- Zhao J.Y, Yang H.W., Nan C.B., Yang B., Liu D.C., Xu B.-q. Kinetics of Pb evaporation from Pb-Sn liquid alloy in vacuum distillation // Vacuum. – 2017. V. 141. – P. 10–14.
- Kong L.-x., Xu J., Xu B.-q., Xu S., Yang B. Vapor–liquid phase equilibria of binary tin–antimony system in vacuum distillation: Experimental investigation and calculation // Fluid Phase Equilibria. – 2016. V. 415. – P. 176–183.
- Nan C.B., Yang H.W., Yang B., Liu D., Xiong H. Experimental and modeling vapor-liquid equilibria: Separation of Bi from Sn by vacuum distillation // Vacuum. –2017. V. 135. – P. 109–114.
- Song B., Xu N., Jiang W., Yang B., Chen X. Study on azeotropic point of Pb–Sb alloys by abinitio molecular dynamic simulation and vacuum distillation // Vacuum. – 2016. V. 125. – P. 209–214.
- Zhang C., Jiang W.L., Yang B., Liu D.C., Xu B.Q., Yang H.W. Experimental investigation and calculation of vapor-liquid equilibria for Cu-Pb binary alloy in vacuum distillation // Fluid Phase Equilibria. – 2015. V. 405. – P. 68–72.

Статья поступила в редакцию 13 июля 2017 г.

PHASE EQUILIBRIUM FOR Pb-Sb-Sn ALLOY DURING VACUUM DISTILLATION

A.A. Korolev, S.A. Krayukhin, G.I. Maltsev

Joint stock company "Uralelectromed",

1, Uspensky av., Verkhnyaya Pyshma, Sverdlovsk Region, 624091, Russian Federation

Abstract. In the temperature range 823-1073 K for Sn-Sb and Pb-Sb alloys the calculated steam pressure (Pa) for Sb (3.95–273.66), Pb (2.63 10^{-4} –14.86 10^{-2}) and Sn (3.32 10^{-9} – 8.12^{-10⁻⁵}). High values of the ratio $(p*_{Sh} / p*_{Ph})^{-10^3} = 15.04-1.83$ and $p*_{Sh} / p*_{Sn} =$ 1.1910^9 – 3.3710^6 create a theoretical background for sequential selective separation of these metals by vacuum distillation, when the antimony, and then the lead is enriched in the gas phase, and tin - liquid. Phase diagrams for VLE (vapor liquid equilibrium), can be used the lever rule (rule lines) to help predict quantities of substances, residues and sublimates at a predetermined temperature. When calculating the parameters of the ternary alloy according to the equation of Wilson is enough to use the parameters obtained for binary systems. Equity is defined the free Gibbs energy, $kJ/mol (-_4G_{Pb/Sb/Sn} = 13.8-42.6/2.6-$ 15.1/2.1–26.4), enthalpy, $j/mol \ [\pm_{\Delta}H_{Pb/Sb/Sn} = (1.3-70.2)/(1.56-107.1)/(2.8-48.5)]$ and entropy, j/K mol ($_{\Delta S_{Pb/Sb/Sn}} = 15.8 - 25.0/3.0 - 17.4/2.4 - 15.8$) for components in the Pb-Sb-Sn melts. Increasing the share of metals in the initial alloy of the magnitude of the Gibbs free energy decrease. Negative and positive values of enthalpy indicate the exothermic and endothermic nature of the processes in the melt by distillation of the components. Shown satisfactory correspondence between calculated and experimental values of thermodynamic parameters: average relative deviation of 1.9%; the standard deviation of 0.1 kJ/mol.

Keywords: gas, liquid, equilibrium, diagram, model, vacuum, alloy, temperature, distilling, lead, antimony and tin, separation, the mole fraction, the Gibbs free energy.

Alexey A. Korolev, Chief engineer.

Sergey A. Krayukhin (Ph.D.(Techn.)), Head of Research centre (RC). Gennady I. Maltsev (Dr.Sc. (Techn.)), Chief specialist of the RC.

