

LUCJAN KUBICA

Instytut Metali Nieżelaznych

ZASTOSOWANIE KAMERY FOKUSACYJNEJ  
DO PROMIENI ŚCIŚLE MONOCHROMATYCZNYCH  
W RENTGENOGRAFICZNEJ IDENTYFIKACJI FAZ KRYSZTAŁICZNYCH

1. Wstęp

Metoda proszkowa DSH powszechnie stosowana w rentgenograficznej identyfikacji fazowej daje rentgenogramy z silnie zaznaczonym tłem. Czujność metody zostaje tym samym obniżona. Stosowanie takich środków zaradczych jak filtry absorpcyjne, filtry Rossa i urządzenia licznikowe są niewystarczające. Nie usuwają one bowiem zasadniczej przyczyny wywołującej tło, którą jest widmo ciągłe występujące częściowo nawet w promieniowaniu charakterystycznym.

Powyższa trudność rozwiązana została z dobrym wynikiem w kamerach fokusacyjnych do promieni ściśle monochromatycznych.

2. Zasada monochromatyzacji promieni rentgenowskich

Jeśli wiązka promieni rentgenowskich w której ilościowo przeważa seria  $K\alpha$  o długości fali  $\lambda$  pada pod kątem równym kątowemu odbłyску na płaską powierzchnię płytki monokrystalicznej, wtedy ugięciu ulegną jedynie promienie spełniające równanie Bragga.

Promienie dla których zajdzie interferencja posiadać będą długości fal równe:  $\lambda, \lambda/2, \lambda/3$  itd. Wiązka ugięta zawierać więc będzie linie serii  $K\alpha(\lambda)$ , oraz niewielką część widma ciągłego w postaci składowych harmonicznych ( $\lambda/2, \lambda/3$ ). Intensywność względna składowych harmonicznych przepuszczalnych przez kryształ - monochromator jest jednak bardzo niska - rzędu kilku tysięcznych.

Istotą monochromacji jest więc selektywne ugięcie wiązki promieni rentgenowskich, w wyniku czego otrzymuje się promieniowanie ściśle monochromatyczne  $K\alpha$ .



Początkowo stosowane monochromatory płaskie cechowała niska zdolność odbijania i znaczne przedłużenie czasu ekspozycji w porównaniu z promieniowaniem niefiltrowanym. Tłumaczy się to tym, że wskutek rozbieżności wiązki pierwotnej wychodzącej z lampy rentgenowskiej tylko część promieni spełnia warunki wpływające z równania Bragga.

W celu uzyskania większej wydajności świetlnej zastosowano monochromatory ogniskujące promienie rentgenowskie w jednym punkcie. Monochromatory takie wykonane są w postaci cienkich płytek wyciętych z bloku monokrystalicznego równoległe do płaszczyzn sieciowych o dużej zdolności odbijającej. Obie strony płytki wyszlifowane są w kształcie powierzchni cylindrycznej, której tworzące są równoległe do wymienionych płaszczyzn sieciowych (rys.1a). Płytkę, a wraz z nią płaszczyzny sieciowe zostają dodatkowo sprężyste wygięte również według powierzchni cylindrycznej. W wyniku promień krzywizny płaszczyzn sieciowych jest dwukrotnie większy od promienia zewnętrznej powierzchni płytki (rys.1b). Jeżeli źródło promieni rentgenowskich położone jest na przedłużeniu cylindrycznej powierzchni wygiętego monochromatora, wtedy wszystkie promienie spotykają płaszczyzny sieciowe pod jednakowym kątem odbłyску. Promienie ugięte z długością fali  $\lambda$  spotykają się dokładnie w punkcie ogniskowym.

Dla uzyskania możliwie dużej rozdzielczości linii interferencyjnych na rentgenogramie, należało maksymalnie odsunąć ognisko promieni zmonochromatyzowanych od monochromatora, a równocześnie przybliżyć monochromator do ogniska lampy. Oznacza to, że symetryczny schemat przebiegu promieni rentgenowskich (rys.2a) należało zastąpić przebiegiem asymetrycznym (rys.2b). Powyższe uzyskano wycinając płytkę krystaliczną w ten sposób, aby odbijające płaszczyzny sieciowe tworzyły z jej powierzchnią zewnętrzną kąt mniejszy od kąta odbłyску.

