

Министерство образования и науки Российской Федерации

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра материаловедения и технологии материалов

Е.А. Шеин

# УСТРОЙСТВО И ПРИНЦИП РАБОТЫ РЕНТГЕНОВСКОГО ДИФРАКТОМЕТРА ОБЩЕГО НАЗНАЧЕНИЯ. ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Оренбургский государственный университет» в качестве методических указаний для студентов, обучающихся по программам высшего профессионального образования по направлению подготовки 150700.62 Машиностроение

Оренбург  
2013

УДК 539.262, 539.262  
ББК 34.41я7  
ШЗ9

Рецензент – профессор, доктор технических наук В.М. Кушнаренко

ШЗ9            **Шеин, Е. А.**  
Устройство и принцип работы рентгеновского дифрактометра общего назначения. Фазовый анализ: методические указания к лабораторной работе / Е. А. Шеин; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2013. – 26 с.

В методических указаниях изложены основные теоретические сведения о дифракции рентгеновского излучения, рассмотрен принцип работы и основные характеристики рентгеновского дифрактометра общего назначения, приведены сведения о качественном и количественном фазовом анализе, дан порядок выполнения практической части работы и составления отчета.

Методические указания предназначены для выполнения лабораторных работ по курсу «Физические методы изучения структуры материала» при подготовке студентов по направлению подготовки 150700.62 Машиностроение по профилю «Оборудование и технология повышения износостойкости и восстановление деталей машин и аппаратов».

УДК 620.178.162(07)  
ББК34.41я7

© Шеин Е. А., 2013  
© ОГУ, 2013

## Содержание

1 Цель работы.....	4
2 Основные сведения.....	4
2.1 Устройство и принцип работы дифрактометра.....	4
2.2 Качественный фазовый анализ.....	16
2.3 Количественный фазовый анализ.....	19
3 Порядок выполнения работы.....	24
4 Содержание отчета.....	24
5 Контрольные вопросы.....	25
Список использованных источников.....	26

## **1 Цель работы**

Изучить конструкцию, область применения и принцип работы рентгеновского дифрактометра общего назначения.

Ознакомиться с методами рентгенографического фазового анализа и приобрести практические навыки проведения качественного и количественного фазового анализа однофазных и многофазных материалов.

## **2 Основные сведения**

### **2.1 Устройство и принцип работы дифрактометра**

Рентгеноструктурный анализ позволяет исследовать структуру кристаллов путем определения параметров кристаллической решетки, симметрии и расположения атомов в элементарной ячейке и относится к неразрушающим методам контроля. Он позволяет проводить фазовый анализ материалов.

Этот метод используют и для изучения несовершенств кристаллического строения, размера областей когерентного рассеяния, преимущественных ориентировок и величины микронапряжений.

Наибольшее применение в последнее время в рентгеноструктурном анализе получили дифрактометры рентгеновские общего назначения (ДРОН) - приборы для регистрации дифракционной картины с помощью счетчиков квантов.

Рентгеновский дифрактометр ДРОН предназначен для проведения анализа кристаллического строения материалов при нормальных атмосферных условиях.

Принцип работы дифрактометра основан на том, что рентгеновское излучение, сфокусированное на образце, установленном по оси спектрометра

(гонометра), дифрагируется образцом (рисунок 1). Дифракция рентгеновских лучей в кристалле подчиняется точному закону: лучи определённой длины волны отражаются от граней кристалла только при определённых углах падения на него (рисунок 2). При этом лучи взаимно усиливают или ослабляют друг друга, т. е. интерферируют между собой. Интерференция возможна, когда разность хода лучей, отраженных от двух соседних плоскостей, составит целое число,  $n$ , длин волн. Из рисунка 2 видно, что эта разность равна пути  $BCD$ .

$$BC = CD = d \sin(\theta), \quad (1)$$

$$BCD = 2d \sin(\theta). \quad (2)$$

Отсюда получаем уравнение (3), называемое законом Вульфа - Брегга:

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

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;

$d$  – межплоскостное расстояние, нм;

$\theta$  – угол дифракции рентгеновских лучей, °;

$n$  – порядок отражения.

Поскольку длина волны рентгеновского излучения величина известная, то задача определения межплоскостных расстояний сводится к нахождению углов  $\theta$  для всех линий дифрактограммы.

$$\frac{d}{n} = d_{HKL} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (4)$$

Изменения интенсивности дифрагированного рентгеновского излучения измеряется, регистрируется и графически отображается в зависимости от угла вращения образца. Результат представляется как дифрактограмма образца. Анализ положения пиков и их интенсивностей на дифрактограмме позволяет проводить

качественный и количественный фазовый анализ, определение параметров решетки и несовершенств кристаллического строения. Качественный фазовый анализ может быть проведен, исходя из высоты пика и угла отражения. Углы пиков и профили могут быть использованы для определения диаметра частиц и степени кристалличности, а также их применяют для проведения точного рентгеноструктурного анализа.

