

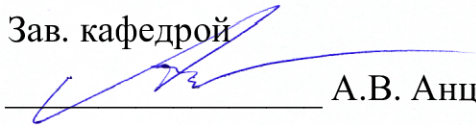
МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Тульский государственный университет»

Институт *политехнический*  
Кафедра «*Машиностроение и материаловедение*»

Утверждено на заседании кафедры  
«Машиностроение и материаловедение»  
«30» января 2023 г., протокол № 6

Зав. кафедрой

  
\_\_\_\_\_ А.В. Анцев

**МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ**  
**по выполнению лабораторных работ**  
**по дисциплине (модулю)**  
**«Методы и приборы физического металловедения»**  
**основной профессиональной образовательной программы**  
**высшего образования – программы магистратуры**  
**по направлению подготовки**  
**22.04.02 Металлургия**  
**с направленностью (профилем)**  
**Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов**

Форма(ы) обучения: *очная*

Идентификационный номер образовательной программы: 220402-01-22

Тула 2023 год

## Разработчик методических указаний

Гончаров Сергей Стефанович, доц., к.т.н., доц.  
(ФИО, должность, ученая степень, ученое звание)

—

# ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

## РЕНТГЕНОВСКАЯ ТЕХНИКА

Цель работы:

1. получить знания о спектрах рентгеновского излучения (сплошного и линейчатого) и условиях их появления;
2. изучить устройство и работу основных типов рентгеновских трубок, камер, счетчиков излучения для структурного анализа;
3. познакомиться с методами рентгеновской съемки, приготовлением образцов для исследования, обработкой фотопленки;
4. ознакомиться с основными узлами, блоками, устройством и работой рентгеновских дифрактометра и микроанализатора;
5. провести съемку рентгенограммы и ее химическую обработку;
6. на рентгеновском дифрактометре зарегистрировать профили дифракционных линий с предложенных образцов (провести запись интенсивностей на диаграммной ленте потенциометра непрерывным и шаговым сканированием).

### 2. Теоретические сведения

Рентгеновские лучи возникают при взаимодействии быстролетающих электронов с веществом. Получают рентгеновские лучи в специальных рентгеновских трубках, имеющих схему обычного вакуумного диода.

Кинетическая энергия потока быстрых электронов возбуждает атомы поверхности анода. Переход возбужденных атомов в устойчивое состояние сопровождается переходом электронов на внутренние оболочки и выделением энергии в виде электромагнитного излучения.

Любое электромагнитное волновое излучение, в том числе рентгеновское, характеризуется длиной волны  $\lambda$ , которая, являясь мерой энергии излучения, определяет его свойства. Рентгеновское излучение — коротковолновое. Длины волн рентгеновских лучей, используемых для анализа металлических материалов, лежат в интервале  $\approx 0,05..0,25$  нм. (Для сравнения укажем, что длины волн видимого света находятся в интервале 400... 700 нм).

В табл. 2.1 приведены значения длин волн для разных видов электромагнитных излучений.

Источником электрической энергии для рентгеновской трубки служит рентгеновский аппарат. Вместе с рентгеновской трубкой и счетчиком рентгеновских квантов он составляет рентгеновскую установку. На рис. 2.1 показана схема устройства рентгеновской трубки. В вакуумном баллоне трубки за счет термоэмиссии катода под действием высокого постоянного анодного напряжения -  $U_A$  (несколько десятков кВ) формируется пучок быстролетающих электронов бомбардирующих атомы вещества зеркала анода. Электромагнитное рентгеновское излучение возникает в области анода.

**Табл. 1**  
**Значения длин волн разных излучений**

Вид излучения	$\lambda$ , см
Радиоволны	$3 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^{-3}$
Световые волны:	
Инфракрасные (ИК)	$5 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-5}$
видимый свет	$8 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-5}$
ультрафиолетовые (УФ)	$4 \cdot 10^{-5} - 10^{-7}$ ( $4000 \text{ \AA} - 10 \text{ \AA}$ )
Рентгеновские волны:	
тормозные лучи (сплошной спектр)	$8 \cdot 10^{-6} - 10^{-10}$ ( $800 \text{ \AA} - 0,01 \text{ \AA}$ )
характеристические (линейчатый спектр), лучи	$4 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-10}$ ( $400 \text{ \AA} - 0,05 \text{ \AA}$ )
Лучи радиоактивного распада	$2 \cdot 10^{-8} - 0,6 \cdot 10^{-11}$ ( $2 \text{ \AA} - 0,0006 \text{ \AA}$ )

С ростом анодного напряжения -  $U_A$  на трубке и порядкового номера -  $Z$  вещества зеркала анода длина волны -  $\lambda$  рентгеновских лучей уменьшается и растет их проникающая способность. Коэффициент полезного действия рентгеновской трубки мал и составляет не более 2% (как у обычной электрической лампочки). Основная часть энергии (до 98 – 99%) расходуется на нагрев зеркала анода, возбуждение атомов его решетки, которые не дают вклада в мощность рентгеновских спектров.

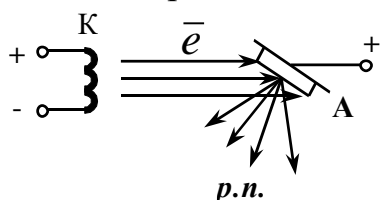


Рис.1. Схема устройства рентгеновской трубки:  
р.п. – рентгеновский пучок, А – анод, К - катод

К основным свойствам рентгеновского излучения относятся:

1. способность рентгеновских лучей проходить сквозь непрозрачные для световых лучей твердые тела (чем меньше длина волны, тем больше энергия рентгеновского излучения, тем более «жестким» оно является и тем лучше проходит сквозь вещество). Это свойство используют в рентгеновской дефектоскопии, позволяющей проводить экспрессный не разрушающий контроль трубопроводов, обшивок кораблей, несущих конструкций мостов и т.п. толщиной до 0,5 м стали. На этом же принципе работает аппаратура медицинской рентгеновской диагностики;

2. способность выбивать из атомов электроны, т. е. ионизировать их, что вызывает биологическое действие (ионизацию молекул, входящих в состав крови

и тканей живого организма), фотографическое действие (разложение молекул бромистого серебра, входящих в состав фотоэмульсии), люминесценцию (свечение) некоторых материалов, вторичное (флюоресцентное) рентгеновское излучение. Эти свойства используют для регистрации рентгеновского излучения фотометодом а также с помощью сцинтилляционных и газовых счетчиков;

3. способность дифрагировать (т. е. закономерно отклоняться от первоначального направления) при прохождении через кристаллические вещества. Это свойство лежит в основе рентгеноструктурного анализа.

В рентгеновских аппаратах широко используются рентгеновские запаянные электронные трубки типа БСВ-2 (рис.2.2).

Трубка представляет собой стеклянный баллон, в который впаяны два электрода: катод, выполненный в виде спирали из тонкой вольфрамовой проволоки и анод - в виде массивного медного тела. Форма нити накала и фокусирующего колпачка зависят от требований к геометрии фокусного пятна на аноде трубки - круглого или линейчатого. В трубках с круглым фокусом нить накала выполняется в виде плоской спирали. В трубках с линейчатым фокусом - в виде цилиндрической спирали.

*Примечание:* для получения рентгенограмм с высоким разрешением используют остро фокусные трубки. Наименьшую площадь фокуса при наибольшей мощности дают специальные трубки с вращающимся анодом. Для проведения спектрального анализа первичного излучения (эмиссионный метод) используют разборные трубки, позволяющие наносить на их аноды исследуемое вещество.

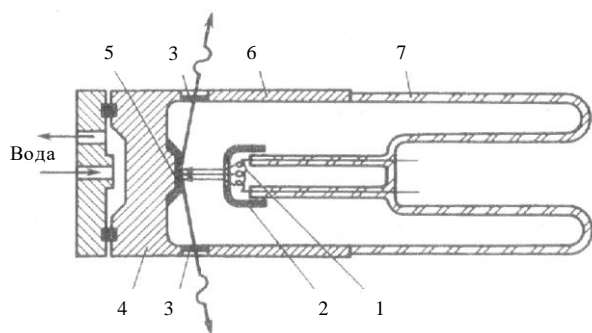


Рис. 2. Схема запаянной электронной трубки типа БСВ-2 (безопасная, для структурного анализа, с водяным охлаждением):

1 - катод, 2 - фокусирующий колпачок, 3 - окна для выпуска рентгеновских лучей, 4 - анод, 5 - защитный цилиндр, 6 - защитный корпус, 7 - стеклянная колба

В баллоне трубки создается высокий вакуум ( $10^{-3} - 10^{-5}$  Па). Катод, через который пропускается электрический ток (несколько А) от понижающего трансформатора накала ( $\approx 6-8$  В), нагревается до температуры  $2000-2200^{\circ}\text{C}$  и эмитирует электроны. Между катодом и анодом прикладывается высокое (несколько кВ) постоянное напряжение  $U_A$ , которое создает поток быстрых электронов. Во избежание плавления анода предусмотрено его охлаждение водой. Окна рентгеновской трубки выполняются из легких сплавов,

содержащих *Be, Li, B*. Анодный ток -  $J_T$  через трубку составляет (10 - 50 мА). Превышение паспортного значения мощности трубки (700 Вт) недопустимо, т.к. это вызовет перегрев анода. В торцовую стенку анода запрессовывается пластинка (зеркало анода), которая тормозит электроны, эмитированные катодом. В зависимости от задач структурного анализа (требуемой  $\lambda$ ) используют трубки с пластинками из спектрально чистых элементов *Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W* и др. Более тяжелые элементы дают и более жесткое рентгеновское излучение. Типовая вольт-амперная характеристика трубки приведена на рис. 2.3.

*Примечание:* космическое излучение окружающей среды составляет  $\approx 0,1$  Р/год. Допустимая доза при разовом облучении может достигать 10-20 рентген.

Интенсивность рассеянного излучения от рентгеноструктурных аппаратов обычно составляет 1-2% от интенсивности прямого излучения. Для защиты от действия излучения используют специальные защитные экраны и материалы, отдельные помещения для обслуживающего персонала, проводят организационно-технические мероприятия по технике безопасности (периодический дозиметрический контроль возможных опасных зон повышенного излучения, составление рабочих инструкций и профилактический осмотр персонала, соблюдение правил размещения аппаратов и дополнительных устройств и пр.).

В табл. 2.2 приведены значения необходимой толщины  $h$  свинцового защитного слоя при работе с прямым рентгеновским излучением разной интенсивности на расстоянии  $l$  от рентгеновской трубки.

В качестве защитных материалов используют свинцовое стекло, освинцованную резину, железо, железо - бетон, кирпич и др. Расчет необходимый кратности ослабления излучения до допустимой дозы определяется соотношением:

$$K = \frac{i \cdot t}{3l^2 D},$$

где  $i$  - сила тока в рентгеновской трубке, мА;  $t$  - время облучения за неделю, ч;  $l$  - расстояние от трубки до защищаемого объекта, м;  $D$  - предельно допустимая недельная доза, мР.

**Табл.2**

**Толщина свинцового защитного слоя, снижающего интенсивность излучения до допустимой дозы**

Напряжение на трубке, кВ	Значение $h$ (мм) при разных расстояниях $l$ (м)		
	$l = 1 \text{ м}$	$l = 3 \text{ м}$	$l = 12 \text{ м}$
50	1	0,5	0,3
100	2,5	1,5	0,5
200	4	3	1,5
300	10	8	4

Санитарные правила рекомендуют 2-х кратный запас эффективности защиты. Рентгеновские лаборатории должны оборудоваться приточно-вытяжной вентиляцией. Фоновое излучение вне территории лаборатории не должно превышать естественного фона более чем на  $0,01 \text{ мР/ч}$ .

Дозы рентгеновского излучения измеряют с помощью рентгеновских дозиметров, представляющих собой ионизационные камеры (например, микрорентгенометр медицинский типа МРМ – 2, дозиметр карманный типа ДК - 0,2 - и др.). Дозиметр карманный позволяет контролировать излучение до  $200 \text{ мР}$ .

Во избежание поражения высоким напряжением и рентгеновским излучением *следует помнить:*

1. Непосредственная работа на рентгеновских аппаратах разрешается только обслуживающему лабораторию рентгенографии персоналу, прошедшему специальную подготовку и имеющему соответствующий допуск для работ с источниками излучения. *Самостоятельная работа студентов на рентгеновских установках строго запрещена.*
2. Рентгеновские установки электрически безопасны только при надежном заземлении.
3. *Воспрещается открывать дверцу рабочего стола при включённом высоком напряжении.*
4. Все работы при включённом аппарате (регулировка трубок, установка камер, кассеты, установка образца в рентгеновском пучке) *разрешаются только при наличии в лаборатории не менее 2-х человек.*
5. *Категорически запрещается находиться под прямым рентгеновским пучком.*
6. На пути рентгеновского пучка между камерой и оператором следует располагать защитный экран из свинцового стекла.
7. Пространство между окном рентгеновской трубки и коллиматором камеры в отсутствии съемки *следует тщательно закрывать пластиной свинца.*
8. Все наладочные работы с камерами необходимо производить при выключенной установке, а в случае необходимости работы с пучком, сводить к минимуму время его действия.
9. Перед включением рентгеновского аппарата надо убедиться, что около него нет людей.

В случае поражения электрическим током пострадавшему следует оказать возможную первую помощь (искусственное дыхание) и немедленно вызвать врача. При ожогах рентгеновскими лучами и плохом самочувствии немедленно обратиться к врачу. Обо всех неполадках в работе установок срочно доложить преподавателю и заведующему лабораторией рентгенографии.

## Рентгеновские спектры

При небольших и умеренных  $U_A$  на аноде возникает сплошной (непрерывный) рентгеновский спектр излучения, вызванный торможением электронов. На рис. 2.4 показано распределение интенсивности в зависимости от длины волны излучения для сплошного рентгеновского спектра ("белое"



излучение). Со стороны коротких волн имеется ограничение  $-\lambda_{\min}$ , обусловленное максимальной энергией рентгеновских квантов ( $\lambda \rightarrow 0$  соответствует частоте кванта  $\nu \rightarrow \infty$ , пункт на рис.2.4).

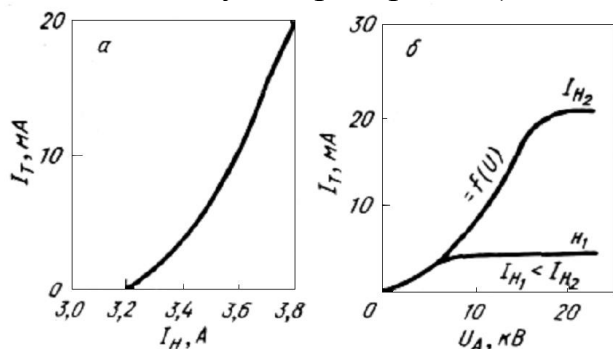


Рис.3. Вольт – амперная характеристика рентгеновской трубки:

$J_H$  - ток накала,  $J_T$  – ток через трубку,  $U_A$  – анодное напряжение

Мягкое длинноволновое излучение  $\lambda \approx 7-8 \text{ \AA}$  не доходит до рентгеновской пленки, практически полностью поглощаясь молекулами воздуха. Увеличение плотности электронов не изменяет ход кривой "интенсивность – длина волны", а лишь увеличивает величину абсолютной интенсивности.

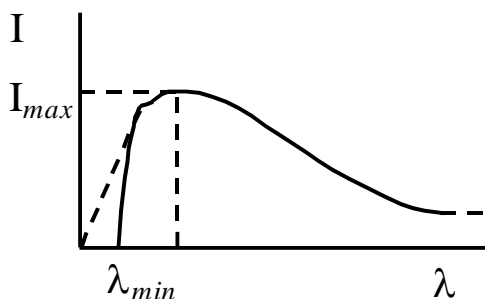


Рис. 4. Сплошной рентгеновский спектр

С повышением анодного напряжения растет интенсивность сплошного спектра, а его левая граница смещается в коротковолновую область, т.к. растет энергия квантов. При вполне определенных значениях  $U_A$  для данного материала зеркала анода на фоне сплошного спектра возникают характерные максимумы характеристического (линейчатого) спектра, интенсивность которого в десятки раз превышает интенсивность сплошного спектра (рис. 2.5). Высота максимумов здесь отмечена соответствующими цифрами относительной интенсивности -  $I_{отн.}$ . Длины волн характеристического спектра определяются исключительно материалом зеркала анода, а сам спектр "зажигается" при строго постоянном значении  $U_A$  для данного вещества. Дальнейшее повышение  $U_A$  вызывает лишь смещение левого края ( $\lambda_{\min}$ ) сплошного спектра и увеличение интенсивности обоих спектров. Длины волн максимумов характеристического спектра и соотношение их интенсивностей остаются при этом неизменными.



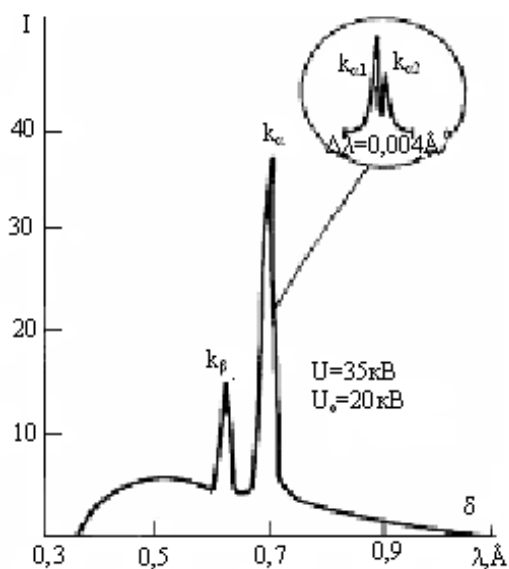


Рис. 5. Характеристический спектр излучений  $K_\alpha$  ( $I_{\text{отн}} = 37,2$ ) и  $K_\beta$  - лучей ( $I_{\text{отн}} = 15,2$ ) вещества анода из молибдена

Условием зажигания спектральной серии является удаление электрона с оболочки. Последующий переход электронов между оболочками приводит к испусканию квантов с энергией  $h\nu = E_{n_2} - E_{n_1}$ . Например, при переходе электрона на вакантное место  $K$  - оболочки возникают лучи одной из линий  $K$  - серии; при переходе на  $L$  - оболочку -  $L$  -серии и т.д. (рис. 2.6). Рентгеноскопия использует следующую систему обозначений переходов:

$$L \xrightarrow{K_\alpha} K; M \xrightarrow{K_\beta} K; N \xrightarrow{K_\gamma} K; M \xrightarrow{L_\alpha} L; N \xrightarrow{L_\beta} L; O \xrightarrow{L_\gamma} L \dots$$

Очевидно, что самое жесткое излучение будет возникать при переходе электрона с наружной на внутреннюю  $K$ - оболочку. Например, энергия кванта и частота излучения при переходе  $M \xrightarrow{K_\beta} K$  будет выше, чем  $L \xrightarrow{K_\alpha} K$ . Если возбуждается  $K$ -слой, то возникнут излучения  $K, L, M, N$  и т.д. серий. Когда возбуждается  $L$ -слой, то возникают  $L, M, N$  и т.д. серии излучения. Следовательно, спектральная картина излучения даже для отдельного атома будет очень сложной, и состоять из многих серий. Учитывая, что за 1 с анод бомбардируют около  $10^{12}$  электронов, атомы зеркала анода дадут богатую спектральную картину. Однако их интенсивности, определяемые вероятностью переходов электронов, будут сильно различаться. Наиболее вероятны переходы между соседними оболочками типа -  $\alpha$ . Расчет дает, что вероятность перехода  $L \rightarrow K$  в 5-6 раз больше, чем перехода  $M \rightarrow K$ . Опыт подтверждает, что действительно интенсивности излучений  $K$  - серии  $\frac{I_{K_\beta}}{I_{K_\alpha}} \approx 1 : 6$ . Это отношение

будет еще меньше для переходов типа  $\gamma, \delta$  и т.п. С учетом этого, из всех спектральных серий наблюдают и используют только наиболее интенсивные:  $K_\alpha$  и иногда  $K_\beta$  - лучи.

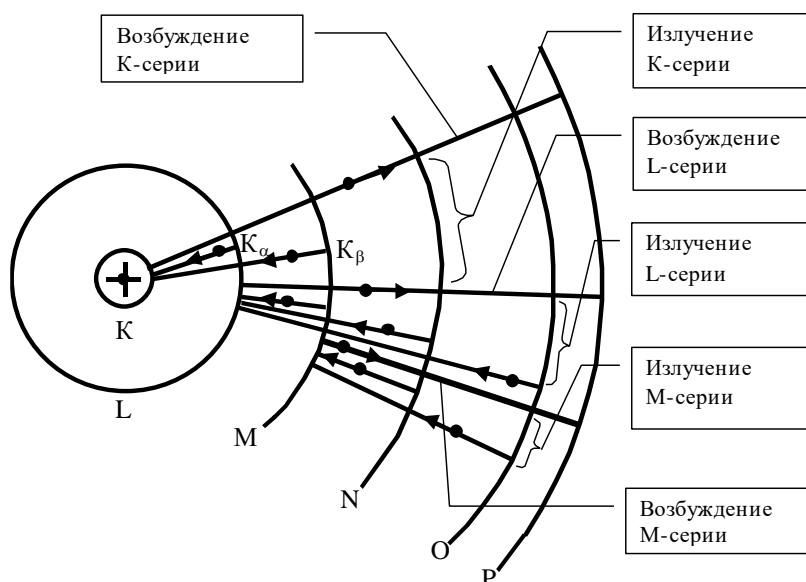


Рис. 6. Схема возникновения характеристического излучения

Следует иметь в виду, что для возбуждения  $K$  - слоя энергия быстрого электрона с катода должна быть наибольшей для возможности преодоления экранирующего влияния всех электронных оболочек. Чтобы возбудить  $L$  - слой, очевидно энергии электрону потребуется меньше, а значит и меньшее ускоряющее напряжение на трубке -  $U_A$ . Излучение длинноволновой области не представляет интереса для рентгеноструктурного анализа. Кроме того, такое излучение сильно поглощается молекулами воздуха.

Табл. 3

Значения  $U_B$ ,  $\lambda_{K_\alpha}$  и  $\lambda_{K_\beta}$  для некоторых элементов

Вещество анода	Порядковый номер - Z	$U_B$ , кВ	$\lambda_{K_\alpha}, \text{\AA}$	$\lambda_{K_\beta}, \text{\AA}$
Cr	24	6,0	2,291	2,085
Fe	26	7,1	1,938	1,756
Co	27	7,7	1,790	1,620
Mo	42	20,0	0,710	0,632

Чтобы произошло возбуждение данной серии излучения необходимо выполнение условия:

$$eU_B \geq h\nu_{\max},$$

где  $e$  – заряд электрона,  $U_B$  - потенциал возбуждения данной спектральной серии,  $h\nu_{\max}$  - энергия кванта наиболее жесткого излучения  $h\nu_{\max} \approx h\nu_{K_\beta}$ .

Потенциал возбуждения будет равен

$$U_B = \frac{hc}{e\lambda_{\min}} \text{ или}$$

$$U_B = \frac{12,4}{\lambda_{\min}} \cong \frac{12,4}{\lambda_{K_\beta}}.$$

Потенциалы возбуждения и значения длин волн  $\lambda_{K_\alpha}$  и  $\lambda_{K_\beta}$  для некоторых элементов приведены в табл. 2.3.

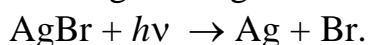
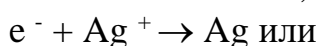
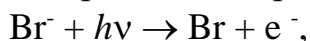
## Регистрация рентгеновского излучения

В рентгеноструктурном анализе используют два метода регистрации излучения: фотографический и при помощи счетчиков рентгеновских квантов. Визуально зарегистрировать рентгеновские лучи на люминесцирующем экране не удастся, ввиду очень малых интенсивностей рассеянного излучения.

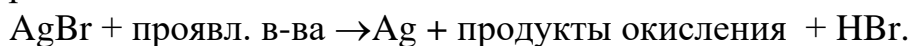
Фоторегистрация рентгеновских лучей основана на образовании в зернах эмульсии атомов металлического серебра. Для этих целей используют специальные рентгеновские пленки с двухслойной эмульсией, толщиной до 400 мкм с повышенным содержанием кристалликов AgBr. Фотодействие производит лишь та доля энергии излучения, которая поглотилась фотоэмульсией. Эта доля уменьшается с понижением длины волны -  $\lambda$ . Так, если при  $\lambda = 1,1 \text{ \AA}$  в фотопленке поглощается до 30% энергии, то при  $\lambda = 0,4 \text{ \AA}$  - всего 1%.

Эмульсия состоит из мельчайших кристалликов (около 1 мкм) бромистого серебра, взвешенных в желатине - органическом веществе, содержащем серу. Кристаллики AgBr становятся чувствительными к свету и рентгеновским лучам лишь при искажении их решетки точечными дефектами. В технологическом процессе атомы S диффундируют в решетку, создавая в них точечные центры чувствительности.

При поглощении рентгеновского кванта возникают центры скрытого изображения по реакции:



Выбитые рентгеновскими квантами электроны захватываются ближайшими точечными дефектами, создавая в этих местах отрицательный заряд. Под действием кулоновских сил сюда устремляются катионы  $\text{Ag}^+$  и превращаются в нейтральные атомы серебра. 20-100 атомов серебра образуют устойчивый центр скрытого изображения. Центры скрытого изображения способны проявляться по реакции:



Проявление - это своеобразный усиливающий процесс, при котором группа из нескольких атомов Ag разрастается до целого зерна металлического серебра. Коэффициент усиления достигает при этом  $10^{10} - 10^{12}$ . В закрепляющем растворе растворяются кристаллики AgBr, не прореагировавшие с проявителем. (Для этих целей используют гипосульфит  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , который соединяясь с AgBr образует легко растворимое в воде соединение  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , а  $\text{Br}^-$  - вымывается). Непрозрачные кристаллы Ag остаются в эмульсии, обуславливая ее почернение.

Для количественного определения степени почернения рентгеновской пленки используют специальные приборы - микрофотометры. Схема устройства микрофотометра представлена на рис. 2.7.

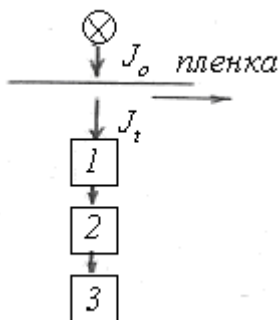


Рис. 7. Схема устройства микрофотометра:

1 - фотоэлемент, 2 - усилитель, 3 - регистрирующий прибор – самописец,  $I_0$  и  $I_t$  – интенсивности светового пучка, падающего и прошедшего через рентгеновскую пленку толщиной  $t$

Регистрация дифракционной картины с помощью счетчиков рентгеновского излучения имеет неоспоримые преимущества по сравнению с фоторегистацией. В рентгеновских дифрактометрах используют счетчики Гейгера-Мюллера, пропорциональные и сцинтилляционные счетчики.

Счетчики Гейгера-Мюллера и пропорциональный являются ионизационными. Они основаны на ионизации молекул газа рентгеновскими квантами. Проходя через газ рентгеновские лучи вызывают его ионизацию. При приложении постоянного напряжения через ионизированный газ потечет электрический ток. Это повторяется каждый раз, когда в газовую камеру попадает рентгеновский квант.

Корпус счетчика представляет собой стеклянную трубку с двумя электродами, наполненную газом (аргоном, криптоном) (рис.2.8). Образовавшиеся ионы под действием разности потенциалов, приложенных к электродам счетчика (600–1000 В), создают импульс тока около  $10^{-7}$  А (несамостоятельный газовый разряд). Величина импульса тока пропорциональна энергии рентгеновских квантов. Ионизационные счетчики, работающие в этом режиме, называют пропорциональными.

Несамостоятельный газовый разряд ограничен небольшим участком нити счетчика и поэтому быстро гаснет. Малое "мертвое время" (время, по истечении которого счетчик полностью восстанавливает свою работоспособность), составляющее менее 1 мкс позволяет регистрировать до  $5 \cdot 10^5$  имп/с.

При дальнейшем увеличении напряжения возникает самостоятельный газовый разряд и величина импульса тока уже не будет зависеть от энергии квантов. Его амплитуда достигает  $10^{-3}$  А, что значительно упрощает регистрацию даже при очень низких дозах излучения. Для гашения самостоятельного разряда (для ускорения рекомбинации ионов) в газ вводят некоторое количество тяжелых органических молекул. Гашение самостоятельного разряда достигается также

снижением напряжения на счетчике за счет роста падения напряжения на сопротивлении, включенном последовательно со счетчиком.

Возникновение самостоятельного разряда увеличивает "мертвое время" счетчика и максимальная скорость счета падает до  $5 \cdot 10^3$  *имп/с*. КПД счетчика, обычно составляет 60-70%.

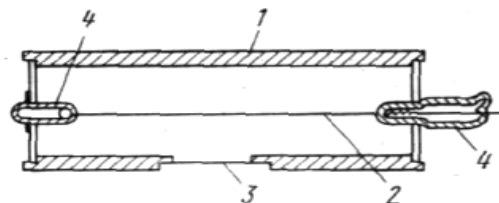


Рис. 8. Схема ионизационного счетчика импульсов:

1- металлизированный катод, 2-анод (вольфрамовая нить),  
3-окошко для рентгеновских квантов, 4- изоляторы

Сцинтилляционный счетчик (рис.2.9) состоит из кристалла-сцинтиллятора и фотоэлектронного умножителя (ФЭУ).

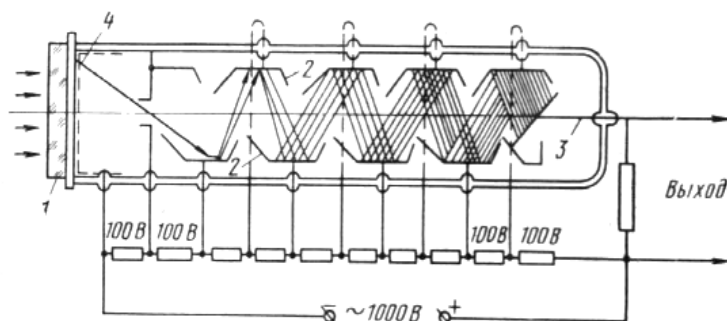


Рис. 9. Схема сцинтилляционного счётчика:

1 - сцинтиллятор, 2 - диоды ФЭУ, 3 - анод, 4 - фотокатод

Рентгеновские кванты, попадая на сцинтиллятор (кристалл натрия, активированный таллием), вызывают в нем вспышки-сцинтилляции видимого света. Количество вспышек пропорционально числу рентгеновских квантов. Чем больше энергия квантов, тем более интенсивна вспышка. Свет попадает на фотокатод ФЭУ и выбивает с его поверхности фотоэлектроны. Последние усиливаются ФЭУ, состоящего из 10-15 каскадов, до величины тока  $\approx 10^{-6}$  А. На каждый каскад подается напряжение 150-200 В. Применяя амплитудный дискриминатор (устройство, пропускающее импульсы только определенной амплитуды), можно регистрировать излучение только определенной длины волны. Максимальная скорость счета - до  $5 \cdot 10^3$  *имп/с*.

## Рентгеновская камера Дебая (РКД)

Рентгеновская камера позволяет регистрировать на фотопленке дифракционные максимумы. Камера РКД применяется для решения многих задач структурного анализа поликристаллов: определение межплоскостных расстояний и

параметров решетки, проведение фазового анализа, изучение состояния и тонкой структуры поверхностных слоев (10- 20 *мкм*) образца и др.

Камера позволяет регистрировать рентгеновские линии с углом отражения от 4 до 84°. Стандартный диаметр камеры 57,3 *мм*. Образцы могут иметь форму тонких цилиндров или пластинок. Камера светонепроницаема. Устройство камеры показано на рис.2.10.

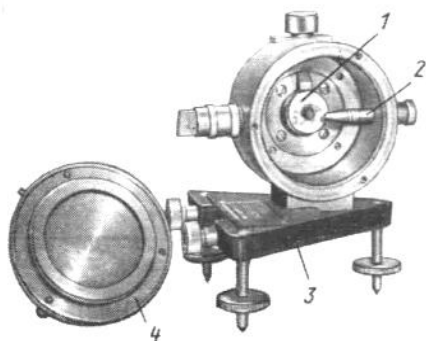


Рис. 10. Схема рентгеновской камеры Дебая

Основанием камеры служит треугольная плита (3). С помощью установочных и зажимных винтов на плите камеру устанавливают на столе рентгеновского аппарата таким образом, чтобы через коллиматор (2) рентгеновский пучок попадал на образец, закрепленный на держателе (1). Цилиндрический корпус жестко связан с основанием и имеет съемную крышку (4). Чтобы рентгеновская пленка прижималась к корпусу камеры, в крышке помещено пружинное кольцо. Ширина рабочей поверхности пленки 24 *мм*. Коллиматор представляет собой несколько сопряженных диафрагм, вырезающих из пучка параллельные лучи.

Напротив коллиматора расположен тубус (ловушка) для выхода первичных рентгеновских лучей. Он служит для уменьшения рассеяния пучка стенками камеры. Тубус выполнен в виде втулки диаметром 1 *см* с флюоресцирующим экраном для контроля соосности камеры и цилиндрического образца (центрирование образца).

Образец в виде цилиндрического столбика с помощью воска крепится перпендикулярно к железной шайбе - держателю, притягиваемой к плоскому магниту. Центрирование образца осуществляют винтом вертикального перемещения, который находится сверху на корпусе камеры. Его проводят в проходящем свете с помощью лупы, надеваемой на коллиматор. Центрирование ведут до тех пор, пока не исчезнут "биения" при вращении образца.

Для снижения времени экспозиции съемки образец может вращаться с помощью шкива маломощным электрическим мотором с редуктором.