### 3. Konstrukcja fokusacyjnej kamery do promieni ściśle monochromatycznych

Wiązka promieni rentgenowskich opuszczająca monochromator posiada nie tylko ściśle określoną długość fali, lecz również określony kształt geometryczny. Jest zbieżna (ok.  $2^\circ$ ), a obrazem jej w punkcie fokusacji jest odcinek równoległy do tworzących cylindrycznie wygiętej płytki. Wykorzystanie promieni monochromatycznych w kamerach rentgenowskich normalnych konstrukcji (np. w kamerze DSH) jest możliwe tylko



częściowo. Z tego względu stosowane są kamery konstrukcji specjalnej.

Najczęściej stosowaną kamerą fokusacyjną do promieni zmonochromatyzowanych jest kamera typu Guinier. Zasadnicze elementy składowe kamery to uchwyt monochromatora, uchwyt próbki, oraz kasetka fotograficzna. Konstrukcja kamery gwarantuje, że źródło promieni, cylindrycznie wygięty monochromator oraz ognisko zmonochromatyzowanej wiązki leżą na wspólnej płaszczyźnie poziomej i znajdują się na okręgu fokusacji (rys.3). Ponadto film w kasecie fotograficznej ułożony jest w ten sposób, aby fokusacja promieni ugiętych na próbce zachodziła na jego powierzchni.

Próbka badana sporządzona z folii lub cienkiej błony o niskiej absorpcji promieni rentgenowskich umieszczona jest pomiędzy monochromatorem a kasetą. Zasadnicze elementy kamery umocowane są przesuwnie co jest koniecznym do jej właściwej regulacji.

Modyfikacja kamery Guinier dokonana przez De Wolffa polegająca na podwyższeniu wysokości płytki monochromatora pozwala na jednoczesne otrzymywanie rentgenogramów 4 różnych próbek. Nadanie próbce ruchu posuwisto-zwrotnego zmniejsza natomiast nieciągłość linii dyfrakcyjnych. Dalsze polepszenie warunków fokusacji w porównaniu do monochromatorów cylindrycznych uzyskuje się w drodze stosowania monochromatorów toroidalnych.

#### 4. Przydatność kamery

Przebieg promieni rentgenowskich w kamerze typu Guinier powoduje, że wiązka opuszczająca monochromator posiada szereg cech wpływających korzystnie na otrzymywane rentgenogramy. Przede wszystkim promieniowanie jest ściśle monochromatyczne, o długości fali odpowiadającej serii  $K\alpha$ . Ponadto w wyniku fokusacji jest ono silne i skoncentrowane na bardzo wąskim odcinku rzędu 0,1 mm. Monochromatyczność wiązki oraz możliwość pracy w warunkach próżni powodują, że rentgenogramy są praktycznie zupełnie pozbawione tła. W wyniku zawierają więcej słabych linii niż rentgenogramy proszkowe, w tym również linie o kącie odbłyску do ok.  $2^{\circ}$ .

Wymienione zalety powodują, że metoda pozwala na rozwiązywanie zagadnień nierozwiązalnych klasycznymi metodami. Chodzi tu głównie o niektóre zagadnienia związane z identyfikacją skomplikowanych faz krystalicznych, oraz wykrywanie domieszek występujących w nieznaczących ilościach.



Metoda nie jest pozbawiona wad. Do najpoważniejszych należą: złożona i czasochłonna regulacja kamery, oraz konieczność stosowania próbki badanej w postaci proszku lub folii.

##### 5. Zastosowanie kamery fokusacyjnej do identyfikacji glinokrzemianów

W trakcie wykonywania w IMN pracy badawczej na temat genyzy iłów witriolowych zachodziła konieczność przeprowadzenia rentgenograficznej identyfikacji glinokrzemianów. Początkowo identyfikację przeprowadzano w kamerze proszkowej DSH. Jednoskośny układ krystalograficzny krzemianów glinu i mała zawartość identyfikowanych składników w badanych próbkach sprawiała jednak, że na rentgenogramach z silnym tłem obok linii o dużej intensywności występowały linie bardzo słabe. Duże podobieństwo budowy krystalograficznej krzemianów glinu było powodem częstego nakładania się sąsiednich linii. W wyniku tego na rentgenogramach występowały linie bardzo szerokie. Ponadto niemożliwość uzyskania linii niskokątowych ( $\psi < 4^\circ$ ) charakterystycznych dla identyfikowanych składników sprawiało, że otrzymywane wyniki identyfikacji były częstokroć niejednoznaczne.

