

## AMORF ÉS NANOKRISTÁLYOS ALKOTÓK ÁSVÁNYI NYERSANYAGOKBAN

KRISTÁLY FERENC<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Miskolci Egyetem, Ásványtani- Földtani Intézet  
3515 Miskolc-Egyetemváros  
askkf@uni-miskolc.hu*

**Absztrakt:** Az ásványi nyersanyagok mennyiségi összetételének pontos ismerete fontos az alkalmazhatóságuk, feldolgozásuk szempontjából. Míg az ásványok azonosítása röntgenpordiffrakcióval viszonylag egyszerű, a nem kristályos alkotókkal nehezebb dolgozni. Direkt konvolúciós eljárással az amorf anyagok mennyiségét és típusát is ki lehet számolni a szokásos, több lépcsős mérési technikák nélkül is.

**Kulcsszavak:** *Rietveld illesztés, konvolúció, diffúz szórás*

**Abstract:** The exact quantitative composition of mineral raw materials is important for their beneficiation, applications. While the identification of minerals is relatively simple by X-ray powder diffraction, dealing with non-crystalline materials is more complicated. Using direct convolution techniques, the amount and type of amorphous materials can also be quantified, even without the multi-step conventional methods.

**Keywords:** *Rietveld refinement, convolution, diffuse scattering*

### 1. BEVEZETÉS

Az amorf és nanokristályos anyagok azonosítása néhány klasszikus példától eltekintve [1] nem mindig egyértelmű a természetben képződő kőzetekben, a két anyag-típus elkülönítési lehetőségeire ritkán találunk példákat, ellentétben a szintetikus és mesterséges anyagokkal [2], [3]. Az anyagszerkezeti fogalmak értelmezéséhez a diffrakciós jelenségek szolgáltatnak megfelelő hátteret, ennek szilárd elméleti háttérét régóta ismerjük [4], [5]. Amorfnak tekinthetjük azokat az anyagokat, amelyek nem hoznak létre mérhető diffrakciós jelenséget semmilyen elektromágneses vagy részecske sugárnyalábbal kölcsönhatva. Itt figyelembe kell venni a hullámhosszérték jelentőségét a mérhető diffraktált intenzitás kialakulásánál, ugyanis előfordul, hogy a laboratóriumi röntgensugárzással amorfnak vélt anyagot elektrondiffrakciós méréssel kristályosnak észleljük. Ilyen esetek leírására alakult ki a „röntgenamorf” fogalom [4], nagyrészt a régi műszerezettség analitikai minősége által meghatározva. A „röntgenamorf” anyagok jelentős része tulajdonképpen nanokristályos [3], elkülöníthető az amorftól, bár az ásványi nyersanyagok esetében nem sok figyelmet fordítanak erre a jelenségre. Az amorf anyagokkal ellentétben a nanokristályos természetet kizárólag a

nanotudományok által elfogadott 100 nm alatti mérettartományhoz tudjuk kötni, az egyedi kristályok méretét tekintve. Fontos megkülönböztetni a krisztallitok és a szemcsék (néhány műszaki területen részecskék) méretét, ugyanis az amorf szerkezetű anyagok szemcsemérete is lehet nanotartománybeli, vagy nagyobb. **A belső szerkezet periodicitásának hiánya nincs külső mérethez kötve.**