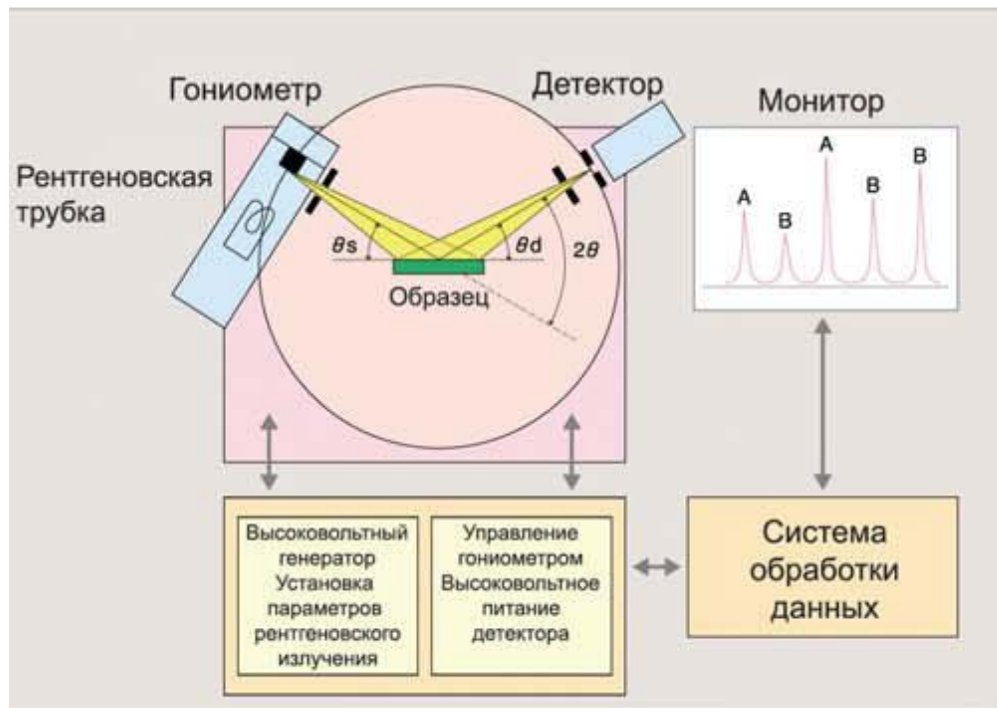


Рисунок 1 – Схема рентгеновского дифрактометра

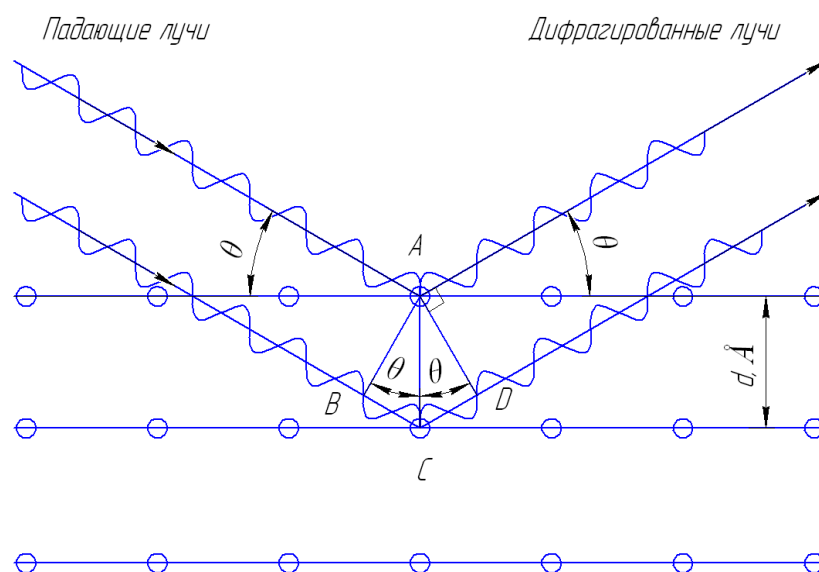


Рисунок 2 – Схема дифракции рентгеновского излучения на образце

В выражении (4) кроме структурной характеристики  $d$  фигурирует еще и длина волны используемого рентгеновского излучения,  $\lambda$ . В зависимости от того, из какого металла изготовлен анод рентгеновской трубки, величина  $\lambda$  может принимать те или иные значения. По этой причине рентгеновские дифрактометры, оснащенные трубками с разными анодами, будут выдавать для одного и того же вещества внешне схожие рентгенограммы, но при этом будет иметь место сдвиг рефлексов в зависимости от значения  $\lambda$  в сторону либо больших, либо меньших углов. Это обстоятельство осложняет сравнение рентгенограмм, записанных в разных лабораториях. Для того, чтобы этого избежать, значения полученных углов  $\theta$  пересчитывают в значения  $d_{эксп.}$  по формуле Вульфа-Брэгга.

Следующее действие состоит в приведении интенсивности дифракционных максимумов к 100-бальной шкале, т. к. абсолютное значение высоты существенно зависит от выставленного предела чувствительности регистрирующего устройства, интенсивности исходного рентгеновского пучка и т. д.

Запись используемой в качестве примера рентгенограммы хлорида натрия была выполнена с применением рентгеновского излучения с длиной волны  $\lambda=0,179085$  нм (CoK $\alpha$ -излучение), и рассчитанные с учетом этого значения ( $d_{эксп.}$ ) приведены в таблице 1.

Основным элементом ДРОНа является гониометр, предназначенный для вращения исследуемого образца и перемещения детектора рентгеновского излучения в режиме непрерывного и пошагового сканирования. На гониометре устанавливается рентгеновская трубка и детектор (счетчик) импульсов.

Блок обработки данных регистрирует и обрабатывает сигналы, поступающие с гониометра, генератора рентгеновского излучения, счетчика, контролирует напряжение и ток рентгеновской трубки, напряжение на детекторе. Основная обработка данных осуществляется программно: сглаживание, вычитание фона, разделение K $\alpha_1$  - K $\alpha_2$ , поиск пиков, ширина пика на половине высоты, интегральная интенсивность, коррекция систематических ошибок, коррекция по внутреннему или внешнему стандарту, построение калибровочной кривой, количественный расчет.

Таблица 1 - Результаты обработки и индцирования рентгенограммы хлорида натрия ( $\lambda = 0,179085$  нм)

$2\theta$	$d_{\text{эксп}}$ , нм	$I$ , мм	$I/I_0$ , %	$h^2+k^2+l^2$ , ( $Q^2$ )	hkl	$a_i$ , нм	$d_{\text{рас.}}$ , нм	$\Delta d$ , нм
31,90	0,325	30	6	3	111	0,564	0,325	0,0001
36,95	0,282	500	100	4	200	0,565	0,282	0,0005
53,30	0,199	230	46	8	220	0,564	0,199	0,0001
63,50	0,170	10	2	11	311	0,564	0,170	0,0001
66,70	0,162	70	14	12	222	0,564	0,162	0
78,75	0,141	55	11	16	400	0,564	0,141	0
90,85	0,125	50	10	20	420	0,562	0,162	0,0005

В качестве источников рентгеновских лучей применяются рентгеновские трубки. Конструкция рентгеновских трубок может быть разной и выбор той или иной трубки определяется в зависимости от условий применения и предъявляемых требований анализа.

