

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Липецкий государственный технический университет»

Рентгенография металлов и сплавов
Учебное пособие

Липецк

Липецкий государственный технический университет

2019

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	6
1. МЕСТО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СРЕДИ ДРУГИХ ВИДОВ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ	10
Вопросы для самоконтроля	14
2. ФИЗИКА РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ.....	14
2.1 Получение рентгеновских лучей и их природа.....	14
2.1.1 Рентгеновские трубки	19
2.1.2 Вывод уравнения Вульфа-Брегга.....	24
Вопросы для самоконтроля	26
3. Спектры рентгеновских лучей	26
3.1. Разложение в спектр.....	27
3.2. Сплошной спектр рентгеновских лучей: получение и особенности	28
3.2.1. Факторы, влияющие на распределение интенсивности в сплошном спектре	30
3.2.2. Коэффициент полезного действия возбуждения сплошного спектра	31
3.3. Характеристический спектр рентгеновских лучей: получение и особенности	32
3.4 Теория характеристического рентгеновского спектра.....	34
3.5. Тонкая структура спектральной линии и правило отбора	35
3.6 Оборудование для рентгеноспектрального анализа	37
3.6.1 Рентгенофлуоресцентный спектрометр с волновой дисперсией	38
Вопросы для самоконтроля	41
4. Взаимодействие рентгеновских лучей с веществом	41
4.1. Рассеяние рентгеновских лучей.....	42
4.1.1. Когерентное рассеяние	43

4.1.2. Некогерентное рассеяние	44
4.2. Поглощение рентгеновских лучей.....	47
4.2.1. Фотоэлектрический эффект.....	47
4.2.2. Образование электронно-позитронных пар	52
4.3. Вывод закона ослабления рентгеновских лучей.....	53
4.3.1. Распределение потерь между σ/ρ , τ/ρ и χ/ρ при ослаблении рентгеновских лучей	55
4.3.2. Ослабление рентгеновских лучей в сложном веществе.....	56
4.3.3. Ослабление немонахроматического излучения	57
4.3.4. Селективно-поглощающие фильтры.....	58
4.3.5. Глубина проникновения	59
Примеры решения задач на ослабление рентгеновских лучей	60
5. МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ.....	67
6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ИЗ ДИФРАКЦИОННОЙ КАРТИНЫ.....	71
6.1. Обратная решетка.....	71
6.2. Уравнение Лауэ. Дифракция на трехмерной решетке.....	74
6.2.1. Интерференция рентгеновских лучей, рассеянных атомным рядом.....	74
6.2.2. Интерференция лучей, рассеянных пространственной решеткой. Уравнения Лауэ	76
6.2.3. Связь между индексами Лауэ и Миллера	77
6.2.4. Условие дифракции рентгеновских лучей в терминах обратной решетки	78
6.2.5. Вывод уравнения Вульфа-Брегга в терминах обратной решетки.....	80
7. МЕТОДЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА	82
7.1. Метод Лауэ.....	82

7.2. Метод монокристалла	89
7.2.1. Определение периода идентичности, типа решетки и числа атомов в элементарной ячейке	91
7.3. Метод порошков (поликристалла).....	93
7.3.1. Условия возникновения дифракционных максимумов	93
7.3.2. Способы регистрации дифракционной картины	94
7.3.3. Индексирование порошковых рентгенограмм	95
7.3.4. Прецизионное определение периодов кристаллической решетки.....	101
7.4. Метод широко расходящегося луча (метод Косселя)	104
8. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ.....	107
8.1. Качественный фазовый анализ	107
8.1.1. Сборники дифракционных данных и работа с ними	108
8.1.2. Чувствительность метода	113
8.1.3. Методика проведения качественного фазового анализа.....	114
8.2. Количественный фазовый анализ	114
8.2.1. Методы количественного фазового анализа	116
8.3. Рентгенографический анализ преимущественных ориентировок (текстур)	121
8.3.1. Классификация текстур	121
Вопросы для самоконтроля.....	143
8.4. Определение напряжений I, II и III рода.....	143
Вопросы для самоконтроля.....	151
9. РЕНТГЕНОВСКАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ	152
Вопросы для самоконтроля.....	160
Приложение 1	165
Приложение 2	171

ВВЕДЕНИЕ

Информацию об элементном составе различных объектов (горных пород, минералов, химических соединений, сплавов и т.д.) можно получить с помощью разнообразных аналитических методов, чаще всего предполагающих разрушение вещества. Число химических элементов, из которых построены материальные тела, ограничено, и варианты состава ограничены их количеством, лишь ненамного превышающим 100. В то же время сложные вещества, образующиеся в результате соединения элементов между собой, исчисляются многими сотнями тысяч. Эти сложные вещества обладают самыми разнообразными свойствами, причем различие этих свойств обуславливается различиями химического состава и различиями во взаимном расположении атомов (структуре). Лишь дифракционные методы (рентгеновский, нейтронографический или электронографический) обладают уникальной возможностью давать характеристику кристаллическим фазам.

