

Министерство образования и науки Российской Федерации

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

Кафедра материаловедения и технологии материалов

Е.С. Козик, Е.В. Свиденко

ПРОВЕДЕНИЕ ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ДИФРАКТОМЕТРЕ МД-10 ЭФА

Методические указания

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки 15.03.01 Машиностроение, 27.03.03 Системный анализ и управление, 27.03.04 Управление в технических системах

Оренбург
2018

УДК 621.762(076.5)
ББК 34.39я7
К59

Рецензент – доктор технических наук, профессор А. И. Поляков

- Козик, Е. С.**
К 59 Проведение фазового анализа поликристаллических веществ на дифрактометре МД-10 ЭФА: методические указания/Е.С. Козик, Е.В. Свиденко; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2018.

В методических указаниях представлены основные сведения по проведению фазового анализа поликристаллических веществ на дифрактометре МД-10 ЭФА, порядок выполнения работы, содержание отчета и контрольные вопросы.

Методические указания предназначены для выполнения лабораторной работы по дисциплине «Технология и оборудование современных материаловедческих исследований» для обучающихся по образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 15.03.01 Машиностроение и по дисциплине «Материаловедение» для обучающихся по образовательным программам высшего образования по направлениям подготовки 15.03.01 Машиностроение, 27.03.03 Системный анализ и управление, 27.03.04 Управление в технических системах.

Методические указания подготовлены в рамках реализации проекта по совершенствованию содержания и технологий целевой подготовки обучающихся в интересах организаций оборонно-промышленного комплекса («Новые кадры ОПК - 2017»).

УДК 621.762(076.5)
ББК 34.39я7

© Козик Е.С.,
© Свиденко Е.В., 2018
© ОГУ, 2018

Содержание

1 Цель работы.....	4
2 Основные теоретические сведения.....	4
3 Методика определения периодов решетки мартенсита и содержания в нем углерода....	6
4 Порядок выполнения работы.....	10
5 Контрольные вопросы.....	13
Список использованных источников	14

1 Цель работы

Ознакомиться с основами определения периодов решетки мартенситной фазы и научиться определять концентрацию углерода в мартенсите на примере углеродистой стали.

2 Основные теоретические сведения

Мартенсит – основная фаза закаленной стали - представляет собой пересыщенный твердый раствор углерода в тетрагонально искаженном α -железе. Углеродистая сталь в зависимости от ее термической обработки содержит следующие фазы: феррит (α -фаза) с объемно-центрированной кубической решеткой, $a=2,8665 \text{ \AA}$, карбид железа (цементит) с ромбической решеткой, $a=4,528 \text{ \AA}$, $b=5,079 \text{ \AA}$, $c=6,748 \text{ \AA}$; мартенсит с объемно-центрированной тетрагональной решеткой, периоды которой a и c зависят от содержания углерода (рисунок 1); остаточный аустенит (γ -фаза) с гранецентрированной кубической решеткой, период которой меняется в зависимости от содержания углерода от $a=3,579 \text{ \AA}$ (0,7 % C) до $a=3,612 \text{ \AA}$ (1,4 % C).

Фазы железа (феррит, мартенсит и аустенит) определяют непосредственно по рентгенограммам, снятым со шлифов анализируемой стали, карбиды и интерметаллические соединения дают на таких рентгенограммах заметные линии лишь тогда, когда содержание этих фаз в стали велико. Поэтому часто приходится проводить рентгенографический анализ осадков, выделенных из стали путем электролитического вытравливания железной фазы.

По мере увеличения содержания углерода в стали, период решетки мартенсита несколько уменьшается, период c заметно возрастает (рисунок 1). Мартенсит закаленной стали с 1,7 % C имеет максимальное значение $c/a = 1,08$. Объем элементарной ячейки $V_{\text{яч}} = a^2 c$ с по мере увеличения содержания углерода возрастает, так как увеличение периода c намного превышает уменьшение квадрата периода a^2 .

