

TERMÉSZETTUDOMÁNYI EGYETEM
FIZIKAI INTÉZET
NOVI SAD

Природно-математички факултет
Радна заједница заједничких послова
НОВИ САД

Преглед:		26. XI. 1981	
Ор. д.	Број	Прилог	Вр.
03	10/86		

D I P L O M A M U N K A
A MOSÓPOROK DIFFRAKCIÓS ANALÍZISE

KÉSZÍTETTE:
CSIZOFSZKI LÁSZLÓ

Köszönetet mondok dr. RIBÁR BELÁNAK e diplomamunka elkészí-
tésében nyújtott sokrétű segítségéért

T A R T A L O M

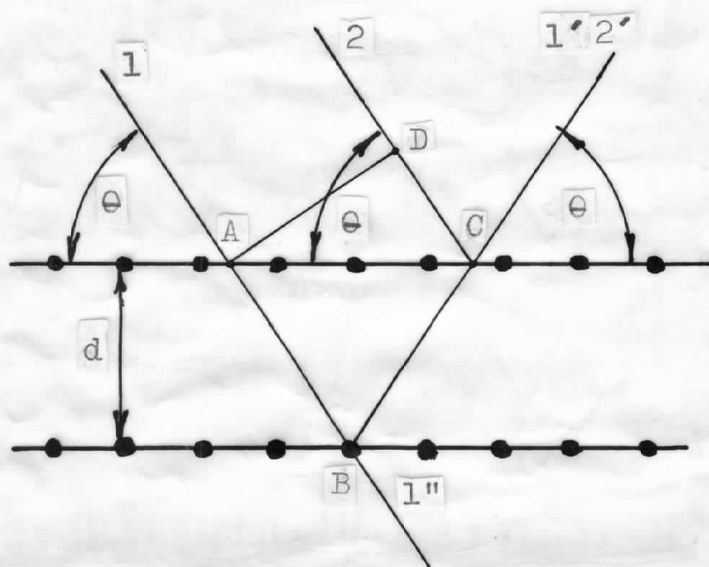
BEVEZETŐ.....	2
A RÖNTGENSUGARAK.....	4
1) A fékezési sugárzás.....	4
2) Karakterisztikus sugárzás.....	5
3) A röntgensugarak monokromatizálása.....	5
PORFELVÉTELI ANYAGVIZSGÁLATI MÓDSZEREK.....	8
A) DEBYE - SCHERRER ELJÁRÁS.....	8
B) A DIFFRAKTOMETERES ELJÁRÁS.....	9
1) A röntgensugár-generátor.....	9
2) A goniométer.....	11
3) A detektáló műszer.....	13
4) Impulzusszámláló és diagrammot rajzoló elektronikus rendszer.....	15
AZ ELHAJLÁSI MAXIMUMOK ALAKJÁRA HATÓ TÉNYEZŐK.....	17
1) A röntgencső fókuszának alakja.....	17
2) A síkpreparátum befolyása a reflexió alakjára....	17
3) A minta abszorpcióképességének befolyása.....	18
4) A röntgensugár axiális divergenciája.....	19
5) A röntgensugár normál divergenciája.....	19
6) A felfogórés szerepe.....	20
7) A 2:1 arányú szabályozás meghibásodása.....	20
8) A műszaki pontatlanság szerepe.....	20
9) A preparátumtényezők szerepe a felvétel készítésében.....	21
A DIFFRAKTOGRAMMOK KIÉRTÉKELESE.....	24
1) A reflexió intenzitása.....	24
2) Intenzitás mérés diffraktométerrel.....	24
3) A diffraktogrammok kiértékelése.....	25
A MOSÓPOROK DIFFRAKCIÓS ANALÍZISE.....	27
FELHASZNÁLT IRODALOM.....	37

B E V E Z E T Ő

A röntgensugarak elhajlása, szóródása a kristályrácsos (röntgendiffrakció) a kristályos szerkezet vizsgálatának egyik alapvető módszere. Miután a kristály atomjai a teret meghatározott rend szerint töltik ki (ún. kristályrácsot alkotva), s az ismétlődő atomok (vagy atomcsoportok) távolsága és a röntgensugár hullámhossza egy nagyságrendű (10^{-10} m.); a röntgensugár a kristályrács egyenértékű pontjain szóródik, s a szórt hullámok interferenciája miatt az elhajlási kép megfelelő maximumokat, illetve minimumokat mutat. Mivel minden anyag törésmutatója röntgensugarak esetében egynek vehető, a röntgendiffrakció visszavezethető a reflexióra (visszaverődésre), s annak törvényszerűségeivel magyarázható.

Ennek magyarázatára helyezzünk el képzeletben a kristályban egymással párhuzamos, ún. atomsíkokat, melyek a kristály minden egyes

atomját érintik. Számtalan ilyen atomsík - típus elképzelhető, s ezek az atomsíkok csak az egymásközi távolságban, valamint az egységnyi területre jutó atomok számában különböznek. Az 1. ábrán két - egymástól d távolságra levő - atomsík keresztmetszete látható. Ha most erre az atomsík - rendszerre párhuzamos és koherens, λ hullámhosszú röntgensugarak esnek θ szög alatt - (1, 2); ezek egyrésze az atomsíkokon visszaverődik - (1', 2') - természetesen ismét θ szög alatt,



1. ábra

másik része pedig zavartalanul tovább halad (1''). A különböző atomsíkokról visszaverődő sugarak találkozásakor lép fel az interferencia.

Az 1. ábra szerint a C pontban találkozó 1' és 2' sugarak közötti útkülömbőség - S - a következőképpen fejezhető ki:

$$S = \overline{AB} + \overline{BC} - \overline{DC} \quad (1)$$

A fenti képletben szereplő szakaszokat kifejezhetjük a beesési szög θ és a két atomsík közti távolság - d - függvényében:

$$\overline{AB} = \overline{BC} = \frac{d}{\sin \theta}$$

$$\overline{DC} = \frac{2d}{\operatorname{tg} \theta} \cos \theta \quad (2)$$

Ha most ezeket behelyettesítjük az (1) képletbe és elvégezzük a kijelölt műveleteket, akkor a következőt kapjuk:

$$S = 2d \sin \theta \quad (3)$$

Ugyanakkor tudjuk, hogy ha az útkülömbőség megegyezik a hullámhossz egészszámu többszörösével ($S = n\lambda$), akkor a két hullám erősíti egymást. Innen kapjuk meg a Bragg - feltételt, amely azt mondja, hogy az egymástól d távolságban levő párhuzamos atomsíkokról visszaverődő sugarak erősítik egymást, ha

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (4)$$

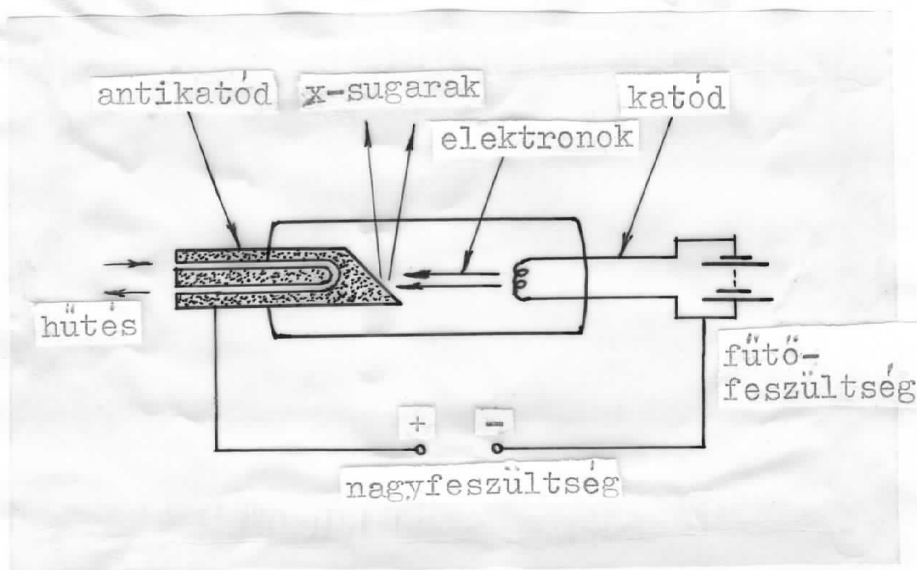
ahol n egész szám, λ a beeső sugárzás hullámhossza, θ pedig a beesés szöge.

A fenti módszer különösen a porkristályos (többkristályos) anyag vizsgálatánál hatásos. Porkristály esetében ugyanis az egységnyi térfogatban mindig nagyszámu és különböző orientáltságú egykristály található. Ezért ha ilyen anyagra koherens röntgensugárzás esik, mindig igen sok olyan kristályszemcse található, melyek a (4) - nek eleget tesznek, s diffraktálják a röntgensugarakat. Ezen az elven működnek a porkristályos kristályvizsgálati módszerek, a Debye - Scherrer és diffraktométeres eljárások, melyek mind a kristályos szerkezet belső felépítésének vizsgálatára, mind az egyszerű fázisazonosításon alapuló elemző vizsgálatra alkalmasak.

A RÖNTGENSUGARAK

Katódsugár - kísérletei során 1895 - ben Röntgen felfedezett egy új,nagy áthatolóképességű sugárzást,melyet x-sugárzásnak nevezett el.A röntgensugárzás $20 - 10^{-5}$ nm közötti hullámhosszúságú elektromágneses sugárzás,melyet az atom elektronburkának belső elektronjai bocsátanak ki,ha nagy sebességű,elektromos töltéssel rendelkező részecskék (elektron,proton) ütköznek beléjük,és ott lefékeződnek.

Röntgensugarak előállítására ún.röntgencsőveket alkalmaznak, melyek egyik típusát a 2.számú,ábrán láthatjuk.Ez a csőfajta erősen



légritkított terű üvegburából áll, amelyben egy izzókatód és vele szemben a rendszer tengelyével mintegy 45° - os szöget bezáró megfelelően kialakított fémfelület, az ún.antikatód van elhelyezve.Ha a katód és az antikatód közé nagy egyenfeszültséget kapcsolunk,

2 sz.ábra

akkor az izzó katódból kilépő elektronok nagymértékben felgyorsulnak. A felgyorsított elektronoknak az antikatód anyagába való csapódásakor röntgensugárzás keletkezik,amely a röntgencső üvegburájának falán keresztül a külső térbe jut.A becsapódó elektronoknak csak kis része (alig 1 %-a) állít elő röntgenfotont,a többi 99%-nak energiája hővé alakul át,minek következtében az antikatód nagyon felmelegszik,és ezért azt hűteni kell.

A keletkező x-sugárzás spektruma általában két részből áll: folytonos színekű vagy fékezési sugárzás,és vonalas vagy karakterisztikus sugárzás.

1) Fékezési sugárzás

Az antikatód atomjaiba ütköző nagy sebességű töltött részecskék lefékeződnek,elvesztik mozgási energiájukat.A fékezési energia elektromágneses hullámok -x-sugarak - formájában sugárzódik ki,mégpedig úgy,hogy a kisugárzott foton energiája megegyezik a becsapódó elektron mozgási energiájának csökkenésével.Mivel a legtöbb

elektron teljes energiáját csak többszöri ütközés után veszíti el teljes mértékben, az így kisugárzott x-sugarak spektruma kontinuális. E sugárzásra jellemző a határhullámhossz, mely a kvantumelmélet értelmében a

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eU} = \frac{1239,6}{U} \quad [\text{nm}] \quad (5)$$

képlettel fejezhető ki. Ebből is látszik, hogy a gerjesztett röntgensugárzás minimális hullámhossza csak a gyorsító feszültségtől (U) függ.

2) Karakterisztikus sugárzás

Ha a folytonos röntgensugárzást gerjesztő feszültség egy kritikus értéket meghalad, a folytonos spektrumból éles maximumok emelkednek ki, melyek hullámhossza a kibocsátó atomfajta (az antikatód anyagára) jellemző. Ez a sugárzás azáltal jön létre, hogy az illető atom elektronburkának egyik belső héjáról a felgyorsított részecskék egy elektront kiszakítanak, és az így felszabadult helyre valamelyik külső héjról elektron megy át, miközben meghatározott energiájú röntgenfoton sugárzódik ki.

Az atomok elektronszintjeit - mint ismeretes - K, L, M, N stb. betűkkel jelölik, s ugyanezen betűk szolgálnak a megfelelő karakterisztikus sugárzás sorozatainak megjelölésére is. Ha a K héjra visszatérő elektron az L héjról származik, akkor K_{α} sugárzásról; ha pedig az M héjról történik az átmenet, K_{β} sugárzásról beszélünk, míg az N héjról történő átmenet K_{γ} sugárzást eredményez. Ugyanígy beszélhetünk $L_{\alpha}, L_{\beta}, L_{\gamma}$ stb. és $M_{\alpha}, M_{\beta}, M_{\gamma}$ stb. sugárzásról is (ebben az esetben az átmenet az M, N, O, illetve az N, O, P héjakról történik az L, illetve M héjra).

A karakterisztikus röntgensugárzásnak nagy hasznát vesszük a röntgendiffrakciós vizsgálatokban, mert a legtöbb eljárás-hoz szükséges monokromatikus röntgensugárzás forrását jelenti számunkra. E célra a legnagyobb intenzitású K_{α} sugárzást használjuk fel, melyet előzőleg el kell választani a kontinuális és egyéb zavaró ($K_{\beta}, K_{\gamma}, \dots$) sugárzástól.

3) A röntgensugarak monokromatizálása

Az áthatolás során minden anyag elnyeli a röntgensugárzás egy részét, méghozzá az

$$I = I_0 e^{-\mu l} \quad (6)$$

képletnek megfelelően, ahol I az átbocsátott, I_0 a beeső sugárzás intenzitása, l az elnyelő réteg vastagsága, μ pedig a lineáris abszorpciós koefficiens, mely az illető anyagra jellemző (adott hullámhossz mellett). A μ -vel való számolás mégis kényelmetlen, mert

változik az anyag fizikai és kémiai állapota szerint. Ezért bevezették helyette a $\mu_m = \mu/\rho$ tömegabszorpciós koefficiens fogalmát (ρ az anyag sűrűsége), mely kiküszöböli az előbbi nehézséget. Az előbbi egyenletünk tehát a következőképpen alakul:

$$I = I_0 e^{-\mu_m \rho l} \quad (7)$$

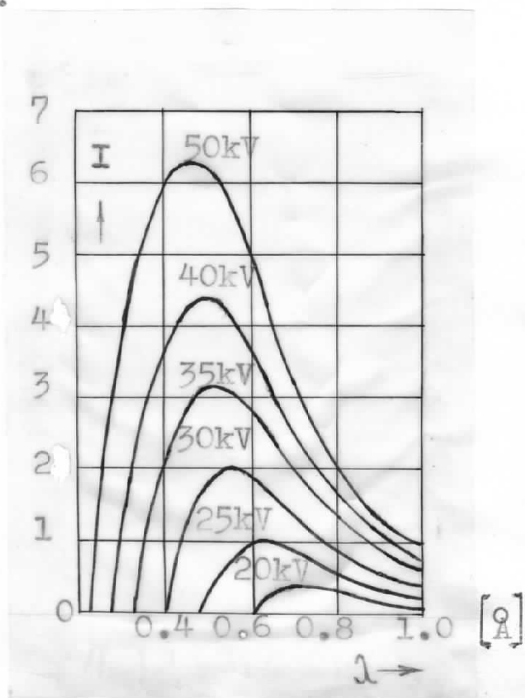
Ha a tömegabszorpciós koefficiens változását tanulmányozzuk a hullámhossz függvényében, akkor azt tapasztaljuk, hogy a sugárzás annál kevésbé nyelődik el, minél rövidebb hullámhosszúságú. A folytonos röntgensugárzás abszorpciójánál azonban határozott diszkontinuitásokat észlelhetünk. Ha például a hosszabb hullámhosszak felől haladunk a rövidebbek felé, az abszorpció fokozatos csökkenését egyes hullámhossz-értékeknél hirtelen, ugrásszerű abszorpciónövekedés váltja fel, mely után ismét lassú csökkenés következik. Ezeket az ugrásszerű változásokat nevezzük abszorpciós élnek.

