





Study of CaCO₃ powder microstructure evolution at the milling in vibrational mill ŠTÚDIUM VÝVOJA MIKROŠTRUKTÚRY PRÁŠKOVÉHO CaCO₃ PRI MLETÍ VO VIBRAČNOM MLYNE

Stanislav Jurečka¹, Pavol Šutta¹, Andrea Miškufová², Tomáš Havlík²

¹Katedra fyziky, Vojenská akadémia L. Mikuláš, ²Katedra neželezných kovov a spracovania odpadov, Hutnícka fakulta, Technická univerzita v Košiciach
email: jureckas@post.sk

Keywords

X-ray diffraction, size-strain analysis

Abstract

Natural calcite from Gombasek in Slovakia was used for the refractory CaO powder material preparation. X-ray diffraction analysis was used to study the development of the microstructural properties of CaCO₃ during the milling process. The results obtained showed that the crystallite size decreased rapidly for a milling period of ten minutes and the crystal lattice microdeformation values gradual increased during the whole milling period. The dependencies of studied microstructural characteristics on the input amount of calcite are given too.

1. Úvod

Pri príprave žiaruvzdorných materiálov je možné využiť CaO, ktorý má vysokú žiaruvzdornosť, termodynamickú stabilitu a ďalšie výhodné vlastnosti z hľadiska jeho využitia v metalurgii. Ako surovinu na jeho výrobu možno použiť prírodný vápenec. Pri jeho spracovaní sa vstupný CaCO₃ melie, lisuje a následne vypaľuje pri teplotách 1500 -2100 °C. Vážnym problémom, brániacim širšiemu využívaniu CaO ako žiaruvzdorného materiálu je jeho nízka hydratačná odolnosť. Proces hydratácie CaO je ovplyvnený merným povrchom materiálu a veľkosťou zŕn CaO. Ovplyvnením týchto parametrov v technologickom procese výroby CaO je možné dosiahnuť optimálnu veľkosť zŕn a merného povrchu pripravovaného materiálu pre redukciu hydratačného procesu. Proces mletia prírodného vápenca patrí k najdôležitejším faktorom, určujúcim tvorbu hutného CaO slinku s vysokou objemovou hmotnosťou [1]. V tejto práci sme sa zamerali na štúdium vývoja mikroštruktúry práškoveho CaCO₃ v procese mletia pomocou röntgenovej difrakčnej metódy, využívajúcich analýzu radiálneho profilu difrakčných línii.

2. Príprava vzoriek a analýza mikroštruktúry práškoveho CaCO₃

Pri experimentálnom štúdiu vývoja mikroštruktúry CaCO₃ v procese mletia sme využili prírodný vápenec z lokality Gombasek (trias). Röntgenová difrakčná analýza preukázala prítomnosť kalcitu CaCO₃. Pri mletí sa požíval vibráčný laboratórny mlyn VM4 s rôznymi navážkami vstupného materiálu a rôznymi dobami mletia. Vzorky mletého CaCO₃ sa plnili do špeciálnych nosičov a röntgenová analýza sa realizovala na práškovom difraktometri URD-6 v Bragg-Brentanovej geometrii so žiarením CuK α ($\lambda = 0,154178$ nm). Intenzity difrakčných línii sa zaznamená-

vali s konštantným krokom 0,02 deg 2 θ a dobou 40 s v každom kroku. Ako prístrojový štandard bol použitý Al₂O₃ (NIST).

