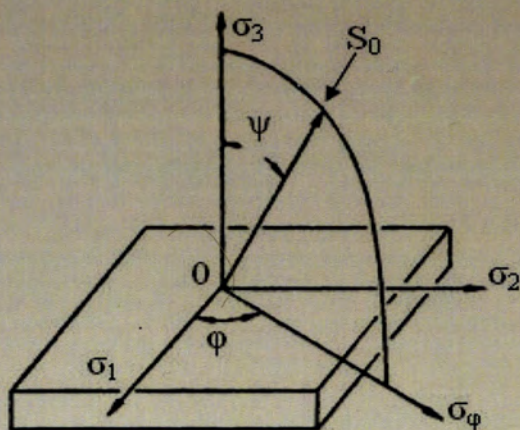




Tempus

П. І. Лобода, О. П. Карасевська, І. Ю. Троснікова

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ МАТЕРІАЛІВ У ДИСПЕРСНОМУ СТАНІ



НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

П. І. Лобода, О. П. Карасевська, І. Ю. Троснікова

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ МАТЕРІАЛІВ У ДИСПЕРСНОМУ СТАНІ

*Затверджено Вченою радою
Національного технічного університету України
«КПІ імені Ігоря Сікорського» як навчальний посібник
для студентів вищих навчальних закладів, які навчаються
за напрямом «Матеріалознавство»*

Видавництво
«Центр учбової літератури»
Київ – 2021

УДК 539.26:620.2(075.8)

ББК 22.36/37я73

Л 68

*Гриф надано Вченою радою
Національного технічного університету України
«КПІ імені Ігоря Сікорського»
Міністерства освіти і науки України
(протокол №1 від 16 січня 2017 р)*

Рецензенти:

В. Б. Молодкін, доктор фізико-математичних наук, член-кореспондент НАН України, професор ФТННЦ НАН України;

В. А. Татаренко, доктор фізико-математичних наук, професор, заступник директора з наукової роботи Інституту металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України, завідувач відділу «Теорії твердого тіла».

Л 68 **Лобода П. І.** Рентгеноструктурний аналіз матеріалів у дисперсному стані [текст] : навч. посіб. / П. І. Лобода, О. П. Карасевська, І. Ю. Троснікова. – Київ. : Центр учбової літератури, 2021. – 140 с.

ISBN 978-617-673-528-1

Навчальний посібник присвячено опису основ традиційних і сучасних методів рентгеноструктурного аналізу в матеріалознавстві. Метою авторів було поєднання в навчальному посібнику розумної фундаментальності і практичних методів вирішення конкретних науково-дослідних та інженерно-технічних матеріалознавчих задач. У міру можливості автори намагалися показати ясність і очевидність фізичних явищ, які лежать в основі рентгеноструктурних методів.

Навчальний посібник розроблено для студентів спеціальностей: «Матеріалознавство порошкових композитів і покриттів», «Нанотехнології і комп'ютерний дизайн матеріалів» та «Порошкова металургія», які бажають освоїти сучасні методи рентгеноструктурного аналізу, вивчити основи взаємодії рентгенівського випромінювання з речовиною і отримати повне уявлення як про можливості рентгеноструктурного аналізу, так і про методи обчислення X-гау програм повнопрофільного аналізу методом Рітвельда. Посібник може бути корисним викладачам при розробці курсів лекцій для спеціалістів та магістрантів кафедр матеріалознавства і фізики.

УДК 539.26:620.2(075.8)

ББК 22.36/37я73

ISBN 978-617-673-528-1

© П. І. Лобода, О. П. Карасевська, І. Ю. Троснікова, 2021.
© Видавництво «Центр учбової літератури», 2021.

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	7
ВСТУП	9
Розділ 1. Введення в рентгеноструктурний аналіз. Теорія та техніка	11
рентгеноструктурного аналізу. Закон Вульфа-Брегга	
1.1 Взаємодія рентгенівського випромінювання із речовиною	11
1.1.1 Перші дослідження дифракції рентгенівського	12
випромінювання	
1.1.2 Характеристика рентгенівського випромінювання	13
1.1.3 Механізми взаємодії між рентгенівським	14
випромінюванням і речовиною	
1.2 Техніка для рентгеноструктурного аналізу	15
1.2.1 Рентгенівські трубки. Вибір випромінювання,	15
монохроматори та фільтри	
1.2.2 Рентгенівські апарати і камери	17
1.2.3 Рентгенівські дифрактометри	20
1.2.4 Закон Вульфа – Брегга	22
1.2.5 Вибір режимів зйомки. Вимоги до зразка	23
1.3 Отримання рентгенівських відбитків	24
1.3.1 Кристалічна будова металів	24
1.3.2 Перші дослідження взаємодії рентгенівського	26
випромінювання з речовиною	
1.3.3 Інтегральна інтенсивність рентгенівського відбитка в	27
ідеальному випадку	
1.3.4 Закономірні згасання рефлексів на рентгенограмах	28
Контрольні запитання	29
Розділ 2. Рентгенофазовий аналіз. визначення кристалічної ґратки	30
речовини за даними міжплощинних відстаней	
2.1 Отримання рентгенограми від полікристалу	30

2.2 Визначення індексів відбитків на дифрактограмі полікристалу із кубічною ґраткою	34
2.3 Закономірності розташування відбитків на дифрактограмі полікристалу із різною симетрією кристалічної ґратки	35
Контрольні запитання	38
Розділ 3. Поглинання рентгенівського випромінювання та визначення товщини покриття	39
3.1 Визначення товщини покриття за послабленням рентгенівських променів, дифрагованих матеріалом підкладки	39
3.2 Фазовий аналіз багатошарових покриттів	41
Контрольні запитання	44
Розділ 4. Рентгенівський фазовий аналіз речовини: якісні та кількісні методи	45
4.1 Вибір умов проведення рентгенофазового аналізу	45
4.1.1 Походження похибок в рентгенофазовому аналізі	46
4.2 Методи кількісного рентгенофазового аналізу	47
4.3 Метод відносної інтенсивності відбитків (RIR)	50
4.4 Основні поняття повнопрофільного рентгенофазового аналізу за Рітвельдом	51
4.5 Методи якісного рентгенофазового аналізу	53
Контрольні запитання	53
Розділ 5. Напруження в матеріалі. Визначення макронапружень	55
5.1 Залишкові напруження і їх класифікація	55
5.2 Нерентгенівські методи вимірювання залишкових напружень	58
5.3 Принципи рентгенівського методу вимірювання залишкового макронапруження	59
5.4 Напруження, що обумовлені навантаженням різної природи	60
5.5 Розрахунок макронапруження методом « $\sin^2\psi$ »	64
5.6 Порядок виконання роботи по визначенню макронапруження	67

Контрольні запитання	68
Розділ 6. Мікронапруження та розмір ОКР, розділення їх вкладів в розподіл інтенсивності на рентгенограмі	69
6.1 Залишкові мікронапруження та причини їх виникнення	69
6.2 Вплив мікронапружень на розподіл інтенсивності відбитків на рентгенограмі	70
6.3 Залежність ширини відбитків від розміру ОКР	72
6.3.1 Метод, заснований на підрахунку числа відбитків на інтерференційному колі	72
6.3.2 Розрахунок розміру ОКР	73
6.4 Розширення відбитків на дифрактограмі від мікронапруження і ОКР	76
6.4.1 Ширина експериментальної лінії на дифрактограмі	77
6.4.2 Основні прийоми розділення вкладів ОКР і мікронапруження в розширення відбитків на дифрактограмі	80
Контрольні запитання	82
Розділ 7. Кристалографічні текстури та методи їх дослідження	84
7.1 Утворення кристалографічних текстур	84
7.2 Класифікація текстур	85
7.3 Вплив текстури на розподіл інтенсивності на дифрактограмі	90
7.3.1 Побудова площинних проєкцій кристалу	90
7.3.2 Прямі полюсні фігури при різних видах навантаження на матеріал	93
7.4 Прямі і обернені полюсні фігури	94
7.4.1 Вплив текстури на розподіл інтенсивності на дифрактограмі	95
7.4.2 Принципи побудови ОПФ	96
7.4.3 Дифрактометричний метод дослідження текстури	98

7.5 Приклади текстур в дифрактометричному виконанні	99
Контрольні запитання	100
Розділ 8. Рентгеноструктурний аналіз монокристалів	101
8.1 Рівняння Вульфа-Брегга і сфера Евальда	101
8.2 Форма вузлів оберненої ґратки і дефекти кристалічної структури	103
8.3 Порядок проведення рентгенографічного дослідження монокристалів	106
8.4 Обчислення щільності дислокацій за розширенням вузла оберненої ґратки	110
Контрольні запитання	114
Розділ 9. Рентгенографія спрямовано закристалізованих багатофазних композитів	116
9.1 Композиційні матеріали та рентгеноструктурні методи їх дослідження	116
9.2 Рентгенівські методи контролю властивостей армованих композиційних матеріалів на різних етапах технологічного процесу	120
Контрольні запитання	123
Розділ 10. Практичні роботи по рентгеноструктурному аналізу за дифрактограмами	124
10.1 Фазовий аналіз	124
10.2 Оцінка ОКР та макро- і мікронапружень	129
10.3 Аналіз текстурного стану	134
10.4 Дослідження монокристалів	135
Список використаної літератури	137

ПЕРЕДМОВА

Властивості твердих тіл визначаються їх хімічним складом і залежать від характеру міжатомних зв'язків, типу кристалічної структури та ступеня кристалічної досконалості, а також від фазового складу. У зв'язку з цим однією з найважливіших задач дослідників, що створюють матеріали з новими функціональними властивостями з використанням традиційних і нових сучасних технологічних методів, є дослідження структурно-фазових станів. Одним з основних структурних методів вивчення твердих тіл є рентгеноструктурний аналіз (рентгенівська дифрактометрія, рентгенографія). Цей метод має ряд переваг в порівнянні з іншими дифракційними методами (дифракція нейтронів, електронів, гамма-квантів), а також містить деякі принципові недоліки, що впливають з природи взаємодії рентгенівського випромінювання з речовиною. До цього слід додати, що результати експериментальних досліджень, отримані за допомогою рентгенівської дифрактометрії, знаходяться в тісному зв'язку як з взаємодією рентгенівських променів з атомами і молекулами речовин, так і з їх розташуванням в просторі.

Необхідність написання даного навчального посібника викликана тим, що в даний час при дослідженні матеріалів знайшли широке застосування спеціальні методи прикладного рентгеноструктурного аналізу. Метою навчального посібника було показати сучасні тенденції в рентгеноструктурному аналізі. Виділимо основні:

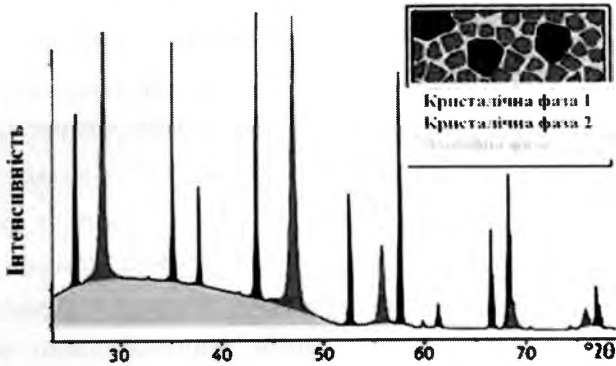
1. Широке поширення нового покоління дифрактометрів, за допомогою яких надається можливість швидкого отримання якісних дифрактограм.
2. Розвиток потужних програмних продуктів, що дозволяють ідентифікувати структурний стан речовини на основі порівняння модельних та експериментальних структурних властивостей речовини.
3. Застосування в кількісній ідентифікації речовин великої бази даних, які є доступними широкому колу дослідників і наукових центрів.

Перераховані тенденції в істотній мірі враховувалися при написанні данного посібника по рентгеноструктурному аналізу. При цьому використовувалися науково-методичні дані відомих підручників, авторами яких є М.А. Блохін, Б.Я. Пінес, А. Гинье, А.І. Китайгородский, А.І. Миркин, Я.С. Уманський, А.А. Кацнельсон, В.І. Іверонова, Г.Н. Горелик, А.А. Русаков та ін. Метою авторів цього посібника було донести до студента, магістранта, аспіранта, наукового співробітника фундаментальні основи рентгеноструктурного аналізу і звернути увагу на ті зміни, які відбуваються в зв'язку з перерахованими вище тенденціями.

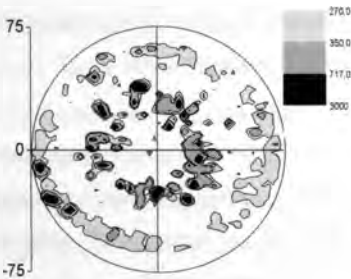
Навчальний посібник "Рентгеноструктурний аналіз матеріалів у дисперсному стані" підготовлений до друку в межах і завдяки дії міжнародному проекту "Modernization of two cycles (MA, BA) of competence-based curricula in material engineering according to the best experience of Bologna process" (MMATENG) ("Модернізація навчальних планів дворівневої програми підготовки (бакалаври/магістри) з інженерного матеріалознавства на основі компетентного підходу до найкращого досвіду впровадження положень Болонського процесу") європейської освітньої програми TEMPUS, у якому прийняла участь кафедра високотемпературних матеріалів та порошкової металургії інженерно-фізичного факультету Національного Технічного Університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського».

ВСТУП

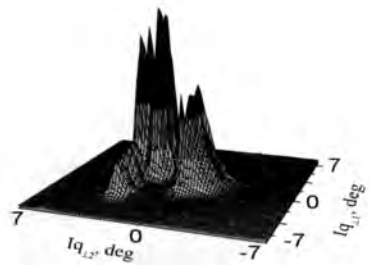
Мета курсу – навчити аналізувати фазовий склад та структурний стан речовини по рентгенограмі



а



б



в

« θ - 2θ » рентгенограма (а), полюсна фігура {200} після волочіння полікристалу Мо (б), просторовий розподіл інтенсивності ($I_{q_{11}}$, $I_{q_{12}}$) поблизу вузла оберненої ґратки (111) в деформованому монокристалі Ni (в)

Рентгенограма це «відбиток пальців» речовин. Найчастіше, речовина це багатофазна система і на рентгенограмі в цьому випадку будуть присутні відбитки від кожної фази. Ці відбитки відображають всі особливості

фазового складу речовини: їх об'єм, розмір, орієнтацію, а також вид і розподіл структурних дефектів в цій багатофазній системі.

Інформація, що отримується за рентгенограмою базується на вивченні положення (кут відбиття « θ »), інтенсивності (« I »), розширення (напівширина FWHM, інтегральна ширина B) та їх просторового розподілу для різних відбитків $\{hkl\}$.

Для проведення рентгеноструктурного аналізу речовини студент повинен:

знати:

основні поняття та фізичну суть методу рентгеноструктурного аналізу; принципи роботи обладнання для рентгеноструктурного аналізу: трубок, камер, апаратів, дифрактометрів; методи рентгенофазового аналізу в дифрактометричному та фотографічному варіантах; етапи визначення типу структури методами рентгеноструктурного аналізу; дослідження напруженого стану речовини і розміру ОКР; характеристики текстурованого стану; визначення орієнтації монокристалів та їх досконалості;

вміти:

виконувати розрахунки параметрів кристалічних ґраток простих речовин та фазових складових композиційних матеріалів по дифрактограмах на основі набутих знань та навичок; розраховувати міжплощинні відстані; користуватися міжнародною рентгенометричною картотекою;

визначати:

індекси відбитків, параметри елементарної комірки; невідому речовину по рентгенівському дифракційному спектру, кількісний склад невідомих речовин в матеріалі, що складається із суміші фаз; орієнтацію і характеристики монокристалічного стану матеріалу; напружений стан фазових складових речовини; розмір ОКР, необхідні умови експерименту.

РОЗДІЛ 1

ВВЕДЕННЯ В РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ. ТЕОРІЯ ТА ТЕХНІКА РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ. ЗАКОН ВУЛЬФА-БРЕГГА

Мета: засвоїти основні поняття і фізичну суть методів рентгеноструктурного аналізу; ознайомитися з технікою для рентгенівських досліджень; визначити принципи вибору умов дослідження в залежності від задач та характеру об'єкту (камери, дифрактометри, зразки та ін.); встановити взаємозв'язок між видом дифрактограми та типом кристалографічної ґратки речовини та будови матеріалу, визначити основні фактори небезпеки при роботі із рентгенівським випромінюванням.

1.1 Взаємодія рентгенівського випромінювання із речовиною

Рентгенівське випромінювання (РВ) – електромагнітні хвилі, енергія фотонів яких розташовується на шкалі електромагнітних хвиль між ультрафіолетовим і гамма випромінюваннями та відповідає довжинам хвиль від 10^{-2} до 10^3 Å (від 10^{-12} до 10^{-7} м). Рентгенівські промені виникають при сильному прискоренні заряджених частинок (гальмівне випромінювання), або при високоенергетичних переходах в електронних оболонках атомів або молекул [1].

Найбільш поширене джерело РВ – рентгенівська трубка, в якій електрони, що вириваються з катода прискорюються електричним полем і бомбардують металевий анод. Атоми анода, порушені електронним ударом, і електрони, що втрачають кінетичну енергію при гальмуванні в речовині, випромінюють рентгенівські хвилі. Фотони РВ мають властивості, як хвилі, так і частинки.

Властивість фотонів, як частинок, передбачає при пружному зіткненні їх з зарядженими частинками випускання фотонів з тією ж частотою, а при

непружному – наявність ефекту Комптона, з яким пов'язане зменшення частоти розсіяної хвилі. Хвильові ж властивості припускають переломлення, відбиття, розсіювання, дифракцію і поляризацію рентгенівського променя. Володіючи властивостями і частинок, і хвиль, РВ зазнає два типи розсіювання – хвильове розсіювання і комптонівське розсіювання, або іншими словами, когерентне і некогерентного розсіювання.

При рентгеноструктурному аналізі кристалічних речовин, головним чином, використовується когерентне пружне розсіювання випромінювання, а некогерентне – найчастіше є таким, що заважає та виявляється фоном дифракційного профілю інтенсивності [2].

1.1.1 Перші дослідження дії рентгенівського випромінювання

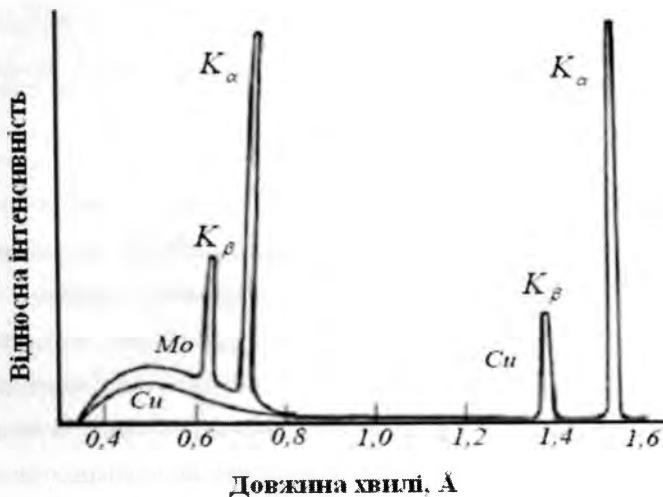
Рентгенівське випромінювання було винайдено 08.11.1895р. Вільгельм Конрад Рентгеном (народився 27.03.1845р.). Він був ректором університету у Вюрцбурзі (Німеччина), проводив дослідження проходження струму в газорозрядній трубці. Асистенти пішли додому, а він включив струм в газорозрядній трубці, що була закрита з усіх боків щільним чорним папером. Кристали платиноціаністого барію, які випадково були поруч, почали світитися зеленуватим кольором. Виявлене таким чином випромінювання в газорозрядній трубці під дією напруження було назване Х-променями. За цей винахід у 1901р. В.К.Рентген став першим в історії фізики лауреатом Нобелівської премії [3].



Рисунок 1.1 - Рентгенівський знімок руки А. фон Келликера, зроблений Рентгеном 23.01.1896 р.

1.1.2 Характеристика рентгенівського випромінювання

Рентгенівське випромінювання складається з двох частин: лінійчате (характеристичне) і безперервне (біле, гальмівне) РВ. Велика частина енергії електронів розсіюється у вигляді тепла. Тому аноди необхідно штучно охолоджувати.



K_{α} - дублетна лінія ($K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$)

Рисунок 1.2 – Розподіл інтенсивності в спектрі випромінювання анодів
Mo та Cu при напруженні прискорення 35 кВ

Частина енергії, що не розсіюється у формі тепла, перетворюється на енергію електромагнітних хвиль – рентгенівські промені. В 1902 р. Ч.Г.Баркла відкрив наявність характеристичного РВ, за що в 1917 р. отримав Нобелівську премію. Найчастіше в рентгеноструктурному аналізі використовують K_{α} і K_{β} випромінювання [3].

1.1.3 Механізми взаємодії між рентгенівським випромінюванням і речовиною

Когерентне розсіювання. Коли фотони рентгенівських променів мають меншу енергію, ніж енергія зв'язку електронів, з ядром атома, їх енергія виявляється не достатньою для звільнення електронів з атомів речовини. В цьому випадку фотон не поглинається атомом, а змінює напрямок поширення. При цьому довжина хвилі рентгенівського випромінювання залишається незмінною.

Фотоелектричний ефект (фотоэффект). Коли енергія фотона перевищує енергію зв'язку електрона з ядром, він вибиває один з електронів і вивільняє його з атома. Якщо фотон несе більшу енергію, ніж необхідно для вивільнення електрона, він передає залишкову енергію звільненому електрону у формі кінетичної енергії. Тривалість існування вільних електронів дуже коротке. Вони поглинаються нейтральними атомами. Результатом фотоелектричного ефекту є інтенсивна іонізація речовини.

Некогерентне розсіювання (ефект Комптона). Коли енергія фотонів значно більша, ніж енергія іонізації атомів речовини, збуджений фотоном електрон вивільняється з атома. Залишкова частина енергії первинного фотона випромінюється у вигляді фотона рентгенівського випромінювання більшої довжини хвилі під деяким кутом до напрямку руху первинного фотона. Вторинний фотон може іонізувати інший атом і т.д.

Поглинання. Лінійний коефіцієнт поглинання залежить від атомного номера речовини і довжини хвилі рентгенівських променів:

$$\tau = k\rho Z^3\lambda^3, \quad (1.1)$$

де k – коефіцієнт прямої пропорційності;

ρ – щільність речовини;

Z – атомний номер елемента;

λ – довжина хвилі рентгенівських променів.

Залежність від Z — дуже важлива з практичної точки зору для ідентифікації матеріалу.

Коли рентгенівські промені проходять через іонізаційну камеру, виникає електричний струм, величина якого пропорційна інтенсивності рентгенівського випромінювання. Цей ефект забезпечує метод вимірювання інтенсивності РВ [4].

1.2 Техніка для рентгеноструктурного аналізу

1.2.1 Рентгенівські трубки. Вибір випромінювання, монохроматори та фільтри

Для збудження рентгенівського випромінювання в рентгенівських трубках має бути забезпечене отримання вільних електронів, надання їм великої кінетичної енергії (від декількох тисяч до 1-2 мільйонів eV) і взаємодія електронів, що швидко летять, з анодом.

Рентгенівські трубки класифікують за наступними ознаками:

1. За способом отримання вільних електронів: розрізняють іонні і електронні трубки;
2. За способом створення і підтримки вакууму: запаяні і розбірні;
3. За призначенням: трубки для просвічування матеріалів, для структурного аналізу, для медичних цілей;
4. За величиною (площею) фокусу.

Трубки виготовляють з нормальним ($6-7\text{мм}^2$) і гострим ($0,1-0,001\text{ мм}^2$) фокусом.

Основним типом трубок, вживаних нині для структурного аналізу, є запаяні електронні трубки, що представляють собою скляний балон, в який введені два електроди: катод - у вигляді розжарюваної дрітної вольфрамової спіралі і анод - у вигляді масивної мідної трубки. У торцеву стінку анода впресовують пластинку - дзеркало аноду, яка гальмує електрони катоду.

У трубках для структурного аналізу дзеркало аноду найчастіше виготовляють з міді, заліза, ванадію, кобальту, нікелю, хрому, молібдену, вольфраму, срібла і марганцю.

Характеристики трубок із різними анодами наведені в таблиці 1.1. Торець аноду в трубках для структурного аналізу зрізаний під кутом 90° до осі аноду.

У балоні трубки створюється високий вакуум (10^{-6} - 10^{-7} мм.рт.ст.), що забезпечує вільний рух електронів від катоду до аноду, теплову і хімічну ізоляцію катоду, а також запобігає виникненню газового розряду між електродами.

Таблиця 1.1 – Характеристики рентгенівського випромінювання в трубках з різними анодами

Елемент (матеріал аноду)	Довжина хвилі λ , Å			Фільтри: речовини та їх товщини, мкм	Область аналізу (всі елементи, крім)
	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1}$		
Mo	0,70726	0,71354	0,63282	It, Zr, ~110	
Cu	1,54051	1,54433	1,39217	Co, Ni, ~20	Fe, Co, Sm-Yb
Co	1,78892	1,79276	1,61712	Mn, Fe, ~18	
Fe	1,93259	1,93691	1,75653	Cr, Mn, ~16	V, Cr, Ba-Nd
Cr	2,28962	2,29351	2,08480	Ti, V, ~16	Ti, I-Ba

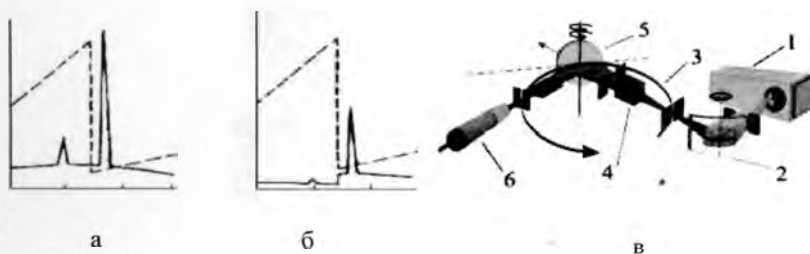
Приблизно 1% кінетичної енергії при цьому перетворюється на енергію електромагнітних коливань – рентгенівських променів; інша енергія трансформується в тепло, що виділяється на аноді. У балоні трубок запаюють спеціальні вікна, виготовлені або із сплаву, що містить легкі елементи (берилій, літій, бор), або з металевого берилію.

Інтенсивність $K_{\alpha 1}$ відбитків приблизно вдвічі більша за інтенсивність $K_{\alpha 2}$ відбитків і в 5-6 разів більша за інтенсивність $K_{\beta 1}$ відбитків.

В якості монохроматорів використовують: кварц, алмаз, германій та ін. Фільтри виконують таку саму роль монохматизації і вибирають їх наступним чином. Встановлюють два фільтри, які утворюють полосу пропускання для K_{α} ліній.

Наприклад, для випромінювання CuK_{α} із $\lambda \sim 1,545 \text{ \AA}$ монохматизація досягається встановленням фільтрів із Co та Ni, в яких K-краї поглинання знаходяться відповідно при $1,608$ та $1,488 \text{ \AA}$, що і виділяє CuK_{α} лінії [5].

При можливості, перед початком роботи вибирають випромінювання, монохроматори та фільтри, виходячи з даних про кути відбиття та краї поглинання випромінювання і матеріалу дослідження (рис.1.3).



а – виокремлення K_{α} випромінювання за рахунок щілин;

б – виокремлення K_{α} випромінювання за рахунок фільтрів;

в – фокусування по Бреггу-Брентано з монохроматором:

1- рентгенівська трубка, 2 – монохроматор, 3 – гоніометр, 4 – щілини, 5 – зразок, 6 - детектор

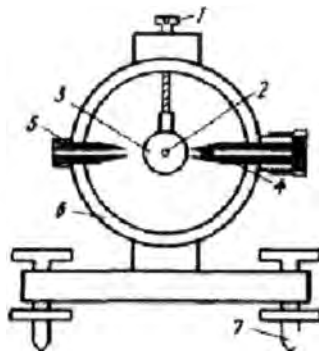
Рисунок 1.3 – Виокремлення монохроматичного випромінювання при фокусуванні по Бреггу-Брентано

1.2.2 Рентгенівські апарати і камери

У дифракційних методах дослідження використовують рентгенівські промені, у яких довжина хвилі ($1 \div 1,5 \text{ \AA}$) близька до розмірів атома, і, отже, вони можуть дифрагувати на сукупності атомів як на дифракційній ґратці.

Для фазового аналізу із фотографічною реєстрацією найбільш поширеною є дебаєвські камери РКД і DSK з діаметром $2R = 57,3\text{мм}$ або $114,6\text{ мм}$ (рис.1.4). Зразки в вигляді стовбчиків центруються в камері і можуть обертатися. Іноді використовують площинні зразки.

Камера РКД дозволяє реєструвати лінії із кутами відбиття від 4^0 до 84^0 . Камера не пропускає світло, а плівка притискається до внутрішньої поверхні корпусу.

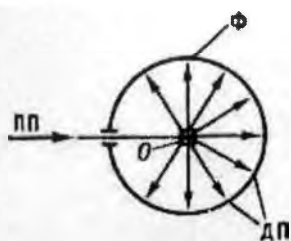


1 – гвинт центрування столика для зразків; 2 – зразок, 3 – столик для зразка; 4 – передня діафрагма (коліматор); 5 – задня діафрагма («ловушка»); 6 – корпус камери; 7 – утримуючі гвинти

Рисунок 1.4 – Схема рентгенівської камери типу РКД

Дослідження орієнтаційної досконалості речовини проводять на камері зворотньої зйомки (КРОС) (рис.1.5).

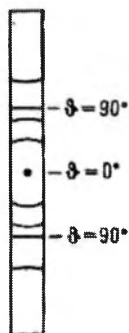
Зразки в цьому дослідженні мають площинну поверхню опромінення, а різні утримувачі зразка дозволяють проводити зйомку в рухомому і нерухомому режимах. Найчастіше при дослідженнях в камерах КРОС використовується біле РВ.



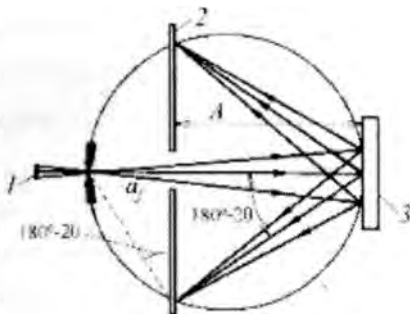
ПП – напрямок падаючого РВ;

Ф – плівка; ДП – відбитки на
дебаєграмі

а



б



1 – анод трубки; 2 – касета; 3 – зразок; A – відстань від зразка до
касети;

a_1 – відстань від щілини до зразка

в

Рисунок 1.5 – Рентгенограма (дебаєграма) в камері РКД (а), в розгорнутому вигляді (б) та схеми отримання рентгенограм в камері КРОС (в)

Дебаєграми та епіграми, що отримують в камерах РКД, КРОС та ін., обчислюють після фотометричної обробки. Фотометри визначають розподіл інтенсивності відбитого РВ по почорнінню плівки, яке істотно залежить від довжини хвилі РВ, а також від типу плівки, часу її обробки та інших

побічних умов. Це, в свою чергу, додає похибку в дослідженні структурних параметрів речовини [6].

