Записки Ленинградского Горного института, т. IX, вып. I, 1935
Annales de l'Institut des Mines à Leningrade, vol. IX, livr. I, 1935

Рентгенографическое исследование продуктов каменного литья

В. И. Михеев, Г. М. Попов, Н. Я. Селяков

Настоящая заметка является сообщением предварительных результатов рентгеноисследования образцов каменного литья. Вопрос о рентгенометрическом исследовании каменного литья в литературе не освещен, и поэтому наша работа представляет первую попытку применения рентгенометрии в этой области. Между тем с помощью рентгеновых лучей здесь можно было бы разрешить целый ряд задач, как-то: определение минералов в продуктах каменного литья в мелкокристаллической фазе, определение степени раскристаллизации, определение величины дисперсности частиц кристаллической фазы и т. п., не говоря уже о просвечивании отливок.

В нашей работе предполагалось произвести главным образом определение минералов, возникающих при кристаллизации продуктов плавки диабазов при различной температуре и характере отжига.

Определение минералов производилось следующим образом: образец каменного литья снимался методом Дебая-Шеррера-Хелля и появляющиеся на дебаеграмме линии идентифицировались с эталонными дебаеграммами чистых образцов известных минералов. Для этой цели производились снимки только тех минералов, которые по теоретическим соображениям могли выкристаллизоваться в объектах.

Даже в наиболее кристаллических образцах каменного литья мы имели очень малую степень раскристаллизации; поэтому на получаемых дебаеграммах можно было ожидать появления лишь наиболее интенсивных линий минералов, входящих в состав образцов. На этом основании на эталонных дебаеграммах нас в первую очередь интересовали данные для наиболее характерных интенсивных линий.

Вся работа производилась в рентгеновской лаборатории Федоровского института. Установка слагается из следующих элементов: индуктор с ртутным прерывателем и механическим выпрямителем, трубка Хаддинга с железным антикатодом, диффузионный стальной насос Геде. Экспозиция производилась при напряжении, равном примерно 45 kV и силе тока 4—5 мА. Для снимков эталонных дебаеграмм применялась камера Ивенсена с диаметром пленки равным 46,1 *мм* (Лен. опытный завод при ГФТИ), для снимков с образцов каменного литья — камера, специально сконструированная механиком В. П. Будаевым и проф. Н. Я. Селяковым.[1] Существенное отличие последней камеры состоит в особом устройстве пленкодержателя, приспособленного для снимков аморфных тел, и в уменьшении размеров камеры примерно в 2 раза, что снизило экспозицию от 3 до 4 раз.

Образец для рентгенографирования растирался в мелкий порошок и затем прессовался в виде цилиндрического столбика. Прессование производилось вручную в стеклянном капилляре диаметром около 1 *мм*.

Малый амперaж установки и сложность состава снимаемых объектов обусловливали большую экспозицию в часах. Так например для получения дебаеграммы диопсида нормальной

[1] В. П. Будаев и Н. Я. Селяков — «Камера Дебая». Печатается в этом же выпуске.

контрастности в старой камере требуется 30—40 часов (150—200 mAh). Экспозиция для образцов каменного литья в новой камере колеблется около 4—6 час. (для магнетита около 1 часа).

Измерение дебаеграмм производилось миллиметровой линейкой, причем расстояния измерялись между серединами линий. Для каждой пары линий бралось среднее из 5 промеров. Поправка на толщину объекта определялась по таблице, составленной по формуле:

$$\Delta l = d\cos^2\Theta,$$

где Δl—поправка для расстояния между симметричными линиями,

d — диаметр объекта и Θ — угол скольжения.

Относительные интенсивности линий определялись визуально по пятибалльной шкале.

Из ряда минералов, ожидающихся при кристаллизации каменного литья, нами были иследованы магнетит, диопсид, авгит и искусственный энстатит, полученный в лаборатории экспериментальной минералогии ЛГИ.