A kristályos szerkezet észlelésére, krisztallitméreték meghatározására több, mint egy évszázada rutin módszer a röntgen-pordiffrakció. A legelső – fordítottam arányos – összefüggést a rácsperiodicitás kiterjedése és a diffraktált nyalábból mérhető csúcshélesség között Scherrer határozta meg [6], [7], ami jó közelítéssel ma is érvényes [8]. Ugyancsak korán felismerték a kristályrács hibái, torzulásai okozta feszültség megjelenését a mérési eredményekben, részben a csúcsok kiszélesedésében megjelenő hatásként, ami matematikailag szétválasztható a mérhetőtől [9]. Így a méretfeszültség- (size-strain) analízis korán alapvető anyagvizsgálati módszerrel vált, különálló csúcsok esetén alkalmazható formában [10], egy vagy kétalkotós anyagokban. A digitális adatrögzítés és számítástechnika fejlődése lehetővé tette a mért diffrakciós felvételek direkt összehasonlítását számolt – elméleti görbékkel [11], és alapvető függvények meghatározására, amelyek a sugárzás-műszer-preparátum vonatkozásban általánosan leírják a fellépő jelenségeket [12]. Az utóbbi évtizedekben jelentős fejlődés ment végbe a diffrakciós adatok modellezésének területén, alapvetően direkt konvolúciós eljárásokkal [13]. Az amorf anyagok esetében is kifejlesztették a megfelelő modellezési eljárásokat a szerkezet teljes jellemzésére [14], amelyeket akár a kristályos anyagok modellezésével együtt is alkalmazhatunk, ha szükséges. A diffúz szórás szétválasztása és külön kezelése a diffraktált intenzitástól kulcsfontosságú, főleg az amorf anyagok szerkezeti felépítésének vizsgálatában.

A laboratóriumi röntgen-pordiffrakciós mérések esetében a rögzített eredmények a diffrakciós csúcsok, az alapgörbe és a háttérszórás. Ezek származását és tulajdonságait modellezve sok információt megtudhatunk a vizsgált anyag összetételéről. Az alkotók mennyiségének meghatározásán túl krisztallit méretet, alakot és az amorf anyagok típusát is be tudjuk határolni [15], [16]. A szükséges adatfeldolgozási eljárásokat kísérleti eredményekkel alátámasztva általánosan használható modelleket is létre lehet hozni. Az amorf anyag létezési helyét – önálló szemcsék, felületi rendezetlen réteg vagy kristályon belüli rendezetlen modulok – azonban kimutatni nem lehet, ahhoz transzmissziós elektronmikroszkópos vizsgálatok szükségesek. Az amorf anyagok általános szórás jelensége a diffúz háttéremelkedés, míg a nanokristályos anyagok a nagymértékű csúcshélességgel jelennek meg. A bemutatott eredményekben ezek szétválasztását és értelmezését szemléltetjük.

## 2. VIZSGÁLT MINTÁK, VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A tanulmány céljait megfelelően bemutató eredményekhez olyan ásványi nyersanyagokat választottunk ki vizsgálatra, amelyek jól meghatározható amorf és nanokristályos anyagot tartalmaznak. Az üveges szerkezetüként ismert anyagok közül perlitet (Pálháza), amorf kova, kőzetüveg és agyagásvány tartalmúként kovaföldet (Erdő-

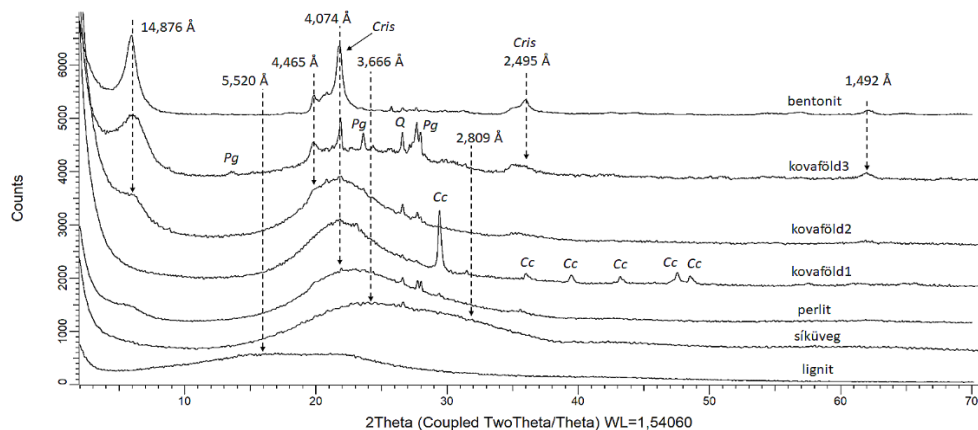
bénye), szerves eredetű amorf anyagként lignitet (Bükkábrány) valamint nanokristályos anyagként bentonitot (Mád). Összehasonlító mintaként síküveget használtunk.