Понятие кристаллическая фаза определяет пространственно однородное, равновесное состояние вещества, характеризуемое определенным элементным составом и структурой. Основное преимущество рентгенографического анализа заключается в том, что исследуется само твердое тело в неизменном состоянии и результатом анализа является непосредственно определение вещества или его составляющих. Рентгеновские лучи исследуют кристалл, т.е. само соединение; более того, в случае полиморфных тел рентгеновские лучи дают возможность различить отдельные модификации, свойственные данному веществу (сера ромбическая и моноклинная, CaCO_3 – кальцит или арагонит). Для исследования требуется очень небольшое количество вещества, которое в процессе проведения аналитической операции не разрушается. Тело определенного химического состава в результате какого-либо физического воздействия (механического, термического) может в сильной степени изменять свои свойства. большей частью это обуславливается изменением кристаллической

структуры (фазовое превращение) или искажением этой структуры под действием внешних сил или внутренних напряжений. Дифракционные методы позволяют подмечать малейшие изменения в состоянии атомной решетки кристалла, не улавливаемые другими методами. Значение структурных исследований весьма велико. Определение связи между атомной структурой и свойствами вещества позволяет устанавливать рациональный контроль за технологическими процессами, раскрывать причины изменения этих свойств под действием того или иного фактора, дает возможность более сознательно управлять технологическим процессом и изменять его в нужном направлении.

На практике наибольшее распространение получил рентгеновский порошковый метод, который в основном и используется в рентгенофазовом анализе. Проблеме рентгенофазового анализа как метода идентификации кристаллических фаз посвящено достаточно большое количество публикаций, статей, обзоров, монографических изданий (различные руководства и учебные пособия). Этот метод в настоящее время наиболее применим по сравнению с другими рентгеновскими методами. Объясняется это тем, что многие природные и синтетические, технически важные материалы чаще всего находятся в поликристаллическом состоянии, и только в таком состоянии возможно изучение их структуры и свойств.

Поликристаллический материал представляет собой совокупность множества мелких, чаще всего, разориентированных кристалликов, которые могут быть плотно сцеплены между собой как в металлах и сплавах или находиться в виде измельченного порошка. Иногда поликристаллическое вещество может состоять из кристалликов различных фаз.

Преимуществом метода порошка является следующее:

препарат не разрушается при анализе;

для анализа требуется небольшое количество вещества;

отсутствует необходимость выращивания и ориентировки монокристаллов соединения;

относительная простота необходимых расчетных операций (нахождение значений $d_{(hkl)}$ и оценка интенсивности отражений $I_{(hkl)}$);

возможность различать модификации и изомеры одного и того же химического соединения.

Рентгенография поликристаллических образцов позволяет:

определять состояния твердого тела (кристаллическое, аморфное, аморфное с кристаллическими включениями);

определять параметры элементарной ячейки неизвестного вещества;

производить структурный анализ несложных структур – определять координаты атомов в элементарной ячейке;

исследовать фазовые переходы;

исследовать фазовый состав вещества (выполнять качественный и количественный анализы).

Рентгеновское излучение, открытое в 1895 г. немецким физиком В.К. Рентгеном, получило широкое применение. Лучи, способные проходить сквозь непрозрачные вещества, сразу привлекли внимание физиков, врачей, инженеров. Физиков привлекла возможность использовать рентгеновское излучение для изучения структуры кристаллических веществ, врачей – выявлять изменения строения внутренних органов человеческого тела, которые ранее можно было обнаружить лишь при вскрытии, инженеров – для целей дефектоскопии. В промышленности и научных исследованиях рентгеновское излучение применяется для неразрушающего контроля, в радиобиологических экспериментах, рентгеноструктурном и рентгеноспектральном анализе.

В соответствии с характером применения рентгеновских лучей можно выделить: рентгеноструктурный анализ, рентгеноспектральный анализ и рентгеновскую дефектоскопию.

Рентгеноструктурный анализ – применяется для изучения атомного строения кристаллов, структурных изменений, протекающих в металлах и сплавах, при их пластической и термической обработке.

Рентгеноспектральный анализ – применяется для качественного и количественного определения химического состава различных веществ. С его помощью получены важные сведения о строении электронных оболочек атомов, о природе излучения.

Рентгеновская дефектоскопия – используется для определения внутренних дефектов в металлических конструкциях и сварных швах и является одним из основных методов контроля качества изделий. Прогресс, достигнутый в рентгеновской технике, дает возможность просвечивать рентгеновскими лучами изделия из стали толщиной до 40-50 мм и из легких сплавов толщиной 150-200 мм.

1. МЕСТО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СРЕДИ ДРУГИХ ВИДОВ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Существует два определения рентгеновского излучения:

Рентгеновское излучение – один из видов ионизирующего излучения электромагнитной природы, занимающего спектральную область в пределах длин волн от 10^{-14} до 10^{-7} м.

Рентгеновское излучение – это совокупность тормозного и характеристического электромагнитных излучений с диапазоном волн 10^{-13} - 10^{-9} м.

Итак, рентгеновское излучение по своей природе относится к волновому (фотонному) излучению, точнее к электромагнитным волнам (ЭМВ) определенного диапазона длин волн. В шкале электромагнитных излучений (ЭМИ) рентгеновское излучение следует за ультрафиолетовым излучением и имеет меньшую длину волны.

В табл. 1 представлены две возможные классификации существующих в природе ионизирующих излучений (ИИ), которые позволяют сопоставить свойства отдельных ИИ и определить место рентгеновского излучения среди них.