УДК 549.08; 622.276.5:550.064.45

ИЗМЕРЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ТОНКОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МИНЕРАЛОВ

А.В. Песков¹, Е.Ю. Тарасова²

¹ Самарский государственный технический университет Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

² Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН Россия, 443011, г. Самара, ул. Ново-Садовая, 221

Аннотация. Приведены результаты расчетов размеров областей когерентного рассеяния и величин микроискажений методом аппроксимации для ряда минералов. Показано сопоставление двух методов анализа микроструктуры – экспрессного метода по полуширине профилей, аппроксимированных функцией Фойгта, и анализа формы профиля дифракционных линий с учетом асимметрии аппаратных искажений и физического профиля. Экспериментально обоснован выбор аналитических линий исследуемого минерала и стандарта для повышения точности определений. Методика определения параметров дефектности минералов апробирована в условиях работы аппаратуры с заданной экспрессностью и точностью.

Ключевые слова: область когерентного рассеяния, микроискажения, профиль дифракционной линии, рентгеновский метод аппроксимации, минеральная фаза, дифрактограмма, физические уширения, генезис.

Введение

Структурный типоморфизм – направление рентгенографии, в задачу которого входит выявление особенностей кристаллического строения минералов, обусловленного условиями их формирования и последующей эволюции. Различные аспекты типоморфизма рассматривались Ферсманом А.Е., Чухровым Ф.В., Юшкиным Н.П. В исследованиях типоморфизма минералов предполагается детальное изучение их физических свойств, отражающих физико-химические параметры минералогенеза: термодинамические условия, химизм и микрохимизм растворов и расплавов и т. д. В работе [2] указывается, что к первичным типоморфным признакам следует относить химический состав и различные дефекты кристаллов: дислокации, дефекты роста и другое. В [1] показано, что в качестве типоморфных признаков для разграничения гипергенных и гидротермальных месторождений целесообразно использовать величину областей когерентного рассеяния минералов группы каолинита, определяемую методами рентгеноструктурного анализа. В работе [3] по результатам многих исследований (Франк-Каменецкий, Лебедева, Герасимов, 1966; Бардоши, 1968) показано, что при проведении количественного анализа коэффициент пропорциональности для расчетов содержаний минералов зависит от степени изоморфных замещений, дефектности, формы и размера зерен и ориентации частиц. В [4] выявлено, что размеры

Александр Владимирович Песков (к.г.-м.н., доц.), доцент кафедры «Разработка и эксплуатация нефтяных и газовых месторождений».

Екатерина Юрьевна Тарасова, научный сотрудник

областей когерентного рассеяния кварца в кирпичной глине зависят от температуры обжига и фракционного состава. Таким образом, изучение параметров дефектности природных минералов является актуальным для решения генетических и технологических задач.

Физические свойства материалов определяются их микроструктурой и особенно сильно зависят от несовершенств строения. Дефекты подразделяют на точечные (вакансии, атомы внедрения и замещения), линейные (дислокации, двойники, дефекты упаковки слоев) и объемные (границы зерен, выделения, включения). Наиболее полную информацию о микроструктуре кристаллических материалов дает рентгеноструктурный анализ [7]. Первым шагом в исследовании микроструктуры является определение размеров областей когерентного рассеяния и микроискажений. Области когерентного рассеяния – это области кристалла с периодическим расположением атомов, отделенные друг от друга границами зерен или/и дислокационными стенками. Микроискажения вызваны точечными и линейными дефектами кристаллов, и величина среднеквадратичных микроискажений является общей характеристикой дефектности кристалла.

Теория эксперимента

Для определения размеров ОКР и величин микроискажений существует ряд рентгеновских методов, которые можно разделить на две большие группы – методы с расчетами по ширине дифракционных пиков [8] и методы анализа формы профиля дифракционных линий [9]. В любых методах используют аппроксимацию экспериментальных пиков аналитическими функциями (Коши, Гаусса, Пирсона VII, Фойгта и псевдо-Фойгта) и анализируют параметры этих аналитических функций.

