

广西伊岭岩岩石(CaCO_3)晶体结构、德拜温度以及硬度研究^{*}

黄金辉,杨通晗,黄国任,吴晓维,何 维^{**}

(广西大学资源环境与材料学院,广西南宁 530004)

摘要:本文从微观角度研究碳酸钙矿石的晶体结构与物理性能,为碳酸钙矿石的应用提供理论依据。利用 X 射线衍射(XRD)技术分析广西伊岭岩岩石 2 个样品(A_1 、 A_2)的相组成及其晶体结构,并利用带能谱仪的电子显微镜(SEM/EDS)测试这 2 个样品的各相成分。结果表明:广西伊岭岩岩石的主要成分为 CaCO_3 ,其中 A_1 样品含有少量的 K^+ , A_2 样品含有少量 Na^+ 。通过 Rietveld 全谱图拟合晶体结构精修可知, K^+ 替代样品 A_1 主要物相 CaCO_3 中的 Ca^{2+} ,使其点阵参数变大,单胞体积变大。同样 A_2 样品中的 Na^+ 替代了样品中 CaCO_3 的 Ca^{2+} 位置,造成 A_2 中的 CaCO_3 点阵参数变小,单胞体积变小。德拜温度近似模型计算出 2 个样品的德拜温度分别为 318.86 K、324.82 K。维氏硬度测试法测试出 2 个样品的硬度大小分别为 132.6 HV、148.9 HV。
关键词:伊岭岩 X 射线衍射 晶体结构 德拜温度

中图分类号:TN41 文献标识码:A 文章编号:1005-9164(2019)04-0370-08

0 引言

伊岭岩位于广西壮族自治区南宁市武鸣区,是一座典型的喀斯特岩溶洞。因附近的伊岭村而得名,壮语中又称为“敢宫”,其意为像宫殿一般美丽的岩洞。据地质学家推断,广西伊岭岩岩石形成于 100 万年前。伊岭岩岩石为钟乳石,主要成分为碳酸钙(CaCO_3)。此外还含有少量的硅、铁、镁和微量的砷、锰、钛、铜、锶、钠等 10 多种元素^[1]。在广西有“伊岭岩岩石入药治病”的说法,其中碳酸钙类矿物药是最具有代表性的一类^[2]。到目前为止,碳酸钙是世界上

存在最广泛的生物矿之一,对其生物矿化的研究也最普遍。在常温常压下,自然界中存在 6 种具有相同成分但结构不同的碳酸钙矿物,分别为无定形碳酸钙、单水碳酸钙、六水碳酸钙、球霏石、文石和方解石,其热力学稳定性按上述从无定形碳酸钙到方解石的顺序依次增加。这 6 种碳酸钙除了无定形碳酸钙,都是结晶体态。球霏石、文石、方解石是不含结晶水的碳酸钙晶体,其中方解石最稳定,文石和球霏石属于非稳态晶体^[3]。表 1 为球霏石、文石、方解石的晶格参数^[4]。

^{*} 国家自然科学基金项目(51861003)资助。

【作者简介】

黄金辉(1992—),男,硕士研究生,主要从事合金相结构及其性能研究。

【**通信作者】

何 维(1955—),女,教授,主要从事合金相结构及其性能研究,E-mail: wei_he@gxu.edu.cn。

【引用本文】

DOI:10.13656/j.cnki.gxkx.20190808.004

黄金辉,杨通晗,黄国任,等.广西伊岭岩岩石(CaCO_3)晶体结构、德拜温度以及硬度研究[J].广西科学,2019,26(4):370-377.

HUANG J H, YANG T H, HUANG G R, et al. Study of crystal structure, Debye temperature and hardness of the Yilingyan rock (CaCO_3) in Guangxi [J]. Guangxi Sciences, 2019, 26(4): 370-377.

表 1 碳酸钙晶体的晶格参数^[4]Table 1 Lattice parameters of CaCO₃ crystals^[4]

碳酸钙晶体 CaCO ₃ crystals	晶系 Crystal system	晶格参数 Lattice parameter (Å)		
		a	b	c
方解石 Calcite	六方 Hexagonal	4.989	4.989	17.062
文石 Aragonite	斜方 Orthorhombic	4.961 4(3)	7.967 1(4)	5.740 4(4)
球霏石 Vatzenite	六方 Hexagonal	4.131(1)	4.133(1)	8.482(2)

扬州大学王晓明^[5]通过调整碳酸钙晶体沉淀过程中 Ca²⁺ 和 K⁺ 的摩尔比,发现随着 Ca²⁺/K⁺ 比值的增加,碳酸钙晶体由实心逐步转变为空心棒状,该实验结果有利于海水中生物矿化生成管状结构矿物的形成机理研究。浙江大学刘彦等^[6]在碳酸钙中加入 Na⁺ 后,发现碳酸钙的硫化转化率提高 15%。这一研究结果使碳酸钙在脱硫处理方面的应用价值得到了提升,有利于环境保护。