Ze względu na wymienione niedomagania rentgenogramów proszkowych identyfikację przeprowadzono w kamerze fokusacyjnej do promieni ściśle monochromatycznych konstrukcji De Wolff. Kamera ta zaopatrzona w komplet monochromatorów kwarcowych, oraz w kasetę fotograficzną z możliwością stosowania próżni pozwala rejestrować linie z kątami odbłyску od  $2^\circ$  -  $25^\circ$ .

Identyfikację przeprowadzono głównie pod kątem określenia zawartości minerałów z grupy hydromik (illit, muskowit), oraz z grupy montmorylonitu. Próbki wzbogacone w wymienione minerały pochodziły z frakcji podziarnowych iłów witriolowych.

Pomimo znacznego podobieństwa, rentgenogramy badanych minerałów posiadają szereg cech charakterystycznych zarówno dla całej grupy krystalograficznej, jak i dla poszczególnych jej składników. Tak więc identyfikację grupy hydromik przeprowadzono według wspólnych linii o wskaźnikach typu (001), dla których pierwsza wartość odległości międzypłaszczyznowych wynosi ok. 10 KX. Poszczególne zaś minerały tej grupy, a więc illit i muskowit identyfikowano według linii z zakresu 4,4-2,6 KX. Zakres ten obejmuje linie o indeksach typu (021) i (111) o bardzo niskiej intensywności.



Dla montmorylonitów wartości odległości międzypłaszczyznowych typu (001) poszczególnych minerałów są zmienne w zależności od ich uwodnienia. Z tego względu są one mało przydatne do identyfikacji. Grupę tę cechuje natomiast obecność linii typu (hk0), które dla poszczególnych jej minerałów różnią się tylko nieznacznie intensywnością i wartością d. Na podstawie linii tego typu przeprowadzano identyfikację montmorylonitu.

Identyfikację prowadzono z dobrym wynikiem zarówno na próbkach minerałów czystych jak również będących mieszaniną krzemianów glinu, węglanów, oraz kwarcu. W tablicy 1 przedstawiono dla przykładu wyniki identyfikacji próbki będącej mieszaniną illitu, muskowitu, oraz montmorylonitu.

Rys.4 przedstawia natomiast rentgenogramy illitu, mieszaniny muskowitu z kalcytem oraz czystego kwarcu. Rentgenogramy te cechuje występowanie szeregu bardzo słabych linii trudnych do otrzymania w kamerze proszkowej. Ponadto linie są ostre wskutek czego zjawisko nakładania się występuje rzadziej. W sumie identyfikacja krzemianów glinu w kamerze fokusacyjnej przebiega znacznie szybciej niż w kamerze proszkowej, a otrzymane wyniki są bardziej ścisłe.

Kamera Guinier może być również stosowana do identyfikacji faz i związków międzymetalicznych. Dla tych celów koniecznym jest jednak stosowanie replik ekstrakcyjnych.

Tablica 1

Wyniki identyfikacji próbki będącej mieszaniną illitu, muskowitu oraz montmorylonitu

Illit			Muskowit			Montmorylonit		
hkl	d	I	hkl	d	I	hkl	d	I
1	2	3	4	5	6	7	8	9
						110	4,60	silna
							4,42	średnia
110	4,45	b.silna	110	4,49	silna			
111	4,28	słaba	111	4,29	słaba			
022	4,10	słaba	022	4,11	słaba			
			112	3,95	b.słaba			
11 $\bar{3}$	3,87	średnia	11 $\bar{3}$	3,87	średnia			



