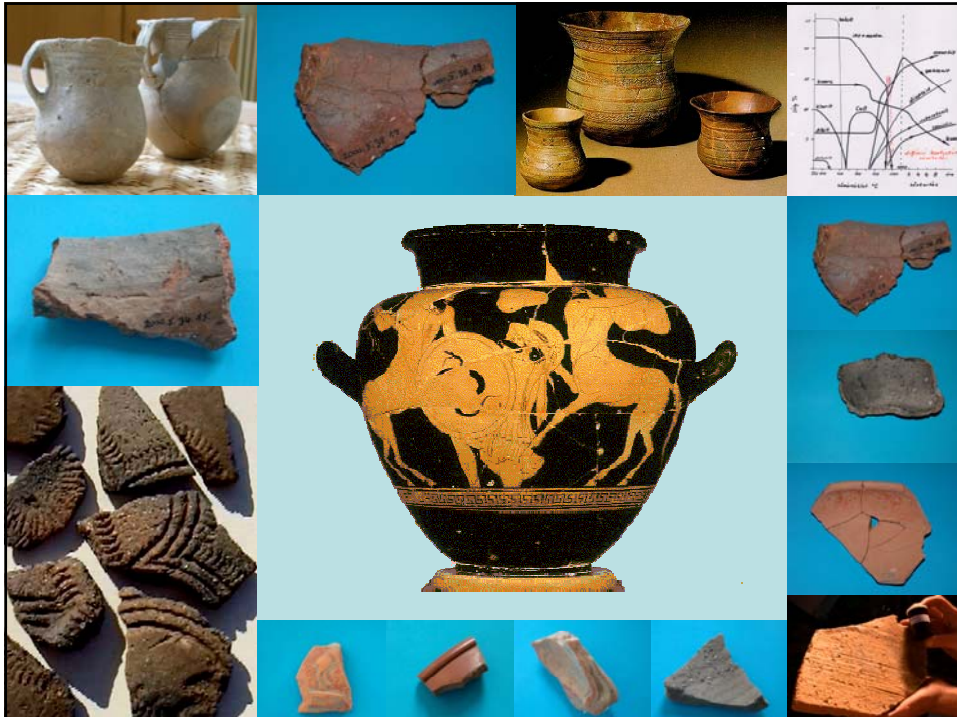


Szakmány György  
ARCHEOMETRIA  
2009/2010 I. félév  
ELTE

## A röntgen-pordiffrakció lehetőségei és korlátai a kerámia vizsgálatokban

Tóth Mária

MTA Geokémiai Kutatóintézet  
totyi@geochem.hu







**A röntgendiffrakciós képből meghatározható legfontosabb információk:**

**Fázisazonosítás**

**Fázisok mennyiségi viszonyai**

Elemi cella paraméterei

Elemi cellában lévő atomok elrendeződése

Térctsoport meghatározás

**Reális szerkezet**

**Krisztallitok mérete (koherensen szóró domének)**

**Rendezettségi paraméterek (deformáció)**



**A modern anyagtudomány megalapozói**

 **1901**



**Wilhelm Conrad Röntgen**  
1845-1920

Szűrés a röntgensugárzás elektronikus sugárzás.  
Bármely interferencia kísérlet egy olyan tárcsán, aminek periódusossága a röntgen sugárzás lehetséges hullámhosszának nagyságrendjébe ( $10^{-10}$  m) esik.



**1895. November 8.**



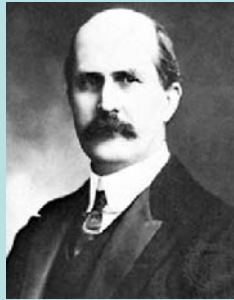
## A modern anyagtudomány megalapozói

1914

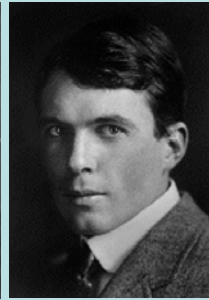
1915



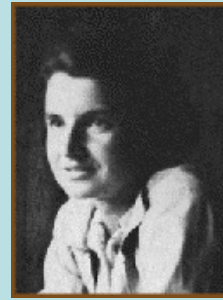
Max von Laue  
(1879-1960)



William Henry Bragg  
(1862-1942)

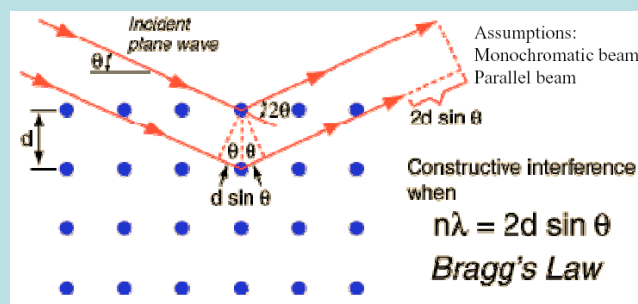


William Lawrence Bragg  
(1890-1971)



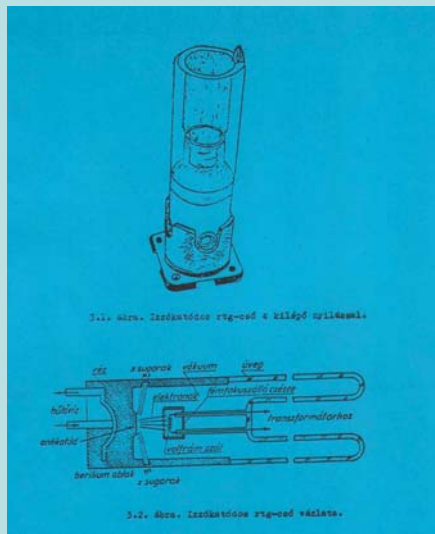
Rosalind Franklin  
(1920-1959)

## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI

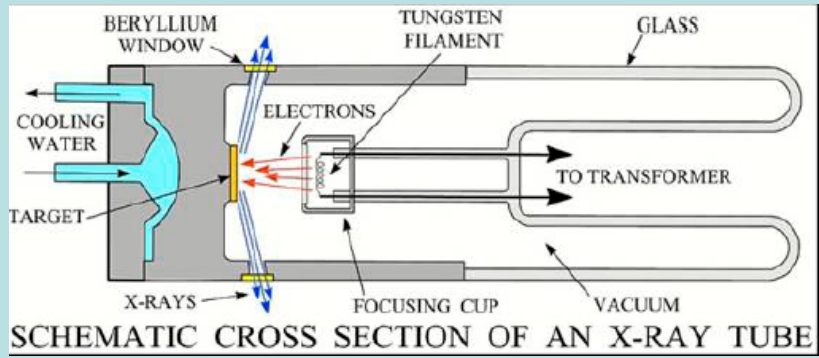




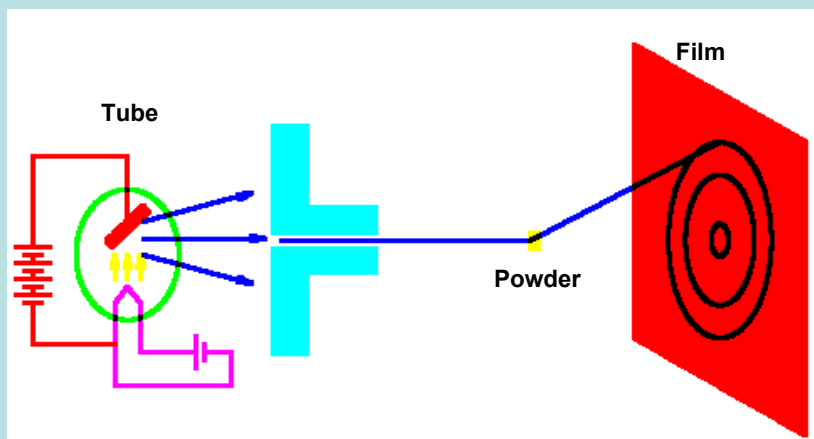
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$



## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI

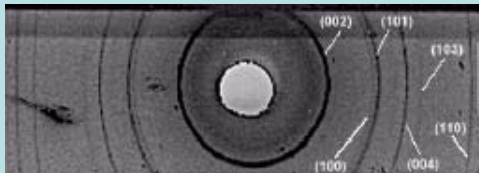
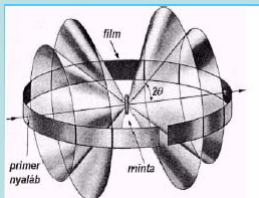


## Pordiffrakció

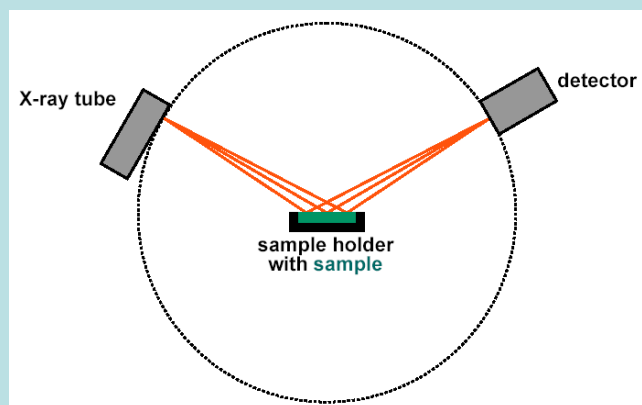




## PORDIFFRAKCIÓ



A Debye–Scherrer-módszernél egy-egy adott Miller-indexű kristálysíkeregről diffraktált nyaláb egy-egy  $4\theta$  nyílásszögű kúpfelületet alkot. A D–S-kamra belső, hengeres falára helyezett filmen (ez a detektor) ott jön létre feketedés, ahol a kúpfelületek metszik a hengerpalástot.