目前从微观角度对碳酸钙的研究较少,基础数据的缺乏阻碍了碳酸钙矿石应用价值的提升。本文采用 X 射线衍射对广西伊岭岩岩石 (CaCO₃) 进行晶体结构分析,利用电子显微镜及能谱分析伊岭岩岩石中包含的微量元素及其含量,采用 Rietveld 晶体结构精修方法研究微量元素在 CaCO₃ 晶体结构中占据的位置,并运用德拜温度近似模型计算其德拜温度 Θ_D , 用维氏硬度测量法测量广西伊岭岩岩石的硬度。本文开展的伊岭岩岩石 (CaCO₃) 微观结构和性能研究,将为后续碳酸钙相关应用提供理论基础,并有利于碳酸钙矿物的开发及应用。

1 实验方法及拟合原理

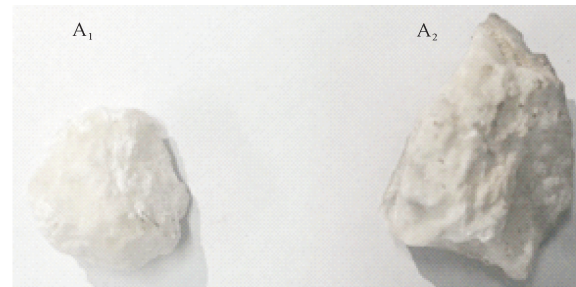
1.1 方法

实验所用的 2 块岩石样品为随机采集的广西伊岭岩岩石,分别标记为 A₁ 和 A₂ (图 1)。

首先取 2 个样品的一小部分用研磨钵研磨成粉末,然后装到载玻片上进行 X 射线衍射测试(日本理学 Rigaku D/max-2500 型衍射仪),Cu 为衍射靶, K_α 波长 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, 带有石墨单色器,普通快扫步长 0.02,扫描速度 8°/min, 2 θ 扫描 20°~80°,步进扫描 10°~110°,扫描电压 40 kV,扫描电流 50 mA。采用计算机应用程序 Jade5.0^[7]对 X 射线衍射数据进行物相分析,再利用 Fullprof 软件^[8-9]对步进扫描数据

进行 Rietveld 全谱拟合分析,利用精修拟合结果得到温度因子,并根据德拜温度近似模型计算出 2 个样品的德拜温度。

另取一部分样品镶样,用带能谱的扫描电镜(日本日立 SU-8020 型场发射扫描电子显微镜)分析,观察样品的微观形貌及成分组成。再取一部分样品,经 80#~1500# 砂纸打磨后,在 HXD-1000TM/LCD 数字式显微硬度计上进行显微硬度测量,测量所用压头为正四棱锥形。为得到一个较为精确的结果,每个样品测试 5 次,去掉最大值和最小值,剩余 3 个取平均值作为最终结果。

图 1 广西伊岭岩岩石 A₁ 和 A₂ 样品Fig. 1 A₁ and A₂ samples of the Yilingyan rock in Guangxi

1.2 Rietveld 全谱图拟合法原理

Rietveld 全谱图拟合修正晶体结构的方法,是用最小二乘法来调节计算结构峰形参数与原子参数值,依靠计算机程序逐点比较实验值的衍射强度和计算值的衍射强度,使计算值峰形与实验值峰形相匹配^[10-11]。其方程为

$$M = \sum W_i [Y_{i,obs} - Y_{i,cal}]^2,$$

要求 M 达到最小值。 W_i 称为权重因子(即 $W_i = 1/Y_{i,obs}$), $Y_{i,obs}$ 为观察值($(2\theta)_i$ 衍射强度), $Y_{i,cal}$ 为计算值($(2\theta)_i$ 衍射强度)。

衍射强度的计算值 $Y_{i,cal}$ 公式:

$$Y_{i,cal} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \varphi(2\theta_i - 2\theta_k) P_K A^{-1} S_r E +$$

Y_{ib} ,

式中, s 表示比例因子, L_K 包括 Lorentz、多重性因子及偏振, F_K 为衍射 K 的结构因子, φ 表示衍射 K 的线形函数, P_K 择优取向函数, A 表示试样的吸收因子, S_r 是关于试样表面粗糙度效应的函数, E 表示消光因子, Y_{ib} 表示点 i 处的衍射谱背底。Rietveld 全谱图拟合修正结果可靠性主要由以下 3 个因子判断, R_p 、 R_{wp} 、 R_{exp} 值越小,说明拟合结果越可靠。

(1) 图形剩余方差因子 R_p :

$$R_p = \sum |Y_{iobs} - Y_{ical}| / \sum Y_{iobs};$$

(2) 权重图形剩余方差因子 R_{WP} :

$$R_{WP} = \left\{ \sum W_i (Y_{iobs} - Y_{ical})^2 / \sum W_i Y_{iobs}^2 \right\}^{1/2};$$

