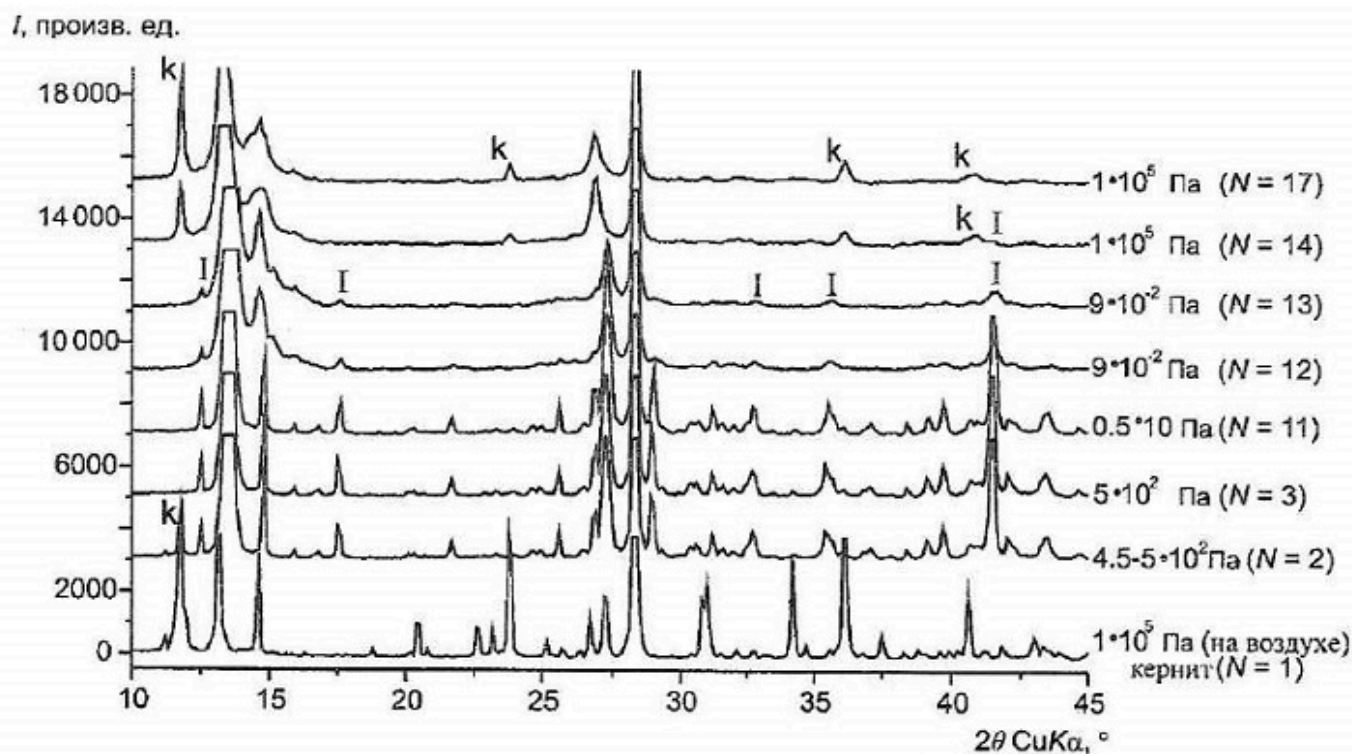


Рис. 41. Дебаеграммы кернита в вакууме
k – пики кернита; l – пики новой фазы-l.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В предлагаемом пособии описана аппаратура рентгendifракционного изучения веществ в широком интервале температур, прежде всего высокотемпературные камеры для исследования поликристаллов. Рекомендованы практические приемы работы на этой аппаратуре с целью регистрации первичных экспериментальных данных терморентгенографии для *in situ* (непосредственных по температуре) термических исследований теплового расширения и разнообразных фазовых превращений кристаллических веществ. Даны также рекомендации по предварительной, качественной, визуальной диагностике различных твердофазовых превращений. Вычислению количественных характеристик термического поведения кристаллических фаз и их анализу в сопоставлении с кристаллической структурой будет посвящена ч. II пособия.

Акцент, сделанный в пособии на высокотемпературных исследованиях поликристаллов, объясняется тем, что именно они массово выполняются с использованием рентгendifракционных методов, в частности в рентгеновской лаборатории кафедры кристаллографии геологического факультета СПбГУ. Аппаратура для проведения низкотемпературных исследований и для изучения монокристаллов в пособии лишь кратко упоминается, она во многих отношениях подобна аппаратуре для высокотемпературной рентгенографии поликристаллов.