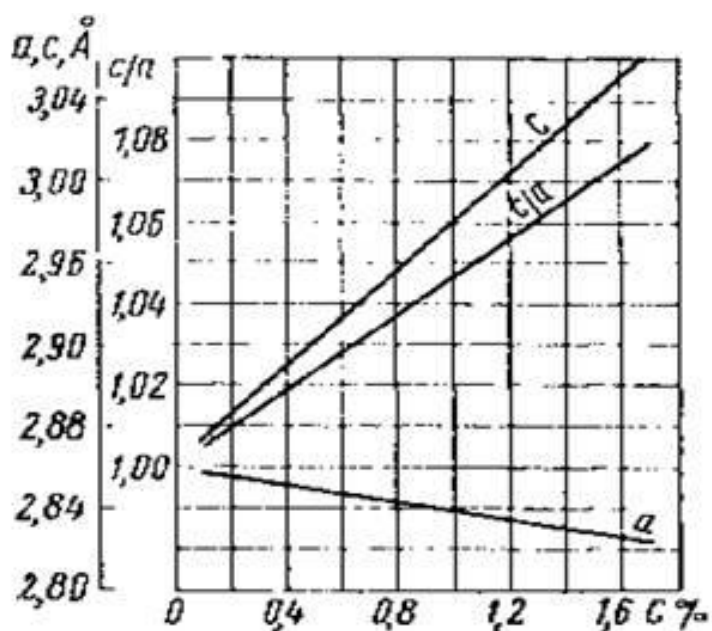
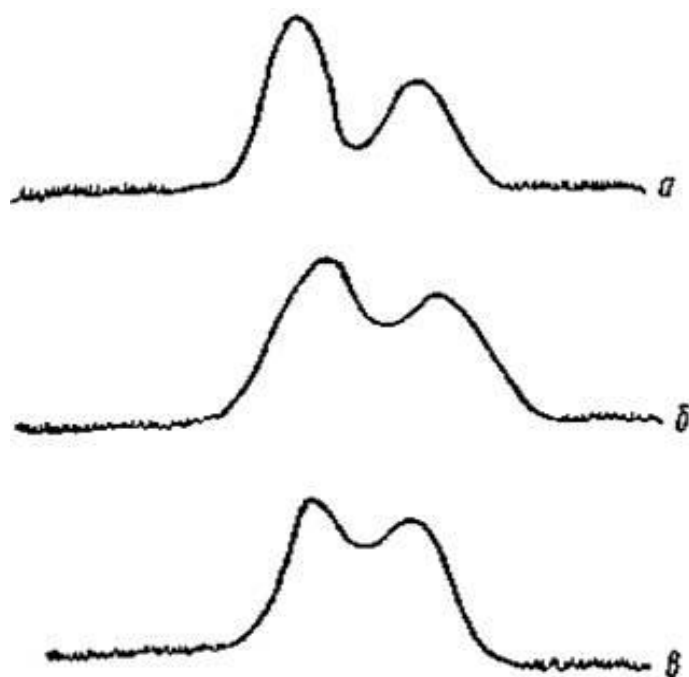


Рисунок 1 – Зависимость периодов решетки мартенсита от содержания углерода

Рентгенограмма мартенсита отличается от рентгенограммы феррита тем, что вместо одиночных линий (110), (200), (211) и (220) феррита решетка мартенсита дает двойные линии, линия (310) становится даже тройной. Чем больше углерода в мартенсите (то есть чем сильнее периодсотличается от a), тем шире раздвигаются линии каждой такой пары. При малых содержаниях углерода ($<0,6\%$) каждая пара сливается в одну размытую линию, ширина которой уменьшается по мере уменьшения содержания углерода. Интенсивности линий, образующих пару, неодинаковы, так как они имеют разные значения множителя повторяемости. В парах (011) – (110) и (022) – (220) первая линия имеет множитель повторяемости, равный 8, вторая – 4, поэтому первая линия интенсивнее второй, а в паре (002) – (200) с множителями повторяемости 2 и 4 и в паре (112) – (211) с множителями повторяемости 8 и 16 интенсивнее вторые линии. Это обстоятельство оказалось весьма существенным при анализе структуры мартенсита отпуска.

Между линиями, образующими пару, иногда бывает заметен фон, указывающий, что часть объема мартенсита имеет уменьшенное отношение c/a , то есть пониженное содержание углерода (кривая на рисунке 2, в).