(3) 预期 R 因子 R_{exp} :

$$R_{exp} = \left[(N - P) / \sum W_i Y_{iobs}^2 \right]^{1/2}.$$

2 结果与分析

2.1 SEM/EDS 分析

电子显微镜(SEM)可以清楚地观察样品的显微形貌和孔隙大小,是观察分析样品微观结构方便且易行的有效方法。能谱分析(EDS)是一种用来分析材料微区成分元素种类与含量的有效手段。通过SEM/EDS分析,可以直观地观察伊岭岩岩石表面形貌及其元素和含量,有利于对伊岭岩所含元素进行定量分析。

从图2可以看出:2个样品的表面形貌相似,成分均匀。由于伊岭岩岩石较软,所以在制样过程中很难处理成光滑平面。如图2所示,2个样品在电子显微镜下放大300倍时,表面凹凸不平且带有光泽。利用SEM观察很难分辨出二者的区别。

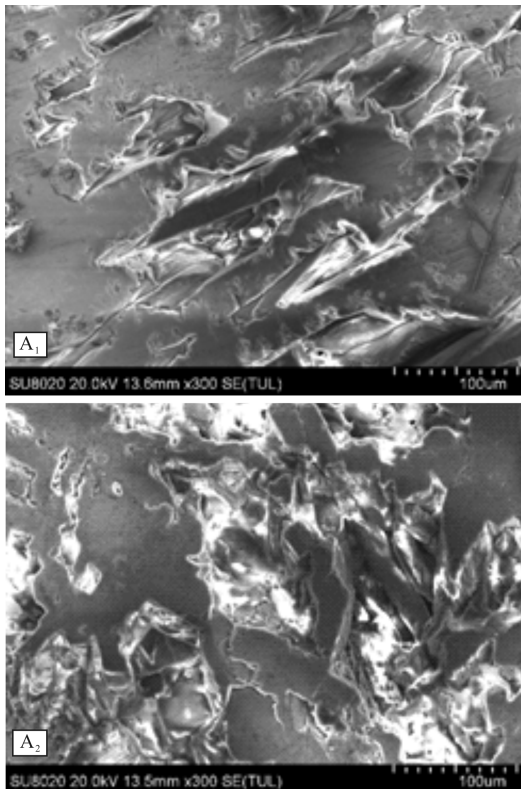


图2 A₁、A₂样品的SEM图

Fig.2 SEM image of A₁ and A₂ samples

分别对2个样品进行能谱测试,结果如图3和表2所示,2个样品的主要成分分别为Ca_{16.58}K_{2.07}C_{20.12}O_{61.23}、Ca_{18.16}Na_{2.44}C_{19.64}O_{59.76},均为CaCO₃。二者分别存在微量的K⁺和Na⁺,其原子百分比分别为2.07%、2.44%。

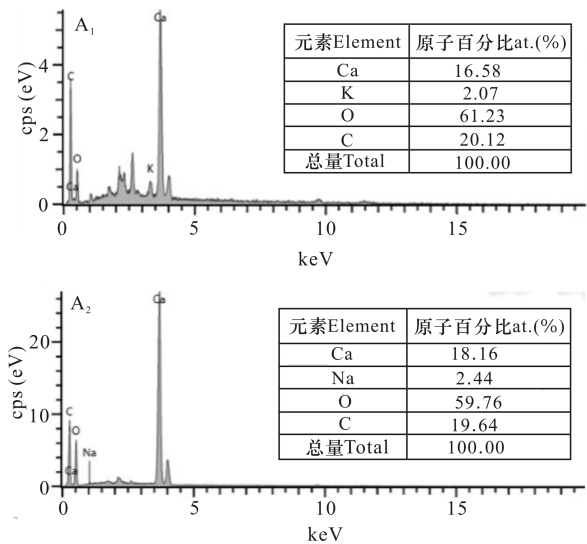


图3 A₁、A₂样品的EDS图

Fig.3 EDS image of A₁ and A₂ samples

表2 A₁、A₂样品的能谱分析结果

Table 2 Energy spectrum analysis results of A₁ and A₂ samples

元素 Element	A ₁		A ₂	
	重量百分比 wt. (%)	原子百分比 at. (%)	重量百分比 wt. (%)	原子百分比 at. (%)
Ca	50.92	16.58	49.31	18.16
K	1.93	2.07	—	—
Na	—	—	4.83	2.44
O	36.89	61.23	32.75	59.76
C	10.26	20.12	13.11	19.64
总量 Total	100.00	100.00	100.00	100.00

2.2 晶体结构

由于碳酸钙具有同分异构的特点,故对伊岭岩岩石进行X射线衍射分析,有助于直接对组成伊岭岩的碳酸钙种类进行辨别,对后期深入研究碳酸钙矿石形成的动力学机制具有理论和实际意义。A₁、A₂样品X射线衍射分析后,其衍射图谱如图4所示。利用Jade 5.0计算机程序对衍射数据进行物相分析,结果表明A₁、A₂样品的相组成相同,都是由单相的CaCO₃组成,属于密排六方结构,其空间群为R $\bar{3}C$ (No. 167),属于典型的方解石。除CaCO₃外,在XRD图谱中没有观察到其他衍射峰。