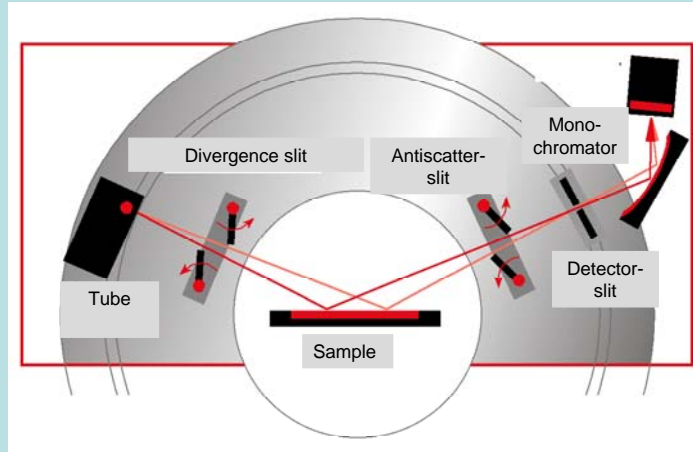


**Bragg–Brentano geometria**  
(egyszerűsített kép)

## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



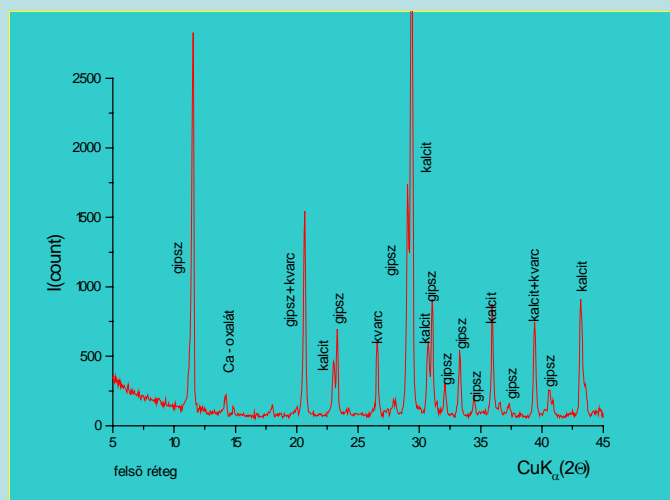
### Bragg-Brentano geometria



## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



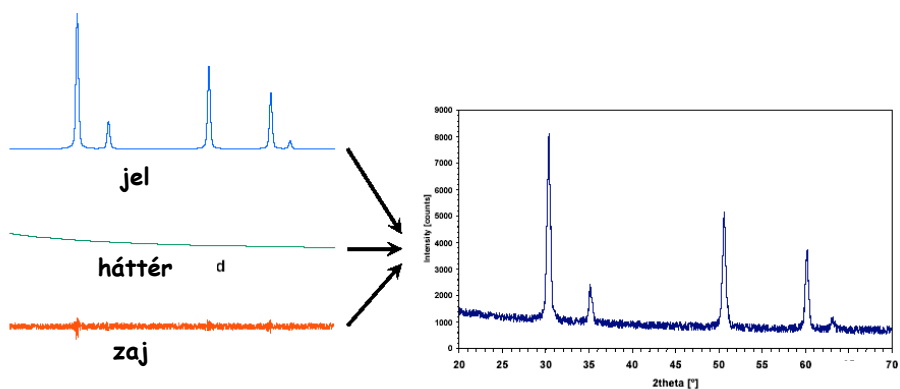
### Röntgen pordiffraktogram



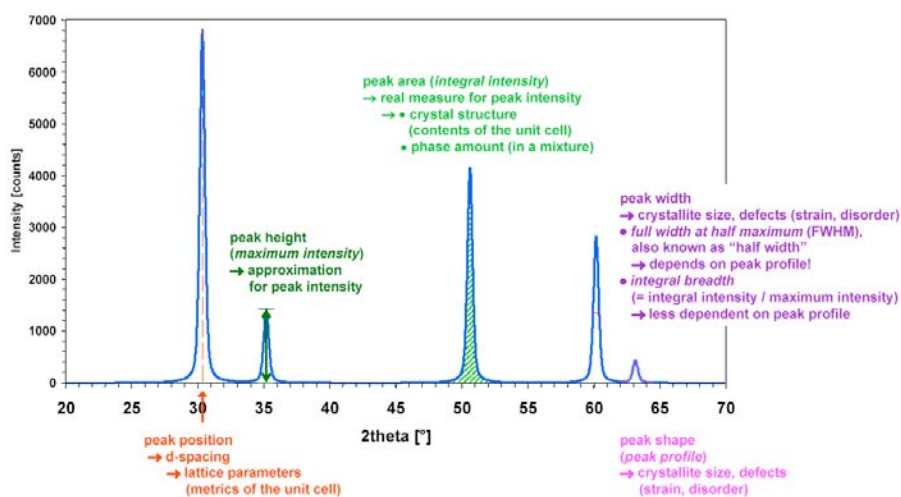
## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



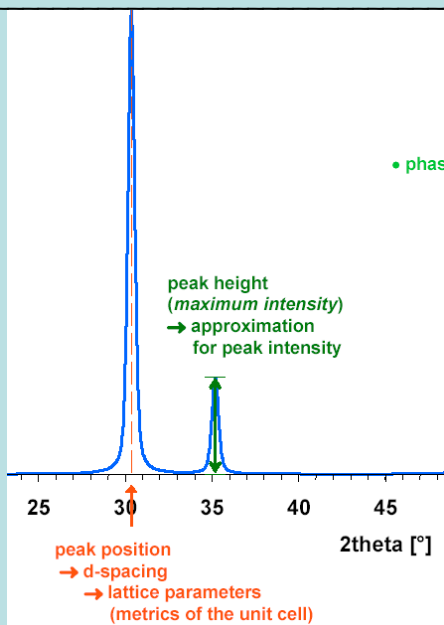
Amiből a diffraktogram épül:



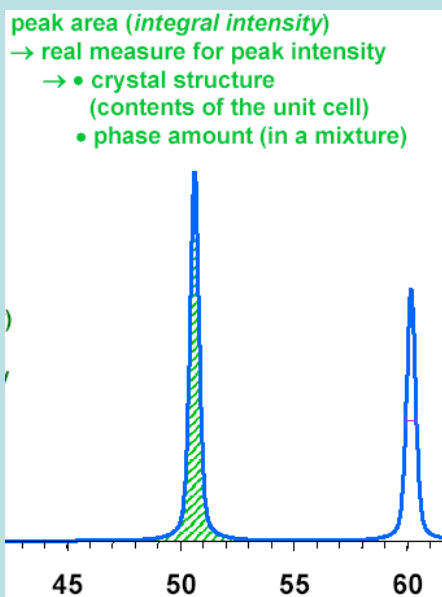
## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI

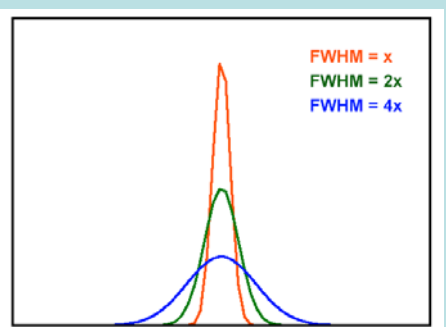
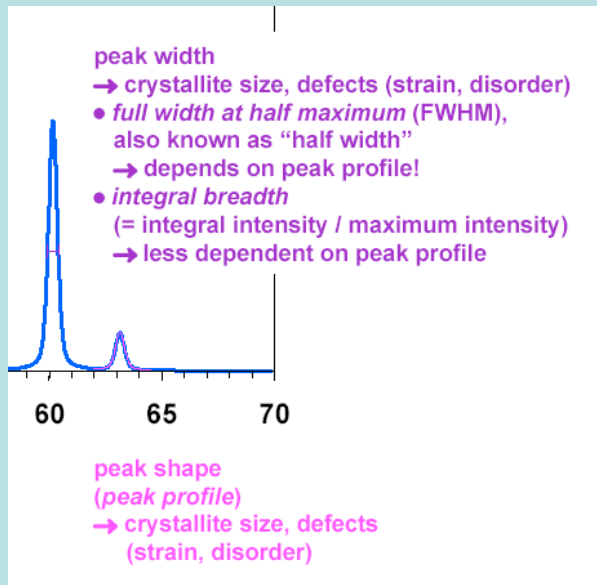


# A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI

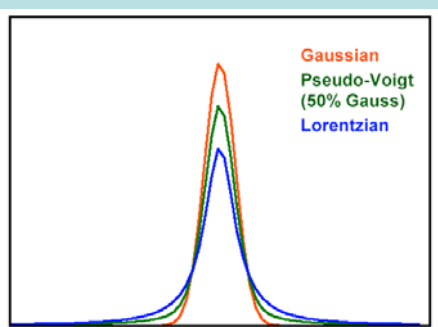


# A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI





Change of peak height with FWHM (peak shape and area constant)  
 → the stronger the peak broadening, the worse the peak-height approximation for intensity!



Change of peak height with peak shape (FWHM and area constant)  
 → Lorentzian peak profiles extend relatively far from peak center

## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



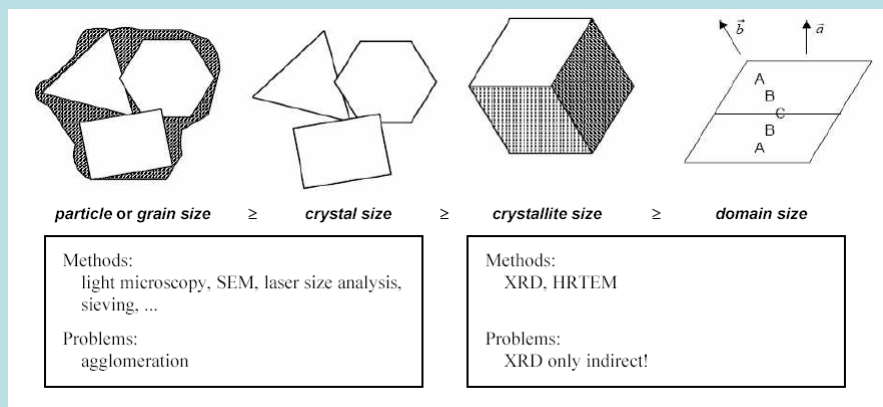
### XRD analízis

- Kvalitatív analízis (kristályos fázisok azonosítása)  
csúcspozíció, relatív intenzitás ("fingerprint")  
PDF, JCPD database (diffraktogram file-k)
- Kvantitatív analízis (kristályos mixtura fázisainak aránya)
  - a) mért adatok viszonyítva PDF adatbázis intenzitásadataihoz, egy diffraktogramon belül
  - b) Rietveld :számított intenzitások illesztése a mért adatokhoz  
közelítő kristályszerkezeti modell felhasználásával az összes fázisra (crystal structure database e.g. ICSD, CRYSTMET, CSD, ...)
- kristályos / amorf arány meghatározással
  - a) Ismert kristályos belső standard (spiking method)
  - b) Külső standard (referencia minták, 100% amorf, 100% kristályos)
  - c) Standardok nélkül (elméleti és gyakorlati tapasztalatok alapján korrekciós tényezők!)

Téli Ásványtudományi Iskola  
Közvetkötő szilkkátok - régi ismerősök ismeretlen vonásai  
Balatonfüred  
2007. Január 19-20.