Согласно первой классификации по способу генерирования (по происхождению) ионизирующие излучения можно разделить на два вида: излучения «ядерного происхождения» и «генерируемые». Ядерные излучения – это излучения, сопровождающие распад радиоактивных ядер (радионуклидов). Ядерное излучение связано с понятием радиоактивности. Радиоактивность – это спонтанный (самопроизвольный) распад ядер со строго определенной вероятностью, сопровождающийся ядерным (ионизирующим) излучением.

Основным отличием ионизирующих излучений ядерного происхождения от генерируемых излучений является их спонтанный характер, в то время как генерируемые излучения – регулируемые ИИ.

Ядерно-физические характеристики излучений ядерного происхождения (такие как: вид излучения, энергия, период полураспада, ионизирующая и проникающая способности и многие другие) зависят исключительно от свойств распадающегося ядра и не могут быть изменены по желанию человека.

Рентгеновское излучение генерируют, в том числе и искусственным путем с необходимыми для каждого конкретного случая радиационными характеристиками, что и предусматривается при разработке и производстве рентгеновских трубок различного назначения. В рентгеновской трубке можно получить рентгеновское излучение – так называемое генерируемое излучение – нужной энергии и интенсивности в заданное время и при требуемой геометрии.

Таблица 1

Классификация ионизирующих излучений

По способу генерирования				
Ядерного происхождения		Генерируемое		
Все свойства ИИ спонтанны		Все свойства ИИ регулируемы		
Корпускулярное	Электромагнитное (фотонное)	Корпускулярное	Электромагнитные волны (ЭМВ)	
Масса покоя, заряд	Нет массы покоя и заряда	Масса покоя, заряд	Нет массы покоя и заряда	
По способу взаимодействия с облучаемым объектом				
Непосредственно ионизирующее	Косвенно ионизирующее	Непосредственно ионизирующее	Косвенно ионизирующее	
Альфа-, бета- и др.	Гамма-	Ускоренные электроны	Рентгеновское излучение	
α -частицы – ядра атома гелия-4; β -частицы – ядерные электроны	Коротковолновое ЭМИ	Моноэнергетическое (с одинаковой начальной энергией)	Тормозное (непрерывный энергетический спектр)	Характеристическое (дискретный спектр энергии)
Нейтронное (масса покоя, нет заряда); корпускулярное, но косвенно ионизирующее				

Согласно второй классификации – по способу взаимодействия ИИ с облучаемым объектом – все ионизирующие излучения можно разделить на три вида: корпускулярное излучение с массой покоя и зарядом (альфа-, бета-, протонное, мезонное и пр.); корпускулярное излучение с массой покоя, но без заряда (нейтронное) и электромагнитное излучение (гамма- и рентгеновское), не имеющее массы покоя и заряда.

Общим свойством всех ионизирующих излучений является характер действия на окружающую среду, через которую проходит излучение, а именно, способность излучения при взаимодействии со средой передавать ей свою энергию. Эта энергия достаточно велика, чтобы в процессе взаимодействия со средой как ядерного излучения (независимо от его вида), так и рентгеновского излучения произвести ионизацию и/или возбуждение атомов облучаемой среды. По этой причине все излучения, взаимодействие которых со средой приводит к образованию ионов разных знаков, называются **ионизирующими**.

Но механизмы ионизации облучаемой среды каждым из трех вышеназванных видов ИИ различны. Только заряженные частицы, такие как альфа- и бета-, относятся к классу **непосредственно ионизирующих** излучений, в то время как нейтроны (частицы без заряда) и фотоны сами не производят ионизации, поэтому относятся к **косвенно ионизирующим** излучениям. При их попадании в среду на первом этапе должно появиться непосредственно ионизирующее излучение, которое и производит ионизацию. В среде, пронизываемой фотонами, конечные эффекты (ионизация и возбуждение) происходят не за счет прямого взаимодействия фотонов со средой, а через посредство вторичных электронов и позитронов (подобно бета-частицам). Своеобразным косвенно ионизирующим излучением являются нейтроны. На первой стадии нейтроны различных энергий могут создавать в облучаемой среде разнообразные непосредственно ионизирующие частицы: протоны, альфа-частицы, ядра отдачи и пр., которые на второй стадии способны произвести ионизацию среды.

Итак, различающееся по механизмам взаимодействие ионизирующего излучения с облучаемой средой приводит, в конечном счете, к одному результату – ионизации и/или возбуждению атомов среды. Отличие заключается только в мере (степени) произведенной излучением ионизации. Эту меру можно охарактеризовать плотностью ионизации или **удельной ионизацией**, то есть количеством образованных пар ионов на единице длины пробега излучения.

Чем больше потери энергии на единице пути пробега излучения, тем меньше пробег. Очень малую длину пробега в среде имеет альфа-излучение в силу того, что оно обладает самой высокой **удельной ионизацией**.

Сравним удельную ионизацию альфа-, бета- и рентгеновского излучений. Например, в воздухе на 1 см пробега альфа-частиц с энергией 1 МэВ образуется 40 тысяч пар ионов, для бета-частиц такой же энергии – примерно в 800 раз меньше. При этом пробег в воздухе альфа-частиц с энергией 1 МэВ равен $5 \cdot 10^{-3}$ м, бета-частиц – порядка 4 м, а гамма-излучения – 126 м. Плотность ионизации фотонного излучения примерно на два порядка меньше, чем бета-излучения. Это значит, что альфа-частицы расходуют на ионизацию всю свою энергию на очень малой длине пробега.

