

XRD KERÁMIA  
2012. november 20.  
ELTE

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

**Tóth Mária**

MTA CsFK Földtani és Geokémiai Intézet  
totyi0713@gmail.com



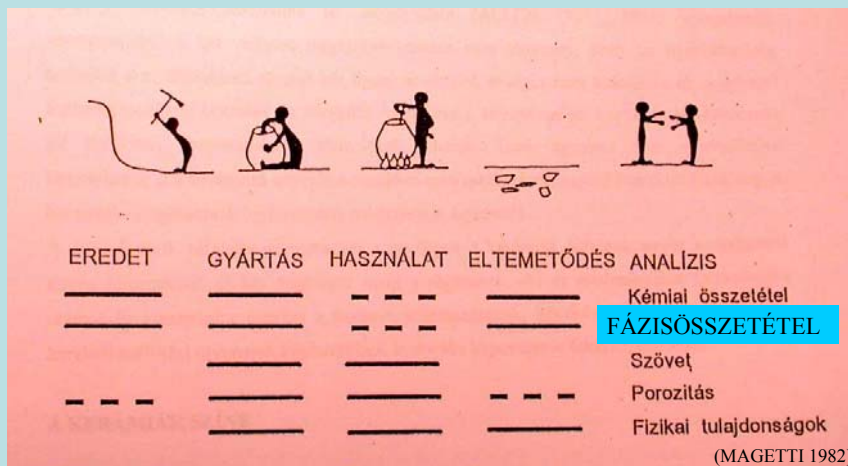
**„Őrizzük tehát,  
gyűjtsük össze emlékeinket,  
nehogy végleg elveszenek,  
s ez által is  
üresebb legyen a múlt,  
szegényebb a jelen,  
kétesebb a jövő!”**

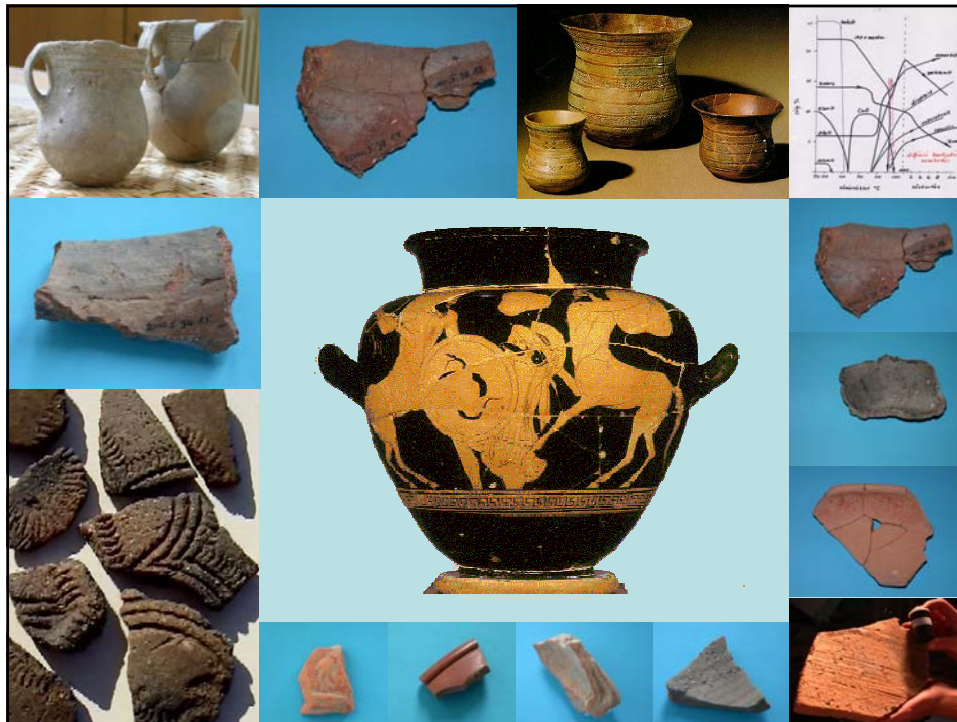
(Ipolyi Arnold: A középkori emlékszerű építészet Magyarországon. BpSz, 1862. 44-45. füzet)



„Szeresd a magad  
kis mesterségét,  
amibe beletanultál,  
és találd benne  
kedvedet...”

**Marcus Aurelius**  
Elmélkedések (IV.könyv)





## Röntgen-pordiffrakció



- anyagtudomány
- geokémia
- kémia
- biológia . . .

## Határterület

- anyagtudományi módszer  
**archeometriai alkalmazás**



## A röntgendiffrakciós képből meghatározható legfontosabb információk:

**Fázisazonosítás**

**Fázisok mennyiségi viszonyai**

**Elemi cella paraméterei**

**Elemi cellában lévő atomok elrendeződése**

**Tércsoport meghatározás**


**Reális szerkezet**

**Krisztallitok mérete (koherensen szóró domének)**

**Rendezettségi paraméterek (deformáció)**



## A modern anyagtudomány megalapozói

 **1901**



**Wilhelm Conrad Röntgen**  
1845-1920

Szűrés a röntgenvizsgálás elektronikus sugárzás.  
Röntgen vizsgálat interferencia kísérlet egy olyan rácson, aminek periódusossága a röntgen sugárzás fértelmesen hullámhosszához (10<sup>-8</sup> m) esik.



1895. November 8,



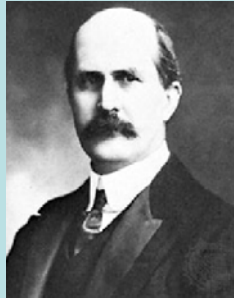
## A modern anyagtudomány megalapozói

1914

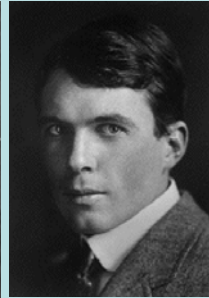
1915



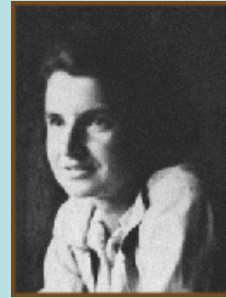
Max von Laue  
(1879-1960)



William Henry Bragg  
(1862-1942)

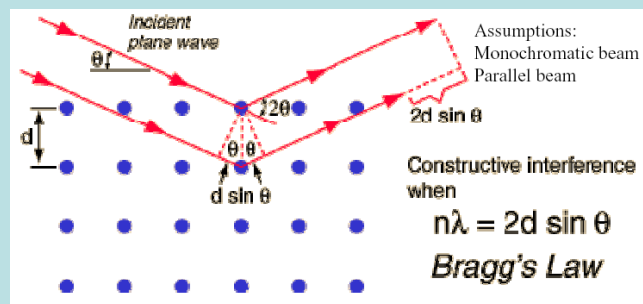


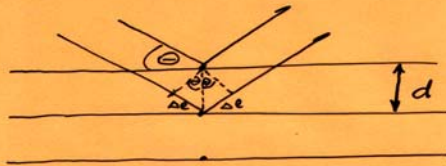
William Lawrence Bragg  
(1890-1971)



Rosalind Franklin  
(1920-1959)

## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI





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

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

BRAGG FELTÉTEL:

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

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

ERŐSÍTÉS: útkülönbség egész számú hullámhossz

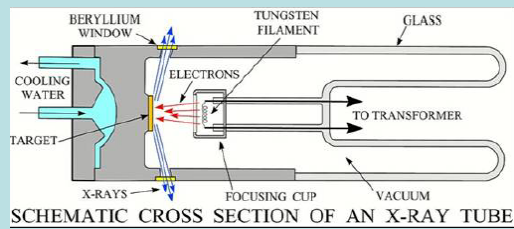
GYENGÍTÉS: „kisebb” amplitúdójú sugárzás jön létre  
 $\lambda/4$  útkülönbség kioltásokkor

KIOLTÁS: diffraktáló sugarak fáziskülönbség  
 $1/2 \lambda - n\lambda$

## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI

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

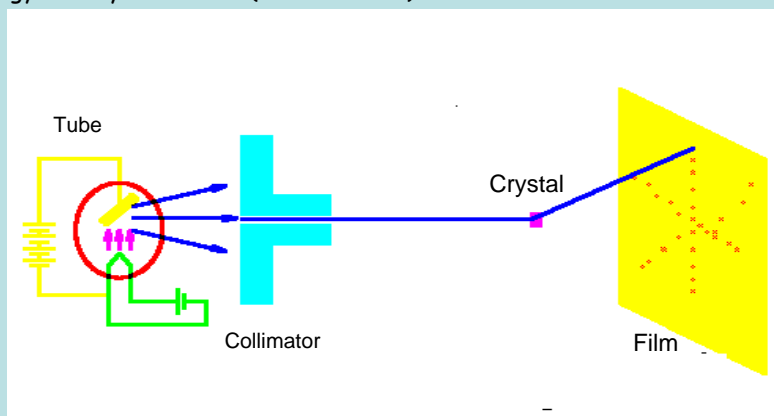
## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



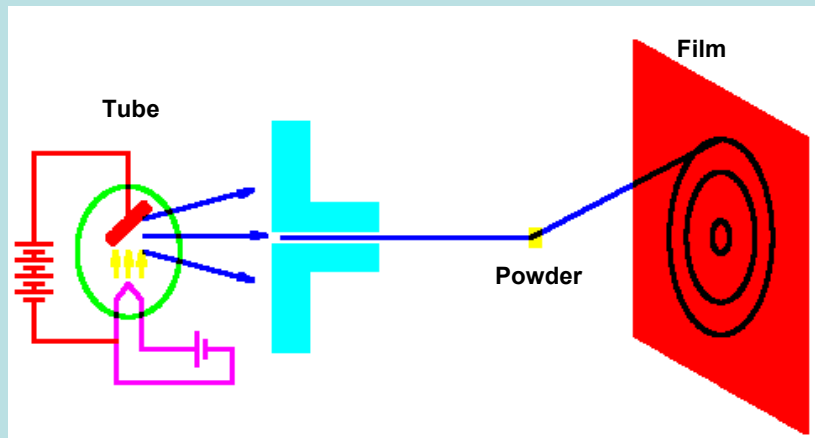
## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