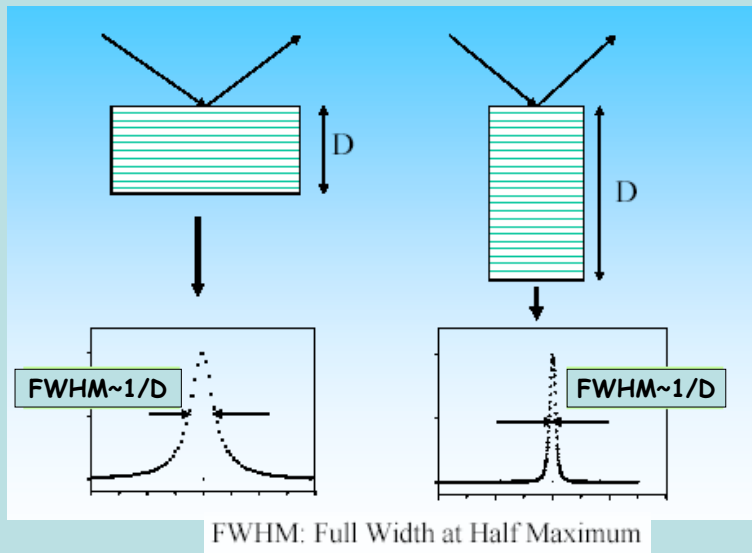


### Size/strain analízis: méret effektus

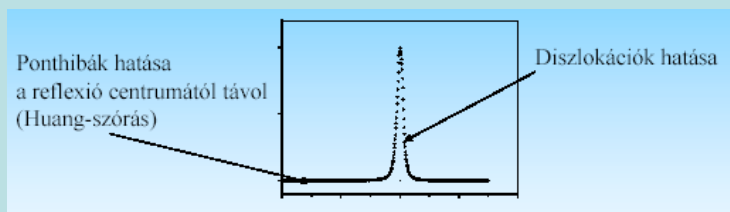




### Szemcseméret okozta kiszélesedés

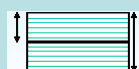


### Különböző rácshibák profil alakító hatása



Ponthibák:  $\epsilon \sim 1/r^3$  rövid távú deforációs tér

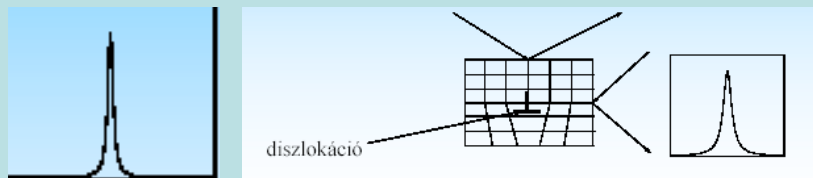
Diszlokációk:  $\epsilon \sim 1/r$  hosszútávú deforációs tér



Rétegződési hibák: szemcseméret jellegű szélesedés



Diszlokációk okozta vonalszélesedés



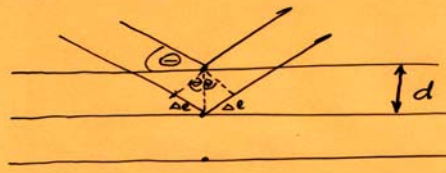
Deformációs anizotrópia: anizotróp deformációs tér



(hkl) függő anizotróp vonalszélesedés

SZERZŐ	MÓDSZER	INDEX	JELENTÉSE
<b>KAOLINIT</b>			
MURRAY-LYONS (1956)	XRD	relatív kaolinit rendezettség	13 kaolinit mintából standard sorozat xrd vonalak felasádása alapján sorbarendezve
MURRAY-LYONS (1960)	XRD	kaolinit rendezettség	$I(1\bar{1}0)/I(020) =$ >1 Jól rendezett 0.7-1 közepesen rendezett <1 rendezetlen
BRINDLEY (1961)	XRD	kaolinit rendezettségi mutató	$I(131) > I(\bar{1}31)$ jól rendezett $I(131) < I(\bar{1}31)$ rendezetlen
HINCKLEY (1963)	XRD	Hinckley-index	$(I(1\bar{1}0)+I(11\bar{1}))/I(1\bar{1}0) =$ 1-1.2 jól rendezett 0.8-0.9 közepesen rendezett 0.6-0.7 rendezetlen
<b>ILLIT</b>			
WEAVER (1960)	XRD	„élességi arány” (sharpness ratio)	$H(10.0\text{Å})/H(10.5\text{Å})$
KÜBLER (1967, 1968)		illit „kristályosság” (IC)=largeur de Scherrer (LS)=Kübler-index (KI)	Az illit-muskovit 10Å-ös bázisreflexiójának kalibrált félértékszélessége (FWHM)
WEBER (1972)	XRD	relatív félérték-szélesség (Hbre)=Weber-index	$Hbre=Hb(001)/Hb(100)Qtz$
FLEHMIG (1973)	IR	Flehmig-index=kristályosság	EAL-O-Si/EOH
<b>KLORIT</b>			
<b>ÁRKAI (1991, 2001)</b>	<b>XRD</b>	<b>Árkai index ChC(001) ChC(002)</b>	a klorit 14-Å-ös bázisreflexiójának kalibrált félértékszélessége (FWHM) a klorit 7-Å-ös bázisreflexiójának kalibrált félértékszélessége (FWHM)





$$\Delta l = \sin \theta \cdot d$$
$$2\Delta l = 2 \sin \theta \cdot d$$

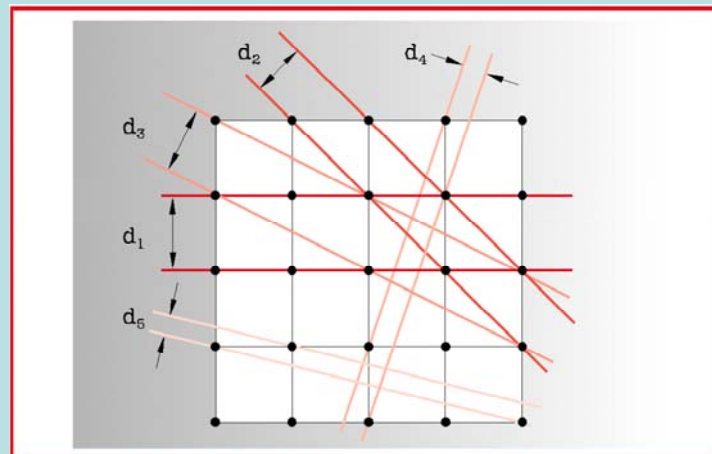
BRAGG FELTÉTEL:

$$2\Delta l = n \cdot \lambda$$

$$2d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \text{BRAGG-egyenlet}$$

- ERŐSÍTÉS: útkülönbség egész számú hullámhossz
- GYENGÍTÉS: „kisebb” amplitúdójú sugárzás jön létre  $\lambda/4$  útkülönbség kiábrakulásokkor
- KIOLTÁS: diffraktáló sugarak fáziskülönbség  $1/2 \lambda - nyi$

## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



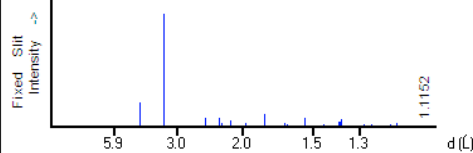
# A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



## KVARC

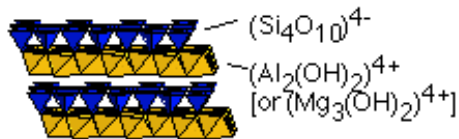
88-2487 Quality: C  
 CAS Number:  
 Molecular Weight: 60.08  
 Volume(CD): 113.35  
 Dx: 2.641 Dm:  
 Sys: Hexagonal  
 Lattice: Primitive  
 S.G.: P321 (154)  
 Cell Parameters:  
 a 4.93 b c 5.385  
 α β γ  
 I/cor: 3.00  
 Rad: CuKα1  
 Lambda: 1.54060  
 Filter:  
 d-sp: calculated  
 ICSD #: 041672  
 Mineral Name:  
 Quartz low

SiO2  
 Silicon Oxide  
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++  
 Ref: Tse, J.S., Klug, D.D., Allan, D.C., Phys. Rev. B: Condens. Matter, 51, 16392 (1995)

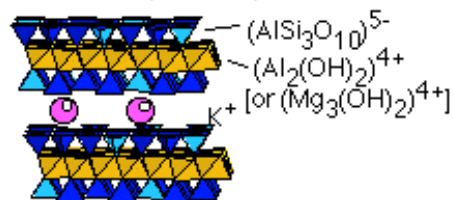


d(Å)	Int-I	h	k	l	d(Å)	Int-I	h	k	l	d(Å)	Int-I	h	k	l
4.2695	212	1	0	0	1.6547	14	0	1	3	1.2325	10	2	2	0
3.3455	999*	0	1	1	1.6137	2	1	2	0	1.2000	22	1	2	3
2.4650	74	1	1	0	1.5458	77	2	1	1	1.1841	21	1	3	0
2.2774	72	1	0	2	1.4510	14	1	1	3	1.1815	25	1	1	4
2.2413	31	1	1	1	1.4231	3	3	0	0	1.1565	11	3	1	1
2.1347	49	2	0	0	1.3841	44	1	2	2	1.1387	2	2	0	4
1.9845	27	2	0	1	1.3759	40	0	3	1	1.1206	1	2	2	2
1.8181	104	1	1	2	1.3738	57	2	0	3	1.1151	2	3	0	3
1.7950	4	0	0	3	1.2839	17	1	0	4					
1.6727	33	0	2	2	1.2582	21	3	0	2					

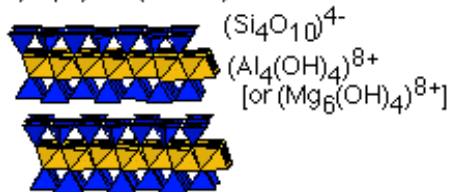
Kaolinite (or Antigorite)



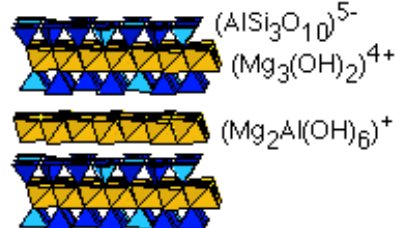
Muscovite (or Biotite)



Pyrophyllite (or Talc)



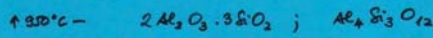
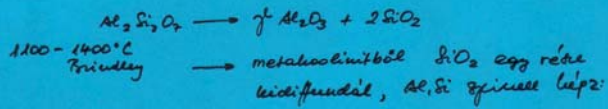
Chlorite



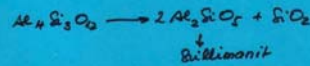
AGYAFÁJZVÁNYOK

- monoklin, vagy triklin alamoszilikátok
- átlagos lenincstáyméret < 2 μ
- lemez, pálcák, tű alakú morfológia
- rétegek aggregált állapotú a hővel, alig, vagy nem bírható alkálalával  
→ szagoszmaragdokban 10, 100 μ -os csomók is.

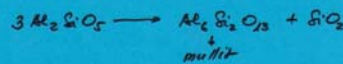
kaolinit csoport



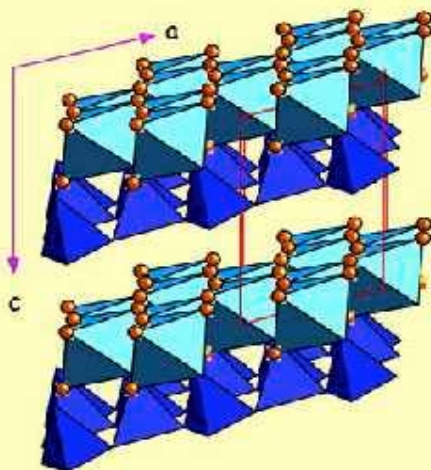
↑ 1100-1200°C



↑ 1200-1400°C Inté:  $SiO_2$  diffúzió



Kaolinite  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$



• 1:1 Phyllosilicate with layers held together by hydrogen bonds.