Рентгеновские трубки различают:

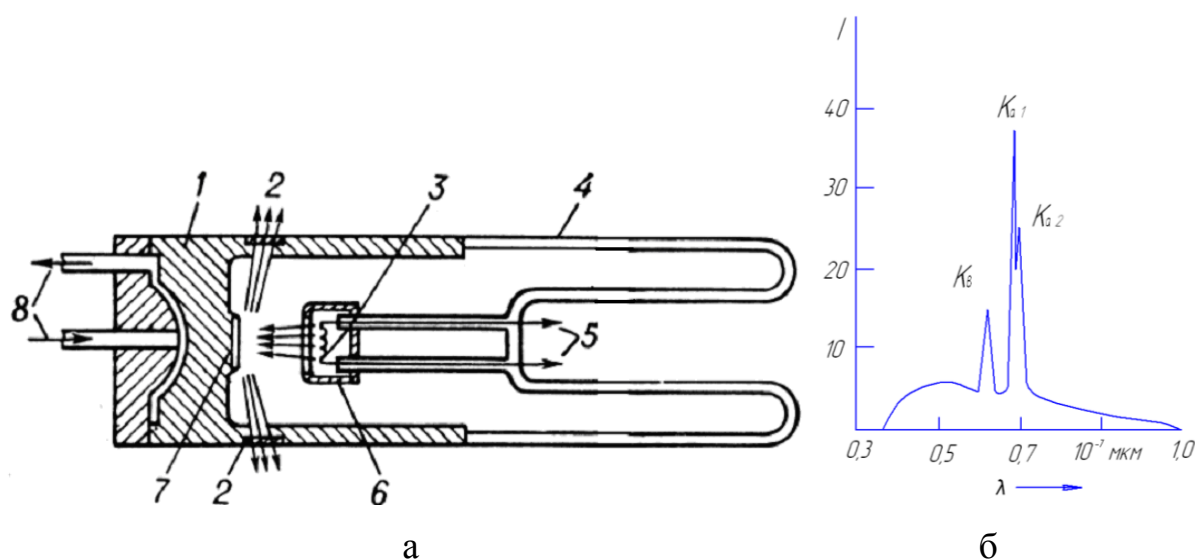
- 1) по способу получения потока электронов:
  - с термоэмиссионным (подогреваемым) катодом,
  - автоэмиссионным (острийным) катодом,
  - катодом, подвергаемым бомбардировке положительными ионами,
  - с радиоактивным ( $\beta$ ) источником электронов.
- 2) по способу вакуумирования - отпаянные или разборные;
- 3) по времени излучения - непрерывного действия или импульсные;
- 4) по типу охлаждения анода — с водяным, масляным, воздушным или радиационным охлаждением;
- 5) по размерам фокуса (области излучения на аноде) - макрофокусные, острофокусные и микрофокусные;
- 6) по форме фокуса — кольцевой, круглой, линейчатой формы;



7) по способу фокусировки электронов на анод - с электростатической, магнитной или электромагнитной фокусировкой.

Простейшая рентгеновская трубка состоит из стеклянного вакуумированного баллона с впаянными электродами - катодом в виде накаливаемой проволочной вольфрамовой спирали и анодом (антикатодом) в виде массивной медной трубки (рисунок 3а). В рентгеноструктурном анализе пользуются рентгеновские трубки с анодами из Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Ag. Основные характеристики рентгеновской трубки - предельно допустимое ускоряющее напряжение (от 1 до 500 кВ), электронный ток (от 0,01 мА до 1А), удельная мощность, рассеиваемая анодом (от 10 до  $10^4$  Вт/мм<sup>2</sup>), общая потребляемая мощность (от 0,002 Вт до 60 кВт) и размеры фокуса (1 мкм - 10 мм). Рентгеновские лучи возникают при бомбардировке анода (антикатада) потоком высокоэнергетических электронов. При этом в энергию электромагнитного излучения превращается лишь незначительная часть энергии электронов (около 1 %). Остальная энергия поглощенных электронов трансформируется в тепло, выделяющееся на аноде.

При данном способе получения рентгеновского излучения получают широкий диапазон длин волн, который называют рентгеновским спектром. Спектр излучения рентгеновской трубки характеризуется несколькими резкими максимумами характеристического излучения, которые накладываются на непрерывный спектральный фон (белое излучение). Спектры всех элементов аналогичны: они распадаются на группы линий, называемые сериями K, L, M и т.д. В рентгеноструктурном анализе наибольшее значение имеет серия K, она содержит только три линии заметной интенсивности. Из них две наиболее сильно образуют очень близкий дуплет  $K\alpha_1$  -  $K\alpha_2$  (рисунок 3 б). Третья сильная линия в этой серии называется  $K\beta$ , длина ее волны короче приблизительно на 10 %, а интенсивность порядка 15 % от интенсивности  $K\alpha$ .



1 - металлический анодный стакан; 2 - окна из бериллия для выхода рентгеновского излучения; 3 - термоэмиссионный катод; 4 - стеклянная колба, изолирующая анодную часть трубки от катодной; 5 - выводы катода, к которым подводится напряжение накала, а также высокое напряжение (относительно анода); 6 - электростатическая система фокусировки электронов; 7 - анод; 8 - патрубки для ввода и вывода проточной воды, охлаждающей анодный стакан.

Рисунок 3 – Схема рентгеновской трубки для структурного анализа (а) и вид спектра излучения (б)

Для поглощения  $\beta$  - компоненты характеристического излучения и уменьшения уровня фона применяют селективно-поглощающие фильтры, представляющие собой фольгу или порошок из определенного металла, снижающие отношение интенсивностей  $K_{\beta}$  и  $K_{\alpha}$  излучений. Причем для каждого материала анода необходим определенный материал фильтра. В таблице 2 показаны применяемые пары анод – фильтр и их характеристики. Фольга является обычно лучшим фильтром, чем порошок, так как она более однородна по толщине.