В данной работе проводится сопоставление двух методов анализа микроструктуры – экспрессного рентгенодифракционного метода [5] по полуширине профилей, аппроксимированных функцией Фойта, и анализа формы профиля дифракционных линий [6] с учетом асимметрии аппаратных искажений и физического профиля.

Профиль дифракционной линии – угловое распределение интенсивности исследуемого образца h(Θ) – является сверткой функций физического f(2 Θ) и геометрического g(2 Θ) профилей:

$$h(2\Theta) = \int f(y)g(2\Theta - y)dy.$$
(1)

Функция Фойгта, используемая в экспресс-анализе, является сверткой функции Коши и Гаусса. Результирующий профиль рентгеновской линии описывается функцией Фойгта с интегральной шириной В и ее Коши B_{κ} и гауссовой B_{r} составляющих. Значения B_{κ} и B_{r} с ошибкой менее 1 % можно определить измеряя В и высоту линии на половине высоты $B_{0.5}$, используя уравнение Лангфорда [5]:

$$\frac{B_{\kappa}}{B} = 2,0207 - 0,4803 \frac{B_{0,5}}{B} - \left(\frac{B_{0,5}}{B}\right)^2; \qquad (2)$$
$$\frac{B_{\epsilon}}{B} = 0,642 + 1,4187 \sqrt{\left(\frac{B_{0,5}}{B} - \frac{2}{\pi}\right)} - \frac{2,2043B_{0,5}}{B} + 1,8706 \left(\frac{B_{0,5}}{B}\right)^2.$$

Для первого и второго порядков отражений находятся Коши и гауссовые уширения по приближенным зависимостям:

$$B_{\kappa} = (10,2652I_{1,5} - 0,4803 - \frac{0,3495}{I_{1,5}})B_{0,5}; \qquad (3)$$
$$B_{\varepsilon} = (3,2614I_{1,5} + \sqrt{(10,2246I_{1,5}(1 - 3,25I_{1,5}))} - 2,2002 + \frac{0,3682}{I_{1,5}})B_{0,5},$$

где $I_{1.5}$ – относительная интенсивность профиля в точках, разделенных интервалом $1,5B_{0.5}$.

Далее находятся B_r и B_κ по зависимостям и определенной относительной интенсивности профиля I_2 в точках, разделенных интервалом $2B_{0.5}$:

$$B_{\kappa} = \left(1.2056 + 7.44I_2 - \frac{1.7756}{0.8343 + 3.6824I_2}\right) B_{0.5};$$

$$B_{\varepsilon} = \sqrt{\left[(0,8343 + 3,6824I_2)B_{0.5} - B_{\kappa}\right]} * \sqrt{\left[(0,8343 + 3,6824I_2)B_{0.5} - \frac{1}{3}B_{\kappa}\right]}.$$
 (4)

Относительные ошибки по формулам 3 и 4 не превышают 3 %. Определяются физические уширения по Коши и Гауссу βк и βг:

$$\beta_{\kappa 1} = B_{K1} - b_{\kappa 1};$$

$$\beta_{21} = \sqrt{B_{21}^2 - b_{21}^2}.$$
(5)

Размер ОКР по Коши, Гауссу и общий $D_{\kappa}, D_{\Gamma}, D_{\Xi}$

$$D_{\kappa} = \frac{3\lambda}{(4\beta_{\kappa 1}\cos\Theta_{1} - \beta_{\kappa 2}\cos\Theta_{2})};$$

$$D_{\epsilon} = \lambda \sqrt{3(4\beta_{\epsilon 1}^{2}\cos^{2}\Theta_{1} - \beta_{\epsilon 2}^{2}\cos^{2}\Theta_{2})};$$
(6)

$$D = 4D_{\kappa}D_{\epsilon}/(2D_{\epsilon} + (D_{\epsilon}^{2} + 9D_{\kappa}^{2})^{0.5}).$$
⁽⁷⁾

Микроискажения находятся:

$$\sqrt{\varepsilon_L^2} = \sqrt{\varepsilon_\kappa^2 (d_1/L) + \varepsilon_\epsilon^2}, \qquad (8)$$

где $L \ge \frac{\lambda}{2\sin\theta_1}$, $\varepsilon_{\kappa}^{-2}$ и $\varepsilon_{\epsilon}^{-2}$ – среднеквадратичные микроискажения, отвечающие

за неоднородную и однородную составляющие распределения ${\mathcal{E}_L}^2$.