### Egykristály diffrakció (Laue-kísérlet)

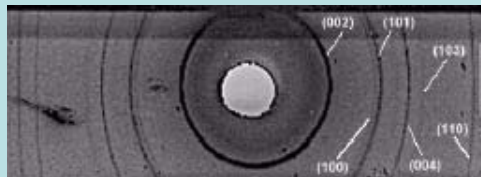
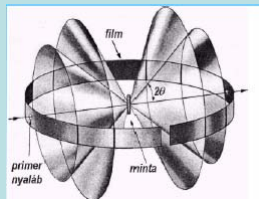


## Pordiffrakció

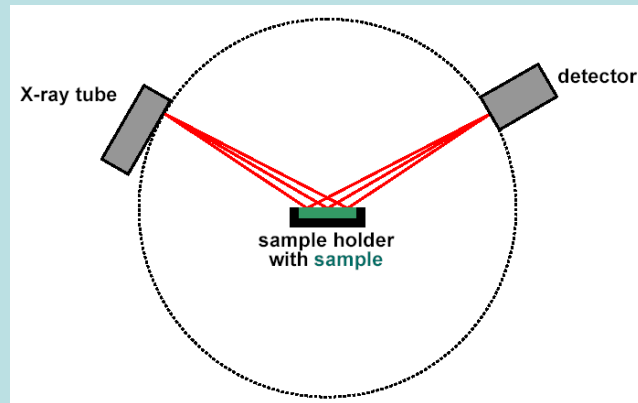


## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI

### 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.

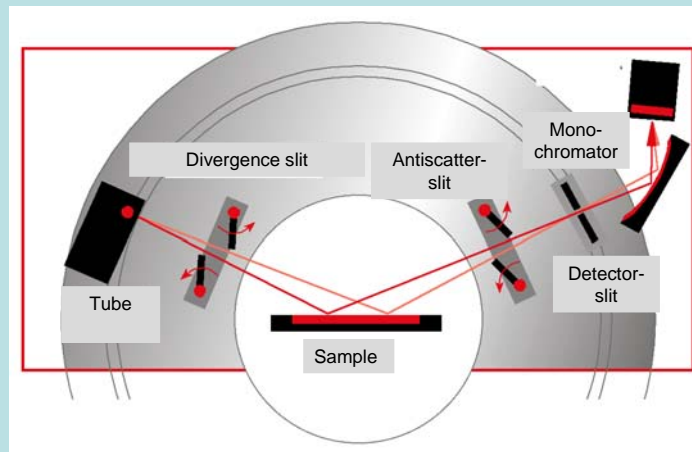


**Bragg-Brentano geometria**  
(egyszerűsített kép)

## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



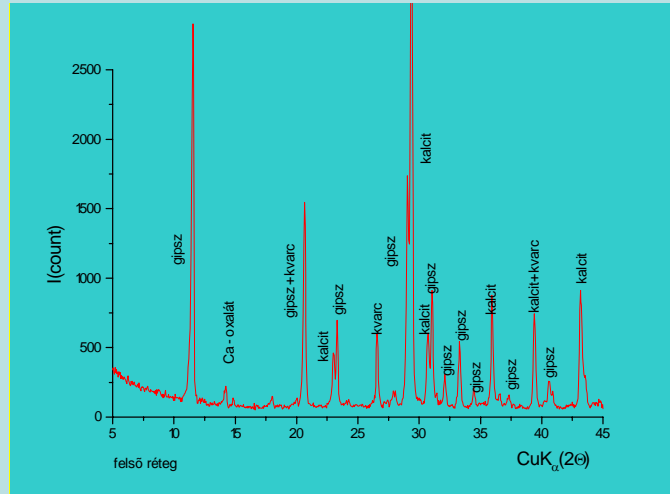
### Bragg-Brentano geometria



## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



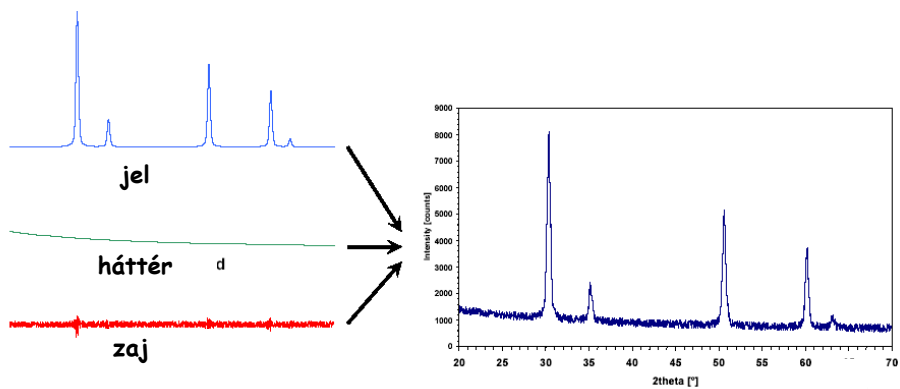
### Röntgen por diffraktogram



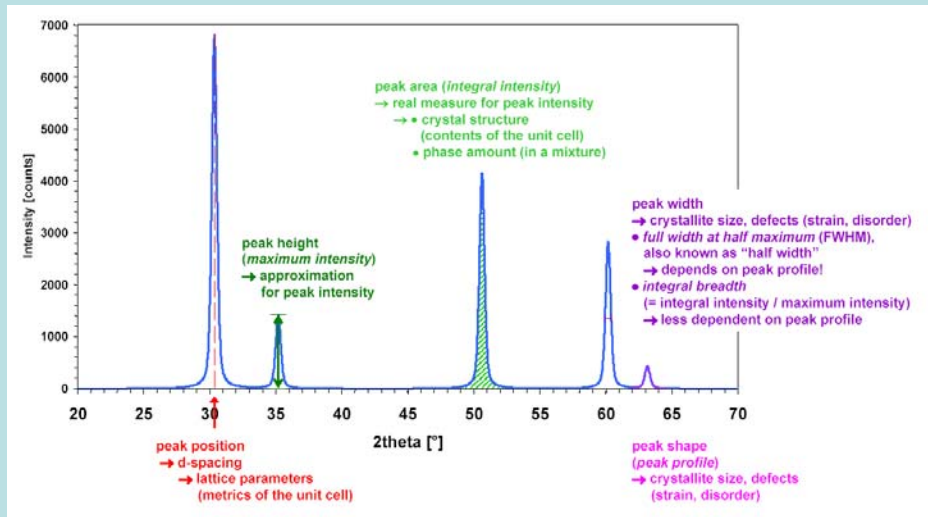
## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



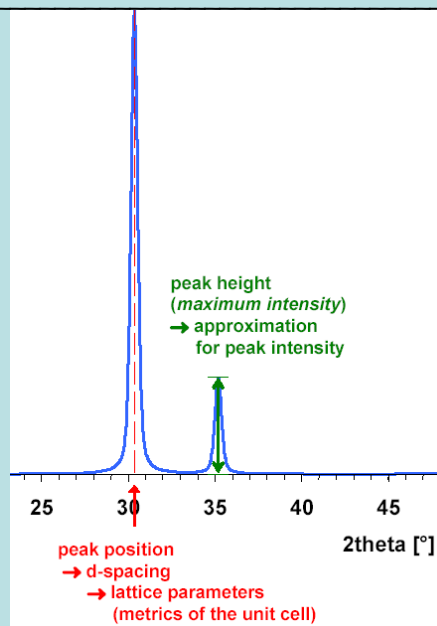
### Amiből a diffraktogram épül:



## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



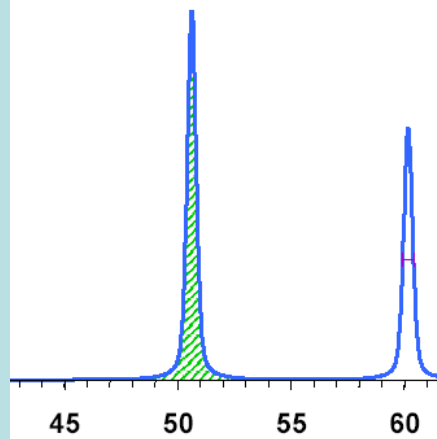
## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



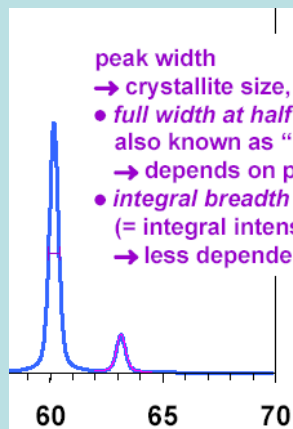
peak area (*integral intensity*)  
→ real measure for peak intensity  
→ • crystal structure  
(contents of the unit cell)  
• phase amount (in a mixture)



## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



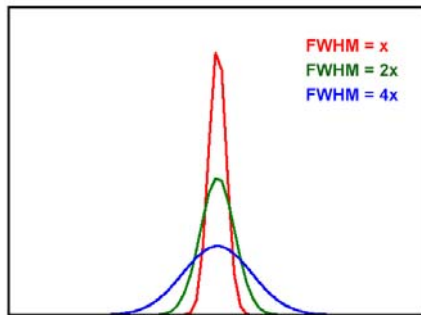
peak width  
→ crystallite size, defects (strain, disorder)  
• full width at half maximum (FWHM),  
also known as “half width”  
→ depends on peak profile!  
• integral breadth  
(= integral intensity / maximum intensity)  
→ less dependent on peak profile



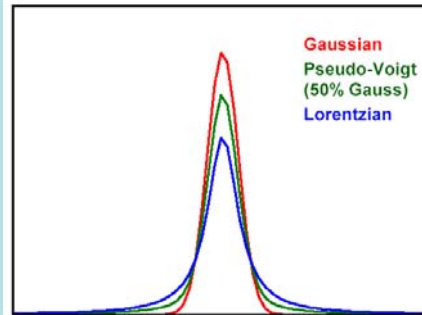
peak shape  
(peak profile)  
→ crystallite size, defects  
(strain, disorder)

1

## 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

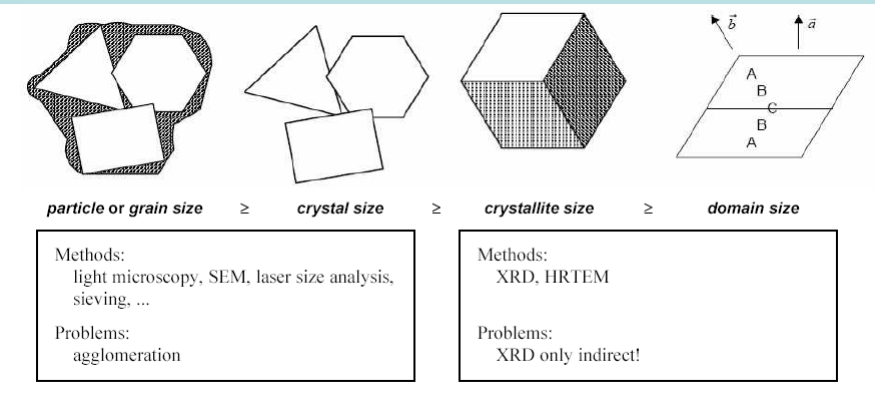


### XRD analízis

- **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 model 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!)



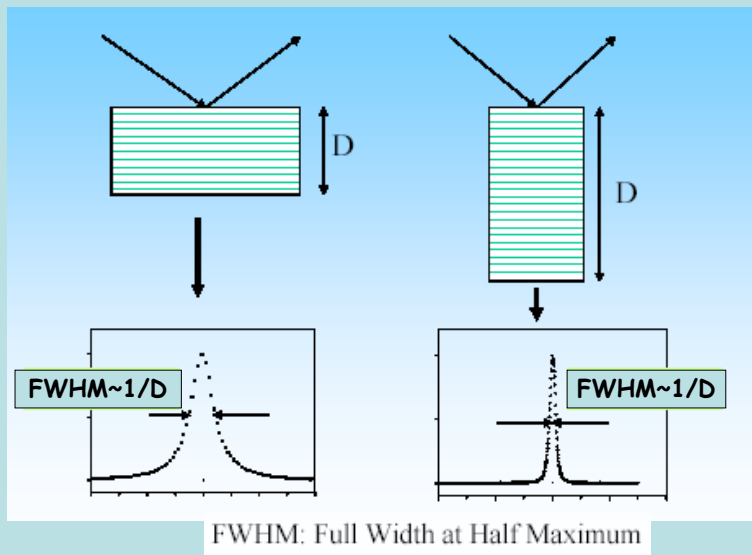
## Size/strain analízis: méret effektus



## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI

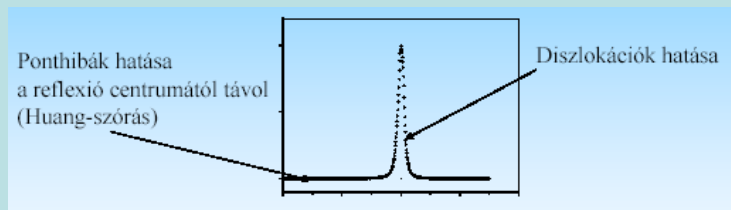


### Szemcseméret okozta kiszélesedés



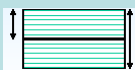


### Különböző rácshibák profil alakító hatása



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

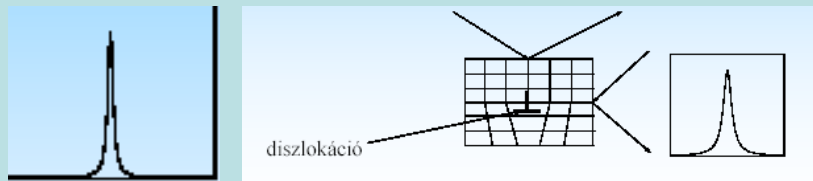
Diszlokációk:  $\epsilon \sim 1/r$  hosszútávú deformációs tér



Rétegződési hibák: szemcseméret jellegű szélesedés



### Diszlokációk okozta vonalszélesedés



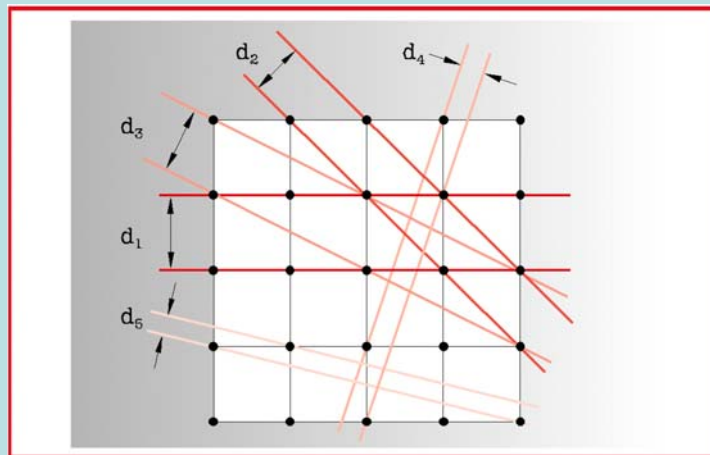
Deformációs anizotrópia: anizotróp deformációs tér



(hkl) függő anizotróp vonalszélesedés

SZERZŐ	MÓDSZER	INDEX	JELENTÉSE
KAOLINIT			
MURRAY-LYONS (1956)	XRD	relatív kaolinit rendezettség	13 kaolinit mintából standard sorozat xrd vonalak felasádása alapján sorbarendezve
MURRAY-LYONS (1960)	XRD	kaolinit rendezettség	$I(110)/I(020) = >1$ 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	$(I(\bar{1}\bar{1}0)+I(11\bar{1}))/I(1\bar{1}0) = 1-1.2$ jól rendezett $0.8-0.9$ közepesen rendezett $0.6-0.7$ rendezetlen
ILLIT			
WEAVER (1960)	XRD	„élességi arány” (sharpness ratio)	$H(10.0A)/H(10.5A)$
KÜBLER (1967, 1968)		illit „kristályosság” (IC)=largeur de Scherrer (LS)=Kübler-index (KI)	Az illit-muskovit 10Å-ös bázisreflexiójának kalibrált félértékszélesség (FWHM)
WEBER (1972)	XRD	relatív félérték-szélesség (HbreI)=Weber-index	$HbreI=Hb(001)/Hb(100)Qtz$
FLEHMIG (1973)	IR	Flehmig-index= kristályosság	EAL-O-SI/EOH
KLORIT			
ÁRKAI (1991, 2001)	XRD	Árkai index ChC(001) ChC(002)	a klorit 14-Å-ös bázisreflexiójának kalibrált félértékszélessége (FWHM) a klorit 7-Å-ös bázisreflexiójának kalibrált félértékszélessége (FWHM)

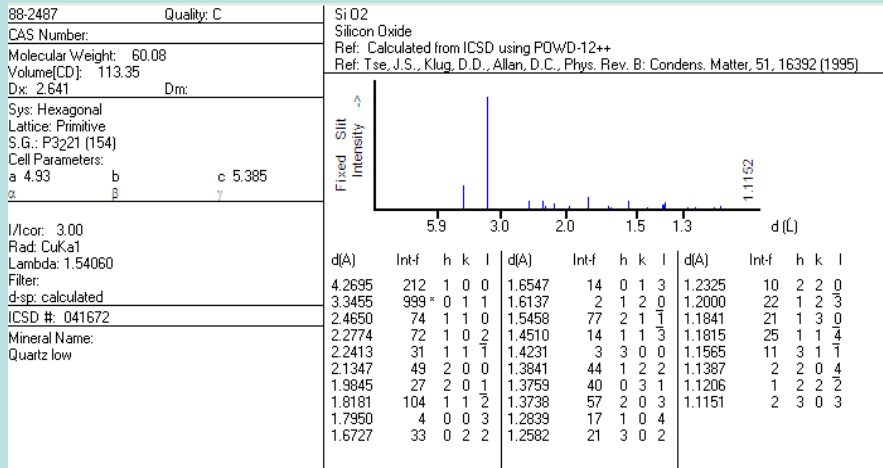
## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



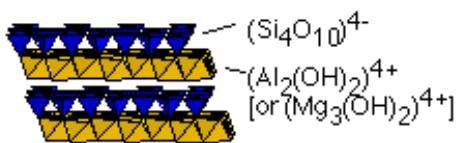
# A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



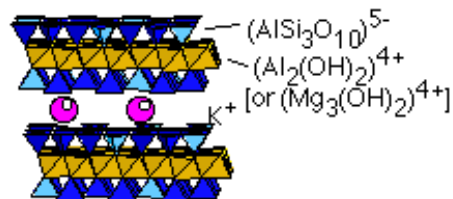
## KVARC



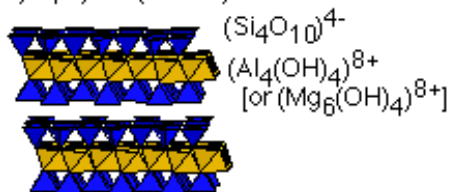
Kaolinite (or Antigorite)



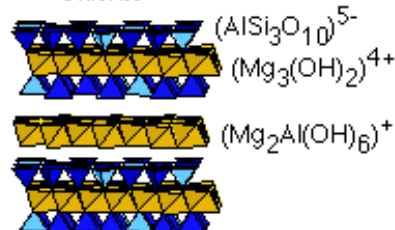
Muscovite (or Biotite)



Pyrophyllite (or Talc)



Chlorite



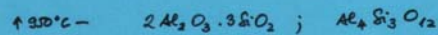
AGYARÁSVÁNYOK

- monoklin, vagy triklin alumoszilikátok
- átlagos kristályméret  $< 2 \mu$  !
- lemez, pálcák, tű alakú morfológia
- rétegekben aggregált állapotú a hővel, alig, vagy nem bírható alkotókat
- agyagszemcsékben 10, 100  $\mu$  -os csomók is.