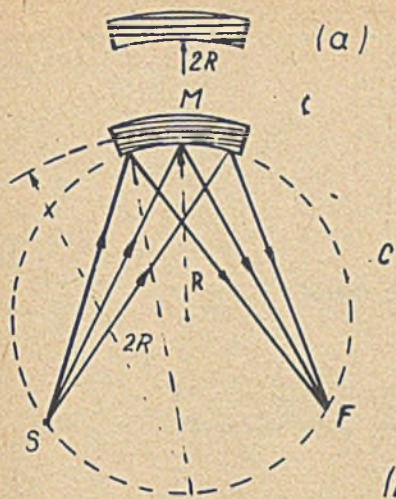
c.d. tablicy 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
023	3,7	b.słaba	023	3,72	średnia			
113	3,64	słaba	113	3,5	średnia			
114	3,4	b.słaba	114	3,47	średnia			
006	3,35	b.silna	006	3,32	b.silna			
124	3,2	b.słaba	124	3,20	średnia			
			115	3,10	b.słaba		0,03	słaba
025	2,98	średnia	298	2,98	średnia			
115	2,85	średnia	115	2,86				
			116	2,78	średnia			
			026	2,68	słaba			
						130	2,64	słaba

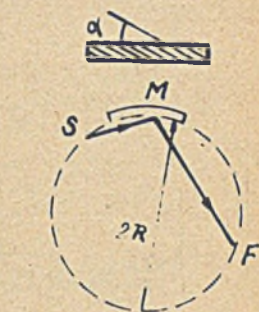
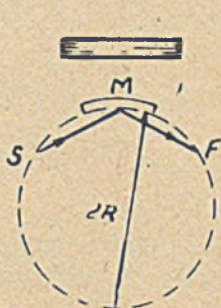
## LITERATURA

- [1] A.Guinier - Theorie et technique de la radiocristallographie. Paryż 1956.
- [2] R.E.Grim - Clay mineralogy. Nowy Jork 1953.
- [3] L.Zawiślak - Opracowanie charakterystyki mineralogicznej i fizyko-chemicznej iłów ze złóż Zn-Pb. IMN - sprawozdanie Nr 772/61.





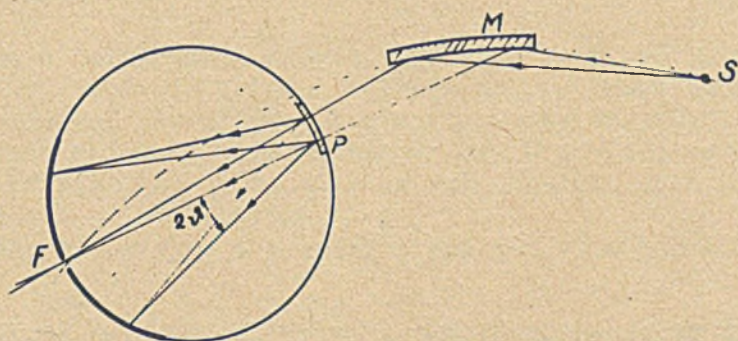
(a)



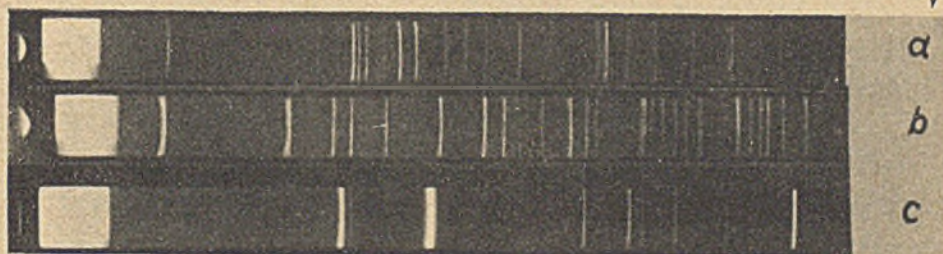
(b)

Rys.1a,b. Fokusacja promieni rentgenowskich przy pomocy monochromatora cylindrycznego

Rys.2a,b. Wpływ monochromatora na przebieg promieni rentgenowskich



Rys.3. Schematyczny przebieg promieni rentgenowskich w kamerze typu Guinier



Rys.4a,b,c. Rentgenogramy otrzymane w kamerze Guinier

a - illit, promieniowanie Ni, czas ekspoz. 6 godz., b - mieszanina muskowitu i kalcytu, promieniowanie Cu, czas ekspoz. 6 godz., c - kwarc, promieniowanie Cu, czas ekspoz. 4 godz. (w próżni)