При анализе профиля дифракционная линия аппроксимируется асимметричной функцией псевдо-Фойгта – суммой функций Лоренца и Гаусса. Справа и слева от максимума полуширины функций разные, доли функций Лоренца в сумме разные, но полуширины функций Лоренца и Гаусса для левой и правой частей одинаковы. Асимметричная функция псевдо-Фойгта *Spv*(2 Θ) имеет вид [6]

$$Spv(2\Theta) = I_0 \left(\frac{\eta_L}{1 + \left(\frac{2\Theta - 2\Theta_0}{W_L}\right)^2} + (1 - \eta_L) \exp\left(-\ln 2\left(\frac{2\Theta - 2\Theta_0}{W_L}\right)^2\right) \right); \quad (9)$$

$$Spv(2\Theta) = I_0 \left(\frac{\eta_R}{1 + \left(\frac{2\Theta - 2\Theta_0}{W_R}\right)^2} + (1 - \eta_R) \exp\left(-\ln 2\left(\frac{2\Theta - 2\Theta_0}{W_R}\right)^2\right) \right),$$

где

2Ө – значение угла центра линии;

 I_0 – интенсивность;

ω_L – полуширина левой ветви линии;

ω_R – полуширина правой ветви линии;

2Өі – текущее значение угла дифракции;

η_L-доля Лоренца слева;

η_R – доля Лоренца справа.

Измерения и результаты анализа

Задачей настоящих исследований являлось установить с помощью двух рентгеновских методов параметры дефектности для ряда породообразующих минералов. В качестве исследуемых минералов выбраны кварц, кальцит и минерал солеотложения в нефтяных скважинах – гипс. Минералы кальцита представлены разновидностями: исландский шпат, мел и образец карбонатной породы керна из нефтеносной скважины площади Солнечная. Из группы кварца изучался минерал халцедон Самарской области. В качестве эталонов использовались монокристаллы гипса, кальцита и кварца. Исследования проводились на рентгеновских дифрактометрах при скорости сканирования образца 0,1 гр/мин и щели перед счетчиком 0,1 мм.

В табл. 1, 2 приведены результаты расчетов ОКР и микроискажений экспрессным методом. Предварительно профиль линий исправлялся на дублетность по методу Речингера, что вносит определенную погрешность в результаты. Погрешность определяемых параметров, вероятно, больше связана с измерением интенсивности в точках, разделенных интервалом в 2B_{0.5} и находящихся в участке больших флуктуаций интенсивности вблизи у линии фона. В табл. 3, 4 показаны результаты расчета параметров дефектности кальцита мела по зависимостям, приведенным в [5], после предварительной обработки профиля методом мнк и исправления на дублетность. Полученные данные в табл. 1 и 2 рассматривались по показателям $1 \le \frac{\beta_{\kappa 2} cos \theta_2}{\beta_{\kappa 1} cos \theta_1} \le 4$ и $1 \le \frac{\beta_{c 2} cos \theta_2}{\beta_{c 1} cos \theta_1} \le 2$. Эти показатели демонстрируют преимущественное влияние блочности и микроискажений на уширения линий.