Перед зарядкой камеры фотопленкой коллиматор и тубус вынимают из камеры. В зависимости от схемы съемки в пленке (при полном затемнении) специальным пробойником делают одно или два отверстия под тубус и

коллиматор. Пленку вставляют в камеру таким образом, чтобы она равномерно прилегала к цилиндрической поверхности корпуса. После этого вставляют на место коллиматор и тубус, а камеру, закрывают съемной крышкой. Зарядка камеры завершена и теперь ее можно выносить на дневной свет и устанавливать на рентгеновский аппарат.

*Примечание:* при съемке плоских образцов - шайб отверстие под тубус не делается.

### 3. Объекты исследования, оборудование

Дифрактометр ДРОН, счетчики, камера Дебая

#### 4. Задание на работу

Изучить устройство и принцип работы рентгеновского оборудования

#### 4. Порядок выполнения работы

1. Усвоить требования по технике безопасности при работе на рентгеновских установках.
2. Изучить назначение, устройство и работу основных элементов и частей рентгеновских трубок, камер, счетчиков излучения и дифрактометров.
3. Ознакомиться с работой, порядком включения и выключения дифрактометра типа ДРОН-2 и рентгеновского микроанализатора типа МАР-2
4. Освоить приготовление образцов для рентгеноанализа.
5. Установить исследуемый образец в камеру типа РКД, провести его центрирование. Зарядить камеру пленкой, установить на рентгеновский аппарат и провести асимметричную съемку дебаеграммы. Обработать пленку.
6. на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН-2 зарегистрировать профили дифракционных линий на диаграммной ленте потенциометра непрерывным и шаговым сканированием.

### Схемы съёмки поликристаллов

Рентгенограммы по методу Дебая снимают с неподвижных или вращающихся образцов в монохроматическом излучении. Рентгеновские лучи, отраженные (дифрагированные) семейством атомных плоскостей ( $hkl$ ) различных кристаллитов поликристаллического образца, ориентированных к падающему пучку в соответствии с условием Вульфа-Брэгга, образуют коническую поверхность с углом раскрытия  $4\theta$ . Для плоскостей с другими индексами Миллера формируется новый конус дифрагированных лучей с иным углом раскрытия  $4\theta$ .

Если перпендикулярно первичному пучку расположить фотопленку, то каждый из пересекающих ее конусов интерференции оставит след, называемый дебаевским кольцом. Съемка на плоскую пленку применяется лишь в специальных случаях. При этом часть интерференционных конусов с большими



углами  $4\theta$  (близкими к  $180^\circ$ ) не будут пересекаться с пленкой, что приводит к частичной потере структурной информации.

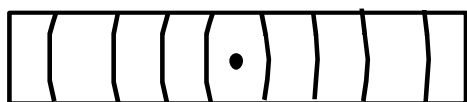
Дебаевские кольца получаются сплошными и четкими при размере кристаллитов  $\approx 0,1-10$  мкм. При большем размере кристаллитов (крупнокристаллическая структура) их становится недостаточно в отражающем объеме образца. Это приводит к появлению отдельных дифференцируемых рефлексов на кольце (пунктирное кольцо), что не позволяет точно промерить дебаеграмму. Вращение образца вокруг оси в рентгеновской камере увеличивает число кристаллитов попадающих в условия отражения и кольцо становится сплошным.

Для получения большего числа интерференционных линий рентгенограмму снимают на фотопленку, изогнутую по цилиндрической поверхности, ось которой совпадает с осью образца и перпендикулярна падающему рентгеновскому пучку (метод Дебая-Шеррера). В этом случае на пленке получают попарно симметричные дуги - следы от пересечения с ней интерференционных конусов интенсивности (рис.2.11,*а*). В зависимости от способа расположения пленки в камере Дебая, различают схемы рентгеновской съемки: прямая, обратная и асимметричная (см. лаб. раб. №3).

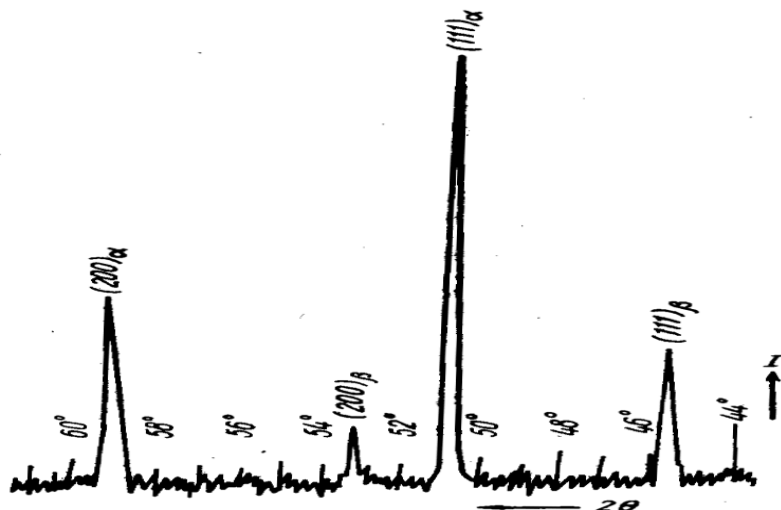
## Рентгеновская дифрактометрия

Регистрация интерференционной картины в дифрактометрах производится счетчиками рентгеновских квантов. Преобразованные в электрические импульсы и усиленные сигналы со счетчика поступают на электронный самопишущий потенциометр, который записывает дифрактограмму: "интенсивность рассеянного образцом излучения по разным углам дифракции" (Рис.2.11,*б*). Основным преимуществом дифрактометрической регистрации является возможность определения распределения интенсивности в любой точке дифракционной картины.

В то же время, дифрактометрия не позволяет регистрировать пространственное распределение интенсивности рассеянных решеткой лучей (вдоль разных направлений образующих конуса интенсивности при постоянном угле раскрытия  $4\theta$ , по длине дебаевского кольца, по различным рефлексам лауэграммы и др.). Если на рентгенограмме все линии регистрируются одновременно, то на дифрактограмме – при последовательном прохождении счетчиком некоторого заданного интервала углов дифракции. Непрерывная запись дифрактограммы дает относительную погрешность по интенсивности  $\approx (1-5) \cdot 10^{-3}$  и обычно используется для грубой оценки параметра решетки, межплоскостного расстояния.



*a*



*б*

Рис.11. Общий вид рентгено – и дифрактограммы:

*a* – расположение линий (гипербол) на рентгенограмме в результате пересечения конусов интенсивности рассеянного излучения с цилиндрической поверхностью пленки;

*б* -участок дифрактограммы поликристалла меди в интервале углов  $60^\circ > 2\theta > 44^\circ$ , снятой в излучении  $\text{CoK}\alpha$  (штрих – отметки гониометра указывают угловое положение счетчика при его перемещении по углам дифракции с заданным шагом  $\Delta 2\theta = 2^\circ$ )

Значительно более надежные результаты дает дискретная съемка в отдельных заданных точках интервала углов дифракции. Время нахождения счетчика в точке регистрации (обычно от 1 до 200 с) зависит от интенсивности всей линии и выбирается таким образом, чтобы общее число импульсов на линии составляло не менее  $5 \cdot 10^6$  имп.

На рис.2.12 представлена блок-схема дифрактометра типа ДРОН (дифрактометр рентгеновский общего назначения). Аппарат позволяет проводить:

1. общий рентгеноструктурный анализ (фазовый анализ, анализ твердых растворов, контроль внутренних напряжений, плотности дислокаций и др.);
2. анализ монокристаллов, включая определение их ориентировки;
3. анализ текстуры;
4. изучение тонкой структуры поли- и монокристаллов при высоких (до  $+2000^\circ\text{C}$ ) и низких (до  $-180^\circ\text{C}$ ) температурах в вакууме, атмосфере инертных газов, воздухе;

5. исследования с фотографическим способом регистрации при помощи рентгеновских камер.

Аппарат обеспечивает работу с одной или двумя одновременно включенными рентгеновскими трубками. Углы дифракции отсчитываются: *a* - по шкале гониометрического устройства, *б* - по отметкам на диаграммной ленте самопишущего потенциометра, *в* - по порядковым номерам шагов сканирования на ленте цифropечатающего устройства. Некоторые технические характеристики аппарата приведены в табл. 2.4.

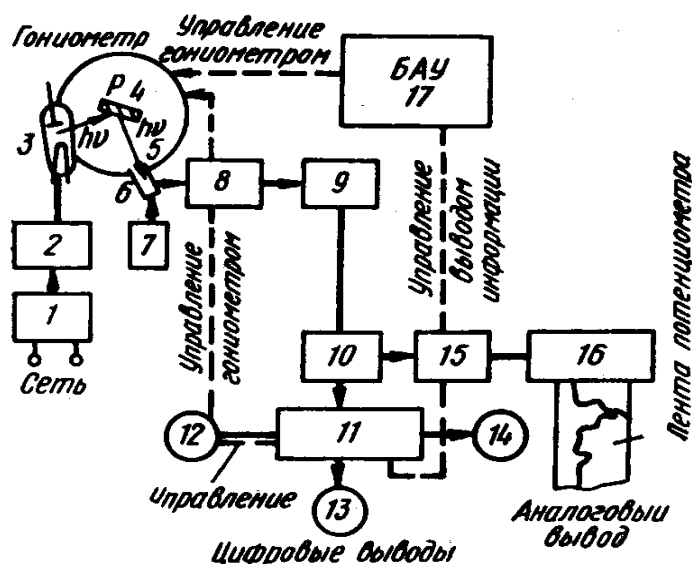


Рис. 12. Структурная схема дифрактометра типа ДРОН-2:

1 - стабилизатор напряжения; 2 - высоковольтный источник питания; 3 - рентгеновская трубка; 4 - образец; 5 - гониометр; 6 - счетчик излучения; 7 - блок питания счетчика; 8 - усилитель импульсов счетчика; 9 - амплитудный дискриминатор; 10 - нормализатор импульсов; 11 - пересчетное устройство; 12 - микроЭВМ; 13 - цифropечатающее устройство; 14 - перфоратор; 15 - измеритель скорости счета; 16 - электронный самопишущий потенциометр; 17 - блок автоматического управления (в отсутствие микроЭВМ)

Дифрактометрическая стойка объединяет гониометр (5) с кронштейном рентгеновской трубки (3) на общей жесткой плите. Высокое напряжение (до 50 кВ) с блока питания (2) подается на анод рентгеновской трубки. Отраженный пучок попадает в счетчик Гейгера-Мюллера (6), закрепленный на подвижном плече гониометрического устройства ГУР-4. Гониометр служит для точного ( $\Delta\theta = \pm 1'$ ) измерения углов поворота образца и счетчика относительно падающего рентгеновского пучка. Отсчёт углов поворота проводится по двум градусным шкалам, проектируемым на экран.

Гониометр обеспечивает синхронный поворот образца и счетчика вокруг общей оси с заданными угловыми скоростями  $\omega$  и их раздельное вращение от электродвигателя или вручную. Поскольку ось счетчика располагается под углом вдвое большим, чем плоскость образца к рентгеновскому пучку, то при условии

угловых скоростей  $\omega_{сч} = 2\omega_{обр}$  отражённые лучи будут всегда попадать в окно счетчика. В гониометре имеется датчик отметчика углов поворота счетчика, срабатывание которого дает штрих-отметку на диаграммной ленте самописца.

После усиления (8), амплитудной дискриминации (9) импульсы поступают на пересчетное устройство (11). Скорость счета зарегистрированных рентгеновских квантов (имп/с) может считываться по шкале прибора интенсиметра (15) или по блоку визуальной индикации пересчетного устройства. Из блока интенсиметра сигналы поступают на вход потенциометра (16) для записи на диаграммной ленте. Одновременно на ленту записывается штрих - отметка углового положения счетчика при его перемещении по углам дифракции с заданным шагом  $\Delta\theta = 0,1$  или  $1^\circ$ .

**Табл.4**

**Технические характеристики аппарата ДРОН-2**

Параметр	Единица измерения	Значение параметра
<i>Потребляемая мощность</i>	<i>кВт</i>	<i>5,5</i>
<i>Напряжение на трубке</i>	<i>кВ</i>	<i>50</i>
<i>Анодный ток</i>	<i>мА</i>	<i>60</i>
<i>Радиус гониометрического</i>	<i>мм</i>	<i>180</i>
<i>Масса аппарата</i>	<i>кг</i>	<i>1300</i>
<i>Установочная площадь аппарата</i>	<i>м<sup>2</sup></i>	<i>12</i>
<i>Ошибка в счете квантов рентгеновского излучения</i>	<i>%</i>	<i>1,5 - 2</i>
<i>Ошибка в измерении углов дифракции</i>	<i>мин</i>	<i>± 0,3</i>

Блок автоматического управления (17) обеспечивает работу двигателя гониометра, регистрацию дифрагированного пучка и запись дифрактограммы. Возможна регистрация либо числа рентгеновских квантов  $N$  за фиксированное время  $\tau$  (метод " $\tau = \text{const}$ ") или времени набора заданного числа квантов (метод " $N = \text{const}$ ").

Скорость перемещения счетчика выбирают в зависимости от целей работы. Для точных определений профиля и углового положения линий выбирается наименьшая скорость вращения счетчика. Уровень фона должен записываться на достаточно большом угловом расстоянии по обе стороны от положения максимума, чтобы правильно измерить площадь под интерференционной кривой (интегральную интенсивность линии).

## **Приготовление поликристаллических образцов для рентгеноструктурного анализа**

Образцы для съемки в камере Дебая изготавливают протяжкой в проволоку диаметром 0,2..1 мм. Для устранения внутренних напряжений, текстуры, не являющихся целью исследования, применяется отжиг. Поверхностный слой сильно деформированного образца (100-300 мкм) снимают химическим или электролитическим травлением.

Образцы в форме пластинок изготавливают обычным механическим способом с применением электролитической полировки для снятия наклепа поверхностного слоя. Размер образца  $\approx 10 \times 10 \times 14$  мм.

Образцы в виде столбиков из порошка готовят измельчением материала в порошок с последующим прессованием в стеклянный капилляр диаметром 0,5 мм или наклеиванием на тонкую стеклянную нить. Порошок приклеивают цапонлаком.

*Примечание:* следует иметь в виду, что фон рентгенограммы тем сильнее, чем больше связующего клея. При изучении химических соединений в сплавах (карбидов, нитридов, интерметаллидов и др.) при их незначительных количествах и низкой отражательной способности атомных плоскостей, структурный анализ этих фаз возможен лишь при условии их выделения из сплава путем электролиза.

Для съемки на дифрактометре используют порошковые или монокристаллические образцы. Порошок смешивают со слабо поглощающей и рассеивающей связкой. Смесь помещают в специальные кюветы или прессуют из порошка таблетки. Монокристаллические образцы полируют химически или электролитически.

В методе рентгеноспектрального микроанализа используют обычные микрошлифы с протравленной поверхностью.

### **Локальный рентгеноспектральный анализ**

Контроль химического состава материала в микрообъемах является важной дополнительной компонентой исследования его кристаллической структуры и фазового состава. Проведение такого анализа необходимо при изучении диффузионных процессов по объему границ зерен, определении коэффициентов диффузии, контроле распределения химических элементов по объему кристаллитов и поверхности микрошлифа в заданном направлении, при построении диаграмм состояния, определении химического состава сплавов, руд, шлаков, минералов, неорганических соединений и др.

Методы рентгеноспектрального анализа применимы, если порядковые номера контролируемых элементов  $Z > 12$ .

В методе рентгеноспектрального анализа возбуждение атомов микрообъекта проводят электронным зондом – узким пучком (диаметр  $\approx 0,5$ -2 мкм) электронов. Флуоресцентный метод рентгеноспектрального анализа основан на возбуждении атомов отражающего объема исследуемого вещества

(поверхностный слой толщиной  $\approx 1-10$  мкм) рентгеновским пучком жесткого излучения рентгеновской трубки.

Анализ спектров возникающего при этом характеристического рентгеновского излучения позволяет установить усредненные данные его химического состава в микрообъекте.

Микроанализатор объединяет два устройства: первое служит для получения узкого пучка электронов и фокусирования его на исследуемую часть объекта; второе обеспечивает наблюдение исследуемой "точки" (области) на микрообъекте, разложение возбужденного в объекте рентгеновского характеристического излучения в спектр по длинам волн и анализ его интенсивности.

**Табл.5**

**Основные технические характеристики  
микроанализатора типа MAP-2**

Параметр	Единица измерения	Значение параметра
<i>Локальность анализа (диаметр исследуемой площади)</i>	<i>мкм</i>	<i>не ниже 2</i>
<i>Средняя чувствительность анализа</i>	<i>%</i>	<i>0,1</i>
<i>Средняя ошибка анализа</i>	<i>%</i>	<i>5</i>
<i>Ускоряющее напряжение на аноде</i>	<i>кВ</i>	<i>10-50</i>
<i>Потребляемая мощность</i>	<i>кВА</i>	<i>2,5</i>
<i>Ошибка записи на самописце</i>	<i>%</i>	<i><math>\pm 6</math></i>
<i>Масса установки</i>	<i>кг</i>	<i>1800</i>
<i>Диапазон определения содержания элементов</i>	<i>Порядковый номер элемента</i>	<i>12 (магний) -92 (уран)</i>

На рис.13 представлена оптическая схема, а в табл. 5 – основные технические характеристики микроанализатора типа MAP – 2.

Источником электронов служит катод - вольфрамовая спираль (электронная пушка - 1), нагреваемая электрическим током. Электроны ускоряются в электрическом поле "катод-анод". Исследуемый металлографический шлиф (5) сплава устанавливают в камеру прибора – "разборную рентгеновскую трубку", в которой образец служит анодом. Электроны и длинноволновое рентгеновское излучение хорошо поглощаются молекулами воздуха, поэтому в колонке прибора поддерживается вакуум порядка  $10^{-2}$  Па. Плоскость анализируемого образца обычно наклонена к электронному пучку.

На выбранную под оптическим микроскопом (8) "точку" шлифа направляется сфокусированный электронной конденсорной линзой (2) узкий электронный пучок (3). Окуляр оптического микроскопа снабжен объект-микрометром для отсчета перемещения фиксированной "точки" объекта. Наблюдение за формой и размерами пучка ведут по его флюоресценции на кристалле флюорита ( $CaF_2$ ), помещаемого на место образца.

В результате электронной бомбардировки в микрообъеме (около  $10 \text{ мкм}^3$ ) возбуждается характеристическое рентгеновское излучение, которое через специальные окна попадает в спектрометры (6). В спектрометрах происходит разделение лучей по длинам волн при помощи кристалла – анализатора (кварц, слюда) с изогнутой гранью, устанавливаемого под углом дифракции -  $\theta_\lambda$  (согласно условию Вульфа-Брэгга), соответствующим длине волны определяемого элемента. Далее рентгеновское излучение попадает на счетчик Гейгера-Мюллера и регистрирующее устройство спектрометра. По наличию и интенсивности рентгеновских линий разной  $\lambda$  устанавливают качественный и количественный химический состав элементов, присутствующих в микрообъеме наблюдаемой "точки" шлифа.

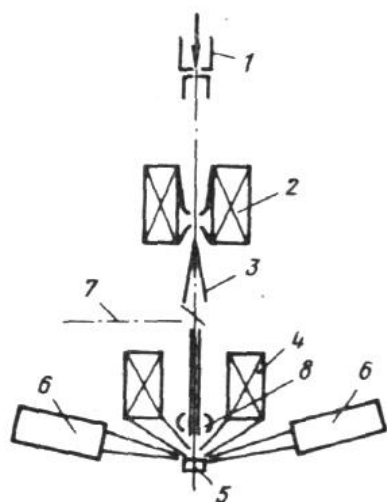


Рис.13. Оптическая схема рентгеновского микроанализатора типа МАР:

1 – электронная пушка; 2 – электронная конденсорная линза; 3 – пучок электронов; 4 – объективная линза; 5 – образец; 6 – спектрометры; 7 – источник света оптического микроскопа; 8 – объектив микроскопа

Кроме анализа состава "в точке" можно определить распределение элементов по выбранному на шлифе направлению. В этой случае спектрометр устанавливается в положение, соответствующее регистрации линии данного элемента, а образец перемещается под электронным пучком. Изменения концентрации анализируемого элемента вызывают пропорциональные изменения интенсивности линии.

Проводя непрерывную запись интенсивности линии, получают кривую распределения данного элемента по определенным направлениям на шлифе.

Сделав анализ распределения других элементов сплава в тех же направлениях, можно получить полную картину "химической топографии" шлифа. Параллельное микроскопическое исследование рассматриваемого участка шлифа позволяет связать характер распределения элементов с микроструктурой сплава.



## 6. Содержание отчета

### 1. *Теория вопроса.* Описать основные положения:

- теоретических основ получения рентгеновских лучей;
- условий возникновения рентгеновских спектров;
- дифрактометрии и рентгеноспектрального анализа.

### 2. *Техника эксперимента.* Зарисовать схемы и привести характеристики:

- устройств рентгеновской трубки, камеры типа РКД, счетчиков излучения и дифрактометра;
- видов съемки поликристаллов.

### 3. *Полученные результаты.* Описать условия проведения съемки и приложить к отчету полученные рентгенограмму и дифрактограмму. Установить углы отражения и интенсивность максимумов на дифрактограмме.

### 4. *Основные выводы.*

## 7. Контрольные вопросы

1. Какие основные задачи решает рентгеноструктурный и рентгеноспектральный анализы кристаллического вещества?
2. Что представляет собой рентгеновское излучение?
3. Как получают рентгеновские лучи?
4. Укажите основные узлы рентгеновской трубки.
5. Как устроена рентгеновская камера типа РКД?
6. Каково назначение и устройство счетчиков излучения?
7. Как приготовить образец для рентгеновской съемки?
8. Каковы виды рентгеновской съемки поликристаллов?
9. Опишите назначение и устройство рентгеновских аппаратов типа ДРОН-2, МАР-2
10. Как определить угол отражения по рентгенограмме и дифрактограмме?
11. Каков рабочий диапазон длин волн рентгеновского излучения?
12. Какова природа сплошного и характеристического спектра рентгеновского излучения?
13. При каких условиях возникают К, L, М и др. серии рентгеновского излучения?
14. Что такое потенциал возбуждения данной серии излучения?
15. Каковы методы регистрации рентгеновского излучения?
16. Опишите работу ионизационных счетчиков излучения.
17. Каковы допустимые дозы рентгеновского излучения? Какие материалы применяются в качестве защиты от воздействия излучения?
18. В чем сущность биологического действия рентгеновских лучей?

## 8. Библиографический список

1. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. -М.: МИСИС, 1994. 328 с.
2. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. –М.: Металлургия, 1969. 496 с.
3. Троицкий И.В. Рентгенография и электронная микроскопия. –Тула: ТулГУ, 2003. 200 с.
4. Троицкий И.В., Гончаров С.С. Физические методы контроля. –Тула: ТулГУ, 1996. 84 с.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

### КОНТРОЛЬ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ ПО ДИФРАКТОГРАММЕ

Цель работы:

1. провести выбор условий съемки и зарегистрировать профили дифракционных линий на диаграммной ленте потенциометра на дифрактометре;
2. освоить процедуру расчета дифрактограммы: определение углов дифракции, интегральных интенсивностей максимумов, межплоскостных расстояний, идентификации фаз поликристаллического образца сплава.

## 2. Теоретические сведения

Перед выполнением съемки проводят юстировку дифрактометра в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией. Линия фокуса, центры всех щелей и ось гониометра должны лежать в одной вертикальной плоскости – плоскости образца.

При измерении только интегральной интенсивности, на которую не влияет геометрия съемки, ширину приемной щели счетчика принимают 1-2 мм. При измерении профиля максимума шаг сканирования выбирают такой, чтобы его ширина на половине высоты (полуширина) составляла не менее 5-10 шагов  $\Delta\theta$  ( $0,1$  или  $1^\circ$ ) по углам дифракции. Время  $\tau$  регистрации в точке (набираемое число импульсов) устанавливают исходя из заданной ошибки определения интенсивности. Ошибка в счете квантов рентгеновского излучения составляет около 2%.

При непрерывной записи дифрактограммы на диаграммную ленту потенциометра следует выполнять условие минимального искажения максимума:  $\tau\omega_{сч} \leq 0,03^\circ$ , здесь  $\omega_{сч}$  – угловая скорость вращения счетчика. Согласно этому

условию приходится принимать компромиссное решение, вызванное обратным изменением величин  $\tau$  и  $\omega_{сч}$ .

В качестве вещества зеркала анода используют химически чистые элементы:  $\text{Cr}^{24}$ ,  $\text{Fe}^{26}$ ,  $\text{Co}^{27}$ ,  $\text{Ni}^{28}$ ,  $\text{Cu}^{29}$  и др. Чем короче длина волны  $\lambda$ , тем больше конусов интенсивности можно регистрировать и наоборот. Кристаллические вещества низких сингоний с большим числом рефлексов следует снимать в мягком излучении (Cr или Fe), чтобы добиться разделения линий на дифрактограмме. Нельзя употреблять в качестве зеркала анода вещество, порядковый номер которого на 2 - 3 единицы (или более) выше порядкового номера химического элемента входящего в состав образца. В этом случае излучение будет слишком жестким и начнут возбуждаться  $K$  - уровни компонентов сплава. К тому же, на дифрактограмме (рентгеновской плёнке) возникает значительный уровень фона (сильная вуаль на пленке) от сплошного спектра излучения и расшифровать дифрактограмму (рентгенограмму) станет затруднительно.

При выборе длины волны излучения рентгеновской трубки необходимо, чтобы выполнялось следующее условие:

$$Z_A \leq Z_{обр} + 1(2) \quad ,$$

где  $Z_A$  и  $Z_{обр}$  – порядковые номера элементов зеркала анода и образца соответственно.

В большинстве случаев линии  $K_\beta$  не дают новой информации об исследуемых параметрах структуры. Все необходимые данные можно получить с помощью более четких  $K_\alpha$ -линий. (В некоторых случаях более коротковолновые  $K_\beta$ -лучи используют специально: для регистрации отражений при больших углах дифракции –  $\theta$ , которые не регистрируются в  $K_\alpha$  – лучах; когда интенсивность  $K_\alpha$  - линий очень высока и не поддается фотометрированию и др.). Условия съёмки наиболее благоприятны, если образец - предшественник аноду по таблице Менделеева.

Для получения качественной рентгенограммы необходимо иметь строго монохроматическое излучение. Однако, характеристический спектр, если не применяются специальные условия съёмки: кристаллы - монохроматоры и фильтры, содержит  $K_\alpha$  и  $K_\beta$  - лучи. Это приводит к появлению двух систем конусов интенсивностей от  $\alpha$  и  $\beta$  - лучей, отличающихся по интенсивности в 5 - 6 раз.

Для дифрактометрических исследований используют образцы в виде шайб диаметром  $\approx 20$  мм или пластинок размером  $\approx 20 \times 20$  мм. Если не требуется специальное исследование поверхности, то перед измерением образцы электролитически полируются или травятся со снятием поверхностного слоя  $\approx 0,2$  мм.

## Расчет межплоскостных расстояний

Методами рентгеноанализа можно установить фазовый состав гетерогенных смесей. Каждое кристаллическое вещество, фаза обладают характерным набором

значений межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$ , определяемых параметрами  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углами  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  элементарной ячейки. Поэтому опытные данные о межплоскостных расстояниях позволяют установить тип решетки и исследуемое вещество. Определение фазового состава поликристаллического вещества является одной из распространенных задач физического материаловедения.

Из уравнения Вульфа - Брэггов

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \lambda,$$

(здесь  $\theta$  - угол дифракции,  $\lambda$  - длина волны рентгеновского излучения) имеем:

$$d_{hkl} = n \lambda / (2 \cdot \sin \theta) .$$

Индексы Лауэ  $HKL$  плоскостей интерференции связаны с индексами  $hkl$  Миллера атомных плоскостей порядком отражения  $n$ , т.е.

$$H = n \cdot h; K = n \cdot k; L = n \cdot l$$

$$\text{или } d_{hkl}/n = d_{HKL}.$$

Так индексы интерференции 220 означают, что отражение рентгеновских лучей дает семейство плоскостей (110) во втором порядке отражения. Задача нахождения межплоскостных расстояний и установление по ним исследуемого вещества (фазы) сводится к определению углов дифракции рентгеновских линий.

Идентификацию различных фаз по значениям  $d_{HKL}$  проводят по специальным таблицам (например, картотеки ASTM - American Society for Testing Materials), насчитывающим более 15000 веществ. Значения  $d_{HKL}$  и индексов плоскостей интерференции для некоторых элементов приведены в табл.3.1. Для ускорения идентификации веществ (фаз), рентгено - или дифрактограммы представляют на кальке в виде графиков (штрих - диаграмм) "интенсивность  $I$  линий (в условной пятибалльной шкале) - угол дифракции -  $\theta$ " при заданном излучении и сравнивают их с табличными путем наложения на графики эталонных веществ в том же масштабе (рис. 3.1). Соотношение интенсивностей линий для данной фазы (даже если она находится в смеси) должно сохраняться.

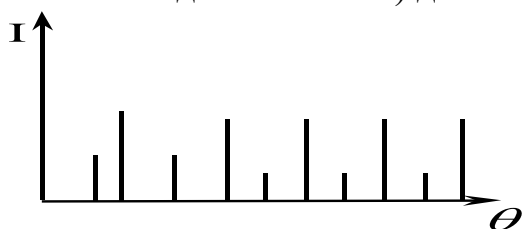


Рис.1. Общий вид "штрих - диаграммы"  $I - \theta$

О присутствии той или иной фазы можно судить по 2 - 3 наиболее интенсивным линиям. Минимальное количество вещества в смеси, достаточное для надежной идентификации данной фазы, служит мерой чувствительности метода.

**Табл. 1**

**Межплоскостные расстояния некоторых элементов**

$\alpha$ - Fe			W			Zn			Al		
$H$	$d_h$	$I_o$	$H$	$d_h$	$I_o$	$H$	$d_h$	$I_o$	$H$	$d_h$	$I_o$
$K$	$kl/$	$mn$	$K$	$kl/$	$mn$	$K$	$kl/$	$mn$	$K$	$kl/$	$mn$
$L$	$n,$		$L$	$n,$		$L$	$n,$		$L$	$n,$	
	$A^0$			$A^0$			$A^0$			$A^0$	
11	2,01	1,00	11	2,23	1,	00	2,	0,	11	2,	1,
0	1,42	0,15	0	1,58	00	2	46	25	1	33	00
20	8	0,38	20	1,29	0,	10	2,	06	20	2,	0,
0	1,16	0,10	0	1,11	29	0	30	20	0	02	40
	6	0,08		7							
21	1,01	0,03	21	1,00	0,	10	2,	1,	22	1,	0,
1	0	0,10	1	0,91	71	1	08	00	0	43	30
22	0,90	0,03	22	3	0,	10	1,	0,	31	1,	0,
0	4	0,03	0	0,84	17	2	68	14	1	21	30
	0,82			6						9	
31	5		31	0,74	0,	11	1,	0,	22		0,
0	0,76		0	5	29	0	33	18	2	1,	07
										16	
22	4		22	0,70	0,	11	1,	0,	40	8	0,
2	0,67		2	7	06	2	16	12	0		02
							9			1,	
32	3		32		0,	20		0,	33	01	0,
1	0,63		1		34	1	1,	08	1	1	04
	8						12				
33			33		0,	20	0	0,	42	0,	0,
0			0		11	2	0	02	0	92	04
							1,			8	
42			42		0,	20	04	0,	42		0,
0			0		06	3	0	02	2	0,	01
							0,			90	
							94			5	
							1			0,	
										82	
										6	

Рентгенограмма двух и более фаз является простой суперпозицией их отдельных дифрактограмм. Интенсивность линий зависит от количества фаз в сплаве. При высокой отражательной способности атомных плоскостей фазы, рентгеноанализ позволяет ее зарегистрировать даже в сотых долях грамма.

### Определение угла дифракции

В зависимости от геометрии съемки (расходимость и немонахроматичность пучка, размеры и форма образца, величина его линейного коэффициента ослабления –  $\mu$  и пр.) и физических особенностей структуры образца (дефекты

решётки, химическая неоднородность и пр.), одни и те же дифракционные кривые могут иметь разную угловую ширину и максимальную интенсивность.

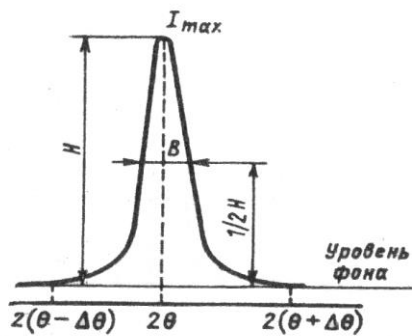


Рис. 2. Симметричный дифракционный максимум

Количество квантов и, следовательно, общая энергия рассеянного образцом рентгеновского излучения, должна быть пропорциональна площади под интерференционной кривой (рис.3.2), т.е.

$$J = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} [I(\vartheta) - I_{\phi}(\vartheta)] d\vartheta.$$

Здесь  $J_{\phi}$  – интенсивность фона дифрактограммы,  $J(\vartheta)$  – интенсивность рассеянного излучения под углом дифракции  $\vartheta$ . Учитывая, что  $d\theta/d\tau = \omega$  – угловая скорость движения счётчика ( $d\tau$  – время прохождения интервала углов  $d\theta$  счётчиком), имеем

$$J = \omega \int_{\tau_1}^{\tau_2} [I(\tau) - I_{\phi}(\tau)] d\tau = \omega \cdot S,$$

где  $\tau_1$  и  $\tau_2$  – время начала и конца регистрации максимума,  $S$  – площадь дифракционной кривой (за вычетом фона).