Таблица 2 – Характеристики наиболее применяемых селективно-поглощающих фильтров

Материал		Плотность фильтра, г/см <sup>2</sup>	Край полосы поглощения, Å	Толщина фольги, мм
анода	фильтра			
Cu	Ni	0,019	1,488	0,021
Co	Fe	0,014	1,743	0,018
Fe	Mn	0,011	2,07	0,016
Cr	V	0,009	2,269	0,016

Когда необходимо выделить одну длину волны характеристического излучения (чаще  $K\alpha_1$ ) и уменьшить фон, применяют кристаллы-монокроматоры. В качестве кристаллов-монокроматоров наиболее широко используют монокристаллы кремния (Si), германия (Ge),  $\alpha$ -кварца ( $SiO_2$ ), фтористого лития (LiF). Данные кристаллы позволяют выделить узкий интервал длин волн в коротковолновой области спектра (0,1 - 10 нм).

В настоящее время наиболее широко применяется ионизационный метод регистрации рентгеновского излучения, то есть использование для регистрации рассеянного излучения счетчиков ионизирующего излучения (счетчик Гейгера, сцинтилляционный счетчик, пропорциональный счетчик).

Сцинтилляционный счетчик представляет собой сочетание люминисцентного кристалла, например, NaI и фотоэлектронного умножителя (рисунок 4). При поглощении рентгеновского кванта кристалл люминофора испускает фотоны света (сцинтилляции). Фотоны, попадая на фотокатод фотоэлектронного умножителя ФЭУ, выбивают из него первичные электроны, которые, благодаря умножению на последовательно расположенных диодах, образуют в анодной цепи счетчика электрические импульсы. Амплитуда импульсов пропорциональна энергии квантов излучения.

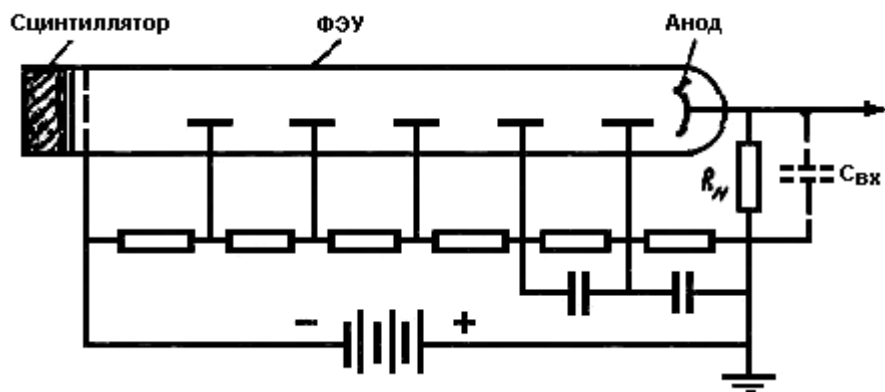


Рисунок 4 – Схема сцинтилляционного счетчика

Ионизационный счетчик обычно представляет собой наполненный газом цилиндр с проволочным анодом и цилиндрическим катодом, расположенным коаксиально. Через окно счетчика, сделанного из прозрачного для рентгеновского излучения материала (слюда, бериллий), излучение проникает внутрь счетчика. К электродам счетчика приложено постоянное напряжение. Квант рентгеновского излучения попадает в счетчик, ионизирует атомы газа наполнителя, в качестве которого используются инертные газы Ar, Хе или Кг. С выхода счетчика снимается электрический сигнал. В зависимости от участка вольтамперной характеристики, выбранной для работы, счетчики делят на 4 типа:

- 1) ионизационная камера;
- 2) пропорциональный счетчик;
- 3) полупропорциональный счетчик;
- 4) счетчик Гейгера-Мюллера.

Основными характеристиками счетчиков являются эффективность счетчика, мертвое время и их собственный фон.

Эффективность счетчика определяется отношением числа сосчитанных импульсов к числу квантов, прошедших через входную щель счетчика. Эффективность счетчика Гейгера и пропорционального счетчика зависит от поглощающей способности входного окна, величины мертвой зоны, наполнения счетчика, его активной длины и длины волны рентгеновского излучения.

После регистрации кванта счетчик в течении некоторого времени, называемого мертвым временем, остается нечувствительным, т. е. не может регистрировать последующий квант (таблица 3). Указанное явление приводит к нарушению линейности регистрации. Чем меньше мертвое время, тем для более высоких скоростей счета сохраняется линейность. В современных дифрактометрах, например, ДРОН-7, применяют сцинтилляционные счетчики NaJ(Tl) с детектором БДС-25-04 со скоростью счета порядка  $5 \cdot 10^5$  имп/с.

Таблица 3 – Эффективность различных типов счетчиков излучения

Тип счетчика	Эффективность, %		Мертвое время, мкс	Потери дискриминации, %	I <sub>макс</sub> /I <sub>фон</sub> для линии (102) графита
	материал анода				
	CuK $\alpha$	MoK $\alpha$			
Гейгера-Мюллера	60	13 (Ar)	200	-	2,3
		30 (Kr)			
Пропорциональный		13 (Ar)	1	20	4,3
		30 (Kr)			
Сцинтилляционный	96	99	1	15	4,5

Так как при ионизационном методе регистрации дифракционная картина регистрируется последовательно, а не одновременно, интенсивность первичного пучка должна быть большой и стабильной во времени, а схема регистрации – фокусирующей, чтобы увеличить интенсивность рассеянного излучения в каждой точке наблюдения. В дифрактометрах серии ДРОН реализована схема фокусировки по Брэггу-Брентано (рисунок 5). Она конструктивно проще других и допускает вращение образца в собственной плоскости для устранения эффекта крупнозернистости.

1.