а – нормальная закалка; б – недостаточная выдержка при нагреве под закалку;
в – закалка со скоростью ниже критической.

Рисунок 2 – Линии (011) и (110) рентгенограммы закаленной стали

Обычно такой фон вызван неполной закалкой, то есть тем, что сталь охлаждалась со скоростью, несколько меньшей, чем критическая. При этом расстояние между максимумами кривых для линий (011) и (110) уменьшается. Иногда фон образуется из-за того, что сталь была недостаточно долго выдержана при температуре нагрева под закалку, а потому не пришла в равновесное для данной температуры состояние, углерод не успел распределиться достаточно равномерно по всему объему аустенита. В этом случае, кроме фона, между линиями имеется внешнее размытие линий пары (011) – (110) (рисунок 2, б).

3 Методика определения периодов решетки мартенсита и содержания в нем углерода

Степень тетрагональности мартенсита колеблется в зависимости от содержания углерода в пределах от 1 до 1,08. Отличие кристаллической решетки мартенсита от решетки α -железа обуславливает и различие вида рентгенограмм указанных фаз.

Линии, присутствующие на рентгенограмме железа, как сказано выше, расщепляются на несколько линий при переходе к рентгенограмме мартенсита. В тех случаях, когда расщепление происходит на две линии, эти линии называют тетрагональным «дублетом» (рисунок 3).

Известно, что все семейства плоскостей, обладающих одним и тем же межплоскостным расстоянием, дают отражение под одним и тем же углом и, следовательно, отраженные ими лучи образуют одну линию. В кубическом кристалле все двенадцать семейств плоскостей $\{110\}$ дадут одну линию.

Иначе обстоит дело в случае тетрагональной сингонии (мартенсит). Двенадцать плоскостей, входивших в одну совокупность в случае кубической сингонии, разбиваются на две совокупности. К одной совокупности относятся 8 плоскостей с одинаковыми межплоскостными расстояниями, дающими отражения под одинаковым углом 101 . Лучи, отраженные от этих плоскостей, образуют одну линию. К другой совокупности относятся остальные четыре плоскости (110) , также имеющие равные межплоскостные расстояния (меньшие по абсолютной величине, чем у предыдущей совокупности) и также дающие отражение под одинаковым углом Θ (большим по величине, чем у предыдущей совокупности).

Таким образом, линия (110) α -железа в случае мартенсита расщепляется на две линии с индексами: а – (101) или (011) и б – (110) .

Интенсивности этих линий пропорциональны множителю повторяемости. Но для совокупности плоскостей, образовавших первую линию дублета, множитель равен восьми, а для второй совокупности он равен четырем. Следовательно, первая линия дублета с меньшим углом Θ должна быть более интенсивной. Рассмотренное выше расщепление схематически показано на рисунке 3.

Число линий, образующихся при расщеплении, и соотношение их интенсивностей не одинаковы для разных линий. Например, линия (310) расщепляется на три линии, а линия (200) – на две, линия (222) вовсе не расщепляется.

Расстояние между линиями дублета зависит от отношения c/a .

$$\begin{bmatrix} (101) (\bar{1}01) (\bar{1}0\bar{1}) \\ (011) (0\bar{1}1) (0\bar{1}\bar{1}) \end{bmatrix}$$