1.2.3 Рентгенівські дифрактометри

Ресстрація дифракційної картини із застосуванням сцинтиляційного або іонізаційного детектора (замість плівки) має ряд переваг. Це – швидкість отримання рентгенограми, більш простий її розрахунок, оскільки дає її цифрові значення, можливість точного виділення фону, визначення інтегральної інтенсивності і інших кількісних структурних параметрів. Прилади із використанням детекторів – дифрактометри. Перший порошковий дифрактометр (Le Galley) був випущений в 1935р., в 1945р. побудовано порошковий дифрактометр із геометрією по Бреггу-Брентано (Friedman), в 1947р. з'явився перший комерційний порошковий дифрактометр (North American Phillips) (рис.1.6).

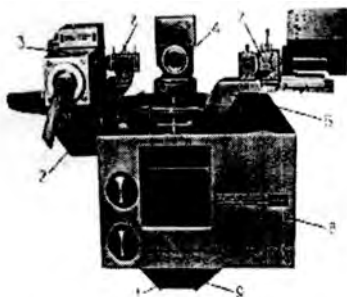
Дифрактометри швидко удосконалюються і зараз за їх допомоги переходять на новий рівень дослідження. В першу чергу, це відбувається за рахунок застосування ЕВМ як для керування експериментом, так і для його обчислення. Крім того, використання ЕВМ дозволяє використовувати програмне забезпечення, знов таки, для експерименту і для його обчислення.

Підключення дифрактометрів до міжнародних баз рентгенівських даних в сукупності з вище названим дозволяє істотно полегшити, прискорити і зробити якіснішим рентгеноструктурний аналіз.

За дифрактограмою обчислюють: положення піку, його максимуму або центра тяжіння (2θ), яке визначає параметри елементарної комірки – dn ; інтенсивність відбитків ($I_{q\parallel}$), яка визначає координати атомів, тобто кристалічну структуру речовини, та частку фаз в суміші при кількісному фазовому аналізі; напівширину (FWHM, θ) і розподіл інтенсивності (форму піків), за якими оцінюють розмір ОКР (областей когерентного розсіювання), мікронапруження, однорідність мікроструктури.

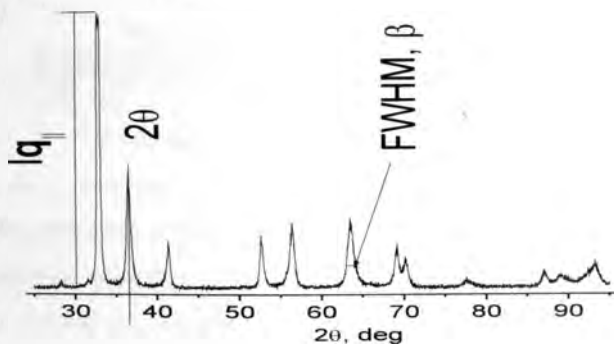


а



б

1 - станина, 2 - гоніометр, 3 - рентгенівська трубка, 4 - утримувач зразків, 5 - стіл, 6 - детектор, 7 - щілини солера, 8 - блок управління, 9 - кабелі під'єднання



в

Рисунок 1.6 – Загальний вид дифрактометра (а), схема дифрактометра (б), « θ - 2θ » дифрактограма речовини (в)

Залежність параметрів рентгенограми « θ - 2θ » (I , dn , θ , FWHM) від кута відбиття θ - є «відбиток пальців» речовини, за яким і встановлюються її характеристики.

1.2.4 Закон Вульфа – Брегга

Батько і син Брегги (Вільям Генрі (1862-1942рр.) і Вільям Лоренс (1890-1971рр.) досліджували відбиття Х-променів від площин спайності слюди, цинкової обманки, нітрату натрію, кальциту і показали, що вони визначаються за формулою, аналогічно формулі дифракції для стопки плоско-паралельних пластинок [7].

В цих роботах були закладені основи рентгеноструктурного методу і за це батько й син Брегги отримали Нобелівську премію в 1915 р., а дифракція на кристалічній ґратці має назву брегівської.

Різниця ходу променів, відбитих від площин при куті падіння θ дорівнює $BA_2 + A_2C = 2d\sin\theta$ (рис.1.7). Відображення з'являється, коли різниця ходу променів становить ціле число довжин хвиль, тобто:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (1.2)$$

де n – ціле число;

d – міжплощинна відстань;

θ – кут падіння первинного пучка на площину спайності.

Незалежно від Бреггів до такої самої формули прийшов і Г.В. Вульф (1863-1925рр.), тому формулу (1.2) зазвичай називають формулою Вульфа-Брегга.

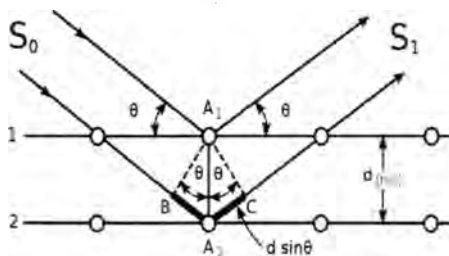


Рисунок 1.7 – Схема відбиття променів від кристалічної речовини

1.2.5 Вибір режимів зйомки. Вимоги до зразка

Для рентгенівських досліджень зразки піддають спеціальній підготовці. Кількість порошку для дифрактометричного дослідження приблизно становить 3-5г, а розмір частинок не повинен перевищувати 1-5 мкм. В дифрактометричному дослідженні використовують зразки із плоскою поверхнею (рис.1.8):

- порошок, поміщений в кювету;
- таблетка, спресована із порошку;
- шліф масивного полікристалу (монокристалу).

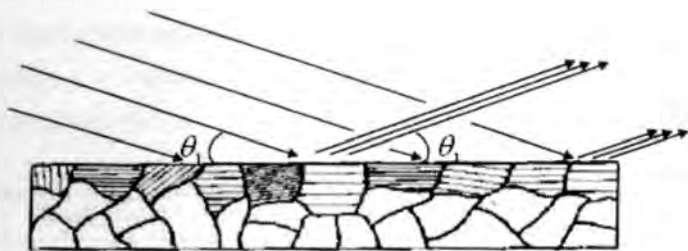


Рисунок 1.8 – Формування відбиття від полікристалічного зразка

Поверхня зразка, що опромінюється, повинна бути строго паралельна кайомці кювети (утримувача зразка) бажано розміром не менше 8×8 мм. Зразок може бути довільної форми і інші його розміри визначаються рентгенівським приладом. Поверхня зразка, що опромінюється, повинна бути полірована із зняттям наклепаного шару, який може утворюватися при підготовці зразка. Товщина наклепаного шару може становити 0,2-0,3 мм і потребує глибокого травлення. В область опромінення повинна потрапляти велика кількість зерен (> 100). У разі крупнокристалічних зерен обов'язково використовувати обертання зразка.

1.3 Отримання рентгенівських відбитків

1.3.1 Кристалічна будова металів

Огюст Браве — французький фізик і один із засновників кристалографії, поклав початок геометричній теорії структури кристалів. В 1848 р. винайшов основні види просторових ґраток і висловив гіпотезу про те, що вони побудовані з закономірно розташованих в просторі точок. Кристалічна ґратка характеризується розташуванням атомів в кристалі, основними параметрами якої є її сингонія, лінійні розміри та кути ґратки (табл.1.2).

Виокремлюють 6 сингоній: кубічну, гексагональну, тетрагональну, ромбічну, моноклінну та триклінну. Всі можливі сполучення наявних в кристалічній ґратці поворотних осей симетрії і дзеркальних площин симетрії призводять до поділу кристалів на 32 класи симетрії, а з урахуванням гвинтових осей симетрії і площин проковзування – на 230 просторових груп.

Таблиця 1.2 – Основні параметри кристалічної структури

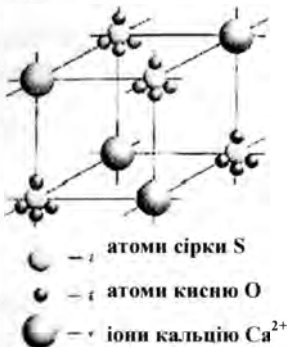
№	Сингонія	Точкові групи	ґратки
1	Кубічна – $ a = b = c $, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$23, \bar{m}3, 432, 43\bar{m}, \bar{m}3\bar{m}$	P, I, F
2	Тетрагональна – $ a = b \neq c $, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$4, \bar{4}, 4/m, 422, 4\bar{m}, 4/mmm$	P, I
3	Гексагональна – $ a = b \neq c $, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$	$6, \bar{6}, 6/m, 622, \bar{6}mm, 6m, 6/mmm$	P
4	Тригональна (ромбоедрична) – $ a = b = c $, $\alpha=\beta=\gamma\neq90^\circ$	$3, \bar{3}, 32, 3m, \bar{3}m$	P, R
5	Орторомбічна – $ a \neq b \neq c $, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$222, mm2, mmm$	P, I, C, F
6	Моноклінна – $ a \neq b \neq c $, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta\neq90^\circ$	$2, m, 2/m$	P, C
7	Триклінна – $ a \neq b \neq c $, $\alpha\neq\beta\neq\gamma$	$I, \bar{1}$	P

Якщо єдина кристалічна структура розповсюджується на все тіло матеріалу, то такий матеріал називають монокристалом. Дефекти структури

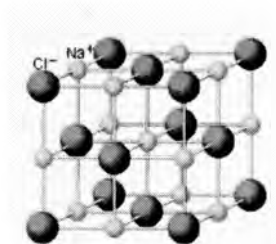
спотворюють кристалічну будову металів і тому здебільшого вони складаються із великої кількості кристаликів (зерен), утворюючи полікристали. Для металевих матеріалів найбільш поширеними є ОЦК, ГЦК і ГЦУ ґратки (рис.1.9, 1.10).



а

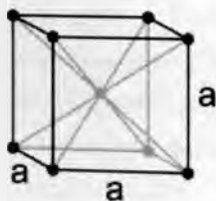


б

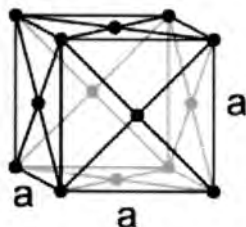


в

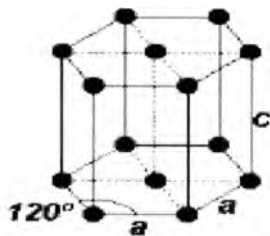
Рисунок 1.9 – Приклади кристалічної будови речовин: друзи гірського кришталю (а), сульфат кальцію (б), кам'яна сіль (в)



ОЦК ґратка



ГЦК ґратка



ГЦУ ґратка

Рисунок 1.10 – Найбільш поширені типи кристалічних ґраток металевих матеріалів

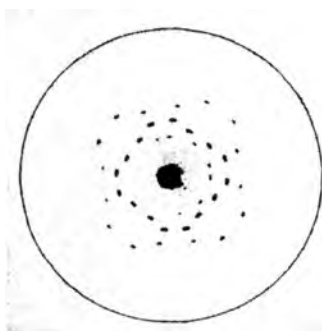
1.3.2 Перші дослідження взаємодії рентгенівського випромінювання з речовиною

В 1911 р. М. фон Лауе (1879 р.- 1960 р.) почав писати главу по хвильовій оптиці, де розглядав дифракцію в одновимірній і двовимірній ґратках. В цей же час Евальд розробляв теорію дисперсії сферичних хвиль на вузлах ґратки різного походження [9, 10].

Оскільки вже було відомо, що кристали мають внутрішню регулярність (кристалічну ґратку) М. фон Лауе поєднав ці дослідження і 1912 р. передбачив та зі своїми співробітниками експериментально підтвердив дифракцію рентгенівських променів на кристалах і тим самим започаткував рентгенівську кристалографію. За це в 1914р. отримав Нобелівську премію по фізиці за відкриття дифракції рентгенівських променів на кристалах (рис.1.11).



а



б

Рисунок 1.11 – Перша фотографія рентгенівської дифракції (а); лауеграма, що отримали через 2 тижні для того самого кристалу цинкової обманки (б)

Формула Лауе:

$$a (\cos\alpha \pm \cos\alpha_0) = h\lambda; \quad b (\cos\beta \pm \cos\beta_0) = k\lambda; \quad c (\cos\gamma \pm \cos\gamma_0) = l\lambda, \quad (1.3)$$

a, b, c – довжини осей кристалографічної ґратки;

$\alpha_0, \beta_0, \gamma_0, \alpha, \beta, \gamma$ – кути між осями та первинними і дифрагованими рентгенівськими променями;

h, k, l – цілі числа, індекси відбиття або індекси Лауе.

За заслуги в дослідженні будови атомів і випромінювання, що випускається ними» в 1922 р. Н.Бору була присуджена Нобелівська премія. З того часу цілеспрямоване застосування білого суцільного і характеристичного РВ стало інструментом дослідження матеріалів [10].

1.3.3 Інтегральна інтенсивність рентгенівського відбитка в ідеальному випадку

Ідеальний випадок розсіювання рентгенівського випромінювання припускає наявність монокристалічної будови зразка, плоскої монохроматичної хвилі рентгенівського випромінювання, відсутність інтерференції між первинним та розсіяним рентгенівськими хвилями, відстань від рентгенівської трубки до досліджуваного об'єкту має бути значно більшою за сам об'єкт, детектор також повинен знаходитися на значній відстані від зразка, а його приймальна щілина має бути набагато менша за цю відстань. Тоді потік хвильового збудження ідеальним кристалом описується комплексною функцією, в якій амплітуда розсіяної хвилі визначається формулою:

$$F_{hkl} = \sum f_j (\cos\alpha_j + i \sin\alpha_j), \quad (1.4)$$

або

$$F_{hkl} = \sum f_i \exp[2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)] \quad (1.5)$$

Інтенсивність розсіяної хвилі (на практиці вимірюється саме інтенсивність хвилі, а не амплітуда) дорівнює квадрату модуля структурної амплітуди. Квадрат комплексного числа знаходять його множенням на комплексно поєднане число, що для структурної амплітуди означає:

$$I_{hkl} \sim F_{hkl}^2 \quad (1.6)$$

$$F_{hkl}^2 = \{ \sum f_j \cos [2(hx_j + ky_j + lz_j)] \}^2 + \{ \sum f_j \sin [2(hx_j + ky_j + lz_j)] \}^2 \quad (1.7)$$

Величина F_{hkl}^2 показує у скільки разів інтенсивність променя, розсіяного елементарною коміркою кристала вздовж нормалі до системи площин $\{hkl\}$, більша інтенсивності розсіювання електроном в цьому ж напрямку (іншими словами, ця величина виражає інтенсивність рефлексу в електронних одиницях) і називається структурним фактором.

1.3.4 Закономірні згасання рефлексів на рентгенограмах

Обчислення структурного фактора вказує на можливість сильного або повного згасання інтенсивності ($I_{hkl} \sim F_{hkl}^2$) деяких рефлексів, які мають право з'являтися у відповідності з умовою Вульфа-Брегга. Визначимо інтенсивності рефлексів для простих елементарних комірок із атомів одного сорту [11].

Об'ємноцентрована кубічна ґратка (ОЦК)

В ОЦК комірці однакові атоми займають позиції в вузлах з координатами (0,0,0) та (1/2,1/2,1/2).

Згідно із виразом (1.7) структурний фактор для неї дорівнює:

$$F_{hkl}^2 = f^2 \{ \cos 2\pi \cdot 0 + \cos 2\pi \cdot (h/2 + k/2 + l/2) \}^2 + f^2 \{ \sin 2\pi \cdot 0 + \sin 2\pi \cdot (h/2 + k/2 + l/2) \}^2 = f^2 \{ 1 + \cos \pi \cdot (h + k + l) \}^2 + f^2 \sin^2 \pi \cdot (h + k + l).$$

В отриманому виразі існують два випадки:

а) якщо сума індексів відбиваючих площин $(h+k+l)$ – парне число, то $F_{hkl} = f(1+1) = 2f$ і відбиток існує;

б) якщо $(h+k+l)$ число непарне, то $F_{hkl} = f(1-1)=2f=0$ і відбиток має нульову інтенсивність.

Якщо в ОЦК сплаві (і в інших також) є різні сорти атомів і один сорт «А» постійно займає положення, наприклад, в центрах куба, а інший сорт «В» постійно в вершинах куба (тобто є дві підгратки) структурний фактор буде мати вираз:

$$F = f_A + f_B$$

Гранецентрована кубічна ґратка (ГЦК)

Координати атомів в вузлах цієї комірки визначаються як: $(0,0,0)$, $(1/2, 1/2, 0)$, $(1/2, 0, 1/2)$, $(0, 1/2, 1/2)$, а вираз для структурного фактора буде мати вигляд:

$$F_{hkl}^2 = f^2 \{ 1 + \cos\pi(h+k) + \cos\pi(k+l) + \cos\pi(h+l) \}^2 + f^2 \{ \sin\pi(h+k) + \sin\pi(k+l) + \sin\pi(h+l) \}^2$$

В даному випадку структурний фактор відмінний від нуля тільки у випадку, якщо всі індекси або парні, або непарні (незмішані) $F_{hkl}=4f$, а для змішаних $F_{hkl}=0$.

Контрольні запитання:

1. Взаємодія рентгенівського випромінювання із речовиною.
2. Рентгенівські спектри. Біле та характеристичне випромінювання.
3. Вимоги до зразків для дослідження.
4. Умови отримання відбитків для полікристалічної речовини.
5. Рівняння Вульфа – Бреґґа.
6. Від яких факторів залежить інтегральна інтенсивність рентгенівського відбитка?
7. Що таке структурна амплітуда і структурний фактор?
8. Переваги і недоліки рентгенівського методу дослідження речовини.

Зауваження. Проведення лабораторних робіт з курсу «Рентгеноструктурний аналіз» пов'язане з деякими труднощами. В рентгенівських установках використовується джерело потенційно небезпечного рентгенівського випромінювання, висока напруга. Крім того,

під дією цих факторів утворюються шкідливі для людини речовини. Існує небезпека ураження працівників електричним струмом та іонізуючим випромінюванням. Безпечність умов роботи забезпечуються захисними пристроями апаратури, необхідними організаційно-технічними заходами, суворим виконанням працівниками правил техніки безпеки. Перед допуском до роботи на дифрактометрі необхідно проходити інструктаж по техніці безпеки. Експериментальна установка також потребує правильного поводження з нею - наприклад, порушення теплового режиму, може призвести до псування джерела рентгенівського випромінювання. Оператори на дифрактометрі «Ultima IV» пройшли тренінг у відповідності з програмою навчання, встановленої фірмою-виробником, і отримали сертифікати, що підтверджують кваліфікацію користувача приладу. Сам експеримент досить трудомісткий і вимагає значного часу для його виконання. Тільки юстування кристалу відносно головної оптичної осі, навіть, в дифрактометрах високого класу («Ultima IV»), не кажучи вже про камери, потребує значного часу та операторського вміння і може повторюватися багато разів, залежно від досвіду того, хто виконує роботу. Тому проведення робіт на дифрактометрі може здійснюватися під наглядом викладача і операторів приладу. Крім того, для оцінки параметрів речовини із найменшою похибкою, що є метою навчання студентів, необхідно мати еталонні дифрактограми (рентгенограми) для оцінки інструментального та фізичного вкладів в експериментальний розподіл інтенсивності на дифрактограмі. Ці додаткові дослідження потребують значного додаткового часу.

РЕНТГЕНОФАЗОВИЙ АНАЛІЗ. ВИЗНАЧЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ ГРАТКИ РЕЧОВИНИ ЗА ДАНИМИ МІЖПЛОЩИННИХ ВІДСТАНЕЙ

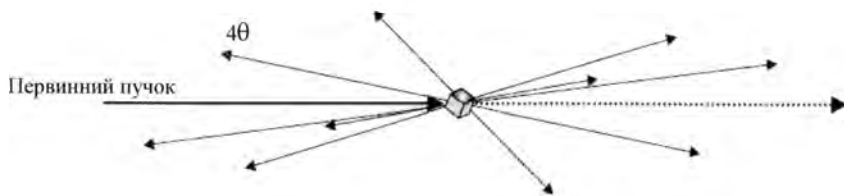
Мета: засвоїти прийоми обчислення параметрів ґратки та надання індексів відбиткам рентгенограми; навчитися визначати міжплощинні відстані та симетрію кристалічної ґратки фазових складових речовини; встановити взаємозв'язок між довжиною хвилі рентгенівського випромінювання та положенням рефлексів на дифрактограмі.

2.1 Отримання рентгенограми від полікристалу

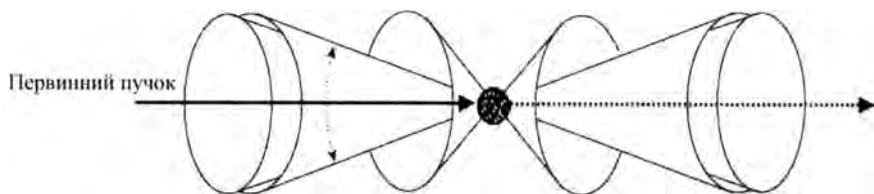
Одна із головних задач рентгенівського фазового аналізу (РФА) є реєстрація дифракційної картини речовини та визначення параметрів її кристалічної структури. Дифракція пучка монохроматичних рентгенівських променів на полікристалі відбувається в разі знаходження серед значної кількості зерен тих, що перебувають в орієнтаційному положенні відбиття [3, 11].

Обертання призводить до збільшення як зерен однієї орієнтації, що відбивають рентгенівські промені, так і числа зерен різних орієнтацій. В разі полікристалу формуються дифракційні пучки, які можуть реєструватися на плівку або детектором (одно- та двокоординатним) (рис. 2.1). У випадку зйомки монокристалу можливий випадок, коли ні для якої площини не виконується умова Вульфа — Бреґґа. Обертання монокристалу може не призводити до формування дифракційного пучка.

Для обчислення параметрів ґратки використовують фотографічний і дифрактометричний методи реєстрації рентгенівських відбитків. Зразки для камер Дебая (фотографічний метод) можуть бути в вигляді дроту або монолітні. Якщо речовина складається із великих зерен (кристалітів) її подрібнюють в спеціальній агатовій ступці або напилком.



а



б

Рисунок 2.1 – Схема утворення дифракційних відбитків при опроміненні вузьким монохроматичним рентгенівським пучком монокристалу (а) та полікристалу (б)

Порошок змішують із слабо поглинаючою речовиною і виготовляють стовпчики або площинні зразки. Монолітні зразки ретельно полірують. В дифрактометричному методі реєстрації використовують порошкові або монолітні зразки.

Для отримання дифрактограм використовуються спеціалізовані дифрактометри, наприклад «Ultima IV», із схемою зйомки по Бреггу – Брентано (рис. 2.2) в паралельному пучку РВ.

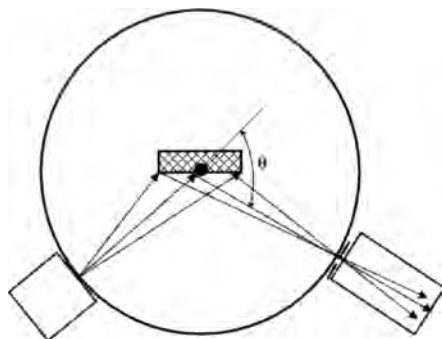


Рисунок 2.2 – Зйомка зразка по Бреггу-Брентано

Фокусування в дифрактометрах показано на рисунку 2.3.

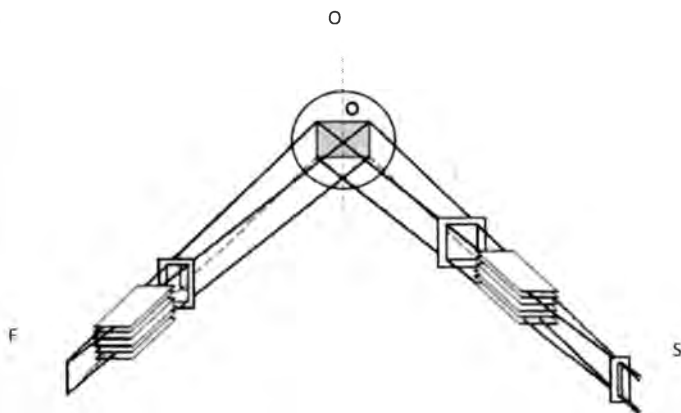


Рисунок 2.3 – Фокусування РВ в порошкових дифрактометрах

В цій схемі зразок утримується таким чином, що його поверхня знаходиться на осі гоніометра «О». Відстань (R_g) від фокуса рентгенівської трубки до осі гоніометра ($FO=R_g$) і від осі до щілини детектора ($OS= R_g$) – однакові і зберігаються при будь- яких кутах відбиття 2θ . Падаючий і відбитий пучок рентгенівських хвиль вважаються паралельними.

2.2 Визначення індексів відбитків на дифрактограмі полікристалу із кубічною ґраткою

Метод рентгенівського фазового аналізу (РФА) використовує кристалографічну будову речовини і брегівське відбиття. Для кубічної ґратки обернену міжплощинну відстань (d) сімейства площин $\{hkl\}$ можна виразити через розмір комірки (a) таким чином:

$$\frac{1}{d(hkl)} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (2.1)$$

Підставимо значення $d\{hkl\}$ в рівняння Вульфа-Брегга:

$$\sin \theta = \frac{n\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2a} \quad (2.2)$$

Звідси отримаємо, що відношення синуса будь-якого брегівського кута до синуса кута першого відбитка дорівнює:

$$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \quad (2.3)$$

Так як квадрати індексів відбитків можуть бути тільки натуральними числами, відношення їх синусів також натуральні числа. В разі примітивної кубічної ґратки сума квадратів індексів першого відбитка $\{100\}$ дорівнює «1». Для цієї ґратки відношення квадратів синусів брегівських кутів будуть всі натуральні числа (табл.2.1).

Таблиця 2.1 – Таблиця індексів відбитків для різних типів кубічних ґраток

$\sum H_i^2$	hkl	$\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} = \frac{h_i^2 + k_i^2 + l_i^2}{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} = Q$		
		ПК	ОЦК	ГЦК
1	100	1	—	—
2	110	2	1	—
3	111	3	—	1
4	200	4	2	4/3
5	210	5	—	—
6	211	6	3	—
8	220	8	4	8/3
9	221	9	—	—
10	310	10	5	—
11	311	11	—	11/3
12	222	12	6	4
13	320	13	—	—
14	321	14	7	—
16	400	16	8	16/3

2.3 Закономірності положення відбитків на дифрактограмі полікристалу

В ОЦК ґратці $h_i + k_i + l_i = 2n$, а сума квадратів індексів першого відбитка $\{110\}$ дорівнює «2». Таким чином, для неї набір відношень сум квадратів індексів буде складатися зі всіх натуральних чисел (табл.2.1) [3].

Для ГЦК ґратки не погашаються відбитки, у яких всі три індекси однакової парності, а сума квадратів першого відбитка $\{111\}$ дорівнює «3». Набір відношень сум квадратів індексів для цієї ґратки буде мати як цілі, так

і дробні числа (табл.2.1). Для полікристалічних речовин із визначеною симетрією кристалічної ґратки на шкалі « 2θ » утворюється притаманна тільки їй послідовність відбитків. На рисунку 2.4 показана така послідовність відбитків для кристалів із різною симетрією при одних і тих же значеннях « λ » РВ і параметра ґратки « a ».

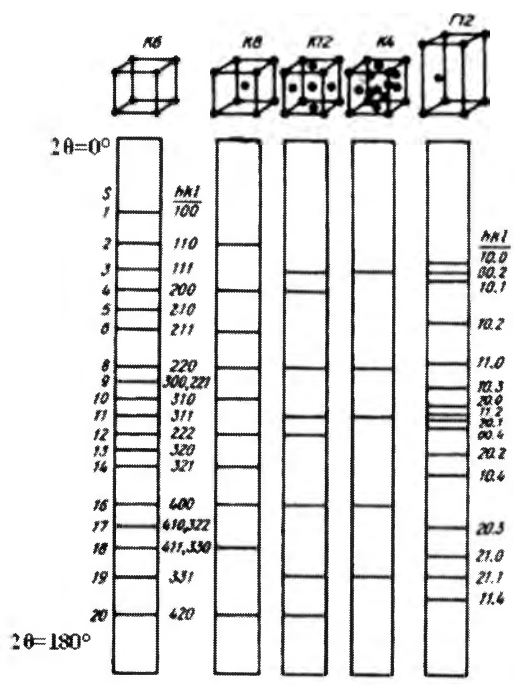
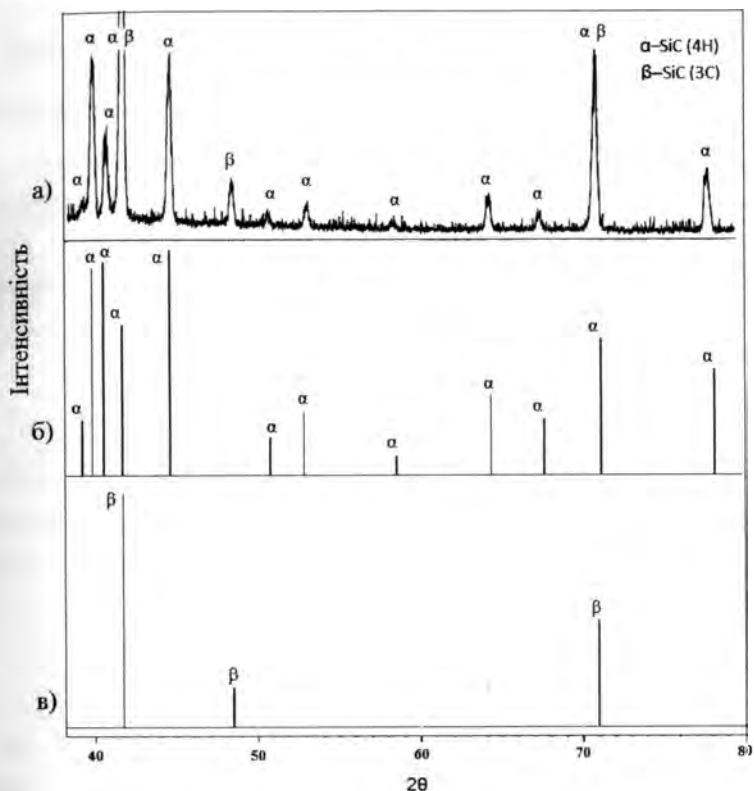


Рисунок 2.4 – Схема положення відбитків на шкалі 2θ в полікристалах із різною симетрією ґратки

Якщо речовина складається із суміші речовин із різними кристалічними ґратками, її дифрактограма буде сумою дифрактограм від кожної окремої складової. На рисунку 2.5 показана дифрактограма суміші речовин.