В случае симметричного дифракционного максимума угол отражения устанавливают по угловому положению  $I_{max}$  (рис.3.2). Первоначально, по штрих-отметкам (см. раб.N1) положения счетчика в интервале углов нахождения максимума, определяют масштаб дифрактограммы:

$$M = \frac{2\vartheta_2 - 2\vartheta_1}{\Delta l}, \text{ град / мм},$$

где  $2\vartheta_2$  и  $2\vartheta_1$  – значения углов по штрих - отметкам диаграммной ленты положения счетчика в интервале углов дифракционной кривой,  $\Delta l$  – линейное расстояние в мм между теми же штрих - отметками дифрактограммы по оси углов.

Угловое положение асимметричной и размытой дифракционной кривой определяют по положению ее центра тяжести (ЦТ). ЦТ можно найти следующими двумя способами.

1. Профиль линии за вычетом фона разбивают на  $2n$  равных участков (рис.3.3). Если обозначить через  $\pm x_i$  координаты вдоль оси линии фона, то

$$x_{ЦТ} = \frac{\sum_{i=0}^n x_i J_i}{\sum_{i=0}^n J_i},$$

где  $J_i$  - значение интенсивности в точке  $x_i$ .

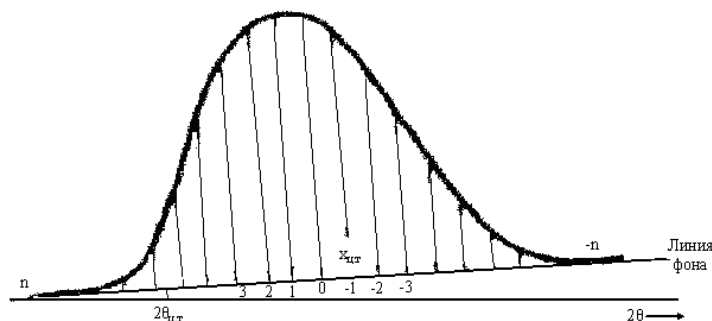


Рис.3. К расчету положения центра тяжести (ЦТ) дифракционной кривой (первый способ расчета)

3. Объекты исследования, оборудование  
Дифрактометр ДРОН, Образцы углеродистых сталей

#### 4. Задание на работу

Провести съемку дифрактограмм, рассчитать значения межплоскостных расстояний и идентифицировать вещество

#### 5. Порядок выполнения работы

1. Выбрать длину волны излучения, произвести рентгеновскую съемку и запись профиля дифракционных линий (не менее 3-х) на диаграммной ленте потенциометра дифрактометра (непрерывным и шаговым сканированием) с заданного образца.
2. Установить масштаб -  $M$  дифрактограммы.
3. Определить значение  $x_{ЦТ}$  и величину угла дифракции  $2\theta_{ЦТ}$  для каждой дифракционной кривой.
4. Рассчитать межплоскостные расстояния  $d/n$  для найденных углов дифракции.
5. По стандартным таблицам провести идентификацию индексов интерференции и вещества (фазы) исследуемого образца.

Табл. 2



## Представление опытных данных

$x_i$	$J_i$	$x_i J_i$
0	.....	.....
1	.....	.....
2	.....	.....
..	.....	.....
n	.....	.....
	$\sum_{i=0}^n J_i$	$\sum_{i=0}^n x_i J_i$

Опуская перпендикуляр из точки  $x_{ЦТ}$  на ось углов дифракции, находят значение  $2\theta_{ЦТ}$

$$2\theta_{ЦТ} = 2\theta_{x=0} + x_{ЦТ} \frac{\theta_2 - \theta_1}{n - 1},$$

где  $(\theta_2 - \theta_1)$  - ширина измеряемого интервала углов у подошвы линии.

Для расчета положения  $ЦТ$  результаты удобно свести в табл. 2.

Расчет угла дифракции  $\theta_{ЦТ}$  можно провести с помощью программы разработанной кафедрой ФММ<sup>1</sup> для IBM PC "Анализ профиля рентгеновской линии методом моментов". Дифрактограмма при этом снимается в режиме шагового сканирования. Исходными данными для расчета являются:

- значения индексов интерференции анализируемой линии  $HKL$ ;
- длина волны  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$ ;
- постоянная времени сканирования;
- величина угла (град), соответствующая нижней границе интервала съемки;
- шаг сканирования;
- номер последней точки.

*Примечание:* для того, чтобы правильно ввести исходные данные в программу, необходимо предварительно записать профиль рентгеновской линии на диаграммной ленте потенциометра.

2. Внутри дифракционной кривой проводят семейство линий, параллельных линии фона (рис. 3.4). На каждом отрезке отмечают положение его середины. Через полученные точки проводят прямую линию АВ.  $ЦТ$  линии будет находиться на 1/3 высоты линии АВ. Опуская перпендикуляр из точки  $ЦТ$  на ось углов дифракции, находят  $2\theta_{ЦТ}$ .

<sup>1</sup> Автор программы д.физ.-мат. наук, проф. Левин Д.М.

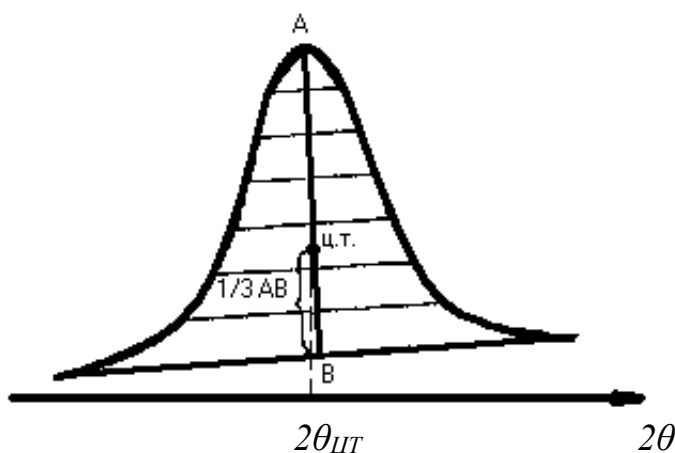


Рис. 4. Схема к определению углового положения центра тяжести (ЦТ) дифракционной линии (второй способ расчета)

## 6. Содержание отчета

1. **Теория вопроса.** Описать основные положения:

- выбора условий съемки;
- расчета межплоскостных расстояний;
- идентификации веществ (фаз) по рентгено – и дифрактограммам;
- определения масштаба дифрактограммы и углов дифракции.

2. **Техника эксперимента.** Описать тип рентгеновского аппарата, длину волны излучения, условия проведения съемки, приготовление образцов для исследования.

Табл. 3

### Результаты дифрактометрического анализа

ЦТ	$\sin \theta_{\text{ЦТ}}$	$\lambda_{\alpha_1} = \dots, \overset{0}{A}$	$\lambda_{\alpha_2} = \dots, \overset{0}{A}$	$\bar{\lambda} = (2\lambda_{\alpha_1} + \lambda_{\alpha_2}) \frac{1}{3}$	$d_{\text{HKL}} = \frac{d_{\text{hkl}}}{n} = \frac{\bar{\lambda}}{2 \sin \theta_{\text{ЦТ}}}, \overset{0}{A}$	$d_{\text{HKL}}, \overset{0}{A}$ (табл)

3. **Полученные результаты.** Установить углы отражения и интенсивность максимумов на дифрактограмме. Выполнить необходимые расчеты и определить значения  $M$ ,  $\theta_{\text{ЦТ}}$ ,  $d_{\text{HKL}}$ . Полученные результаты свести в таблицу (табл.6). К отчету приложить дифрактограмму.

4. **Основные выводы.** Дать заключение о веществе (фазе) исследуемого образца.

## 7. Контрольные вопросы

1. Как выбирают шаг сканирования?
2. Каково условие минимального искажения дифракционной кривой при ее записи?
3. Как выбрать длину волны излучения при проведении рентгеноструктурного анализа?
4. Как различить  $\alpha$  и  $\beta$  – линии на дифрактограмме?
5. Какова связь индексов Лауэ плоскостей интерференции с индексами Миллера семейств атомных плоскостей?
6. Что такое "штрих – диаграмма", для чего она используется?
7. Какие существуют способы определения углов дифракции?
8. Как найти угол дифракции симметричного дифракционного максимума?
9. Как определить масштаб дифрактограммы, для чего он используется?
10. Как правильно найти угол дифракции асимметричной дифракционной линии?
11. Как рассчитать межплоскостное расстояние  $d_{hkl}/n$ ?
12. Каким образом по стандартным таблицам проводят идентификацию индексов интерференции и вещества (фазы) исследуемого образца?

#### 8. Библиографический список

1. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. -М.: МИСИС, 1994. 328 с.
2. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. –М.: Металлургия, 1969. 496 с.
3. Троицкий И.В. Рентгенография и электронная микроскопия. –Тула: ТулГУ, 2003. 200 с.
4. Троицкий И.В., Гончаров С.С. Физические методы контроля. –Тула: ТулГУ, 1996. 84 с.

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

#### КОНТРОЛЬ МЕЖПЛОСКОСТНЫХ РАССТОЯНИЙ ПО РЕНТГЕНОГРАММЕ

##### 1. Цель работы

1. выбрать излучение и провести съемку дебаеграммы на рентгеновском аппарате с использованием рентгеновской камеры РКД, провести химическую обработку пленки;

2. освоить процедуру расчета дебаеграммы: определение углов дифракции и интегральных интенсивностей линий, межплоскостных расстояний;

3. идентифицировать вещество (фазу) по данным о межплоскостных расстояниях поликристаллических образцов исследуемых сплавов.

## 2. Теоретические сведения

Как уже отмечалось (работа №7) каждое вещество (фаза) имеет свою кристаллическую решетку и обладает характерным набором значений межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$ . Поэтому опытные данные о межплоскостных расстояниях позволяют по стандартным таблицам установить тип решетки и исследуемое вещество. Задача определения межплоскостных расстояний сводится к нахождению углов дифракции  $\theta$  для всех линий рентгенограммы в соответствии с уравнением Вульфа – Брэггов:

$$2 d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \text{ или}$$

$$\frac{d_{hkl}}{n} = d_{HKL} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta},$$

где  $\lambda$  - длина волны характеристического излучения, в котором получена дебаеграмма.  $\theta$  - брэгговский угол, под которым наблюдается данная рентгеновская линия,  $n$  – порядок отражения.

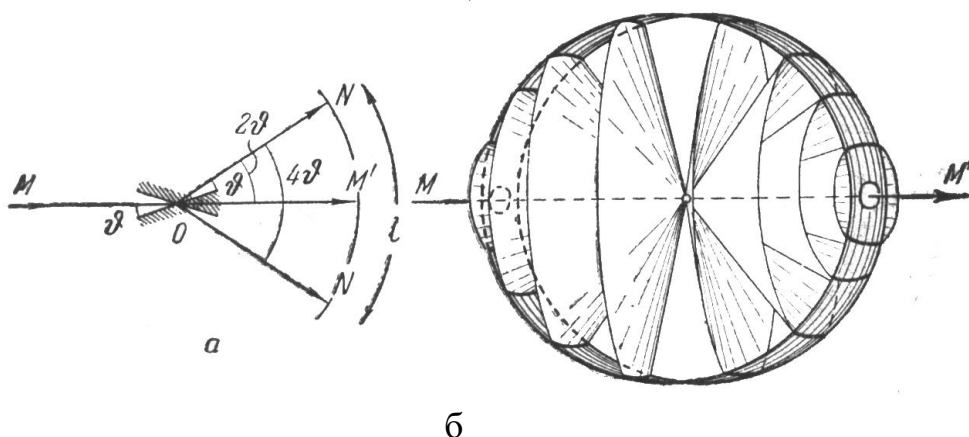


Рис. 1. Формирование дифракционных конусов в камере Дебая:

*а* – схема отражения рентгеновского луча одной из плоскостей интерференции, *б* – конусы интенсивностей

В камере типа РКД (см. раб. №1) рентгенограмму (дебаеграмму) снимают на фотопленку, изогнутую по внутренней цилиндрической поверхности камеры, ось которой совпадает с осью образца и перпендикулярна падающему рентгеновскому пучку. В этом случае на пленке получают попарно симметричные дуги (гиперболы) - следы от пересечения с ней интерференционных конусов интенсивности лучей, отраженных разными плоскостями интерференции (рис.4.1). Рассеянное излучение идет от тонкого (1-30 мкм) поверхностного слоя (половинного ослабления) поликристаллического

образца. Угол  $\theta$  отсчитывается по окружности от выходного отверстия камеры - тубуса к входному отверстию для рентгеновских лучей - коллиматору.

В зависимости от способа расположения пленки в камере Дебая, различают схемы рентгеновской съемки: прямая, обратная и асимметричная. Углы дифракции измеряют от тубуса к коллиматору.

*Прямая съемка* - концы пленки сходятся у коллиматора (К) - входного отверстия (рис.4.2,а). Линии располагаются в порядке возрастания углов от середины пленки к ее краям. Расстояние  $2L_k$  между линиями  $k$ -того конуса интенсивности будет пропорционально соответствующим брэгговским углам отражения, т.е.

$$\frac{2L_k}{\pi D} = \frac{4\theta_k}{360}.$$

Откуда  $\theta_k = \frac{2L_k}{2} \cdot \frac{57.3}{D}$ . Здесь  $D$  - диаметр камеры ( $D = 57,3$  мм). Таким

образом:  $\theta_k = \frac{2L_k}{2}$  (в радианах, без учета деформации пленки при ее обработке).

*Обратная съемка* - концы пленки сходятся у тубуса (Т) - выходного отверстия (рис.4.2,б). Линии располагаются в порядке возрастания углов  $\theta$  от краев пленки к ее середине. С помощью обратной съемки точнее измеряются расстояния  $2L'_k$ , соответствующие большим углам дифракции. Поскольку ошибка метода уменьшается с ростом угла  $\theta$ , эту съемку часто используют для высокоточного определения периодов решетки. При этом

$$2L_k = \pi D - 2L'_k,$$

где  $2L'_k$  - расстояние между парой линий  $k$ -того конуса интенсивности, симметрично расположенных относительно входного отверстия на дебаеграмме.

*Асимметричная съёмка* - концы пленки сходятся у диаметра камеры, перпендикулярного рентгеновскому пучку (рис.4.2,в). Линии располагаются в порядке возрастания углов  $\theta$  в средней части рентгенограммы от выходного (Т) к входному отверстию (К). Такая схема съемки позволяет учесть деформацию пленки в результате ее фотообработки и найти условный, так называемый эффективный диаметр камеры -  $D_{эф}$ .

Для нахождения  $D_{эф}$  выбирают любые две пары линий, одна из которых расположена симметрично относительно тубуса, другая - относительно коллиматора. Сумма расстояний между этими линиями, измеренная как показано на рис.4.2,в будет равна:  $H+B=\pi D_{эф}$ . Откуда  $D_{эф}=(H+B)/\pi$ .

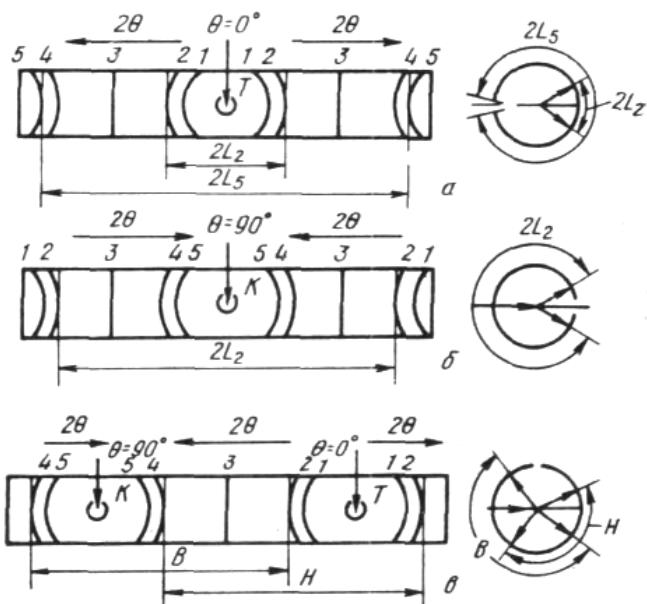


Рис. 2. Схемы съемки в рентгеновской камере (цифрами указаны номера линий):  
 а - прямая, б - обратная, в – асимметричная

3. Объекты исследования, оборудование  
 Дифрактометр ДРОН, Образцы углеродистых сталей

#### 4. Задание на работу

Провести съемку рентгенограмм, рассчитать значения межплоскостных расстояний и идентифицировать вещество

#### 4. Порядок выполнения работы

1. Выбрать длину волны излучения. По асимметричной схеме заправить рентгеновскую пленку в камеру типа РКД и произвести съемку на рентгеновском аппарате заданного преподавателем неизвестного вещества.
2. Оценить эффективную длину окружности камеры.
3. Рассчитать дебаеграмму и заполнить табл.4.1 опытными данными. Определить межплоскостные расстояния  $d_{hkl}$  для всех линий рентгенограммы. Разделить линии  $\alpha$  и  $\beta$ .
4. По стандартным таблицам провести идентификацию индексов интерференции и вещества (фазы) исследуемого образца.

## Расчет рентгенограммы

Расчет рентгенограммы и заполнение данных ведут последовательно по столбцам табл. 1.

**Табл. 1**

### Данные расчета рентгенограммы

№	$I, \%$ усл.	$2L$ мм	$2L'$ мм	$\theta_{\text{прибл}}$ град	$\Delta_1$ мм	$\Delta_2$ мм	$2L_T$ мм	$\theta_m \pm 3'$	$\sin \theta_m$	$\alpha(\beta)$	$d_{\text{HKL}}^0$ А	Табличные значения	
												$d_{\text{HKL}}^0$ А	$I, \%$ (усл.)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14

В столбце 1 указывают порядковый номер  $k$ -той линии по мере возрастания углов дифракции  $\theta$ . При прямой съёмке угол  $\theta$  возрастает от центра (тубуса) рентгенограммы к её краям; при обратной съёмке - от краев пленки к центру (коллиматору); при асимметричной съёмке - от выходного отверстия (тубуса) к входному (коллиматору) по средней части рентгенограммы. Каждая пара линий на пленке, принадлежащая одному конусу интенсивностей, располагается симметрично относительно входного или выходного отверстий камеры и имеет одинаковую нумерацию.

*Примечание:* входное отверстие (коллиматор) рентгенограммы отличают от выходного (тубуса) по следующим признакам: фону рентгенограммы (ослабляется к тубусу), ширине линий (они шире у коллиматора), тени первичного пучка (находится у тубуса), расстоянию  $2L$  между симметричными линиями 1-го и последнего конусов интенсивности (обычно оно наименьшее у коллиматора).

В столбец 2 записывают интенсивность линий. Оценку проводят визуально по пятибальной шкале интенсивностей: очень сильная (о.с.), сильная (с.), средняя (ср.), слабая (сл.), очень слабая (оч. сл.).

В столбец 3 заносят результаты измерений расстояний  $2L_k$  между каждой парой линий, симметрично расположенных относительно тубуса (Т). Вначале строго посередине рентгенограммы карандашом проводят линию отсчета. Измерения ведут вдоль линии отсчета по центрам интерференционных линий (т.к. они имеют разную толщину) с помощью прозрачной миллиметровой линейки. Точность визуальных измерений должна составлять не менее  $\pm 0,2$  мм.

*Примечание:* точность измерений может быть повышена до  $\pm 0,01$  мм, если использовать специальный прибор - компаратор.

Измеренные расстояния между парами симметричных линий соответствуют, брэгговскому углу  $4\theta$ . В конец столбца вносят данные расстояний:  $2L_k = \pi D - 2L'_k = 180 - 2L'_k$  мм (значения  $2L'_k$  берут из столбца 4).

В столбец 4 заносят только результаты измерений расстояний  $2L'_k$  между каждой парой линий, симметрично расположенных относительно коллиматора (К).

*Примечание:* расстояния  $2L'_k$  в этом столбце заносятся только для дальних линий (угол дифракции  $> 45^\circ$ ), а начало столбца остается пустым.

В столбец 5 записывают приближенные значения углов  $\theta$ , определяемые из соотношения

$$\theta = 2L \frac{57.3}{2D_{эф}} \approx \frac{2L}{2}.$$

Значение угла  $\theta$  определяют здесь с точностью не выше  $\pm 0,5^\circ$  (при дальнейшем расчете оно будет уточнено).

В столбец 6 заносят поправку  $\Delta l$  на поглощение (вызывающее смещение линий), которая зависит от радиуса образца и угла дифракции  $\theta$ . Схема хода лучей на рис.4.3 иллюстрирует физический смысл этой поправки.

Измеренные углы  $\theta$  правильны только в случае, если образец полностью прозрачен для рентгеновских лучей или имеет бесконечно малый диаметр. На практике образец диаметром  $\approx 0,5$  мм практически полностью поглощает падающий рентгеновский пучок, а рассеянное излучение происходит атомами только с его тонкого поверхностного слоя, попавшего в зону облучения.

Если бы отсутствовало поглощение в образце, то центр рентгеновской линии должен соответствовать угловому положению луча  $\bar{S}$  (центральный луч дифрагированного пучка 1–3 на рис.4.3). В реальном случае, когда рентгеновское излучение не проходит через весь объем образца, дифрагированный пучок образуется двумя лучами 1–2. Луч 1- проходит по касательной к круговому сечению образца и параллелен лучу  $\bar{S}$ . Луч 2 проходит из точки касания кругового сечения образца первичным пучком. Ясно, что в случае поглощения центр рассеянного пучка (луч  $\bar{S}'$ ) будет смещён, что приводит к измерению завышенных значений  $2L_k$ . Из геометрических соображений легко показать, что

$$2\Delta L = 2L_{изм} - 2L_{ист} = r(1 + \cos 2\theta),$$

где  $r$ - радиус образца.



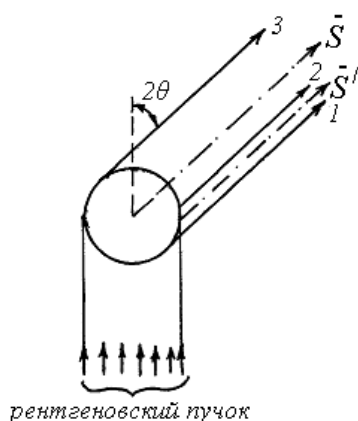


Рис. 3. К определению поправки на поглощение в цилиндрическом образце

В соответствии с этой формулой в табл.4.2 даны расчетные значения поправки  $\Delta_1$  для разных  $\theta$  и  $r$ . Поправку достаточно учитывать с точностью  $\pm 0,05$  мм. Учет этой поправки позволяет найти истинные величины углов дифракции по рассчитанным значениям  $2L_{ист}$ .

В столбец 7 вносят поправку  $\Delta_2$  на нестандартность камеры, вызываемую деформацией пленки при её обработке, что также приводит к смещению рентгеновских линий.

$$\Delta_2 = (2L/D_{эф}) \cdot (D_{эф} - D_o),$$

где  $D_o$  – стандартный диаметр камеры, равный 57,3 мм.

Значения этой поправки для разных значений  $2L$  и  $D_{эф}$  приведены в табл.4.3.

В столбец 8 записывают результаты точных значений  $2L_T$  после ввода поправок  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ .  $2L_T$  рассчитывают по формуле:

$$2L_T = 2L - \Delta_1 \pm \Delta_2$$

Если  $D_{эф} > D_o$ , поправку  $\Delta_2$  вычитают, если  $D_{эф} < D_o$  - прибавляют.

В столбец 9 заносят точные значения брэгговских углов  $\theta_T$  в градусах и минутах (с точностью не ниже  $\pm 3'$ ).

$$\theta_T = 2L_T / 2, \text{ град.}$$

При переводе десятых миллиметра в минуты следует помнить, что 0,1мм здесь соответствует 6 мин.

В столбец 10 записывают значения  $\sin \theta_T$  с точностью до 4-го знака после запятой.

В столбце 11 отмечают линии, полученные в результате  $K_\alpha$  или  $K_\beta$  - излучений (соответственно  $\alpha$  или  $\beta$  - линии), если съемка проводилась без селективного фильтра. Линии в  $K_\alpha$  - излучении (возникающем за счёт переходов электронов возбужденного атома с верхнего слоя на соседний нижний) значительно сильнее по интенсивности (в 5-6 раз), чем  $K_\beta$ - линии (переход электронов с верхнего слоя через один на нижний), т.к. вероятность переходов электронов между соседними слоями выше. Поскольку  $\lambda_\beta < \lambda_\alpha$ , то  $\beta$  - линии должны располагаться под меньшими углами  $\theta$ , чем соответствующие  $\alpha$ , образовавшиеся при отражении от одних и тех же семейств плоскостей ( $hkl$ ). Из условия Вульфа-Брэгга легко показать, что

$$\frac{\sin \theta_{k\alpha}}{\sin \theta_{k\beta}} = \frac{\lambda_{k\alpha}}{\lambda_{k\beta}}.$$

**Табл. 2**

**Поправка  $\Delta_1=r(1+\cos 2\theta)$  на толщину образца радиусом  $r$**

$\theta^\circ$	$r, \text{ мм}$				
	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
10	0,39	0,49	0,58	0,68	0,78
12	0,38	0,48	0,57	0,67	0,76
14	0,38	0,47	0,56	0,66	0,75
16	0,37	0,46	0,55	0,65	0,74
18	0,36	0,45	0,54	0,63	0,72
20	0,35	0,44	0,53	0,62	0,71
22	0,34	0,43	0,52	0,60	0,69
24	0,33	0,42	0,50	0,58	0,67
26	0,32	0,41	0,49	0,57	0,65
28	0,31	0,39	0,47	0,55	0,62
30	0,30	0,38	0,45	0,52	0,60
32	0,29	0,36	0,43	0,50	0,58
34	0,28	0,35	0,41	0,48	0,55
36	0,26	0,33	0,39	0,46	0,52
38	0,25	0,31	0,37	0,43	0,50
40	0,23	0,29	0,35	0,41	0,47
42	0,22	0,27	0,33	0,39	0,44
44	0,21	0,26	0,31	0,36	0,42
46	0,19	0,24	0,29	0,34	0,38
48	0,18	0,22	0,27	0,32	0,36
50	0,17	0,21	0,25	0,29	0,33
52	0,15	0,19	0,23	0,27	0,30
54	0,14	0,17	0,21	0,24	0,28
56	0,13	0,16	0,19	0,22	0,25
58	0,11	0,14	0,17	0,20	0,22
60	0,10	0,13	0,15	0,18	0,20
65	0,07	0,09	0,11	0,13	0,14
70	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
75	0,03	0,03	0,04	0,05	0,05
80	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02

Если для пары линий, расположенных под близкими углами дифракции, соблюдается это соотношение их синусов и длин волн, а интенсивности отличаются в 4-6 раз, то эти две линии образованы отражением  $K_\alpha$  и  $K_\beta$  лучей одним и тем же семейством плоскостей. Эти линии обозначают как  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно. У  $\beta$ -линий (под меньшими углами  $\theta$ ) рекомендуется в качестве индекса указывать номер соответствующей  $\alpha$ -линии. Следует иметь в виду, что не все  $\beta$ -линии выявляются на рентгенограмме из-за их низкой интенсивности и поэтому не каждая  $\alpha$ -линия будет иметь соответствующую ей пару  $\beta$ . Первая линия рентгенограммы, как правило, является  $\beta$ .

**Табл. 3**

**Поправка  $\Delta_2$  на нестандартность камеры при  $D_0 = 57,3 \text{ мм}$**

$2L,$ мм	$\Delta_2 = \frac{2L}{D_{\text{эф}}} \cdot (D_{\text{эф}} - D_o)$ при $(D_{\text{эф}} - D_o), \text{ мм}$													
	0 0	0 1	0 2	0 3	0 4	0 5	0 6	0 7	0 8	0 9	1 0	1 1	1 2	1 3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
12		0,0	0,01	0,0	0,0	0,05	0,06	0,0	0,0	0,0	0,11	0,1	0,13	0,14
14		1	0,03	3	4	0,06	0,07	7	8	9	0,12	2	0,15	0,16
16		0,0	0,03	0,0	0,0	0,07	0,08	0,0	0,1	0,1	0,14	0,1	0,17	0,18
18		1	0,03	4	5	0,08	0,09	9	0	1	0,15	4	0,19	0,20
20		0,0	0,03	0,0	0,0	0,09	0,10	0,1	0,1	0,1	0,17	0,1	0,21	0,23
		1		4	6			0	1	3		5		
		0,0		0,0	0,0			0,1	0,1	0,1		0,1		
		2		5	6			1	2	4		7		
		0,0		0,0	0,0			0,1	0,1	0,1		0,1		
		2		5	7			2	4	6		9		
22	0,0	0,0	0,04	0,0	0,0	0,10	0,11	0,1	0,1	0,1	0,19	0,2	0,23	0,25
24	1	2	0,04	6	8	0,11	0,13	3	5	7	0,21	1	0,25	0,27
26	0,0	0,0	0,04	0,0	0,0	0,11	0,14	0,1	0,1	0,1	0,23	0,2	0,27	0,29
28	1	2	0,05	6	8	0,12	0,15	5	7	9	0,25	3	0,29	0,32
30	0,0	0,0	0,05	0,0	0,0	0,13	0,16	0,1	0,1	0,2	0,26	0,2	0,31	0,34
	1	2		7	9			6	8	0		5		
	0,0	0,0		0,0	0,1			0,1	0,2	0,2		0,2		
	1	2		7	0			7	0	2		7		
	0,0	0,0		0,0	0,1			0,1	0,2	0,2		0,2		
	1	3		8	0			8	1	3		9		
32	0,0	0,0	0,06	0,0	0,1	0,14	0,17	0,2	0,2	0,2	0,28	0,3	0,34	0,36
34	1	3	0,06	8	1	0,15	0,18	0	2	5	0,30	1	0,36	0,38
36	0,0	0,0	0,06	0,0	0,1	0,16	0,19	0,2	0,2	0,2	0,31	0,3	0,38	0,41
38	1	3	0,07	9	2	0,17	0,20	1	4	7	0,33	3	0,40	0,43
40	0,0	0,0	0,07	0,0	0,1	0,17	0,21	0,2	0,2	0,2	0,38	0,3	0,42	0,45
	2	3		9	2			2	5	8		5		
	0,0	0,0		0,1	0,1			0,2	0,2	0,3		0,3		
	2	4		0	3			3	6	0		6		
	0,0	0,0		0,1	0,1			0,2	0,2	0,3		0,3		
	2	4		1	4			4	8	1		8		
42	0,0	0,0	0,07	0,1	0,1	0,18	0,22	0,2	0,2	0,3	0,37	0,4	0,44	0,48
44	2	4	0,08	1	5	0,19	0,13	6	9	3	0,38	0	0,46	0,50
46	0,0	0,0	0,08	0,1	0,1	0,20	0,24	0,2	0,3	0,3	0,40	0,4	0,48	0,52
48	2	4	0,08	2	5	0,21	0,25	7	1	5	0,42	2	0,50	0,54
50	0,0	0,0	0,09	0,1	0,1	0,22	0,26	0,2	0,3	0,3	0,44	0,4	0,52	0,57
	2	4		2	6			9	2	6		4		
	0,0	0,0		0,1	0,1			0,2	0,3	0,3		0,4		
	2	4		3	7			9	4	8		6		
	0,0	0,0		0,1	0,1			0,3	0,3	0,3		0,4		
	2	4		3	8			0	5	9		8		
52	0,0	0,0	0,09	0,1	0,1	0,23	0,27	0,3	0,3	0,4	0,45	0,5	0,54	0,59

$2L,$ мм	$\Delta_2 = \frac{2L}{D_{\text{эф}}} \cdot (D_{\text{эф}} - D_o)$ при $(D_{\text{эф}} - D_o), \text{ мм}$													
	0 0	0 1	0 2	0 3	0 4	0 5	0 6	0 7	0 8	0 9	1 0	1 1	1 2	1 3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
54	2 0,0	4 0,0	0,09	4 0,1	8 0,1	0,24	0,28	2 0,3	6 0,3	1 0,4	0,47	0 0,5	0,56	0,61
56	2 0,0	5 0,0	0,10	4 0,1	9 0,2	0,25	0,29	3 0,3	8 0,4	2 0,4	0,49	2 0,5	0,59	0,63
58	2 0,0	5 0,0	0,10	5 0,1	0 0,2	0,25	0,30	4 0,3	0 0,4	4 0,4	0,51	4 0,5	0,61	0,66
60	2 0,0	5 0,0	0,10	5 0,1	0 0,2	0,26	0,31	6 0,3	1 0,4	6 0,4	0,52	6 0,5	0,63	0,68
62	3 0,0	5 0,0	0,11	6 0,1	2 0,2	0,27	0,32	8 0,3	3 0,4	9 0,4	0,54	9 0,5	0,65	0,70
64	3 0,0	6 0,0	0,11	7 0,1	2 0,2	0,28	0,33	9 0,3	5 0,4	0 0,5	0,56	1 0,6	0,67	0,73
66	3 0,0	6 0,0	0,12	7 0,1	3 0,2	0,29	0,34	0 0,4	6 0,4	2 0,5	0,50	3 0,6	0,69	0,75
68	3 0,0	6 0,0	0,12	8 0,1	4 0,2	0,30	0,36	2 0,4	8 0,4	3 0,5	0,59	5 0,6	0,71	0,77
70	3 0,0	6 0,0	0,12	8 0,1	5 0,2	0,31	0,37	3 0,4	9 0,4	5 0,5	0,61	7 0,6	0,73	0,79
72	3 0,0	6 0,0	0,13	9 0,1	5 0,2	0,31	0,38	4 0,4	0 0,5	7 0,5	0,63	9 0,6	0,75	0,82
74	3 0,0	7 0,0	0,13	9 0,1	6 0,2	0,32	0,39	5 0,4	2 0,5	8 0,5	0,65	1 0,7	0,77	0,84
76	3 0,0	7 0,0	0,13	0 0,2	6 0,2	0,33	0,40	6 0,4	3 0,5	0 0,6	0,66	3 0,7	0,80	0,86
78	3 0,0	7 0,0	0,14	0 0,2	7 0,2	0,34	0,41	8 0,4	5 0,5	1 0,6	0,68	5 0,7	0,82	0,89
80	3 0,0	7 0,0	0,14	1 0,2	8 0,2	0,35	0,42	9 0,4	6 0,5	3 0,6	0,70	7 0,7	0,84	0,91
82	4 0,0	7 0,0	0,14	1 0,2	9 0,2	0,36	0,43	0 0,5	7 0,5	4 0,6	0,72	9 0,7	0,86	0,93
84	4 0,0	7 0,0	0,15	2 0,2	9 0,2	0,37	0,44	1 0,5	9 0,5	6 0,6	0,73	1 0,8	0,83	0,95
86	4 0,0	8 0,0	0,15	2 0,2	0 0,3	0,38	0,45	3 0,5	2 0,6	8 0,6	0,75	2 0,8	0,90	0,98
88	4 0,0	8 0,0	0,15	3 0,2	1 0,3	0,38	0,46	4 0,5	3 0,6	9 0,6	0,76	4 0,8	0,92	1,00
90	4 0,0	8 0,0	0,16	3 0,2	2 0,3	0,39	0,47	5 0,5	4 0,6	1 0,7	0,78	6 0,8	0,94	1,02
92	4 0,0	8 0,0	0,16	4 0,2	2 0,3	0,40	0,48	6 0,5	6 0,6	2 0,7	0,80	8 0,8	0,96	1,04