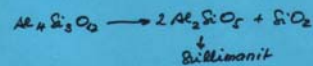
Kaolinit csoport



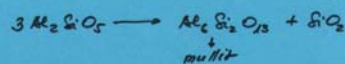
1100-1400°C  $\rightarrow$  metakaolinitből  $SiO_2$  egy rétegre  
kicdiffundál, Al, Si szívesen lép:



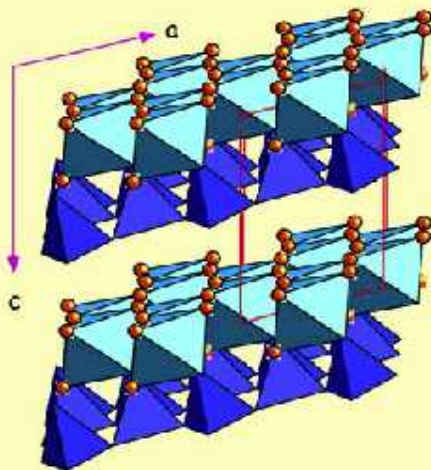
$\uparrow 1100-1200^\circ C$



$\uparrow 1200-1400$  Juntas:  $SiO_2$  diffúzió!



Kaolinite  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$



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

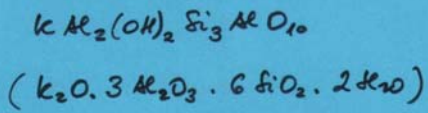
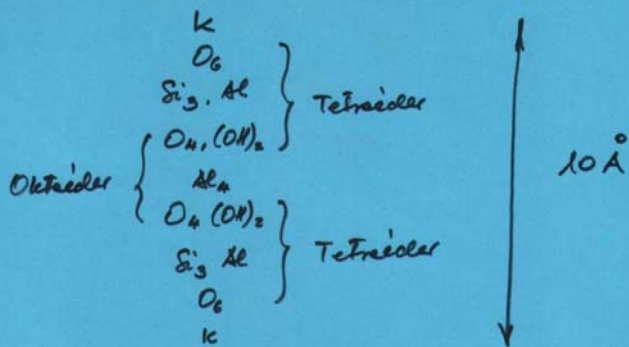
• Major alteration product of feldspars.

• Mineral of "China Clay" in Cornwall.



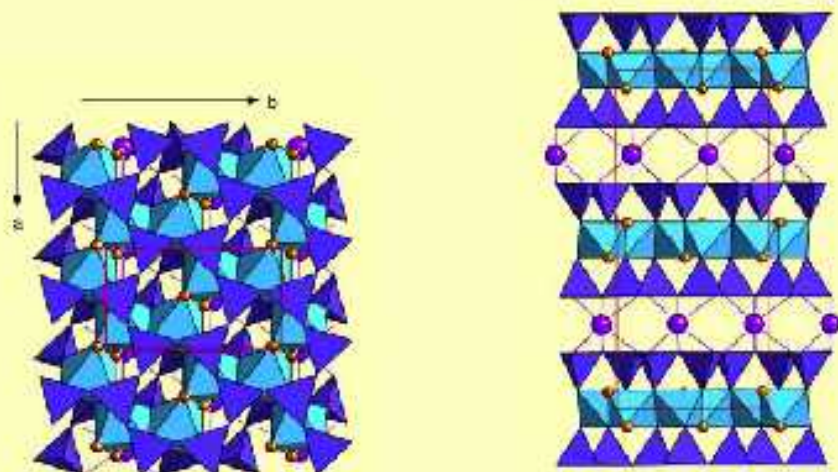
10Å FILLOSZILIKÁTOK

illit, smectit, muskovit, biotit, ... stb.



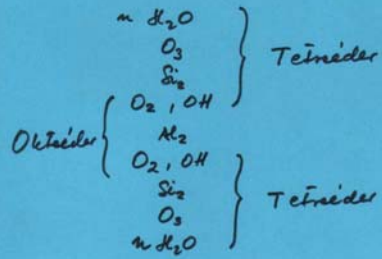
Mica Structure

Muscovite (Monoclinic)

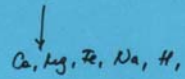
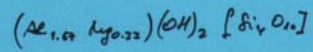
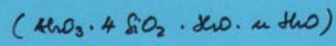
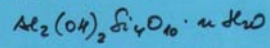




MONTMORILLONIT CSOPORT = SZHEKITEK

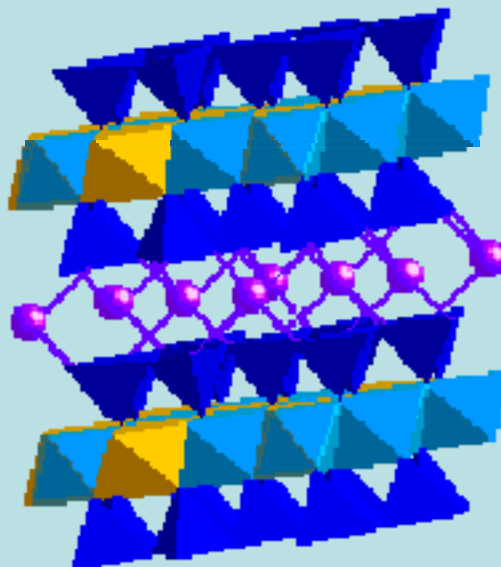


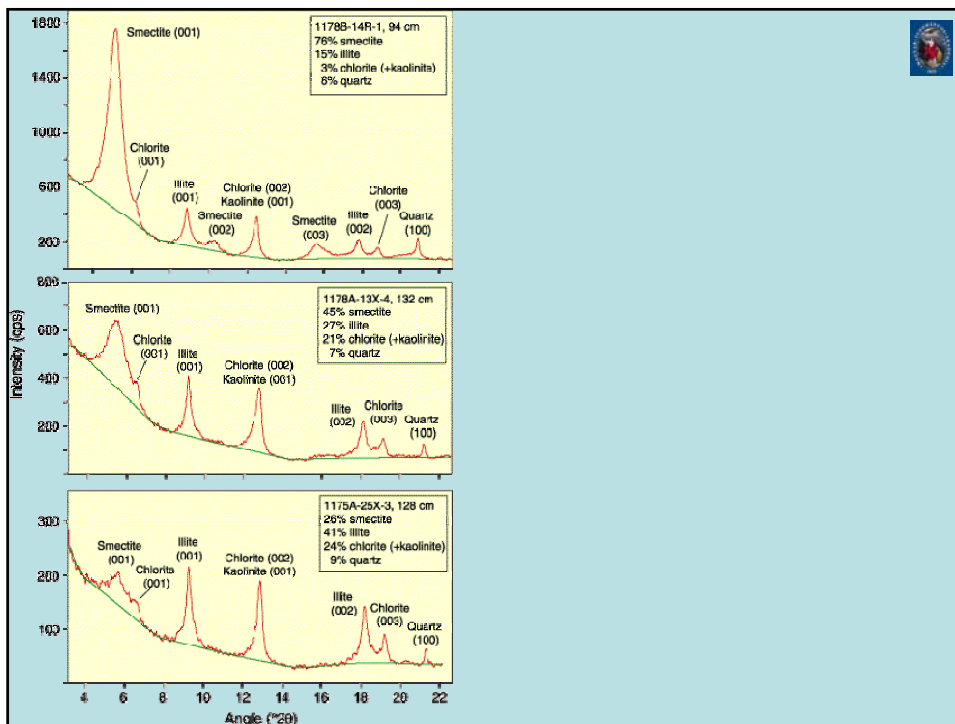
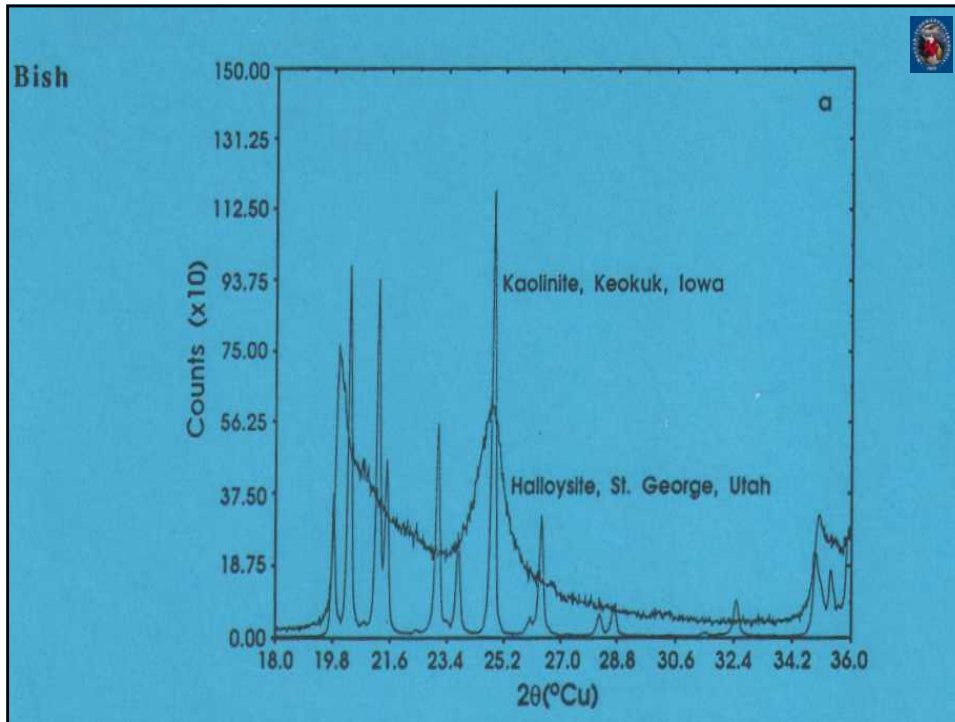
kémiái összetétel:

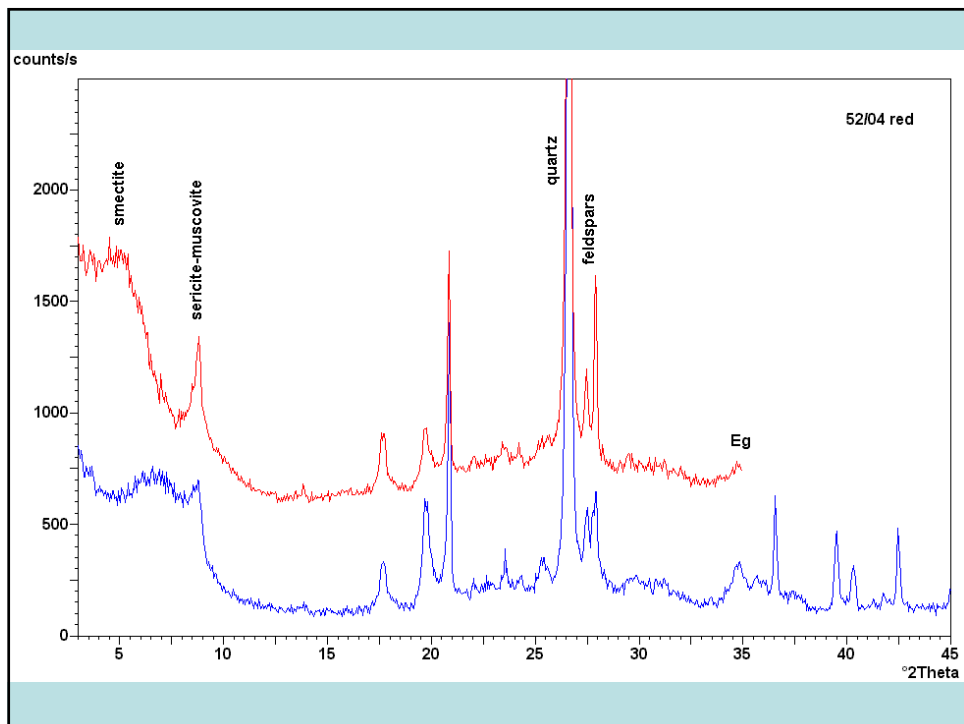
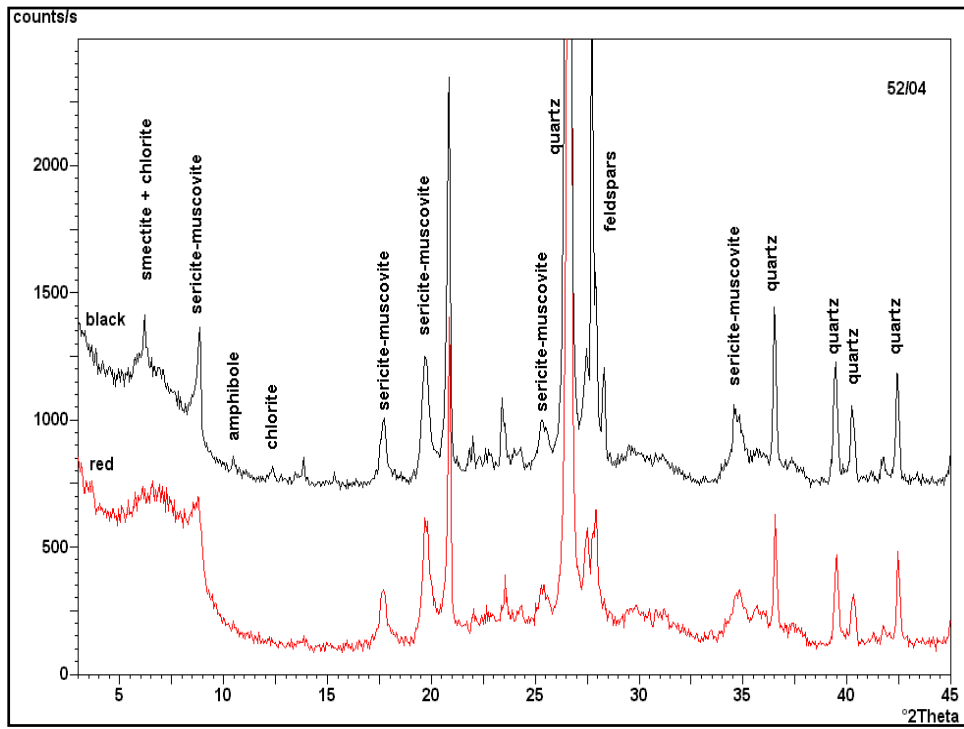


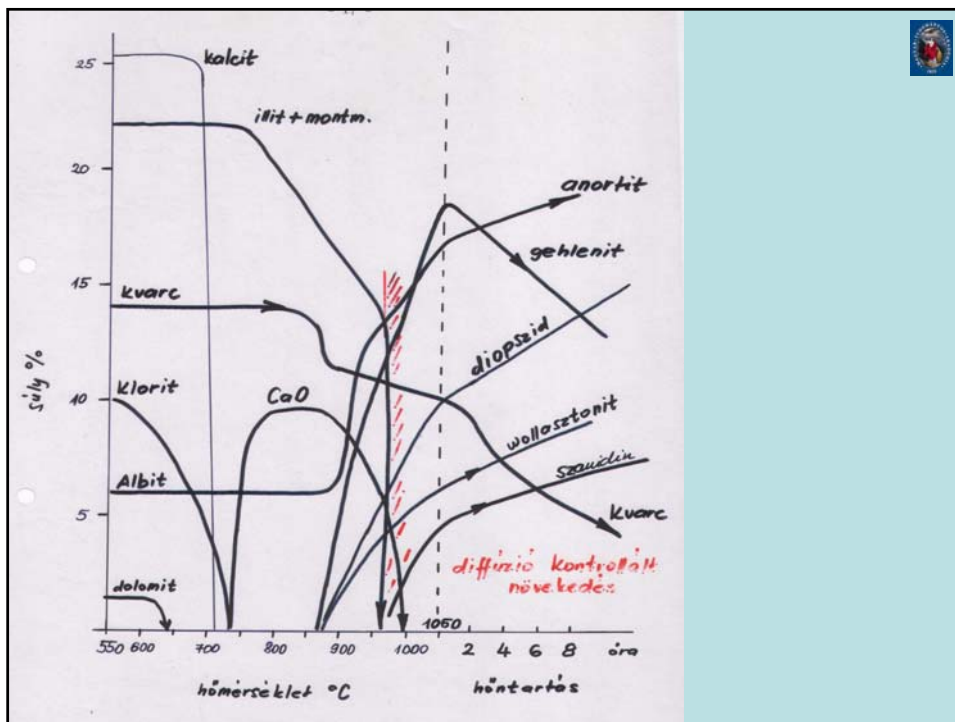
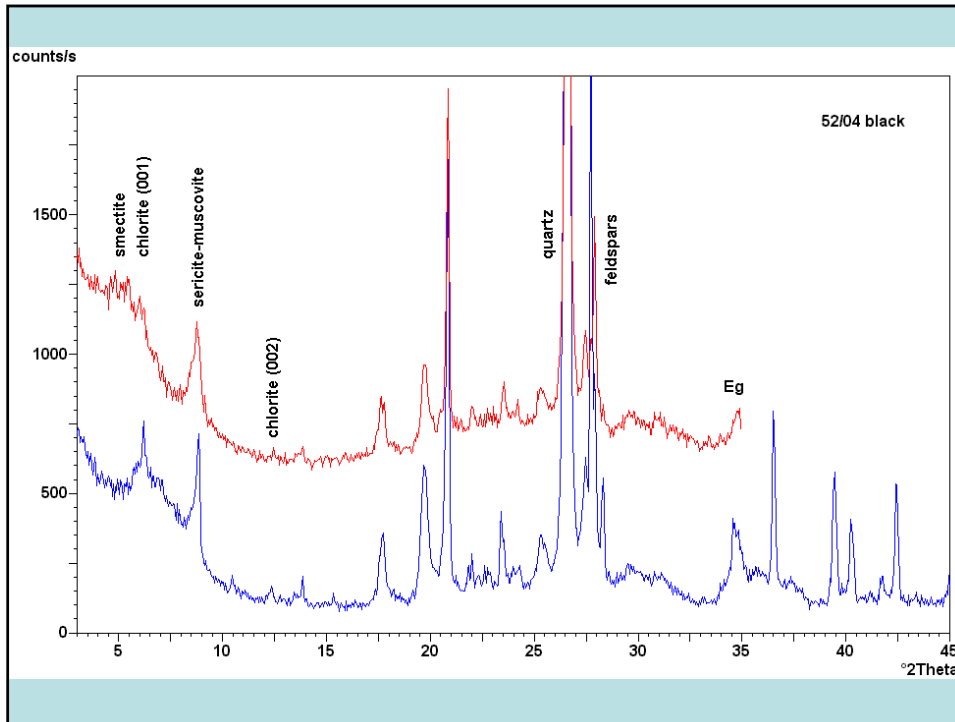
(montmorillonit, beiderrit, muskovit, sepiorit, stb.)

