

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

# МЕТОДИ СТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ МАТЕРІАЛІВ

**Навчальний посібник**

Рекомендовано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
як навчальний посібник для здобувачів ступеня бакалавр  
за освітньою програмою «Інжиніринг та комп'ютерне моделювання в  
матеріалознавстві» спеціальності 132 Матеріалознавство

Укладачі: Г.Г. Лобачова, Є.В. Іващенко

Електронне мережне навчальне видання

КИЇВ  
КПІ ІМ. ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО  
2024

УДК 620.2:[548.73+539.26](075.8)  
ББК 30.3я73 Л 68

Укладачі: *Лобачова Галина Геннадіївна*, канд. техн. наук, доц.  
*Іващенко Євген Вадимович*, канд. техн. наук, доц.

Рецензент: *Богомол Ю. І.*, доктор техн. наук, проф.,  
завідувач кафедри ВТМ і ПМ ІМЗ ім. Є.О. Патона

Відповідальний редактор: *Карпець М. В.*, доктор фіз.-мат. наук, проф.

*Гриф надано Методичною радою КПІ ім. Ігоря Сікорського  
(протокол № 8 від 20.06.2024 р.)  
за поданням вченої ради навчально-наукового інституту  
Матеріалознавства та зварювання ім. Є.О. Патона  
(протокол № 7/24 від 12.06.2024 р.)*

**XXX** Методи структурного аналізу матеріалів.[Електронний ресурс] : навч. посіб. для здобувачів ступеня бакалавра за освіт. програмою «Інжиніринг та комп'ютерне моделювання в матеріалознавстві» спец. 132 Матеріалознавство / КПІ ім. Ігоря Сікорського ; уклад.: Г.Г. Лобачова, Є.В. Іващенко. – Електрон. текст. дані (1 файл). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024. – 180 с.

У навчальному посібнику висвітлено загальні питання рентгенотехніки, розглянуто основні положення фізики рентгенівських променів, їх взаємодія з речовиною, зазначено основні методи рентгеноструктурного аналізу, наведено приклади використання рентгенівського випромінювання для встановлення хімічного та фазового складу металів та сплавів. Представлено основні положення трансмісійної та скануючої електронної мікроскопії. Значна увага приділяється опису методів рентгенівської та гама-дефектоскопії для виявлення дефектів у виробках.

Призначений для студентів, аспірантів та наукових співробітників матеріалознавчих спеціальностей.

УДК 620.2:[548.73+539.26](075.8)  
ББК 30.3я73 Л 68

Реєстр. № НП 23/24-629. Обсяг 5,5 авт. арк.

Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
проспект Берестейський, 37, м. Київ, 03056  
<https://kpi.ua>

Свідоцтво про внесення до Державного реєстру видавців, виготовлювачів і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 5354 від 25.05.2017 р.

© КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024

## ЗМІСТ

|  |    |
|--|----|
| ВСТУП.....   | 6  |
| 1. РЕНТГЕНОТЕХНІКА.....  | 7  |
| 1.1. Рентгенівські трубки.....   | 7  |
| 1.2. Рентгенівські апарати.....  | 13 |
| 1.2.1. Рентгенівські дифрактометри.....  | 14 |
| 1.2.2. Рентгенівські апарати з фотографічним реєструванням.....  | 23 |
| 1.3. Порівняльна характеристика методів реєстрування дифракційної картини .....                        | 26 |
| Контрольні запитання.....  | 27 |
| 2. ФІЗИКА РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ.....   | 29 |
| 2.1. Природа і властивості рентгенівських променів.....  | 29 |
| 2.2. Формула Вульфа-Бреггів.....   | 30 |
| 2.3. Рентгенівські спектри.....  | 33 |
| Контрольні запитання.....  | 41 |
| 3. ВЗАЄМОДІЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ З РЕЧОВИНОЮ.....  | 42 |
| 3.1. Послаблення рентгенівського випромінювання речовиною.....   | 42 |
| 3.1.1. Істинне атомне поглинання.....  | 45 |
| 3.1.2. Розсіювання рентгенівських променів.....  | 47 |
| 3.2. Основи рентгенівської та $\gamma$ -дефектоскопії.....   | 49 |
| 3.2.1. Рентгенівська дефектоскопія.....  | 49 |
| 3.2.2. Рентгенівська лінійна томографія.....   | 63 |
| 3.2.3. Гама-дефектоскопія.....   | 64 |
| 3.2.4. Підготовка об'єктів контролю до радіографічного аналізу та розшифрування отриманих знімків..... | 68 |
| Контрольні запитання.....  | 72 |

|  |     |
|--|-----|
| 4. МЕТОДИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ.....  | 75  |
| 4.1. Поняття про обернену ґратку та виведення рівняння Лауе.....   | 75  |
| 4.2. Характеристика основних методів рентгеноструктурного аналізу.....   | 82  |
| 4.3. Метод полікристалів.....  | 89  |
| 4.3.1. Техніка одержання рентгенограм.....   | 90  |
| 4.3.2. Реєстрація дифракційної картини. Рентгенівська камера Дебая – Шерера.....                               | 94  |
| 4.3.3. Розшифрування рентгенограм від полікристалів.....   | 98  |
| 4.3.4. Виготовлення зразків для зйомки в камері Дебая – Шерера.....  | 102 |
| 4.4. Прецизійні методи визначення періодів кристалічної ґратки.....  | 105 |
| 4.4.1. Визначення періоду кристалічної ґратки за допомогою точної експериментальної техніки (камера КРОС)..... | 106 |
| 4.4.2. Прецизійне визначення періодів кристалічної ґратки за допомогою дифрактометра.....                      | 111 |
| 4.4.3. Прецизійне визначення періодів кристалічної ґратки методом графічної екстраполяції.....                 | 114 |
| Контрольні запитання.....  | 116 |
| 5. ФАЗОВИЙ РЕНТГЕНІВСЬКИЙ АНАЛІЗ.....  | 119 |
| 5.1. Якісний фазовий аналіз.....   | 119 |
| 5.2. Кількісний фазовий аналіз.....  | 123 |
| Контрольні запитання.....  | 131 |
| 6. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ.....  | 132 |
| 6.1. Методи рентгеноспектрального аналізу.....   | 132 |
| 6.2. Обладнання для рентгеноспектрального аналізу.....   | 135 |
| Контрольні запитання.....  | 139 |
| 7. ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ.....   | 140 |
| 7.1. Трансмісійна електронна мікроскопія.....  | 142 |

|  |     |
|--|-----|
| 7.1.1. Трансмісійний електронний мікроскоп.....  | 142 |
| 7.1.2. Реєстрація дифракційної картини від об'єктів дослідження.....                                     | 152 |
| 7.1.3. Розшифрування електроннограм, одержаних від полікристалів<br>(кільцевих електроннограм).....      | 155 |
| 7.1.4. Виготовлення зразків для електронномікроскопічного<br>аналізу.....                                | 156 |
| 7.2. Скануюча електронна мікроскопія.....  | 158 |
| 7.2.1. Скануючий електронний мікроскоп.....  | 158 |
| 7.2.2. Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз.....   | 170 |
| 7.2.3. Підготовка об'єктів для дослідження у скануючому електронному<br>мікроскопі та вимоги до них..... | 173 |
| Контрольні запитання.....  | 174 |
| Предметний покажчик.....   | 176 |
| Список рекомендованої літератури.....  | 179 |
| Перелік посилань .....   | 180 |

## ВСТУП

Дисципліна «Методи структурного аналізу матеріалів» є однією з визначальних дисциплін у підготовці фахівців за спеціальністю «Матеріалознавство». Оцінка якості різних деталей, а також їх діагностика неможливі без використання рентгеноструктурного, рентгеноспектрального аналізів та радіаційної дефектоскопії. Ці методи також обов'язково використовуються у науково дослідницькій роботі при розробці нових процесів в матеріалознавстві та розробці нових матеріалів.

Дисципліна «Методи структурного аналізу матеріалів» викладається студентам, що навчаються за програмою підготовки бакалаврів спеціальності 132 «Матеріалознавство». Вивчення дисципліни базується на знаннях, одержаних при засвоєнні кредитних модулів «Фізика», «Вища математика», «Хімія», «Кристалографія, кристалохімія та мінералогія», «Металознавство та термічна обробка металів», «Фізична хімія», «Фізичні властивості та методи дослідження матеріалів», «Фізика конденсованого стану». Навчальна дисципліна «Методи структурного аналізу матеріалів» є базовою для таких дисциплін як: «Механічні властивості та конструкційна міцність матеріалів», «Діагностика та дефектоскопія».

Предмет навчальної дисципліни – закономірності взаємодії рентгенівського випромінювання та формування дифракційної картини, на основі якої здійснюється аналіз структурнофазового складу кристалічних матеріалів.

# 1 РЕНТГЕНОТЕХНІКА

## 1.1. Рентгенівські трубки

Для генерації рентгенівського випромінювання використовують вакуумні прилади, які мають назву *рентгенівські трубки* (рис.1.1) [1].

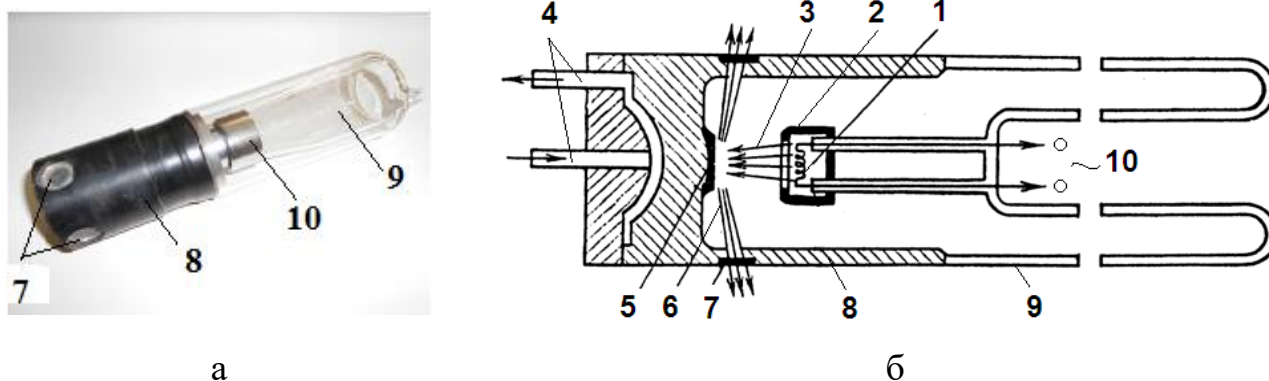


Рис. 1.1. Загальний вигляд (а) та схема (б) рентгенівської трубки:  
1 – катод; 2 – фокусувальний ковпачок; 3 – пучок прискорених електронів;  
4 – трубки постачання та відведення води; 5 – анод; 6 – рентгенівські промені;  
7 – віконце для випускання рентгенівських променів; 8 – захисний циліндр;  
9 – скляна колба; 10 – під'єднання до високовольтного кабелю живлення

Катод рентгенівської трубки складається з вольфрамової плоскої або циліндричної спіралі, розташованої у фокусувальному ковпачку, призначеному для звуження пучка електронів.

Анод рентгенівської трубки виготовляють комбінованим, оскільки він має задовольняти декільком вимогам: великий атомний номер елементу, висока температура плавлення, висока теплопровідність, низька хімічна активність, які неможливо одночасно поєднати з одним із матеріалів. На мідне тіло цоколя наплавляють тонку пластинку або напилюють тонкий шар матеріалу (дзеркало аноду), випромінювання якого необхідно отримати (рис. 1.2 а). Дзеркала анодів рентгенівських трубок для структурного аналізу виготовляють з W, Cr, Fe, Ni, Co, Cu, Mo, Ag; в нестандартних рентгенівських трубках – з Mn, Ti, Ge, V. Використання

різних матеріалів для дзеркала аноду пояснюється необхідністю одержувати характеристичне випромінювання з різними довжинами хвиль.

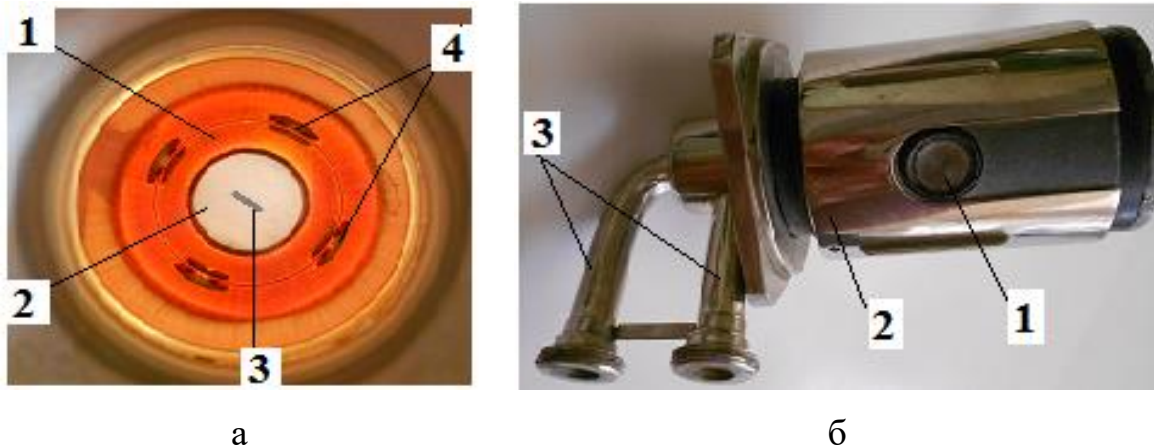


Рис. 1.2. Складові частини рентгенівської трубки:  
(а) анод: 1 – мідне тіло; 2 – дзеркало аноду; 3 – фокус рентгенівської трубки;  
4 – віконця для випускання випромінювання;  
(б) металевий цоколь: 1 – віконця для випускання випромінювання;  
2 – захисний циліндр; 3 – трубки постачання та відведення води

Ділянка на дзеркалі аноду, що бомбардується електронами і на якій виникає рентгенівське випромінювання має назву **фокус рентгенівської трубки** (рис. 1.2 а). Форма нитки розжарення катоду визначає форму фокусної плями. Якщо катод рентгенівської трубки виготовлено у вигляді плоскої спіралі, то фокус є колоподібним, якщо катод являє собою циліндричну спіраль – фокус є лінійчатим. Ефективні розміри фокусної плями і розподіл інтенсивності випромінювання у площині фокуса визначають оптичні властивості рентгенівської трубки.

Площина дзеркала аноду в трубках для структурного аналізу розташовується перпендикулярно до вісі аноду, що дозволяє виводити пучки рентгенівського випромінювання крізь декілька вікон (в залежності від конструкторської трубка може мати від двох до чотирьох вікон) (рис. 1.2 б). У зв'язку з тим, що в рентгеноструктурному аналізі використовують



характеристичне випромінювання з довжиною хвилі більше  $1 \text{ \AA}$ , вікна для виходу пучків виготовляють з вакуумно щільного металічного берилію, який має невеликий коефіцієнт поглинання.

Оскільки під час бомбардування електронами аноду 99 % енергії електронів перетворюється на тепло, рентгенівська трубка потребує інтенсивного охолодження. В тілі аноду є порожнина, в якій під час роботи циркулює охолоджуюча рідина, що подається і відводиться через трубки зі шлангою (рис. 1.2 б). Анод зазвичай заземлений.

Для забезпечення вільного руху електронів від катоду до аноду, теплової та хімічної ізоляції катоду, а також запобігання виникненню газового розряду між електродами всередині скляної колби рентгенівської трубки підтримується високий вакуум ( $10^{-7} - 10^{-9} \text{ Па}$ ).

Важливою характеристикою рентгенівської трубки є *гранична потужність*, Вт:

$$P = UI, \quad (1.1)$$

де  $U$  – максимально висока напруга, В;  $I$  – сила струму трубки, А.

Навіть за умови ефективного охолодження трубки перевищення граничної потужності неприпустиме, оскільки перегрівання аноду може призвести до виходу трубки з ладу внаслідок погіршення вакууму, сильного розпилення матеріалу анода, руйнування дзеркала анода або його відшаровування від мідного цоколя. Гранична потужність визначається площею фокусної плями, матеріалом аноду і тривалістю роботи трубки. Вона зменшується із зменшенням розмірів фокусної плями (виключення складають трубки з особливо гострим фокусом) і збільшенням тривалості навантаження. Короткочасні навантаження можуть у десятки разів перевищувати тривалі.

Для раціонального використання трубки необхідно знати розміри і форму фокуса. Експериментально це можна здійснити фотографуванням фокусу за допомогою камери-обскури (рис. 1.3).

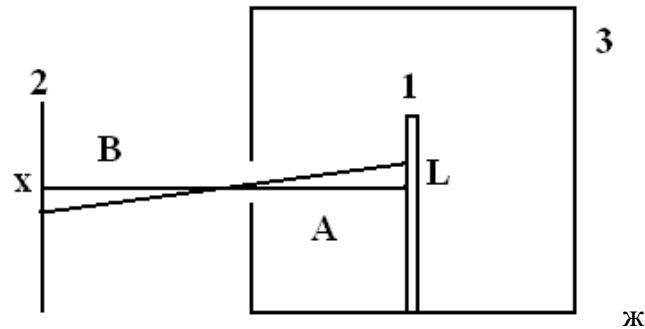


Рис. 1.3. Схема визначення розмірів та форми фокусу рентгенівської трубки з використанням камери-обскури:  
1 – фотопластинка; 2 – фокус рентгенівської трубки; 3 – свинцева камера

Невелика свинцева камера з товщиною стінок 3 – 5 мм має вузький отвір у передній стінці (менше за фокус трубки). У такій камері розміщують на відстані  $A$  від передньої стінки фотопластинку, загорнуту у чорний папір і, поставивши апарат на відстані  $B$  від фокусу, опромінюють пластинку протягом 1 – 2 хвилин. Після проявлення на пластинці з'являється яскрава пляма – перевернуте зображення фокусу довжиною  $L$ . Поперечний розмір фокусу при цьому визначається за формулою:

$$X = L(A/B). \quad (1.2)$$

Крім розміру  $X$  важливо ще знати розподіл інтенсивності випромінювання у площині фокусу.

***Електричні характеристики рентгенівських трубок:***

- залежність анодного струму (струму в трубці  $I_T$ ) від струму розжарення  $I_p$  за незмінної анодної напруги (рис. 1.4 а). Струм у трубці

з'являється лише після досягнення струмом розжарення величини, необхідної для розігрівання катоду до температури  $2000 - 2100^{\circ}\text{C}$ .

- залежність анодного струму  $I_T$  від анодної напруги  $U_A$  за незмінного струму розжарення  $I_p$  (рис. 1.4 б). Починаючи з певної напруги  $U_A$ , всі електрони емісії потрапляють на анод – через трубку протікає струм насичення. Щоб збільшити силу струму трубки, необхідно збільшити струм розжарення. Рентгенівські трубки працюють в режимі насичення за напруги, яка у 3 – 4 рази перевищує мінімальну напругу, необхідну для встановлення струму насичення.

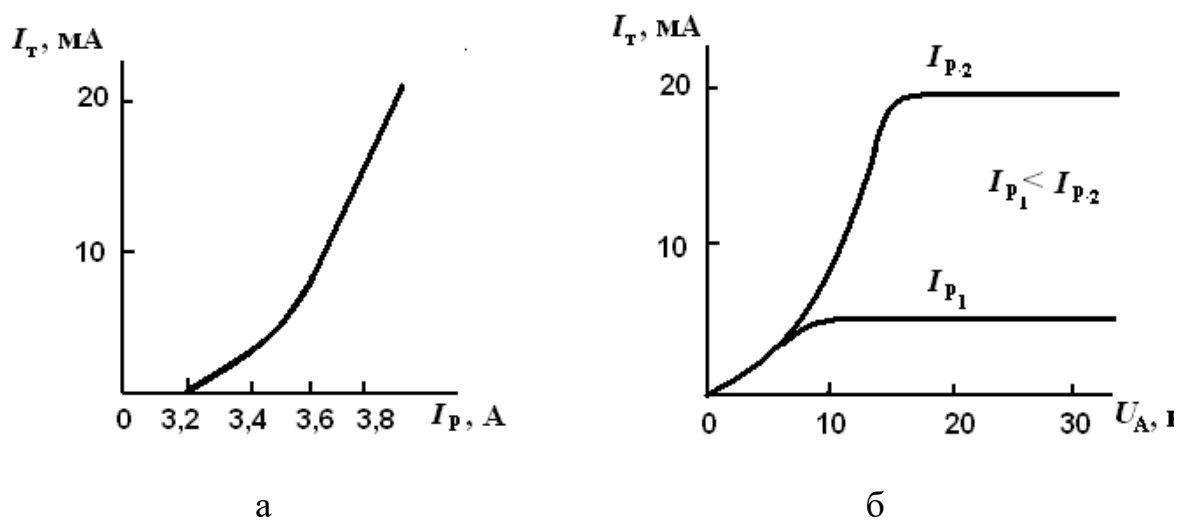


Рис. 1.4. Електричні характеристики рентгенівської трубки: залежність анодного струму  $I_T$  від струму розжарення  $I_p$  за незмінної анодної напруги (а); залежність анодного струму  $I_T$  від анодної напруги  $U_A$  за незмінного струму розжарення  $I_p$  (б) [1]

Знання характеристик рентгенівських трубок дозволяє раціонально обирати режим їх роботи – встановлювати струм розжарення виходячи з необхідного струму в трубці і оптимальної анодної напруги.

**Класифікація рентгенівських трубок** відбувається за конструктивними та робочими характеристиками (табл. 1.1).

Таблиця 1.1. Класифікація рентгенівських трубок

| Класифікація                                   |                                | Примітка  |
|--|--------------------------------|---|
| За способом отримання вільних електронів       | Електронні (з гарячим катодом) | вільні електрони виникають внаслідок термоелектронної емісії  |
|  | Іонні (з холодним катодом)     | бомбардування холодного катода позитивними іонами, що виникають у розрядженому газі за високої напруги                          |
| За способом створення та підтримування вакууму | Запаяні                        | високий вакуум, створений під час виготовлення, зберігається протягом всього періоду експлуатації завдяки герметичності корпусу |
|  | Розбірні                       | вакуум створюється і підтримується вакуумним насосом  |
| За розмірами фокусу                            | Гострофокусні                  | фокус від 0,5 до 0,01мм <sup>2</sup>  |
|  | З нормальним фокусом           | фокус від 4 до 7 мм <sup>2</sup>  |
| За призначенням                                | Структурний аналіз             | якісний та кількісний фазовий аналіз; рентгеноструктурні дослідження  |
|  | Спектральний аналіз            | визначення хімічного складу   |
|  | Аналіз на провічування         | рентгенівська дефектоскопія (контроль якості виробів)   |
|  | Медичні                        | терапевтичні; діагностичні  |

## 1.2. Рентгенівські апарати

Рентгенівські апарати для структурного аналізу розрізняються способами реєстрування дифракційної картини (фотографічний або іонізаційний).

Установки першого типу є тільки генераторами рентгенівського випромінювання, вони забезпечуються спеціальними рентгенівськими камерами різних конструкцій в залежності від мети дослідження. У будь-якій камері розташовують спеціальну рентгенівську плівку для фотографічного реєстрування рентгенівських променів.

Установки першого типу – дифрактометри, – використовуються як для генерування рентгенівських променів, так і для вимірювання їх інтенсивності. Для цього встановлені спеціальні лічильники та відповідна складна електронна апаратура.

Рентгенівський апарат забезпечує живлення рентгенівської трубки електричною енергією з високою напругою (до десятків кВ) і малою силою струму (до кількох десятків мА). Основні елементи високовольтного джерела живлення рентгенівського апарату: високовольтний трансформатор (перетворює струм від мережі в струм високої напруги); напівпровідникові випрямлячі (перетворюють змінний струм в постійний); трансформатор знижуючий (живить нитку розжарення катоду трубки, знижуючи напругу до 3 – 8 В); прилади для регулювання високої напруги, що подається на трубку та напруги розжарення; стабілізатори напруги і струму; пульт керування; система блокування та сигналізації; вимірювальні прилади (вольтметр та міліамперметр); деякі допоміжні прилади.

### 1.2.1. Рентгенівські дифрактометри

*Рентгенівський дифрактометр* – установка, на якій реєстрація відбитого рентгенівського випромінювання здійснюється за допомогою лічильника (детектора рентгенівських квантів).

Дифрактометри поділяють на типи:

- загального призначення
- спеціалізовані

Дифрактометри складаються із:

- апаратури для генерації рентгенівських променів;
- гоніометра – пристрою для обертання зразка і лічильника із заданою швидкістю та вимірювання кутів відбиття;
- апаратури реєстрації інтенсивності відбитих променів із записом результатів у пам'ять комп'ютера.

**Формування рентгенівського пучка.** Живлення рентгенівської трубки здійснюється від високовольтного джерела, яке одночасно є операторним столом дифрактометра. На ньому, на масивній платформі розташований механізм юстування, гоніометр та радіаційний захист. Поруч з вихідним вікном рентгенівської трубки розташована автоматична заслінка, яка перекриває пучок рентгенівського випромінювання. Рентгенівський пучок проходить крізь систему щілин Соллера та щілин, які формують робочий пучок у горизонтальному та вертикальному напрямках і потрапляє на досліджуваний зразок. Дифраговане випромінювання через другу систему щілин Соллера та аналітичну щілину потрапляє на детектор.

**Фокусування дифрактометра** здійснюється за схемою Брегга – Brentano [1], яка полягає у тому, що поверхня плоского зразка 1, фокус рентгенівської трубки 2 та щілина детектора 3 повинні знаходитися на

одному фокусувальному колі 5 радіусом  $r$  (рис. 1.5). Відстані від фокусу трубки до поверхні зразка та від поверхні зразка до щілини детектора повинні бути однаковими.

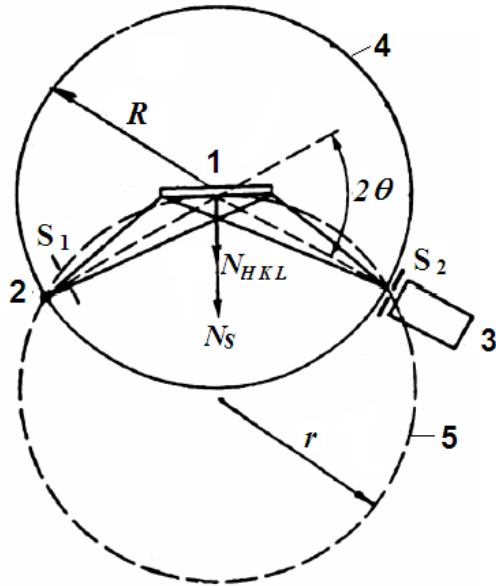


Рис. 1.5. Схема фокусування за Бреггом – Брентано [1]: 1 – зразок; 2 – фокус рентгенівської трубки; 3 – лічильник; 4 – коло гоніометра; 5 – фокусувальне коло;  $S_1$  – система щілин Соллера;  $S_2$  – щілина детектора;  $R_r$  – радіус гоніометричного кола;  $r$  – радіус фокусувального кола;  $N_{HKL}$  – нормаль до площин відбиття;  $N_s$  – нормаль до поверхні зразка

З обертанням зразка радіус фокусувального кола змінюється, а точка фокусування зміщується по колу постійного радіуса – колу гоніометра 4 (рентгенівська трубка нерухома). Обертання зразка 1 на кут  $\theta$  приводить до необхідності обертання детектора 3 по колу гоніометра 4 на кут  $2\theta$ .

Для точного фокусування зразок необхідно зігнути за радіусом  $r$  фокусувального кола, який залежить від кута  $\theta$ :  $r = R/2\sin\theta$ . Оскільки це неможливо, то використовують плоский зразок, поверхня якого залишається дотичною до фокусувального кола 5.

Для збереження умов фокусування під час обертання зразка 1 з кутовою швидкістю  $\omega$  лічильник 3 повинен обертатися з кутовою швидкістю  $2\omega$ .

Відхилення від ідеального фокусування буде тим більше, чим більшою буде горизонтальна (у площині фокусувального кола) розбіжність первинного пучка. Горизонтальна розбіжність регулюється шляхом зміни ширини щілини  $S_1$ . Вертикальна розбіжність (в площині перпендикулярній

до фокусувального кола) обмежується щілинами Соллера – набором тонких металевих пластинок, розташованих на малій відстані паралельно одна одній. Застосування щілин Соллера дозволяє використовувати лінійну проекцію фокуса рентгенівської трубки для підвищення світлосили метода без збільшення вертикальної розбіжності рентгенівського пучка (рис. 1.6). Відмінність фокусу рентгенівської трубки від точкового, відхилення плоского зразка від фокусувального кола і проникнення рентгенівського випромінювання у зразок викликають аберації: асиметричне розмивання та зсув дифракційної лінії.

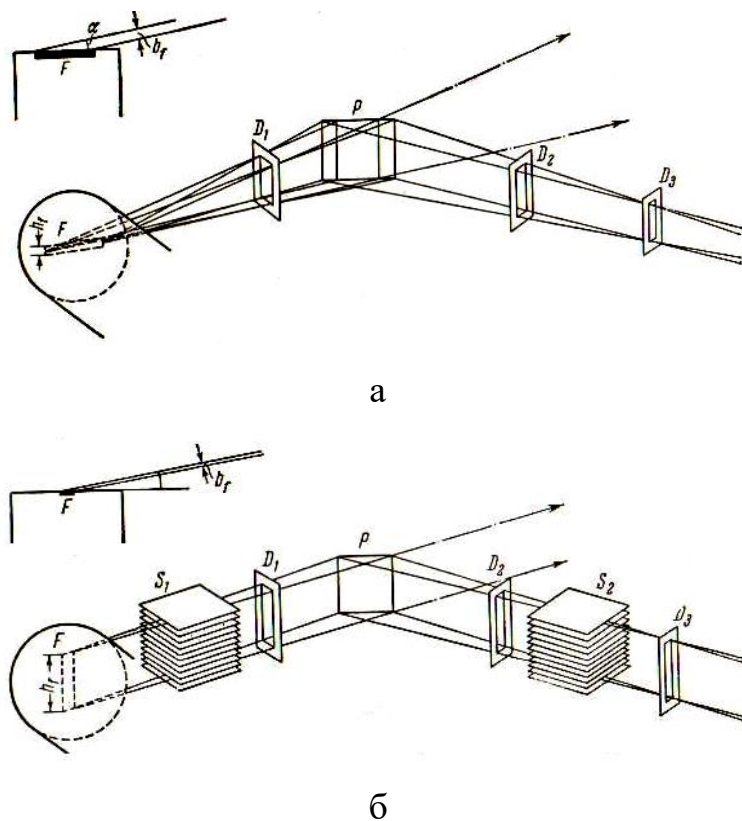


Рис. 1.6. Фокусування за Бреггом – Брентано з точковою проекцією фокусу (а); з лінійною проекцією фокусу (б) [3]

**Регстрування рентгенівського випромінювання.** Аналітичним сигналом в рентгенівських дифрактометрах є інтенсивність характеристичного рентгенівського випромінювання виміряна у відносних



одиницях. Енергія квантів рентгенівського випромінювання за допомогою лічильників перетворюється на електричні імпульси. Принцип дії всіх типів лічильників базується на здатності рентгенівського випромінювання іонізувати речовину.

В сучасних рентгенівських дифрактометрах використовуються іонізаційні, напівпровідникові та сцинтиляційні лічильники.

*Газорозрядні пропорційні лічильники* конструктивно являють собою газорозрядний двоелектродний прилад (рис. 1.7) [2], в якому катодом є металевий корпус, а анодом – тонка вольфрамова нитка. В якості наповнювача частіше за все використовують аргон, криптон, а також ксенон. Для жорсткого випромінювання краще використовувати ксенон, оскільки він має більший коефіцієнт поглинання, а отже, й ефективність реєстрації.

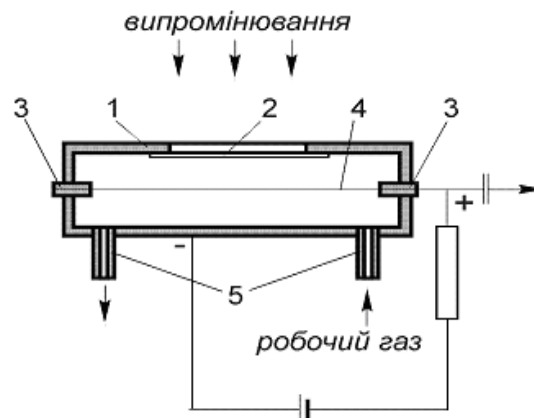


Рис. 1.7. Схема проточного газорозрядного пропорційного лічильника:  
1 – металевий корпус (катод); 2 – вікно; 3 – ізолятори; 4 – вольфрамова нитка (анод);  
5 – газопроточна система

Фотон рентгенівського випромінювання при взаємодії з електронною оболонкою атома вибиває один із зовнішніх електронів, у результаті чого утворюється іонна пара  $Ar \rightarrow Ar^+ + e^-$ . Кількість таких пар пропорційна енергії  $E$  кванта рентгенівського випромінювання. Це призводить до того, що амплітуда імпульсу на виході лічильника пропорційна енергії квантів.

Під дією різниці потенціалів електрони рухаються до нитки, а позитивні іони – до корпусу.

Електрони на своєму шляху прискорюються електричним полем і багатократно іонізують атоми газу. Відношення кількості електронів, що виникли під дією рентгенівського випромінювання до кількості електронів, що досягли нитки, є коефіцієнтом газового підсилення, який дорівнює  $10^{-4}$ - $10^{-5}$ . Величина коефіцієнту газового підсилення експоненціально залежить від напруги на лічильнику, тому стабільність напруги повинна складати  $\pm 0,05\%$ . Ефективність лічильника залежить від чистоти газу. Домішки водяної пари неприпустимі, оскільки іони електронегативних газів малорухомі і легко рекомбінують.

*Сцинтиляційні лічильники* на даний час є одними з найбільш довершених приладів для вимірювання слабких інтенсивностей рентгенівського випромінювання. Конструкційно сцинтиляційний лічильник складається з прозорого кристала (сцинтилятора) та фотоелектричного підсилювача. В якості сцинтиляторів застосовують кристали NaI або KI, активовані невеликою кількістю талію Tl.

Схема сцинтиляційного лічильника наведена на рис. 1.8. [2]. Квант рентгенівського випромінювання потрапляючи у кристал-сцинтилятор, вириває з атомів швидкий фотоелектрон, який, рухаючись у кристалі, іонізує на своєму шляху атоми. Збуджені атоми випускають кванти видимого світла або ультрафіолетового випромінювання. Спалах світла викликає на катоді фотопідсилювача виникнення фотоелектронів, кількість яких потім збільшується за допомогою послідовно розташованих електродів і викликає на виході імпульс струму, що реєструється електронною системою.

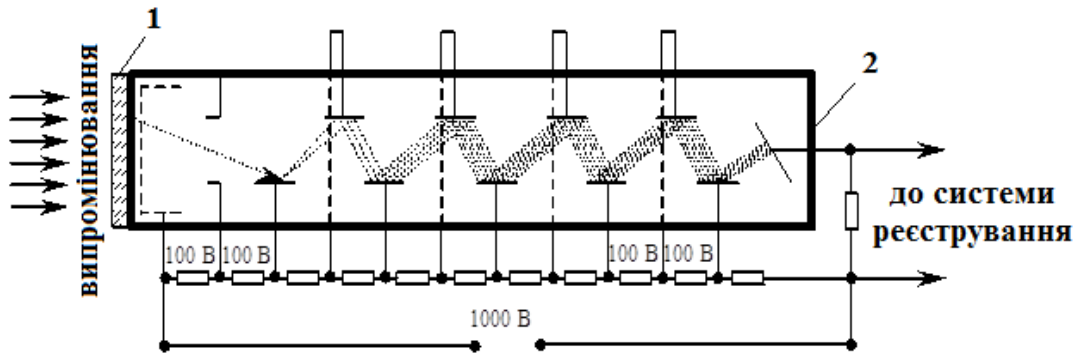


Рис. 1.8. Схема сцинтиляційного лічильника:  
1 – кристал-сцинтилятор; 2 – фотоелектронний підсилювач

Особливістю сцинтиляційних лічильників є пропорційна залежність між іонізаційною здатністю кванту (а отже й його енергією) та амплітудою імпульсу напруги на виході фотопідсилювача. Наявність такої залежності дозволяє за допомогою амплітудних аналізаторів виділяти імпульси, що відповідають квантам певної енергії, тобто вимірювати інтенсивність рентгенівського випромінювання, яка відповідає певній довжині хвилі. Такі лічильники мають низку переваг: майже необмежений строк служби та високу ефективність при реєстрації жорсткого випромінювання.

**Режими роботи рентгенівського дифрактометру:** неперервного запису та дискретного («крокового») руху.

В режимі *неперервного запису* відбувається неперервне обертання зразка та лічильника, що може приводити до викривлення форми дифракційних ліній, а також зсуву їх максимумів відносно істинного положення. Викривлення та зсув тим більші, чим більше швидкість руху лічильника  $\omega$  і чим більше стала часу  $\tau$ . Для запобігання цьому необхідно використовувати мінімальну швидкість руху та найменшу сталу часу.

В режимі *дискретного руху* зразок повертають на певний кут (наприклад,  $0,02^\circ$ ;  $0,05^\circ$ ;  $0,1^\circ$  і т.д.), а детектор повертається на подвоєні кути. Реєстрація інтенсивності дифрагованого пучка здійснюється при

нерухомому зразку та лічильнику протягом заданого часу. Далі лічильник та зразок знову зміщують на заданий кут (“крок”) і виміри повторюються в цьому положенні. Таким чином, профіль лінії отримують по точках. Цей режим є точнішим (за умови великої експозиції), але досить тривалим.

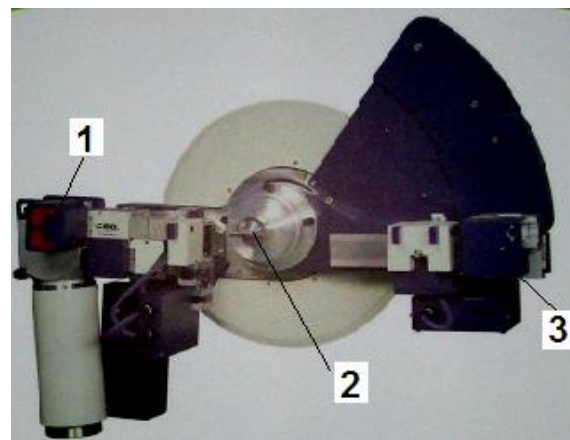
В дискретному режимі інтенсивність вимірюють двома способами:

- $T_0$ -метод – фіксується кількість імпульсів протягом певного часу  $T_0$ ;
- $N_0$ -метод – визначають час  $\tau$ , необхідний для накопичення заданої кількості імпульсів.

**Сучасний дифрактометр «Ultima IV»** – розробка компанії Rigaku (рис. 1.9 а). На сьогоднішній день це дифрактометр з реалізованою функцією повністю автоматичного юстування гоніометра [4, 5]. В гоніометричній системі зразок 2 розташований горизонтально, а навколо нього рухаються рентгенівська трубка 1 та лічильник 3 (рис. 1.9 б).



а



б

Рис. 1.9. Загальний вигляд дифрактометру «Ultima IV» фірми «RIGAKU» (а) та схема гоніометра (б): 1 – рентгенівська трубка; 2 – зразок; 3 – детектор

В дифрактометрі Ultima IV реалізовані всі можливі на сьогоднішній день опції та приставки для вирішення широкого спектру задач. Вимірювання здійснюються за допомогою класичної схеми Бреґга-Брентано (рис. 1.10 а), а також з використанням сучасної технології

паралельно-пучкової геометрії (рис. 1.10 б), що передбачає формування вузького пучка для дослідження локальних ділянок зразка (перемикання режимів автоматичне).

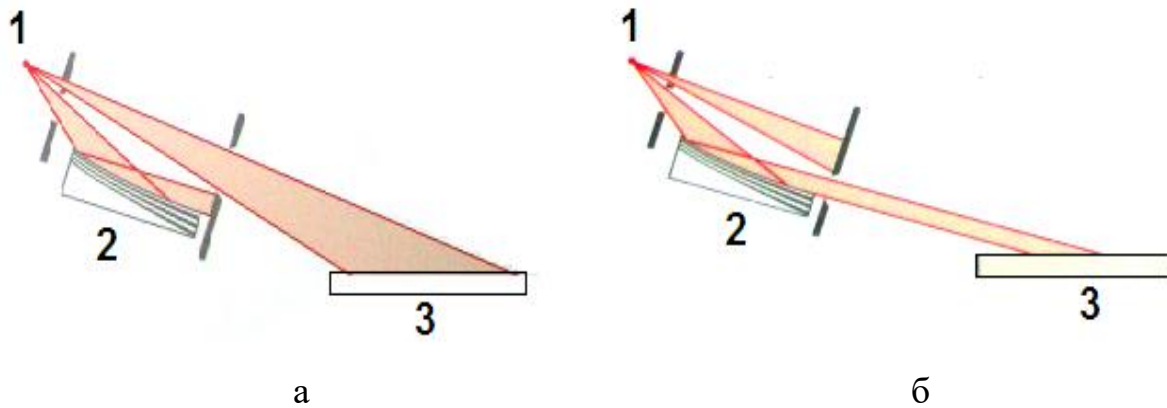


Рис. 1.10. Фокусувальна геометрія за Бреггом-Брентано (а) та геометрія паралельного пучка рентгенівського випромінювання (б): 1 – джерело випромінювання; 2 – багатошарове дзеркало; 3 – зразок

В приладі передбачене асиметричне фокусування, яке дозволяє аналізувати тонкі металеві плівки на монокристалічних підкладках.

Робота на дифрактометрі здійснюється за допомогою комп'ютера з використанням відповідного програмного забезпечення. Прилад оснащений великим пакетом програм, а також базою даних з міжнародної картотеки для різних кристалічних матеріалів.

*Область застосування:* фазовий аналіз проб; кількісний аналіз; визначення розмірів частинок та пор; дифракція в площині зразка.

Опції та приставки: модуль формування паралельного пучка. Паралельний рентгенівський пучок формується багатошаровим параболічним дзеркалом (запатентована технологія СВО – crossbeamoptics). Модуль формування такого пучка завжди встановлений, від'юстований та готовий до роботи – вибір паралельної або фокусувальної геометрії аналізу здійснюється одним рухом перемикача [4].