Hlavným zdrojom informácií o mikroštruktúre jemnozrnného netexturovaného polykryštalického materiálu je radiálny profil jeho difrakčných línii. Matematické modely difrakcie röntgenového žiarenia reálnou polykryštalickou štruktúrou sa snažia vyjadriť celú zložitú štruktúru daného materiálu pomocou niekoľkých parametrov, ktoré charakterizujú strednú veľkosť kryštalitov, mikrodeformácie kryštalickej mriežky, distorzie, dislokačné subštruktúry atď. Pri analýze práškoveho CaCO₃ sme sa pre účely štúdia vplyvu procesu mletia na vlastnosti výsledného produktu zamerali na štúdium veľkosti oblasti koherentného rozptylu a mikrodeformácie kryštalickej mriežky. Naším cieľom bolo posúdenie závislosti veľkosti oblasti koherentného rozptylu práškoveho CaCO₃ od doby mletia a od hmotnosti vsádzky mlyna. Podobné závislosti sme určovali aj u mikrodeformácie kryštalickej mriežky. Analyzovali sme profily difrakčných línii (102), (104), (006), (110), (103), (113), (202) a (204) u vzoriek s hmotnosťami vsádzky 25, 50, 75 a 100 g prírodného CaCO₃ a s dobami mletia 1, 5, 10, 15, 20 a 30 minút. Pri profilovej analýze difrakčných línii sme postupovali nasledovným spôsobom. Experimentálny difrakčný profil bol spracovaný procedúrami filtrácie, subtrakcie pozadia, separácie zložky K₂ a dekonvolúcie inštrumentálnej funkcie. Takto získaný fyzikálny difrakčný profil sme použili na určovanie veľkosti oblasti koherentného rozptylu a mikrodeformácie kryštalickej mriežky viacerými metódami. Vplyv jednotlivých krokov profilovej analýzy pri určovaní fyzikálneho profilu difrakčnej línie posudzujeme v grafickom režime, ktorý umožňuje detailnú prácu s ľubovoľným úsekom difrakčného profilu. Výhodou takehoto prístupu je eliminácia operácií s difrakčným profilom, ktoré vedú k fyzikálne neadekvátnym výsledkom v dôsledku aplikácie nevhodných numerických metód (deformácie difrakčného profilu pri filtrácii, oscilácie pri Fourierovskej dekonvolúcii a podobne). Pri filtrácii zašumených experimentálnych dát používame FIR filtre a waveletové filtre, pričom oblasť difrakčného profilu u ktorej sa filtrujú vstupné dáta je ohraničená na hodnoty intenzity, neprevyšujúce stanovený limit [2]. Oblasť maxima difraktovanej intenzity nie je pri tomto postupe poškodená pôsobením číslicového filtra. Pri separácii zložky K₂ modelujeme experimentálny difrakčný profil vhodnou funkciou (Pearson VII) [3] a tento model optimalizujeme voči experimentálnemu difrakčnému profilu metódou genetického algoritmu [4]. Zložku K₂ separujeme subtrakciou funkcie, modelujúcej túto časť difrakčného profilu. Tento postup je výhodnejší oproti často

používanéj Rachingerovej metóde, pretože sa pri ňom neobjavujú oscilácie pri spracovaní úzkych difrakčných profilov. Pri dekonvolúcii fyzikálneho profilu používame Fourierovskú metódu [5]. Fourierovské dekonvolučné metódy využívajú skutočnosť, že Fourierovým obrazom $F(\cdot)$ konvolúcie funkcií f a g

$$f \otimes g \quad \int_{-\infty}^{\infty} f(y)g(x-y)dy \quad (1)$$

je súčin obrazov jednotlivých funkcií:

$$F(f \otimes g) = F(f) F(g). \quad (2)$$

Fyzikálny difrakčný profil je teda možné určiť pomocou inverznej Fourierovej transformácie:

$$f = F^{-1}[F(f)] = F^{-1}[F(f \otimes g) / F(g)]. \quad (3)$$

Riešenie inverznej úlohy touto metódou je citlivé na prítomnosť šumových zložiek a presné určenie pozadia profilov h a g . Aj pri implementácii tejto procedúry používame grafické prostredie, ktoré umožňuje podrobné posudzovanie všetkých krokov dekonvolučnej procedúry (vzorkovania, filtrácie vysokofrekvenčnej zložky Fourierovho obrazu experimentálneho difrakčného profilu a podobne) a nevedie k nežiadúcim osciláciám, sprejavádzajúcim Fourierovskú analýzu. Integrálnu šírku D takto určeného fyzikálneho difrakčného profilu používame pri určovaní strednej hodnoty veľkosti oblasti koherentného rozptylu D a mikrodeformácie kryštalickej mriežky podľa rovnice

$$\frac{\cos \theta}{k} = \frac{1}{D} + \frac{4}{k} \sin \theta \quad (4)$$

kde λ je vlnová dĺžka komponenty $\text{CuK}_{1\alpha}$, θ je difrakčný uhol a konštanta k je tvarový faktor difraktujúcich kryštálov [6]. Hodnoty D a ϵ určujeme ďalej pomocou metódy integrálnej šírky, v ktorej sa charakteristiky fyzikálneho difrakčného profilu určujú aproximáciami modelovými vzťahmi [7]. Koefficienty Fourierovho obrazu fyzikálneho difrakčného profilu ďalej využívame pri aplikácii Warren – Averbachovej metódy určovania veľkosti oblasti koherentného rozptylu a mikrodeformácie [8].