Особое место в пособии занимает изложение методик исследования кристаллических фаз в расплаве и приемов использования получаемых результатов для построения диаграмм состояния систем, включая линии солидуса и ликвидуса. Описаны также такие, не получившие пока широкого распространения, методы терморентгенографии как рентгенографирование в режиме «плавающей» температуры, приемы количественного рентгенофазового анализа при различных температурах, особенности самодиспергирования веществ до наносоостояния под действием вакуума при комнатной или пониженных температурах и т. п.

Изложение многих приводимых методик (как правило, авторских) иллюстрировано примерами из 40-летней практики исследований научной школы терморентгенографии и высокотемпературной кристаллохимии кафедры кристаллографии геологического факультета СПбГУ и Института химии силикатов РАН.

Учитывая надежность и объективность метода терморентгенографии в идентификации химических соединений и твердых растворов, можно рекомендовать этот метод для более широкого использования в изучении диаграмм состояния систем, особенно в сочетании с термическим анализом как методом непрерывной регистрации разнообразных тепловых эффектов, сопровождающих фазовые превращения.

ЛИТЕРАТУРА

- Андерсон Ю. Е., Бубнова Р. С., Филатов С. К. и др. Термическое поведение лардереллита, $\text{NH}_4[\text{V}_5\text{O}_7(\text{OH})_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ // Зап. Рос. минер. об-ва. 2005. Ч. 134, № 1. С. 103–109.
- Белоусов Р. И., Филатов С. К. Алгоритм расчета тензора и построения фигур коэффициентов теплового расширения в кристаллах // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33, № 3. С. 377–382.
- Бубнова Р. С., Андерсон Ю. Е., Кржижановская М. Г., Филатов С. К. Кристаллическая структура и термическое расширение $\text{NH}_4\text{V}_5\text{O}_8$ // Физика и химия стекла. 2010. Т. 36, № 3. С. 454–460.
- Бубнова Р. С., Кржижановская М. Г., Полякова И. Г. и др. Полиморфизм и термическое поведение RbV_3O_5 // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1998. Т. 34, № 11. С. 1328–1334.
- Бубнова Р. С., Полякова И. Г., Андерсон Ю. Е., Филатов С. К. Полиморфизм и тепловое расширение кристаллических модификаций MB_3O_5 ($M = \text{K}, \text{Rb}$) в связи со стеклованием их расплавов // Физика и химия стекла. 1999. Т. 25, № 2. С. 242–255.
- Бубнова Р. С., Филатов С. К. Кристаллохимическое изучение фазовых диаграмм двойных и тройных систем // Вестн. Ленингр. ун-та. Сер. 4: Физика, химия. 1994. Вып. 2 (№ 11). С. 106–108.
- Бубнова Р. С., Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008. 760 с.
- Бубнова Р. С., Филатов С. К., Гребенцов Р. Г. Изучение диаграмм состояния методом терморентгенографии на примере системы $\text{NaVO}_3\text{--KVO}_3$ // Докл. АН СССР. 1987. Т. 292, № 1. С. 107–111.
- Бубнова Р. С., Филатов С. К., Гребенцов Р. Г. Терморентгеновское изучение диаграммы состояния системы $\text{LiVO}_3\text{--NaVO}_3$ // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306, № 6. С. 1148–1151.
- Бургер М. Дж. Фазовые переходы // Кристаллография. 1971. Т. 16, № 6. С. 1084–1096.
- Веснин Ю. И., Заковряшин С. П. Параметры кристаллической решетки и распад твердых растворов KCl--NaCl // Журн. неорг. химии. 1979. Т. 24, № 8. С. 2054–2060.
- Вест А. Р. Химия твердого тела. Теория и приложения: в 2 ч. / пер. с англ. А. Р. Кауля, И. Б. Куценка; под ред. Ю. Д. Третьякова. М.: Мир, 1988. Ч. 1. 555 с.
- Георгиевская М. И., Бубнова Р. С., Филатов С. К., Уголков В. Л. Термическое расширение и фазовые переходы в твердых растворах лейцитового типа $(\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x)\text{BSi}_2\text{O}_6$ // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34, № 4. С. 568–577.
- Залкин В. М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления. М.: Металлургия, 1987. 152 с.
- Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1976. 232 с.
- Кржижановская М. Г., Бубнова Р. С., Фундаменский В. С. и др. Кристаллическая структура и тепловое расширение высокотемпературной модификации $\beta\text{-RbV}_3\text{O}_5$ // Кристаллография. 1998. Т. 43, № 1. С. 26–30.
- Кржижановская М. Г., Кабалов Ю. К., Бубнова Р. С. и др. Кристаллическая структура низкотемпературной модификации $\alpha\text{-RbV}_3\text{O}_5$ // Кристаллография. 2000. Т. 45, № 4. С. 629–634.