### *Характеристики:*

- вибір матеріала (Cu) й типу рентгенівської трубки;
- база даних ICDD;
- збільшення радіуса гоніометра з 185 до 285 мм. (збільшує роздільну здатність дифрактометра);
- щілини змінної ширини (дозволяють зберегти незмінною опромінювану поверхню зразка);
- германієвий подвійний монохроматор (220) для первинного пучка;
- модуль малокутового розсіювання рентгенівських променів SAXS;
- установка рентгенівських плівок для аналізу тонких плівок;
- багатофункціональна приставка для аналізу тонких плівок;
- модуль для аналізу в площині зразка;
- графітовий монохроматор для трубки з мідним анодом для оптики паралельного пучка та фокусувальної конфігурації;
- багатофункціональна приставка для аналізу текстур та залишкової напруги з поворотними столиками;
- модуль для мікроаналіза, поворотний столик, програма управління;
- високошвидкісний двомірний детектор;
- диференційний скануючий калориметр;
- середньотемпературна приставка (-180 – 300°C) та низькотемпературні приставки (4К, 12К);
- автоматична зміна зразків;
- тримачі зразків різного розміру виготовлені з різних матеріалів;
- теплообмінники замкнутого циклу для охолодження трубки;
- обладнання для пробопідготовки;

- програмне забезпечення: якісний та кількісний аналіз, база даних дифрактограм ICDD PDF-2 або PDF-4, аналіз кристалічності, аналіз залишкового аустеніту, аналіз залишкових напруг;
- побудова прямих та полюсних фігур;
- функція розподілення орієнтувань.

### **1.2.2. Рентгенівські апарати з фотографічним реєструванням**

*Рентгенівські напівхвильові апарати* – універсальні настільні рентгенівський прилади для структурного аналізу. Особливості таких приладів – малі габаритні розміри, простота і надійність, відсутність випрямляча в колі високої напруги.

Оскільки електронна рентгенівська трубка пропускає струм тільки в одному напрямку, її можна живити безпосередньо від трансформатора високої напруги, не використовуючи випрямлювачів.

На рис. 1.11 а показана принципова схема напівхвильового апарата . Високовольтний трансформатор та трансформатор розжарення розташовані в одному баку. Рентгенівська трубка типу БСВ-2 знаходиться в захисному заземленому кожусі на верхній кришці баку. Керування апаратом зосереджено на невеликому пульті, де розміщені ручки ступінчастого перемикачання напруги на первинній обмотці високовольтного трансформатора, плавного регулювання струму рентгенівської трубки, кнопки вмикання, вимірювальні прилади, сигнальні лампи, електричний годинник експозиції.

Під високою напругою знаходиться катод рентгенівської трубки 1 і вторинна обмотка трансформатора розжарення 2. Змінюючи кількість витків в первинній обмотці коректора високої напруги або змінюючи напругу в первинній обмотці високовольтного трансформатора 5, можна

змінювати значення високої напруги.

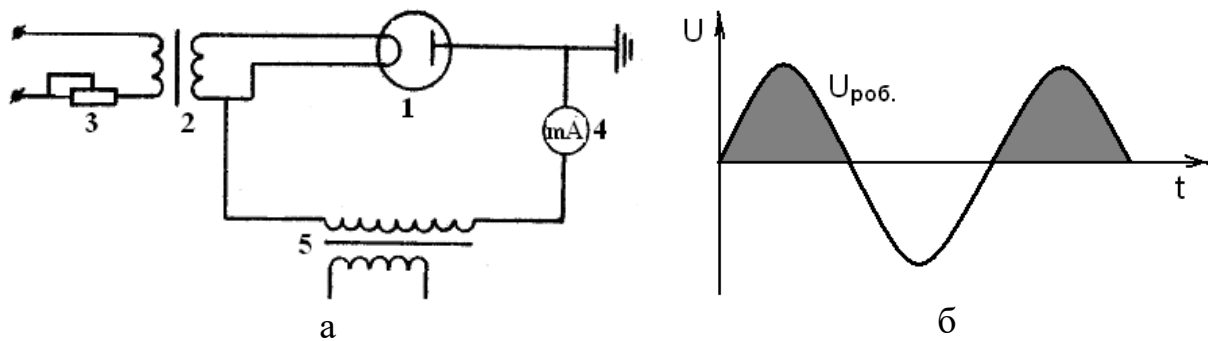


Рис. 1.11. Принципова схема напівхвильового апарату (а): 1 – рентгенівська трубка; 2 – трансформатор розжарення катоду; 3 – регулювання струму розжарення; 4 – міліамперметр (вимірювання анодного струму); 5 – високовольтний трансформатор; залежність робочої напруги від часу (б)

Для регулювання сили анодного струму, який проходить через рентгенівську трубку, змінюють значення струму розжарення катоду за допомогою реостата 3. Сила струму, який проходить через трубку, вимірюється міліамперметром 4.

Граничні режими роботи: висока напруга до 55 кВ, максимальна сила струму трубки – 30мА. Оскільки анод рентгенівської трубки охолоджується водопровідною водою, його необхідно заземлити.

На рис. 1.11 б наведений графік залежності робочої напруги від часу роботи рентгенівського напівхвильового апарату.

**Рентгенівський апарат із множенням напруги.** В апаратах для рентгеноструктурного аналізу УРС-2.0 застосовується високовольтна схема подвоєння з постійною напругою (рис. 1.12 а) [2], яка надає постійну напругу, що дорівнює подвійній напрузі високовольтного трансформатора.

Схема містить два конденсатори великої ємності (0,03 – 0,10 мкФ) і сконструйована так, що протягом одного напівперіоду заряджається один з конденсаторів, під час другого – другий, кожен раз до значень, що відповідають максимальній напрузі високовольтного трансформатора.



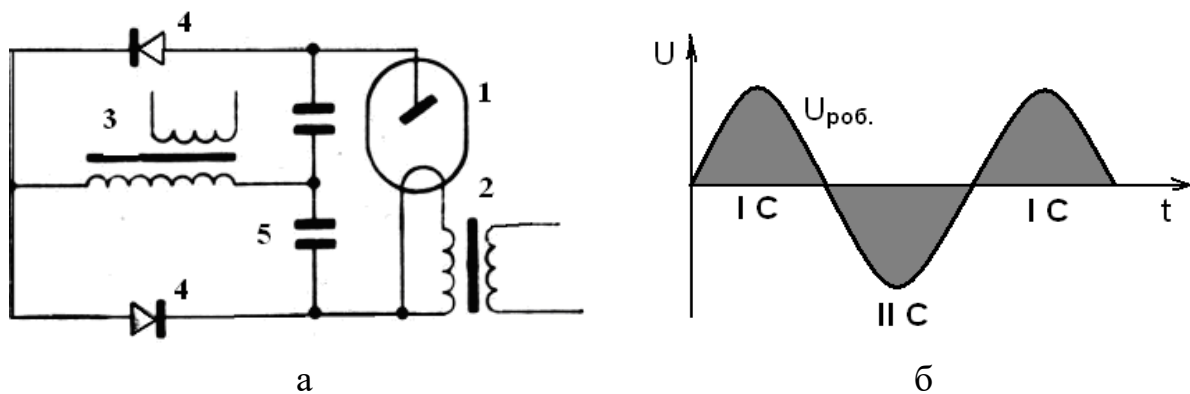


Рис. 1.12. Схема рентгенівського апарату із множенням напруги (а):  
 1 – рентгенівська трубка; 2 – трансформатор розжарення; 3 – високовольтний трансформатор; 4 – діоди; 5 – конденсатори; залежність робочої напруги від часу (б)

Оскільки обидва конденсатора увімкнені послідовно, то між їх зовнішніми обкладинками, до яких приєднана рентгенівська трубка, створюється подвійна напруга. Розрядження конденсаторів через обмотку трансформаторів не відбувається, оскільки цьому перешкоджають діоди. За відсутності струму через рентгенівську трубку схема дає напругу, яка дорівнює подвійній максимальній напрузі трансформатору. Якщо конденсатори розряджаються через трубку, то напруга знижується і стає трохи пульсуючою з подвійною напругою у порівнянні з первинним перемінним струмом. За малого струму рентгенівська трубка знаходиться практично під постійною напругою.

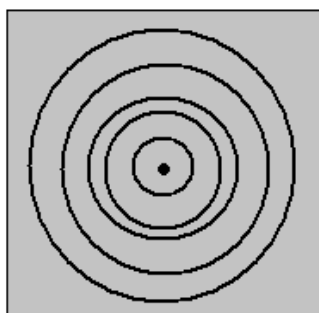
Апарат має електричне блокування, яке забезпечує відключення високої напруги за відсутності подачі води; відключення високовольтного кабелю; відкриття захисних кожухів апарата; зняття кришки кожуха рентгенівської трубки.

На рис. 1.12 б наведений графік залежності робочої напруги від часу роботи рентгенівського апарату із множенням напруги.

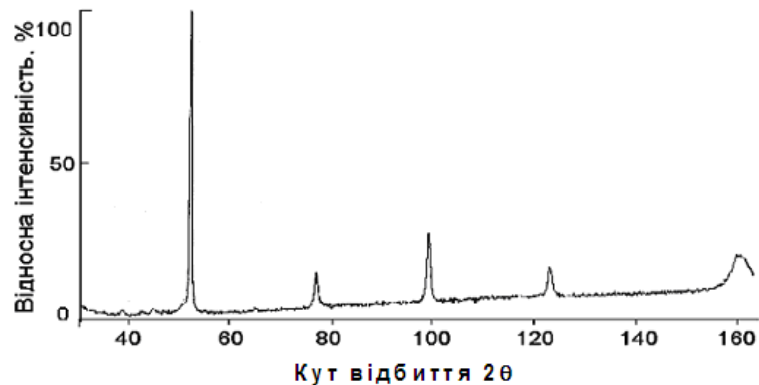
### 1.3. Порівняльна характеристика методів реєстрування дифракційної картини

Для розв'язання задач рентгеноструктурного аналізу користуються даними дифракційної картини. При використанні дифрактометра поява дифракційних максимумів зумовлена тим, що у відбиваючому положенні знаходяться кристали, кристалографічні площини яких паралельні до поверхні зразка.

В залежності від способу реєстрування дифракційна картина має різний вигляд: набір дифракційних кіл при основі конусів дифракції (фотометод) (рис. 1.13 а) або дифрактограма – графік, побудований в координатах «Інтенсивність» – «Кут відбиття  $2\theta$ », отриманий в результаті перетворення сигналу, що надійшов з лічильника (дифрактометричний метод) (рис. 1.13 б).



а



б

Рис 1.13. Реєстрування дифракційної картини з використанням рентгенівського апарату з фотореєстрацією (а) та дифрактометру (б)

В практиці рентгеноструктурного аналізу більшого поширення набув дифрактометричний метод завдяки можливості автоматичної комп'ютерної обробки та аналізу отриманої інформації. Хоча обидва методи реєстрації мають свої переваги та недоліки (табл. 1.2).

Таблиця 1.2. Порівняльна характеристика рентгенівських апаратів

| Метод    | Фотографічний  | Дифрактометричний   |
|----------|--|---|
| Переваги | <ul style="list-style-type: none"> <li>• можливість зафіксувати просторове розповсюдження відбитих променів;</li> <li>• низька вартість обладнання</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• швидкість отримання даних;</li> <li>• автоматизація та швидкість обробки і розрахунків даних;</li> <li>• можливість простого та точнішого визначення інтегральної інтенсивності рентгенівських ліній та положення кутів дифракції</li> </ul> |
| Недоліки | <ul style="list-style-type: none"> <li>• тривала обробка отриманої інформації (фотопроявлення);</li> <li>• необхідність застосування додаткових пристроїв для розшифровки рентгенограми;</li> <li>• недостатня точність при визначення інтегральної інтенсивності рентгенівських ліній та положення кутів дифракції</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• складність реєстрування просторового розповсюдження відбитих променів;</li> <li>• велика вартість обладнання</li> </ul>  |

### Контрольні запитання

1. Якими є будова та принцип дії рентгенівської трубки?
2. Які електричні характеристики та режими роботи рентгенівської трубки?
3. Проаналізувати хід кривої графіку залежності анодного струму  $I_T$  від струму розжарення  $I_p$  за постійної анодної напруги.
4. Проаналізувати хід кривих графіків залежності анодного струму  $I_T$  від анодної напруги  $U_A$  за незмінного струму розжарення  $I_p$ .
5. За якими ознаками можна провести класифікацію рентгенівських трубок?
6. Маркування рентгенівських трубок.
7. Що називають фокусом рентгенівської трубки?
8. З якою метою анод рентгенівської трубки виготовляють

- комбінованим та чому він повинен охолоджуватися під час роботи?
9. З якого матеріалу виготовлені віконця для випускання рентгенівських променів? Чому?
  10. Як проводять визначення розміру і форми фокуса рентгенівської трубки?
  11. Чим визначається гранична потужність рентгенівської трубки?
  12. Класифікація рентгенівських апаратів.
  13. В чому полягає схема фокусування за Бреггом-Брентано?
  14. Які особливості виникнення дифракційного максимуму на рентгенограмі?
  15. Порівняння режимів роботи (неперервного запису та дискретного руху) рентгенівського дифрактометра.
  16. Рентгенівські апарати з фотореєструванням рентгенівських променів.
  17. Принципова схема й принцип роботи напівхвильового рентгенівського апарата.
  18. Принципова схема й принцип роботи рентгенівського апарата з множенням напруги.
  19. Які переваги та недоліки рентгенівських апаратів з фотографічною реєстрацією відбитих променів та рентгенівських дифрактометрів?

## 2. ФІЗИКА РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ

### 2.1. Природа та властивості рентгенівських променів

Для генерації рентгенівського випромінювання потрібно забезпечити такі умови: отримати вільні електрони (у вакуумі); прискорити вільні електрони; загальмувати електрони в матеріальній перепоні або за допомогою магнітного поля.

Рентгенівські промені, а також  $\gamma$ -промені мають електромагнітну природу, подібну до світлових променів та радіохвиль. Довжина хвилі рентгенівського випромінювання  $\lambda$  має досить широкий інтервал від  $10^{-5}$  нм до 10 нм ( $10^{-4}\text{\AA} - 10^2\text{\AA}$ ) та займає спектральну область між ультрафіолетовим та  $\gamma$ -випромінюванням.

Умовно рентгенівські промені поділяють на «м'які», з відносно великою довжиною хвилі, та «жорсткі», з відносно малою довжиною хвилі. Той факт, що довжина хвилі рентгенівських променів близька до міжатомних відстаней речовин, призводить до особливих властивостей цих променів.

#### *Властивості рентгенівських променів:*

- здатність проникати крізь непрозорі речовини (чим менша довжина хвилі, тим проникна здатність більша);
- невидимість;
- здійснення фотографічної дії на фотоемульсію;
- іонізація газів;
- можливість викликати люмінесценцію;
- біологічна дія;
- не відчуваються людиною спід час опромінення;
- слабка реакція на магнітне поле;

- коефіцієнт заломлення рентгенівських променів менше одиниці і він має величину дуже близьку до 1 (при кутах падіння близьких до  $90^\circ$  спостерігається явище повного зовнішнього відбиття).

## 2.2. Формула Вульфа-Бреггів

Рентгенівські промені, які проникають крізь речовину, діють на електрони атомів. Внаслідок цього електрони починають коливатись з частотою, яка дорівнює частоті електромагнітних хвиль рентгенівських променів, що падають на речовину. Електрон, який коливається, випромінює в простір електромагнітні хвилі з частотою, яка співпадає з частотою первинних променів. Таким чином відбувається розсіювання рентгенівських променів.

Промені, розсіяні електронами різних атомів кристалу, є когерентними та інтерферують між собою. Інтерференційна картина залежить від будови кристалу, тобто від розташування атомів в певній речовині. При різному розташуванні однакових атомів буде різна інтерференційна картина. В цьому полягає сутність рентгеноструктурного аналізу. Вивчаючи інтерференційні картини, отримані від кристалів, можна вивчати структуру різних кристалічних матеріалів. Оскільки атоми розташовані в просторі в певному порядку і утворюють так звану просторову ґратку, то кристал для рентгенівських променів є тривимірною дифракційною ґраткою.

Просте та наочне пояснення явища дифракції рентгенівських променів при проходженні їх крізь кристал надали незалежно професор Ю.В. Вульф та фізики - батько та син Л. і Г. Брегги [1].

Формула Вульфа-Бреггів виводиться за наступних передумов. Вважається, що:

- рентгенівські промені дзеркально відбиваються від атомних площин (такі площини умовно можна провести через центри атомів кристалу);
- атоми нерухомі (не беруть участі у теплових коливаннях);
- заломлення в кристалі відсутнє.

Незважаючи на ці невірні передумови, формула Вульфа-Бреггів виконується з високою точністю.

Нехай кристал складається з сімейства паралельних площин, відстань між якими буде  $d$ . На нього падають паралельні монохроматичні (певної довжини хвилі  $\lambda$ ) рентгенівські промені під кутом  $\theta$  по відношенню до атомної площини кристалу. Промені паралельного пучка відбиваються від атомних площин під тим самим кутом  $\theta$  (рис. 2.1).

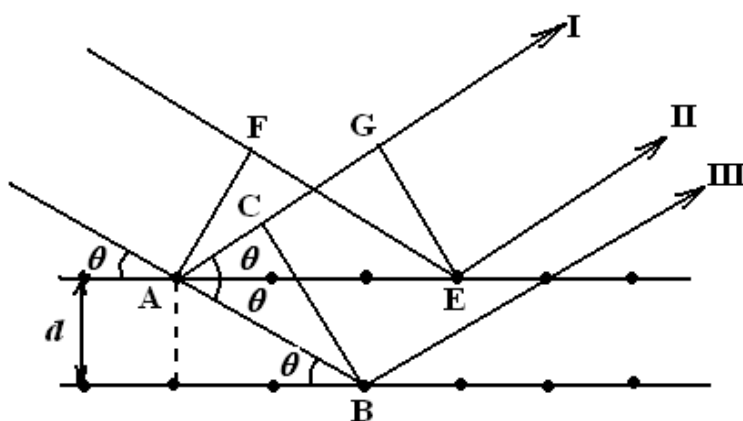


Рис. 2.1. До виведення формули Вульфа-Бреггів

Оптична різниця ходу променів  $D$ , відбитих від однієї площини (наприклад, I та II), дорівнює нулю, оскільки  $D = AG - FE = 0$ , тобто ці промені знаходяться в одній фазі.

Проникаючи в товщу кристалу, промені зустрічають паралельні атомні площини під кутом  $\theta$ . Відбиті під таким самим кутом паралельні промені інтерферують, т.б. посилюють або послаблюють одне одного в

залежності від різниці ходу  $D$  між ними. Визначимо за яких умов промені (I та III), відбиті від сусідніх атомних площин, дадуть максимальну інтенсивність. В цьому випадку їх можна зареєструвати. Умовою максимуму інтенсивності є наступне: оптична різниця ходу променів повинна дорівнювати цілому числу довжин хвиль рентгенівського випромінювання.

$$D = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots, \quad (2.1)$$

де  $n$  – порядок відбиття.

З рис. 2.1 видно, що оптична різниця ходу для променів (I та III), дорівнює різниці відрізків  $AB$  та  $AC$ , але

$$AB = \frac{d}{\sin \theta}$$

$$AC = AB \cdot \cos 2\theta,$$

тобто

$$AC = \frac{d}{\sin \theta} \cos 2\theta = \frac{d}{\sin \theta} (1 - 2 \sin^2 \theta);$$

З цього знайдемо різницю ходу променів:

$$D = AB - AC = \frac{d}{\sin \theta} - \frac{d}{\sin \theta} (1 - 2 \sin^2 \theta) = \frac{d}{\sin \theta} (2 \sin^2 \theta) = 2d \sin \theta = n\lambda$$

або

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.2)$$



Вираз (2.2) має назву рівняння Вульфа – Бреґґів, що виконується з великою точністю незважаючи на те, що виведена за наближених передумов.

Формула Вульфа – Бреґґів дозволяє:

- вимірюючи кут відбиття  $\theta$  та знаючи довжину хвилі випромінювання  $\lambda$ , визначити міжплощинну відстань  $d$  (рентгеноструктурний аналіз);
- вимірюючи кут відбиття  $\theta$  та знаючи міжплощинну відстань  $d$ , визначити довжину хвилі випромінювання  $\lambda$  (рентгеноспектральний аналіз).

### 2.3. Рентгенівські спектри

Якісно та кількісно будь-яке випромінювання характеризується довжиною хвилі  $\lambda$  (енергією випромінювання) та його інтенсивністю  $I$ . Від довжини хвилі залежить проникна здатність рентгенівського випромінювання. Умовно рентгенівські промені поділяють на «м'які» з відносно великою довжиною хвилі та «жорсткі» з відносно малою довжиною хвилі. Чим менше довжина хвилі, тим менше промені поглинаються речовиною і тим легше проходять крізь неї.

Оскільки практично майже будь-яке випромінювання неоднорідне, тобто складається з хвиль різної довжини, для дослідження необхідно розкласти промені в спектр. Для кількісної характеристики складу випромінювання спектри найчастіше зображують графічно в координатах: довжина хвилі  $\lambda$  (вісь абсцис) – густина інтенсивності  $I_\lambda$  (вісь ординат).

В рентгенівських трубках різниця потенціалів між катодом і анодом прискорює електрони, які бомбардують анод. Рентгенівське випромінювання, яке виникає у рентгенівській трубці при зіткненні прискорених електронів з анодом, являє собою два накладених спектри:

неперервний (суцільний, гальмівний, білий) та характеристичний (лінійчастий).

**Неперервний рентгенівський спектр.** Особливості неперервного спектру визначаються режимом роботи рентгенівської трубки та матеріалом аноду. На рис. 2.2 наведені криві розподілу густини інтенсивності спектру за довжинами хвиль при різних режимах роботи трубки. Характерним для усіх кривих є наявність короткохвильової межі  $\lambda_0$ . Всі криві мають максимум при деяких значеннях  $\lambda_m$ , після яких інтенсивність повільно спадає, не досягаючи осі абсцис. Інтенсивність випромінювання з певною довжиною хвилі збільшується зі зростанням напруги  $U$ , струму  $i$ , атомного номеру матеріалу аноду  $Z$ . Короткохвильова межа  $\lambda_0$  та  $\lambda_m$  зсуваються у бік коротших довжин хвиль лише при зростанні напруги.

Повна енергія неперервного спектру визначається площею, що охоплює крива розподілу інтенсивності по спектру.

За постійної сили струму енергія неперервного спектру визначається:

$$W = K_1 U^2, \quad (2.3)$$

де  $K_1$ -стала.

Повна енергія неперервного спектру пропорційна струму, а також атомному номеру матеріалу аноду при  $U=\text{const}$ , відповідно:

$$W = K_2 i, \quad (2.4)$$

$$W = K_3 Z, \quad (2.5)$$

де  $K_2$  та  $K_3$  – сталі.

Тоді повна потужність випромінювання неперервного спектру:

$$W = KiU^2Z = 10^{-9}iU^2Z \quad (2.6)$$

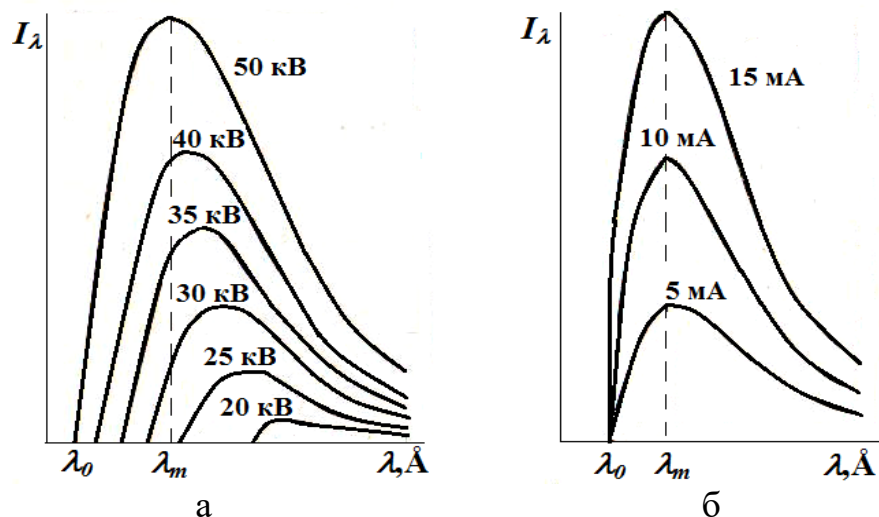


Рис. 2.2. Розподіл густини інтенсивності в спектрі випромінювання рентгенівської трубки: при різних напругах (а), при різній силі струму (б)

Коефіцієнт корисної дії збудження неперервного спектру – це відношення повної потужності випромінювання спектру до потужності електричного струму, підведеного до рентгенівської трубки ( $iU$ ):

$$\text{ККД} = K \frac{iU^2 Z}{iU} = KUZ \quad (2.7)$$

Теорія неперервного спектру частково базується на уявленнях класичної електродинаміки, частково – на квантових уявленнях, які не виключають, а взаємно доповнюють одне одного.

За класичною теорією неперервний спектр може виникати при гальмуванні окремого електрону. Збільшення кількості електронів не змінює закону розподілу інтенсивності неперервного спектру, а лише збільшує інтенсивність усіх компонент неперервного спектру.

З точки зору квантової теорії неперервний спектр складається з випромінювання багатьох електронів, що гальмуються, кожен з яких випромінює в процесі гальмування декілька квантів. Цей спектр буде

обмежений мінімальною довжиною хвилі  $\lambda_0$  (короткохвильовою межею), наявність якої можна пояснити наступним чином.

Електрон, прискорений напругою  $U$ , має кінетичну енергію:

$$E_{\text{кін.}} = \frac{mv^2}{2} = eU, \quad (2.8)$$

де  $m$  – маса електрона;  $v$  – швидкість електрона;  $e$  – заряд електрона Кл,  $U$  – напруга, В.

При зіткненні прискореного різницею потенціалів електрону з атомом матеріалу анода його кінетична енергія може перетворитися на енергію одного або (послідовно) кількох квантів:

$$E_{\text{кін.}} = \frac{mv^2}{2} = eU = hv + p, \quad (2.9)$$

де  $p$  – енергія, яку має електрон після першого зіткнення,  $\nu$  – частота.

Величина  $p$  може змінюватися від 0 до  $eU$ . Якщо  $p = 0$  (відразу вся кінетична енергія електрона перетворюється на один квант), то утворюється фотон з максимальною енергією (виникає рентгенівське випромінювання з найменшою довжиною хвилі). Виходячи з цього можна розрахувати максимальну частоту неперервного спектру рентгенівського випромінювання  $\nu_0$ :  $h\nu_0 = eU$ . Оскільки частота  $\nu_0$  і довжина хвилі випромінювання  $\lambda_0$  пов'язані співвідношенням  $\nu_0 = c/\lambda_0$ , то можна визначити короткохвильову межу неперервного спектру (мінімальну довжину хвилі рентгенівського випромінювання, яке відповідає максимальній частоті):

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eU}, \quad (2.10)$$

де  $h$  – стала Планка ( $h = 6,6260755 \cdot 10^{-34}$  Дж·с);  $c$  – швидкість світла у вакуумі ( $c = 299792458$  м/с);  $e$  – заряд електрона ( $e = 1,60217733 \cdot 10^{-19}$  Кл);  $U$  – напруга, В.

Підставляючи усі значення у формулу (2.10) отримаємо:

$$\lambda_0 = \frac{6,6260755 \cdot 10^{-34} \cdot 299792458}{1,60217733 \cdot 10^{-19} U} = \frac{1,2398 \cdot 10^{-6}}{U} \text{ (м)}$$

Виразивши  $\lambda_0$  в ангстремах, а напругу  $U$  у кіловольтах, для короткохвильової границі суцільного спектру одержуємо [1]:

$$\lambda_0 = \frac{12,398}{U} \text{ (Å)}. \quad (2.11)$$

Якщо ж  $p \neq 0$  (при зіткненні електрон втрачає не всю енергію одразу), то виникають фотони з меншими енергіями, і, відповідно, виникає електромагнітне випромінювання з більшою довжиною хвилі. При безперервному бомбардуванні анода електронами сукупність фотонів різної енергії сприймається як неперервний потік променів з різними довжинами хвиль.

**Характеристичний рентгенівський спектр.** Якщо напруга на рентгенівській трубці стає вищою за деяку величину  $U_0$ , яка залежить від матеріалу анода, то, окрім суцільного спектру, на його фоні виникають окремі вузькі лінії. Довжини хвиль, що відповідають цим лініям, не

залежать від режиму роботи трубки і характерні для атомів речовини, з якої виготовлений анод. Тому ці лінії мають назву характеристичні, а спектр – характеристичний. На рис. 2.3 наведений характеристичний спектр молібдену на фоні суцільного спектру.

Виникнення характеристичного спектру легко пояснюється на основі квантовомеханічних уявлень про рівні енергії атома.

Прискорені високою напругою електрони 1 при взаємодії з електронами атома (рис. 2.4) можуть «вибивати» той або інший внутрішній електрон 2 на один з вільних верхніх рівнів або взагалі за межі атома. Атом при цьому переходить у збуджений або іонізований стан з тривалістю існування у такому стані  $\sim 10^{-7}$  с. Збудження ліквідується шляхом самодовільного переходу на вільне місце одного з електронів зовнішніх оболонок. При цьому надлишок енергії виділяється у вигляді кванта рентгенівського випромінювання, енергія якого дорівнює різниці енергій зовнішньої (з якої переходить електрон) та вакантної (на яку переходить електрон) оболонок:

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} = E_1 - E_0, \quad (2.12)$$

де  $E_1, E_0$  – енергії зовнішньої та вакантної оболонок відповідно.

При вибиванні електрона, наприклад, з K-рівня на вільне місце можуть переходити електрони з L-рівня (виникає  $K_\alpha$ -випромінювання) або з M-рівня (виникає  $K_\beta$ -випромінювання). При цьому виникає найбільш короткохвильова K-серія рентгенівського спектру. Якщо вакансія виникає на L-рівні, то з'являється L-серія і т.д. Для того, щоб прискорений різницею потенціалів електрон міг вибити електрон певного рівня,

необхідно щоб його кінетична енергія була такою ж як енергія зв'язку даного електрона з ядром, або більшою за неї.

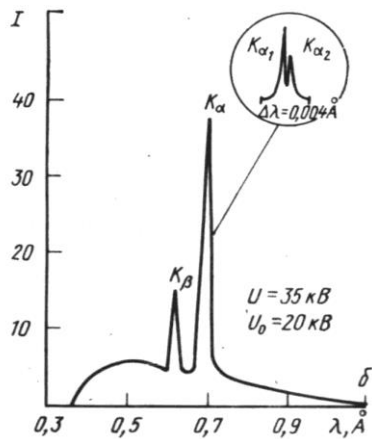


Рис. 2.3. Характеристичний спектр на фоні суцільного (Мо-анод)

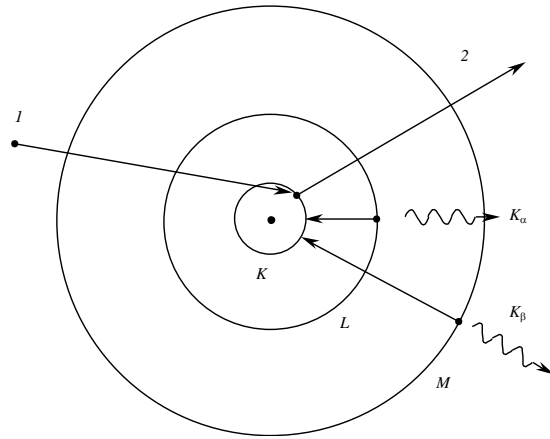


Рис. 2.4. Схема виникнення характерних рентгенівських спектрів

Відносна інтенсивність ліній спектра визначається імовірністю переходу електронів між рівнями. К-серія, яка використовується найчастіше, складається з чотирьох ліній:  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ . Довжини хвиль цих ліній розташовуються у такій послідовності:

$$\lambda_{\alpha_2} > \lambda_{\alpha_1} > \lambda_{\beta_1} > \lambda_{\beta_2}.$$

Відношення інтенсивностей цих ліній для всіх елементів приблизно однакове і складає:

$$I_{\alpha_1} : I_{\alpha_2} : I_{\beta_1} : I_{\beta_2} = 100 : 50 : 20 : 4.$$

Абсолютна інтенсивність спектральних ліній залежить від сили струму і напруги трубки. За даними експериментальних досліджень, для випромінювання К-серії інтенсивність визначається рівнянням:

$$I = ki(U - U_0)^n, \quad (2.13)$$

де  $U_0$  – потенціал збудження К-серії, кВ;  $n$  – показник степеню ( $n = 1,5$  для К-серії;  $n = 2,0$  для L-серії).

Оскільки при підвищенні напруги на рентгенівській трубці одночасно зі збільшенням інтенсивності характеристичного спектру збільшується інтенсивність неперервного спектру, в рентгеноструктурному аналізі з метою запобігання появі сильного фону на рентгенограмах використовують робочу напругу на рентгенівській трубці, яка не перевищує значення  $3,5-4,0 U_0$ .

Зі збільшенням атомного номеру елемента спектри характеристичного випромінювання зміщуються в бік коротких довжин хвиль. Ця залежність була встановлена Г.Мозлі.

$$\frac{1}{\lambda} = R(Z - \sigma)^2 \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (2.14)$$

де  $R$  – стала Рідберга ( $R=109737,303 \text{ см}^{-1}$ );  $Z$  – атомний номер елемента;  $\sigma$  – стала екранування;  $n$  та  $m$  – цілі числа ( $n < m$ ). Для К-серії  $n=1$  та  $m=2$ .

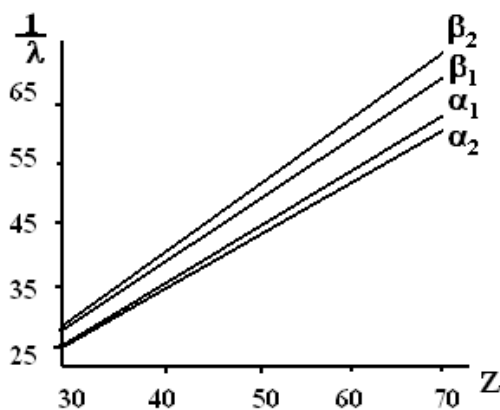


Рис. 2.5. Графік, що ілюструє закон Мозлі

Формула (2.14) – закон Мозлі для ліній характеристичного рентгенівського спектра. Графічне зображення цього закону наведено на рис. 2.5 [2].

Із закону Мозлі випливає, що за довжинами хвиль характеристичних спектрів можна визначити атомний номер будь-якого елемента.



На цьому базується рентгеноспектральний аналіз. Дослідження рентгенівських променів дозволило уточнити положення деяких елементів в періодичній системі Менделєєва.

### **Контрольні запитання**

1. Виведення рівняння Вульфа-Берггів та його використання в рентгеноструктурному аналізі.
2. Яка природа рентгенівських променів?
3. Які умови виникнення рентгенівських променів?
4. Які властивості мають рентгенівські промені?
5. Які існують типи спектрів рентгенівського випромінювання?
6. Умови виникнення і параметри неперервного спектру.
7. Якою є залежність інтенсивності неперервного спектру та довжини хвилі від анодної напруги, струму трубки, матеріалу аноду?
8. Якою є залежність короткохвильової межі  $\lambda_0$  та  $\lambda_m$  від анодної напруги, струму трубки?
9. Умови виникнення і параметри характеристичного спектру.
10. Якою є залежність інтенсивності ліній характеристичного спектру та довжини хвилі від анодної напруги, струму трубки, матеріалу аноду?
11. Яким є співвідношення довжин хвиль та інтенсивностей спектральних ліній К-серії характеристичного рентгенівського випромінювання?
12. У чому полягає суть закону Мозлі? Де він застосовується?

### 3. ВЗАЄМОДІЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ З РЕЧОВИНОЮ

#### 3.1. Послаблення рентгенівського випромінювання речовиною

При проходженні крізь речовину рентгенівські промені втрачають частину своєї енергії внаслідок двох процесів: істинного поглинання (перетворення енергії їх фотонів в інші види енергії); розсіювання (зміни напрямку їх розповсюдження).

*Закон послаблення інтенсивності рентгенівського випромінювання* в речовині може бути отриманий з припущення, що частка енергії рентгенівських променів, поглиненої при їх проходженні крізь достатньо тонкий шар речовини, пропорційна товщині цього шару; коефіцієнтом пропорційності є так званий *коефіцієнт послаблення*, який залежить від атомного номера речовини та довжини хвилі випромінювання.

Цей закон формулюється так: в однакових товщинах однієї і тієї ж однорідної речовини поглинаються однакові кількості енергії одного і того ж випромінювання [3]. Якщо позначити  $I_0$  інтенсивність променів, що падають на речовину, а  $I_t$  інтенсивність рентгенівського випромінювання, що пройшло крізь пластинку поглинаючої речовини товщиною  $t$  (рис. 3.1), цей закон можна записати у вигляді:

$$\int_{I_0}^{I_t} \frac{dI}{I} = -\mu \int_0^t dx, \quad (3.1)$$

$$I_t = I_0 e^{-\mu t} \quad \frac{dI}{I} = -\mu dx \quad (3.2)$$

або

$$\ln (I_0 / I_t) = \mu t$$

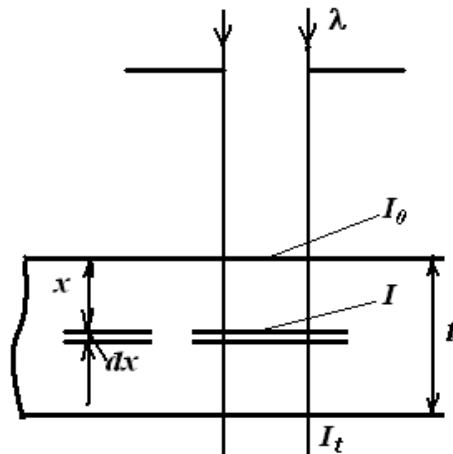


Рис 3.1. До виведення закону послаблення інтенсивності випромінювання в речовині

**Лінійний коефіцієнт послаблення.** Стала  $\mu$  (коефіцієнт пропорційності у формулі (3.1 та 3.2) – натуральний логарифм числа, що характеризує зменшення інтенсивності при проходженні променів крізь шар речовини одиничної товщини:

$$\mu = \ln \frac{I_0}{I_t} \text{ при } t = 1. \quad (3.3)$$

Величина  $\mu$  має назву лінійний коефіцієнт послаблення, або повний лінійний коефіцієнт поглинання випромінювання. Лінійний коефіцієнт послаблення характеризує відносне зменшення інтенсивності променя на шляху 1 м. Він залежить від атомного номера поглинаючої речовини, її густини та агрегатного стану, довжини хвилі рентгенівського випромінювання. Одиниця виміру лінійного коефіцієнту послаблення  $[\mu] = \text{м}^{-1}$ .

**Товщина шару половинного послаблення.** Здатність речовини послаблювати рентгенівське випромінювання може характеризуватися

товщиною шару половинного послаблення  $\Delta$ , тобто шару, що вдвічі послаблює інтенсивність випромінювання ( $I_0/I_t = 2$ ).

З рівняння (3.3) витікає:

$$\Delta = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (3.4)$$

**Масовий коефіцієнт послаблення.** Втрата енергії пучком рентгенівського випромінювання, що проходить крізь речовину, пропорційна кількості атомів, що знаходяться на шляху променів. Пучок променів з площею перетину  $1 \text{ м}^2$  на шляху в  $1/\rho$  метрів ( $\rho$  – густина речовини) пронизує  $1 \text{ кг}$  речовини. В  $1 \text{ кг}$  данної речовини завжди міститься однакова кількість атомів незалежно від його агрегатного стану, температури, тиску, під яким вона знаходиться. Таким чином, для випромінювання певного спектрального складу втрата інтенсивності на шляху  $1/\rho$  величина стала. Втрати інтенсивності на шляху в  $1/\rho \text{ м}$  характеризує так званий масовий коефіцієнт послаблення  $\mu_m$

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad (3.5)$$

Масовий коефіцієнт послаблення характеризує зменшення інтенсивності рентгенівського випромінювання в одиниці маси речовини. В довідкових таблицях наводять значення масового коефіцієнту послаблення для різних довжин хвиль рентгенівського випромінювання. Одиниця масового коефіцієнту послаблення в системі СІ –  $[\mu_m] = \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ .

В загальному випадку послаблення інтенсивності відбувається в основному внаслідок фотоелектричної абсорбції і розсіювання, тому

коефіцієнти послаблення можуть бути виражені сумою коефіцієнтів поглинання  $\tau$  і розсіювання  $\sigma$ .

$$\mu = \tau + \sigma \text{ або } \frac{\mu}{\rho} = \frac{\tau}{\rho} + \frac{\sigma}{\rho}. \quad (3.6)$$

### 3.1.1. Істинне атомне поглинання

Істинне атомне поглинання пов'язано з вириванням електронів з атомів поглинаючої речовини та з наданням їм кінетичної енергії. Ті електрони, що були вирвані з атомів, мають назву фотоелектрони. Істинне атомне поглинання характеризується лінійним коефіцієнтом  $\tau$  або масовим коефіцієнтом  $\tau_m = \tau/\rho$

Коефіцієнт поглинання  $\tau/\rho$  зменшується зі зменшенням довжини хвилі пропорційно  $\lambda^3$  (рис. 3.2). Однак при деяких значеннях довжини хвилі  $\lambda_K$  коефіцієнт поглинання різко зростає, а після цього знову спадає зі зменшенням довжини хвилі за тим же законом. Поява стрибка (краю смуги поглинання) пояснюється тим, що енергії квантів рентгенівського випромінювання стає достатньо для виривання електронів з певного енергетичного рівня атомів поглинаючої речовини.

Стрибок на залежності  $\tau/\rho$  від  $\lambda$  використовується для послаблення  $K_\rho$ -складової характеристичного спектру.

Коефіцієнт істинного поглинання швидко збільшується зі зростанням атомного номеру поглинаючої речовини і можна вважати, що  $\tau/\rho \sim Z^3$ . Отже, існує наближена залежність  $\tau/\rho \approx C\lambda^3 Z^3$  [3].

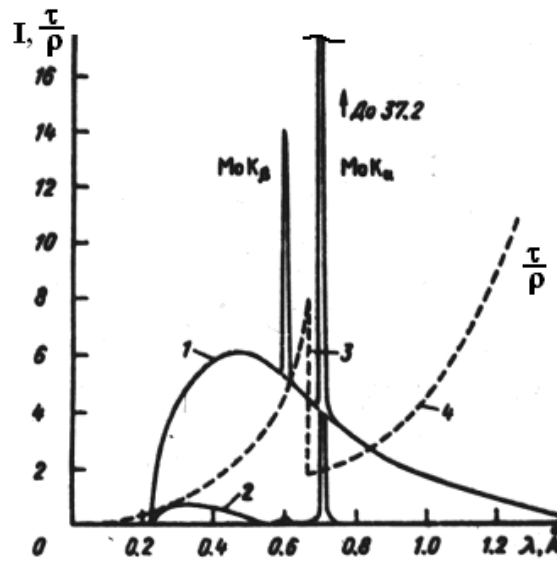


Рис. 3.2. Дія селективно-поглинального фільтру на характеристичний спектр:  
 1 – нефільтроване випромінювання Мо; 2 – фільтроване випромінювання Мо;  
 3 – стрибок коефіцієнту поглинання; 4 – крива поглинання Zr

В рентгеноструктурному аналізі для видалення небажаних компонент характеристичного спектру на шляху променів розташовують селективно-поглинальні фільтри з речовини, для якої

$$\lambda_{K\alpha} > \lambda_k > \lambda_{K\beta} \quad (3.7)$$

де  $\lambda_{K\alpha}$  та  $\lambda_{K\beta}$  – відповідно довжини хвиль  $\alpha$ - та  $\beta$ -складових характеристичного спектру;  $\lambda_k$  – довжина хвилі краю смуги поглинання [3].