3. Experimentálne výsledky

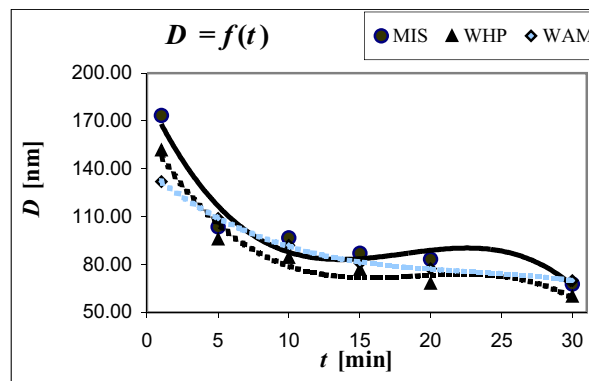
3.1 Výsledky analýzy veľkosti oblasti koherentného rozptylu a mikrodeformácie kryštalickej mriežky metódou integrálnej šírky (MIS)

Pre účely profilovej analýzy sme podrobne premerali difrakčné línie (104) CaCO_3 a určili profilové charakteristiky po dekonvolúcii fyzikálnych profilov týchto línií u všetkých vzoriek. Stredná hodnota veľkosti oblasti koherentného rozptylu sa určovala podľa vzťahu

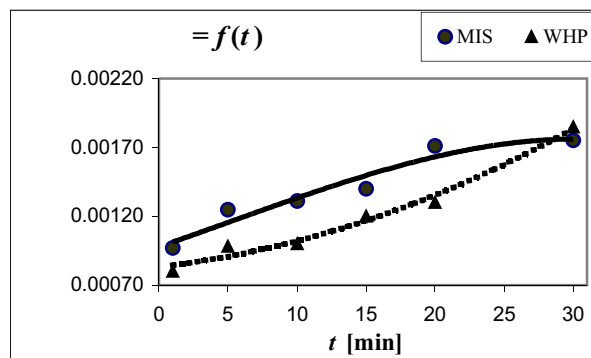
$$\langle D \rangle = \frac{\int_c^f \cos \theta}{\int_c^f \cos \theta}, \text{ kde } \int_c^f \text{ je Cauchyho zložka integrálnej šírky}$$

fyzikálneho profilu, θ je poloha a λ je dĺžka difrakčného profilu. D charakterizuje zdanlivú veľkosť kryštálov v smere difrakčného vektora kolmo na systém rovín (hkl). Táto stredná veľkosť predstavuje objemovú strednú hodnotu veľkosti kryštálov. Skutočná veľkosť kryštálov je určená pomocou tvarového faktora kryštálov, ktorý sa určuje experimentálne pre kryštality rôznych tvarov.

Stredná hodnota mikrodeformácie určená metódou MIS predpokladá Gaussovskú distribúciu mikrodeformácií



Obrázok 1: Závislosť D CaCO_3 od doby mletia. MIS – metóda integrálnej šírky, WHP – metóda “Williamson-Hall plot”, WAM – Warren-Averbachova metóda.



Obrázok 2: Závislosť ϵ CaCO_3 od doby mletia

a vzťahujú sa k hustote a typu porúch kryštalickej mriežky. Vplyv reálnej štruktúry a uvažovaných porúch nie je možné na základe hodnôt tejto veličiny jednoznačne charakterizovať. Pri porovnávaní mikrodeformácií u vzoriek v danom technologickom procese je však interpretácia tejto veličiny primeraná. Mikrodeformácia kryštalickej mriežky sa určovala podľa vzťahu

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\int_g^f}{4 \tan \theta}, \text{ kde } \int_g^f \text{ je Gaussova zložka integrálnej šírky}$$

fyzikálneho profilu línie (104) CaCO_3 . Závislosť hodnôt D a ϵ mletého CaCO_3 od doby mletia je v tabuľke 1 a na obrázku 1 a 2. Závislosť D a ϵ od hmotnosti vsádzky mlyna je v tabuľke 2 a na obrázku 3 a 4.