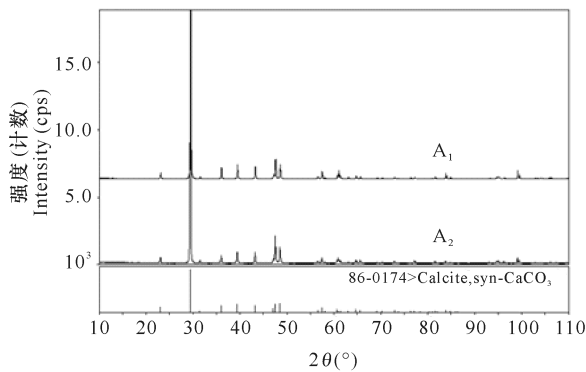


图4 样品 A₁、A₂ 的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of samples A₁ and A₂

为了详细地了解伊岭岩岩石中 CaCO₃ 的晶体结构,本研究采用步进扫描方式收集样品的 XRD 数据。利用 Jade5.0 对步进扫描数据进行指标化,得到其点阵参数 $a=b=4.988 \text{ \AA}$, $c=17.068 \text{ \AA}$ 。将得到的 CaCO₃ 晶体结构数据作为初始数据,分别用 K⁺ 和 Na⁺ 替代部分 Ca²⁺ 位置,输入到 fullprof 计算机程序中进行 Rietveld 全谱拟合分析。采用 Pseudo-Voigt 函数作为峰形函数。分析过程中,共修正了 25 个参数,包括点阵参数、半峰宽、择优取向因子、离子位置和和各向同性温度因子等。

图 5 为 A₁ 样品的 XRD 数据观察值、计算值和残差。表 3 为 A₁ 样品精修后的原子占位、占有率及温度因子。由表 3 可知, A₁ 样品的实际晶格常数为 $a=b=4.992(1) \text{ \AA}$, $c=17.069(3) \text{ \AA}$ 。所有 K⁺ 与 Ca²⁺ 共同占据了 6b(0,0,0) 的位置。K⁺ 替代了部分 Ca²⁺, 且 K⁺ 占 21%, Ca²⁺ 占 79%。C 原子单独占据 6a(0,0,1/4) 位置, O 原子单独占据 18e(1/4,0,1/4) 的位置。精修后的晶格常数 a 、 b 、 c 比标准方解石型 CaCO₃ 的晶格常数大,这是由于半径较大的 K⁺ ($R_K=2.27 \text{ \AA}$) 替代了 Ca²⁺ ($R_{Ca}=1.97 \text{ \AA}$), 使得晶格发生了膨胀。图 6 是 A₁ 号样品根据精修得到的

表 3 A₁ 样品精修后的原子占位、占有率及温度因子

Table 3 Atomic occupancy, occupancy rate and temperature factor after refinement for A₁ sample

原子 Atoms	位置 Sites	x	y	z	晶格参数 Lattice parameters (Å)			原子占位 Atomic occupancy	温度因子 Temperature factor $B_{eq} (\text{Å}^2)$	可靠性因子 Reliability factors		
					a	b	c			R_p	R_{wp}	R_E
Ca	6b	0	0	0			0.79	0.457 2(7)				
K	6b	0	0	0	4.992(1)	4.992(1)	17.069(3)	0.21	0.457 2(7)	0.092	0.101	0.024
C	6a	0	0	1/4			1	0.016 8(6)				
O	18e	1/4	0	1/4			1	0.062 1(0)				

原子占位画出的晶体结构。表 4 列出了 A₁ 样品晶体结构中部分原子间距, 其中 Ca—C、Ca—O、C—O 键长分别为 4.986 \AA 、 2.376 \AA 、 1.246 \AA 。