Для характеристики ионизирующей способности ИИ существуют специальные величины:

- **линейная плотность ионизации (ЛПИ)** – число ионных пар (N) на единице длины пробега ИИ (dl): $ЛПИ = N / dl$;

- **линейная передача энергии (ЛПЭ)** – это энергия (dE), локально переданная среде движущейся заряженной частицей при перемещении ее на некоторое расстояние (dl), к этому расстоянию, иными словами, пространственное распределение энергии вдоль траектории частицы:

$$ЛПЭ = dE / dl.$$

Альфа-излучение имеет самую большую величину ЛПЭ: более 175 кэВ/мкм воды. Отметим, что гамма- и рентгеновское излучения имеют самую низкую величину ЛПЭ, менее 3,5 кэВ/мкм воды. ИИ, имеющие

ЛПЭ < 10 кэВ/мкм, относятся к слабоионизирующим излучениям. Следует понимать, что различные виды излучений с одинаковой энергией в одной и той же облучаемой среде произведут равное число ионов (по всей величине пробега). Но это количество ионов для каждого вида ИИ имеет свою плотность распределения по длине пробега, благодаря различной проникающей способности излучений.

Таким образом, при равенстве энергий длина пробега в среде бета-излучения будет значительно больше, чем в среде альфа-излучения. Особенностью рентгеновского и гамма-излучений является их самая большая проникающая способность (при малой плотности ионизации).

Вопросы для самоконтроля

1. Что называют линейной плотностью ионизации?
2. Какие источники ионизирующего излучения вы знаете?
3. Что относится к непосредственно ионизирующим излучениям?
4. Что называют удельной ионизацией?
5. Что называют косвенно ионизирующим излучениям?

2. ФИЗИКА РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

2.1 Получение рентгеновских лучей и их природа

Во второй половине XIX века одна из интригующих физических проблем была связана с исследованием электрических разрядов в газовых средах и вакууме. Одним из ученых, занимавшихся этим вопросом, был профессор физики в университете Вюрцбурга Вильгельм Конрад Рентген. Однажды после 11-часового эксперимента, уходя из лаборатории, он, увидел на столе флюоресцирующий кусочек бумаги, покрытый слоем платиноцианистого бария. В. Рентген подошел к установке и обнаружил, что забыл ее выключить.

Он повернул выключатель, и свечение исчезло, снова включил установку, и вновь листок бумаги засветился, при этом яркость свечения экрана снижалась с увеличением расстояния от трубки. При проведении дальнейших исследований Рентген попросил свою жену помочь поддержать металлическую пластинку и с удивлением заметил, что кисть ее руки проявилась, как теневое изображение на светящемся экране. Постепенно ученый понял, что он открыл новый тип излучения с необычными свойствами, которое он назвал X-лучами (невидимые лучи).

Рентгеновское излучение – это электромагнитные волны с длиной волны (λ), лежащей в пределах от тысячных долей нанометра до нескольких нанометров. (Напомним: $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$; $1 \text{ Ангстрем} = 10^{-10} \text{ м}$).

Рентгеновское излучение имеет длину волны, сравнимую с размерами атомов вещества. Поэтому рентгеновское излучение может проходить через вещество, практически не ослабляясь на его атомах. На рис. 1 показан упрощенный процесс прохождения рентгеновских квантов с различной длиной волны через вещество. Как показано на рис., кванты с большей длиной волны (λ_2) будут испытывать большее число столкновений с атомами вещества, в то время как кванты с малой длиной волны (λ_1) (то есть с большей энергией) могут проходить через вещество, практически не ослабляясь на атомах.

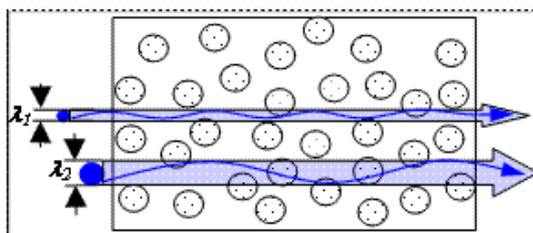


Рис. 1. Процесс прохождения рентгеновского излучения с различной длиной волны

Все виды электромагнитного излучения (ЭМИ) могут быть представлены как непрерывный спектр от низкого энергетического уровня до высокого: от радиоволн (волн Герца) до космического излучения (или излучения, получаемого в мощных ускорителях). Не все типы электромагнитных

излучений относятся к категории ионизирующих. Среди ЭМИ только те способны вызвать ионизацию атомов облучаемой среды, энергия фотонов которых, по меньшей мере, равна энергии связи электронов в атоме. Эта энергия для некоторых металлов порядка 4 эВ и УФ-излучение с длинами волн ниже 3000 Å способно вызвать ионизацию этих металлов. Между тем название «ионизирующее излучение» сохраняется только за излучением, способным ионизировать воздух, то есть кванты которых имеют энергию выше 15 эВ.

Согласно этому определению, ионизирующими свойствами обладают излучения, расположенные в шкале ЭМВ правее УФ-излучения. Шкала электромагнитных излучений представлена на рис. 2.