Кржижановская М. Г., Сеннова Н. А., Бубнова Р. С., Филатов С. К. Термические преобразования минералов ряда бура – тинкалконит – кернит // Зап. Всерос. минер. об-ва. 1999. Ч. 128, № 1. С. 115–122.

Кристаллография: лабораторный практикум / под ред. Е. В. Чупрунова. М.: Изд-во физ.-мат. лит-ры, 2005. 412 с.

Либау Ф. Структурная химия силикатов / пер. с англ. П. М. Чукурова; под ред. Д. Ю. Пущаровского. М.: Мир, 1988. 412 с.

Пущаровский Д. Ю. Рентгенография минералов. М.: ЗАО «Геоинформмарк», 2000. 292 с.

Райнз Ф. Диаграммы фазового равновесия в металлургии / пер. с англ. А. Г. Спектора; под ред. Б. Г. Лившица. М.: Изд-во черной и цветной металлургии, 1960. 376 с.

Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / Авт.-сост.: В. Н. Герасимов, Е. М. Доливо-Добровольская, И. Е. Каменцев, В. В. Кондратьева, А. Л. Косой, Г. И. Лесюк, И. В. Рождественская, Е. В. Строганов, С. К. Филатов, О. В. Франк-Каменецкая; под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1975. 399 с.

Урусов В. С. Теория изоморфной смесимости. М.: Наука, 1977. 251 с.

Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. 272 с.

Филатов С. К. Высокотемпературная дифрактометрия поликристаллов // Руководство по рентгеновскому исследованию минералов / под ред. В. А. Франк-Каменецкого. Л.: Недра, 1975. С. 179–217.

Филатов С. К. Высокотемпературная кристаллохимия: Теория, методы и результаты исследования. Л.: Недра, 1990. 288 с.

Филатов С. К. Терморентгенография: опыт использования препарата на подложке для изучения кристаллических фаз в смеси с жидкостью // Успехи химии. 1992. Т. 61, № 11. С. 1983–1991.

Филатов С. К., Бубнова Р. С. Изучение кривых солидуса и ликвидуса методом терморентгенографии // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1983. Вып. 31. С. 180–183.

Филатов С. К., Пауфлер П., Вергасова Л. П. и др. Моделирование процесса гипергенеза на вулканах с использованием вакуума (на примере лесюкита $Al_2(OH)_5 \cdot 2H_2O$ // Зап. Всерос. минер. об-ва. 2005. Ч. 134, № 2. С. 104–109.

Филатов С. К., Полякова И. Г., Гайковой А. Г., Каменцев И. Е. Терморентгенографическое определение скачка структурных параметров кварца при α - β -превращении // Кристаллография. 1982. Т. 27, № 3. С. 624–626.

Финкель В. А. Высокотемпературная рентгенография металлов. М.: Металлургия, 1968. 204 с.

Хейкер Д. М., Зевин А. С. Рентгеновская дифрактометрия. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры, 1963. 380 с.

Шепелев Ю. Ф. Инструментальные методы рентгеновской дифрактометрии поликристаллов: учеб. пособие. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2004. 56 с.

Filatov S. K. Anomale Wärmeausdehnung von V_2O_5 // Kristall und Technik. 1971. Bd 6. S. 777–785.

Hazen R. M., Downs R. T., Prewitt C. T. Principles of comparative crystal chemistry // Rev. Miner. 2000. Vol. 41. P. 1–33.

Hazen R. M., Finger L. W. Comparative crystal chemistry: temperature, pressure, composition and variation of the crystal structure. New York: John Wiley and Sons, 1982. 231 p.

High-Temperature and High-Pressure Crystal Chemistry / eds. by R. M. Hazen, R. T. Downs // Rev. Miner. Geochem. 2000. Vol. 41. Washington, DC, USA: Mineralogical Society of America, 2000. 596 p.

Hinrichsen B., Dinnebier R., Jansen M. Powder3D, an easy to use program for data reduction and graphical presentation of large numbers of powder diffraction patterns // *Z. Kristallogr.* 2006. Suppl. 23. S. 231–236.