В цьому випадку коефіцієнт поглинання  $K_\beta$ -випромінювання буде в кілька разів більше, ніж  $K_\alpha$ -випромінювання. Зазвичай селективно-поглинальним фільтром для випромінювання певного елемента аноду може бути елемент, атомний номер якого менший на одиницю, ніж атомний номер матеріалу аноду.

### 3.1.2. Розсіювання рентгенівських променів

Процес розсіювання рентгенівського випромінювання полягає в тому, що первинні промені при попаданні на речовину, відхиляються від початкового напрямку. Розсіювання рентгенівських променів в свою чергу може бути розділеним на когерентне розсіювання (без зміни довжини хвилі) та некогерентне розсіювання (зі зміною довжини хвилі).

*Когерентне розсіювання* виникає, коли первинні промені викликають примусові коливання електронів атомів в речовині; як результат процесу коливання виникає вторинне рентгенівське випромінювання тієї ж довжини хвилі, що і первинне. В результаті суперпозиції когерентних коливань електронів великого ансамблю атомів, що утворюють просторову ґратку, формується дифрагований рентгенівський пучок.

Масовий коефіцієнт розсіювання хоча й слабо, але залежить від атомного номера розсіюючої речовини. Він також змінюється при зміні довжини хвилі первинного променя;  $\sigma_m$  зростає при довжинах хвиль, порівняних до розмірів атомів розсіючого тіла ( $\lambda > 0,3 \text{ \AA}$ ). Інтенсивність розсіяного електронном випромінювання розподіляється в просторі нерівномірно, що пов'язано з явищем поляризації при розсіюванні.

Поляризаційний множник  $P$  показує, що найбільша інтенсивність розсіювання спостерігається у напрямку первинного променя, а найменша в перпендикулярному до нього напрямку.

$$P = (1 + \cos^2 \phi), \quad (3.8)$$

де  $\phi$  – кут між неполяризованим первинним пучком та напрямком розсіяного випромінювання.

**Некогерентне розсіювання** – механізм розсіювання рентгенівських променів, що не дає дифрагованих пучків, можна розглядати як процес зіткнення кванту енергії випромінювання з вільним електроном в металі.

Згідно квантової теорії процес розсіювання відбувається наступним чином. Падаюче випромінювання вважається таким, що складається з квантів з енергією  $h\nu_p$ , що розповсюджуються в напрямку первинного променя зі швидкістю  $c$ . Квант рентгенівського випромінювання зіштовхується з вільним електроном. Якщо передбачити, що закони зберігання енергії та імпульсу застосовуються до цього процесу, то в результаті взаємодії електрон набуває швидкості у напрямку, що має кут  $\psi$  з напрямком руху первинного кванту (рис. 3.3). Такий електрон має назву електрон віддачі. В результаті взаємодії виникає новий квант  $h\nu_s < h\nu_p$  напрямком, що відрізняється на кут  $\phi$  від напрямку первинного кванта, т.б. квант розсіяного випромінювання з трохи збільшеною довжиною хвилі.

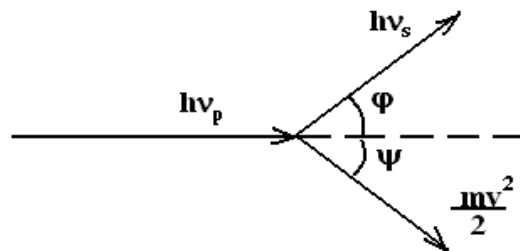


Рис. 3.3. Схема взаємодії кванта рентгенівського випромінювання з вільним електроном

Некогерентне розсіювання спостерігається переважно при проходженні короткохвильових променів крізь речовини, які містять легкі атоми. Зі зростанням атомного номера елемента збільшується міцність зв'язку електронів з ядром і тому зменшується частка енергії променів некогерентного розсіювання.



## **3.2. Основи рентгенівської та $\gamma$ -дефектоскопії**

*Рентгенівська дефектоскопія* – це метод виявлення дефектів без руйнування матеріалу, що ґрунтується на здатності рентгенівського випромінювання проходити крізь тіла непрозорі для світла.

Подібно до того, як у склі за допомогою світла виявляють дефекти, так само за допомогою рентгенівського та  $\gamma$ -випромінювання можна спостерігати різноманітні неоднорідності у будь-яких непрозорих тілах, використовуючи різні методи радіаційного контролю (табл. 3.1).

### **3.2.1. Рентгенівська дефектоскопія**

Призначення рентгенівської дефектоскопії: виявлення дефектів (раковин, тріщин, ліквідаційних включень, несучільностей, шлаків, пор і т.д.) у ливарних та зварних металевих виробках. Перевагами рентгенівської дефектоскопії є наочне й достовірне виявлення та точна локалізація внутрішніх дефектів виробів, що надає можливість їх швидкого ремонту.

Основним законом, на якому ґрунтується рентгенівська дефектоскопія, є закон послаблення рентгенівського випромінювання при проходженні крізь речовину. Послаблення рентгенівського випромінювання визначається товщиною просвічуваного матеріалу, його хімічним складом та довжиною хвилі випромінювання.

Інтенсивність рентгенівського випромінювання, що пройшло крізь просвічуваний об'єкт, якщо відома товщина об'єкта, визначається виключно неоднорідністю хімічного складу, наявністю порожнин або включень.

Таблиця 3.1. Методи радіаційного контролю [7]

| Метод контролю                                 | Способи детектування інформації | Переваги   | Недоліки  |
|--|---------------------------------|--|---|
| Радіографічний                                 | рентгенівська фотоплівка        | простота; наочність; достовірність; фіксування зображення від відносно великої товщини деталі  | необхідність проведення фотообробки                   |
| Радіоскопічний (метод радіаційної інтроскопії) | екран                           | аналіз зображення в процесі контролю; скорочення часу опромінення; можливість контролю під різними кутами до напрямку просвічування; продуктивність вища у 3 – 5 разів | чутливість до дефектів у 2 рази нижча                 |
| Радіометричний                                 | лічильник                       | висока чутливість; продуктивність; можливість безконтактного контролю  | переміщення лічильника для сканування поверхні деталі |

*Техніка одержання знімків досліджуваного об'єкта методом рентгенівської дефектоскопії* на фотоплівку проста і схематично представлена на рис. 3.4 [7]. У просвічуваному об'єкті товщиною  $d$  є порожнина, заповнена газом; товщина порожнини у напрямку рентгенівських променів -  $x$ . На цей об'єкт падає пучок рентгенівського випромінювання з інтенсивністю  $I_0$ , який проходить крізь суцільний метал і утворює на фотоплівці деяке почорніння в області А (інтенсивністю  $I_A$ ), а пучок рентгенівського випромінювання, який проходить крізь метал та

порожнину заповнену газом на рентгенограмі утворює почорніння більшої інтенсивності  $I_B$  в області В.

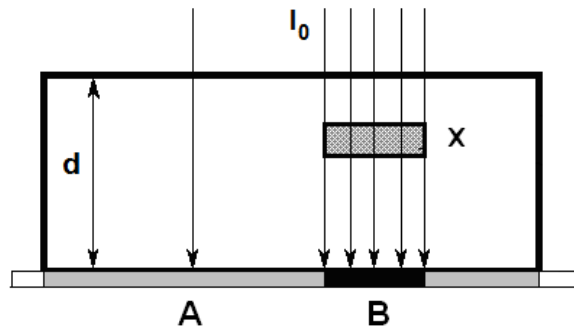


Рис. 3.4. Схема просвічування об'єкта, що має дефект

Почорніння рентгенівської плівки в різних областях будуть пропорційними інтенсивності рентгенівського випромінювання, яке пройшло крізь метал. Для області А інтенсивність випромінювання дорівнює:

$$I_A = I_0 \cdot \exp(-\mu_M t), \quad (3.9)$$

а для області В вона відповідно дорівнює:

$$I_B = I_0 \cdot \exp(-(\mu_M(t - x)) - \mu_{II} x), \quad (3.10)$$

де  $\mu_M$  – лінійний коефіцієнт поглинання металу;  $\mu_{II}$  – лінійний коефіцієнт поглинання повітря [7].

Якщо відкинути коефіцієнт поглинання повітря, який за величиною набагато менший за коефіцієнт поглинання більшості металів, то для області В можна записати:

$$I_B = I_0 \cdot \exp(-\mu_M(t - x)) \quad (3.11)$$

**дефектоскопії (на просвічування).** Інтенсивність променів, які пройшли крізь бездефектну частину виробу, буде відрізнятися від інтенсивності променів, на шляху яких виявилось включення. Крім того, різновид самого включення також впливає на інтенсивність променів, які пройшли крізь об'єкт дослідження.

Умовно включення можна поділити на «важкі» та «легкі». Якщо включення «важке» ( $\mu_{\text{важк.вкл.}} > \mu_{\text{осн. мат.}}$ ), то на рентгенограмі буде видно світлу пляму на темному фоні, а якщо включення «легке» ( $\mu_{\text{легк.вкл.}} < \mu_{\text{осн. мат.}}$ ), то на рентгенограмі буде видно темну пляму на світлому фоні (рис. 3.5). Найбільш різкі плями одержуються коли  $\mu \approx 0$  (тобто раковини, пори, тріщини та інші порожнини у виробі).

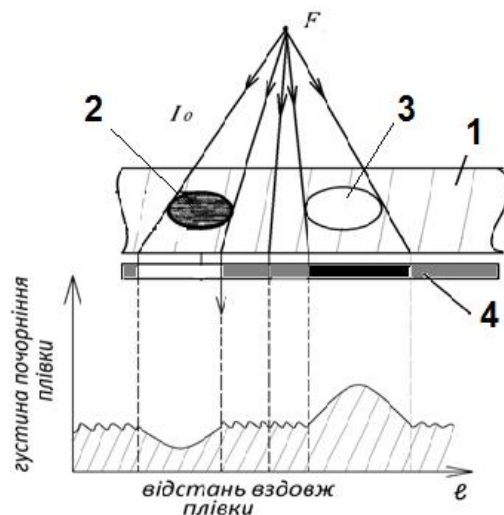


Рис. 3.5. Принципова схема контролю просвічуванням:  
 1 – основний матеріал; 2 – «важке» включення; 3 – «легке» включення; 4 – фотоплівка;  
 F – фокус рентгенівської трубки

**Дефектоскопія виробів різної конфігурації.** Під час аналізу рентгенограми, одержаної від об'єкта, що має на поверхні виступи або западини, потрібно мати на увазі те, що виступи на ній зобразяться як «важкі» включення, а западини – як «легкі».

Для одержання якісних знімків виробів, які мають різкий перепад товщин, вживають таких заходів:

- здійснюють просвічування за високих напруг (більших, ніж оптимальні);
- у віконця захисного кожуху встановлюють металеві фільтри;
- користуються менш контрастними плівками (РМ-1 або РТ-2 без підсилювального екрану);
- використовують дві фотоплівки з різною чутливістю і густиною почорніння;
- застосовують спеціальні речовини – компенсатори.

Компенсаторами можуть бути речовини, у яких лінійний коефіцієнт поглинання подібний до коефіцієнту поглинання основного матеріалу виробу ( $\mu \approx \mu_{\text{осн. мат.}}$ ). Компенсатори можуть мати різний агрегатний стан (табл. 3.2).

Таблиця 3.2. Види компенсаторів

| Компенсатори        | Примітки  |
|---------------------|---|
| Тверді              | підкладки з матеріалу деталі, що дозволяють зробити конфігурований об'єкт дослідження однакової товщини |
| Сипучі              | сталевий дріб   |
| Пластичні (мастики) | суміш 3 частини сурику і 1 частина воску (парафіну)   |
| Рідинні             | водяні розчини хлористого або йодистого барію   |

Під час застосування компенсаторів рентгенограма бездефектної частини буде мати однакове почорніння, незалежно від конфігурації виробу (рис. 3.6).

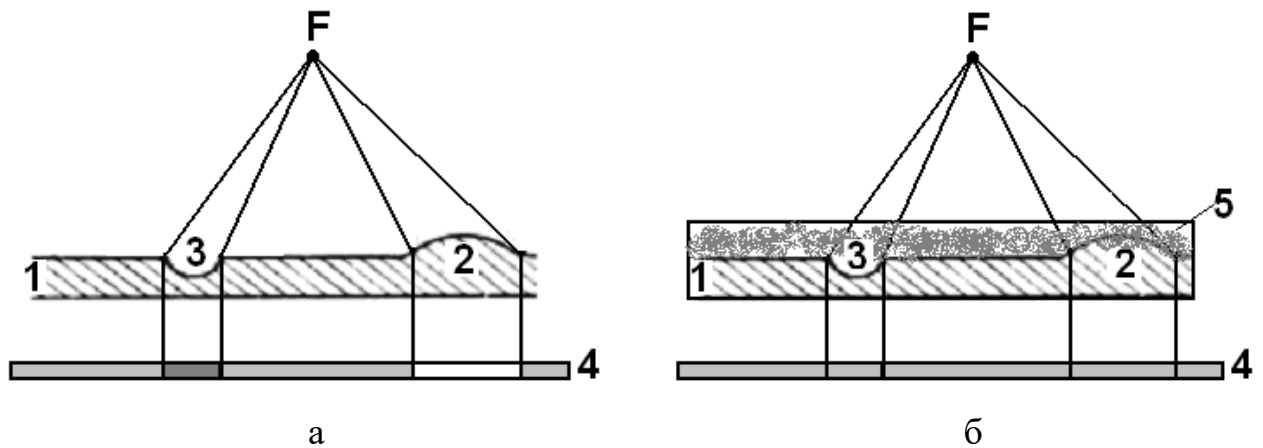


Рис. 3.6. Дефектоскопічне дослідження виробів різної конфігурації без компенсатора (а) та з компенсатором (б): 1 – основний матеріал; 2 – виступ; 3 – западина; 4 – фотоплівка; 5 – компенсатор

**Відсоткова чутливість** є критерієм якості дефектоскопічного аналізу. Задача дефектоскопії виробів буде виконана краще, коли на рентгенограмі можна виявити дефекти мінімальних розмірів. Відсоткова чутливість  $P$  – це відношення мінімального розміру дефекту  $d_{min}$ , видимого на рентгенограмі, до товщини виробу  $d$  у напрямку розповсюдження променів, виражений у відсотках, –:

$$P = \frac{d_{min}}{d} \quad (3.12)$$

Чим менше  $P$ , тим вище якість рентгенограми.

Основні фактори, які впливають на відсоткову чутливість:

- густина почорніння рентгенограми;
- довжина хвилі застосованого випромінювання;
- розмір фокусу рентгенівської трубки;
- відстань від фокусу рентгенівської трубки до зразка;
- дія вторинного (здебільшого розсіяного) випромінювання;
- тривалість експозиції.

**Вплив густини почорніння рентгенограми.** Густина почорніння фотоплівки – це десятичний логарифм відношення інтенсивності світлового променя, що падає на плівку  $I_0$  до інтенсивності світлового променя, що пройшов крізь плівку  $I_t$   $\left(\lg\left(\frac{I_0}{I_t}\right)\right)$ . Оскільки людське око найкраще розрізняє малі зміни почорніння рентгенівської плівки (може виявити малий дефект), то оптимальним є такий режим зйомки, який забезпечує густину почорніння 1,2 – 2.

**Вплив довжини хвилі застосованого випромінювання.** Можна показати, що мінімальна протяжність дефекту, який можна виявити на рентгенограмі ( $t_{min}$ ) тим менша, чим більша різниця коефіцієнтів послаблення основного матеріалу виробу  $\mu_{осн.мат.}$  та матеріалу дефекту  $\mu'$ .

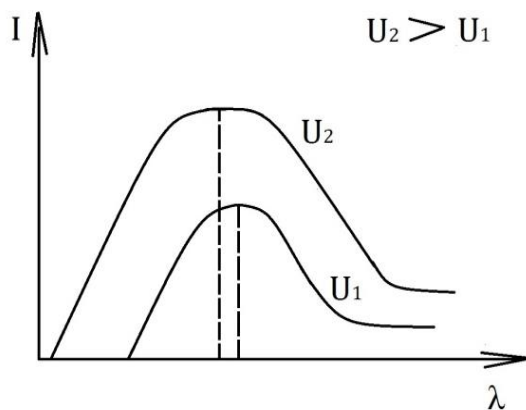


Рис. 3.7. Залежність інтенсивності випромінювання від довжини хвилі за різних напруг

Оскільки коефіцієнт  $\mu$  різних речовин розрізняється тим більше, чим більша довжина хвилі, то для виявлення дефектів бажано використовувати промені з великою довжиною хвилі («м'яке» випромінювання). Для цього на рентгенівську трубку треба подавати меншу напругу, якщо матеріал аноду не змінюється. (рис. 3.7).

«М'яке» випромінювання використовується лише в дуже відповідальних випадках для аналізу тонких виробів, оскільки необхідно знизити напругу і збільшити експозицію, що робить контроль більш дорогим.

**Вплив розмірів фокусу рентгенівської трубки.** На рентгенограмі після просвічування деталі, що має порожнину, рентгенівськими трубками з різними розмірами фокусу, можна отримати плями різних розмірів. Якщо фокус (проекція фокусу) рентгенівської трубки має велику площину (рис. 3.8 а), то на плівці виникають напівтіні ab-cd, що зменшує чутливість методу. Чим більший розмір напівтіні у порівняння з тінню bc, тим менше чутливість методу. Якщо фокус рентгенівської трубки малий (рис. 3.8 б), то напівтіні мають незначний розмір. При цьому чутливість методу зростає.

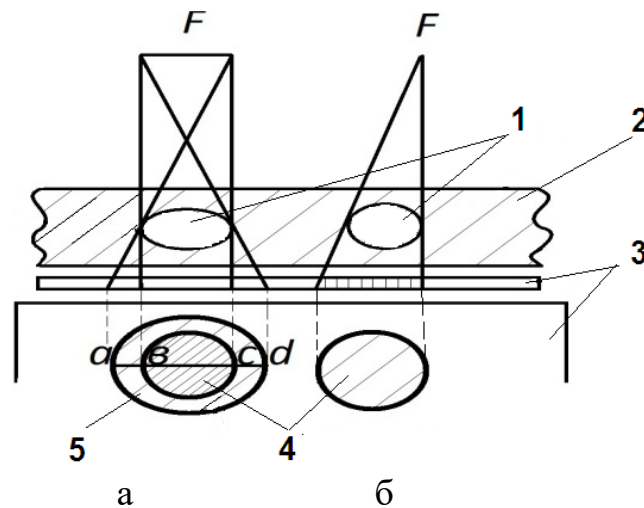


Рис. 3.8. Схема просвічування деталі з використанням рентгенівських трубок з великим (а) та малим (б) розмірами фокусу: 1 – порожнина; 2 – деталь; 3 – рентгенівська фотоплівка; 4 – тінь; 5 – напівтінь; F – фокус

Зменшення площі фокусу зменшує потужність рентгенівської трубки і, відповідно, інтенсивність випромінювання. У більшості рентгенівських трубок площа фокусу складає 20 мм<sup>2</sup>.

**Вплив фокусної відстані.** Зменшити напівтіні можна збільшенням відстані між фокусом та деталлю (рис. 3.9). Зазвичай відстань від фокуса до рентгенівської плівки складає 500 – 700 мм. Чим далі дефект знаходиться від рентгенівської плівки, тим складніше його виявити,



оскільки розміри напівтіні зростають. Збільшення фокусної відстані призводить до збільшення експозиції.

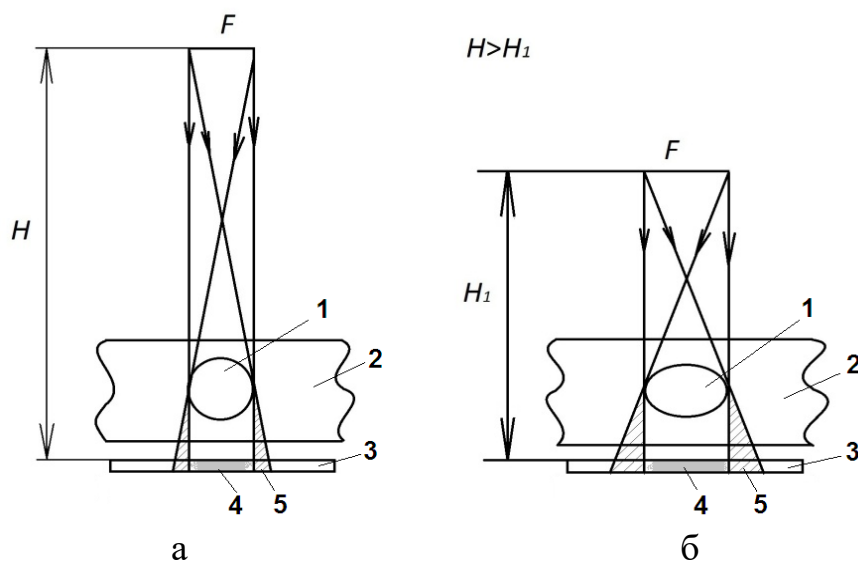


Рис. 3.9. Схема просвічування деталі з великої (а) та малої (б) фокусної відстані:  
1 – порожнина; 2 – деталь; 3 – рентгенівська фотоплівка; 4 – тінь; 5 – напівтінь;  
F – фокус; H, H<sub>1</sub> – фокусні відстані

**Вплив розсіяного (або вторинного) випромінювання.** Розсіяні та вторинні промені, що виникають при просвічуванні об'єкту дослідження, утворюють тіньову картину на фотоплівці (рис. 3.10), підвищують густину почорніння рентгенограми, тим більше, чим більший об'єм деталі опромінюється; зменшують контрастність зображення; погіршують чутливість.

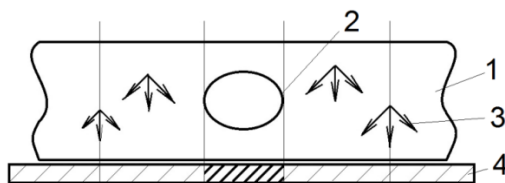

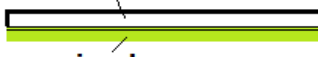



Рис. 3.10. Вплив розсіяного випромінювання на чутливість методу:  
1 – деталь; 2 – дефект; 3 – розсіяні промені; 4 – фотоплівка

Чим більше товщина деталі, тим сильніший ефект від розсіяного випромінювання, і тим важче виявити малі дефекти. Для виявлення малих дефектів, необхідно проводити зйомку в малих полях з використанням свинцевих діафрагм.

Збільшити контрастність зображення можна під час використання підсилюючих екранів (табл. 3.3).

Таблиця 3.3. Класифікація підсилюючих екранів

| Підсилюючі екрани   |  |   |
|---|--|---|
| Металеві  | Флуоресцентні  | Метало-флуоресцентні  |
| <p><b>фольга Pb, Sn, Al</b></p>  | <p><b>картон</b></p>  <p><b>люмінофор</b></p> | <p><b>фольга Pb</b></p>  <p><b>люмінофор</b></p> |

Під час просвічування деталі з використанням підсилюючого екрану його разом з фотоплівкою закладають у касету (рис. 3.11), яка накладається на деталь зі зворотнього боку від напрямку розповсюдження рентгенівських променів.

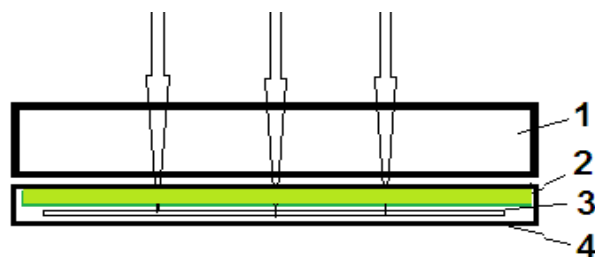


Рис. 3.11. Схема просвічування деталі з використанням підсилюючих екранів: 1 – деталь; 2 – екран; 3 – фотоплівка; 4 – касета

Металевий екран (фольга) слабо поглинає промені, які проходять перпендикулярно до неї, і в більшій мірі поглинає промені, які проходять під кутом ( $\alpha$ ), тобто розсіяні промені (рис. 3.12). Використання металевих екранів не тільки зменшує інтенсивність розсіювання (відсутнє розмиття зображення), але внаслідок фотографічної дії фотоелектронів, підвищується густина почорніння зображення в 1,5 – 2 рази та скорочується час експозиції [8].

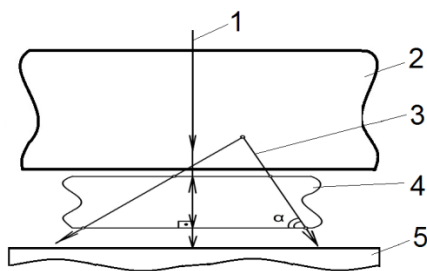


Рис 3.12. Принципова схема підсилення контрастності зображення використанням металевих екранів: 1 – первинний промінь; 2 – деталь; 3 – розсіяні промені; 4 – фольга; 5 – фотоплівка

У флуоресцентних екранах використовуються спеціальні речовини – люмінофори – суміш кристалів CdS та ZnS, активована Ag; CaWO<sub>4</sub>; солі Na, Gd, La. В таких екранах під дією рентгенівського випромінювання виникають світлові та ультрафіолетові промені, які засвічують емульсію рентгенівської плівки. Перевагою даного способу зйомки є скорочення експозиції у 10 – 30 разів, а недоліком – зменшення чіткості зображення, і зменшення чутливості аналізу.

Метало-флуоресцентні екрани поєднують у собі переваги металічних та флуоресцентних.

**Вплив тривалості експозиції.** Для визначення режиму зйомки застосовують спеціальні графіки – номограми (рис. 3.13), на яких зображується залежність експозиції (добуток сили струму в рентгенівській трубці (i) на тривалість зйомки) від товщини виробу при різних напругах на рентгенівській трубці. З номограми видно, що можна зменшити експозицію, якщо збільшити напругу на рентгенівській трубці. Використовуючи номограми, можна підібрати режим рентгенівської зйомки для заданого матеріалу заданої товщини. Існують також графіки залежності граничної товщини деталей з різних матеріалів від напруги на рентгенівській трубці (рис. 3.14) [8].

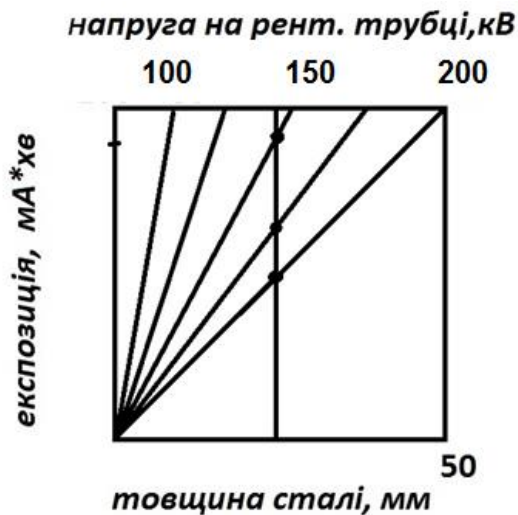


Рис. 3.13. Типова номограма для визначення режиму зйомки сталевих виробів

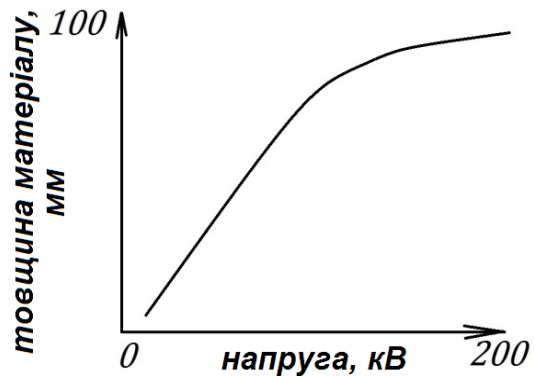


Рис. 3.14. Графік залежності граничної товщини деталей від напруги на рентгенівській трубці

Для покращення відсоткової чутливості потрібно збільшувати тривалість експозиції, що супроводжується покращенням якості рентгенограм. Однак треба врахувати, що отримати більшу густину почорніння рентгенівської плівки тільки зі збільшенням експозиції — неможливо. У більшості випадків доцільно застосовувати рентгенодефектоскопію при експозиціях не більше 20 – 30 хвилин.

**Оцінювання чутливості фотометоду** визначають при використанні спеціальних еталонів, що являють собою штучні дефекти: зміна товщини, порожнини, важкі вclusions.

Зокрема, еталон з призматичними отворами називають пенетрометр. Цей еталон розташовують на різних відстаннях від рентгенівської плівки і проводять зйомку. Так виявляється контрастна чутливість — це відношення мінімального збільшення товщини деталі, яке можна помітити на плівці, до всієї товщини деталі у відсотках (%). Детальна чутливість — це товщина пенетрометра, на якій чітко видно отвори відносно всієї товщини деталі у відсотках. В рентгенівській дефектоскопії чутливість складає 2 – 3 %.

**Обладнання для проведення рентгенівської дефектоскопії.**  
**Рентгенівський апарат «МИРА-2Д»** складається з двох блоків: рентгенівського блоку та блоку керування, з'єднаних між собою високовольтним кабелем (рис. 3.15 а).

В рентгенівському блоці розрядник та котушка індуктивності формують короткий імпульс ( $10^{-8}$  с) високої напруги (200 кВ), під дією якого виникає спалах рентгенівського випромінювання в двухелектродній трубці з холодним катодом. На зворотній панелі цього блоку розміщено високовольтний роз'єм (рис. 3.15 б).



Рис 3.15. Рентгенівський апарат для проведення дефектоскопії «МИРА-2Д»: загальний вигляд (а); зворотна панель рентгенівського блоку (б); фронтальна (в) та зворотна (г) панелі блоку керування

На фронтальній панелі блоку керування розміщене електромагнітне реле часу, замок ввімкнення апарату в мережу «сеть», кнопка запуску апарату «пуск», дві неонові лампочки, що сигналізують про включення апарату в мережу і його пуск (рис. 3.15 в). Тривалість експозиції встановлюється електромагнітним реле часу в межах 50 – 400 с, крок 10 с. Необхідний час експозиції встановлюється суміщенням лімба шкали з потрібною поділкою.

На зворотній панелі пульта керування розміщені високовольтний і мережевий роз'єми та два запобіжники (рис. 3.15 г).

Основні технічні дані «МИРА-2Д»:

- експозиційна доза рентгенівського випромінювання на відстані  $500 \pm 20$  мм від рентгенівської трубки при тривалості випромінювання 50 с не менше 260 мР;
- товщина сталі, доступна для рентгенографування при використанні флюоресцентних екранів, що посилюють, не менше 20 мм; при використанні екранів зі свинцевої фольги – 10 мм;
- діаметр фокусної плями не більше 3 мм;
- кут випромінювання –  $180^\circ$ ;
- напруга живлення – від однофазної мережі змінного струму частотою 50 Гц,  $220 \text{ В} \pm 10 \%$ .

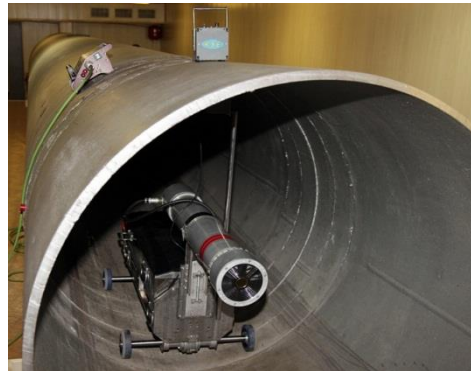
**Заходи безпеки.** Під час роботи з «МИРА-2Д» (без застосування спеціального захисту) оператор повинен знаходитися на відстані не менше 20 м від рентгенівського блоку в напрямку, протилежному виходу випромінювання в межах конусу з кутом розчину  $150^\circ$ , вісь якого співпадає з віссю рентгенівського блоку, а центр знаходиться в торці рентгенівської трубки.

До роботи на апараті допускаються особи, які навчені безпечним методам роботи і що знають правила техніки безпеки.

«МИРА-2Д» є переносним апаратом; інші рентгенівські дефектоскопи, що мають більші габарити, можуть бути пересувними (рис. 3.16).



а



б

Рис. 3.16. Пересувні дефектоскопи: загальний вигляд (а), під час опромінення труби (б)

### 3.2.2. Рентгенівська лінійна томографія

*Рентгенівська лінійна томографія* застосовується для отримання об'ємного зображення деталі, наявних розмірів та розташування дефектів.

Багаторазове просвічування деталі під час переміщення рентгенівської плівки, дозволяє отримати серію рентгенограм, на яких чітко зображені всі дефекти, що знаходяться в певній площині деталі, паралельній плівці (рис. 3.17) [8].

Якщо переміщувати прямолінійно фокус та плівку в протилежних напрямках з однаковою швидкістю, то зображення точки А (дефекту), яка знаходиться у площині CD, паралельній до плівки, і розташована на однаковій відстані від фокусу та плівки ( $FA=AB$ ), буде розміщуватися на одному і тому ж місці рентгенівської фотоплівки при її переміщенні. Отже,

можна отримати на плівці чітке зображення всіх дефектів, які знаходяться у площині зразка CD, а зображення усіх інших дефектів зразка будуть розмитими.

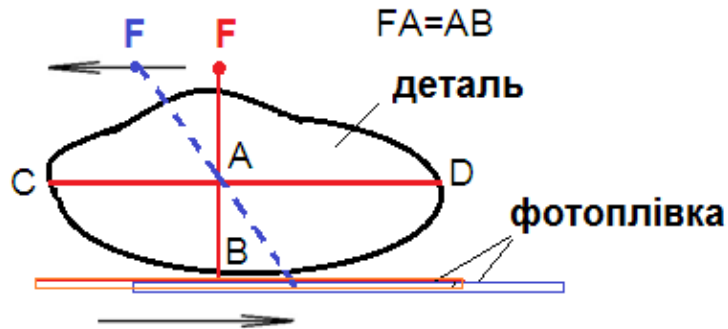


Рис. 3.17. Принципова схема одержання зображення під час рентгенівської лінійної томографії

Для одержання чіткого зображення інших площин потрібно провести декілька зйомок при переміщенні плівки з іншими швидкостями при незмінній швидкості переміщення рентгенівської трубки. Якщо швидкість руху фотоплівки більша за швидкість переміщення фокусу, то чітке зображення матимуть дефекти, що розташовані вище площини CD. У протилежному випадку, чітке зображення буде дефектів розташованих нижче площини CD.

Отримані у такий спосіб рентгенограми піддаються комп'ютерній обробці і формується 3D зображення об'єму деталі з наявними дефектами.

### 3.2.3. Гама-дефектоскопія

*Гама-дефектоскопія (γ-дефектоскопія)* дозволяє виявити дефекти без руйнування матеріалу при використанні фотонного випромінювання, що виникає під час розпаду радіоактивних ізотопів.

Переваги γ-дефектоскопії перед рентгенівською дефектоскопією:

- компактність обладнання;



- джерела випромінювання не потребують підведення енергії, що дозволяє проводити аналіз в польових умовах;
- більша проникна здатність, ніж у рентгенівських променів, що дозволяє аналізувати деталі великої товщини;
- проведення контролю устаткування та деталей у важкодоступних місцях або розташованих на великій відстані від оператора.

Недоліком є більша небезпека, ніж при застосуванні рентгенівських променів через неможливість вимикання випромінювання.

*Джерела  $\gamma$ -випромінювання* – це радіоактивні ізотопи, які застосовують для просвічування сталевих виробів товщиною до 200 мм. Ізотопи можуть бути штучними та природними.

Штучні ізотопи одержують:

- опроміненням неактивних заготовок нейтронами в ядерних реакторах ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{192}\text{Ir}$ );
- розділенням залишкових продуктів ядерного палива ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ );
- опроміненням неактивних заготовок у циклотронах ( $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ );

Природні ізотопи уже існують в природі ( $^{226}\text{Rd}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ).

*Основні радіаційні дефектоскопічні характеристики джерел радіонуклідного випромінювання:*

- енергія випромінювання  $E$ , яка визначає проникну здатність і можливість виявлення дефектів;
- потужність експозиційної дози випромінювання, яка визначає продуктивність контролю та вимоги до техніки безпеки;
- питома активність джерела, яка визначає розміри активної частини;
- період напіврозпаду  $T_{1/2}$ , який визначає періодичність заміни джерела.

Техніка просвічування деталей з використанням  $\gamma$ -променів дуже схожа на ту, що застосовується під час рентгенівської дефектоскопії, з тією

різницею, що джерелом випромінювання виступає ампула з радіоактивною речовиною (рис. 3.18).

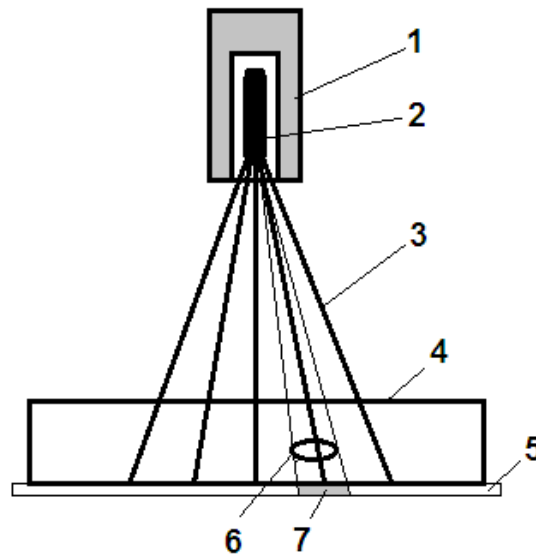


Рис. 3.18. Схема просвічування деталей  $\gamma$ -променями: 1 – свинцевий кожух; 2 – ампула з радіоактивною речовиною; 3 – гамма-промені; 4 – деталь; 5 – фотоплівка; 6 – дефект; 7 – рефлекс на рентгенограмі

**Обладнання для проведення  $\gamma$ -дефектоскопії** ( $\gamma$ -графії) не потребує джерел електричної енергії, відзначається малими габаритами і тому використовується переважно в польових та монтажних умовах.

**Гамма-дефектоскоп** – це прилад для безпечного транспортування радіоактивних ізотопів на об'єкти та подавання ампул в зону контролю. Застосовують дефектоскопи універсальні шлангові та спеціального призначення для фронтального або панорамного просвічування [8].

$\gamma$ -дефектоскоп складається (рис. 3.19) з радіаційної головки (свинцевого контейнеру з ізотопом 1), що знаходиться у внутрішньому свинцевому кожуху 3, який розміщено у чавунному кожуху 2. Управління апаратом здійснюється пультом 7 через кабель дистанційного керування 6 переміщенням радіоактивного елемента напрямляючою голівкою 4 по

ампулопроводу 5. Окрім того в комплект дефектоскопу входять штатив, транспортно-перезарядні пристрої, інше.

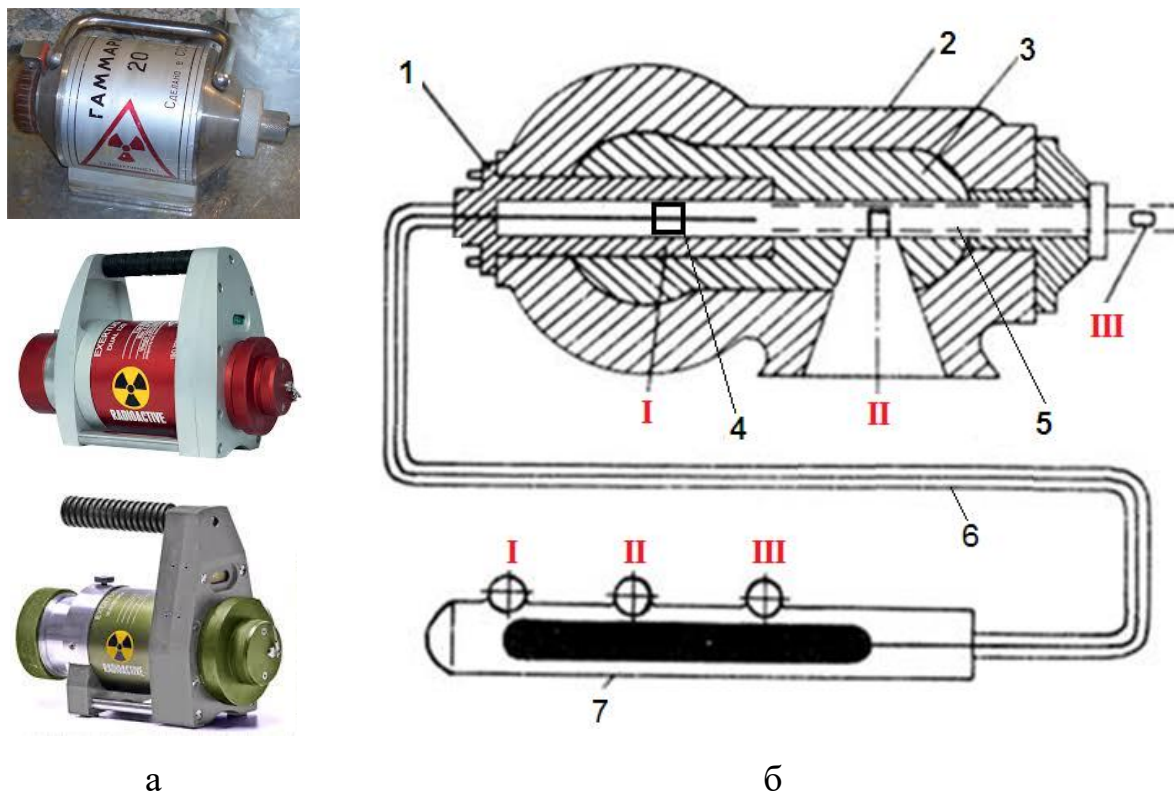


Рис. 3.19. Загальний вигляд (а) та схема гама-дефектоскопу: 1 – свинцевий контейнер з ізотопом; 2 – чавунний кожух; 3 – свинець; 4 – напрямляюча голівка; 5 – ампулопровід; 6 – кабель дистанційного керування; 7 – пульт дистанційного керування: неробоче положення (I); робоче положення при просвічуванні спрямованим пучком (II); робоче положення при просвічуванні відкритою ампулою (III)

Принцип дії апарату базується на висуванні джерела випромінювання з радіаційної головки, експонування контрольованого об'єкту на плівку і повернення джерела в вихідне положення (місце зберігання) після закінчення просвічування за допомогою дистанційного пульта керування. Пульт дистанційного керування може знаходитися у неробочому положенні I у свинцевому контейнері. Під час роботи апарат може здійснювати фронтальне просвічування об'єкту дослідження спрямованим пучком (положення II) або панорамне просвічування відкритою ампулою (положення III). Відчинення замка можливе тільки при

приєднаному пульті керування. Напрявляюча голівка призначена для направлення тримача джерела в ампулопровід. Ампулопровід служить для напрямленого пересування джерела випромінювання в робоче положення.