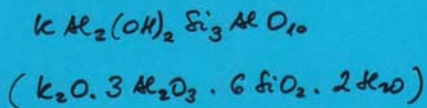
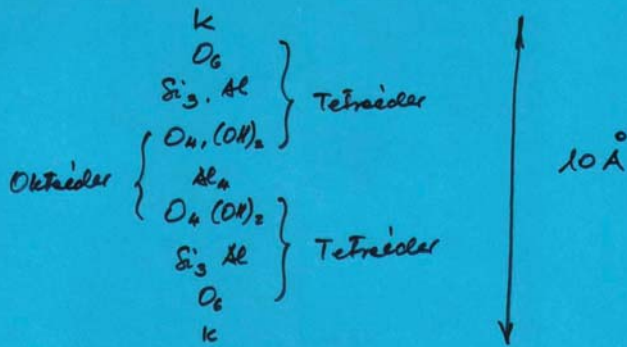
• Major alteration product of feldspars.

• Mineral of "China Clay" in Cornwall.



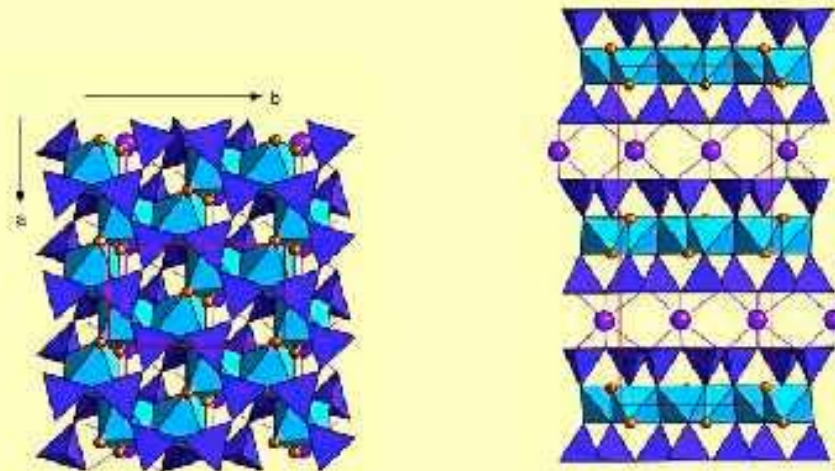
10Å FILOSZILIKÁTOK

illit, szeicit, muskovit, biotit, ... stb.

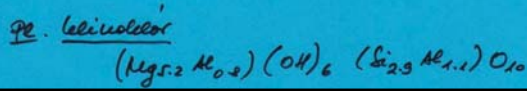
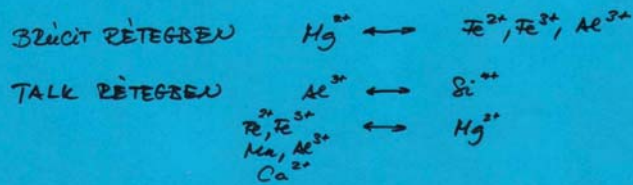
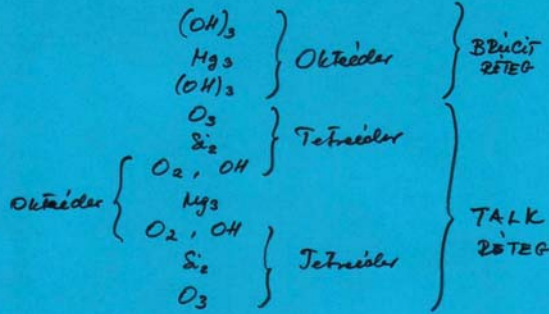


Mica Structure

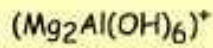
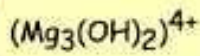
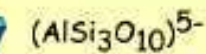
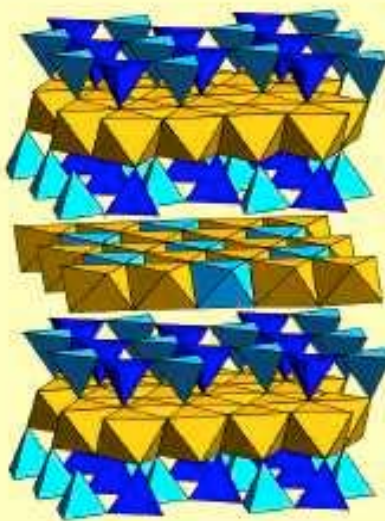
Muscovite (Monoclinic)



**KLORITOK**



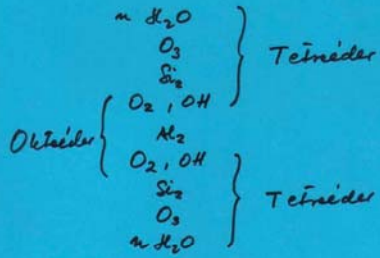
**Chlorite**



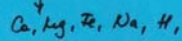
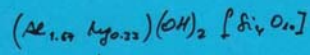
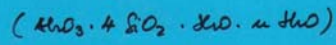
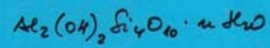
- Alteration product of biotite in retrograde metamorphic rocks.

- Greenschist facies.

**MONTMORILLONIT CSOPORT – SZHEKITEK**

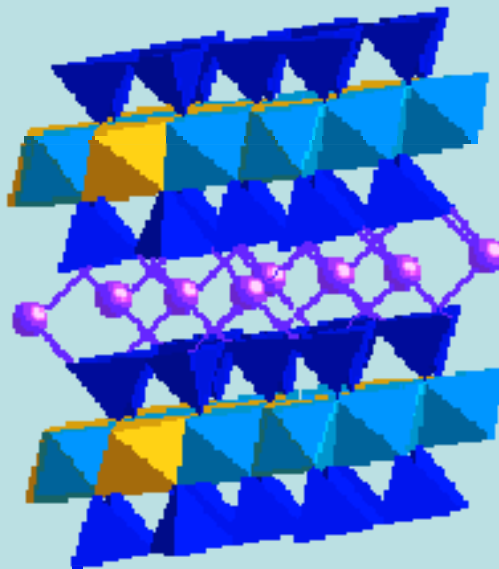


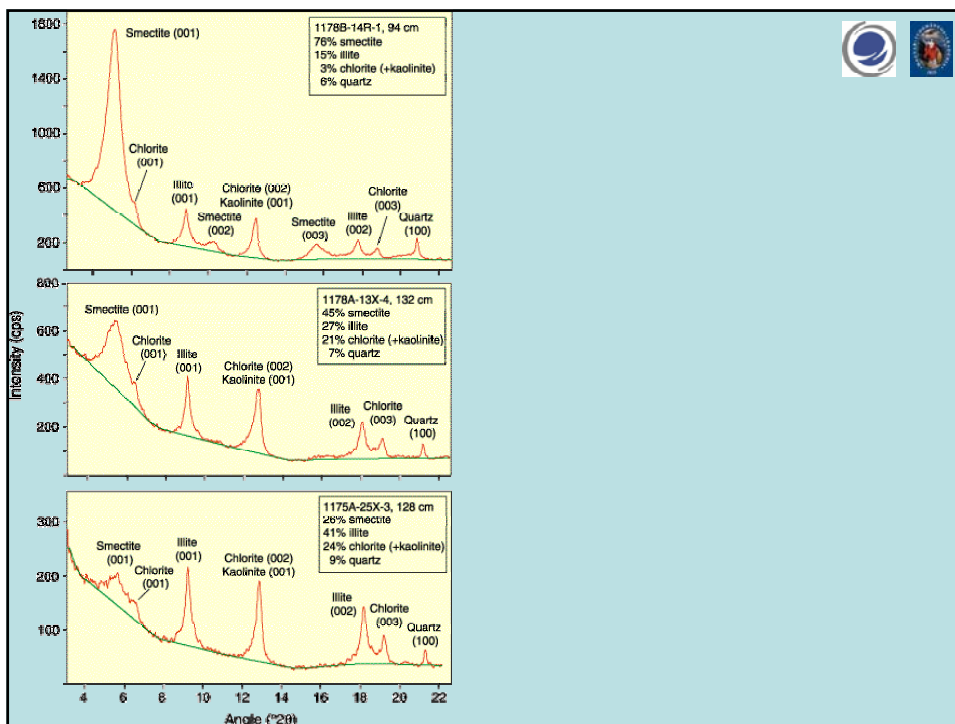
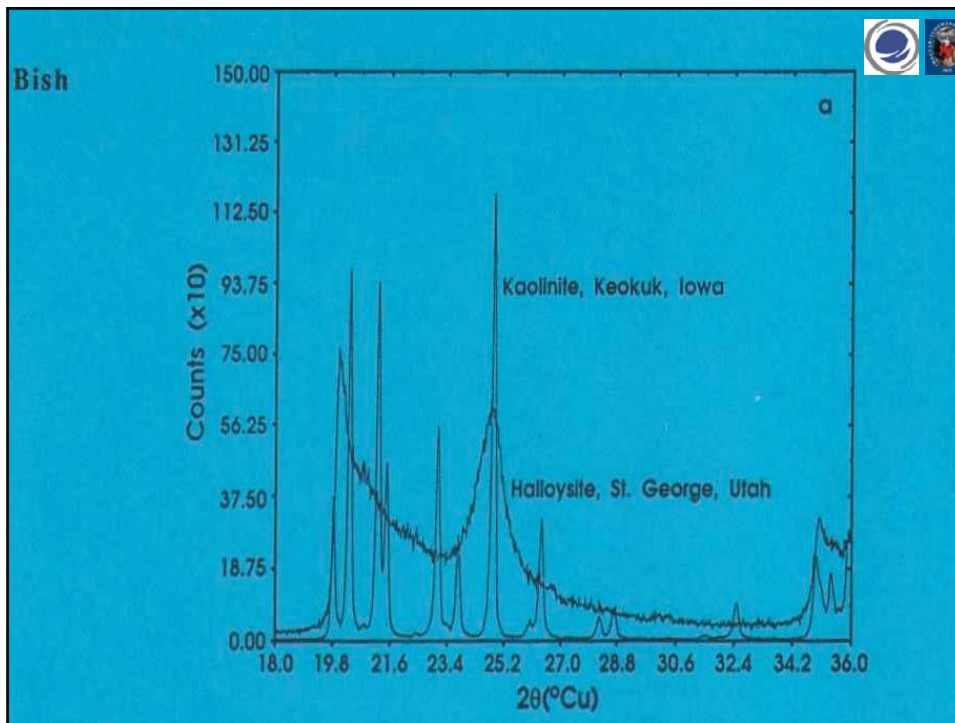
kémiái összetétel:

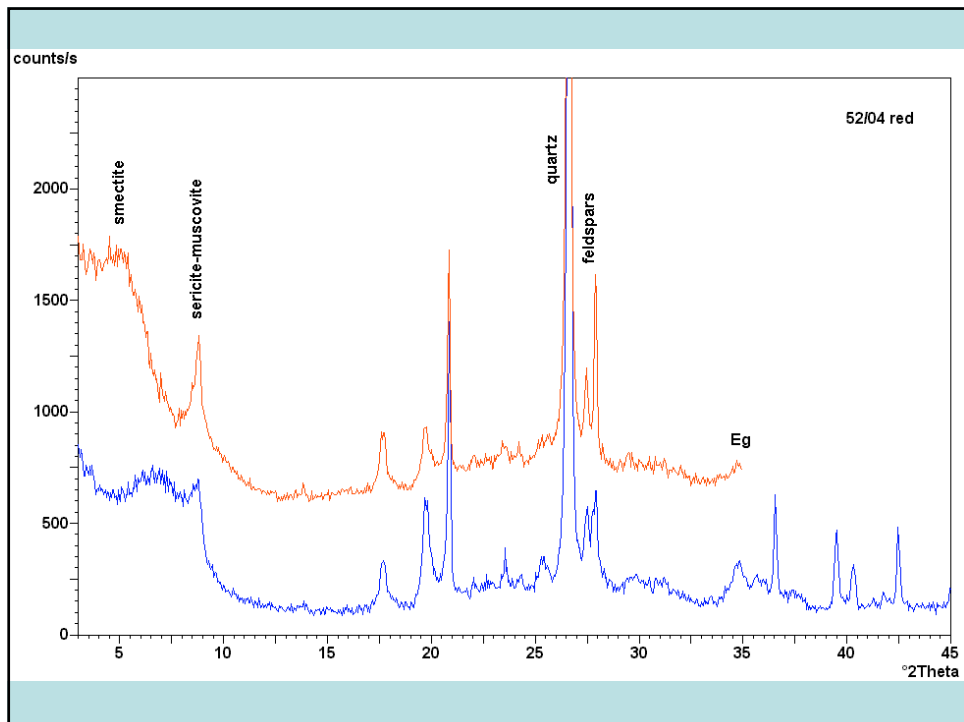
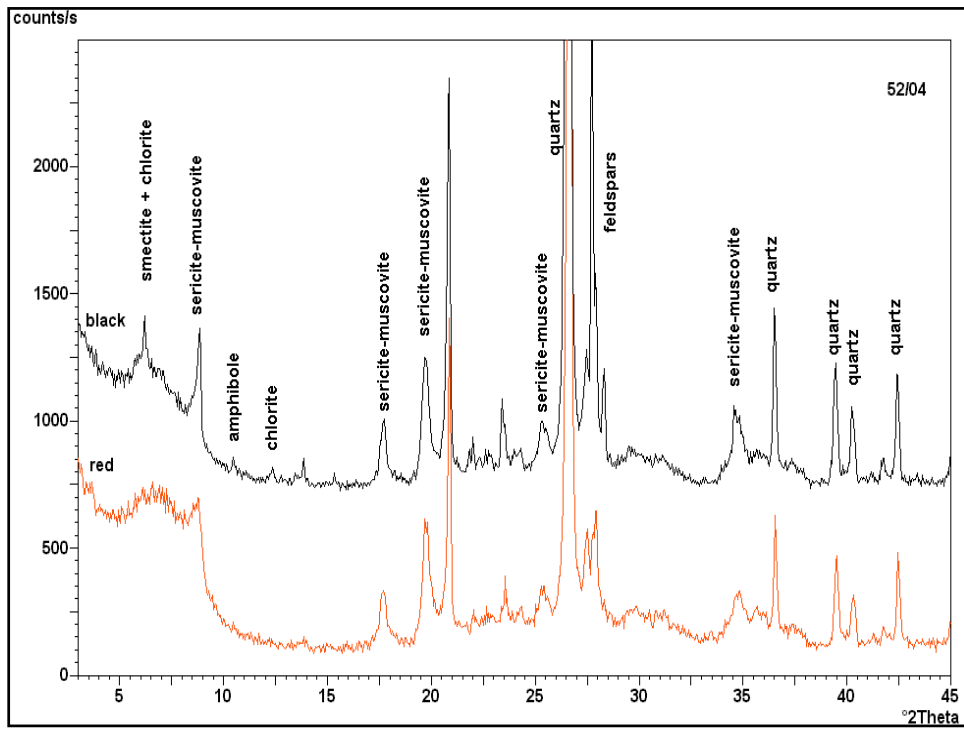


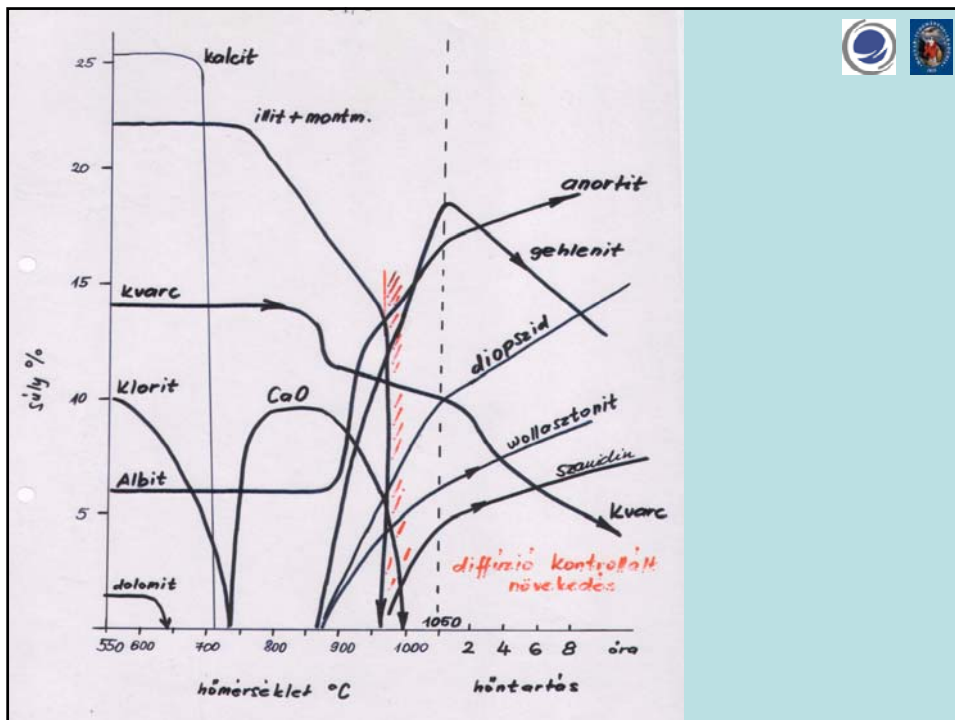
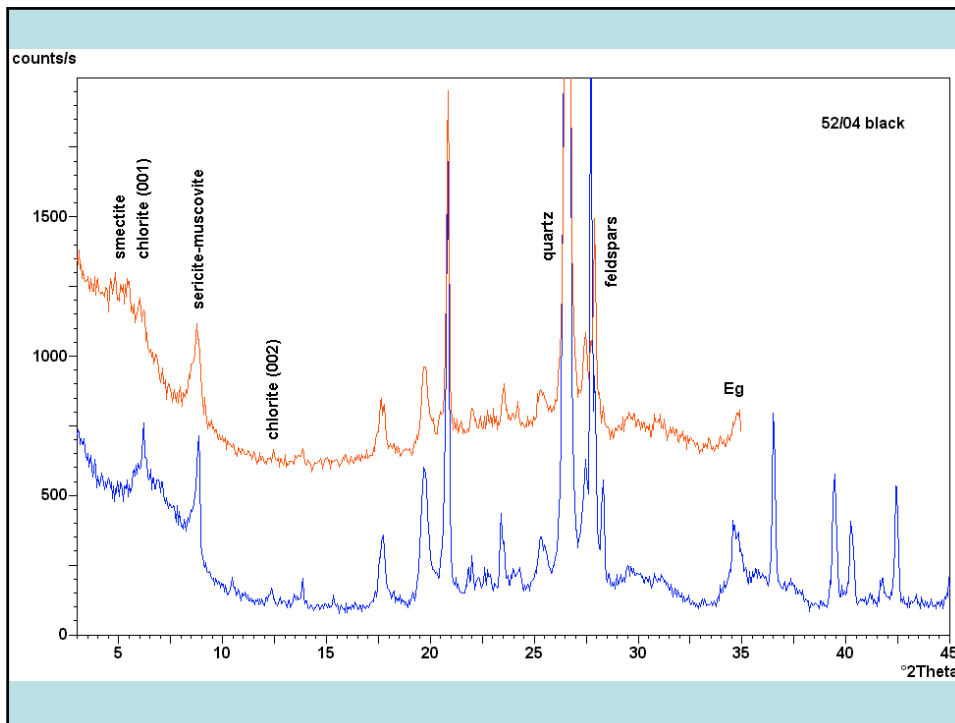
(montmorillonit, beiderrit, nontronit, saponit, stb.)