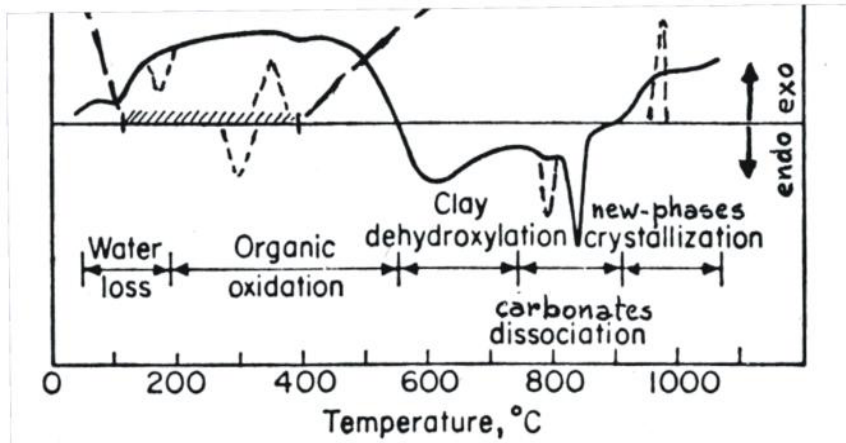
**MONTMORILLONIT**





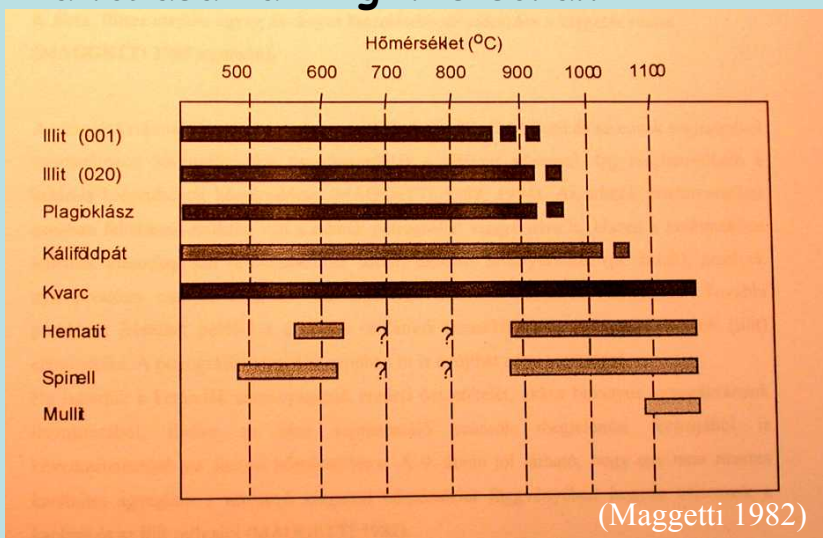






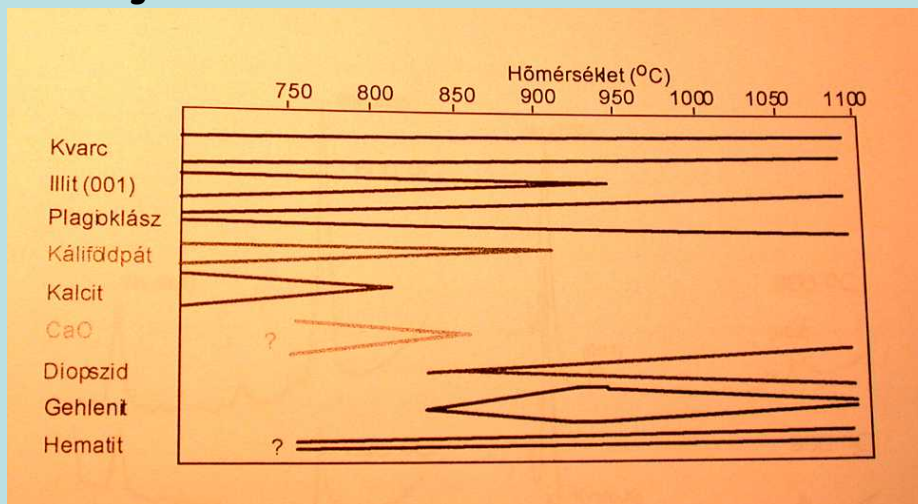
Márgás agyagok endoterm és exoterm átalakulásának szakaszai (Veniale 1990)

## Mészmentes agyag fázisösszetételének változása a kiégetés során



(Maggetti 1982)

## Meszes agyag fázisösszetételének változása a kiégetés során



(Maggetti 1982)



## A KEMENCE LÉGTERÉNEK HATÁSA

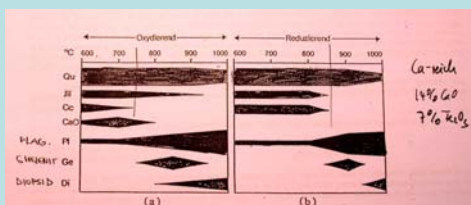


Abb. 56: Veränderung des Phasenbestandes der Probe 15 in Abhängigkeit von der Brenntemperatur

a) bei einer Sauerstoff fugazität von 0,2 atm

b) bei Sauerstoff fugazitäten gemäß dem temperaturabhängigen Boudouard'schen Gleichgewicht (stark reduzierende Bedingungen)

Meszes alapanyag

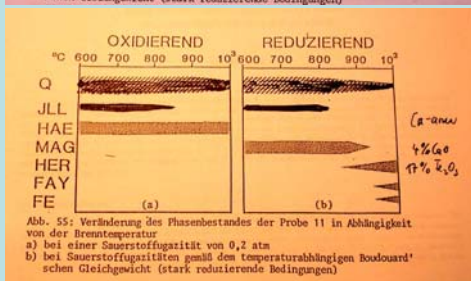


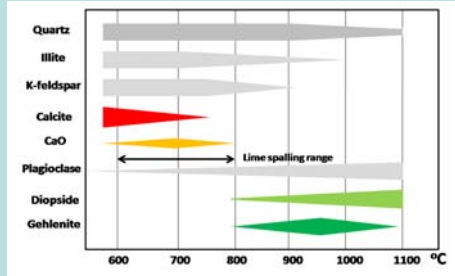
Abb. 55: Veränderung des Phasenbestandes der Probe 11 in Abhängigkeit von der Brenntemperatur

a) bei einer Sauerstoff fugazität von 0,2 atm

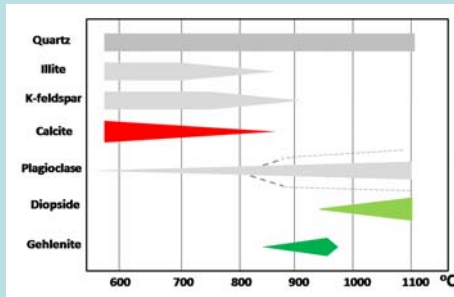
b) bei Sauerstoff fugazitäten gemäß dem temperaturabhängigen Boudouard'schen Gleichgewicht (stark reduzierende Bedingungen)