Tabuľka 1: Výsledky analýzy závislosti veľkosti oblasti koherentného rozptylu D a mikrodeformácie kryštalickej mriežky od doby mletia t CaCO_3 :

Vzorka	m	t	D				
			MIS	WHP	WAM	MIS	WHP
	g	min	nm	nm	nm		
1	100	1	173	152	132	0.00097	0.00080
2	100	5	104	96	109	0.00125	0.00098
3	100	10	97	84	92	0.00131	0.00101
4	100	15	87	77	81	0.00140	0.00122
5	100	20	84	68	77	0.00171	0.00131
6	100	30	68	60	70	0.00175	0.00185

Tabuľka 2: Výsledky analýzy závislosti veľkosti oblasti koherentného rozptylu D a mikrodeformácie kryštalickej mriežky CaCO_3 od hmotnosti m vsádzky mlyna:

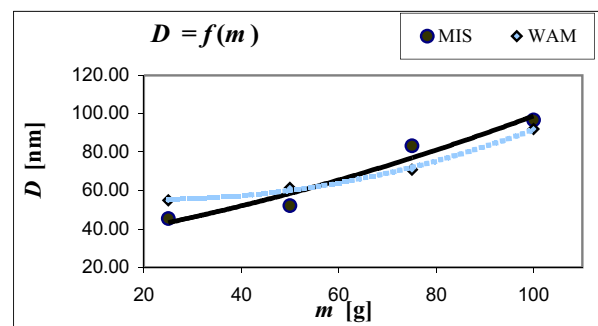
Vzorka	m	t	$\langle D \rangle$		
			MIS	WAM	MIS
	g	min	nm	nm	
3	100	10	97	92	0.00131
7	75	10	83	71	0.00134
8	50	10	52	61	0.00134
9	25	10	45	55	0.00338

3.2 Výsledky analýzy veľkosti oblasti koherentného rozptylu a mikrodeformácie kryštalickej mriežky metódou "Williamson-Hall plot" (WHP)

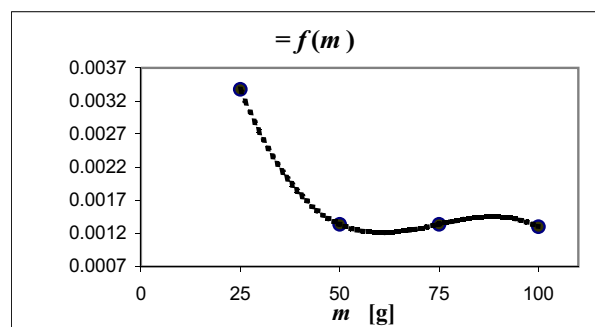
Pri implementácii metódy WHP sa používa model, popisujúci súvislosť integrálnej šírky difrakčného profilu s veľkosťou oblasti koherentného rozptylu D a mikrodeformáciou kryštalickej mriežky. Tento model používa na popis difrakčného profilu rôzne funkcie a výsledná hodnota integrálnej šírky sa mení v závislosti od konkrétne použitých analytických funkcií. Hodnoty D a ϵ môžu závisieť aj od kryštalografického smeru a viedú k anizotropii integrálnych šírokov. Pri štúdiu vývoja hodnôt D a ϵ v procese mletia sme použili model (4) s lineárnou aproximáciou uvedenej závislosti. Výsledky analýzy sú zhrnuté v tabuľke 1 a na obrázkoch 1 a 2.

3.3 Výsledky analýzy veľkosti oblasti koherentného rozptylu a mikrodeformácie kryštalickej mriežky Warren – Averbachovou metódou (WAM)

Fyzikálne profily difrakčných línií (102) a (204) jednotlivých vzoriek CaCO_3 boli použité pri metóde WAM na analýzu v priestore Fourierovského obrazu. V tomto



Obrázok 3: Závislosť D CaCO_3 od hmotnosti m vsádzky mlyna



Obrázok 4: Závislosť ϵ CaCO_3 od hmotnosti m vsádzky mlyna pri analýze metódou MIS

priestore závislos Fourierových koeficientov od difrakčného rádu aproximujeme lineárnou funkciou. Z priebehu tejto aproximačnej funkcie sa určujú analýzou počtu elementárnych buniek kryštalickej mriežky CaCO_3 stredné hodnoty D , vyjadrujúce u tejto metódy tzv. "surface weighted domain sizes". Z tohto dôvodu sa môžu získané hodnoty líšiť od hodnôt, určených predchádzajúcimi metódami. Výsledky analýzy sú v tabuľkách a obrázkoch.