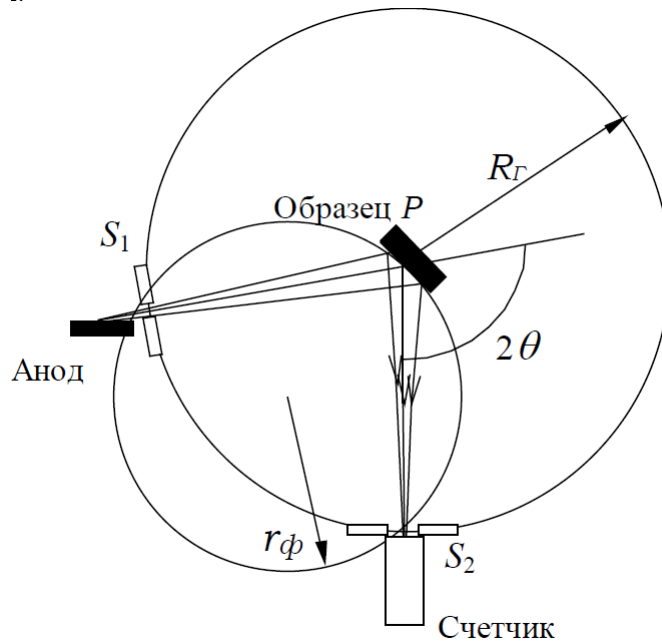


Рисунок 5 - Схема фокусировки по Брэггу-Брентано

Плоский образец помещают в держатель таким образом, чтобы его поверхность находилась на оси вращения гониометра. На гониометре щель  $S_1$  источника излучения  $F$  и щель  $S_2$  счетчика  $C$  располагаются на одной окружности радиусом  $RГ$  ( $RГ$  – радиус гониометра), в центре которой находится плоский образец  $P$ . Условие фокусировки, как видно из рисунка 5, будет соблюдаться, если щели  $S_1$ ,  $S_2$  и плоскость образца находятся на одной окружности. Радиус фокусирующей окружности  $r\phi = RГ/(2 \sin\theta)$  меняется при изменении угла отражения  $\theta$  и для точной фокусировки образец следует изгибать по радиусу окружности фокусировки  $r\phi$ . Так как это практически неосуществимо, то используют плоский образец, поверхность которого остается при вращении образца касательной к окружности фокусировки. Поэтому условие фокусировки выполняется приближенно. Для этого достаточно установить плоскость образца при  $\theta = 0^\circ$  вдоль первичного пучка, а при изменении положения счетчика поворачивать образец на угол  $\theta$ , в два раза меньший угла поворота счетчика. Таким образом, для сохранения условия фокусировки счетчик  $C$ , при вращении образца с угловой скоростью  $\omega$ , должен перемещаться со скоростью  $2\omega$ . Отступление от идеальной фокусировки будет тем большим, чем больше горизонтальная расходимость (в плоскости окружности фокусировки) первичного

пучка, которая регулируется изменением ширины щели  $S_1$ . Вертикальная расходимость (в плоскости, перпендикулярной к окружности фокусировки) ограничивается щелями Соллера – набором тонких металлических пластинок, расположенных на малом расстоянии параллельно друг другу. Особенностью фокусировки по Брэггу-Брентано является то, что в отражающем положении при регистрации дифракционного максимума оказываются только те кристаллы, кристаллографические плоскости которых параллельны поверхности образца.

При обработке полученных дифрактограмм (рисунок 6), в качестве угла дифракции можно принимать либо угол, соответствующий максимуму дифракционной линии,  $\theta_{max}$ , либо угол, соответствующий центру тяжести дифракционной линии  $\theta_{c.m.}$ .

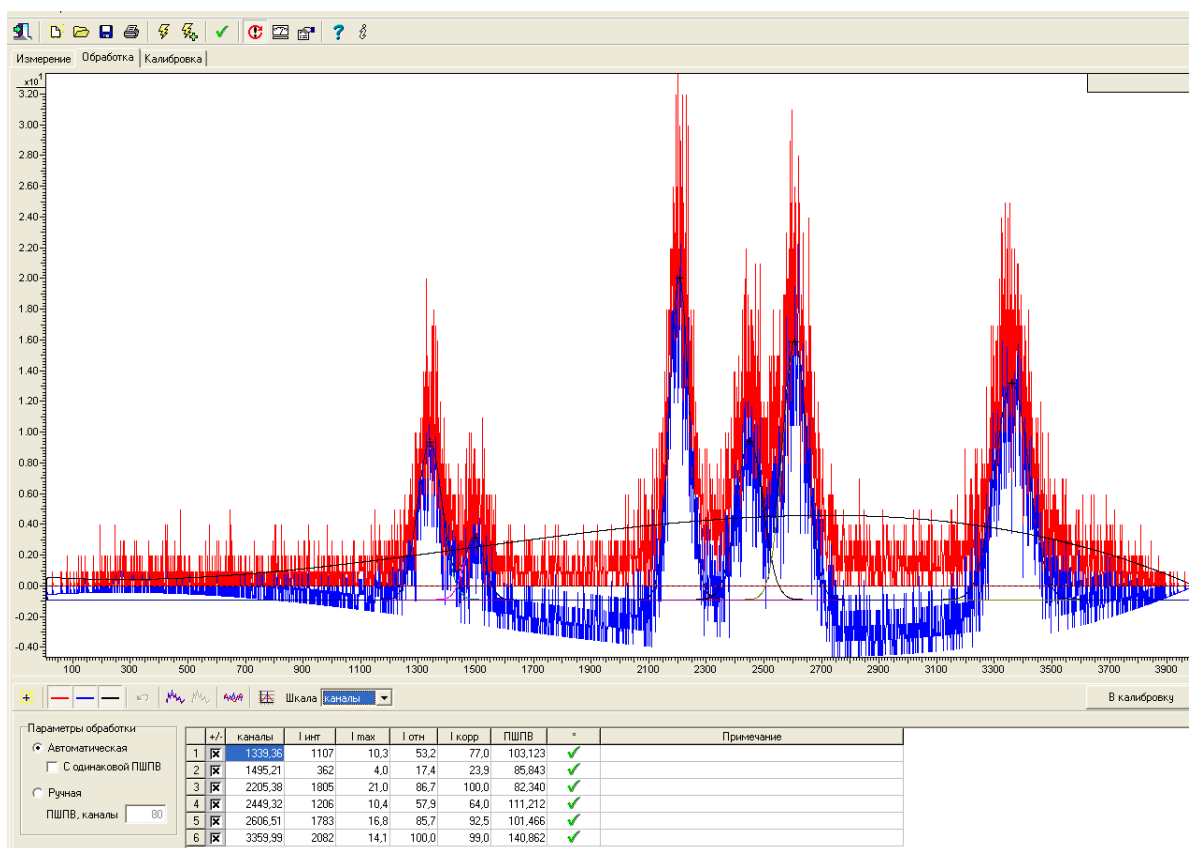


Рисунок 6 – Дифрактограмма сплава ВК6

## 2.2 Качественный фазовый анализ

Механические свойства материалов в определенной степени зависят от их фазового состава, поэтому при изучении структуры материалов часто ставят задачу установления фазового состава кристаллического вещества. *Фазой* называют однородные (гомогенные) составные части системы, имеющие одинаковый состав, кристаллическое строение и свойства, одно и то же агрегатное состояние и отделенные от других составных частей поверхностями раздела.