A röntgen-pordiffrakciós (XRD) méréseket Bruker D8 Advance készüléken végeztük (Cu K- $\alpha_{1,2}$  sugárforrás, 40 kV és 40 mA generátor beállítások) Göbel-tükörrel előállított párhuzamos nyaláb geometriában, Vantec1 helyzetérzékelő (PSD) detektor ( $1^\circ$  ablaknyílás) használatával. A szükséges információkat tartalmazó mérési szög tartomány  $2-70^\circ (2\theta)$ , a készülék legjobb szögfeloldását adó  $0,007^\circ (2\theta)$  lépésközt használtuk. A gyűjtési idő mérésenként 15 és 60 perc között változott, a PSD-rendszer használata nélkül ez 2 és 8 óra közötti mérési időt jelentene mintánként.

### 3. VIZSGÁLATI EREDMÉNYEK

Az XRD mérési eredmények kiértékelését és értelmezését több lépésben végezhetjük, a konvolúciós modellezésnél sokkal egyszerűbb összehasonlító értelmezés vagy görbelevonási eljárások is adnak hasznos információt. Fontos megjegyezni, hogy az amorf anyag mennyiségi meghatározásához nem feltétlenül szükséges a diffúz szórással és diffrakcióval modellezése, több módszer is használható anélkül. Ezekre itt nem térünk ki, számos szakirodalom foglalkozik ezek ismertetésével [15].

A természetben ismert klasszikus amorf anyagok közé tartozik az obszidián mellett a perlit és a kovaföldet jelentős részben alkotó diatoma vázak is. A kémiai összetétel mellett, azzal összefüggésben az anyagok szerkezeti felépítése is számottevően különbözik, és ezek a különbségek az XRD-mérések során észlelhetők és számszerűsíthetők is. A jó minőségű perlit összetételében a kristályos alkotók aránya  $<5$  m/m% és a víztartalom legalább 5 m/m%. Tehát olyan alumino-szilikát polimer szerkezet, amely a Na, K és Ca elhelyezkedését is engedélyezi, kristályosodás nélkül. Ehhez valamelyest hasonló anyag a síküveg, de a kémiai összetétel különbségei jól láthatóan megjelennek az XRD-felvételeken (1. ábra). Az amorf anyagokból származó diffúz háttéremelkedés, az amorf púpként ismert jelenség, kiterjedésében, szög tartományában és lefutásában teljes mértékben tükrözi az anyag összetételét és szerkezetét. Összevetve a nagy tisztaságú „kovaföld1” XRD-görbéjével, látható az Al és alkáli kationok hiányának hatása a szerkezetre. A szmektit csoport ásványának jelenlétét jelzi a  $\sim 14$  Å-nél megjelenő széles csúcs, amellyel egyidejűleg  $\sim 4,5$  Å-nél is megjelenik egy csúcs, előző a (001), utóbbi az (110) és (010) Miller-indexű rács síkseregekről származó diffrakciós csúcs. A „kovaföld3” minta esetében jobban megfigyelhetjük ezeket a csúcsokat, és a két típusú amorf anyag, kova és üveg jelenlétét, a szélesen elnyúló amorf plató jellegéből. A bentonit minta felvétele igazolja a szmektit szerkezethez tartozó csúcsokat és cristobalit jelenlétét is mutatja. A kevés megjelenő csúcs és azok erős kiszélesedése a nanokristályos összetételt jelzi, így az amorf anyagok jelenlétét is nehezebben észlelni.