Таблица 1

Минерал	hkl	В _{0.5} , гр	I _{1.5}	I ₂	В _{кср} , гр	В _{гер} , гр
Мел	104	0,131	0,245	0,110	0,0788	0,107
	208	0,21	0,22	0,100	0,099	0,195
Халцедон	101	0,220	0,270	0,166	0,243	0,123
	202	0,309	0,280	0,175	0,379	0,148

Параметры рентгеновских пиков для расчетов экспрессным методом*

* В_{0.5} – полуширина линии на половине высоты;

В_{кср} – средняя полуширина линии составляющей Коши;

В_{гср} – средняя полуширина линии гауссовой составляющей.

Таблица 2

Минерал	hkl	β _к , гр	β _г , гр	$\frac{\beta_{208\kappa}cos\Theta_2}{\beta_{104\kappa}cos\Theta_1}$	$\frac{\beta_{208r}cos\Theta_2}{\beta_{104r}cos\Theta_1}$	D, н м	3
Мел	104	0,071	0,066	0,715	1,729	104	0,00069
	208	0,081	0,183				
Халцедон	101	0,242	0,086	1,156	1,35	51,8	0,00584
	202	0,321	0,135				

Результаты расчетов ОКР и микроискажений экспрессным методом*

* β_{κ} и β_{r} – физические уширения по Коши и Гауссу;

D – размер бкр;

є – величина микроискажений.

Таблица 3

Параметры рентгеновских пиков для расчетов экспрессным методом
после обработки профиля методом мнк

Минерал	hkl	В _{0.5} , гр	I _{1.5}	I ₂	В _{кср} , гр	В _{гср} , гр
Мел	104	0,129	0,246	0,1	0,070	0,109
	208	0,276	0,25	0,11	0,18	0,221
Монокристалл кальцита	104	0,072	0,22	0,08	0,015	0,070
	208	0,094	0,26	0,14	0,08	0,064

Таблица 4

Результаты расчетов ОКР и микроискажений экспрессным методом после обработки профиля методом мнк*

Минерал	hkl	β _к , гр	β _r , гр	$\frac{\beta_{208\kappa}cos\Theta_2}{\beta_{104\kappa}cos\Theta_1}$	$\frac{\beta_{208r}cos\Theta_2}{\beta_{104r}cos\Theta_1}$	D, нм	3
Мел	104	0,056	0,082	1,04	1,6	152	0,0025
	208	0,093	0,212				

Для кальцита мела (см. табл. 2, 4) $\frac{\beta_{\kappa 2} cos \theta_2}{\beta_{\kappa 1} cos \theta_1}$ без предварительной обработки программой соответствует 0,71, и это меньше допустимого предела 1, а после расчета с применением метода мнк это значение несколько больше единицы. Это может служить аргументом для применения программы обработки профиля.

Полученные размеры ОКР кальцита (табл. 1 и табл. 3) показали близкие значения – 104 и 110 нм. Для халцедона размеры ОКР по данным обоих методов отличаются от средней величины на 33 % относительных, что указывает на приемлемость полученных результатов. Кальцит исландского шпата обладает большими значениями размеров ОКР и меньшими микроискажениями (по пикам 104), чем кальцит мела и породы, как разность, образовавшаяся в глубинных условиях при более стабильных условиях минералообразования (табл. 5). Гипс солеотложения характеризуется небольшими размерами ОКР, вероятно, в связи с тем, что образовался в межколонном пространстве скважины из раствора по-

путно добываемой воды с многокомпонентным солевым составом и большой скоростью кристаллизации, что обусловило дефектность минерала.

Таблица 5

Минерал	hkl	ω"	ωπ	η_{π}	η_{π}	D, нм	3
Кальцит (мел)	104	0,076	0,058	0,18	0,33	110	0,0018
	3.0.12	0,117	0,151	0,3	0,41	64	0,0010
Халцедон	101	0,14	0,08	0,4	0,74	27,8	0,0045
	202	0,17	0,129	0,26	0,95	22,9	0,0027
Кальцит (исландский	104	0,04	0,0362	0,12	0,2	631	0,00023
шпат)	208	0,0474	0,039	0,48	0,91	259	0,00016
Гипс (солеотложение)	040	0,042	0,027	0,99	1	53,9	0,0009
	080	0,083	0,087	1	1	29,0	0,00172
Кальцит (порода)	104	0,045	0,047	1	0,85	45,7	0,00121

Результаты расчетов ОКР и микроискажений с учетом ассиметрии линий по [6]

Заключение

Таким образом, проведены определения параметров дефектности структуры для минералов пород по методу, учитывающему асимметричность рентгеновских линий, и экспрессному методу для основных минералов пород-коллекторов нефти и газа, механических примесей и солеотложений.