а - α -SiC та β -SiC; б - α -SiC; в - β -SiC

Рисунок 2.5 – Дифрактограма суміші речовин: сума дифрактограм, що входять до його складу

Проведення РФА починається із знаходження кутових положень піків і обчислення відношення квадратів синусів цих кутів. Наступним кроком є виділення із усієї сукупності відбитків тих, що відповідають відношенню квадратів синусів до першого відбитка для деякої кристалічної комірки. Для відбитків, що залишилися повторюють процедуру до повного їх визначення.

Контрольні запитання:

1. З яких кроків починається розрахунок рентгенограми?
2. Основні етапи встановлення симетрії кристалічної ґратки фазових складових речовини?
3. Яка мінімальна кількість ліній визначає кристалічну ґратку речовини?
4. Як утворюється рентгенограма суміші речовин?
5. Етапи розрахунку рентгенівського спектру невідомої суміші речовин.
6. Яку інформацію можна отримати за допомогою рівняння Вульфа – Бреґга?

**ПОГЛИНАННЯ РЕНТГЕНІВСЬКОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ТА
ВИЗНАЧЕННЯ ТОВЩИНИ ПОКРИТТЯ**

Мета: засвоїти методи неруйнівного контролю товщини та фазового аналізу шаруватих покриттів

**3.1 Визначення товщини покриття за послабленням
рентгенівських променів, дифрагованих матеріалом
підкладки**

При проходженні через речовину рентгенівські промені послаблюються. Це послаблення описується основним законом послаблення рентгенівських променів:

$$I_t = I_0 \exp(-\mu t),$$

де I_t – інтенсивність рентгенівських променів, що пройшли шар товщиною t ;

I_0 – інтенсивність падаючого (чи первинного) пучка рентгенівських променів;

μ – лінійний коефіцієнт послаблення рентгенівських променів;

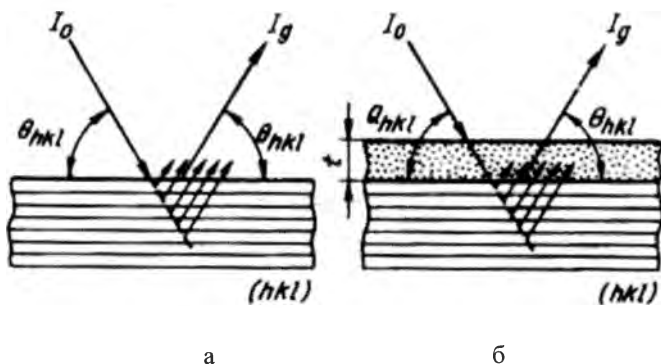
t – товщина шару, що ослаблює рентгенівські промені.

На застосуванні цього закону й оснований визначення товщини покриття з використанням рентгенівського випромінювання.

Основою методу є вимірювання інтенсивності рентгенівських променів, відбитих від матеріалу зразка – підкладки з покриттям і такого ж зразка без покриття. Можна використовувати лише один зразок, але тоді одна сторона має бути з покриттям, а друга – без покриття. Важливо, щоб у цьому

випадку зразок не мав текстури. Зйомка проводиться на дифрактометрі. За умов фокусування по Бреггу-Брентано рентгенівські промені відбиваються площинами, паралельними до поверхні зразка [3].

На рисунку 3.1 показана схема експерименту для визначення товщини покриття.



а – зразок без покриття; б – зразок з покриттям

Рисунок 3.1 – Схема експерименту для визначення товщини покриття t за послабленням променя I_0 , відбитого від матеріалу основи

Падаючий промінь у покритті проходить шлях $l = t/\sin\theta$, і відбиті промені проходять такий же шлях. Тому можна записати, що

$$I_{\text{пок}} = I_{\text{б/пок}} \cdot \exp(-2t\mu/\sin\theta),$$

звідки

$$t_{\text{пок}} = (\sin\theta/2\mu_{\text{пок}}) \cdot \ln(I_{\text{б/пок}}/I_{\text{пок}}), \quad (3.1)$$

При цьому необхідно враховувати, що $\mu_{\text{покр}}$ залежить від хімічного складу покриття, так як лінійний коефіцієнт послаблення є величиною адитивною:

$$\mu_{\text{покр}} = \rho_{\text{покр}} \sum (\mu/\rho)_i \alpha_i, \quad (3.2)$$

де α_i – масова частка кожного елемента.

Тому необхідно знати хімічний склад покриття.

3.2 Фазовий аналіз багатошарових покриттів

Рентгенівський фазовий аналіз багатошарових покриттів (БШП) проводиться аналогічно аналізу масивних зразків. За дифрактограмою чи рентгенограмою за допомогою формули Вульфа–Брегга розраховуються міжплощинні відстані для всіх дифракційних максимумів і співставляють їх з табличними значеннями для передбачуваної фази чи групи фаз.

Особливостями дифракційної картини від БШП є:

- наявність відбитків від всіх або декількох кристалічних шарів;
- наявність в БШП чіткої аксіальної текстури (цей факт не дає можливості співставляти відносні інтенсивності експериментально отриманих дифракційних відбитків з табличними значеннями для безтекстурних зразків).

Через наявність текстури найбільш інтенсивна лінія може бути відсутньою, а слабка – стати найбільш сильною, інтенсивною. В якості прикладу на *рисунках 3.2, а та 3.2, б* представлена дифрактограма та штрихдіаграма від двофазного текстурованого покриття (силіцидів танталу ($\text{TaSi}_2 + \text{Ta}_5\text{Si}_3$), нанесеного на підшар із полікристалічного кремнію, що лежить на монокристалічному кремнії з орієнтацією (100)* (* - відбиток (400) від монокристалічної підкладки грав роль «внутрішнього еталону» при розрахунку міжплощинних відстаней), і теоретичні штрихдіаграми для

нетекстурованих фаз TaSi_2 і Ta_5Si_3 , з суміші яких складається покриття [3, 12-14].

Видно, що серед відбитків від текстурованого покриття відсутні відбитки (100), (110), (112) для TaSi_2 і відбитки (211), (114), (400) та інші для Ta_5Si_3 .

Існує два варіанти фазового аналізу:

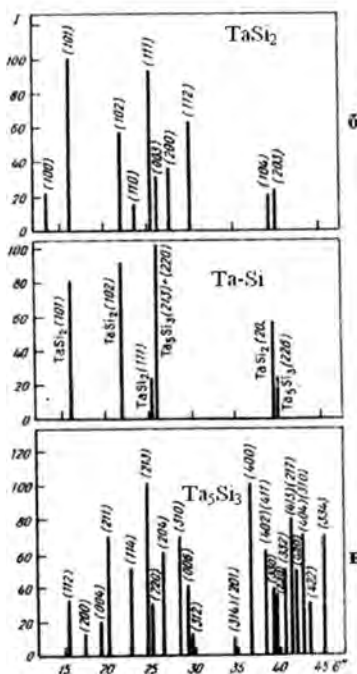
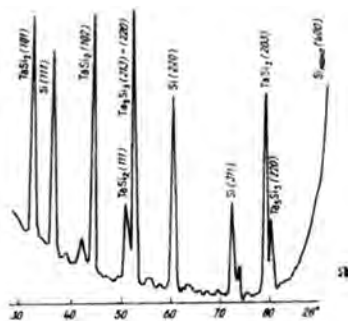
1. Без зняття покриття від підкладинки зйомкою «на відображення» з використанням в якості еталону товстої кристалічної підкладинки, міжплощинні відстані якої відомі;

2. Зі зняттям покриття, його руйнуванням і підготовкою порошкоподібного зразка або у вигляді «стовпчика» (для зйомки фотометодом в камері Дебая), або в плоскій кюветі для дифрактометричного аналізу.

3. Кожен метод має свої переваги та недоліки. Під час використання неруйнівного методу не відбувається небажаний змін у структурі і фазовому стані, на відміну від механічного руйнування покриття. Але за рахунок текстури можуть бути відсутніми настільки багато відбитків, що достовірність фазового аналізу буде сумнівною. Особливо це стосується однокомпонентної текстури, коли часто фіксується лише один відбиток. Крім того, без підготовки «порошкового» зразка неможливо, як правило, вирішити питання щодо кількісного співвідношення фаз в матеріалі покриття, що мають декілька фаз і декілька поліморфних модифікацій.

Особливо це стосується поліморфних матеріалів з гексагональною та кубічною ґратками, в яких часто спостерігається наявність не тільки низькотемпературної, а й невелика частка високотемпературної модифікації.

Міжплощинна відстань для найбільш щільноупакованих площин однієї модифікації часто співпадають або несуттєво відрізняються від міжплощинних відстаней для інших площин іншої модифікації і не можуть бути дифракційно вирішені.



а, в – двофазне покриття Ta-Si на підшарі з полікристалічного кремнію, $K_{Fe\alpha}$ -випромінювання; б, г – табличні штрихдіаграми для фаз $TaSi_2$ і Ta_5Si_3 , відповідно

Рисунок 3.2 – Експериментальні (а, в) та розрахункові (б, г) дифрактограма (а) та штрихдіаграми (б, в, г)

Через наявність текстури залежності інтенсивностей від відбиття різних фаз виявляються непропорційними частинами цих фаз. У цьому випадку кількісний фазовий аналіз можливий лише при знятті покриття, підготовки порошкоподібного зразка, в якому повністю відсутня текстура.

Контрольні запитання:

1. Які фактори для БШП впливають на інтенсивність дифракційних максимумів та точність фазового аналізу?
2. Від чого залежить мінімальна товщина БШП, менше якої їх фазовий рентгенівський аналіз практично неможливий?
3. Які основні методи фазового аналізу БШП та критерії вибору методу?

РЕНТГЕНІВСЬКИЙ ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ РЕЧОВИНИ: ЯКІСНІ ТА КІЛЬКІСНІ МЕТОДИ

Мета: навчитися прийомам якісного рентгенівського фазового аналізу (РФА), опанувати метод визначення інтегральної інтенсивності відбитка, закріпити вміння РФА речовини та отримання параметрів цих складових, в тому числі, і з використанням довідникових рентгенометричних картотек, ознайомитися із алгоритмами кількісного РФА та особливостями використання ЕВМ, визначити кількісний фазовий склад речовини за дифрактограмою.

4.1 Вибір умов проведення РФА

Практичні дослідження РФА проводять за допомогою декількох методик, які вибирають, в першу чергу, за чутливістю до стану речовини. Під чутливістю методів РФА розуміють мінімальну кількість фази в сплаві, якому відповідає достатня кількість ліній для її достовірного визначення. Чутливість методу залежить від інтенсивності ліній (відбитків), які отримують від речовини, коефіцієнтів поглинання (μ), наявності структурних спотворень, розміру зерен та ділянок когерентного розсіювання (ДКР).

Чим ширше лінії на рентгенограмах, тим складніше провести РФА. Чутливість методу РФА залежить від коефіцієнтів поглинання μ фазових складових. Чим більше коефіцієнт поглинання, тим при меншій кількості вона проявляється.

При порівнянні кількості фаз із різною будовою кристалічної ґратки необхідно враховувати також значення структурного фактора. Наприклад, для ОЦК кристалів інтенсивність розсіювання дорівнює $(2f)^2$, а для ГЦК – $(4f)^2$, де f – атомна амплітуда.

Отже, одна і та сама речовина (наприклад, Fe в ОЦК- і ГЦК-модифікації) у випадку ГЦК-структури буде виявлятися в 4 рази меншому вмісті, ніж у випадку Fe в ОЦК-модифікації. Чутливість РФА може бути підвищена як за рахунок якісної підготовки зразків для дослідження, так і за рахунок технічної досконалості методів. Якщо розмір зерен більш ніж 10^{-4} - 10^{-3} см, зразок необхідно обертати. При цьому зростає кількість зерен, які відбивають РВ, і інтенсивність відбитків зростає.

При аналізі багатофазної речовини іноді, наприклад, в разі значної різниці в розмірах ОКР, доцільно проводити зйомку без обертання. В цьому випадку характер відбитків від різних фаз буде різним і це допомагає розділити рефлекси від кожної фази. Після визначення міжплощинних відстаней d_{hkl} , в разі відомого хімічного складу і можливого фазового стану, можна провести порівняння дослідних і табличних значень d_{hkl} . Співпадіння в межах похибки дослідних і табличних даних d_{hkl} , наприклад, за базами даних ICDD (International Centre of Diffraction Data) та порошкових (PDF2, PDF4), дозволяє однозначно визначити фазовий склад речовини [13-19].

4.1.1 Походження похибок в РФА

Всі похибки РФА методу можна умовно розділити на три групи:

1. Похибки методу, які виникають за рахунок накладення відбитків, різниці d_{hkl} дослідних і еталонних фаз (або даних ICDD), невірним застосуванням коефіцієнта поглинання (при кількісному аналізі).

2. Похибки за рахунок підготовки зразків, наприклад, виникнення текстури, напруженого стану та ін.

3. Апаратурні похибки, які пов'язані із нестабільністю роботи приладу.

До переваг РФА можна віднести експресність методу, незначну кількість речовини для дослідження і можливість проведення фазового аналізу без руйнування зразку, а в деяких випадках і виробів, достатню чутливість сучасних приладів, та можливість комп'ютерного обчислення і

підключення до міжнародних систем даних. Виокремлюють кількісний, напівкількісний та якісний методи РФА.

4.2 Методи кількісного РФА

В основі методів кількісного аналізу лежить залежність інтенсивності дифракційних максимумів I_{hkl} i -фази від її об'ємної долі в зразку. Кількісні методи РФА діляться на дві великі групи:

1. Методи, які використовують лише значення інтенсивності відбитків добре розділених фазових складових нетекстурованої речовини (в деяких випадках такі методи є напівкількісними);

2. Методи, які враховують можливість співпадіння відбитків фазових складових і їх особливий стан.

Значним кроком вперед в методах кількісного аналізу було запровадження методу найменших квадратів для уточнення і наближення теоретичної лінії всього профілю дифрактограми до її експериментального виду. Метод дозволяє аналізувати кристалічні структури порошків та отримувати надійні результати, навіть, з дифрактограм, в яких перекриваються відбиття від декількох окремих кристалічних фаз. Розвинутий пізніше Рітвельдом метод найменших квадратів із урахуванням можливого текстурованого стану речовини дає можливість віднайти найкраще співпадіння теоретично розрахованого профілю дифрактограми до експериментального із найменшим значенням факторів розбіжності. Дифрактограма полікристалічної речовини (рентгенівського, нейтронного випромінювання) розглядається як математична функція залежності інтенсивності піків дифракції від кута дифракції, яка в свою чергу залежить від параметрів кристалічної структури та параметрів приладу. Недоліком даного методу є обов'язкова наявність трьох ліній кожної фази та застосування програмного забезпечення [14].

Інтегральна інтенсивність дифракційного максимуму відповідає співвідношенню:

$$I_i = \frac{e^4}{m^2 c^4} \cdot \frac{I_0 \lambda^3}{32 \pi R} \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta_i}{\cos \theta_i \sin^2 \theta_i} \cdot P_{hkl} |F_{hkl}|^2 T N_i^2 A v_i \Delta V, \quad (4.1)$$

де e – елементарний заряд;

m – маса електрону;

c – швидкість світла;

I_0 – інтенсивність первинного пучка;

λ – довжина хвилі РВ;

R – радіус гоніометра;

θ_i – брегівський кут;

P_{hkl} – коефіцієнт повторюваності;

$|F_{hkl}|^2$ – структурний фактор;

T – температурний фактор;

N_i – число елементарних комірок в одиниці об'єму;

A – фактор поглинання;

v_i – об'ємна концентрація i -ї фази;

ΔV – елемент об'єму зразка.

Для схеми зйомки по Бреггу-Брентано в товстих зразках фактор поглинання дорівнює:

$$A = \int_0^\infty e^{-2Sx} dS = \frac{1}{2\mu}, \quad (4.2)$$

де μ – лінійний коефіцієнт поглинання зразка, що залежить від його хімічного складу: $2S = 2\tau / \sin \theta$ – шлях хвилі в зразку; τ – товщина зразка.

В рентгеноструктурному аналізі, зазвичай, використовують масовий коефіцієнт поглинання РВ (μ^*), який поєднаний із μ питомою вагою (ρ):

$$\mu^* = \mu / \rho \quad (4.3)$$

Рівняння (4.1) в постійних умовах для даного експерименту буде мати вигляд:

$$I_i = k_i \frac{x_i}{\rho_i \mu^*}, \quad (4.4)$$

де k_i – постійний коефіцієнт для даної фази і даних експериментальних умов.

Адитивність масового коефіцієнта поглинання для n -фазових компонентів сплаву призводить до виразу:

$$I_i = k_i \frac{x_i}{\rho_i \sum_{j=1}^n \mu_j^* x_j}, \quad (4.5)$$

де μ_j^* – масовий коефіцієнт поглинання j -ї фази зразка.

Необхідно зауважити, що ρ_j та μ_j^* визначають за компонентним (хімічним) складом фази. При розрахунках важливим є вибір відбитка, для якого визначається I_i . На практиці, зазвичай, беруть середнє значення перших трьох (або двох) відбитків у кожній фазовій складовій.

Згідно із (4.5) для n -компонентної речовини необхідно $(n+1)$ рівняння відносно невідомих концентрацій x_i :

$$\begin{cases} I_i = k_i x_i \\ \sum_{i=1}^n x_i = 1 \end{cases}, \text{ где } i = 1, 2, \dots, n. \quad (4.6)$$

Зручно записати це рівняння в символах матричної алгебри:

$$\begin{pmatrix} k_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & k_2 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & 1 & \dots & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \vdots \\ I_n \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (4.7)$$

Єдине рішення системи рівнянь (4.7) має вигляд:

$$x_i = \left(\frac{k_i}{I_i} \sum_{i=1}^n \frac{I_i}{k_i} \right)^{-1}. \quad (4.8)$$

Для двофазної суміші:

$$x_1 = \frac{\frac{I_1}{k_1}}{\frac{I_1}{k_1} + \frac{I_2}{k_2}}. \quad (4.9)$$

Якщо вагове співвідношення цих фаз буде 1:1 (наприклад, за методом внутрішнього стандарту), тоді $x_i = 1$ і вираз (4.9) матиме наступний вид:

$$\frac{I_i}{I_s} = k_i. \quad (4.10)$$

4.3 Метод відносної інтенсивності відбитків (RIR)

Оцінку кількісного складу суміші можна проводити з використанням еталону, в якості якого виступає корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) і так званого корундового числа (Reference Intensity Ratio або «RIR»). Ця величина дорівнює відношенню інтенсивності 100% ліній I/I_c (речовини і корунду ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)) в суміші, що містить по 50 ваг.% компонентів. Використання корунду було запропоновано «Joint Committee on Powder Diffraction Standards» (пізніше перейменованого в «International Centre for Diffraction Data»), який в 1979 р. опублікував перші обраховані інтенсивності (I/I_c), або корундові числа « k » для деяких речовин. Недоліком такого методу є мала точність, при малій кількості фази та спрямованій орієнтації кристалів. Особливістю методу є необхідність знання RIR із корундом. Різновидом цього методу є співставлення інтенсивності інших відомих речовин. При наявності особливого стану речовини або його складових, наприклад, існування переважної орієнтації або напруження однієї із складових, таке обчислення складу речовини має **напівкількісний характер**.

До напівкількісних відносяться і наступні методи:

1. Метод внутрішнього стандарту. Суть методу полягає в введенні відомої кількості еталона (стандарту) і інтенсивність еталону порівнюється із інтенсивністю фази, що досліджується.

2. Метод домішок. Метод домішок є одним із варіантів методу внутрішнього стандарту, в якому порівнюється інтенсивність відбитків речовини, що домішувалася із дослідною фазою.

3. Метод розбавлення. Метод засновано на розбавленні дослідної речовини в деяке число разів речовиною із відомими коефіцієнтами поглинання та інтенсивності.

Речовини, які додають в вище згаданих методах, не повинні взаємодіяти із речовиною, що аналізується. Методи внутрішнього стандарту, добавок, розбавлення використовують в порошках. При дослідженні суцільних матеріалів спочатку необхідно приготувати із нього порошок, але треба пам'ятати, що структурний стан зразка буде втрачено [15].

4.4 Основні поняття повнопрофільного РФА по Рітвельду

Повнофільний аналіз є найбільш необхідним методом РФА. Для уточнення фазового складу речовини і визначення кристалічної структури її складових використовують повнопрофільний метод аналізу розподілу інтенсивності на дифрактограмі – метод Рітвельда [14, 19]. Цей метод оснований на «підгонці» експериментальних значень інтенсивності « I_i » всієї дифракційної картини за допомогою уточнюючих профільних і структурних параметрів:

$$\Phi = \sum_N w_i [(y_i - b_i) - \sum_l I_l B_{il}]^2 \rightarrow \min,$$

де w_i – доля, приписана до точки « i » ($w_i = 1/y_i$);

N – експериментальне число точок профілю відбитка;

b_i – фон в точці « i »;

I_j – інтегральна інтенсивність дифракційного відбитку « j »;

B_{ij} – значення функції, яка описує форму піку « j » в точці « i ».

Для оцінки достовірності вираховують фактор недостовірності « R -фактор».

$$R_p = \frac{\sum |I_{ic} - S_{ic}|}{\sum I_{ic}} - \text{профільний},$$

$$R_{wp} = [\sum (I_{ic} - S_{ic})^2 / (\sum I_{ic}^2)]^{1/2} - \text{ваговий профільний},$$

$$R_B = \sum |I_{ic} - I_{ib}| / (\sum I_{ic}) - \text{берегівський},$$

$$R_F = [\sum |F_{ic}| - |F_{ib}|] / (\sum |F_{ic}|) - \text{структурний}.$$

де $|F_{ic}|$ і $|F_{ib}|$ – експериментальна та обчислена структурна амплітуда;

$|I_{ic}|$ і $|I_{ib}|$ – експериментальна та обрахована інтенсивність відбитка;

S – нормуючий множник.

Крім того, розраховують:

$$\chi^2 = (P_{wp} / P_{exp}) \rightarrow 1 - \text{індикатор точності},$$

$$R_{exp} = [(N - P + C) / (\sum w_{ic}^2)]^{1/2} - \text{очікуваний } R\text{-фактор}.$$

N – число точок виміру;

P – число уточнюючих параметрів;

C – число застосованих обмежень.

Серед наведених величин найбільше значення мають R_{wp} і χ^2 . При уточненні структури необхідно, щоб співвідношення відбитих рефлексів і уточнюючої фази розділене на число незалежних параметрів структури було ≥ 5 . Фактор R_p знаходять сумуючи по всім точкам профіля, а R_B – по інтенсивностям дифракційних відбитків. Звичайно величина R_p перевищує R_B в 2 рази, яка в свою чергу більше фактора недостовірності R_F і 1,5-2 рази.

Метод Рітвельда дає можливість віднайти найкраще співпадіння теоретично розрахованого профілю дифрактограми до експериментального із найменшим значенням факторів розбіжності. Недоліком даного методу є обов'язкова наявність трьох ліній кожної фази. На дифрактометрі «Ultima

IV» застосовується разом із програмним забезпеченням. Визначення кристалічної структури (гратка і положення атомів в ній) можливо із використанням додаткових методів, наприклад, Патерсона.

4.5 Методи якісного РФА

Для визначення фазового складу речовини необхідно мати як мінімум по три відбитка від кожної фази. За формулою Вульфа – Брегга за даними кутів відбиття по положенню максимуму або центра тяжіння визначають d_{hkl} . В деяких випадках можна не отримати необхідної кількості відбитків, наприклад, в текстурованому матеріалі. При невеликій кількості відбитків на рентгенограмі проводять розрахунки міжплощинних відстаней d_{hkl} речовини та порівнюють їх із табличними даними d_{hkl} для фаз, які по хімічному складу є можливими в даній речовині. Якщо експериментальні і табличні (розрахункові) значення d_{hkl} співпадають, можна вважати, що така фазова складова є в речовині, особливо у разі, якщо інтенсивності відбитків від фази із малою кількістю достатньо чіткі. Для більш точного РФА такого матеріалу із нього роблять порошок, рентгенограму знімають із обертанням при більшому часі експозиції, що призводить до збільшення кількості відбитків і дає можливість встановити параметри кристалічної ґратки. Якщо є можливість і це допускає хімічний склад речовини, використовують РВ із меншою довжиною хвилі, що також може збільшити число відбитків на рентгенограмі. Необхідно пам'ятати, що при такому способі виготовлення зразків втрачаються характеристики структурного стану фазових складових.

Контрольні запитання:

1. За якими ознаками поділяються методи РФА?
2. Вимоги до дифрактограми для кількісного аналізу фазових складових речовини?

3. Яке мінімальне число ліній на дифрактограмі необхідно для кількісного аналізу фазового складу речовини?
4. За якими принципами побудовані метод RIR та аналогічні методи?
5. Основні положення методу Рітвельда.
6. Як проводять якісну оцінку вмісту фазових складових речовини?
7. В яких випадках можуть бути відсутні рефлекси на дифрактограмі?

НАПРУЖЕННЯ В МАТЕРІАЛІ. ВИЗНАЧЕННЯ МАКРОНАПРУЖЕНЬ

Мета: засвоїти принципи класифікації залишкових напружень, опрацювати рентгенівські методи визначення макронапружень, вивчити зв'язок між макронапруженнями і напружено-деформованим станом фазових складових матеріалу, обчислити величину макронапружень в однофазному та двофазному матеріалі.

5.1 Залишкові напруження і їх класифікація

Всі реальні матеріали мають ті чи інші структурні спотворення (точкові дефекти, дислокації, границі поділу на зерна та субзерна, мікро- і макронапруження), які суттєво впливають на всі структурно чутливі властивості і процеси. Структурні спотворення викликають порушення в кристалічній ґратці і тому відбиваються на дифракційній картині речовини. Таким чином, рентгенівські методи дослідження є інформативними відносно типів структурних спотворень, їх розподілу, концентрації.

Одним із найбільш важливих матеріалознавчих питань є характеристика напруженого стану матеріалу і можливість його використання в тих чи інших умовах.

Якщо зовнішні сили – це кількісна міра взаємодії двох різних тіл, то внутрішні сили (P) – кількісна міра взаємодії двох частин одного тіла, що викликана дією зовнішніх тіл. В загальному випадку P може бути не перпендикулярна площині, на яку вона діє. Внутрішні сили виникають під дією різного роду термодеоформаційного впливу на матеріал, коли не встигають пройти релаксаційні процеси. Напруження – питома характеристика внутрішніх сил [20-22].

Будь-який вектор **Р** можна розкласти на дві складові: нормальну – перпендикулярно площині, на яку він діє, та дотичну – в площині його дії.

В системі СІ напруження обчислюють в Паскалях (Па): $1 \text{ кгс/мм}^2 = 9,8 \text{ МПа}$.

Залишкові напруження (ЗН) – це такі, які залишаються в матеріалі після зняття температурно-деформаційного навантаження, що їх викликало. Тому залишкові напруження – це пружні напруження. Ці ЗН завжди пов'язані із неоднорідними лінійними або об'ємними деформаціями сусідніх областей матеріалу. ЗН можуть досягати 70-80% межі текучості і бути вельми небезпечними.

Розрахунки ЗН є трудомісткими і неточними, оскільки складно врахувати всі особливості початкового та кінцевого станів речовини в умовах термодетформаційних та релаксаційних процесів. Експериментальне їх визначення є дуже актуальним для технічних цілей. М.М.Давіденков в 1935 р. запропонував класифікацію ЗН, яку здебільшого використовують і зараз (рис. 5.1).

В основі класифікації ЗН лежить відмінність у об'ємі матеріалів, в яких ці напруження врівноважуються.

1. Під ЗН I роду (або зональними, макронапруженнями) розуміють пружні спотворення, які врівноважуються в об'ємі всього виробу або в його значній частині.

2. Під ЗН II роду (мікронапруженнями) розуміють напруження, які врівноважуються в об'ємі окремих кристалітів або частин кристалітів (мозаїчних блоках). Вони можуть бути як орієнтованими, так і неорієнтованими.

3. Під ЗН III роду (статичними напруженнями) розуміють напруження, які врівноважуються в межах невеликих груп атомів.

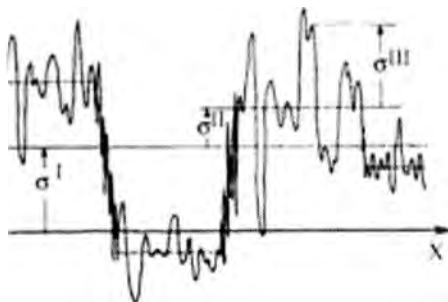


Рисунок 5.1 – Залишкові напруження різних видів

ЗН різних видів пов'язані один з одним і є причиною виникнення ЗН «сусідніх» видів. ЗН I роду, окрім негативної дії на властивості матеріалу, можуть бути і корисними. Так, вони змінюють твердість матеріалу і збільшують межу втоми, якщо діють в протилежному напрямку зовнішньому навантаженню, підвищують корозійні властивості, тощо. ЗН різних типів призводять до різних змін в дифракційному спектрі, що дозволяє їх вивчати і розрізняти рентгенівськими методами. ЗН I роду змінюють міжплощинні відстані в матеріалі та викликають зміщення дифракційних відбитків, які особливо значущі під великими брегівськими кутами. ЗН II роду викликають розширення кутового розподілу дифракційних ліній, що також найбільш суттєво позначається на відбитках при великих кутах відбиття. ЗН III роду викликають зміну інтенсивності дифракційних ліній та дифузного фону.

Крім зазначеної вище є і інші способи класифікацій ЗН і структурних спотворень, які їх супроводжують. Наприклад, за Є.Орованом (1947 р.) залишкові напруження ділять на дві групи: макронапруження – такі, що відповідають залишковим напруженням I роду, і мікронапруження – такі, що відповідають залишковим напруженням II роду.

У класифікації по Гіньє йдеться про дефекти структури: дефекти I роду викликають флуктуацію міжатомних (міжплощинних) відстаней, які не призводять до зникнення дальнього порядку (дальній порядок порушено не

більше, ніж порядок на малих відстанях). На рентгенограмах зменшується інтенсивність рефлексів. Дефекти II роду викликають флуктуацію міжатомних (міжплощинних) відстаней, які призводять до зникнення дальнього порядку. Лінії на рентгенограмах розширюються і зміщуються.

