МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Запорізький національний технічний університет

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни

"МЕТОДИ СТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ МАТЕРІАЛІВ"

для студентів спеціальності 132 "Матеріалознавство"

денної і заочної форм навчання

Конспект лекцій з дисципліни "Методи структурного аналізу матеріалів" для студентів спеціальності 132 "Матеріалознавство" денної і заочної форм навчання / Укл. О.А. Глотка, Л.П. Степанова. – Запоріжжя: ЗНТУ, 2018. - 90 с.

Укладачі:

О.А. Глотка, доцент, к.т.н. Л.П. Степанова, доцент, к.т.н.

Рецензент:

В.Я. Грабовський, доцент, к.т.н.

Відповідальний за випуск: В.Ю. Ольшанецький, проф., д.т.н.

Рекомендовано до видання НМК інженерно-фізичного факультету Протокол № <u>6</u> від <u>«13» 03</u> 20<u>18</u>р. Затверджено на засіданні кафедри «Фізичне матеріалознавство» Протокол № 7 від <u>«12» 03</u> 20<u>18</u> р.

3MICT

ВСТУП	6				
1 ОСНОВИ ФІЗИКИ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ					
1.1 Природа і властивості рентгенівських променів					
1.2 Умови дифракції Вульфа-Брега					
1.3 Спектральний склад рентгенівського випромінювання	10				
1.4 Закон Мозлі	11				
2 ТЕОРІЯ ДИФРАКЦІЇ НА ДОСКОНАЛИХ СТРУКТУРАХ.	12				
ОСНОВНІ РІВНЯННЯ ДИФРАКЦІЇ РЕНТГЕНІВСЬКИХ					
ПРОМЕНІВ					
2.1 Розсіювання рентгенівського випромінювання	12				
атомним рядом. Рівняння дифракції Лауе					
2.2 Розсіювання площиною	14				
2.3 Розсіювання променів кристалічною граткою	14				
2.4 Три методи, що використовуються у	15				
рентгеноструктурному аналізі					
2.5 Обернена гратка у тривимірному просторі	17				
2.6 Рівняння Евальда в термінах оберненої гратки.	18				
Принцип побудови сфери Евальда					
2.7 Метод полікристала. Обернена гратка полікристала					
2.8 Побудова Евальда для полікристала	22				
2.9 Розлілення α і β випромінювання					
2.10 Введення поправок на поглинання у зразку	23				
З ІНТЕНСИВНІСТЬ ЛИФРАКШЙНИХ МАКСИМУМІВ					
3.1 Вимірювання інтенсивності дифракційних ліній	25				
3.2 Взаємодія рентгенівського випромінювання з	25				
речовиною. Закон послаблення					
3.3 Розсіяння рентгенівського випромінювання	27				
3.4 Атомне поглинання	28				
3.5 Методи монохроматизації	30				
3.6 Фактори, що впливають на інтенсивність	31				
дифракційних ліній					
4 МЕТОДИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ	36				
4.1 Встановлення речовини					
4.2 Визначення типу гратки та параметра елементарної	36				
комірки					

43 Прецізійне (точне) вимірювання параметра 39 елементарної комірки Вивчення 44 діаграми 42 стану рентгеноструктурним метолом 4.5 Рентгеноструктурні дослідження сплавів, що належать 43 до систем із різним типом діаграм стану 4.6 Визначення лінії обмеженої розчинності (сольвусу) 46 4.7 Визначення типу твердого розчину 48 4.8 Фазовий аналіз: кількісний і якісний 49 4.9 Метод безеталонного визначення кількості аустеніту 51 залишкового в сталі після гартування 4.10 Проведення кількісного аналізу з використанням 52 еталону (метод підмішування еталону) 4.11 Метод гомологічних (подібних) пар 53 4.12 Дослідження структури сталей після термічної 54 обробки рентгеноструктурним методом. 4.13 Вивчення напружень рентгеноструктурним методом 56 4.14 Визначення макронапружень 56 4.15 Визначення мікронапружень 57 4.16 Лослілження процесів. які відбуваються 60 при нагріванні холоднодеформованого металу 4.17 Визначення енергії первинної 63 активації рекристалізації 4.18 Визначення розміру зерна 64 4 1 9 Загальна характеристика рентгеноструктурного 64 аналізу РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНІЙ АНАЛІЗ I РАСТРОВА 65 5 ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ 65 5.1 Основи рентгеноспектрального методу 5.2 Основні характеристики спектрів, що отримуються від 65 зразка в рентгеноспектральному методі 5.3 Основні методи рентгеноспектрального аналізу 66 5.4 Блок – схема растрового електронного мікроскопу 67 5.5 Види сигналів при взаємодії зонду із зразком 69 5.6 Устрій спектрометра 71 5.7 Устрій детектора електронів 73 відбитих 74 5.8 Схема взаємодії електронів (пружно розсіяних) від зразка

5.9 Формування і реєстрація зображення в PEM					
5.10 Формування зображення і вивчення розподілу	75				
хімічних елементів, структурних складових в рентгено -					
спектральному аналізі					
5.11 Формування зображення структури					
5.12 Фрактографічний аналіз зламів					
6 ЕЛЕКТРОННО-ОПТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	80				
СТРУКТУРИ МЕТАЛІВ					
6.1 Порівняльна характеристика дифракції електронів та					
рентгенівського випромінювання					
6.2 Розрахунок і аналіз електронограм					
6.3 Формування зображення структури					
п.	88				
Литература					
Додаток А					
Використання методів для вирішення певних задач дослідження					

Конспект лекцій складено відповідно до програми підготовки бакалаврів, затвердженої Міносвіти України, та робочої програми дисципліни, розробленої кафедрою фізичного матеріалознавства ЗНТУ.

Метою дисципліни є набуття студентами знань та навичок використання сучасних методів структурного аналізу для дослідження матеріалів та технологічних процесів, а також при розробці питань контролю якості матеріалів. Вивчення методів супроводжується аналізом результатів конкретних досліджень кристалічної будови та змін, що відбуваються у матеріалах під впливом технологічних обробок.

Сугтєву увагу приділено методам аналізу структури, заснованим на дифракції рентгенівських променів і електронів, оскільки саме ці методи дозволяють найбільш глибоко аналізувати структуру на атомному рівні та її зміни у процесі теплової, механічної та інших видів обробок.

Згідно з вимогами освітньо-професійної програми студенти повинні:

знати:

основи теорії дифракції рентгенівських променів на досконалих кристалічних гратках, основні методи дослідження (рентгеноструктурний, рентгеноспектральний, електронографічний, електроннооптична мікроскопія, растрова електронна мікроскопія), принципи роботи сучасних приладів для структурного аналізу, теоретичні та практичні можливості сучасних методів аналізу, актуальні проблеми і перспективи їх розвитку;

вміти:

грамотно вибирати необхідні методи для дослідження і розробки матеріалів та технологічних процесів, використовувати сучасні методи для вирішення питань контролю якості матеріалів, проводити якісний та кількісний аналіз із відповідною обробкою результатів, вірно визначитися в одержаних кристалографічних характеристиках матеріалів, визначати хімічний склад і розподілення хімічних елементів, розшифровувати інформацію і грамотно її використати при аналізі результатів комплексного дослідження з застосуванням різноманітних методів.

1 ОСНОВИ ФІЗИКИ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ

1.1 Природа і властивості рентгенівських променів

Рентгенівські промені – це електричні хвилі короткої довжини (0,1-до 100Å). Рентгенівські промені розповсюджуються прямолінійно, не відхиляються в електричних і магнітних полях, тобто, є незарядженими частинками.

Для отримання дифракційної картини рентгенівського випромінювання необхідно мати щілини, розмір яких приблизно такого ж самого порядку, як і довжина хвилі.

Дослід Браве (рис. 1.1) був проведений в 1912 р., який полягав у пропусканні рентгенівського випромінювання крізь монокристали ZnS та NaCl, (гратки яких є природною щілиною, бо міжплощинні відстані близькі до довжини хвилі рентгенівського випромінювання), об'єм кристала було обрано таким, щоб первинне випромінювання S₀ проходило крізь нього. На фотоплівці дослідник виявив рефлекси (точкові місця засвічення рентгенівської фото плівки) – вказане явище було інтерпретоване як дифракція, яка полягає в появі значної інтенсивності дифракційних променів, під певними кутами відносно первинного.



Рисунок 1.1 – Дослід Лауе

Дифракційна картина залежить від природи монокристала, його орієнтації відносно первинного променя а також від розміру і типу гратки зразка. Рентгенівські промені мають значну проникливу здатність, прониклива здатність залежить від довжини хвилі рентгенівського випромінювання (λ), порядкового номера речовини (Z), і густини (ρ) через яку проходять промені.

М'яке випромінювання з великою довжиною хвилі буде притаманне для хрому, кобальту, заліза, жорстке випромінювання буде характерним для молібдену та вольфраму – чим менша довжина хвилі, тим більша прониклива здатність.

 $h\upsilon = h\frac{c}{\lambda}$ - енергія кванта випромінювання,

де h – стала Планка;

с – швидкість світла;

λ – довжина хвилі.

рентгенівського випромінення Коефіцієнт заломлення для проходженні рентгенівського приблизно дорівнюватиме 1. При випромінювання гази відбувається іонізація газів. крізь спостерігається засвічення фотоматеріалів, також рентгенівське випромінювання визиває люмінесценцію деяких речовин. Для обмеження розміру пучка рентгенівських променів використовують щілини (діафрагми).

Існують три методи реєстрації рентгенівського випромінювання:

- іонізаційний метод;
- фотографічний метод;

- люмінесцентний.

1.2 Умови дифракції Вульфа-Брега

Дифракція полягає у появі променів значної інтенсивності під певними кутами відносно первинного.

Це відхилення рентгенівських променів при проходженні через кристалічну гратку речовини від законів геометричної оптики. Описує умови виникнення дифракції формула Вульфа-Брегга:

 $2d_{hkl} *sin\Theta=n \lambda$,

де d_{hkl} – міжплощинна відстань для площин (hkl), від яких відбиваються рентгенівські промені;

n=1,2,3,4... порядок відбиття;

λ – довжина хвилі.

Тобто дифракційні промені виникають при певному співвідношенні d_{hkl} , Θ і λ . Формально, розсіяння променів зводиться до дзеркального відбиття променів від кристалографічних площин, що й було встановлено Вульфом і Брегом. "Дзеркальне відбиття" рентгенівських променів на відміну від оптичного відбувається не завжди, а тільки при виконанні умови дифракції Вульфа-Брега і повністю підтверджується на практиці.



S₀- первинні промені S'_{1,2} – дифракційні промені Рисунок 1.2 – Умова дифракції Вульфа-Брега

Різниця ходу променів $\Delta_{1-2} = ao + ob = 2d_{hkl} * sin \theta = n\lambda$

де S₀ – первинні проміні;

S' – дифракційні проміні;

θ – кут падіння чи відбиття (однакові);

d_{hkl} – міжплощинна відстань для площини з hkl;

 Δ_{1-2} - різниця ходу променів.

Явище дифракції буде спостерігатися, якщо різниця ходу променів буде дорівнювати цілій кількості довжин хвиль.

Дифракція відбувається тільки тоді, коли є зв'язок між d_{hkl} , λ і θ , за допомогою цього рівняння для поліхроматичного випромінювання можливо з'ясувати, яка довжина хвилі буде відбиватися для кута в матеріалі відомим d_{hkl} монохроматичного певному 3 а лля випромінювання можливо з'ясувати, KVT, при якому буде спостерігатися дифракція для певного значення d_{hkl}.

1.3 Спектральний склад рентгенівського випромінювання

Випромінювання характеризується значеннями довжин хвиль та їх інтенсивністю. Для характеристики використовують I_{λ} – розподіл інтенсивності по довжинам хвиль. Рентгенівське випромінювання складається з двох спектрів випромінювання суцільного та характеристичного.

Спектри покладаються один на одного. Суцільний існує завжди, а характеристичний - з'являється при досягненні деякої критичної напруги U_{кр} – або потенціал збудження. Його характеристики залежать від режиму роботи рентгенівської трубки.

Суцільний спектр з'являється при нерівномірному русі катодних електронів, при їх гальмуванні на аноді рентгенівської трубки, і супроводжується електромагнітним випромінюванням з довжинами хвиль $0 \le \lambda \le \infty$ (рис. 1.3, а) і сприймається як безперервний потік квантів.



 а– суцільний спектр вольфрамового анода; б –
 характеристичний (лінійчастий) спектр молібденового анода Рисунок 1.3 – Розподіл інтенсивності випромінювання за довжинами хвиль

Лінійний спектр (характеристичний) з'являється при збільшенні напруги за U_{кр}, що приводить до появи ліній значної інтенсивності, які відносяться до характеристичного спектру.

Критична напруга $U_{\kappa p}$, або її називають потенціалом збудження $U_{\kappa p} = f(Z)$ залежить від матеріалу аноду (Z – порядковий номер речовини аноду).

Спектральний склад складається з серій, які позначаються великими латинськими літерами: К, L, M, O, N.... Кількість серій визначається порядковим номером речовини анода. Кожна серія складається з ліній, які позначаються грецькими малими літерами (α_1 , α_2 , α_3 , β , γ ...).

Прийнято позначати найбільш короткохвильову серію літерою K: $\lambda_{K\alpha_1}$ - довжина хвилі лінії α_1 , K – серії. Робочу напругу на трубці треба обирати таким чином, щоб інтенсивність характеристичного спектра була більшою, а суцільного - меншою для послаблення фону.

1.4 Закон Мозлі

Цей закон встановлює залежність між довжиною хвилі і порядковим номером елемента (рис. 1.4).



Рисунок 1.4 – Залежність між довжиною хвилі і порядковим номером елемента

Згідно із законом Мозлі:

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = k(Z-S),$$

де λ – довжина хвилі;

к – коефіцієнт для ліній однієї серії;

S – коефіцієнт для однойменних ліній (α чи β);

Z – порядковий номер елемента, від якого отримано випромінювання.

Лінії спектрів різних хімічних елементів не накладаються одна на одну, що дає змогу встановити, які хімічні елементи присутні у зразку, якщо визначити довжини хвиль випромінювання. Це основна задача рентгеноспектрального аналізу.

2 ТЕОРІЯ ДИФРАКЦІЇ НА ДОСКОНАЛИХ СТРУКТУРАХ. ОСНОВНІ РІВНЯННЯ ДИФРАКЦІЇ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ

2.1 Розсіювання рентгенівського випромінювання атомним рядом. Рівняння дифракції Лауе

Розглянемо розсіяння рентгенівських променів атомним рядом з проміжком *a* (рис. 2.1)



 S_o первинні промені; S' - дифракційні; α - кут між S' і атомним рядом; α_o - кут між S_0 і атомним рядом Рисунок 2.1 - Розсіяння променів атомним рядом

Якщо напрямок *S'* є дифракційним, то різниця ходу між променями 1 і 2 повинна дорівнювати цілій кількості довжин хвиль:

$$\Delta_{1-2} = H\lambda$$
, де H = 0,1,2,3...

Вздовж первинного і розсіяного променів вибираємо одиничні вектори $\overline{|S|} = \overline{|S'|} = 1$, результуючий вектор $\overline{S} = \overline{S'} - \overline{So}$. OC – фронт первинних променів; O'B – розсіяних. Тоді $\Delta_{1-2} = \text{OB} - \text{O'C} = a \cos \alpha - a \cos \alpha_0 = \text{H}\lambda$, оскільки $(\overline{aS_0}) = a \cos \alpha_0$, $(\overline{aS'}) = a \cos \alpha$, маємо рівняння розсіювання від атомного ряду:

$$a\cos\alpha - a\cos\alpha_0 = (aS) = H\lambda \tag{2.1}$$

Оскільки напрямок S' під кутом α відносно атомного ряду може бути розташований в просторі за будь якою ймовірністю, то промені будуть утворювати конуси навколо атомного ряду під кутом α :

$$\cos\alpha = \frac{H\lambda}{a} + \cos\alpha_0$$

Якщо первинні промені S₀ перпендикулярні до атомного ряду, то

$$\alpha_0 = 90^\circ$$
, $a \cos \alpha = \frac{H\lambda}{a}$ $H = 0, 1, 2..., \alpha$

для H = 0 $\cos \alpha = 0$ і тоді $\alpha = 90^0$

конус із кутом розчину 180°, тобто конус вироджується в площину.