#### **3.2.4. Підготовка об'єктів контролю до радіографічного аналізу та розшифрування отриманих знімків**

Для кожної деталі, що піддається радіографічному контролю, розробляється *технологічна карта*. Вона повинна містити інформацію про деталь (найменування виробу, просвічувана товщина і марка матеріалу, технічні вказівки на відбраковування), також зазначаються мета просвічування, джерело випромінювання, типи і розміри плівок, підсилювальних екранів, умови просвічування (контрольовані ділянки і розташування їх щодо осі робочого пучка випромінювання, способи захисту плівки від розсіяного випромінювання, застосовувані фільтри, компенсатори), режими просвічування (анодна напруга і струм рентгенівського апарата, і т.і.).

В залежності від товщини та густини деталі обирають джерело випромінювання.

При виборі рентгенівських плівок потрібно виходити з того, що кращу якість знімка забезпечують плівки I і II класів, тобто плівки РТ-5 і РТ-4. Чутливість плівки підвищується відповідно при переході від I до IV класу плівок.

Для масового контролю деталей використовуються спеціальні електронні прилади – експонетри, дія яких базується на вимірюванні експозиційної дози випромінювання, що падає на плівку. У цих приладах детекторами випромінювання служать напівпровідникові кристали, що при просвічуванні розміщуються під плівку в тому місці, де контролюється якість виробу. Прилади градуйовані для різних типів плівок і перед

просвічуванням налагоджуються на дозу, що забезпечує оптимальну густину знімка. Після досягнення цієї дози прилад автоматично вимикає джерело випромінювання.

*Підготовка деталей до просвічування* включає наступні етапи: очищення деталей, зовнішній огляд, розмітку просвічуваних ділянок та їх нумерування, вибір напрямків просвічування, типу і формату плівок, касет. Крім цього, перед просвічуванням визначають необхідні пристосування для раціональної установки деталей, касет із плівкою, номерних знаків.

Заряджання касет (м'яких чи твердих) проводять у фотокімнаті у темно-червоному світлі. Для забезпечення щільного прилягання флуоресцентних екранів до плівки краще користатися твердими касетами. М'які касети застосовують, якщо при установці плівку необхідно згинати.

При просвічуванні відповідальних виробів у касету зазвичай закладають дві плівки з різною чутливістю, що полегшує наступне розшифрування знімків.

За допомогою пристосувань деталь розміщують під джерелом випромінювання так, щоб вісь робочого пучка випромінювання потрапляла на середину просвічуваної ділянки. До ділянки деталі з протилежного боку від розповсюдження випромінювання, прикріплюють касету з плівкою так, щоб плівка по можливості більш щільно прилягала до поверхні деталі. Для кріплення касет використовують липкі стрічки, струбцини та ін. На деталь або вільні краї касети укладають еталони чутливості. Їх розміщують з боку деталі, зверненої до джерела випромінювання так, щоб канавки прилягали до поверхні контрольованої деталі. Непросвічувані ділянки деталі закривають листовим свинцем та за необхідності встановлюють на шляху випромінювання діафрагми, фільтри, а також використовують компенсатори.

Для просвічування малогабаритних однотипних зварених і литих деталей використовують напівавтомати, що дозволяють механізувати та автоматизувати більшість трудомістких операцій просвічування.

Для підвищення продуктивності робіт з обробки плівок застосовують автоматичні і напівавтоматичні пристрої, що забезпечують перенесення та витримку рамок із плівками в баках із проявником, фіксажем і водою, а також сушіння в сушильній шафі.

**Розшифрування радіографічних знімків** (негативів) складається з трьох етапів:

- оцінка якості зображення;
- аналіз зображення та пошук на ньому дефектів;
- складання висновку про якість контрольованого виробу.

Складати висновок за результатами просвічування можна тільки за знімками, на яких чітко видні зображення просвічуваного об'єкта, еталона чутливості і цифр знаків маркування. На знімку не повинно бути ніяких дефектів.

Найбільш розповсюдженим способом розшифрування є порівняння негатива з контрольними знімками, на яких можуть бути зафіксовані аналогічні вироби з дефектами, підтвердженими металографічним аналізом, або ескізи виробів з позначенням на них місць можливих дефектів. З метою пошуку дефектів (локальної зміни густини почорніння) негативи оглядають на негатоскопах з матовим склом. Для пошуку дрібних дефектів, негативи аналізують при частковому чи загальному затемненні. Для огляду застосовують лупу чи спеціальний проекційний пристрій, що забезпечує одержання високоякісного збільшеного зображення на рентгенограмах. Щоб уникнути пропуску дефектів необхідно послідовно аналізувати все зображення, а не випадкові його зони. При виявленні нового дефекту, потрібно щоразу визначати причину його появи на знімку

– чи не є це дефектом плівки або забрудненням скла негатоскопу. Надійність і продуктивність радіографічного контролю можна підвищити за допомогою пристроїв для автоматичного розшифрування радіографічних знімків.

Висновок про якість деталі варто складати тільки відповідно до технічних вказівок на бракування виробу.

**Визначення координат розташування дефекту.** Рентгенограма являє собою лінійну проекцію деталі на площину рентгенівської плівки. Дві координати розташування дефекту (в цій площині) можна визначити безпосереднім вимірюванням по негативу. Однак, важливо знати третю координату дефекту в напрямку рентгенівського променя (тобто відстань дефекту від зовнішньої поверхні деталі, яка прилягає до касети з плівкою). Для цього необхідно отримати на одній і тій самій плівці дві рентгенограми, які знімають при різному положенні джерела випромінювання (рис. 3.20).

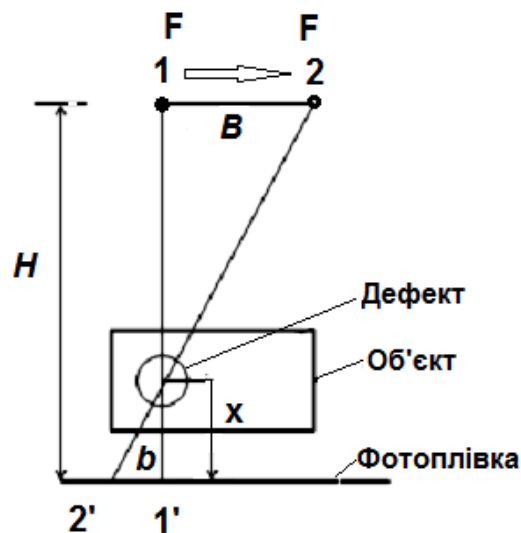


Рис. 3.20. Схема просвічування для визначення глибини залягання дефекту

Зйомку проводять двічі, зміщуючи рентгенівську трубку після першого знімку (т.1) в напрямку, паралельному площині плівки на

відстань  $B$  (т.2). При цьому зображення дефекту зміщується з 1' у 2' на відстань  $b$ . Якщо відстань від фокуса рентгенівської трубки  $F$  до фотоплівки дорівнює  $H$ , то глибина залягання дефекту по відношенню до плівки  $x$  визначається з пропорції:

$$\frac{x}{H-x} = \frac{b}{B}$$

звідки

$$x = \frac{bH}{B+b} \quad (3.13)$$

Обидві рентгенограми можна знімати на одну і ту саму плівку одночасно з двох джерел випромінювання (двох рентгенівських трубок або двох ампул з радіоактивним препаратом).

### **Контрольні запитання**

1. Які процеси призводять до зменшення інтенсивності випромінювання, які пройшли через речовину?
2. Основний закон послаблення рентгенівського випромінювання.
3. Лінійний коефіцієнт послаблення рентгенівського випромінювання, його фізичний зміст, одиниці вимірювання.
4. Шар половиного послаблення рентгенівського випромінювання.
5. Масовий коефіцієнт послаблення, його фізичний зміст, одиниця вимірювання.
6. Як пов'язані між собою лінійний та масовий коефіцієнти послаблення рентгенівських променів?
7. Правило підбору селективно-поглинального фільтру.
8. Яка фізична суть явища вибіркового поглинання рентгенівських променів селективно-поглинальним фільтром?



9. Як визначити товщину фольги, використовуючи основний закон послаблення?
10. Яке явище покладено в основу рентгенівської та  $\gamma$ -дефектоскопії?
11. Методи радіаційного контролю.
12. Техніка одержання знімків досліджуваного об'єкта методом рентгенівської дефектоскопії.
13. Які відмінності форми запису закону послаблення для бездефектної ділянки виробу та області з дефектами?
14. Класифікації дефектів та їх виявлення на рентгенограмі методом рентгенівської дефектоскопії.
15. З якою метою використовуються компенсатори при проведенні рентгенівської дефектоскопії виробів фігурної форми (з виступами та западинами)? Якими бувають компенсатори?
16. Що таке відсоткова чутливість? Які фактори впливають на відсоткову чутливість під час проведення рентгенівської дефектоскопії?
17. З якою метою у рентгенівській дефектоскопії використовують підсилювальні екрани? Якими вони бувають?
18. Як правильно обрати час експозиції?
19. З якою метою використовується рентгенівська лінійна томографія? У чому полягає її суть?
20. Основні переваги гама-дефектоскопії.
21. Класифікація джерел  $\gamma$ -випромінювання.
22. Якими є основні радіаційні дефектоскопічні характеристики джерел радіонуклідного випромінювання?
23. Як підготувати деталі до просвічування? Що таке технологічна карта деталі?
24. Основні етапи розшифрування радіографічних знімків.

25. Визначення координат розташування дефектів методом рентгенівської та гама-дефектоскопії.
26. Яке існує обладнання для проведення рентгенівської та гама-дефектоскопії?

## 4. МЕТОДИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛІЗУ

### 4.1. Поняття про обернену ґратку та виведення рівняння Лауе

Поняття про обернену ґратку вводиться для спрощення аналізу та інтерпретації рентгенограм і електроннограм.

**Обернена ґратка** – це пов'язана з кристалом просторова точкова ґратка (рис. 4.1), кожен вектор якої перпендикулярний до системи паралельних атомних площин кристала і за модулем дорівнює оберненій величині міжплощинної відстані для цих площин [1]:

$$|\vec{r}^*| = \left| \frac{1}{d} \right|, \quad (4.1)$$

де  $\vec{r}^*$  – вектор оберненої ґратки;  $d$  – міжплощинна відстань.

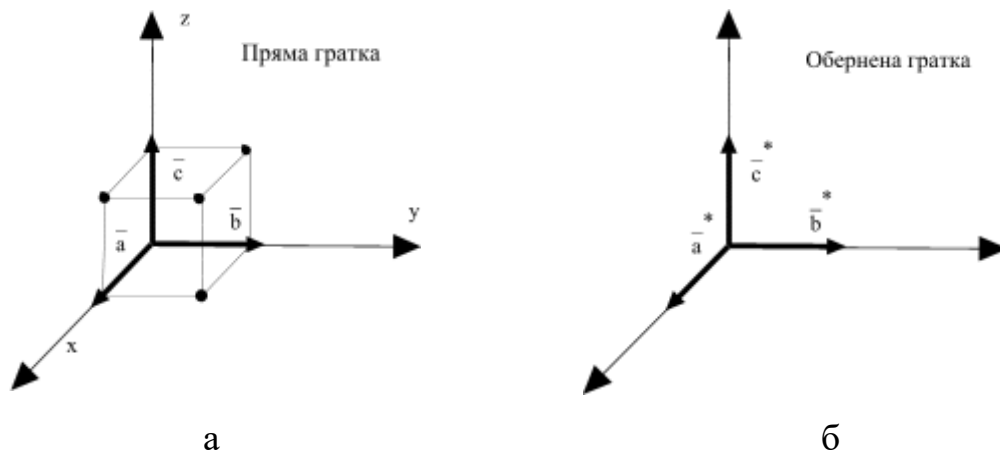


Рис. 4.1. Базисні вектори прямої (а) та оберненої (б) ґраток

Базисні вектори оберненої ґратки  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  задаються через базисні вектори прямої ґратки  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ :

$$\vec{a}^* = \frac{[\vec{b} \ \vec{c}]}{(\vec{a}[\vec{b} \ \vec{c}])}; \quad (4.2)$$

$$\vec{b}^* = \frac{[\vec{a} \ \vec{c}]}{(\vec{b}[\vec{a} \ \vec{c}])}; \quad (4.3)$$

$$\vec{c}^* = \frac{[\vec{a} \ \vec{b}]}{(\vec{c}[\vec{a} \ \vec{b}])}. \quad (4.4)$$

Формули (4.2) – (4.4) еквівалентні визначенню векторів оберненої ґратки, що були наведені вище.

Із формули (4.2) випливає, що вектор оберненої ґратки  $\vec{a}^*$  перпендикулярний до площини, в якій знаходяться множники, тобто вектори  $\vec{b}$  і  $\vec{c}$ . Тому в кубічній сингонії вектор  $\vec{a}^*$  співпадає з вектором  $\vec{a}$  (аналогічно  $\vec{b}^*$  та  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}^*$  та  $\vec{c}$ ). Оскільки векторний добуток чисельно дорівнює площі грані, побудованій на векторних множниках, а змішаний добуток чисельно дорівнює об'єму паралелепіпеду, побудованому на векторах множників, то можна записати вираз для модуля базисного вектора оберненої ґратки:

$$|\vec{a}^*| = \frac{|\text{площа грані } \langle \vec{b} \ \vec{c} \rangle|}{|\text{об'єм елементарної комірки } \langle \vec{a} \ \vec{b} \ \vec{c} \rangle|} = \frac{1}{\text{висота}} = \frac{1}{d_{bc}}.$$

Таким чином, доведено, що  $|\vec{a}^*| = \frac{1}{d_{bc}}$ .

***Властивості векторів оберненої ґратки:***

- Якщо помножити скалярно базисні вектори оберненої ґратки, на одноіменні вектори прямої ґратки, то отримаємо наступні рівняння:

- 

$$\begin{aligned} (\vec{a}^* \ \vec{a}) &= \frac{([\vec{b} \ \vec{c}] \ \vec{a})}{(\vec{a} [\vec{b} \ \vec{c}])} = 1; \\ (\vec{a}^* \ \vec{a}) &= (\vec{b}^* \ \vec{b}) = (\vec{c}^* \ \vec{c}) = 1. \end{aligned} \quad (4.5)$$

- Оскільки кут між вектором  $\vec{a}^*$  і векторами  $\vec{b}, \vec{c}$  дорівнює  $90^\circ$ , то скалярний добуток цих базисних векторів буде дорівнювати нулю (аналогічно і для інших базисних векторів оберненої ґратки:

$$(\vec{a}^* \vec{b}) = (\vec{b}^* \vec{a}) = (\vec{b}^* \vec{c}) = (\vec{a}^* \vec{c}) = (\vec{c}^* \vec{a}) = (\vec{c}^* \vec{b}) = 0. \quad (4.6)$$

- Для кубічної, тетрагональної та ромбічної ґраток (у яких взаємноортогональні вісі) напрямки векторів оберненої ґратки  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  співпадає з напрямком векторів прямої ґратки  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  і за модулем вони дорівнюють:

$$\left. \begin{aligned} |\vec{a}^*| &= \left| \frac{1}{\vec{a}} \right|; \\ |\vec{b}^*| &= \left| \frac{1}{\vec{b}} \right|; \\ |\vec{c}^*| &= \left| \frac{1}{\vec{c}} \right|; \end{aligned} \right\} \quad (4.7)$$

- Можна показати, що вектор оберненої ґратки дорівнює:

$$\vec{r}_{HKL}^* = H \vec{a}^* + K \vec{b}^* + L \vec{c}^*, \quad (4.8)$$

де  $H, K, L$  – довільні цілі числа.

Якщо:  $H=hn; K=kn; L=ln$ , де  $n$  – спільний найбільший дільник  $H, K, L$ , то  $\vec{r}_{HKL}^*$  буде перпендикулярним до площини основної ґратки з індексами  $(hkl)$  і за модулем буде дорівнювати:

$$\left| \vec{r}_{HKL}^* \right| = \left| \frac{n}{d_{hkl}} \right| \quad (4.9)$$

- Зв'язок між векторами оберненої ґратки і площинами прямої ґратки може бути оберненим. Тобто, кожен вектор прямої ґратки буде

перпендикулярним до площини оберненої ґратки  $(hkl)^*$  і за модулем дорівнює:

$$|\vec{r}_{HKL}| = \left| \frac{n}{d_{nkl}^*} \right| \quad (4.10)$$

**Основне рівняння дифракції рентгенівських променів. Рівняння Лауе.** Під час рентгенографічного дослідження аналізують інтерференційні картини, які утворюються в результаті розсіювання когерентних рентгенівських променів електронами атомів.

Для пояснення рівняння Лауе розглянемо інтерференцію рентгенівських променів атомами, розташованих у вигляді ланцюга.

Введемо спрощуючі передумови: вважається, що атоми нерухомі; всі електрони атому зосереджені у вузлі ґратки.

Нехай на атоми, розташовані ланцюгом, падає плоска хвиля монохроматичного рентгенівського випромінювання з довжиною хвилі  $\lambda$ , під кутом, косинус якого дорівнює  $\alpha_0$ ; розсіяні промені розходяться під кутом, косинус якого дорівнює  $\alpha$  (рис. 4.2).

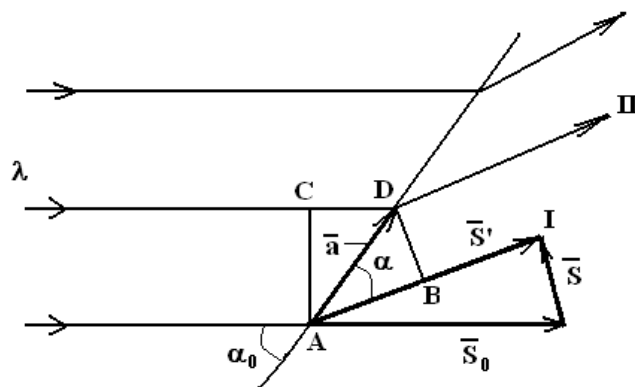


Рис. 4.2. До виведення основного рівняння дифракції рентгенівських променів

Позначимо одиничний вектор в напрямку падаючих променів  $\vec{S}_0$ , одиничний вектор в напрямку розсіювання цих променів – через  $\vec{S}'$ ; вектор

$\vec{S}$  – різниця векторів  $\vec{S}' - \vec{S}_0$ ; вектор  $\vec{a}$  дорівнює періоду розташування атомів вздовж ланцюга.

Умовою того, що розсіяні промені I та II в результаті інтерференції дадуть максимум є те, що оптична різниця ходу (OPX) цих променів повинна дорівнювати цілій кількості довжин хвиль, тобто  $H\lambda$ , ( $H$ - ціле число).

З рисунку 4.2 маємо  $AB = (\vec{a} \vec{S}')$ ,  $CD = (\vec{a} \vec{S}_0)$ .

Оптична різниця ходу променів I та II (OPX) буде:

$$\begin{aligned} OPX = AB - CD &= (\vec{a} \vec{S}') - (\vec{a} \vec{S}_0) = \vec{a} (\vec{S}' - \vec{S}_0) = \\ &= (\vec{a} \cdot \vec{S}) = H\lambda = a\alpha - a\alpha_0 = a(\alpha - \alpha_0) \end{aligned} \quad (4.11)$$

Рівняння (4.11) є умовою того, що розсіяні рентгенівські промені в результаті інтерференції дадуть максимум. Цей вираз і є першим рівнянням Лауе.

При проходженні рентгенівських променів крізь просторову тривимірну ґратку з осями, вздовж яких періоди складають  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ , а косинуси кутів між падаючим променем і осями –  $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ , косинуси кутів між розсіяним променем і осями –  $\alpha', \beta', \gamma'$  по аналогії з одновимірним випадком умовою максимуму в результаті інтерференції буде виконання одночасно трьох рівнянь подібних до (4-11):

$$\begin{cases} (\vec{a} \vec{S}') - (\vec{a} \vec{S}_0) = \vec{a} (\vec{S}' - \vec{S}_0) = (\vec{a} \cdot \vec{S}) = H\lambda = a(\alpha - \alpha_0) \\ (\vec{b} \vec{S}') - (\vec{b} \vec{S}_0) = \vec{b} (\vec{S}' - \vec{S}_0) = (\vec{b} \cdot \vec{S}) = K\lambda = b(\beta - \beta_0) \\ (\vec{c} \vec{S}') - (\vec{c} \vec{S}_0) = \vec{c} (\vec{S}' - \vec{S}_0) = (\vec{c} \cdot \vec{S}) = L\lambda = c(\gamma - \gamma_0) \end{cases} \quad (4.12)$$

або скорочено:

$$\begin{aligned}
a(\alpha - \alpha_0) &= H\lambda; \\
b(\beta - \beta_0) &= K\lambda; \\
c(\gamma - \gamma_0) &= L\lambda.
\end{aligned}
\tag{4.13}$$

Ці рівняння є рівняннями Лауе у скалярній формі. Їх можна записати в векторній формі [1]:

$$\vec{r}_{HKL}^* = \frac{\vec{S}}{\lambda},
\tag{4.14}$$

де  $\vec{r}^*$ - вектор оберненої ґратки;  $\vec{S}$  – різниця векторів  $(\vec{S}' - \vec{S}_0)$ ;  $\lambda$  – довжина хвилі.

Доведемо, що формула (4.14) аналогічна до формули (4.11). Для цього знайдемо скалярний добуток вектору оберненої ґратки

$$\vec{r}_{HKL}^* = H\vec{a}^* + K\vec{b}^* + L\vec{c}^*
\tag{4.15}$$

та базисного вектору прямої ґратки  $\vec{a}$ .

Домножимо рівняння (4.14) скалярно на  $\vec{a}$  та врахуємо рівняння (4.15)

$$\begin{aligned}
(\vec{r}_{HKL}^* \vec{a}) &= H(\vec{a}^* \vec{a}) + K(\vec{b}^* \vec{a}) + L(\vec{c}^* \vec{a}) = 1 + 0 + 0 = H \\
\vec{r}_{HKL}^* \vec{a} &= \frac{(\vec{S} \vec{a})}{\lambda} = H
\end{aligned}
\tag{4.16}$$

Тобто  $H\lambda = (\vec{S} \vec{a})$ .

Таким чином, отримали рівняння (4.11), тобто перше рівняння з системи рівнянь Лауе у скалярній формі. Якщо почергово домножати  $\vec{r}^*$  на  $\vec{b}$  та  $\vec{c}$ , то отримаємо друге та третє рівняння системи. Отже, рівняння



Лауе у векторній формі еквівалентне трьом рівнянням Лауе скалярній формі.

Покажемо, що з рівняння Лауе випливає рівняння Вульфа-Бреггів.

Проведемо площину  $(HKL)$ , яка ділить кут між векторами  $\vec{S}'$  та  $\vec{S}_0$  навпіл. Вектор  $\vec{S} = \vec{S}' - \vec{S}_0$  буде перпендикулярним до цієї площини. Оскільки з формули (4.14) випливає, що  $\vec{S} // \vec{r}_{HKL}^*$ , то площина буде мати індекси  $(HKL)$ , тобто площина перпендикулярна  $\vec{r}_{HKL}^*$  (відповідний вектор оберненої ґратки  $\vec{r}_{HKL}^*$  завжди перпендикулярний до площини прямої ґратки з такими ж індексами  $(HKL)$ ).

Розглянемо рівняння (4.14) за абсолютною величиною.

З рисунку 4.3 знайдемо:  $\vec{S} = 2 \cdot 1 \cdot \sin \theta = 2 \sin \theta$ , де  $\theta$  - кут між відбитим променем і площиною  $(HKL)$ .

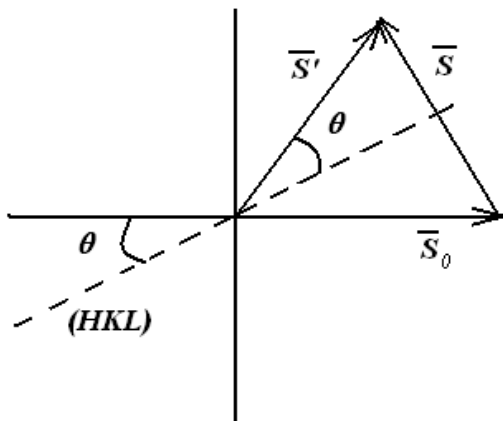


Рис. 4.3. До виведення формули Вульфа-Бреггів з рівняння Лауе

Користуючись формулою

$$|\vec{r}_{HKL}^*| = \left| \frac{1}{d_{HKL}} \right|$$

та знайденим значенням  $\vec{S}$ , підставляючи у формулу (4.14), отримаємо:

$$\frac{1}{d_{HKL}} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$$

$$2d_{HKL} \sin \theta = \lambda \quad (4.17)$$

Вираз (4.17) є доказом того, що рівняння Вульфа-Бреггів впливає з рівняння Лауе.

#### 4.2. Характеристика основних методів рентгеноструктурного аналізу

Існують три основні методи рентгеноструктурного аналізу:

- метод Лауе;
- метод обертання монокристалу;
- метод полікристалів.

Використовуючи уявлення про обернену ґратку, а також рівняння Лауе, можна проаналізувати необхідні умови процесу відбиття рентгенівських променів від атомних площин для зазначених методів рентгеноструктурного аналізу. В результаті такого аналізу можна отримати відповіді на запитання:

- які вузли оберненої ґратки (точніше відповідні їм атомні площини) будуть давати відбиття рентгенівських променів, щоб їх можна було зафіксувати на рентгенівську плівку або за допомогою лічильника;
- в якому напрямку проходять відбиті промені;
- що необхідно зробити для того, щоб збільшити (або зменшити) кількість ліній на рентгенограмі.

Для проведення аналізу будь-якого методу треба здійснити таку побудову (рис. 4.4) [3].

В точці  $P$  «розташуємо» зразок. Від нього в напрямку первинного променя  $\vec{S}_0$  відкладемо відрізок довжиною  $1/\lambda$  і отримаємо точку  $O$ . Цей відрізок є вектором  $\vec{S}_0/\lambda$ . Із точки  $O$ , як із початку координат, побудуємо обернену ґратку для даного зразка. Навколо точки  $P$  опишемо сферу

радіусом  $1/\lambda$ . Ця сфера має назву сфери Евольда або сфера розповсюдження.

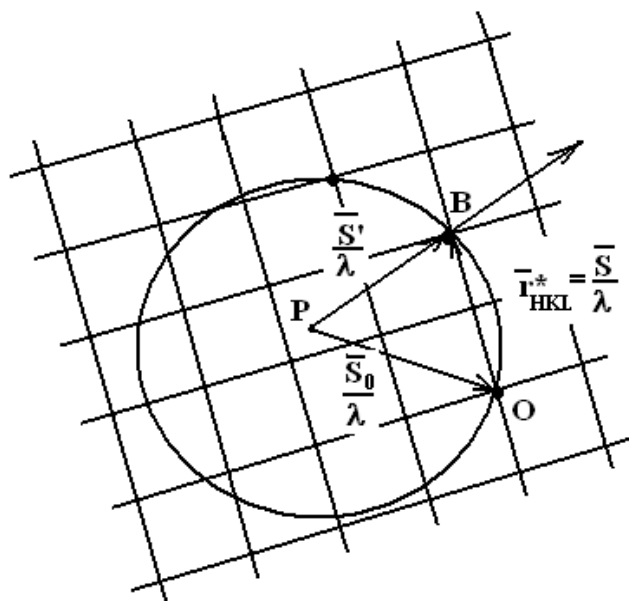


Рис. 4.4. Побудова сфери Евольда та оберненої ґратки для методів структурного аналізу

Умовою відбиття рентгенівських променів від атомних площин є виконання формули Лауе:

$$\vec{r}^* = \frac{\vec{S}}{\lambda} = \frac{\vec{S}' - \vec{S}_0}{\lambda}. \quad (4.18)$$

Формула (4.18) буде виконуватися в тому випадку, коли сфера Евольда крім початку координат буде проходити через будь-який вузол оберненої ґратки.

Оскільки,  $PO = \frac{\vec{S}_0}{\lambda}$  та  $PB = \frac{\vec{S}'}{\lambda}$ , то

$$OB = PB - PO = \frac{\vec{S}'}{\lambda} - \frac{\vec{S}_0}{\lambda} = \frac{\vec{S}}{\lambda} = \vec{r}^* \quad (4.19)$$

Тобто виконується рівняння Лауе.

Відбитий промінь буде спрямований з точки  $P$  в точку  $B$ .

Якщо на нерухомий монокристал направити пучок монохроматичних променів, то може бути випадок, коли жоден вузол оберненої ґратки не потрапляє на поверхню сфери Евольда, тобто відбитих променів немає. Щоб досягти відбиття треба вивести один або декілька вузлів оберненої ґратки на поверхню сфери Евольда. Цього можна досягти або обертаючи зразок (одночасно буде обертатися і обернена ґратка), або змінюючи довжину хвилі рентгенівських променів, або використовуючи неперервний спектр.

Методи рентгенівського аналізу розрізняються способами виведення вузлів оберненої ґратки на поверхню сфери Евольда. Розглянемо три основні методи: метод Лауе, метод обертання монокристалів, метод Дебая-Шерера (метод полікристалів).

*Метод Лауе* використовується для:

- визначення головних напрямків в монокристалі  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ ,  $[111]$ ,  $[110]$ ;
- орієнтування кристалу, тобто встановлення взаємного розміщення кристалографічних напрямків відносно зовнішніх вісей, одна з яких  $z$  паралельна до напрямку первинного пучка, а дві інші ( $x$ ,  $y$ ) – в площині фотоплівки;
- визначення якості монокристалу (наскільки кристал є досконалим).

Суть цього методу полягає у тому, що на нерухомий монокристал спрямовується пучок рентгенівських променів неперервного спектру. Відбиті промені фіксуються на плоскі плівки, перпендикулярні до первинного пучка, та розташовані перед зразком і за ним. У першому випадку (при зйомці на відбиття) отримана картина має назву епіграма

(рефлекси фіксуються при  $\theta > 45^{\circ}$ ); у другому (при зніманні на просвічування) – лауеграма (рефлекси фіксуються при  $\theta < 45^{\circ}$ ) (рис. 4.5).

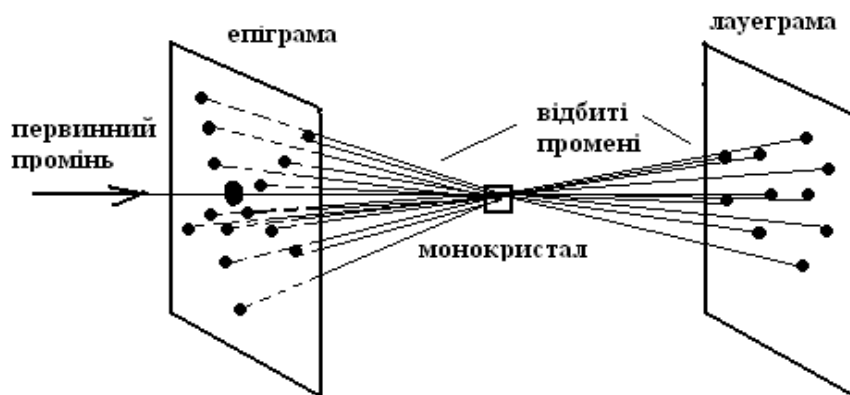


Рис. 4.5. Одержання дифракційної картина методом Лауе

Рефлекси на лауеграмі будуть розташовані за еліпсами, а на епіграмі – за гіперболами. Рефлекси, що належать одному еліпсу (гіперболі) являють собою відбиття від площин однієї кристалографічної зони.

Для проведення аналізу здійснимо побудову оберненої ґратки та сфери Евольда. В цьому випадку будемо мати неперервний ряд сфер, радіуси яких змінюються від  $\frac{1}{\lambda_{min}}$  до  $\frac{1}{\lambda_{max}}$ , а центри цих сфер знаходяться у інтервалі від  $P$  до  $P'$  (рис. 4.6) і відповідають найменшій і найбільшій довжинам хвиль спектру, при яких інтенсивність променів достатня, щоб отримати рефлекси на рентгенівській плівці за певну тривалість експозиції.

Відбитий промінь буде проходити від точки  $P''$  до вузла оберненої ґратки, що знаходиться між цими двома сферами. Тобто всі вузли оберненої ґратки, що знаходяться між цими двома сферами будуть давати відбиття. Точку  $P''$  (центр сфери, на яку виходить певний вузол оберненої ґратки) можна знайти, якщо встановити перпендикуляр до перетину з відрізком  $PO$  з середини відрізка який з'єднує точку  $O$  і цей вузол оберненої ґратки.

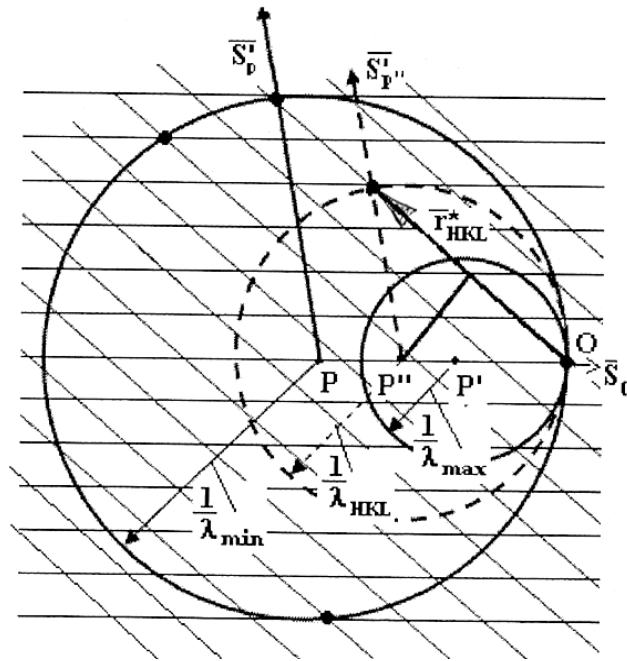


Рис. 4.6. Схема, що пояснює метод Лауе

**Метод обертання монокристалів** реалізується тоді, коли паралельний пучок монохроматичних рентгенівських променів падає на монокристал, який обертається навколо вертикальної вісі [2].

Метод обертання є основним при визначенні атомної структури монокристалів. За допомогою даного методу можна визначити:

- розміри елементарної комірки;
- кількість атомів або молекул, що припадає на одну елементарну комірку;
- період ідентичності вздовж осі обертання.

Виконання умови Лауе можна досягти, якщо обертати монокристал навколо кристалографічного напрямку, перпендикулярного до площини оберненої ґратки. Як правило, це головний напрямок кристалу, попередньо визначений методом Лауе.

При обертанні кристалу обернена ґратка буде обертатись з тією ж швидкістю та у той самий бік навколо осі  $oz$ . Відстань між цими осями



Оскільки зразок є полікристалом, тобто складається з великої кількості хаотично орієнтованих монокристалів, обернену ґратку можна зобразити у вигляді сфер з радіусами, що дорівнюють векторам оберненої ґратки (рис. 4.9) [3].

У полікристалічному зразку завжди є кристаліти, орієнтовані відносно променя, так, що виконується умова Лауе. Відбиті рентгенівські промені від площин таких кристалів згідно умові відбиття формують конус дифракції з кутом при вершині  $4\theta$ .

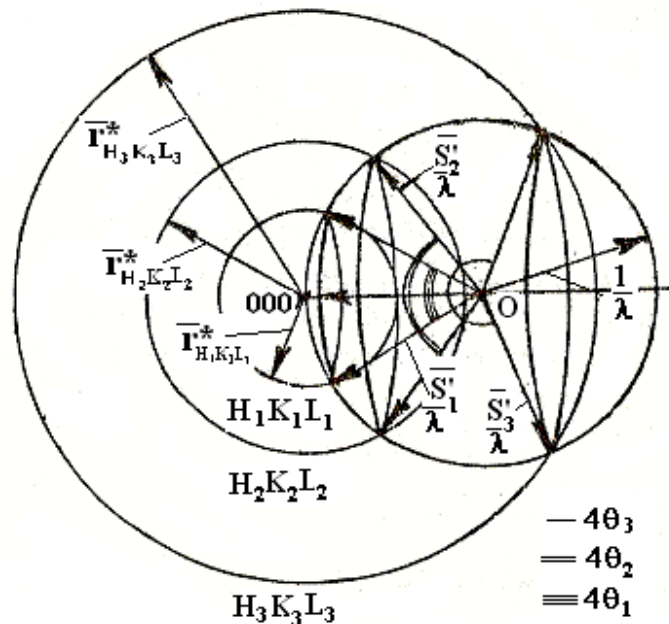


Рис. 4.9. Схема утворення конусів дифракції

Кількість конусів дифракції обмежена, оскільки сфера розповсюдження перетне тільки ті сфери оберненої ґратки, радіуси яких менше  $2/\lambda$ ; це відповідає умові  $d_i > \lambda/2$ . Зменшуючи довжину хвилі, тобто збільшуючи радіус сфери розповсюдження, можна збільшити число вузлів оберненої ґратки, що перетинаються сферою Евольда, а, отже, число інтерференційних конусів.



### 4.3. Метод полікристалів

Метод полікристалів є основним методом дослідження матеріалів і широко застосовується на практиці.

При дослідженні застосовуються зразки з полікристалічної речовини або порошку, що складається з великого числа дрібних (менше  $10^{-2}$  мм) кристалітів (зерен), що мають довільне орієнтування в просторі. При опроміненні таких зразків монохроматичним або характеристичним рентгенівським випромінюванням виникає виразний інтерференційний ефект у вигляді системи коаксіальних конусів з кутами розчину  $4\theta$ , віссю яких є первинний промінь (рис. 4.10).

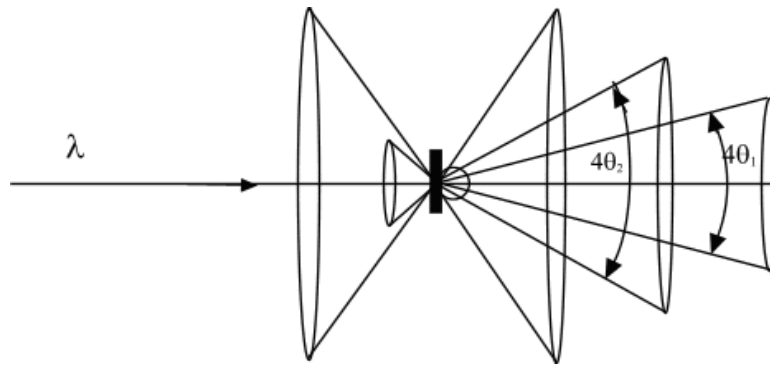


Рис. 4.10. Схема формування конусів дифракції при розсіюванні рентгенівських променів полікристалом

Для пояснення факту, що кут при вершині конусу дифракції складає  $4\theta$ , розглянемо схему (рис. 4.11). Нехай рентгенівські промені падають на 2 зерна, які розташовані таким чином, що для них виконується рівняння Вульфа-Бреггів для площин з однакою міжплощинною відстанню. Промінь відбивається від атомних площин кожного зерна під кутом  $\theta$ , кут між відбитим променем та продовженням первинного складає  $2\theta$ . Тоді кут між відбитими променями 1 та 2 зерна складає  $4\theta$ .

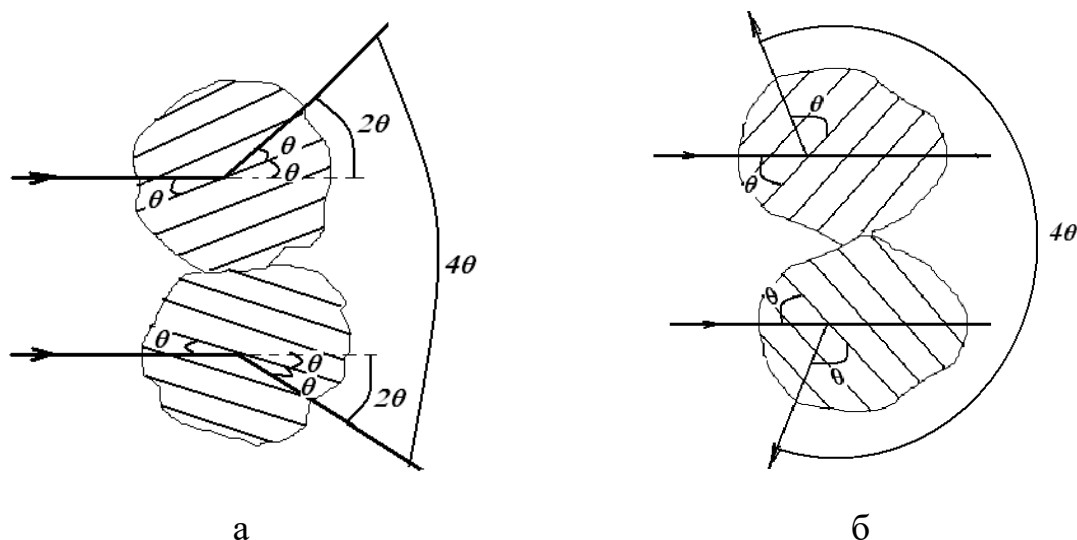


Рис. 4.11. Схема формування конусу дифракції у полікристалічному зразку на малих кутах дифракції (а) та на великих кутах дифракції (б)

Оскільки полікристал містить багато зерен, які орієнтовані хаотично, то промені, розсіяні атомними площинами з міжплощинними відстанями  $d/n$  дають кут при вершині конусу дифракції  $4\theta$ .

#### 4.3.1. Техніка одержання рентгенограм

Вибір випромінювання для зйомки рентгенограми є дуже важливим завданням, оскільки від правильності залежить не тільки якість але й сама можливість проведення рентгеноструктурного аналізу.

**Вибір випромінювання.** Під час вибору випромінювання для дослідження даної полікристалічної речовини треба враховувати ряд факторів. Використовуване характеристичне випромінювання не повинно викликати вторинного характеристичного випромінювання в зразку, яке могло б привести до виникнення сильного фону на рентгенограмі, в результаті чого на такому фоні слабкі дифракційні лінії не визначаються. Випромінювання підбирають за правилом:  $Z_{зр.} > Z_{анод}$ , де  $Z_{зр.}$  – атомний номер найлегшого елементу в зразку, характеристичне випромінювання якого досягає плівки і викликає її загальне почорніння. Оскільки довжина

хвилі характеристичного спектру збільшується із зменшенням  $Z$ , то зростає і коефіцієнт поглинання цих променів в повітрі  $(\mu/\rho) \sim Z^3$ . Тому при підборі випромінювання слід враховувати у складі зразка тільки ті елементи, атомний номер яких  $Z > 20$ , оскільки випромінювання елементів з  $Z < 20$  поглинається в повітрі і не досягає плівки.

Можливе також отримання задовільних рентгенограм при  $Z_{зр} \ll Z_{анод}$ . При цьому зйомку проводять відразу на дві плівки (передня по відношенню до зразка плівка після зйомки викидається), або перед плівкою розміщують алюмінієву фольгу завтовшки 0,1 – 0,2 мм. Тут використовується ефект різного поглинання відбитих променів і вторинного характеристичного випромінювання, що виникло в зразку. У даному випадку довжина хвилі, що відповідає дифракційним максимумам, значно менше довжини хвилі вторинного характеристичного випромінювання зразка, тому у фользі або в передній плівці (при зйомці на подвійну плівку) дифракційні максимуми поглинаються слабо, а вторинне характеристичне випромінювання сильно послаблюється.