A jelenség magyarázata az, hogy az abszorpciós élnek megfelelő hullámhosszúságnál a beeső röntgenkvantum energiája éppen elegendő, hogy az abszorbeáló elem egy belső elektronját kilökje helyéből. Ezáltal saját energiája 0-ra csökken, az abszorbens pedig saját karakterisztikus röntgensugárzását bocsátja ki szekunder v. fluoreszcens sugárzás formájában. Az ennél nagyobb hullámhosszú sugarak energiája nem elegendő az elektronnak egy meghatározott héjből való kilökésére. A kisebbeké ugyan elegendő, de az egyre növekvő energiájú sugarak egyre nagyobb valószínűséggel fognak elnyelődés nélkül áthatolni az anyagon, vagyis az abszorpció ismét csökken.

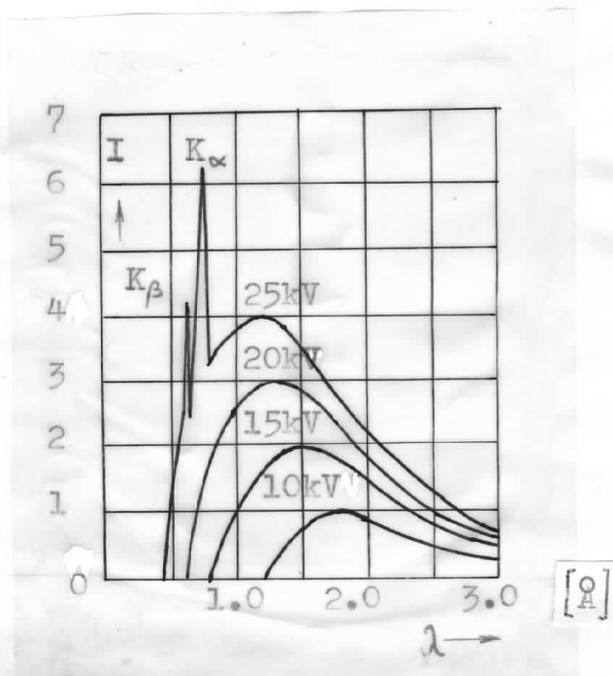
A tömegabszorpciós koefficiensnek ez a tulajdonsága jut kifejezésre a röntgensugárzás monokromatizálásánál. Ugyanis ahhoz, hogy a K_α sugárzástól eltérő hullámhosszú K_β és folytonos sugárzást háttérbe szorítsuk, olyan szűrőt (fém-fóliát) teszünk a sugárnyaláb útjába, melynek abszorpciós éle éppen a K_α és K_β sugárzás hullámhossza közé esik. E célra minden anódfémhez az egyel vagy kettővel kisebb rendszámú elem alkalmas (pl. a Cu anódhoz Ni szűrőt alkalmaznak). A szűrő a K_α sugárzást 100-szor kevésbé gyengíti, mint a K_β -t, ennek következtében a szűrő után a kétféle sugárzás intenzitásának viszonya 5:1 helyett 500:1 lesz.

Teljes monokromatizálás kristálymonokromátorral érhető el. Ennek készítésére olyan anyagokat használnak, melyekből nagyméretű, épp egykristályt lehet előállítani, nagy reflektálóképességűek, s van egy nagy intenzitású, jól definiált reflexiójuk. Leggyakrabban használatosak a kvarc, a nátrium-klorid, a fluorit, a kalcit, a gipsz stb.

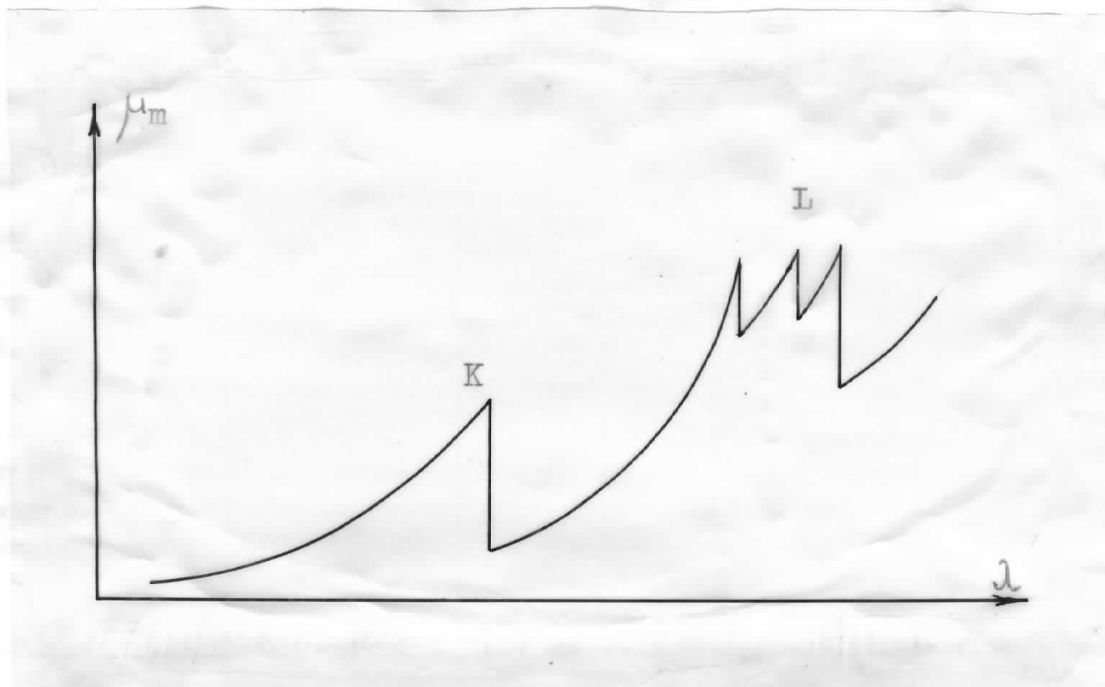
kristályai. E kristályok alkalmas irányban kivágott lemezét helyezzük a röntgencsőből kilépő primer sugárnyaláb útjába úgy, hogy ez a kiválasztott reflektáló síkra éppen a (4)-nek megfelelő θ szög alatt essék. Az elhajolt (reflektált) sugár szigorúan monokromatikus lesz.



a) A volfram kontinuális spektruma különböző gyorsítófeszültségek esetén



b) A molibdén kontinuális és karakterisztikus spektruma



c) A tömegabszorpciós együttható változása a hullámhossz függvényében. A rajzon a K és L abszorpciós élék láthatók.

PORFELVÉTELI ANYAGVIZSGÁLATI MÓDSZEREK

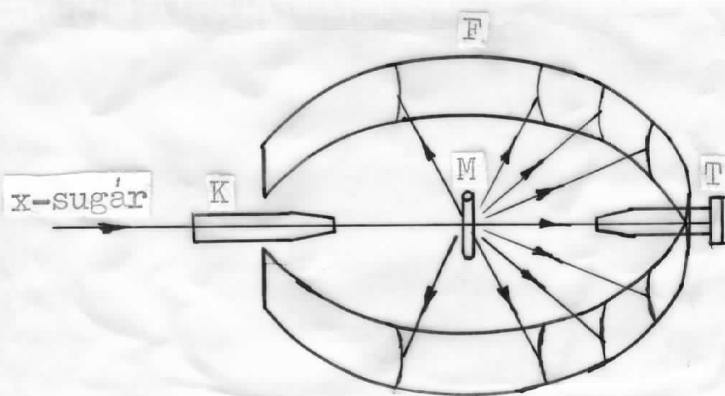
Mint már a bevezetőben említettem, a mai röntgenes anyagvizsgálati gyakorlatban igen nagy teret foglalnak el a különböző porfelvételi eljárások, melyek egyaránt jól felhasználhatók szerkezetvizsgálati és elemzési célokra. A diffraktált sugarak rögzítésének, illetve detektálásának módja szerint a porfelvételi eljárások két nagy csoportba oszthatók: fényképező (Debye - Scherrer) és számlálócsöves (diffraktométeres) eljárások. Minthogy a két eljárás apparatív felszerelése erősen eltérő, így célszerű velük külön foglalkozni.

A) DEBYE - SCHERRER ELJÁRÁS

A fényképező porfelvételi eljárásoknak ez a klasszikus - és mindeddig legelterjedtebb - módszere. Az eljárás elve röviden a következő: ha a vizsgálandó minta porított anyagát világítjuk meg röntgensugarakkal, a porban teljes rendezetlenségben elhelyezkedő kristályszemcsék között mindig lesz kellő számban olyan helyzetű, melynek egyik vagy másik rácssíkját a röntgensugár a (4) - nek megfelelő θ szög alatt éri, s így ezek a kristályszemcsék reflexiót hoznak létre. A reflexió a primer sugár irányán át fektethető síkok bármelyikében egyenlő valószínűséggel következik be, tehát a reflektált sugarak a primer sugár körül szerkeszthető 2θ fél-szögnyílású kúp palástján helyezkednek el. A diffrakciós sugárkúpok egy, a porminta körül hengeresen elhelyezett filmszallagot metszenek, melyen az előhívás után fekete, ívesen görbült vonalak jelennek meg (lásd 4. ábra).

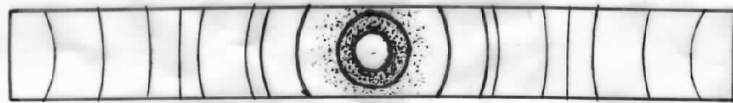
A fenti elrendezést hivatott megvalósítani a Debye - Scherrer kamra, melynek elvi elrendezését a 3. ábra szemlélteti. Ez nem

más, mint egy lapos, henger alakú, egyik oldalán nyitható fém-doboz. A hengerpalást belső oldalán helyezik el az (F) filmszallagot, a kamra tengelyében pedig egy motor által állandó szögsebességgel forgatott, pálcika alakúra kialakított polikristályos (M) mintaanyagot. A röntgensugárnyaláb a doboz tengelyére



3. ábra

merőleges (K) kolimáló csövön lép be, míg a nem reflektálódott sugarak az előbbivel szemközt lévő (T) nyíláson át távoznak. E rést



4. ábra

rendszerint fluoreszkáló bevonattal és ólomüveggel látják el, hogy a kilépő direkt sugárnyaláb láthatóvá váljék, de ugyanakkor a sugár-

védelemnek is eleget tegyen.

Mivel a hengerkamra csak néhány cm. magas, így a keletkező felvételen csak az igen kis (vagy igen nagy) szög alatt keletkezett reflexiók alkotnak zárt gyűrűket, egyébként a vonalaknak csupán középső szakaszai jutnak a röntgenfilmre, melyet Debye - Scherrer diagrammnak szokás nevezni. A felvétel kiértékelése abból áll, hogy meghatározzuk az egyes vonalakhoz tartozó 2θ reflexiós szögeket, a szögekből pedig a (4) egyenlet segítségével kiszámítjuk a reflexiót létrehozó atomsíkok d távolságát.

Habár e módszernek kétségekívül több előnye is van (mint pl.: nagyon kis mennyiségű porminta elegendő hozzá; gyakorlatilag teljes szögtartományú felvételt tesz lehetővé; viszonylag olcsó berendezést és eljárást igényel), mégis háttérbe szorul a diffraktométeres eljárásokkal szemben, ez utóbbiak nagyobb pontossága, teljesítőképessége és gyorsasága miatt.

B) A DIFFRAKTOMÉTERES ELJÁRÁS

Ennél az eljárásnál film helyett nagyteljesítményű számlálócsöveket alkalmaznak a diffraktált röntgensugarak detektálására. Ez az eljárás ezért jóval bonyolultabb aparátust, s ennek megfelelően drágább berendezést igényel.

A diffraktométer a következő főbb egységekből áll:

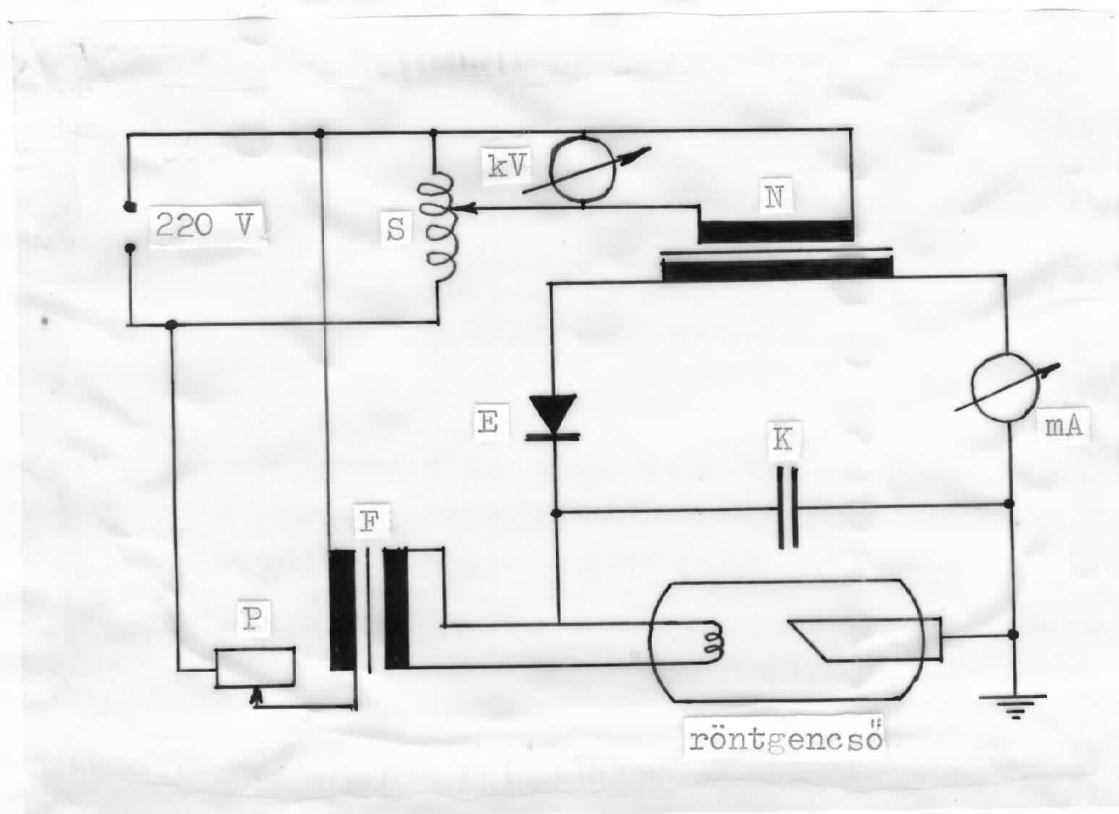
- 1) röntgensugár - generátor
- 2) goniométer
- 3) detektáló műszer
- 4) impulzusszámláló és diagramot rajzoló elektronikus rendszer

A következőkben ismertetjük minden egység működési elvét.

1) A röntgensugár - generátor

A generátor foglalja magába azokat az elektromos berendezéseket, melyek a röntgensugár előállítását és szabályozását szolgálják. Minthogy a különböző síkhálóról származó reflexiók rögzítése itt nem egyidejűleg, hanem időben egymást követően történik, a reflexi-

ök intenzitásának összehasonlíthatósága rendkívül stabilis sugárforrást követel meg. Ezért, hogy a készülék távfeszültségének (s vele együtt a röntgensugár intenzitásának) a hálózat okozta ingadozásait kiküszöböljék, a generátor magába foglalja a feszültségstabilizátort, valamint a nagyfeszültségű transzformátort. Egy ilyen modern generátor vázlatos kapcsolási rajzát láthatjuk az 5. ábrán.