Умова виконується для різних цілих значень H, тоді в просторі від атомного ряду промені розташовуються по твірним системи коаксіальних конусів, віссю яких є атомний ряд (рис. 2.2). Необхідно виконання умови $cos \alpha \leq l$, $\lambda < a$.



Рисунок 2.2 - Розсіяння рентгенівського випромінювання атомним рядом в просторі

2.2 Розсіювання площиною

Плоска сітка кристала визначається двома непаралельними рядами з проміжками *a* і *b*. Умова Лауе для двовимірної гратки складається із двох рівнянь:

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = (\overline{aS}) = H\lambda$$

$$b(\cos\beta - \cos\beta_0) = (\overline{bS}) = K\lambda$$
(2.2)

Рішенням системи є спільні промені для кожної пари конічних поверхонь (два конуса перетинаються по двом твірним).

2.3 Розсіювання променів кристалічною граткою

Гратка в просторі утворена трьома атомними рядами A, B, C, відповідно з проміжками a, b, c. Рівняння дифракції Лауе для кристалічної гратки мають вид:

$$a(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = (\overline{aS}) = H\lambda$$

$$b(\cos\beta - \cos\beta_0) = (\overline{bS}) = K\lambda , \qquad (2.3)$$

$$c(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = (\overline{cS}) = L\lambda$$

де *а*, *b*, *c* – параметри гратки;

Н, К, L – цілі числа.

Кути α_{0} , β_{0} , γ_{0} вказують на орієнтацію кристала відносно первинного променю S_{0} , кути α , β , γ визначають напрямок дифракційних променів у просторі.

Фізична інтерпретація системи рівнянь (2.3) зводиться до наступного: оскільки три конуса перетинаються тільки по одній лінії, що є спільною для усіх трьох конусів, то при розсіянні рентгенівських променів кристалічною граткою в просторі спостерігаються поодинокі промені від кожної системи конусів.

Для кубічної гратки співвідношення між кутами α, β, γ наступне: $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1.$ (2.4) До системи (2.3) додаємо рівняння (2.4). В системі рівнянь маємо незалежні параметри: *a*, *b*, *c* – параметри гратки; довжина хвилі – λ визначається матеріалом рентгенівської трубки; кути α_{0} , β_{0} , γ_{0} – орієнтація кристала відносно первинного променю S_{0} .

Невідомі залежні параметри α , β , γ .

Система із чотирьох рівнянь з трьома невідомими не завжди має рішення, тому необхідно ввести ще один параметр, що може змінюватися, таким змінним параметром може бути: або довжина хвилі λ , або змінна орієнтація кристала. Довжина хвилі буде змінною в суцільному спектрі, кути α_0 , β_0 , γ_0 будуть змінюватися, якщо обертати кристал навколо певної осі.

2.4 Три методи, що використовуються у рентгеноструктурному аналізі

Метод Лауе. Він використовується дослідження лля монокристалів, що є нерухомими під час зйомки, яку здійснюють суцільному спектрі випромінювання при змінній довжині хвилі. За допомогою цього методу визначається орієнтація монокристалів вілносно первинного променя, положення певних та кристалографічних площин відносно площини зрізу зразка. На лауеграмі розташування рефлексів визначає положення кристалічної гратки у просторі та орієнтацію площини перпендикулярної до первинного променя. Для отримання суцільного спектру беруть рентгенівську трубку з вольфрамовим анодом, для якого U_{кр} = 69 кВ. Тому первинні промені будуть мати значну інтенсивність при відсутності характеристичного спектру. Дифракційні промені при цьому будуть мати високу інтенсивність, а отже будуть придатні для реєстрації і ідентифікації.

<u>Метод обертання монокристалів</u>. Обертання зразка дає змогу постійно змінювати його орієнтацію відносно первинного променя.

Цей метод є фотографічним, як і метод Лауе. Для дослідження використовують циліндричні зразки, які мають вісь обертання, що перпендикулярна до первинного променя (рис. 2.3).



а-схема зйомки рентгенограм методом обертання; б- ренгенограма обертання монокристала NaCl

Рисунок 2.3 - Схема зйомки та результати отримані при зйомці методом обертання монокристала

Розшифровка рентгенограми дає змогу визначити параметри монокристала, тип гратки та його природу.

<u>Метод полікристала.</u> Зйомка відбувається в характеристичному монохроматичному випромінюванні (рис.2.4). Полікристал складається з великої кількості зерен (монокристалів) з хаотичною разорієнтацією, тобто забезпечується наявність великої кількості зерен зі змінною орієнтацією відносно первинного променя. Зі збільшенням розміру зерна суцільні дифракційні кола перетворюються в сукупність точкових рефлексів, що розташовані по колу.



Рисунок 2.4- Схема методу полікристала

Цей метод є не тільки фотографічним, його з легкістю використовують при зйомці на дифрактометрі. Можливе також обертання зразка, при цьому збільшується кількість площин для дифракції і зменшується експозиція зйомки зразка з великим розміром зерен.

2.5 Обернена гратка у тривимірному просторі

Поняття оберненої гратки введено в розгляд для спрощення трактовки дифракційної картини, це абстрактний метод опису дифракції в просторі.

Векторами a,b,c, що є параметрами гратки, та кутами α , β , γ . Просторова гратка може використовуватися в корпускулярній уяві, однак, не має сенсу для ілюстрації хвильових процесів в просторі, вузлів, розмножених вздовж нормалі до площин за певними математичними законами, в просторі утворюють обернену гратку. Введемо наступні умови: радіус – r'_{HKL} вектор оберненої гратки розташований перпендикулярно до серії паралельних площин, які характеризуються міжплощинною відстанню d_{hkl} (рис. 2.5).



 d_{hkl}

Рисунок 2.5 – Атомний ряд кристала в оберненому просторі

В прямій гратці площини позначаються маленькими літерами *hkl* в оберненій гратці вузли позначено *HKL*.

Вузли оберненої гратки розташовані у певному порядку

$$\overline{r}_{HKL}' = \frac{n}{d_{HKL}}$$

 F'_{HKL} - вектор проведений у вузол *HKL*. Модуль радіуса вектора, проведеного в п–вузол з індексами HKL , в п разів перебільшує обернене значення міжплощинної площини $\frac{1}{d_{hkl}}$.

Між індексами вузлів оберненої гратки і індексами площин є певна залежність:

$$H = nh; K = nk, L = nl$$

 $K = \overline{am} + \overline{bn} + \overline{cp}$ - вектори прямої гратки та для оберненої
 $\overline{r_{hkl}} = Ha^{-1} + Kb^{-1} + Lc^{-1}$

Умови побудови оберненої гратки зводяться до наступних рівнянь, які дають залежність між параметрами оберненої і прямої

гратки:
$$a' = \frac{\overline{bxc}}{\overline{abxc}}$$
 $b' = \frac{\overline{axb}}{\overline{baxc}}$ $c' = \frac{\overline{axb}}{\overline{caxb}}$ - для

загальної системи.

Для кубічної (ортогональної) системи рівняння приймають наступні співвідношення

$$a^{-1} = \frac{1}{a} \quad \begin{array}{c} a^{-1} \times a = \overline{b'} \times b = c^{-1} \times c = 1\\ \overline{a'} \times b = 0 \end{array}$$

Тобто, добуток однойменних векторів дорівнює одиниці, різнойменних векторів дорівнює нулю. Усі три умови побудови оберненої гратки в літературі представлено в системі символів Кронекера:

$$\overline{a_i} \times \overline{a_j} = \delta_{ij} = \frac{1; i = j}{0; i \neq j}$$

2.6 Рівняння Евальда в термінах оберненої гратки. Принцип побудови сфери Евальда

Евальд для опису картини дифракції за допомогою оберненої гратки ввів узагальнене рівняння.

$$\frac{S}{\lambda} = \bar{r}'_{HKL}$$
 – векторне рівняння дифракції.

Щоб доказати, що рівняння Евальда є узагальненим, треба довести, що з цього рівняння можна отримати як формулу Вульфа-Брегга, так і і рівняння Лауе. На рис. 2.6 маємо: сума кутів дорівнює

 φ +0=90, вектор S розташований по нормалі до площини (hkl), тобто вектори $\overline{r_{HKL}}$ і S збігаються.



Рисунок 2.6 - Дифракція променів від площин (hkl)

$$\bar{r}_{HKL} = Ha^{-1} + Kb^{-1} + Lc^{-1} = \frac{S}{\lambda}$$

Множимо праву та ліву частину рівняння послідовно на *a,b,c*.

$$H(\overline{a'} \times \overline{a}) + K(\overline{b'} \times \overline{a}) + L(\overline{c'} \times \overline{a}) = \frac{Sa}{\lambda} \quad \overline{Sa} = H\lambda \quad - \text{ рівняння}$$

Лауе.

Якщо перемножимо послідовно на *b* або *c* то отримаємо систему Лауе і рівняння Лауе відповідно.

Отримаємо із рівняння Вульфа - Брега:

$$\left|\overline{S}\right| = \left|\overline{r'}_{HKL}\right| \times \lambda \Longrightarrow \left|\overline{r}_{HKL}\right| = \frac{n}{d_{hkl}} \Longrightarrow \left|\overline{S}\right| = \left|\overline{S_0}\right| = \sin\theta \Longrightarrow \left|\overline{S}\right| = \frac{n\lambda}{d_{hkl}} = 2\sin\theta$$

Таким чином, з векторного рівняння дифракції отримали як рівняння Вульфа Брега, так і рівняння Лауе. Тому векторне рівняння Евальда можна вважати узагальнюючим.

<u>Побудова Евальда</u>. Евальд запропонував наступну трактовку геометричних умов одержання дифракції (рис. 2.7).



Рисунок 2.7 - Побудова сфери Евальда

На первинному проміні S_0 ставимо нульовий вузол від цієї точки відкладаємо відрізок $\frac{1}{\lambda}$. Отримуємо центр сфери Евальда із радіусом $R_{E_8} = \frac{1}{\lambda}$, (точка К). З цього центру проводимо сферу Евальда Нульовий вузол і центр сфери лежать на первинному промені. Проводимо перпендикуляр до площини (hkl), на якому будуть розташовані вузли оберненої гратки НКL. Відстань між вузлами оберненої гратки визначається оберненим значенням $\frac{1}{d_{hkl}}$. Ця відстань залежить від типу площини і розміру гратки. Вузол НКL може бути в середині сфери, за її межами або на сфері. Розглянемо випадок, коли вузол знаходиться на сфері Евальда:

$$\begin{aligned} |\bar{r}'_{HKL}| &\perp (hkl) \\ |\bar{r}'_{HKL}| &= \frac{2}{\lambda} * \sin \theta \quad \text{i3 puc. } 2.7 \\ |\bar{r}'_{HKL}| &= \frac{n}{d_{hkl}} \\ \frac{n}{d_{hkl}} &= \frac{2}{\lambda} * \sin \theta \end{aligned}$$

20

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

Якщо вузол оберненої гратки знаходиться на сфері Евальда, то виконується умова дифракції Вульфа-Брегга, тобто виникає дифракційний промінь S', його напрям збігається з лінією, що з'єднує центр сфери з вузлом на сфері, кут між первинним і дифракційним променями дорівнює 20.

<u>Способи виведення вузлів на сферу</u>. Неможливо вивести на сферу вузли, для яких не виконується рівняння $\overline{r'_{HKL}} = \frac{n}{d_{hkl}} \ge \frac{2}{\lambda}$

Способи виведення вузлів:

- змінюємо кут падіння первинного променя або кут (обертання);

- зміна довжини хвилі, тобто змінюємо радіус сфери Евальда.

2.7 Метод полікристала. Обернена гратка полікристала

Розглянемо монохроматичний характеристичний спектр. В полікристалах внаслідок хаотичного розташування зерен кожна площина в окремих зернах розташовується в просторі з рівною ймовірністю.



Рисунок 2.8 - Схема площини (100) полікристала в оберненому просторі

$$\overline{|r|} = \frac{n}{d_{hkl}}$$
, ge n=1,2,3....

Оскільки положення площини в оберненій гратці можна вважати як сферичне обертання великої кількості площин, або вузлів навколо вузла (000), то при достатньо великій кількості площин вузли оберненої гратки опиняться на сферах, радіуси яких будуть дорівнювати n/d_{hkl} (рис 2.9).



Рисунок 2.9 – Побудова Евальда для полікристала

Експериментально доведено, якщо розмір зерна складає 10⁻³мм, а опромінений об'єм зразка 0,1 мм³ сфера – суцільна. Таким чином, обернена гратка полікристала – це набір концентричних сфер у центрі яких знаходиться кульовий вузол оберненої гратки.

2.8 Побудова Евальда для полікристала

Перетин оберненої граки зі сферою Евальда має коло, вузли, що лежать на ньому, будуть давати рентгенівські промені. Сфери оберненої гратки суцільно покриті вузлами, задача зводиться до знаходження точок двох сфер по яким вони перетинаються. Дві сфер перетинаються по колу, що знаходиться перпендикулярно до первинного променя S_0 на колі лежать вузли НКL, які належать і сфері Евальда. Тоді дифракційні промені із центра сфери в просторі утворюють конічну поверхню, яка опирається на коло перетину двох сфер(рис.2.9).

Сферою обмеження для отримання дифракційних променів є сфера оберненої гратки з радіусом $R_{o\delta ep} \leq 2/\lambda$. Звідси, від полікристала в просторі розповсюджуються при достатньо малому розмірі зерна дифракційні промені у вигляді променів, що лежать на конусах, віссю яких є первинний промінь S_0 . Дифракційна картина, що фіксується на плівці залежить від розташування плівки відносно S_0 (в камері КРОС плівка розташована перпендикулярно до S_0 , в камері РКД плівка описує коло навколо первинного променю S_0).

2.9 Розділення α і β випромінювання

Якщо спектр не є монохроматичним, то будуть присутні α і β лінії від кожної із площин, що будуть дублювати одна одну.



Рисунок 2.9 - Схема рентгенограми отриманої в РКД

Оскільки $\lambda_{\beta} < \lambda_{\alpha}$ то $\theta_{\beta} < \theta_{\alpha}$ $\frac{2d_{110} \sin \theta_{\beta} = n\lambda_{\beta}}{2d_{110} \sin \theta_{\alpha} = n\lambda_{\alpha}}$ розділимо рівняння одне на одне. Отримаємо: $\frac{\sin \theta_{\beta}}{\sin \theta_{\alpha}} = \frac{\lambda_{\beta}}{\lambda_{\alpha}} = const$, якщо для вибраної пари ліній відношення

відповідає знайденій const, то пара ліній вибрана вірно. Також слід врахувати, що інтенсивність β ліній у 2 рази менше ніж для ліній α -випромінювання (див. рис. 1.3).

2.10 Введення поправок на поглинання у зразку

При опроміненні зразка дифракційні промені виходять тільки з поверхні зразка. Внаслідок поглинання інтенсивність рентгенівського випромінювання центральної частини зразка менше, в порівнянні з інтенсивністю променів відбитих кристалами від поверхні зразка.



Рисунок 2.10 – Введення поправки на радіус зразка (А^{II}, А^{III} – зафіксована лінія на плівці)

$$\Delta l_{\partial i \bar{u} c} = 2l_{gum} - 2\Delta$$
$$\Delta = NO + \frac{MN}{2} = \frac{1}{2}(1 + \cos 2\theta)$$
$$2l_{\partial i \bar{u} c} = 2l_{BHM} - r(1 + \cos 2\theta)$$

де r – радіус зразка.