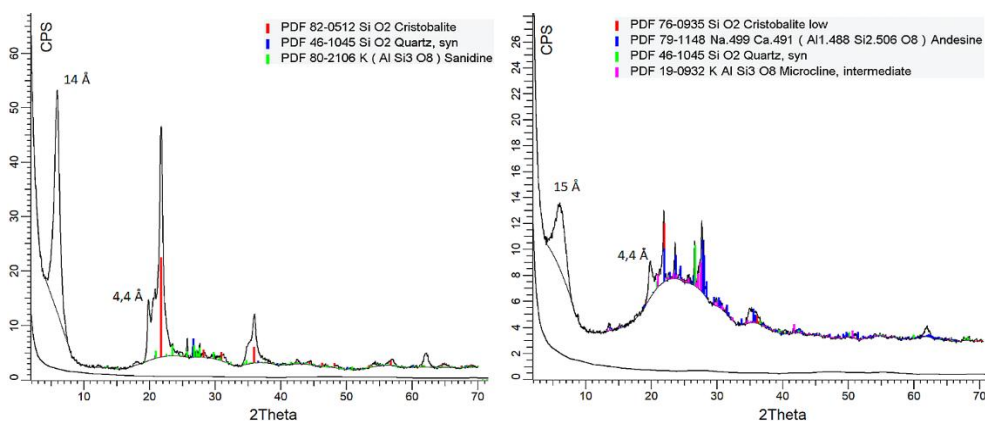


1. ábra

*Különböző természetben képződött amorf, illetve amorf és nanokristályos komponens tartalmú anyagok*

A nano mérettartomány jól vizsgálható a diffrakciós eljárásokkal, a kristályrács szimmetriáját és felépítését is megfelelő pontossággal tudjuk meghatározni a legtöbb anyag esetében, bár a szmektitek és cristobalit nem tartozik ezek közé. A kihívást a nanokristályos tartomány alsó mérethatárának a keresése jelenti, amely egyben átmeneti tartományt is képezhet az amorf anyagok irányába.

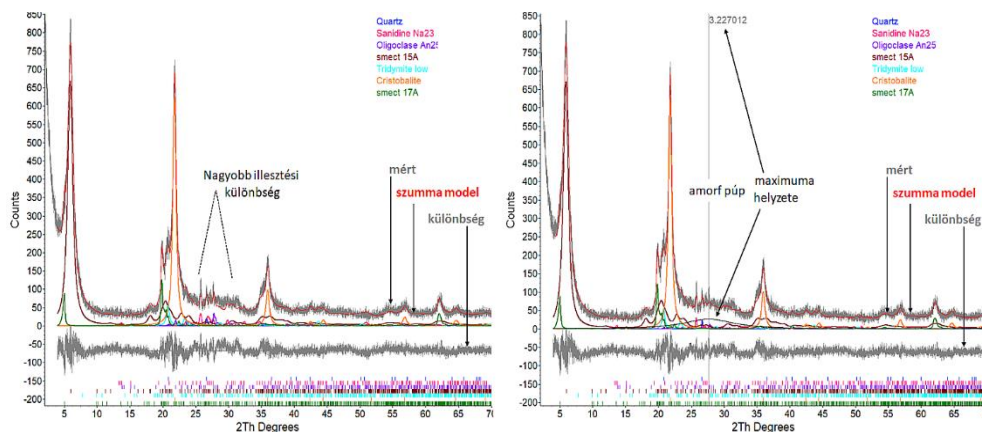
A mért eredményekben a diffúz szórás alapgörbén megjelenő hozzájárulását és a mérési körülményekből származó háttérszórás szétválasztásához szükséges a teljesen kristályos, feszültségmentes standardok használata. A NIST SRM640d Si porstandardon meghatározott alapgörbe és háttér jelzi a mérési körülményekből származó jelet, az ettől különböző intenzitás a mintából származó jelre vonatkozik (2. ábra).



2. ábra

*Alapvonal meghatározása amorf komponens azonosításához, a műszerre jellemző alapvonal az alsó, csúcsokat nem mutató folytonos vonal*