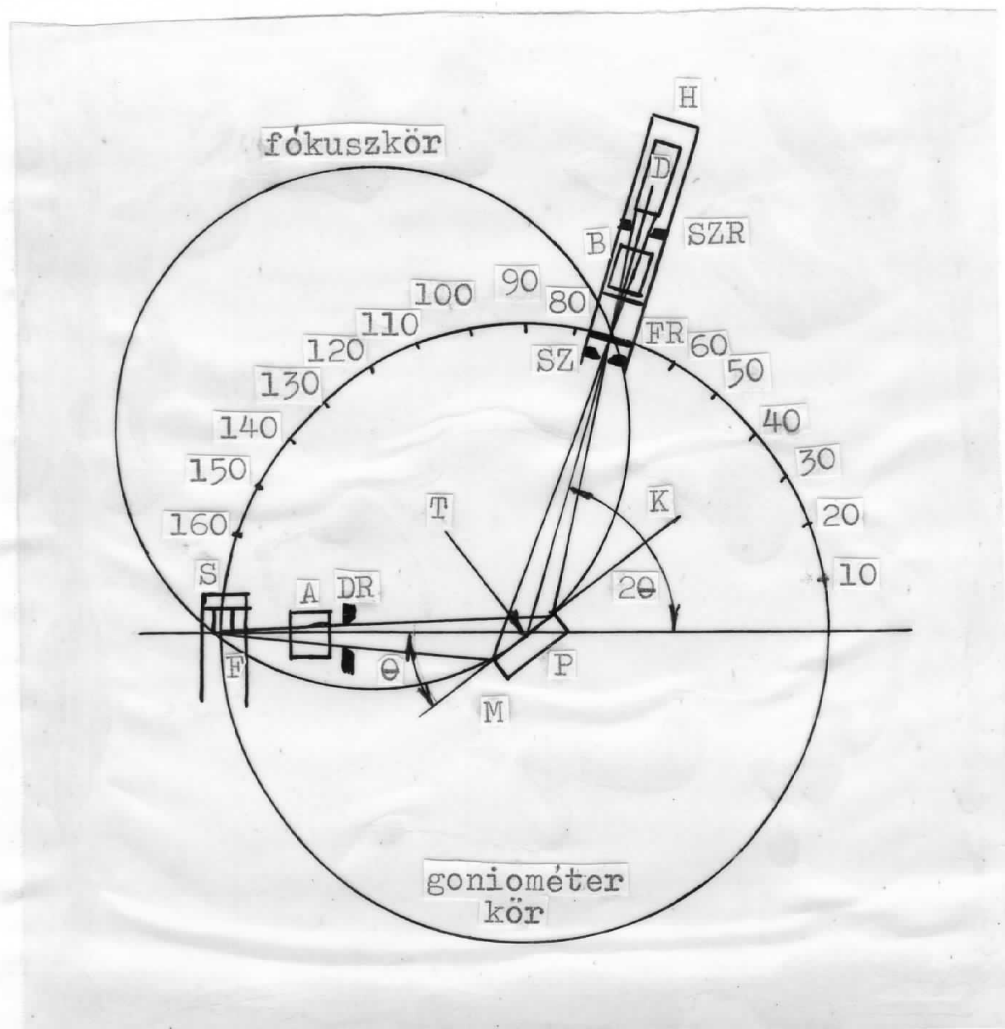
5. ábra

Az (S) feszültségstabilizátor (amely lényegében autotranszformátor) árama táplálja az (N) nagyfeszültségű transzformátort. Ennek szekunder feszültsége gerjeszti a röntgencsövet. A szekunder feszültség valamennyi berendezésben szabályozható, felső határa 50, ritkábban 70 kV. Az (F) transzformátor szolgáltatja a röntgencsővek katódjának fűtésére szolgáló kis feszültséget, mely az áramkörbe iktatott (P) potenciométerrel szabályozható.

A röntgencső maga egyenirányítóként működik, így a belépő nagyfeszültségű áramot nem kell szükségszerűen egyenirányítani. A csővek stabilitásának és élettartamának növelésére azonban a modern készülékek szekunder áramkörébe rendszerint külön egyenirányító csövet is elhelyeznek - (E). Az egyenirányítás következtében a csőre pulzáló feszültség jut. A pulzálás mértéke (K) kiegyenlítő kondenzátorral csökkenthető, így a készülékbe újabban ilyen is beépítenek.

2) A goniometer

A preparátumot, a sugármenetet biztosító rendszer~~szert~~ és a detektáló csövet a felvétel elkészítéséhez szükséges geometriai

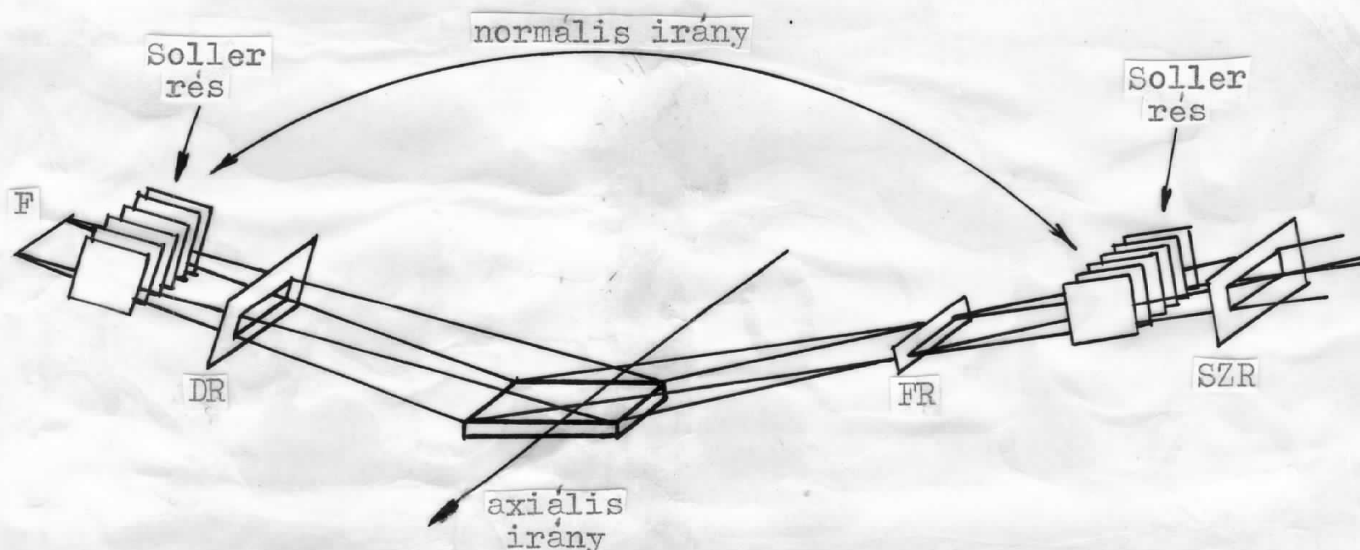


6. ábra

elrendezésben a goniométer hordozza. Ez vízszintes vagy függőleges tengelyű, szinkronmotorral forgatható, nagy mechanikai stabilitással rendelkező tárcsa, melynek elfordulási szöge $2\theta = 0,01^\circ$ pontossággal állapítható meg. Tengelyén találjuk a preparátumtartót, a tárcsához rögzített karon pedig a detektáló csövet.

A sugár útját a fókuszról (F) a detektáló műszerig (D) a parafókuszálási elvnek megfelelően a 6. ábra mutatja be. A sugárzás a röntgencső (S) ablakán a vonalfókuszról (F) lép ki, és az (A) kollimáló ún. Soller - résrendszeren, valamint a (DR) divergenciára-
áthaladva jut a síkpreparátumra (P), mely a mintatartón (M) úgy van elhelyezve, hogy felületi középvonala (K) egybeesik a goniométer elméleti tengelyével (T). A preparátumról diffraktált sugárnyaláb sugárszűrőn (SZ), (FR) felfogórésen, az (A) - hoz hasonló Soller-rés-

rendszeren (B), végül szóráscsökkentő résen (SZ-R) át a (H) hordozókarra erősített detektáló műszerbe (D) kerül. Az elrendezés és a goniométer működése a fókuszálási feltételeket akkor elégíti ki, ha az (F) és (FR) minden szögállásban a goniométerkör és fókuszkör metszéspontjában, (K) pedig a fókuszkörön tartózkodik. Ez a körülmény azáltal valósul meg, hogy a felvétel során a detektáló műszert



7. ábra

hordozó (H) kar a tárcsával együtt kétszer akkora szögsebességgel fordul el, mint a mintatartó (M) a ráerősített (P) preparátummal. Ilyen módon a preparátumra eső divergens sugárnyaláb a diffrakció után mint konvergens nyaláb az (FR) résre fókuszálva érkezik meg.

E sugárnyaláb térbeli alakjának pontosabb leírása céljából (1.7. ábra) rögzítsük a műszer két fő irányát: ezek egyike a tengely (axiális irány), másika pedig az erre merőleges (normális) sík iránya, mely utóbbi megegyezik a goniométer, fókuszkör, illetve a detektálás síkjával.

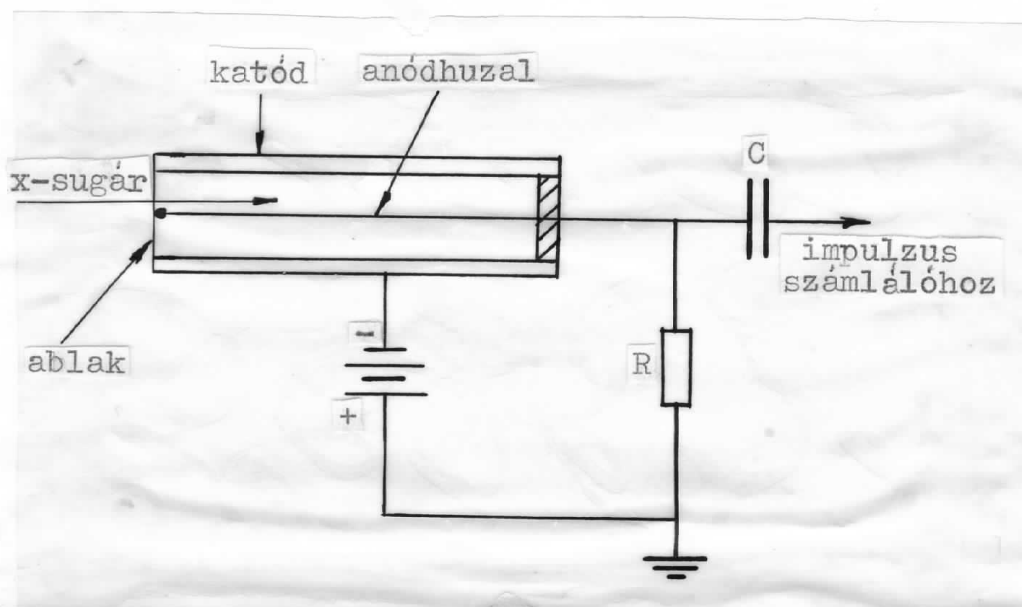
A fókuszból az ablakon áthaladó széttartó sugárzásból a fókuszálási feltételek miatt meglehetősen pontos alakú és meghatározott terjedési tulajdonságú sugárnyalábot kell kiválasztani, amely feladatot különféle és részben cserélhető részekkel oldunk meg. Mivel a preparátum viszonylag nagy felületét kell besugározni a normális irányban, divergens sugárnyalábra van szükség. Szórási szögét az ún. divergenciaressel (DR) szabályozzuk. Ugyanakkor kívánatos, hogy e széttartó sugarak axiális irányban lehetőleg divergencia-mentesek legyenek, amit vékony fémlemezek párhuzamos sorozatából készült, ún. Soller - rés alkalmazásával érünk el.

A mintáról diffraktált konvergens sugarak a felfogórés központi vonalában fókuszálódnak, majd ismét Solter-résen áthaladva szórás-csökkentő résen (SZ-R) keresztül jutnak a detektáló műszerbe. Ez utóbbi rész visszatartja a szabálytalan szórásból eredő sugarakat, s ezáltal csökkenti az "alapfeketedést". A felvétel szögtartománya $2\theta = 1^\circ - 165^\circ$ -ra terjed, s ebben a műszer a detektáló műszerből érkező impulzusok feldolgozásával a reflexiók intenzitását a 2θ elfordulásszög függvényében rajzolja fel.

3) A detektáló műszer

A szekunder sugarak észlelésére, a röntgensugár intenzitásának mérésére a diffraktométeres eljárásban nagy teljesítményű számlálócsöveket alkalmaznak. Ezeknek főleg három fajtája terjedt el: A Geiger - Müller, a proporcionális és a szcintillációs számlálók.

3a) A proporcionális és G.M. számláló: ezek lényegében azo-



8. ábra

nos berendezések, de az üzemi feszültségtől (térerősségtől) függően eltérő módon működnek.

Mindkét műszer katódul használt fémhengerből és a műszer tengelyében kifeszített, anódként szolgáló huzalból áll. Belseje gázzal van töltve, a röntgensugarak belépésére pedig csillámból vagy beriliumból készült ablak szolgál. Az impulzusszámláló elektronikához az R ellenálláson és C kondenzátoron keresztül csatlakozik. (1.8. ábra).

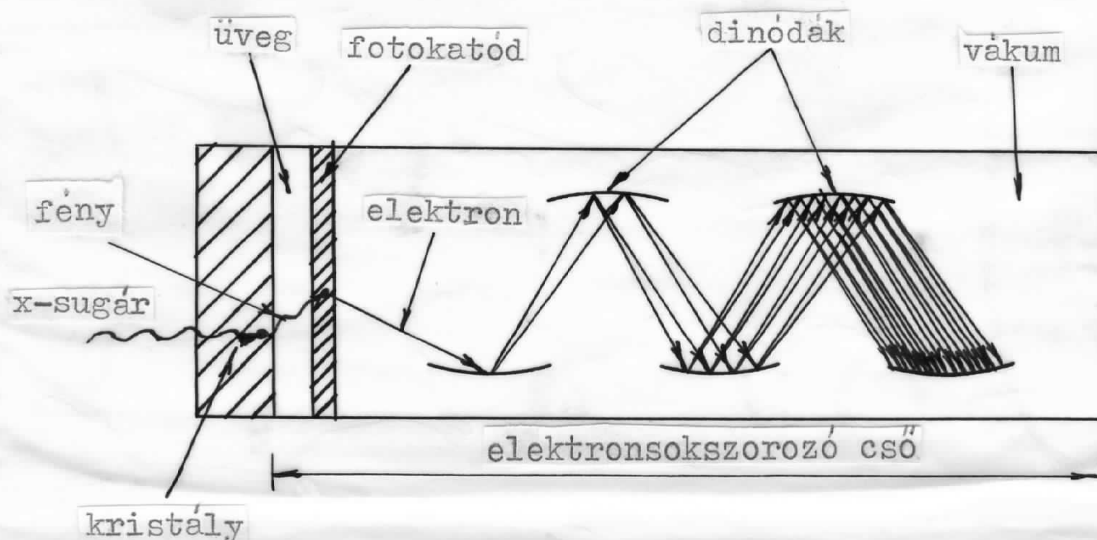
Ha erre a műszerre 600 - 900 V egyenfeszültséget kapcsolunk, a csőben a röntgensugárzás hatására a következő jelenség játszódik le: az ablakon át érkező röntgenfotonok ionizálják a bennlévő gáz

atomjait. Az így keletkezett elektronok a jelentős térerősség hatására nagy sebességgel rönülnek az anód felé, miközben újabb gázatomokkal ütköznek. Mivel mozgási energiájuk igen nagy, újabb elektronok felszabadítása kíséretében azokat is ionizálják, s így a folyamatban résztvevő elektronok száma a feszültséggel arányosan megsokszorozódik (ezer-százezer között mozog az egyetlen fotonra jutó elektronok száma). A keletkező elektronok száma közvetlenül arányos a primer elektronok számával, illetve a röntgensugár intenzitásával (ezért is nevezik proporcionális számlálónak).