Рис. 2. Шкала электромагнитных излучений

Переход от одного вида электромагнитного излучения к другому достаточно условен. Рентгеновское и гамма-излучения могут совпадать по длине волны, так как в природе существуют радионуклиды с энергией γ -излучения порядка нескольких кэВ и наоборот, можно генерировать рентгеновское излучение с энергией порядка нескольких МэВ. Поэтому утверждение о том, что рентгеновское и гамма-излучения различаются по длине волны, не корректно.

В представленном выше спектре ЭМВ рентгеновское и гамма-излучение одной длины волны – это одни и те же фотоны, различие состоит, во-первых, в

их происхождении и, во-вторых, в том, что рентгеновское излучение состоит из двух компонент (тормозное и характеристическое излучение). Электромагнитное излучение обладает следующими свойствами:

- оно способно распространяться в вакууме, чем отличается от звуковых волн, которые могут распространяться только в веществе (например, УЗ-волны);

- электромагнитные волны распространяются со скоростью света (300 000 км/с в вакууме);

Согласно представлениям А. Эйнштейна энергия электромагнитного поля излучается и поглощается всегда определенными порциями, равными

$$E = h\nu = hc/\lambda,$$

где h — постоянная Планка, равная $6,6 \cdot 10^{-34}$ Дж/с;

c — скорость света равная $3 \cdot 10^8$ м/с;

ν — частота колебаний излучения.

Именно эти порции энергии электромагнитного поля и получили название световых квантов или фотонов. Фотон не имеет массы покоя и обладает двумя указанными выше свойствами; фотон не может существовать как покоящаяся частица. Большей частоте колебаний ν в волне соответствуют фотоны с большей энергией $h\nu$. От длины волны (тем самым от энергии фотонов) зависят ионизирующая и проникающая способности фотонного излучения.

Таким образом, в ряде случаев электромагнитные волны надо рассматривать как поток корпускул-фотонов, обладающих свойствами, присущими другим микрочастицам. Однако для объяснения таких явлений, как интерференция и дифракция, приходится исходить из волновых свойств электромагнитного излучения. Оба аспекта природы — и волновой, и корпускулярный — оказываются одинаково существенными. Поэтому для объяснения всех особенностей поведения излучения оказалось необходимым признать, что электромагнитные волны в известных условиях проявляют

свойства потоков частиц. С равным правом можно высказать и обратное утверждение: частицы электромагнитного поля – фотоны – проявляют волновые свойства. Такой корпускулярно-волновой дуализм (двойственность) принят в теории ЭМИ. Следует понимать, что каждый фотон или волна обладают своей собственной, характерной для них, энергией.

Для понимания формирования рентгеновского изображения также удобно использовать понятие «фотоны», энергия которых и определяет взаимодействие излучения с материалами, рентгеновской пленкой.

Перечислим основные свойства рентгеновского излучения, делающие этот вид ионизирующего излучения незаменимым в исследовании металлов и сплавов:

1. Рентгеновское излучение способно проникать через вещества, поглощающие либо отражающие видимые световые лучи. Эта способность тем выше, чем больше энергия излучения или чем короче длина его волны.

2. Рентгеновское излучение способно вызывать флюоресценцию некоторых веществ вследствие образования (в момент поглощения этими веществами рентгеновского излучения) электромагнитных волн более низкой энергии (например, УФ-лучей или даже видимого света).

3. Как и видимый свет, рентгеновское излучение может создавать на светочувствительном материале – фотографической или рентгеновской пленках – скрытое изображение, которое после проявления становится видимым.

4. Рентгеновское излучение, обладая высокой энергией и воздействуя на вещество, приводит к его ионизации.

Практический путь получения рентгеновского излучения – это «разгон» электронов (электрическим полем) до высоких энергий и «обстрел» ими атомов вещества-мишени (анода). Рентгеновское излучение возникает при резком торможении высокоэнергетических электронов на аноде рентгеновской трубки.

Согласно классической теории электромагнетизма электрический заряд, подвергнутый ускорению (положительному или отрицательному), при резком

торможении в электрическом поле ядер атомов мишени испускает электромагнитное излучение.

Объясним появление ЭМИ. При нагреве катода происходит электронная эмиссия, электроны, вылетающие из катода, ускоряются электрическим полем и ударяются о поверхность анода. Когда электрон вылетает из катода, электрическое поле заставляет его лететь по направлению к аноду, при этом скорость его непрерывно возрастает, электрон несет магнитное поле, напряженность которого растет с ростом скорости электрона. Достигая поверхности анода, электрон резко тормозится, при этом возникает электромагнитный импульс с длинами волн в определенном интервале (тормозное излучение). Распределение интенсивности излучения по длинам волн зависит от материала анода рентгеновской трубки и приложенного напряжения, при этом со стороны коротких волн эта кривая начинается с некоторой пороговой минимальной длины волны, зависящей от приложенного напряжения. При увеличении напряжения рентгеновский спектр резко меняется за счет взаимодействия атомов с высокоэнергетичными электронами и квантами первичных рентгеновских лучей. Атом содержит внутренние электронные оболочки (энергетические уровни), количество которых зависит от атомного номера (обозначаются буквами К, L, M и т.д.). Электроны и первичные рентгеновские лучи выбивают электроны из одних энергетических уровней на другие. Возникает метастабильное состояние и для перехода к стабильному состоянию необходим перескок электронов в обратном направлении. Этот скачок сопровождается выделением кванта энергии и возникновением рентгеновского излучения.