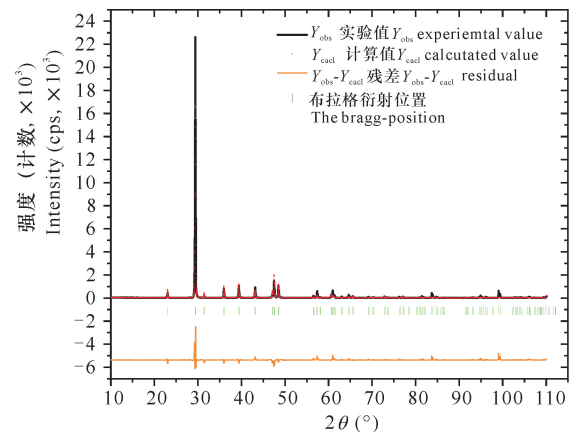


图 5 A₁ 样品的 XRD 精修拟合图谱

Fig. 5 XRD rietveld refinement results for A₁ sample

A₂ 样品的 XRD 数据观察值、计算值和残差如图 7 所示。精修后的原子占位、占有率及温度因子列见表 5。由表 5 可知, 类似 A₁ 样品, 在 A₂ 样品中 CaCO₃ 为主要物相。精修得到的晶格常数为 $a=b=4.986(5) \text{ \AA}$, $c=17.058(1) \text{ \AA}$ 。由 Na⁺ 和 Ca²⁺ 共同占据 6b(0,0,0) 的位置, 且 Na⁺ 占 18%, Ca²⁺ 占 82%。C 原子单独占据 6a(0,0,1/4) 的位置, O 原子单独占据 18e(1/4,0,1/4) 的位置。精修后的点阵参数与标准方解石型 CaCO₃ 晶格常数略小, 单胞体积减小。这是因为部分 Na⁺ ($R_{Na}=1.86 \text{ \AA}$) 替代了 CaCO₃ 晶体结构中 Ca²⁺ ($R_{Ca}=1.97 \text{ \AA}$) 的位置。图 8 是 A₂ 样品根据精修得到的原子占位画出的晶体结构, 表 6 列出了 A₂ 样品晶体结构中的部分原子间距。其中 Ca—C、Ca—O、C—O 键长分别为 $4.697 62 \text{ \AA}$ 、 $2.336 45 \text{ \AA}$ 、 $1.226 18 \text{ \AA}$ 。

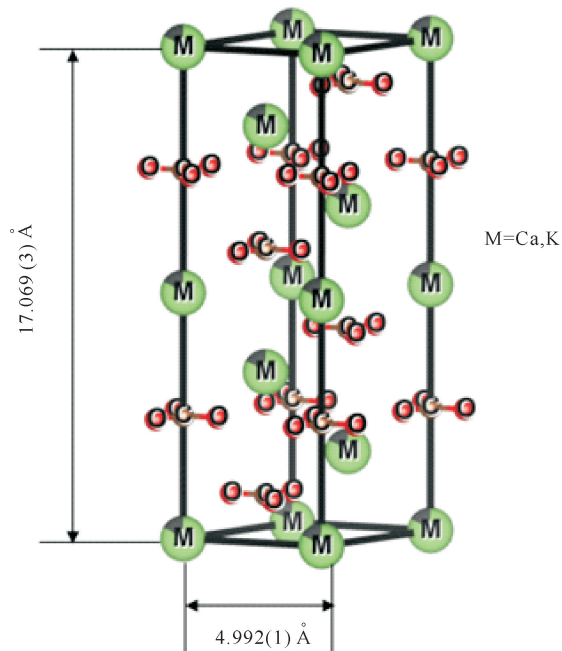
图6 A₁ 样品 Ca_{1-x}K_xCO₃ (x=0.21) 的晶体结构

Fig. 6 Crystal structure of the Ca_{1-x}K_xCO₃ (x=0.21) in sample A₁

表4 A₁ 样品 Ca_{1-x}K_xCO₃ (x=0.21) 的部分原子间距Table 4 Selected interatomic distances for Ca_{1-x}K_xCO₃ (x=0.21) in sample A₁

原子键 Atomic bond	原子间距(Å) Atomic distance (Å)	原子键个数 Number of atomic bonds
M—C	4.986 51	×2
M—O	2.376 31	—
C—O	1.246 62	×3

Note: M=Ca, K

表5 A₂ 样品精修后的原子占位、占有率及温度因子Table 5 Atomic occupancy, occupancy and temperature factor after refinement for A₂ sample

原子 Atoms	位置 Sites	x	y	z	晶格参数 Lattice parameters(Å)			原子占位 Atomic occupancy	温度因子 Temperature factor B _{eq} (Å ²)	可靠性因子 Reliability factors		
					a	b	c			R _P	R _{WP}	R _E
Ca	6b	0	0	0				0.82	0.456 9(6)			
Na	6b	0	0	0	4.986(5)	4.986(5)	17.058(1)	0.18	0.456 9(6)	0.081	0.924	0.031
C	6a	0	0	1/4				1	0.026 7(1)			
O	18e	1/4	0	1/4				1	0.056 3(3)			