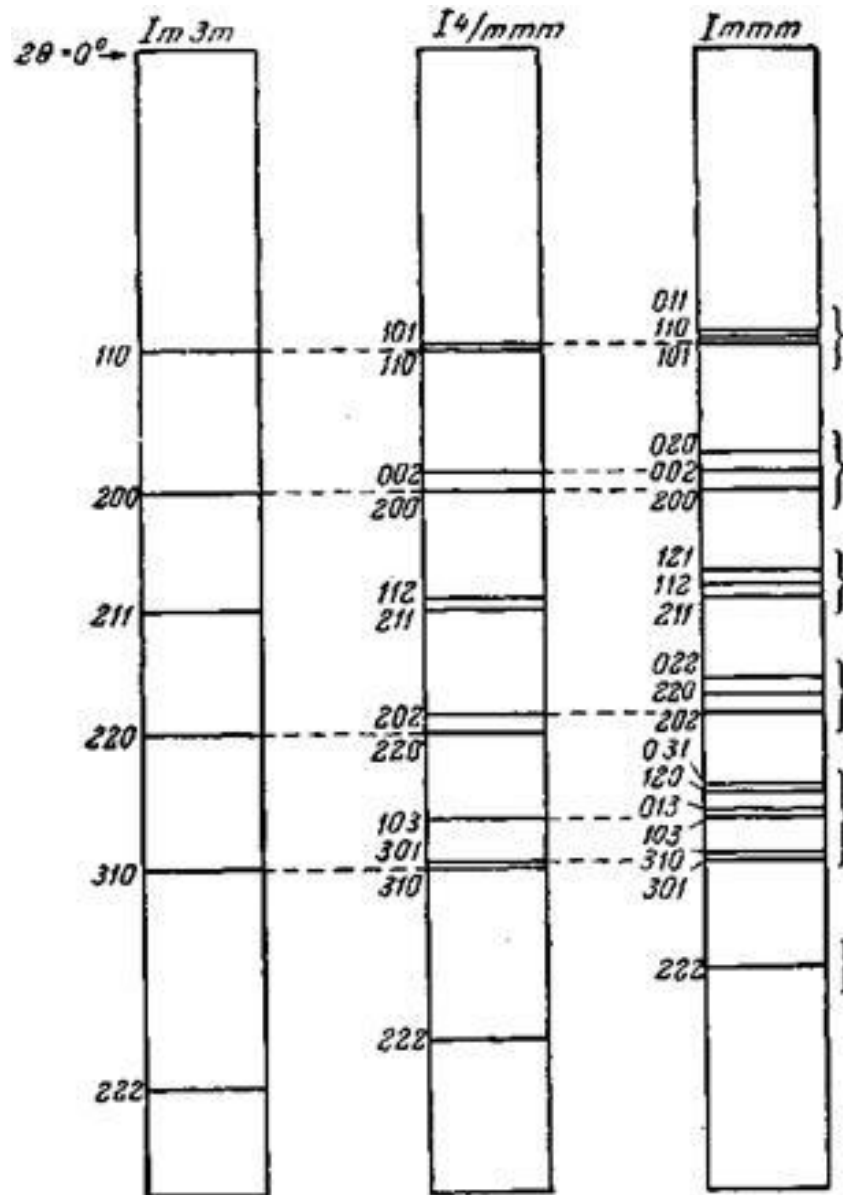
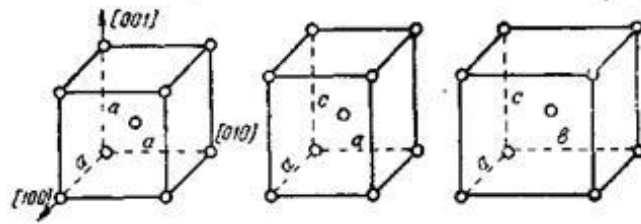


Рисунок 3 –Изменение вида рентгенограммы при снижении симметрии решетки от кубической к тетрагональной и ромбической

Чем оно больше, то есть чем больше степень тетрагональности, тем дальше отстоят друг от друга линии дублета. В свою очередь степень тетрагональности линейно зависит от содержания углерода в мартенсите (рисунок 1). На этом и основан метод определения содержания углерода в мартенсите.

Предлагаемая методика расчета заключается в следующем.

1 Теоретически рассчитывают углы θ для линий дублета мартенсита (101) и (110) при разных содержаниях углерода и строят график зависимости

$$\Delta\theta = \theta(110) - \theta(101) = f(C). \quad (1)$$

2 По дифрактометрической кривой определяют $\Delta\theta$ для исследуемого случая. С помощью графика (рисунок 4), по экспериментально найденному $\Delta\theta$ определяют содержание углерода и затем по формулам Курдюмова рассчитывают периоды решетки мартенсита.