Дифракція поверхні зразка відбувається під кутами, при яких розкривається вплив заломлення, це приводе до невеликого зміщення ліній на рентгенограмі (зміщення не перебільшує 0,003%).

З ІНТЕНСИВНІСТЬ ДИФРАКЦІЙНИХ МАКСИМУМІВ

3.1 Вимірювання інтенсивності дифракційних ліній

В фотометоді використовується візуальна оцінка інтенсивності. Вказана оцінка виконується за п'ятибільною шкалою: Д.С. (дуже сильна), С (сильна), ср.(середня), сл.(слабка), д.сл.(дуже слабка).

Недоліком визначення інтенсивності в фотометоді є значний вплив суб'єктивних чинників на отримані результати.

Більш точне значення інтенсивності визначається при іонізаційному методі, використання іонізаційного методу при зйомці в дифрактометрі полягає в записі інтенсивності І(θ) в залежності від кута повороту зразка.



Рисунок 3.1 – Визначення інтегральної інтенсивності

Для визначення інтенсивності спочатку встановлюють середнє значення лінії фона, потім вимірюють висоту h дифракційної лінії на половині висоти $\frac{1}{2}h$, та ширину лінії. Інтегральна інтенсивність дорівнює h×b_{1/2b}.

3.2 Взаємодія рентгенівського випромінювання з речовиною. Закон послаблення

При проходженні випромінювання через зразок його інтенсивність значно послаблюється за рахунок двох процесів:

- перший процес це розсіяння – зміна напрямку променів;

- другим процесом є поглинання – це перехід одного виду енергії в інші.

На зразок товщиною d падають промені інтенсивністю I_0 . При проходженні зразка їх інтенсивність знижується до рівня I_d , зменшення інтенсивності в тонкому шарі зразка (d_x) пропорційне товщині цього об'єму зразка.

 $dI = -\mu dx$ $I_d = I_0 e^{-\mu d}$

ле *µ* - коефіцієнт пропорційності;

I₀ – інтенсивність первинного променю;

d- товщина шару зразка.

Після диференціювання першого рівняння отримуємо друге. В другому рівнянні µ [см⁻¹] – лінійний коефіцієнт послаблення, він показує зменшення інтенсивності в речовині при проходженні одного сантиметру речовини. Зменшення інтенсивності здійснюється по експоненті.



Рисунок 3.2 – Зміна інтенсивності в залежності від товщини зразка та лінійного коефіцієнта послаблення

Також широко використовується масовий коефіцієнт послаблення.

 $\mu_m = \frac{\mu}{\rho}$ означає послаблення пучка променів, перетин яких дорівнює 1 см² в одному грамі речовини, масовий коефіцієнт послаблення має одиниці виміру $[cm^2 \times c^{-1}]$.

3.3 Розсіяння рентгенівського випромінювання

Квант випромінювання hu взаємодіє з електроном речовини, що описується за допомогою класичної електродинамічної теорії наступною залежністю (промінь падає під деяким кутом).

$$I_{\psi} = I_0 \times \frac{e^2}{m^2 c^4} \times \frac{1 + \cos^2 \psi}{2} \times \frac{1}{R}$$

де *т* - маса електрона;

е - заряд електрона;

с - швидкість світла;

ψ - кут між S₀ і I_{φ.}

Коли при розсіянні променів довжина хвилі не змінюється, тобто $\lambda_{R} = \lambda_{0}$, таке розсіяння називають пружнім, або когерентним.



1 – поляризаційне первинне випромінювання;

2 - неполяризаційне первинне випромінювання

Рисунок 3.3 - Кутовий розподіл інтенсивності розсіяного випромінювання

Найбільша інтенсивність розсіяних променів спостерігається при $\psi < 0^{\circ}$ і 180°, найменша при $\psi = 90^{\circ}$ і 270°.

Числовим значенням розсіяння є масовий коефіцієнт розсіяння σ_m , він має слабку залежність від густини речовини і в середньому дорівнює 0,2, при довжині хвилі - 0,5Å. Зміна довжини хвилі призводе до того, що розсіяння також змінюється. Проходження жорстких променів крізь матеріал, який має невелике значення Z (легкий матеріал), супроводжується вибиттям електронів, що призводе до

розсіяння. Вказана теорія є справедливою, коли λ<0,2Å, тобто коли довжину хвилі можна порівняти з міжатомною відстанню.

3.4 Атомне поглинання

Коли енергія кванта достатня для іонізації атома, то квант зникає - відбувається його поглинання, а атом збуджується, збудження атомів характеризується електронів 3 певних вибиттям рівнів. шо супроводжується виникненням вторинного характеристичного випромінювання. Аналогічна картина розглядалась при утворенні рентгенівської характеристичного спектра аноді на трубки. Поглинання має спектр у вигляді смуг із різкою границею.



Рисунок 3.4 – Залежність масового коефіцієнта поглинання від довжини хвилі

 $\tau_m = \lambda^3 \times z^3$

ле т_{*m*} - масовий коефіцієнт поглинання;

λ - довжина хвилі;

z - порядковий номер елемента.

Зі збільшенням порядкового номера поглинання зростає пропорційно кубу.



Рисунок 3.5 - Залежність масового коефіцієнта поглинання від довжини хвилі для матеріалів з різним Z

Якщо $\lambda < \lambda_{\kappa}$, то відбувається поглинання на K – рівні. Коли $\lambda < \lambda_L$, то відбувається поглинання на L – рівні. Загальне послаблення $\mu_m = \sigma_m + \tau_m$

де τ_m - масовий коефіцієнт поглинання;

μ_m - масовий коефіціент послаблення;

σ_{*m*} - масовий коефіцієнт розсіяння.

Доля поглинання набагато більше ніж розсіяння.

Значення коефіцієнта μ_m при проходженні променів з мідного анода в матеріалах:

- $Al: z = 13, \mu_m = 5.35, \sigma_m = 0.2, \tau_m = 5.15$

- $Pb: z = 82, \mu_m = 140, \sigma_m = 0.8, \tau_m = 139.2$

Задача: в скільки разів зменшиться інтенсивність первинного променя i_0 з довжиною хвилі (λ). $\lambda_{Mo} = 0,71$ Å, при проходженні через Al і Pb товщиною 0,1 і 1 мм.

Матеріал	Z	µ, см ⁻¹		
			d=1,0	d=0,1 мм
Al	13	14,31	4,18	1,15
Pb	82	1598,9	2,75×10 ⁹	$8,8 \times 10^{6}$

$$x = \frac{I_0}{I_d} = \frac{I_0}{I_0 \times e^{-\mu d}} = e^{\mu d}$$

де µ - лінійний коефіцієнт послаблення.

3.5 Методи монохроматизації

Наявність в характеристичному спектрі α і β ліній значно проведення аналізу, випромінювання погіршує умови 3 однією хвилі називається монохроматичним, ловжиною а сам процес виділення однієї хвилі монохроматизацією. Як правило, під час монохроматизації залишаються найбільш інтенсивним α випромінювання. Існують два методи монохроматизації.

Перший метод полягає у використанні активно поглинаючого фільтра, при цьому тонку фольгу певного матеріалу розташовують перпендикулярно до рентгенівських променів, що призводить до поглинання β випромінювання і часткового поглинання і розсіяння випромінювання.

Вибір фільтра буде залежати від порядкового номера матеріалу z.

Умова вибору фільтра:

 $z_{\phi} = \mathbf{z_a} - 1$ для $z \leq 40$;

 $z_{\phi} = z_{a} - 2$ для $z \ge 40$.

Задача: якою повинна бути товщина фільтра, щоб інтенсивність β променів зменшилась в 6 разів ніж α променів?

$$\sigma = \frac{I_{\alpha}}{I_{\gamma}} = \frac{I_0 \times e^{-\mu_1 d}}{I_0 \times e^{-\mu_2 d}} \Longrightarrow (\mu_2 - \mu_1) d = \ln 6$$

$$d \approx 1.79$$

Другий метод монохроматизації здійснюється за допомогою кристал монохроматору – це монокристал в площині зрізу якого знаходиться кристалографічна площина, що має високу відбиваючу здатність і відому міжплощинну відстань.



Рисунок 3.6 – Схема методу з використанням кристалмонохроматора

Найчастіше, як кристал монохроматор використовують зігнутий кварц. Кварц виставляється під кутом θ_{α} , щоб виконувалися умови відбиття α випромінювання.

 $2d_{hkl} \times \sin \theta_{\alpha} = n\lambda_{\alpha}$

Монохроматизацію проводять як в первинних, так і в дифракційних променях. Однак, найчастіше здійснюється монохроматизація дифракційних променів, при цьому зменшується інтенсивність загального фону.

3.6 Фактори, що впливають на інтенсивність дифракційних ліній

Лінії від кожної фази дуже відрізняються за інтенсивністю.

При використанні методик кількісного аналізу необхідно вміти розраховувати фактори, що впливають на інтенсивність дифракційних ліній (найчастіше, вони знижують її). Загальна формула інтенсивності записується як співмножники цих факторів, тому їх ще називають множниками:

$$I = I_0 \times V \times \left|\overline{S}\right|^2 \times P \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \times e^{-2\mu} A(\theta, \mu) N^2$$

$$PL \underbrace{\qquad}_{PL} \underbrace{\qquad$$

Дe:

*I*₀- інтенсивність первинних променів;

V - об'ємний вміст фази у зразку

 $\left|\overline{S}\right|$ - структурний фактор;

Р-фактор повторюваності;

PL - кутовий фактор;

 $e^{-2\mu}$ - температурний фактор;

- *А*(θ, μ) - фактор поглинання, абсорбційний фактор;

N - кількість комірок в одиниці об'єму ($N = \frac{1}{V_{enc}}$).

Атомний множник

$$I \approx f^2; f = \frac{E_a}{E_e}$$

Де:

f - атомна амплітуда, показує в скільки разів амплітуда променів розсіяних атомом E_a перебільшує амплітуду променів розсіяних електроном E_e .

Для не дуже точних розрахунків f приймають рівним z, тобто вважають, що атом є точковим, коли всі електрони зосереджені в центрі атома. Цей атомний множник використовується при розрахунку структурного фактору.

<u>Температурний фактор</u>

Враховує зменшення інтенсивності, внаслідок підсилення коливань атомів при збільшенні температури.

$$W = e^{-2M}$$
$$M = \frac{8}{3}\pi^2 \overline{U}^2 (\frac{\sin\theta}{2})^2$$

 \overline{U} - середньостатистичне відхилення від положення рівноваги. Структурний фактор

Враховує тип елементарної комірки, при ускладненні гратки порівняно з примітивної змінюються умови розсіяння променів, що залежить від розташування атомів в грати, при цьому промені можуть підсилюватися, а якщо вони знаходяться в протифазі, то гасити один одного.

$$I \approx \left|\overline{S}\right|^2 \qquad \left|\overline{S}\right| = 0 \text{ to } I = 0$$
$$\left|\overline{S}\right| = \sum_{j=1}^t f_j \times c^{2\pi i (Hm + Kn + Lp)}$$

Де:

t - кількість базисних атомів для розглянутої гратки;

fj - атомна амплітуда, або атомний множник ($f \approx z$);

HKL - індекси вузлів оберненої гратки або індекси дифракційних ліній;

тпр - координати базисних атомів.

Задача

Розрахувати структурну амплітуду (фактор, множник) для граток кубічної сингонії:

Для примітивної гратки

$$t = \frac{1}{8} \times 8 = 1$$
$$\left|\overline{S}\right| = f \times c^{2\pi j(H \times 0 + K \times 0 + L \times 0)} = f \times 1 = f \approx z$$

Якщо структурний фактор $f \approx z$ це означає, що на рентгенограмі для примітивної гратки будуть присутні всі лінії.

Для ОЦК гратки

$$t = \frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$$

$$\left|\overline{S}\right| = \sum f(e^{2\Pi i(H^{*0+K^{*0+L^{*0}})} + e^{2\Pi i(H^{*1/2+K^{*1/2+L^{*1/2}})}} = \begin{cases} f(1+1) = 2f - \kappa onuHKL + u c n on a p + e \\ f(1-1) = 0 - \kappa onuHKL + e n a p + e \end{cases}$$

Для ОЦК гратки присутні лінії для яких сума індексів є число парне, згасають лінії,сума індексів яких є непарним числом. Ці формули були представлені в розділі розсіяння атомним рядом площиною і кристалічним рядом.

Для ГЦК гратки

$$a = b = c$$

 $t = \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$
 $\left|\overline{S}\right| = f\left[1 + e^{\pi j(H+K)} + e^{\pi j(H+L)} + e^{\pi j(L+K)}\right] = \int f(1+1+1+1) = 4f$
 $f(1-1+1-1) = 0$

Коли *HKL* мають однакову парність (всі парні, або всі непарні) відбувається підсилення випромінювання) коли індекси *HKL* є змішаними (100, 211) відбувається згасання дифракційних променів.

<u>Фактор повторюваності</u>

Фактор повторюваності враховує кількість структурно еквівалентних площин в гратці, які приймають участь у створенні дифракційної картини, і залежить від типу гратки і індексів площини. Для кубічної сингонії, коли a = b = c, для площини {100} P = 6, для тетрагональної гратки $a = b \neq c$ для площини {001} P = 2 і для площини {010} P = 4.

На рентгенограмі для тетрагональної гратки будуть присутні дві лінії різної інтенсивності в залежності від фактора інтенсивності.

Фактор поглинання

Фактор поглинання (абсорбційний) враховує поглинання променів у поверхневому шарі зразка і залежить від кута θ, розміру зерна та коефіцієнта послаблення μ. З підвищенням коефіцієнта послаблення відбувається збільшення поглинання в матеріалі, внаслідок чого знижується інтенсивність дифракційних променів. Для

плоского масивного зразка при зйомці в дифрактометрі

де µ – лінійний коефіцієнт поглинання.

 $\frac{Kутовий фактор}{PL = sin^2 \theta \times cos \theta}$

Кожна лінія буде мати деяку ширину, особливо це помітно при зйомці в дифрактометрі.

Таке розширення пояснюється наступним:

- немонохроматичне випромінювання;
- непаралельність рентгенівських променів;
- наявність блочної структури в зерні.

Іншим множником в цьому факторі є поляризація (розсіяння).

4 МЕТОДИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ

4.1 Встановлення речовини

Кожна кристалічна речовина має свій тип елементарної комірки з певним розміром (параметром), що залежить від ступеня легування.

Кожна фаза характеризується набором міжплощинних відстаней, який є кристалографічною характеристикою речовини, що разом з інтенсивністю присутня в довідниках.

$$\frac{2d_{hkl} * \sin\theta = n\lambda}{\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}}$$

$$H = nh; K = nk; L = nl$$

$$\sum_{k=1}^{n} \frac{\lambda}{2a} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$$

Для визначення міжплощинної відстані від встановленої речовини використовують або камеру РКД, або знімають на дифрактометрі.

Іонізаційний метод реєстрації на дифрактометрі має переваги перед фотометодом, бо є можливість встановити всі слабкі лінії і точно визначити їх інтенсивність.

При використанні фотометода, якщо випромінювання не монохроматичне, необхідно розділити α та β лінії. Також при фотометоді необхідно вводити поправку на поглинання у зразку із врахуванням радіуса зразка.

Розрахунки міжплощинних відстаней здійснюються за формулою Вульфа-Брега з метою подальшого порівняння з табличним значенням речовини. Речовину встановлюють не знаючи тип гратки, єдина умова – це повна дифракційна картина у значному інтервалі кутів θ.