$2L,$ мм	$\Delta_2 = \frac{2L}{D_{\text{эф}}} \cdot (D_{\text{эф}} - D_o)$ при $(D_{\text{эф}} - D_o), \text{ мм}$													
	0 0	0 1	0 2	0 3	0 4	0 5	0 6	0 7	0 8	0 9	1 0	1 1	1 2	1 3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
94	0,0 4	0,0 8	0,16	0,2 4	0,3 3	0,41	0,49	0,5 7	0,6 7	0,7 4	0,62	0,9 0	0,98	1,06
96	0,0 4	0,0 8	0,17	0,2 5	0,3 4	0,42	0,50	0,5 9	0,6 9	0,7 6	0,84	0,9 2	1,00	1,09
98	0,0 4	0,0 9	0,17	0,2 6	0,3 4	0,43	0,51	0,6 0	0,7 0	0,7 7	0,86	0,9 4	1,02	1,11
100	0,0 4	0,0 6	0,17	0,2 6	0,3 5	0,44	0,52	0,6 1	0,7 1	0,7 9	0,87	0,9 6	1,05	1,13
102	0,0 4	0,0 9	0,18	0,2 7	0,3 6	0,45	0,53	0,6 2	0,7 3	0,8 0	0,89	0,9 6	1,07	1,16
104	0,0 4	0,0 9	0,18	0,2 7	0,3 6	0,45	0,54	0,6 4	0,7 4	0,8 2	0,91	1,0 0	1,09	1,18
106	0,0 5	0,0 9	0,18	0,2 8	0,3 7	0,46	0,56	0,7 6	0,8 3	0,9 3	0,65	1,0 2	1,11	1,20
108	0,0 5	0,0 9	0,19	0,2 8	0,3 8	0,47	0,57	0,6 6	0,7 7	0,8 5	0,94	1,0 4	1,13	1,22
110	0,0 5	0,1 0	0,19	0,2 9	0,3 9	0,48	0,58	0,6 7	0,7 8	0,8 6	0,96	1,0 6	1,15	1,25
112	0,0 5	0,1 0	0,19	0,2 9	0,3 9	0,49	0,59	0,6 8	0,8	0,8 8	0,98	1,0 7	1,17	1,27
114	0,0 5	0,1 0	0,20	0,3 0	0,4 0	0,50	0,60	0,7 0	0,8 1	0,9 0	1,00	1,0 9	1,19	1,29
116	0,0 5	0,1 0	0,20	0,3 0	0,4 1	0,51	0,61	0,7 1	0,8 3	0,9 1	1,01	1,1 1	1,21	1,32
118	0,0 5	0,1 0	0,21	0,3 1	0,4 1	0,52	0,62	0,7 2	0,8 4	0,9 3	1,03	1,13	1,24	1,34
120	0,0 5	0,1 0	0,21	0,3 1	0,4 2	0,52	0,63	0,7 3	0,8 5	0,9 4	1,05	1,1 5	1,26	1,36
122	0,0 5	0,1 1	0,21	0,3 2	0,4 3	0,53	0,64	0,7 5	0,8 7	0,9 6	1,06	1,1 7	1,28	1,38
124	0,0 5	0,1 1	0,22	0,3 3	0,4 2	0,54	0,65	0,7 6	0,8 7	0,9 7	1,00	1,1 9	1,30	1,41
126	0,0 5	0,1 1	0,22	0,3 3	0,4 4	0,55	0,66	0,7 7	0,8 8	0,9 9	1,10	1,21	1,32	1,43
128	0,0 6	0,1 1	0,22	0,3 4	0,4 5	0,56	0,67	0,7 8	0,9 0	1,0 0	1,12	1,2 4	1,34	1,45
130	0,0 6	0,1 1	0,23	0,3 4	0,4 5	0,57	0,68	0,7 9	0,9 1	1,0 2	1,13	1,2 6	1,36	1,48
132	0,0 6	0,1 2	0,23	0,3 5	0,4 6	0,58	0,69	0,8 1	0,9 2	1,0 4	1,15	1,2 8	1,38	1,51
134	0,0	0,1	0,23	0,3	0,4	0,58	0,70	0,6	6,9	1,0	1,17	1,2	1,40	1,53

$2L,$ $мм$	$\Delta_2 = \frac{2L}{D_{\phi}} \cdot (D_{\phi} - D_o)$ при $(D_{\phi} - D_o), мм$													
	0 0	0 1	0 2	0 3	0 4	0 5	0 6	0 7	0 8	0 9	1 0	1 1	1 2	1 3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
136	6 0,0	2 0,1	0,24	5 0,3	7 0,4	0,59	0,71	2 0,8	4 0,9	5 1,0	1,19	9 1,3	1,42	1,56
138	6 0,0	2 0,1	0,24	6 0,3	7 0,4	0,60	0,72	3 0,8	5 0,9	7 1,0	1,20	1 1,3	1,44	1,58
140	6 0,0	2 0,1	0,24	6 0,3	8 0,4	0,61	0,73	4 0,8	6 0,9	8 1,1	1,22	2 1,3	1,47	1,61
142	6 0,0	2 0,1	0,25	7 0,3	0 0,5	0,62	0,74	6 0,8	8 0,9	0 1,1	1,24	4 1,3	1,49	1,64
144	6 0,0	3 0,1	0,25	0 0,3	0 0,5	0,63	0,75	7 0,8	9 1,0	2 1,1	1,26	6 1,3	1,51	1,66
146	6 0,0	3 0,1	0,25	8 0,3	1 0,5	0,64	0,76	8 0,8	0 1,0	3 1,1	1,27	8 1,4	1,53	1,68
148	6 0,0	3 0,1	0,26	9 0,3	2 0,5	0,65	0,77	9 0,8	2 1,0	5 1,1	1,29	0 1,4	1,55	1,71
150	7 0,0	3 0,1	0,26	9 0,3	2 0,5	0,65	0,78	1 0,9	3 1,0	6 1,1	1,31	2 1,4	1,57	1,74
152	7 0,0	3 0,1	0,26	0 0,4	3 0,5	0,66	0,79	2 0,9	6 1,0	9 1,1	1,33	6 1,4	1,59	1,76
154	7 0,0	3 0,1	0,27	0 0,4	4 0,5	0,67	0,81	3 0,9	7 1,0	1 1,2	1,34	8 1,4	1,61	1,79
156	7 0,0	4 0,1	0,27	1 0,4	5 0,5	0,68	0,82	4 0,9	9 1,0	3 1,2	1,36	0 1,5	1,63	1,81
158	7 0,0	4 0,1	0,27	1 0,4	5 0,5	0,69	0,83	6 0,9	0 1,1	4 1,2	1,38	2 1,5	1,66	1,83
160	7 0,0	4 0,1	0,28	2 0,4	6 0,5	0,70	0,84	7 0,9	1 1,1	6 1,2	1,40	4 1,5	1,69	1,86
162	7 0,0	4 0,1	0,28	2 0,4	7 0,5	0,71	0,85	8 0,9	2 1,1	7 1,2	1,41	5 1,5	1,72	1,88
164	7 0,0	4 0,1	0,29	3 0,4	7 0,5	0,71	0,86	0 1,0	3 1,1	9 1,2	1,43	7 1,5	1,75	1,91
166	7 0,0	4 0,1	0,29	3 0,4	8 0,5	0,72	0,87	1 1,0	4 1,1	0 1,3	1,45	9 1,5	1,77	1,93
168	7 0,0	5 0,1	0,29	4 0,4	9 0,5	0,72	0,88	3 1,0	7 1,1	2 1,3	1,47	1 1,6	1,80	1,95

В столбец 12 записывают значения  $d_{HKL}$  в ангстремах ( $\text{\AA}$ ), рассчитываемые по формуле

$$d_{HKL} = \frac{\lambda_{\alpha,\beta}}{2 \sin \theta_{\alpha,\beta}}.$$

Для каждой пары  $\alpha$  и  $\beta$  линий должны быть одинаковые (с точностью до ошибки измерений) значения  $d_{HKL}$ . Значение  $d_{HKL}$  определяют с точностью  $\pm 0,01 \text{ \AA}$  для  $\theta < 60^\circ$  и  $\pm 0,001 \text{ \AA}$  - для  $\theta > 60^\circ$ . Сведения о длинах волн приведены в табл. 4.4.

**Табл. 4**

**Длины волн разных излучений**

Излучение	Тип излучения	$\lambda, \text{\AA}$
<i>Хромовое</i>	$\alpha_1$	2,285
	$\alpha_2$	2,289
	$\beta$	2,081
<i>Железное</i>	$\alpha_1$	1,932
	$\alpha_2$	1,936
	$\beta$	1,752
<i>Кобальтовое</i>	$\alpha_1$	1,7853
	$\alpha_2$	1,7892
	$\beta$	1,6174
<i>Медное</i>	$\alpha_1$	1,5374
	$\alpha_2$	1,5412
	$\beta$	1,3893
<i>Молибденовое</i>	$\alpha_1$	0,7078
	$\alpha_2$	0,7128
	$\beta$	0,631

В столбцы 13 и 14 заносят табличные значения  $d_{HKL}$  и интенсивности линий, наиболее близко соответствующие полученным расчетным значениям  $d_{HKL}$  и измеренным интенсивностям  $I$ . Следует иметь в виду, что табличные значения  $d_{HKL}$  даны для элементов высокой чистоты и фаз определенной концентрации. Наличие примесей в исследуемых образцах может привести к различию межплоскостных расстояний в  $\pm 0,005 - 0,01 \text{ \AA}$ . Поскольку интенсивность рентгеновских линий зависит от геометрии съемки и длины волны используемого излучения, возможно некоторое расхождение в соотношениях табличной и опытной интенсивностей линий. Следует также иметь в виду, что отдельные линии с низкой интенсивностью на рентгенограмме могут отсутствовать.

## 6. Содержание отчета

### 1. Теория вопроса. Описать:

- формирование дифракционных конусов в камере Дебая;
- схемы съемки дебаграмм;
- основные этапы расчета рентгенограммы, с учетом схемы съемки: установление входного и выходного отверстий камеры, направление отсчета углов дифракции, контроль интенсивности излучения и измерение расстояний между симметричными

линиями, внесение поправок на толщину образца и поглощение в нем, установление точного значения угла дифракции, разделение линий  $\alpha$  и  $\beta$ , расчет межплоскостных расстояний;

- идентификацию веществ (фаз) по рентгенограмме.

2. **Техника эксперимента.** Указать: тип рентгеновского аппарата, длину волны излучения, условия проведения съемки, стандартный и эффективный диаметры камеры, образцы для исследования.

3. **Полученные результаты.** Выполнить расчет рентгенограммы. Указать:

№ \_\_\_\_\_ (шифр) рентгенограммы, исследуемый образец (после идентификации)

\_\_\_\_\_, излучение \_\_\_\_\_  $\lambda_{K\alpha 1} = \text{_____} \overset{0}{\text{Å}}$ ,  $\lambda_{K\alpha 2} = \text{_____} \overset{0}{\text{Å}}$ ,  $\lambda_{\beta}$

$= \text{_____} \overset{0}{\text{Å}}$ ,  $\bar{\lambda}_{\alpha} = \frac{\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2}}{2} = \text{_____} \overset{0}{\text{Å}}$ , стандартный диаметр камеры  $D_0$  - 57,3 мм,

радиус образца  $r = \text{_____}$  мм, вид съемки (прямая, обратная, асимметричная)

\_\_\_\_\_, эффективная длина окружности  $\pi D_{\text{эф}} = \text{_____}$  мм, эффективный

диаметр камеры  $D_{\text{эф}} = \text{_____}$  мм. Полученные расчетные данные свести в таблицу (табл.4.1). К отчету приложить рентгенограмму.

4. **Основные выводы.** Дать заключение о веществе (фазе) исследуемого образца.

## 7. Контрольные вопросы

1. Что такое плоскость интерференции? Чем она отличается от атомной плоскости?
2. Какова связь индексов Лауэ с индексами Миллера?
3. Как формируются конусы интенсивности рассеянного излучения в камере типа РКД?
4. Какие параметры входят в уравнение Вульфа-Брэгга?
4. Что такое  $K_{\alpha}$  и  $K_{\beta}$  излучения? Как разделить пары  $\alpha$  и  $\beta$  - линий?
5. Каково соотношение интенсивностей  $\alpha$  и  $\beta$  линий и почему?
6. Как определить эффективную длину окружности?
7. Каковы схемы съемки рентгенограмм? Как отличается при этом вид рентгенограмм?
8. Как установить входное и выходное отверстия камеры по рентгенограмме?
9. Чем отличается расчет расстояний между парами симметричных линий относительно тубуса и коллиматора?
10. Какие поправки вносят при расчете рентгенограммы, каков их физический смысл?
11. Почему при идентификации вещества (фазы) по табличным данным, некоторые линии могут отсутствовать на рентгенограмме?

## 8. Библиографический список



1. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. -М.: МИСИС, 1994. 328 с.
2. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. –М.: Металлургия, 1969. 496 с.
3. Троицкий И.В. Рентгенография и электронная микроскопия. –Тула: ТулГУ, 2003. 200 с.
4. Троицкий И.В., Гончаров С.С. Физические методы контроля. –Тула: ТулГУ, 1996. 84 с.
5. Бокий Г. Б. , Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. - М.: МГУ, 1964. 412 с.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4**

### **УСТАНОВЛЕНИЕ ТИПА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ И РАЗМЕРОВ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ**

#### 1. Цель работы

1. выбрать излучение и провести съемку дифрактограммы на установке типа ДРОН-2;
2. выбрать излучение и провести съемку рентгенограммы с использованием рентгеновской камеры РКД, провести химическую обработку пленки;
3. определить индексы интерференции линий дифрактограммы и рентгенограммы;
4. установить тип решетки Бравэ и размеры элементарной ячейки;
5. найти число атомов в элементарной ячейке.

#### 2. Теоретические сведения

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИПА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ**

Определение типа кристаллической решетки фазы предполагает предварительное проведение индицирования линий дифракто – или рентгенограммы. Под индицированием понимают установление индексов интерференции *HKL* для каждой интерференционной линии.

Основой для индицирования является условие дифракции Вульфа-Брэгга

$$2 d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda. \quad (1)$$

Чтобы отвлечься от порядка *n* отражения используют понятие плоскости интерференции (*HKL*). Между индексами плоскости интерференции и индексами Миллера атомной плоскости существует простая связь:

$$H = n \cdot h; K = n \cdot k; L = n \cdot l.$$

Тогда  $d_{hkl}/n = d_{HKL}$ . Например, плоскость интерференции (300) означает отражение в третьем порядке от плоскостей (100). Межплоскостное расстояние для этих плоскостей будет  $d_{100}/3$  (рис. 5.1). Очевидно, что плоскость интерференции может содержать атомы, а может быть и "фиктивной", т.е. не заполненной атомами. При этом разность хода лучей отраженных от соседних плоскостей интерференции (которые могут дать отражение) всегда равна  $\lambda$ .

Наиболее просто проводится индизирование в случае кристаллов кубической сингонии, для которых межплоскостное расстояние  $d_{HKL}$  и индексы плоскостей интерференции связаны уравнением

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2}. \quad (2)$$

Очевидно, что каждому значению  $\sin\theta$  и  $d_{HKL}$  рентгеновской линии соответствуют определенные значения индексов интерференции  $HKL$  (индексы Лауэ). Отражение рентгеновских лучей от некоторых плоскостей, вследствие фазовых сдвигов волн, приводит к их гашению. Закономерности "погасания линий" зависят от сингонии решетки, характера расположения и сорта атомов в элементарной ячейке и определяются структурным фактором интенсивности.

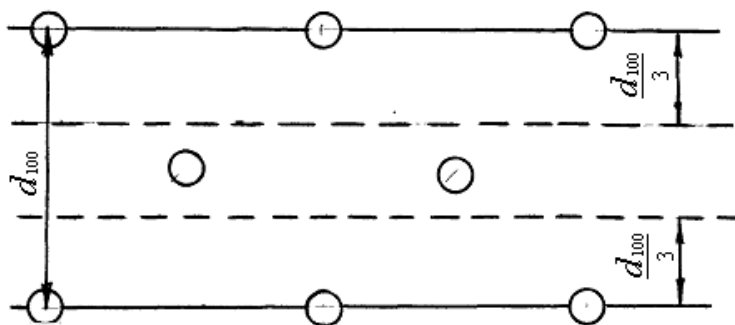


Рис. 1. Плоскости интерференции (300) в решетке ОЦК

Для нахождения структурного фактора определяют разность фаз лучей, рассеянных атомами отдельных подрешеток образующих сложную – решетку с базисом. Фазовый сдвиг между лучами рассеянными атомами решетки с координатами  $[[000]]$  и  $[[uvw]]$  в направлении характеризуемом индексами Лауэ  $HKL$  равен

$$\Delta\varphi = 2\pi(Hu + Kv + Lw).$$

Фазовый сдвиг между лучами учитывает геометрическая сумма структурных амплитуд  $\bar{S}$  атомов базиса или арифметическая сумма модулей  $|\bar{S}|$  хинруктуртс | амплитуд, но записанных в комплексной форме:

$$S = \sum_{j=1}^t Z_j e^{-i\Delta\varphi} = \sum_{j=1}^t Z_j e^{-2\pi i(Hu_j + Kv_j + Lw_j)}.$$

Здесь  $Z_j$  – порядковый номер атома  $j$  – того элемента,  $t$  – число атомов в ячейке. Если кристалл состоит из атомов одного сорта, то множитель  $Z_j$  для всех атомов будет одинаков и его можно вынести из под знака суммы.

Анализ структурного фактора интенсивности позволяет сформулировать условия "зажигания" ( $\bar{S} > 0$ ) и "погасания" ( $\bar{S} = 0$ ) рентгеновских линий для разных кристаллических структур.

Для примитивных решеток никаких ограничений на индексы линий структурный фактор не накладывает.

При рассеянии рентгеновских лучей атомами кристалла с *ОЦК* решёткой сохраняются рефлексы и линии, соответствующие отражениям от плоскостей интерференции, сумма индексов которых есть число чётное. Гаснут линии и рефлексы для которых  $(H+K+L)$  есть нечетное число (ноль считается числом чётным). Однако, если решетка состоит из атомов разного сорта, то это правило может и не выполняться, в особенности для сильно различающихся атомных функций рассеяния.

У *ГЦК* решеток гасятся линии, для которых индексы  $H, K, L$  – числа разной четности.

Для гексагональных плотнейших (*ГП*) решеток отражений нет, если сумма  $(H + 2K) = 3n$  (кратна 3) и  $L \neq 2n$  (нечётное число). Таким образом, в *ГП* – решетке не будет дифракционных максимумов типа 111, 315, 117, 333 и т.д.

В решетках алмаза внутри объема ячейки в тетраэдрических порах находится 4 атома: по 2 на высотах  $\frac{1}{4}$  и  $\frac{3}{4}$ , расположенные в шахматном порядке. Мотив заполнения атомами объема решетки обусловлен наличием плоскостей скользящего отражения типа  $d$  и винтовых осей  $L_4$ . Здесь гаснут линии и рефлексы с чётными индексами Лауэ, если их сумма не кратна 4. Т.е. не будет рефлексов типа 200, 600, 222. Остаются линии 400, 800, 444 и т.д.

Возможные индексы интерференции для первых десяти линий решеток кубической сингонии приведены в табл.5.1.

**Табл. 1.**  
**Индексы интерференции кубических решеток**

Номер линии в порядке возрастания угла $\theta$	Примитивная кубическая решетка (К6)		Объёмно- центрированная кубическая решетка (К8)		Гранецентри- рованная кубическая решетка (К12)	
	$H^2+K^2+L^2$	$HKL$	$H^2+K^2+L^2$	$HKL$	$H^2+K^2+L^2$	$HKL$
1	1	100	2	110	3	111
2	2	110	4	200	4	200
3	3	111	6	211	8	220
4	4	200	8	220	11	311
5	5	210	10	310	12	222
6	6	211	12	222	16	400

7	8	220	14	321	19	331
8	9	300,22	16	400	20	420
		1				
9	10	310	18	411,330	24	422
10	11	311	20	420	27	333,511

После подстановки выражения (5.2) в уравнение Вульфа-Брэгга следует, что для кубической сингонии при  $\lambda = const$  для разных  $i$  и  $k$  - линий исследуемой фазы должно выполняться следующее соотношение:

$$Q_{i,k} = \frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_k} = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_k^2 + K_k^2 + L_k^2}. \quad (3)$$

С учетом данных табл.1, соотношение  $Q_{i,k=1}$  для всех линий рентгенограммы в порядке возрастания углов  $\theta$ , будет представлять последовательный ряд чисел отличающийся для решеток разного вида.

При индизировании находят опытные значения  $\sin^2 \theta_i$  для всех  $i$ -линий рентгенограммы при данной  $\lambda$  (обычно  $\lambda_{K\alpha}$ ) и определяют экспериментальный числовой ряд  $Q_{i,1}$ :

$$Q_{i,1} = \frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1}.$$

**Табл. 2**

**Ряд чисел  $Q_{i,1}$  для кубических решеток**

Тип решетки	$Q_{i,1} = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2}$
Примитивная кубическая (К6)	1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 9; 10; 11
Объёмноцентрированная (К8)	1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10.
Гранецентрированная (К12)	1; 1,33; 2,66; 3,67; 4;5,33;6,33; 6,67; 8; 9

Сопоставляя полученный ряд с теоретически рассчитанным (табл.5.2), устанавливают тип кристаллической решетки. Значения индексов  $H_i K_i L_i$  для любой  $i$ -той линии дифракто- или рентгенограммы находят из соотношения

$$H_i^2 + K_i^2 + L_i^2 = Q_{i,1} (H_1^2 + K_1^2 + L_1^2). \quad (4)$$

Значение  $(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2)$  в соответствии с табл.5.1 для разных типов решеток равно: 1 - для решетки К6; 2 - для решетки К8 и 3 – для решетки К12.

Поскольку числовые ряды  $Q_{i,1}$  для решеток К6 и К8 совпадают (табл.5.2) появляется неопределенность в определении типа решетки при индизировании, т. к. неясно, что принимать за сумму квадратов индексов  $(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2) = 1$  или 2. Эту неопределенность устраняют одним из следующих способов.

I. Относительная интенсивность линий рентгенограммы с близкими углами  $\theta$  определяется прежде всего их фактором повторяемости  $p$ . Для линий 100 и 200

фактор  $p$  равен 6, а для 110 - 12. Таким образом, для решетки  $K6$  из первых двух линий на рентгенограмме более интенсивной (примерно вдвое) должна быть вторая, а для решетки  $K8$  – первая. Сравнивая интенсивности первых двух линий  $K_\alpha$  - излучения на дифракто – или рентгенограмме, однозначно устанавливают тип решетки.

2. Если для седьмой  $K_\alpha$  - линии значение  $Q_{7,1} = 7$ , то  $(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2)$  должно быть равно 2 и тогда  $(H_1 K_1 L_1)$  будет плоскостью (110), а решетка - ОЦК. Если  $Q_{7,1} = 8$ , то решетка простая кубическая и  $(H_1 K_1 L_1)$  является плоскостью интерференции (100).

*Примечание:* среди чистых металлов решетка  $K6$  не встречается.

## Определение параметров и числа атомов элементарной ячейки

После индирования дифракто – или рентгенограммы для фаз кубической сингонии параметр решетки может быть определен по любой из  $i$  – линий как

$$a_i = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_i} \sqrt{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}. \quad (5.5)$$

При съемке дифракционных линий с помощью дифрактометра при шаговом сканировании параметр решетки по любой  $i$ - той линии может быть определен при использовании программы для IBM PC "Анализ профиля рентгеновской линии методом моментов" (см. работу №2).

Рекомендуется рассчитывать параметр  $a$  по нескольким линиям с возможно большими углами дифракции  $\theta$ . Полученные по разным  $i$  -линиям рентгенограммы значения  $a_i$  усреднять обычным образом нельзя, т.к. такие измерения зависят от угла дифракции и не будут равноточными.

Ошибка определения параметра  $a_i$  по  $i$  – той линии с углом дифракции  $\theta_i$  может быть оценена по формуле, получаемой дифференцированием уравнения (5.1):

$$\left| \frac{\Delta a}{a} \right| = \operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta. \quad (5.6)$$

Из выражения (5.6) видно, что при  $\theta \rightarrow 90^\circ$  ошибка  $\Delta a \rightarrow 0$ .

В качестве окончательной величины параметра  $a$  принимают: 1. значение, измеренное по линии(ям) с углом(ами)  $\theta > 70^\circ$ ; 2. значение полученное при экстраполяции графика опытных данных  $a=f(\theta)$  на угол  $\theta = 90^\circ$ . Суммарная ошибка  $\Delta a$  складывается из нескольких систематических погрешностей, связанных с углом  $\theta$  разными зависимостями и поэтому не линейно зависит от угла  $\theta$ . Экстраполяцию проводят подобрав некоторую функцию, переводящую полученную зависимость в линейную.

При определении периода кристаллической решетки с помощью дифрактометра в качестве такой линеаризующей функции часто используют функцию  $\cos^2 \theta$ , хорошо описывающей основные инструментальные погрешности.

Для прецизионного определения параметра решетки методом экстраполяции полезно воспользоваться прикладной программой Microsoft Excel.

Поскольку зафиксировать линии в прецизионной области углов  $\theta > 70^\circ$  не всегда возможно, используют определение среднего значения  $\bar{a}$  по всем  $i$ -линиям дифракто – или рентгенограммы, используя метод весовых коэффициентов (коэффициентов достоверности измеренного параметра):

$$\bar{a} = \frac{a_1 b_1 + a_2 b_2 + \dots + a_i b_i}{\sum_i b_i}, \quad (5.7)$$

где  $a_i$  - параметр ячейки определенный по  $i$  - той линии рентгенограммы,  $b_i = \operatorname{tg} \theta_i$  (коэффициент достоверности события, обратно пропорциональный ошибке  $\frac{\Delta a}{a}$  его измерения).

В зависимости от схемы съемки рентгенограмм величина  $\Delta \theta$  определяется различно. Так при съемке в камере типа РКД

$$\Delta \theta = \frac{\Delta L}{D},$$

где  $\Delta L = \pm 0,1 \text{ мм}$  - ошибка промера дуг на рентгенограмме;  $D$  - диаметр камеры.

При съемке рентгенограмм на установках с ионизационной регистрацией излучения точность определения угла отражения  $\theta$  ограничена половиной минимальной цены деления гониометра.

Расчет числа  $N$  атомов в ячейке Бравэ ведут по формуле

$$N = \frac{V \cdot \rho}{m_0 \cdot \bar{A}},$$

где  $V$  - объём элементарной ячейки,  $\rho$  - плотность вещества,  $m_0 = 1,65 \cdot 10^{-24} \text{ г}$  - масса 1/16 атома кислорода (атомная единица массы),  $\bar{A}$  - средневзвешенный атомный вес атомов ячейки.

По числу атомов приходящихся на ячейку можно установить тип твердого раствора. Полученное опытным путем значение  $N$  сравнивают с теоретическим:  $N_{\text{ОЦК}}=2$ ,  $N_{\text{ГЦК}}=4$ ,  $N_{\text{ПК}}=1$ . Например, если  $N > 4$ , а решетка ГЦК - это будет означать, что исследовался твердый раствор внедрения. При  $N < 4$  - твердый раствор вычитания. В случае  $N = 4$  - твердый раствор замещения.

Если  $\Delta a \approx 0.001 \text{ \AA}$  ( $0,1 \text{ нм}$ ),  $\Delta \rho \approx 0,01 \text{ г/см}^3$ , ошибка определения числа частиц в ячейке  $\Delta N \approx 0,005 - 0,01$ . Плотность вещества обычно определяют пикнометрическим анализом.

### 3. Объекты исследования, оборудование

Дифрактометр ДРОН, Образцы углеродистых сталей

### 4. Задание на работу

Провести съемку дифрактограмм, рассчитать значения межплоскостных расстояний, провести индиферирование, рассчитать значения параметра решетки.

## 5. Порядок выполнения работы

1. Провести съемку рентгено – и дифрактограмм предложенного преподавателем вещества в камере РКД на рентгеновском аппарате или на дифрактометре.
2. Рассчитать дебаеграмму или дифрактограмму.
3. Установить тип кристаллической решетки исследуемого вещества (фазы).
4. Выполнить индиферирование линий рентгенограммы. Определить параметр решетки и число атомов в элементарной ячейке. Для расчета угла дифракции линий и параметра решетки воспользоваться программами для IBM PC "Анализ профиля рентгеновской линии методом моментов" и Microsoft Excel.
5. Полученные данные внести в таблицу 5.3.

**Табл. 3**  
**Данные расчета рентгенограммы**

Номер линии	$\theta_{\text{точн.}}$ + 3	$\sin^2\theta$	$Q_{i,1} = \frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1}$	$H_i^2 + K_i^2 + L_i^2$		$H_i K_i L_i$	$a_i$	$\bar{a}$	$\Delta a_i$	N
				Эксперим ентально е	Истинно е значение					
I	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11

*Примечание:* в столбец 4 записывают отношения квадратов синусов углов для каждой  $i$  - той линии к квадрату синуса угла отражения первой линии.

Столбец 5 содержит сумму квадратов индексов интерференции для  $i$  – той линии, получаемую из выражения (5.4). Полученные значения, вследствие экспериментальной ошибки определения угла дифракции  $\theta$ , будут несколько отличаться от целых чисел. Поэтому в столбец 6 вносят значения  $(H_i^2 + K_i^2 + L_i^2)$ , получаемые округлением до ближайшего целого числа значений в столбце 5. Отклонение  $(H_i^2 + K_i^2 + L_i^2)_{\text{прибл.}}$  от  $(H_i^2 + K_i^2 + L_i^2)_{\text{ист}}$  не должно превышать  $\pm 0,1$ .

Столбец 7 содержит значения  $H_i K_i L_i$ , определенные с помощью табл.5.1 по найденным  $(H_i^2 + K_i^2 + L_i^2)_{\text{ист}}$ .

В столбец 8 заносят результаты расчета периода решетки  $a_i$  по формуле (5.5).

В столбец 9 вносят среднее значение параметра решетки  $\bar{a}$ , определенное по формуле (5.7). Ошибку определения параметра решетки  $\Delta a_i$ , рассчитывают как  $(a_i - \bar{a})$  и заносят в столбец 10.

## 6. Содержание отчета

### 1. Теория вопроса. Описать:

- понятие плоскости интерференции;
- структурный фактор интенсивности и его роль в "погасании" и "зажигании" линий для разного типа решеток;
- установление типа кристаллической решетки;
- порядок индирования линий дифракто – и рентгенограммы;
- определение параметра решетки и числа атомов в элементарной ячейке.

2. **Техника эксперимента.** Указать: тип рентгеновского аппарата, длину волны излучения, условия проведения съемки, стандартный и эффективный диаметры камеры, образцы для исследования.

3. **Полученные результаты.** Выполнить расчет рентгенограммы. Указать:

№ \_\_\_\_\_ (шифр) дифракто – или рентгенограммы, исследуемый образец (после идентификации) \_\_\_\_\_, излучение \_\_\_\_\_  $\lambda_{K\alpha 1} = \text{_____} \text{Å}$ ,  $\lambda_{K\alpha 2} = \text{_____} \text{Å}$ ,  $\lambda_{\beta} = \text{_____} \text{Å}$ ,  $\bar{\lambda}_{\alpha} = \frac{\lambda_{K\alpha 1} + \lambda_{K\alpha 2}}{2} = \text{_____} \text{Å}$ , стандартный диаметр

камеры  $D_0 - 57,3 \text{ мм}$ , радиус образца  $r = \text{_____} \text{мм}$ , вид съемки (прямая, обратная, асимметричная) \_\_\_\_\_, эффективная длина окружности  $\pi D_{\text{эф}} = \text{_____} \text{мм}$ , эффективный диаметр камеры  $D_{\text{эф}} = \text{_____} \text{мм}$ . Полученные расчетные данные свести в таблицу (табл.5.3). К отчету приложить дифракто – или рентгенограмму.

Построить зависимость  $\frac{\Delta a}{a} = f(\theta)$ . Методом экстраполяции графика  $a = f(\theta)$  к значению  $\theta = 90^\circ$  найти значение параметра решетки.

4. **Основные выводы.** Дать заключение о типе кристаллической решетки и твердого раствора, размере параметра решетки исследуемого образца. Сделать вывод о зависимости величины ошибки от угла дифракции  $\theta$ .