Источником, генерирующим рентгеновское излучение, является рентгеновская трубка – высоковольтный электровакуумный прибор с двумя электродами: катодом (-) и анодом (+).

2.1.1 Рентгеновские трубки

Классификация рентгеновских трубок. Рентгеновские трубки можно

классифицировать по следующим признакам:

1. *По способу получения свободных электронов.* При этом различают *ионные* и *электронные трубки* (также их называют: с холодным и горячим катодом). В ионных трубках свободные электроны создаются в результате бомбардировки холодного катода положительными ионами, возникающими в разряженном газе при приложении к ним высокого напряжения. В электронных трубках свободные электроны возникают вследствие термоэлектронной эмиссии катода, накаливаемого током.

2. *По способу создания и поддержания вакуума.* При этом различают трубки *запаянные* и *разборные*. В запаянных высокий вакуум создается при их изготовлении и сохраняется в течении всего времени эксплуатации благодаря герметичности ее корпуса. Нарушение вакуума приводит к выходу трубки из строя. В разборных трубках вакуум создается и поддерживается вакуумным насосом в процессе их эксплуатации.

3. *По назначению.* Трубки применяют для просвечивания материалов, структурного анализа и для медицинских целей (диагностических и терапевтических).

4. *По величине (площади) фокуса.* Трубки изготавливают с *нормальным* (6-10мм²) или *острым фокусом* (сотые доли мм²). Фокусом трубки называется участок на аноде, на который попадают электроны и от которого испускаются рентгеновские лучи.

В настоящее время серийно выпускаются рентгеновские трубки для медицинского просвечивания и терапии, промышленной дефектоскопии, рентгеноструктурного и рентгеноспектрального анализа.

Условное обозначение типов трубок представляет собой комбинацию цифр и букв. Первая цифра обозначает предельно допустимую мощность трубки, далее идут буквы, из которых первая обозначает защиту от рентгеновских лучей; вторая назначение трубки и третья тип охлаждения. Первая буква: Р — трубка с защитой от рентгеновских лучей; Б — трубка для работы в защитном кожухе, с защитой от рентгеновских лучей и электрически

безопасную; отсутствие буквы означает отсутствие защиты. Вторая буква: Д — для диагностики; Т — терапии; П — просвечивания материалов; С — структурного анализа; Х — спектрального анализа. Третья буква: К — воздушное радиаторное охлаждение; М — масляное (радиаторное или проточное); В — водяное охлаждение; отсутствие буквы означает охлаждение лучеиспусканием (естественное). За буквами идет цифра, обозначающая номер трубки в данном классе, последняя цифра дает предельно допустимое напряжение в киловольтах. Для трубок, предназначенных для структурного анализа, вместо анодного напряжения пишется материал анода.

Строение рентгеновской трубки. Основным видом трубок, применяемых для просвечивания и структурного анализа, являются запаянные электронные трубки (рис. 3). Они представляют собой стеклянный баллон, в который введены два электрода: катод в виде накаливаемой проволочной вольфрамовой спирали и анод — в виде массивной медной трубки. В баллоне создается высокий вакуум (10^{-3} - 10^{-5} Па), обеспечивающий свободное движение электронов от катода к аноду, тепловую и химическую изоляцию катода, а также предотвращение возникновения газового разряда между электродами.

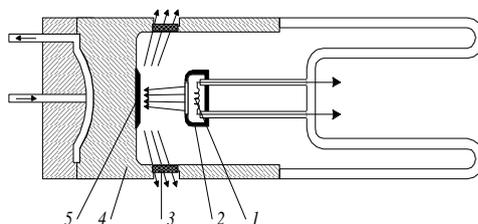


Рис. 3. Схема запаянной электронной рентгеновской трубки БСВ для структурного анализа:

1—катод, 2 — фокусирующий колпачок, 3 — окна для выпуска рентгеновских лучей, 4 — защитный цилиндр, 5 — анод

Рассмотрим процесс возникновения рентгеновских лучей в электронной трубке. Через нить накала катода обычно пропускают ток силой 3-4 А, в результате вольфрамовая спираль, разогревается до 2100 - 2200°C и вследствие термоэлектронной эмиссии излучает электроны. Плотность тока эмиссии

определяется формулой

$$I = aT^2 e^{-b/T},$$

где a и b – постоянные; T – абсолютная температура; U – работа выхода электрона с поверхности катода. Для катода из вольфрамовой спирали можно записать $I = 72 \cdot T^2 e^{-52400/T}$.