4.2 Визначення типу гратки та параметра елементарної комірки

Скористуємося структурним фактором, який залежить від типу гратки і запишемо відношення синусів для двох сусідніх ліній:

$$\frac{\sin \theta_i}{\sin \theta_1} = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2} = \theta_j$$
, тоді індекси будь-якої лінії

дорівнюватимуть O_j .
$$\begin{array}{l} \theta_{j} \left(\sqrt{H^{2} + K^{2} + L^{2}} \right) = I \\ H_{i}^{2} + K_{i}^{2} + L_{i}^{2} = \theta_{j} \left(I^{2} + I^{2} + 0^{2} \right) = 2 \\ \theta_{j} \left(I^{2} + I^{2} + I^{2} \right) = 3. \end{array}$$

Складемо послідовність сум квадратів індексів, для граток кубічної сингонії: є числа (7, 15, 23, 28...) для яких неможливо підібрати три числа, щоб сума квадратів чисел давала вказане число. Відповідно до значень структурної амплітуди в примітивній гратці не відбувається згасання, тобто всі лінії присутні на дифрактограмі, в ОЦК присутні лінії, для яких сума квадратів індексів дає парне число, в ГЦК лінії, індекси яких мають однакову парність (всі парні або всі непарні). В гратці типу алмазу лінії з усіма непарними індексами, та якщо сума парних індексів ділиться на 4.

Таблиця 4.1 - Послідовність сум квадратів індексів для граток кубічної сингонії

$\sum H^2 + K^2 + L^2$	Примітивна	ОЦК	ГЦК	Типу алмаз
1	100	-	-	-
2	110	110	-	-
3	111	-	111	111
4	200	200	200	-
5	210	-	-	-
6	211	211	-	-
7	-	-	-	-
8	220	220	220	220
9	221, 300	-	-	-
10	310	310	-	-
11	311	-	311	211
12	222	222	222	-
13	320	-	-	-

Визначення типу гратки полягає в розрахунках співвідношень $sin^2\theta_i/sin^2\theta_i$. Одержаний ряд треба порівняти з вищенаведеним у таблиці. Однак, слід враховувати, що метали не мають примітивної

гратки. Наприклад, якщо отриманий ряд для примітивної гратки помножити на два, то отримаємо такий же ряд для ОЦК гратки.

В цьому випадку, щоб визначити, чи примітивна гратка чи ОЦК треба врахувати фактор повторюваності для цих двох граток: $P_{110} = 12$, $P_{100} = 6$.



Рисунок 4.1 – Штрихова дифрактограма для перших двох ліній примітивної та ОЦК граток

Чим більше фактор повторюваності, тим більше інтенсивність.

В примітивній гратці більш інтенсивною є друга лінія, оскільки Р = 12, а в ОЦК інтенсивною є перша лінія, а друга є слабкішою. При порівнюванні інтенсивності можна визначитись з типом гратки. Однак, для того, щоб привести експериментальний ряд до табличних рядів треба його помножити на два чи 3 після чого порівняти з табличними значеннями. Після визначення типу гратки необхідно розрахувати параметри елементарної комірки: вирахувати по будь-якій дифракційній лінії. Для кубічної сингонії

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{i}}\sqrt{H_{i}^{2} + K_{i}^{2} + L_{i}^{2}};$$
$$d_{HKL} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}.$$

Похибка розраховується за наступними формулами:

 $\lambda * \cos \theta \Delta \theta$ $\Delta d_{HKL} = 2\sin^2 \theta \, ;$ $\Delta a = a_* ctg \theta \Delta \theta$. $\Delta d_{HKL} = d_{HKL} * ctg \theta \Delta \theta_{;}$

 $\Delta \theta$ - точність виміру кутів.

Найбільша точність виміру кутів отримується при визначенні на дифрактометрі (0,005).

Кут в є найбільшим для останньої лінії і найточнішим для розрахунків а, оскільки зі збільшенням в зростає ctg.

перевірки вірності визначення типу Лля гратки, треба скористатися наступним: визначити масу елементарної комірки і кількість базисних атомів

$$M = \rho * V^{a3} = N * A * m_{H}^{2}$$
 – маса комірки;
 $N = \frac{\rho * a^{3}}{A * m_{H^{2}}}$ - кількість базисних атомів;
 A – атомна маса;

 m_{H^2} - маса атома водню.

Розрахувавши N необхідно пам'ятати, що для примітивної N = 1, OUK = 2, $\Gamma UK = 4$, алмазу = 8. Розрахункові данні можуть відрізнятись від табличних, оскільки при утворенні твердих розчинів втілення наявність легувальних елементів змінює параметр комірки.

4.3 Прецізійне (точне) вимірювання параметра елементарної комірки

Значення параметра необхідне в багатьох задачах металознавства (температури розчинення чи виділення вторинних фаз), рівень легування, визначення макронапружень.

Першим фактором, що впливає на точність – це точність виміру кутів.

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} * \sqrt{H^2 + K^2 + L^2},$$

$$\Delta a = a * ctg \theta \Delta \theta.$$

Другий фактор, що підвищує точність – це правильний вибір для зйомки довжини хвилі λ.

Для більш точного вимірювання існують такі методи:

• Зйомка в камері КРОС з використанням еталона.



1- плівка; 2 -коло фокусування; 3 - зразок

Рисунок 4.2 – Схема ходу променів (а) і вид кільцевої дифракційної лінії у камері КРОС (б)

$$\frac{D}{2} = A * tg(180 - 2\theta)$$

Лінії α_1 та α_2 випромінювання для великих кутів в камері КРОС можна з легкістю розділити та встановити їх діаметр. Для точного виміру параметрів елементарної комірки використовують еталон для точного визначення відстані А між зразком і плівкою. Еталон – спектрально чиста речовина з табличним значенням параметра елементарної комірки.

$$\frac{D}{2} = A * tg(180 - 2\theta)$$

Використовуючи еталон можна визначити відстань А. На плівку одночасно знімається зразок і еталон і вимірюється діаметр D_{3p} і D_{er} . Оскільки, для еталона параметр відомий, то за наступною формулою можна знайти кут θ для еталона.

$$\sin \theta_{em} = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$$

Користуючись формулою та Der. Можна знайти відстань А:

$$A = \frac{D_{er}}{2tg(180 - 2\theta_{er})},$$
$$tg(180 - 2\theta_{sp}) = \frac{D_{sp}}{2A},$$
$$\frac{\lambda\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}}{2\sin\theta_{sp}} = \pi a$$

- параметр елементарної комірки.

Таким чином формула дає можливість точно визначити відстань між зразком і плівкою, а отже точно визначити параметри.

• Метод екстраполяції.

Екстраполяція — знаходження значення функції за даними, що лежать за межами експериментальних даних. Полягає в підборі формули, яка повинна задовільняти наступним умовам: значення функції для кута θ =90° повинно обов'язково дорівнювати нулю. Метод полягає в тому, що з області прецізійних кутів (θ = 60-70°) вибирають 4-5 ліній, для них розраховують параметр елементарної комірки:

$$=\frac{\lambda\sqrt{H^2+K^2+L^2}}{2\sin\theta}$$

а

При цьому використовують як а так і β лінії. Далі будують залежність: $a = f(cos^2 \theta)$



Рисунок 4.3 – Залежність істинного параметра гратки від кута в

y=b+kx $a=a_{icm}+k\cos^2\theta$

Одержану пряму продовжуємо до перетину з вертикальною віссю для одержання істинного параметра елементарної комірки. При використанні графічного методу можливо з легкістю зробити помилку, що приводить до втрати точності методу.

Для збереження точності необхідно використати метод найменших квадратів, який полягає у визначенні коефіцієнта κ і β в рівнянні прямої. Вказані коефіцієнти, в нашому випадку будуть відповідати a_{icm} і коефіцієнту κ , що відповідає за нахил прямої. Таким чином, використання методу екстраполяції дає можливість визначити значення параметра елементарної комірки з мінімальною похибкою.

4.4 Вивчення діаграми стану рентгеноструктурним методом

Для вивчення діаграм стану існує ряд методів :дилатометричний, термічний, металографічний та інші.

Термічний полягає визначенні кривих нагрівання, або V охолодження ЛЛЯ певного спектру сплавів. Точки перегину перетворенням, відповідають фазовим тому їх переносять на координати t C / xim. cклad.

Дилатометричний використовується разом з металографічним для визначення температури евтектоїдних і перитектоїдних перетворень. Полягає в зміні об'єму при зміні температури. При фазовому перетворенні на дилатограмі буде чітко зафіксовано різка зміна об'єму, якою можна визначати температуру перетворення. Олнак. за присутності хімічних сполук можливо визначення лише при використанні рентгеноструктурного методу. При утворенні твердих розчинів заміщення чи втілення параметр гратки, порівняно з металевою основою буде змінюватись.

 $a_{m_{6.p.}} = a_0 + \kappa c^*,$

де с – вміст легувального елемента.

При утворенні твердих розчинів втілення (атоми втілення елементів - С, N, O, H, B) знаходиться в окта- і тетраедричних порах і вони завжди будуть збільшувати параметр. Зміна параметра при утворенні твердого розчину заміщення може як збільшуватись так і зменшуватись. Параметр збільшується, коли радіус атома легувального елемента більший за радіус атома основного металу ($r_{ar.}$ _{ле.} > r_{me}), і зменшується, коли $r_{ar. n.e.} < r_{me}$.

Існує поняття розмірного фактора:

$$\varepsilon = \frac{\hat{r}_{M,g} - r_{M,g}}{r_{M,g}}.$$

Від розмірного фактора залежить коефіцієнт к*.

Для вивчення діаграм і їх побудови важливе значення має правильне виготовлення зразків. Зразки виготовляють невеликого розміру і піддають деформуванню з наступною гомогенізацією для усунення ліквації. Якщо зразок у вигляді порошку, то треба його обов'язково відпалити для зняття мікронапружень, бо останні суттєво збільшують похибку у визначенні кутів $\Delta \theta$ (лінії розширюються).

4.5 Рентгеноструктурні дослідження сплавів, що належать до систем із різним типом діаграм стану

Діаграми стану з необмеженою розчинністю компонентів.

Розглянемо на прикладі діаграми стану Cu-Ni: Cu має $t_{nn} = 1083$ °C; r = 1,28 Å; a = 3,615 Å; ГЦК гратка. Ni має $t_{nn} = 1454$ °C; r = 1,24 Å; a = 3,524 Å; ГЦК гратка.



Рисунок 4.4 – Діаграма стану мідь – нікель та зміна параметра гратки в залежності від хімічного складу сплавів

Схематично зарисуємо штрихову схему рентгенограм для різних зразків:



Рисунок 4.5 – Штрихові схеми (права частина) рентгенограми для різних сплавів

У сплавах системи на рентгенограмах буде однакова кількість ліній, бо всі тверді розчини мають однакову ГЦК гратку.

Але зі збільшенням відсотку нікелю параметр твердого розчину буде зменшуватись, тому лінії будуть зміщуватись в бік більших кутів. Аналогічно в сплавах відбувається зміна міжплощинних відстаней у порівнянні з табличними.

Діаграми стану з обмеженною розчинністю.



Рисунок 4.6 – Діаграма стану та зміна параметра гратки в залежності від хімічного складу компонентів



Рисунок 4.7 – Штрихові схеми рентгенограм для різних сплавів

Компоненти А і В мають різні типи граток, рентгенограми для відрізнятись розташуванням і кількістю ліній. будуть I3 них збільшенням компоненту В в α- твердому розчині параметр буде збільшуватись ло рівня максимальної розчинності. Метолика дослідження таких діаграм стану полягає в відпаленні зразка при температурі нижче t_{евт} (на 30°С), після швидкого охолодження при якому фіксується концентрація компонента В для даної температури.

В області твердого розчину зі збільшенням вмісту компоненту В параметр зростає при переході в двофазну область, для всіх сплавів вміст компонента В в α - твердому розчині залишається незмінним і відповідає максимуму. Така ж картина і для β - твердого розчину. В двофазній області параметри граток є незмінними для всіх сплавів, в сплавах змінюється лише кількісне співвідношення α і β фаз.

На рентгенограмах чистих компонентів лінії різко відрізняються, як за розташуванням, так і за кількістю. Бо компоненти мають різний тип граток. В двофазній області (сплави 1, 2) на рентгенограмах присутні 2 системи ліній (як α так і β фаз) їх положення на обох рентгенограмах залишається незмінним, оскільки параметри граток будуть незмінними, змінною лише є інтенсивність. У сплаві 1 лінії β фази менш інтенсивні, а в сплаві 2 лінії α - фази менш інтенсивні. Діаграма стану з відсутньою розчинністю.



Рисунок 4.8 – Діаграма стану та зміна параметра гратки в залежності від вмісту компонентів

На рентгенограмах сплавів такої системи присутні лінії чистого компонента A і B, бо розчинність відсутня. В залежності від концентрації компонентів будуть змінюватись лише інтенсивність лінії в залежності від кількісного співвідношення. Структурні складові (евтектика, евтектоїд) рентгеноструктурним методом не виявляються, бо метод чутливий лише до типу гратки.

Наприклад: сталь 08Х18Т1 - феритна та 08Х18Н9Т аустенітна будуть мати різні рентгенограми. Якщо в системі присутня проміжна фаза, то на рентгенограмах будуть присутні лінії всіх фаз.

4.6 Визначення лінії обмеженої розчинності (сольвусу)

Для його визначення існують 2 методи: рентгенографічний та металографічний.



Рисунок 4.9 – Діаграма стану системи з обмеженою розчинністю в твердому стані

Для того, щоб метал графічно визначити лінію MN (рис. 4.9) беруть велику кількість сплавів різного хімічного складу, нагрівають до цілого ряду температур і з цих температур проводять гартування. Після чого роблять шліфи і дивляться на присутність β_{II} – фази, якщо вторинна фаза відсутні, то на діаграмі стану температура/ склад у відповідній точці ставлять «-«, якщо присутня «+». Між +/- проводять лінію, яка і є лінією обмеженої розчинності. Метод дуже приблизний і трудомісткий.



Рисунок 4.10 – Типова картина отриманих результатів за методом пробного гартування

Рентгеноструктурний метод базується на точному визначенні параметра комірки. Для кожної точки при зйомці вибирають 4-5 ліній в прецізійній області (в області великих кутів) далі за методом екстраполяції визначають точне значення параметра. Беруть декілька сплавів, як з одно- так і з двофазної області, нагрівають і швидко охолоджують з метою фіксації високотемпературної концентрації другого компонента. Для кожного зразка визначають параметр елементарної комірки і будують залежність параметра від хімічного складу.



Рисунок 4.11 – Залежність параметра елементарної комірки від хімічного складу

Точка перегину відповідає границі розчинності при певній температурі.

Іншою методикою є наступний вид обробки: беруть один сплав з двофазної області, декілька зразків гартують з різних температур, для кожного зразка визначають параметр, для кожної температури фіксують вмісту компонента В, що відповідає граничній розчинності, користуючись графіком визначають вміст компонента В для відповідних параметрів. Таким чином визначають для кожної температури границю розчинності. Надалі, температури і концентрації переносять на діаграму стану і проводять лінію сольвус.

Необхідно вибрати сплав, щоб вміст компоненту В був більший за максимальну розчинність при температурі евтектики. Якщо значення параметра в експерименті є постійним (однаковим), то це означає, що сольвус – пряма лінія із постійною розчинністю.

4.7 Визначення типу твердого розчину

Про зміну структури свідчать характеристики:

- зміна параметра гратки;
- зміна інтенсивності;

- зміна кількості базисних атомів, порівняно із чистим компонентом.

При утворенні твердого розчину заміщення кількість базисних атомів залишається незмінною. Якщо утворюється твердий розчин втілення кількість збільшується.