Під час дослідження зразків зі складною структурою і з великими періодами ґратки для зменшення можливості накладення дифракційних ліній, яких в цьому випадку виходить дуже багато, доцільно застосовувати довгохвильове випромінювання (наприклад, хрому або заліза).

У звичайних випадках, коли це допускається раніше описаними умовами, краще всього застосовувати випромінювання міді. Дослідження показали, що якщо прийняти ефективність (випромінювальну здатність) рентгеновської трубки з мідним анодом за 100 умовних одиниць, то ефективність трубки з молібденовим анодом складає 32, з хромовим – 10, з вольфрамовим – 6.

**Монохроматизація випромінювання.** При дослідженнях методом порошків зазвичай прагнуть усунути на рентгенограмах дифракційні лінії,

обумовлені  $K_{\beta}$ -випромінюванням, оскільки останні ускладнюють розрахунок, особливо при дослідженні речовин із складною структурою. З цією метою застосовують або селективно-поглинальні фільтри, або монохроматори з кристалами.

Застосування фільтру веде до збільшення експозиції в 1,5 - 2 рази (залежно від його товщини).

За необхідності виявити на рентгенограмах слабкі лінії застосовують монохроматори з кристалами. Вони можуть бути з плоским або із зігнутим кристалом.

*Монохроматор з плоским кристалом* дає дуже слабкий пучок, і при його використанні експозиція зростає в 10 - 100 разів. Інтенсивність відбитого від плоского кристала пучка дещо зростає у разі застосування косоного перерізу: зовнішня поверхня кристала розташована під деяким кутом  $\varphi$  до відбиваючої кристалічної площини. При такому розташуванні відбиваючої площини широкий падаючий пучок перетворюється на відбитий вузький пучок з дещо більшою ( $\sim 1,5$  рази) інтенсивністю. Такі монохроматори з плоским кристалом є концентруючими.

*Монохроматори із зігнутими кристалами* надають монохроматичні пучки, що сходяться; їх зазвичай комбінують з фокусуєчими камерами (рис. 4.12). Пучок рентгенівських променів, що виходить з щілини  $S_1$  (падає на кристал-монохроматор  $K$ , зігнутий по діаметру фокального кола. Відбиті від кристала монохроматичні промені фокусуються на цьому колі (щілина  $S_2$ ), пучок, що потім розходить, падає на зразок  $P$ , розташований по циліндричному колу камери. Відбиті від зразка дифракційні максимуми фокусуються на фотоплівці, розташованій на тому ж колі, що і зразок.

Рентгенограми, одержані із застосуванням монохроматорів, не мають фону, що дозволяє при проведенні фазового аналізу помічати присутність фаз при значно меншому їх вмісті, ніж за відсутності монохроматора.

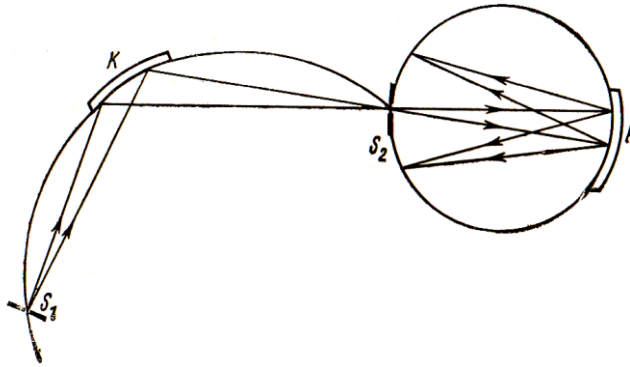


Рис 4.12. Фокусуючий монохроматор із зігнутиим кристалом

Використовують також *монохроматори з кристалами, що мають подвійну кривизну* (їх поверхня приблизно відповідає поверхні сфери). У разі застосування рентгенівських трубок з фокусом, близьким до точкового, такі монохроматори фокусують відбиті промені в точки, що приводить до різкого скорочення експозиції при отриманні рентгенограм.

**Вибір режиму зйомки.** Режимом зйомки вважається підбір напруги на рентгенівській трубці, сили струму на ній, а також експозицію (час зйомки). Робочу напругу на рентгенівській трубці підбирають так, щоб  $U_p = (3,5 \sim 4,5) U_0$ , де  $U_0$  – потенціал збудження К-серії матеріалу анода.

Проте, якщо бажають мати рентгенограму з невеликим фоном, краще працювати при зниженій напрузі. Зниження напруги на рентгенівській трубці приводить до значного збільшення експозиції. Сила струму на рентгенівській трубці визначається її паспортними даними. Час експозиції залежить від типу камери, її діаметру, розмірів щілин діафрагми, фокусу рентгенівської трубки і відстані від зразка до фокусу, атомного номеру зразка та його кристалографічної симетрії, від чутливості рентгенівської плівки, сили струму та напруги на рентгенівській трубці, довжини хвилі випромінювання та якості встановлення камери. Час експозиції, як правило, визначають експериментально.

Тривалість зйомки тим більша, чим нижча сингонія досліджуваної фази. Тривалість зйомки більша при дослідженні багатофазних систем.

#### **4.3.2. Реєстрації дифракційної картини. Рентгенівська камера Дебая – Шерера**

*Реєстрації дифракційної картини* здійснюється:

- на плоску фотоплівку, розташовану перпендикулярно до первинного променя;
- на фотоплівку, розташовану навколо зразка по стінках циліндричної камери (метод Дебая – Шерера);
- лічильником, що рухається навколо зразка (на дифрактометрі).

*Реєстрація на плоску фотоплівку* відбувається двома способами: прямим та оберненим.

При прямій зйомці зразок по відношенню до напрямку первинного пучка променів розташовується перед фотоплівкою. На фотоплівці реєструється ряд концентричних кіл, які відповідають перетину з площиною фотоплівки інтерференційних конусів з малими кутами  $\theta < 30^\circ$ .

Вимірявши діаметр кілець, зареєстрованих на плівці, можна визначити кут  $\theta$  для відповідних інтерференційних конусів:

$$\operatorname{tg} 2\theta = r / D, \quad (4.20)$$

де  $r$  – радіус інтерференційного кільця;  $D$  — відстань від зразка до фотоплівки. Недоліком такого способу зйомки є те, що на фотоплівці реєструється тільки невелика кількість дифракційних кілець (для дослідження текстур).

При оберненій зйомці зразок розташовується за фотоплівкою, в самій плівці робиться невеликий отвір для входу рентгенівських променів. На плівці реєструються максимуми, що відповідають куту  $\theta > 60^\circ$ .

Кут  $\theta$  визначають з заміру діаметру дифракційних кілець:

$$\operatorname{tg}(180^\circ - 2\theta) = r/D. \quad (4.21)$$

Обернену зйомку застосовують при точних визначеннях періодів кристалічної ґратки при вимірюванні внутрішніх напружень.

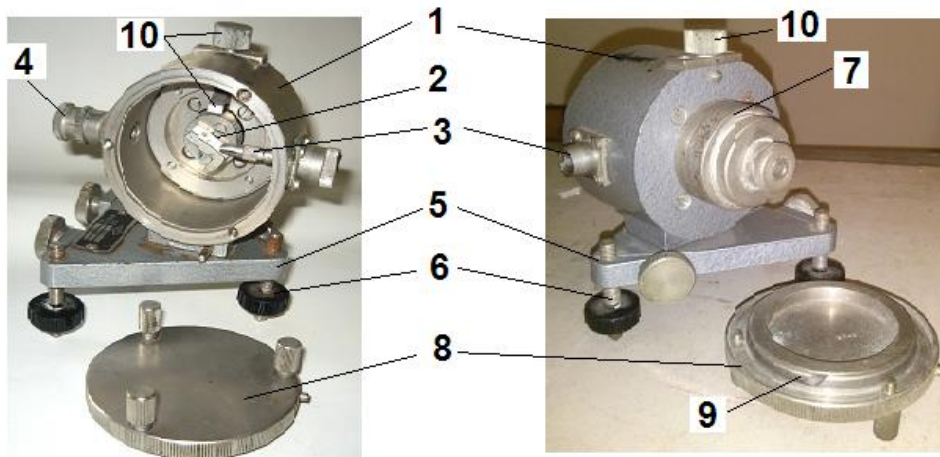
Реєстрація на циліндричну фотоплівку здійснюється з застосуванням *рентгенівської камери Дебая-Шерера* (РКД) (рис. 4.13 а,б), яка складається з циліндричного корпусу (внутрішнім діаметром 57,3 мм; 86 мм або 114,6 мм). В центрі корпусу розміщений тримач зразка (шайба на магніті). З одного боку камери розташований вхідний отвір (коліматор) для проходження рентгенівських променів в середину камери, оснащений двома діафрагмами, а з протилежного боку – вихідний отвір (тубус) для виходу невикористаного первинного випромінювання.

Зразок можна розташовувати під різними кутами до рентгенівського променя за допомогою лімба, розміщеному на механізмі обертання тримача. Також на камері є гвинт, призначений для зміщення зразка під час юстування.

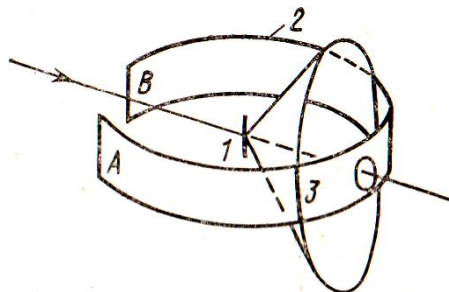
Камера закріплена на трикутній основі, кожна з трьох ніжок якої являє собою гвинт (для юстування камери перед первинним рентгенівським пучком). Під час роботи камера рентгенівська щільно закривається кришкою з метою запобігання засвічування плівки. Кришка оснащена кільцем, яке надійно фіксує фотоплівку по стінках камери.

Зйомка в РКД здійснюється на гнучку плівку, вигнуту за циліндричною поверхнею камери навколо зразка (вісь камери перпендикулярна до первинного пучка) (рис. 4.13 в).

Рентгенограми від полікристалів являють собою попарно симетричні дуги, відстань між якими пропорційна кутам ковзання.



а



б

Рис. 4.13. Загальний вигляд рентгенівської камери Дебая-Шерера (а): 1 – корпус; 2 – тримач зразка; 3 – вхідний отвір з коліматором; 4 – вихідний отвір (тубус); 5 – основа; 6 – гвинтові ніжки; 7 – лімб; 8 – кришка; 9 – роз’ємне притискне кільце; 10 – макрогвинт з лапкою для центрування зразка та зйомка на циліндричну фотоплівку (б): 1 — зразок; 2 — плівка; 3 — інтерференційна лінія

Способи закладання фотоплівки в камері Дебая – Шерера:

1) прямий – краї плівки, згорнутої по стінках камери, знаходяться біля вхідного отвору (коліматору), а у фотоплівці пробивають отвір для



виходу первинного променя; на рентгенограмі лінії на малих кутах розташовані біля центру фотоплівки. Кути збільшуються до країв плівки (рис. 4.14 а);

2) обернений – краї плівки знаходяться біля вихідного отвору, а у фотоплівці пробивають отвір для входу первинного променя; на рентгенограмі лінії на малих кутах розташовані біля країв фотоплівки, а кути збільшуються до центру плівки (рис. 4.14 б);

3) асиметричний – краї плівки знаходяться біля перпендикуляру до первинного променя, а для виходу і входу первинного променя у фотоплівці пробивають два отвори; на рентгенограмі лінії на малих кутах розташовані біля вихідного отвору, на великих кутах – біля вхідного (рис. 4.14 в).

Недоліком циліндричного способу закладання є те, що в процесі фотообробки плівка скорочується по довжині, внаслідок чого спотворюється інформація про відстань між лініями. При розрахунку рентгенограм слід використовувати не значення діаметру камери, по якому розташовувалася плівка під час зйомки, а деяку величину  $D_{ef}$ .

Для цього на рентгенограмі (після асиметричної зйомки) вимірюють відстань  $H$  та  $B$  між симетричними лініями (рис. 4.14 в). Ефективний діаметр рентгенограм визначають із співвідношення

$$D_{ef} = \frac{(H + B)}{\pi}. \quad (4.22)$$

Асиметричний метод можна застосовувати тільки в тому випадку, якщо на рентгенограмі виходять чіткі лінії, що відповідають кутам  $\theta$  не менше  $50 - 60^\circ$ . Якщо на рентгенограмі відсутні лінії при достатньо

великих кутах  $\theta$ , то можна видозмінити спосіб асиметричної зйомки, розташувавши кінці плівки під кутом меншим за  $90^\circ$  до первинного пучка.

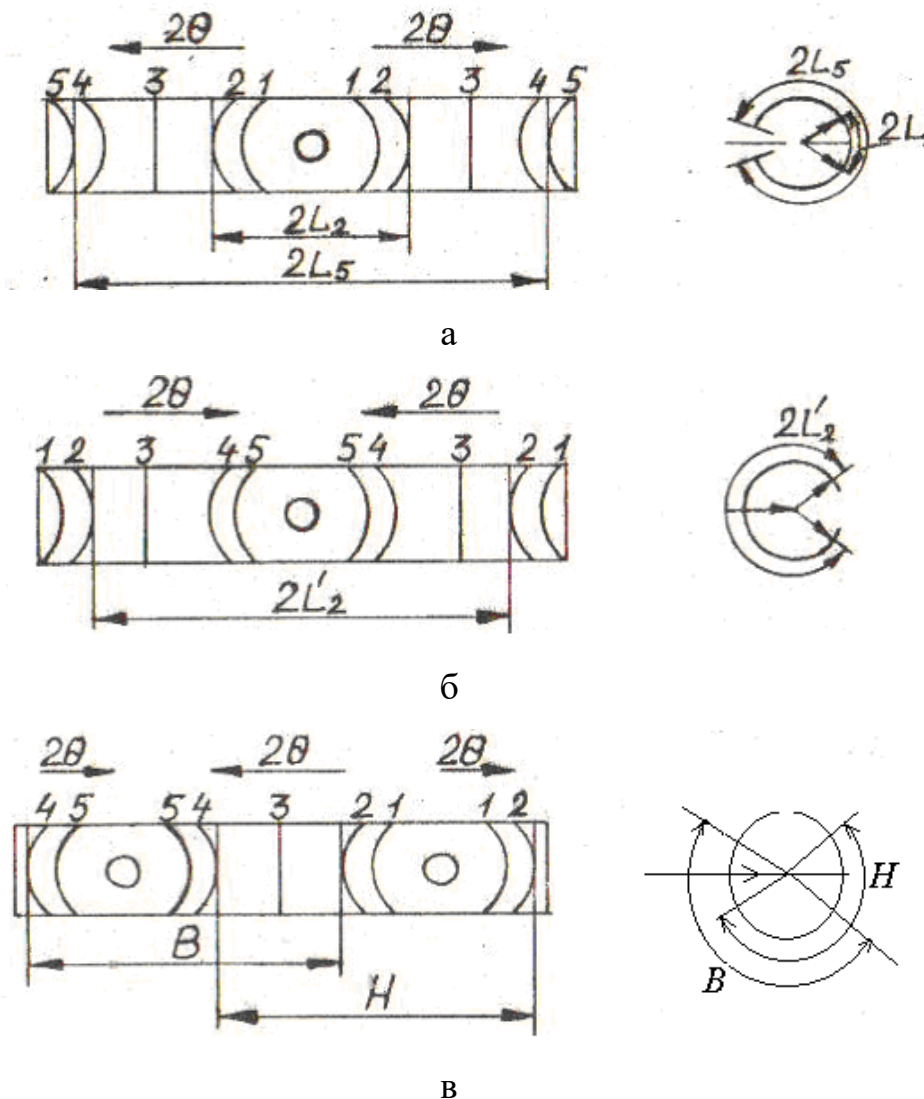


Рис. 4.14. Способи зйомки в рентгенівській камері Дебая – Шерера: прямий (а); обернений (б); асиметричний (в)

### 4.3.3. Розшифрування рентгенограм від полікристалів

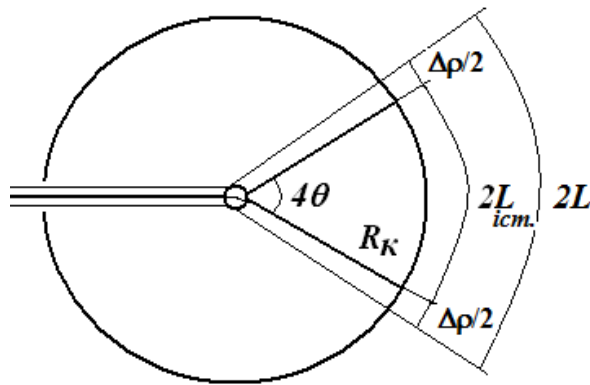
*Вимірювання та розрахунок рентгенограм, одержаних від полікристалів*, може здійснюватися з похибкою до 0,2 мм за допомогою масштабної лінійки.

*Порядок розрахунку рентгенограм:*

1) нумерація ліній на рентгенограмі в порядку зростання кутів  $\theta$ ,

- 2) визначення інтенсивності дифракційних ліній;
- 3) вимірювання відстаней між попарно симетричними дугами  $2L_{\text{вимір.}}$ , мм;
- 4) знаходження кута  $\theta$  (при діаметрі камери 57,3 мм);

Під час зйомки в РКД дифракційні конуси, перетинаючись з фотоплівкою, розташованій по стінках циліндричної камери, утворюють попарно симетричні дуги. Окремим випадком такої кривої може бути пряма, яка відповідає куту відбиття  $\theta = 45^\circ$ . Кут  $\theta$  обчислюється з заміру відстаней між лініями  $2l$ , що відповідають одному і тому ж інтерференційному конусу, за співвідношенням (рис. 4.15):



$$4\theta = \frac{2L}{R}$$

$$\theta(\text{rad}) = \frac{2L}{4R_k} = \frac{2L}{2D_k} = \frac{L}{D_k}$$

$$\theta^0 = \frac{L}{D_k} \cdot \left(\frac{360^0}{2\pi}\right) = \frac{L}{57,3} \cdot 57,3 \approx L$$

Рис. 4.15. До пояснення обчислення кута дифракції  $\theta$  в залежності від відстаней між лініями  $2L$ , поправки на поглинання  $\Delta\rho$  та  $2L_{\text{ист}}$

- 5) внесення поправки на поглинання в зразку за формулою  $\Delta\rho = r(1 + \cos 2\theta)$ , де  $r$  – радіус зразка, мм (рис. 4.15);
- 6) знаходження значення  $2L_{\text{ист.}}$  за формулою  $2L_{\text{ист.}} = 2L_{\text{вимір.}} - \Delta\rho$ , (рис. 4.15);
- 7) визначення істинного кута  $\theta_{\text{ист.}}$  ( $L_{\text{ист.}} \approx \theta_{\text{ист.}}$ );
- 8) визначення  $\sin \theta_\alpha$  від істинного кута, а також  $\sin \theta_\beta$ , користуючись співвідношенням  $\sin \theta_\alpha / \sin \theta_\beta = \lambda_\alpha / \lambda_\beta = 1,09$ ;

9) розділ ліній на  $\alpha$  та  $\beta$  (шукають збіг значень  $\sin\theta_\beta$  з  $\sin\theta_\alpha$ , а також виконання умов  $\theta_\alpha > \theta_\beta$ ; інтенсивність  $\alpha$ -ліній у 5-6 разів більше інтенсивності  $\beta$ -ліній);

10) визначення міжплощинної відстані  $d/n$  з формули Вульфа-Бреггів  $2d\sin\theta = n\lambda$  для  $\alpha$ -ліній;

11) при збігу розрахованого значення  $(d/n)_i$  та інтенсивності  $I_i$  зі значеннями, наведеними в стандартних таблицях міжплощинних відстаней знаходять шукану речовину (фазу).

**Індексування рентгенограм полікристалічних речовин** – це визначення індексів інтерференції ( $HKL$ ) кожної лінії рентгенограми, типу кристалічної ґратки встановленої речовини.

Для кубічної системи квадратична форма кубічної сингонії

$$\sin^2 \theta = \left( \frac{\lambda^2}{4a^2} \right) (H^2 + K^2 + L^2). \quad (4.23)$$

З (4.23) випливає, що відношення квадратів синусів кутів відбиття для різних ліній рентгенограми повинні дорівнювати відповідному відношенню сум квадратів індексів, а, отже, відношенню цілих чисел:

$$Q_i = \frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} = \frac{H_i^2 + K_i^2 + L_i^2}{H_1^2 + K_1^2 + L_1^2}. \quad (4.24)$$

Ряд співвідношень квадратів синусів кутів відбиття кожної лінії (в порядку зростання кутів) до квадрату синусу кута відбиття першої лінії являє собою визначений ряд чисел, різний для ґраток різних типів [1].

Задача індиціювання полягає у знаходженні ряду співвідношень  $\frac{\sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_1} = Q_i$ , ( $\theta_i$  – кут певної лінії,  $\theta_1$  – кут першої лінії) та співставлення отриманого ряду з даними таблиці 4.1.

Таблиця 4.1. Ряд  $Q_i$  для кубічних ґраток

| Тип ґратки      | $Q_i$  |
|-----------------|--|
| Примітивна (К6) | 1; 2; 3; 4; 5; 6; 8; 9; 10; 11                       |
| ОЦК (К8)        | 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10                        |
| ГЦК (К12)       | 1; 1,33; 2,66; 3,37; 4; 5,33; 6,33; 6,67; 8; 9       |
| Тип алмазу (К4) | 1; 2,66; 3,67; 5,33; 6,33; 8; 9; 10,67; 11,67; 13,33 |

Щоб уникнути невизначеності між рядом значень для примітивної та ОЦК ґратки, треба співставити інтенсивність перших двох ліній на рентгенограмі. Для ОЦК ґратки більшу інтенсивність має перша лінія, а для примітивної – друга.

Отримавши з рентгенограми ряд співвідношень  $Q_i$ , можна визначити тип ґратки. Якщо ж цей ряд не співпадає з жодним з наведених, то це означає, що структура досліджуваного зразка не є кубічною.

Для знаходження індексів всіх ліній рентгенограми треба правильно підібрати суму квадратів індексів першої лінії (табл. 4.2). Сума квадратів індексів кожної лінії повинна бути цілими числом.

Період ґратки досліджуваної речовини знаходять за формулою:

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}, \quad (4.25)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі випромінювання.

Таблиця 4.2. Індокси інтерференцій на рентгенограмах кубічних кристалів деяких структурних типів

| Тип ґратки      | Індокси інтерференції |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|-----------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                 | 100                   | 110 | 111 | 200 | 210 | 211 | 220 | 300 | 310 | 311 | 222 |
| Примітивна      | 100                   | 110 | 111 | 200 | 210 | 211 | 220 | 300 | 310 | 311 | 222 |
| ОЦК             | -                     | 110 | -   | 200 | -   | 211 | 220 | -   | 310 | -   | 222 |
| ГЦК             | -                     | -   | 111 | 200 | -   | -   | 220 | -   | -   | 311 | 222 |
| Тип алмазу      | -                     | -   | 111 | -   | -   | -   | 200 | -   | -   | 311 | -   |
| $(H^2+K^2+L^2)$ | 1                     | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  |

#### 4.3.4. Виготовлення зразків для зйомки в камері Дебая – Шерера

Для дослідження методом полікристалів з використанням камери Дебая – Шерера виготовляють зразки двох типів: «шліф» та «стовпчик».

*Зразки типу «шліф»* мають плоску поверхню.

1) На відміну від металографічного шліфа ці зразки піддають досить грубій механічній обробці з подальшим з травлюванням наклепаного шару на глибину 0,15 - 0,2 мм шляхом хімічного або електролітичного травлення (рис. 4.16 а).

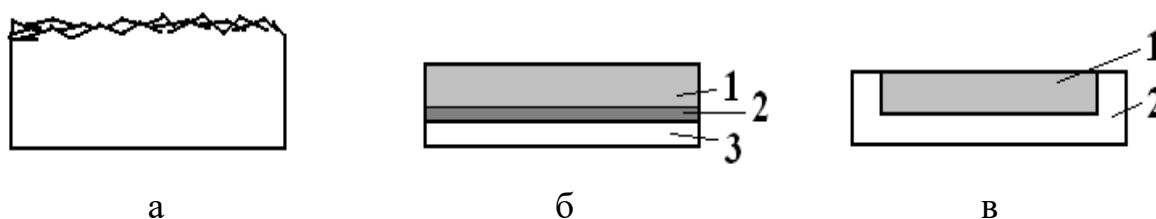


Рис. 4.16. Виготовлення зразків типу «шліф»: масивний зразок (а); зразок з порошкового матеріалу на підкладинці (б): 1 – металевий порошок; 2 – клейка речовина; 3 – підкладинка; зразок з порошкового матеріалу у кюветі (в): 1 – суміш металевих порошків з клейкою речовиною; 2 – кювета

2) У деяких випадках зразки типу «шліф» виготовляють з порошку. З цією метою використовують шматочок картону або оргскла, змащений

цапонлаком або бакелітовим лаком. Цей шматочок накладають на заздалегідь вирівняну поверхню порошку. Надлишок порошку струшують. При такому способі важко одержати зразки рівномірної товщини (рис. 4.16 б).

3) Більш однорідні зразки одержують набиванням порошку, перемішаного з невеликою кількістю в'язучої речовини (краще з рамзаєвською мастикою), у форму з оргскла з заглибленням 0,8 - 1,0 мм (рис. 4.16 в).

*Зразки типу «стовпчик»* мають діаметр 0,2 - 1,0 мм і можуть виготовлятися з дроту завдовжки 5 - 15 мм або з порошку із застосуванням одного з трьох способів.

1) Нанесення на скляну нитку. На тонку скляну нитку діаметром

0,2 - 0,3 мм наносять тонкий шар цапонлаку і потім занурюють в порошок, насипаний на скляну пластинку. Налиплі на нитку частинки порошку ущільнюють, обережно підкочувавши зразок пальцем по скляній пластинці. Після висихання шару операцію повторюють, поки на нитці не утворюється шар бажаної товщини. Недоліком методу є те, що зразки одержують різного діаметру, і тому ускладнюється внесення поправки на поглинання при розрахунку рентгенограм (рис. 4.17 а).

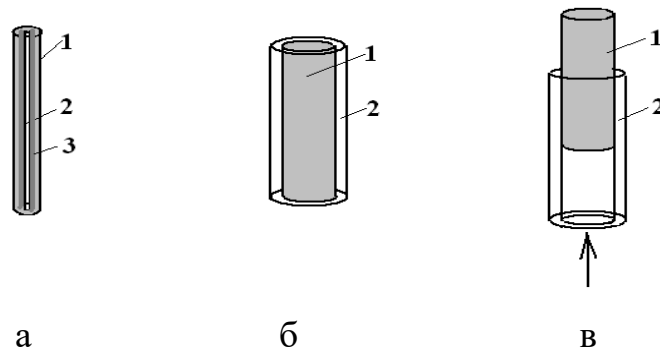


Рис. 4.17. Виготовлення зразків типу «стовпчик»: нанесення на скляну нитку (а): 1 – металевий порошок; 2 – клейка речовина; 3 – скляна нитка; метод тонкостінного капіляра (б): 1 – металевий порошок; 2 – тонкостінний капіляр; метод з застосуванням капіляра (в): 1 – суміш металевого порошку з клейкою речовиною; 2 – капіляр

2) Наповнення тонкостінного капіляра. Досліджуваний матеріал перетворюють на порошок: метали обпилюють дрібним напилком, крихкі речовини розтирають в агатовій ступці. Порошок просівають крізь дрібне сито. Порошок пластичних матеріалів потрібно після приготування відпалювати для зняття внутрішньої напруги, що виникла в результаті обпилювання. Відпал порошку проводять у відкачуваній кварцевій ампулі; температура відпалу залежить від матеріалу. Для набивання застосовують капіляри, виготовлені з целулоїду, кварцу або прозорого для рентгенівських променів боролітєвого скла. Недоліком капілярів є те, що їх стінки, розсіюючи рентгенівські промені, дають на рентгенограмах помітний фон (рис. 4.17 б).

3) Наповнюють тонкостінний капіляр сумішшю металевго порошку з в'язучою речовиною та виштовхують назовні. Зйомку проводять, направляючи пучок випромінювання на отриманий стовпчик. Цей спосіб виготовлення є оптимальним але для виготовлення зразків важливо правильно підібрати концентрацію металевго порошку та в'язучої речовини (рис. 4.17 в).

Під час проведення зйомки масивних зразків типу “шліф” можна отримати однобічну рентгенограму, оскільки нижня частина конусів дифракції буде поглинатися зразком. Щоб виміряти таку рентгенограму треба мати позначку, яка б відповідала центру рентгенограми. Для цього перед початком зйомки необхідно повернути зразок паралельно пучку і ввімкнути рентгенівське випромінювання на 1 – 2 с. На рентгенівській плівці буде отримана риска, яка відповідає центру рентгенограми. Потім зразок повертають на потрібний кут та проводять зйомку.

Розрахунок за рентгенограмою від плоского зразка менш точний, ніж від циліндричного.



#### 4.4. Прецизійні методи визначення періодів кристалічної ґратки

Період кристалічної ґратки дуже важлива характеристика для металів і сплавів. Вимірюючи його точно можна:

- визначити концентрацію розчиненого елемента в твердому розчині;
- визначити структурний тип твердих розчинів;
- виміряти пружні макронапруження та мікронапруження в матеріалі і визначити їх знак;
- співставляючи періоди кристалічної ґратки при різних температурах можна визначити коефіцієнт термічного розширення різних фаз;
- встановити закономірності кінетики процесу, який суттєво змінює властивості сплавів (аналізуючи зміну періоду кристалічної ґратки пересиченого твердого розчину при його розпаді) та ін.

*Джерела похибок у визначенні періоду ґратки.* Існують три роди помилок, що приводять до похибок у визначенні періоду ґратки (міжплощинної відстані):

- похибки вимірювання, пов'язані з визначенням положення дифракційної лінії на рентгенограмі;
- похибки, зумовлені геометрією зйомки;
- похибки, зумовлені фізичними факторами.

Похибки першого роду є випадковими, другого і третього роду – систематичними.

Високої точності визначення періодів кристалічної ґратки (похибка 0,01 – 0,001% або 0,001 – 0,0001Å) досягають при застосуванні особливих методів зйомки та обробки результатів вимірювання рентгенограми, що мають назву *прецизійні методи*.

Досягнення максимальної точності у визначенні періодів ґратки можливо при використанні наступних методів:

- використання значення міжплощинних відстаней, визначених з кутів прецизійної області ( $60^0 - 84^0$ );
- зменшенням похибки в результаті використання точної експериментальної техніки;
- використання методів графічної або аналітичної екстраполяції.

#### **4.4.1. Визначення періоду кристалічної ґратки за допомогою точної експериментальної техніки (камера КРОС)**

Для одержання рентгенограм існують прецизійні камери. Плоскі зразки досліджують з використанням камери КРОС – (камера рентгенівська оберненої зйомки) (рис. 4.18). Станина камери встановлена на трьох опірних гвинтах 1. Верхня частина станини 5 є напрямлюючою для переміщення по ній стійки тримача зразка 21. На одному кінці станини закріплена гвинтами стійка касети 7. На іншому кінці, на підвісній площі, установлений електродвигун 22. Обертання валу мотору (2 об/хв) передається на приводний валик 3 та шкиви 2 і 6, які передають обертання відповідно тримачу зразка та касеті.

У гніздах стійки касети 7 обертається шпindel 10, на якому закріплений шкив 9, що отримує обертання від шкиву 6 за допомогою ременю приводу. У наскрізний отвір шпindelю з обох його торців вставляються змінні діафрагми 8.

До шпindelю за допомогою чотирьох гвинтів 23 прикріплюється дискова касета 11, кришка якої 12 має два секторні вирізи. Коли обидва ці вирізи відкриті, за допомогою касети можна зробити шість двосторонніх рентгенограм, а якщо один з цих вирізів закритий заслінкою 27, то касета дає можливість зробити 12 односторонніх рентгенограм на рентгенівській плівці вірізаної у вигляді круга.

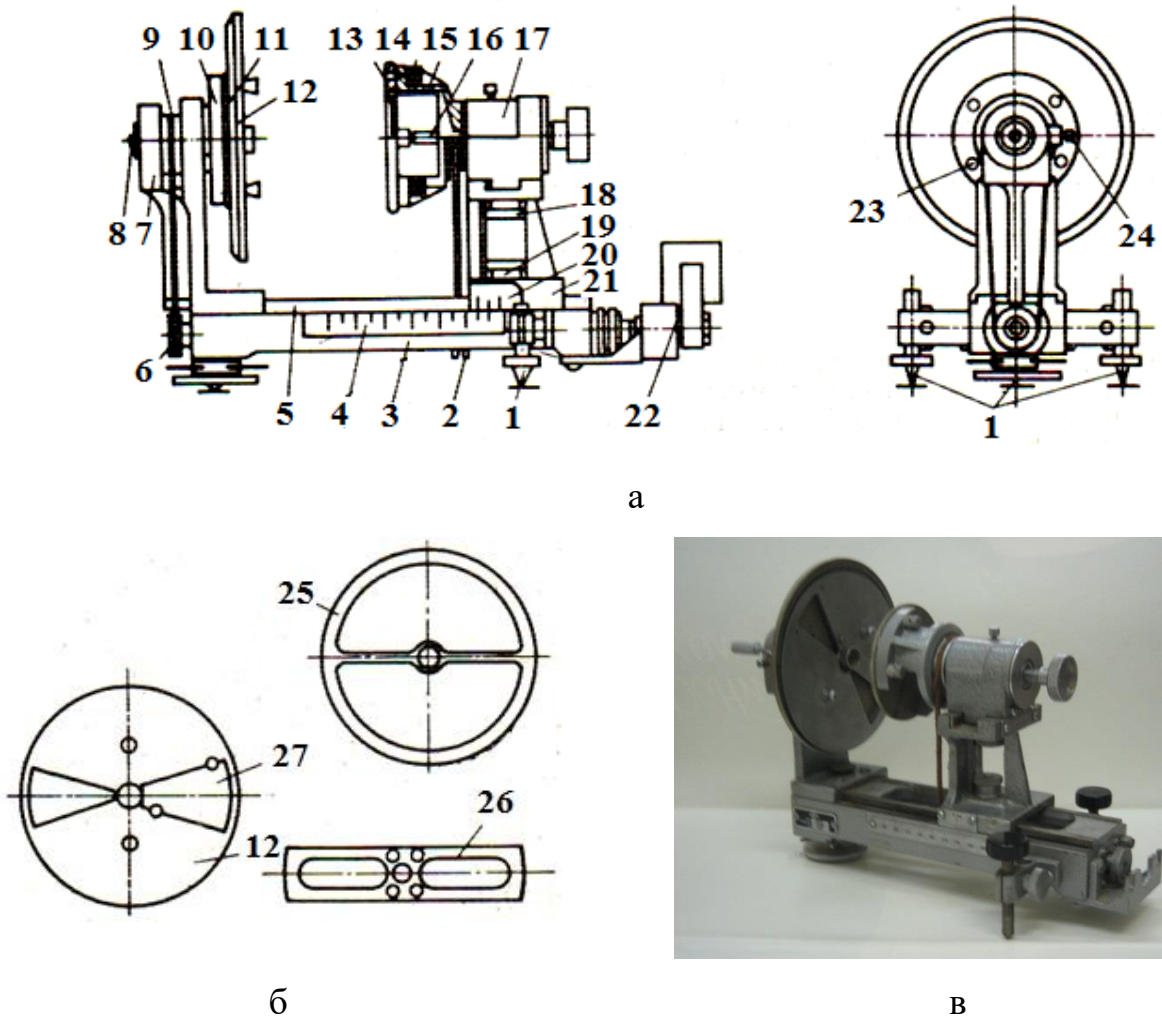


Рис. 4.18. Схема (а, б) та загальний вигляд (в) камери КРОС:  
 1 – опірні гвинти; 2 – шків; 3 – приводний валик; 4 – лінійка;  
 5 – верхня частина станини; 6, 9 – шків; 7 – стійка касети; 8 – змінні діафрагми;  
 10 – шпindelь; 11 – дискова касета; 12 – кришка дискової касети;  
 14, 16, 19, 23 – гвинти; 15 – патрон; 17 – тримач зразка; 18 – гайка; 20 – ноніус;  
 21 – тримач зразка; 22 – мотор; 24 – стопорний гвинт; 25 – притискне кільце;  
 26 – прямокутна кришка; 27 – заслінка

Замінивши в касеті кришку 12 змінним притискним кільцем 25, можна одержати одну рентгенограму на всій плівці.

При прямокутній кришці 26 можна одержати рентгенограму звичайного вигляду. У випадку зйомок при нерухомій касеті приводний ремінь знімається зі шківу 6, а шпindelь з касетою закріплюється в необхідному положенні стопорним гвинтом 24.

Камера комплектується набором з десяти змінних діафрагм, з них вісім парних з діаметром отвору 0,4; 0,6; 0,8 і 1,0 мм і дві одинарні – одна з циліндричним отвором діаметром 0,6 мм, а друга з прямокутним отвором 0,4·2 мм.

Стійку тримача зразка 21 можна переміщувати по напрямлюючим станини і закріплювати на необхідній відстані від касети гвинтом 19. Для установки тримача зразка по лінійці 4 на стійці укріплений ноніус 20 з величиною відліку 0,1 мм.

Стійка тримає голівку тримача зразка 17 з патроном 15. Голівку можна пересувати поперечно до пазу стійки і закріплювати у потрібному положенні гайкою 18. Для визначення величини поперечного переміщення голівки на стійці тримача є шкала з міліметровими поділками і відліковий штрих, необхідний для забезпечення збігу осі обертання касети і тримача зразка.

У голівці тримача зразка на шарико-підшипниках обертається патрон 15. Патрон одержує обертання від шківу 2 за допомогою приводного ременя. До торця патрона гвинтами 14 притискається одна із змінних обойм 13. Внутрішня площина цієї обойми є базою, до якої притискається за допомогою гвинта 16 досліджуваний зразок. В комплекті камери є три змінні обойми.

Камера КРОС дозволяє проводити зйомку як у паралельному пучку рентгенівського випромінювання (вирізається системою двох щілин), так і в пучку рентгенівського випромінювання, що розходиться (вирізається однією щілиною). В першому випадку лінії на рентгенограмі виходять різкими при будь яких відстанях між зразком та плівкою. У другому – фокусування дифракційних ліній відбувається лише за певних умов взаємного розташування щілини, зразка та плівки. Схема фокусування камери наведена на рис. 4.19.

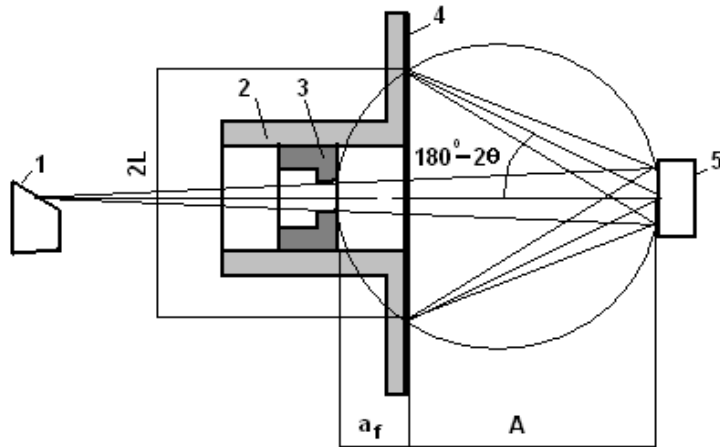


Рис. 4.19. Схема ходу променів в камері КРОС: 1 – площина аноду рентгенівської трубки; 2 – стійка касети; 3 – обмежувальна щілина; 4 – фотоплівка; 5 – зразок

**Умовою точного фокусування** є розташування щілини, відбиваючої поверхні зразка та дифракційних ліній на одному фокусувальному колі, – умова Закса. Оскільки зразок плоский, а фокусувального кола може торкатися лише одна точка зразка, ця умова виконується лише наближено.

Радіус фокусувального кола залежить від періоду кристалічної ґратки зразка та від індексів ( $HKL$ ) відбиваючої площини. Для виконання умов фокусування передбачена можливість зміни відстаней між щілиною та плівкою ( $a_f$ ), плівкою та зразком ( $A$ ).

З рис. 4.19 можна знайти умову фокусування:

$$l = A \operatorname{tg}(180^\circ - 2\theta) \quad (4.26)$$

та

$$a_f = l \operatorname{tg}(180^\circ - 2\theta), \quad (4.27)$$

де  $l$  – половина відстані між симетричними дифракційними лініями. Звідси випливає умова фокусування:

$$a_f = A \operatorname{tg}^2 2\theta. \quad (4.28)$$

При дотриманні цієї умови фокусується лінія з брегівським кутом  $\theta$ . Знайти  $\theta_{HKL}$  можна за наближеним значенням періоду ґратки досліджуваного зразка  $a_{набл.}$ , отриманого з розрахунку рентгенограми, знятої в камері Дебая.

**Зйомка в камері КРОС.** Для точного визначення періоду кристалічної ґратки в камері КРОС застосовують еталонний та безеталонний методи зйомки.

Під час *еталонного методу зйомки* на одну рентгенівську плівку знімають зразок та еталон, період ґратки якого відомий дуже точно. Лінії стандартної та досліджуваної речовини не повинні накладатися, але знаходитися достатньо близько. Вимірюючи відстані між лініями зразка та еталона, можна з високою точністю визначити кути відбиття для ліній досліджуваної речовини:

$$\theta_{em.} = \arcsin\left(\frac{\lambda}{2a_{em.}}\sqrt{H^2 + K^2 + L^2}\right) \quad (4.29)$$

Період кристалічної ґратки визначають за формулою (4.25).

Під час *зйомки без еталону* на рентгенограмі вимірюють значення  $2l_1$  та  $2l_2$  для двох ліній з однаковими індексами ( $HKL$ ), але для різної довжини хвилі  $K_{\alpha 1}$  та  $K_{\alpha 2}$  відповідно. При цьому використовується той факт, що при зміні періоду ґратки  $a$  у невеликих межах співвідношення  $l/A$  майже лінійно залежить від  $a$ . Далі знаходять значення  $A_1$  та  $A_2$  при різній довжині хвилі. Будують графіки залежності  $A_1 = \varphi(a)$  та  $A_2 = \varphi(a)$  в одній системі координат. При малій зміні періоду ґратки ці залежності лінійні. Перетин цих графіків (точка  $A_{icm.}$ ) відповідає істинній відстані від зразка до плівки. Абсциса, яка відповідає цьому перетині і є істинним значенням періоду кристалічної ґратки.

Безеталонний метод можна застосовувати в випадку, коли відомо наближене значення періоду ґратки зразка або інтервал, в якому може знаходитися істинне значення періоду.

#### 4.4.2. Прецизійне визначення періодів кристалічної ґратки за допомогою дифрактометра

Основна перевага дифрактометра – це можливість побудувати профіль інтерференційного максимуму з високою точністю.

Зйомку необхідно проводити в кроковому режимі з великою тривалістю експозиції.