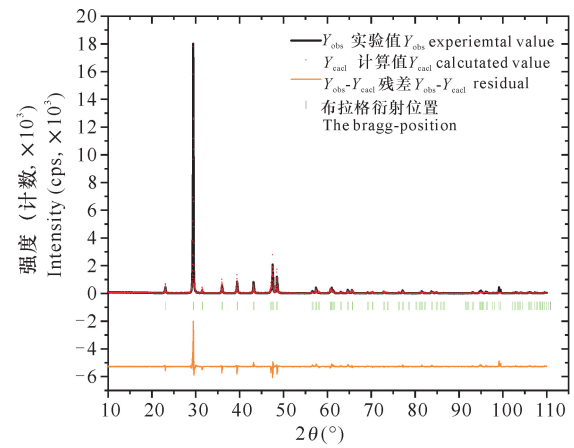
图7 A₂ 样品的 XRD 精修拟合图谱

Fig. 7 XRD rietveld refinement results for A₂ sample

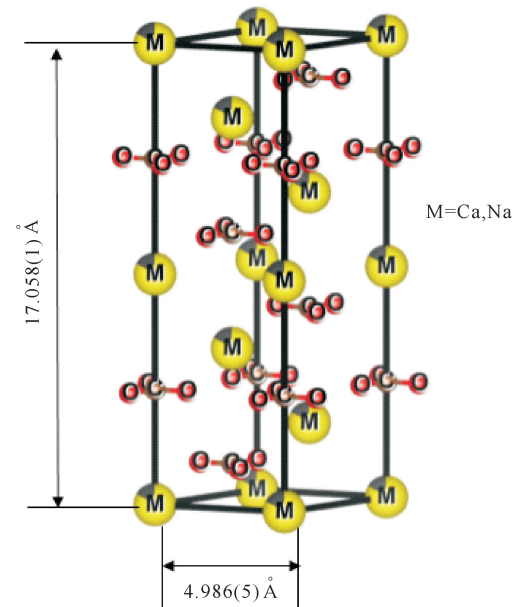
图8 A₂ 样品 Ca_{1-x}Na_xCO₃ (x=0.18) 的晶体结构

Fig. 8 Crystal structure of the Ca_{1-x}Na_xCO₃ (x=0.18) in sample A₂

表 6 A₂ 样品 Ca_{1-x}Na_xCO₃ (x=0.18) 的部分原子间距

Table 6 Selected interatomic distances (Å) for Ca_{1-x}Na_xCO₃ (x=0.18) in sample A₂

原子键 Atomic bond	原子间距 Atomic distance (Å)	原子键个数 Number of atomic bonds
M-O	4.697 62	×2
M-C	2.336 45	—
C-O	1.226 18	×3

Note: M=Ca, Na

2.3 德拜温度

德拜温度 Θ_D 是材料重要的热力学性质, 是晶体具有的固定特征值, 反映原子间结合力及原子振动情况。根据德拜温度近似模型计算伊岭岩的热力学稳定性, 探讨其原子间的结合力以及力学性能, 有助于了解碳酸钙矿石的形成机理。A₁ 样品 Ca_{1-x}K_xCO₃ (x=0.21) 的德拜温度 Θ_D 与晶体内各原子的温度因子 B_{Ca} 、 B_K 、 B_C 、 B_O 满足以下关系^[12]:

$$\frac{1}{36} \left[6 \left(\frac{79}{100} m_{Ca} B_{Ca} + \frac{21}{100} m_K B_K \right) + 6 m_C B_C + 18 m_O B_O \right] = \frac{6h^2 T}{k\Theta_D^2} \left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\}, \quad (1)$$

式(1)中 $x = \Theta_D/T$, h 为普朗克常量, k 为玻尔兹曼常数, T 为实验温度, $\Phi(x)$ 为德拜函数, 其定义如下:

$$\Phi(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \frac{y}{e^y - 1} dy, \quad (2)$$

令

$$G = \frac{kT}{216h^2} \left[6 \left(\frac{79}{100} m_{Ca} B_{Ca} + \frac{21}{100} m_K B_K \right) + 6 m_C B_C + 18 m_O B_O \right], \quad (3)$$

则方程(1)可以简化为

$$\Phi(x) + \frac{x}{4} = Gx^2. \quad (4)$$

把 A₁ 样品 Rietveld 精修得到的表 2 中的各原子温度因子 B_{Ca} 、 B_K 、 B_C 、 B_O 代入(3)中可以得到 $G=0.862$, 再把 G 值代入(4), 画出 $y_1 = \Phi(x) + x/4$ 和 $y_2 = Gx^2$ 两条曲线, 如图 9 所示。求出 2 条曲线的交点 $x=1.07$, 即当 $x=1.07$ 时, 式(4)成立。根据 $x = \Theta_D/T$, 可以得到 Ca_{1-x}K_xCO₃ (x=0.21) 的德拜温度约为 $\Theta_D = Tx = 318.86$ K。

同理, 利用德拜温度近似模型, 可以计算 A₂ 样品 Ca_{1-x}Na_xCO₃ (x=0.18) 的德拜温度 Θ_D , 其中德拜温度 Θ_D 与晶体内各原子的温度因子 B_{Ca} 、 B_{Na} 、 B_C 、 B_O 满足以下关系:

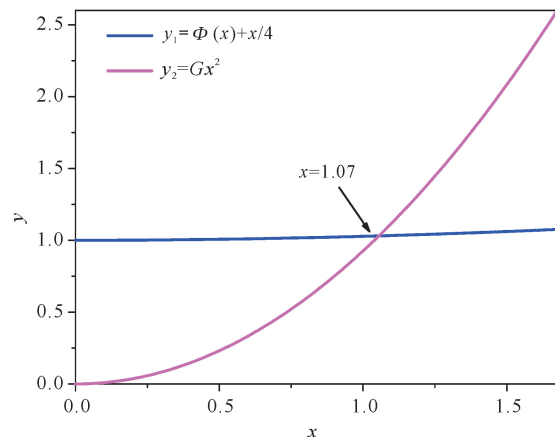


图 9 利用德拜近似模型计算 A₁ 样品的德拜温度 Θ_D

Fig. 9 Calculating the Debye temperature (Θ_D) of the A₁ sample using the Debye approximation model

$$\frac{1}{36} \left[6 \left(\frac{41}{50} m_{Ca} B_{Ca} + \frac{9}{50} m_{Na} B_{Na} \right) + 6 m_C B_C + 18 m_O B_O \right] = \frac{6h^2 T}{k\Theta_D^2} \left\{ \Phi(x) + \frac{x}{4} \right\}, \quad (5)$$

$$G = \frac{kT}{216h^2} \left[6 \left(\frac{41}{50} m_{Ca} B_{Ca} + \frac{9}{50} m_{Na} B_{Na} \right) + 6 m_C B_C + 18 m_O B_O \right]. \quad (6)$$