A számlálócsőre adott feszültség növelésével kezdetben arányosan növekszik a foton által kiváltott ütközésláncolatból származó elektronok száma, azonban meghatározott üzefeszültségtől kezdődően (néhány száz volttal magasabban mint a proporcionális számláló üzefeszültsége) az elektronok száma függetlenné válik a beérkező foton energiájától és az alkalmazott gyorsító feszültség nagyságától is. A cső működésének ezt a szakaszát Geiger-Müller tartománynak nevezik. Az e tartományban fellepő jelenség magyarázata az, hogy bizonyos gyorsítófeszültségnél (G.M. küszöbnél) nagyobb térerősség esetén az egyetlen röntgenfotonból eredő ütközésláncolat (ionizáció) már a cső egész térfogatára kiterjed, és így egyetlen primer elektronból $10^8 - 10^9$ elektron keletkezik, s ezek száma a feszültség további emelésével már nem növekedhet. A keletkező impulzusok száma - bizonyos határon belül - csakis az abszorbeált fotonok számától, vagyis a röntgensugárzás intenzitásától függ.

3 b) Szcintillációs számláló: Újabban egyre inkább térthőditanak a diffraktométertechnikában a szcintillációs számlálócsövek is, melyek a látható fény és fém ütközésekor felszabaduló elektron-sokszorozás elve alapján állítanak elő mérhető feszültségimpulzust. Ennek lényegét a 9. ábra szemlélteti. A fotokatódra kilépő egyetlen elektront egyenlő fokozatokban nagyobb pozitív töltésű gyorsító dinódákra irányítjuk, miközben a kilépő elektronok száma minden egyes dinódán megsokszorozódik.

A fotokatódon bekövetkező elektronkiváltáshoz szükséges látható fényfotont kristályszcintillátor állítja elő, amely többnyire talliummal szennyezett NaJ egykristály: a kristály a reá eső röntgenfoton abszorpciójával $\lambda = 410$ nm hullámhosszú fényt állít elő, és pedig oly csekély holtidővel, hogy a röntgensugár intenzitását csaknem 100% hatásfokkal érzékeli.



9. ábra

4) Impulzusszámláló és diagramot rajzoló
elektronikus rendszer

A számlálócsövek szolgáltatatta impulzusok megszámlálását és kiírását a mérőszekrényben elhelyezett elektronikus berendezés, az impulzus - alaosztó számláló (scaler) és a sugárszintmérő (rataméter) végzi.

4a) A scaler: A scaler olyan elektronikus berendezés, amely a számlálócsőből érkező minden egyes impulzust számlál. Mivel a számlálási sebesség (impulzusszám $\cdot t^{-1}$) rendszerint igen nagy, ezért a scaler egymás után kapcsolt számlálási egységei (billenőkörei) egymásnak azonos osztótényezővel alaosztott jeleket továbbítanak. Ha az osztótényező a kettes szám valamely hatványa, akkor bináris; ha a tízes számé, akkor dekadikus scalerrel van dolgunk.

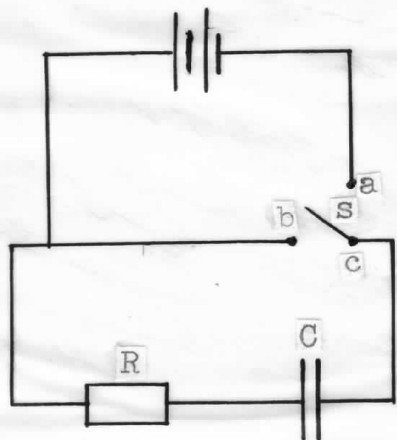
A csúcsmagassághoz tartozó intenzitás mérése során idő - vagy impulzusszám - előválasztás alapján dolgozhatunk. Az előbbi esetben az impulzusszámot előre rögzített ideig mérjük, az utóbbiban pedig az impulzusszámot választjuk meg előre, és ennek beérkezéséhez szükséges időtartamot mérjük.

4b) A rataméter: A rataméter a diffraktométer olyan elektronikus berendezése, amely az időátlagos impulzusszámot közvetlenül, tehát az impulzusszám és idő külön - külön történő mérése nélkül mutatja. Ezt olyan elektronikus kör segítségével valósítja meg, mely a statisztikus eloszlási impulzusok átlagával arányos nagy



gú folyamatos áramot állít elő.

A mérőberendezés két részből áll: az egyikben az érkező impulzust erősíti, és az időt és feszültséget illetően meghatározott



dimenziójú négyszögimpulzusokká alakítja, majd ezek egy sorba kapcsolt kondenzátorból és ellenállásból álló ún. integrálkörbe (RC körbe) jutnak (10. ábra). Az érkező impulzusok mindegyike azonos töltésmennyiséggel tölti a kondenzátort, mely az impulzusok közötti szünetekben az ellenálláson keresztül kisül. Mikor az impulzusokkal érkező és a kondenzátorból kifolyó töltésmennyiségek azonosak, egyensúly

10. ábra

áll be és az ellenálláson állandó, az időben átlagos impulzusszámmal arányos áram folyik át.

4c) A rajzoló berendezés: Az integrálkör kimenő árama mint ismeretlen egyenfeszültség kerül az író (regisztráló) szerkezetbe, ahol ismert nagyságú ellenfeszültséggel kompenzálódik, oly módon, hogy egy motor az író tollal felszerelt érintkezőt addig mozditja el egy potenciométer mentén, míg a teljes kompenzáció bekövetkezik. Az író toll mindenkor helyzete jelzi a röntgensugár intenzitását. A regisztrálás pedig úgy történik, hogy az író toll alatt fokozatokban változtatható, de a goniométerrel szinkron sebességgel haladó diagrapapíron kirajzolódik a 2θ szögértékhez tartozó intenzitás-érték (diffraktogramm).

AZ ELHAJLÁSI MAXIMUMOK ALAKJÁRA HATÓ TÉNYEZŐK

A (4) képlet szerint, a megfelelő atomsíkokról diffraktált röntgensugarak az atomsíkokhoz tartozó, d -nek megfelelő 2θ szögállásban adnak maximumot. Mivel azonban a kristály szerkezete nem tökéletes, és a diffraktométerek szintén eltérnek az ideális műszertől, az elhajlási maximumok egyenes helyett 2θ függvénye szerinti maximum-görbék, amelyek alakját számos tényező befolyásolja. Ezek a tényezők a következők:

- 1) A röntgencső fókuszának alakja
- 2) A görbült preparátum helyett használt síkpreparátum
- 3) A minta abszorpciója
- 4) A röntgensugár axiális divergenciája
- 5) A röntgensugár normál divergenciája
- 6) A felfogórés szerepe
- 7) A 2:1 arányú szabályozás meghibásodása
- 8) A műszaki pontatlanság
- 9) A preparátumtényezők szerepe

A következőkben minden egyes tényezőről külön tárgyalunk.

1) A röntgencső fókuszának alakja

A diffraktométeres felvétel készítésére kizárólag ún. vonal-fókuszból eredő sugárnyalábot veszünk igénybe. Az 1-1,5X10-15 mm-es sugárnyalábot úgy kapjuk, hogy az antikatód nagyjából négyzet alakú felülete az FT egyenes irányával $3-6^\circ$ -os szöget zár be. Ez az elrendezés az intenzitáseloszlás Gauss-görbe szerinti lefutására vezet. Ezt az intenzitás-eloszlást ábrázolja a 12a) ábra.

2) A síkpreparátum befolyása a reflexiók alakjára

A fókuszáló elven alapuló eljárásokban alkalmazott preparátum ideális alakja a fókuszkörhöz illeszkedő

$$r = \frac{R}{2 \sin \theta} \quad (8)$$

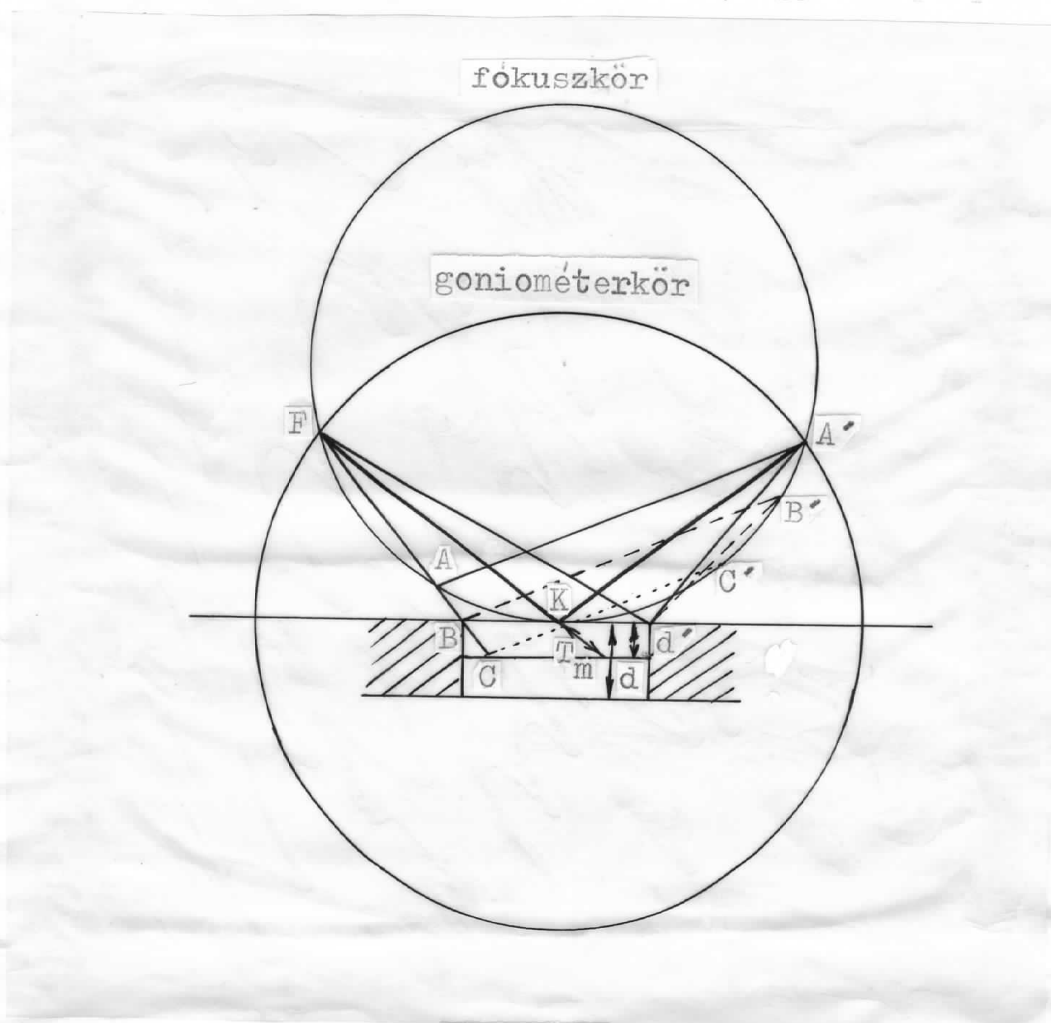
sugarú görbült felület (r - a fókuszkör, R - pedig a goniométerkör sugara). A diffraktométeres eljárásban ettől az ideális alaktól mégis el kell térni, mert a preparátum és a detektor felvétel közbeni elfordulása miatt a (8) egyenletben a θ folyamatosan növekszik, s vele az r értéke csökken. Itt tehát nincs állandó sugarú fókuszkör, vagyis az ideális preparátum alakjának felvétel közben folyamatosan változnia kellene. Minthogy ez a feltétel nem elégíthető ki, célszerű síkpreparátumot használni és úgy elhelyezni a mintatartón, hogy a prepa-

rátum középvonala (K) minden helyzetben érintse a fókusz-kört. Ebben az esetben természetesen a preparátum bármely pontjára eső primer sugár nem zár be azonos θ szöget, s ezért a fókuszálás tökéletlen, következésképpen a reflexió profilja asszimmetrikusan kiszélesedik a kisebb Bragg - szögtartomány irányába. Ez a pontatlanság kicsi és csak a nagyon kis Bragg - szögek esetében jelentős.

3) A minta abszorpcióképességének befolyása

Az effektus lényege az, hogy a síkpreparátumnak nem csupán egy infinitezimálisan kicsi felső rétege vesz részt a diffrakcióban, hanem - a minta abszorpcióképességétől függő mértékben - mélyebb rétegei is, amelyek geometriai helyzete eltér az eddig tárgyalt elméleti esettől. Ennek következtében a kis Bragg - szögek irányában asszimmetrikus szélesedési effektus áll elő.

Az abszorpció befolyásának szerepét a síkpreparátumával együtt a 11. ábrán tanulmányozhatjuk. Látható, hogyha a preparátum a



11. ábra

fókusz-körhöz illeszkedő görbült felület volna, minden pontja az elméleti A' pontban diffraktálná a sugarakat. Síkpreparátum esetén azonban ez csak az FKA' sugármenetre valósul meg, a K-tól távolabbi kristály-

szemcsékre nem. Az FC sugár pl. nem hoz létre reflexiót az elméleti A' pontban, hiszen síkpreparátum esetén itt nincs anyag. Így a legközelebbi felületi B pontból a reflexió a B'-be jut, vagyis a reflexió helyzete eltolódik a kis Bragg - szögtartomány felé. Ez a hatás még inkább fokozódik azáltal, hogy a primer sugár T_m mélységre behatol a preparátumba, és a legmélyebb, még észlelhető intenzitást adó réteg C pontja a még jobban eltolott helyzetű C'-be reflektálódik. E jelenség következményeképpen, minnél kisebb az abszorpciós koeficiens, annál nagyobb a reflexió szögeltolódása. Ezért kis abszorpciójú anyagról helyes pozíciójú reflexiókat csak igen vékony preparátum esetén kapunk, amelyel viszont csökkent intenzitás jár együtt.

Érdekes megjegyezni, hogy az abszorpció nem változtatja meg a θ szögtől függően a diffrakcióban résztvevő anyag tömegét. Ez azért van, mert a besugárzott felület csökkenésével a

$$d' = T_m \sin \theta \quad (9)$$

egyenlet értelmében a Bragg - szög növekedésével növekszik a merőleges behatolási mélység is. (lásd 11. ábra). Így a diffraktált anyag tömege:

$$m = \frac{\int d' F}{\sin \theta} \quad (10)$$

(ahol F a 90° -os szögállásban levő preparátum besugárzott felülete); mely a (9) egyenlet behelyettesítése után

$$m = \int T_m F \quad (11)$$

vagyis állandó érték.

4) A röntgensugár axiális divergenciája (δ)

A preparátumra eső röntgensugárzás axiális divergenciája (δ) szintén asszimmetrikusan módosítja a reflexió profilját. A hatás legnagyobb a kis és nagy szögeknél, legkisebb a $2\theta = 90^\circ - 120^\circ$ között.