Профіль, отриманий експериментально є результатом накладання  $K\alpha_1$  та  $K\alpha_2$  профілів. Для розділення цих двох профілів використовують метод Речінгера.

Цей метод базується на таких припущеннях:

- розподіл інтенсивності сумарної експериментальної кривої є результатом накладання  $\alpha_1$ - та  $\alpha_2$ - кривих достатньо точно відомий;
- інтерференційна лінія  $\alpha_2$  являє собою точне відображення лінії  $\alpha_1$ , але із ординатами, зменшеними в два рази;
- міждублетна відстань  $\delta$  (відстань, на яку зміщені профілі відносно одне одного по осі  $2\theta$ ) добре відома і визначається формулою

$$\delta = \left( 2 \frac{\lambda_{K\alpha_2} - \lambda_{K\alpha_1}}{\lambda_{K\alpha_1}} \operatorname{tg} \theta_{cp.} \right) \left( \frac{360^\circ}{2\pi} \right) \quad (4.30)$$

Розділення  $K\alpha$ -дублету (рис. 4.20) здійснюється у такій послідовності:





- будують профіль  $\alpha_1$  на відрізку  $BC$ . Для цього від ординат сумарного профілю віднімають (в відповідних точках) ординати побудованого профілю  $\alpha_2$ , на цьому відрізку  $BC$ ;
- від точки  $C$  вліво відкладають відрізок  $\delta$  (точка  $D$ );
- повторюють побудову аналогічно попереднім пунктам.

Якщо побудова виконана вірно, профіль  $\alpha_2$  в точці  $F$ , співпадає з лінією фону, яка знаходиться на відстані  $\delta$  від точки  $P$ .

Таким чином, можна отримати окремі профілі  $\alpha_1$ - та  $\alpha_2$ - ліній, тобто розділити  $K_\alpha$ -дублет.

Для точного розрахунку періоду кристалічної ґратки необхідно знати кути  $\theta$ , що відповідають центрам ваги  $\alpha_1$ - та  $\alpha_2$ - профілів.

Щоб знайти центр ваги кожного побудованого профілю, потрібно розбити відрізок  $An$  (рис. 4.21) на рівні частини і розрахувати за формулою (4.31) координату  $X$  центра ваги.

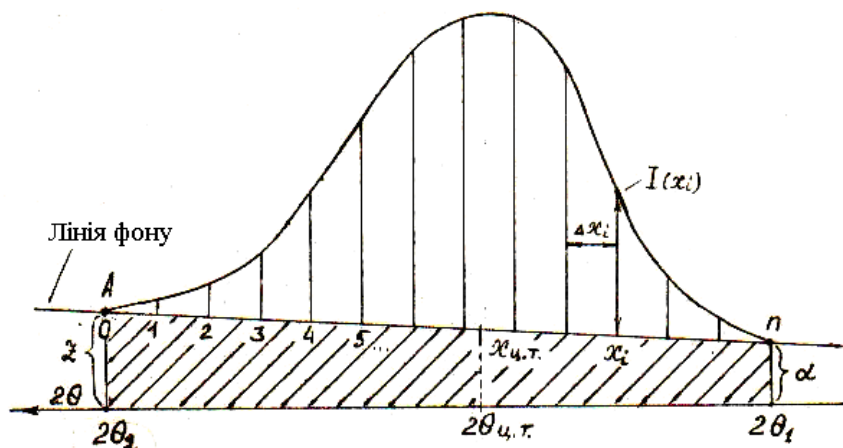


Рис. 4.21. Знаходження положення центра ваги дифракційного профілю

$$X_{ц.в.} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i I(x_i)}{\sum_{i=1}^N I(x_i)} \quad (4.31)$$

де  $X_i$  – номер відрізка;  $I(x_i)$  – ордината профілю, мм.

Розрахувавши  $X_{ц.в}$  знаходять точку центра ваги профілю і визначають кут  $\theta_{ц.в}$ , який їй відповідає.

За формулою (4.25) розраховують період ґратки для  $\alpha_1$  і  $\alpha_2$  профілів.

#### 4.4.3. Прецизійне визначення періодів кристалічної ґратки методом графічної екстраполяції

Із співвідношення Вульфа-Бреггів  $n\lambda = 2d \sin \theta$  випливає, що похибка у визначенні міжплощинної відстані, а отже, і будь-яких розмірів елементарної комірки залежить від точності даних про брегівський кут та довжини хвилі випромінювання. Якщо продиференціювати формулу Вульфа-Бреггів за  $d$  та  $\theta$ , то отримаємо вираз (знак диференціалу замінемо на знак  $\Delta$ , щоб не було співпадіння з позначенням міжплощинної відстані –  $d$ ):

$$0 = 2\Delta d \sin \theta + 2d \cos \theta \Delta \theta$$
$$\left| \frac{\Delta d}{d} \right| = -\operatorname{ctg} \theta \Delta \theta \quad (4.32)$$

Із формули (4.32) випливає, що чим більше кут  $\theta$ , тим менше відносна похибка  $\frac{\Delta d}{d}$ , тобто для прецизійного визначення періоду кристалічної ґратки необхідно проводити розрахунки на лініях, що реєструються на великих кутах. Тому в довідниках наводять дані про те, в якому випромінюванні знімати зразки тих чи інших матеріалів, щоб отримати лінії на великих кутах.

Відносна похибка  $\frac{\Delta d}{d}$  у визначенні міжплощинної відстані залежить від похибки приладів при вимірюванні кута дифракції  $\Delta \theta$ . Прецизійні розрахунки необхідно проводити за лініями, які знаходяться на кутах прецизійної області в інтервалі  $60^\circ \leq \theta \leq 84^\circ$ .

Для прецизійного визначення параметрів кристалічної ґратки бажано використовувати рентгенівські камери великого діаметру (114,6 мм).

Зразок в процесі зйомки необхідно обертати, щоб компенсувати неточність настройки камери. Необхідно використовувати асиметричний метод зйомки, який дозволяє визначити ефективний діаметр камери.

**Методи екстраполяції.** На практиці застосовують дві екстраполяційні функції: Бредлі і Джея та Нельсона і Райлі [1].

*Екстраполяційна функція Бредлі і Джея.* Бредлі і Джей запропонували екстраполяційну функцію

$$f(\theta) = \cos^2 \theta \quad (4.33)$$

Цей метод дає хороші результати при наявності 4-5 ліній в інтервалі кутів  $\theta = 60 - 80^\circ$  та однієї лінії з  $\theta > 80^\circ$ .

При  $\theta > 60^\circ$  сумарна похибка  $\frac{\Delta d}{d}$  майже лінійно залежить від  $\cos^2 \theta$ . На графік наносять значення періодів ґратки, визначені за різними лініями рентгенограми в залежності від відповідних цим лініям значень  $\cos^2 \theta$ . Через отримані точки проводять пряму до перетину з віссю ординат ( $\cos^2 \theta = 0$ ,  $\theta = 90^\circ$ ). Точка перетину є екстраполяційним значенням періоду ґратки  $a_{екстр.}$ .

*Екстраполяційна функція Нельсона і Райлі.* Нельсон і Райлі відмовились від урахування похибок ексцентриситету, оскільки в сучасних камерах він практично видалений та запропонували екстраполяційну функцію, яка є лінійною в інтервалі кутів  $\theta = 30 - 90^\circ$

$$f(\theta) = \frac{1}{2} \left( \frac{\cos^2 \theta}{\sin \theta} + \frac{\cos^2 \theta}{\theta} \right). \quad (4.34)$$

Дана екстраполяція застосовується для кристалів не кубічної системи при фотометоді та з застосуванням дифрактометра.

### **Контрольні запитання**

1. Що таке обернена ґратка? Які основні властивості векторів оберненої ґратки?
2. Яким є спрощуючі передумови для виведення основного рівняння дифракції рентгенівських променів?
3. Яким є запис рівняння Лауе у скалярній формі?
4. Яким є запис рівняння Лауе у векторній формі?
5. Як вивести формулу Вульфа-Бреггів з рівняння Лауе?
6. Як здійснити побудову сфери Евольда та оберненої ґратки для основних методів структурного аналізу?
7. Перелічити основні методи рентгеноструктурного аналізу.
8. В чому полягає суть методу Лауе?
9. Побудова в зворотній ґратці, яка пояснює метод Лауе.
10. Як здійснюється зйомка лауєграми?
11. Як здійснюється зйомка епіграми?
12. В чому полягає суть методу обертання монокристалів?
13. Побудова в зворотній ґратці, яка пояснює походження шарової лінії на рентгенограмі обертання.
14. В чому полягає суть методу полікристалів (метод Дебая)?
15. Побудова в зворотній ґратці, яка пояснює утворення конусів дифракції (метод Дебая)?
16. Чому кількість конусів дифракції обмежена?
17. Умови формування конусів дифракції з кутом при вершині  $4\theta$  від полікристалічних зразків.

18. Умови реєстрації дифракційної картини від полікристалічних зразків при прямій зйомці в камері Дебая.
19. Умови реєстрації дифракційної картини від полікристалічних зразків при оберненій зйомці в камері Дебая.
20. Умови реєстрації дифракційної картини від полікристалічних зразків при асиметричній зйомці в камері Дебая.
21. Що таке ефективний діаметр камери?
22. Як здійснити вибір режиму зйомки?
23. Як пов'язані між собою величина кута ковзання  $\theta$  та відстань між попарно симетричними дугами  $2L$  на рентгенівській фотоплівці при прямій зйомці в камері Дебая?
24. Як здійснюється виготовлення зразків типу «шліф» та «стовпчик»?
25. Будова камери Дебая – Шерера.
26. Як провести розрахунок рентгенограм, отриманих від полікристалів?
27. Як провести індексування рентгенограм полікристалічних речовин кубічної сингонії?
28. Для чого потрібне прецизійне визначення періоду кристалічної ґратки?
29. Які існують похибки при визначенні періоду ґратки? Чим вони зумовлені?
30. Якої точності дотримуються при прецизійному визначенні періодів кристалічної ґратки?
31. Які інтервали кутів ковзання використовують для розрахунку періодів кристалічної ґратки з максимальною точністю?
32. Умова точного фокусування у прецизійній рентгенівській камері КРОС. Як впливає на умову фокусування той факт, що при зйомці використовується плоский зразок?

33. Які існують методи зйомки в камері КРОС?
34. Які основні вимоги до еталону при зйомці в камері КРОС?
35. Як здійснити прецизійне визначення періодів кристалічної ґратки за допомогою дифрактометра? В чому його перевага?
36. Як і з якою метою проводиться розділення  $K_\alpha$ -дублету методом Речінгера? Як знайти центр ваги дифракційного профілю?
37. Як здійснити прецизійне визначення періодів кристалічної ґратки методом графічної екстраполяції?
38. У чому полягають переваги та недоліки екстраполяційної функції Бредлі і Джея?
39. У чому полягають переваги та недоліки екстраполяційної функції Нельсона і Райлі?

## 5. ФАЗОВИЙ РЕНТГЕНІВСЬКИЙ АНАЛІЗ

*Фазовий рентгенівський аналіз* – це визначення наявності фаз в досліджуваному зразку, їх ідентифікація (якісний аналіз) та визначення відносного вмісту (кількісний аналіз).

До переваг рентгенофазового методу відносяться достовірність та експресність, він не потребує великої кількості речовини, аналіз є прямим, неруйнівним та припускає оцінку кількості фаз в суміші.

### 5.1. Якісний фазовий аналіз

*Якісний фазовий аналіз* дозволяє встановити з яких хімічних сполук складається зразок, а також виявити їх модифікацію за даними рентгенограми. Від кожної хімічної сполуки на рентгенограмі виникає свій набір ліній. Найсильніші лінії певної речовини називаються реперними. Вони зникають на рентгенограмі останніми, якщо вміст даної фази в зразку зменшується. За ними виявляють фази.

*Чутливість фазового аналізу* – мінімальна кількість речовини, при якій помітні реперні лінії, які визначається співвідношенням інтенсивності сильних ліній і фону.

Чутливість фазового аналізу залежить від:

- інтенсивності інтерференційних ліній;
- співвідношення коефіцієнтів поглинання фази, що визначається, та всієї суміші. Фаза з великим коефіцієнтом поглинання у суміші з слабо поглинаючою фазою виявляється при малому її вмісті;
- симетрії ґратки (вплив множника повторюваності та структурного множника). Чим вище симетрія ґратки, тим при меншому вмісті фаза може бути виявлена;

- наявності структурних викривлень та дефектів в кристалічній речовині та від величини кристалітів.

Чутливість якісного фазового аналізу можна підвищити покращенням техніки рентгенівської зйомки (при фотографічній реєстрації) та відповідною підготовкою зразка.

**Методика якісного аналізу.** Якщо зразок однофазний, то визначення цієї фази є простим завданням. Складність визначення зростає із збільшенням кількості хімічних сполук у зразку. Кожна фаза (сполука) має свій набір міжплощинних відстаней  $d/n$  і це значення розраховується за рентгенограмами або дифрактограмами, звідти можна визначити і значення інтенсивності ліній. Порівнюючи отримані дані з табличними, визначаємо фазовий склад речовини, що аналізуються. Порівняння починається з найбільш інтенсивних ліній. Якщо 3 – 4 інтенсивних лінії фази, яку ми передбачаємо, не спостерігаються, то цієї фази в зразку немає.

Для детального пошуку фазового складу використовують міжнародні бази даних дифракційних стандартів [4]. Найпоширеніша з них є база PDF-2 (Powder Diffraction File-2) - «American Society for Testing Materials» - ASTM (на сьогоднішній день «International Centre for Diffraction Data» - ICDD).

Для одного і того ж з'єднання в базах даних присутні кілька облікових записів (карток), оскільки подібні дані можуть незначно відрізнятися для зразків, отриманих в різних умовах та на різних типах дифракційних приладів.

Файл порошкової дифракції PDF-2 випуску 2020 року містить 311500 занесених статей з експериментальними і розрахованими дифрактограмами. Серед них 211000 статей з розрахованими відношеннями інтенсивностей до еталону корунду -  $Al_2O_3$  (I/Ic - Reference



Intensity Ratio – RIR). У базі даних PDF-2 2020 року випуску кожна стаття містить номер картки (складається з трьох груп цифр - «ящик», «том», «сторінка» - наприклад 00-037-1496. До 2003 року номер складався з двох груп цифр -«тому» і «сторінки»).

Картки містять таблицю міжплощинних відстаней, відносних інтенсивностей і міллерівські індекси. Якщо відомо, то включена така інформація як хімічна формула, назва мінералу, структурна формула, кристалічна система, фізичні дані, корундове число RIR (використовується для кількісного фазового аналізу), експериментальні параметри та посилання.

Кожна стаття пройшла ретельну редакторську перевірку і забезпечена вказівними мітками для пошуку. Кожній картці надано так званий «Параметр якості»: S - Star - найкраща якість; I - Indexed - середня якість; O - Obsolete - сумнівні дані; B - Blank (порожнє поле якості) - дані швидше невірні; D - Deleted - видалені картки; C - Calculated - дифрактограма розрахована за даними про кристалічну структуру сполуки. При якісному фазовому аналізі слід розглядати, в основному, картки якості S і C, іноді - I.

Розширена база « PDF – 4 2020» на сьогодні містить 426000 сполук (з них 46000 органічних). В PDF – 4 входить 325900 статті з корундовими числами RIR, а параметри атомних координат можна знайти в 323900 статтях. Особливістю останніх випусків бази PDF є наявність у ній теоретично розрахованих порошкових рентгенограм кристалічних структур зібраних у кристалоструктурній базі даних ICSD («Inorganic Crystal Structure Database»). Слід зазначити, що база «PDF -4/Органіка 2020» містить 538500 статей для органічних сполук. Аналогом бази даних ICSD є відкрита кристалографічна база даних COD (Crystallography Open

Database - <http://www.crystallography.net/cod/> - 449690 статей), яка є у вільному доступі на сайті міжнародного союзу кристалографів.

Більшість виробників сучасних порошкових дифрактометрів забезпечують інтегрування баз PDF та COD у програмне забезпечення, яке поставляється з приладом. Зокрема, компанія Rigaku для програмного забезпечення PDXL дифрактометра Ultima IV створила спеціальний формат бази COD - <http://www.crystallography.net/cod/archives/2016/Rigaku/>. Таким чином, на основі отриманого набору міжплощинних відстаней ( $d$ ) і відповідних їм інтенсивностей піків ( $I$ ), проводять ідентифікацію кристалічних фаз в досліджуваному зразку. При цьому на першому етапі ідентифікації кристалічних фаз із отриманої інформації створюється масив даних ( $d$ ,  $I$ ) для всіх зареєстрованих максимумів. На другому етапі підключаються дані баз PDF та COD і йде порівняння з експериментальними даними [4].

Задача якісного фазового аналізу ускладнюється, якщо фази, які досліджуються, мають велику область гомогенності, і відповідно, будуть мати міжплощинні відстані, які змінюються в певному інтервалі. В цьому випадку потрібно з довідкової літератури або наукових робіт дізнатися інтервал гомогенності фази і порівняти експериментальні  $d/n$  з розрахованими для даної області гомогенності.

Під час аналізу багатокомпонентних композицій на рентгенограмі буде спостерігатися багато ліній, і деякі з них можуть накладатися. В такому разі необхідно змінити довжину хвилі випромінювання. Якщо  $\lambda$  збільшити, то ліній на рентгенограмі стане менше, а відстань між ними – більша. Щоб виключити  $\beta$ -лінії, треба застосувати селективно-поглинаючий фільтр. Якщо кількість певної фази у сплаві мала, то лінії на рентгенограмі будуть слабкими і її буде досить важко виявити бо цьому заважає наявність випромінювання неперервного спектру. В цьому

випадку є доцільним використання монохроматора, який перетворює випромінювання в монохроматичне.

Щоб дослідити фазовий склад сплавів, в яких є карбіди, нітриди в дуже малій кількості, перед зйомкою сплави піддають електролітичному осадженню карбідного осаду: у слабокислому електроліті при зниженій температурі довгий час пропускають дуже слабкий струм через зразок і електрод, в результаті чого основа сплаву розчиняється, а карбіди залишаються на поверхні. Карбіди знімають з поверхні, із них виготовляють зразки для камер Дебая – Шерера.

Слід зазначити, що ідентифікацію речовини за карткою ASTM можна доповнювати іншими методами (хімічний, металографічний та спектральний аналіз). Це зумовлено тим, що деякі зовсім різні речовини можуть давати майже однакові рентгенограми.

## **5.2. Кількісний фазовий аналіз**

*Кількісний фазовий аналіз* базується на тому, що інтенсивність ліній певної фази пропорційна об'ємній долі цієї фази в суміші.

Різні способи кількісного фазового аналізу базуються на співставленні інтенсивності ліній фаз, що визначаються, обраних в якості ліній порівняння між собою або з інтенсивністю ліній еталону. Порівняння інтенсивності здійснюється на «аналітичних» лініях – це лінії з максимальною інтенсивністю, які не співпадають з іншими.

При однаковому вмісті досліджуваної фази, інтенсивність її ліній визначається відбиваючою здатністю відповідного сімейства кристалографічних площин та змінюється в залежності від середнього коефіцієнта поглинання рентгенівських променів у зразку. Тому необхідно

знайти цю залежність та визначити коефіцієнт поглинання зразка, або ж усунути вплив фактора поглинання.

Інтенсивність дифрагованого відбиття, створеного  $i$ -ою фазою, що знаходиться у шарі товщиною  $\Delta t$  на глибині  $t$  (рис. 5.1):

$$I_i = (Q_0)_i u_0 q_i e^{-2\mu s}, \quad (5.1)$$

де  $(Q_0)_i$  – інтенсивність відбиття від зразка, який складається тільки з  $i$ -ої фази, без урахування поглинання;  $u_0$  – площа поверхні зразка, яка бере участь у дифракції;  $q_i$  – об’ємний вміст фази, що визначається, в зразках;  $s$  – глибина проникнення рентгенівських променів у зразок у напрямку кута Вульфа-Бреггів;  $\mu$  – лінійний коефіцієнт послаблення.

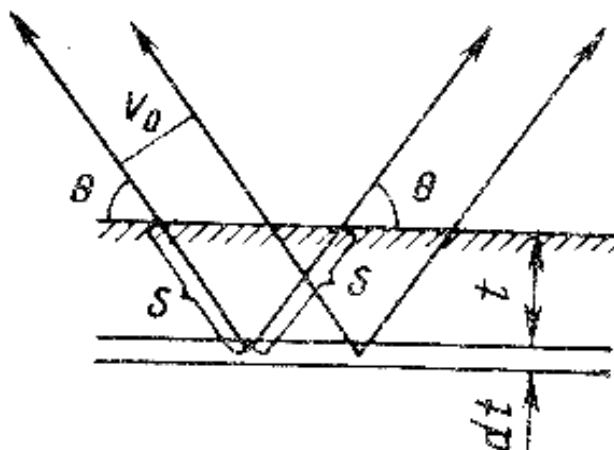


Рис. 5.1. До виведення впливу поглинання рентгенівських променів у зразку на інтенсивність ліній рентгенограми

Для товщині зразка, істотно більшій за глибину шару напівпоглинання:

$$I_i = (Q_0)_i u_0 q_i \frac{1}{2\mu} \quad (5.2)$$

або при позначенні сталої для даної геометрії зйомки величину  $\frac{1}{2}u_0 = k$ ,

$$I_i = kq_i \frac{1}{\mu} (Q_0)_i.$$

Замінивши об'ємні відсотки ваговими  $p_i$  та, виразивши лінійний коефіцієнт поглинання зразка через масові коефіцієнти поглинання компонентом (фазою) суміші  $\mu_i^* = \mu_i/\rho$ , отримуємо:

$$I_i = kp_i \frac{(Q_0)_i}{\rho_i \sum_i p_i \mu_i^*}, \quad (5.3)$$

де  $\rho_i$  – густина  $i$ -ої фази суміші.

Для двофазної суміші

$$I_i = k \frac{p_1(Q_0)_1}{\rho_1(p_1\mu_1^* + p_2\mu_2^*)} = k_1 \frac{p_1(Q_0)_1}{\rho_1[p_1(\mu_1^* - \mu_2^*) + \mu_2^*]}. \quad (5.4)$$

Якщо коефіцієнт поглинання обох фаз можна вважати сталим, то

$$I_i = kp_i \frac{1}{\mu} (Q_0)_i. \quad (5.5)$$

Умова  $\mu_1^* = \mu_2^*$  реалізується у тому випадку, коли аналізують суміш поліморфних модифікацій або досліджують продукти реакції у твердій фазі, наприклад, при аналізі сталей (так як аустеніт та мартенсит – фази однакового хімічного складу).

**Методи кількісного фазового аналізу** базуються на усуненні або урахуванні причин, що викликають відхилення від пропорційності між

концентрацією фази та інтенсивністю інтерференційної лінії, за якою визначається вміст фази.

*Метод гомологічних пар* використовується при фотографічній реєстрації рентгенограми. Він не потребує еталону та може бути використаним для дослідження двохфазних систем за умови, що коефіцієнт поглинання фази, що визначається, помітно не відрізняється від коефіцієнта поглинання суміші.

Густина почорніння лінії  $D$  на плівці у лінійній частині характеристичної кривої фотографічної емульсії для ліній першої фази

$$D_1 = k_1 x_1 Q_1, \quad (5.6)$$

де  $k_1$ - коефіцієнт пропорційності, що залежить від фотообробки та умов отримання рентгенограми;  $x_1$ - масова частка цієї фази;  $Q_1$ - відбиваюча здатність кристалічної площини (HKL).

Якщо будь-яка пара близьких ліній різних фаз 1 та 2 має однакові густини почорніння, т.б.  $D_1 = D_2$ , то, оскільки обидві лінії знаходяться на одній рентгенограмі, а, отже, знаходяться в однакових умовах, можна вважати  $k_1 = k_2$ , тому  $x_1 Q_1 = x_2 Q_2$ , де  $x_1$  та  $x_2$  - вміст фаз 1 та 2 відповідно, а  $Q_1$  та  $Q_2$ - відбиваючі здатності відповідних площин. Враховуючи, що  $x_1 + x_2 = 1$ , отримуємо

$$x_1 = \frac{Q_2}{Q_1 + Q_2}. \quad (5.7)$$

Якщо масовий вміст фаз наведено у відсотках, то вираз (5.7) набуває вигляду

$$c_1 = \frac{Q_2}{Q_1+Q_2} 100\%. \quad (5.8)$$

У випадку порівняння двох ліній від різних фаз з різним випромінюванням, наприклад,  $K_\alpha$  та  $K_\beta$ , то слід враховувати співвідношення інтенсивностей ліній характеристичного спектра. З урахуванням того, що  $I_{K_\alpha} = 5,5I_{K_\beta}$ , для випадку, що розглядається,  $(D_1)_{K_\alpha} = (D_2)_{K_\beta}$  замість формул (5.7) та (5.8) слід використовувати:

$$x_1 = \frac{Q_2}{5,5Q_1+Q_2} \quad (5.9)$$

або

$$c_1 = \frac{Q_2}{5,5Q_1+Q_2} 100\% \quad (5.10)$$

Користуючись формулами (5.9), (5.10), розробник методу А.В. Нечволодов склав розрахункові таблиці гомологічних пар при фазовому аналізі загартованих сталей (табл. 5.1) [1]. Скласти таблиці гомологічних пар можна також і за експериментальними даними. Для цього виготовляють ряд сумішей з різним вмістом фаз і для кожної суміші знаходять гомологічні пари.

Похибка фазового аналізу методом Нечволодова складає 30 % при візуальному порівнянні почорніння ліній. При використанні мікрофотометру похибку можна знизити до 15 %.

Таблиця 5.1. Гомологічні пари при фазовому аналізі загартованих сталей

| Пари ліній однакової інтенсивності |                 | Вміст аустеніту, % | Пари ліній однакової інтенсивності |                 | Вміст аустеніту, % |
|------------------------------------|-----------------|--------------------|------------------------------------|-----------------|--------------------|
| (HKL)<br>γ-фази                    | (HKL)<br>α-фази |                    | (HKL)<br>γ-фази                    | (HKL)<br>α-фази |                    |
| (311)                              | (220)           | 8                  | (311)                              | (211)           | 44                 |
| (200)                              | (200)           | 12                 | (311)                              | (220)           | 46                 |
| (222)                              | (220)           | 18                 | (111)                              | (110)           | 58                 |
| (111)                              | (110)           | 26                 | (222)                              | (211)           | 65                 |
| (220)                              | (211)           | 29                 | (222)                              | (220)           | 68                 |
| (220)                              | (220)           | 35                 | (220)                              | (211)           | 68                 |
| (200)                              | (200)           | 37                 | (200)                              | (110)           | 72                 |

*Метод внутрішнього стандарту (метод підмішування)* застосовується тільки для порошкоподібних зразків. Підмішуючи певну кількість еталонної речовини (10 – 20 %), з інтерференційними лініями якої порівнюють лінії досліджуваної речовини. Необхідно, щоб еталонна речовина задовольняла наступним вимогам: лінії еталона не повинні співпадати з сильними лініями досліджуваної речовини; масовий коефіцієнт поглинання еталону повинен бути близьким до коефіцієнту поглинання досліджуваного зразка; розмір кристалітів має складати 5 – 25 мкм.

Визначається відношення інтенсивності аналітичних ліній фази, що аналізується, і еталонна речовина (стандарту)  $\frac{I_{CT}}{I_{\phi}}$ . Попередньо будують графік для двохфазної суміші – фази і стандарту (рис. 5.2).



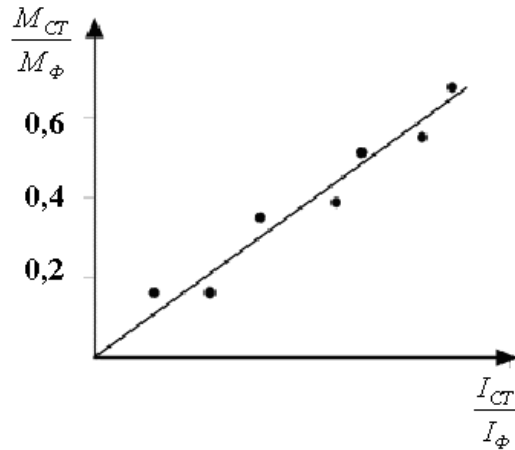


Рис. 5.2. Градувальна крива для визначення кількості стандарту у досліджуваній речовині

$$\frac{I_{СТ}}{I_{Ф}} = f\left(\frac{M_{СТ}}{M_{Ф}}\right) \quad (5.11)$$

де  $M_{СТ}$  і  $M_{Ф}$  – маси стандартної речовини і фази.

За цим графіком знаходять відношення об'ємних часток, потім, знаючи кількість стандартної речовини, яку домішували до зразка, визначають кількість досліджуваної фази.

Недолік цього методу в тому, що додавання еталонної речовини приводить до розбавлення фаз, які визначаються, а це знижує чутливість і точність аналізу кількості фази (якщо її кількість мала).

*Метод «зовнішнього» стандарту (метод незалежного еталону)* використовується для аналізу не порошкових матеріалів, а масивних.

В цьому випадку стандарт накладається на зразок і проводять зйомку одночасно зразка і еталону на одну плівку, обертаючи зразок навколо осі (рис. 5.3). Зразок знімають в спеціальній камері, що припускає ковзання рентгенівського променя по його поверхні при обертанні (промінь не співпадає з віссю обертання). Таким чином, рентгенівський пучок буде потрапляти на різні ділянки зразка (то на зразок, то на еталон). Опромінювана ділянка («слід» від променя) являє собою коло (рис. 5.3).

Попередньо будують градувальний графік. Для цього виготовляють зразок (диск) з матеріалу досліджуваної фази 2, на який накладають еталон (сектори з різним кутом при вершині) 1 (рис. 5.3).

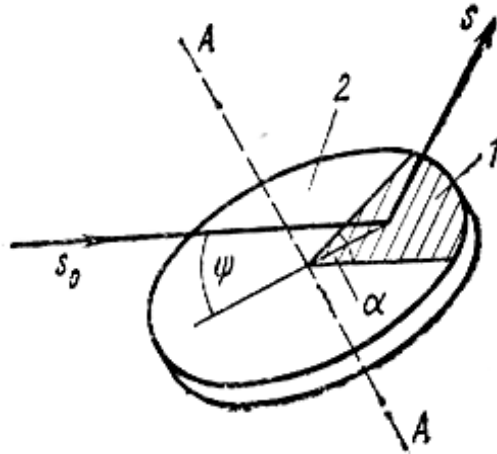


Рис. 5.3. Схема зйомки для отримання рентгенограм накладання

Зразок орієнтований під кутом  $\varphi$  до первинного променя  $s_0$  та обертається навколо осі  $A-A$ , перпендикулярної до поверхні диску. Проводять зйомку рентгенограм та будують градувальний графік (рис. 5.2). Потім на зразок накладається еталон у вигляді сектору з відомою довжиною дуги. Проводять зйомку рентгенограми, розраховують відношення інтенсивностей еталону та досліджуваної речовини та за градувальним графіком знаходять відношення кількості еталона до кількості досліджуваної фази.

В цьому методі важливо, щоб коефіцієнт поглинання зразків не змінювався суттєво від експерименту до експерименту, оскільки інтенсивність ліній еталону не залежить від коефіцієнта поглинання зразка і залишається сталою. Похибка методу складає 0,5-1 %.

Цей метод найчастіше використовується у тих випадках, коли проводяться серійні дослідження та коли зразки мають фазовий склад, що дуже відрізняється від складу еталону.

### **Контрольні запитання**

1. У чому полягає методика фазового аналізу?
2. Що таке чутливість якісного фазового аналізу?
3. Які фактори впливають на чутливість якісного фазового аналізу?
4. Методи підвищення чутливості якісного фазового аналізу.
5. Які фактори ускладнюють проведення якісного фазового аналізу?
6. Якими є основні принципи методів кількісного фазового аналізу?
7. Особливості проведення кількісного фазового аналізу методом гомологічних пар.
8. Переваги та недоліки кількісного фазового аналізу методом внутрішнього стандарту (метод підмішування).
9. Особливості проведення кількісного фазового аналізу методом «зовнішнього» стандарту (метод незалежного еталону).

## 6. РЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ

*Рентгеноспектральний аналіз* призначений для якісного і кількісного визначення хімічного складу речовини за допомогою рентгенівських спектрів.

### *Переваги рентгеноспектрального аналізу:*

- прискорення визначення складу зразків у порівнянні з хімічними методами та забезпечення достатньої точності;
- мала кількість ліній в рентгенівських спектрах;
- майже однакове для всіх елементів взаємне розташування ліній (К- та L-серій);
- довжина хвилі характеристичного випромінювання підпорядковується закону Мозлі і залежить від порядкового номера елемента;
- надійність не менше надійності інших аналітичних методів;
- висока чутливість (0,1–0,001%, а в деяких випадках  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  %);
- можливість локального аналізу хімічного складу в мікрооб'ємах 0,3–2 мкм<sup>3</sup> (мікрорентгеноспектральний аналіз).

Недоліки рентгеноспектрального методу – складність та відносно велика вартість обладнання.

### **6.1. Методи рентгеноспектрального аналізу**

#### *Методи рентгеноспектрального аналізу:*

- емісійний (за первинними характеристичними спектрами);
- флуоресцентний (за вторинними характеристичними спектрами);
- абсорбційний (за спектрами поглинання).

*Емісійний метод.* Досліджується спектр речовини, розміщеної на аноді рентгенівської трубки. При бомбардуванні речовини пучком електронів виникає первинне характеристичне випромінювання, яке розкладається в спектр за допомогою кристала-аналізатора і реєструється на фотоплівці або за допомогою лічильника.

Емісійний метод має досить високу чутливість (0,1–0,01%). Похибка кількісного аналізу складає 2–5% від вмісту елемента, що визначається.

Недоліком емісійного методу є неможливість аналізу рідких, легкоплавких та летких речовин, оскільки зразки нагріваються у вакуумі; руйнування навіть тугоплавких речовин під дією бомбардування аноду; наявність в первинному випромінюванні, крім характеристичного, ще й неперервного (суцільного) спектру, що знижує чутливість методу.

*Флуоресцентний метод.* Досліджувану речовину розташовують поблизу аноду потужної рентгенівської трубки. Первинне випромінювання, що виходить з трубки, збуджує вторинне характеристичне випромінювання досліджуваної речовини, яке потрапляє на кристал аналізатор, який розкладає його в спектр. Цей спектр реєструється за допомогою сцинтиляційних або газорозрядних лічильників. Даний метод має найвищу чутливість (0,04–0,0005%). Об'єкт при дослідженні не нагрівається і тому можна досліджувати речовини, що легко випаровуються.

Флуоресцентний метод має деякі переваги у порівнянні з емісійним аналізом:

- як правило, зразок розташовується на повітрі, або у невисокому вакуумі, що дозволяє проводити швидко заміну зразка;
- в процесі аналізу зразок не нагрівається і тому його хімічний склад не змінюється (можна аналізувати рідкі, леткі та легкоплавкі речовини);

- у вторинному спектрі відсутній фон неперервного спектру, завдяки чому підвищується контрастність аналітичних ліній, і, відповідно, чутливість аналізу;

- застосування методу зовнішнього стандарту дозволяє отримати високу точність при кількісному аналізі.

Флуоресцентний метод має також і недоліки:

- вторинні спектри мають малу інтенсивність і тому фотографічний метод реєстрації не застосовується;

- чутливість цього методу по лініям L-спектру приблизно у 5–7 разів нижче, ніж по лініям K-спектру (цей недолік відносний, оскільки чутливість по вторинним K-спектрам в 5-10 разів вище, ніж по первинним K-спектрам);

- інтенсивність аналітичних ліній суттєво залежить від загального складу проби, особливо за наявності елементів, що заважають – наприклад, наявність Fe (заліза) в пробі впливає і інтенсивність ліній V (ванадію).

Метод флуоресцентного аналізу використовується в багатоканальних спектрометрах (квантометрах), які одночасно визначають вміст декількох елементів.

*Абсорбційний метод.* Цей метод використовують в основному при визначенні важких домішок в рідинах. Рідини вміщують в кювети, виготовлені з матеріалу з малим коефіцієнтом поглинання рентгенівських променів. Пучок рентгенівських променів, що пройшов крізь кювету, розкладається в спектр. При аналізі досліджуються зміни в спектрі, які виникли при проходженні променів крізь рідину.

Абсорбційний метод має порівняно низьку чутливість 0,5–0,15%. Похибка кількісного аналізу складає 10 – 5 %.

Цей метод порівняно рідко використовується в матеріалознавстві.

## 6.2. Обладнання для рентгеноспектрального аналізу

Рентгеноспектральний аналіз проводять з використанням спектрометрів або спектрографів.

*Спектрометр* – прилад, в якому рентгенівські спектри реєструються за допомогою лічильників.

*Спектрограф* – прилад, в якому спектр реєструється фотографічним методом.

Рентгенівські промені можуть бути розкладені в спектр за допомогою спектрографів (або спектрометрів), в яких використовуються плоскі або вигнуті кристали.

*Спектрометр з плоским кристалом* (рис. 6.1). Вторинне характеристичне випромінювання зразка 1, збуджене пучком первинних променів від трубки 2 проходить через щілину Соллера 3 (з багатопластинним коліматором). Після відбиття від кристала-аналізатора 4 пучок проходить через другу щілину Соллера і реєструється лічильником 5. Кристал 4 обертається навколо осі, що проходить вздовж його поверхні (перпендикулярно до площини рисунку) з кутовою швидкістю  $\omega$ . Лічильник разом з щілиною обертаються зі швидкістю  $2\omega$ . При цьому кут між падаючим променем і поверхнею кристалу складає  $\theta$ , а між падаючим променем і лічильником –  $2\theta$ . При цій умові відбиття рентгенівських променів буде здійснюватися від атомних площин кристала, які паралельні до його поверхні.

Перевагою такого спектрометра є його світлосила, зумовлена тим, що для відбиття використовується майже вся поверхня великого плоского кристала. Однак розрізнявальна здатність приладу нижче, ніж спектрографів з вигнутим кристалом.

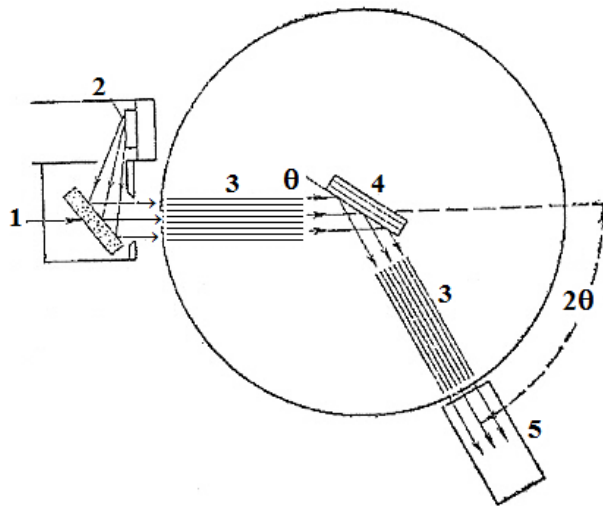


Рис. 6.1. Схема спектрометра з плоским кристалом: 1 – вторинне характеристичне випромінювання зразка; 2 – пучок первинних променів від рентгенівської трубки; 3 – щілина Соллера; 4 – кристал-аналізатор; 5 – лічильник

**Спектрограф з фокусуванням за Йоганном** (рис. 6.2). В цьому приладі використовується кристал-аналізатор, зігнутий по радіусу, що дорівнює діаметру фокального кола. Відбиваючі атомні площини є паралельними до зовнішньої поверхні кристалу яка вигинається. Зразок розташований на аноді рентгенівської трубки (емісійний аналіз) знаходиться в середині фокального кола.

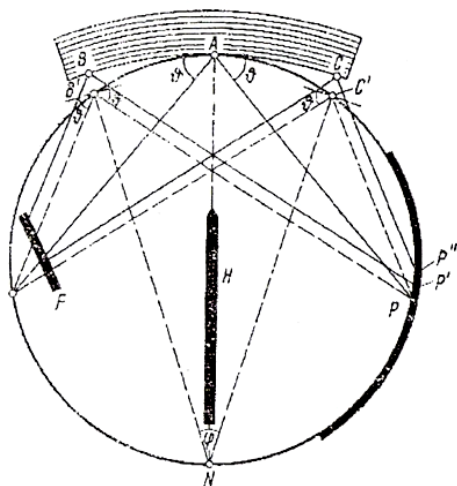


Рис. 6.2. Схема спектрографу з фокусуванням за Йоганном (з вигнутим кристалом)

В цьому приладі не виконуються всі умови фокусування, зокрема точки поверхні кристала, що відбивають рентгенівські промені (крім т. А), не знаходяться на фокальному колі.

Порушення умов фокусування приводить до розмиття спектральних ліній. Падіння променів під кутом на рентгенівську плівку також викликає додаткове розмиття у подвійному шарі емульсії.



Тому для отримання спектрограм методом Йоганна використовують фотоплівку з одним шаром емульсії, або після проявлення знімають зовнішній шар емульсії. Розмиття ліній збільшується зі зменшенням кута  $\theta$  і, відповідно зменшенням довжини хвилі променів. Тому метод Йоганна використовують в області великих кутів (як правило,  $\theta > 20^\circ$ ).

Спектрограф Йоганна, як правило, виготовляють вакуумним і він використовується для дослідження спектральної області з довжинами хвиль  $\lambda > 1,45 \text{ \AA}$  [1]. Принцип фокусування за Йоганном використовується також в довгохвильових спектрометрах, в яких спектр реєструється за допомогою лічильників, які переміщуються вздовж фокального кола радіусом  $R_{\text{фок}} = 500 - 600 \text{ мм}$ .

**Спектрограф з фокусуванням за Йогансоном** (рис. 6.3). В цьому приладі був усунутий недолік, притаманний методу Йоганна. В монокристалній пластинці вишліфовують циліндричну поверхню радіусом, що дорівнює діаметру фокального кола. Потім кристал згинають

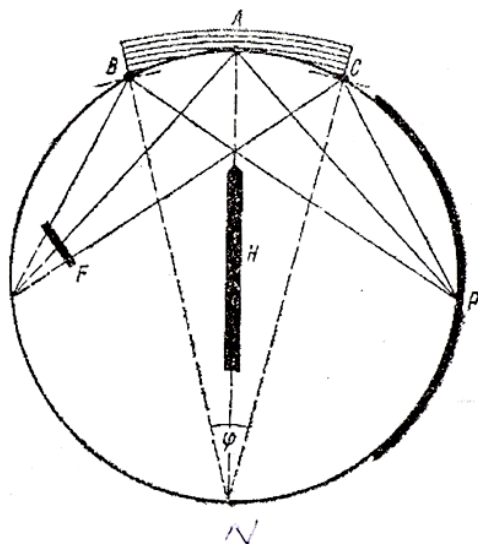


Рис. 6.3. Схема спектрографу з фокусуванням за Йогансоном

так, щоб його відбиваюча поверхня розташувалась по фокальному колу. При цьому відбиваючі атомні поверхні зігнуті по радіусу, що дорівнює  $2R$  фокального кола.