把 A₂ 样品 Rietveld 精修得到的表 5 中的各原子的温度因子 B_{Ca} 、 B_{Na} 、 B_C 、 B_O 代入(6)中可以得到 $G=0.871$, 再把 G 值代入(4), 画出 $y_1 = \Phi(x) + x/4$ 和 $y_2 = Gx^2$ 两条曲线, 如图 10 所示。求出 2 条曲线的交点 $x=1.09$, 即当 $x=1.09$ 时, 式(4)成立。根据 $x = \Theta_D/T$, 可以得到 Ca_{1-x}Na_xCO₃ (x=0.18) 的德拜温度约为 $\Theta_D = Tx = 324.82$ K。

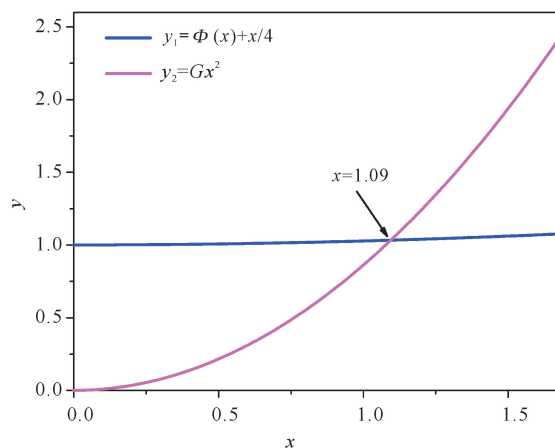


图 10 利用德拜近似模型计算 A₂ 样品的德拜温度 Θ_D

Fig. 10 Calculating the Debye temperature (Θ_D) of the A₂ sample using the Debye approximation model

A₂ 样品的德拜温度比 A₁ 样品高, 主要由于 Na 原子最外层电子受到原子核的约束力比 K 原子最外

层电子受到的约束力要大,失去电子需要的能量较多,则原子键结合力强,德拜温度高。由德拜温度的物理意义可知,德拜温度越高,原子间作用力越大,膨胀系数越小,杨氏模量越大。所以 A₂ 样品的原子间作用力比 A₁ 样品大,膨胀系数比 A₁ 小,杨氏模量比 A₁ 大。

2.4 硬度测试

矿物的硬度是矿物的重要物理常数和鉴定标志。某些矿物硬度的细微变化常与形成条件有关,因此根据硬度可以探讨矿物的成因。伊岭岩岩石硬度偏软,但是在不同岩石区域,硬度也会有所不同,可以通过硬度测试来探讨伊岭岩岩石的形成时间及相关条件。由于维氏硬度具有检测范围宽、压痕较小等特点,本实验采用维氏硬度测量 A₁、A₂ 样品的维氏硬度。通过测量压痕的大小对维氏硬度进行计算,计算公式如下:

$$HV = 0.102 \times \frac{F}{S} = 0.102 \times \frac{2F \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2}, \quad (7)$$

其中 F 为试验载荷,单位为 N; S 为压痕面积,单位为 mm²; α 为相对面夹角 136°; d 为压痕对角线的长度,单位为 mm。

表 7 为 A₁、A₂ 样品的维氏硬度值,可以发现,A₂ 样品的硬度大于 A₁,这可用前面精修拟合结果解析。因为 $R(K) > R(Na)$,所以 A₂ 样品中晶粒小于 A₁ 样品中的晶粒大小,A₂ 样品中的 Na⁺ 对伊岭岩岩石有明显的细化作用,导致在受应力时位错运动受阻,从而硬度较大^[13]。同时也可能是 Na 原子半径较小,原子间间距较小,原子间作用力加强,所以硬度较大。通过试样显微硬度的标准差可以近似反映试样的晶粒均匀性。由表 7 可知,A₁、A₂ 样品的标准差都非常小,说明 2 个样品晶粒分布均匀,但 A₂ 样品的均匀性优于 A₁。

表 7 A₁、A₂ 样品的维氏硬度值

Table 7 Vickers hardness values of two samples A₁ and A₂

样品名称 Sample name	显微硬度 Microhardness (HV)	
	平均值 Average value	标准差 Standard deviation
A ₁	132.6	2.6
A ₂	148.9	2.2