Huppertz H., Altmannshofer S., Heymann G. High-pressure preparation, crystal structure, and properties of the new rare-earth oxoborate β -Dy₂B₄O₉ // *JSSC.* 2003. Vol. 170. P. 320–329.

Krzhizhanovskaya M. G., Bubnova R. S., Filatov S. K. et al. Crystal structure and thermal behaviour of (Rb,Cs)BSi₂O₆ solid solutions // *Cryst. Res. Technol.* 2006. Vol. 41, N 3. P. 285–292.

Modern powder diffraction. Reviews in Mineralogy / eds. by D. L. Bish, J. E. Post. Washington: Mineralogical Society of America, 1989. Vol. 20. 369 p.

Sennova N. A., Bubnova R. S., Filatov S. K. et al. Room, low, and high temperature dehydration and phase transitions of kernite in vacuum and in air // *Cryst. Res. Technol.* 2005. Vol. 40, N 6. P. 563–572.

Shannon R. D. Revised Effective Ionic Radii and systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. Vol. A32. P. 751–767.

Penin N., Seguin L., Gérand B. et al. Crystal structure of a new form of Cs[B₅O₆(OH)₄]·2H₂O and thermal behavior of M[B₅O₆(OH)₄]·2H₂O (M = Cs, Rb, Tl) // *J. Alloys Compd.* 2002. Vol. 334. P. 97–109.

Vesnina Yu. I., Shubin Yu. V. The equilibrium decomposition of Au–Pt solid solutions // *J. Less-Comm. Met.* 1988a. Vol. 142. P. 213–219.

Vesnina Yu. I., Shubin Yu. V. Equilibrium solid solubilities in the Ag–Cu system by X-ray diffractometry // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1988b. Vol. 18. P. 2381–2386.

Vesnina Yu. I., Shubin Yu. V. The equilibrium decomposition curve of Au–Ni solid solutions // *J. Less-Comm. Met.* 1989. Vol. 155. P. 319–326.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1. АППАРАТУРА И ПОДГОТОВКА ТЕРМОРЕНТГЕНОВСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА	6
1.1. Введение	–
1.2. Высокотемпературные приставки	–
1.2.1. Корпус камеры и радиационные экраны	7
1.2.2. Нагреватели для высокотемпературных рентгеновских камер	8
1.2.3. Измерение температуры	9
1.2.4. Вакуумирование рентгеновских камер	12
1.2.5. Держатели образца	13
1.3. Приготовление препаратов для терморентгенографии	14
1.4. Высокотемпературные камеры, используемые на кафедре кристаллографии СПбГУ ..	15
Высокотемпературная камера HDK S1 (Buehler GmbH) к дифрактометрам Stoe	–
Высокотемпературная приставка КРВ-1100 к дифрактометрам типа ДРОН	16
Приставка КРН-190	17
Глава 2. МЕТОДИКА ТЕРМОРЕНТГЕНОВСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА: ПОЛУЧЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ	18
2.1. Введение	–
2.2. Регистрация дифракционной картины	–
2.2.1. Температурный режим терморентгеновского эксперимента	–
2.2.2. Осуществление терморентгеновского эксперимента	20
2.3. Калибровка дифракционной картины по углам отражения	21
2.4. Форма представления экспериментальных данных	22
2.5. Специальные методики терморентгенографии	24
Методика исследования твердофазных превращений	–
Методика количественного фазового анализа	–
Методика съемки текстурированного препарата	25
Методика съемки в режиме плавающей температуры	27
Методика исследования процессов плавления	–
Методика получения наноматериалов в процессе дегидратации при комнатной температуре путем понижения давления	29
2.6. Методика проведения терморентгеновского эксперимента на дифрактометре Stoe Stadi P, оснащенном высокотемпературной камерой HDK S1 (Buehler GmbH)	30
2.7. Краткие сведения о работе на дифрактометре типа ДРОН с высокотемпературной камерой КРВ-1100	35
Глава 3. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ТЕРМОРЕНТГЕНОВСКИХ ДАННЫХ	37
3.1. Введение	–
3.2. Твердофазные превращения	–
3.2.1. Полиморфные переходы	38
Изосимметричные полиморфные переходы (I рода)	39
Полиморфные переходы смещения (II рода)	40
Полиморфные переходы с малым скачком объема (близкие ко II роду) ...	–
Переходы «порядок–беспорядок» («order–disorder»)	43