З рис. 6.3 видно, що в цьому випадку виконуються умови фокусування: промені відбиті в точках А, В, С кристала, зійдуться (перетнуться) в одній точці Р на фокальному колі. Цей метод забезпечує точне фокусування.

Недоліком методу Йогансона є складність виготовлення монокристалічної пластинки вишліфованої по поверхні циліндру.

Спектрографи такого типу використовуються для дослідження тільки довгохвильових ділянок спектру [1].

**Спектрограф з фокусуванням за Кошуа.** Цей спектрограф використовується для дослідження короткохвильової ділянки спектру в області довжин хвиль  $0,6 - 1,7 \text{ \AA}$ . Фокусування в ньому здійснюється при

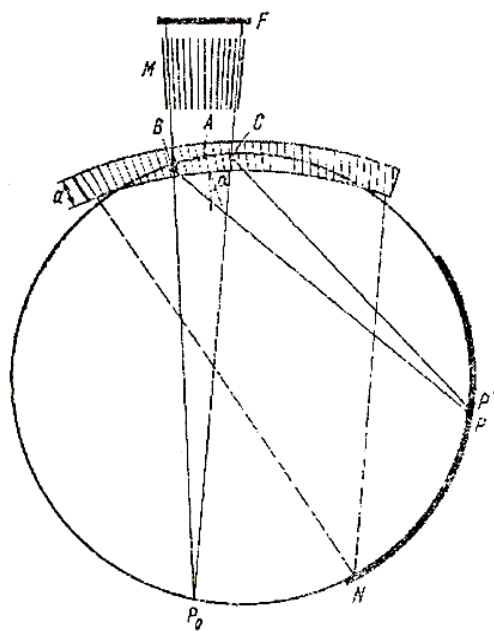


Рис. 6.4. Схема спектрографу з фокусуванням за Кошуа

проходженні рентгенівських променів через тонку (товщиною  $a$ ) монокристалну пластинку, зігнуту по радіусу, що дорівнює діаметру фокального кола [1].

Від фокусної плями  $F$ , що знаходиться на зразку і розташованій зовні фокального кола, рентгенівські промені падають на кристал і відбиваються від атомних площин, розташованих в'ялоподібно (рис. 6.4). Промені, відбиті під одним кутом, сходяться

на фокальному колі і реєструються рентгенівською плівкою. В цьому методі фокусування не різке, оскільки точки відбиття від кристала аналізатора не лежать точно на фокальному колі.

Щоб не засвідчувалась плівка прямим пучком променів, між зразком і кристалом-аналізатором знаходяться щілини Соллера (розташовані в'ялоподібно металічні пластинки). Ці щілини обмежують розбіжність первинного пучка до потрібної величини.

## **Контрольні запитання**

1. У чому переваги рентгеноспектрального аналізу хімічного складу матеріалів над іншими методами?
2. Які існують методи рентгеноспектрального аналізу?
3. Чутливість емісійного методу рентгеноспектрального аналізу. У чому його основні переваги та недоліки?
4. У чому полягає емісійний метод?
5. У чому полягає флуоресцентний метод? Які його переваги та недоліки?
6. У чому полягає абсорбційний метод?
7. Які існують типи рентгенівських спектрографів та спектрометрів?
8. Особливості проведення рентгеноспектрального аналізу з використанням спектрометра з плоским кристалом.
9. Особливості проведення рентгеноспектрального аналізу з використанням спектрографу з фокусуванням за Йоганном.
10. Особливості проведення рентгеноспектрального аналізу з використанням спектрографу з фокусуванням за Йогансоном.
11. В чому полягає відмінність методів рентгеноспектрального аналізу з використанням спектрографів з фокусуванням за Йоганном та за Йогансоном?
12. Особливості проведення рентгеноспектрального аналізу з використанням спектрографу з фокусуванням за Кошуа.

## 7. ЕЛЕКТРОННА МІКРОСКОПІЯ

Сучасна електронна мікроскопія є одним з ефективних методів наукових досліджень матеріалів. Вона являє собою сукупність методів дослідження мікроструктур матеріалів, їхнього локального складу, кристалографічної будови, електричних та магнітних полів. До електронної мікроскопії належить розробка методик підготовки зразків, що досліджуються в мікроскопах, вивчення механізмів формування зображення, розробка способів аналізу отриманої інформації.

Під час досліджень будови та хімічного складу матеріалів широко застосовують трансмісійну (просвічувальну), скануючу (растрову) електронну мікроскопію, мікрорентгеноспектральний аналіз, Оже-електронну спектроскопію, рентгенівську фотоелектронну спектроскопію, метод дифракції повільних електронів, метод автоіонної мікроскопії.

Для отримання зображення досліджуваній об'єкт бомбардується пучком сфокусованих електронів. Зображення можна спостерігати різними способами - в променях, які пройшли крізь об'єкт, у відбитих променях, реєструючи вторинні електрони або рентгенівське випромінювання.

***Відмінність електронномікроскопічного аналізу від рентгеноструктурного аналізу:***

- висока локальність електронної мікроскопії (до 1 мкм) та висока роздільна здатність 0,2 нм;
- кути дифракції складають  $1 - 2^{\circ}$ , у той час як у рентгенівських методах використовується відбиття у інтервалі кутів від 0 до  $180^{\circ}$ . Під час визначення кристалографічних величин точність рентгеноструктурного аналізу вища;

- значно менша тривалість експозиції у порівнянні з рентгенівськими методами;
- менша на два порядки довжина хвилі електронного пучка;
- набагато більша енергія взаємодії електронів з об'єктом;
- значний вплив стану поверхні об'єкта під час дослідження структури в електронній мікроскопії.

Згідно гіпотези Л. Де Бройля, електрони, що рухаються, мають хвильові властивості (здатні дифрагувати та інтерферувати). На цьому ґрунтується застосування електронних променів для вивчення атомно-кристалічної будови твердих тіл у електронному мікроскопі та електронографі. Довжина хвилі електрона  $\lambda$  залежить від його швидкості  $v$  та створеної для його прискорення різниці потенціалів  $U$  (напруги)

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{m\sqrt{\frac{2eU}{m}}} = \frac{12,2}{\sqrt{U}}, \quad (7.1)$$

де  $h$  – стала Планка;  $m$  – маса електрону,  $e$  – енергія спокою електрону.

Зазвичай у електронних мікроскопах і електронографах застосовують прискорюючу напругу 30–100 кВ, при цьому довжина хвилі знаходиться в межах 0,07 – 0,04 Å.

Оскільки роздільна здатність оптичного мікроскопу обмежена довжиною хвилі видимого спектру світла (400 – 700 нм), то збільшити її у багато разів можна шляхом використання електронів як «джерела світла», та фіксуючи отриману картину на спеціальному флуоресцентному екрані.

## **7.1. Трансмiсiйна електронна мiкроскопiя**

Трансмiсiйна (просвiчувальна) електронна мiкроскопiя дає змогу визначати топографiчнi та композицiйнi неоднорiдностi плiвок завтовшки 3 мкм i менше з роздiльною здатнiстю до 0,2 нм, а в режимi мiкродифракцiї – кристалографiчнi параметри шарiв матерiалу завтовшки 2 мкм i менше з локальнiстю до 1 мкм.

### ***Завдання трансмiсiйної електронної мiкроскопiї:***

- одержання простих та стерiоскопiчних знiмкiв структури матерiалу зi збiльшенням до 1 млн. разiв;
- аналіз дефектiв кристалiчної будови металевих систем (дислокацiї, дефекти пакування, межi зерен);
- аналіз гетерогенних сплавiв, частинок, що видiляються, включень, утворених внаслiдок старiння, опромiнення, дифузiйного вiдпалу чи насичення;
- вивчення структури рiзних фаз з високою роздiльною здатнiстю (до 0,2 нм) та високою локальнiстю (до 1 мкм);
- дослідження кiнетики та механiзмiв структурних перетворень;
- вивчення доменної структури феромагнетикiв;
- дослідження рiдких, газоподiбних та бiологiчних об'єктiв.

Трансмiсiйна електронна мiкроскопiя реалiзується за допомогою трансмiсiйного (просвiчувального) електронного мiкроскопу.

### **7.1.1. Трансмiсiйний електронний мiкроскоп**

***Трансмiсiйний (просвiчувальний) електронний мiкроскоп*** (ТЕМ, ПЕМ) – прилад, який дозволяє одержувати на флуоресцентному екранi збiльшене (у 300 – 200000 разiв, а на сучасних мiкроскопах у 1 – 2 млн. разiв) зображення за допомогою електронних пучкiв.

Висока роздільна здатність електронних мікроскопів досягається за рахунок малої довжини хвилі електрону (довжина хвилі електрону, прискореного у потенціалі 150 Кв, становить 0,1 нм). Таким чином, в електронному мікроскопі можна теоретично розглядати об'єкти розміром з атом.

***Будова трансмісійного електронного мікроскопу (ТЕМ).*** ТЕМ (ПЕМ) (рис. 7.1) складається з:

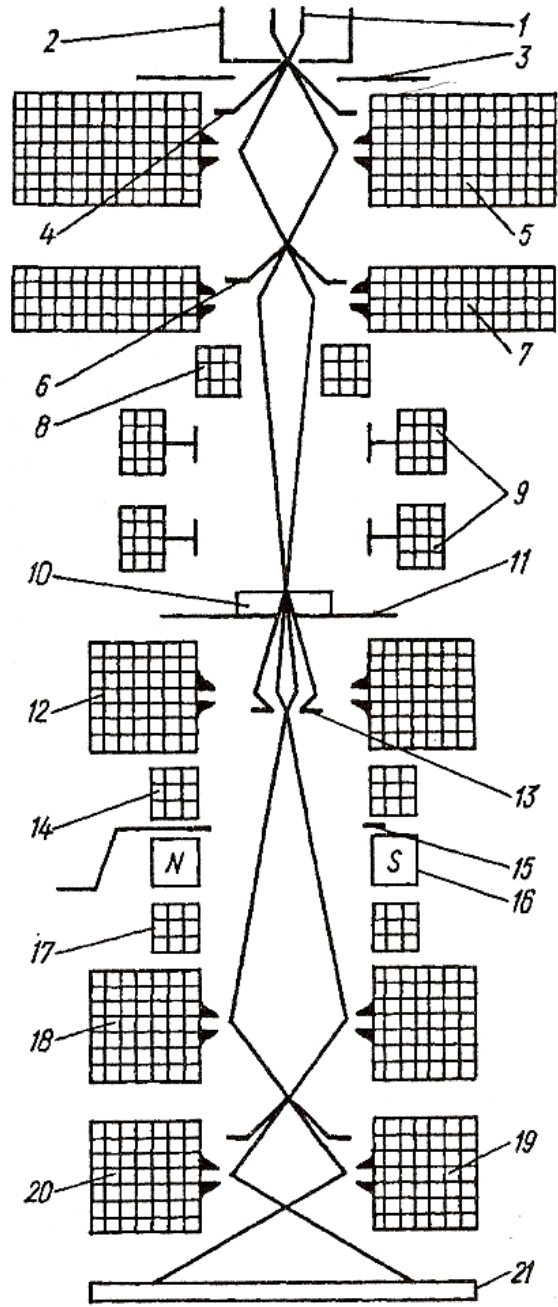
- колони (рис. 7.2);
- вакуумної системи;
- системи електроживлення;
- системи керування.



Рис. 7.1. Загальний вигляд ТЕМ



а



б

Рис. 7.2. Загальний вигляд (а) та оптична схема (б) колони ТЕМ:  
 1 – катод; 2 – фокусувальний електрод; 3 – анод; 4 – діафрагма першого конденсора;  
 5 – перший конденсор; 6 – діафрагма другого конденсора;  
 7 – другий конденсор; 8 – стигматор другого конденсора; 9 – призми для юстування освітлювача; 10 – тримач об'єкта дослідження; 11 – стіл для об'єкту; 12 – об'єктивна лінза; 13 – апертурна діафрагма; 14 – стигматор об'єктиву;  
 15 – селекторна діафрагма; 16 – механізм юстування об'єктиву; 17 – стигматор проміжної лінзи; 18 – проміжна лінза; 19 – головна проєкційна лінза;  
 20 – діафрагма поля зору; 21 – екран або фотопластинка



**Колона мікроскопу** складається з жорстко пов'язаних між собою вузлів електронної гармати та блоку конденсорних лінз.

**Електронна гармата** (рис. 7.3) – пристрій для генерації пучків прискорених електронів, що являє собою трьохелектродну електростатичну лінзу. Джерелом електронів є вольфрамова нитка (рис. 7.3 б) – катод, приварена до нікелевих електродів. За допомогою гвинтів є можливість розташувати катод по центру отвору фокусувального електроду.

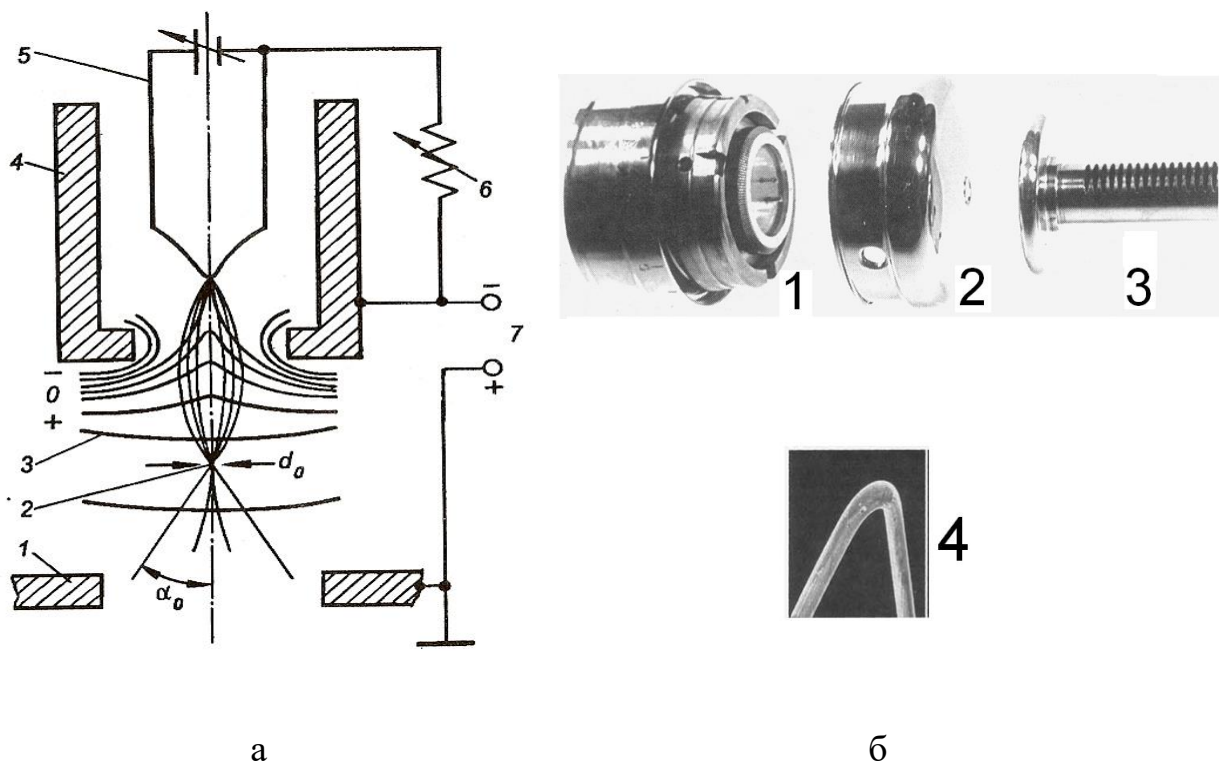


Рис. 7.3. Будова трьохелектродної електронної гармати:  
 схема (а): 1 – анод; 2 – кросовер; 3 – екіпотенціальні лінії; 4 – керуючий електрод;  
 5 – катод; 6 – опір зміщення; 7 – джерело високовольтної напруги;  
 складові частини (б): 1 – катод; 2 – циліндр Венельта; 3 – анод; 4 – катод

**Блок конденсорних лінз** складається з першого конденсора 5, що має полюсний наконечник та рухомих діафрагму діаметром 0,8 мм, другого конденсора 7, що має полюсний наконечник зі стигматором, в яких розташовуються діафрагми діаметром 0,2; 0,3; 0,4 мм та відхиляючої

системи 9, яка складається з 3-х пар електромагнітних відхиляючих катушок, та виконує функцію юстування світла відносно об'єктива. Застосування подвійного конденсора дозволяє значно зменшити термічне навантаження на об'єкт.

*Об'єктивна лінза* є одним з головних вузлів. У верхній її частині розташований шлюз з механізмом встановлення та заміни об'єкту дослідження. У середній частині знаходяться обмотки збуджувача, полюсний наконечник та механізм апертурної діафрагми. У нижній частині об'єктиву (тубусі) – механізм мікродифракції, стигматор об'єктивної лінзи, стигматор проміжної лінзи та механізм юстування.

*Проекційний блок* складається з проміжної та проекційної лінз. Проміжну лінзу використовують для здійснення переходу від спостереження мікроскопічної та дифракційної картини та для збільшення зображення об'єкту.

**Вакуумна система** дозволяє отримувати та підтримувати в процесі роботи вакуум  $1 - 2 \cdot 10^{-4}$  мм.рт.ст., а також здійснювати шлюзування камер об'єкта та фотокамери; забезпечує роботу приладу не менше 5 годин з вимкненим механічним насосом, що необхідно для усунення вібрації колони в процесі роботи. Вакуумна система складається з механічного насосу, допоміжного дифузійного насосу, форвакуумного балону, основного дифузійного насосу з високо вакуумним клапаном та комбінованою пасткою, вакуум проводу, розподільного клапану, вакуумного реле, газорозрядного, термодарних та іонізаційних датчиків розрідження.

Вакуумна система відкачування ТЕМ (ПЕМ) для робочого тиску складається з декількох ступенів. Спершу за допомогою механічного (роторного або мембранного насосу) досягається низький вакуум, що

дозволяє працювати турбомолекулярному або дифузійному насосу, який доводить вакуум до необхідної робочої величини.

**Система електроживлення** електронного мікроскопу передбачає розігрівання катоду до відповідної робочої температури, забезпечення регульованої напруги на фокусуючий електрод та анод (50, 75 та 100 кВ), живлення стабілізованим струмом електромагнітних лінз.

**Система керування.** Керування роботою електронного мікроскопу на сучасних приладах здійснюється за допомогою комп'ютерної техніки, на якій встановлене відповідне програмне забезпечення.

**Формування зображення в трансмісійному електронному мікроскопі.** Порівняння формування зображення на оптичному та електронному мікроскопах. У оптичному мікроскопі промені від джерела збираються на об'єкті за допомогою конденсорної лінзи. Об'єктивна лінза утворює збільшене перевернуте зображення об'єкта, яке за допомогою проєкційної лінзи передається на екран. У електронному мікроскопі джерелом випромінювання є електронна гармата. Прискорений до десятків кіловольт електронний пучок, якому відповідає довжина хвилі у декілька сотих ангстрема, фокусується на об'єкті конденсорної лінзи. Проходячи крізь об'єкт, пучок електронів потрапляє у поле об'єктивної лінзи. Проміжне зображення проєкційною лінзою створює проєкцію на люмінесцентному екрані, яскравість якого залежить від кількості електронів, що потрапляють на нього за одиницю часу.

Механізм утворення зображення у оптичному та електронному мікроскопах різний. В оптичному мікроскопі контраст досягається за рахунок поглинання світла ділянками об'єкта з різною густиною та товщиною. Об'єкт світлом не руйнується, оскільки енергія, що поглинається дуже мала. У електронному мікроскопі утворення контрасту зображення зумовлене дифракцією та інтерференцією розсіяних

електронів на об'єкті. Взаємодіючи з атомами речовини об'єкта, електрони мають пружні та непружні зіткнення. Контраст на зображенні, що виникає в результаті дифракції, має назву дифракційний. Такий механізм виникнення контрасту діє як для кристалічних, так і для аморфних речовин, в яких частина розсіяного випромінювання також затримується апертурною діафрагмою. Такий тип контрасту є абсорбційним. Кожен з таких контрастів є результатом пружного розсіювання електронів на атомах.

**Формування зображення** (контрастне зображення) в значній мірі залежить від режиму роботи ТЕМ.

ТЕМ може забезпечувати такі режими роботи:

- режим мікрозображення;
- режим мікродифракції.

Первинне або дифракційне зображення об'єкта (рис. 7.4) формується у головній фокальній площині об'єктиву 6.

Оскільки в електронній мікроскопії використовують електронні промені з довжиною хвилі, меншій за міжплощинну відстань кристалічної ґратки, у головній фокальній площині об'єктиву повинна виникати дифракційна картина, що відповідає кристалічній структурі об'єкта.

На рис. 7.4 наведене схематичне зображення напрямків дифрагованих променів для двох мікроскопічних кристалів та об'єкта, які мають ідентичну кристалічну структуру. У головній фокальній площині об'єктиву  $F_{об.}$  зображена система з трьох максимумів: А, В, С. Інтерференція променів А, В, С надасть у площині селекторної діафрагми 10  $D_{сел.}$  мікроскопічне зображення точок  $a'$ ,  $b'$ ,  $c'$ ,  $d'$  об'єкта – проміжне зображення. За допомогою селекторної діафрагми можна обмежувати ділянку зображення. Проміжна лінза 5 переносить зображення обраної ділянки у площину польової діафрагми 11 ( $D_{пол.}$ ) з невеликим збільшенням

(до 10 разів). Головна проєкційна лінза 7 надасть сильного збільшення зображенню цієї ділянки у площині екрану 12 (рис. 7.4 а). Так забезпечується *режим мікрозображення*.

Застосування проміжної лінзи у системі мікроскопу дає можливість переходити від спостереження мікроскопічного зображення кристалічних об'єктів до спостереження картини електронної дифракції (рис. 7.4 б) зміною її оптичної сили. При цьому дифракційна картина об'єкта А, В, С переноситься з площини діафрагми 11 за рахунок збільшення фокусної відстані лінзи (тобто зменшенням струму у обмотці проміжної лінзи) від  $f'$  до  $f''$ .

*Режим мікродифракції* забезпечується за таких умов:

- відсутність апертурної діафрагми об'єктивної лінзи (необхідна для поліпшення контрасту) на шляху електронного пучка;
- виведення на вісь селекторної діафрагми;
- зміна струму у обмотці проміжної лінзи до досягнення чіткої дифракційної картини від обраної ділянки зразка об'єкта дослідження.

Отже, предметом для головної проєкційної лінзи стає дифракційна картина, і в площині екрану виникає сильно збільшене зображення цієї картини.

З рис. 7.4 б видно, що в утворенні кінцевої дифракційної картини беруть участь промені, які відповідають тій ділянці проміжного зображення, яка обмежується селекторною діафрагмою.

**Світлопольове та темнопольове зображення.** Робота у світовому полі є основним режим роботи мікроскопу, за якого досягається граничних збільшень та реалізується велика розподільність. Високу контрастність забезпечує введення апертурної діафрагми.

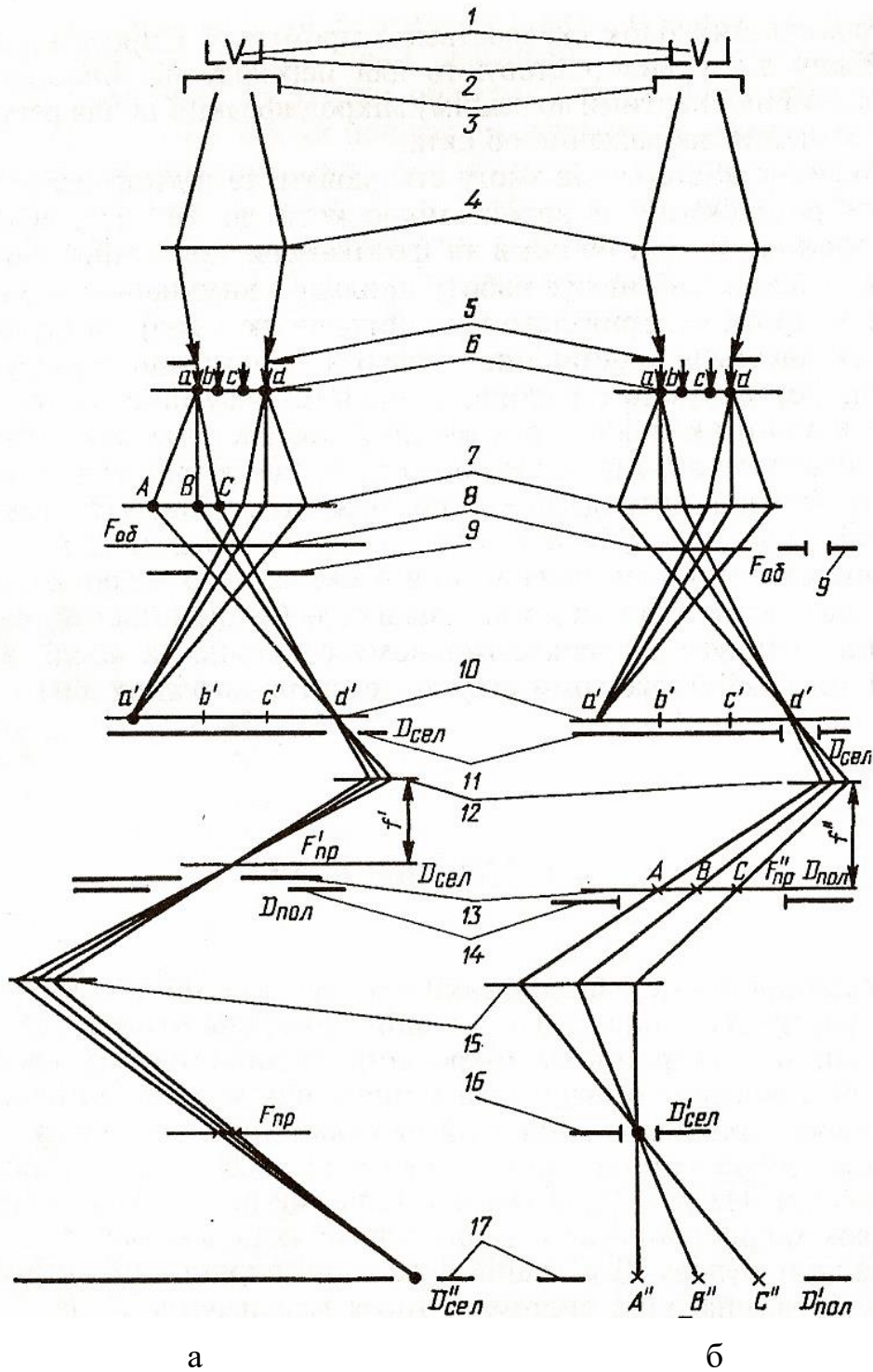


Рис. 7.4. Оптична схема ТЕМ: режим мікрозображення (а); режим мікродифракції (б): 1 – катод; 2 – фокусувальний електрод; 3 – анод; 4 – конденсорний блок; 5 – діафрагма другого конденсора; 6 – зразок; 7 – головна фокальна площина; 8 – об’єктивна лінза; 9 – апертурна діафрагма; 10 – площина первинної дифракційної картини; 11 – селекторна діафрагма; 12 – проміжна лінза; 13 – площина вторинного дифракційного зображення; 14 – польова діафрагма; 15 – проєкційна лінза; 16 – задня фокальна площина проєкційної лінзи; 17 – площина екрану

Світлопольове зображення формується завдяки пучку електронів, який пройшов крізь зразок, коли апертурна діафрагма відтинає дифраговані пучки (рис. 7.5 а).

Темнопольове є одним з найважливіший прийомів роботи мікроскопу для вивчення кристалічних зразків (рис. 7.5 б, в). Завдяки зміщенню апертурної діафрагми зображення формується правильним дифрагованим пучком (рис. 7.5 б), але спостерігається погана роздільна здатність, тому використовують нахил електронного пучка по відношенню до об'єкта (рис. 7.5 в). Методика темнопольового зображення дозволяє встановити зв'язок між дифракційною картиною та зображенням, пов'язати окремі рефлекси з певними ділянками кристалу, що дозволить полегшити, наприклад, фазовий аналіз. Темнопольове зображення контрастніше, ніж світлопольове, але роздільна здатність у нього менша.

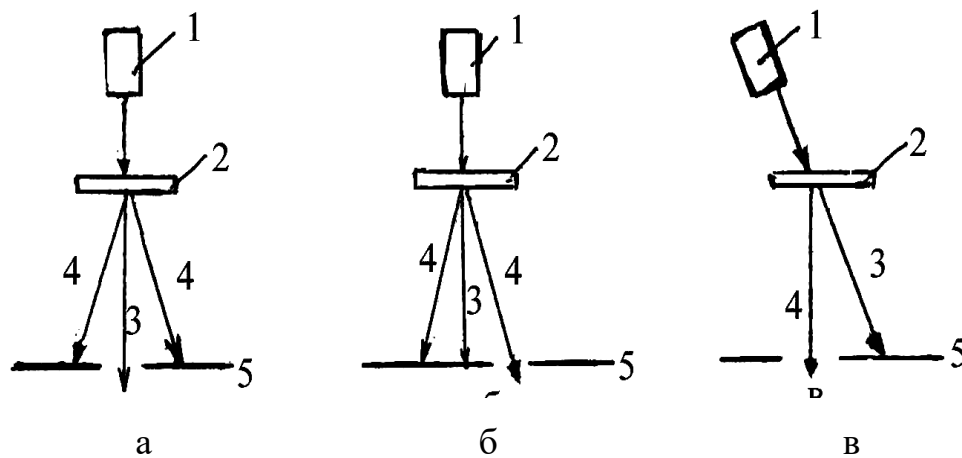


Рис. 7.5. Спрощена схема реєстрації зображення у світлому полі (а) та у темному полі (б, в): 1 – освітлювальна система; 2 – зразок; 3 – пучок, що пройшов через зразок; 4 – дифрагований пучок; 5 – апертурна діафрагма

**Розсіювання електронів в залежності від товщини об'єкта (контраст).** Якщо на шляху електронного пучка є діафрагма (в режимі роботи зображення), то крізь неї може проходити різна кількість

електронів від ділянок різних за товщиною та щільністю (рис. 7.6). Такі електрони беруть участь у формуванні зображення. В результаті на екрані зображення від товстих та щільних ділянок буде більш темним, ніж зображення тонких та з малою щільністю.

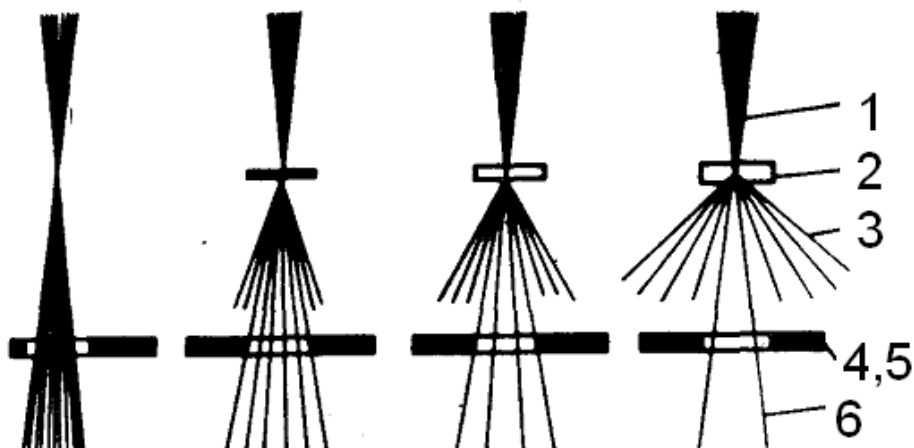


Рис. 7.6. Схема формування контрасту зображення:

1 – пучок електронів від освітлюваної системи; 2 – об’єкт різної товщини;  
3 – електрони, що пройшли крізь об’єкт; 4, 5 – об’єктивна лінза та апертурна діафрагма;  
6 – електрони, що формують зображення на екрані

### 7.1.2. Реєстрація дифракційної картини від об’єктів дослідження

Реєстрація дифракційної картини від об’єктів дослідження – *електронографія* – метод вивчення структури речовини, заснований на розсіянні прискорених електронів досліджуваним зразком. Застосовується для вивчення атомної структури кристалів, аморфних тіл і рідин, молекул в газах і парах.

Електронографічний аналіз дозволяє:

- визначати кристалічну структуру,
- проводити фазовий аналіз,
- визначати текстуру та орієнтування кристалу.



В режимі роботи мікродифракції можна спостерігати різні дифракційні картини від об'єктів дослідження – *електронограми*, які є своєрідним відображенням періодичної структури кристалу.

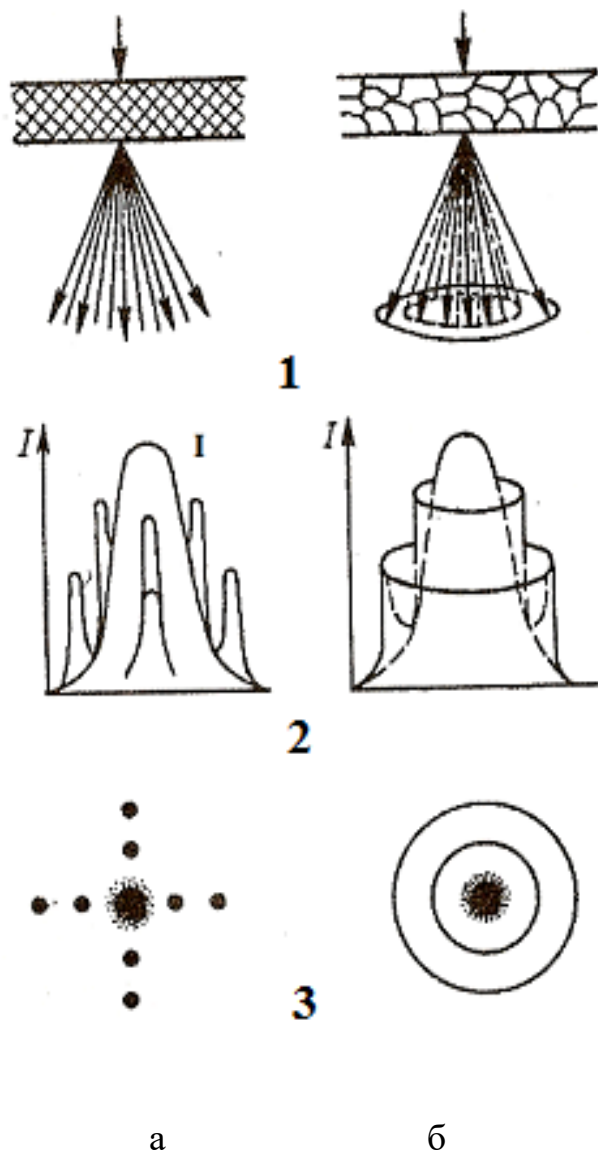


Рис. 7.7. Схематичне зображення розсіяння електронів (1), розподілу інтенсивності (2) та дифракційних рефлексів на електронограмі (3) від монокристалу (а) та полікристалу (б)

Електронограма від монокристалу являє собою точкові рефлекси, розміщення яких залежить від орієнтування атомної ґратки у електронному мікроскопі. При обертанні монокристалу електронограма може формуватися у вигляді кілець (рис. 7.7 а).

Електронограма від полікристалу складається з концентричних кілець (рис. 7.7 б).

Окрім точкової та кільцевої електронограм існує безліч проміжних, пов'язаних з розмірами кристалів, їхнім відносним розміщенням та орієнтуванням.

Дискретні дифракційні рефлекси (плями або кільця) утворюються тоді, коли падаючі електрони розсіюються атомними площинами, розміщеними під кутом  $\theta$  від первинного променя, що задовольняє закону Вульфа-Бреггів.

**Основне рівняння електронографії.** Довжина хвилі для прискорених електронів, на відміну від рентгенівських променів, є незначною ( $\lambda = 1 - 5 \cdot 10^{-3}$  нм), а оскільки кути  $\theta$  в електронографії дуже малі ( $1 - 2^\circ$ ), що можна вважати  $\sin \theta = \theta$ , рівняння Вульфа-Бреггів  $2d \sin \theta = n\lambda$  для електронного пучка при  $n = 1$  можна записати:

$$2d\theta = \lambda. \quad (7.2)$$

Якщо сфокусований пучок електронів з довжиною хвилі  $\lambda$  падає на зразок, то розміщення дифракційних рефлексів на фотоплівці, розташованій на відстані  $L$  від зразка (рис. 7.8), визначається рівнянням

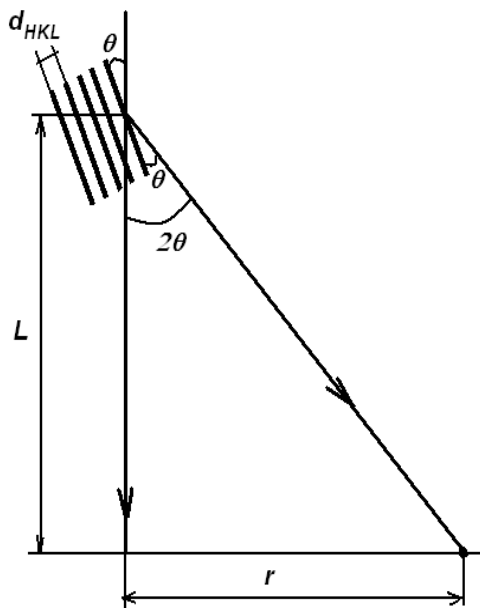


Рис. 7.8. Схема формування дифракційної картини

$$\operatorname{tg} 2\theta = 2\theta = \frac{r}{L}, \quad (7.3)$$

де  $r$  – відстань дифракційного рефлексу від центру електронограми.

Згідно цього, формула Вульфа-Бреггів набуває вигляду:

$$d_{HKL} \frac{r}{L} = \lambda. \quad (7.4)$$

Отриманий вираз (7.4) має назву **основне рівняння електронографії** [6].

### 7.1.3. Розшифрування електронограм, одержаних від полікристалів (кільцевих електронограм)

З основного рівняння електронографії можна знайти міжплощинну відстань  $d_{HKL}$ :

$$d_{HKL} = \frac{\lambda L}{r} \quad (7.5)$$

Добуток  $L\lambda$  – стала приладу  $C$ .

$$C = L\lambda \quad (7.6)$$

Тоді для конкретного рефлексу рівняння (7.5) набуде вигляду:

$$d_{HKL} = \frac{C}{r}. \quad (7.7)$$

Процедура індексування проводиться так:

- нумерують дифракційні кільця на електронограмі;
- вимірюють діаметри кожного з кілець  $2r$  та знаходять  $r$ ;
- визначають міжплощинні відстані  $d_{HKL}$  за формулою (7.5);
- встановлюють індекси НКЛ, використовуючи відповідні формули структурної кристалографії. Наприклад, для кристалів кубічної сингонії:

$$\frac{1}{d_{HKL}^2} = \frac{H^2 + K^2 + L^2}{a^2}, \quad (7.8)$$

де  $a$  – період кристалічної ґратки;

- знаходять з формули (7.8) період кристалічної ґратки  $a$ , Å.

Індиціювання можна також здійснити порівнянням розрахованих з електроннограмми кожного  $d_{HKL}$  з табличними даними для даної речовини.

#### **7.1.4. Виготовлення зразків для електронномікроскопічного аналізу**

Зразки для електронномікроскопічного аналізу завтовшки 50 – 200 нм повинні бути прозорими для пучка електронів, прискорених напругою порядку 100 кВ. Методика стоншення має бути такою, щоб поверхня зразка залишалася гладенькою. При цьому фольга зберігає вихідну структуру масивного зразка, який добирають з урахуванням необхідної роздільної здатності.

##### *Методи виготовлення зразків:*

- стоншення масивного зразка;
- пряме виготовлення зразка (формування тонких плівок з розплаву, розчину або пари) – вивчення структурних станів тонкоплівкових об'єктів;
- метод реплік – вивчення топографії об'єктів.

*Стоншення масивного зразка відбувається у декілька етапів:*

1) Вирізання пластини завтовшки 2 – 2,5 мм від масивного зразка реалізується з використанням ножівки або дискової пилки, а іноді тонким дротом з нанесеним на нього абразивом. Після різання пошкоджений шар (100 – 200 мкм) знімається механічним шліфуванням на спеціальному пристрої, який забезпечує паралельність оброблюваних площин.

2) Стоншення на абразивному папері малої зернистості до 0,12 – 0,15 мм.

3) Вирізання шайб діаметром 3 мм на електроіскровій установці за допомогою спеціального пристрою (рис. 7.9).

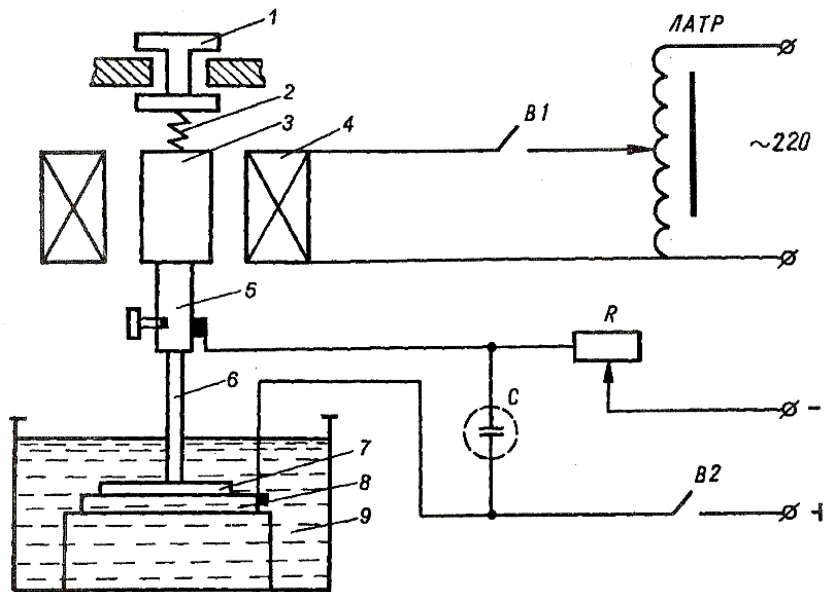


Рис. 7.9. Схема пристрою для електроіскрового вирізання металевих фольг:  
 1 – регулювальний гвинт; 2 – пружина; 3 – осердя дроселя;  
 4 – котушки дроселя; 5 – втулка; 6 – пуансон; 7 – зразок;  
 8 – об'єктотримач; 9 – кювета з рідиною

У пристрої використано принцип електроіскрової ерозії – в момент відриву пуансону від поверхні зразка виникає іскра. Масоперенесення відбувається від аноду до катоду. Пуансон (катод) 6 виготовляється у вигляді тонкої заточеної мідної трубки з внутрішнім діаметром 3 мм. Зразок (анод) 7 являє собою пластину завтовшки 0,3 мм, притиснута до масивного струмовідводу 8. Зразок піддається електроерозії по контуру трубки пуансону.