Mészmentes alapanyag

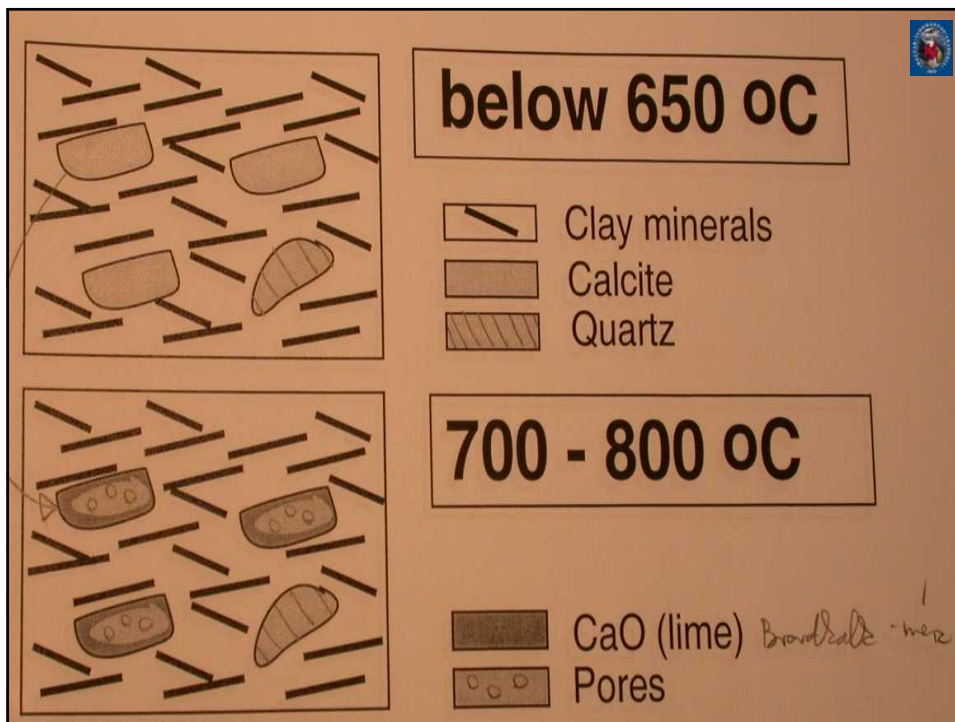


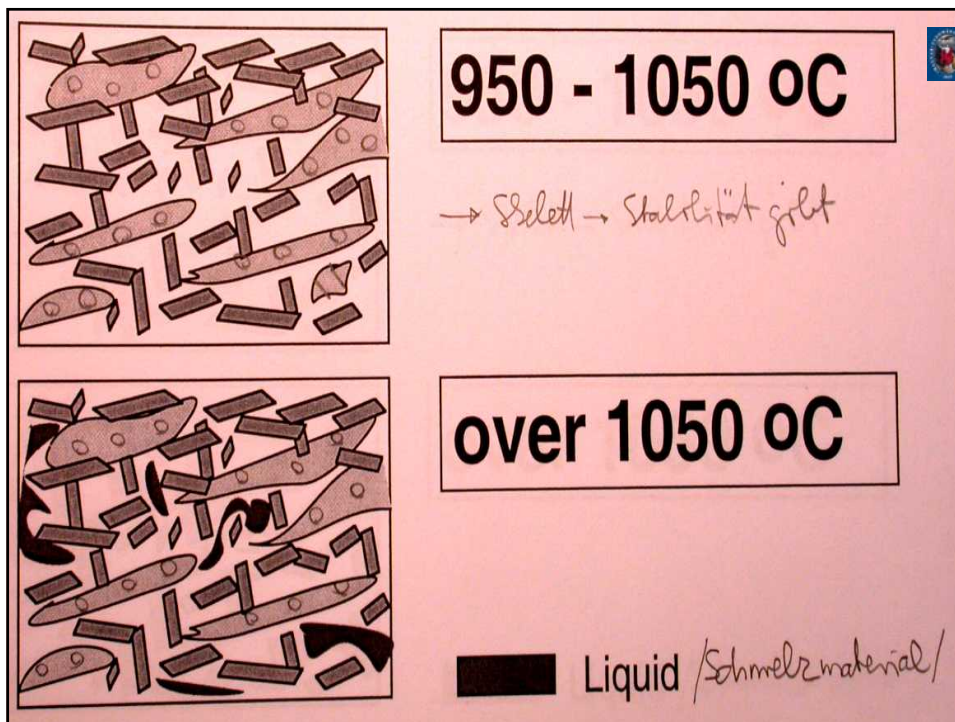
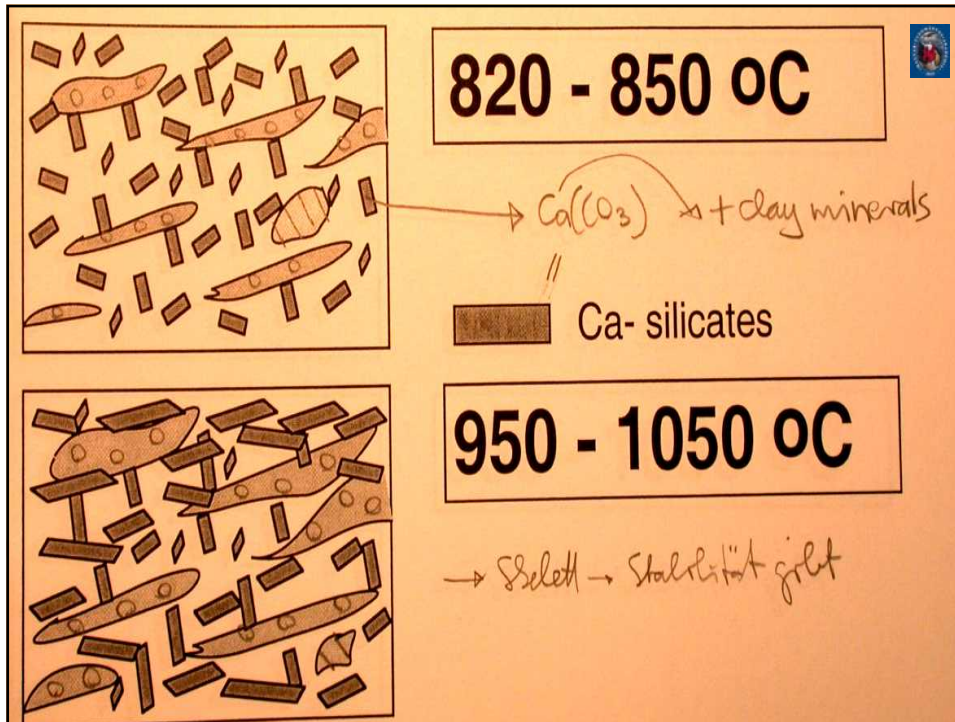


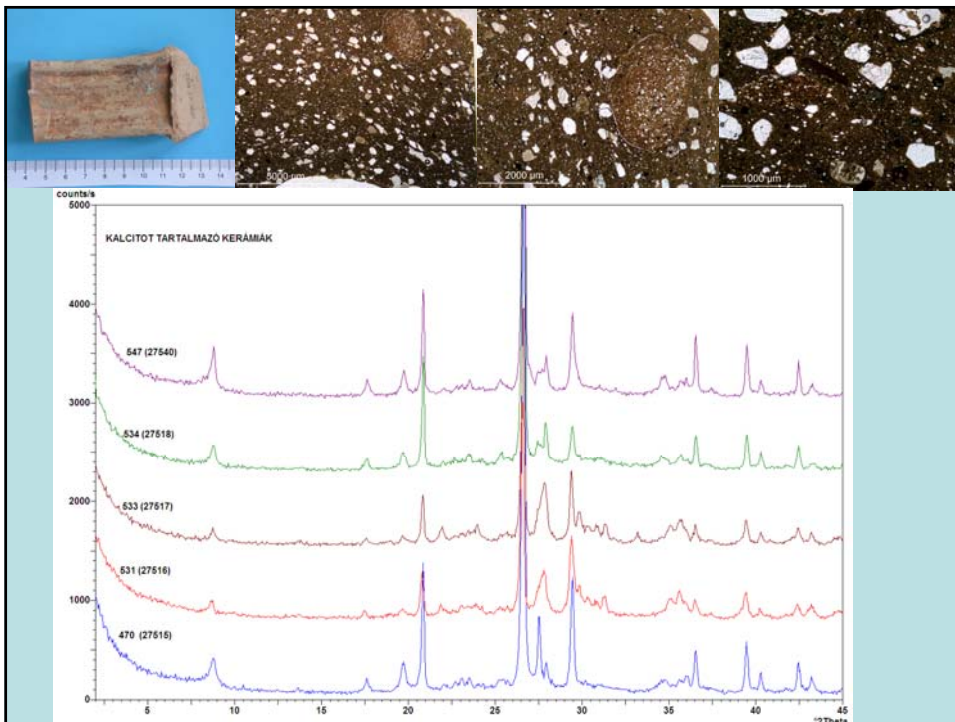
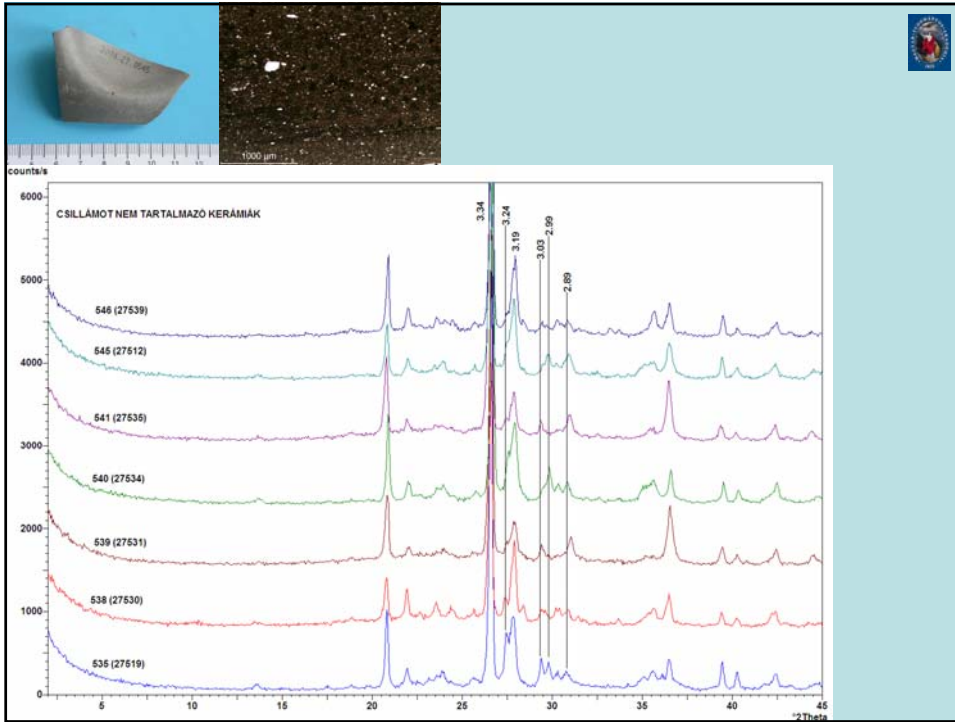
Márgás agyagból (illites)  
**oxidatív** égetés során keletkező  
 fázisok  
 (Magetti, Noll, Heimann 1976, 1984)