**MONTMORILLONIT**









X-RAY IDENTIFICATION PROCEDURE

TABLE 5.8. Effect of some diagnostic treatments on spacing of first low angle reflection of clay minerals; spacings in Å are approx

Mineral	Air-dried	Ethylene glycol	300-350°C	500-600°C	Reflection disappears at	Remarks	Reference
Imogolite	20-12 Å (B)	20-12 Å (B)	19	Disappears	300-450°C	20-12 Å band replaced by sharp intense 19 Å reflection at 100-200°C; reversible in moist air	
Kaolinite	7	7	7	Disappears	500-550°C	Occasionally weak broad band at 12-14 Å at 500-550°C	
Dickite	7	7	7	Disappears	550-650°C	Usually broad reflection c. 14 Å at 550-700°C	(1)
Nacrite	7	7	7	Disappears	550-650°C		
Kaolinite, disordered	7	7	7	Disappears	500-550°C		
Halloysite-7 Å	7	7	7	Disappears	450-520°C		
Halloysite-10 Å	11	10	7	Disappears	450-520°C	Dehydrates, usually irreversibly to 7 Å form at 50-100°C	
Serpentine	7	7	7	Disappears	575-700°C	Broad reflection 11-14 Å region at 550-650°C; forms olivine and enstatite at 650-700°C	(2, 3)
Nepouite	7 (B)	7 (B)	7 (B)	Disappears	550-600°C	Broad reflection 11-14 Å at 550-650°C; amorphous 550-800°C; NiO-like phase 800-1000°C	(3, 4)
Berthierine (ferrous)	7	7	7	Disappears	450-500°C	Oxidized to ferric form 350-450°C	(5)
Berthierine (ferric)	7	7	7	Disappears	450-500°C	Forms hematite + spinel 650-1000°C	(5)
Cronstedtite	7	7	7	Disappears	7	Spinel-like phase with 7 Å reflection persists to >700°C	(6)
Amesite	7	7	7	Disappears	550-600°C		(7)
Mica	10	10	10	10	800-1000°C+		
Kerolite-pimelite	10 (B)	10 (B)	10 (B)	10 (B)	700-800°C	Transformed to enstatite 700-800°C	(4)
Smectite, Mg, Ca	15	17	10	10	700-1000°C	Trioctahedral varieties more stable in 700-1000°C range	
Smectite, Na	12.5	17	10	10	700-1000°C		
Vermiculite, Mg, Ca	14.5	14.5	10	10	700-1000°C		
Vermiculite, Na	12.5	14.5	10	10	700-1000°C		
Chlorite (magnesian)	14	14	14	14	800°C	14 Å intensity increased at 500-600°C; forms olivine at about 800°C	(8)
Chlorite (iron-rich)	14	14	14	14	600°C	14 Å intensity much increased 500-600°C; forms olivine at 600-700°C	
Swelling chlorite	14	16-17	14	14	700°C		
Palygorskite	10.5	10.5	10.5 + 9.2	9.2	700°C	Marked increase in 10.5 Å intensity at 150°C	(9)
Sepiolite	12.2	12.2	12.2 + 10.4	10.4	700°C		

Temperature at which thermal changes occur are affected by size of crystals and duration of heating; larger crystals require higher temperature and longer time for reaction.  
 (B) = broad reflection.  
 References: (1) Hill (1955); (2) Brindley and Zussman (1957); (3) Brindley and Wan (1975); (4) Pham Thi Hang and Brindley (1973); (5) Brindley and Youell (1953); (6) Steadman and Youell (1957); (7) Brindley, Oughton and Youell (1951); (8) Brindley and Ali (1950); (9) Nathan (1970).

X-RAY IDENTIFICATION PROCEDURE

**Téglaagyagok ásványainak termikus átalakulása**

**Modell:** ? a leutitizáció nem esodellerezhető a előfor-  
 duló komponensek kombinációjának lehetséges  
 nagy része miatt → ez a reakciók  
 általánosított változatát a  
 leutitizáció átalakulása is jelenti

**De:** egyes komponensek égetési sajátosságai, amelyek  
 alapján becsülhető a fagyasztás mértéke.

Háttérrel maradékoszványok közül az SiO<sub>2</sub> ásványok  
 határozó jelentőségűek → égetés alatti viselkedés  
 → égetési hőmérséklet

**SiO<sub>2</sub>** (közvetlen hőmérsékleten)  
 • α - kvarc **hevítes** → kriszobalit, tridimit  
 • γ - tridimit

(átalakulást segítik az agyagban lévő:  
 Fe, Al, Ca - vegyületek)

**CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

1000 - 1100°C      CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
12 CaO · 7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

1000 - 1100°C      Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

φ CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>      Lössenreaktion: oxydálás nem alakul

**CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub>**

fluidus szelvény: formula:

I.      12 CaO · 7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
         CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
         2 CaO · SiO<sub>2</sub>  
         CaO · SiO<sub>2</sub>

A Ca-alkinátok egyidejű megjelenése a Ca-hidroxidok

A II. szakon

Ca-alkinátok      SiO<sub>2</sub>-vel } reagálnak  
Ca-hidroxidok      Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-al

eredmény → GELLENIT      2 CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · SiO<sub>2</sub>



**CaO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiO<sub>2</sub> folyékony**

III. szakon

a gellenit a folyékony lévi SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
erősen

ANORTITTA alakul (CaO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 SiO<sub>2</sub>)



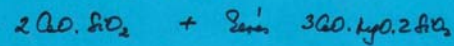
## CaO - MgO - SiO<sub>2</sub>

jobbja hőmértékű bitűk, ill. az  
elag. kristály.

Legfontosabb:

HOORTICELIT	CaO.MgO.SiO <sub>2</sub>	1438 °C
DIOPHID	CaO.MgO.2SiO <sub>2</sub>	1391 °C
HEEWIT	3CaO.MgO.2SiO <sub>2</sub>	1575 °C

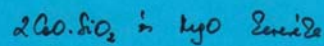
A lemez összetételét figyelembe véve  
a hőmérséklet emelkedésével:



szűrés).

Főbb: kalcium a magnézium elborul

a nagy mennyiség



## ÉGETETT TERMÉKEL FÁZISÖSSZETÉTELE

### MÁRKÁS ÁGYASOKÉRT:

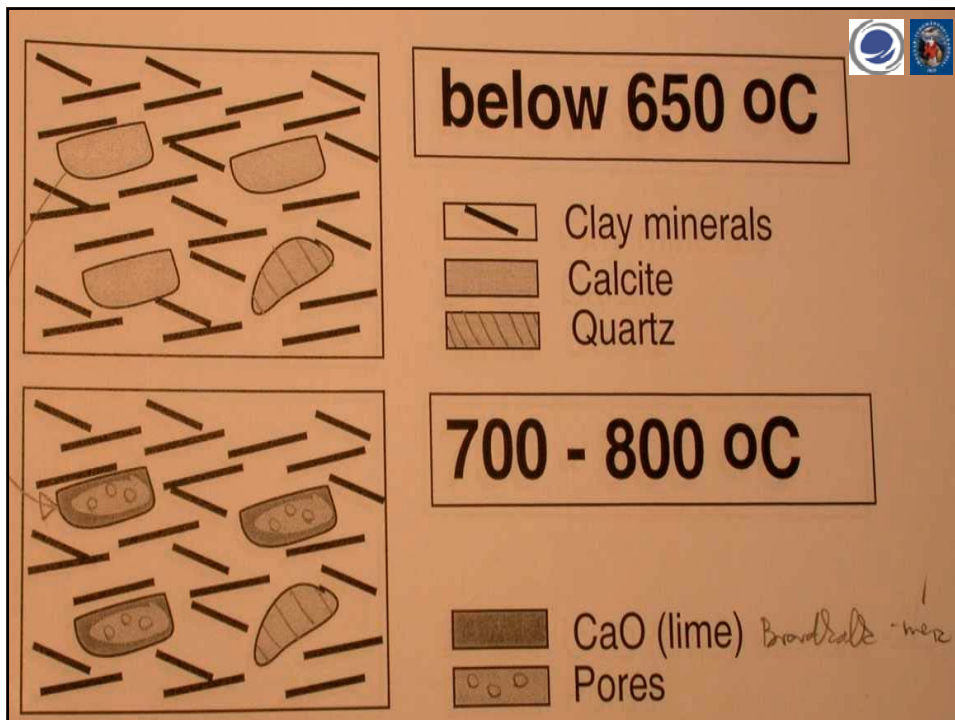
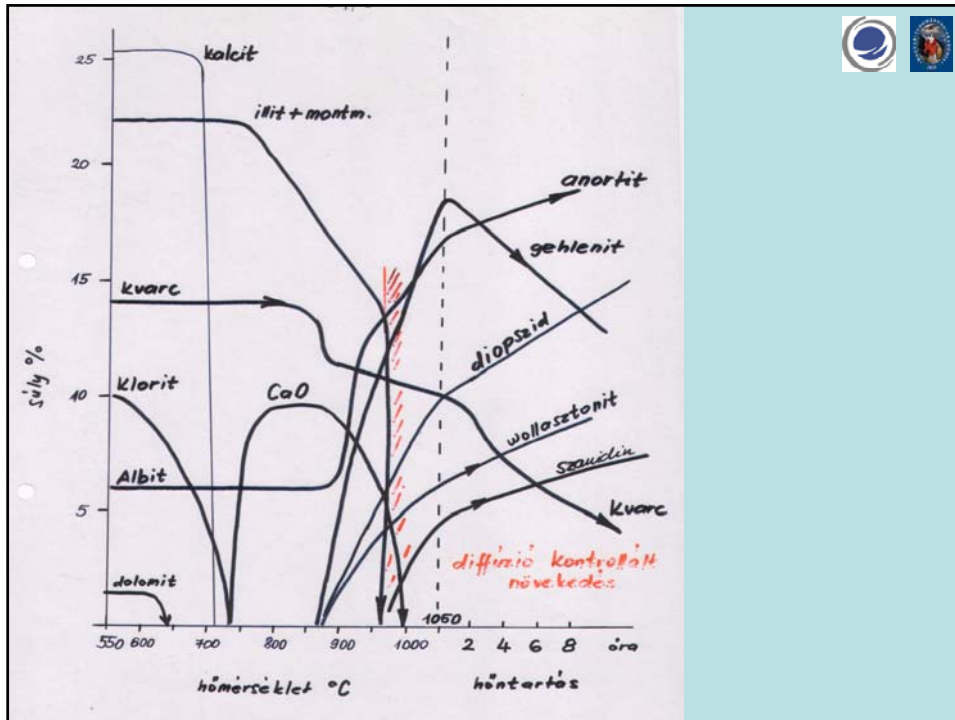
- α - kalcium
- α - kalcitobazit
- Ca - oxid
- Ca - ferrit
- Ca - szulfid
- Dikalcium - szilikát
- Szilikát
- kalcitobazit
- "szilikát"

### MÉSZEGÉNY ÁGYASOKÉRT:

- α - kalcium
- α - kalcitobazit
- kalcit
- kalcit
- kalcit
- "szilikát"