Класифікація по Кривоглазу М.О.: дефекти I класу не викликають зміни розподу інтенсивності дифракційного максимуму (розширення відбитків), але призводять (в загальному випадку) до їх зміщення, зміни їх інтегральної інтенсивності і появи дифузійного розширення; дефекти II класу призводять до зникнення (брегівських) складових на дифракційних картинах. Розподіл інтенсивності розсіювання стає плавним і, навіть, в межах безкінечного кристалу не може бути розбито на відбитки і фон.

5.2 Нерентгенівські методи вимірювання ЗН

Для вимірювання ЗН розроблені методи, які можна поділити на дві групи: руйнівні, де для їх вимірювання матеріал руйнується, і неруйнівні, де дослідження ведеться без руйнування матеріалу. В руйнівних методах видаляють частину матеріалу і, якщо в матеріалі були ЗН, його розміри змінюються внаслідок повної або часткової релаксації пружних ЗН. За змінами розмірів за теоретичним обґрунтуванням обчислюють ЗН. Оцінка ЗН можлива за допомогою механічних випробувань. Обчислення ЗН у цьому випадку ґрунтується на законі Гука, в якому одновісні ЗН I роду дорівнюють різниці між напруженнями при пластичній деформації матеріалу із залишковими напруженнями і фіктивними напруженнями за законом Гука [23-25].

Прикладом ефективного механічного методу є визначення дотичних напружень труби за вимірюванням її діаметра до та після розрізання вздовж осі. Повздовжні напруження вимірюють по прогину полоси, яку вирізали із труби паралельно осі.

Недоліком методу є припущення, що залишкові напруження розподілені однорідно та прямолінійно по товщині стінки труби, а сам матеріал труби – ізотропний.

Метод удосконалюють за рахунок пошарового вимірювання тангенціальних та повздовжніх залишкових напружень, але і тут є проблеми із пошаровим зшиванням результатів. Недоліком є також велика кількість зразків для дослідження. Методи обчислення ЗН за механічними випробуваннями і досі розвиваються в напрямку застосування різних тензорів, топографії поверхні та ін.

Оптичні (голографічні) методи оцінки ЗН основані на вимірюванні деформаційних зміщень в поверхневому шарі при пошаровому знятті матеріалу або при виготовленні отвору. Розрахункова модель, яка завжди має деякі припущення, дозволяє обчислити течію релаксаційних процесів – зниження залишкових напружень. Голографічні методи усувають припущення однорідності, але залишаються питання перерахунку голографічної картини в релаксаційне зниження ЗН.

Неруйнівний ультразвуковий контроль ЗН засновано на оцінці різниці швидкості акустичних коливань в пружно стиснутій і пружно розтягнутій частинах матеріалу. Значні труднощі виникають в цьому методі при дослідженні багатофазних речовин із різними кристалічними ґратками внаслідок їх значної анізотропії. Крім того, результати визначення ЗН в цьому методі залежать від форми зразка.

5.3 Принципи рентгенівського методу вимірювання ЗН

Рентгенівський метод визначення ЗН I-го роду оснований на залежності міжплощинних відстаней (d_{hkl}) речовини від пружної деформації кристалічної ґратки за законом Гука і є прямим методом дослідження. Зміна міжплощинних відстаней призводить до кутового зміщення рентгенівських

відбитків. Використавши закон Вульфа – Брегга, отримаємо залежність залишкових напружень $[(\sigma_1 + \sigma_2) = \sigma]$ від Δd .

Зразок, або навіть деталь, при цьому не руйнується, а базу вимірювань можна зробити достатньо малою. Суттєвою відмінністю рентгенівського вимірювання ЗН від механічних (оптичних та ін.) є формування рентгенівського відбитка від усередненого значення міжплощинної відстані d_{hkl} згідно рівняння Вульфа – Брегга, а не від сукупності зерен із різним d_n : $d_{h1k1l1}, d_{h2k2l2}, \dots, d_{h_nk_nl_n}$.

Розрахунки, що проводяться згідно зміни кутового положення відбитка дають дані тільки для визначених орієнтацій зерен полікристалу або площин монокристалу. В цьому одна із причин розбіжності даних механічних і рентгенівських методів визначення ЗН. Іншою причиною може бути розбіжність за рахунок різного об'єму, що досліджується. Крім того, рентгенівський метод обмежений дослідом поверхневого шару речовини. Труднощі в рентгенівському методі визначення ЗН виникають і при значних розмірах зерен полікристалу.

5.4 Напруження, що обумовлені навантаженнями різної природи

В реальних конструкціях напружений стан здебільшого є об'ємним. Стан матеріалу із однорідними напруженнями називають однорідно напруженим із симетричним тензором другого рангу σ , компоненти якого $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ називаються нормальними напруженнями, інші – дотичними напруженнями або зсувними компонентами напруження. Симетричний тензор σ можна привести до головних осей. При цьому зсувні компоненти напруження зникають і залишаються головні $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ (табл.5.1). Рентгенівським методом отримують інформацію з поверхневого шару товщиною $\sim 7-15$ мкм.

При розмірі зерен, який перевищує ці значення, нормальні напруження (σ_3) релаксують і тому можна вважати на поверхні речовини реалізовано площинно напружений стан. Точніше, навіть, в такій товщині шару, $\sigma_3 \neq 0$, але похибка допущення $\sigma_3=0$ не перевищує 1-2%. Якщо є необхідність виміряти σ_3 така можливість в рентгенівському методі існує і буде розглядатися нижче [26].

Таблиця 5.1 – Варіанти головних напружень в різних способах навантаження

Лінійний	Одновісний розтяг	$\sigma_1 > 0, \sigma_2 = \sigma_3 = 0$
	Одновісне стиснення	$\sigma_1 = \sigma_2 = 0, \sigma_3 < 0$
Площинний	Двовісний розтяг	$\sigma_1 > 0, \sigma_2 > 0, \sigma_3 = 0$
	Двовісне стиснення	$\sigma_1 = 0, \sigma_2 < 0, \sigma_3 < 0$
	Різнознакове площинне напруження	$\sigma_1 > 0, \sigma_2 = 0, \sigma_3 < 0$
Об'ємний	Тривісний розтяг	$\sigma_1 > 0, \sigma_2 > 0, \sigma_3 > 0$
	Тривісне стиснення	$\sigma_1 < 0, \sigma_2 < 0, \sigma_3 < 0$
	Різнознакове об'ємне напруження	$\sigma_1 > 0, \sigma_2 > 0, \sigma_3 < 0$

Основним законом пружності твердих тіл в області малих деформацій є закон Гука. Для ізотропних тіл він виражається співвідношенням:

$$\varepsilon = (-\mu/E) \sigma, \quad (5.1)$$

де σ – напруження; ε – деформація; E - модуль Юнга; μ – коефіцієнт Пуассона.

Деформація розтягнення (стиснення) призводить до зміни міжплощинних відстаней (Δd_{hkl}) порівняно із початковим значенням (d_{h0k0l0}), тобто

$$\varepsilon = \Delta d/d_0 \quad (5.2)$$

Тоді, закон Гука для рентгенівського методу ($\sigma_3=0$) можна переписати:

$$(-E/\mu) * (\Delta d/d_0) = (\sigma_1 + \sigma_2) \quad (5.3)$$

Пружні характеристики деяких кубічних та ГЦУ монокристалів наведено в таблицях 5.2 та 5.3. Для кубічної сингонії модуль Юнга – не ізотропний. Для ГЦК металів E зростає при переході від $\langle 100 \rangle$ до $\langle 111 \rangle$, а в ОЦК металах, за винятком танталу, в тому ж інтервалі $\langle 100 \rangle - \langle 111 \rangle$ зменшується.

Таблиця 5.2 –Пружні характеристики деяких кубічних монокристалів

Метал	c_{11} , ГПа	c_{12} , ГПа	c_{44} , ГПа	E_{001} , ГПа	E_{011} , ГПа	E_{111} , ГПа	$E_{\text{ср.}}$, ГПа	A^*
Al	108	61	28	63	72	76	70	1,23
Cu	168	121	75	67	130	191	127	3,21
Ag	124	93	46	43	83	120	81	3,04
Au	186	157	42	43	81	116	78	2,87
Ni	246	147	125	130	223	294	214	2,54
Pb	50	42	15	11	24	40	24	4,12
V	228	119	43	146	124	117	128	0,78
Nb	246	139	29	152	92	82	105	0,51
Ta	267	161	82	142	191	215	183	1,58
Cr	350	67	101	328	266	250	280	0,71
Mo	460	176	110	344	326	316	327	0,91
W	501	198	151	420	414	412	415	0,98
α -Fe	231	135	116	132	220	283	211	2,41
UO ₂	395	121	64	338	199	175	230	0,47

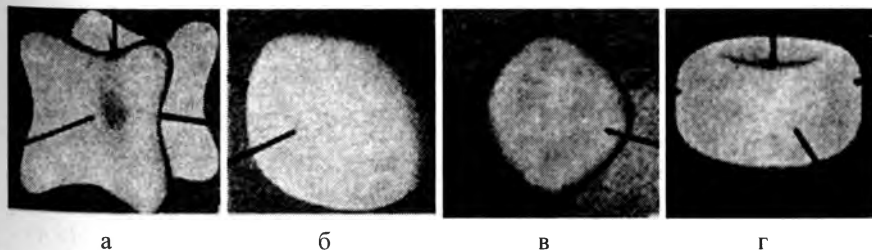
*A – коефіцієнт анізотропії

Найбільш ізотропними серед ОЦК металів є W, а серед ГЦК – Al (рис.5.2).

Тензорне представлення фізичних властивостей необхідно для опису анізотропних властивостей матеріалів. Будемо розглядати спрощений варіант напруженого стану полікристалічної речовини, коли її зерна не взаємодіють один з одним, тобто кожне зерно знаходиться під дією одного і того ж зовнішнього впливу.

Таблиця 5.3 – Пружні характеристики деяких ГЦУ монокристалів

Метал	c_{11} , ГПа	c_{12} , ГПа	c_{13} , ГПа	c_{33} , ГПа	C_{44} , ГПа	C_{66} , ГПа	$E_{\text{ср.}}$, ГПа	c/a
Re	613	270	206	683	162	171	462	1,62
Ti	162	92	69	181	47	35	114	1,59
Be	292	27	14	336	162	133	311	1,57
Cd	114	40	60	51	20	38	63	1,62
Co	307	165	105	36	76	71	216	1,62
Hf	181	77	66	197	56	52	143	1,58
Mg	53	26	21	61	16	17	44	1,62
Zn	165	31	50	62	40	67	102	1,86
α -Zr	144	73	66	165	32	36	97	1,59
BeO	470	168	119	494	153	151	394	1,58

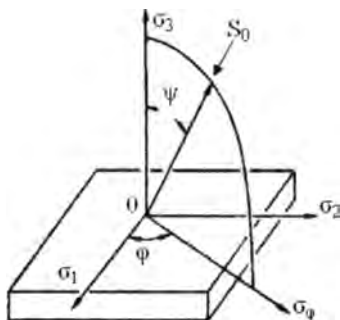


а – золота; б – алюмінію; в – магнію; г – цинку

Рисунок 5.2 – Поверхня модуля Юнга монокристалів різних металів

5.5 Розрахунок макронапруження за допомогою методу « $\sin^2 \psi$ »

Будемо розглядати ізотропний полікристалічний зразок в площинно напруженому стані.



N – нормаль до поверхні зразка; $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$ – головні напруження; $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$ – головні деформації; S_0 – первинний пучок; φ – азимутальний кут; ψ – кут, який утворюється між падаючим променем та нормаллю

Рисунок 5.3 – Геометрія дифракції в рентгенівськiм методі визначення залишкових напружень

У разі узагальненого закону Гука нормальні напруження ($\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$) і напруження зсуву ($\tau_{yz}, \tau_{zx}, \tau_{yx}$) виражаються через поздовжні деформації (ε_{ij}) і деформації зсуву (γ_{ij}) наступним чином:

$$\begin{aligned}
 \sigma_x &= c_{11}\varepsilon_x + c_{12}\varepsilon_y + c_{13}\varepsilon_z + c_{14}\gamma_{yz} + c_{15}\gamma_{zx} + c_{16}\gamma_{xy} \\
 \sigma_y &= c_{21}\varepsilon_x + c_{22}\varepsilon_y + c_{23}\varepsilon_z + c_{24}\gamma_{yz} + c_{25}\gamma_{zx} + c_{26}\gamma_{xy} \\
 \sigma_z &= c_{31}\varepsilon_x + c_{32}\varepsilon_y + c_{33}\varepsilon_z + c_{34}\gamma_{yz} + c_{35}\gamma_{zx} + c_{36}\gamma_{xy} \\
 \tau_{yz} &= c_{41}\varepsilon_x + c_{42}\varepsilon_y + c_{43}\varepsilon_z + c_{44}\gamma_{yz} + c_{45}\gamma_{zx} + c_{46}\gamma_{xy} \\
 \tau_{zx} &= c_{51}\varepsilon_x + c_{52}\varepsilon_y + c_{53}\varepsilon_z + c_{54}\gamma_{yz} + c_{55}\gamma_{zx} + c_{56}\gamma_{xy} \\
 \tau_{yx} &= c_{61}\varepsilon_x + c_{62}\varepsilon_y + c_{63}\varepsilon_z + c_{64}\gamma_{yz} + c_{65}\gamma_{zx} + c_{66}\gamma_{xy}
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

Константи c_{ij} , зазвичай, називають модулями пружності (E). Спосіб навантаження і ізотропність речовини відбиваються у рівнянні (5.4). Якщо вибрати осі x, y, z так, щоб напруження зсуву були рівні «0», деформацію в напрямках цих осей можна визначити для ізотропного матеріалу наступним чином:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= 1/E[\sigma_1 - \mu(\sigma_2 + \sigma_3)] \\ \varepsilon_2 &= 1/E[\sigma_2 - \mu(\sigma_3 + \sigma_1)] \\ \varepsilon_3 &= 1/E[\sigma_3 - \mu(\sigma_1 + \sigma_2)]\end{aligned}\quad (5.5)$$

Нормальна деформація в довільно вибраному напрямку в цьому випадку:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\psi\varphi} &= a_1^2 \varepsilon_1 + a_2^2 \varepsilon_2 + a_3^2 \varepsilon_3, \\ &\text{або} \\ \varepsilon_{\psi\varphi} &= [(1 + \mu)/E](a_1^2 \sigma_1 + a_2^2 \sigma_2) - (\mu/E)(\sigma_1 + \sigma_2),\end{aligned}\quad (5.6)$$

де $a_1 = \cos\psi \cdot \cos\varphi$, $a_2 = \cos\psi \cdot \sin\varphi$, $a_3 = \sin\psi$ — направляючі косинуси вектору відносно головних осей.

Якщо у поверхневому шарі речовини $\sigma_3 = 0$, то (5.5) має наступний вигляд:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 E &= \sigma_1 - \mu\sigma_2 \\ \varepsilon_2 E &= \sigma_2 - \mu\sigma_1 \\ \varepsilon_{\perp} E &= -\mu(\sigma_1 + \sigma_2),\end{aligned}\quad (5.7)$$

тоді:

$$\begin{aligned}\varepsilon_x &= \varepsilon_1 \cos^2\varphi + \varepsilon_2 \sin^2\varphi \\ \varepsilon_{\psi\varphi} - \varepsilon_{\perp} &= (\varepsilon_x - \varepsilon_{\perp}) \sin^2\psi \\ (\varepsilon_{\psi\varphi} - \varepsilon_{\perp}) E &= (1 + \mu) \sigma_x \sin^2\psi\end{aligned}\quad (5.8)$$

Напруження σ_x в довільному напрямку на поверхні зразка вимірюють по деформації ґратки:

$$\varepsilon_{\perp} = (d_{\perp} - d_0)/d_0 \text{ і } \varepsilon_{\psi\varphi} = (d_{\psi\varphi} - d_0)/d_0, \quad \varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\psi\varphi} = (d_{\perp} - d_{\psi\varphi})/d_0 \quad (5.9)$$

$d_{\perp}$ і d_0 розрізняються не більш, як на 0,1% при найбільших напруженнях, тому із використанням (5.9) отримуємо:

$$\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{\psi\varphi} = (d_{\perp} - d_{\psi\varphi})/d_{\perp} = [(1+\mu)/E] \sigma_x \sin^2 \psi \quad (5.10)$$

Ця формула визначення напруження $[(\sigma_1 + \sigma_2) = \sigma_x]$ в довільному напрямку через значення міжплощинних відстаней:

$$\sigma_x = [E/((1+\mu)\sin^2 \psi)] * [(d_{\psi} - d_{\perp})/d_{\perp}] \quad (5.11)$$

В деяких випадках можна спостерігати нелінійність графіка залежності $\varepsilon_{\psi\varphi}$ від $\sin^2 \psi$, який не можна пояснити експериментальними похибками. Аналіз таких випадків показав, що при нахилі зразка не виконується припущення методу $\sigma_3 = 0$. В глибині зразка компонента напруження « σ_3 » може значно відрізнятись від нульового значення. Крім нелінійності в методі « $\sin^2 \psi$ » може ще спостерігатися розщеплення при нахилах на кути ψ_+ і ψ_- . Як показали додаткові дослідження, в цьому випадку в прошарку матеріалу є не тільки нормальні складові σ_1 і σ_2 , а ще і дотичні σ_{13} і σ_{23} .

Щоб рентгенівським методом оцінити значення σ_3 , σ_{13} , σ_{23} проводять дослідження відбитків різного порядку, наприклад, в ОЦК ґратці {200} і {400}, або {110} і {220}. В такому випадку досліджується різний прошарок матеріалу і відмінність значень σ_1 і σ_2 для відбитків різного порядку може бути оцінкою σ_3 , σ_{13} , σ_{23} . Нелінійність в методі « $\sin^2 \psi$ » може також залежати від способу фокусування рентгенівських променів в дифрактометрах [27-29].

5.6 Порядок виконання роботи по визначенню макронапружень

До визначення ЗН спочатку необхідно провести рентгенофазовий аналіз. Для зйомки рентгенограм на дифрактометрі використовують фокусування по Бреггу–Брентано. Згідно рентгенофазового аналізу вибирають рентгенівське випромінювання і знімають рентгенограму. Доцільно порівняти її із початковим ненапруженим станом, якщо такий є, або із порошковою рентгенограмою із матеріалу в напруженому стані. Це робиться для аналізу зміщення серії ліній. В деяких випадках, особливо при можливих поліморфних перетвореннях під дією навантаження, лінії (відбитки) матеріалу в напруженому стані можуть зміщуватися в різні сторони від початкового положення. Це свідчить про складно напружений стан матеріалу. Якщо лінії (відбитки) матеріалу в напруженому стані зміщуються в одну сторону від початкового стану можна використовувати метод « $\sin^2\psi$ ». Вибирають відбиток, на якому будуть реалізовувати метод « $\sin^2\psi$ ». Для вибраного відбитка визначають діапазон кутів визначення розподілу інтенсивності. Визначають кутові положення розподілу інтенсивності при послідовному покроковому ($5-10^\circ$) нахилі зразка на ψ від 0° до $45 - 50^\circ$. За рівнянням (5.11) отримують значення σ_x . Якщо не отримано лінійну залежність $\epsilon_{\varphi\psi}$ від $\sin^2\psi$, ставиться задача з'ясування значення інших складових залишкових напружень. Для цього проводяться дослідження методом « $\sin^2\psi$ » відбитків інших порядків.

Для визначення напруження необхідно знати кутові положення рентгенівської лінії, які, зазвичай, мають флуктуації інтенсивності. Ці флуктуації залежать з одного боку від розміру, числа та взаємного положення зерен, що відбивають, а з другого – від різних інструментальних факторів. Для того, щоб уникнути випадкових помилок, розподіл інтенсивності необхідно «згладити» за допомогою математичної обробки, виділити фон та розділити дублет (k_{a1} і k_{a2}) або використати k_β рентгенівське

випромінювання. Для виділеної «згладженої» лінії визначають положення максимуму або центру тяжіння розподілу інтенсивності – кут « 2θ » та напівширину (B_0 , FWHM). Далі, за допомогою розкладання в ряд Тейлора, вибирають апроксимуючу функцію для лінії (на сучасних дифрактометрах це роблять в автоматичному режимі), що найменше відхиляється від експериментальної. По знайденій функції уточнюють значення кута « 2θ » та інші параметри розподілу. Похибка апроксимації експериментальної лінії буде складовою похибки визначення ЗН.

Контрольні запитання:

1. Що називають залишковими напруженнями і як їх класифікують?
2. Визначити напруження I, II, III-роду.
3. Які існують методи вимірювання ЗН в металевих виробах?
4. Основні принципи рентгенівського методу вимірювання ЗН.
5. Як впливають мікро- і макронапруження на вид рентгенограми?
6. Які припущення робляться для розрахунку ЗН при рентгенівських методах дослідження?
6. Переваги і недоліки методів зсуву і нахилу (« $\sin^2\psi$ ») при аналізі макронапружень.
7. Який висновок можна зробити про ЗН зразка за результатами роботи?

МІКРОНАПРУЖЕННЯ ТА РОЗМІР ОКР, РОЗДІЛЕННЯ ЇХ ВКЛАДІВ В РОЗПОДІЛ ІНТЕНСИВНОСТІ НА РЕНТГЕНОГРАМІ

Мета: опанувати методи визначення розширення ліній на дифрактограмі та прийоми виділення їх фізичної складової, опрацювати методи розділення вкладів ОКР і мікронапружень, розрахувати розмір ОКР та величину мікронапружень в матеріалі

6.1 Залишкові мікронапруження та причини їх виникнення

В результаті дії різних чинників, серед яких: цикли нагріву та охолодження, фазові переходи, деформація, сегрегація в матеріалі – з'являються мікронапруження і змінюється розмір зерен, субзерен, кристалітів. Під мікронапруженнями (ЗН II роду) розуміють напруження, які врівноважуються в об'ємі окремих кристалітів або їх частин (мозаїчних блоках, субзернах).

Дефекти в кристалах, пов'язані з мікронапруженнями і статичними спотвореннями, діляться на два класи: обмежені і нескінченно великі в одному або в двох напрямках.

Дефекти відносяться до першого класу, якщо створювані ними зміщення убувають з відстанню (r) як $1/r$ (чи швидше) і до другого класу, якщо зміщення убувають, як $1/r^{2/3}$ (чи повільніше). Прямолінійні дислокації, що проходять через весь кристал, є нескінченно протяжними дефектами і викликають розширення ліній. До цього ефекту призводять також хаотично розподілені по кристалу дефекти пакування або системи дислокацій, які утворюють межі блоків у кристалі.

Розширення ліній також може бути пов'язано з флуктуаціями числа дефектів в різних кристалітах. Контроль макронапружень має важливе

значення в практиці, оскільки дозволяє значно підвищувати надійність виробів при експлуатації.

6.2 Вплив мікронапружень на розподіл інтенсивності відбитків на рентгенограмі

Оцінити величину мікронапруження і розмір кристалітів можна рентгенівським способом. Мікронапруження призводять до розширення кутового інтервалу відбитків на рентгенограмах $(\theta \pm \Delta\theta)$ за рахунок розширення значень міжплощинних відстаней в речовині при її неоднорідному розтягу-стисненню, крученню-згину. Мікронапруження можуть бути як орієнтованими, так і неорієнтованими.

За спрощеною схемою вплив мікронапружень на міжплощинні відстані в кристалі обирають, використовуючи закон Вульфа–Брегга наступним чином.

Деформація в напрямку нормалі до площини, що відбиває рентгенівське випромінювання $e = (\Delta d/d_0)$, призводить до розширення кута *відбиття* $(\theta + \Delta\theta)$ і тоді:

$$2d(1 + (\Delta d/d_0)) \sin(\theta + \Delta\theta) = n\lambda \quad (6.1)$$

Розділемо на $2d$:

$$(1 + (\Delta d/d_0)) \sin(\theta + \Delta\theta) = \sin\theta, \quad (6.2)$$

або

$$-\Delta\theta \cos\theta = \Delta d/d_0 \quad (6.3)$$

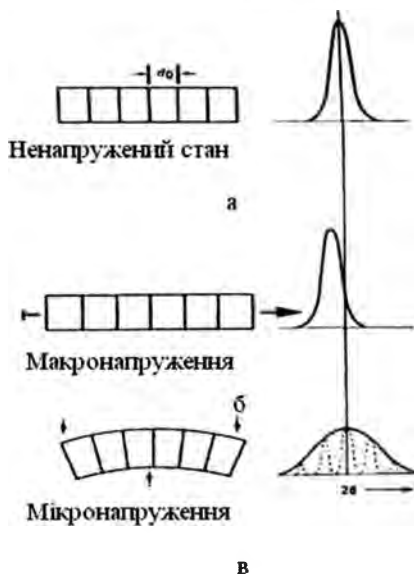


Рисунок 6.1 – Розподіл інтенсивності в ненапруженому стані (а), при макронапруженні (б), при мікронапруженні ($\sigma_{\text{мкр}}$) або від розміру областей когерентного розсіювання (в)

Для інтегральної ширини лінії (β) в радіанах рівняння (6.3) має вигляд $\Delta d/d_0 = (\beta/4) \text{ctg} \theta$, і напруження за законом Гука дорівнює деформації, помноженій на модуль пружності

$$\sigma = (\Delta d/d_0) E,$$

або

$$\sigma = (E\beta/4) \text{ctg} \theta, \quad \sigma = (E\beta/4) \text{tg} \theta \quad (6.4)$$

Отриманий вираз (6.4), найбільш вирогідно, відповідає максимальній, а не середній деформації кристалічної ґратки, як це впливає із спрощеного виразу (6.1). Причому, точний характер цієї відповідності значною мірою залежить від розподілу деформації в кристалі.

Оскільки метали є неізотропними речовинами, E буде мінятися для різних $\{hkl\}$. Перевірити залежність β від мікронапруження можна побудувавши графік $\beta \cdot \tan \theta / E_{\{hkl\}}$, в якому пряма буде вказувати на вплив виключно напруження на розширення відбитка [22-24].

6.3 Методи визначення розміру зерен та ОКР

6.3.1 Метод, заснований на підрахунку числа відбитків на інтерференційному колі

Існує декілька різновидів рентгенівського методу визначення розміру кристалітів, кожен із яких використовується в залежності від їх розміру. Одним з основних методів є підрахунок числа відбитків на дифракційному кільці при розмірі кристалітів в межах 10^{-2} - 10^{-3} см.

При розмірі кристалітів в інтервалі 100-1500 Å застосовується метод оцінки їх розмірів за розширенням дифракційних відбитків. Оскільки рентгенівський метод заснований на когерентній дифракції рентгенівського випромінювання, то більш коректно кристаліти таких розмірів називати областями когерентного розсіювання (ОКР).

ОКР – це мінімальний розмір частки речовини, що має правильну не розорієнтовану кристалічну будову, на якій рентгенівські промені розсіюються когерентно, тобто з постійною різницею фаз.

Якщо монохроматичний пучок попадає на зразок із розміром кристалітів 10^{-2} - 10^{-3} см із різною орієнтацією, завжди є ймовірність попадання деяких кристалітів $\{hkl\}$ у відбиваюче положення за законом Вульфа – Бреґґа. На рентгенівській плівці або двокоординатному детекторі на дифракційному кільці з'явиться відбиток. Якщо в опромінену об'ємі таких зерен буде N_{hkl} , всі вони дадуть відбитки. Число таких відбитків можна порахувати. Із зменшенням розміру кристалітів, збільшується число відбитків і утворюється суцільне дифракційне кільце, в якому неможливо

підрахувати окремі відбитки. Розмір кристалітів 10^{-2} - 10^{-3} см може бути обрахований металографічно.

Залежність числа відбитків від числа кристалітів пов'язано із фактором повторюваності P_{hkl} . Наприклад, із однаковими міжплощинними відстанями в кубічній ґратці сімейство площин $\{100\}$ має $P_{\{100\}}=6$, а сімейство $\{111\}$ - $P_{\{111\}}=8$. При відсутності текстури число відбитків (ρ_{hkl}) на кільці буде:

$$\rho_{hkl} = (P_{hkl} N_{hkl}) / 4\pi R^2 \quad (6.5)$$

Якщо є розбіжність монохроматичного рентгенівського випромінювання (вона мала і нехай буде дорівнювати α радіан, де $\alpha \ll 1$) на плівці або двокоординатному детекторі, відбитки будуть в прошарку:

$$S = 2\pi\alpha R^2 \cos\theta_{hkl} \quad (6.6)$$

Число відбитків в цьому випадку дорівнює $n_{hkl} = \rho_{hkl} * S$, тобто:
 $n_{hkl} = (\alpha/2)(\cos\theta_{hkl} * N_{hkl} * P_{hkl})$, а число кристалітів $N_{hkl} = (2n_{hkl}) / (\alpha * \cos\theta_{hkl} * P_{hkl})$.

Якщо вважати, що кристаліти мають кубічну форму, то їх лінійний розмір обчислюється наступним чином:

$$l_{hkl} = \sqrt[3]{V / N_{hkl}} \quad (6.7)$$

де V – об'єм опромінення.

6.3.2 Розрахунок розміру ОКР

Оцінку розміру ОКР, що лежать в інтервалі 100-1500 Å, виконують за розширенням дифракційних відбитків. Розмір ОКР, який визначається дифракцією, насправді, означає не фізичний розмір порошку, субзерна,

тощо. Розмір ОКР це виміряна та усереднена довжина «атомної колонки» всередині області з однорідною структурою.

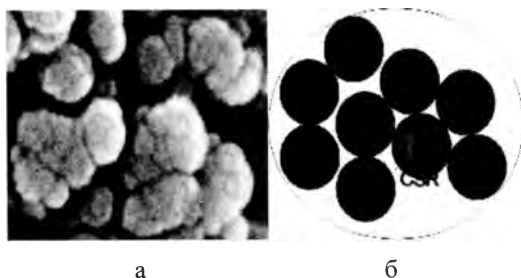


Рисунок 6.2 – Будова порошкового матеріалу (а) та її схема (б)

Обчислення розміру ОКР розроблено Шеррером, Селяковим, Дебаєм та ін. і може бути продемонстровано векторною діаграмою (рис. 6.3).

Вектори електромагнітних хвиль (E_n), розсіяних від сусідніх ділянок (N) будуть розташовуватися один відносно одного під кутом $\Delta\theta_{hkl}$. При когерентному розсіюванні інтенсивність дифракційного відбитка буде пропорційна квадрату модуля сумарного вектора $(E_\theta)^2 = (NE_n)^2$.