## 7. Контрольные вопросы

1. Что такое плоскость интерференции? Чем она отличается от атомной плоскости?
2. Каков принцип индирования рентгенограмм кубических кристаллов?
3. Как при индировании устранить неопределенность в выборе решеток примитивной кубической и ОЦК?



4. Как зависит ошибка определения параметра решетки от угла дифракции?
5. Какова связь индексов Лауэ с индексами Миллера?
6. Как влияет структурный фактор на интенсивность линий?
7. Как определить структурный фактор интенсивности при известных координатах атомов в ячейке?
8. Как определить число атомов в элементарной ячейке?
9. Каким образом устанавливают тип твердого раствора?

## 8. Библиографический список

1. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. -М.: МИСИС, 1994. 328 с.
2. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. –М.: Металлургия, 1969. 496 с.
3. Троицкий И.В. Рентгенография и электронная микроскопия. –Тула: ТулГУ, 2003. 200 с.
4. Троицкий И.В., Гончаров С.С. Физические методы контроля. –Тула: ТулГУ, 1996. 84 с.
5. Бокий Г. Б. , Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. - М.: МГУ, 1964. 412 с.
6. Рентгенография в физическом металловедении/Под ред. Я.С. Уманского. -М.: Металлургия, 1961, 338 с.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

### РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

#### 1. Цель работы

1. усвоить физические основы методов фазового анализа;
2. выбрать условия съемки и провести запись дифрактограмм с образцов закаленной стали, содержащих разное количество ферритной и аустенитной фаз;
3. оценить содержание остаточного аустенита в исследуемом образце.

#### 2. Теоретические сведения

#### Качественный фазовый анализ

Методами рентгеноанализа можно определить фазовый состав

гетерогенных смесей. Каждое кристаллическое вещество характеризуется набором межплоскостных расстояний  $d_1, d_2, d_3 \dots d_n$ , зависящих от параметров  $a, b, c$  и углов  $\alpha, \beta, \gamma$  элементарной ячейки. Таким образом, "паспортом" кристаллической фазы являются угловые положения рентгеновских линий. Их интенсивности определяются рассмотренными ранее факторами, в том числе и структурным. Такие "паспорта" составлены более чем для 15000 веществ (таблицы американской картотеки ASTM<sup>2</sup>). По ним можно идентифицировать различные фазы.

Рентгенограммы стандартных веществ представлены в виде графиков (штрих – диаграмм) "интенсивность линий (в условной пятибалльной шкале) – угол дифракции -  $\theta$ " (рис.1).

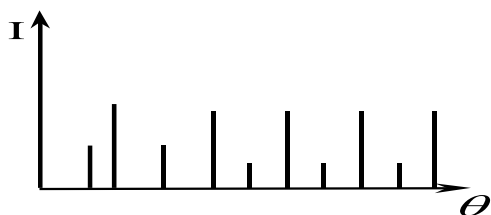


Рис. 1. Общий вид "штрих – диаграммы"  $I - \theta$

Рентгенограмму исследуемого образца изображают в виде аналогичного графика (в том же масштабе) на кальке, который накладывают на графики эталонных веществ. Соотношение интенсивностей линий для данной фазы (даже если она находится в смеси) должно сохраняться.

Рентгеновский фазовый анализ проводят, когда о фазовом составе нельзя судить по данным химического анализа. Фазовый анализ важен при подготовке руд при выплавке сплавов, анализе твердых растворов, диаграмм состояния и т.д. О присутствии той или иной фазы можно судить по 2 - 3 наиболее интенсивным линиям. Минимальное количество вещества в смеси, достаточное для надежной идентификации данной фазы, служит мерой чувствительности метода.

Рентгено- или дифрактограмма двух и более фаз является простой суперпозицией интерференционных линий этих фаз. Интенсивность линий зависит от количества фаз в сплаве. При высокой отражательной способности атомных плоскостей фазы рентгеноанализ позволяет ее зарегистрировать даже в сотых долях грамма.

На чувствительность рентгеноструктурного метода анализа влияют: отражательная способность атомных плоскостей определяемых фаз, соотношение коэффициентов ослабления всей смеси и определяемой фазы ( $\mu_{\text{фаз}}$  и  $\mu_{\text{матр}}$ ), величина кристаллитов (блоков), уровень микродеформаций и текстура фаз, условия съемки и др.

<sup>2</sup> American Society for Testing Materials.

Некоторые примеры чувствительности фазового анализа приведены в табл. 6.1.

**Табл. 1.**

**Чувствительность рентгеновского анализа  
механической смеси разных фаз**

Определяемая фаза (структура)	Матрица	Чувствительность метода, объемн. %
<i>Co (ГП)</i>	<i>W</i>	2-3
<i>Ni (ГЦК)</i>	<i>W</i>	1
<i>W (ОЦК)</i>	<i>Ni</i>	0,1
<i>W<sub>2</sub>C (Г)</i>	<i>W</i>	0,3- 0,5
<i>W (ОЦК)</i>	<i>W<sub>2</sub>C</i>	0,1- 0,2

С повышением фактора повторяемости возрастает отражательная способность атомных плоскостей и увеличивается чувствительность метода. Вещества, сильно поглощающие излучение, легко обнаруживаются в слабо поглощающих смесях. Легкие элементы в смеси с тяжелыми соединениями обнаруживаются лишь при их больших содержаниях. Напомним, что атомная функция рассеяния пропорциональна порядковому номеру элемента.

Для повышения чувствительности метода используют следующие приемы.

1. Получают наименьшую интенсивность фона рентгеновского излучения так, чтобы самые слабые линии выделялись над фоном. Это достигается понижением анодного напряжения  $U_A$  на трубке ( $I_{\text{хар}} \sim U_A$ , а  $I_{\text{спл}} \sim U_A^2$ ). Перед рентгеновской пленкой устанавливают тонкую фольгу из *Al* для поглощения фонового излучения.

2. Применяют излучение повышенной монохроматичности.

3. Используют фильтры  $\beta$ -лучей. Это упрощает расшифровку рентгенограмм в случае присутствия в сплаве трех и более фаз, когда имеется много линий.

4. Увеличивают радиус рентгеновской камеры.

5. Применяют более мягкое рентгеновское излучение.

6. В случае крупнокристаллического образца (диаметр зерна 30-50 мкм), когда дебаевские кольца получаются пунктирными, рекомендуется вращать поликристалл. Вращение образца увеличивает количество отражающих плоскостей кристаллической фазы и повышает интенсивность рассеяния. Промеры сплошных линий повышают точность и чувствительность метода.

7. Создание в образце текстуры. В этом случае интенсивность рассеяния в направлении текстурного максимума будет повышена. (Эту идею для обнаружения карбида железа в низко отпускающей стали, впервые предложили М. П. Арбузов и Г. В. Курдюмов).

8. Повышение концентрации фазы путем выделения ее в осадок. Так карбидные и интерметаллидные фазы с низкой отражательной способностью плоскостей, получают электролитическим растворением основы сплава.

## Количественный фазовый анализ

Кроме идентификации фаз по рентгенограмме можно провести и их количественные оценки - количественный фазовый анализ. Количественный фазовый анализ предполагает измерение интегральной интенсивности дифракционных максимумов и сопоставление их с каким-то эталоном.

С помощью дифрактометра (или фотометрированием) определяют площадь  $I_c$  под интерференционной кривой исследуемой фазы. Тогда ее концентрация  $C$  равна

$$C\% = \frac{I_c}{I_{c_0}} C_0, \quad (1)$$

здесь  $I_{c_0}$  - интегральная интенсивность линии образца – эталона с известной концентрацией -  $C_0$  фазы.

Интенсивность  $k$ -той линии  $i$ -той фазы пропорциональна отражающей способности  $Q_{ki}$ , соответствующей плоскости интерференции  $i$ -той фазы и содержанию концентрации  $C_i$  последней в сплаве, т.е.

$$I_{ki} = B_i Q_{ki} C_i,$$

$B_i$  – коэффициент пропорциональности.

В общем случае, с учетом различных коэффициентов ослабления фаз:

$$B_i = \frac{\rho_i C_i \mu_i}{\sum_i \rho_i C_i \mu_i}, \quad (2)$$

здесь  $\rho_i$  и  $\mu_i$  – плотность и линейный коэффициент ослабления  $i$ -той фазы.

А.Б.Нечволодов предложил определять концентрацию фаз методом "гомологических пар". Равенство интенсивностей определенных линий разных фаз соответствует вполне определенному значению их концентраций. Значения "гомологических пар" при фазовом анализе закаленных сталей приведены в табл. 6.2. Ошибка в определении концентрации фазы составляет: при фотометрировании – (20-30)%, по дифрактограммам - (1-5)%. При анализе трехфазных сплавов метод А. Б. Нечволодова неприменим.

Для опытного построения таблиц "гомологических пар" вместо того, чтобы смешивать чистые фазы в спеченном порошке, часто применяют более

дешевый способ. Образец для съемки изготавливают в виде таблетки с секторами из спрессованных порошков фаз А и В (рис. 6.2).

Табл. 2.

**"Гомологические" пары линий в углеродистой стали**

Пары линий равной интенсивности		Содержание определяемой фазы, мас. %
( <i>HKL</i> ) <i>γ</i> -фаза	( <i>HKL</i> ) <i>α</i> -фаза	<i>γ</i> -фаза (аустенит)
(311) <i>k<sub>α</sub></i>	(220) <i>k<sub>β</sub></i>	8
(111) <i>k<sub>α</sub></i>	(110) <i>k<sub>β</sub></i>	26
(220) <i>k<sub>α</sub></i>	(220) <i>k<sub>α</sub></i>	35
(311) <i>k<sub>α</sub></i>	(220) <i>k<sub>α</sub></i>	46
(222) <i>k<sub>α</sub></i>	(220) <i>k<sub>α</sub></i>	68

Соотношение интенсивностей линий фаз  $I_A$  и  $I_B$  на рентгенограмме будет пропорционально объемным долям (концентрации) этих фаз:  
 $[A] = \frac{\beta}{360^\circ} \cdot 100\%$ ;  $[B] = \frac{\alpha}{360^\circ} \cdot 100\%$ . Изменяя углы  $\alpha$  и  $\beta$  можно получить набор эталонных рентгенограмм, отвечающих различным концентрациям фаз А и В и подобрать по ним "гомологические пары".

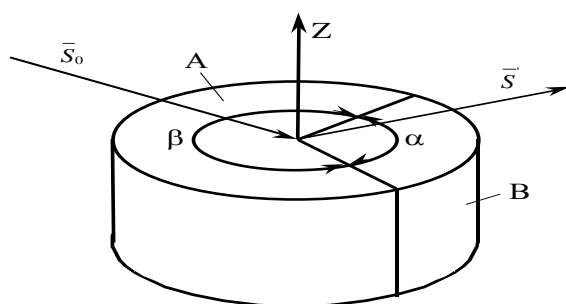


Рис. 2. Образец для получения эталонной рентгенограммы

Часто используют для проведения количественного анализа многофазных смесей метод внутреннего эталона ( $\mu_1 \neq \mu_2 \dots \neq \mu_i$ ). В этом случае в порошок образца подмешивают в известной концентрации эталонное вещество (например,  $NaCl$ ,  $CaF_2$  и др.), с линиями которого и сопоставляют рентгеновские линии определяемой фазы.

Когда исследуемый образец нельзя превратить в порошок, часто используют метод "внешнего стандарта". На боковую поверхность образца цилиндрической формы диаметром  $\approx 5$  мм наклеивают полоску тонкой фольги эталонного вещества. Образец располагается в камере с некоторым эксцентриситетом и вращается вокруг оси, не совпадающей с осью камеры. Рентгеновский пучок будет попеременно облучать эталон (фольгу) и образец.

Время облучения (съемки) эталона -  $\tau_э$  и образца -  $\tau_0$  определяется длиной соответствующих дуг  $l_э$  и  $l_0$ , занимаемых по окружности образца эталоном и исследуемой фазой, т.е.

$$\frac{\tau_э}{\tau_0} = \frac{l_э}{l_0}.$$

Меняя  $l_э$  можно изменить отношение интенсивностей линий эталона и образца. Для определенных пар интерференционных линий  $HKL$  и  $H'K'L'$  строят градуировочный график:  $\frac{I_э^{HKL}}{I_0^{H'K'L'}} = f\left(\frac{l_э}{l_0}\right)$ . Для построения этой зависимости

первоначально исследуют образец с известным содержанием определяемой фазы. Неизвестное содержание фазы определяют на градуировочном графике по соотношению интенсивностей рентгеновских линий образца и эталона (рис.6.3).

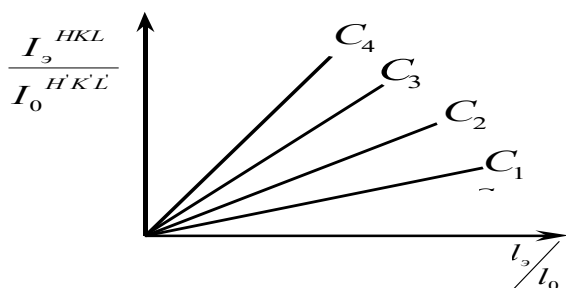


Рис. 3. Градуировочный график, построенный с использованием "внешнего стандарта"

Для экспрессного анализа сложных смесей используют многоканальные рентгеновские дифрактометры. Счетчики излучения настраивают на определенные углы дифракции анализируемых фаз.

При фазовом анализе закаленных сталей количество углерода в мартенсите определяют по дублету линий.

Остаточный аустенит является мягкой, термодинамически неустойчивой фазой и может оказать отрицательное влияние на механические характеристики сталей. Задача определения количества  $A_{ост}$  — одна из важных и часто встречающихся в металловедческой практике задач.

Массовая доля  $A_{ост}$  определяется по формуле

$$C_A = \frac{1}{1 + \frac{a_A}{a_M} \cdot \frac{\rho_M}{\rho_A} \cdot \frac{I_M}{I_A}}, \quad (3)$$

здесь  $\rho_M$  и  $\rho_A$  - плотности мартенсита и аустенита соответственно,  $\frac{\rho_M}{\rho_A} = \frac{a_A^3}{2a_M^2 C_M}$ .

Параметр решетки аустенита  $a_A$  является линейной функцией содержания углерода и изменяется от 3,579 до 3,612 Å при увеличении концентрации углерода  $m$  от 0,7 до 1,4 % по массе. Параметры тетрагональной решетки мартенсита  $a_M$  и  $c_M$  определяются зависимостью  $a_M = 2,866 - 0,013 m, \text{Å}; c_M = 2,866 + 0,116 m, \text{Å}$ .

Отношение  $a_A/a_M$  определяют расчетным путем, а отношение интенсивностей  $I_M/I_A$  – экспериментально, по отношению площадей  $S_A/S_M$  под дифракционными кривыми мартенсита и аустенита (за вычетом уровня фона). Наиболее интенсивной на рентгенограмме аустенита является линия 111, а на рентгенограмме мартенсита - линия 110. Эти линии можно использовать при съемке высокоуглеродистых сталей. С уменьшением углерода линия 111 аустенита смещается в сторону линии 110 мартенсита и их наложение друг на друга может сделать невозможной оценку интегральных интенсивностей каждой из этих линий в отдельности.

Этой парой линий нельзя пользоваться и тогда, когда в структуре сталей содержится более 5% карбидной фазы (более 1,1% углерода). В этом случае на рентгенограмме выявляются дифракционные линии карбида, причем четыре из них лежат в области углов  $\theta$ , соответствующих линиям (111)<sub>A</sub> или (110)<sub>M</sub>. Поэтому для анализа используют, например, линии (220)<sub>A</sub>, (200)<sub>M</sub> или (311)<sub>A</sub> и (211)<sub>M</sub>, свободные от такого наложения.

Определение  $A_{ост}$  целесообразно проводить на низко отпущенных образцах (нагрев до 150 °C). В этом случае уменьшается уширение и растет интенсивность линий аустенита и мартенсита, снижается фон (уменьшаются искажения решетки без изменения количества  $A_{ост}$ ).

Расчет по формуле (6.3) показывает, что при съемке в  $K\alpha$  - лучах максимумы 110<sub>M</sub> и 111<sub>A</sub> имеют равные интенсивности при содержании  $A_{ост}$  равного 59%. С учетом этого равенства интенсивностей гомологических пар, определяют содержание  $A_{ост}$

$$A_{ост} \% = \frac{59 \cdot S_{(111)_A}}{S_{(110)_M}} \quad (6.4)$$

### 3. Объекты исследования, оборудование

Дифрактометр ДРОН, Образцы закаленных высокоуглеродистых сталей углеродистых сталей

### 4. Задание на работу

Провести съемку дифрактограмм, рассчитать интегральные интенсивности линий мартенсита и остаточного аустенита, рассчитать количество остаточного аустенита в исследуемых сталях

## 5. Порядок выполнения работы

1. Провести съемку и запись дифракционных линий  $110_M$  и  $111_A$  образцов закаленных сталей с разным содержанием  $A_{ост}$  (разные марки стали, разная температура отпуска) в заданном  $K_\alpha$  излучении.
2. Оценить интегральные интенсивности максимумов.
3. Рассчитать количество аустенитной фазы по формуле (6.4).

## 6. Содержание отчета

### 1. *Теория вопроса.* Описать:

- основные положения качественного фазового анализа;
- основные принципы количественного фазового анализа, приготовление эталонных образцов;
- чувствительность и ошибку методов.

2. *Техника эксперимента.* Описать тип рентгеновского аппарата, длину волны излучения, условия проведения съемки, образцы для исследования (марки сталей, режимы закалки, отпуска и пр.)

3. *Полученные результаты.* Определить интегральные интенсивности (площади) дифракционных максимумов  $110_M$  и  $111_A$ . Полученные результаты свести в таблицу (табл.6.3). К отчету приложить дифрактограмму.

Табл.3

### Фазовый анализ образцов

№ обр.	Марка стали, температура закалки, температура и длительность отпуска	$S_{111_A}$	$S_{110_M}$	$A_{ост}, \%$
--------	--	-------------	-------------	---------------

4. *Основные выводы.* Дать заключение о количестве  $A_{ост}$  в исследованных образцах закаленных сталей. Оценить ошибку метода.

## 7. Контрольные вопросы



1. На чем основан метод качественного фазового рентгеноанализа?
2. Как строится "штрих-диаграмма"?
3. Какие факторы влияют на чувствительность фазового рентгеноанализа?  
Какие практические приемы используют для повышения чувствительности анализа?
4. На чем основан метод количественного фазового рентгеноанализа?
5. Каковы принципы метода, использующего "гомологические пары" линий?
6. На чем основаны методы рентгеноанализа, использующие "внутренний" и внешний "стандарты"?

## 8. Библиографический список

1. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. -М.: МИСИС, 1994. 328 с.
2. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. -М.: Металлургия, 1969. 496 с.
3. Троицкий И.В. Рентгенография и электронная микроскопия. -Тула: ТулГУ, 2003. 200 с.
4. Троицкий И.В., Гончаров С.С. Физические методы контроля. -Тула: ТулГУ, 1996. 84 с.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАКРОНАПРЯЖЕНИЙ В ИЗДЕЛИЯХ

#### 1. Цель работы

1. Освоить технику измерения макронапряжений в изделиях с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН
2. Исследовать изменение макронапряжений в стали 40 после закалки и различных режимов отпуска.

#### 2. Теоретические сведения

Остаточные напряжения характеризуются однородным сжатием или растяжением (деформацией в упругой области) решетки, они приводят к однородному изменению межплоскостных расстояний на величину  $\Delta d_{HKL}$ , а следовательно, к смещению рентгеновской интерференции на угол  $\Delta\theta_{HKL}$ . Чтобы получить величину этого смещения, продифференцируем левую часть уравнения Вульфа-Брэгга  $(2 \Delta d_{HKL} \times \sin\theta = n\lambda, \text{ где } n - \text{порядок отражения, } \lambda - \text{длина волны})$ .

Тогда  $2 \Delta d_{HKL} \times \sin\theta_o + 2 \Delta d_{oHKL} \cos\theta_o \Delta\theta_{HKL} = 0$ , и

$$\Delta\theta_{HKL} = \Delta d \cdot \tan\theta_0 / d_0 = -(d - d_0) \cdot \tan\theta_0 / d_0 = -\varepsilon \cdot \tan\theta_0, \quad (1)$$

где  $d$  и  $d_0$  - межплоскостное расстояние плоскостей (HKL) в напряженном и ненапряженном состояниях;  $\varepsilon$  - относительная деформация.

Таким образом, экспериментально задача анализа макронапряжений сводится к точному определению межплоскостных расстояний, решение которой можно проиллюстрировать на примере растяжения цилиндрического образца под действием осевой нагрузки  $P$  (рисунок 2.1). Если до растяжения его длина была  $l_0$ , а площадь  $S$ , то напряжение  $\sigma = P/S$  вызовет упругую деформацию  $\varepsilon = \Delta l/l_0 = (l - l_0)/l_0$  определяемую законом Гука :

$$\varepsilon = \sigma/E, \quad (2)$$

где  $E$  - модуль Юнга.

Диаметр образца при этом уменьшается на величину  $\Delta D = \mu \varepsilon D_0$ . Таким образом, окружная деформация  $\varepsilon_0 = \Delta D/D_0 = -\mu \varepsilon D_0$ , где  $\mu$  - коэффициент Пуассона,  $D_0$  - диаметр образца в исходном состоянии.

Очевидно, что в случае однородной деформации относительное изменение межплоскостного расстояния  $\Delta d/d_0$  равно линейной относительной деформации образца  $\varepsilon$ . Поэтому если рентгенографически определить величину  $\Delta d$  в ортогональном направлении по отношению к нагрузке, то из связи  $\varepsilon = \sigma/E$ , следует, что

$$\Delta d/d_0 = -\sigma\mu/E. \quad (3)$$

Принимая во внимание зависимость (.1), получаем формулу для расчета остаточных напряжений в случае одноосного напряженного состояния:

$$\sigma = E \tan\theta_0 \Delta\theta / \mu. \quad (2.4)$$

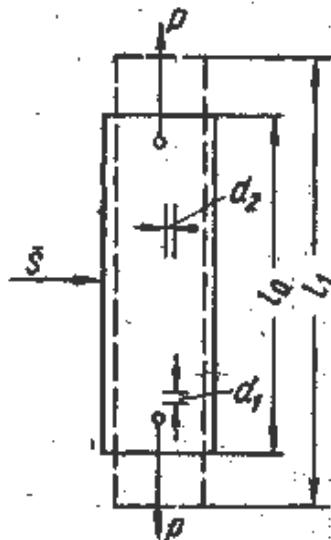


Рисунок 1 - Схема упруго растянутого образца

Напряженное состояние материала под действием внешних сил является, вообще говоря, объемным и может определяться тремя главными нормальными напряжениями  $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  (действующими в трех главных направлениях). Связь

деформаций в этих направлениях с напряжениями для упруго деформируемого тела описывается следующими известными соотношениями [31]:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= [\sigma_1 - \mu(\sigma_2 + \sigma_3)]/E, \\ \varepsilon_2 &= [\sigma_2 - \mu(\sigma_3 + \sigma_1)]/E, \\ \varepsilon_3 &= [\sigma_3 - \mu(\sigma_1 + \sigma_2)]/E.\end{aligned}\quad (5)$$

При однородной деформации сферический элемент объема тела деформируется в эллипсоид, а деформация в любом направлении, составляющем углы  $\psi$  и  $\varphi$  с  $\varepsilon_3$  и  $\varepsilon_1$ , равна

$$\varepsilon_{\psi, \varphi} = \varepsilon_1 \sin^2 \psi \cos^2 \varphi + \varepsilon_2 \sin^2 \psi \sin^2 \varphi + \varepsilon_3 \cos^2 \psi, \quad (6)$$

где  $\psi$  - угол, составляемый этим направлением с нормалью к поверхности,  $\varphi$  - азимутальный угол, измеряемый в плоскости поверхности от некоторого произвольного направления (рисунок 2).

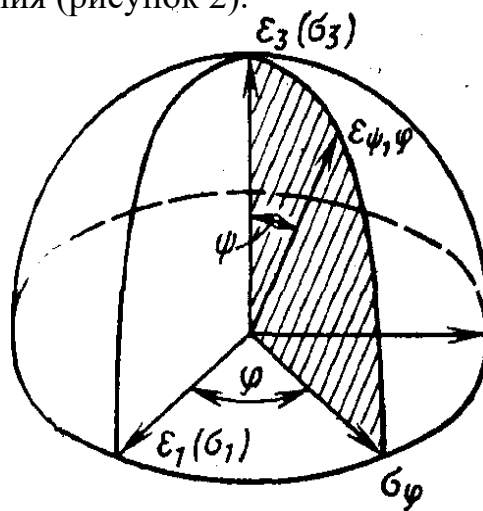


Рисунок 2 - Эллипсоид деформации

Соответствующая компонента:

$$\sigma_{\psi \varphi} = \sigma_1 \sin^2 \psi \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \psi \sin^2 \varphi + \sigma_3 \cos^2 \psi.$$

На поверхности тела (при плосконапряженном состоянии)  $\psi = 90^\circ$  и

$$\sigma_\varphi = \sigma_1 \cos^2 \varphi + \sigma_2 \sin^2 \varphi.$$

Подставляя значения величин  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$  из соотношений (6) в формулу (5) и учитывая, что  $\sigma_3 = 0$  (упругие напряжения определяются в поверхностном слое, глубина проникновения обычно применяемого характеристического излучения, включая молибденовое, в металлы не легче титана не превышает 50 мкм. Учитывая это обстоятельство, принимают, что рентгенографически измеряются напряжения только в самом поверхностном слое, где  $\sigma_3$  можно считать равным нулю), получаем:

$$\varepsilon_{\psi \varphi} = (1 + \mu) \sigma_\varphi \sin^2 \psi / E - \mu(\sigma_1 + \sigma_2) / E. \quad (7)$$

При  $\psi=0$

$$\varepsilon_{\psi=0, \varphi} = \varepsilon_{\perp} = -\mu(\sigma_1 + \sigma_2)/E = \varepsilon_3. \quad (8)$$

При рентгенографическом измерении напряжений I рода возможны три решения .

1. Воспользовавшись уравнением (9), измерить деформацию в направлении, перпендикулярном поверхности образца (или близком к перпендикулярному) и найти сумму  $(\sigma_1 + \sigma_2)$ . Многие измерения проводят именно по этой схеме. Однако она имеет определенные ограничения, связанные с тем, что сумма  $(\sigma_1 + \sigma_2)$  не всегда правильно отражает напряженное состояние материала. В самом деле, если  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  различны по знаку, а такие схемы нагружения вполне реальны, то определение  $(\sigma_1 + \sigma_2)$  даст результаты, заниженные по сравнению с действительным напряженным состоянием. Предельным случаем является чистый сдвиг, когда  $\sigma_1 = -\sigma_2$ . При этом рентгенографически определится ненапряженное состояние материала, хотя напряжения могут быть сколь угодно высоки.

2. Раздельно определить  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Методы съемки и расчеты в этом случае более громоздки. Однако в отдельных случаях применение этих методов необходимо. Если неизвестна схема напряженного состояния, то тогда следует начинать с раздельного определения  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ . Удостоверившись, что главные напряжения имеют один знак, дальнейшие измерения аналогичных деталей или просто технологический контроль можно вести уже по первой схеме с определением суммы  $(\sigma_1 + \sigma_2)$  .

3. Измерение напряжения в произвольном направлении  $\sigma_{\varphi}$ . Если стоит задача определить напряжения в произвольном направлении, то после съёмки на дифрактометре согласно схеме представленной на рисунке 3 эти напряжения рассчитывают по формуле:

$$\sigma_{\varphi} = (E \operatorname{ctg} Q \Delta Q) / (1 + \mu) \sin^2 \psi. \quad (9)$$

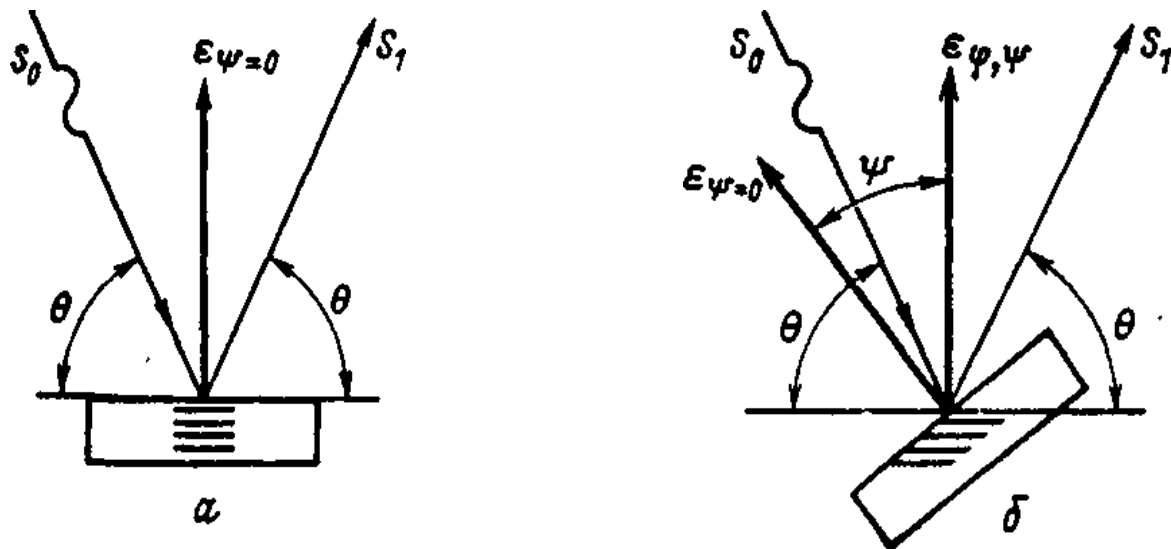


Рисунок 3 - Схема съемки дифрактограмм при определении зональных напряжений методом  $\sin^2 \psi$ : а — определене  $\varepsilon$  ( $\psi=0$ ); б - определение  $\varepsilon_{\phi\psi}$

### Метод $\sin^2 \psi$

Наиболее распространённым является метод определения остаточных напряжений с помощью нескольких снимков, сделанных под разными углами к поверхности, метод был разработан Д. М. Васильевым, в дальнейшем усовершенствован Махераухом и получил название «метода  $\sin^2 \psi$ » [40]. Экспериментальное измерение остаточных напряжений осуществляют на дифрактометре. При съемке на дифрактометре (рисунок 4) в отражении участвуют плоскости, параллельные поверхности образца. Обычно проводят четыре съемки при дискретных значениях  $\sin^2 \psi = 0; 0,2; 0,4; 0,6$  и в каждой определяют местоположение линии  $\theta_\psi$ . Затем для каждого значения угла  $\psi$  находят компоненту  $\varepsilon_{\psi,\phi}$  из выражения (2.1), в котором величина  $\Delta\theta = \theta_\psi - \theta_0$  известна, и строят (методом наименьших квадратов) ее зависимость от величины угла  $\sin^2 \psi$  (рисунок 2.4). Тогда отсекаемый по оси  $\varepsilon_{\psi,\phi}$  отрезок равен  $\varepsilon_3 = -\frac{\mu(\sigma_1 + \sigma_2)}{E}$ , а тангенс угол наклона позволяет найти  $\sigma_\phi$  (рисунок 4), тогда

$$(\sigma_1 + \sigma_2) = E(\theta_0 - (3.11)) \operatorname{ctg} \theta_0 / \mu, \quad (0)$$

$$\sigma_\phi = (1 + \mu) / E \operatorname{ctg} \theta_0. \quad (11)$$

Величину деформации в любом направлении можно записать как

$$\varepsilon_{\phi,\psi} = (1 + \mu) \sigma_\phi \sin^2 \psi + \varepsilon_\perp,$$

где  $\varepsilon_{\phi,\psi}$  — деформация в направлении падающего рентгеновского луча;

$\sigma_\phi$  — компонента нормальных напряжений в направлении  $\phi$ ;

$\varepsilon_\perp$  — относительная деформация в направлении нормали к плоскости главных напряжений.

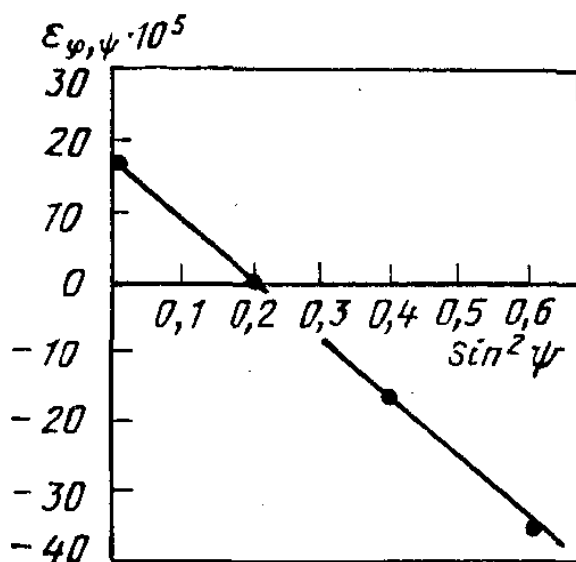


Рисунок.4 - Графическое определение компоненты деформации  $\varepsilon_{\psi, \varphi}$  (методом « $\sin^2 \psi$ »).

### 3. Объекты исследования, оборудование

Дифрактометр ДРОН, Образцы стали 40 , электропечи для закалки и отпуска образцов

### 4. Задание на работу

1. выполнить закалку от температуры 850 °С в воде, выпонить отпуск при температурах 100 °С , 200 °С, 300 °С, 400 °С , 500 °С.

1. На дифрактометре Дрон произвести измерения макронапряжений в образцах.