3 结论

利用 XRD 及 SEM/EDS 技术分析了广西伊岭

岩岩石,岩石的主要成分为 CaCO₃,A₁ 样品中包含少量的 K⁺,A₂ 样品中包含少量 Na⁺。主要物相 CaCO₃ 属于密排六方结构,其空间群为 R $\bar{3}C$ (No. 167),晶格常数 $a = b = 4.988 \text{ \AA}$, $c = 17.068 \text{ \AA}$ 。K⁺ 替代了 A₁ 样品主要物相 CaCO₃ 中的 Ca²⁺,使得其点阵参数变大,单胞体积变大。同样 A₂ 样品中的 Na⁺ 替代了样品中 CaCO₃ 中的 Ca²⁺ 位置,造成了 A₂ 中的 CaCO₃ 点阵参数变小,单胞体积变小。A₁ 样品的德拜温度为 318.86 K,A₂ 样品的德拜温度为 324.82 K。A₂ 样品的原子间作用力比 A₁ 样品大,膨胀系数比 A₁ 小,杨氏模量比 A₁ 大。通过维氏硬度测试确定 A₂ 样品的硬度大于 A₁,且 2 个样品晶粒分布均匀,但 A₂ 样品的均匀性优于 A₁。

参考文献

- [1] 赵中杰. 矿物药分析[M]. 北京:人民卫生出版社,1991.
- [2] 杨丽,李雪莲,赵梓辰,等. 差热分析法鉴别碳酸钙类矿物药的研究[J]. 时珍国医国药,2014,25(10):2412-2414.
- [3] HAN Y S, HADIKO G, FUJI M, et al. Crystallization and transformation of vaterite at controlled pH [J]. Journal of Crystal Growth,2006,289(1):269-274.
- [4] 刘庆峰,尚文字,王苗,等. 晶须碳酸钙的制备和结构特性[J]. 硅酸盐通报,2000(4):13-16.
- [5] 王晓明. Mg²⁺、K⁺ 协同作用下文石晶体的生长[D]. 扬州:扬州大学,2011.
- [6] 刘彦,周俊虎,赵晓辉,等. Na₂CO₃ 对 O₂/CO₂ 气氛下 CaCO₃ 固硫特性的影响研究[J]. 高校化学工程学报,2005,19(2):263-267.
- [7] Materials Date Inc. XRD Pattern Processing [CP]. 2002.
- [8] ROISNEL T, RODRIGUEZ-CARVAJAL J. Win-PLOTR: A windows tool for powder diffraction pattern analysis [J]. Materials Science Forum, 2001, 378/379/380/381:118-123.
- [9] RODRIGUEZ-CARVAJAL J. FullProf: A program for rietveld refinement and profile matching analysis of complex powder diffraction patterns [J]. Physica B, 1993,44(193):55-69.
- [10] ZENG L M, LIAO J P, QIN P L, et al. Phase relations in the Al-Pr-Sb system at 773 K [J]. Journal of Alloys and Compounds,2008,450(1/2):252-254.
- [11] 徐光宪. 稀土:上册[M]. 北京:冶金工业出版社,1995.
- [12] HE W, YANG T H, LIU H R, et al. Crystal structure and electrical resistivity of ZrAg_{0.46}Al_{2.54} [J]. ITMS, 2015,15(346):1492-1495.
- [13] 杨迪. 金属硬度试验[M]. 北京:计量出版社,1983.

Study on Crystal Structure, Debye Temperature and Hardness of the Yilingyan Rock (CaCO_3) in Guangxi

HUANG Jinhui, YANG Tonghan, HUANG Guoren, WU Xiaowei, HE Wei

(School of Resources, Environment and Materials, Guangxi University, Nanning, Guangxi, 530004, China)

Abstract: The crystal structure and physical properties of calcium carbonate ore was studied from a microscopic perspective to provide a theoretical basis for the application of calcium carbonate ore. The phase components of the two samples (A_1, A_2) were tested by electron microscopy with an energy spectrometer (SEM/EDS). The phase composition and crystal structure of two samples from the Yilingyan rock in Guangxi Province were analyzed by X-ray diffraction (XRD). The results show that the main phase component of the Yilingyan rock is CaCO_3 , and the A_1 sample contains a small amount of K^+ , A_2 sample contains a small amount of Na^+ . Through the Rietveld crystal structure refinement, it is known that the K^+ replaces the Ca^{2+} in the main phase CaCO_3 of the sample A_1 , the lattice parameter and the unit cell volume become larger. Similarly, the Na^+ replaces the Ca^{2+} in the main phase CaCO_3 of the sample A_2 , the lattice parameter and unit cell volume become smaller. The Debye temperature of the two samples calculated by the Debye temperature approximation model is 318.86 K and 324.82 K, respectively. The hardness of the two samples tested by the Vickers hardness test is 132.6 HV and 148.9 HV, respectively.

Key words: Yilingyan, X-ray diffraction, crystal structure, Debye temperature

责任编辑: 陆雁



微信公众号投稿更便捷

联系电话: 0771-2503923

邮箱: gxxk@gxas.cn

投稿系统网址: <http://gxxk.ijournal.cn/gxxk/ch>