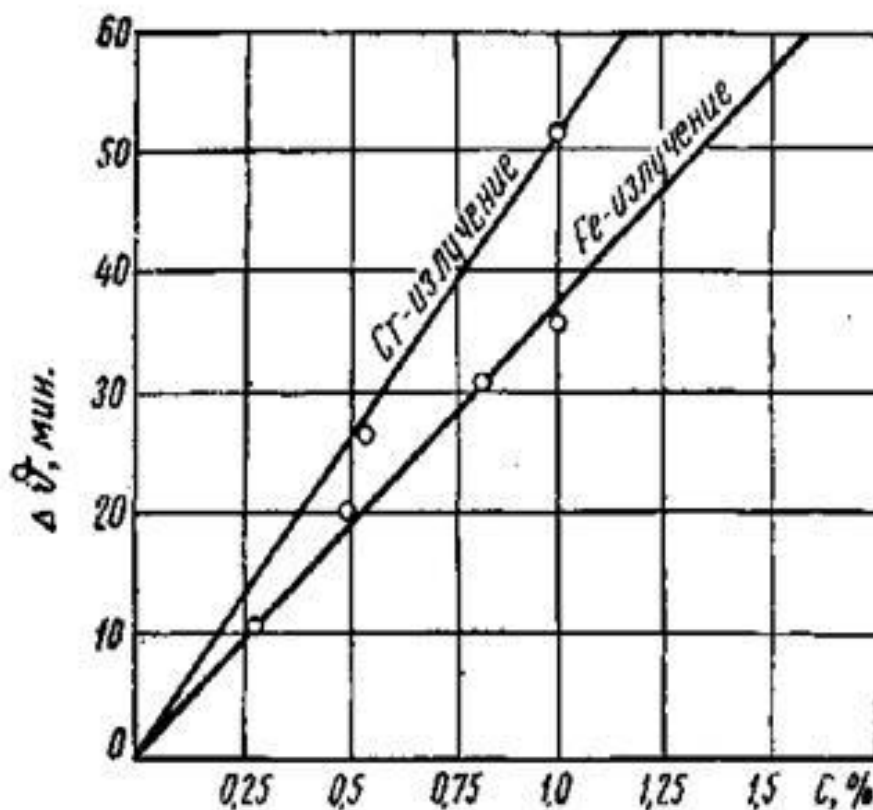


Рисунок 4— График зависимости $\Delta\theta$ от содержания углерода в мартенсите

4 Порядок выполнения работы

1 На приборе минидифрактометр МД-10 ЭФА получить экспериментальную дифрактограмму опытного поликристаллического материала. Сшить спектры, как указано на рисунке 5. Пользуясь табличными данными (рисунок 5), произвести анализ и расшифровку рентгенограммы по методике, изложенной в литературном источнике [5].

Пользуясь формулами (1) – (3) произвести расчет параметров кристаллической решетки определенных фаз в опытном поликристаллическом теле, оценить напряженное состояние кристаллической решетки и степень тетрагональности параметров кристаллической решетки.