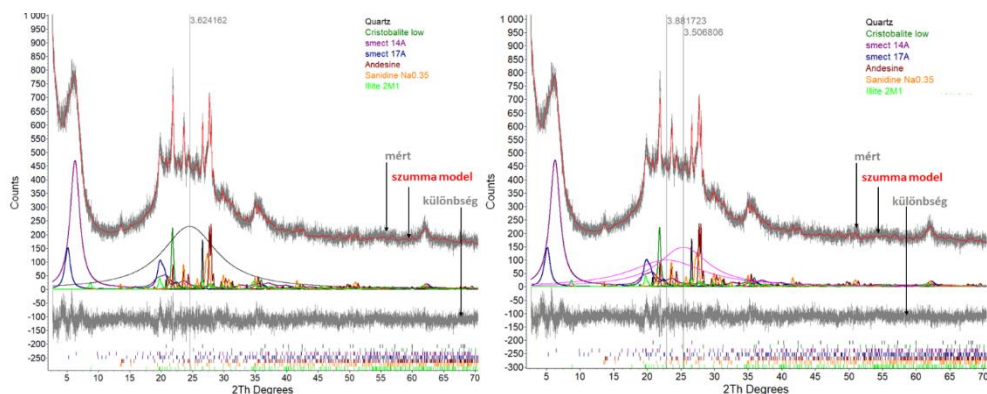
A bentonitban megfigyelhető két háttéremelkedés az alapgörbén, ami átfed a kiszélesedő csúcsokkal, így nem egyértelmű az amorf púp jelenléte. A szmektitos-üveges kovaföld esetében egyértelmű az amorf púp megjelenése. A mintából származó magasabb háttérszórás a Cu K- $\alpha_1$  sugárzásra kapott Fe fluoreszcens sugárzás. Ezt a fluoreszcenciát a detektorok energiadiszkriminációjával el tudjuk távolítani a mérési eredményekből, a mérése azonban hasznos mivel jelzi, hogy a Fe az amorf anyagban található, Fe-tartalmú ásványok hiányában. Mindkét esetben a direkt konvolúciós modellezés felfedi az amorf anyag jelenlétét, jelzi a mennyiségét és segít a nanokristályos alkotók méret és mennyiségi számszerűsítésében is. Az eljárás a Rietveld illesztés és Pavley csúcsmodellezés kombinált használata [17], amelyben az amorf hozzájárulást széles púppokkal, a csúcsokat a kristályos alkotókból számolt modellel illesztjük. Az illesztés során a bentonit minta esetében két eltérő hidratációs állapotú szmektit és tridimit jelenléte is kiderül, az amorf tartalom mellett (3. ábra). Ugyanakkor a nanokristályos fázisok csúcsai nem oldhatók meg teljesen, mivel a modellben a krisztallitméret és szerkezeti módosulatok (pl. szmektit hidratációs állapota) domináns frakcióját közelítjük, részletesebb eloszlást nem tudunk a modellben figyelembe venni. A modellezés tovább bővíthető, vagy más közelítéssel részletesebbé tehető, ha a végeredmény szükségessé teszi.



3. ábra

Nanokristályos kőzetminta XRD felvételének illesztése amorf komponens nélkül (balra) illetve amorf komponenssel (jobbra)

Olyan esetekben amikor a vizsgált mintában többféle amorf anyag van jelen, akkor ezeket észlelni tudjuk, ha legalább 10 m/m% az arányuk. Különálló mennyiségi meghatározásuk problémás lehet, csak megközelítő eredményeket kapunk. Az amorf anyag típusok előzetes ismeretének birtokában azonban lehetséges ezek elkülönítése (4. ábra).



4. ábra

Amorf anyag modellezése egy vagy két eltérő összeételű komponenssel

A mennyiségek számolásánál számottevő különbséget nem találunk a két modell között (1. táblázat). A teljes amorf anyag tartalom 2 m/m% tér el, a belső sztandardos eljárással számolt mennyiség a tartomány közepére, 48 m/m%-ra esik. A  $\sim 3,8$  Å-nél lévő púp a kova típusú amorf komponens, aránya 44% a teljes amorfból, míg a  $\sim 3,5$  Å-nél lévő púp a perlit típusú, aránya 56% a teljes amorfból.