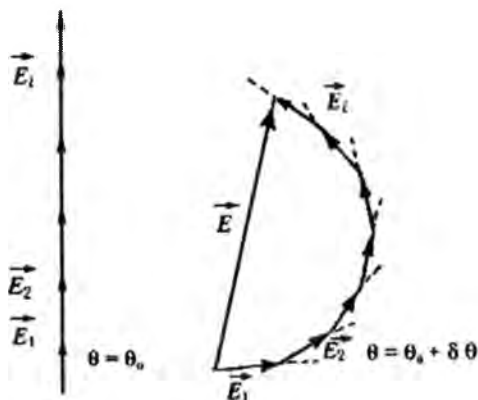


Рисунок 6.3 – Векторна діаграма для обчислення розмірів ОКР

Обчислення в припущенні малих N і $\Delta\theta_{hkl}$ дають залежність ширини відбитка в монохроматичному рентгенівському випромінюванні:

$$D = K \cdot \lambda / (\beta \times \cos\theta), \quad (6.8)$$

де K – коефіцієнт в інтервалі 0,89-0,97, обчислений для різних припущень форми відбитку і форми ОКР.

Загально прийнятою є формула Шеррера –Селякова:

$$D = \lambda / (\beta \times \cos\theta) \quad (6.9)$$

Для ОКР інших форм вносяться поправки в залежності від зміни розміру ОКР в напрямку відбиття. В реальності (*i*) профіль розподілу інтенсивності відбитка складний і величина коефіцієнта « K » в (6.8) має другорядне значення. В першу чергу необхідно відмітити залежність ширини відбитків від кута « θ » (рис.6.4).

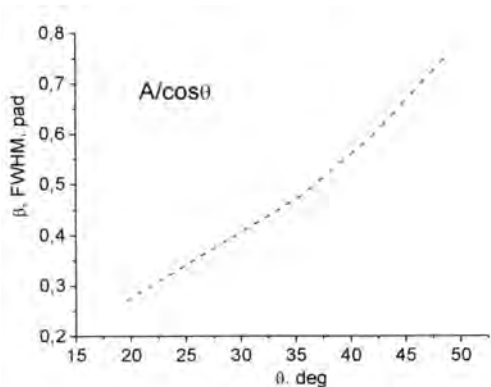
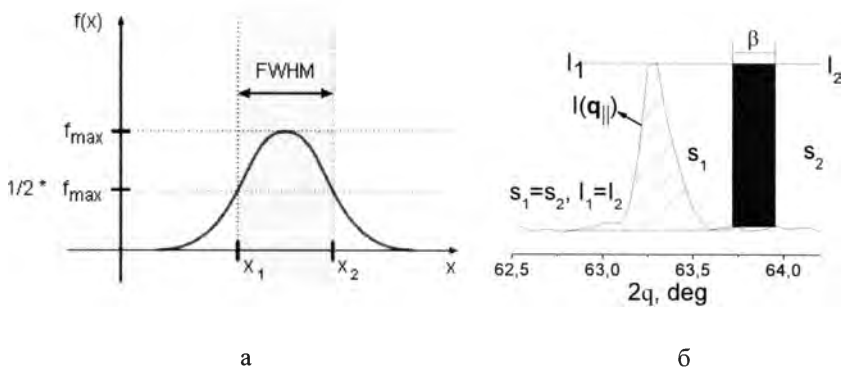


Рисунок 6.4 – Залежність ширини відбитка (β , FWHM) від кута відбиття за формулою (6.9)

6.4 Розширення відбитків на дифрактограмі від мікронапруження і ОКР

Для визначення мікронапруження або розміру ОКР необхідно знати ширину рентгенівських відбитків. Ширину рентгенівських відбитків обчислюють двома способами: 1 – це інтегральна ширина (Integral Breadth) – β , що дорівнює ширині прямокутника тієї ж висоти і тієї ж площі, що відбиток; 2 – напівширина (Full Width at Half Maximum) $FWHM$ – ширина піку на половині висоти (рис. 6.5).



а – визначення напівширини відбитка $FWHM$; б – визначення інтегральної ширини (β) розподілу інтенсивності $I(q_{\parallel})$

Рисунок 6.5 – Визначення ширини (напівширини) відбитків на « θ - 2θ » рентгенограмі

Значення $FWHM$ і β пов'язані між собою, але різним чином в залежності від профілю функцій розподілу інтенсивності. Якщо форма рефлексу відповідає лоренцівській кривій (Lorentzian) $\beta = (\pi/2)FWHM$; а якщо гаусівській (Gaussian), то $\beta = \{\pi/(4 \ln 2)\} 1/2FWHM$.

6.4.1 Ширина експериментальної лінії на дифрактограмі

Ширина кожної експериментальної лінії (B) складається з двох частин: інструментальної ширини (b – ширина лінії еталона), яка залежить від геометрії зйомки, розбіжності пучка, розміру фокуса трубки і ін., та фізичного розширення ($FWHM$, β), що визначається факторами недосконалості структури (дисперсністю та розміром ОКР, мікроспотвореннями, дислокаційною структурою, дефектами пакування і т.п.). Ці величини не просто арифметично складаються, а кожен елемент інструментальної лінії зазнає фізичного розширення, що можна виразити рівнянням типу згортки:

$$h(y) = \int f(y-x)g(x)dx,$$

де $h(y)$ – результуюча інтенсивність в точці y ;

$f(y-x)$ – крива розподілу фізичного розширення інструментальної лінії (лінії еталона);

$g(x)$ – інтенсивність інструментальної лінії в точці x , де x – поточна координата (рис.6.6).

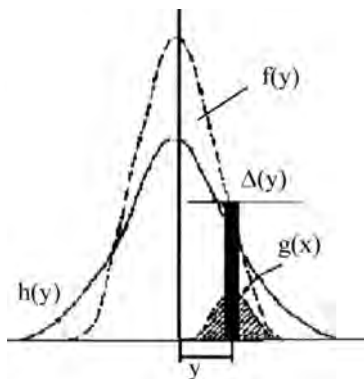


Рисунок 6.6 – Схема формування розширення дифракційної лінії

Залежно від виду функцій, що описують ці криві, по-різному виражається і зв'язок між розширенням ліній B , b , $FWHM$ і β . Зв'язок між $FWHM$ та β залежить від профілю дифракційних ліній на експериментальній та інструментальній кривій інтенсивності. При експресному визначенні фізичного розширення користуються апроксимуючими функціями, які добре себе зарекомендували у багатьох роботах, такими як функції Гауса, Коші, Лоренца, Войта та ін. Так, якщо експериментальна крива $h(x)$ і еталонна $f(x)$ описуються відповідно функціями Лоренца, то $\beta=B-b$, якщо кривими Гауса, то $\beta^2=B^2-b^2$, або більш складними функціями $\beta = \frac{B}{2}(1 - \frac{b}{B} + \sqrt{1 - \frac{b}{B}})$. Оцінити функцію розподілу інтенсивності можна обчисливши відношення $FWHM$ до B . Якщо $FWHM/B \sim 0,6306$, то розподіл – Лоренца, якщо $FWHM/B \sim 0,9394$ – Гауса.

Більш точним способом є підбір апроксимуючих функцій за відповідними програмами. Наприклад, для опису профілю дифракційних ліній може бути вибрана функція Пірсона (Войта, псевдо Войта та ін.), профільні параметри якої підбираються уточненням за методом найменших квадратів до найкращої відповідності з експериментальною кривою, що оцінюється фактором розбіжності R .

Як еталон, вибирають якісно закристалізовану високосиметричну речовину, що немає будь-яких спотворень і дефектів структури (наприклад, порошок LaB_6), або речовину, відпалену при температурі рекристалізації для зняття напружень.

Слід враховувати також, що зазвичай випромінювання K_{α} , що використовується для досліджень, не є строго монохроматичним, а складається з двох компонентів $K_{\alpha 1}$ і $K_{\alpha 2}$. Тому ширина лінії на рентгенограмі B є результуючою шириною цих ліній. Для проведення досліджень тонкої кристалічної структури необхідно ввести поправку на дублетну будову K_{α} -лінії. Для цього слід розрахувати міждублетну відстань за формулою $\delta=(\lambda_2-\lambda_1)/\lambda_1 * \text{tg } \theta$ і скористатися поправочним графіком

(рис.6.7), де B' – експериментальна ширина лінії, а B – виправлена на немонохроматичність.

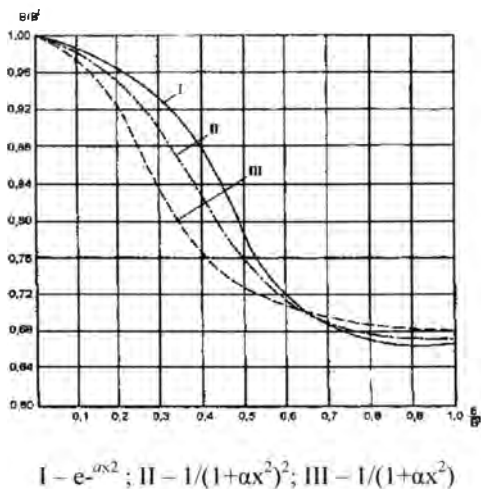


Рисунок 6.7 – Графік поправок на $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ дублет для апроксимуючих функцій

Знайдене таким чином фізичне уширення β може бути використане для подальших розрахунків. На рисунку 6.8 представлені залежності β/B від b/B для різних видів апроксимуючих функцій. Крива по Гаусу дає точки, що лягають на коло (крива I), по Коші – на пряму (крива III), а всі інші комбінації будуть лежати між цими кривими.

Якщо для досліджуваного об'єкту апроксимуючі функції відомі, то справжнє фізичне розширення визначають наступним чином. Знімають рентгенограму для досліджуваного об'єкту та еталону в однакових умовах. Як еталон для знаходження інструментального розширення використовують зразок зі свідомо великими ОКР (~ 3000 - $5000 \text{ \AA}$) і без порушень кристалічної будови.

Визначивши площі під дифракційними кривими інтенсивності та їх висоти і поділивши площі на відповідні висоти, отримують

експериментальні загальні розширення ліній робочого зразка B і еталона b . β і $FWHM$ вимірюються в радіанах.

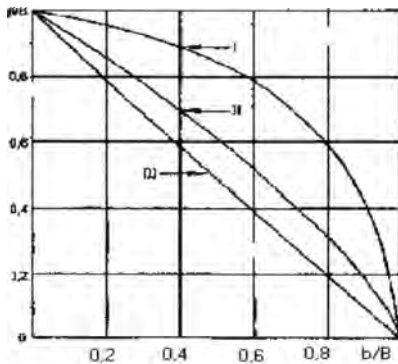


Рисунок 6.8 – Графік поправок на геометричне розширення ліній в залежності від апроксимуючих функцій I, II, III

Значення істинного фізичного розширення отримують введенням поправки на немонохроматичність випромінювання для ширини ліній зразка і еталона. Далі потрібно проаналізувати чим зумовлене розширення ліній: ОКР чи залишковими напруженнями II роду.

6.4.2 Основні прийоми розділення вкладів ОКР і мікронапруження в розширення відбитків на дифрактограми

Основа розділення вкладів ОКР і мікронапружень полягає в їх різній кутовій залежності від кута відбиття « θ »:

$$\langle \beta_{\text{дкр}} \rangle \sim 1/\cos(\theta) ; \quad \langle \beta_{\text{мікнапр.}} \rangle \sim \text{tg}(\theta) \quad (6.10)$$

Для різних функцій сумарний ефект розширення ліній за рахунок ОКР і мікронапруження – різний. Наприклад, для функцій Коші:

$$\beta \cos \theta = \lambda / D + 4(\Delta d / d) * \sin \theta \quad (6.11)$$

Можливі і такі функції:

$$(\beta \cos \theta)^2 = (\lambda / D)^2 + (4(\Delta d / d) \sin \theta)^2 \quad (6.12)$$

За методом Вільямса-Холла будують графіки в координатах « $\beta \cos \theta$ - $4 \sin \theta$ » або « $(\beta \cos \theta)^2 - (4 \sin \theta)^2$ » (рис. 6.9).

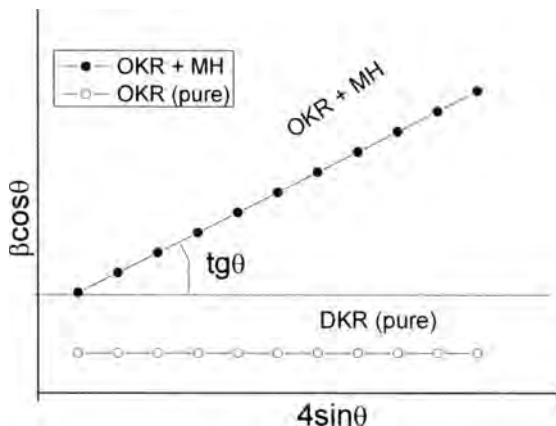


Рисунок 6.9 – Графік Вільямса-Холла по розділенню вкладів ОКР і мікронапружень в розширення ліній на дифрактограмі

Значення осі ординат при перетині експериментальних значень розширення відбитків із зміною кута відбиття (рис.6.9) використовують для обчислення ОКР за формулою Шеррера-Селякова. Кут, який утворює ця залежність із віссю абсцис залучають для визначення мікронапружень. Якщо β – істинне фізичне розширення лінії пов'язано з різними частками та функціями, що їх описують, за рахунок залишкових напружень « m » та ОКР « n », то сумарне розширення є згортка $\beta \rightarrow \Psi_1(\text{ОКР}(n)) \otimes \Psi_2(\text{МН}(m))$ і дорівнює, наприклад:

$$\beta = (n+2m)^2 / (n+4m) \quad (6.13)$$

Так як одне рівняння з двома невідомими неможливо розв'язати, необхідно використовувати дві лінії дифрактограми, для яких :

$$\beta_1 = (n_1 + 2m_1)^2 / (n_1 + 4m_1), \quad \beta_2 = (n_2 + 2m_2)^2 / (n_2 + 4m_2)$$

Але це вже 4 невідомі (n_1, n_2, m_1, m_2) і тому додаємо ще два рівняння:

$$m_1/m_2 = \tan \theta_1 / \tan \theta_2, \quad n_1/n_2 = \cos \theta_2 / \cos \theta_1 \quad (6.14)$$

У випадку, коли $\{h_1 k_1 l_1\}$ та $\{h_2 k_2 l_2\}$ відбитки різних порядків, рівняння (6.14) завжди виконуються.

Потрібно враховувати, що отримані апроксимаційним методом абсолютні величини мікронапружень та ОКР можуть бути визначені з точністю до апроксимаційних функцій, тобто залежать від виду апроксимуючої функції і можуть відрізнятися в 1,5-2 рази.

Більш точні дані про розміри ОКР, про їх розподіл за розмірами і про мікронапруження можуть бути отримані методом гармонічного аналізу дифракційних ліній або при уточненні реальної структури по повному профілю рентгенограми.

Порівняльна характеристика розмірів ОКР майже завжди супроводжується вивченням фазового складу, так як дає інформацію про причини зміни рентгенівських даних в результаті термічних перетворень або впливів реакційного середовища і цей рентгенофазовий аналіз виконується із повнопрофільним аналізом розподілу інтенсивності.

Контрольні запитання:

1. Яке фізичне явище лежить в основі рентгеноструктурного аналізу?
2. Визначити поняття ОКР та зеренної структури. Порівняйте розміри ОКР та зерен. Як пов'язані ці величини?

3. Характеристики дисперсності структури та методи їх визначення.
4. Як залежить інтенсивність та ширина рефлексів дифрактограми від розміру ОКР?
5. Що лежить в основі методів роздільного визначення мікронапружень і ОКР? Порядок проведення розрахунку.
6. Як оцінити частки фізичного розширення, обумовленого мікронапруженнями і розміром ОКР?
7. Які модифікації способу дифрактометричного дослідження необхідно застосувати до дрібнокристалічних, крупнокристалічних, текстурованих, монокристалічних матеріалів?
8. Переваги і недоліки рентгенівського методу дослідження речовини.
9. Чинники похибок в рентгеноструктурному аналізі.

КРИСТАЛОГРАФІЧНІ ТЕКСТУРИ ТА МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Мета: навчитися аналізувати кристалічну будову матеріалів з текстурованою мікроструктурою за дифрактограмою та встановлювати кількісні та якісні характеристики текстурного стану за прямою та оберненою полюсними фігурами; ознайомитися із алгоритмами побудови оберненої полюсної фігури

7.1 Утворення кристалографічних текстур

Кристалографічна, або орієнтаційна текстура це переважна орієнтація зерен полікристалу відносно зовнішніх координат. Текстура виникає в результаті спрямованого зовнішнього впливу, наприклад, при деформації, при кристалізації в градієнті температур, магнітному або електричному полі, при конденсації із пари на підкладинку та інше.

Існування переважної орієнтації збільшує анізотропію властивостей матеріалу і може суттєво вплинути на службові характеристики речовини. Наприклад, поліпшує експлуатаційні характеристики трансформаторних сталей і шкідлива в сталях із глибокою витяжкою.

У формуванні дифракційної картини текстурованого матеріалу, як і в інших рентгенівських методах дослідження, беруть участь поверхневі шари зразка, товщина яких залежить від лінійного коефіцієнта послаблення рентгенівських променів і має порядок декількох мікрометрів.

Рентгенографічно текстура описує орієнтування зерен у відповідному шарі. Ступінь, а іноді і характер текстури деформованого матеріалу можуть змінюватися по глибині у міру віддалення від деформованої поверхні. Значна різниця напруженого стану спостерігається, наприклад, при волочінні [30].

Для цього виду деформації притаманні стискаючі напруження на поверхні матеріалу і розтягуючі в центральній його частині. Тому необхідно особливо ретельно готувати зразки для досліджень, вибираючи для вимірювань цілком певні ділянки зразків.

Так, для вивчення текстурного стану в об'ємі зразка не можна досліджувати на відображення зовнішню поверхню зразка, а на просвіт – внутрішню і сполучати їх. Більш підходящим, наприклад, є покроковий спосіб дослідження текстури на косих шліфах. Готують такі шліфи із як найменшим кутом нахилу від однієї поверхні до іншої через середню частину зразка.

7.2 Класифікація текстур

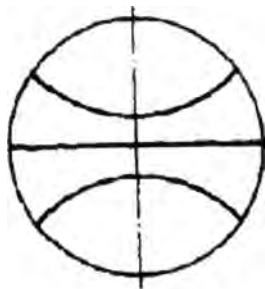
Є декілька способів класифікації текстури. Текстури класифікують в залежності від: деформації, яку зазнав матеріал; просторового розподілу орієнтацій зерен; способу обробки. Виділяють наступні деформаційні типи текстур.

Текстура волочиння – або аксіальна, вісева (рис.7.1) – коли “усі” зерна паралельні зовнішньому напрямку – осі текстури із орієнтацією $\langle uvw \rangle$. Виникає текстура при волочинні, екструзії, тристоронньому стисненні і т.п.

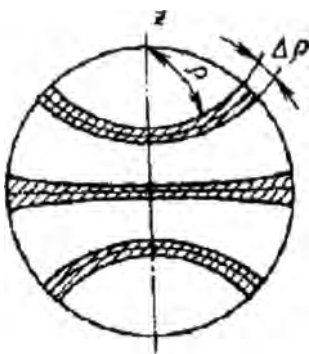
Текстура прокатки – площини зерен паралельні деякій площині $\{hkl\}$, яка є площиною прокатки, і мають направлення вздовж $\langle uvw \rangle$ – напрям прокатки (рис.7.2).

Текстура деформації. Текстури деформації включають, як частини, текстури волочиння і прокатки, та утворюються під дією різного роду навантаження на матеріал: розтяг, стиснення, зсув та ін. Деформації під дією навантаження за рахунок роботи систем ковзання, переповерхання та інше, викликають рух різного роду дефектів кристалічної структури матеріалу, що веде до кристалографічної переорієнтації зерен, зміни їх форми.

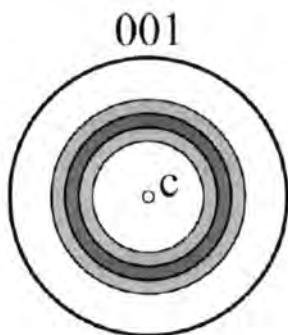
Вісь орієнтування (волочіння)



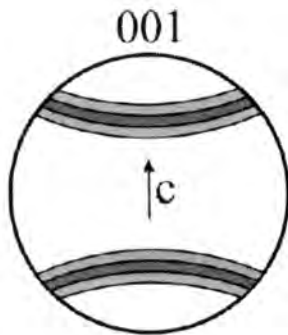
а



б

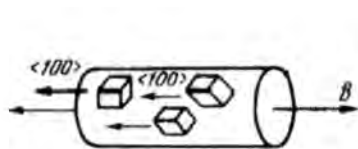


в

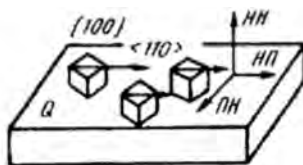


а – ідеальна текстура; б, в – реальні текстури із кутом розсіювання $\Delta\rho$, в – різний перетин зразка (С – напрямлення деформування)

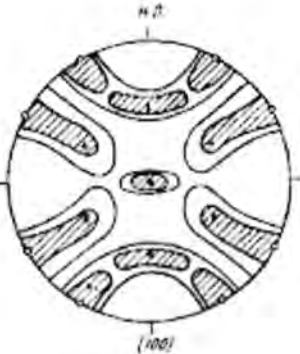
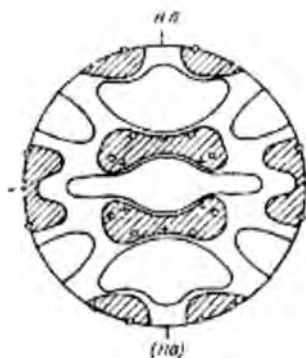
Рисунок 7.1 – Аксіальна текстура



а



б



в

а - $\langle uvw \rangle - \langle 100 \rangle$; б - $\langle uvw \rangle \{hkl\} - \langle 110 \rangle \{100\}$; в- реальні текстури

Рисунок 7.2 – Ідеальні текстури волочіння (а) і прокатки (б) в металах із кубічною структурою

За отриманою текстурою вирішують обернену задачу і встановлюють системи ковзання та параметри дефектної структури матеріалу. Корегування режимів і схем навантаження дозволяє отримувати необхідний текстурний стан і властивості матеріалу (рис.7.3).

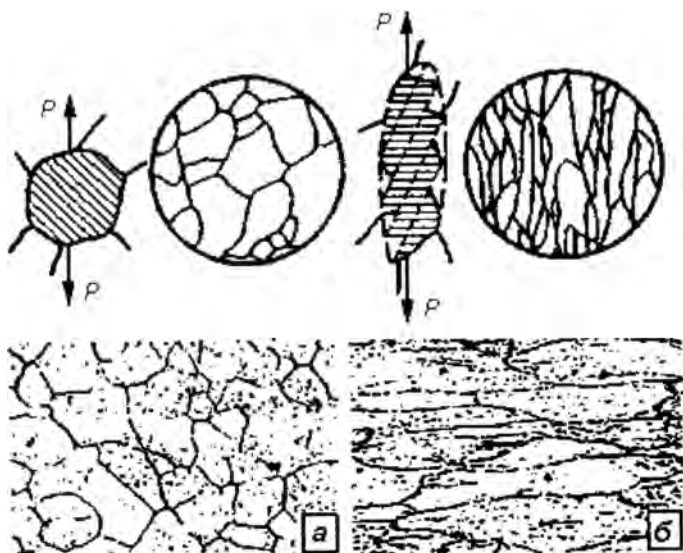


Рисунок 7.3 – Схеми і мікроструктура металу до (а) та після деформації (б)

Інший тип класифікації текстури враховує переважну орієнтацію зерен. Якщо всі кристаліти мають одну переважну орієнтацію – виникає однокомпонентна текстура $\langle uvw \rangle \{hkl\}$ (рис. 7.4). Якщо є групи зерен із різною власною орієнтацією – виникає багатокомпонентна текстура – $\langle u_1 v_1 w_1 \rangle + \langle u_2 v_2 w_2 \rangle + \dots, \{h_1 k_1 l_1\} \{h_2 k_2 l_2\} + \dots$

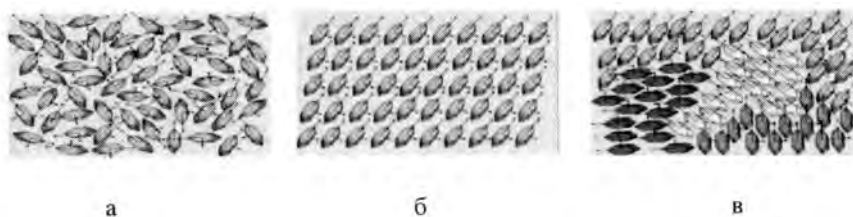


Рисунок 7.4 – Хаотично орієнтовані зерна (а), однокомпонентна текстура (б), багатокомпонентна текстура (в)

В реальних умовах в групі зерен близької орієнтації є відхилення від переважної орієнтації, яке характеризується кутом розсіювання текстури $\Delta\rho$. Розсіювання текстури, як і сама текстура залежить від зовнішніх умов, що діють на речовину, наприклад, величини деформації. Оскільки текстура – переважна орієнтація, то в граничному випадку весь зразок може перетворитися на псевдомонокристал.

Текстури розрізняють також залежно від умов виникнення: *росту, деформації, рекристалізації*. При холодній прокатці металів, що мають ОЦК ґратку, багато зерен орієнтуються так, що в площині листа встановлюється грань куба $\{100\}$, а для металів з ГЦК ґраткою – діагональна площина $\{110\}$ (рис.7.5). Зазначені кристалографічні площини орієнтуються в напрямку прокатки наступним чином: $\langle 110 \rangle$ і $\langle 112 \rangle$, відповідно.

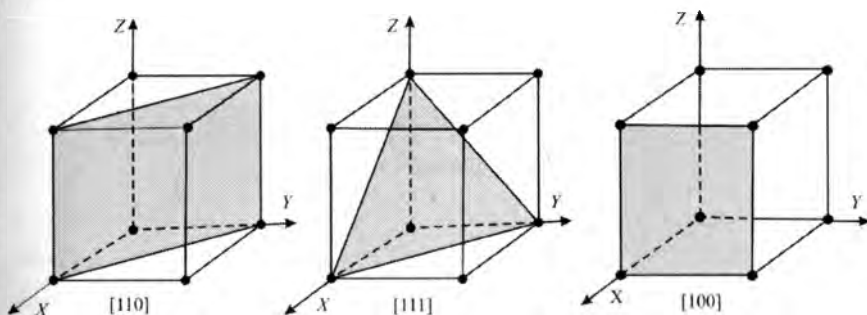


Рисунок 7.5 – Площини $\{110\}$, $\{111\}$ і $\{100\}$ в кубічній ґратці

При волочінні мідного або алюмінієвого дроту просторова діагональ $\langle 111 \rangle$ або ребро куба $\langle 100 \rangle$ встановлюється паралельно осі дроту або напрямку витягування, а при волочінні залізного дроту – паралельно напрямку дії сили встановлюється діагональ грані куба $\langle 110 \rangle$. Якщо такий матеріал піддати рекристалізації, то в ньому знову утворюється текстура – текстура рекристалізації.

При рекристалізації можливі три різні випадки зміни текстури:

1. Усунення текстури. Утворюються хаотично орієнтовані зерна.
2. Текстура рекристалізації не співпадає з текстурою деформації.
3. Текстура рекристалізації збігається з текстурою деформації і в деяких випадках посилює її. Текстура рекристалізації сильно залежить від текстури деформації, чистоти металу і характеру відпалу.

До текстур росту, перш за все, відноситься текстура лиття. У процесі кристалізації злитків внаслідок спрямованого відводу тепла відбувається орієнтоване зростання стовпчастих кристалів.

При спрямованій кристалізації створюються умови прискореного відводу тепла в заданому напрямку. Текстура росту спостерігається також у матеріалах, отриманих електролітичним шляхом, у плівках, отриманих шляхом конденсації речовини з парів на підкладинку. У цьому випадку текстура плівки залежить від текстури підкладинки. При ущільненні порошків також може виникнути текстура [31, 32].

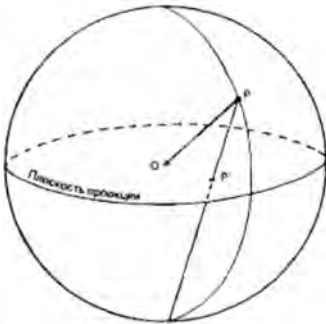
7.3 Пряма і обернена полюсні фігури

7.3.1 Побудова площинних проекцій кристалу

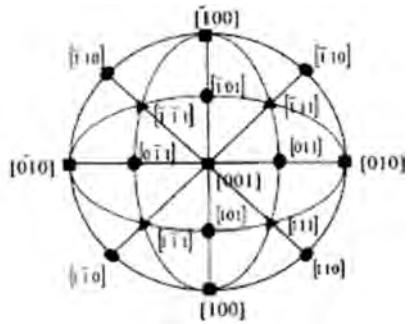
Для вивчення просторової орієнтації і структурного аналізу фазових складових використовують наочне зображення кристалу. Воно утворюється за допомогою різного роду проекцій, загальний принцип побудови яких полягає в тому, що замість площин та напрямків розглядаються сліди їх перетину із сферою або площиною. Це зображення повинно також давати можливість проводити чисельні розрахунки. Наочними є площинні проекції, а об'ємні – складніші і мало придатні для практичних цілей.

Найбільш зручною є стереографічна та гномостереографічна проекції, які будуються на основі сферичної проекції (рис.7.6, а). Нехай в точці «О» знаходиться кристал і центр сфери. Нормаль «ОР» до однієї із площин кристалу перетинає сферу в точці "Р". По екватору сфери проведемо площину – площину проекцій. З'єднаємо точку "Р", як це показано на

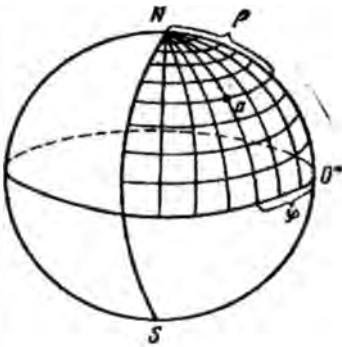
рисунку 7.6, а, з кінцем діаметру сфери, який є перпендикуляром до проведеної екваторіальної площини. Перетин екваторіальної площини в точці «Р'» і є гномостереографічною проекцією площини кристалу (із перпендикуляром «ОР»).