Márgás agyagból (illites)  
**reduktív** égetés során keletkező  
 fázisok  
 (Noll, Letsch 1979)







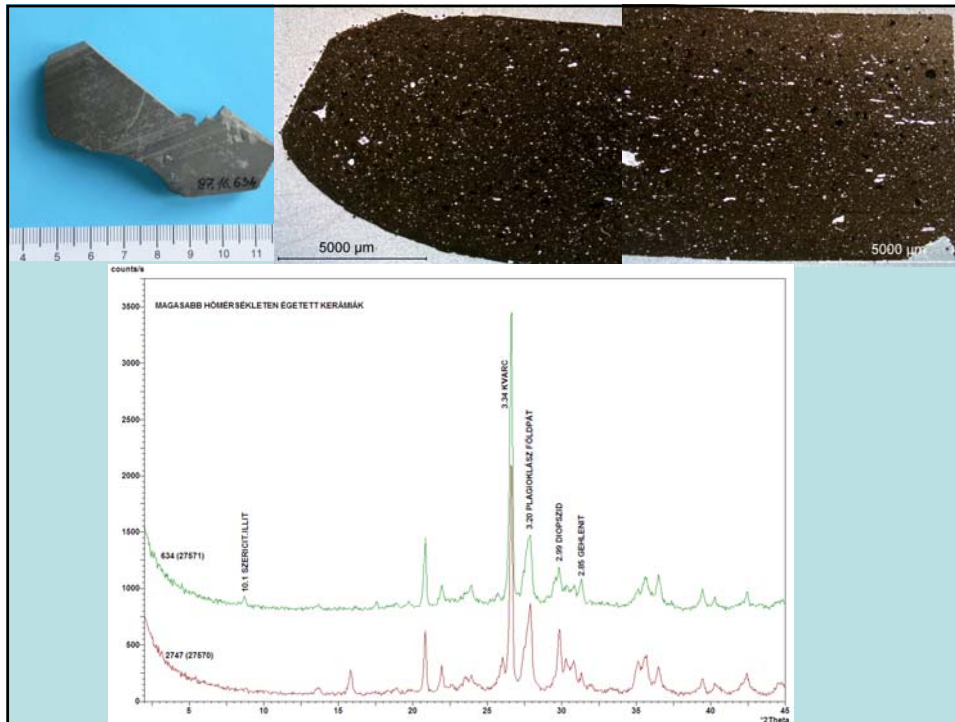
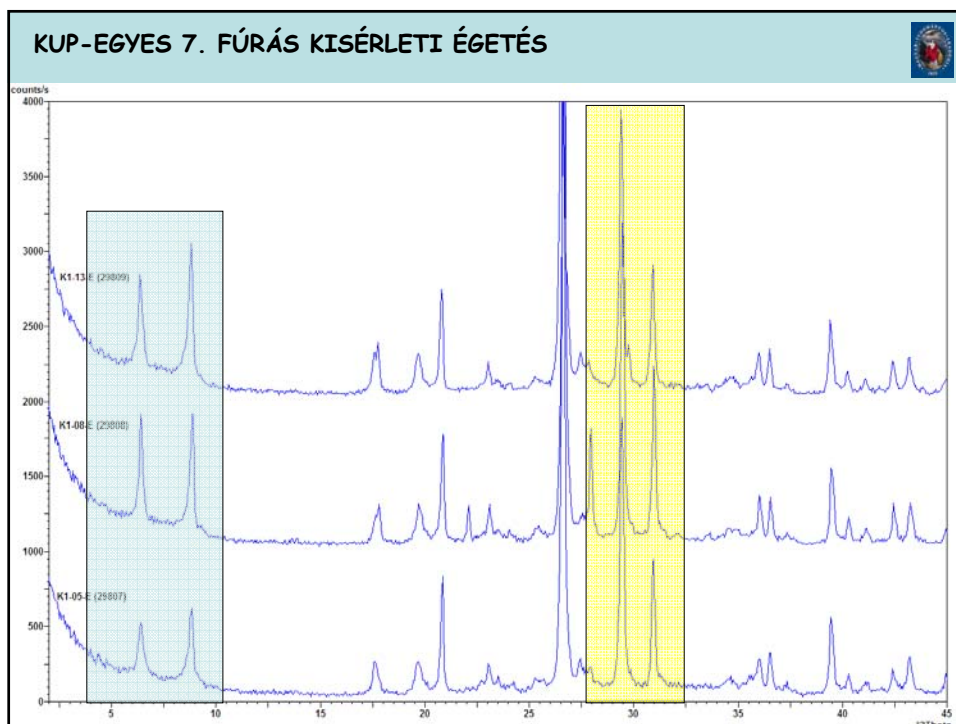
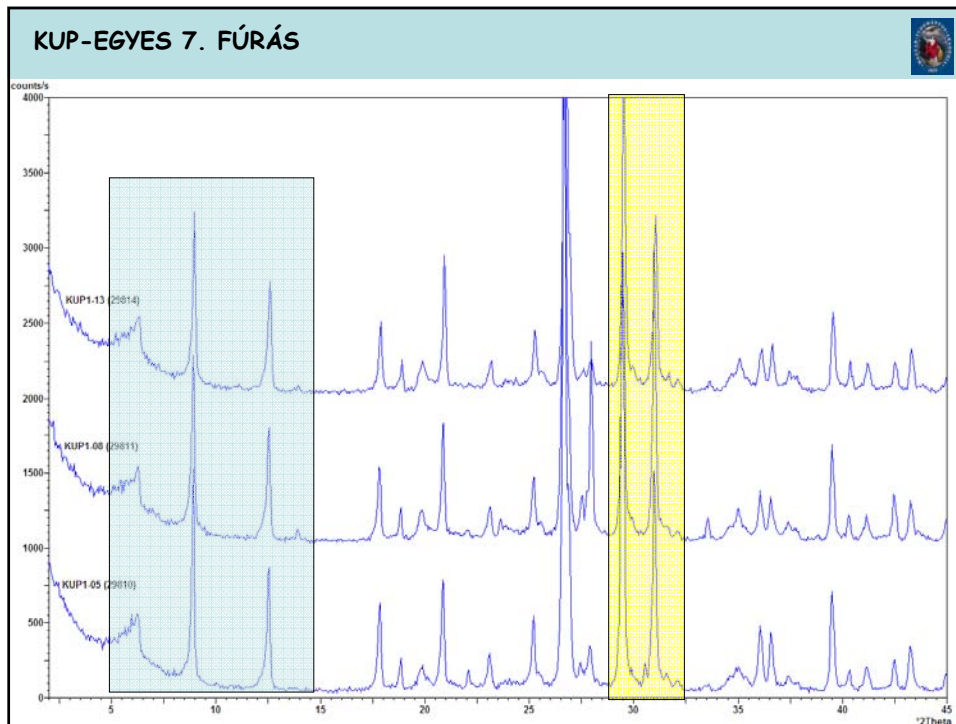


TABLE 5.8. Effect of some diagnostic treatments on spacing of first low angle reflection of clay minerals; spacings in Å are approximate

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	(1)	
Dickite	7	7	7	Disappears	550–650°C	Usually broad reflection c. 14 Å at 550–700°C		
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	(2, 3)	
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	(3, 4)	
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)	
Cronstedite	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		800–1000°C+			
Kerolite–pimelite	10 (B)	10 (B)	10 (B)		700–800°C	Transformed to enstatite 700–800°C	(4)	
Smectite, Mg, Ca	15	17	10		700–1000°C	Tricoctahedral varieties more stable in 700–1000°C range		
Smectite, Na	12.5	17	10		700–1000°C			
Vermiculite, Mg, Ca	14.5	14.5	10		700–1000°C			
Vermiculite, Na	12.5	14.5	10		700–1000°C			
Chlorite (magnesian)	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		600°C	14 Å intensity much increased 500–600°C; forms olivine at 600–700°C		
Swelling chlorite	14	16–17	14		14			
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		

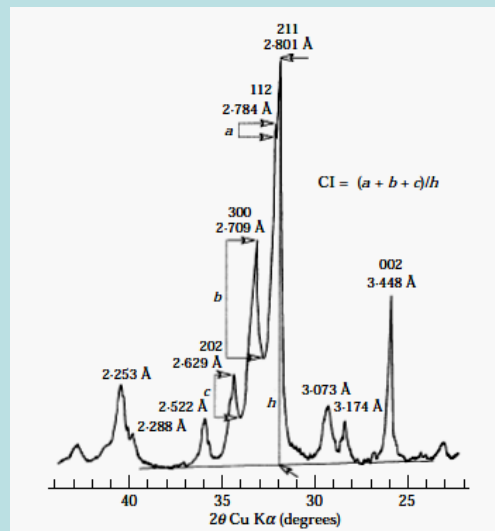
Temperature at which thermal changes occur are affected by size of crystals and duration of heating; larger crystals require higher temperature and longer time for reaction.  
 (B) = broad reflection.  
 References: (1) Hill (1955); (2) Brindley and Zussman (1957); (3) Brindley and Wan (1975); (4) Pham 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).





A Vértesszőlős I. lelőhelyről származó csonttöredékek. Sötét csontok sárga színű belsővel és fekete peremmel (Pb 65/1355/5/1 és 2 minták) és a referenciaként használt fehér csont (Pb 65/2209 minta).

## A RÖNTGEN PORDIFFRAKCIÓ ALAPJAI



$$CI = [H(202) + H(300) + H(112)] / H(211)$$