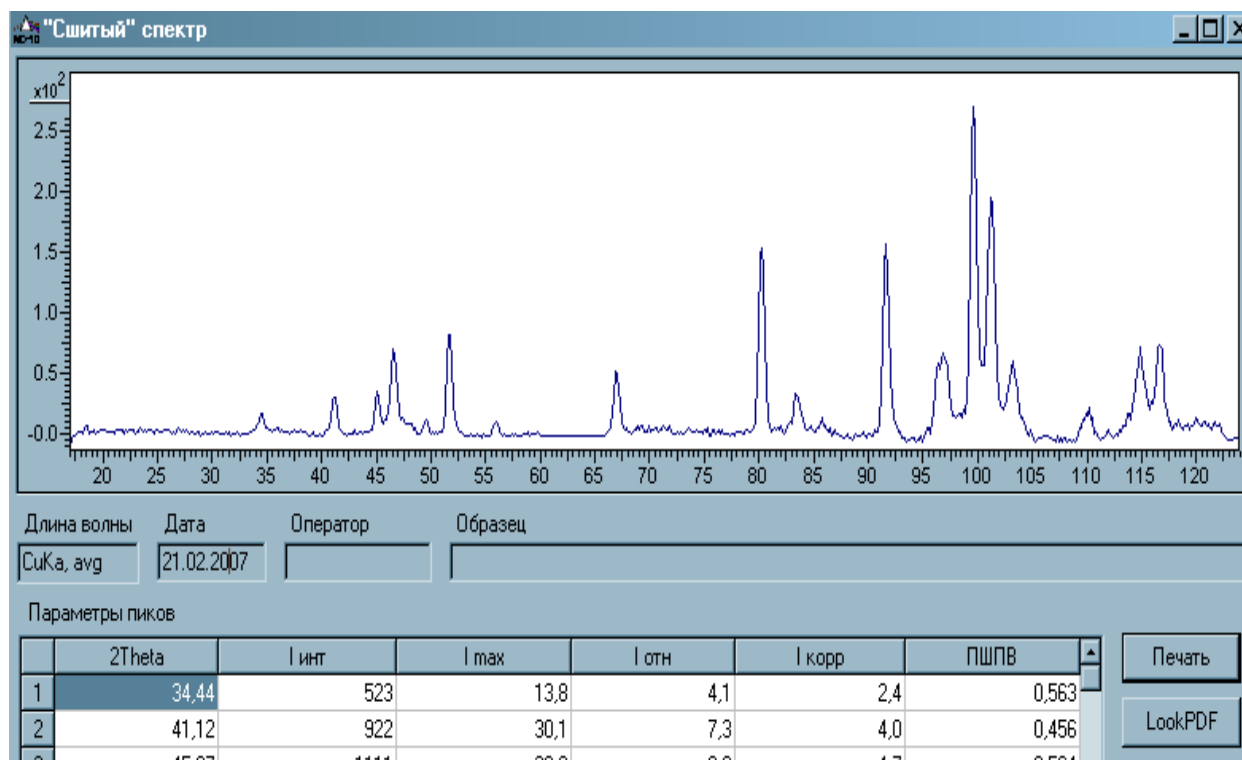


Рисунок 5 –Результат шивания спектров, отснятых в первомивтором диапазоне регистрации

1.1 С помощью формулы (1) рассчитать теоретически углы Θ для линий (101) и (110) мартенситной фазы при разных содержаниях углерода (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2 %) для съемки в заданном излучении.

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

где λ – длина волны рентгеновского излучения, нм;

H, K, L – индексы интерференции (равны произведению индексов семейства плоскостей (hkl) , благодаря отражению от которых получилась данная линия на рентгенограмме, на порядок отражения n : $H = nh$; $K = nk$; $L = nl$);

a, c – периоды решетки.

Входящие в формулу параметры $a, A_{ис}, A_{дл}$ для углеродистой стали определяют по формулам, предложенным Г. В. Курдюмовым:

$$c = 2,861 + 0,118P; a = 2,861 - 0,015P, (3)$$

где P – весовой процент углерода в мартенсите.

1.2 По полученным углам θ определить значения $\Delta\theta$ для линий (110) и (101) при разных содержаниях углерода и построить зависимость $\Delta\theta_{110-101} = f(C)$. Полученные расчетные данные записать в таблицу.

Таблица 1 – Расчет междублетных расстояний

Периоды		Весовой %углерода					
		0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
c							
a							
$\sin^2 \theta$	(110)						
	(101)						
θ	(110)						
	(101)						
$\Delta\theta(110) - (101)$							

1.3 Определить угол $\Delta\theta$ между пиками (101) и (110) на дифрактограмме. Полученное значение разделить на 2 (чтобы получить расстояние, приходящееся на

угол θ). На рисунке 5 показаны дифракционные кривые и принцип определения величины $\Delta\theta$ для двух случаев:

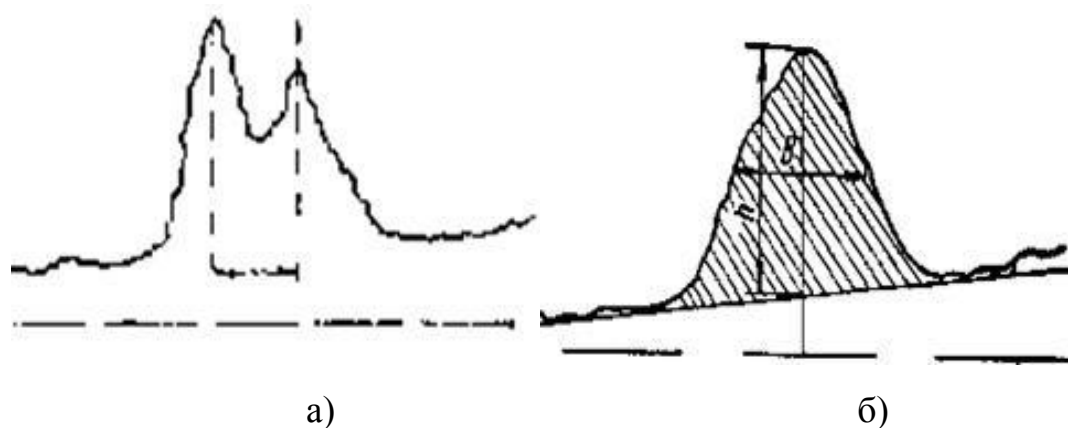
1) когда мартенсит содержит значительное количество углерода и линии дублета заметно расщеплены (рисунок 5а);

2) когда мартенсит содержит мало углерода, и линии дублета слиты в одну размытую линию (рисунок 5б).

В первом случае величина $\Delta\theta$ определяется просто, как расстояние между нормальными, опущенными из вершин на линию отсчета. Во втором случае применяют один из следующих способов:

а) измеряют ширину B всей размытой линии на половине ее высоты h и вычитают из нее ширину аналогичной линии по кривой дифрактограммы отожженной стали: $\Delta\theta = B - B_0$;

б) пользуются этой же формулой для $\Delta\theta$, но величины B и B_0 определяют как отношение S/h , где S – площадь, характеризующая интегральную интенсивность линии (заштрихована на рисунке 5 б); h – высота линии.



а – расщеплением тетрагонального дублета (в случае малого содержания углерода в мартенсите), б – при отсутствии расщепления.

Рисунок 5 –Схема дифракционной кривой в случае расщепления тетрагонального дублета (при большом содержании углерода в мартенсите)

1.4 Определить периоды решетки мартенсита и содержание в нем углерода для образцов углеродистой стали.

1.5 Провести расчеты периодов решеток для этих образцов другим способом, рассчитав сначала отношение c/a , а затем по графику (рисунок4) определить концентрацию углерода в мартенсите.

По результатам исследования и заполненной на основании выполненных расчетов таблицы – «Расчет междублетных расстояний» написать вывод по проведенным исследованиям.

5 Контрольные вопросы

5.1 Как связаны между собой концентрация углерода и периоды решетки мартенсита?

5.2 Как изменится вид рентгенограммы при снижении симметрии решетки от кубической к тетрагональной?

5.3 Какие существуют методики определения концентрации углерода в мартенситной фазе?

5.4 Как определить периоды решетки мартенсита и содержание в нем углерода для образцов углеродистой стали?

5.5 Как провести расчеты периодов решеток?

5.6 Как изменяется период решетки мартенсита в зависимости от содержания углерода в стали?

Список использованных источников

- 1 Богодухов, С.И. Материаловедение: учебник / С.И. Богодухов, Е.С. Козик. – Старый Оскол : ТНТ, 2013. – 536 с.
- 2 Горелик, С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ / С.С. Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с.
- 3 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.
- 4 Русаков, А.А. Рентгенография металлов: учебник для вузов / А.А. Русаков. – М.: Атомиздат, 1977. – 237 с.
- 5 Козик, Е.С. Проведение фазового анализа порошков и порошковых сталей на дифрактометре МД-10 ЭФА: методические указания / Е.С. Козик, Е.В. Свиденко; Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2018.– 18 с.
- 6 Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный контроль машиностроительных материалов: справочник / Л.И. Миркин. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 140 с.
- 7 Панова, Т.В. Определение фазового состава поликристаллического вещества: Описание лабораторной работы по курсу «Рентгеноструктурный анализ» / сост. Т.В. Панова, В.И. Блинов. – Омск: ОГУ, 2004. – 19 с.
- 8 Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев М.: Metallurgia, 1982.– 632 с.
- 9 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.