Az axiális divergencia szerepének csökkentésére minnél kisebbre kell viasszaszorítani δ értékét, amit a preparátum előtt és után elhelyezett ún. Soller - résrendszerrel valósítunk meg. Ez 0,05mm vastagságú, egymástól 0,6 mm távolságra párhuzamosan elhelyezett fémlemezekből álló rendszer, amely axiálisan legfeljebb $2,2^\circ$ divergenciát enged meg.

5) A röntgensugár normál divergenciája (δ)

A normál divergencia apertúráját (δ) a divergenciarecs szélessége szabályozza. Erre azért van szükség, mert a preparátum besugárzott l hosszúsága az

$$l = \frac{\delta R}{\sin \theta} \quad (12)$$

egyenlet szerint fordítva arányos a Bragg - szöggel, melynek adott kis értékénél 1 nagyobbá válna a preparátum hosszánál, s így egyrészt a preparátumtartó anyaga zavaró reflexiókat keltene, másrészt a minta felületére jutó sugárintenzitás csökkenése miatt e tartomány reflexióinak erőssége nem lenne összehasonlítható a diagramm egyéb reflexióiával. Ezért a felvétel során χ nagyságát változtatni kell, ami különböző, de határozott apertúrájú rések bekapcsolásával történik.

6) A felfogórés szerepe

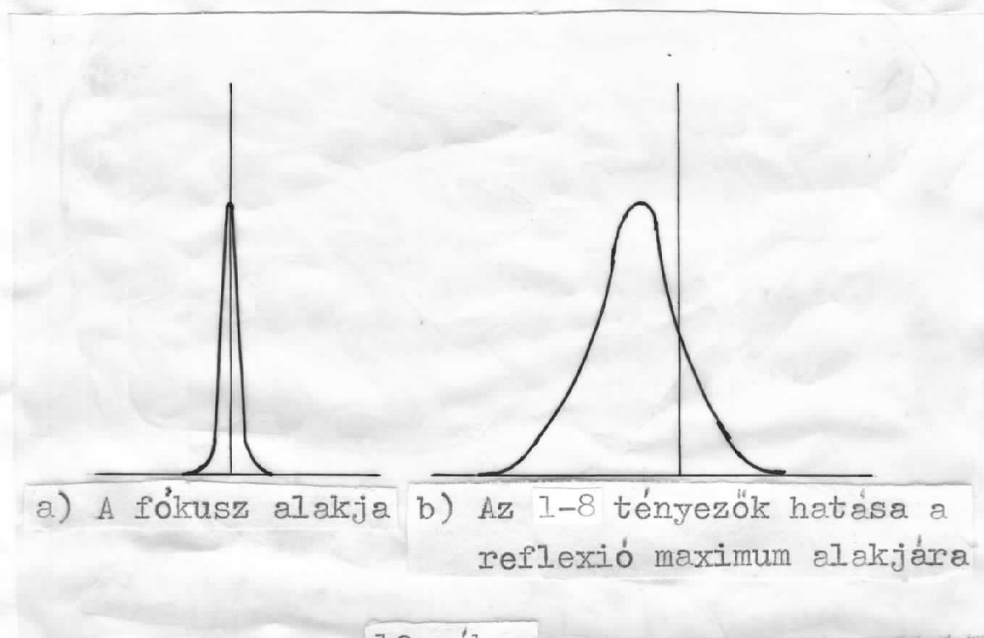
A jókristályos anyagok vonalprofiljának kialakításában fontos szerepe van a felfogórés szélességének is. Ennek növelésével növekszik az integrált intenzitás, a csúcsintenzitás, de csökken a csúcs/háttér intenzitás aránya.

7) A 2:1 arányú szabályozás meghibásodása

Az ismert fókuszálási feltételek kielégítésére a detektor kétszer akkora szögsebeséggel fordul el a felvétel folyamán, mint a síkpreparátum. A goniométer helyes működésének elengedhetetlen feltétele a 2:1 arányú sebesség - szabályozás. Ha huzamos működés folytán beálló kopás vagy egyéb okok miatt e szabályozás nem pontos, a vonalprofil jelentős torzulása következhet be.

8) A műszaki pontatlanság szerepe

A röntgencső fókuszának alakja, a felfogórés apertúrájának változása, illetve a műszaki pontatlanság szimmetrikusan; míg a síkpreparátum - jelleg, az axiális és normál divergencia, valamint az abszorpció asszimmetrikusan szélesíti a reflexiós maximumot. Valamennyi felsorolt tényező hatását kvantitatíve figyelembe véve, előállíthatjuk egy reflexió elméleti profilját (lásd 12b. ábra) mely a



12. ábra

A preparátumtartók leginkább könnyűfémből (Al) vagy műanyagból készülő, a minta számára áttört vagy bemélyített téglalap alakú, változó nagyságú mélyedést tartalmazó lemezek (lásd 13. ábra). A vizsgálendő minta porított anyagát kötőanyaggal, gyakrabban anélkül, a mélyedésbe nyomás által rögzítjük. A következőkben ismertetjük azokat a tényezőket, melyekre a preparátum készítése során figyelemmel kell lennünk.

a) A minta homogenitása: A rendszerint elég nagy abszorpció következtében a mintának csak igen vékony felső rétege vesz részt a diffrakcióban. Heterogén rendszer esetén a reprodukálhatóság tehát fokozott követelményt támaszt a homogenitásra vonatkozóan, vagyis arra nézve, hogy a minta 1 - 10 μm vastagságú rétege pontos reprezentánsa legyen a fázisok tényleges arányának.

b) Az abszorpció figyelembevételével megvalósított vastagság: Az abszorpció egyidejűleg módosítja a reflexió helyzetét és intenzitását. Előbbi, főleg a preparátum vastagságának megválasztására vonatkozó következményeit a készüléktényezők sorában már tárgyaltuk, míg az intenzitásra gyakorolt befolyását a következőkben foglaljuk össze.

Legyen "a" a mintában lévő, reflexióra alkalmas helyzetű kristályszemcsék térfogata és "b" a térfogategység által diffraktált sugárenergia, akkor a teljes diffraktált intenzitást az

$$I_D = \frac{I_0 a b}{2 \mu} \quad (14)$$

összefüggés szolgáltatja. Mivel ebben I_0 , b és μ állandó, és "a" is annak vehető, I_D független a szögtől. Ez a körülmény, mint láttuk, annak a két ellentétes tendenciának a kiegyenlítődéseéből ered, hogy a θ növekedésével kisebb besugárzott felülethez nagyobb behatolási mélység tartozik. Az abszorpciós hatás végső mérlege tehát az, hogy a koeficiens növekedésével csökken ugyan az intenzitás (lásd (14)), de ez a csökkenés minden reflexióra azonos arányú, s így a reflexiók relatív intenzitása változatlan.

c) A minta felhelyezése utáni geometriai helyzet: a minta felületének a mintatartó síkjához viszonyított helyzete, valamint felerősítése a goniométer mintatartójára szintén figyelmet érdemel. A mély vagy magas preparátumhelyzet az abszorpcióhoz hasonló hatást gyakorol a Bragg - szögek változására.

d) A felületi simaság: A jó reflexióképzés a mintafelület simaságát követeli meg. Ennek hiánya a szabálytalan abszorpció miatt részben intenzitásváltozást, részben szélesedési effektust vált ki.

e) A minta szemcseméret eloszlásának szerepe: Gyors forgás esetén a szemcsenagyságtól függetlenül egyenletes intenzitásértékeket kapunk, lassú forgáskor a szemcsenagyság növekedésével folyamatosan erősebben ingadozó intenzitások lépnek fel. Ennek az a magyarázata, hogy amikor a kristályporban a reflexió szempontjából kedvező helyzetű szemcsék száma a $KN^{1/2}$ (ahol K a kísérleti körülményektől függő, 1-nél kisebb állandó; N a kristályszemcsék száma) alapján meglehetősen kevés, akkor lassú forgás esetén ezek előfordulási ingadozása a felvételen is kifejezésre jut. Ebből következik, hogy a szokásos állópreparátum használata esetén a kristályszemcsék optimális nagysága 1 - 5 μm körül van, mert az ennél nagyobb intenzitáseltérést mutatnak, az ennél kisebbek pedig nem kívánatos szélesedési effektusra vezethetnek.

f) A kitüntetett orientáció jelenléte vagy hiánya: A kitüntetett orientációnak is nagy befolyása van a reflexiók intenzitására. Láttuk, hogy az intenzitásértékek reprodukálhatóságában nagy szerepe van a szemcseorientáció statisztikus eloszlásának, melynek hiánya erős intenzitásingadozás forrása. Ez a jelenség annak a következménye, hogy a kitüntetett orientációhoz tartozó (hkl) síkháló más síkok rovására aránytalanul nagyobb számban jut kedvező reflexiós helyzetbe, és ezáltal reflexiójának intenzitása a tényleges intenzitáshoz képest megnövekszik.

A gyakorlat megmutatta, hogy orientációmentes preparátum készítése nem könnyű feladat. Csupán a hasadás nélküli, nagyjából izometrikus részecskékre törő kristályok pora közelíti meg e tekintetben az ideális minta fogalmát, míg számos más kristály, főként a szálal vagy réteges habitusúak, vagy az ún. hasadók, a mintakészítés során többé - kevésbé mindig orientálódnak.

A DIFFRAKTOGRAMMOK KIÉRTÉKELESE

A porfelvételi eljárások leggyakoribb alkalmazási területe a szilárd fázisok (ásványok) és azok összetételének meghatározása. Ennek elve azon alapszik, hogy mivel a röntgendiagramm kialakulásában kizárólag a kristályszerkezetnek és a kémiai összetételnek van szerepe, a diagrammból az azt létesítő vegyület (ásvány) minőségére és összetételére következtethetünk. Ehhez azonban szükséges nem csak a d -ket, hanem a hozzájuk tartozó intenzitásértékeket is ismerni.

1) A reflexió intenzitása

Az adott (hkl) síkhálóról reflektált röntgensugár intenzitását porminta esetén az

$$I(hkl) = I_0 \frac{N^2 e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} V_s P LP G M \mathcal{V} |F(hkl)|^2 \quad (15)$$

egyenlet szolgáltatja, melyben $I(hkl)$ a reflektált sugárzás, I_0 a nempolarizált primer sugárzás intenzitása; N a térfogategységben lévő elemi cellák száma; V_s a mintatérfogó; P a polarizációs;

$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$ a Lorentz polarizációs faktor; G felvételi technikától függő geometriai tényező; M a lapgyakorisági szám; $\mathcal{V}$ a hőmérsékleti tényező és $F(hkl)$ a szerkezeti faktor.

Az abszolutt intenzitásérték helyett gyakorlatilag mindig csak a relatív intenzitás meghatározására van szükség, amely annyiban különbözik a (15)-től, hogy az

$$I_0 \frac{N^2 e^4 \lambda^3}{m^2 c^4} V_s G$$

faktort egy K arányossági tényező helyettesíti, vagyis a relatív intenzitásértékek az

$$I(hkl) = K \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} P M \mathcal{V} |F(hkl)|^2 \quad (16)$$

formulával számíthatók ki.

2) Intenzitásmérés diffraktométerrel

A (16) formulában szereplő polarizációs, hőmérsékleti és struktúr faktor független a felvételi technikától, és a többi tényező számértékét is - a nehezen számításba vehető abszorpciós faktortól eltekintve - jól ismerjük. A diffraktométeres eljárás nagy előnye a filmes módszerekkel szemben nemcsak az intenzitás közvetlen és sokkal pontosabb mérésében áll, hanem abban is, hogy síkpreparátumra sokkal egyszerűbb abszorpciós függvény érvényes, ezenkívül az abszorpció hatása az intenzitásra független a 2θ szögtől.

Valamely reflexió intenzitásának számszerű megállapítására

többféle eljárást követhetünk, ezek két csoportra oszthatók, aszerint, hogy csúcshintenzitást vagy területi (integrált) intenzitást kívánunk meghatározni. Az előbbi esetben a reflexió erősségét nettó csúcsmagasságával, utóbbit a reflexió nettó területével jellemezzük. A kétféle intenzitás csak ideális esetben egyezik meg. A diffraktométer reflexiójának kialakulásából következik, hogy intenzitása a reflexió által bezárt területtel arányos, mely elég széles tartományban független a preparátum sajátosságaitól. Ezzel szemben a reflexió amplitúdója több tényezőtől, mindenekelőtt a preparátum szemcsenagyságától, a kristályos rendezettség fokától, továbbá a készülék működési feltételeitől függ. A legpontosabb integrált intenzitásértéket a scalarrel való mérés adja, de elfogadható a súlymérésre visszavezetett területmérés is.

3) A diffraktogrammok kiértékelése

A diffraktogrammok kiértékelése során a d -értékek meghatározása annyiival egyszerűbb, hogy itt nincs szükség előzetes hosszúság mérésre, mert a szögelfordulással szinkron haladó diagrammpapír a rajta levő előnyomtatott szögbeosztás révén közvetlenül teszi lehetővé a 2θ - érték leolvasását. A goniométer mindenkori állása a forgatómű tárcsájának beosztásán $0,01^\circ$ -nyi pontossággal olvasható le, de a diagrammpapíron történő leolvasás pontossága függvénye a diagrammpapír előrehaladási, ill. a goniométer szögsebességének is, és pedig úgy, hogy a goniométer - szögsebesség csökkenésével, ill. a papírsebesség növelésével a reflexió széthúzása folytan egyre növekszik.

A porfelvételek kiértékelése és a szilárd fázisok azonosítása saját készítésű összehasonlító felvételekkel, vagy ezek hiányában sokkal gyakrabban az irodalomban közölt d - sorozatokkal való összevetés útján történik. Sok anyag d -sorozatát összefoglaló többféle táblázat ismeretes, melyek közül legismertebb az ASTM kartotékrendszer, mely nemcsak a legnagyobb anyagot tartalmazza, hanem az anyagkeresésre is jól használható módszert nyújt.

A kartotékrendszert az Amerikai Anyagvizsgáló Társaság, folyamatosan gyűjtve az adatokat, s ezeket szabványos alakú kartonokra másolva adja ki. Egy ilyen karton a d -adatokon kívül tartalmazza az elemicella-méreteket, tércsoport, fizikai és a kristályoptikai tulajdonságra vonatkozó adatokat, valamint irodalmi hivatkozások is találhatók rajta.

A hatalmas anyag a határozókönyv révén válik használhatóvá. Ennek második felében valamennyi anyag abc - sorrendben szere-

pel, neve mellett fel van tüntetve a képlete, 3 legerősebb vonalának d-értéke, ezek relatív intenzitása, végül a kártya száma melyen a többi adat is megtalálható.

A könyv első fele a határozókulcs. Azon az elven épül fel, hogy az anyagok azonosításához általában 3 legerősebb vonaluk elegendő. Ezek akkor is előtűnnek, ha az illető komponens kis mennyiségben van jelen, s annak is kicsi a valószínűsége, hogy mindhárom vonal más komponensek vonalaival essék össze. A d-értékek mellett a relatív intenzitásokat, majd az anyag képletét, nevét, végül kartonszámát találjuk.

Az azonosítás úgy történik, hogy a felvétel síkhálótávolságai közül kiválasztjuk a 3 legerősebbet, s a gyűjteményből ki-keressük azt a vegyületet, melynek 3 legerősebb vonala síkhálótávolságban és relatív intenzitásban megegyezik vele (vagy legalábbis nagyon hasonló hozzá). Valószínűleg ez lesz a keresett fázis, biztosan azonban csak akkor állíthatjuk ezt, ha a szóban forgó vegyület standard diffrakciós adatai a többi vonalra vonatkozóan is kellő megegyezést mutatnak. Ha a megvizsgált anyag egyetlen kristályos vegyületből áll, az értékelés ezzel be is fejeződött. Ha azonban ez összehasonlítás után a felvételi diagrammon még olyan vonalak is előfordulnának, melyek a meghatározott fázis standard adatai közt nem szerepelnek, további fázis (vagy fázisok) jelenlétével számolhatunk. E vonalak közül ismét a 3 legerősebbet kiválasztva igyekszünk eredményt elérni az előbb elmondott módon. Ha a kiválasztott 3 legerősebb vonal nem egy kristályfázishoz tartozik, hanem kettőhöz (esetleg háromhoz), akkor további erős vonalak bevonásával variálni kell a vonalhármasokat, mindaddig, amíg valamelyik variáció eredményre nem vezet. A fenti műveletet mindaddig kell folytatni, míg a felvétel valamennyi vonalát nem azonosítjuk.