Магнетит Fe_3O_4, образец из Горного музея № 169/11

Рентгенографирование производилось в камере на пленке с диаметром 46,1 *мм*. На дебаеграмме измерены 15 пар линий различной интенсивности. Данные для величины sin Θ линий даны в табл. 1. Из этих линий наиболее важными являются 4, 5, 8, 9 и 14. Размеры параметров решотки, вычисленные по данным этой таблицы, совпадают с размерами, приведенными в работах W H. Bragg'a,[1] Nishikav'a,[2] R. Wyckoff'a[3] и др.

Таблица 1

Магнетит Fe_3O_4

Диам. камеры D = 46,1 *мм*
Диам. объекта d = 1,4 *мм*
Антикатод Fe $\begin{cases} \lambda k\alpha = 1{,}934\ \text{Å} \\ \lambda k\beta = 1{,}753\ \text{Å} \end{cases}$

№ пар линий	Интенсивность	Расстояние между линиями в *мм*		Угол скольжения Θ	Sin Θ
		измерен.	исправл.		
1	2	32,40	31,29	19°30′	0,338
2	2	34,60	33,52	20°53′	0,356
3	1	36,16	35,09	21°51′	0,372
4	5	38,03	36,98	23°02′	0,391
5	4	45,93	44,97	28°01′	0,469
6	2	54,60	53,74	33°04′	0,545
7	3	57,00	56,17	35°00′	0,573
8	5	60,73	59,96	37°21′	0,606
9	5	66,93	66,23	41°17′	0,659
10	2	76,56	76,00	47°21′	0,735
11	3	80,10	79,58	49°35′	0,761
12	2	86,47	86,03	53°36′	0,804
13	4	96,90	96,59	60°10′	0,867
14	5	101,20	100,94	62°53′	0,890
15	4	108,90	108,72	67°44′	0,925

Примечание: Интенсивность измерялась на-глаз по пятибалльной шкале: 5 — очень сильная, 4 — сильная, 3 — средняя, 2 — слабая, 1 — очень слабая.

Диопсид $CaMg[SiO_3]_2$, образец из Горного музея № 783/60

Дебаеграмма была получена в старой камере, диаметр пленки 46 *мм*, экспозиция 26 ч. при средней силе тока, равной 4,5 mA (приблизительно 120 mAh). Данные для положения линий представлены в табл. 2. При сравнении величин sin Θ этой дебаеграммы с sin Θ, полу-

[1] W. H. Bragg, Nature, 95, 561.
[2] S. Nischikawa, Proc. Tokyo Math. Phys. Soc. 8, 109 (1915).
[3] R. W. G. Wyckoff, E. D. Crittenden, J. Am. Chem. Soc. 47, 2868 (1928)

ченными для диопсида в работе Warren'a и W. Bragg'a,[1] видно почти полное совпадение всех данных нашей дебаеграммы с данными в указанной работе. Некоторые интенсивные линии нашей дебаеграммы совпадают с несколькими близко лежащими друг к другу линиями по работе Warren'a и W Bragg'a.