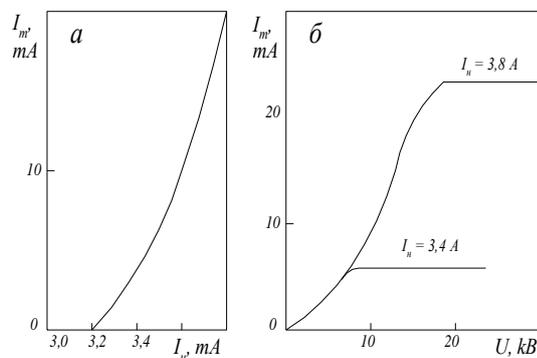


Рис. 4. Зависимость силы тока в трубке: а — от силы тока накала при постоянном напряжении; б — от напряжения при постоянном токе накала

Под электрическими характеристиками трубок понимают следующие зависимости (рис. 4):

$$I_m = f(I_n) \text{ при } U_a = \text{const}; \quad I_m = f(U_a) \text{ при } I_n = \text{const},$$

где I_m – ток в трубке, образующийся вследствие перехода электронов с катода на анод (анодный ток), мА; I_n – ток накала во вторичной обмотке трансформатора накала, разогревающий катодную нить, А; U_a – высокое напряжение, приложенное к трубке (анодное напряжение), кВ.

Вылетевшие из катода электроны образуют вокруг него «электронное облако». Под действием приложенного к электродам высокого напряжения электроны ускоряются, двигаясь к аноду, а при резком торможении этих электронов в аноде возникает рентгеновское излучение. При этом примерно 1% их кинетической энергии превращается в излучение, а остальная энергия – в тепло, выделяющееся на аноде. Измеряемый ток в трубке появляется лишь после достижения током накала определенного значения, т.е. с определенной температуры нагрева катода, примерно равной 2000–2100°С. При более низких температурах электронная эмиссия практически не наблюдается. Нагрев

катодной нити выше 2100°C резко повышает анодный ток. График, подобный показанному на рис. 4 *а*, строят при постоянном напряжении, обеспечивающем во всем диапазоне значений тока накала получение режима насыщения. Из рис. 4, *б* следует, что при данном токе накала и при низких напряжениях на трубке не все электроны эмиссии попадают на анод, а лишь часть из них, причем тем меньшая, чем ниже напряжение. Начиная с определенного напряжения $U_{\text{нас}}$, зависящего от тока накала, все электроны будут попадать на анод, через трубку проходит ток насыщения $i_{\text{нас}}$. Ток насыщения тем выше, чем выше ток накала. Таким образом, меняя ток накала в незначительных пределах, можно менять ток насыщения в очень больших пределах. Рентгеновские трубки всегда работают в режиме насыщения при напряжениях, в три-четыре раза превышающих минимальное напряжение, необходимое для установления тока насыщения.

Рассмотрим строение рентгеновских трубок на примере трубки для структурного анализа (рис. 3) (обычно БСВ). Возникающие в трубке рентгеновские лучи являются относительно мягкими (больше 1 \AA) и сильно поглощаются материалом трубки. Поэтому для их выпуска из трубки делают специальные окошки из сплава гетан, содержащего легкие элементы (бериллий, литий, бор) или из металлического бериллия.

Катод в электронных трубках представляет собой вольфрамовую спираль, часто покрываемую тонким слоем тория для повышения эмиссионных характеристик. Спираль помещена в так называемый фокусирующий колпачок, назначение которого – сузить пучок электронов, летящих с катода на анод, и уменьшить фокус трубки. Современные трубки имеют линейчатый фокус, соответственно, катод выполнен в виде винтовой линии, находящейся внутри полуцилиндра.

Анод представляет собой полый массивный цилиндр, изготовленный из материала с высокой теплопроводностью, чаще всего из меди. В торцовую стенку анода впрессовывают пластинку – антикатод (зеркало анода), которая тормозит эмитированные с катода электроны и в которой и возникает рентге-

новское излучение. В трубках для рентгеноструктурного анализа зеркало анода изготавливают из того материала, излучение которого (характеристическое или сплошное) используют для получения дифракционной картины при решении конкретных задач. Наиболее распространены трубки с анодом из хрома, железа, кобальта, никеля, меди, молибдена. Перегрев анода за счет тепла, выделяющегося при ударе электронов о зеркало анода, может вызвать нарушение вакуума, интенсивное распыление и даже расплавление зеркала и самого анода. Во избежание этого анод охлаждают проточной водой или маслом.

Существуют также трубки с вращающимся анодом, обеспечивающие получение минимального фокуса при большой мощности трубки. В таких трубках анод выполнен в виде усеченного конуса, на боковую поверхность которого направлен пучок электронов, излучаемых катодом. Нагреванию подвергаются различные участки анода, в то время как фокус трубки при вращении анода остается постоянным.

Трубки для рентгеноспектрального анализа могут быть разборными (эмиссионный метод), что позволяет наносить исследуемое вещество непосредственно на анод трубки, или запаянными (флуоресцентный метод) большой мощности с фокусом большого размера. Конструкция таких трубок позволяет располагать образец в непосредственной близости от фокуса.

2.1.2 Вывод уравнения Вульфа-Брегга

Простое объяснение явления дифракции рентгеновских лучей при их прохождении через кристалл дали независимо друг от друга в 1913 г. русский кристаллограф Г.В. Вульф и английские физики Брегги (отец и сын). Ниже приводится вывод уравнения формулы, носящей название уравнение Вульфа-Брегга.

Возьмем кристалл и через центры его атомов условно проводим плоскости (атомы будем считать неподвижными).

Данные плоскости находятся друг от друга на одинаковом расстоянии d , при этом преломление в кристалле будет отсутствовать.