а



б



в



г

а – відображення площини на екваторіальній площині – гномостереографічна проекція площини; б – гномостереографічна проекція кубічного кристалу із центром $[100]$; в – полярні координати проекції площини; г – побудова проекції на дотичній площині

Рисунок 7.6 – Побудова площинних проекцій кристалу

На рисунку 7.6, б представлена гномостереографічна проекція кубічного кристалу із центром [100]. Стереографічною проекцією площини буде проекція дуги її перетину із сферою. Площина і центр проекції можуть бути розташовані іншим способом (рис.7.6, г).

Гномостереографічна проекція є зручною і простою для кількісного розрахунку кутових співвідношень між площинами (напрямами), визначення орієнтації кристалу, розорієнтації її площин, тощо. Для кількісного аналізу використовують сітки Вульфа та Болдирєва (рис. 7.7), які утворені перетинами меридіанів і паралелей з екваторіальною площиною.

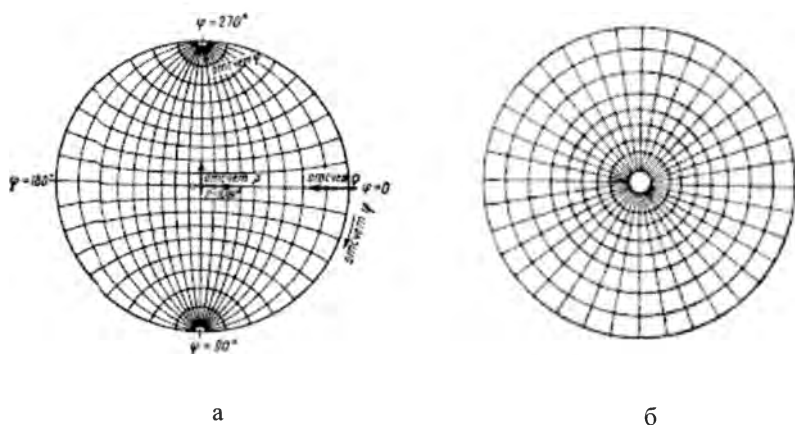


Рисунок 7.7 – Сітки Вульфа (а) і Болдирєва (б) для розрахунків кутових співвідношень між площинами (напрямами) в кристалі

Кут між двома площинами (напрямами) дорівнює різниці їх широт, якщо вони лежать на одному меридіані або їх довготі, якщо на одній широті (рис.7.6, в; рис.7.7). Кількісний аналіз за сітками найчастіше використовують при фотографічних методах дослідження. Найбільш поширений фотографічний метод дослідження текстур виконується на камері «КРОС» в білому, і в деяких випадках, характеристичному випромінюванні.

7.3.2 Прямі полюсні фігури при різних видах навантаження на матеріал

Пряма полюсна фігура (ППФ) – гномостереографічна проекція нормалей до площин всіх кристалітів на вибрану площину, де положення точок полюсної фігури визначається полярними координатами (двома кутами): радіальна координата (α або ρ), що змінюється від 0^0 до 90^0 та азимутальна координата (β або φ), що змінюється від 0^0 до 360^0 (рис.7.6, в, рис.7.7, а). При різній температурно- деформаційній обробці матеріалу ППФ дають уяву про розподіл зерен по орієнтаціях в об'ємі матеріалу (рис.7.8).

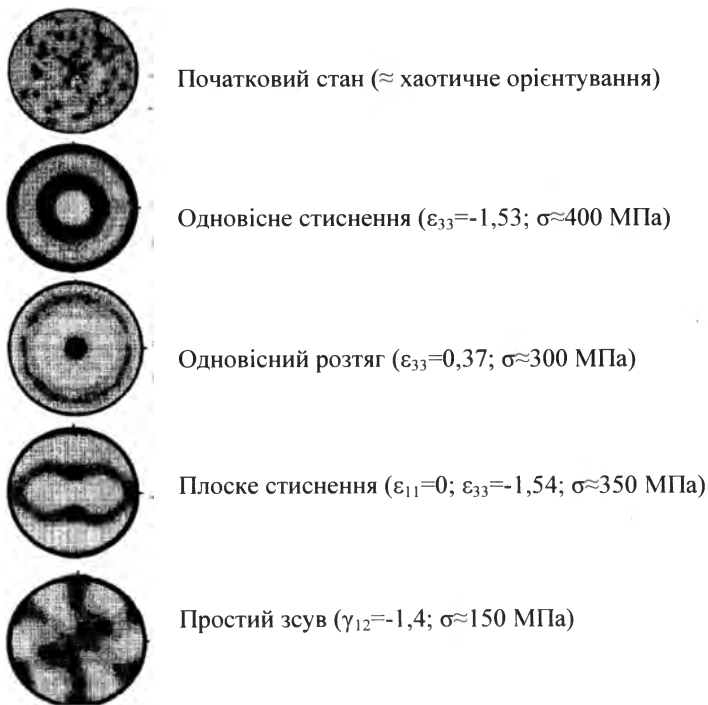


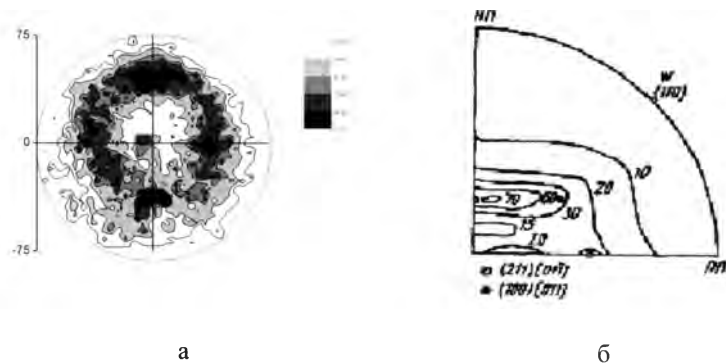
Рисунок 7.8 – Приклади прямих полюсних фігур при різних видах деформації

7.4 Дифрактометричне дослідження текстури

Для дослідження текстурного стану матеріалу застосовуються дифрактометри, в яких є можливість зміни положення зразка відносно напрямку падіння РВ, наприклад, дифрактометр «UltimaV».

В таких дифрактометрах застосовується характеристичне РВ і тому для зйомки текстури детектор нерухомо встановлюється в положення відбиття (кут « 2θ ») від площини, текстуру якої визначають. Конструктивна особливість тримача зразка і схема фокусування не дозволяють з однієї установки отримувати повну ППФ по куту нахилу « α » від 0 до 90° . Зазвичай, кут « α » покроково (від $0,5^\circ$ до 5°) змінюється в межах від 0° до 75° , а обертання відбувається (по куту « θ »), також покроково (від 1° до 5°), в межах $0^\circ - 360^\circ$. В результаті отримують обмежену ППФ (рис.7.9, а).

Визначення основних орієнтувань по обмеженій ППФ відбувається порівнянням (із урахуванням розсіювання) із стандартними полюсними фігурами. Без повної ППФ це визначення долі текстурних компонентів у речовині є якісною, а не кількісною характеристикою. ППФ представляють також в $\frac{1}{4}$ повної стереографічної проекції і при цьому вважають, що вона симетрична відносно осі ординат і абсцис (рис.7.9, б).



а – кут нахилу 75° ; б – четверта частина ППФ

Рисунок 7.9 – Обмежені ППФ

Для отримання на дифрактометрах повної ППФ на зразку роблять 3 перпендикулярні грані і визначені на кожній грані ППФ «зшивають».

У випадку складних багатокомпонентних текстур із великими кутами розсіювання обмежені ППФ можуть давати великі похибки визначення долі текстурних компонентів. Для зменшення похибки використовують обернені полюсні фігури (ОПФ).

7.4.1 Вплив текстури на розподіл інтенсивності на дифрактограмі

Існування текстури впливає на інтенсивність відбитків на “ θ - 2θ ” рентгенограмі. В безтекстурній речовині всі зерна орієнтовані довільно і тому розподіл інтенсивності на “ θ - 2θ ” рентгенограмі відповідає її табличним значенням. І навпаки, в текстурованій речовині відбувається перерозподіл інтенсивності відбитків (рис.7.10).

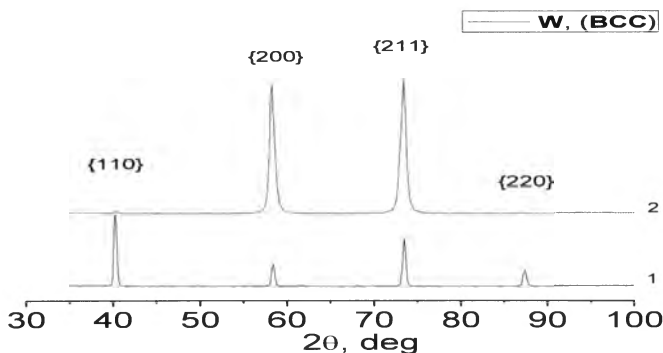


Рисунок 7.10 – “ θ - 2θ ” рентгенограма W в безтекстурному стані (порошок) (1) та після спрямованої кристалізації (2)

Інтенсивність відбитків, для яких збільшилась кількість зерен однакової орієнтації в об'ємі опромінення, збільшується.

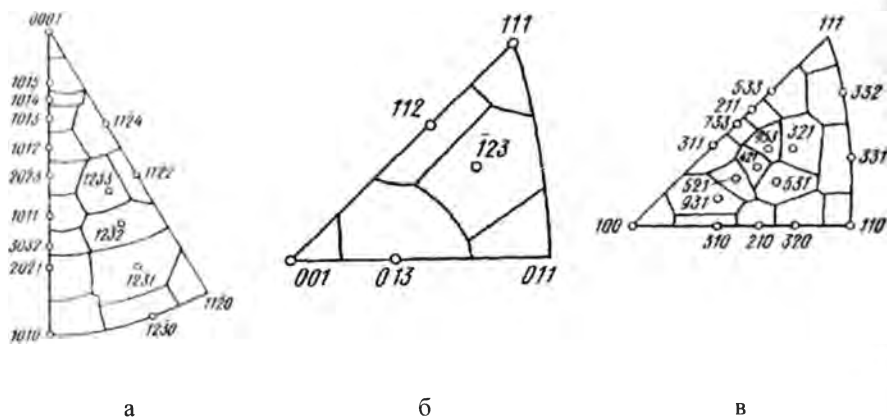
Зміна інтенсивності відбитків порівняно із нетекстурованим станом на “ θ - 2θ ” рентгенограмах дозволяє зробити попередній швидкий аналіз

текстури, який має якісний характер, оскільки дає відповідь на розподіл зерен по орієнтаціям тільки в поверхневому об'ємі зразка.

При рентгеноструктурному аналізі об'єктом дослідження є макротекстури, оскільки досліджується об'єм (площа «s» помножена на глибину шару відбиття «h») розміром $\sim s \cdot h \text{ см}^3$. Мікротекстуру можна досліджувати методом дифракції відбитих електронів, за допомогою якої можна отримати не тільки полюсні фігури, але й інформацію про форми, розміри і положення зерен, про їх розорієнтацію [3].

7.4.2 Принципи побудови ОПФ

ОПФ будується в області стандартного трикутника із головними напрямками проекції кристалу (рис.7.11): для кубічної сингонії $\langle 100 \rangle - \langle 110 \rangle - \langle 111 \rangle$ (б, в); для тетрагональної $[001] - [100] - [110]$ (а).



нормалей до площин $\{hkl\}$ в текстурованому зразку $D_{\{hkl\}}$ до того значення в зразку без текстури D_0 .

Будують ОПФ за дифрактограмою із фокусуванням по Бреґу-Брентано. В цьому випадку реєструють повну дифрактограму в текстурному стані ($I_{\{hkl\}}^t$) та без текстури ($I_{\{hkl\}}^0$).

Інтенсивність відбиття можна представити у вигляді $I_{\{hkl\}}^0 = cP\Phi_{\{hkl\}}$, де c – постійна величина для усіх відбитків, залежна від початкових умов: інтенсивності РВ і досконалості кристалу, P – вага відбитка, $\Phi_{\{hkl\}}$ – постійна величина для даного відбитка $\{hkl\}$.

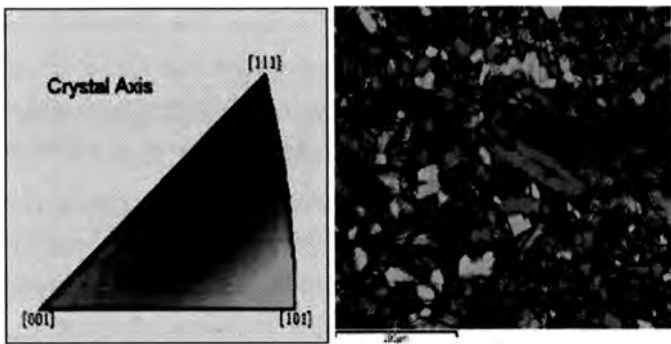
В нетекстурованому стані за рахунок нормування $P=1$. Для текстурованого стану $I_{\{hkl\}}^t = c^t P \Phi$. Сумуючи інтенсивності по всім відбиткам отримуємо:

$$\Sigma I_{\{hkl\}}^0 = c \Sigma \Phi_{\{hkl\}}; \Sigma I_{\{hkl\}}^t = c^t \Sigma P_{\{hkl\}} \Phi_{\{hkl\}} \quad (7.1)$$

Нормування в текстурованому зразку можна представити $P_{\{h_1k_1l_1\}} \sim P_{\{h_nk_nl_n\}}$ і тоді: $\Sigma I_{\{hkl\}}^t = c^t P^t \Sigma \Phi_{\{hkl\}}$ і за умовами нормування $P^t \sim 1$, тому відношення матиме вигляд:

$$I_{\{hkl\}}^t / I_{\{hkl\}}^0 = c / c^t \quad (7.2)$$

Полюсна приведена щільність $D_{\{hkl\}} = (I_{\{hkl\}}^t) / (I_{\{hkl\}}^0)$ визначається для різних $\{hkl\}$. Результат тим точніший, чим більше число відбитків присутнє на дифрактограмі. Недоліком є дискретність значень $D_{\{hkl\}}$ та неможливість визначити площини та напрямки текстури. Будують ОПФ також методом "back scattering" (зворотнє розсіювання), в якому орієнтацію кристалітів позначають кольором (рис.7.12).



а

б

Рисунок 7.12 – Умовні позначення для мапі орієнтації (а) і орієнтація кристалітів методом зворотного розсіювання (б)

7.4.3 Обчислення текстури за функцією розподілу по орієнтаціях (ФРО)

Числову характеристику текстури отримують побудовою функції розподілу по орієнтаціях ((ФРО) – *orientation distribution function (ODF)*). В ФРО кожен кристал в полікристалі має свою орієнтацію. Вважається, що в об'ємі dV є кристаліти із орієнтацією від g до $g+dg$, де V – повний об'єм зразка. Аналогічно визначають долю інших кристалітів. В такому разі ФРО для кристалітів із орієнтацією від g до $g+dg$ буде $f(g)$ та $f(g)dg = dV/V$.

Нормування ФРО (ФРО за всіма кристалітами не може бути більше як 1) записується в вигляді:

$$\int f(g)dg = \frac{1}{8\pi^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2) \cdot d\varphi_1 \cdot \sin \Phi \cdot d\Phi \cdot d\varphi_2 = 1$$

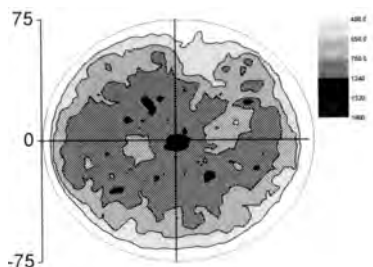
Крайні значення ФРО у випадку хаотичної текстури $f(g)=1$ і монокристалу $f(g)=\delta(g_0)$.

Текстурний аналіз – окрема обширна наука. Внаслідок перекриття відбитків (розсіювання текстури) існує неоднозначність вибору функції $f(\alpha, \beta, \gamma)$. Кількісні характеристики структури отримують переважно за допомогою ряду програм, які дозволяють підбирати ΦPO . Є декілька методів розрахунку ΦPO і програм до них, наприклад, BearTex, POPLA, LaboTex, MultiTex та ін.

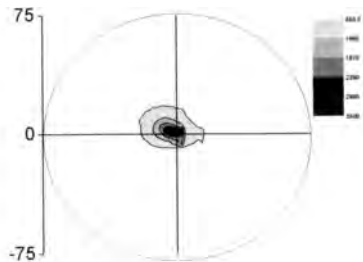
Текстура – відхилення орієнтації кристалів речовини від хаотичної. На відміну від складної кількісної характеристики текстури по ΦPO феноменологічний опис текстури по ППФ і ОПФ дає досить суттєву інформацію про текстурні параметри матеріалу: напрям, площину, число компонентів та розсіювання текстури. Причина виникнення текстури: неізотропна температурно-силова дія на зразок та анізотропія модулів зсуву матеріалу.

7.5 Приклади текстур в дифрактометричному виконанні

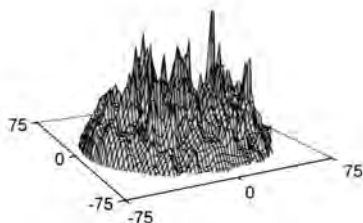
На дифрактометрі «Ultima IV» текстурний аналіз проводять наступним чином. Зразок готують як для “ θ - 2θ ” рентгенограм і встановлюють в утримувач. Детектор встановлюють на кут відбиття для тих орієнтацій кристалітів, розподіл яких досліджується. Знімають “ θ - 2θ ” рентгенограму. В покроковому режимі переміщення зразка по кутах α , β визначають $I_{\{hkl\}}^t$. Отриманий масив даних за допомогою графічних програм представляють на ППФ, ОПФ і обчислюють ΦPO . Приклад ППФ із різною гостротою текстури наведено на рисунку 7.13.



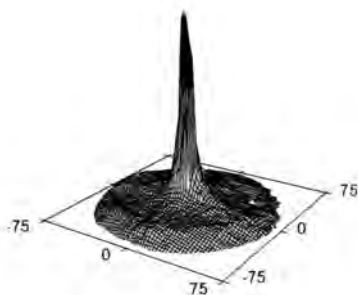
а



б



в



г

Рисунок 7.13 – Поліусні фігури $\{110\}$ нетекстурованої речовини (а, б) і з гострою текстурою (в, г) в площинному (а, в) і просторовому (б, г) зображенні

Контрольні запитання:

1. Визначте поняття текстура. Причини виникнення текстури.
2. За якими принципами проводять класифікацію текстур?
4. Як побудована гномостереографічна проекція?
5. Прямая та обернена полюсні фігури. Розсіювання текстури.
6. Як проводиться зйомка ППФ?
7. Як виглядає дифрактограма текстурованого матеріалу? Чим вона відрізняється від дифрактограми матеріалу без текстури?
8. Як зробити оцінку текстурного стану зразка по дифрактограмі?

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ МОНОКРИСТАЛІВ

Мета: експериментально опанувати способи визначення орієнтації монокристалів за методом Лауе та дифрактограмою, навчитися визначати послідовність та параметри методів дослідження монокристалів, встановити орієнтацію монокристалу за дифрактограмою та полюсною фігурою, дати характеристику його структурного стану, експериментально для монокристалу дослідити взаємозв'язок між орієнтацією, структурним станом і видом дифрактограми та полюсної фігури

8.1 Рівняння Вульфа-Брегга і сфера Евальда

Дифрактометрія монокристалів відрізняється від дифрактометрії полікристалів в першу чергу тим, що довільне положення монокристалічного зразка, навіть, із його обертанням, на відміну від полікристалу, може не давати відбитків на « θ - 2θ » рентгенограмі. Це пов'язано з тим, що площа зразка монокристалу не відповідає умові отримання відбитків за рівнянням Вульфа-Брегга [8].

Для пояснення умов отримання відбитків для монокристалів використовують графічну інтерпретацію умов відбиття за допомогою сфери відбиття Евальда в зворотному просторі (рис.8.1).

Спочатку розглянемо побудову оберненої ґратки в зворотньому просторі. Обернена ґратка це сукупність точок (вузлів), що задаються векторами, величини яких дорівнюють міжплощинним відстаням, а напрямки збігаються з напрямками нормалей до даного сімейства площин.

Сукупність визначених таким чином точок утворює просторову ґратку, яка і є оберненою по відношенню до вихідної. Подібно до того, як вихідна ґратка побудована на векторах **a**, **b**, **c**, обернена ґратка побудована на векторах **a***, **b***, **c***, перпендикулярних площинам вихідної ґратки та рівних

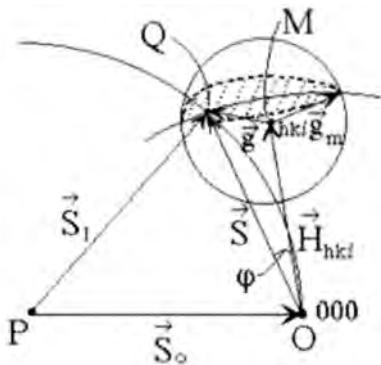


Рисунок 8.1 – Сфера Евальда (переріз) і умова отримання відбитка в монохроматичному випромінюванні в геометрії оберненої гратки (кружечками позначені вузли оберненої гратки)

Коли кути між векторами $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ – прямі, кути між векторами $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ також прямі, напрямки векторів $\mathbf{a}$ та $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}$ та $\mathbf{b}^*$ і $\mathbf{c}$ та $\mathbf{c}^*$ збігаються. У моноклінній та триклінній кристалічних структурах співвідношення більш складні.

102

буде відповідати умові відбиття, коли виконується умова Вульфа–Брегга, як на рисунку 8.1:

$$\sin\theta = OQ/OP = (1/d(hkl))/(2/\lambda), \quad \sin\theta = 1/2d(hkl), \\ 2d(hkl)\sin\theta = \lambda, \quad (8.1)$$

Відбиток має місце тільки в разі знаходження вузла оберненої ґратки на сфері Евальда. Розподіл інтенсивності уздовж кола відповідає розподілу на дифрактограмі (« θ - 2θ » рентгенограмі). Розподіл інтенсивності у перпендикулярній площині можна отримати на полюсній фігурі із кроком пересування зразка значно меншим за кутовий розподіл вузла оберненої ґратки. Побудова сфери Евальда описує дифракцію тільки для відбитків першого порядку.

Із графічної побудови отримання відбиття від монокристалу видно, що при деяких напрямках первинної рентгенівської хвилі на сфері Евальда може знаходитися тільки нульовий вузол. Це і означає відсутність утворення дифракційного пучка для даної орієнтації монокристалу. В таких випадках необхідно змінити геометрію експерименту. Наприклад, повернути або нахилити зразок навколо падаючого пучка [21].

8.2 Форма вузлів оберненої ґратки і дефекти кристалічної структури

В реальних монокристалах є дефекти: точкові – вакансії, атоми втілення і заміщення; лінійні – дислокації, дефекти пакування, спеціальні границі; поверхневі і об'ємні – границі зерен, тріщини, пустоти і таке інше (рис.8.2). Крім того, в монокристалах, як і в полікристалах є ОКР і вони мають різні форми.

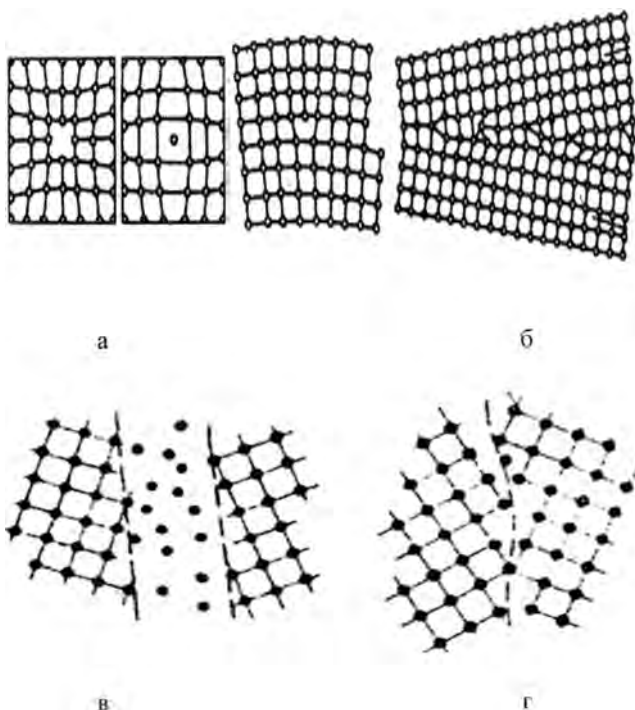


Рисунок 8.2 – Дефекти кристалічної будови речовини: точкові (а), лінійні (б), поверхневі (в) та об'ємні (г)

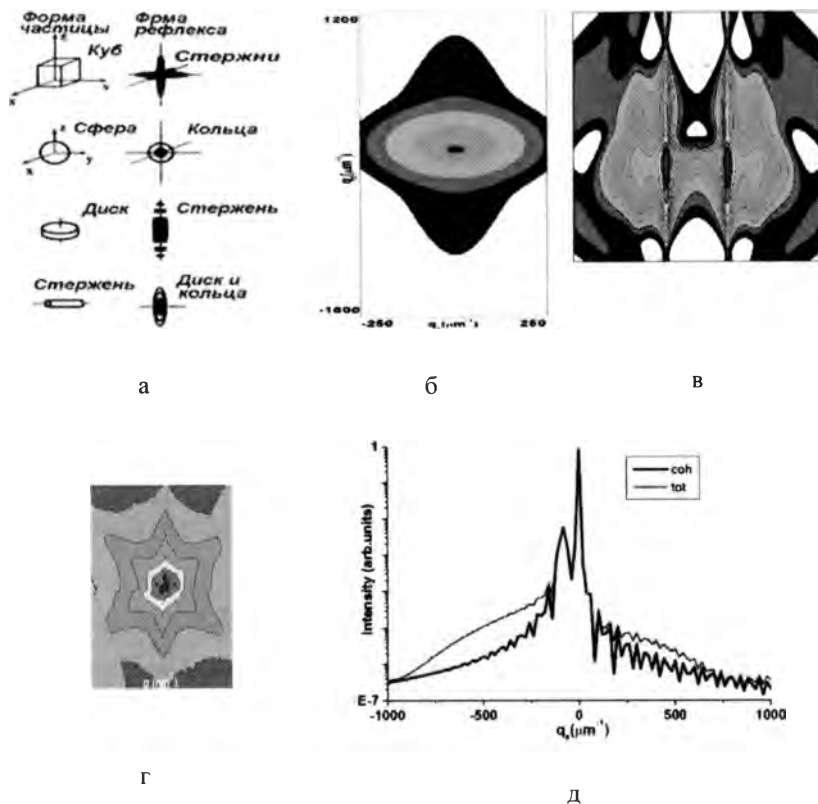
Дефекти кристалічної структури призводять до того, що вузол оберненої ґратки замість точки (кінець нормалі до площини в прямому просторі) має просторовий розподіл. Цей розподіл відображає спотворення кристалічної структури монокристалу і змінюється відповідно до них.

Розвинуто теорії розсіювання РВ в кінематичному і динамічному наближенні, що поєднують форму вузла оберненої ґратки, розподіл інтенсивності на рентгенограмах в різних схемах відбиття із дефектами кристалічної будови речовини.

Таким чином, для монокристалів встановлюється зв'язок між дефектами кристалічної ґратки і розподілом інтенсивності на рентгенограмі. Якщо

вузол має просторовий розподіл, необхідно сканування по оберненому простору, щоб отримати повну інтегральну інтенсивність його відбитка.

На рисунку 8.3 показано вплив форми ОКР та дислокаційної структури на просторову форму рефлексів.



а – в залежності від форми ОКР; в присутності в прямолінійних дислокацій однієї системи (б) і декількох (в). Форма вузла оберненої ґратки (г) і « θ - 2θ » рентгенограма через центр «0» вузла – оберненої ґратки в монокристалі із розвинутою дислокаційною структурою та атомами втілення

Рисунок 8.3 – Просторова форма рефлексів на рентгенограмах

Для експериментального дифрактометричного дослідження важливо, що відбиття в монокристалі реалізується тільки при певному положенні монокристалу відносно падаючого РВ. При скануванні реєструється відбиток від однієї системи площин $\{hkl\}$, величина вектора **H** залишається незмінною і сфера Евальда буде пересікатися вузлом оберненої ґратки. Щоб отримати повну інтегральну інтенсивність відбиття, необхідно, щоб увесь об'єм вузла оберненої ґратки потрапив на сферу відбиття.

Із рисунку 8.1 ясно, що кут сканування буде залежати від довжини вектора **H**. Для вузлів біля нульового вузла необхідно використовувати малий кут сканування, бо пересікати сферу Евальда вони будуть близько до перпендикуляру до її поверхні. Вузли із великими значеннями вектора **H** пересікати сферу будуть ближче до дотичної і кут їх сканування буде більшим.

Таким чином, для одного і того ж об'єму вузла (однакове спотворення монокристалу) необхідно застосувати різний кут сканування ($\Delta\theta$, який пов'язаний із Δd) в залежності від місця перетину сфери відбиття. Ця розбіжність долається введенням фактора Лоренца і визначається він однаковим чином із полікристалами як інструментальний фактор.

В разі дослідження форми вузла оберненої ґратки проводиться реєстрація інтенсивності відбиття і кутові положення зразка.

8.3 Порядок проведення рентгенографічного дослідження монокристалів

Дослідження монокристалу починається із встановлення його орієнтації: площини шліфа, що опромінюється, та кристалографічних напрямків шліфа відносно зовнішніх координат. Орієнтацію зразка можна визначити за епіграмами, отриманими фотографічним методом на камері типу «КРОС», в якій переважно застосовується суцільний спектр РВ (рис.

8.4). Епіграма представляє собою відбитки від різних площин ($P_{\{hkl\}}$) (рис.8.4 та рис.8.5, а). Відбитки від площин однієї зони розташовуються на гіперболах, які в окремих випадках вироджуються в прямі лінії, що проходять через центр епіграми.

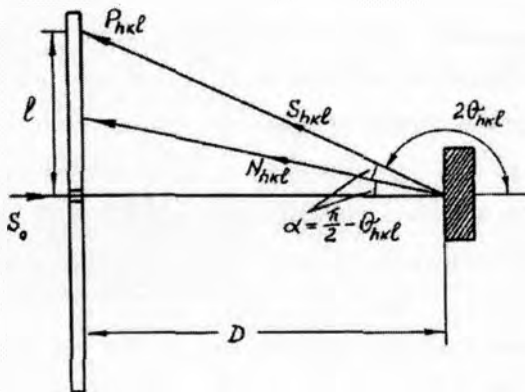


Рисунок 8.4 – Схема отримання відбитків на епіграмі

Для визначення орієнтації опроміненої площини кристалу необхідно:

- 1) побудувати гномостереографічну проекцію шліфа;
- 2) визначити індекси відбитків за стандартними проекціями;
- 3) обчислити кути між відбитками і центром епіграми.