1. táblázat

A 4. ábrán bemutatott illesztés mennyiségi eredményei, tömegszázalékban megadva (hiba  $\pm 1$  relatív százalék)

Ásvány	2 púp	1 púp
Kvarc	1,7	1,9
Cristobalit	5,1	5,0
Szmektit 14A	14,5	14,6
Szmektit 17A	6,6	6,8
Andezin	8,8	9,1
Szanidin	9,0	9,6
Illit 2M1	5,5	6,0
amorf	48,9	47,1

#### 4. ÖSSZEFOGLALÁS

Az amorf és nanokristályos anyagok észlelése és mennyiség meghatározása a direkt konvolúciós eljárásokkal megvalósítható. Az amorf hányad  $\pm 1$  m/m% hibával meghatározható a kombinált Rietveld és Pavley illesztéssel. Az amorf anyagok típusa is meghatározható, bár ezt minden műszeren kalibrálni szükséges alkalmazás előtt. Bár részletes szerkezeti jellemzést nem ad az eljárás, a nyersanyagok vizsgálatához, minősítéséhez szükséges információkat ki lehet nyerni a modellezésből.

**KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS**

A cikkben ismertetett kutatómunka az EFOP-3.6.1-16-2016-00011 jelű *Fiatalodó és Megújuló Egyetem – Innovatív Tudásváros – a Miskolci Egyetem intelligens szakosodást szolgáló intézményi fejlesztése* projekt részeként – a Széchenyi 2020 keretében – az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg

**IRODALOM**

- [1] Rimsaite, J. (1979). Natural Amorphous Materials, Their Origin and Identification Procedures. *Developments in Sedimentology*, 27, pp. 567–576.
- [2] Stachurski, H. Zbigniew (2011). On Structure and Properties of Amorphous Materials. *Materials*, 4, pp. 1564–1598., doi:10.3390/ma4091564.
- [3] Bates, S., Zografi, G. Engers, D. Morris, K. Crowley, K. Newman, A. (2006). Analysis of Amorphous and Nanocrystalline Solids from Their X-Ray Diffraction Patterns. *Pharmaceutical Research*, 23/10, pp. 2333–2349., doi: 10.1007/s11095-006-9086-2.
- [4] Klug, H. P., Alexander, L. E. (1974). *X-ray powder diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*. Wiley, New York, 992 p.
- [5] Guinier, A. (1963). *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. W. H. Freeman and Company, San Francisco and London, 380 p.
- [6] Scherrer, P. (1918). Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, 1, pp. 98–100.
- [7] Patterson, A. L. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review*, 56, pp. 978–982.
- [8] Miranda, M. A. R., Sasaki, J. M. (2018). The limit of application of the Scherrer equation. *Acta. Cryst. A*, 74, pp. 54–65.
- [9] Caglioti, G., Paoletti, A., Ricci, F. P. (1958). Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nucl. Instrum. Methods*, 3, pp. 223–228.
- [10] Williamson, G. K., Hall, W. H. (1953). X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram. *Acta. Metall.*, 1, pp. 22–31.
- [11] Rietveld, H. (1967). Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.*, 22, pp. 151–152.
- [12] Young, R. A. (ed.) (1993). *The Rietveld Method*. Oxford University Press, Oxford.

- 
- [13] Dinnebier, R. E., Leineweber, A., Evans, J. O. S. (2019). Rietveld Refinement-Practical Powder Diffraction Pattern Analysis using TOPAS. *DeGruyter STEM*, 332 p.
- [14] Billinge, S. J. L., Dykhne, T., Juhás, P., Bozin, E., Tylor, R., Florence, A. J., Shankland, K. (2010). Characterisation of amorphous and nanocrystalline molecular materials by total scattering. *Cryst. Eng. Comm.*, 12, pp. 1366–1368.
- [15] Madsen, I. C., Scarlett, N. V. Y., Kern, A. (2011). Description and survey of methodologies for the determination of amorphous content via X-ray powder diffraction. *Z. Kristallogr.*, 226, pp. 944–955.
- [16] Fawcett, T. G., Gates-Rector, S., Gindhart, A. M., Rost, M., Kabekkodu, J. R., Blanton, J. R., Blanton, T. N. (2020). Total pattern analyses for non-crystalline materials. *Powder Diffraction*, doi:10.1017/S0885715620000263.
- [17] Kristály, F., Török, B. (2020). The role of SiO<sub>2</sub> and silica-rich amorphous materials in understanding the origin of uncommon archeological finds. *Materials and Manufacturing Processes*, 35/13, pp. 1410–1419., doi: 10.1080/10426914.2020.1762210.