Таблица 2

Диопсид Ca Mg $[SiO_3]_2$

Диаметр камеры D = 46,1 *мм*
Диаметр объекта . d = 1,4 *мм*
Антикатод—Fe

№ пар. линий	Расстояние между линиями в *мм*		Угол скольжения Θ	Sin Θ (антикатод Fe)	Sin Θ (антикатод Rh)	Sin Θ (антикатод Rh)	Символы плоских сеток (hkl)	Интенсивность $\varrho \times 10^6$	Интенсивность I
	измерен.	исправл.							
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	30,00	28,88	18°00′	0,308	0,096	0,0954	(220)	23,3	2
2	32,30	31,20	19°26′	0,332	0,104	0,1040	(310)	32,8	3
3	34,70	33,62	20°57′	0,357	0,111	—	—		1
4	38,20	37,15	23°09′	0,393	0,122	0,12197 0,1212	(002) (202)	60 19,1	3
5	45,00	44,03	27°25′	0,460	0,143	0,1431	(330)	18,2	1
6	47,8	47,06	29°24′	0,490	0,153	0,1530 0,1529 0,1525 0,1513	(402) (202) (240) (041)	28,6 31,0 2,7 29,6	2
7	55,70	54,85	34°10′	0,561	0,175	0,1755	(150)	27,6	1
8	60,68	89,90	37°19′	0,606	0,189	0,1844	(042)	24,0	4
9	70,80	70,16	43°43′	0,691	0,215	0,2189 0,2188	(061) (260)	14,0 6,8	4
10	76,80	76,24	47°30′	0,737	0,232	0,2323 0,2344	(710) (204)	9,5	3
11	80,20	79,68	49°38′	0,772	0,241	0,2433 0,2424 0,2406	(004) (404) (062)	34,0 21,9 25,0	3

Примечание: в графах 2, 3, 4, 5, 6 и 10 представлены данные наших исследований, в графах 7, 8, 9 приведены для сравнения данные работы B Warren'a и W. L. Bragg'a

Авгит $n[SiO_3]_2Ca(Mg, Fe)m(Al,Fe)_2O_3$, образец из Горного музея № 796/40

Дебаеграмма получена в одинаковых условиях с предыдущим снимком. Сравнение дебаеграмм авгита с диопсидом (табл. 3) обнаружило почти полное тождество обоих снимков; последнее указывает на близкую структуру минералов. Соответственно R. Wyckoff, H. Merwin и H. Washington [2] устанавливают для авгита и диопсида аналогичную структуру с незначительным расхождением параметров их решеток. Так, например, если ребро ячейки диопсида принять за единицу, то ребро ячейки авгита колеблется в пределах от 0,997 до 1,007, в зависимости от состава.

[1] B. Warren and W. L. Bragg, The strukture of diopside, $CaMg[SiO_3]$, Zeitschr. f. Krist., 69, 168.

[2] R. W. G. Wyckoff, H. E. Merwin, H. S. Washington, Am. J. Sci. 10. 382—397 (1925).

Таблица 3

Авгит n $[SiO_3]_2$ Ca (Mg, Fe) m $(Al, Fe)_2O_3$

Диаметр камеры — D = 46,1 *мм*
Диаметр объекта — d = 1,4 *мм*

Антикатод — Fe

№ пар. линий	Интенсивность I	Расстояние между линиями в *мм*		Угол скольжения θ	Sin θ
		измерен.	исправл.		
1	3	30,05	28,93	18°01′	0,309
2	5	32,25	31,15	19°24′	0,332
3	3	34,59	33,51	20°52′	0,356
4	5	37,94	36,89	22°59′	0,390
5	2	44,97	44,00	27°24′	0,460
6	2	47,86	66,92	29°14′	0,488
7	5	60,53	59,75	37°13′	0,604
8	5	70,66	70,04	40°38′	0,690
9	3	76,98	76'42	47°36′	0,738
10	3	80,15	79,63	40°37′	0,761