A MOSÓPOROK DIFFRAKCIÓS ANALÍZISE

Diplomamunkám során néhány mosópor kvalitatív analízisét végeztem el röntgendiffrakciós eljárással. Munkámmal arra a kérdésre szerettem volna választ kapni, hogy a nálunk (és külföldön) található mosóporok mennyiben hasonlítanak (vagy különböznek) egymásra, tartalmaznak-e közös komponenseket. E szempontból különösen érdekes a külföldi mosóporok és hazai megfelelőik (tehát egyazon szabadalom alapján készült mosóporok) összehasonlítása.

A kísérletben 14 (+2) mosópor vett részt, ezenkívül készült egy felvétel a rézgálic kristályról is.

Az elemzett mosóporok a következők:

- 1) MIXAL
 - 2) RADION
 - 3) ALBUS
 - 4) TOM
 - 5) LIND
 - 6) RUBEL
 - 7) EXTRA BILJANA
 - 8) VRH
 - 9) MOND
 - 10) INTIM
 - 11) AVA I/1 (előállító: DITA, Tuzla)
 - 12) AVA I/2 (előállító: MIRA LANZA, Olaszország)
 - 13) PERSIL I (előállító: Jugoszlávia)
 - 14) PERSIL II (előállító: HENKO, Németország)
 - 15) AVA II/1 (előállító: DITA, Tuzla)
 - 16) AVA II/2 (előállító: MIRA LANZA, Olaszország)
 - 17) $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (rézgálic)
- } fehér anyag
} kék szemcsék

Ez utóbbi három anyagról nem diffraktométerrel, hanem Gandolfi kamerával készültek a felvételek. A többi anyag esetében a felvételi körülmények teljesen megegyeznek. Ezen körülmények pedig a következők:

a) A röntgencső: A felvételek CuK_α sugárzással készültek, melynek $\lambda = 0,1542 \text{ nm}$ hullámhossz felel meg. A röntgencsőre 30 KV nagyfeszültség volt adva 30 mA áramerősség mellett.

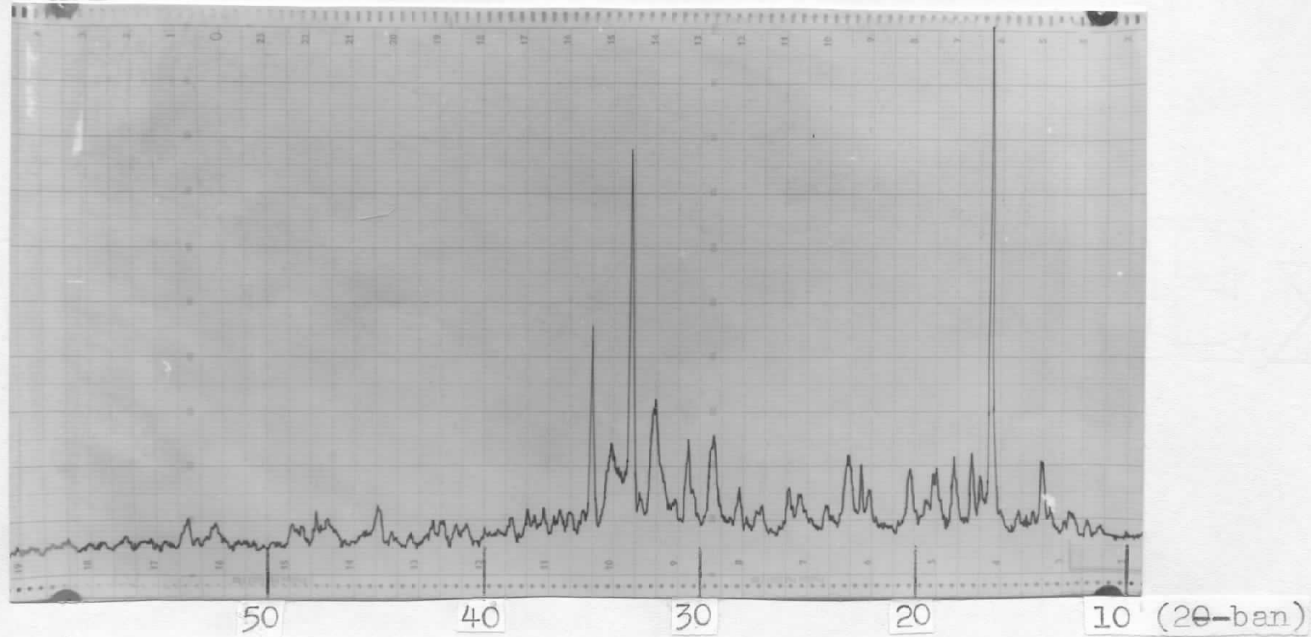
b) A rataméter időállandója: $T_c = 1 \text{ s}$

c) A goniométer szögsebessége: $\omega = 1^\circ \text{ s}^{-1}$

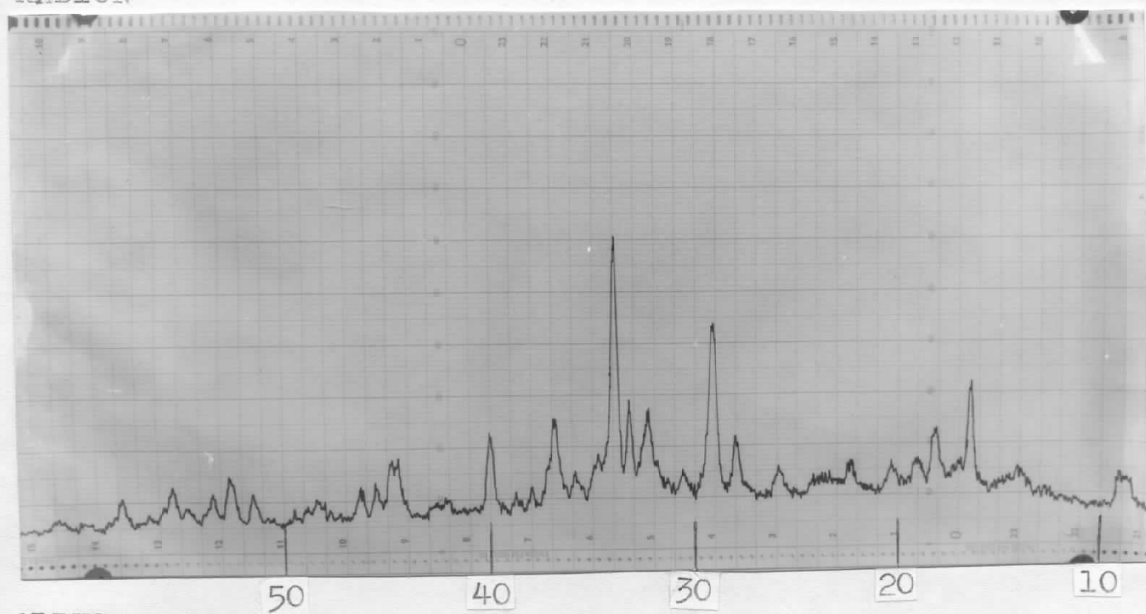
d) A diagrammpapír sebessége: $v = 10 \text{ mm/perc}$

A kapott diffraktogramok fényképfelvételeit a következő oldalakon mellékelem, míg a mérési eredményeket három táblázatba sorakoztattam fel.