На прикладі сталі 110Г13 визначимо кількість базисних атомів та з'ясуємо тип твердого розчину:

C = 1,34%; Mn = 12,3 %; Fe= 86,36%; a = 3, 624 Å; $\rho = 7,83 \text{ г/см};^{3}$ M = $\rho * V = \text{Nm}_{\text{H2}} * A_{\text{сплава}};$ N= ($\rho \times a^{3}$)/ ($A_{\text{сплава}} \times m_{\text{H2}}$) $A_{\text{сплава}} = 100/\Sigma(W_{i}/A_{i})$ N_{i} - вміст елементів за масою; A_{i} - атомна маса і- того компоненту; $A_{\text{сплава}} = \frac{100}{1.34/12 + 12.3/54.91 + 86.36/55.83} = 53,13$ $7.83*(3.624^{3}*10^{-8})^{3}$

$$N = \frac{7.83 (3.024 - 10^{-24})}{53.13 * 1.66 * 10^{-24}} = 4.25.$$

Можемо вважати, що вміст вуглецю дає зміну базисного числа в бік збільшення на 6,1%, що свідчить про те, що маємо твердий розчин втілення атомів вуглецю. Мп утворює лише твердий розчин заміщення і не змінює базисне число.

4.8 Фазовий аналіз: кількісний і якісний

Якісний аналіз лише визначає кількість фаз та їх ідентифікацію. Кількісний аналіз встановлює вміст фаз (% співвідношення), що присутні у зразку. Наприклад, в сталі Р6М5 структура: М+А_{зал}+Карбіди (МС, М₆С та М₂₃С₆). У багатокомпонентних сплавах кількість карбідів не перевищує 10% на рентгенограмі за рахунок невеликої її кількості карбіди можуть не виявлятися. В цьому випадку для визначення фазового складу карбідів використовують метод осадження, що полягає в тому, що хімічним шляхом витравляють матрицю сплаву та переводять карбіди в осад. Сконцентрована кількість карбідів з осаду дає можливість на дифрактограмі виявити їх лінії та з'ясувати їх формулу.

Якісний фазовий склад проводиться на дифрактограмах, ле вихідних дифракційних ліній. лля визначають кути яких Далі порівнюють розраховують d_{HKL}. відстані з табличними і присутні визначають, які фази V зразку. Фазовий аналіз багатокомпонентних систем залежить від можливості ідентифікації вихілних фаз.

Інтенсивність ліній визначається:

I = K * I' * V,

де К- коефіцієнт;

I' – інтенсивність ліній від одиниці об'єму, залежить від всіх факторів, що впливають на інтенсивність;

V - об'ємний вміст фази.

При зменшенні вмісту фази в першу чергу зникають слабкі лінії, тому, порівняння виконується за сильнішими лініями. Ознакою відсутності фази є відсутність сильних ліній. Вводять поняття «чутливість фазового аналізу» - це мінімальна кількість фази, яка може бути виявлена при вибраній методиці. Залежить від:

- типу гратки (від типу змінюється значення структурної амплітуди: для ОЦК $\left|\overline{S}\right| = 2Z$ або 2f, ГЦК $\left|\overline{S}\right| = 4Z$ або 4f);

Фаза з ГЦК граткою може бути виявлена при меншому об'ємному вмісті, ніж фаза з ОЦК, тобто чутливість виявлення фази із ГЦК більша, ніж для ОЦК.

- коефіцієнта послаблення;

 $\mu = \delta_{\text{пог}} + \sigma_{\text{розс.}}$

Для суміші W – Ni будемо мати сильну поглинаючу фазу W (Z = 74) і слабо поглинаючу Ni (Z = 28), внаслідок чого вольфрам має найбільшу чутливість (виявляється від 0,1%) та меншу ніж нікель (від 1%);

- структурних змін в гратці. При виникненні значних напружень (після деформації, або термічної обробки), гратка спотворюється і, відповідно, дифракційні лінії будуть мати більшу ширину, як наслідок, виявлення ліній в структурно напруженому стані значно менше, оскільки висота ліній менша;

- симетрії кристалічної гратки. Чим нижче симетрія, тим менше інтенсивність ліній, однак їх кількість при цьому збільшується, тому,

чутливість виявлення фаз зі складними гратками дуже низька. Наприклад, в сталі присутній цементит, в якого складна ромбічна гратка з низькою симетрією, це призводить до того, що цементит виявляється лише при вмісті 10-15%, це приблизно на рівні 0.7..1.0%С.

- техніка зйомки та приготування зразків.

Під час визначення фазового складу зразки обов'язково повинні бути відпаленими, рентгенівська трубка повинна працювати в режимі $V_{poGoчa} = 3,5-4V_{kp} - це для того, щоб суцільний спектр був якомога$ менший і на такому фоні лінії виявляються краще. Найбільш кращіумови виявлення фаз при використанні дифрактометрів. При цьомувиявляються навіть дуже слабкі лінії. Використовуючи фотометоднеобхідно користуватися камерами більшого діаметру (зі збільшеннямдіаметру камери лінії з близькими кутами краще розділяються іможуть бути виявлені більш точно). Крім ідентифікації лінії такожнеобхідно користуватись найновітнішими даними значень d_{HKL}.

ASTM – картотека, в якій зібрано приблизно 20000 фаз, вона не є постійною, вона поповнюється та удосконалюється. При користуванні для кожної із фаз виділені найбільш інтенсивні лінії, за якими необхідно, в першу чергу, провести порівняння. Якщо вони співпадають, то порівняння проводять по іншим лініям. Критерієм відсутності фази – є відсутність нійбільш сильних ліній.

Кількісний фазовий аналіз базується на визначенні інтенсивності певних ліній з наступним порівнянням їх між собою або з лініями еталона.

Для його проведення існують обмеження:

a) не можна проводити аналіз, якщо зразок текстурований. В цьому випадку інтенсивність буде залежати не тільки від вмісту фази, а в першу чергу від кристалографічної направленості зерен.

б) труднощі проведення виникають, коли зразок має велике зерно. В цьому випадку необхідно подрібнити зразок, перевести його в порошок, а потім зробити більш компактним.

4.9 Метод безеталонного визначення кількості аустеніту залишкового в сталі після гартування

Структура сталі після гартування: М+К_{II}+А_{зал}+інтерметаліди. Якщо відома кількість К_{II} і інтерметалідів в сталі, то її необхідно обов'язково врахувати при наступних розрахунках: необхідно вирахувати їх кількість від 100%. Кількість береться з літературних даних.

Оскільки гратка А_{зал} ГЦК, а мартенситу – ОЦТ, то для спрощення слід вважати гратку ОЦТ як ОЦК. Інтенсивність лінії від кожної фази визначають як:

$$I_{A} = K^{*}I_{A}^{*}V_{A}$$

$$I_{M} = K^{*}I_{M}^{*}V_{M}$$

$$V_{A} = \frac{I_{A}}{K^{*}I_{A}}$$

$$V_{M} = \frac{I_{M}}{K^{*}I_{M}}$$

I_M, I_A - це інтенсивність від одиниці об'єму фази, що залежить від великої кількості факторів (температура, повторювання, кутовий...), ділимо V_a на V_m.

$$\frac{V_A}{V_M} = \frac{1}{\frac{I_A}{I_M} * q}$$

q буде постійним і його можна використати при зйомці для всіх зразків. Використовуючи останнє рівняння визначимо кількість А_{зал}.

$$V_{\rm A} = \frac{\frac{100\% - \%K}{1 + I_{\rm M}/I_{\rm A}} * q}{.}$$

В лабораторній роботі для цього аналізу необхідно брати дві перші лінії (111)- А_{зал}, (110) – М.

4.10 Проведення кількісного аналізу з використанням еталону (метод підмішування еталону)

Цей метод використовується для порошкових зразків.

Еталон повинен задовольняти наступним вимогам:

a) лінії еталону не повинні накладатися на лінії фази, що визначаються;

б) лінії еталону повинні не дуже відрізнятися за значенням кутів від ліній фази;

в) повинен бути близький коефіцієнт поглинання для зразка і еталону.

Для проведення аналізу необхідно побудувати графік залежності:

$$\frac{I_{\phi}}{I_e} = f\left(\frac{C_{\phi}}{C_e}\right),$$

де:

І_ф – інтенсивність ліній шуканої фази;

I_e – інтенсивність ліній еталону;

Сф – вміст фази в багатофазній системі;

Се – вміст еталона в зразку.

Будують робочий графік за наступною технологією: до зразка з відомою кількістю фази підмішують еталон від (одного) 1 – 100% і отримують співвідношення C_{ϕ}/C_{e} , для відомого співвідношення проводять зйомки і на отриманих дифрактограмах визначають відношення I_{ϕ}/I_{e} .

Надалі готують експериментальні зразки до яких найчастіше підмішують 10% еталону. Для вибраних ліній визначають I_{ϕ}/I_{e} , потім з рівняння прямої $C_{\phi}/C_{e}=A$ визначають $C_{\phi}=A \times C_{e}=A \times 10\%$.

4.11 Метод гомологічних (подібних) пар

Цей метод розроблений Нечволодовим заснований на визначенні однаковою інтенсивністю. Для цього необхідно пари ліній 3 обов'язково повна дифракційна картина при зйомці, при зйомці використовують фільтроване обов'язково не рентгенівське випромінювання. Це означає, що фіксується як α, так і β- лінії. При цьому, необхідно знати індекси всіх ліній. Експериментально розроблена методика для визначення кількості Азал та А в феритоаустенітних сталях, аналізу двофазних латуней та інших двофазних систем. Підбирають лінії однакової інтенсивності при певному співвідношенні кількості фази.

Якщо інтенсивність ліній 200 β А_{зал} дорівнює інтенсивності 110α М, то маємо 72% А_{зал}. Лінія 200β та 110α гомологічна пара.

Гомологічні пари складено теоретично і враховують всі фактори, що впливають на інтенсивність та кількість фаз на підтверджені експериментально доля зразків з різним вмістом відповідних фаз.

Таблиця 4.2 – Дані гомологічних пар та об'ємний вміст аустеніту залишкового в матеріалі

Індекси ліній однакової інтенсивності		Об'єм А _{зал}
Азал	М	%
311 α	220 β	8
200 α	200 β	12
200 α	200 α	37
311 α	220 α	46
222 α	211 α	65
200 α	110 α	72

4.12 Дослідження структури сталей після термічної обробки рентгеноструктурним методом

Теорія мартенситного перетворення і структура мартенситу була розроблена Курдюмовим, Гурцевим і Семеновим. В сталі після т/о можливі фази в залежності від температури нагрівання та швидкості охолодження: М, Ф, А_{зал}.

Азал має ГЦК гратку, параметр якої залежить від вмісту вуглецю.

$$a_{A_{saar}} = 3,535 + 0,044 p$$
 (вміст %С)
 p – вміст вуглецю в %;
Параметри гратки М залежить від вмісту вуглецю:
 $a_M = a_0 - 0,013p$
 $C_M = a_0 + 0,116\%$
 $a_0 = 2,8665Å$ (для γ -Fe)
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 $3,00$
 3

Рисунок 4.12 - Залежність періодів гратки від вмісту вуглецю

Оскільки параметр С збільшується набагато більше, ніж зменшується параметр а, то ступінь тетрагональності с/а зі збільшенням С буде постійно збільшуватись. До 0,6%С температура M_{n} буде лежати при високих температурах і М під час охолодження буде частково розпадатись. Структура М та його природа була з'ясована при використанні формул:

- для кубічної гратки: $sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$; a = b = c; (4.1)

ОЦТ:
$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2a} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2}$$
; (4.2)

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a};$$

$$\frac{1}{k} = \frac{h^2 + k^2}{2} \frac{l^2}{a};$$
(4.3)

 $d_{hkl} = a^2 + c^2$ - для тетрагональної сингонії. (4.4) Формули (4.1) та (4.2) отримані з врахуванням квадратичних формул (4.3) та (4.4) для кубічної і тетрагональної граток.

Зарисуємо штрих-схему дифракційних ліній для Ф та М.



Рисунок 4.13 - Зміна виду рентгенограм при зниженні симетрії гратки від кубічної (а) до тетрагональної (б)

Якщо підставити у формулу (4.1) індекси (200) або (020), то ми отримаємо один і той самий кут (одну дифракційну лінію), для лінії (002) це буде інший кут, тобто замість однієї лінії, яка утворюється на рентгенограмі Ф, на рентгенограмі М спостерігається дві лінії, що близько розташовані, якщо їх індекси будуть мати два різних значення. Якщо всі три індекси мають різні значення, то на рентгенограмі отримуються три різні лінії (для лінії (310)).

Подвійні лінії на рентгенограмі мартенситу називають дублет, аналіз отриманих рентгенограм М з різним вмістом %С дозволив у свій час виявити тетрагональність М.

За допомогою рентгеноструктурного аналізу виявлене орієнтаційне співвідношення між гратками М і А. Встановлено це на монокристалах для найбільш шільно пакованих площин та напрямків:

(111) _A	(110) _M
[110] _A	[111] _M

4.13 Вивчення напружень рентгеноструктурним методом

Під час деформації та теплового впливу при термічній обробці з різною швидкістю охолодження виникає пошкодження в гратці, які приводять до суттєвих напружень.

Існують наступні види напружень:

- макронапруження (напруження І-го роду) реалізуються в об'ємі усієї деталі, або зразка. При цьому всі зерна знаходяться в однаково напруженому стані. Критерій оцінки наявності напружень – це зміна положення дифракційних ліній, тобто зміна кута θ, яка в розрахунках визначається, як зміна параметра гратки;

- мікронапруження (напруження ІІ-го роду) виникають при неоднорідній деформації окремих зерен і приводе до значного збільшення ширини дифракційних ліній. Реалізуються в об'ємі зерна або блоків.

- статичні (Ш-го роду) утворюються при зміщенні атомів відносно положення у вузлах гратки при підвищенні температури. Вони супроводжуються пошкодженням гратки і виникненням напружень, які називаються статичними. Критерієм появи і визначення такого роду напружень є зменшення інтенсивності дифракційних ліній.

4.14 Визначення макронапружень

Розглянемо простий вид навантаження одновісний розтяг циліндричного зразка.

$$U=E=\frac{\underline{A}}{l};$$

де Е – модуль Юнга (може змінюватись від 2,17 до 0,76).

Одночасно, зі збільшенням довжини l відбувається зменшення діаметру d. Відносна зміна діаметра є пропорційною до деформації.

$$\frac{\Delta D}{D} = -\frac{\mu \frac{\Delta l}{l}}{l};$$
$$\sigma = \frac{E}{\mu} * \frac{\Delta D}{D}$$

де µ – коефіціент Пуассона.

Якщо вибрати для одержання дифракційної картини площини, паралельні осі зразка, то зміна діаметра буде пропорційною зміні d_{hkl} для вибраної площини.

$$\frac{\Delta D}{D} = \frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta a}{a} = \pm E/\mu \times ctg \,\theta^* \Delta \theta,$$

де $\Delta \theta$ - це не похибка у визначенні кута, а зміна кута відносно ненапруженого стану. $\Delta \theta$ складається з різниці кутів в ненапруженому та напруженому стані. Для знаття напружень необхідно зразок відпалити.

Оскільки дифракційниі лінії отримують від тонкого поверхневого шару (0,5-0,8 мм) і вона залежить від умов поглинання, то σ_1 слід

вважати незначним, звідси формула: $\sigma_2 + \sigma_3 = \frac{E}{\mu} * \frac{\Delta d}{d}$. При складному виді деформації для визначення макронапружень розроблена методика, яку називають «Використання функції sin² ϕ », воно полягає у використанні двох різних положень зразка відносно первинного пучка.

 $\sigma = E/((1+\mu)\sin^2\psi,$

де, dw – міжплощинна відстань, що визначається при зйомці під певним кутом ψ.

4.15 Визначення мікронапружень

Внаслідок неоднорідної деформації окремих зерен виникають викривлення гратки, які свідчать про появу мікронапружень. На дифракційних лініях деформація зразків спостерігається лінія зі значною шириною. Одночасно з виникненням напружень, при деформації встановлено суттєве подрібнення блоків. Блоки – це області когерентно розсіюють зерна. шо рентгенівське випромінювання. Розорієнтація між окремими блоками менше 1°.

Подрібленими вважають зерна, якщо розмір блоків менший за 10⁻⁴ см, якщо він більше, то експериментально встановлено, що блоки не впливають на ширину ліній.