### 5. Порядок выполнения работы

Согласно схеме съемки (рис3) выполнить съемку исследуемых образцов

Измерение напряжения в произвольном направлении  $\sigma_{\varphi}$ . После съемки определить напряжения в произвольном направлении, по формуле:

$$\sigma_{\varphi} = (E \operatorname{ctg} Q \Delta Q) / (1 + \mu) \sin^2 \psi).$$

### 6. Содержание отчета

1. Представить полученные результаты в виде таблицы.

2. Построить зависимости изменения макронапряжений от режимов термической обработки.

### 8. Библиографический список

1. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. -М.: МИСИС, 1994. 328 с.
2. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. –М.: Металлургия, 1969. 496 с.
3. Троицкий И.В. Рентгенография и электронная микроскопия. –Тула: ТулГУ, 2003. 200 с.
4. Троицкий И.В., Гончаров С.С. Физические методы контроля. –Тула: ТулГУ, 1996. 84 с.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7**

### **КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДА В МАРТЕНСИТНОЙ ФАЗЕ**

#### 1. Цель работы

1. изучить характер искажений кристаллической решетки при образовании мартенситной фазы;
2. провести выбор условий съемки и зарегистрировать профили дифракционных линий 110 с образцов закаленной стали разных марок;
3. оценить влияние содержания углерода и степени тетрагональности решетки на профиль рентгеновской линии;
4. рассчитать по величине расщепления рентгеновского максимума 110 содержание углерода в мартенситной фазе.

#### 2. Теоретические сведения

##### **Характер искажений кристаллической решетки при образовании мартенситной фазы**

При быстром охлаждении углеродистой стали со скоростью, превышающей критическую, переохлажденный аустенит не успевает превратиться диффузионным путем в феррито-цементитную смесь фаз и по сдвиговому механизму или двойникованием переходит в специфическую структуру - мартенсит. Тонкую структуру мартенсита исследовали рентгеноструктурным методом Курдюмов Г.В., Селяков Н.Я., Гудцов Н.Т. (1927 г.) и показали следующее:

1. в мартенсите содержится столько же углерода, сколько его было растворено в исходном аустените. Следовательно, аустенито-мартенситное превращение является бездиффузионным и состоит только в изменении типа решетки: у аустенита ГЦК решетка  $\gamma\text{-Fe}$ , а у мартенсита – объемноцентрированная тетрагональная, близкая к ОЦК;

2. при больших переохлаждениях, в условиях низкой подвижности атомов, по сдвиговому механизму происходит полиморфное превращение  $\gamma \rightarrow \alpha$ , при котором углерод не успевает выделиться из пересыщенного раствора в виде карбидной фазы;

3. мартенсит является пересыщенным твердым раствором внедрения углерода в  $\alpha$ - железе;

4. атомы углерода в решетке мартенсита размещаются в межузлиях октаэдрического типа:  $[[00 \frac{1}{2}]]$  и  $[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0]]$ , упорядоченно располагаясь в направлении  $\langle 001 \rangle$ . Такое расположение атомов углерода приводит к возникновению тетрагональных искажений в исходной кубической решетке  $\alpha$  - железа;

5. степень тетрагональности и параметры решетки мартенсита линейно зависят от концентрации углерода в твердом растворе:

$$c = 2,866 + 1,18m, \quad (1)$$

$$a = 2,866 - 0,015m. \quad (2)$$

В выражениях (7.1) и (7.2) численные значения коэффициентов подобраны таким образом, что при подстановке содержания углерода  $m$  в % (по массе), величины параметров решётки  $a$  и  $c$  получаются в  $\text{\AA}$ ;

6. отношение параметров решетки  $c/a$  (степень тетрагональности) изменяется линейно от содержания углерода и колеблется в пределах от 1 до 1,08:

$$c/a = 1 + 0,0467m.$$

7. ориентировка кристаллитов  $\alpha$ -фазы (мартенсита) удовлетворяет следующим кристаллографическим соотношениям (условие Г.В. Курдюмова –Г. Закса):

$$(110)_\alpha \parallel (111)_\gamma \text{ и } [111]_\alpha \parallel [110]_\gamma;$$

Это означает, что взаимно параллельными становятся наиболее плотноупакованные плоскости и направления кристаллитов  $\alpha$  и  $\gamma$  - фаз, что удовлетворяет принципу структурного и размерного соответствия. График зависимости параметров решетки мартенсита и отношения  $c/a$  от содержания углерода приведен на рис.7.1.

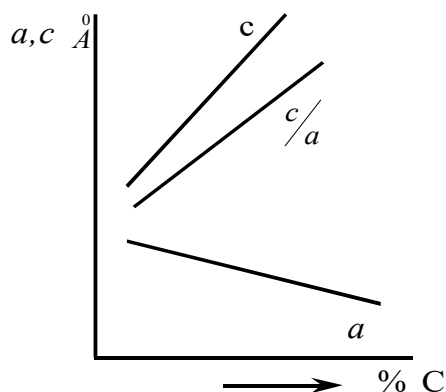


Рис. 1. Зависимость периодов решетки мартенсита от содержания углерода



С помощью просвечивающей электронной микроскопии была выявлена тонкая структура мартенситных кристаллов. Растущая пластинка мартенсита испытывает большое давление со стороны окружающей матрицы (уд. объем аустенита  $0,122 - 0,125 \text{ см}^3/\text{г}$ , мартенсита -  $0,127 - 0,130 \text{ см}^3/\text{г}$ ). Это приводит к значительным статическим смещениям атомов в решетке мартенсита закали. Уровень остаточных микронапряжений очень высокий - около  $1,5 \cdot 10^9 \text{ Па}$  (для стали У10). Плотность дислокаций в решетке мартенсита составляет не менее  $10^{11} \text{ см}^{-2}$  и растет с увеличением содержания углерода. Дефекты структуры разбивают кристаллы мартенсита на фрагменты размером  $0,1 - 1 \text{ мкм}$  с разориентировкой решеток  $5 - 10^\circ$ , а фрагменты - на блоки размером порядка  $100 \text{ А}^\circ$ , с разориентировкой - до  $1-2^\circ$ .

### Расщепление (дублет) линий мартенсита

Отличие тетрагональной кристаллической решетки мартенсита от кубической объемно – центрированной решетки  $\alpha$ -железа обуславливает и различие видов рентгенограмм данных фаз. Одиночные линии на рентгенограмме  $\alpha$ -железа расщепляются на несколько линий при появлении в структуре мартенсита. Если происходит расщепление на две линии, то их называют тетрагональным дублетом. Такое расщепление происходит, например, с рентгеновским интерференционным максимумом, полученным при отражении от совокупностей плоскостей  $\{110\}$  и  $\{011\}$ .

Одна линия соответствует отражениям от плоскостей интерференции с межплоскостным расстоянием, определяемым параметром " $a$ ", а вторая - " $c$ ". Чем больше угловое расстояние между линиями "мартенситного дублета", тем выше тетрагональность мартенсита и больше содержание в нем углерода.

Плоскости одного семейства (HKL) имеют одинаковое межплоскостное расстояние  $d_{HKL}$  и в соответствии с уравнением Вульфа-Брэггов

$$2d_{HKL} \sin \theta = \lambda \quad (3)$$

дадут отражение под одним и тем же углом дифракции  $\theta$ , формируя одну интерференционную линию. Величина межплоскостного расстояния  $d_{HKL}$  в кубическом кристалле определяется соотношением

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2}, \quad (4)$$

а в тетрагональном кристалле мартенсита -

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{1}{a^2} (H^2 + K^2 + L^2 \frac{a^2}{c^2}). \quad (5,a)$$

Для тетрагональной сингонии уравнение Вульфа-Брэггов в квадратичной форме будет иметь вид

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (H^2 + K^2 + L^2 \frac{a^2}{c^2}). \quad (5,b)$$

Когда углерода в закаленной стали менее 0,6 %, на рентгенограмме нет четких дублетных линий, а наблюдаются лишь размытые линии  $\alpha$ -Fe. Дублет линий мартенсита также не разрешается вследствие неоднородности процесса его распада в интервале температур отпуска:  $M_n - 100^\circ\text{C}$ .

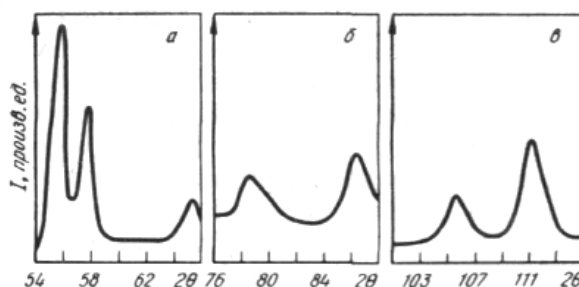


Рис. 2. Дифрактограммы закаленной стали ( $m = 1,7\% \text{ C}$ , излучение  $\text{Fe-K}_\alpha$ ):  
 а – дублет мартенсита 110 – 011 и линия аустенита 111, б – дублет мартенсита 200 – 002,  
 в – дублет мартенсита 211 – 112

Выражения (3-5) позволяют проанализировать характер расщепления различных линий при перестройке решетки аустенита в мартенсит. Легко видеть, что линии типа  $(HHL)$ , например (111) при переходе от кубического аустенита к тетрагональному мартенситу, совсем не расщепляются. Происходит только угловое изменение положения линии.

Линии типа  $HNL$ , например 110 или 001, расщепляются на две линии, образуя дублет линий мартенсита. Действительно, 12 плоскостей, входивших в одну совокупность кубической сингонии, при переходе к тетрагональной решетке мартенсита расщепляются на две совокупности. К одной совокупности, обозначим ее условно -  $\{011\}$ , относятся 8 плоскостей ( $L=\pm 1$ ) с одинаковым межплоскостным расстоянием

$$\frac{1}{d^2_{\{011\}}} = \frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2},$$

которые дают отражение под углом  $\theta_{\{011\}}$ . Все плоскости данного типа пересекают кристаллографическую ось  $Z$ .

К другой совокупности, обозначим ее как  $\{110\}$ , относятся 4 плоскости ( $L = 0$ ) межплоскостное расстояние для которых равно

$$\frac{1}{d^2_{\{110\}}} = \frac{2}{a^2}.$$

Эти плоскости проходят параллельно оси  $Z$  и дают отражение под углом  $\theta_{\{110\}} > \theta_{\{011\}}$ .

Интенсивность рентгеновских линий с близкими углами дифракции пропорциональна фактору повторяемости  $p$  - числу плоскостей кристаллической решетки, отражающих пучок под одним и тем же углом  $\theta$ . Для линии с углом дифракции  $\theta_{\{011\}}$  число таких плоскостей равно 8 ( $p = 8$ ), для второй линии дублета с углом  $\theta_{\{110\}}$   $p = 4$ . Следовательно, первая линия дублета  $\theta_{\{011\}}$  должна

быть примерно вдвое интенсивнее второй. В случае,  $H \neq K \neq L$  происходит расщепление исходной линии  $HKL$ , например 310 или 421, на три линии.

На рис. 2 представлены дифрактограммы дублетов разных линий мартенсита закаленной инструментальной стали. Как видно, с увеличением угла дифракции ширина дублета  $\Delta\theta$  возрастает (при неизменном содержании углерода в мартенситной фазе). Линия 111 остаточного аустенита находится рядом по углу дифракции с дублетом мартенсита 110 – 011 и может ухудшить его разделение. С увеличением порядка отражения интенсивность линий дублета падает и может меняться их соотношение.

Междублетное расстояние линий зависит от степени тетрагональности  $c/a$  мартенсита, которая определяется содержанием углерода. На оценке величины расщепления линий дублета основан метод контроля содержания углерода в мартенситной фазе. При этом чаще всего анализируют линии дублета 011 и 110, отличающиеся достаточно высокой интенсивностью и обычно легко разделяющиеся на рентгенограмме. Методика расчета заключается в следующем.

1. По формулам (1-5) при заданной длине волны излучения рассчитывают углы  $\theta_{110}$  и  $\theta_{011}$  для линий тетрагонального дублета 011 и 110 при различном содержании углерода и строят градуировочный график зависимости

$$\Delta\theta = \theta_{\{110\}} - \theta_{\{011\}} = f(m).$$

2. По дифрактограмме определяют угол  $\Delta\theta$  между линиями дублета. По найденному значению  $\Delta\theta$  с помощью градуировочного графика  $\Delta\theta = f(m)$  определяют содержание углерода в мартенсите, а затем по формулам (1) и (2) рассчитывают параметры решетки мартенсита  $a$  и  $c$ .

### 3. Объекты исследования, оборудование, материалы

Дифрактометр ДРОН, образцы высокоуглеродистой стали У12, электрические печи.

### 4. Задание на работу

Провести термическую обработку исследуемых образцов, провести съемку линий 110 мартенсита на дифрактометре ДРОН

### 5. Порядок выполнения работы

1. Провести съемку дифрактограмм дублета линий мартенсита 110 и 011 образцов закаленной стали разных марок в заданном излучении.

2. По формулам (3) и (5) рассчитать углы дифракции  $\theta$  для линий 110 и 011 в излучении съемки для указанных преподавателем значений концентрации углерода  $m$ . Входящие в формулу (7.5) параметры решетки  $a$  и  $c$  определить с помощью соотношений (1-2). Полученные расчетные данные внести в табл. 1.

3. На основании данных табл. 1 построить градуировочный график  $\Delta\theta = \theta_{\{110\}} - \theta_{\{011\}} = f(m)$  для излучения съемки.

Табл. 1

## Расчет дублета линий 110 и 011 мартенсита

Параметры		Содержание углерода, масс.%									
		0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0
$c, A^0$											
$a, A^0$											
$\lambda/2a$											
$(\lambda/2a)^2$											
$a/c$											
$(a/c)^2$											
$\sin^2 \theta$	{110}										
	{011}										
$\sin \theta$	{110}										
	{011}										
$\theta$	{110}										
	{011}										
$\Delta \theta, \text{мин}$											

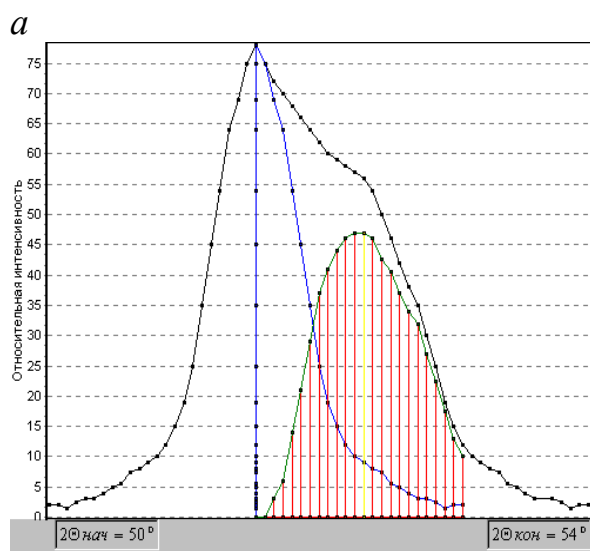
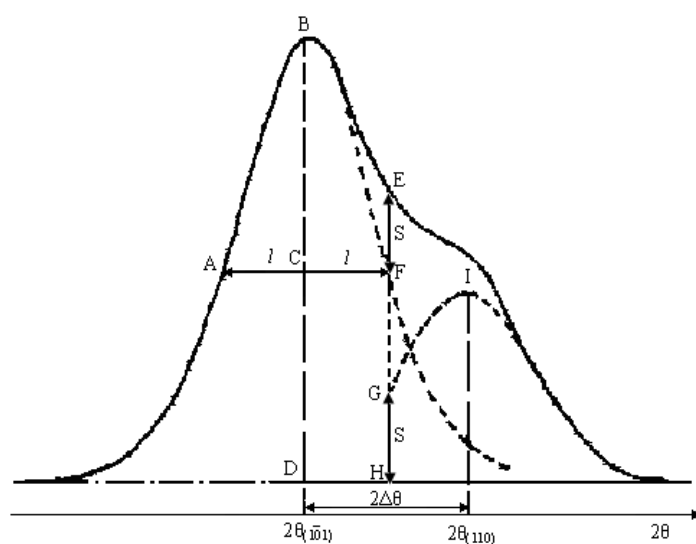
4. В интервале углов дублета линий определить масштаб дифрактограммы:

$$M = \frac{2\vartheta_2 - 2\vartheta_1}{\Delta l}, \text{град} / \text{мм},$$

где  $2\vartheta_2$  и  $2\vartheta_1$  – значения углов по штрих - отметкам диаграммной ленты положения счетчика в интервале углов дифракционной кривой,  $\Delta l$  – линейное расстояние в мм между теми же штрих - отметками дифрактограммы по оси углов. Оценить ошибку нахождения масштаба -  $\Delta M$ .

5. По дифрактограмме измерить угловую ширину дублета  $\Delta \theta$  линий 011 и 110.

*Примечание:* в случае визуального разделения максимумов дублета линий на общем профиле дифракционной кривой, их угловое положение определяют обычным способом по оси углов дифракции, с учетом масштаба дифрактограммы (см. раб. N2). Когда расщепление линий дублета незначительно (малое содержание углерода в мартенситной фазе) и они сливаются в один асимметричный максимум, то применяют следующий способ графического построения максимумов, характерный для разделения линий, интенсивности которых различаются в несколько раз (рис.3,а).



б

Рис. 3. Схемы графического (а) и компьютерного (б) разделения дублетных максимумов

По дифрактограмме определяют угловое положение основного максимума наиболее интенсивной линии 011 (точка В), опуская вертикаль ВД на ось углов дифракции -  $2\theta_{011}$ . Метод разделения максимумов дублета основан на предположении, что рентгеновская линия 110 меньшей интенсивности не оказывает влияния на форму рентгеновской линии 011 большей интенсивности (профиль максимума слева от точки В не меняется). Считая нормаль ВД осью симметрии второго порядка, проводят через нее не менее 10 горизонтальных отрезков типа АF при условии:  $AC=CF$ . Множество построенных таким образом точек типа F позволяет полностью восстановить правую половину профиля линии 011, как показано пунктиром.

Далее через правый профиль максимума 011 проводят серию вертикальных линий, типа ЕН. Отрезок EF длиной S представляет собой вклад второй линии дублета 110 в общую интенсивность дифрактометрической кривой. Измерив длину отрезков типа  $EF = S$  на всех вертикальных линиях, находят множество

точек типа G ( $GH=S$ ), позволяющих полностью восстановить профиль искомого максимума 110 и определить его угол дифракции  $2\theta_{110}$ .

6. Отложив измеренное значение ширины дублета  $\Delta\theta = \theta_{\{110\}} - \theta_{\{011\}}$  на ординате графика  $\Delta\theta = f(m)$  установить концентрацию углерода в мартенсите и рассчитать по формулам (7.1) и (7.2) величины параметров решетки  $a$  и  $c$  мартенсита.

7. По найденным величинам междублетного расстояния -  $\Delta\theta$  провести расчет концентрации углерода в мартенсите на IBM PC с использованием программы<sup>3</sup> "Углерод" (рис.7.2,б). Сопоставить результаты компьютерного и графического способов контроля содержания углерода в мартенсите. Определить ошибку метода, используя значение  $\Delta M$ .

## 6. Содержание отчета

1. **Теория вопроса.** Описать:

- строение решетки мартенсита;
- изменение параметров решетки мартенсита от содержания углерода;
- физические основы расщепления рентгеновских линий мартенсита;
- разделение максимумов дублета и нахождение междублетного расстояния  $\Delta\theta$ .

2. **Техника эксперимента.** Описать тип рентгеновского аппарата, длину волны излучения, условия проведения съемки, приготовление образцов для исследования.

3. **Полученные результаты.** Расчетные данные представить в виде табл. .1 и градуировочного графика  $\Delta\theta = \theta_{\{110\}} - \theta_{\{011\}} = f(m)$  для излучения съемки. Выполнить расчет масштаба дифрактограммы  $M$  и найти величину дублета линий  $\Delta\theta = \theta_{\{110\}} - \theta_{\{011\}}$ . Указать, как определялась величина  $\Delta\theta$ . На градуировочном графике показать найденное значение содержания углерода в мартенсите.

Выполнить расчет содержания углерода на IBM PC, с использованием программы "Углерод". К отчету приложить дифрактограмму и распечатку полученных результатов.

4. **Основные выводы.** Дать заключение о содержании углерода в мартенсите закаленной стали исследуемого образца. Сопоставить результаты расчета и компьютерного анализа. Оценить ошибку метода.

## 7. Контрольные вопросы

1. Какова причина расщепления линий в тетрагональных кристаллах?

---

<sup>3</sup> Программа расчета содержания углерода в мартенсите закаленной стали разработана и внедрена в учебный процесс кафедры ФММ аспирантом Моисеевым В.В.

2. На сколько линий расщепляются в тетрагональной фазе дифракционные максимумы 100, 111, 231 кубического кристалла и как будут соотноситься между собой интенсивности новых линий?
3. Назвать фазы и структурные составляющие конструкционных и инструментальных сталей после закалки, низкого отпуска, высокого отпуска или отжига.
4. В чем состоит метод определения междублетного расстояния для близко расположенных и полностью не разрешаемых дифракционных максимумов?
5. За счет чего происходит увеличение тетрагональности мартенсита с ростом содержания углерода? Сколько атомов углерода может располагаться в ячейке мартенсита?
6. Как изменяется междублетное расстояние  $\Delta\theta$ , если содержание углерода в мартенсите уменьшается и почему?

#### 8. Библиографический список

1. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. -М.: МИСИС, 1994. 328 с.
2. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. –М.: Металлургия, 1969. 496 с.
3. Троицкий И.В. Рентгенография и электронная микроскопия. –Тула: ТулГУ, 2003. 200 с.
4. Троицкий И.В., Гончаров С.С. Физические методы контроля. –Тула: ТулГУ, 1996. 84 с.
5. Бокий Г. Б. , Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. - М.: МГУ, 1964. 412 с.
6. Рентгенография в физическом металловедении/Под ред. Я.С. Уманского. -М.: Металлургия, 1961, 338 с.

### ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

#### 8. АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ВЕЩЕСТВА ПО УШИРЕНИЮ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛИНИЙ

##### 1. Цель работы

1. изучить причины уширения рентгеновских линий;
2. освоить компьютерный расчет физического уширения рентгеновских линий методом моментов;
3. провести выбор условий съемки на дифрактометре типа ДРОН–2 и зарегистрировать профили дифракционных максимумов с образцов стали, прошедших разную упрочняющую обработку (закалкой, деформацией);
4. на IBM PC рассчитать физическое уширение и параметры тонкой структуры исследованных образцов;

5. установить влияние степени пластической деформации и режима термообработки сталей на величину микродеформаций кристаллической решетки, средний размер блоков, плотность и характер распределения дислокаций.

## 2. Теоретические сведения

### ФИЗИЧЕСКОЕ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЕ УШИРЕНИЕ

Рентгеновские линии (дифракционные максимумы) всегда имеют некоторое уширение (рис. 1). Это обусловлено рядом причин экспериментального (инструментального) характера: расходимостью пучка, нестрогой монохроматичностью излучения, конечным размером образца и прочими опытными факторами съемки. Уширение линий, вызванное условиями съемки, называют *инструментальным*. Инструментальное уширение, как правило, ограничено минимальным значением  $\beta_{инстр} \geq 10^{-3} \text{ рад}$ . Оно может быть строго определено как

$$\beta = \frac{\int f(2\theta) d(2\theta)}{f_{\max}}. \quad (1)$$

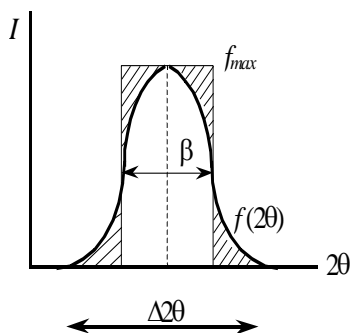


Рис. 1. К определению уширения дифракционного максимума

Как видно, площадь под дифракционной кривой заменяется прямоугольником размером  $f_{\max} \cdot \beta$ . В случае симметричных максимумов величину  $\beta$  с достаточной степенью надежности можно определить, измеряя ширину дифракционной кривой на высоте  $\frac{1}{2}f_{\max}$  (если заштрихованные площади равны). Величина  $\Delta 2\theta$  характеризует полную ширину максимума (по подошве, за вычетом интенсивности фона).

Помимо инструментального уширения происходит размытие профиля линии за счет наличия дислокаций и блочности структуры. Эти факторы приводят к так называемому *физическому* уширению линий. Например, наименьший размер блоков, которые еще не вызывают уширения, можно оценить по формуле:

$$D_{\min} \cong \frac{\lambda}{\cos \theta \cdot \beta_{инстр}} \cong \frac{1,5 A^0}{0,5 \cdot 10^{-3}} \cong (2 - 3) \cdot 10^3, A^0$$

или  $\approx (2-3) \cdot 10^{-7} \text{ м}$ .

(2)



Блоки меньшего размера будут давать уширение максимумов, ввиду недостаточного числа атомов, находящихся в объемах отдельных блоков и рассеивающих рентгеновское излучение (менее  $500^3$  атомов).

### Влияние плотности и характера распределения дислокаций на физическое уширение

Каждая дислокация в кристаллической решетке является источником полей напряжений, амплитуда которых убывает по закону  $1/r$  по мере удаления от ядра дислокации на расстояние  $r$ . Действие полей напряжений дислокаций вызывает смещение атомов решетки из равновесных узловых положений. Суммарное смещение атомов  $a$ , значит изменение формы и размеров элементарной ячейки, является результатом совместного влияния упругих полей всех взаимодействующих дислокаций. Это вызывает изменение межплоскостных расстояний семейства плоскостей интерференции ( $HKL$ ) на величину  $\pm \Delta d_{(HKL)}$ , что дает размытие соответствующего интерференционного максимума на угол  $\pm \Delta \theta_{(HKL)}$ .

В целом отдельные отражения от разных кристаллитов (блоков) суммируются, давая интегральную форму дифракционного максимума с центром тяжести близким к  $\theta_{(HKL)}$ , но с большей шириной, чем в случае бездефектной решетки (рис. 2).

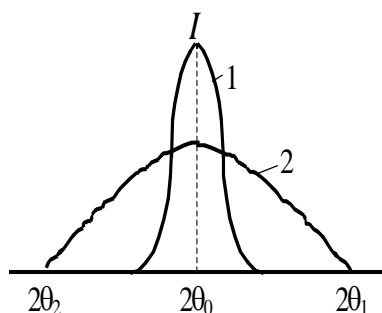


Рис. 2. Форма дифракционного максимума в бездефектной решетке (1) и решетке с дислокациями (2)

Величина физического уширения зависит от плотности дислокаций -  $\rho$  и характера их распределения в кристаллической решетке. В деформированных материалах дислокации могут образовывать скопления и группировки трех основных видов: 1 — хаотическое, неупорядоченное расположение, 2 - полигональные стенки или малоугловые границы блоков (упорядоченное расположение дислокаций), 3 - ячеистая структура. Первый и второй типы дислокационных структур характерны для области малых деформаций (1-2%). Ячеистая структура возникает при степенях деформации  $> 5\%$ .

Учитывая, что

$$\frac{\Delta d}{d} = -\operatorname{ctg} \theta \cdot \Delta \theta ,$$

изменение межплоскостного расстояния  $\pm \Delta d$  за счет присутствия дислокаций даст уширение максимума равное

$$2\Delta\theta = \left| \frac{\Delta d}{d} \right| \cdot 2\operatorname{tg}\theta. \quad (3)$$

Расчеты показывают, что при равномерном (хаотическом) распределении дислокаций физическое уширение определяется выражением

$$\beta_{HKL} = A_{HKL} \sqrt{\rho} \cdot \operatorname{tg}\theta_{HKL}, \quad (4)$$

где  $A_{HKL}$  - числовой множитель, зависящий от типа дислокаций, упругих свойств и индексов плоскости интерференции.

Для кубических кристаллов, в которых содержится примерно одинаковое количество винтовых и краевых дислокаций  $A = b\sqrt{f}$ . Здесь  $b$  - модуль вектора Бюргерса дислокации,  $f$  - коэффициент, зависящий от типа решетки и индексов плоскости интерференции. Так для ГЦК решеток

$$f = \frac{1}{3} \left[ 1 - \frac{(H^2 K^2 + K^2 L^2 + H^2 L^2)}{(H^2 + K^2 + L^2)^2} \right]. \quad (5,a)$$

Для ОЦК структур

$$f = \frac{4}{9} \left[ 1 - \frac{2(H^2 K^2 + K^2 L^2 + H^2 L^2)}{(H^2 + K^2 + L^2)^2} \right]. \quad (5,b)$$

Когда дислокации образуют малоугловые границы блоков или полигональные стенки, физическое уширение определяется средним размером блоков. На основании зависимости (8.2) имеем:

$$\beta_{HKL} = \frac{\xi_{HKL} \cdot \lambda}{\bar{D}_{HKL} \cdot \cos \theta_{HKL}}, \quad (6)$$

где  $\bar{D}_{HKL}$  - средний размер блоков или субзерен в направлении нормали к отражающим плоскостям ( $HKL$ ),  $\xi_{HKL}$  - множитель, учитывающий форму блоков, плотность дислокаций и индексы плоскости интерференции.

Как показал М.А. Кривоглаз, если наряду с дислокациями в границах блоков в теле кристаллитов встречаются хаотически расположенные дислокации, физическое уширение будет пропорционально  $\operatorname{tg}\theta$ . Образование дислокациями ячеистой структуры и плоских группировок у барьеров также дает уширение максимумов, пропорциональное  $\operatorname{tg}\theta$  и  $\rho^{1/2}$ . Если дислокации формируют малоугловые границы блоков, то уширение будет пропорционально  $\sec\theta$  и длине волны  $\lambda$ .

### Разделение вклада дисперсности блоков и микродеформаций в физическое уширение

Для определения характера распределения дислокаций в решетке следует провести анализ отношения физических уширений двух рентгеновских линий ( $H_1 K_1 L_1$ ) и ( $H_2 K_2 L_2$ ). Если получаемое из эксперимента отношение уширений

$$\frac{\beta_{H_1K_1L_1}}{\beta_{H_2K_2L_2}} \cong \frac{\operatorname{tg} \theta_{H_1K_1L_1}}{\operatorname{tg} \theta_{H_2K_2L_2}}, \quad (7)$$

то в недеформированном материале будет преобладать хаотическое распределение дислокаций. Для деформированного металла это означает, что создана ячеистая дислокационная структура, для которой характерно хаотическое переплетение дислокации в стенках ячеек и образование "леса" дислокаций. В случае, если выполняется соотношение

$$\frac{\beta_{H_2K_2L_2}}{\beta_{H_1K_1L_1}} = \frac{\cos \theta_{H_1K_1L_1}}{\cos \theta_{H_2K_2L_2}} = \frac{\sec \theta_{H_2K_2L_2}}{\sec \theta_{H_1K_1L_1}}, \quad (8)$$

то уширение вызвано дислокациями, образующими малоугловые границы, т.е. блочностью структуры.

В первом случае, используя формулу (8.4), определяют плотность дислокаций. Во втором случае по формуле (8.8) находят средний размер субзерна или блока мозаики. Если учесть, что  $A^2_{HKL} \cong 10^{-15} \text{ см}^2$ , то

$$\rho_{\min} \approx \frac{(\beta^2_{HKL})_{\min}}{A^2_{HKL} \cdot \operatorname{tg}^2 \theta_{HKL}} \approx \frac{10^{-6}}{10^{-15}} \approx 10^9 \text{ см}^{-2}.$$

Здесь  $(\beta_{HKL})_{\min} \approx 10^{-3}$  - физическое уширение, которое еще можно оценить экспериментально (принимается равным инструментальному),  $\operatorname{tg} \theta_{HKL} \approx 1$ . Поэтому рентгеновский анализ позволяет исследовать плотность дислокаций только более  $10^9 \text{ см}^2$ .

Как уже отмечалось, если кристалл мал и в отражении участвует всего 300-500 атомных плоскостей, то лучи при незначительном отклонении от угла дифракции  $\theta$  уже не полностью гасят друг друга. Когда образец бесконечно тонкий и нет расходимости пучка

$$\Delta \theta_{0,4} = \pm \frac{0,25 \lambda}{L_{hkl} \cdot \cos \theta_0}, \beta_{0,4} = R \frac{\lambda}{L_{hkl} \cdot \cos \theta_0}, \quad (9)$$

где  $R$  - расстояние от образца до пленки,  $\Delta \theta_{0,4}$  - уширение линии на высоте  $0,4 I_{\max}$ ,  $\theta_0$  - брэгговский угол в отсутствии уширения (крупные кристаллы),  $L_{hkl} = p \cdot d_{hkl}$ ,  $p$  - число плоскостей в блоке.

Однако исследуемый образец не бесконечно тонкий и первичный пучок в какой-то степени всегда расходится. Кроме этого, каждая линия имеет конечную ширину, а линия  $K_\alpha$  - дублет. Таким образом, на рентгенограмме даже достаточно крупнокристаллического образца ( $D \approx 0,5 \text{ мкм}$ ) линии получают шириной в несколько десятых мм. Как уже отмечалось, это составляет инструментальную ширину линии, затрудняющую определение физического уширения, обусловленного особенностями структуры образца. Задача состоит в том, чтобы выделить физическое уширение  $-\beta_F$  из измеренного на опыте общего уширения  $-\beta_\Sigma$ .

Для определения физического уширения необходимо произвести съемку профиля дифракционного максимума, соответствующего отражению от системы кристаллографических плоскостей (HKL) в эталоне и образце. Функция общего

уширения линии, измеряемая на опыте -  $\Sigma(2\theta)$  включает функции инструментального  $G(2\theta)$  и физического  $F(2\theta)$  уширений (рис. 8.3).