Таблица 4

Искусственный энстатит $MgSiO_3$

Диаметр камеры — D = 46,1 *мм*
Диаметр объекта — d = 1,4 *мм*

Антикатод — Fe

№ пар. линий	Интенсивность I	Расстояния между линиями в *мм*		Угол скольжения θ	Sin θ (при железном антикатод)	Sin θ (при родиевом антикато е)	По работе Warren и Modell (9)		
		измеренные	исправленные				Sin θ для родиевого антикатода	Символы плоских сеток (hkl)	Интенсивность I
1	4	30,62	29,37	18°26′	0,316	0,098		—	
2	5	33,80	32,58	20°16′	0,346	0,108	0,105 0,112	0,21 202	W V. S
3	3	38,10	36,93	22°58′	0,390	0,121	—	—	—
4	3	39,23	38,08	23°41′	0,401	0,125	0,125	610	V S
5	3	45,66	44,58	27°44′	0,465	0,145	0,145	202	V. S
6	5	61,40	60,53	37°39′	0,610	0,190	0,195	702	S
7	4	65,02	64,21	39°56′	0,641	0,200	0,200	1010	M
8	5	67,70	66,93	41°38′	0,664	0,207	0,205	250	S
9	4	73,10	72,41	45°06′	0,708	0,221	0,220	0,23	V. S
10	2	79,80	79,20	49°22′	0,758	0,236	0,234 0,235	650 1200	V. S V. S
11	3	81,80	81,24	50°37′	0,772	0,241	0,241	060	V. S

Искусственный энстатит $MgSiO_3$

Условия съемки те же (см. диопсид).

На дебаеграмме измерено 12 пар линий. Все линии по сравнению с 2 предыдущими снимками получились менее резкими, некоторые из них при тщательном рассмотрении оказались

двойными. Сравнение положения линий нашей дебаеграммы с данными работы B. E. Warren'a и D. I. Modell'a [1] показывает почти полное совпадение (см. табл. 4).

Из продуктов каменного литья нами исследованы следующие 3 образца:

Обр. № 1 — взят из мартеновской печи при температуре 1450° ± 10°.
Обр. № 2 — копильника при температуре около 1300°.
Обр. № 3 — „ „ карусельной печи, где он подвергался отжигу при температуре 1100—900° — один час и 900°—800° — тоже один час.

По внешнему виду образцы № 1 и № 2 сходны, оба стекловидны без признаков раскристаллизации и не магнитны. Образец № 3 магнитен и имеет матовый блеск.

Таблица 5

Образец № 3 каменного литья из карусельной печи

Диаметр камеры — D = 25,2 *мм*
Диаметр объекта — d = 1,4 *мм*
Антикатод — Fe

№ пар. линий	Интенсивность	Измерения расстояния между линиями в *мм*	Угол скольжения θ	Δl — поправка	Исправл. расстояния	θ исправленное	Sin θ
1	8	21,35	24°20′	1,16	20,19	22°58′	0,390
2	3	25,60	29°10′	1,07	24,53	27°54′	0,467
3	4	33,70	38°25′	0,86	32,84	37°22′	0,607
4	5	37,20	42°25′	0,76	36,44	41°27′	0,661

Образцы № 1 и № 2 снимались в малой камере при силе тока 4—5 mV соответственно 5 и 6 час. На полученных дебаеграммах отсутствуют какие-либо линии при общем слегка завуалированном фоне. Дебаеграмма обр. № 3 резко отличается от первых двух, на общем темном фоне выступают несколько линий какой-то кристаллической фазы. При сравнении промеров этих линий с промерами дебаеграммы магнетита (табл. 5) мы получили совпадение линий обр. № 3 с наиболее интенсивными линиями магнетита. Линий, не совпадающих с линиями магнетита на дебаеграмме обр. № 3, не обнаружено. Таким образом установлено присутствие выкристаллизовавшегося магнетита в обр. № 3. [2]

Выводы

1. Получены комплексы характерных линий для магнетита, диопсида, авгита и искусственного энстатита.
2. Дебаеграммы диопсида и авгита очень близки друг к другу.
3. В образце № 3 каменного литья установлено присутствие магнетита.
4. В образцах № 1 и № 2 каменного литья, в наших условиях, кристаллической фазы не установлено.

Рентгенометрическая Лаборатория Федоровского института при Ленинградском Горном институте Март 1934 г.

[1] B. E. Warren and D. I. Modell, The Strukture of Enstatite $MgSiO_3$, Zeitschr. f. Krist. 75, 1—18.

[2] Интенсивная линия магнетита № 14 (см. табл. 1) не могла быть наблюдена на дебаеграмме образца № 3, так как она исключалась конструкциею камеры В. П. Будаева и Н. Я. Селякова.