Багаторазові повторення процесу відриву пуансона в результаті спричиняють появу отвору в зразку, тобто до отримання шайби. Пуансон 6 з'єднаний з осердям 3 дроселя 4 втулкою 5 з гвинтом. Якщо на дросель подавати змінну напругу від мережі через автотрансформатор і вимикач В1, то якір, зрушений з магнітного центра дроселя пружиною 2, яка регулюється гвинтом 1, починає коливатися. Частота коливань якоря залежить від власної частоти коливань системи якір – пружина і частоти

змінного магнітного поля. Під час коливань якоря, а отже й пуансону, останній багато разів торкається зразка та відривається від нього. У цей момент у найвищій точці зразка виникає іскра, що спричиняє ерозію, переміщується до його нової найвищої точки. Зразок закріплено на струмопровідній платі 8, що знаходиться у кюветі 9, заповненій рідиною, яка охолоджує зразок та стабілізує іскру. Конденсатор С та опір R пом'якшують навантаження на джерело і стабілізують іскровий розряд.

4) Електролітична обробка або стоншення шайб іонним бомбардуванням.

## **7.2. Скануюча електронна мікроскопія**

### **7.2.1. Скануючий електронний мікроскоп**

*Скануючий (растровий) електронний мікроскоп* (SEM, PEM) широко використовується у матеріалознавстві для дослідження мікроструктурних характеристик твердих тіл. За своїми технічними можливостями він поєднує в собі якості як світлового, так і трансмісійного електронного (ТЕМ, ПЕМ) мікроскопів, та є більш функціональним. Порівняно з оптичним мікроскопом SEM (PEM) має вищу роздільну здатність, більшу глибину різкості формування зображення мікрорельєфа поверхонь твердих об'єктів.

Висока інформативність, простота виготовлення об'єктів дослідження, висока ступінь автоматизації кількісного аналізу зображення й обробки результатів вимірювань роблять SEM (PEM) універсальним приладом для дослідження структури матеріалів і морфології поверхні. Робота SEM ґрунтується на скануванні поверхні твердого тіла електронним зондом (тонкофокусного електронного пучка), який може потрапляти у певну точку об'єкта або розгортатися у растр по поверхні зразка. При цьому виникає широкий спектр частинок та випромінювань

(рис. 7.10), які виникають у певних об'ємах – областях генерування у зразку – та використовуються для вимірювання таких характеристик як склад, топографія поверхні та ін.

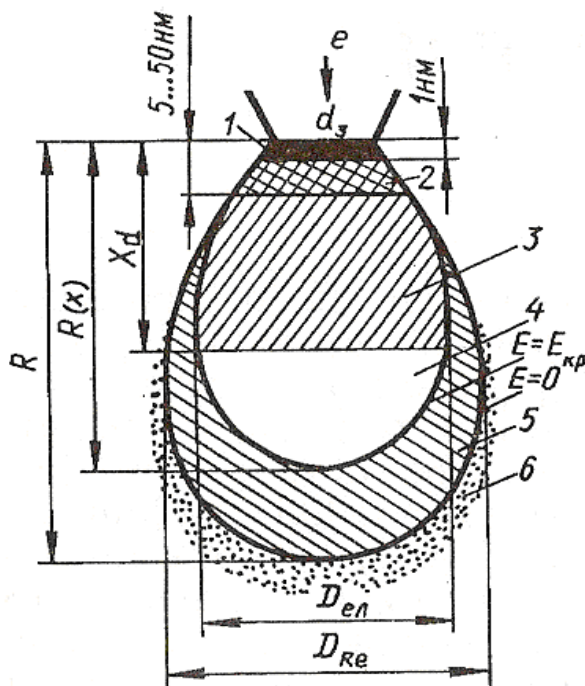


Рис. 7.10. Области генерування та просторова роздільна здатність:  
 1 – в Оже-електронах; 2 – у вторинних електронах; 3 – у відбитих електронах;  
 4 – у характеристичному рентгенівському випромінюванні;  
 5 – у гальмівному рентгенівському випромінюванні; 6 – квантів вторинної флуоресценції;  $D_{el}$  – просторова роздільна здатність у відбитих електронах;  
 $D_{Re}$  – просторова роздільна здатність у рентгенівському випромінюванні;  
 $R$  – глибина генерування

Під час проникнення первинних електронів у зразок вони розсіюються в усіх напрямках, тому всередині зразка відбувається розширення пучка електронів. Ділянка зразка, в якій первинні електрони гальмуються до енергії  $E = 0$ , має грушоподібну форму. Бокове розширення електронного пучка в зразку в цьому випадку становить від 1 до 2 мкм навіть коли зонд має діаметр 10 нм. Розходження електронів призводить до того, що площа виходу електронів на поверхню зразка буде більшою за площу фокуса електронного пучка. У зв'язку з цим процеси

розсіювання електронів усередині зразка мають значний вплив на роздільну здатність зображень, які одержують у відбитих, вторинних і поглинених електронах.

Основний внесок у формування зображення робить зміна вторинної електронної емісії, яка зумовлена різницею в топографії поверхні при розгортанні електронного пучка в растр по поверхні зразка. Вихід вторинних електронів обмежений площиною зразка, на яку потрапляє пучок, і це дає змогу отримувати зображення з відносно високою роздільною здатністю.

Ефект трьохвимірного зображення виникає за рахунок великої глибини фокусу СЕМ (РЕМ). Надзвичайно велика глибина фокусу та висока роздільна здатність дозволяють отримувати інформацію про дуже складний рельєф поверхні зразка.

#### ***Будова скануючого (растрового) електронного мікроскопу.***

СЕМ (РЕМ) (рис. 7.11) складається з:

- електронно-оптичної системи (електронна гармата, конденсорні лінзи, об'єктивна лінза), яка формує електронний зонд і забезпечує його сканування на поверхні зразка;
- відеоконтрольного пристрою, що формує зображення;
- вакуумної системи;
- системи електроживлення;
- системи керування.





Рис. 7.11. Загальний вигляд скануючого електронного мікроскопу

Принципову схему СЕМ наведено на рис. 7.12.

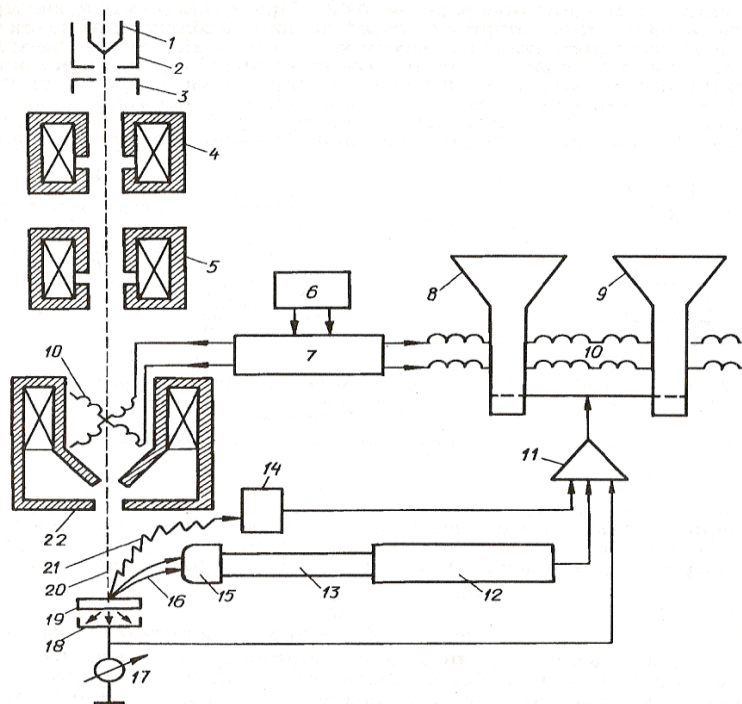


Рис. 7.12. Схема СЕМ: 1 – катод; 2 – циліндр Венельта; 3 – анод;  
 4,5 – конденсорні лінзи; 6 – регулятор збільшення; 7 – генератор розгортки;  
 8 – електронно-променева трубка для спостереження; 9 – електронно-променева трубка  
 для фотографування; 10 – відхиляючі котушки; 11 – підсилювач; 12 – фотоелектронний  
 підсилювач; 13 – світлопровід; 14 – детектор рентгенівського випромінювання;  
 15 – скінтілятор; 16 – вторинні електрони; 17 – струмовий прилад; 18 – детектор  
 поглинальних електронів; 19 – зразок; 20 – первинний електронний пучок;  
 21 – рентгенівське випромінювання; 22 – об'єктивна лінза

*Електронно-оптична система* має в своєму складі електронну гармату, електронні лінзи.

*Електронна гармата* є стабільним джерелом електронів. Вона складається з катоду 1, циліндра Венельта 2, аноду 3. Катодом виступає вольфрамовий дріт, зігнутий під гострим кутом. За умов розжарення катода прямим пропусканням струму відбувається термоемісія електронів, які прискорюються напругою, прикладеною між катодом і анодом (від 1 до 50 кВ).

Циліндр Венельта має високий негативний потенціал і служить для регулювання потоку електронів. Пучок електронів від гармати проходить через три електромагнітні лінзи 4, 5, 22.

Фокусування потоку електронів здійснюється магнітним полем, що має осьову симетрію. Воно створюється електромагнітною лінзою 22, що є соленоїдом. Магнітне поле виникає при пропусканні електричного струму через обмотку соленоїда, концентрується за допомогою полюсного наконечника та впливає на потік електронів, який проходить через нього. Фокусну відстань лінзи можна плавно регулювати шляхом зміни сили струму в обмотці соленоїда. Недосконалість електронної оптики, як зазначалося раніше, впливає на роздільну здатність мікроскопа. Недосконалість оптики характеризують хроматична та сферична аберації та астигматизм.

*Хроматична аберація* виникає через різну швидкість (довжину хвилі) електронів і зміну її з часом, що призводить до нестабільності фокусних відстаней лінз. Хроматичну аберацію зменшують шляхом стабілізації прискорюючої напруги та електричного струму в лінзах.

*Сферична аберація* є наслідком того, що електрони проходять на різних кутових відстанях від оптичної осі лінзи й тому фокусуються по різному.

Сферичну аберацію зменшують накладанням жорстких обмежень на геометрію полюсних наконечників лінз, збільшенням прискорюючої напруги та зменшенням отвору діафрагми. У такому випадку потік формується електронами, що менше відхиляються від оптичної осі лінзи.

Виникнення *астигматизму* пов'язане з порушенням магнітної чи геометричної симетрії лінзи. Асиметрія усувається забезпеченням високої геометричної точності виготовлення полюсного наконечника лінзи та введенням спеціальної системи (стигматора в об'єктивній лінзі 22), який коригує магнітне поле лінзи, відновлюючи його симетрію.

У середині об'єктивної лінзи 22 знаходяться також дві пари електромагнітних відхиляючих котушок 10, кожна з яких служить для відхилення зонда відповідно в  $x$  і  $y$  напрямках у площині, що перпендикулярна осі потоку електронів. Котушки сполучені з генератором 7, який забезпечує синхронність пересування електронного зонда по зразку та електронного променя по екрану електронно-променевих трубок 8, 9.

Зразок 19 закріплюється на предметному столику, який може рухатися в трьох взаємно перпендикулярних напрямках, допускає нахил зразка до  $90^0$  до електронно-оптичної осі й обертання навколо неї від  $0$  до  $360^0$ .

Електронний пучок, сфокусований на поверхні зразка 19, викликає появу відбитих, вторинних і поглинених електронів, які використовуються для формування зображення поверхні зразка. Ці сигнали вловлюються детектором, які використовуються для реєстрації вторинних електронів 16. Детектори можуть бути різних типів.

У детекторі потік електронів перетворюється на електричний сигнал (струм). Проходження струму через підсилювач 15 модулює яскравість екрану.

Для *реєстрації вторинних електронів* використовується детектор, схема якого представлена на рис. 7.13.

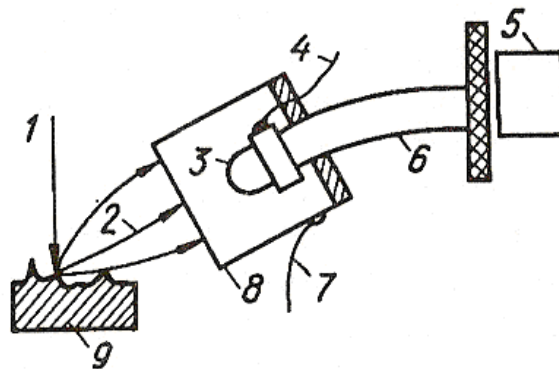


Рис. 7.13. Схема детектора електронів: 1 – первинний електронний пучок; 2 – емітовані поверхнею електрони; 3 – сцинтилятор; 4 – контакт високої напруги (10 кВ); 5 – фотоелектронний підсилювач; 6 – світлопровід; 7 – контакт клерувальної напруги (-30 – 500 В); 8 – сітка; 9 – зразок

Сітка детектора 8 має позитивний потенціал (приблизно +250 В), завдяки чому траєкторії вторинних електронів 2 викривляються, і вони потрапляють у детектор. На первинні 1 та відбиті 2 електрони, що мають високі значення енергії, цей потенціал істотного впливу не має. У середині колектора електрони прискорюються. Для цього на сцинтилятор 3 подається висока напруга близько 12 кВ. Її вплив на електронний зонд екранується корпусом колектора. Внаслідок прискорення вторинні електрони одержують достатню енергію, щоб викликати світлове випромінювання матеріалу сцинтилятора, яке по світловоду 6 потрапляє на фотопомножувач 5, де перетворюється на електричний сигнал. Потужність цього сигналу, а отже, яскравість відповідної точки на екрані, за вторинних електронів визначається топографічним контрастом. Характерна особливість топографічного контрасту в СЕМ – підвищена яскравість зображення гострих вершин і виступів рельєфу поверхні зразка, обумовлена збільшенням виходу електронів із цих ділянок.

Висока роздільна здатність СЕМ під час роботи в режимі реєстрації вторинних електронів є причиною того, що саме він використовується при вивченні топографії поверхні (поверхні зламу, протравленого шліфа й ін.). При формуванні зображення в режимі вторинних електронів можлива поява композиційного контрасту. Проте він незначний.

Для *реєстрації відбитих електронів* можуть використовуватися різні типи детекторів, у тому числі й розглянутий (рис. 7.13), проте з деякими змінами. Це обумовлено тим, що відбиті електрони мають високу енергію, рухаються прямолінійно, не відхиляються слабким електричним полем як вторинні електрони. Тому немає необхідності використовувати в детекторі високу напругу. Ефективність збору відбитих електронів залежить від кута нахилу детектора до поверхні генерації електронів і відстані між ними.

Зображення у відбитих електронах дозволяє визначити кількість фаз у матеріалі, спостерігати мікроструктуру матеріалу без попереднього травлення шліфа та ін. Виявлення мікроструктури стає можливим, оскільки хімічний склад зерен відрізняється від хімічного складу їх меж. У випадку, коли поверхня зразка має яскраво виражені нерівності, додатково до композиційного виникає топографічний контраст.

Під час отримання *зображення в поглинених електронах* сигналом служить струм поглинених електронів, який дорівнює струму первинних електронів за вирахуванням струму відбитих і вторинних електронів. Унаслідок цього він залежить від кількості емітованих відбитих і вторинних електронів. Відповідно у сигналі присутні як композиційна, так і топографічна складова, причому вони не розділяються.

При скануванні зонда по поверхні зразка, що має хімічну неоднорідність і сильно виражений рельєф, інтенсивність сигналу змінюється.

Для уловлювання сигналу спеціальний детектор не потрібен. Його роль виконує зразок, у якому виникають поглинені електрони. Потік поглинених електронів тільки підсилюється, а потім передається у блок зображення. Цей метод широко використовувався в ранніх конструкціях скануючих мікроскопів.

**Відеоконтрольний пристрій** призначений для спостереження та реєстрації зображення в мікроскопі.

У блоці генератора формується пилкоподібна напруга рядкової та кадрової розгортки і подається на підсилювач, де перетворюється на підсилений імпульс пилкоподібного струму. Цим струмом синхронно з електронним променем на об'єкті розгортається в растр електронний промінь на екрані електронно-променевої трубки. Електричний сигнал з колектора вторинних електронів підсилюється та подається на відеоконтрольний пристрій. Внаслідок зміни сили струму вторинних електронів відбувається модуляція по яскравості на екрані електронно-променевої трубки та формується зображення об'єкта. Два окремих канали відеоконтрольного пристрою з різними електронно-променевими трубками дають змогу одночасно спостерігати за досліджуваним об'єктом та фотографувати його. В залежності від режиму роботи відеоконтрольного пристрою можна отримувати нормальне або інверсійне зображення, зображення з повільним настроюванням контрасту та яскравості та ін.

**Вакуумна система** служить для створення та підтримки необхідного розрідження ( $\sim 5 \cdot 10^{-4}$  Па) в робочому об'ємі електронної гармати та електронно-оптичної системи, а також забезпечує шлюзування об'єкту без порушення вакууму. Вакуумна система забезпечує роботу приладу не менше 2 годин при вимкненому механічному насосі за наявності рідкого азоту в пастці.

Вакуумна система відкачування СЕМ для робочого тиску складається з декількох ступенів. Спершу за допомогою механічного (роторного або мембранного насосу) досягається низький вакуум, що дозволяє працювати турбомолекулярному або дифузійному насосу, який доводить вакуум до необхідної робочої величини.

**Система електроживлення** електронного мікроскопу передбачає розігрівання катоду до відповідної робочої температури, забезпечення регульованої напруги на фокусуєчий електрод та анод (50, 75 та 100 кВ), живлення стабілізованим струмом електромагнітних лінз.

**Система керування.** Керування роботою електронного мікроскопу на сучасних приладах здійснюється за допомогою комп'ютерної техніки, на якій встановлене відповідне програмне забезпечення.

#### ***Технічні можливості скануючого електронного мікроскопа:***

- СЕМ дозволяє безпосередньо досліджувати великі площі та деталі поверхонь на масивних зразках у широкому діапазоні збільшень від 10 до 50000 і вище з достатньо високим розділенням. При цьому не потрібні, як для ТЕМ, складні та тривалі операції з виготовлення спеціальних об'єктів – реплік, прозорих для електронного променя. Виключається також можливість похибок внаслідок деформації реплік при знятті їх з об'єкту чи дії електронного променя.

- У СЕМ можна досліджувати загальний характер структури всієї поверхні об'єкту за малих збільшень і детально вивчати будь-яку її ділянку за великих збільшень. При цьому відпадає необхідність розробки так званих прицільних методів. Перехід від малих збільшень до великих у СЕМ здійснюється швидко та просто. Можливість швидкої зміни збільшення у процесі роботи мікроскопа від 10 до 50000 дозволяє легко встановлювати корисне збільшення. Зображення буде точно сфокусовано,

якщо ділянка зондування пучка по поверхні зразка менша за розмір елемента зображення.

- SEM має велику глибину фокусу, що дозволяє спостерігати об'ємне зображення структури з можливістю її кількісної оцінки. Є умови прямого вивчення структури поверхонь із сильно розвиненим рельєфом, наприклад, зламів.

- SEM звичайно забезпечений мікроаналізатором хімічного складу, що діє у рентгенівському діапазоні та дозволяє одержувати повнішу інформацію про поверхневий шар об'єкта.

***Область застосування растрового електронного мікроскопу:***

1) дослідження мікроелементів структури: частинок іншої фази, ямок травлення, пор, а також вихідних ознак руйнування матеріалу при корозії, ерозії, зносі та інших наслідках зовнішньої дії (завдяки високій роздільній здатності SEM);

2) вивчення порошків, в яких важливо оцінити морфологію частинок, їх дисперсність та інші параметри, які ґрунтуються на об'ємній інформації (завдяки великій глибині фокусу SEM дозволяє виразно й одночасно спостерігати частинки порошку, що значно відрізняються за розмірами);

3) вивчення пористої структури високодисперсних порошкових матеріалів на різних стадіях термічної обробки;

4) спостереження та співставлення за атомним номером фази, що є в зразку (завдяки ефекту композиційного контрасту виявляють межі зерен);

5) проведення фрактографічних досліджень (будову зламу);

6) отримання картин каналювання електронів, які дають унікальну інформацію про кристалографічну орієнтацію зерен і параметри кристалічних ґраток; виявляють також дислокації, блокову структуру та ступінь її розорієнтування;



7) використання пристроїв для отримання додаткової інформації про матеріали (оцінювання хімічного складу матеріалу, зокрема його локальних областей, визначення включення та фазовий склад неметалічних і напівпровідникових матеріалів, структура фольги, можливість реєстрації магнітних полів та вивчення доменної структури вивчення кінетики різноманітних структурних процесів за дії механічних навантажень, магнітного й електричного полів, хімічних реактивів, нагрівання та охолодження та ін.)

#### ***Формування зображення в скануючому електронному мікроскопі.***

Процес формування зображення в СЕМ дещо подібний до процесу формування оптичного зображення, що утворюється в оптичному мікроскопі, що зумовлено схожістю вигляду отриманих зображень. Проте світлові промені, формуючи зображення, поширюються прямолінійно, тоді як вторинні електрони можуть досягати детектора по кривих траєкторіях. Для формування зображення в СЕМ важливі не шляхи електронів до детектора, а кількість електронів, що потрапляють на нього з певної точки об'єкта.

Сигнали, перетворені детектором на електричний струм, після посилення служать для модуляції яскравості точок на екрані. Формування зображення поверхні об'єкту на екрані відбувається таким чином. За допомогою відхиляючих катушок 10 сканують тонко сфокусований зонд по поверхні зразка 19 (рис. 7.12). Сканування здійснюється уздовж лінії. Сукупність паралельних ліній (растр) дає уявлення про площу об'єкту. Генератор розгортки 7, сполучений із відхиляючими котушками 10 та моніторами 8, 9, забезпечує синхронність пересування електронного зонда по поверхні зразка та електронного променя по екрану. Завдяки цьому, кожна точка на зразку відповідає певній точці на екрані. У свою чергу,

яскравість точки на екрані визначається інтенсивністю сигналу, що надходить від відповідної точки зразка.

Сукупність сигналів різної інтенсивності утворює контраст яскравості (зображення) на екрані трубки. Збільшення СЕМ визначається співвідношенням амплітуд розгортки променя по екрану ( $L$ ) і зонда по поверхні зразка ( $l$ ) та дорівнює  $L/l$ . Оскільки максимальна довжина розгортки  $L$  на екрані фіксована, то підвищення збільшення мікроскопа досягається шляхом зменшення  $l$ .

Амплітуда коливання зонда змінюється шляхом зміни струму в відхиляючих котушках за допомогою блоку управління збільшенням 11.

Збільшення зображення, отриманого на СЕМ, що дорівнює співвідношенню лінійних розмірів растрів на екрані та на об'єкті, може змінюватися у межах 50 – 100000 зменшенням сили струму в растрових котушках. Зазвичай робочий діапазон збільшень, який забезпечує високу чіткість зображення поверхні, становить 10 – 50000. Збільшення, що перевищує максимальне корисне збільшення мікроскопа, використовується тільки для його фокусування.

### **7.2.2. Локальний (мікрорентгеноспектральний) аналіз**

Для встановлення хімічного аналізу зразків на скануючому електронному мікроскопі встановлений енергодисперсійний мікроаналізатор (рис. 7.14).

**Мікроаналізатор** – це спектрометр, який дозволяє проводити аналіз елементного складу в дуже малих (локальних) об'ємах.

Мікроаналізатор складається з електронно-оптичної системи, яка дає вузький пучок електронів (рис. 7.15). Електронний зонд збуджує характеристичне випромінювання в мікрооб'ємі зразка, який є анодом

(емісійний метод). Діаметр електронного зонда складає 0,1–3 мкм (в найсучасніших приладах – 5 – 10 Å).

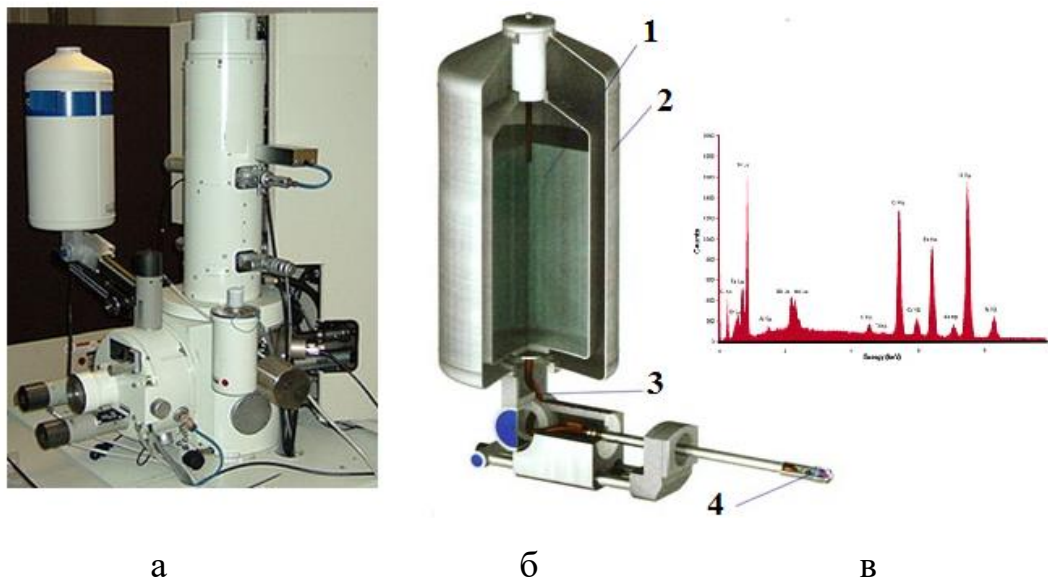


Рис. 7.14. Загальний вигляд твердотільного енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізатора, встановленого на СЕМ (а), його конструкція (б): 1 – рідкий азот; 2 – дюар; 3 – холодопровід; 4 – Si(Li)-детектор рентгенівських променів та енергетичний спектр рентгенівського випромінювання (в)

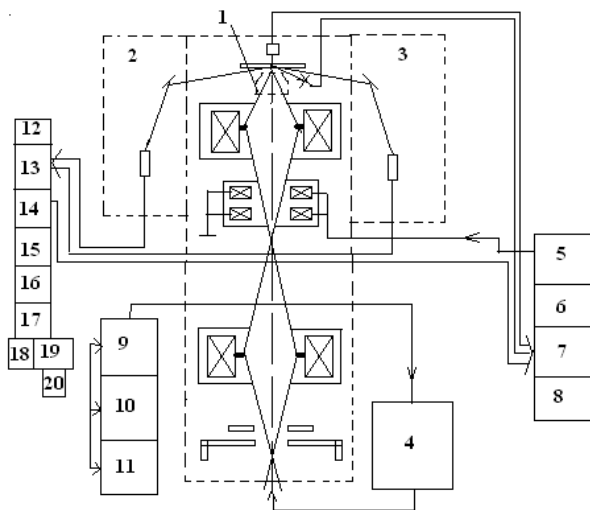


Рис. 7.15. Структурна схема мікроаналізатора:  
 1 – об’єктив мікроскопу; 2 – спектрометр не вакуумний; 3 – спектрометр вакуумний;  
 4 – блок високовольтний; 5 – блок індикаторів; 6 – блок генераторів;  
 7 – блок посилювачів; 8 – блок живлення; 9 – блок стабілізатору високої напруги;  
 10 – блок електронних стабілізаторів; 11 – блок випрямляч; 12 – вимірювач швидкості  
 рахунку; 13 – посилювач; 14 – амплітудний дискримінатор; 15 – блок перерахунку;  
 16 – високовольтний випрямляч; 17 – блоки живлення;  
 18 – контрольний генератор; 19 – самописець; 20 – друкувальний пристрій

Розміри області, випромінювання від якої реєструється (локальний об'єм), може змінюватися від 0,5 до 300 мкм<sup>3</sup> і залежать від прискорюючої напруги, атомного номера зразка та його густини.

Виникаюче в локальному об'ємі характеристичне випромінювання розкладається в спектр за допомогою кристалу, а інтенсивність спектральних ліній вимірюється за допомогою лічильника квантів. Ділянку зразка, яка опромінюється, можна спостерігати за допомогою оптичного мікроскопу – його оптична вісь потрапляє на точку, в яку падає зонд на зразку. Тобто можна вивести зонд на певну структурну складову шліфа і її проаналізувати.

За допомогою мікроаналізатору можна не тільки визначити вміст елемента в певній точці, але й з'ясувати розподіл концентрації цього елемента вздовж певного напрямку – якщо переміщувати зразок при нерухомому зонді.

В растровому мікроаналізаторі існує пристрій, який за допомогою відхиляючих катушок переміщує зонд по рядкам в межах прямокутної площі 100x500 мкм («розгортає в растр»).

Спектрометр встановлюють в положення для реєстрації спектральної лінії певного елемента. На екрані монітора електронно-променевої трубки електронний промінь переміщується синхронно з переміщенням спектрального зонду по поверхні зразка, але з певним збільшенням (в 250 – 10000 разів).

Підсилені імпульси з лічильника (ті які пропорційні кількості аналізованого елемента) використовують для модуляції яскравості висвітлення екрану монітора. Тобто, якщо в певному місці зразка збільшений вміст аналізованого елемента, то й на екрані у відповідному місці можна спостерігати яскравіше зображення. Таким чином, на екрані монітора виходить збільшене зображення ділянки зразка в

характеристичному рентгенівському випромінюванні досліджуваного елементу (на який налаштований спектрометр). Місця, в яких присутній досліджуваний елемент, будуть виявлятися на екрані у вигляді світлових плям, яскравість яких пропорційна вмісту елементу в даній точці зразка.

Перелаштовуючи спектрометр на різні елементи, можна отримати серію фотознімків, де буде наявно видно, як розподілені ці елементи по поверхні зразка і можна співставити ці зразки з фотографією мікроструктури цієї ж ділянки, отриману за допомогою оптичного мікроскопу.

### **7.2.3. Підготовка об'єктів для дослідження у скануючому електронному мікроскопі та вимоги до них**

У SEM можуть досліджуватися як шліфи, так і поверхні об'єктів без попередньої підготовки. Виготовлення шліфів для SEM здійснюється як і для металографічного дослідження. Проте є деякі особливості. Велика глибина різкості зображення в SEM дозволяє одержувати додаткову інформацію завдяки можливості глибокого травлення шліфів, а при отриманні зображень у відбитих електронах шліфи взагалі не травлять. Розміри зразків для SEM визначаються габаритами камери мікроскопа. Зразки повинні бути електропровідними. Для забезпечення їхнього електричного контакту з предметним столиком і для фіксації при його нахилі використовують спеціальні струмопровідні клеї. При дослідженні діелектриків, які не проводять струм, на їхню поверхню напиленням наносять тонку електропровідну плівку золота, графіту тощо. Під час роботи з органічними матеріалами потрібно враховувати, що при тривалому контакті зонда зі зразком можливе його термічне руйнування.

Перед дослідженням зразки повинні бути ретельно очищені, щоб не утворювалися газоподібні продукти, які ускладнюють отримання необхідного вакууму при відкачуванні мікроскопа та забруднюють його колону. Рекомендується очищення зразків у відповідних розчинниках із використанням ультразвуку. Під час проведення топографічних досліджень не можна допускати окислення поверхонь зламу.

### **Контрольні запитання**

1. В чому полягає відмінність електронномікроскопічного аналізу від рентгеноструктурного?
2. На чому ґрунтується застосування електронних променів для вивчення атомно-кристалічної будови твердих тіл у електронному мікроскопі?
3. Якими є основні завдання трансмісійної електронної мікроскопії?
4. Як побудований трансмісійний електронний мікроскоп?
5. Якими є основні складові колони трансмісійного електронного мікроскопу? Яка їх функція?
6. Які існують режими роботи трансмісійного електронного мікроскопу?
7. Як відбувається реєстрація світлопольового та темнопольового зображення?
8. Як відбувається розсіювання електронів в залежності від товщини об'єкта?
9. Чим відрізняються електронограми, отримані від монокристалу та полікристалу?
10. Основне рівняння електронографії. Порівняння запису формули Вульфа-Бреггів для рентгенівських променів та електронних пучків.

11. Які основні етапи розрахунку електронограми речовини кубічної сингонії?
12. Які існують методи виготовлення зразків для електронномікроскопічного аналізу на трансмісійному електронному мікроскопі?
13. Які фізичні основи скануючої електронної мікроскопії?
14. Які електрони задіяні для отримання зображення поверхні зразка у скануючій електронній мікроскопії?
15. Основні складові скануючого електронного мікроскопу.
16. На чому ґрунтується робота скануючого електронного мікроскопу?
17. Якими є області генерування та просторова роздільна здатність скануючої електронної мікроскопії?
18. З чим пов'язане виникнення хроматичної, сферичної аберації, астигматизму?
19. Як здійснюється реєстрації вторинних електронів?
20. Як здійснюється реєстрації відбитих електронів?
21. Як можна отримати зображення в поглинених електронах?
22. Якими є технічні можливості скануючого електронного мікроскопу?
23. Якими є області застосування скануючого електронного мікроскопу?
24. Як відбувається формування зображення у скануючому електронному мікроскопі?
25. Для чого використовуються мікроаналізатори?
26. Можливість отримання за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу збільшеного зображення ділянки зразка в характеристичному рентгенівському випромінюванні досліджуваного елементу.
27. Як здійснюється підготовка об'єктів для досліджень на скануючому електронному мікроскопі? Які існують вимоги до зразків?

## ПРЕДМЕТНИЙ ПОКАЖЧИК

- Аберация сферична 165  
– хроматична 165  
Анод 9 – 11, 19, 28, 37 – 41, 50, 59, 72, 95, 98, 114, 136, 147, 148, 153, 160, 164, 165, 173  
Астигматизм 166
- Вакуумна система 149, 169  
Відносна похибка 119  
Відсоткова чутливість 58  
Відстань міждублетна 116  
– міжплощинна 37, 79  
– фокусна 58, 60  
Включення «важке» 56  
– «легке» 56  
Вторинне випромінювання 51, 58, 61, 96, 136, 138, 139  
Вульфа – Бреггів рівняння (формула) 7, 34, 35, 37, 85, 86, 94, 105, 119, 127, 156, 157
- Гама-дефектоскоп 69  
Гама-промені 70  
Глибина залягання дефекту 75  
Градувальна крива 132  
Гранична потужність 11  
Густина почорніння 58, 59, 62, 129
- Дефектоскопія гама 53, 68  
– рентгенівська 53, 54  
Дзеркало аноду 9 – 10  
Дифрактограма 29, 125  
Дифрактометр рентгенівський 15 – 17, 19, 21 – 26, 29, 30, 99, 116, 121  
– «ДРОН-2.0» 22 – 23  
– «Ultima IV» 23 – 26  
Дифракційна картина 29, 151, 152
- Діафрагма 100, 154  
– апертурна 147, 153 – 155  
– другого конденсора 147, 153  
– першого конденсора 147  
– польова (поля зору) 147, 153  
– селекторна 147, 153  
Довжина хвилі 33, 37, 40, 50, 58, 59, 84, 95, 96, 107, 135, 144, 145, 150, 157  
Дублет 116 – 118
- Евольда сфера 87 – 92  
Експозиція 22, 27, 58, 60, 62 – 64, 66, 90, 96 – 98, 116, 144  
Екстраполяційна функція Бредлі і Джея 120  
– Нельсона і Райлі 121  
Екстраполяція графічна 119  
Електрони відбиті 168  
– вторинні 166  
– поглинені 168  
Електронна гармата 148, 150, 163, 165  
– мікроскопія 143  
– – скануюча (растрова) 161  
– – трансмісійна (просвічувальна) 145  
Електронний мікроскоп 144  
– – скануючий (растровий) 161, 163, 172  
– – трансмісійний (просвічувальний) 145, 147, 150  
Електронограма 156, 158  
Електронограф 144, 155  
– стала 158  
Електронографія 155  
– основне рівняння 157  
Епіграма 89



Закон послаблення інтенсивності  
рентгенівського випромінювання  
46, 54

– Мозлі 44, 135

Зразок для  
електронномікроскопічного  
аналізу 159

– скануючого електронного  
мікроскопу 176

– типу «стовпчик» 108

– «шліф» 107

Ізотопи природні 69

– штучні 69

Індекси інтерференції 105, 158

Індексування кільцевих  
електронограм 158

– рентгенограм полікристалічних  
речовин 105

Камера рентгенівська Дебая –

Шерера 99 – 102, 107, 108

– оберненої зйомки (КРОС) 111  
– 113

– обскури 12

Катод 9 – 11, 13, 14, 19, 20, 27, 37,  
65, 147, 148, 150, 153, 160, 164,  
165, 170

Коефіцієнт поглинання 49

– послаблення лінійний 47, 55

– масовий 48

– розсіювання 49

Компенсатор 57

Лауеграма 89

Лінза головна проєкційна 147,  
152, 153

– конденсорна (конденсор) 147

– об'єктивна 147, 149, 150, 153,  
155, 163 – 165

– проміжна лінза 147, 151, 153

Лічильник 15 – 17, 19 – 23, 29, 53,  
57, 92, 99, 136, 138 – 140, 175

– газорозрядний пропорційний 19

– сцинтиляційний 20

Локальний (мікрорентгено-  
спектральний) аналіз 173

Метод

– Дебая 86, 89

– зйомки асиметричний (камера  
Дебая) 102, 120

– безеталонний (КРОС) 115

– еталонний (КРОС) 115

– обернений (камера Дебая) 102

– прямий (камера Дебая) 101

– Лауе 86, 89

– обертання монокристалу 86, 91

– полікристалів 86, 89, 92, 93

– Речінгера 116

Методи

– прецизійні 110

– радіаційного контролю 53

– – – радіографічний 53

– – – радіометричний 53

– – – радіоскопічний 53

– рентгеноспектрального аналізу  
135

– – – абсорбційний 137

– – – емісійний 136

– – – флуоресцентний 136

– рентгеноструктурного аналізу  
79, 86

Мікроаналізатор 173, 174

Монохроматизація  
випромінювання 96

Монохроматор з плоским  
кристалом 97

– із зігнутими кристалами 97

– з кристалами з, що мають  
подвійну кривизну 98

- Номограма 64
- Обернена ґратка 79 – 81, 84, 85
- Період ґратки 107, 110, 115, 116, 119, 158
- Прецизійна область 111
- Режим мікродифракції 145, 149, 151 – 153, 156  
 – мікрозображення 151 – 153  
 – – світлопольове 152, 154  
 – – темнопольове 152, 154
- Рентгенівська лінійна томографія 67, 68  
 – трубка 9, 11, 13, 17, 23, 24, 26 – 29
- Рентгенівський апарат 15, 26  
 – – з фотореєструванням напівхвильовий 26 – 28  
 – – із множенням напруги 28 – 29  
 – спектр 37, 38, 44, 137, 138  
 – – неперервний 38, 39, 41, 88,  
 – – характеристичний 41, 42, 50
- Рентгенограма 44, 57, 73, 96, 97, 106, 109, 125
- Рівняння Лауе 7, 79, 82 – 92
- Роздільна здатність 143, 144, 146, 154, 162, 163, 167
- Розсіювання рентгенівських променів когерентне 51  
 – – – некогерентне 52
- Розшифрування  
 – радіографічних знімків 72, 74  
 – рентгенограм від полікристалів 103 – 105  
 – кільцевих електроннограм 158
- Спектрограф 138 – 141  
 – з фокусуванням за Йоганном 139  
 – з фокусуванням за Йогансоном 140  
 – з фокусуванням за Кошуа 141
- Спектрометр 138  
 – з плоским кристалом 138
- Технологічна карта 72
- Фазовий рентгенівський аналіз 14, 124, 154, 155  
 – – – кількісний 127  
 – – – – внутрішнього стандарту метод 131  
 – – – – гомологічних пар метод 129, 131  
 – – – – зовнішнього стандарту метод 127, 133  
 – – – якісний 124
- Фільтр селективно –  
 – поглинальний 50  
 – підсилювальний 62  
 – – металевий 62  
 – – флуоресцентний 62, 63  
 – – метало-флуоресцентний 62, 63
- Фокус 9 – 12, 14, 17, 18, 56, 58 – 61, 66 – 68, 76, 97, 98, 113 – 115, 139 – 141, 170, 171
- Фокусувальне коло 17, 114
- Фокусування за Бреггом –  
 – Брентано 17, 18, 24  
 – за Заксом 114
- Шар половинного послаблення 47
- Шарова лінія 91

## СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Мудрий С.І. Рентгеноструктурний аналіз у матеріалознавстві: навч.-метод. посіб. / С. І. Мудрий, Ю. О. Кулик, А.С. Якимович// – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2017. – 178 с.
2. Казіміров В. П. Рентгенографія кристалічних матеріалів : навч. посіб. / В. П. Казіміров, Е. Б. Русанов. – Київ : ВПЦ "Київський університет", 2016. – 287 с.
3. Смоляков О.В. Дифракційні методи дослідження: навч. посіб. / О.В. Смоляков, В.В. Гіржон. – Запоріжжя : ЗНУ, 2014. – 90 с.
4. Карпець М.В. Сучасні експериментальні методи аналізу низькорозмірних структур: лабор. практик. / М.В. Карпець, С.І. Сидоренко, А.П. Бурмак// - Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. – 113 с.
5. Карпець М.В. Нові матеріали та сучасні методи дослідження : метод. вказ./ М.В. Карпець, Я.В. Зауличний, О.І. Дудка, О.С. Макаренко// – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2013. –36 с.
6. Балицький О.О. Дифракція електронів для дослідження структури матеріалів: практикум / О.О. Балицький, О.Г. Миколайчук – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2006. – 63 с.
7. Вініченко В.С. Діагностика та дефектоскопія матеріалів та виробів : метод. вказ./ В.С. Вініченко, Д.Л. Денісов. – Запоріжжя : ЗНТУ, 2006. – 86 с.
8. Білокур І. П. Основи дефектоскопії : підручник — Київ : Азимут-Україна, 2004. — 496 с.
9. Назарчук З. Т. Неруйнівний контроль і технічна діагностика : - Львів: ФМІ, 2001. — 1133 с.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Мудрий С.І., Кулик Ю. О., Якимович А.С. Рентгеноструктурний аналіз у матеріалознавстві: навч.-метод. посіб. Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2017. 178 с.
2. Казіміров В. П., Русанов Е. Б. Рентгенографія кристалічних матеріалів : навч. посіб. Київ : ВПЦ "Київський університет", 2016. 287 с.
3. Смоляков О.В., Гіржон В.В. Дифракційні методи дослідження: навч. посіб. Запоріжжя : ЗНУ, 2014. 90 с.
4. Карпець М.В., Сидоренко С.І., Бурмак А.П. Сучасні експериментальні методи аналізу низькорозмірних структур: лабор. практи. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021. 113 с.
5. Карпець М.В., Заулічний Я.В., Дудка О.І., Макаренко О.С. Нові матеріали та сучасні методи дослідження : метод. вказ. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2013, 36с.
6. Балицький О.О., Миколайчук О.Г. Дифракція електронів для дослідження структури матеріалів: практикум. Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2006. 63 с.
7. Вініченко В.С., Денісов Д.Л. Діагностика та дефектоскопія матеріалів та виробів : метод. вказ. Запоріжжя : ЗНТУ, 2006. 86 с.
8. Білокур І. П. Основи дефектоскопії : підручник. Київ : Азимут-Україна, 2004. 496 с.