*Фазовым анализом* называется установление наличия фаз в исследуемом образце, их идентификация (*качественный анализ*) и определение относительного содержания фаз (*количественный анализ*). Наиболее широкое применение нашли методы металлографического и рентгенографического фазового анализа (РФА).

Широкое применение рентгенографического фазового анализа объясняется рядом практических достоинств метода, среди которых: простота приготовления образцов, простота и относительная экспрессность получения качественных результатов, сохранение образцов без изменения после эксперимента, возможность получения из экспериментальной дифрактограммы, наряду с данными о фазовом составе, данных о структурных характеристиках отдельных фаз. Последнее имеет особое значение в повышении роли рентгеновского метода, так как это позволяет получать разностороннюю информацию из одной дифракционной картины, благодаря разработке не только одного метода РФА, а целого ряда методов, представляющих собой рентгенографию порошковых материалов, которая широко используется в различных отраслях материаловедения. Другие дифракционные методы (электронография, нейтронография) в силу своей специфики не могут быть массовыми, а только могут в отдельных случаях дополнять данные РФА и главным образом используются как структурные методы.

Каждое кристаллическое вещество характеризуется атомным составом, кристаллической решеткой и расположением атомов в элементарной ячейке и поэтому дает специфическую рентгеновскую дифракционную картину. Таким



образом, получаемая в эксперименте рентгеновская дифракционная картина многофазного поликристаллического образца есть сумма рентгенограмм всех фаз, находящихся в образце. Дифракционной характеристикой вещества служит спектр значений межплоскостных расстояний  $d$  и относительных интенсивностей ( $I$ ) отражений от этих плоскостей, полученных на монохроматическом излучении.

Идентификация кристаллических веществ с помощью метода рентгенографии основана на том, что индивидуальность кристаллической структуры соединения обуславливает индивидуальный вид его рентгенограммы. Под индивидуальностью подразумевается определенное число дифракционных максимумов в заданном угловом интервале и их фиксированное положение на рентгенограмме, а также определённая интенсивность этих рефлексов. Практически нет соединений, рентгенограммы которых совпадали бы полностью. Наиболее часто приходится решать задачи идентификации фаз на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом.

В настоящее время подобные задачи, как правило, решают с помощью картотеки рентгенограмм JCPDS-ASTM, составленной и постоянно пополняемой Международным центром дифракционных данных (ICDD). Каждому веществу в этой картотеке присвоен номер формата [\*\*-\*\*\*\*] (например, 12-345), где первое число - это номер раздела (блока), второе - непосредственный номер вещества в разделе. На индивидуальную карточку каждого вещества заносится его рентгенограмма (значения межплоскостных расстояний, отвечающих рефлексам, их интенсивность и соответствующие им индексы Миллера), библиографическое описание источника данной информации, цвет вещества, параметры элементарной ячейки и т. д. На базе этой картотеки составлены указатели для поиска рентгенограммы вещества по его химической формуле, идентификации вещества по наиболее интенсивным линиям на его рентгенограмме и некоторые другие. В большинстве современных лабораторий имеется компьютерный вариант данной картотеки (PDF-1, PDF-2), снабжённой возможностью автоматического поиска.

Дифракционный поисковый файл составлен по следующему принципу. Для каждого вещества взяты восемь наиболее интенсивных максимумов на его

рентгенограмме и из них сформирована подборка. Каждая строка соответствует тому или иному веществу. В первую колонку поочерёдно выносятся характеристики всех восьми линий каждого вещества (значение  $d$  [нм], подстрочным индексом указывается интенсивность по 10-бальной шкале: х -100 %, 9 – 90 %, 8 – 80 % и т. д.), во всех остальных колонках каждой строки линии выстроены в порядке убывания их интенсивности. Таким образом, если соединение-эталон имеет на рентгенограмме не менее восьми рефлексов, то оно встретится в указателе восемь раз (в восьми строках). В этом же указателе в девятой и десятой колонках приведены химическая формула эталона и номер его карточки.

В первой колонке линии выстроены в порядке убывания значения межплоскостного расстояния, что позволяет весьма быстро проводить идентификацию индивидуальных соединений. Для этого необходимо выбрать одну из наиболее интенсивных линий на рентгенограмме анализируемого вещества и найти строку соответствующего ей значения  $d$  в первой колонке, после чего – проверить совпадение значений  $d$  и интенсивностей всех остальных линий. При этом надо учитывать погрешность определения вами  $d$  и существенную зависимость интенсивности рефлексов от условий записи рентгенограммы. Для  $d$  допустимо расхождение  $\pm 0,001$  нм, для (I/I<sub>0</sub>) -  $\pm 20$  %. Если совпадения во второй - восьмой колонках не наблюдается, то необходимо перейти к следующей строке (с тем же  $d$ ) и повторить процедуру сравнения по всем линиям. После нахождения необходимого эталона целесообразно сверить все остальные линии записанной рентгенограммы и приведенной для эталона в его карточке.