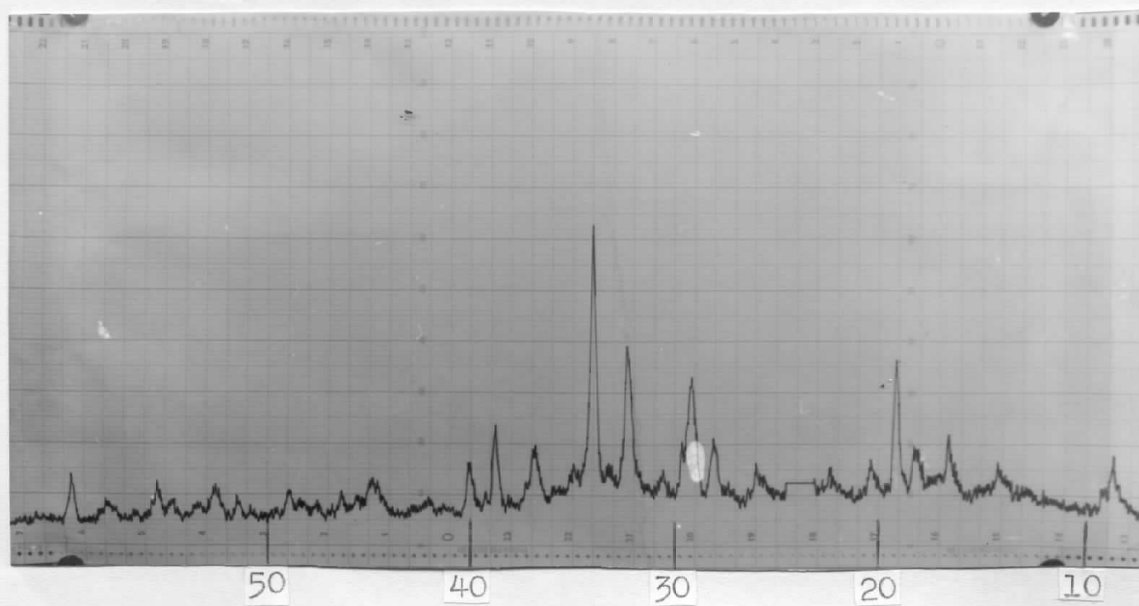
1) MIXAL



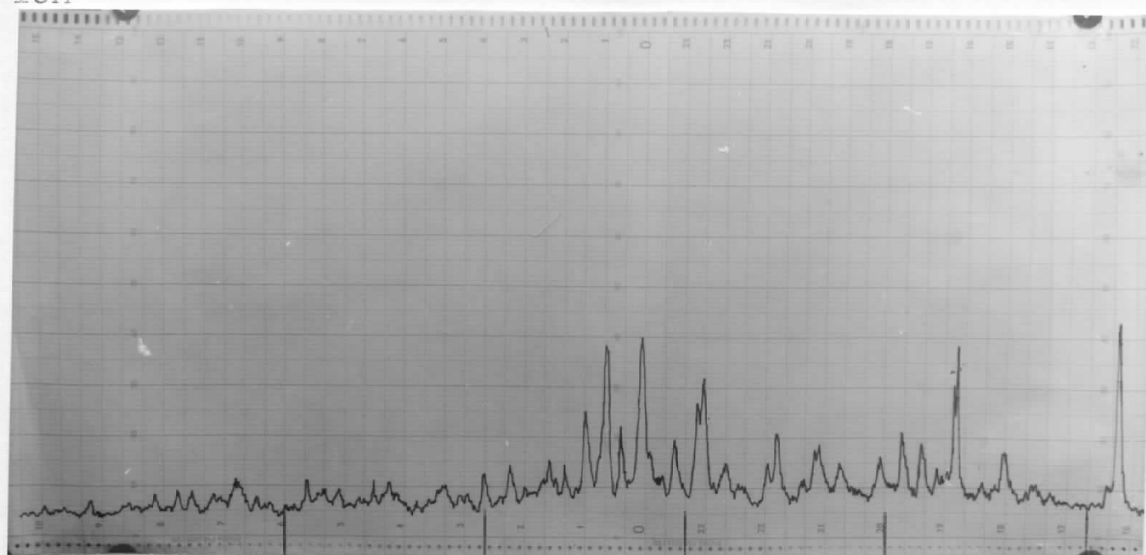
2) RADION



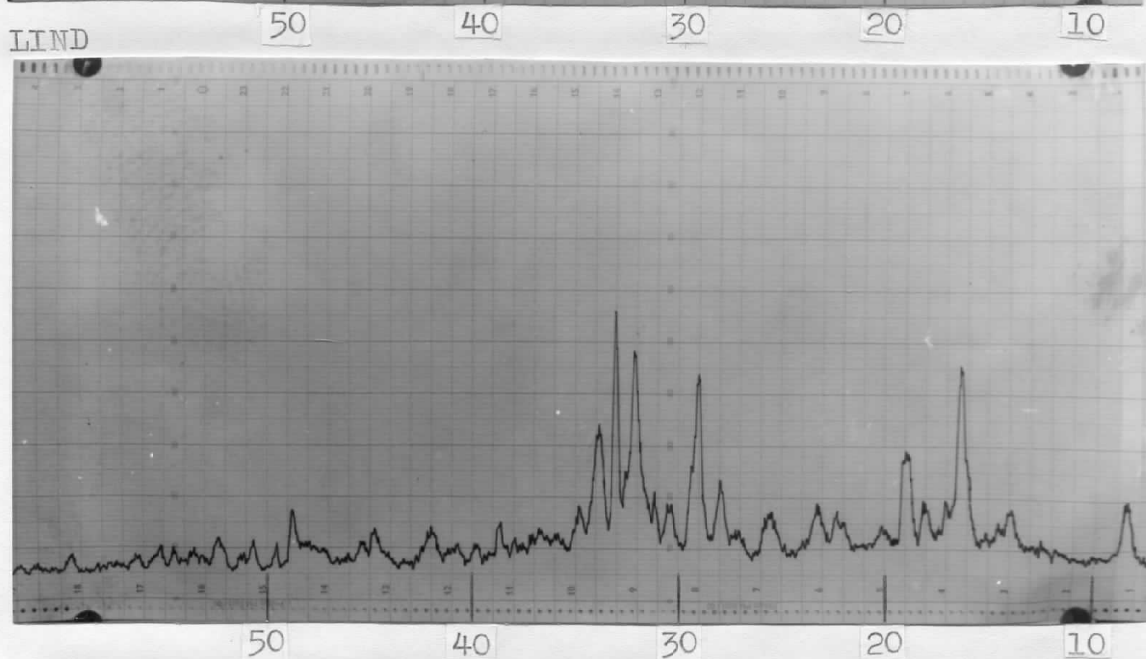
3) ALBUS



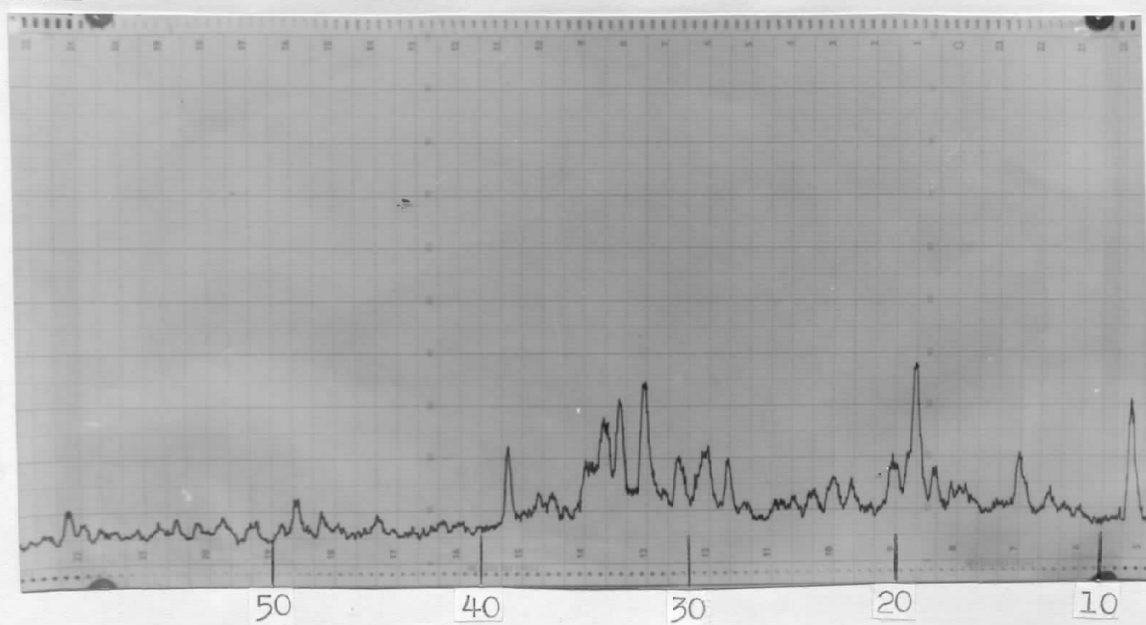
4) TOM



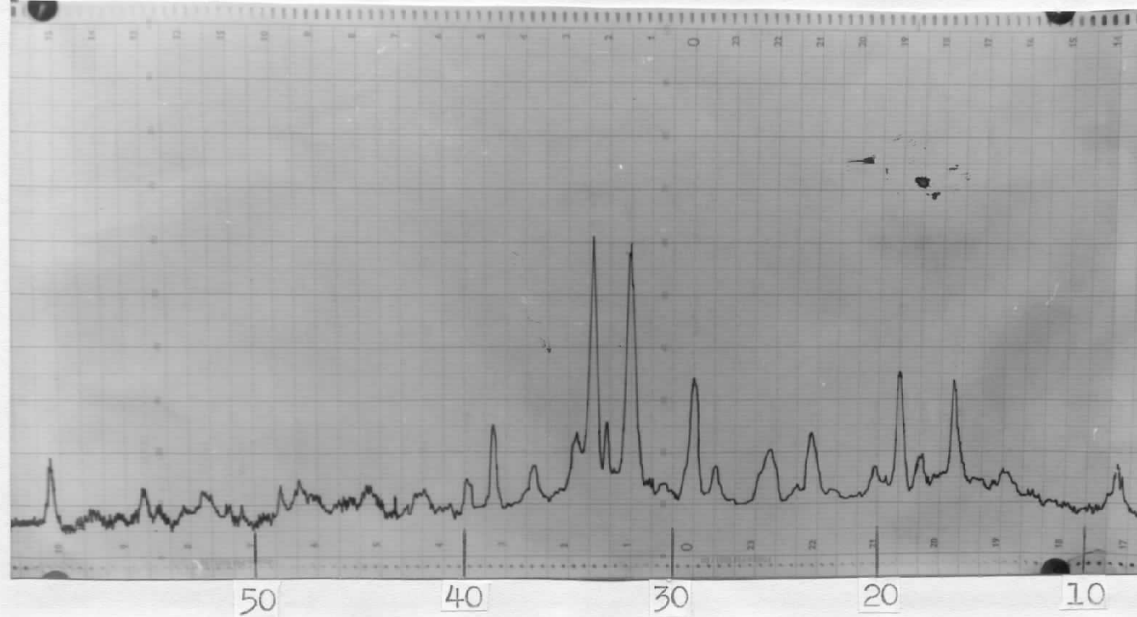
5) LIND



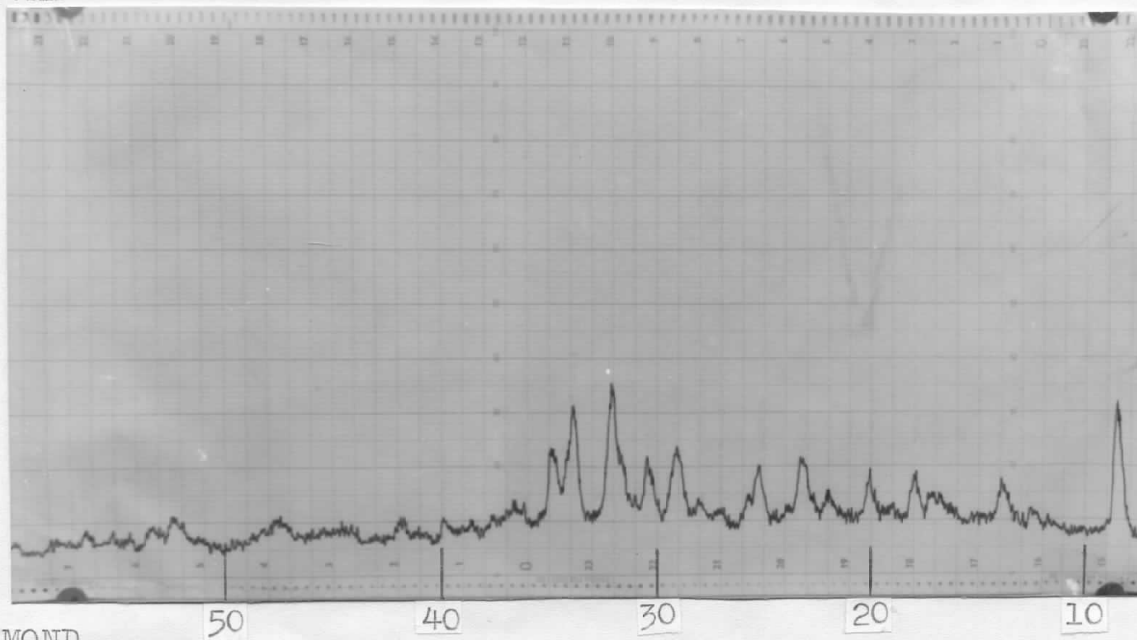
6) RUBEL



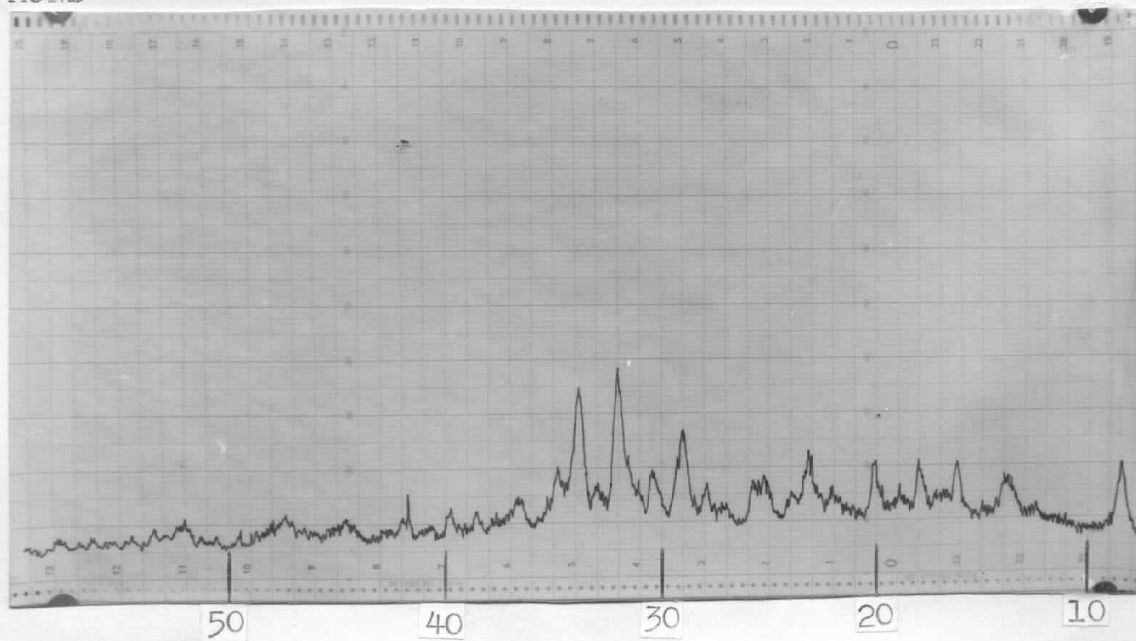
7) EXTRA BILJANA



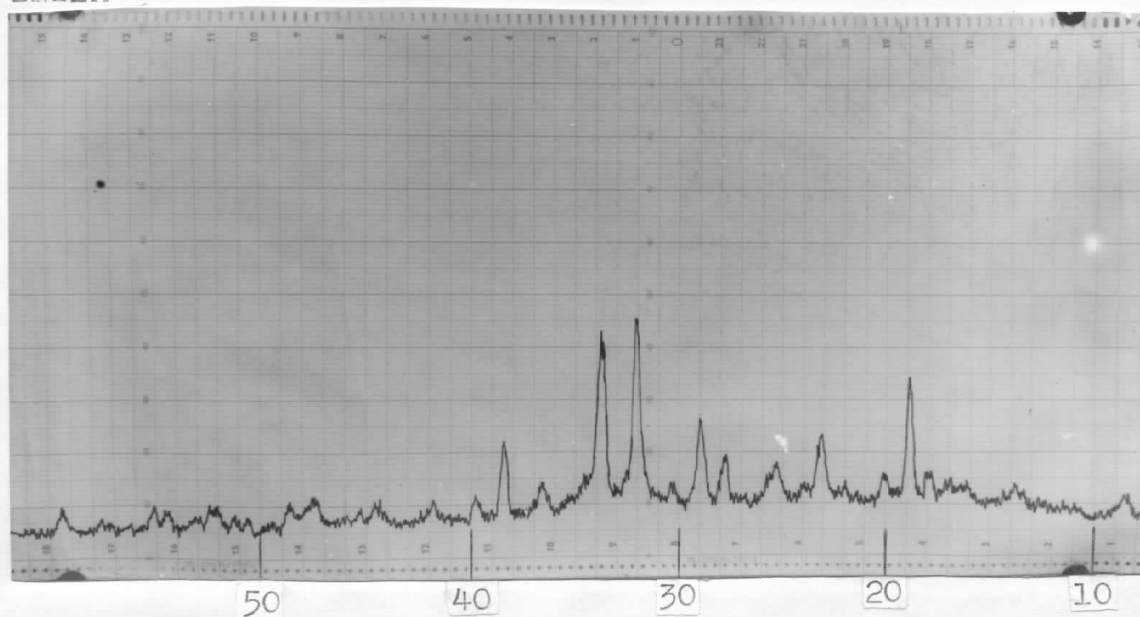
8) VRH



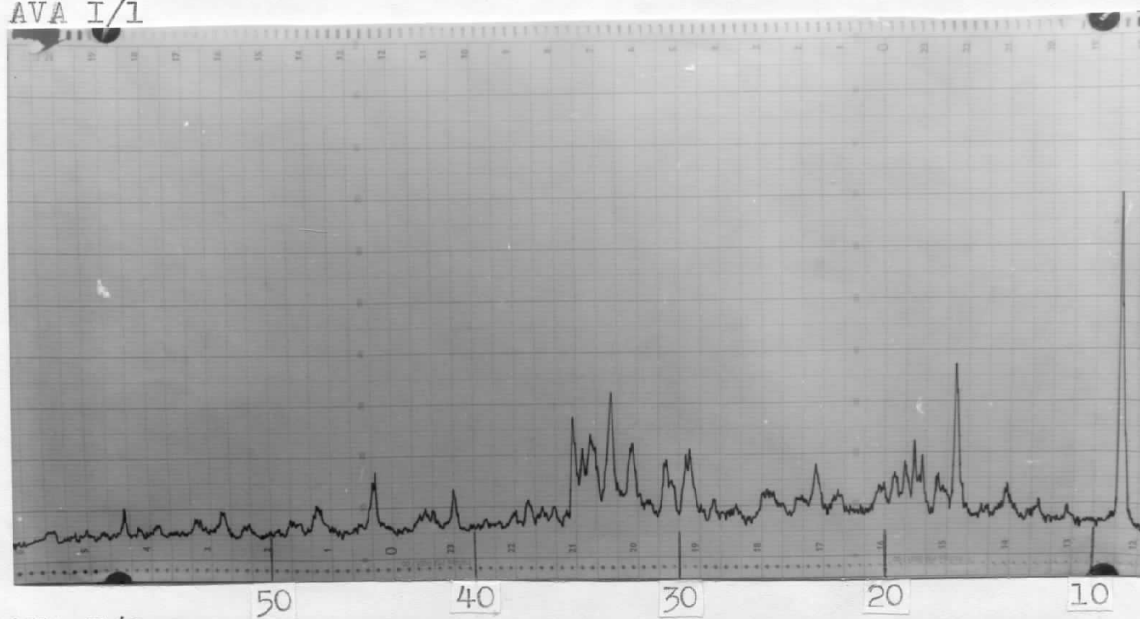
9) MOND



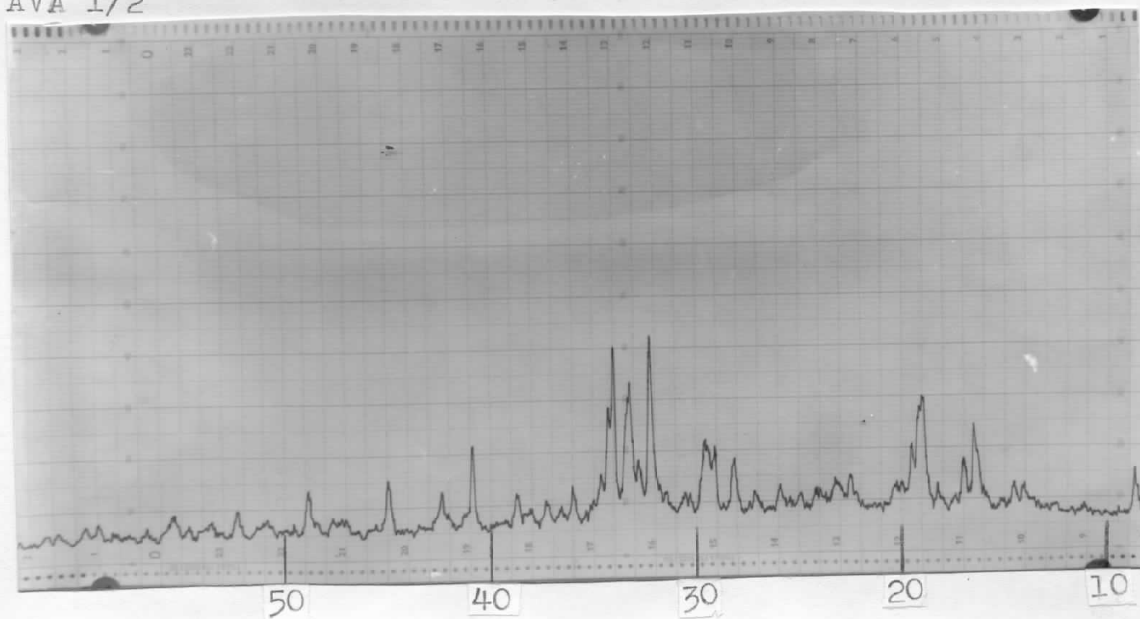
10) INTIM



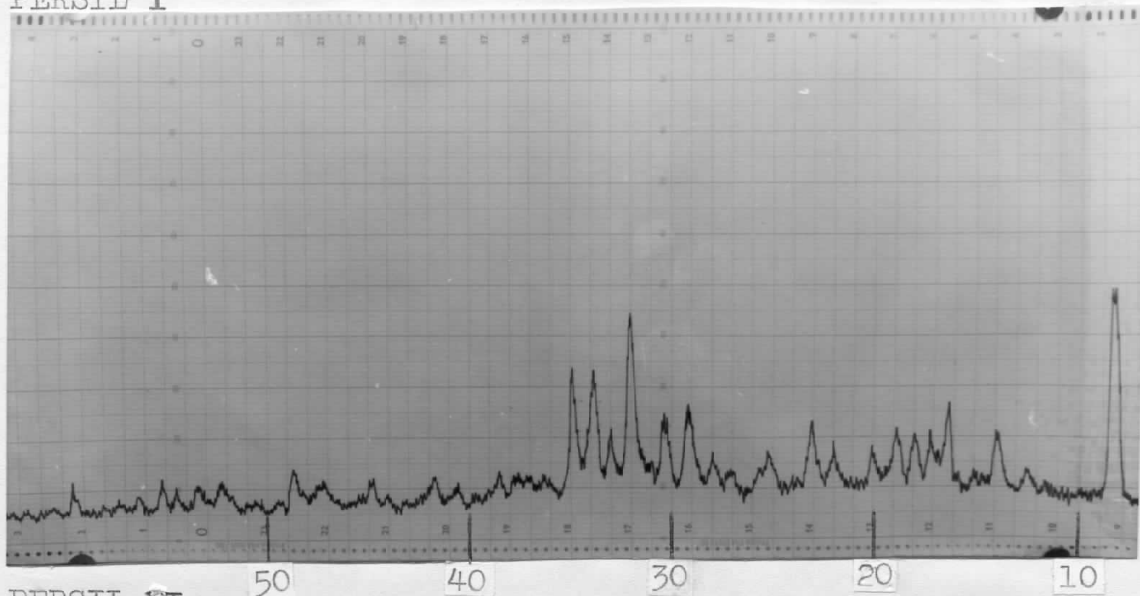
11) AVA I/1



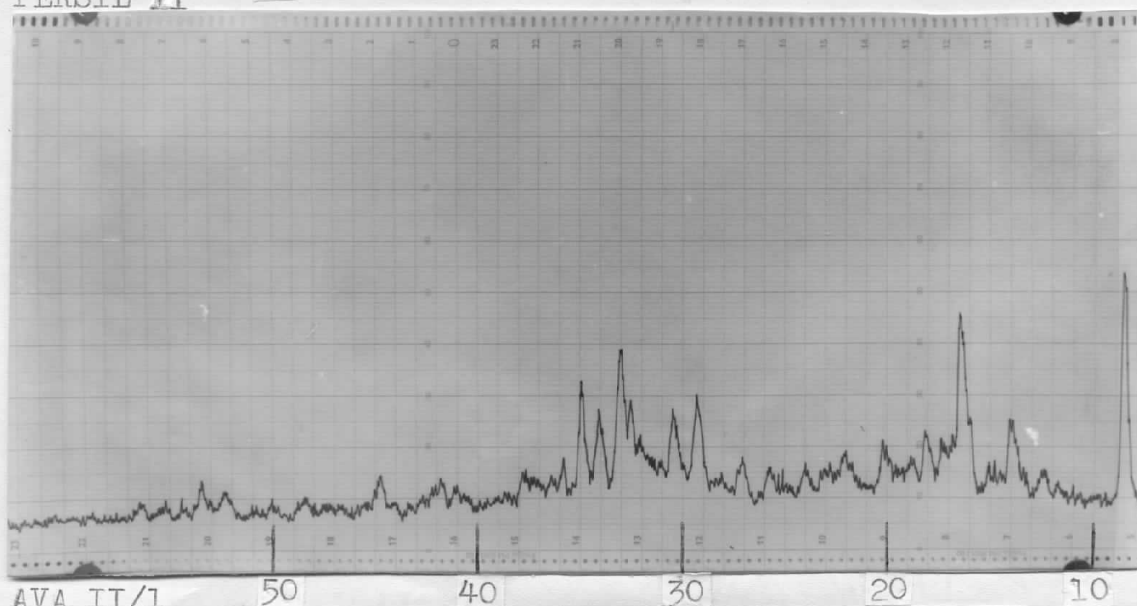
12) AVA I/2



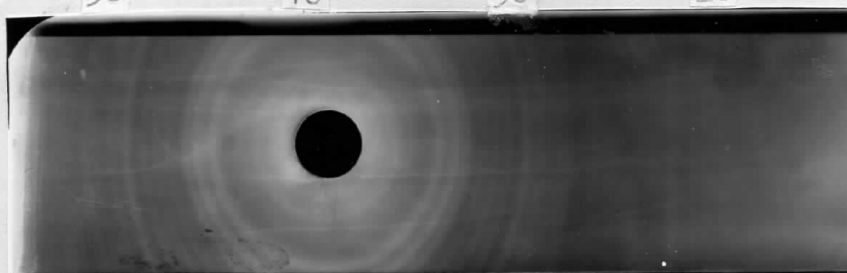
13) PERSIL I



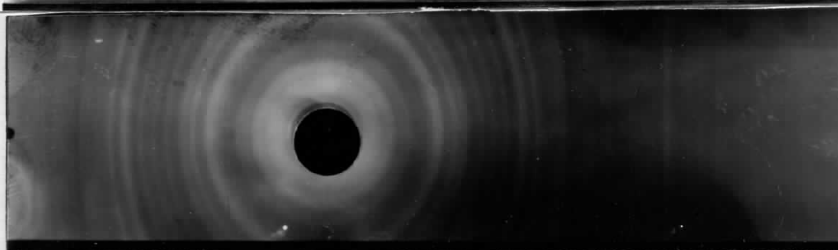
14) PERSIL II



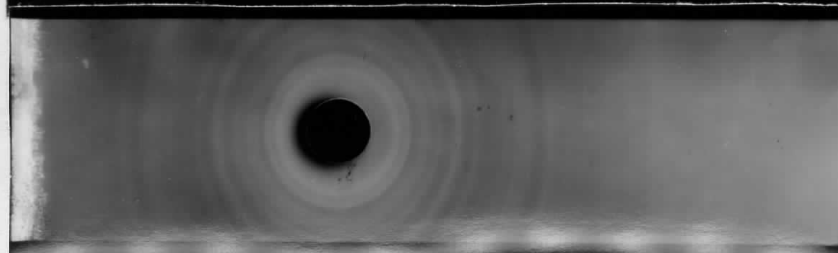
15) AVA II/1



16) AVA II/2



17) RÉZGÁLIC



1. számú táblázat
(A d-értékek A-ben vannak kifejezve)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
MIXAL	RADI- ON	ALBUS	TOM	LIND	RUBEL	EXTRA BILJ.	VRH	MOND	INTIM
		10.05	10.05	10.28	10.28	10.28	10.28	10.40	10.40
	9.56	9.56							
7.50				7.08	7.08		7.03	7.08	
6.97	6.24	6.19	6.97	6.37	6.28	6.33	6.33	6.33	6.37
6.49			6.33						
6.28									
6.11									
5.83	5.37	5.31	5.85	5.51	5.11	5.41	5.28	5.44	
5.39			5.41	5.42			5.16		
5.22			5.36						
5.11			5.10						
4.87	4.87	4.87	4.87	4.90	4.90	4.96	4.96	4.93	4.93
4.67	4.65	4.62	4.62	4.67	4.65	4.70	4.44	4.70	4.67
4.40	4.35	4.34	4.38	4.40	4.40	4.40	4.04	4.42	4.42
4.02					4.02			4.02	4.06
3.95	3.98	3.97	3.80	3.98	3.87	3.80	3.83	3.83	3.83
3.85	3.43	3.42	3.69	3.82	3.71	3.52	3.52	3.52	3.53
3.69	3.18	3.17	3.49	3.63	3.18	3.20	3.19	3.45	3.21
3.52	3.06	3.05	3.44	3.19	3.06	3.08	3.07	3.20	3.07
3.44			3.27	3.08				3.09	
3.28			3.19						
3.16			3.07						
3.04			3.03						
2.93	2.91	2.92	2.92	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93	2.93
2.79	2.77	2.76	2.78	2.78	2.79	2.80	2.79	2.80	2.78
2.73	2.69	2.69	2.69	2.71	2.68	2.70	2.64	2.71	2.64
2.70	2.64	2.63	2.64	2.64	2.63	2.65	2.51	2.65	2.44
2.63	2.58	2.56	2.56	2.57	2.56	2.59	2.45	2.57	2.34
2.56	2.50	2.43	2.49	2.44	2.46	2.45	2.26	2.45	2.26
2.50	2.44	2.32	2.44	2.37	2.41	2.33	2.16	2.33	2.16
2.46	2.36	2.25	2.32	2.33	2.33	2.26		2.27	2.03
2.42	2.32	2.02	2.25	2.26	2.01	2.16		2.22	
2.37	2.25		2.15	2.15		2.03		2.18	
2.33	2.03		2.02	2.02				2.03	
2.21				2.00					
2.19									
2.15									
2.13									
2.02									
1.90	1.99	1.96	1.92	1.87	1.91	1.90	1.84	1.92	1.91
1.87	1.96	1.86	1.86	1.84	1.87	1.87	1.74	1.76	1.87
1.75	1.88	1.74	1.78	1.80	1.84	1.80	1.72		1.80
1.71	1.77	1.68	1.74	1.75	1.79	1.78	1.69		1.78
	1.74	1.66	1.68	1.71	1.75	1.75	1.66		1.75
	1.68	1.59	1.66	1.68	1.71	1.68	1.63		1.68
	1.66	1.55	1.63	1.66	1.68	1.66			1.66
	1.59		1.55	1.55	1.63	1.55			1.63
					1.57				1.55
					1.55				

2. számú táblázat

1	2	3	4
AVA I/1	AVA I/2	PER- SIL 1	PER- SIL 2
10.05	<u>10.16</u>	10.40	<u>10.16</u>
7.83		7.08	7.50 7.11
6.97	6.28	6.37	6.30
6.24	6.11		
5.34	<u>5.37</u>	<u>5.87</u>	<u>5.87</u>
5.08	<u>5.22</u>	<u>5.46</u>	<u>5.37</u>
		5.16	5.10
<u>4.87</u>	4.85	4.92	<u>4.87</u>
<u>4.77</u>	<u>4.67</u>	4.71	<u>4.70</u>
<u>4.67</u>	4.55	4.42	4.38
<u>4.53</u>	4.44	<u>4.04</u>	<u>4.04</u>
4.40	4.39		
3.99	3.95	3.87	3.70
3.80	3.83	3.52	3.45
3.71	3.69	3.29	<u>3.30</u>
3.45	3.37	3.19	3.04
<u>3.15</u>	3.44	3.06	
<u>3.02</u>	3.28		
	3.18		
	3.07		
	<u>3.02</u>		