3.2.2. Твердофазное образование и разложение химических соединений	44
3.2.3. Растворимость в твердом состоянии (гомогенизация и распад твердых растворов)	48
3.2.4. Кристаллизация из рентгеноаморфной фазы	50
3.3. Фазовые превращения «твердое тело–жидкая фаза»	51
3.3.1. Диагностические признаки плавления	52
Линия ликвидуса	53
Система с твердыми растворами. Линия солидуса	–
Система с эвтектикой	54
Система с перитектикой	55
3.3.2. Образование фаз из расплава	56
3.4. Фазовые превращения «твердое тело–газовая фаза»	57
3.4.1. Превращения со скачкообразным изменением химического состава	–
Дегидратация	–
Вакуумная обработка гидросолей	62
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	63
ЛИТЕРАТУРА	64

Учебное издание

*Бубнова Римма Сергеевна
Кржижановская Мария Георгиевна
Филатов Станислав Константинович*

**ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО
ПО ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИИ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ**

Часть I

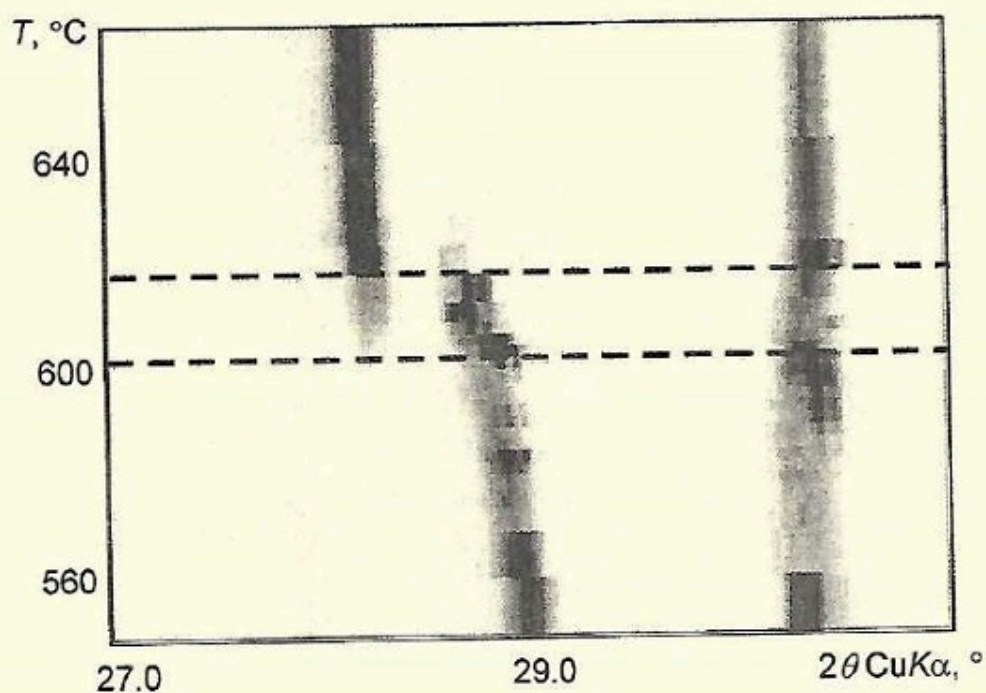
**Осуществление эксперимента
и интерпретация полученных данных**

Учебное пособие

Редактор *Э. А. Горелик*
Верстка *Н. В. Беляевой*

Подписано в печать с оригинал-макета 25.04.2011. Бумага офсетная.
Печать офсетная. Формат 70×100 $\frac{1}{16}$.
Усл. печ. л. 5,48. Уч.-изд. л. 8,7.
Тираж 300 экз. Заказ № 28.

Отпечатано в участке Службы оперативной полиграфии
Издательского центра по направлениям геология и менеджмент
Издательства СПбГУ.
199034, С.-Петербург, Университетская наб., 7/9



Этим учебным пособием восполняется пробел в литературе по преподаванию методических приемов *in situ* рентгendifракционных исследований кристаллических веществ в широком интервале температур – терморентгенографии.

Данная часть пособия содержит описание аппаратуры для высокотемпературной рентгенографии поликристаллов, методик осуществления эксперимента и его обработки с целью диагностики термических фазовых превращений веществ по дифрактограммам.

Выполнению необходимых вычислений, в том числе определению параметров тензора термического расширения, планируется посвятить ч. II.