## 2.3 Количественный фазовый анализ

Количественный фазовый анализ, т. е. определение количества какой-либо одной или ряда фаз в многофазных композициях, основан на том, что интенсивность линий данной фазы пропорциональна объемной доле данной фазы в смеси. Анализ основан на количественном сравнении интенсивности линий разных фаз друг с другом или с интенсивностью линии эталона, снимаемого в тех же условиях. Существует много разновидностей методов рентгеновского количественного фазового анализа, описанных в специальной литературе. В любом из них происходит сравнение интенсивности так называемых аналитических линий каждой фазы (обычно линия наибольшей интенсивности свободна от наложения других линий анализируемой или остальных фаз многофазного образца). Для выделения аналитических линий необходимо предварительно провести качественный фазовый анализ. Рассмотрим подробнее несколько часто применяемых методов анализа.

*Метод подмешивания.* Основан на сравнении интенсивности линии определяемой фазы с интенсивностью эталонного вещества, количество которого в смеси точно известно. Анализ состоит из следующих этапов. Приготавливается серия смесей, состоящих из определяемой фазы и фазы, являющейся в смесях эталонным веществом. Количество эталонного вещества в смеси выбирают так, чтобы отношение интенсивностей выбранной пары было пропорционально соотношению масс этих веществ в смеси. При визуальной оценке интенсивности сравниваемых линий должны быть равными, т. е.  $I_{эт.} / I_{у.ф.} = 1$ . При невыполнении этого условия точность метода заметно снижается. Зная, при какой концентрации эталонного и определяемого вещества имеет место данное отношение интенсивностей, можно определить количество искомой фазы. При использовании метода подмешивания обычно строят градуировочные кривые в координатах  $q_{эт.} / q_{у.ф.} - I(hkl)_{эт.} / I(hkl)_{у.ф.}$ , где  $q_{эт.}$  и  $q_{у.ф.}$  – количества эталонного вещества и искомой фазы;  $I(hkl)_{эт.}$  и  $I(hkl)_{у.ф.}$  – интенсивность линий эталонного вещества и

искомой фазы. Содержание искомой фазы  $P_{и.ф.}$ , % определяют либо по графику, либо по формуле

$$P_{и.ф.} = \alpha P_{эт.}, \quad (5)$$

где  $\alpha$  – постоянная, определяющая наклон кривой на градуировочном графике.

В качестве эталона нужно применять вещество, коэффициент поглощения которого должен быть близким к коэффициенту поглощения определяемой фазы; исследуемая фаза и эталонное вещество должны быть достаточно измельчены и тщательно перемешаны. Вещество, выбираемое в качестве стандартного, должно удовлетворять следующему требованию: давать интенсивные и резкие линии на рентгенограмме, в том числе интенсивную линию вблизи самой интенсивной линии определяемого компонента.

*Метод гомологических пар.* Заключается в визуальном подборе пары линий, принадлежащих разным фазам и имеющих равную интенсивность. Подобрав такую пару, называемую гомологической, с помощью предварительно составленных таблиц находят количество искомой фазы. Для получения более точных результатов необходимо лучше проводить оценку интенсивностей. Это может быть особенно полезно в тех случаях, когда сравниваемая линия одной из фаз размыта. В таких случаях расчет следует вести путем сравнения площадей  $S$  интерференционных максимумов. Таблицы гомологических пар составляют экспериментально. Для этого приготавливают ряд тщательно перемешанных смесей, содержащих различные, но точно известные соотношения фаз. На рентгенограммах, снятых с этих смесей, находят пары линий, каждая из которых принадлежит соответствующей фазе. По этим парам строят таблицы гомологических пар. При исследовании смесей, состоящих из трех и более фаз, метод гомологических пар, как правило, неприменим, так как суммарное количество двух каких-либо фаз, линии которых сопоставляют, не равно 100 %. Для увеличения точности метода гомологических

пар, особенно при малом содержании одной из фаз, следует применять специальные методы фокусировки каждой линии в отдельности.

*Метод независимого эталона.* Если измельчение исследуемого вещества невозможно, применяют метод независимого эталона.

Вдоль цилиндрической поверхности образца укрепляют эталон в виде тонкой фольги с длиной дуги равной  $a$ . Способ крепления эталона на образце не важен. При съемке рентгенограммы образец с эталоном располагают так, чтобы первичные лучи скользили по образующей цилиндрического образца с эталоном. Вследствие вращения образца лучи будут облучать то образец, то эталон. Пусть  $a$  – длина дуги, мм, охватываемая фольгой эталона;  $D$  – диаметр исследуемого образца. Изменяя величину  $a$  для эталона, можно добиться совпадения интенсивностей сравниваемых линий эталона и искомой фазы. При  $I_{эт.} = I_{и.ф.}$  получаем вполне определенную длину дуги эталона и, следовательно

$$Pu.ф. = \tau_{эт.} / \tau_{и.ф.} = a / (\pi D - a), \quad (6)$$

где  $\tau_{эт.}$  – время, в течение которого лучи освещали только эталон;

$\tau_{и.ф.}$  – время, в течение которого лучи освещали только искомую фазу.

Содержание искомой фазы находят из градуировочного графика  $Pu.ф. = f(a\theta)$ , где  $a\theta$  – ширина фольги эталона, соответствующая совпадению интенсивностей линий, выбранных для сравнения. При построении градуировочного графика по оси абсцисс откладывается количество искомой фазы  $Pu.ф.$ , а по оси ординат – отношение  $a / (\pi D - a)$ . При определении количества искомой фазы в образце снимают несколько рентгенограмм, меняя ширину полосы эталона, добиваясь совпадения  $I_{эт.} = I_{и.ф.}$ . Найдя величину  $a$ , вычисляют отношение  $a / (\pi D - a)$  и по графику находят  $Pu.ф.$ , %. Недостатки методов подмешивания и независимого эталона заключаются в том, что возможно совпадение линий исследуемого вещества и эталонного. Кроме того, появление линий и добавочного фона от эталона уменьшает интенсивность линий исследуемой фазы.

*Метод съемки без эталона.* В ряде случаев для фазового анализа применяют съемку без эталонов. Метод основан на том, что соотношение между интенсивностями линий двух фаз на рентгенограмме связано с соотношением объемных количеств этих фаз.