- kalcium "anyag" fázisok
- égési hőmérték
- fázisok
- kalcitobazit
- kalcit





**820 - 850 °C**

→  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$  + clay minerals

Ca-silicates

**950 - 1050 °C**

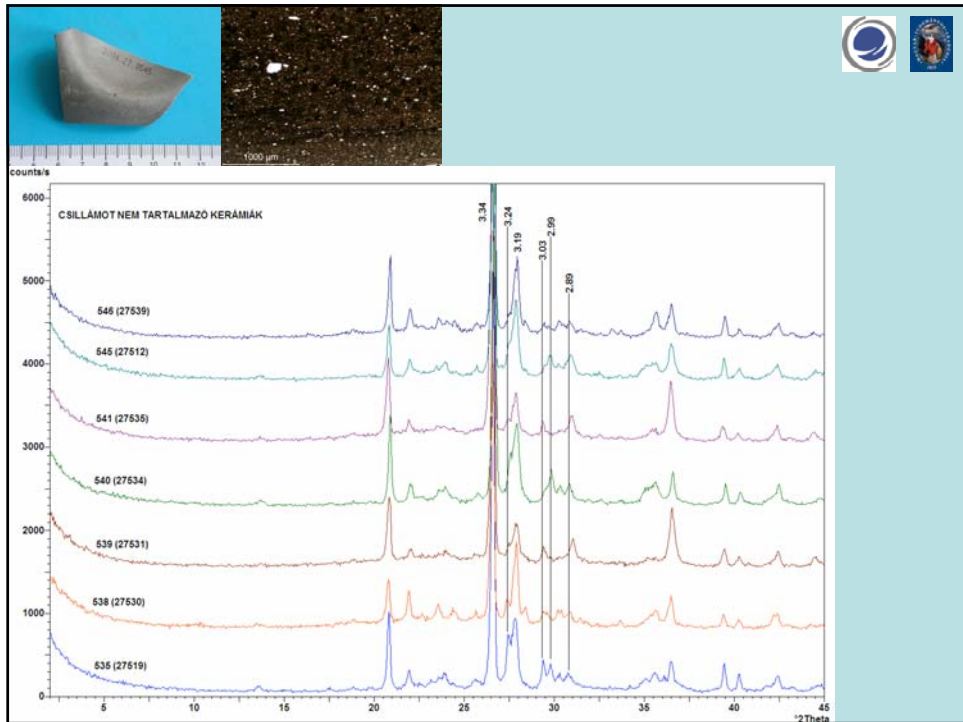
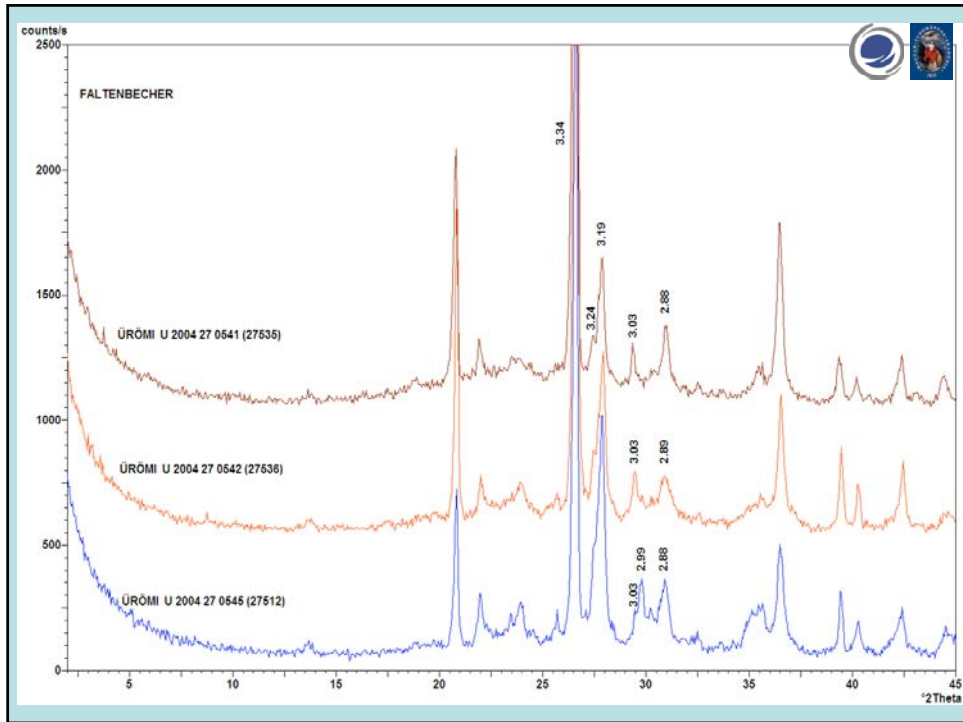
→ Skelett → Stabilität gibt

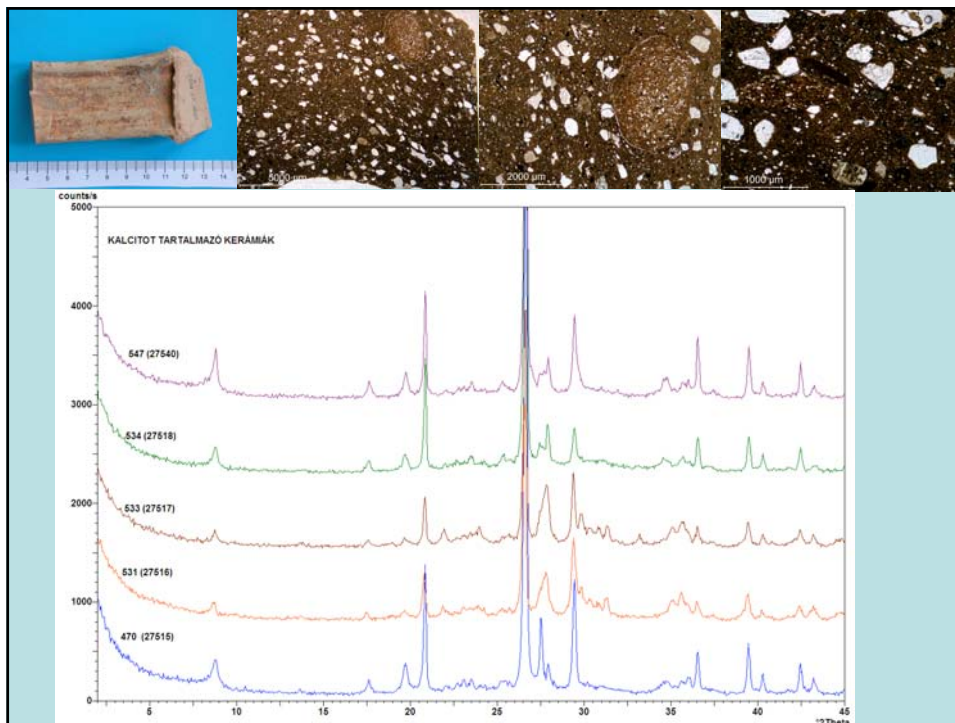
**950 - 1050 °C**

→ Skelett → Stabilität gibt

**over 1050 °C**

Liquid / Schmelzmaterial

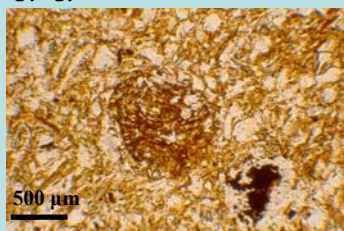




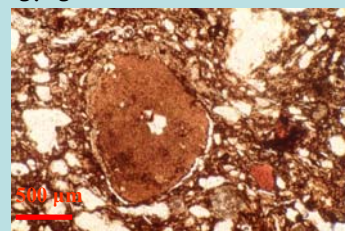
## Soványítóanyag összetétele Agyagközetek, kerámia (Szakmány György)



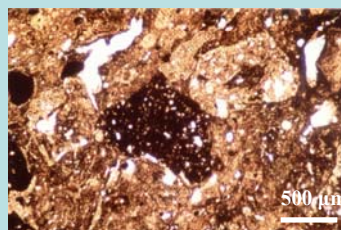
Agyagpellel

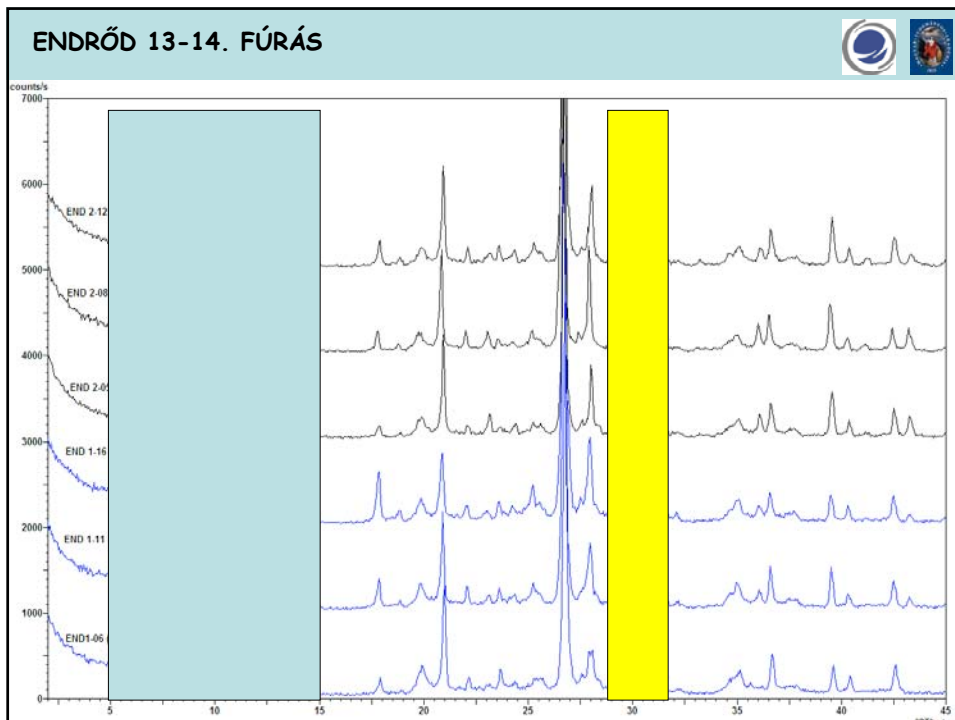
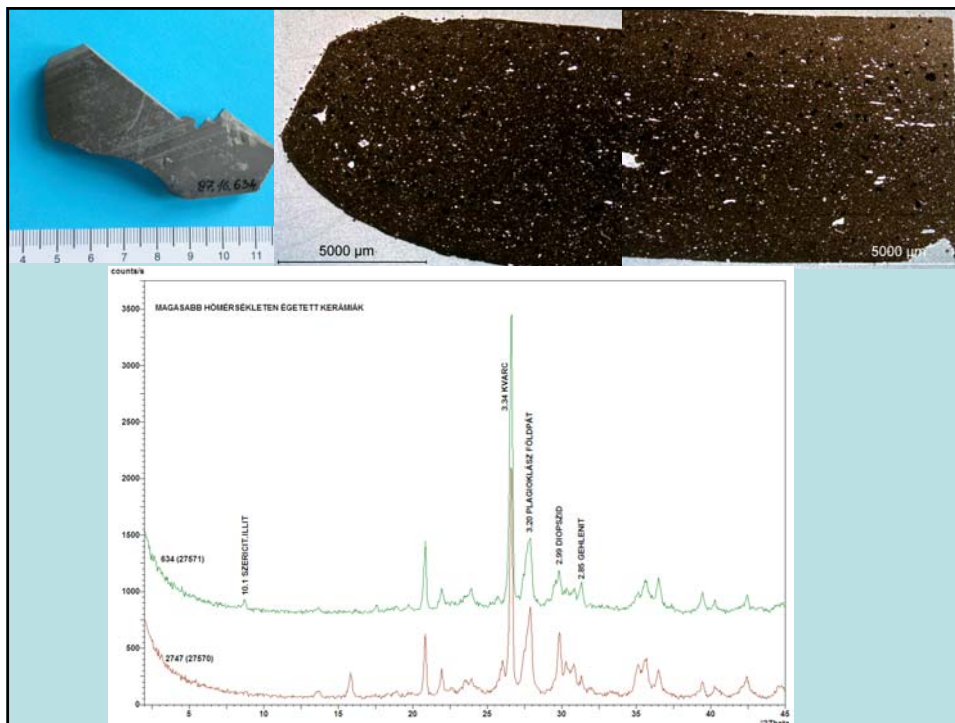