Оскільки є два процеси існування напружень і подрібнення блоків, то розроблена методика розділення ширини ліній, що відповідає за мікронапруження, а також частка ширини ліній, що пов'язана з малим значенням розміру блоків. Експериментально встановлено, що:

$$\sigma = \frac{E}{\mu} * \frac{\Delta d}{d} = \frac{E}{\mu} * \frac{n}{4tg\theta};$$

 $D = m \cos \theta$.

де σ – мікронапруження, МПа;

1

D – розмір блоків;

Е – модуль Юнга;

и – коефіцієнт Пуасона;

- θ кут відбиття;
- λ довжина хвилі;
- κ коефіцієнт, що залежить від форми зерна;

n – поширення лінії, обумовлене мікронапруженням;

т – поширення лінії обумовлене дрібними блоками. 1

Оскільки
$$\sigma \approx \overline{tg\theta}$$
 D $\approx \overline{cos\theta}$, то найбільше поширення за рахунок
існування мікронапружень буде для лінії з великим θ . Розмір блоків,
який приводить до поширення ліній буде більш точно визначатись для
ліній з малими кутами θ . При розрахунках за вказаною методикою
вибирають дві лінії - одна з малим кутом, інша з великим кутом.
Наприклад, для сталі, що має ОЦК гратку, вибирають лінію (110) і
(220). При значних мікронапруженнях і малих блоків лінія (220) буде
мати наступний вид:



Рисунок 4.14 - Розмиття кривої фізичного уширення під дією геометричних факторів

Ширина ліній обумовлюється розширенням, які вносять мікронапруження, блоки та геометрія зйомки. Щоб врахувати геометрію зйомки необхідно мати еталон. В еталоні повинні бути відсутніми мікронапруження і повинні бути досить великими розміри блоків (більше 10⁻⁵). Такий еталон отримують при відпаленні зразка, коли знімаються мікронапруження, при повільному охолодженні. Лінія з великим кутом має значну ширину, навіть для еталону, внаслідок того, що існують $\lambda \alpha_1$ і $\lambda \alpha_2$, тобто іде розділення дублету. Тому, для лінії 220 вноситься поправка на дублет, яка розраховується за формулою:

$$\delta = \frac{\lambda_{\alpha_1} - \lambda_{\alpha_2}}{\lambda_{\alpha_1}} * tg \theta$$

Поширення лінії розраховується за формулою:

$$n_{220} = \frac{\frac{\mu\sigma_4 tg\theta_{220}}{E}}{\prod_{110}};$$
$$n_{110} = \frac{\mu\sigma_4 tg\theta_{110}}{E}.$$

Оскільки мікронапруження визначають по лінії (220), а розмір блоків по (110), то із наступної системи рівнянь знаходимо n_{220} і n_{110} .

$$\sigma = \frac{E}{\mu} * \frac{n_{220}}{4tg\theta_{220}}$$
$$D = K * \frac{\lambda}{m_{110}\cos_{110}}$$

4.16 Дослідження процесів, які відбуваються при нагріванні холоднодеформованого металу

Структура деформованої сталі характеризується великою кількістю дислокацій, вакансій та інших дефектів, що призводить до збільшення енергії системи і тому, такий стан є нестабільним. Перехід в більш стабільний потребує термічної активації, нагрівання до певних температур.

З підвищенням температури в матеріалі відбуваються наступні процеси: віднова (відпочинок, полігонізація) та рекристалізація (первинна, збиральна).

Відпочинок: 0,1-0,2 Т_{пл} відбувається анігіляція точкових дефектів.

При полігонізації 0,2-0,3 Т_{пл} утворюються малокутові границі внаслідок ковзання і переповзання дислокацій.

При полігонізації характерною є полігональна субзеренна структура.



а – до полігонізації; б – після полігонізації
 Рисунок 4.15 – Схема розподілу дислокацій в кристалі

Всі процеси, в результаті яких відбуваються структурні зміни, в оптичному мікроскопі не спостерігаються. Утворення субзеренної полігональної структури можна виявити на фольгах в просвічувальному електронному мікроскопі. Механічні властивості при цьому також не змінюються, а чутливим до кількості вакансій є лише електроопір.

Після деформації лінії на рентгенограмах є поширеними і спостерігається азимутальні розмиття в деяких місцях по дифракційній лінії, які називаються текстурними максимумами.



Рисунок 4.16 – Типова рентгенограма деформованого матеріалу

Текстурні максимуми свідчать про утворення кристалографічної орієнтації зерен, що характеризує текстуру деформації. Процеси рекристалізації вивчаються лише допомогою фотометоду. за Найчастіше, температура початку рекристалізації для чистих металів як 0,4Т_{пл}. Текстурні максимуми визначається залежать від кристалографічної орієнтації зерен, а також від індексів НКL дифракційних ліній. По довжині азимутального розмиття можливо зробити висновок відносно розсіяння текстури. Чим меньше розсіяння, тим більш чіткі текстурні максимуми.

Аналіз розташування текстурних максимумів на певних дифрракційних лініях дозволяє визначити тип текстури.

Ця методика є єдиною, за допомогою якої можна визначити кристалографічну орієнтацію. При вивчення процесів відпочинку і полігонізації на рентгенограмах спостерігається деяке зменшення ширини ліній, бо відбувається часткове зменшення мікронапружень.

При нагріванні до більш високих температур в структурі виникають зародки нових рекристалізованих зерен з більш досконалою структурою і меншим рівнем мікронапружень та густиною дислокацій. В процесі підвищення температури або часу витримки відбувається зростання зародків, що повністю замінює де формовану структуру. Зникнення деформованихзерен свідчить про кінець первинної рекристалізації.

Початок рекристалізації визначається за появою в структурі на фоні деформованих витягнутих зерен 4-5 нових зародків.



Рисунок 4.17 - Вплив температури нагрівання на вид рентгенограм

При збільшенні температури кількість рефлексів зростає, про кінець первинної рекристалізації свідчить зникнення деформованої структури, що призводить до збільшення кількості точкових рефлексів і відсутності суцільних ліній. Існує певна залежність між кількістю рефлексів і кількістю зародків:

 $n_{HKL} = N_0 * P_{HKL} * \cos\theta * V * \gamma$, де n_{HKL} – кількість рефлексів; P_{HKL} – фактор повторюваності; θ – кут відбиття; V – опромінений об'єм; N_0 – кількість зародків;

 γ – кут розходження рентгенівських променів на зразку ($\gamma = \chi L$), де L – відстань від зразка до трубки; а – діаметр пучка променів.

γ - час початку рекристалізації - залежить від цілого ряду факторів:

а) треба вибирати лінію для аналізу з великим Р_{НКL};

б) необхідно використовувати рентгенівські трубки з жорстким випромінюванням;

в) необхідно здійснювати декілька зйомок змінюючи положення зразка.

Кінець первинної рекристалізації чітко визначається, якщо побудувати залежність кількості рефлексів від часу.

При невеликому ступені деформації (10-15%), яка відповідає $\varepsilon_{\rm kp}$ текстура є незначною і зародки буде важко помітити. В цьому випадку рентгеноструктурний метод не використовують, а застосовують металографічний.

При $\varepsilon > 40\%$ на фоні деформованої структури металографічно неможливо виявити зародки, тому в цьому випадку застосовують рентгеноструктурний метод.

4.17 Визначення енергії активації первинної рекристалізації

Проводять дослідження кількості зародків в певному температурному інтервалі Час початку рекристалізації визначають за таким співвідношенням:

 $\tau_{n.p.} = A e^{\frac{Q}{RT}},$

де А – передекспоненційний множник;

Q – енергія активації;

R – універсальна газова стала (8,31 Дж/моль*К);

T – температура у [K].

Для кожної температури визначають час початку рекристалізації, який фіксується появою 3-4 рефлексів. Якщо прологарифмувати рівняння, то отримуємо рівняння прямої при використанні методу найменших квадратів можливо знайти коефіцієнт К у цьому рівнянні:

 $\ln \tau_{np} = \ln \tau_0 + \frac{Q}{RT}$

$Q = K \times R.$

Визначають час початку рекристалізації для декількох температур в вибраному інтервалі, будують залежність $lm \tau_{np}$ від оберненої температури 1/ Т і розраховують енергію активації Q.

Якщо на одержаній залежності графік є похилим, то це свідчить про те, що в цьому температурному інтервалі при різних значенням температур буде різна енергія активації. За цим методом можливо визначити швидкість процесу первинної рекристалізації в певному температурному інтервалі. Використовується для визначення розміру зерна та розміру порошків. Дифракційна картина дає можливість по зміні структури ліній проаналізувати процеси, які відбуваються в сплаві.

 $n_{HKL} = K N_0 V,$ $\partial e n_{HKL}$ - кількість рефлексів на лінії; $K = P_{HKL} * \cos\theta *,$ N_0 - кількість зерен в одиниці об'єму, $N_0 = \frac{m_{HKL}}{V F_{HKL} \cos\theta},$

де γ=l/L – кут, під яким промені сходяться на зразку, l – розмір фокуса, L – відстань між фокусом і зразком.

Якщо для спрощення, зерно вважати у виді куба, то $N_0 = 1/D^{-3}$ тоді:

 $D = \sqrt[3]{\frac{1}{N_{\rm D}}} = \sqrt[3]{\frac{V P_{HKL\cos\theta\gamma}}{n_{HKL}}}.$

Розмір дисперсних порошинок в порошкових матеріалах визначається за формулою: $D = \lambda / (m \cos \theta)$, де m – поширення дифракційної лінії.

4.19 Загальна характеристика рентгеноструктурного аналізу

В ньому методі рентгенівські промені використовуються для одержання дифракційної картини від кристалічної гратки, яка є природною дифракційною щілиною. При цьому повинні виконуватися умови дифракції Вульфа-Брега $n\lambda = 2 d_{hkl}$.sin θ

Довжина хвилі λ визначається матеріалом анода рентгенівської трубки. Потім з аналізу дифракційної картини визначають кути θ і розраховують характеристики кристалічної структури: міжплощинні відстані d_{hkl} , параметри гратки, тип комірки та фазовий склад, структуру сплавів.

5 РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНІЙ АНАЛІЗ І РАСТРОВА ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ

5.1 Основи рентгеноспектрального методу

Рентгеноспектральний аналіз призначений для визначення хімічного складу зразка, як в мікро- так і макрооб'ємі (якщо в мікрооб'ємі, то кажуть про рентгеноспектральний мікроаналіз (PCMA)). Використовується для визначення розподілу хімічних елементів в поверхневому шарі зразка та в вибраній точці. Чутливість методу (мінімальна кількість елемента, яка може бути визначена) складає від 0,1 до 10⁻⁶% (масових).

РСМА базується на законі Мозлі, який встановлює залежність між λ і Z.

 $\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = \kappa(Z-S),$

де к – коефіцієнт для ліній однієї серії (const);

S-коефіціент для однойменних ліній.

Із формули Вульфа-Брега для визначення довжини хвилі від зразка необхідно мати кристал-аналізатор з великою відбивальною здатністю та відомою d_{нкl}.

5.2 Основні характеристики спектрів, що отримуються від зразка в ренгеноспектральному методі

Всі серії в рентгенівському характеристичному випромінюванні від зразка збуджуються одночасно і не накладаються одна на одну.

Існує певна залежність між інтенсивністю ліній в кожній серії. Так для К-серії існує залежність: І α_1 : І α_2 : І β = 100:50:10. Для інших серій залежності будуть відрізнятися.

Визначення хімічного елемента можливо проводити незалежно від того, який хімічний зв'язок між атомами цього елемента. Тобто, незалежно від того, чи знаходиться цей хімічний елемент в карбідах, боридах, інтерметалідах чи в твердому розчині.

Переваги рентгеноспектрального методу – це більш висока чутливість виявлення елементів, точність та неруйнівний метод в порівнянні з хімічним аналізом.

Недоліком цього методу є велика коштовність обладнання, неможливість виявити тип гратки, а також фазовий склад зразка (карбід, борид, інтерметаліди). Для повної картини при дослідженні рентгеноспектральний метод необхідно доповнювати рентгеноструктурним.

Для реєстрації λ від зразка використовують мікроаналізатор. До аналізатора входять кристал-аналізатор та лічильник. Кристал - це монокристал з відомою d_{HKL}, кристалічною площиною, що знаходиться в площині зрізу монокристала. Для них використовують кварц, кремній, германій, аквамарин та інші. Їх d_{HKL} коливаються в межах від 4 до 10Å. Для якісного проведення аналізу необхідно мати декілька кристал - аналізаторів. Така необхідність пов'язана з задачею визначення хімічних елементів в широкому діапазоні.

5.3 Основні методи рентгеноспектрального аналізу

В залежності від характеру збудження характеристичного спектра виромінювання існує три методи РСА.

Флуоресцентний: для збудження випромінювання від зразка використовуюється рентгенівське випромінювання з короткою довжиною хвилі.

Кристал – аналізатор 2 рис.5.1 повертається і його можна встановити під певним кутом до зразка 1 для реєстрації різних λ.



1- зразок; 2 – кристал-аналізатор; 3 – підсилювач; 4 – реєстратор; 5 – захист від зовнішнього поля

Рисунок 5.1 - Схема спектрометра

При використанні такого методу можливо визначення лише кількості того чи іншого елемента в об'ємі зразка. Абсорбційний базується на поглинанні рентгенівського випромінювання. Зразок виготовляється у вигляді тонкої фольги. При проходженні крізь зразок рентгенівського випромінювання в залежності від хімічного складу відбувається поглинання певного спектру. Аналіз спектрів поглинання і зміна довжини хвиль дає можливість визначити, які хімічні елементи присутні у зразку.

Емісійний метод широко використовується у всіх растрових електронних мікроскопах (РЕМ). Для збудження спектрів використовується тонкий електронний зонд (пучок електронів), діаметр котрого 0,1-0,3 мікрона і може досягати величини 4 нм. Розмір об'єкту дослідження буде визначатись діаметром зонда і збільшенням мікроскопа. Історичне створення і розробка РЕМ для досліджень структури йшло паралельно з конструюванням мікроаналізаторів. Надалі, використання цих двох устроїв було об'єднано, тобто, РЕМ був доповнений мікроаналізатором і це дало змогу виявити не тільки структуру, а й проводити рентгеноспектральний аналіз.

5.4 Блок – схема растрового електронного мікроскопа

Первинний електронний пучок одержують з розжареного до 2400°С вольфрамового катоду (рис. 5.2), розжарення відбувається шляхом пропускання електричного струму. Таке нагрівання викликає емісію електронів з катода. Далі електрони прискорюють у полі електромагнітних лінз за рахунок прикладеної високої напруги. Після проходження електромагнітних лінз зонд фокусується на зразку. Інтенсивність електронного зонда визначається силою струму в електромагнітних лінзах.

При подачі на катод різниці потенціалів (від 5 до 100 кВ) відбувається розігрівання вольфрамової дроту, що призводить до емісії електронів (вилітання) з поверхні катоду. За рахунок різниці спрямовуються потенијалјв між катодом анодом електрони i вертикально вниз по колоні – це вертикальний циліндр, в якому розміщені пристрої для фокусування зонда (W(Mo) діафрагми та електро-магнітні лінзи) при проходженні крізь діафрагми відбувається розсіяння або поглинання деякої частини зон, що викликає зменшення його розмірів та відсіювання «шуму». За допомогою електромагнітних лінз відбувається фокусування зонду. Внизу колони знаходиться встановлено Зразок камера, яку зразок. встановлюють в досліджуваною поверхнею до зонда. Зразок для дослідження готується

також, як і шліф для оптичного дослідження. Злами ніяким чином не оброблюють, вони після руйнування встановлюються у прилад для дослідження їх структури.