Оценку интенсивности можно проводить путем измерения высоты максимума на микрофотограммах или кривых интенсивности. Определение состоит из следующих этапов:

1) вычисляют поправочный множитель

$$B = \frac{1}{a_{\alpha}} |S|^2 H(LP), \quad (7)$$

где  $S, H, L, P$  – факторы интенсивности;

$a_{\alpha}$  – период решетки  $\alpha$ -фазы;

2) определяют интенсивности линий обеих фаз на рентгенограмме (I);

3) находят отношение  $I / B$  для каждой линии;

4) строят графики зависимости  $I / B$  для каждой фазы от угла скольжения  $\theta$ ;

5) находят среднее отношение между ординатами кривых обеих фаз, соответствующее отношению объемных содержаний этих фаз. В благоприятных условиях точность определения объемного содержания фаз таким способом может составлять  $\pm 0,3 \%$ .

Среди методик количественного анализа наибольшее распространение получили такие, как метод внутреннего стандарта и метод внешнего эталона. Чаще всего пользуются *методом внутреннего стандарта по Чангу*, в котором требуется приготовление лишь одной стандартной смеси. В основу метода Чанга положена формула

$$X_i = \frac{X_c}{K_{l:l}} \frac{I_i}{I_c}, \quad (8)$$

где  $x_i$  – весовая доля определяемой фазы в образце;

$x_c$  – весовая доля стандарта в образце;

$I_i / I_c$  – соотношение интенсивностей линий определяемого вещества и стандарта в исследуемом образце;

$K_{l:l}$  – соотношение интенсивностей линий с теми же индексами (hkl), что и в образце, для химической смеси 1:1 определяемого вещества и стандарта.

$$K_{l:l} = \frac{I_i^0}{I_c^0}. \quad (9)$$

Чаще всего используется международный стандарт – корунд. Значения  $I_i^0/I_c^0$  для бинарных смесей состава 1:1 с различными чистыми веществами протабулированы в JCPDS (картотека объединенного комитета порошковых дифракционных стандартов) и называется корундовым числом. В принципе, в качестве внутреннего стандарта может быть использовано и другое подходящее вещество. Мерой чувствительности метода является минимальное количество вещества в смеси, дающее достаточное количество характерных линий для определения данной фазы. В различных случаях чувствительность будет различной и зависит от отражательной способности вещества, его дисперсности и от качества аппаратуры (фона, остроты фокуса, мощности трубки и т. д.). Причем очень существенно отношение коэффициентов поглощения всей смеси и определяемой фазы; например, вещества сильнопоглощающие легко обнаруживаются в слабопоглощающих смесях. Размытие линий в случае высокой дисперсности или наличия микронапряжений, а также, наоборот, прерывистость линий при больших размерах кристаллов снижает чувствительность метода. Точность рентгенофазового анализа зависит от дисперсности и может составлять от 2 % до 10 % от определяемой величины.

### **3 Порядок выполнения работы**

Ознакомиться с основными принципами работы рентгеновских дифрактометров. Изучить устройство дифрактометра и функциональное назначение его основных блоков. Усвоить правила безопасности при работе с источниками высокого напряжения и ионизирующим (рентгеновским) излучением. Изучить порядок включения и выключения дифрактометра ДРОН-УМ1.

Ознакомиться с основами качественного и количественного фазового рентгеновского анализа. Получить у преподавателя рентгенограммы однофазного и многофазного материалов. Пользуясь справочными данными, провести фазовый анализ данных материалов. Приписать каждому пику на рентгенограмме соответствующую фазу и индекс Миллера, зарисовать полученные рентгенограммы.

В отчете указать цель занятия, включить описание общих сведений, отразить особенности конструкции дифрактометров ДРОН.

### **4 Содержание отчета**

6.1 Цель работы.

6.2 Краткое описание сущности рентгеноструктурного анализа.

6.3 Конструкция дифрактометра.

6.4 Методы фазового анализа.

6.5 Дифрактограмма образца.

6.6 Выводы.



## 5 Контрольные вопросы

- 1 Объясните устройство и принцип работы рентгеновских трубок.
- 2 Охарактеризуйте непрерывный рентгеновский спектр излучения, связь интенсивности рентгеновского излучения с параметрами рентгеновской трубки.
- 3 Охарактеризуйте линейчатый спектр рентгеновского излучения, необходимые условия для возникновения характеристических линий.
- 4 Поясните принципы обозначений характеристических линий рентгеновского излучения.
- 5 Каков спектр поглощения рентгеновского излучения, края поглощения?
- 6 Назовите основные способы монохроматизации рентгеновского излучения.
- 7 Назовите способы регистрации рентгеновского излучения. Детекторы рентгеновского излучения.
- 8 Опишите устройство дифрактометра, назначение основных блоков дифрактометра.
- 9 В чем заключается необходимость фокусировки рассеянного рентгеновского излучения, метод фокусировки рассеянного излучения на дифрактометрах.
- 10 Что называется фазой? Какие задачи можно решить с помощью фазового анализа?
- 11 В чем состоит преимущество метода РФА перед остальными методами?
- 12 В чем заключается качественный фазовый анализ?
- 13 В чем заключается количественный фазовый анализ?
- 14 Что понимается под чувствительностью метода фазового анализа и каковы пути ее повышения?
- 15 Какова погрешность метода РФА?

## Список использованных источников

1 **Горелик, С.С.** Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 2002. - 360 с.

2 **Храмов, А.С.** Рентгеноструктурный анализ поликристаллов: учебно-методическое пособие для студентов физического факультета: в 2 ч. – Ч.1. Элементы теории, руководство и задания к лабораторным работам / А.С. Храмов., Р.А. Назипов. - Изд. 2-ое, испр. и доп. – Казань: [б.и.], 2009.- 64 с.

3 **Панова, Т.В.** Определение фазового состава поликристаллического вещества: Описание лабораторной работы по курсу «Рентгеноструктурный анализ» / сост. Т.В. Панова, В.И. Блинов. – Омск: Омск. гос. ун-т, 2004. – 19 с.

4 **Пахомов, Л.Г.** Физические методы исследования неорганических веществ и материалов: учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем» / Л.Г. Пахомов - Нижний Новгород: [б.и.], 2006. - 84 с.