Как показывает теория, общее уширение линии описывается зависимостью

$$\beta_{\Sigma} = \frac{\beta_F \cdot \beta_G}{\int_{2\theta_1}^{2\theta_2} F(2\theta) \cdot G(2\theta) \cdot d(2\theta)} \quad (10)$$

Функции  $F(2\theta)$  и  $G(2\theta)$  обычно с хорошей степенью приближения описываются одной из аппроксимирующих (колоколообразных) функций Гаусса:

$$F(2\theta) = \exp[-\alpha(2\theta)^2], \quad G(2\theta) = \exp[-\gamma(2\theta)^2], \quad (11,a)$$

$$F(2\theta) = \frac{1}{1 + k_1(2\theta^2)}, \quad G(2\theta) = \frac{1}{1 + k_2(2\theta^2)}, \quad (11,б)$$

$$F(2\theta) = \frac{1}{1 + k_3(2\theta^2)^2}, \quad G(2\theta) = \frac{1}{1 + k_4(2\theta^2)^2}, \quad (11,в)$$

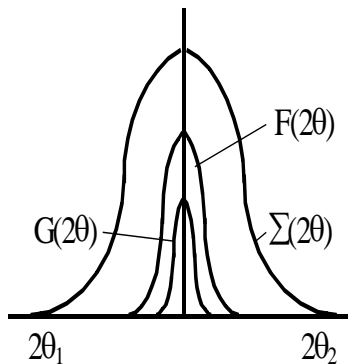


Рис. 3. Схема формирования функции общего уширения профиля дифракционной линии

В этом случае  $\beta_{\Sigma}^2 = \beta_F^2 + \beta_G^2$  и  $\beta_F = \sqrt{\beta_{\Sigma}^2 - \beta_G^2}$ .

Поскольку  $\beta_G$  определяют по съемке эталона, а  $\beta_{\Sigma}$  - образца, то физическое уширение будет равно

$$\beta_F = \sqrt{\beta_{об}^2 - \beta_{эт}^2} \quad (12)$$

В качестве эталона берется материал образца с плотностью дислокаций в нем  $\rho < 10^9 \text{ см}^{-2}$  и средним размером блоков  $\bar{D} > 2000 \text{ Å}$ , в котором физическое уширение будет меньше инструментального.

Примечание: обычно в качестве эталона используют мелкозернистые рекристаллизованные образцы. Чтобы получить такой образец, заготовку изучаемого сплава деформируют при комнатной температуре на 20 – 40 % и отжигают при температуре, несколько превышающей температуру конца рекристаллизации с последующим медленным охлаждением.

Ошибка в определении уширения при записи дифрактограмм обычно составляет  $\frac{\Delta\beta}{\beta} \approx (5 - 10)\%$ .

Если эффект уширения невелик, то вводят специальные поправки, учитывающие асимметричность инструментальной кривой, вызванной ее дублетным строением.

При съемке монокристалла, блоки мозаики дают близко расположенные друг к другу рефлексy, что также приводит к уширению (размер блоков 0,1- 0,2 мкм). Описанная методика в этом случае позволяет определить размер не кристаллитов, а блоков.

Полученный выше результат означает, что плотность дислокаций менее  $10^9 \text{ см}^{-2}$  даст уширение меньше  $10^{-3}$  рад. и его обнаружить, из-за наличия инструментального уширения, будет нельзя<sup>4</sup>. Отклонение от равномерного (хаотического) распределения дислокаций приводит к изменению угловой зависимости уширения линий. По данным о размерах блоков можно оценить плотность дислокаций для простейшей модели, когда блоки кубической формы  $\rho \approx \frac{3n}{D^2}$ , где  $n$  - среднее число дислокаций в границе блока.

Если отклонение уширений находится между отношениями  $\text{tg}\theta_{HKL}$  и  $\text{sec}\theta_{HKL}$ , т.е.

$$\frac{\text{tg}\theta_{H_2K_2L_2}}{\text{tg}\theta_{H_1K_1L_1}} < \frac{\beta_{H_2K_2L_2}}{\beta_{H_1K_1L_1}} < \frac{\cos\theta_{H_1K_1L_1}}{\cos\theta_{H_2K_2L_2}}, \quad (13)$$

то общее уширение следует разделить на составляющие, пропорциональные  $\text{tg}\theta$  и  $\text{sec}\theta$ . По величине этих составляющих определяют соответственно плотность дислокаций -  $\rho$  и средний размер блоков -  $\bar{D}$ . Ясно, чем ближе отношение к  $\text{tg}\theta$  или  $\text{sec}\theta$ , тем более ярко выражен равномерный характер распределения дислокаций или блочный характер структуры. Такое разделение позволяют сделать разработанные теории гармонического анализа и метод моментов.

Для повышения точности оценки характера распределения дислокаций, снимают линии  $(H_1K_1L_1)$  и  $(H_2K_2L_2)$ , соответствующих одной системе отражающих плоскостей, но отличающихся порядком отражения. (В этом случае  $A_{H_1K_1L_1} = A_{H_2K_2L_2}$ ). Это исключит влияние анизотропии упругих модулей на множитель  $A_{HKL}$  в формуле (4).

<sup>4</sup> плотность дислокаций  $\rho_{\min} \approx 10^8 - 10^9 \text{ см}^{-2}$  наблюдается при небольших деформациях металла (5-10%).

В *ОЦК* металлах первой и наиболее интенсивной линии (110) соответствует очень слабая линия второго порядка отражения (220). Поэтому при анализе дислокационных структур в *ОЦК* металлах, вместо линии (220) используют съемку линии (211). Такая замена возможна, т.к. модули упругости в направлениях [110] и [211] практически одинаковы.

Для *ГЦК* структур такой идеальной парой линий является (111) и (311).

Учитывая, что  $\rho \sim \beta^2$ , то  $\Delta\rho/\rho = 2\Delta\beta/\beta \approx (10 - 20)\%$ .

Сравнивая разные методы контроля плотности дислокаций между собой можно считать, что рентгеновский метод дает совпадение результатов в пределах  $\Delta\rho/\rho \approx 50\%$ .

Как показывает расчет, упругие смещения атомов, из-за наличия точечных дефектов, не вызывают уширения линий, но приводят к снижению их интенсивности. Дефекты упаковки приводят к некоторому смещению линий, их асимметрии и изменению интенсивностей.

### 3. Объекты исследования, оборудование

Дифрактометр ДРОН, Образцы углеродистых сталей, электрические печи

### 4. Задание на работу

Провести термическую обработку (закалка, отпуск) исследуемых образцов. Провести съемку линий 110 и 220 дифрактограмм, рассчитать значения микродеформаций размеров блоков, плотности дислокаций.

### 5. Порядок выполнения работы

#### **Выбор условий съемки на дифрактометре типа ДРОН-2**

В установке ДРОН-2 предусмотрены непрерывная съёмка рентгеновской линии и автоматизированная съёмка в отдельных точках с выводом значений интенсивности на цифropечать.

При непрерывной записи на ленту самописца выводится скользящее среднее значение числа отраженных образцом импульсов  $N$  за фиксированное время  $\tau$ . Главное преимущество непрерывной записи – достаточно малая длительность съемки и наглядность распределения интенсивности по углу дифракции. Непрерывная запись линии на ленту полезна для предварительного общего обзора картины рассеяния рентгеновских лучей в широком интервале углов для последующего выбора оптимальной схемы съёмки.

Непрерывную запись следует использовать для получения в основном качественной информации о материале. Так, значения величины центра

тяжести и полуширины линии, полученные при анализе непрерывной записи, имеют относительную погрешность  $(1-5) \cdot 10^{-3}$ .

Для снижения погрешности проводят автоматизированную дискретную съёмку в положениях неподвижного счётчика в течение определенного времени  $\tau_0$  в каждой точке диапазона углов съёмки (при выбранном шаге сканирования углов -  $\Delta 2\theta$ ). В этом случае в выбранных  $i$ -точках интервала углов съёмки рентгеновского максимума (линии) от  $2\theta_{min}$  до  $2\theta_{max}$  фиксируется значительно более полное количество импульсов. Общее число зарегистрированных импульсов будет

$$N = \tau_0 \sum_{i=1}^k I_i,$$

где  $I_i$  - интенсивность рассеянного излучения в  $i$ -той точке съёмки при общем числе точек сканирования -  $k$ . Сканирование в пределах интервала углов съёмки может проводиться вручную или в автоматическом режиме. Выбирая способ сканирования, надо иметь в виду, что у дифрактометра ДРОН-2 шаг автоматического сканирования  $h = \Delta 2\theta$  задается одним из следующих дискретных значений углов:  $0,01^\circ$ ;  $0,1^\circ$ ;  $1^\circ$ , а время автоматического счёта импульсов в каждой точке:  $\tau_0 = 1; 4; 10; 40; 100; 400; 1000; 4000$  с.

При выборе значения  $\tau_0$  следует иметь в виду влияние погрешности измерения, связанной с существованием мертвого времени счётчика  $\tau_m$ . Счётчик импульсов может раздельно зарегистрировать два импульса, если время следования между ними будет  $> \tau_m$ . Для счётчика Гейгера мёртвое время  $\tau_m \cong 2 \cdot 10^{-4}$  с - время гашения самостоятельного газового разряда. Для сцинтиляционных счётчиков,  $\tau_m \cong 2 \cdot 10^{-6}$  с - время переходных процессов в электронных схемах. Наличие  $\tau_m$  снижает к.п.д. счётчика и даёт ошибку измерения интенсивности

$$\Delta J_i = J_i \cdot \tau_m / (1 + J_i \cdot \tau_m). \quad (14)$$

Ошибку определения интенсивности можно считать несущественной при выполнении условия:

$$J_i \cdot \tau_m \sqrt{N} / (1 + J_i \cdot \tau_m) \ll 1, \quad (15)$$

которое достигается при  $N \geq (5-10) \cdot 10^5$  имп и  $J_i \geq 10^3$  имп/с.

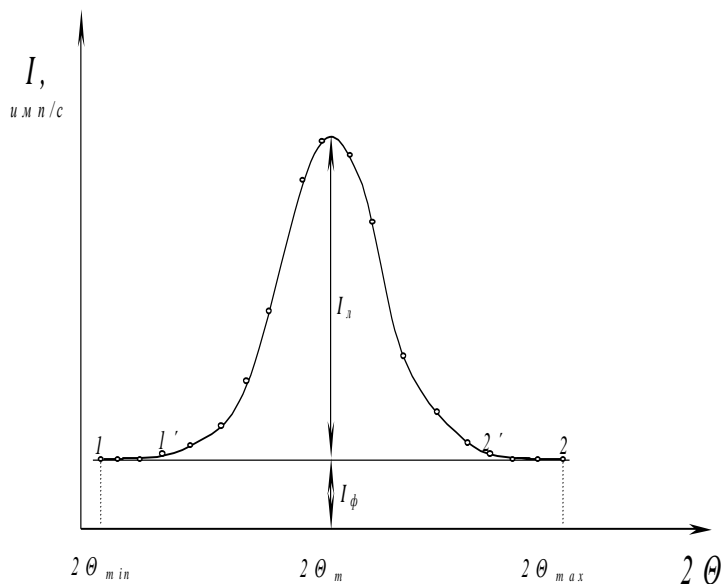


Рис. 4. Выбор интервала съёмки рентгеновской линии

Величину интервала съёмки дифракционного максимума вначале определяют приблизительно на основе анализа непрерывной записи его интенсивности. На дифрактограмме визуальным образом находят положение максимума (центра тяжести) кривой -  $2\theta_m$  и точки 1' и 2', соответствующие интервалу его углов дифракции (рис.4).

Для возможности определения линии фона интервал углов положения максимума берется несколько больше: точки 1 и 2. Угловое расстояние между точками 1 и 1' и 2 и 2' следует брать не менее  $3h$ . При визуальном определении концов максимума следует учитывать также особенности формы линии фона.

Примерный тип аппроксимирующей функции определяют по величине отношения уширений максимума  $\beta_{\Sigma}^{0,25} / \beta_{\Sigma}^{0,75} = q$ , измеренных на высотах 0,25 и 0,75  $I_{max}$ . Если  $q \cong 2,2$ , то вид функции описывается формулой (11,a). Когда  $q \cong 2,5$  то используют формулу (8.11,б), а при  $q \cong 3$  аппроксимирующая дифракционный максимум функция близка к зависимости (11,в).

Профили максимумов этих основных трех видов даже при одинаковой их ширине отличаются разной крутизной. "Хвосты" крутого профиля (8.11,a) быстро спадают до нуля, а пологого (8.11,в) - простираются достаточно далеко. Поэтому положение концов линии (точки 1 и 2 на рис. 4) должно быть более удалено от центра тяжести рентгеновского максимума, чем для случая быстроспадающего профиля. Более удаленными от центра тяжести максимума будут находиться и участки фона рентгеновского профиля  $J_{\phi}(2\theta)$  между точками 1 и 1' и 2 и 2'.

Фон рентгеновского максимума может быть представлен линейной зависимостью от угла дифракции  $2\theta$  в виде:

$$J_{\phi}(2\theta) = J_{\phi} + C_{\phi}(2\theta) \quad (16)$$

Значения параметров  $J_{\phi}$  и  $C_{\phi}$  в уравнении линии фона определяются по участкам рентгенограммы 1 - 1' и 2 - 2' методом наименьших квадратов. Правильность определения ширины интервала ( $2\theta_{min}$  -  $2\theta_{max}$ ) съёмки контролируется проверкой линейности участков фона. Если гипотеза о линейном



характере участка фона рентгеновского максимума не выполняется, то интервал съемки следует увеличить.

При выборе ширины интервала съёмки следует также иметь в виду ряд методических рекомендаций:

1. интервал съемки рентгеновских линий образца и эталона следует, по возможности, выбирать одинаковым по более широкой линии;

2. в случае двух близко расположенных максимумов концы интервала съемки выбирают так, чтобы не происходило наложений их "хвостов" друг на друга.

Необходимым условием проведения качественной съемки является достаточно высокая интенсивность линий по сравнению с уровнем фона  $J_{\phi}$ . Удовлетворительные результаты определения физического уширения можно получить только при погрешностях проведения линии фона на уровне не более  $0,05 I_{max}$ .

При автоматизированной съёмке по точкам исходными параметрами при проведении измерений являются: постоянная времени съёмки  $\tau_0, c$ ;  $h = \Delta 2\theta$  - угол, соответствующий шагу сканирования, град;  $2\theta_{min}, 2\theta_{max}$  - угловые границы интервала съёмки рентгеновской линии, град;  $H, K, L$  - индексы интерференции изучаемого рентгеновского максимума;  $\lambda_{a1}, \lambda_{a2}$  - длины волн  $K_{\alpha}$  - дублета. Съёмка линии производится при значениях углов отражения  $2\theta = 2\theta_{min} + i(\Delta 2\theta)$ , где  $i=0, 1, 2 \dots n+1$  - точки сканирования. В этих точках производится измерение числа импульсов  $N(i)$ , зарегистрированных счетчиком за время измерения  $\tau_0, c$ . Для последующего анализа профиля линии по полученным значениям общего числа импульсов  $N(i)$  в  $i$ -той точке необходимо рассчитать значения интенсивностей излучения  $J(i) = N(i)/\tau_0$  и величину дисперсии  $S^2[J(i)] = J(i)/\tau_0^2$ .

Задача определения физического уширения рентгеновской линии решается поэтапно. На первом этапе определяют величину и среднее квадратическое отклонение (СКО) ширины линии исследуемого образца  $\beta_0$  и  $S(\beta_0)$  и эталона  $\beta_s$  и  $S(\beta_s)$ . На втором этапе по полученным значениям  $\beta_0, \beta_s, S(\beta_0)$  и  $S(\beta_s)$  рассчитывают физическое уширение  $\beta_F$  линии (по формуле 8.12) и дисперсию  $S(\beta_F)$  в виде

$$S(\beta_F) = \sqrt{[\beta_0^2 S^2(\beta_0) + \beta_s^2 S^2(\beta_s)]} / \beta_F.$$

Проф. докт. физ. мат. наук Д.М. Левин, используя метод моментов, разработал анализ профилей рентгеновских максимумов и дал расчет физического уширения [5]. На основе этого анализа им разработана и внедрена в учебный процесс кафедры ФММ программа для IBM PC "Анализ профиля рентгеновской линии методом моментов".

1. Выбрать условия съемки рентгеновской линии (110) или (211) (по выбору преподавателя), соответствующие анализируемому материалу и задачам исследования и внести их в табл. 1.

**Табл. 1**

**Условия и режим съемки на дифрактометре**

Параметры	Значение параметра
<i>Тип дифрактометра</i>	
<i>Дата съемки</i>	
<i>Исследуемый образец N__ и его предварительная обработка</i>	
<i>Длина волны излучения <math>\lambda A^0</math></i>	
<i>Тип рентгеновской трубки</i>	
<i>Анодное напряжение на трубке, кВ</i>	
<i>Ток через трубку, мА</i>	
<i>Постоянная интегратора <math>\tau</math>, с (при непрерывной съемке)</i>	
<i>Скорость вращения счетчика об./мин</i>	
<i>Диапазон изменения интенсивности имп/с</i>	
<i>Шаг сканирования <math>h</math>, град (при дискретной съемке в точках)</i>	
<i>Время автоматического счёта имп. в точке <math>\tau_0</math>, с (при дискретной съемке в точках)</i>	

2. Провести съемку и зарегистрировать профили рентгеновских линий (110) и (211) на исследуемом образце и эталоне.

3. Методом моментов вычислить величины инструментального уширения линий для эталона и физического уширения для образца. Оценить погрешности рассчитанных величин. Анализ профиля рентгеновских[ линий и расчет всех параметров произвести на IBM PC с использованием программы "Анализ профиля рентгеновской линии методом моментов". Исходными и выходными данными программы являются:

- длины волн излучения  $K_\alpha$  - дублета  $\lambda_{\alpha 1}, \lambda_{\alpha 2}, A^0$ ;
- ширина интервала углов съёмки ( $2\theta_{min} - 2\theta_{max}$ );
- шаг сканирования  $h$ , град;
- время автоматического счета импульсов в точке  $\tau_0$ , с ;
- индексы интерференции изучаемого рентгеновского максимума  $H, K, L$ ; -;
- $\lambda_{\alpha 1}, \lambda_{\alpha 2}$  - длины волн  $K_\alpha$  – дублета;
- величина угла дифракции  $\theta_m$ , град;
- параметр решетки  $A^0$ ;
- $CKO$  параметра решетки;

- физическое уширение  $\beta_F$  линии;
- *СКО* физического уширения.

4. Сделать заключение о влиянии предварительной упрочняющей обработки (закалка, деформация) на физическое уширение линии.
5. Определить величину отношения физических уширений  $\beta_{110}/\beta_{211}$  и сделать заключение о характере распределения дислокаций.
6. Используя формулу (8.4) определить плотность дислокаций в исследуемом образце. Оценить величину дисперсии  $S(\beta_F)$ .

## 6. Содержание отчета

### 1. *Теория вопроса.* Описать:

- физическое и инструментальное уширение рентгеновских линий;
- влияние плотности и характера распределения дислокаций на физическое уширение;
- разделение вклада дисперсности блоков и микродеформаций в физическое уширение.

2. *Техника эксперимента.* Описать тип рентгеновского аппарата, длину волны излучения, условия проведения съемки, приготовление образцов для исследования. Параметры режима съемки на дифрактометре дать в виде табл.8.1.

3. *Полученные результаты.* Привести значения уширений  $\beta_0, \beta_{\Sigma}, \beta_F$ , для образца и эталана. Указать полученные значения физических уширений  $\beta_{110}$  и  $\beta_{211}$  и дисперсии  $S(\beta_F)$ . К отчету приложить дифрактограммы и распечатку полученных результатов.

4. *Основные выводы.* Обосновать заключение о характере распределения дислокаций. Рассчитать величину плотности дислокаций и сделать заключение о влиянии степени деформации и температуры закалки на плотность и характер распределения дислокаций в сплаве. Оценить ошибку метода.

## 7. Контрольные вопросы

1. Как влияют остаточные напряжения на уширение рентгеновских линий?
2. Что такое "инструментальное" уширение и как его практически определяют?
3. Как влияет характер распределения дислокаций на уширение рентгеновских максимумов?
4. Укажите, каким образом проводят разделение вкладов дисперсности блоков и микродеформаций в физическое уширение линий?
5. Какова ошибка в определении плотности дислокаций рентгеновским методом?
6. Какие математические функции используют для описания дифракционных максимумов?
7. Какие виды съемки можно проводить на дифрактометре типа ДРОН-2?
8. На основе каких параметров проводят выбор условий съемки на дифрактометре?

## 8. Библиографический список

1. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. -М.: МИСИС, 1994. 328 с.
2. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. –М.: Металлургия, 1969. 496 с.
3. Троицкий И.В. Рентгенография и электронная микроскопия. –Тула: ТулГУ, 2003. 200 с.
4. Троицкий И.В., Гончаров С.С. Физические методы контроля. –Тула: ТулГУ, 1996. 84 с.
5. Левин Д.М., Троицкий И.В. Рентгенография и электронная микроскопия. Часть 2. Анализ дефектов решетки и электронная микроскопия. – Тула: ТулГУ, 1985. 39с.
6. Бокий Г. Б. , Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. - М.: МГУ, 1964. 412 с.
7. Рентгенография в физическом металловедении/Под ред. Я.С. Уманского. -М.: Металлургия, 1961, 338 с.

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

### ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ МЕТАЛЛОВ

#### 1. Цель работы

1. усвоение принципа работы и устройства электронного и растрового микроскопов;
2. знакомство с методами препарирования электронно-микроскопических объектов;
3. наблюдение границ фаз, дислокаций, двойников;
4. получение и анализ микродифракционных картин (МДК).

#### 2. Теоретические сведения

#### Устройство и работа электронного микроскопа

Электронный микроскоп используют для исследования деталей микроструктур объектов, находящихся за пределами разрешения оптического микроскопа (менее 0,1 мкм).

В электронном микроскопе (ЭМ) увеличенное изображение формируется с помощью пучка быстрых электронов. При обычно используемых ускоряющих напряжениях 40-100 кВ длины волн электронов изменяются от 0,006 до 0,0045 Å, что примерно на пять порядков меньше длин волн видимого света. Уменьшение длины волны позволяет значительно повысить разрешающую способность ЭМ. Лучшие образцы электронных микроскопов имеют разрешающую способность до

$0,5 \text{ Å}^0$  и позволяют наблюдать прямое изображение атомов и дефектов кристаллической решетки металлов.

Пучок быстрых электронов рассеивается не только электронными оболочками, но и ядрами атомов анализируемого вещества. Поэтому проникающая способность электронов существенно ниже, чем рентгеновских квантов, а интенсивность получаемых электронограмм - высокая и их можно наблюдать визуально на флуоресцирующих экранах просвечиваемого электронного микроскопа (ПЭМ). Рассеяние электронных волн направленно и ограничивается углом дифракции  $\theta \approx 3^\circ$ .

Эффективные сечения рассеяния атомом разных излучений составляет: для рентгеновских волн:  $10^{-20} - 10^{-22} \text{ см}^2$ ; для электронов:  $10^{-16} \text{ см}^2$ ; для нейтронов:  $10^{-24} - 10^{-26} \text{ см}^2$ . Соответственно соотношение значений их атомных функций рассеяния будет:  $f_p : f_e : f_n \approx 1 : 10^2 : 10^{-2}$ , а интенсивностей рассеянного излучения в расчете на один атом:  $I_p : I_e : I_n \approx 1 : 10^4 : 10^{-4}$ .

По де-Бройлю связь волновых и корпускулярных свойств микрочастиц характеризуется зависимостью  $\lambda = h/mv$ , где  $h$  - постоянная Планка,  $m$  - масса,  $v$  - скорость микрочастиц.

Длина волны электронов  $\lambda$  в  $\text{нм}^5$ , зависит от скорости их движения, определяемой разностью потенциалов  $U, B$

$$\lambda = \frac{1,2236}{\sqrt{U}}.$$

Схема устройства электронного микроскопа и электронной пушки представлены на рис. 9.1.

Силовой блок электронного микроскопа состоит из высоковольтного блока (1), блоков стабилизации токов электромагнитных линз (2), выпрямителя и стабилизатора напряжения (3). В колонне микроскопа находятся: флуоресцирующий экран (5), фотокассета (6), система формирующих электронный пучок диафрагм (7), электромагнитные линзы (8), столик для объектов (9), электронная пушка (10).

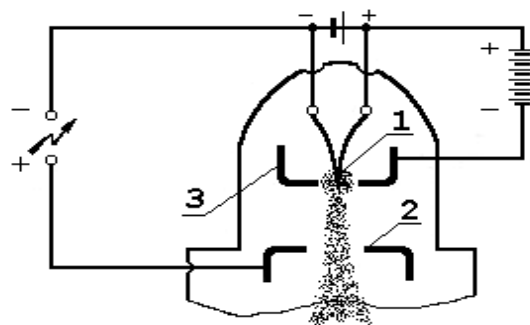
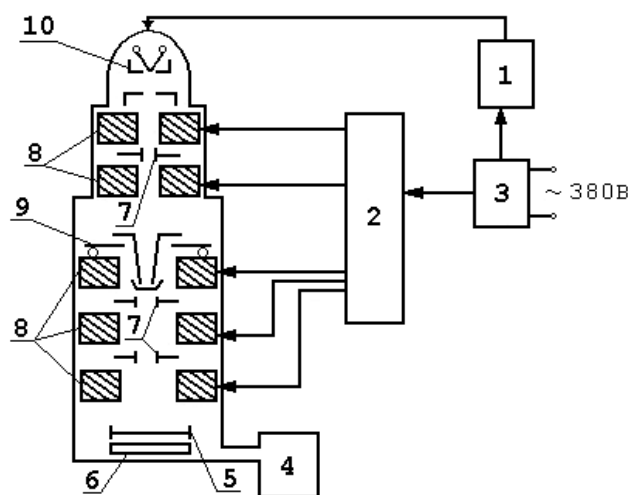
Чтобы электроны при своем движении не рассеивались молекулами воздуха и не происходил пробой высокого напряжения в межэлектродных промежутках, в колонне с помощью непрерывно работающих механического и паромасляного насосов вакуумной системы (4), поддерживается давление 1-2 МПа.

Электронная пушка (рис. 9.1,б) служит для получения пучка быстрых электронов. Она состоит из катода (1), анода (2) и управляющего электрода (3).

Дифракционная картина может быть получена от объекта с поперечным размером менее 1  $\mu\text{м}$ . Использование очень узкого электронного пучка ( $I - 16 \text{ нм}$ ) позволяет изучать структуру и состав объекта от точки к точке в режиме растровой (сканирующей) микроскопии.

---

<sup>5</sup> без учета релятивистской поправки



*a*

1- высоковольтный блок питания, 2 - блок стабилизации токов электромагнитных линз, 3 - выпрямитель и стабилизатор напряжения, 4 - вакуумная система, 5 - флюоресцирующий экран, 6 - фотокассета, 7 - диафрагмы, 8 - электромагнитные линзы, 9 - столик для объектов исследования, 10 - электронная пушка

*б*

1 — катод, 2 — анод, 3 — управляющий электрод

Рис. 1 Схема устройства электронного микроскопа (*a*) и его электронной пушки (*б*)

Термокатодом в электронной пушке служит вольфрамовая нить V-образной формы, нагреваемая током до температуры  $\approx 2200^\circ \text{C}$ . Под действием высокого постоянного напряжения в межэлектродном пространстве, термоэлектроны приобретают высокие скорости. Между катодом и анодом установлен управляющий электрод, имеющий отрицательный потенциал относительно катода. Пролетая сквозь узкое отверстие управляющего электрода, поток электронов сжимается в узкий пучок. Таким образом, электрическое поле "катод - управляющий электрод" действует как собирающая линза. Узкий пучок электронов проходит через отверстие анода, формируется далее системой диафрагм и двумя конденсорными линзами (7) и падает на объект (9).

Управление электронным пучком осуществляется с помощью объективной, промежуточной и проекционной электромагнитных линз. Каждая из линз представляет собой соленоид (в железной оболочке или с полюсным наконечником - для короткофокусных и проекционной линз). Объективная и проекционная линзы дают, каждая в отдельности, увеличение изображения, примерно в  $10^2$  раз. Изменение оптической силы (увеличения) электромагнитной линзы достигается изменением ее фокусного расстояния. Для этого

предусмотрено плавное или ступенчатое изменения тока в обмотках соленоида (обычно только в обмотке промежуточной линзы).

Поскольку траектория движения заряженных электронов в магнитном поле существенно зависит от их энергии, то разрешающая способность всей оптической системы микроскопа будет во многом определяться стабильностью токов линз и ускоряющего напряжения. Для этого предусмотрены электронные блоки стабилизации (2). Стабилизация по токам очень высокая и достигает  $10^{-5} \%$ .

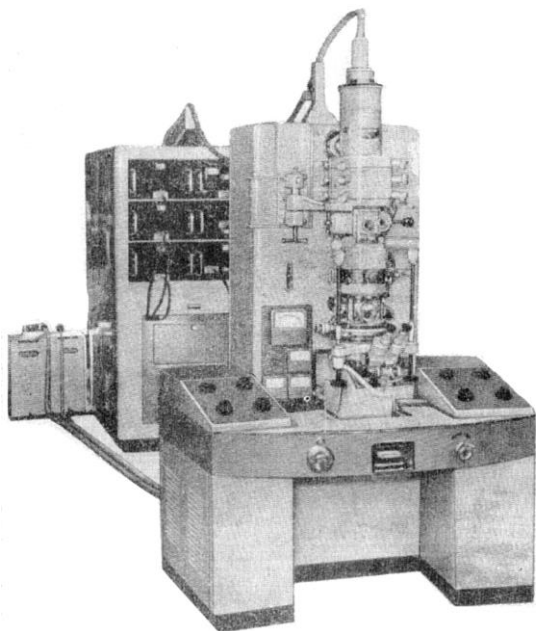


Рис. 2 Внешний вид электронного микроскопа типа ЭМВ - 100Л

Конструкция предметного столика и системы его крепления внутри объективной линзы достаточно сложна и предусматривает наличие шлюзовой камеры для возможности перемещать, поворачивать или нагревать образец непосредственно в процессе наблюдения. Для поворота объекта вокруг оптической оси микроскопа и горизонтальной оси в плоскости образца, в целях управления дифракционным контрастом изображения, предусмотрено специальное гониометрическое устройство.

Проходя через объект, электроны рассеиваются. Диафрагма (7), установленная за объектом, отсекает рассеянные электроны и пропускает пучок, несущий изображение. Изображение объекта, увеличенное промежуточной и проекционной линзами, проектируется на флюоресцирующий экран (4) или фотопластинку (6). При поднятом экране электронный пучок засвечивает фотопластинку, что позволяет фотографировать электронное изображение. Объект исследования в виде тонкой пленки (фольги или реплики) помещают в образце-держателе на столике объектов (9) в фокальной плоскости объективной линзы.

Электронный микроскоп типа ЭМВ - 100Л (рис. 9.2) имеет следующие технические характеристики:

Разрешающая способность. . . . . 0,8 нм ( $8 \text{ \AA}$ ).

Ускоряющее напряжение. . . . . 50, 75 и 100 кВ.

Увеличение. . . . . до  $2 \times 10^5$ .

Конденсор. ....2-х линзовый.  
 Система увеличения. .... 3-х линзовая.  
 Фотокассета 9 x 12 см<sup>2</sup>. ....24 фотопластины.  
 Потребляемая мощность. ....4,5 кВт.

Учитывая различие в длинах волн светового и ЭМ ( $\approx 5000 \text{ \AA}$  и  $\approx 0,05 \text{ \AA}$ ), теоретически можно ожидать увеличение разрешающей способности ЭМ в  $10^5$  раз. Однако на практике разрешение значительно ниже и в лучших ЭМ составляет  $1-5 \text{ \AA}$ .

## Разрешающая способность электронного микроскопа

Разрешающую способность понижают эффекты сферической и хроматической абберации, присущие также электронному пучку.

Из теории Аббе для оптики известно, что

$$\delta = \frac{0.5\lambda}{n \cdot \sin \alpha}, \quad (1)$$

где  $\delta$  - наименьшее разрешаемое расстояние между двумя точками объекта,  $n$  - показатель преломления,  $2\alpha$  - угол, под которым видны края линзы из ее фокуса.

Явление сферической абберации состоит в том, что "периферийные" электроны отклоняются сильнее, чем "центральные". Это приводит к размытию фокуса  $\Delta F$ .

$$\Delta F_{cf} = C_{cf} \cdot \alpha^3, \quad (2)$$

где  $C_{cf}$  - коэффициент пропорциональности.

В формировании изображения участвуют электроны, различающиеся по энергиям. Для электронных волн разных длин волн  $\lambda$  будут и различные фокусные расстояния  $F_\lambda$ . Размытие фокуса составляет

$$\Delta F_\lambda = C_\lambda \cdot \alpha. \quad (3)$$

Увеличение апертурного угла  $\alpha$  уменьшает  $\delta$ , но приводит к повышению размытия фокуса, из-за указанных выше эффектов. Экспериментально доказано, что оптимально  $\alpha \approx 10^{-3} \text{ рад}$ .

## Формирование изображения в электронном микроскопе

Ослабление электронного пучка аморфным объектом зависит от его разнотолщинности, неравноплоскостности и вызвано диффузным рассеянием электронов. Таким образом, электронная плотность (яркость изображения) будет нести информацию о толщине или распределении плотности объекта. Толстые и плотные его участки будут более темными.

Кристаллические тела являются дифракционной решеткой для электронных волн и претерпевают когерентное (упругое) рассеяние. Поэтому на контраст изображения, помимо диффузного рассеяния, будет накладываться и дифракционное.



Условия дифракции электронных волн с длиной волны  $\lambda$  выполняются всякий раз, когда удовлетворяется уравнение Вульфа - Брэгга:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda.$$

Дифракция упруго рассеянных электронов с энергией порядка десятков и сотен  $\text{кэВ}$  используется для анализа 3-х мерной атомно-кристаллической структуры. В этом отношении метод дифракции быстрых электронов подобен методу дифракции рентгеновских лучей. Электронограммы (МДК) можно получить с каждого отдельного зерна металлического объекта. МДК позволяет найти межплоскостное расстояние  $d_{hkl}$  изучаемого объекта, провести фазовый анализ, определить индексы рефлексов и установить тип структуры.