1 – катод; 2 –електрод для фокусування; 3 – анод; 4 – діафрагма 5, 6 – конденсорні лінзи; 7 – котушка подвійного відхилення; 8 – стигматор; 9 – об'єктивна лінза; 10 – діафрагма для обмеження розміру пучка; 11 – детектор рентгенівського випромінювання; 12 – підсилювач; 13 – генератор сканування; 14 – зразок; 15 – детектор вторинних електронів; 16 – клеми для підключення системи відхилення; 17 – блок регулювання збільшенням; 18 – ЕПТ

Рисунок 5.2 - Схема електронної оптики растрового електронного

мікроскопа з мікроаналізатором

При попаданні зонда на зразок відбувається генерація трьох видів сигналів: вторинні електрони, відбиті електрони та характеристичне рентгенівське випромінювання. У сучасних мікроскопах всі види можуть реєструватись. При реєстрації вторинних і відбитих електронів може бути сформоване якісне зображення поверхні зразка, що має велику роздільну здатність. Від рентгенівського випромінювання можна отримати інформацію про хімічний склад зразка. Всі сигнали обробляються за допомогою відповідних блоків і реєструються на екрані електронно - проміневої трубки чи моніторі.

Для формування зображення електронний зонд буде переміщуватись по обраній площині зразка. Переміщення буде відбуватись за заданою схемою блоком сканування. При цьому можливі три варіанти: знаходження зонда в точці, переміщення по лінії в певному напрямі та переміщення по площині, що відбувається переміщенням зонда по лінії, яка зміщується на певну відстань. Останній процес називають сканування.

5.5 Види сигналів при взаємодії зонда із зразком

Існують чотири види сигналів, що отримуються:

- характеристичне рентгенівське випромінювання. Виникає при збудженні атомів елементів зразка електронним зондом. Для зменшення енергії існує два шляхи: перехід електронів з зовнішніх оболонок на нижчі, що супроводжується випромінюванням кванта рентгенівських променів. Довжина хвилі буле залежати віл енергетичних рівнів атома, випромінювання TOMY квант несе інформацію про хімічні елементи; виривання внутрішнього електрона за межі зразка;

оже-електрони виникають в тонкому поверхневому шарі до 10Å,
 оскільки на більшій глибині вони поглинаються. Енергія цих
 електронів визначається енергетичними рівнями оболонок атому і
 також несе інформацію про Z атомів зразка. ОЖЕ електрони, як і
 характеристичне рентгенівське випромінювання використовується для
 визначення хімічного складу. Хімічні елементи незалежно від того, в
 якому зв'язку вони знаходяться між собою визначають кожний

- вторинні електрони виникають із зовнішніх оболонок атомів елементів при взаємодії первинних променів чи електронів зонда з

атомами. Ці електрони мають низьку енергію та низьку роботу виходу і несуть інформацію з глибини зразка (до 500Å). На більшій глибині вони розсіюються та поглинаються. Ці електрони реєструються у спеціальному детекторі, їх використовують для аналізу структури зламів;

- відбиті електрони (пружньо - розсіяні) потрапляють у зразок на глибину до 1000Å, переміщуються, стикаються з атомами, змінюють напрям переміщення і можуть вилітати з поверхні зразка. Їх реєстрація відбувається також за допомогою детектора. Основне використання – це отримання зображення мікроструктури. В деяких випадках, коли достатньо важкий матеріал коефіцієнт розсіяння може досягати до 30%.

$$n = \frac{n_{\text{poscent}}}{n_{\text{mannert}}},$$

де п_{розс.ел.} – кількість розсіяних електронів; п_{перв. ел.} – кількість первинних електронів.

Схема, відповідно до якої можна отримати інформацію від зразка на певній глибині в залежності від виду сигналу показана на рис. 5.3.



1 – пучок електронів; 2 – зразок; 3 – первинне збудження рентгенівських променів; 4 – збудження рентгенівських межа гальмування; область збудження променів 5 _ вторинного рентгенівського випромінювання; 6 – область розсіянні рентгенівських променів; 7 – струм зразка; 8 – можлива роздільна здатність для мікроаналізатора; 9 – діаметр зонда; 10 – область від якої реєструються Оже-електрони; 11 – область від якої реєструються вторинні та відбиті електрони

Рисунок 5.3 - Області збудження в об'єкті

Поверхневий шар, в якому аналізується радіус випромінювання буде залежати від матеріалу зразка. В легкому алюмінії глибина проникнення буде більшою, ніж для важких елементів, оскільки поглинання в них буде значно більше.

5.6 Устрій спектрометра

Аналіз рентгенівських спектрів може здійснюватись двома способами:

- кристал-дифракційний (хвильовий), він наведений на загальній блок-схемі РЕМ;

- енергетично-дисперсійний – спосіб реєстрації квантів енергії виключно визначається конструкцією РЕМ і існуючих в них блоках.

<u>Хвильовий метод</u>. Зразок, кристал – аналізатор і лічильник розташовані на колі фокусування: «круг Роуланда» (рис. 5.4). Для збільшення інтенсивності кристал – аналізатор, який уявляє з себе монокристал, що зігнутий під певним кутом, де його радіус дорівнює 2r (r – коло фокусування) переміщується по колу фокусування.



1 – колона; 2 – електронна пушка; 3 – конденсор; 4 – конденсорна діафрагма; 5 – об'єктив; 6 – відхиляючі котушки; 7 – об'єктивна діафрагма; 8 – колектор відбитих та вторинних електронів; 9 – зразок; 10- спектрометр; 11 – лічильник; 12 – кристаланалізатор; 13 – блок регулювання збільшення; 14 – блок сканування; 15 – зображення в відбитих електронах; 16 – зображення в характеристичному рентгенівському випромінені; 17 – зображення в поглинених електронах; 18 – лічильно-рееструючий пристрій; 19 – напівпровідниковий детектор; 20 – електрона лічильна машина; 21 – дисплей; 22 – сфера Роуланда

Рисунок 5.4 - Схема рентгенівського мікроаналізатора

Лічильник і кристал – аналізатор переміщуються по колу фокусування, при цьому змінюється відстань L між зразком і кристаланалізатором.

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

$$I_{HKL} = \frac{2r\lambda}{2d_{HKL}} = \frac{r\lambda}{d_{HKL}}$$

 $L = 2r^* \sin \theta^{2d_{HKL}} = a_{HKL}$

r – стала камери РЕМ;

d_{нкL} – міжплощинна відстань кристал - аналізатора;

λ – довжина хвилі.

Для легких елементів характеристичне випромінювання має велику довжину хвилі. Тому, для них використовують кристаланалізатори з підвищеним значенням d_{HKL}. Для легких та середніх використовують кварц.

<u>Енергодисперсійний метод.</u> Квант випромінювання поглинається в Si чи Li, утворюючи фотоефект, енергія якого іде на створення пари електрон – дірка (позитивно заряджена) (рис. 5.5.). Заряд, який виникає, підсилюється і передається в аналізатор, де імпульси розділяються за амплітудою і через устрій виводу даних передаються на ЕОМ.



И — джерело збудження випромінювання; П — проба; Д — детектор; ПУ — предпідсилювач; УШ — широкополосний підсилювач; АИ аналізатор імпульсів; ПС - схема для перерахунку; ИСС — вимірювач швидкості обчислення; БПД — блок живлення детектора; ЗУ завантажувальний пристрій; ВС — вакуумна система

Рисунок 5.5 - Структурна схема енергодисперсійного спектрометра
Після обробки даних записується крива розподілу інтенсивності від енергії.



Рисунок 5.6 – Типова крива розподілу інтенсивності по енергії квантів

 $\lambda = \frac{hc}{eE} = \frac{12,384}{\text{EmV}}$

Випромінювання легких елементів (з Z менше 10) поглинається в берилієвому вікні. Тому ці елементи аналізувати неможливо.

5.7 Устрій детектора електронів

Для максимального захоплення вторинних і відбитих електронів колектор має позитивний заряд +250V (рис.5.7). Всі електрони від зразка збираються в колекторі, прискорюються і в сцинтиляторі утворюють спалах. Через світловод вони передаються в електронний помножувач 3, де підсилюються. Сигнал після цього передається на ЕОМ.



Рисунок 5.7 - – Пристрій для реєстрування відбитих і вторинних електронів

5.8 Схема взаємодії відбитих електронів (пружно розсіяних) від зразка

Електрони розповсюджуються у поверхневому шарі, змінюючи свою траєкторію, деякі з них після зіткнення з атомами можуть вилітати зі зразка (рис. 5.8). Лінія, на якій відбувається поглинання частини електронів (тобто E = 0) обмежує перетин розсіяння, який має форму груші. Зі збільшенням Z електрони в більшій кількості відбиваються від атомів зразка і емітують з поверхні. Форма перерізу розсіяння змінюється. Чим більше Z, тим більша кількість електронів, що пружньо розсіюються. Зі збільшенням напруги U форма перерізу розсіювання не змінюється, збільшується лише площа цього перерізу і, відповідно, збільшується кількість пружно розсіяних електронів.



Рисунок 5.8 - Схема взаємодії електронів з речовиною

5.9 Формування і ресстрація зображення в РЕМ

Конструкція РЕМ дозволяє здійснювати зйомки в наступні способи:

- точковий метод. Аналіз в точці зразка, куди потрапляє електронний зонд, не дає можливість отримати зображення. Величина, що аналізується, визначається діаметром зонда і є можливість визначити хімічний склад в певній точці матеріалу;

- лінійний: реалізується при переміщенні зонда в певному напрямку по поверхні зразка. Можна записати розподіл інтенсивності вибраного елемента в лічильнику, чи елемента від точки до точки вздовж траєкторії переміщення зонда. Зображення не отримаємо;

- переміщення по площині в растр: реалізується за допомогою сканування відхиляючої системи. генератора та Зонл може переміщуватися по площині зразка в двох взаємно перпендикулярних напрямках. Це переміщення розгортається в растр певного розміру. Від кожної точки сигнал синхронно передається на екран з певним розміром. Екран монітора має певні розміри, які закладені в конструкції. Кожній точці зразка відповідає точка на екрані і зображення створюється не як в оптичному (все і одразу), а послідовно: точка за точкою. Реального зображення в РЕМ немає. Інформація з простору зразка передається через систему реєстрації на екран. На відміну цьому в оптичному мікроскопі спостерігається зображення одночасно всієї поверхні і створює зображення світлові промені. Збільшення РЕМа визначають співвідношенням розміру растра на екрані до розміру растра на зразку. Досягти великого збільшення можна при зменшенні розміру поверхні по якому сканує зонд. Розмір зонду залежить від системи фокусування. Збільшення енергії на лінзах призводить до зменшення діаметра зонда.

5.10 Формування зображення і вивчення розподілу хімічних елементів, структурних складових в рентгеноспектральному аналізі

Використання рентгеноспектрального аналізу для визначення концентрації хімічних елементів може здійснюватись як в точці, так і лінійним методом, а також при скануванні поверхні з одержанням карти розподілу. Найкращі умови проведення аналізу – коли визначається Z елемента, який набагато більший середнього Z матриці сплаву.

При Z > 10 точність виміру 0,01%, при Z < 10 точність 0,1% масових.

Розрізняють якісний, напівкількісний і кількісний аналіз.

Якісний аналіз здійснюється по зображенням поверхні, що одержана при скануванні. Густина яскравих точок, які свідчать про наявність певного елемента, буде пропорційна кількості цього елемента у зразку. Якщо елемента у зразку мало, то його неможливо виявити. Особливо, при використанні сканування зонда в кожній з точок, що використовуються в сучасних мікроскопах. За рахунок цього чутливість виявлення незначної кількості елемента є невеликою. Напівкількісний аналіз здійснюється в лінійному режимі. При переміщенні зонда вздовж певної лінії реєструється інтенсивність характеристичного випромінювання в кожній точці і відбувається запис вказаної інтенсивності вздовж лінії переміщення в лічильнику.

Кількісний метод здійснюється в точці. Для цього обов'язково використовується еталон, або спектрально чиста речовина з відомою кількістю елемента, або зразок з відомим вмістом елементів. При цьому визначається інтенсивність від еталона та зразка.

 $C_{spas} = \frac{I_{sp}}{I_{er}} \times C_{er}ZAF,$

де ZAF – поправка Кастена (Z – враховує різницю між порядковим номером елемента, що визначається, та середнім значенням Z матриці, A – коефіцієнт – поправка на поглинання, в залежності від виду сигналу і області генерації, F – поправка на існування суцільного спектра від аналізуємого елемента та сусідніх атомів, що сприймається як фон).

Сучасні РЕМ мають в своєму складі ЕВМ з цілим рядом програм, що значно спрощує процеси оброблення отриманих результатів.

<u>Задача.</u> Сплав на нікелевій основі в структурі містить включення (а, рис. 5.10). Провести якісний аналіз та ідентифікувати елементи,що присутні у включенні.

Якісний аналіз зображення в характеристичному випромінюванні показує, що в частинках спостерігаємо присутність титану, хрому, молібдену та вольфраму, Нікель знаходиться повністю в матриці. Виходячи з цього можливо зробити припущення, що включення відносяться до карбідів первинного типу, що утворює титан, та вторинних карбідів, що утворюють хром, вольфрам та молібден.





а – зображення структури у вторинних електронах,б - характеристичне випромінювання титану К_α; в- характеристичне випромінювання хрому К_α; г - характеристичне випромінювання молібдену L_α; д - характеристичне випромінювання вольфраму M_α; е - характеристичне випромінювання нікелю К_α

Рисунок 5.10 - Якісний аналіз жароміцного сплаву на нікелевій основі

5.11 Формування зображення структури

Важливим для РЕМ є розрізнювальна здатність, що залежить від створеного контрасту, а також області генерації сигналу від зразка. Контраст – це різниця в інтенсивності сигналу від поряд розташованих точок зразка змінюються в залежності від топографії (рельєфу), а також хімічного складу речовини.

Зображення можна отримати тільки в режимі сканування. При цьому використовуються як вторинні, так і відбиті електрони. Особливістю розсіяння електронів є їх залежність від середнього номеру елемента зразка. При великому Z емісія електронів відбувається з перерізу зразка набагато більшого ніж діаметр зонду. Від атомів з великим Z розсіюється велика кількість електронів і тому відповідні точки зразка на екрані монітора будуть виглядати яскраво. Від атомів легких елементів (знижується Z) розсіяння електронів набагато менше і ці області будуть темнішими. Середні значення області матимуть градацію сірого кольору. Таким чином, формується композиційний контраст, що залежить від хімічного складу зразка.

Топографічний контраст виникає при зміні рельєфу поверхні. Ним досліджують поверхню руйнування з використанням вторинних електронів, що виникають при іонізації атомів із зовнішніх оболонок. Їх кількість дуже слабо залежить від Z, а зміна нахилу ділянок зразка приводить до суттєвих змін інтенсивності.

Найбільш яскравими будуть виступи і вертикальні ділянки поверхні.

При відніманні сигналів від обох детекторів подавляється композиційний контраст і підсилюється топографічний, а при сумуванні сигналів навпаки підсилюється композиційний.

5.12 Фрактографічний аналіз зламів

Фрактографія – область знань для аналізу характеру руйнування та встановлення зв'язку між механізмами розвитку тріщини і характеристиками пружного стану зразків.

Вид зламу (в'язкий, крихкий, втомний) це основний критерій якості матеріалу. Термінологія для ознак:

- фасетка – це плоский фрагмент зі слабо розвиненим рельєфом. Виникає при крихкому руйнуванні і уявляє собою область площини сколювання;

 сходинка – елемент поверхні, що з'єднує дві фасетки, які розташовані в паралельних площинах. Утворюються при злитті тріщин;

- відкол – характеризує крихке руйнування, яке здійснюється безпосередньо по кристалографічним площинам з найщільнішим пакуванням. Таке руйнування практично відбувається без пластичної деформації;

 квазівідкол – руйнування по поверхні, що не пов'язане з кристалографічними площинами. Складається з фасеток із слабо вираженими ознаками пластичної деформації;

- струмковий візерунок – елемент будови зламу, що утворюється при руйнуванні перемичок між фасетками, які розташовані в паралельних площинах. Виглядає як система сходинок відколу, що зливаються у напрямку, відповідно до напряму розвитку тріщини;

- злиття мікропустот – механізм розвитку в'язкого зламу. Цей механізм в'язкого руйнування характеризується розділенням зразка шляхом створення мікропор, їх росту, руйнування перемичок між пустотами. Це призводить до злиття мікропустот. Такий вид руйнування характеризується ямковим (чашковим) рельєфом;



Рисунок 5.11 - Схема утворення в'язкого зламу

- втомні борозенки – елементи мікрорельєфу зламу у вигляді витягнутих заглибин та виступів, що чергуються і зорієнтовані перпендикулярно до напрямку локального розвитку тріщини;

- глибина різкості – це відстань, на якій зображення залишається чітким. Досягає великих значень в РЕМі при використанні вторинних електронів. Залежить від збільшення, зі збільшенням глибина різкості зменшується у порівнянні з оптичним мікроскопом глибина більше у 10⁴ разів.