4. Záver

Z priebehu závislosti $D = f(t)$ vyplýva, že pri mletí prírodného vápenca vo vibračnom mlyne sa pri zväčšovaní doby mletia znižuje veľkosť oblasti koherentného rozptylu. Pri vstupnej surovine triasového CaCO_3 z Gombaseku sa metódami rtg fázovej analýzy nepreukázali ďalšie prímеси a štruktúra takéhoto materiálu sa pri mletí podstatne mení v priebehu prvých desiatich minút mletia. Pri ďalšom mletí až po celkovú dobu 30 minút sa veľkosť oblasti koherentného rozptylu ďalej znižuje ale pokles hodnoty D už nie je taký výrazný ako spočiatku. Z pravidelnosti tohoto priebehu možno usudzovať, že hodnotu D môžeme stotožniť s predstavou veľkosti kryštálov skúmaného materiálu. Hodnoty D , určené metódou integrálnej šírky sú mierne vyššie pri porovnaní s hodnotami tohoto mikroštruktúrneho parametra pri použití ďalších dvoch metód. Metódou integrálnej šírky charakterizujeme objemovú strednú hodnotu veľkosti D v smere kolmo na systém rovín (104) a metódou WAM charakterizujeme veľkosť elementárnej bunky kryštalickej mriežky v smere kolmo na systém rovín (102). V oboch prípadoch sa však zachováva priebeh závislosti $D = f(t)$. Porovnanie výsledkov metódy MIS a WAM môže byť prospešné pri analýze tvaru analyzovaných kryštálov.

Z priebehu závislosti $D = f(m)$ na obrázku 3 pri konštantnej dobe mletia vidíme, že so znižovaním hmotnosti vsádzky vstupnej suroviny m sa počas desiatich minút mletia znižuje výsledná hodnota D . Tento výsledok je potrebné brať do úvahy pri určovaní optimálnej hmotnosti vstupnej suroviny pri mletí.

V procese mletia dochádza k poškodzovaniu kryštalickej mriežky spracovávaného materiálu. Časový vývoj mikrodeformácie kryštalickej mriežky v priebehu 30 minút mletia na obrázku 2 má pomerne rovnomerný rastúci trend.

Svedčí to rovnomernej kumulácii mriežkových porúch počas celej tejto doby a postupnom náraste mikronapätia v objeme difraktujúcich kryštálov, ktoré nerelaxuje a nespôsobuje zmeny v mikroštruktúre a fázovom zložení. Pri zvýšení hmotnosti vstupnej suroviny do mlyna klesá pri rovnakej dobe mletia výsledná hodnota mikrodeformácie kryštalickej mriežky, poškodenie kryštalickej mriežky je menej výrazné (obrázok 4).

Analýzované mikroštruktúrne charakteristiky vykazujú v procese mletia vlastnosti, korešpondujúce s vlastnosťami materiálu, určenými inými spôsobmi. Použitie rtg difrakčných metód pri vyšetrení mikroštruktúrnych vlastností materiálu umožňuje spresniť poznatky o veľkosti kryštálov a o napätých stavoch a analyzovať ich vývoj v závislosti od použitej technológie spracovania.

Literatúra

1. Miškufová A., Kuffa T., Havlík T., Trpčevská J.: Vplyv mletia suroviny na prípravu CaO žiaruvzdorného materiálu. *Materials Structure*. Vol. 8, No.1, 2001, p.38-44.
2. Šutta P., Jurečka S., Havlík M.: Fourierova a waveletová filtrácia rtg difrakčných profilov. *Konferencia Nové smery rozvoja vojenskej techniky*. L. Mikuláš 2000.
3. Jurečka S., Šutta P.: Interaktívna optimalizácia rozkladu difrakčnej línie. In: *Smery vývoja techniky pozemného vojska*, Liptovský Mikuláš. MO SR. Bratislava 1999, p. 240.
4. Jurečka S.: Optimalizácia dekompozície difrakčnej línie. *Konferencia RPDK 2000*. L. Mikuláš 2000.
5. Jurečka S., Havlík M.: Porovnanie aproximačných a fourierovských dekonvolučných metód pri analýze rtg difrakčných profilov. *Materials Structure*. Vol. 8, No. 2, 2001, p. 82-86.
6. Čerňanský M.: Extrapolation Method of the Elimination of Instrumental Broadening of Diffraction Lines. *Materials Structure*. Vol. 7, No. 1, 2000, p.3-5.
7. Delhez R., de Keijser Th.H., Mittemeijer E.J.: Determination of Crystallite Size and Lattice Distorsions Through X-ray Diffraction Line profile Analysis. *Fresenius Z. Anal. Chem.* Vol. 312, 1982, p. 1-16.
8. Buchal A.: Analýza rozšírení difrakcií. In: *Difrakcia na polykryštalických látkach*. Ed. Smrček L. R&D Print. Bratislava 1994.