Епіграму перебудовують в гномостереографічну проекцію ($N_{\{hkl\}}$) наступним чином. З'єднують центр епіграми і відбиток. По сітці Вульфа на відстані від центру « $90^0 - \theta$ » у бік відбитка роблять відмітку. Кут « θ » визначають із співвідношення $\text{tg}(180^0 - \theta) = l/D$, де l – відстань від відбитка до центра епіграми, D – відстань між зразком та плівкою. Повторюють цю процедуру з усіма відбитками. Зроблені позначки і є гномостереографічною проекцією шліфа.

Співставляють отриману проекцію з найбільш схожою стандартною проекцією і проводять індексацію відбитків. Кути між відбитками і центром епіграми визначають по сітці Вульфа. Орієнтацію шліфа отримують або графічно по стандартним проекціям, або із розв'язку системи рівнянь.

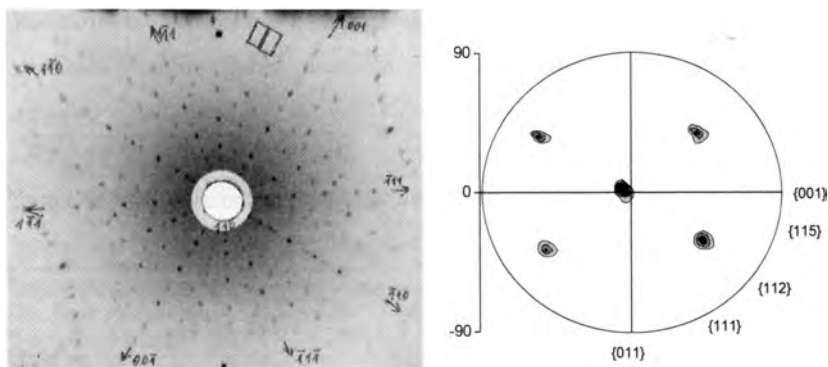
Використовуємо 2 відбиття на епіграмі, для яких визначили індекси. Нехай перше відбиття задано вектором з індексами $\{h_1k_1l_1\}$, друге – вектором з індексами $\{h_2k_2l_2\}$, а центр епіграми – вектором з індексами $\{uvw\}$. Тоді вирази для косинусів кутів між першим відбиттям і центром епіграми (α_1) та між другим і центром епіграми (α_2) мають вигляд:

$$\begin{aligned}\cos \alpha_1 &= (h_1u + k_1v + l_1w) / [(\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2})(\sqrt{u^2 + v^2 + w^2})] \\ \cos \alpha_2 &= (h_2u + k_2v + l_2w) / [(\sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2})(\sqrt{u^2 + v^2 + w^2})] \quad (8.2)\end{aligned}$$

Невідомими в системі двох рівнянь (8.2) є три індекси $\{uvw\}$. В результаті обчислення отримуємо залежність між індексами $\{uvw\}$ і довільно визначаємо одне найменше значення в цих індексах. В системі рівнянь (8.2) не використовуємо три відбитка, тому що така система дасть індекси центра епіграми тільки в разі **точного виміру** кутів α_1 , α_2 і α_3 , що з практичної точки зору неможливо зробити по сітці Вульфа. Спрощення обчислення за системою рівнянь (8.2) отримують, коли вибирають відбитки $\{h_nk_nl_n\}$ типу $\{100\}$, $\{110\}$, $\{111\}$. Після визначення орієнтації центру епіграми знаходять проекції потрібних напрямків відносно зовнішніх координат.

Визначення орієнтації кристалу на дифрактометрі проводять наступним чином. Знімають полюсну фігуру для вибраного відбитка (значення « 2θ » – фіксоване). Відбиток можна вибрати за табличними даними міжплощинних відстаней та теоретичним розрахунком кута « 2θ » за формулою Вульфа-Брегга. Із урахуванням згасання відбитків в кристалічній ґратці використовують відбиток високої симетрії (наприклад, $\{110\}$ для ОЦК і ГЦК кристалів, $\{111\}$ для ГЦК і т.п.).

На рис. 8.5, б показана полюсна фігура для $\{110\}$ відбитка для кубічної ґратки. Використання ЕВМ для запису дифрактограми дозволяє за аналізом даних файлу отримати кути між відбитками і центром полюсної фігури (епіграми).



а

б

Рисунок 8.5 – Епіграма і полюсна фігура $\{110\}$ для кубічної кристалічної структури матеріалу

Далі обчислення орієнтації шліфа кристалу та необхідних напрямків відбувається аналогічно фотографічному методу розрахунку епіграми.

Визначена орієнтація і задачі дослідження формують наступні кроки рентгенографічних експериментів. Після визначення орієнтації площини зразка монокристалу встановлюються умови отримання « θ - 2θ » рентгенограми. Для цього або використовується утримувач зразка з можливістю його повороту і нахилу, або на зразку робиться шліф, що виводить необхідну площину у відбиваюче положення. Отримані « θ - 2θ » рентгенограми розраховують аналогічно полікристалам. Для кожної фазової складової визначаються напруження I і II роду, розмір ОКР.

8.4 Обчислення щільності дислокацій за розширенням вузла оберненої ґратки

Крім напруження і розміру ОКР в монокристалах є спеціальна особлива можливість зробити оцінку його структурного стану за розподілом інтенсивності $I(q)$ в різних напрямках відносно дифракційного вектора оберненої ґратки при застосуванні різноманітних дифракційних методів дослідження. Кутова залежність розподілу інтенсивності $I(q)$ в просторі оберненої ґратки характеризується формою і шириною поверхонь рівної інтенсивності. Форма таких поверхонь значною мірою визначається типом дефектів і їх положенням в ґратці, а ширина – структурними параметрами (рис. 8.6).

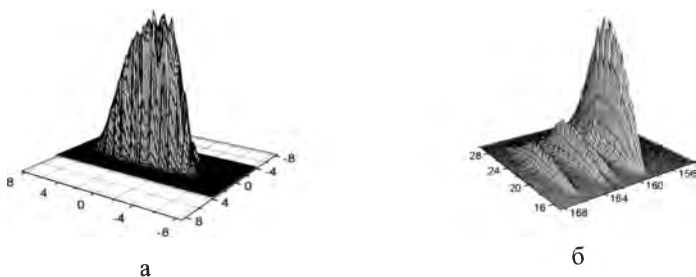


Рисунок 8.6 – Форма $I(q_{\perp})$ для кристалу, що містить однакову щільність прямолінійних крайових дислокацій з протилежними векторами Бюргерса (**б**) (**а**), надлишкове число дислокацій одного знака (**б**)

Розрізняють форму і ширину розподілу $I(q)$ вздовж дифракційного вектора оберненої ґратки $I(q_{\parallel})$ (цей напрямок розподілу $I(q_{\parallel})$ має ще назви: дебаєвський, радіальний) та перпендикулярно дифракційному вектору $I(q_{\perp})$, в азимутальній площині, що проходить через вузол оберненої ґратки (будь-який напрямок в азимутальній площині має назву – азимутальний). Якісний

аналіз форми поверхні рівної інтенсивності дозволяє зробити вибір між кількома можливими типами і конфігураціями дефектів. В таблиці 8.1 наведено аналіз впливу деяких розподілів дислокацій на форму і ширину $I(q)$ в радіальному $I(q_{||})$ та азимутальному $I(q_{\perp})$ напрямках.

Таблиця 8.1 – Аналіз форми і ширини розподілу $I(q)$ в радіальному та азимутальному напрямках

Характер розподілу дислокацій в кристалі	Форма $I(q_{ })$	Параметр, що визначає напівширину розподілу $I(q_{ })$	Форма $I(q_{\perp})$	Параметр, що визначає напівширину розподілу $I(q_{\perp})$
Хаотично розподілені крайові та гвинтові дислокації	Гаус	$FWHM \sim 2\delta\Theta \sim b_i \text{tg}\Theta \sqrt{n_d}$	Гаус	$FWHM \sim Qb \sqrt{n_d}$
Надлишок хаотично розподілених крайових та гвинтових дислокацій	Гаус	$FWHM \sim 2\delta\Theta \sim (\Sigma b_i \sqrt{n_{di}}) \text{tg}\Theta$	Плато на кутовому інтервалі	$FWHM \sim Qb \Sigma \Delta n_{di} (L \mathbf{a}\mathbf{e}\mathbf{t}_i) $
Стінки еквідистантно розподілених дислокацій одного знаку	Лоренц	$FWHM \sim 2\delta\Theta \sim (\zeta/D) \text{sec}\Theta$	Гаус	$FWHM \sim Qb(R/D)^{1/2}$
Стінки хаотично розподілених дислокацій різних знаків	Гаус	$FWHM \sim Qb \sqrt{n_d}$	Гаус	$FWHM \sim 2\delta\Theta \sim (\Sigma b_i \sqrt{n_{di}}) \text{tg}\Theta$
Надлишок дислокаційних стінок одного знаку із еквідистантним розташуванням дислокацій	Лоренц	$FWHM \sim 2\delta\Theta \sim (\xi/D) \text{sec}\Theta$	Плато на кутовому інтервалі	$FWHM \sim \Sigma \delta\varphi_i \delta n_{di} $
Фрагментована розорієнтована структура	Лоренц	$FWHM \sim 2\delta\Theta \sim (\zeta/D) \text{sec}\Theta$	Піки інтенсивності	$FWHM \sim \Sigma (FWHM(\delta\varphi_i \delta n_{di} \delta q_i))$

Позначення в таблиці: L – азимутальний напрямок; $\mathbf{a}, \mathbf{t}, \mathbf{b}$ – орти в напрямку нормалі до площини відбиття, лінії та вектора Бюргерса дислокацій, відповідно; n_d – щільність дислокацій; Δn_{di} – щільність надлишкових дислокацій; ζ, ξ, ς – коефіцієнти; D – відстань між стінками; R – характерний розмір кристалу; b – вектор Бюргерса; Q – дифракційний вектор; φ_i – кут розорієнтації i -ої дислокаційної стінки; $FWHM$ – розорієнтація одного фрагменту.

Розподіл $I(q)$ може мати тонку структуру, різну для різних ділянок кристалу. Це залежить від співвідношення кутів розорієнтації в середині блока до відстані D_0 між дислокаціями в стінці. Якщо $D^3(Qb)^2 \gg RD_0^2$, в розподілі $I(q)$ в азимутальному напрямку спостерігається тонка структура.

Така тонка структура розподілу $I(q)$ особливо суттєва, коли дислокаційна структура має різний масштаб, тобто кристал розбито на порівняно великі розорієнтовані фрагменти, які в свою чергу складаються із блоків значно менших за розміром та кутами розорієнтації.

Слід мати на увазі, що формули, які пов'язують ширину розподілу $I(q)$ із структурними факторами можуть змінюватися залежно від величини цих факторів (n_{dis} , Δn_{dis} , D_0 , D , φ_i та ін.). Для кількісного аналізу параметрів структури необхідно звертатися до відповідної спеціальної літератури. Дифрактометричне дослідження може бути застосоване для отримання просторового (за трьома координатами) розподілу $I(q)$. Для цього визначають азимутальний розподіл $I(q_{\perp})$ при різних значеннях дифракційного вектора, тобто проводять покрокове сканування оберненого простору поблизу вузла оберненої ґратки. Метод вивчення розподілів $I(q_{\perp})$ та $I(q_{\parallel})$ може бути використаний і для полікристалів в разі отримання від кожного зерна окремих відбитків, що не перетинаються один з одним.

В межах кінематичної теорії розсіювання РВ (взаємодією дифрагованого РВ можна знехтувати) наведемо приклад поетапної характеристики дислокаційної структури в кристалі за розподілом $I(q_{\perp})$ згідно з експериментом на рисунку 8.7.

Етап 1. З'ясуємо зв'язок початкового стану кристалу із розподілом $I(q_{\perp})$ (рис.8.7 а, г). Цей розподіл гладкий, не має коливань інтенсивності, що відповідає однорідному розподілу дислокацій. Максимальна ширина розподілу вздовж азимутального напрямку $FWHM \sim 2,5^0$ ($0,0436$ рад).

Щільність однорідно розподілених дислокацій $n_d \sim 10^6 \text{ см}^{-2}$ визначено попередніми, наприклад, електронно-мікроскопічними або іншими методами дослідженнями.

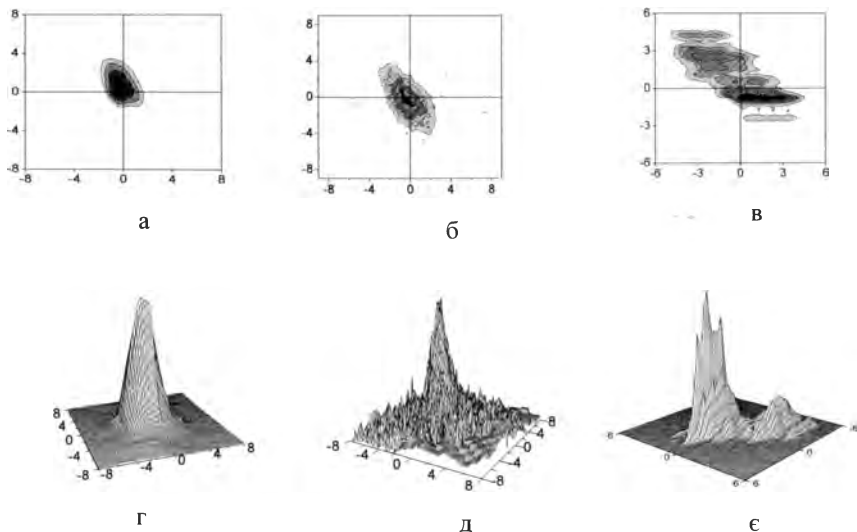


Рисунок 8.7 – Розподіл $I(q_{\perp})$ для кристалу в початковому стані (а, г) після першого температурно-деформаційного впливу (б, д) та після другого температурно-деформаційного впливу (в, є)

Таке значення « n_d » дає підстави використовувати кінематичний підхід в оцінці дислокаційної структури за дифракцією РВ. В подальшому будемо досліджувати одне і теж відбиття. Використавши залежність $FWHM \sim |Qb|/\sqrt{n_d}$, можна по ньому оцінити коефіцієнт: $0,0436^2 = A10^6$, $A \sim 0,45 \cdot 10^{-4}$.

Етап 2. Після температурно-деформаційного впливу розподіл $I(q_{\perp})$ (рис. 8.7 б, д) залишається гладким, а його максимальна ширина вздовж того ж напрямку $FWHM \sim 3,1^0 (0,0541 \text{ рад})$.

Тоді $n_d = 0,002927 / 0,45^2 \cdot 10^{-8} = 0,1445 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, $n_d \sim 1,4 \cdot 10^7 \text{ см}^{-2}$.

Етап 3. Наступний температурно-деформаційний вплив змінив розподіл $I(q_{\perp})$ (рис. 8.7, в). Спостерігається розпад розподілу $I(q_{\perp})$ на декілька окремих достатньо гладких розподілів $I(q_{\perp})$. Така форма розподілу $I(q_{\perp})$

відповідає утворенню фрагментованої дислокаційної структури. Кут розорієнтації між фрагментами може бути оцінений по сітці Вульфа або за дифрактометричними даними. Необхідно враховувати, що відбиття від різних фрагментів можуть накладатися один на одного і тому кут, обрахований по сітці Вульфа – це максимальний усереднений кут розорієнтації між фрагментами. Середній кут розорієнтації буде меншим і його значення залежить від розподілу кутів розорієнтації між фрагментами, від числа вимірів, характеру розподілу значень кутів розорієнтації. При необхідності середній кут розорієнтації може бути більш точно обрахований за методом оцінювання невідомого параметра шляхом максимізації функції правдоподібності.

Максимальний кут розорієнтації між фрагментами розподілу $I(q_{\perp})$ (рис. 8.7 в,є) становить $\sim 1,2^{\circ}$, а число фрагментів $N \sim 6$. Дислокації в середині фрагментів утворюють форми розподілу $I(q_{\perp})$ окремих відбитків із інтенсивністю близькою до постійної в кутовому інтервалі $\sim 6^{\circ}$. Щільність таких дислокацій із використанням $FWHM \sim Qb|\Sigma \Delta n_{di}(L|\mathbf{a} \cdot \mathbf{r}_i)|$ може бути оцінена наступним чином. Значення $FWHM \sim 6,4^{\circ}$ ($0,1117\text{рад}$), $\Sigma \Delta n_{di} = FWHM / A'(Qb)$, Значення A' грубо можна визначити, як $A' \sim A/N$. $\Sigma \Delta n_{di} \sim 0,1117 / (0,45 \cdot 10^{-4}) / 6 \sim 1,5 \cdot 10^4 \text{см}^{-2}$. Щільність дислокацій у фрагментах зросла на $1,5 \cdot 10^4 \text{см}^{-2}$ надлишкових дислокацій. Для більш повної характеристики дислокаційної структури по розподілу $I(q_{\perp})$ додається аналіз структурних параметрів за розподілом $I(q_{\parallel})$.

Контрольні запитання:

1. Які структурні завдання можна вирішувати методом Лауе? Недоліки і переваги цього методу.
2. Пояснисть виникнення відбитків за допомогою сфери Евальда.
3. Як будується гномостереографічна проекція за даними лауєграми і дифрактограми?

4. Наведіть схему рентгенографічного дослідження монокристалів.
5. Від яких параметрів дислокаційної структури залежить розподіл інтенсивності на рентгенограмах?
6. Що таке дебаєвський та азимутальний напрямок відбитку? За якими рентгенограмами він обчислюється?
7. Як впливає характер розорієнтації монокристалів на розподіл інтенсивності в азимутальному напрямку?
8. Які методи дослідження необхідно застосувати, щоб відрізнити рентгенограми монокристалічної і гостротекстурованої однокомпонентної речовини?

РЕНТГЕНОГРАФІЯ СПРЯМОВАНО ЗАКРИСТАЛІЗОВАНИХ БАГАТОФАЗНИХ КОМПОЗИТИВ

Мета: набути навичок дифрактометричного аналізу багатофазних матеріалів з полікристалічною чи монокристалічною матрицею і волокнами; дослідити вплив швидкості кристалізації із розплаву на розорієнтацію, субструктуру, напруження матричної фази та волокон композиту

9.1 Композиційні матеріали та рентгенівські методи їх дослідження

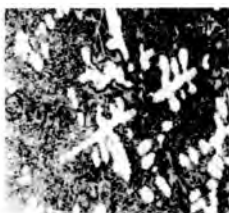
Композиційні матеріали (від лат. «compositio»-складання) це багатокомпонентні матеріали, що складаються з основи (матриці) та армуючих наповнювачів. За структурою наповнювача композиційні матеріали підрозділяють на волокнисті (армовані волокнами і ниткоподібними кристалами), шаруваті (армовані плівками, шаруватими наповнювачами), дисперсно армовані, або дисперсно зміцнені (з наповнювачем у вигляді тонкодисперсних частинок). Матриця це безперервний по всьому об'єму компонент, а армуючий компонент – дискретний. Властивості композиту залежать від фізико-хімічних властивостей компонентів і міцності зв'язку між ними. Компоненти для композиційного матеріалу вибирають з властивостями, що відрізняються один від одного. Матриця служить для захисту зміцнюючого волокна від пошкоджень і є середовищем, що передає навантаження на волокна, та перерозподіляє напруження в разі розриву окремих волокон. Шляхом підбору фазового складу композиту, розміру та співвідношення фаз, їх орієнтації можна отримати матеріали з необхідним поєднанням експлуатаційних і технологічних властивостей. Композити мають властивості, відмінні від властивостей компонентів, взятих окремо і є однорідними в макромасштабі і неоднорідними у мікромасштабі (рис.9.1).



а (x100)



б (x100)



в (x1000)



г (x1000)

Рисунок 9.1 – Мікроструктура композиційних матеріалів: Cu-20% Ni (а, в); Co-Co₃Si (б, г)

Вибір і призначення композиційних матеріалів багато в чому визначаються умовами навантаження і температурою експлуатації деталі або конструкції, технологічними можливостями. Використання композитів як конструкційних теплозахисних, антифрикційних, радіо- і електротехнічних та ін. матеріалів дозволяє зменшити вагу конструкції, підвищити ресурси і потужності машин і агрегатів, створити принципово нові вузли, деталі та конструкції.

В таблиці 9.1 підраховано зменшення фінансових витрат (у доларах на 1 кг ваги) на експлуатацію космічної техніки при зниженні маси конструкції в наступних виробках.

Серед композиційних матеріалів виділяють евтектичні композиційні матеріали. В цих сплавах фазою, що зміцнює матеріал є орієнтовані кристали, які утворюються при спрямованій кристалізації. Одним із загальних технологічних методів виготовлення металевих волокнистих і

шаруватих композиційних матеріалів – їх вирощування безпосередньо в процесі виготовлення деталей. Такий метод застосовують, наприклад, при створенні евтектичних жароміцних сплавів на основі Ni і Co. Це призводить до зміцнення сплавів і дозволяє підвищити температуру їх експлуатації на 60-80°C [20, 23].

Таблиця 9.1 – Зменшення фінансових витрат (у доларах на 1 кг ваги) на експлуатацію космічної техніки при зменшенні маси конструкції

Космічний апарат «Спейс Шаттл»	15000 - 10000
Супутник на синхронній орбіті	12000 - 9000
Надзвуковий пасажирський літак	500 - 200
Винищувач-перехоплювач	200 - 150
Боїнг-747	200 - 150
Транспортні літаки	75 - 50

Серед композиційних матеріалів виділяють евтектичні композиційні матеріали. В цих сплавах фазою, що зміцнює матеріал є орієнтовані кристали, які утворюються при спрямованій кристалізації. Одним із загальних технологічних методів виготовлення металевих волокнистих і шаруватих композиційних матеріалів – їх вирощування безпосередньо в процесі виготовлення деталей. Такий метод застосовують, наприклад, при створенні евтектичних жароміцних сплавів на основі Ni і Co. Це призводить до зміцнення сплавів і дозволяє підвищити температуру їх експлуатації на 60-80°C.

«Булат» є також одним з найдавніших композиційних матеріалів. У ньому найтонші шари (іноді нитки) високовуглецевої сталі «склеєні» м'яким низьковуглецевим залізом. «Булат» завдяки особливій технології виготовлення відрізняється своєрідною внутрішньою структурою і «візерунком» поверхні, високою твердістю і пружністю. Його властивості

більш пов'язані зі структурою металу, ніж з хімічним складом (за аналогією з чистим графітом і алмазом, у яких хімічний склад ідентичний, але фізичні властивості різні). Таким чином, один тільки хімічний склад не дозволяє визначити механічні характеристики композиту. Тому структурні та орієнтаційні характеристики фазових складових армованих композитів мають вагоме значення для отримання необхідних властивостей в цих матеріалах.

Властивості композиту залежать від вихідних компонентів і технології їх суміщення. Наприклад, наявність границь розділу між армуючими елементами і матрицею істотно підвищує тріщиностійкість матеріалу, і в композиціях, на відміну від однорідних металів, підвищення статичної міцності призводить не до зниження, а, як правило, до підвищення характеристик в'язкості руйнування. Одним з найбільш сучасних методів отримання композиту є порошковий метод. Він передбачає такі операції як змішування, подрібнення, пресування, спікання та охолодження, застосовуючи в якості вихідних матеріалів відповідні порошкові сполуки в необхідному об'ємному відношенні. Вже на етапі вибору порошкових сполук для отримання армованих композитів проводиться контроль їх фазового складу рентгенівським методом, оскільки інші методи дослідження порошоків доволі складні.

Після спікання є нагальна необхідність визначати фазовий склад, кількісне співвідношення фаз, їх орієнтаційний розподіл. Всі ці фазові і структурні характеристики армованих композитів можуть досить надійно контролюватися рентгенівськими методами. Застосування рентгенівських методів контролю фазових і структурних характеристик композитів на різних стадіях їх отримання дозволяє вдосконалювати та контролювати технологічний процес отримання композиту.

9.2 Рентгенівські методи контролю властивостей армованих композиційних матеріалів на різних етапах технологічного процесу

Композитний матеріал, який має дві та більше фазових складових різного хімічного складу, може складатися із значної кількості хімічних елементів. Тому один і той же композит можна отримати із використанням різних порошкових вихідних матеріалів. Утворення композиту контролюється дифузійними потоками елементів, що можуть суттєво змінюватися в залежності від вибору початкових хімічних сполук і способів отримання композиту. Для налагодження методики створення необхідного фазового стану композиту за рахунок вибору найбільш придатних комбінацій є експресний рентгенівський метод фазового аналізу.

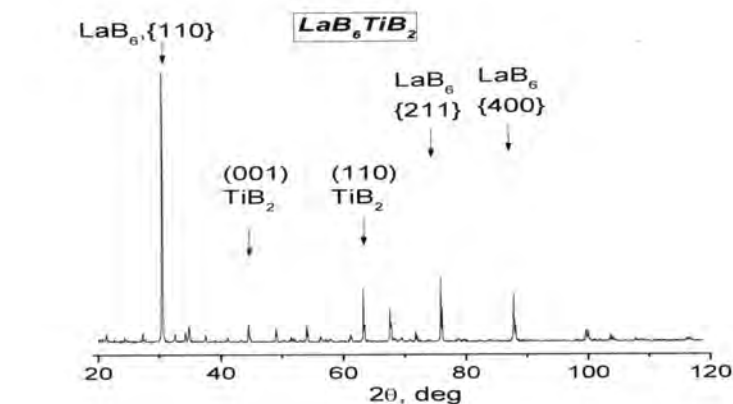
Перспективний напрямок створення високоміцних композиційних матеріалів – їх армування ниткоподібними кристалами ("вусами") діаметром 1-30 мкм і довжиною 0,3-15 мм. Внаслідок малого діаметру такі армуючі кристали практично позбавлені дефектів, які є в крупніших кристалах. Введення в композицію ниткоподібних кристалів може надавати їй незвичайне поєднання електричних, магнітних та ін. властивостей. Об'єм волокон в матриці в залежності від необхідних властивостей коливається в інтервалі від 5 до 70 об.%. Визначення об'ємної долі фазових складових та їх розмірні характеристики стають наступною задачею рентгенівського дослідження матеріалу.

Для армованого композиту, крім фазового стану, значущим є мікроморфологія його компонентів. Для визначення орієнтаційних характеристик морфології компонентів композиту найбільш придатним є рентгенівський метод текстурного аналізу. Розглянемо особливості формування композиту на деяких етапах його утворення на прикладі дослідження композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$. З усієї кераміки диборид титану TiB_2

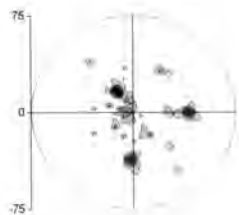
володіє винятковою в'язкістю руйнування та значною хімічною стійкістю.

Диборид титану TiB_2 в якості волокон є бажаною керамічною фазою.

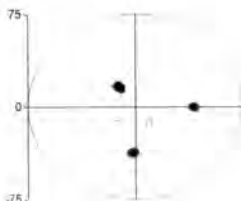
« θ - 2θ » рентгенограма спеченого композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ (рис.9.2, а) визначає наявність двох фаз LaB_6 і TiB_2 .



а



б



в

Рисунок 9.2 – « θ - 2θ » рентгенограма (а), полюсна фігура $\{110\}$ (б) спеченого композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, полюсна фігура $\{110\}$ композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ після спрямованої кристалізації (в)

На рисунку 9.2, а позначено найбільш інтенсивні відбитки цих фаз. Присутні відбитки багатьох площин для LaB_6 і TiB_2 , що може означати його полікристалічний стан. Спостерігається значна інтенсивність відбитка $\{110\}$ для LaB_6 . Для визначення орієнтаційної досконалості композиту побудовано полюсну фігуру $\{110\}$ LaB_6 (рис.9.2, б). На цій полюсній фігурі є три сильних відбитки і значна кількість менш інтенсивних плям. Розташування сильних відбитків $\{110\}$ дозволяє визначити переважну орієнтацію зразка композиту як таку, що відхилена від $\{111\}$ на кут $\sim 9^\circ$ (позначено порожнім квадратом, рис.9.2, в).

Текстурне дослідження показало, що спечений композит має переважну орієнтацію зерен чим відрізняється від полікристалічного стану. Проведення додаткової спрямованої кристалізації цього композиту призвело до зміни його структурного стану.

На « θ - 2θ » рентгенограмі не було відбитків, а полюсна фігура $\{110\}$ (рис.9.2, в) має тільки три відбитки значної інтенсивності. Можна стверджувати, що спрямована кристалізація композиту $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ призвела до поглинання полікристалічних зерен і утворення монокристалічного стану.

Для визначення кристалографічної орієнтації волокон TiB_2 та їх орієнтаційного співвідношення з матрицею LaB_6 необхідно в подальших дослідженнях провести текстурний аналіз волокон. Орієнтаційне співвідношення визначає яким чином просторова орієнтація фазових складових утворює монокристалічну структуру речовини. Досконалість монокристалічного стану матриці і волокон може бути визначена за методикою дослідження розподілу інтенсивності РВ навколо вузлів оберненої ґратки. Таким чином, дослідження фазової та структурної досконалості композитів рентгенівськими методами дозволяє всебічно, інформативно і швидко охарактеризувати його стан і дати необхідні рекомендації для технологічного процесу.

Контрольні запитання:

1. Які характеристики порошкової суміші необхідно контролювати в технологічному процесі виготовлення армованого композиту?
2. Які основні етапи утворення композиту порошковим методом і які характеристики матеріалу на цих етапах необхідно контролювати?
3. Які методи застосовуються для визначення орієнтаційної досконалості композиту?
4. Як визначити напружений стан складових композиту в полікристалічному і монокристалічному станах?

ПРАКТИЧНІ РОБОТИ ПО РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОМУ АНАЛІЗУ ЗА ДИФРАКТОГРАМАМИ

10.1 Фазовий аналіз

Для характеристики речовини визначають її хімічний та фазовий склад, параметри кристалічних ґраток фазових складових, макро- і мікронапруження, розмір ОКР, орієнтаційні особливості розташування фазових компонентів.

Відомо, що речовини із однаковим хімічним складом можуть мати різну кристалографічну ґратку. Наприклад, диоксид титану (TiO_2) має декілька модифікацій: три природні і дві штучні, отримані під тиском (табл.10.1). Цей приклад показує, що хімічний склад речовини не визначає його фазові компоненти.