Agyagos közettörmelék



Kerámia töredékek





## ENDRŐD 13-14. FÚRÁS ANYAGÁBÓL KISÉRLETI ÉGETETT MINTÁK

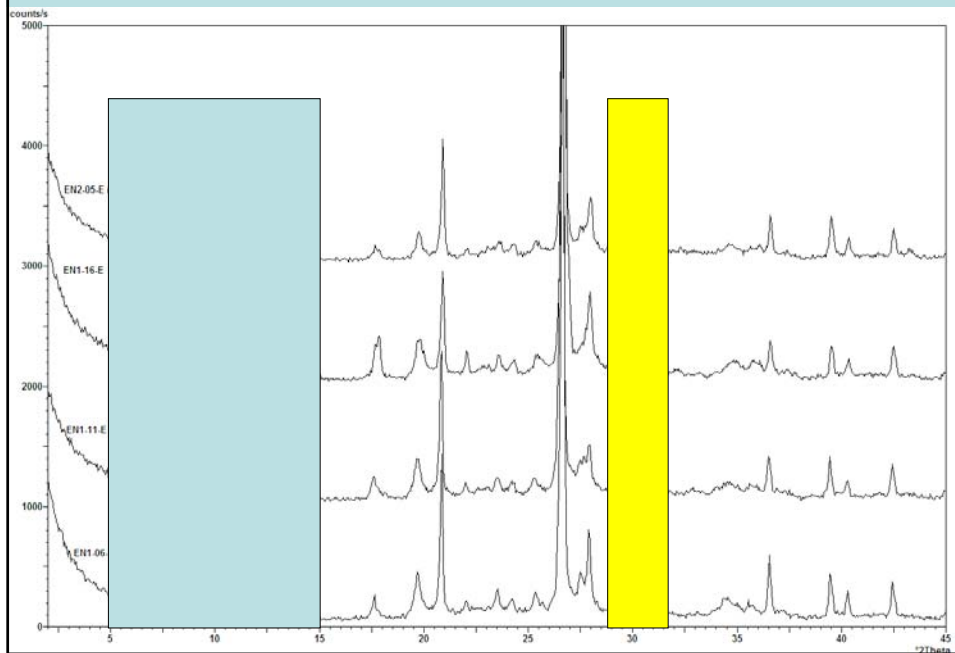


TABLE 5.8. Effect of some diagnostic treatments on spacing of first low angle reflection of clay minerals; spacings in Å are approx

Mineral	Air-dried	Ethylene glycol	300–350°C	500–600°C	Reflection disappears at	Remarks	Reference
Imogolite	20–12 Å (B)	20–12 Å (B)	19	Disappears	300–450°C	20–12 Å band replaced by sharp intense 19 Å reflection at 100–200°C; reversible in moist air	
Kaolinite	7	7	7	Disappears	500–550°C	Occasionally weak broad band at 12–14 Å at 500–550°C	
Dickite	7	7	7	Disappears	550–650°C	Usually broad reflection c. 14 Å at 550–700°C	(1)
Nacrite	7	7	7	Disappears	550–650°C		
Kaolinite, disordered	7	7	7	Disappears	500–550°C		
Halloysite-7 Å	7	7	7	Disappears	450–520°C		
Halloysite-10 Å	11	10	7	Disappears	450–520°C	Dehydrates, usually irreversibly to 7 Å form at 50–100°C	
Serpentine	7	7	7	Disappears	575–700°C	Broad reflection 11–14 Å region at 550–650°C; forms olivine and enstatite at 650–700°C	(2, 3)
Nepouite	7 (B)	7 (B)	7 (B)	Disappears	550–600°C	Broad reflection 11–14 Å at 550–650°C; amorphous 550–800°C; NiO-like phase 800–1000°C	(3, 4)
Berthierine (ferrous)	7	7	7	Disappears	450–500°C	Oxidized to ferric form 350–450°C	(5)
Berthierine (ferric)	7	7	7	Disappears	450–500°C	Forms hematite + spinel 650–1000°C	(5)
Cronstedtite	7	7	7	7		Spinel-like phase with 7 Å reflection persists to >700°C	(6)
Amesite	7	7	7	Disappears	550–600°C		(7)
Mica	10	10	10	10	800–1000°C +		
Kerolite–pimelite	10 (B)	10 (B)	10 (B)	10 (B)	700–800°C	Transformed to enstatite 700–800°C	(4)
Smectite, Mg, Ca	15	17	10	10	700–1000°C	Trioctahedral varieties more stable in 700–1000°C range	
Smectite, Na	12.5	17	10	10	700–1000°C		
Vermiculite, Mg, Ca	14.5	14.5	10	10	700–1000°C		
Vermiculite, Na	12.5	14.5	10	10	700–1000°C		
Chlorite (magnesian)	14	14	14	14	800°C	14 Å intensity increased at 500–600°C; forms olivine at about 800°C	(8)
Chlorite (iron-rich)	14	14	14	14	600°C	14 Å intensity much increased 500–600°C; forms olivine at 600–700°C	
Swelling chlorite	14	16–17	14	14	700°C		
Palygorskite	10.5	10.5	10.5 + 9.2	9.2	700°C	Marked increase in 10.5 Å intensity at 150°C	(9)
Sepiolite	12.2	12.2	12.2 + 10.4	10.4	700°C		

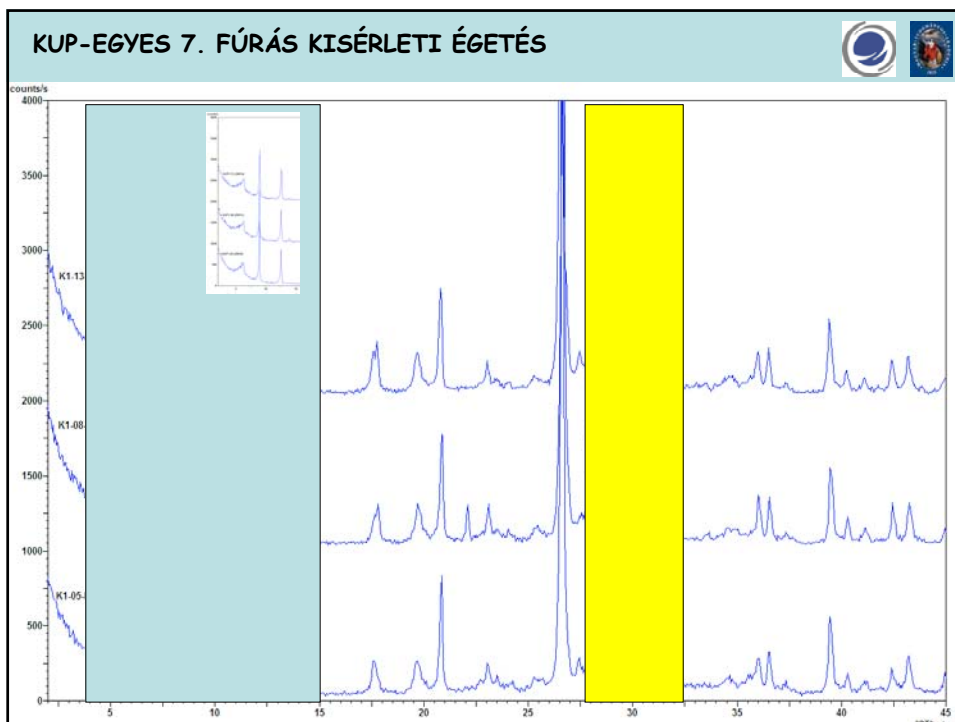
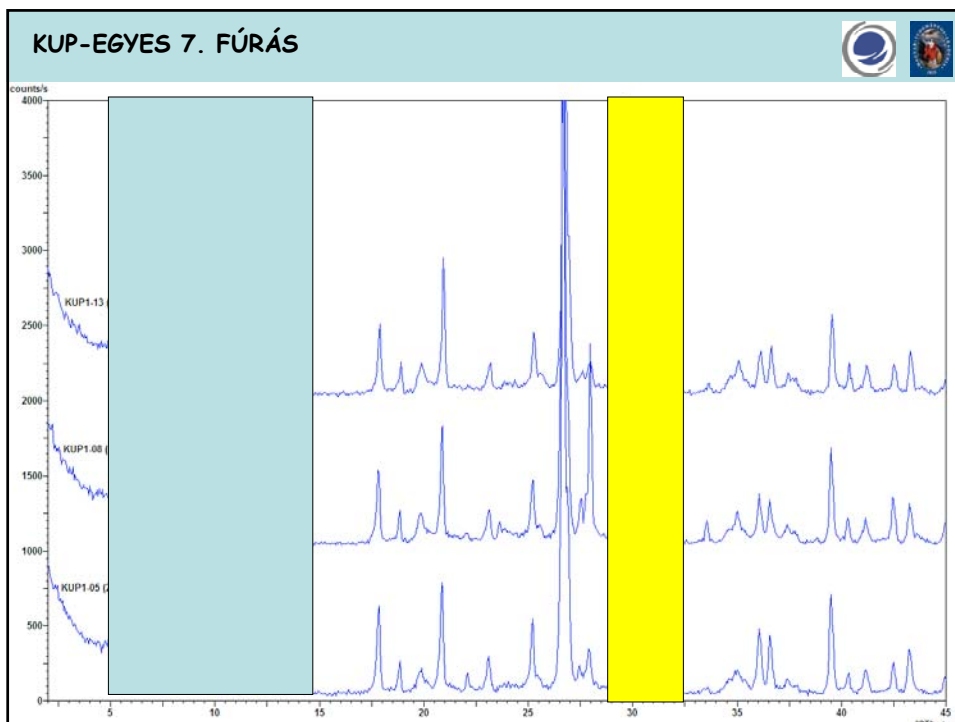
Temperature at which thermal changes occur are affected by size of crystals and duration of heating; larger crystals require higher temperature and longer time for reaction.

(B) = broad reflection.

References: (1) Hill (1955); (2) Brindley and Zussman (1957); (3) Brindley and Wan (1975); (4) Pham Thi Hang and Brindley (1973); (5) Brindley and Youell (1953); (6) Steadman and Youell (1957); (7) Brindley, Oughton and Youell (1951); (8) Brindley and Ali (1950); (9) Nathan (1970).

ER FIVE

X-RAY IDENTIFICATION PROCEDURE



## „KORLÁTOK”



roncsolásmentes ?  
reprezentatív minta igénye  
kimutatási érzékenység  
fázisok átlapoló reflexiói  
izomorf sorok kis szerkezeti  
különbsége  
különböző hatások azonos eredménye  
másodlagos folyamatok „termékei”