6 ЕЛЕКТРОННО-ОПТИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ МЕТАЛІВ

Просвічувальний електронний мікроскоп (ПЕМ) може працювати як в режимі мікродифракції, так і просвічування. Робоче збільшення досягає 10000-500000, а в сучасних мікроскопах до 1 млн. Хвильові властивості електронів запропонував де Бройль. За його постулатами довжина хвилі електрона залежить від напруги $\lambda=h/p=h/(mV)$ де $mV^2/2=eU$ з цього випливає, що $\lambda=12.38/\sqrt{U}$, де h – постійна Планка, р – імпульс електрона, m та V – маса і швидкість електрона, е заряд електрона, U – напруга.

Робоча напруга в ПЕМ складає від 100 до 200кВ, при цьому довжина хвилі електрона змінюється до рівня 0,04нм. Довжина хвилі електрону набагато менша ніж міжатомна відстань.

Найменша частка, яку можна розрізнити, розраховується за наступною формулою $\delta=0,61\lambda/$ (n sin α), де n – коефіцієнт заломлення електронів у середовищі. Звідсіля розрізнювальна здатність розраховується як r=1/ δ .

Розрізнювальна здатність – це зворотна величина найменшої частинки, яку можна розрізнити і визначається, в першу чергу довжиною хвилі

За допомогою оптичних мікроскопів можна спостерігати об'єкти при збільшенні до 1500 разів і то за умов оптимізації ходу світлових променів. Це обмеження обумовлене довжиною хвиль видимого діапазону світлових променів. Отримання значних збільшень можливо при використанні електронів з набагато меншими довжинами хвиль, ніж у світлових променів. Так, якщо прискорювальна напруга становить близько 100 кВ, то довжина хвилі дорівнює приблизно 0,04 Å. Отже, електронний мікроскоп дає змогу спостерігати на люмінісцентному екрані і фотографувати на екрані зображення об'єктів при збільшеннях до 10⁶ разів і роздільною здатністю близько 8 Å.

Електронний мікроскоп складається із герметичної колони, вакуумної системи та блоків живлення. Блоки живлення забезпечують одержання високої напруги, а також живлення електромагнітних лінз. В колоні розміщено електронну пушку для одержання пучка електронів, систему електромагнітних лінз і діафрагм для формування зображення (рис. 6.1). Електронна пушка – це електростатична лінза, що складається із трьох електродів. Розжарений волосок катода 1 випромінює електрони, фокусуючий електрод 2 має від'ємний потенціал відносно потенціалу катода, тому електричне поле між катодом і фокусуючим електродом діє, як збиральна лінза, а поле між електродом 2 та анодом 3 – як розсіювальна лінза. Сумісна дія усіх лінз дозволяє одержати вузький пучок електронів значної інтенсивності.



 а – режим зображення; б – режим мікродифракції
 *f*₁ - фокусна відстань проміжної лінзи при спостереженні
 мікроскопічного зображення; *f*₂ - фокусна відстань для одержання картини мікродифракції
 Рисунок 6.1 – Оптична схема електронного мікроскопа

Конденсорна лінза 4 фокусує електронний пучок на об'єкті 8. В верхній частині об'єктивної лінзи 6 знаходиться механізм встановлення зразка і шлюзовий устрій, який дозволяє замінювати об'єкт дослідження з незначним порушенням вакууму у колоні. В електронному мікроскопі використовують електронні промені з довжинами хвиль, меншими за міжплощинні відстані кристалічних граток. Тому в головній фокальній площині об'єктивної лінзи виникає дифракційна картина, яку на рис. 6.1а зображено системою із трьох максимумів A, B та C. Обмежене апертурною діафрагмою 9, збільшене проміжне зображення переноситься в площину селекторної діафрагми 10, за допомогою якої формується зображення з використанням одного із максимумів.

Об'єктивна лінза збільшує зображення приблизно в 100 разів. Проміжна лінза 5 передає зображення в площину польової діафрагми 11 з незначним збільшенням (до 10 разів). Суттєво збільшене (до 100 разів) головною проекційною лінзою 7 зображення спостерігають на екрані 12. Необхідне остаточне збільшення встановлюють, регулюючи силу струму в обмотках лінз. Контраст зображення обумовлюється характером розсіяння та поглинання електронів при їх проходженні крізь кристалічну гратку зразка.

Проміжну лінзу 5 використовують для переходу від режиму мікроскопічного зображення кристалічного режиму об'єкта до спостереження електронної мікродифракції (рис. 6.1. б). Шe досягається зменшенням сили струму в електромагнітній проміжній лінзі, внаслідок чого фокусна відстань збільшується до f_2 замість f_1 (див. рис.6.1, а). Далі, дифракційна картина переноситься в площину діафрагми 11 (точки А', В' С') з подальшим збільшенням за допомогою проекційної лінзи 7. В площині екрана 12 спостерігають збільшене зображення (А", В", С") цієї дифракційної картини.

6.1 Порівняльна характеристика дифракції електронів та рентгенівського випромінювання

ПЕМ може працювати як в режимі мікродифракції, так і в режимі просвічування. Перехід від одного режиму до іншого здійснюється зміною фокусної відстані проміжної лінзи при регулюванні сили струму. Електрони мають дуже коротку довжину хвилі, яка залежить від напруги. Так для довжини хвилі рентгенівського випромінювання від мідного анода дорівнює 1,54 ангстрема, тоді як для електронів при напрузі 100 кВ довжина хвилі дорівнює 0,04 ангстрема.

Якщо розрахувати кут відбиття для кристалографічної площини з міжплощинною відстанню 1 ангстрем, то для рентгенівського

випромінювання міді кут буде дорівнювати 49 градусів, а для електронів 1.0 градус. Отже кути дифракції для електронів мають дуже малі значення, що викликає утворення дифракційної картини в невеликому кутовому інтервалі від 5 до 10 градусів.

Електрони є зарядженими частинками, вони взаємодіють з атомами речовини, тому дифракція виникає від тонкого поверхневого шару (менше 1000 ангстрем). Це дає змогу досліджувати природу дисперсних частинок, що неможливо здійснити при використанні рентгеноструктурного аналізу. Проникнення рентгенівського випромінювання і картина дифракції отримується з глибини 0,5-1 мм.

Атомна амплітуда хвилі електрона набагато більша ніж атомна амплітуда рентгенівського випромінювання, приблизно в 10⁸ раз.

Інтенсивність дифракційних електронних променів настільки велика, що вони визивають свічення флуоресцентного екрана і дифракційну картину можна спостерігати неозброєним оком з подальшим фіксуванням на фотопластину.

Експозиція при використанні рентгенівських променів може сягати години, а в ПЕМ розраховується хвилинами (в залежності від чутливості фотоматеріалу).

Недоліками ПЕМ є:

• дуже велика коштовність ПЕМ;

• мала точність визначення параметра елементарної комірки та міжплощинних відстаней.

Неточність визначення кутів і малі кути дають велику похибку яка сягає приблизно 0,01 ангстрем, також не можливо визначити інтенсивність дифракційних максимумів за рахунок відсутності лічильнику.

6.2 Розрахунок і аналіз електронограм

Електронограма - зафіксована на плівку дифракційна картина, що одержана від кристалічної речовини у ПЕМі.



Рисунок 6.1 - Дифракційний контраст та мікроелектронограма (електронна мікрофотографія)

Оскільки довжина хвилі електрона дуже коротка, а кути дифракції малі, то сфера Евальда в області розташування радіус вектора г_і оберненої гратки є плоскою і всі вузли будуть давати дифракцію. Для монокристала електронограма являє собою закономірно розташовані точкові рефлекси. Для розрахунку електронограми вимірюють всі значення г_і та отримують набір з міжплощинних відстаней використовуючи такі формули:

 $r_i = L tg 2\theta = L 2\theta$,

 $d_{HKL} = \lambda / 2 \sin \theta = \lambda / 2 \theta = \lambda L / r_i = C / r_i$

де L – відстань між зразком і екраном;

r_i відстань між нульовим рефлексом і дифракційним;

С - стала, яка залежить від L (конструкції ПЕМ) та довжини хвилі електронів.

Оскільки є коливання напруги при зйомці, то для точного визначення С використовують еталон (MgO або C) який наносять тонким шаром на зразок. Відомі кристалографічні характеристики еталона дозволяють точно розрахувати значення C.

За іншим способом електронограми розраховують склавши наступне співвідношення:

 $d_{HKL} = \frac{\lambda L}{r_l} = \frac{c}{r_l}.$

Якщо для певної фази скласти набір відношень d_{HKL} і порівняти з експериментально одержаним рядом, то можна таким чином визначити речовину матеріалу.

По електронограмі можна визначити речовину, тип гратки, розмір елементарної комірки. Якщо взяти і провести після цього визначення індексів рефлексів то можна визначити орієнтацію монокристала в просторі використавши наступну систему:

 $\begin{array}{c} H_{1}u + K_{1}v + L_{1}w = 0 \\ H_{2}u + K_{2}v + L_{2}w = 0 \end{array} \right\}$

Із системи можна визначити кристалографічний напрямок <uvw>, тобто орієнтацію в просторі.

 $r_i = C/d_{HKL} = Cn/d_{HKL}$; $r_i = r_{HKL}C$.

Тобто електронограма це проекція кристалографічних площин в оберненому просторі, збільшена в С разів.

Електронограма від монокристала - це точкові рефлекси, закономірність їх розташування залежить від кристалографічних площин, що розташовуються перпендикулярно до електронного променя.

Обернена гратка полікристала – це набір сфер і на електронограмі спостерігається у виді серії концентричних кільцевих ліній, в центрі яких знаходиться нульовий вузол. Ця електронограма нагадує дифракційну картину одержану в камері КРОС, тільки в КРОС маємо декілька ліній, а на електронограмі спостерігаємо дифракційну картину, для усіх кутів. Якщо діаметр зерна полікристала набагато більший, ніж діаметр зонда, то в цьому випадку матимемо не кільцеву, а точкову електронограму, від зерен, що є окремими монокристалами.

6.3 Формування зображення структури

Розглянемо проходження електронів через аморфний зразок.



1 – зразок; 2 – апертурна діафрагма Рисунок 6.2 - Схема утворення контрасту

Через тонкий аморфний зразок з невеликою густиною (щільністю) електрони мало розсіюються і практично всі проходять через отвір апертурної діафрагми, зображення при цьому формується світлим. Зі збільшенням густини матеріалу та товщини зразка електрони, що розсіюються, поглинаються апертурною діафрагмою і в отвір проходять незначна кількість електронів, зображення буде формуватися більш темним. Таким чином в ПЕМ створюється абсорбційний контраст.

В кристалах основним видом контрасту є дифракційний контраст. Дослідження проводять в прямому (нульовому) пучці, тоді зображення буде в світлому фоні. Спочатку спостерігають мікродифракцію. Для цього апертурну діафрагму виводять з зони електронного пучка, вся мікродифракційної картина переноситься на екран. При спостереженні структури апертурна діафрагма знаходиться в зоні пучка. В абсорбційного кристалічній речовині окрім контрасту існує дифракційний (фазовий). В області існування дефекту, напруження дислокацій, порядкування розташування атомів і кристалографічних площин відбувається викривлення. На цих дефектах змінюється проходження електронів. В області дефекту електрони розсіюються і апертурною діафрагмою, поглинаються тоді дислокація буде виглядати темною на світлому фоні від досконалої структури.

Контраст вздовж дислокаційної лінії залежить від її розташування відносно площини фольги. Контраст буде однаковий (незмінний) якщо дислокація розташована паралельно пучку електронів і змінний контраст при розташуванні дислокації під деяким кутом. Можна спостерігати точки виходу на поверхню дислокацій під деяким кутом.

ЛІТЕРАТУРА

1. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия: учебник [для студ. высш. учеб. заведений] / Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.И. - М.:Металлургия, 1982. - 631 с.

2. Русаков А.А. Рентгенография металлов: учебник дя вузов / Русаков А.А. - М.: Атомиздат, 1977. - 490 с.

3. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ : практическое руководство [учебное пособие для вузов] / Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. - М.: Металлургия, 1970.

- 366 c.

4. Приборы и методы физического металловедения [вып. 2] / [под ред. Ф. Вейнберга, пер. с англ. под ред. Ф. Вейнберга]. – М.: Мир, 1974. – 363 с.

5. Вегман Е.Ф. Кристаллография, минералогия, петрография и рентгенография : [учебное пособие для вузов] / Руфанов Ю.Г., Федорченко Н.Н. - М.: Металлургия, 1990. - 262 с.

Допоміжна

1. Практическая растровая электронная микроскопия / [под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица, перевод с англ. Петров В.И.]. - М.: Мир, 1978. - 655 с.

2. Шиммель Г. Методика электронной микроскопии / [пер с нем. Розенфельда А.М., Спасского А.Н., под ред. д-ра физ.-мат. наук Рожанского В.Н.] - М.: Мир, 1972. - 284 с.

3. Фрактография и атлас фрактограмм: справочник / [пер. с англ. Е. А. Шура, под ред. М.Л. Бернштейна]. – М.: Металлургия, 1982. – 489 с.

4. Лейзеганг 3. Электронная микроскопия / Лейзеганг 3. [пер с нем. Г.В. Дер-Шварца]. – М.: Издательство иностранной литературы, 1960. – 240 с.

5. Масленков С.Б. Применение микрорентгеноспектрального анализа / Масленков С.Б. – М.: Металлургия, 1968. – 110 с.

6. Нигель Л. Растровая электронная микроскопия. Разрушение: справочник / Нигель Л., Клингеле Г. [пер с нем. Б.Е. Левин]. – М.: Металлургия, 1986. – 231 с.

Додаток А Використання методів для вирішення певних задач дослідження

	Методи дослідження						
Мета дослідження	Оптичний мікроскоп	Просвічувальний електронний			Растровий електронний		Рентгеноструктурний
		мікроскоп			мікроскоп		
		Просвічування		Мікродифракція	Структура	PCMA	аналіз
		Репліки	Фольга	root troot	- 15 51	_	
 Структура (структурні складові, форма зерна) 	+	-	-	-	+	-	-
Розмір зерна	+	-	-	-	+	-	+ (непрямий метод)
2. Природа дисперсних частинок	-	+	+	+	+	+ (непрямий метод)	-
Розмір зерен	-	-	+	-	-	-	+ (непрямий метод)
Дислокації	-	-	+	-	-	-	+ (непрямий метод)
Фазовий аналіз (якісний, кількісний)	-	-	-	+	-	+ (непрямий метод)	+
Тип гратки і розмір комірки	-	-	-	+	-	-	+
Рекристалізація	+ (при ε<20%)	-	-	-	+	-	+
Хімічний склад зразка та фази	-	-	-	-	-	+	-
Текстура	+ (за формою зерен)	-	-	-	+ (за формою зерен)	-	+ Компоненти текстури
Мікро та макронапруження	-	-	-	-	-	-	+
Дослідження зламів, природи руйнування	-	+	-	-	+	-	-
В таблиці «+» означає використання того чи іншого методу							

ДЛЯ ПРИМІТОК