Таблиця 10.1 – Характеристики кристалічних ґраток диоксиду титану

	Модифікації диоксиду титану				
Модифікація/ параметр	Рутил	Анатаз	Брукіт	Ромбічна, IV	Гексагональна, V
a, нм	0,459	0,378	0,51447	0,4531	0,922
b, нм	-	-	0,918	0,5498	-
c, нм	0,296	0,949	0,5146	0,490	0,569
Просторова група	P4/mnm	I4/amd	Pbca	Pbcn	

Для визначення фазового складу необхідно знати міжплощинні відстані і цю задачу найкраще вирішує рентгенівський метод дослідження. Фазовий аналіз речовини, зазвичай, починають зйомкою « θ -2 θ » рентгенограми (рис.10.1). Проводять визначення міжплощинних відстаней за законом Вульфа - Бреґґа і числа «Q» (див. розділ 2). Відповідно до закону загасання

інтенсивності відбитків визначають кількість фазових складових речовини і їх кристалічну структуру. Хімічний склад речовини, міжплощинні відстані і кристалічна структура дозволяють встановити фазовий склад речовини. Фазовий аналіз за порошковими рентгенограмами на рисунку 10.1, а₁ та б₁ наведено в таблиці 10.2.

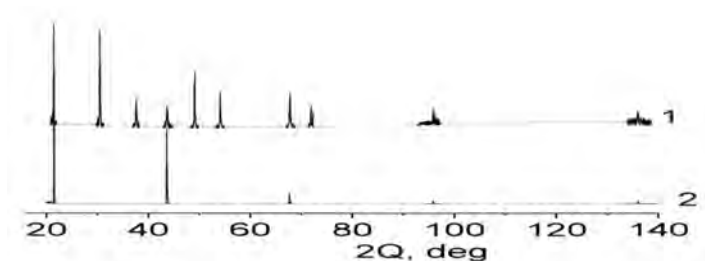
Таблиця 10.2 – Розрахунок числа «Q» за рентгенограмами рис.10.1а₁,б₁

	Обчислення за «θ-2θ» рентгенограмою на рис.10.1а ₁							
	1	2	3	4	5	6	7	8
{hkl}	{100}	{110}	{111}	{200}	{210}	{211}	{300}	{310}
2θ (Cuk _α)	21,45	30,50	37,60	43,60	49,15	54,06	67,75	71,85
Q=Sin ² θ _i /Sin ² θ ₁		1,99	2,97	4,01	4,89	5,01	8,99	10,01
	Обчислення за «θ-2θ» рентгенограмою на рис.10.1б ₁							
	{hkl}	{110}	{200}	{211}	{220}			
	2θ (Cuk _α)	40,28	58,613	73,57	87,14			
	Q=Sin ² θ _i /Sin ² θ ₁		2,01	3,02	4,00			

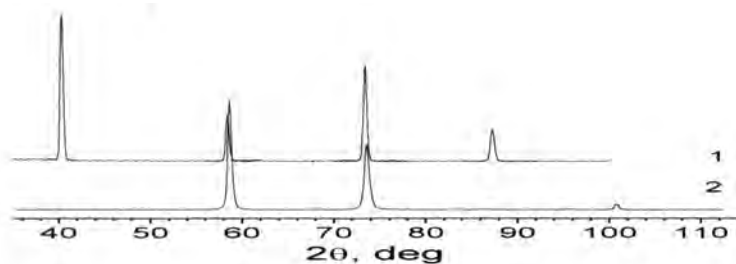
За «θ-2θ» рентгенограмами встановлено, що речовина I має ПК кристалічну ґратку, а речовина II – ОЦК ґратку. Хімічний склад речовини I - La – В, речовини II - W. Згідно із параметрами ґратки маємо першу речовину - LaB₆, другу – W.

В деяких випадках за «θ-2θ» рентгенограмами масивних суцільних зразків, отриманих литвом, спрямованою кристалізацією, напilenням та іншими способами в градієнтних температурних або силових умовах, навіть,

при значній кількості відбитків (≥ 3) неможливо встановити кристалічну ґратку речовини.



а



б

Рисунок 10.1 – « θ - 2θ » рентгенограми речовин: **I(1)** (а) і **II(2)** (б)

Неможливість встановлення типу кристалічної ґратки пов'язане із відсутністю перших відбитків на « θ - 2θ » рентгенограмах і не вірним значенням « Q ». Приклад таких рентгенограм наведено на рисунку 10.1а₂,б₂. Обчислення значень « Q » за рисунком 10.1 а₂, б₂ наведені в таблиці 10.3. Послідовності значень чисел « Q » (табл.10.3) не підпадають послідовності для найбільш поширених кристалічних структур (ПК, ОЦК, ГЦК, ГЦУ із відношенням $c/a \sim 1.63$), що може означати або непоширену кристалічну структуру речовини, або не вірне визначення « Q ».

Таблиця 10.3 – Розрахунок числа «Q» за рентгенограмами (рис.10.1 а₂, б₂)

Обчислення за «θ-2θ» рентгенограмою на рис.10.1а ₂							
	1	2	3	4	5	6	7
{hkl}							
2θ(CuK _α)	21,45	43,52	67,65	95,78	135,98		
$Q = \sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_1$		3,98	8,97	15,87	24,88		
Обчислення за «θ-2θ» рентгенограмою на рис.10.1б ₂							
{hkl}							
2θ(CuK _α)	58,613	73,578	100,78				
$Q = \sin^2 \theta_i / \sin^2 \theta_1$		1,49	2,47				

Порівняння рентгенограм на рисунку 10.1 а₁, а₂ і рисунку 10.1 б₁, б₂ вказує на появу додаткових відбитків на рисунку 10.1 а₁, б₁ порівняно із рисунком 10.1 а₂, б₂. На рисунку 10.1 а₁ додаткові відбитки розташовані між тими, що спостерігалися на рисунку 10.1 а₂. Співставлення відбитків і значень «Q» на рисунку 10.1 а_{1,2} вказує, що на рентгенограмі – рисунок 10.1 а₂ – є відбитки різних порядків від однієї площини {100}. Така рентгенограма утворюється від монокристалічного зразка із орієнтацією шліфа {100}. На рисунку 10.1б₁ є додатковий відбиток на куті 2θ ~ 40° меншим, за кут 2θ ~ 56° першого відбитка на рисунку 10.1 б₂, що означає неправильний вибір першого відбитка для обчислення числа «Q» для речовини II в таблиці 10.3. Наведений приклад визначення параметрів ґраток і їх кристалічної структури в порошковому і масивному станах показує, що для отримання даних про фазовий склад речовини бажано мати «θ-2θ» рентгенограми від речовини в порошковому стані. Масивний зразок може мати особливий орієнтаційний стан, який впливає на кількість відбитків рентгенограми. Фазовий аналіз речовини із декількома фазовими складовими відбувається аналогічно. За значеннями міжплощинних

відстаней і числа «Q» розділяють відбитки від кожної фазової складової і визначають їх кристалічні структури.

Після визначення фазового складу речовини проводять кількісний фазовий аналіз. Наведемо приклад оцінки кількісного складу речовини за « θ -2 θ » рентгенограмою (рис.10.2). Речовина складається із двох фаз із однаковою кристалічною структурою, але різними міжплощинними відстанями за рахунок різного вмісту легуючого компонента. Аналогічно до програми RIR, проведемо підрахунок $\Sigma I \{hkl\}$ по різним фазовим складовим (табл.10.4).

Оскільки в цих фазах близький компонентний склад речовин, значення структурної амплітуди для різних $\{hkl\}$ можна вважати однаковими. Відношення $\Sigma I_{1ph}\{hkl\}/\Sigma I_{1ph}\{hkl\}+\Sigma I_{2ph}\{hkl\}$ визначає кількісний фазовий склад 1ph. Кількість другої фази: $2ph = 100\%-1ph$. Фон на рентгенограмі - 98.

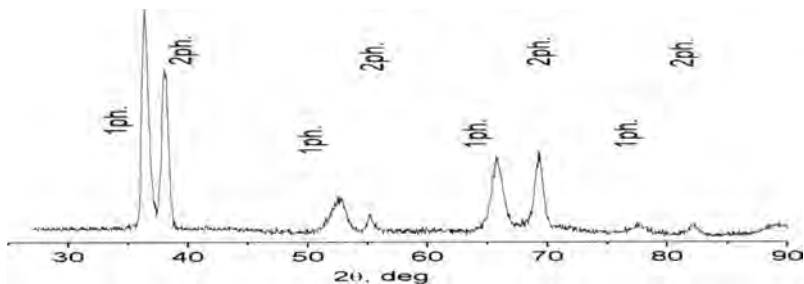


Рисунок 10.2 – Два ОЦК сплави Zr-Nb із різним вмістом Nb

Таблиця 10.4 – Розрахунок кількісного складу речовини

Розрахунок відбитків для 1 фази						
	1	2	3	4	$\Sigma I_{1ph}\{hkl\}$	$\Sigma V_{1ph}\{hkl\}$
I	3672	723	1260	219	5482	
V	2368	778	1336	160		4642
Розрахунок відбитків для 2 фази						
	1	2	3	4	$\Sigma I_{2ph}\{hkl\}$	$\Sigma V_{2ph}\{hkl\}$
{hkl}	{110}	{200}	{211}	{220}		
I	2683	341	1382	184	4198	
V	1764	139	970	138		3011

$$\Sigma I_{1ph}\{hkl\} = (3672-98) + (723-98) + (1260-98) + (219-98) = 5482$$

$$\Sigma I_{2ph}\{hkl\} = (2683-98) + (341-98) + (1382-98) + (184-98) = 4198$$

$$5482/9680 = 0,56, \text{ 1ph} - 56\%, \text{ 2ph} - 44\%.$$

Увагу на « θ -2 θ » рентгенограмах (рис.10.2) привертає різна ширина ліній 1 і 2 фаз. Тому кількісний склад ще раз обрахуємо за об'ємом під розподілами інтенсивності:

$$\Sigma V_{1ph}\{hkl\} / \Sigma V_{1ph}\{hkl\} + \Sigma V_{2ph}\{hkl\}$$

$$\Sigma V_{1ph}\{hkl\} = 2368 + 778 + 1336 + 160 = 4642$$

$$\Sigma V_{2ph}\{hkl\} = 1764 + 139 + 970 + 138 = 3011$$

$$4642/7653 = 0,61, \text{ 1ph} - 61\%, \text{ 2ph} - 39\%.$$

Для першої фази в сплавi Zr-Nb на рис. 10.2 ширина ліній більша, тому об'ємна частина цієї фази, яку оцінили за об'ємом під розподілом інтенсивності відбитків, більша ніж та, що оцінили за значеннями інтенсивності.

10.2 Оцінка ОКР та макро- і мікронапружень

Визначення макронапруження можна проводити за зміщенням відбитків на « θ -2 θ » рентгенограмах або методом нахилу (або “ $\sin^2\psi$ ”). Проведемо оцінку макронапруження по зсуву відбитків на рентгенограмі (рис.10.3).

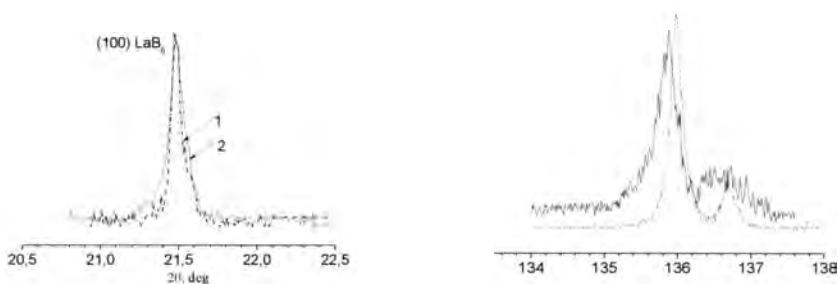


Рисунок 10.3 – « θ - 2θ » рентгенограми LaB_6 (частини рис.10.1)

Кути відбиття для LaB_6 в порошковому стані і після спікання: для відбитка (100) в порошковому стані і після спікання збігаються і дорівнюють $2\theta=21,478^\circ$, тому проводимо оцінку макронапруження по відбитку на великих кутах « 2θ ». Для відбитка (500) в порошковому стані $2\theta_0=135,7^\circ$; після спікання – $2\theta_1=135,96^\circ$.

За формулою (5.3) – $(-E/\mu) \cdot (\Delta d/d_0) = (\sigma_1 + \sigma_2)$:

$$d_0=0,8314\text{Å}, d_1=0,8306\text{Å}, \Delta d=0,0008\text{Å}, \Delta d/d_0=0,00096,$$

$$\Delta d/d_0=0,00428 \text{ (оскільки 5 порядок)}$$

$E(\text{LaB}_6)=450\text{ГПа}$, $\mu=0,35$, тоді

$$(\sigma_1 + \sigma_2) = (-450/0,35)0,00096, \sigma = -1,23\text{ ГПа},$$

отже, можна зробити висновок: макронапруження стиснення $\sigma \sim 1,2\text{ ГПа}$.

Модуль пружності « E » – є анізотропною величиною, тому необхідно застосовувати його значення відповідно $\{hkl\}$ відбитку. Зміщення різних $\{hkl\}$ відбитків дозволяє оцінити макронапруження в різних напрямках. Коли всі відбитки зміщуються на шкалі « θ » в один бік, можна застосовувати оцінку макронапруження за методом “ $\sin^2\psi$ ”; формула (5.11) – $\sigma_x = [E/((1+\mu)\sin^2\psi)] \cdot [(d_\psi - d_\perp)/d_\perp]$. Обчислення за рентгенограмами (рис.10.4) наведені в таблиці 10.5.

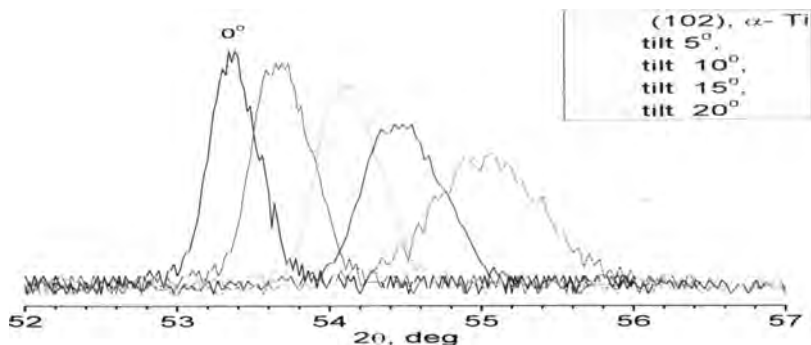


Рисунок 10.4 – « θ - 2θ » рентгенограми при нахилі на 5° , 10° , 15° , 20°

Таблиця 10.5 – Розрахунок макронапруження методом “ $\sin^2\psi$ ”

{hkl} відбитків					
	1	2	3	4	5
{hkl}	(102)	(102)	(102)	(102)	(102)
2θ	53,373	53,687	54,125	54,482	55,037
$d, \text{\AA}$	1,715				1,666

$$\sigma_x = [E / ((1 + \mu) \sin^2 \psi)] * [(d_\psi - d_\perp) / d_\perp],$$

$E(\alpha\text{-Ti}) = 110 \text{ ГПа}$, $\mu = 0,33$, $\psi = 20^\circ$, $\sin^2 \psi = 0,1170$, $d_\psi = 1,666 \text{ \AA}$, $d_\perp = 1,715 \text{ \AA}$,
 $(d_\psi - d_\perp) / d_\perp = -0,02828$, $\sigma_x = (110 / 0,156) * -0,02828 = -19,99 \text{ ГПа}$, $\sigma_x \sim -20 \text{ ГПа}$.

Обчислення мікронапруження і розміру ОКР за « θ - 2θ » рентгенограмами виконується вимірюванням FWHM-ширини розподілу інтенсивності (див. розділ 6). Проведемо ці обчислення за рентгенограмою (рис.10.5).

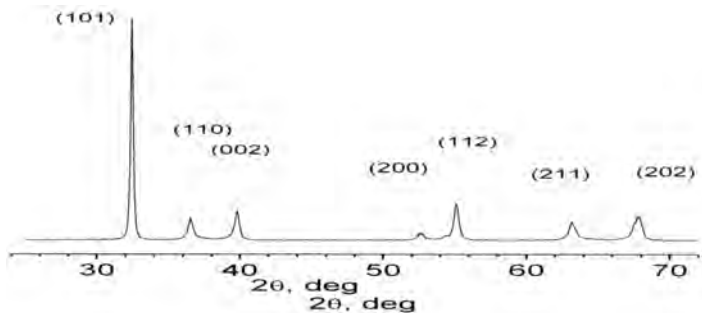


Рисунок 10.5 – « θ - 2θ » рентгенограма порошку ZrH_2 після спікання

З'ясуємо залежність FWHM від кута θ (рис.10.6). Вона є проміжною між $\tan\theta$ та $\cos\theta^{-1}$, тобто FWHM залежить як від розміру ОКР, так і від мікронапруження. Для визначення розміру ОКР і напруження скористаємося графіком залежності FWHM від кута θ в координатах: $\beta\cos\theta$ та $4\sin\theta$ (рис.10.7).

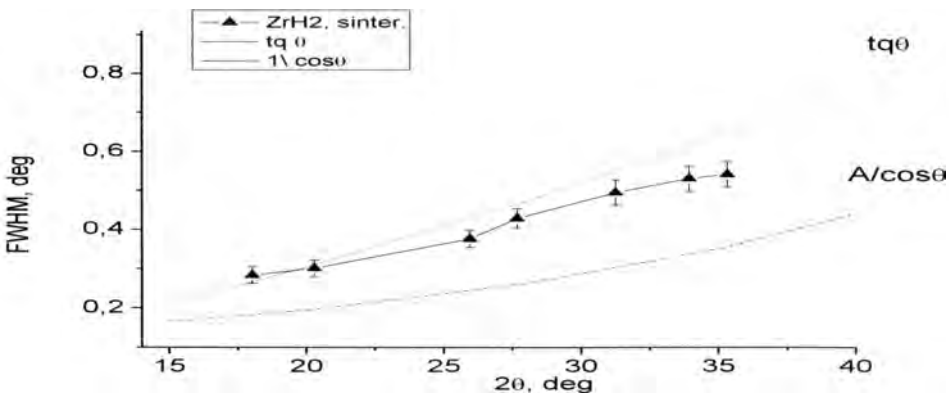


Рисунок 10.6 – Залежність ширини відбитків від кута θ для порошку ZrH_2 після спікання

FWHM - фізичний розмір уширення (FWHM експериментальна – FWHM еталонна) виразимо в радіанах (табл.10.6).

Таблиця 10.6 – Розрахунок мікронапруження і розмірів ОКР

	2θ	FWHM (фізичний)	$\cos\theta$	$\sin\theta$
(101)	18,02695	0,005394	0,9509	0,3094
(110)	20,29045	0,006194	0,9379	0,3468
(002)	25,95415	0,008809	0,8991	0,4376
(200)	27,68125	0,009783	0,8855	0,4645
(112)	31,26055	0,01115	0,8548	0,5189
(211)	33,95137	0,01183	0,8295	0,5584
(202)	34,33445	0,01286	0,8354	0,5640

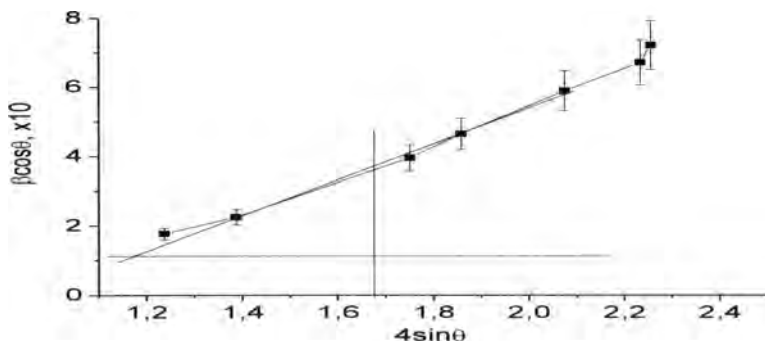


Рисунок 10.7 – Залежність FWHM від кута за методом Вільямса-Холла

Скористаємося формулою Селякова-Шеррера $D = \lambda / (\beta \times \cos\theta)$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$.
 $(\beta \times \cos\theta)$ – визначаємо за графіком.

$$D = \lambda / (\beta_{\text{окр}} \times \cos\theta), \beta \times \cos\theta = 0,07671;$$

$$D=1,54/0,07671=2000 \text{ \AA} \sim 200\text{нм}.$$

$$\sigma=(E*\beta)/4\text{tg}\theta, 2\theta=54^{\circ}58', \text{tg}\theta=0,51, \beta=0,01336 \text{ рад},$$

$$\sigma=(E*0,01336)/0,51 =0,0262*E; \sigma \sim 2\cdot 10^{-2} \text{ Е ГПа}$$

Оцінка мікронапруження: $\sigma\sim 0,8\cdot 10^{-2} \text{ Е ГПа}$; розмір ОКР: $\sim 200\text{нм}$.

10.3 Аналіз текстурного стану

За « θ - 2θ » рентгенограмою, аналогічно методу оцінки кількісного складу речовини, може бути проведено аналіз його текстурного стану. Для цього визначають відношення інтенсивності відбитку (-ів) до сумарного їх значення в якнайбільшому кутовому інтервалі. Проводять порівняння даних в безтекстурному стані ($I_0\{h_1k_1l_1\}/\Sigma I_0\{hkl\}$) та в текстурованій речовині ($I_T\{h_1k_1l_1\}/\Sigma I_T\{hkl\}$). За різницею цих значень оцінюють текстурний стан кожної фазової складової речовини.

Наприклад, проаналізуємо інтенсивність відбитків зразків міді в мідному випромінюванні в безтекстурному і текстурному станах (табл.10.7).

Таблиця 10.7 – Інтенсивність відбитків при РВ Сик_α зразків Си в безтекстурному і текстурному станах

	{111}	{200}	{220}	{311}	{222}	{400}	{331}	$\Sigma I\{hkl\}$
$I_{\text{бт}}$	100	86	71	86	56	29	56	484
$I_{\text{бт}}/\Sigma I_{\text{бт}}$	0,21	0,18	0,15	0,18	0,11	0,06	0,11	
I_T	50	60	140	70	28	20	50	418
$I_T/\Sigma I_T$	0,12	0,14	0,33	0,17	0,07	0,05	0,12	

В тестуваному зразку в площині відбиття збільшилося ($\sim$ в 2 рази) число зерен (їх площа) із орієнтацією {220} порівняно із безтекстурним станом. Це збільшення переважно виникло за рахунок зменшення кількості зерен (їх площі) із орієнтацією {111} і незначною мірою {200}. Площа зерен

із орієнтаціями $\{311\}$ і $\{331\}$ залишилася, практично, незмінною. В результаті можна визначити в текстурованому зразку виникнення осі текстури $\{110\}$.

10.4 Дослідження монокристалів

При дослідженні монокристалів в першу чергу визначають орієнтацію зразка. Для цього знімають полюсну фігуру із встановленням детектора на кут 2θ для вибраного відбитка. Зазвичай, крок обертання та нахилу зразка становить $2-5^\circ$. Приклад полюсної фігури для відбитка $\{110\}$ LaB_6 наведено на рисунку 10.8.

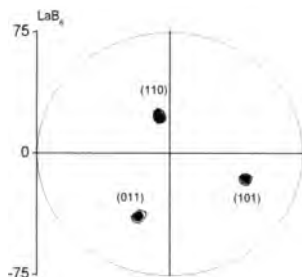


Рисунок 10.8 – Поліусна фігура $\{110\}$ LaB_6

Довільно позначимо відбитки $\{110\}$. Нехай кут між (110) і центром $\{hkl\}$ зразка буде $\sim 23.,33^\circ$, а між $(011) \sim 47,50^\circ$.

Косинуси між цими площинами будуть: $(h+k)/(\sqrt{2}\sqrt{h^2+k^2+l^2})=0,9182$;
 $(k+l)/(\sqrt{2}\sqrt{h^2+k^2+l^2})=0,6755$.

Розділимо косинуси $(h+k)/(k+l) = 1,359$; $h+k=1,359(k+l)$ та прирівняємо $l=1$, тоді: $h=1,359+0,359k$, побудуємо цей графік (рис.10.9).

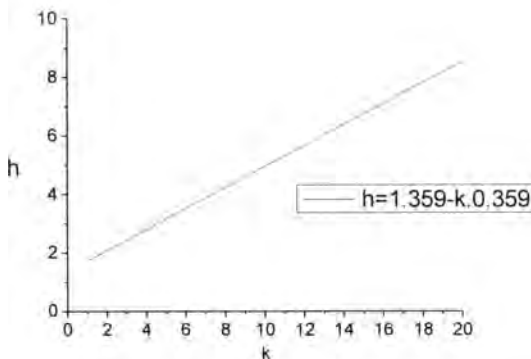


Рисунок 10.9 – Залежність між координатами «h» і «k» для центру полюсної фігури (рис.10.8)

Прийнято орієнтацію монокристалічного зразка $\{hkl\}$ задавати цілочисельними найменшими значеннями. Для полюсної фігури (рис.10.8) найменші цілочисельні значення «h» і «k» дорівнюють «2». Перевіримо кути між відбитками (110) і (011) та центром полюсної фігури (221).

$$(2+2)/\sqrt{2 \cdot \sqrt{9}}=0,94, \text{ кут } \theta - 20^0; (2+1)/\sqrt{2 \cdot \sqrt{9}}=0,707, \text{ кут } \theta - 45^0.$$

Орієнтація площини зразка монокристала LaB_6 з точністю $\pm 3^0$ відповідає (221). Похибка визначення орієнтації не перевищує крок пересування зразка при зйомці полюсної фігури. Далі оцінка структурного стану монокристалу проводиться за розподілом інтенсивності в різних напрямках відносно дифракційного вектора оберненої ґратки ($I(\mathbf{q}_{\parallel})$, $I(\mathbf{q}_{\perp})$). Приклад такого дослідження наведено в розділі 8.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ:

1. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ / А.И.Китайгородский. – М. : Изд-во технико-теоретической литературы, 1950. – 650 с.
2. Русаков А. Рентгенография металлов / А. Русаков. – М. : Атом-издат, 1977. – 479 с.
3. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М. : Metallurgia, 1970. – 368 с.
4. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин. – М. : Изд-во физ.-мат. литературы, 1961. – 863 с.
5. Иверонова В.И. Теория рассеяния рентгеновских лучей / В.И.Иверонова, Г.П. Ревкевич. – М. : Изд-во МГУ, 1972. – 246 с.
6. Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов / Д.Ю. Пушаровский. – М. : ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – 296 с.
7. Лиопо В.А., Война В.В. Рентгеновская дифрактометрия. – Гродно. – 2003. – С. 31-35.
8. Visser, J.W. A fully automatic program for finding the unit cell from powder data / J.W. Visser // J. Appl. Crys. – 1969. – V. 2. – P. 89–95.
9. Азаров Л. Метод порошка в рентгенографии / Л. Азаров, М. Бургер. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1961. – 363 с.
10. Бокий Г.Б. Рентгеноструктурный анализ. Т.1 / Г.Б. Бокий, М.А.Порай-Кошиц. – М. : Изд-во МГУ, 1964. – 489 с.
11. Гинье А. Рентгенография кристаллов / А. Гинье. – М. : Изд-во физ.-мат. литературы, 1961. – 604 с.
12. Каули Дж. Физика дифракции / Дж. Каули. – М. : Мир, 1979. – 431 с.

13. Shmueli U. Theories and Techniques of Crystal Structure Determination / U. Shmueli // N. Y. Oxford. University press. – 2007. – 269 p.
14. The Rietveld Method. Ed. R.A. Young // N. Y. Oxford. – University press. – 1993. – 298 p.
15. Липсон Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм / Г.Липсон, Г.Стипл. – М. : Изд-во МИР, 1972. – 384 с.
16. Нахмансон М.С. Диагностика состава материалов рентгенодифракционными и спектральными методами / М.С. Нахмансон, В.Г. Фекличев. – Л. : Машиностроение, 1990. – 355 с.
17. Васильев Е.К. Качественный рентгенофазовый анализ / Е.К.Васильев, М.С. Нахмансон. – Новосибирск : Наука, 1986. – 195 с.
18. Hall S., McMahon B. – Volume G. Definition and exchange of crystallographic data / S. Hall. – 2005.
19. Rietveld H.M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H.M. Rietveld // J. Appl. Cryst. – 1969. – V. 2. – P. 65–71.
20. Рентгенография в физическом металловедении / под ред. Ю.А.Багаряцкого. – М. : Изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1961. – 368 с.
21. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов [и др.]. – М. : Металлургия, 1982. – 631 с.
22. Structure determination from powder diffraction data / W.I.F. David, K. Shankland, L.B. McCusker [etc.] // Oxford. University Press. – 2006. – 337 p.
23. Физическое материаловедение. Т. 3 / под ред. Б.А. Калина. – М.: МИФИ, 2008. – 796 с.
24. Пинес Б.Я. Лекции по структурному анализу / Б.Я. Пинес. – Харьков : Из-во Харьковского ун-та, 1967. – 476 с.
25. Савицкая Л.К. Методы рентгенструктурных исследований / Л.К.Савицкая. – Томск : ТГУ, 2003. – 258 с.

26. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М. : Изд-во МГУ, 1976. – 232 с.
27. Clearfield A. Principles and applications of powder diffraction / A. Clearfield, J. Reibenspies, N. Bhuvanesh. – Willey, 2008. – 386 p.
28. Crystal structure analysis / A.J. Blake, W. Clegg, J.M. Cole [etc.] // Oxford. University press. – 387 p.
29. Powder diffraction. Theory and practice / ed. R.E. Dinnebier, S.J.L.Billinge. – RSC Publishing, 2008. – 583 p.
30. Пушаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. – М. : ЗАО «Геоинформмарк», 2000. – С. 272-280.
31. Dunn P.J., Grice J.D., Fleischer M., Pabst A. New mineral names. American Mineralogist. – V. 68. – 1983. – P. 1038-1041.
32. Schneider J. // IUCr. Int. Workshop on the Rietveld method. – 1989. – P. 71.

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

П. І. Лобода, О. П. Карасевська, І. Ю. Троснікова

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИЙ АНАЛІЗ МАТЕРІАЛІВ У ДИСПЕРСНОМУ СТАНІ

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

Підписано до друку 07.02.2021 р. Формат 60х84 1/16.
Друк лазерний. Папір офсетний. Гарнітура Times New Roman.
Ум. друк. арк. 7,88. Тираж 100 прим.

ТОВ «Видавництво «Центр учбової літератури»
вул. Електриків, 23 м. Київ 04176
тел./факс 044-425-01-34
тел.: 044-425-20-63; 425-04-47; 451-65-95
800-501-68-00 (безкоштовно в межах України)

Свідцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 4162 від 21.09.2011 р.