2.91	<u>2.92</u>	2.95	<u>2.92</u>
2.77	<u>2.78</u>	2.80	<u>2.79</u>
2.69	2.73	<u>2.71</u>	2.75
2.61	2.70	<u>2.64</u>	<u>2.71</u>
2.58	<u>2.64</u>	2.57	<u>2.62</u>
2.55	<u>2.62</u>	<u>2.33</u>	2.56
2.49	2.59	2.22	<u>2.50</u>
2.45	<u>2.50</u>	2.17	<u>2.38</u>
2.40	2.41	<u>2.02</u>	<u>2.20</u>
2.37	2.33		2.16
<u>2.20</u>	<u>2.21</u>		<u>2.02</u>
2.15	<u>2.13</u>		
<u>2.13</u>	2.01		
<u>2.02</u>			
1.91	<u>1.87</u>	1.93	1.88
1.86	<u>1.79</u>	<u>1.87</u>	1.82
1.78	<u>1.75</u>	1.80	<u>1.75</u>
1.74	<u>1.71</u>	<u>1.75</u>	<u>1.71</u>
<u>1.71</u>	<u>1.66</u>	1.72	<u>1.68</u>
1.61	<u>1.57</u>	1.68	<u>1.66</u>
	<u>1.55</u>	<u>1.66</u>	<u>1.63</u>
		<u>1.63</u>	
		<u>1.55</u>	

3. számú táblázat

1	2	3
AVA III/1	AVA II/2	REZGA- LIC
5.91	5.91	5.7
5.02	5.02	5.6
4.63	4.63	5.2
4.26	4.26	4.7
3.87	3.87	4.0
2.97	2.97	3.7
2.84	2.84	3.5
2.54	2.54	3.29
2.37	2.37	3.03
2.13	2.13	2.83
1.98	1.98	2.74
1.85	1.85	2.66
1.72	1.72	2.56
1.69	1.69	2.42
1.60	1.60	2.33
1.51	1.51	2.19
1.44	1.44	2.14
1.35	1.35	2.08
1.31	1.31	2.02
1.26	1.26	1.98
1.25	1.25	1.91
1.20	1.20	1.83
1.16	1.16	1.77
1.11	1.11	1.74
1.07	1.07	1.62
		1.57
		1.52
		1.49

Az 1.számú táblázat 10 hazai mosópor mérési eredményeit tartalmazza, Azokat a d-eket, melyek több esetben is előfordulnak, külön aláhúztam. Ha megnézzük a táblázatot, láthatjuk, hogy nem is egy ilyet találunk. Ez azt jelenti, hogy azoknak a mosóporoknak, melyek azonos d-kel rendelkeznek, egy vagy több közös komponensük van.

A 2.számú táblázatban két külföldi gyártmányú mosópor és azok hazai megfelelőinek mérési eredményei találhatók. Ezekből az eredményekből kitűnik, hogy e mosóporok nem csak hogy nem egyeznek meg, hanem még közös komponensük is alig van. Ugyanakkor ha e két hazai mosóport összehasonlítjuk a másik 10 hazaival, a hasonlóság meglepően nagyfokú (különösen a Persil esetében).

A 3.számú táblázatban a három Gandolfi kamerával készült felvétel mérési eredményei találhatók. Mind a táblázat, mind a fényképfelvétel igen jól szemlélteti, hogy a két mosópor teljesen meg egyezik egymással. A harmadik felvétel azért került a másik kettő mellé, mert feltételeztem, hogy azok színüket a rézgálictól kapják. Mint az eredmények is mutatják, ez nem így van.

Összegezősképpen lezárhatjuk, hogy a hazai mosóporok, a röntgendiffrakciós analízis szerint több közös komponenssel rendelkeznek. Ugyanez viszont nem mondható el a külföldi szabadalom alapján készült hazai mosóporokról és külföldi megfelelőikről (ezalól csak a kék AVA szemcsék képeznek kivételt).

FELHASZNÁLT IRODALOM :

- 1) KESZTHELYI LAJOS: Atomok és atomi részecskék,
Műszaki könyvkiadó, Budapest, 1959.
- 2) E.V.SPOLSKIJ: Atomfizika, I kötet.
Akadémiai kiadó, Budapest, 1956.
- 3) OSKAR SCHOLZ: Atomfizika,
Műszaki könyvkiadó, Budapest, 1973.
- 4) Dr IVAN JANIĆ: Eksperimentalne vežbe iz atomske
fizike, Novi Sad, 1976.
- 5) BURGER KÁLMÁN: Modern koordinációs kémiai vizsgáló
módszerek, Akadémiai kiadó, Budapest, 1967.
- 6) ERDEY - GRÚZ TIBOR - PROSZT JÁNOS: Fizikai - kémiai
praktikum, II. kötet, tankönyvkiadó, Budapest,
1965.
- 7) NIKOLICS KÁROLY: Szerves vegyületek krisztallográfiai
vizsgálata, Akadémiai kiadó, Budapest, 1973.
- 8) Dr SLOBODAN CARIĆ: Uvod u fiziku čvrstog stanja,
II. deo, Novi Sad, 1977.
- 9) Dr SZTRÓKAY KÁLMÁN - Dr GRASSELLY GYULA - Dr NEMECZ
ERNŐ - Dr KISS JÁNOS: Ásványtani praktikum II.
Tankönyvkiadó, Budapest, 1970.