Дифракционный контраст в изображении кристаллических объектов может быть амплитудным или интерференционным. Амплитудный контраст обусловлен тем, что разные кристаллиты (блоки) или разные области одного кристалла, например, в присутствии дислокации, находятся в разных отражающих положениях относительно падающего пучка электронов. В связи с этим амплитуды дифрагированных пучков слева и справа от дислокации будут разными. Схемы формирования изображений структуры кристаллического и аморфного веществ представлены на рис. 9.3.

Для получения изображения структуры вещества используют прямой или один из дифрагированных пучков. Интенсивность прямого пучка  $I_{np}$ , формирующего светлоспольное изображение, связана с величиной интенсивности дифрагированного пучка  $I_d$  соотношением

$$I_{np} = I_0 - I_d, \quad (4)$$

где  $I_0$  - интенсивность падающего на объект электронного пучка.

Таким образом, распределение яркости в электронно-микроскопическом изображении объекта в светлом поле, задается распределением интенсивности электронов, покидающих нижнюю поверхность объекта в направлении прямого пучка.

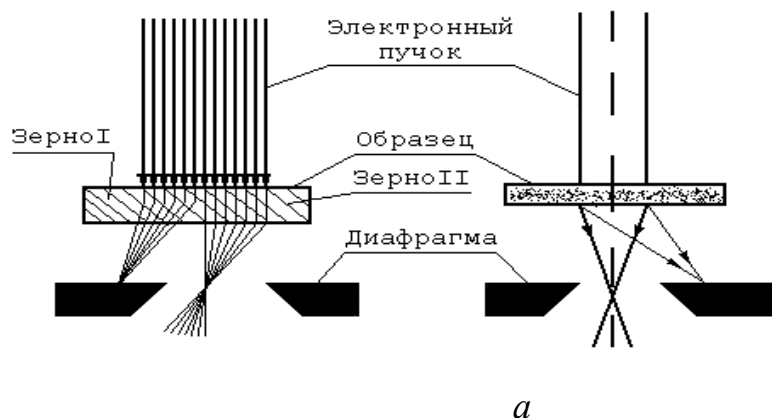


Рис.3 Схема формирования изображения в ЭМ:

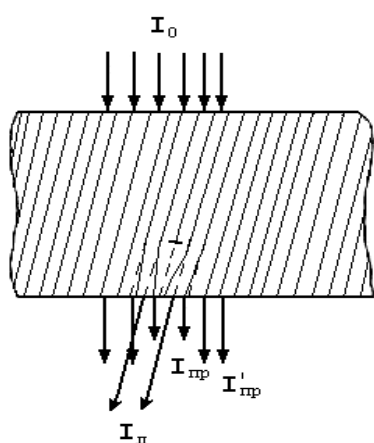
а - кристаллическое тело, б - аморфное тело

Распределение яркости изображения объекта в темном поле (темнопольное изображение) задается распределением числа электронов, покидающих

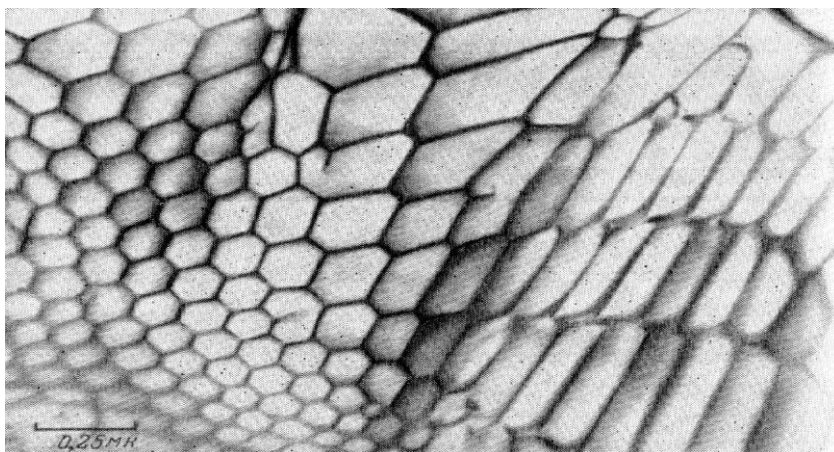
нижнюю поверхность объекта и распространяющихся в направлении выбранного дифрагированного пучка, т.е.

$$I_0 = I_0 - I_{np}. \quad (5)$$

При помощи апертурной диафрагмы, располагаемой за фокусом объективной линзы, производят переход от светлопольного (все дифрагированные лучи задерживаются диафрагмой) к темнопольному (диафрагмой выбирают один из дифрагированных лучей) изображению. Смещение апертурной диафрагмы достигается за счет наклона оптической оси электронного пучка при помощи отклоняющей оптической системы. Тот или иной режим работы имеет свои преимущества при решении конкретных задач.



а



б

Рис. 4 Схема образования контраста возле краевой дислокации (а) и сетка дислокаций, наблюдаемая под ЭМ в цинке (б)

На рис. 4 приведена схема возникновения контраста возле краевой дислокации и его наблюдение под ЭМ.

Через апертурную диафрагму проходит только прямой пучок интенсивностью  $I_{np}$  (в области линии дислокации) и  $I'_{np}$  (вдали от дислокации). Области решетки объекта, попавшие в отражающее положение, на экране будут более темными, т.к. энергия прошедшего пучка здесь понижена. Как видно, по обе стороны от дислокации существует некоторое различие в ориентировке семейства атомных плоскостей. Поэтому область кристалла с одной стороны от линии дислокации может оказаться в лучшем отражающем положении, чем с другой. В этом случае на экране в непосредственной близости к дислокации возникает темная полоска шириной несколько нанометров, копирующая форму дислокационной линии.

Наряду с темными линиями возле дислокаций можно наблюдать полосы, обусловленные интерференцией электронов, проходящих через кристаллическую фольгу переменной толщины (интерференционные полосы равной толщины). Такие полосы возникают при наличии границ зерен, двойников или дефектов упаковки. Наклоняя объект, можно менять положение

интерференционных полос. По этому признаку их отличают от полос, связанных с дислокационными линиями.

Переход от наблюдения микроскопической картины исследуемого объекта к микродифракционной картине осуществляется изменением режима работы проекционной системы микроскопа и полным открытием апертурной диафрагмы.

При прямых исследованиях важно не допускать неконтролируемого нагрева образца электронным пучком. С этой целью 2-х линзовый конденсор переводят в режим работы, позволяющий уменьшить размер освещаемого участка до 2 - 4 мкм. В этом случае максимальная температура освещенного участка металлической фольги не превышает 40-50 °С.

## **Объекты для электронно-микроскопических исследований**

Объекты для электронно-микроскопических исследований должны быть достаточно тонкими, чтобы свободно пропускать электронный пучок. В то же время они должны отражать строение массивных образцов. Поэтому при исследованиях металлических материалов используют объекты толщиной не выше  $\approx 150$  нм ( $1500 \text{ \AA}$ ), для органических объектов максимальная толщина составляет  $\approx 2000$  нм.

Известны два принципиально различных метода препарирования образцов для электронно-микроскопических исследований на "просвет".

1. Косвенный метод - *метод реплик* или слепков. 2. Прямой метод - *метод металлических фольг*.

Репликой называют прозрачные для электронов аморфные пленки, копирующие структуру объекта путем воспроизведения рельефа его поверхности. Этим методом исследуют структуру (рельеф) поверхности микрошлифов после травления, изломов и т.д. Во всех случаях реплика не должна обнаруживать собственной структуры. Реплики могут быть лаковые и углеродные.

Лаковые реплики позволяют выявить детали рельефа размером не менее 30-50 нм. На поверхность тщательно приготовленного и протравленного металлографического шлифа наносят каплю 1%-ного раствора коллодия в амилацетате. Шлиф ставят в вертикальное положение так, чтобы лак покрыл всю поверхность, а его излишки стекли. После высыхания лака (через 15-20 мин) наносят второй, более толстый слой 20%-ного водного раствора желатины в теплой воде. Высушенную двухслойную пленку аккуратно снимают с поверхности шлифа пинцетом.

Для усиления контраста реплику (со стороны лаковой пленки) "оттеняют" на вакуумном посту типа ВУП-2К напылением на нее под углом 20-45° атомов тяжелых металлов (хром, платина, золото, серебро и др.), обладающих большой рассеивающей способностью электронов. Навеска распыляемого металла помещается в платиновый тигель-испаритель, который разогревается пропусканием через него тока. Предметная сетка с репликой располагается на расстоянии 5-10 см от испарителя. В вакууме 1-2 МПа при температуре возгонки навеска металла испаряется и затем конденсируется на реплике.

При косом расположении реплики на ней образуются "тени" от выступающих деталей рельефа (рис. 5), которые усиливают контраст изображения. Толщина конденсированной металлической пленки зависит от ориентации каждой элементарной площадки рельефа реплики к потоку атомов. После оттенения реплики, желатин растворяют в горячей дистиллированной воде, а лаковые пленки (несущие изображение структуры поверхности шлифа) промывают несколько раз и вылавливают из воды на предметную сетку. После просушки реплики готовы к исследованию на электронном микроскопе.

Углеродные реплики обладают значительно большим разрешением. Их получают распылением угольных электродов в вольтовой дуге в вакууме. Они являются пленками однородной толщины и позволяют разрешать детали рельефа до 5 нм.

После полировки (рис. 6) и травления на поверхности образца создается рельеф, отражающий распределение в структуре материала гетерофазных частиц фаз. Затем на поверхность образца распылением наносится

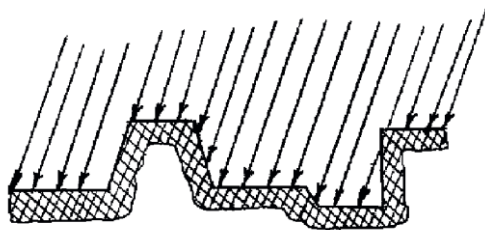


Рис. 5 Образование "теней" при косом расположении реплики

тонкий слой атомарного углерода. Для повышения механической прочности углеродную пленку покрывают тонким слоем желатины. На конечном этапе углеродную реплику отделяют от поверхности образца механическим, химическим или электролитическим способами (травлением металлической основы).

Условия фазового анализа в случае использования реплик лучше, чем при работе с металлическими фольгами, т.к. материал реплики не имеет кристаллической структуры и незначительно рассеивает электроны.

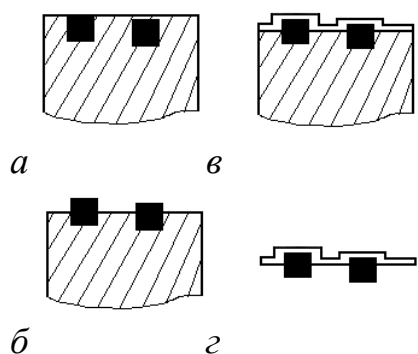


Рис. 6 Последовательность операций приготовления углеродной реплики (г):

*a* – после полировки и *б* – травления микрошлифа, *в* – после напыления слоя атомарного углерода

Прямой метод исследования в электронной микроскопии, несмотря на значительные трудности приготовления тонких металлических фольг, позволяет получать информацию о кристаллической структуре металла: наблюдать и определять фазовый состав и кристаллографическую ориентировку фаз, дислокации и их распределение, высоко- и мало угловые границы, дефекты упаковки, двойники, кластеры, лакуны, другие нарушения, оценивать их структурные параметры.

Вся процедура приготовления металлических фольг требует от исследователя огромного терпения, изобретательности и аккуратности и часто граничит с искусством. Следует помнить, что воздействие, связанное с препарированием образца, может привести к существенным изменениям структуры фольги, и тогда она не будет отображать микроструктуру массивного образца.

Очевидно, чем ниже подвижность дислокаций в решетке при приготовлении фольги, тем достовернее будет получаемая информация о дефектной структуре массивного образца. Поэтому материалы с сильно растянутыми дислокациями, низкой энергией и большой шириной дефектов упаковки, дают более достоверную информацию о параметрах тонкой структуры.

Образцы толщиной 0,1 мм утоняют с помощью химического или электрического полирования до толщины  $\approx 150$  нм. В процессе утонения фольги недопустимы деформация, разогрев, перераспределение микроискажений по объему образца и т.д. Полировка должна давать абсолютно гладкую поверхность. Незначительные следы травления и окисления могут полностью исказить реальную структуру металла. В связи с преимущественным растворением металла по краям фольги периметр образца покрывают защитным слоем лака, применяют специальные зажимы и оправки таким образом, чтобы в первую очередь растворялась центральная часть образца. На окончание процесса полировки указывает появление небольших отверстий в центральной части образца.

## Получение и анализ микродифракционной картины (МДК)

Анализ электронограмм проводят с целью:

- установления кристаллической структуры объекта или идентификации фазы;
- определения кристаллографической ориентировки решетки объекта и индексов оси зоны, параллельной направлению пучка;
- нахождения ориентационного соотношения решеток включений и матрицы;
- выявления кристаллографических характеристик элементов микроструктуры (индексов плоскостей и направлений).

Дифракцию электронов целесообразно использовать для определения структуры высокодисперсных фаз, на рентгенограммах которых линии размываются настолько, что их невозможно измерить.

Электронограмму или микродифракционную картину (МДК) получают при прохождении электронного пучка через объект (тонкую фольгу, съемка на

"просвет") или при его падении на плоскость образца под малым углом (съемка "на отражение" в электронографе). В последнем случае используется массивный образец. На рисунке 7 показана схема образования дифракционного максимума  $D$  на экране микроскопа или электронографа.

При "отражении" атомной плоскостью образца электронные волны дают дифракционный максимум на флюоресцирующем экране (точка  $D$ ). Из геометрического рассмотрения следует:

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{R}{L}, \quad (9.6)$$

где  $R$  - расстояние от центрального пятна до дифракционного максимума,  $L$  - расстояние от объекта до экрана.

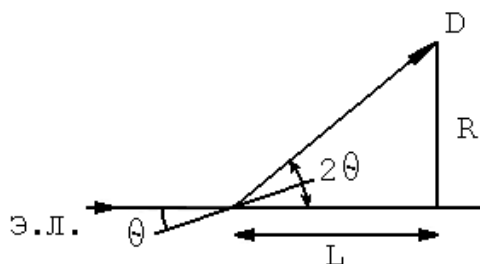


Рис. 7 Схема образования дифракционного максимума  $D$  на экране ЭМ или электронографа:

э.п. – электронный пучок,  $L$  – расстояние от объекта до экрана

С учетом уравнения Вульфа-Брэггов имеем:

$$\frac{R}{L} \cdot 2d \cdot \sin \theta = n\lambda \cdot \operatorname{tg} 2\theta, \quad \frac{d}{n} = \frac{L\lambda}{R} \cdot \frac{\operatorname{tg} 2\theta}{2 \sin \theta}. \quad (7)$$

Учитывая малость угла  $\theta$ ,  $\operatorname{tg} 2\theta \cong \sin \theta$  получаем:

$$\frac{d}{n} = \frac{L\lambda}{R} \quad \text{или} \quad d_{HKL} = \frac{L\lambda}{R_{HKL}}. \quad (8)$$

Т.к.  $\operatorname{tg} 2\theta$  с ростом угла  $\theta$  растет быстрее  $\sin \theta$ , то полученные значения  $d/n$  по формуле (9.8) будут несколько занижены. Величину  $(L\lambda)$  называют постоянной прибора. Ее определяют экспериментально по дифракционной картине (измерением расстояния от центра экрана до дифракционного рефлекса  $HKL$  -  $R_{HKL}$ ) эталонного вещества (например,  $\text{MgO}$ ) и известным  $d_{HKL}$  при заданных  $U_A$  и  $L$ .

Точечная электронограмма в ряде случаев может заменить рентгенограмму. Однако погрешность в определении межплоскостных расстояний здесь будет достаточно велика. Обычно она составляет 0,3-0,5%. Это обусловлено малостью углов дифракции ( $\theta < 3^\circ$ ) и соответственно большой ошибкой  $\Delta d/d$ .

На рис. 9.8 приведена схема образования дифракционного максимума в представлении обратной решетки (О.Р.). Центральное пятно -  $[[000]]'$  и узел  $HKL'$  с радиус-вектором  $r_{HKL}'$  обратной решетки, на экране представляют собой увеличенное ЭМ изображение узлов О.Р.:  $[[000]]$  и  $HKL^*$  - с радиус-вектором  $r_{[HKL]}^*$ . Сфера Эвальда проходит через узлы О.Р.  $[[000]]$  и  $HKL^*$  и на этом ограниченном участке может рассматриваться как плоскость, ввиду малости

длины волны  $\lambda$  и большого значения ее обратной величины -  $1/\lambda$ . Из подобия треугольников на рис. 9.8 следует

$$2\theta \cong \frac{r_{HKL}^*}{\frac{1}{\lambda}} = \frac{R_{HKL}}{L} = \frac{\frac{1}{d_{HKL}}}{\frac{1}{\lambda}}, \quad (9)$$

или

$$L\lambda = R_{HKL} \cdot d_{HKL}, \quad (10)$$

где  $L\lambda$  - постоянная ЭМ.

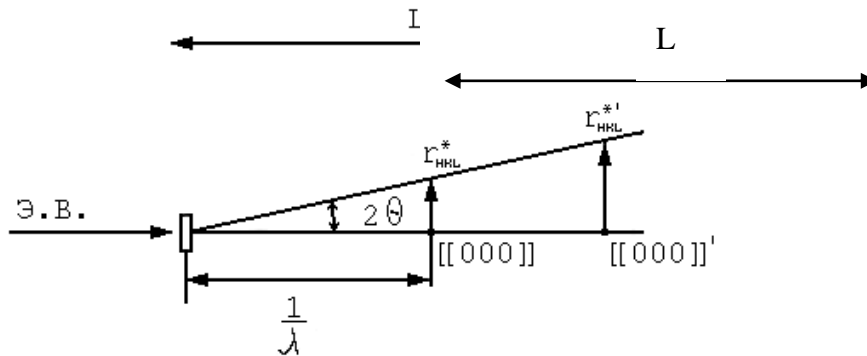


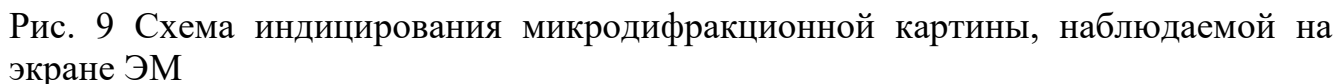
Рис. 8 Схема образования дифракционного максимума в представлении обратной решетки

Для нахождения кристаллографических характеристик объекта необходимо индицировать МДК. Точечную электронограмму можно рассматривать как практически неискаженную проекцию плоскости сечения обратной решетки на плоскость экрана или фотопластинки.

Отражающие плоскости  $(H_i K_i L_i)$  обратной решетки принадлежат кристаллографической зоне, индексы  $uvw$  оси которой определяются известным уравнением зональности

$$H_i u + K_i v + L_i w = 0. \quad (11)$$

Для индицирования всех рефлексов на экране ЭМ достаточно задать два произвольных направления на электронограмме (рис. 9.9). Индексы рефлексов вдоль этих направлений будут изменяться как:  $HKL$ ,  $2(HKL)$ ,  $3(HKL)$  и т.д. Пользуясь индексами этих узловых прямых, как координатными осями, устанавливают индексы любого узла ОР. Следует помнить, что в плоскости обратной решетки располагаются узлы, индексы которых содержат только две независимые переменные.



Для известного вещества возможные индексы всех рефлексов можно определить из соотношения:

Значения индексов  $HKL$  подбирают так, чтобы они удовлетворяли известным правилам погасания рефлексов. Для неизвестного вещества индексы  $H_iK_iL_i$  узлов ОР на направлениях, выбранных в качестве координатных, находят по формуле:

где  $\gamma$  - угол между координатными направлениями. Меняя знаки у индексов и их последовательность, добиваются, чтобы измеренный по электронограмме угол  $\gamma$  соответствовал расчетному значению (рис. 9).

Ось кристаллографической зоны определяют из соотношения

где  $H_1K_1L_1$  и  $H_2K_2L_2$  - индексы рефлексов, не лежащих на одной прямой.

При изменении увеличения электронного микроскопа наблюдаемое изображение поворачивается на некоторый угол относительно МДК. Поворот обусловлен изменением траектории движения электронов при изменении напряженности поля электромагнитных линз. Чтобы совместить изображение с МДК, необходимо при съемке фотопластинку развернуть относительно МДК в обратном направлении на тот же угол. Угол поворота находят по градуировочной кривой, предварительно построенной для различных увеличений.

По электронограмме легко определить симметрию фазы. Так для кубической решетки

$$d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}.$$



Если, например, фаза имеет ГЦК решетку, то отношение значений  $R_{hkl}$ , с учетом структурного фактора, должно быть следующим:

$$R_{111} : R_{200} : R_{220} : R_{311} : R_{222} : R_{400} : R_{331} : R_{420} : \dots = \\ \sqrt{3} : \sqrt{4} : \sqrt{8} : \sqrt{11} : \sqrt{12} : \sqrt{16} : \sqrt{19} : \sqrt{20} : \dots$$

### 3. Объекты исследования, оборудование, инструменты

Электронный микроскоп ЭМВ - 100Л, растровый микроскоп РЭМ200, оборудование для изготовления образцов

### 4. Задание на работу

1. Ознакомиться с устройством растрового и просвечивающего микроскопов. После приготовления образцов по руководством преподавателя выполнить исследования тонкой структуры исследуемых материалов

### 5. Порядок выполнения работы

1. Ознакомиться с устройством и работой электронного микроскопа типа ЭМВ-100Л и вакуумного поста ВУП-2К.

2. Подготовить и протравить микрошлиф заданной марки стали, изучить его структуру под оптическим микроскопом.

3. Сделать реплику со шлифа и оттенить ее металлом.

4. Получить изображение с реплики в электронном микроскопе и сравнить его с картиной, наблюдаемой в оптическом микроскопе.

5. Усвоить методику приготовления металлических фольг.

6. Исследовать металлические фольги под ЭМ.

7. Сравнить дислокационные структуры деформированного и недеформированного металла.

8. Получить МДК с выбранных участков образца. Сравнить светлорольное и темнорольное изображения.

9. Расшифровать заданную МДК, Определить ось зоны, плоскость фольги, индексы рефлексов. Найти межплоскостные расстояния при известном значении постоянной ЭМ.

### 6. Содержание отчета

1. **Теория вопроса.** Описать:

- устройство ЭМ;
- факторы, влияющие на разрешающую способность ЭМ;
- формирование изображения и МДК.

2. **Техника эксперимента.** Указать технические характеристики ЭМ типа ЭМВ - 100Л. Оценить постоянную прибора. Указать режим работы микроскопа, увеличение и описать порядок приготовления объектов для исследования.

3. **Полученные результаты.** Сопоставить наблюдаемые изображения структуры с микрошлифа и реплики под оптическим и электронным микроскопами. Привести расчет МДК.

4. **Основные выводы.** Сделать выводы о наблюдаемых изображениях микроструктуры под оптическим и электронным микроскопами (при разных увеличениях). Дать заключение об анализе МДК: указать ось зоны, плоскость фольги, индексы рефлексов. Указать межплоскостные расстояния, тип кристаллической решетки и вид дислокационной структуры деформированного и литого объектов.

## 7. Контрольные вопросы

1. Объясните природу взаимодействия разных видов излучения с кристаллическим веществом.
2. Как соотносятся значения функций атомного рассеяния разных видов излучений?
3. Запишите зависимость длины волны электронных лучей от разности потенциалов в ПЭМ.
4. Зарисуйте схему формирования дифракционного максимума на экране ПЭМ.
5. Как установить постоянную ЭМ? Как определить межплоскостное расстояние по электронограмме?
6. Укажите максимально возможный угол дифракции электронов? Какова ошибка контроля межплоскостного расстояния и параметра решетки по электронограмме?
7. Приведите схему формирования дифракционного максимума в представлении обратной решетки.
8. Укажите порядок индирования микродифракционных картин.
9. Как изменяются индексы рефлексов вдоль направлений в плоскости МДК?
10. Как установить тип решетки вещества по данным МДК?

## 8. Библиографический список

1. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. -М.: МИСИС, 1994. 328 с.
2. Уманский Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников. -М.: Металлургия, 1969. 496 с.
3. Троицкий И.В. Рентгенография и электронная микроскопия. -Тула: ТулГУ, 2003. 200 с.

4. Троицкий И.В., Гончаров С.С. Физические методы контроля. –Тула: ТулГУ, 1996. 84 с.
5. Бокий Г. Б. , Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. - М.: МГУ, 1964. 412 с.
6. Рентгенография в физическом металловедении/Под ред. Я.С. Уманского. -М.: Metallurgia, 1961, 338 с.
7. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Metallurgia, 1973, 584 с.
8. Томас Г. Электронная микроскопия металлов. М.: ИЛ, 1983, 351 с.
9. Эндрюс К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация. М.: Мир, 1971, 256 с.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10**

### **Микрорентгеноспектральный анализ**

Цель работы:

1. изучить устройство и работу приборов для микрорентгеноспектрального анализа;
2. познакомиться с методами съемки, приготовлением образцов для исследования, обработкой результатов;
3. Определение количественного элементного состава исследуемого образца методом рентгеновского микроанализа

### 2. Теоретические сведения

Контроль химического состава материала в микрообъемах является важной дополнительной компонентой исследования его кристаллической структуры и фазового состава. Проведение такого анализа необходимо при изучении диффузионных процессов по объему границ зерен, определении коэффициентов диффузии, контроле распределения химических элементов по объему кристаллитов и поверхности микрошлифа в заданном направлении, при построении диаграмм состояния, определении химического состава сплавов, руд, шлаков, минералов, неорганических соединений и др.

Методы рентгеноспектрального анализа применимы, если порядковые номера контролируемых элементов  $Z > 12$ .

В методе рентгеноспектрального анализа возбуждение атомов микрообъекта проводят электронным зондом – узким пучком (диаметр  $\approx 0,5\text{-}2\text{ мкм}$ ) электронов. Флюоресцентный метод рентгеноспектрального анализа основан на возбуждении атомов отражающего объема исследуемого вещества

(поверхностный слой толщиной  $\approx 1-10$  мкм) рентгеновским пучком жесткого излучения рентгеновской трубки.

Анализ спектров возникающего при этом характеристического рентгеновского излучения позволяет установить усредненные данные его химического состава в микрообъекте.

Микроанализатор объединяет два устройства: первое служит для получения узкого пучка электронов и фокусирования его на исследуемую часть объекта; второе обеспечивает наблюдение исследуемой "точки" (области) на микрообъекте, разложение возбужденного в объекте рентгеновского характеристического излучения в спектр по длинам волн и анализ его интенсивности.

**Табл**

**Основные технические характеристики  
микроанализатора типа MAP-2**

Параметр	Единица измерения	Значение параметра
Локальность анализа (диаметр исследуемой площади)	мкм	не ниже 2
Средняя чувствительность анализа	%	0,1
Средняя ошибка анализа	%	5
Ускоряющее напряжение на аноде	кВ	10-50
Потребляемая мощность	кВА	2,5
Ошибка записи на самописце	%	$\pm 6$
Масса установки	кг	1800
Диапазон определения содержания элементов	Порядковый номер элемента	12 (магний) -92 (уран)

На рис.1 представлена оптическая схема, а в табл. – основные технические характеристики микроанализатора типа MAP – 2.

Источником электронов служит катод - вольфрамовая спираль (электронная пушка - 1), нагреваемая электрическим током. Электроны ускоряются в электрическом поле "катод-анод". Исследуемый металлографический шлиф (5) сплава устанавливают в камеру прибора – "разборную рентгеновскую трубку", в которой образец служит анодом. Электроны и длинноволновое рентгеновское излучение хорошо поглощаются молекулами воздуха, поэтому в колонке прибора поддерживается вакуум порядка  $10^{-2}$  Па. Плоскость анализируемого образца обычно наклонена к электронному пучку.

На выбранную под оптическим микроскопом (8) "точку" шлифа направляется сфокусированный электронной конденсорной линзой (2) узкий электронный пучок (3). Окуляр оптического микроскопа снабжен объект-микрометром для отсчета перемещения фиксированной "точки" объекта. Наблюдение за формой и размерами пучка ведут по его флюоресценции на кристалле флюорита ( $CaF_2$ ), помещаемого на место образца.

В результате электронной бомбардировки в микрообъеме (около  $10 \text{ мкм}^3$ ) возбуждается характеристическое рентгеновское излучение, которое через специальные окна попадает в спектрометры (6). В спектрометрах происходит разделение лучей по длинам волн при помощи кристалла – анализатора (кварц, слюда) с изогнутой гранью, устанавливаемого под углом дифракции -  $\theta_\lambda$  (согласно условию Вульфа-Брэгга), соответствующим длине волны определяемого элемента. Далее рентгеновское излучение попадает на счетчик Гейгера-Мюллера и регистрирующее устройство спектрометра. По наличию и интенсивности рентгеновских линий разной  $\lambda$  устанавливают качественный и количественный химический состав элементов, присутствующих в микрообъеме наблюдаемой "точки" шлифа.

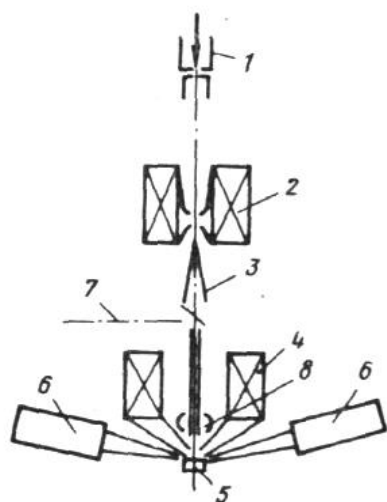


Рис.1. Оптическая схема рентгеновского микроанализатора типа МАР:

1 – электронная пушка; 2 – электронная конденсорная линза; 3 – пучок электронов; 4 – объективная линза; 5 – образец; 6 – спектрометры; 7 – источник света оптического микроскопа; 8 – объектив микроскопа

Кроме анализа состава "в точке" можно определить распределение элементов по выбранному на шлифе направлению. В этой случае спектрометр устанавливается в положение, соответствующее регистрации линии данного элемента, а образец перемещается под электронным пучком. Изменения концентрации анализируемого элемента вызывают пропорциональные изменения интенсивности линии.

Проводя непрерывную запись интенсивности линии, получают кривую распределения данного элемента по определенным направлениям на шлифе.

Сделав анализ распределения других элементов сплава в тех же направлениях, можно получить полную картину "химической топографии" шлифа. Параллельное микроскопическое исследование рассматриваемого участка шлифа позволяет связать характер распределения элементов с микроструктурой сплава.

Задача определения элементного состава в микрообъемах может быть решена с применением сканирующего электронного микроскопа

## **Определение количественного элементного состава исследуемого образца методом рентгеновского микроанализа в сканирующем электронном микроскопе.**

*Практические рекомендации по определению количественного состава материалов методом рентгеновского микроанализа в СЭМ.*

Детектирование характеристического рентгеновского излучения позволяет проводить как качественный анализ, измеряя энергии линий характеристического излучения, так и количественный анализ, измеряя относительную интенсивность линий. При этом переход от качественного анализа к количественному не всегда прост по ряду причин. К числу таких причин относятся в частности наличие тормозного излучения, эффект флуоресценции, ошибки измерения интенсивности, связанные с влиянием морфологии поверхности образца на возбуждение и поглощение рентгеновского излучения. В первом приближении интенсивности характеристических линий считаются пропорциональными концентрации химических элементов, и для определения концентрации используется отношение интенсивностей линий измеренных на исследуемом образце к интенсивностям линий измеренных на стандарте с известной концентрацией элементов. Для учета эффектов поглощения, флуоресценции и влияния состава на генерацию рентгеновского излучения проводится коррекция методом ZAF. Здесь Z – означает эффекты, связанные с изменением среднего атомного номера, A – поглощение (adsorbtion), а F – флуоресценцию. Способы расчета этих поправок могут варьироваться, однако необходимо отметить, что, как правило, при расчете используется модель плоского однородного образца. Таким образом, для получения максимальной точности количественного рентгеновского микроанализа, необходимо использовать полированный образец, неоднородности распределения элементов в котором, имеют масштаб существенно больше объема генерации рентгеновского излучения.

### **Задание**

1. Получите у преподавателя образец с полированной поверхностью

2. Установите в камеру электронного микроскопа образец с полированной поверхностью. Включите ускоряющее напряжение. Отъюстируйте электронно-оптическую систему микроскопа. Добейтесь наиболее резкого и сфокусированного изображения поверхности.
3. Выберите оптимальные значения тока электронного пучка и ускоряющего напряжения и запишите спектр рентгеновского излучения, испускаемого образцом.
4. Используя соответствующее программное обеспечения, определите количественный состав образца.

**Отчет** должен содержать:

- 1) Схему регистрации рентгеновского излучения в СЭМ
- 2) Спектры рентгеновского излучения
- 3) Интерпретацию всех наблюдаемых в спектре линий и элементный состав образцов
- 4) Количественный состав образцов
- 5) Выводы

#### Библиографический список

1. Рентгенографический и электронно-оптический анализ: Учеб. пособие для вузов / С.С.Горелик, Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. — 4-е изд., перераб. и доп. — М.: МИСИС, 2002. — 358с. — ISBN 5-87623-096-0: 179.10 (6 экз.)
- 2.. Уманский Я.С. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. — М.: МИСИС, 2002
3. Троицкий И.В. Рентгенография и электронная микроскопия. —Тула: ТулГУ, 2003. 200 с.
4. Троицкий И.В., Гончаров С.С. Физические методы контроля. —Тула: ТулГУ, 1996. 84 с.