Метод определения параметров дефектности с учетом асимметрии линий, апробированный в данной работе, может быть применен в исследованиях других порошковых материалов для решения технологических задач.

Вероятно, возможно в благоприятных случаях проводить дифференциацию однотипных по химическому составу минералов пород разного генезиса исходя из параметров дефектности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Иванова М.Ю., Короткова Г.А., Кравцова И.Ю., Сидоренко Г.А., Скляднева В.М. Исследование ние минералов группы каолинита комплексом кристаллохимических методов // Исследование структурного состояния и состава минеральных веществ комплексом кристаллохимических методов: Сборник научных трудов. – М.: ВИМС, 1987. – 92 с.
- 2. Годовиков А.А. Введение в минералогию. Новосибирск: Наука, 1973. 232 с.
- Утсал Р.К. О технике и методике исследования глинистых минералов рентгеновскими методами // Ученые записки Тартутского гос. университета. – 1971. – Вып. 286. – С. 3–51.
- 4. *Лазарев Д.А., Каныгина О.Н.* Об определении размеров областей когерентного рассеяния кристаллов кварца в глинистых системах // Вестник ОГУ. 2012. № 4.
- 5. Селиванов В.Н., Смыслов Е.Ф. Экспрессные методы рентгеновского анализа распределений кристаллитов и дислокационной структуры деформированных поликристаллитов // Теоретические и практические аспекты методов. Ч. 1 // Материаловедение. 1998. № 4. С. 2–9.
- 6. *Juan Pantoja-Cortes, Florentino Sanchez-Bajo and Angel L. Ortiz.* A line-broadening analysis model for the microstructural characterization of nanocrystalline materials from asymmetric x-ray diffraction peaks. JOURNAL OF PHYSICS. Matter 24 (2012).
- Ungar T., Schafler E., Gubicza J. Microstructure of Bulk Nanomaterials Determined by X-Ray Line-profile Analysis / Bulk Nanostructured Materials. Edited by M.J. Zehetbauer and Y.T. Zhu. – 2009. – WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 736 p.

- 8. *Scardi P., Leoni M., Delhez R.* Line broadening analysis using integral breadth methods: a critical review // J. Appl. Cryst. (2004). 37, 381–390.
- 9. *Scardi P., Leoni M.* Line profile analysis: pattern modelling versus profile fitting // J. Appl. Cryst. (2006). 39, 24–31.

Статья поступила в редакцию 12 января 2018 г.

THE MEASUREMENT OF A THIN CRYSTAL STRUCTURE OF MINERALS

A.V. Peskov, E.Yu. Tarasova

Samara State Technical University 244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

Abstract. The results of calculations of the sizes of areas of coherent scattering and the values of the microscopic strains of a method of approximation for a number of rock-forming minerals. The comparison of the two methods of analysis of the microstructure – expressive method, the FWHM of the profiles are approximated by Voigt function and analyze the shape of the profile of the diffraction lines taking into account the asymmetry of hardware distortion and physical profile. Experimental justification of the choice of the analytical lines of the investigated mineral and standard to improve the accuracy of the definitions. Method of determination of parameters of defects of the crystalline structure of the minerals tested in the operation of the equipment with the specified Express and precision.

Keywords: area of coherent scattering, the strains, the profile of the diffraction lines, the x-ray method approximation, the mineral phase, the diffraction pattern, the physical broadening, Genesis.

Alexander V. Peskov (Ph.D (Geologo-Mineralogical)), Associate Professor. Ekaterina Yu. Tarasova, Research Assistant.