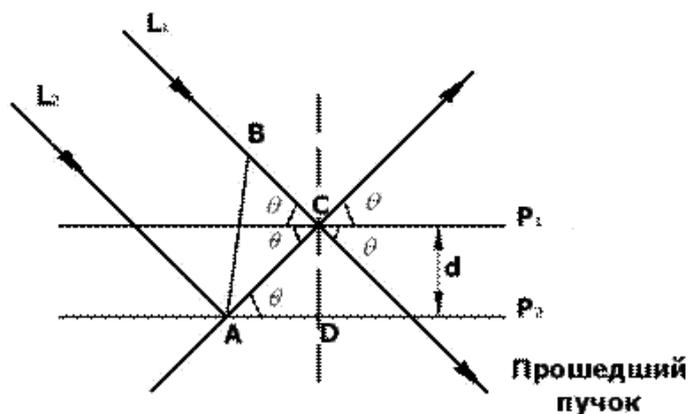


Рис. 5. Вывод уравнения Вульфа-Брегга

Пусть на кристалл падает параллельный пучок монохроматических (определенной длины волны λ) (рис. 5) рентгеновских лучей под некоторым углом скольжения Θ по отношению к атомной плоскости кристалла. Лучи параллельного пучка отражаются от атомных плоскостей под одним и тем же углом Θ . Выделим из пучка два луча – луч L_1 , который зеркально отражается от плоскости P_1 и луч L_2 , который зеркально отражается от плоскости P_2 . Как видно из рис. 5, от точки C оба луча идут в одном и том же направлении. Плоскость AC перпендикулярна падающим лучам (фронт волны). Во всех точках фронта волны лучи проходят в одной и той же фазе. После отражения оба луча встретятся в точке C .

Найдем условие, при котором оба луча приходят в точку C в одной и той же фазе.

Найдем разность хода $\Delta = AC - BC$. Один луч дополнительно проходит расстояние BC , второй – дополнительно проходит расстояние AC .

Из прямоугольного треугольника ΔACD : $AC = \frac{CD}{\sin \theta} = \frac{d}{\sin \theta}$;

Из прямоугольного треугольника ΔABC :

$$BC = AC \cdot \cos 2\theta = \frac{d \cos 2\theta}{\sin \theta}.$$

Отсюда следует: $AC - BC = \frac{d}{\sin \theta} - \frac{d \cos 2\theta}{\sin \theta} = \frac{d}{\sin \theta} (1 - \cos 2\theta) = 2d \sin \theta$.

Для того, чтобы они пришли в точку С в одной и той же фазе, и, отразившись, усиливали друг друга, необходимо чтобы по разности хода Δ укладывалось целое число длин волн.

$$2d\sin\Theta = n\lambda - \text{уравнение Вульфа-Брегга,}$$

где n – порядок отражения $n = 1, 2, 3$, и т.д.

Из формулы Вульфа-Брегга следует, что, измеряя экспериментально углы Θ дифракционных максимумов, можно:

- 1) определять длину волн, отвечающих этим максимумам, при условии, что известно межплоскостное расстояние d ;
- 2) определять межплоскостные расстояния, если известны длины волн λ , отвечающие дифракционным максимумам.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое рентгеновское излучение?
2. Формула Вульфа-Брегга.
3. Вывод уравнения Вульфа-Брегга.
4. Чему равен 1 \AA .
5. Строение рентгеновской трубки.
6. Виды рентгеновских трубок.
7. Свойства рентгеновского излучения.

3. СПЕКТРЫ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

3.1. Разложение в спектр

Практически любое излучение неоднородно, т.е. состоит из волн различной длины. Если видимый свет можно разложить в спектр при помощи трехгранной призмы, то для рентгеновских лучей этот метод непригоден, так как их коэффициент преломления близок к единице и разрешающая способность такой призмы будет очень мала. Для количественной характеристики состава сложного излучения спектр чаще всего изображают графически. По оси абсцисс откладывают длину волны λ , по оси ординат интенсивность I или производную интенсивности по длине волны

$$dI / d\lambda = J.$$

Величина J называется *плотностью интенсивности* или *спектральной интенсивностью*.

В рентгеновской трубке разность потенциалов между анодом и катодом ускоряет электроны, бомбардирующие анод. Возникающее при этом излучение имеет сложный состав. Исследование спектров рентгеновских лучей показывает, что они содержат две различные компоненты, которые накладываются друг на друга. Это – *сплошной спектр (тормозное или белое излучение)* (рис. 6) и *характеристический (линейчатый)* (рис. 7).

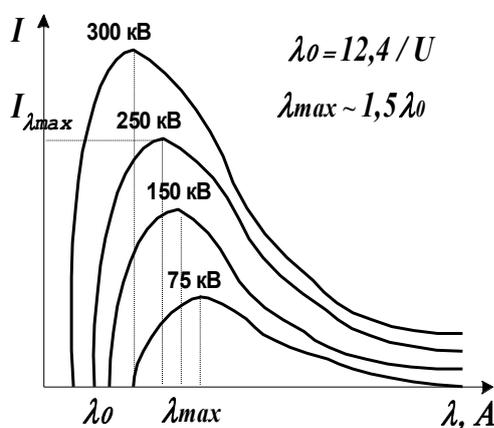


Рис. 6. Спектральная кривая излучения со сплошным спектром

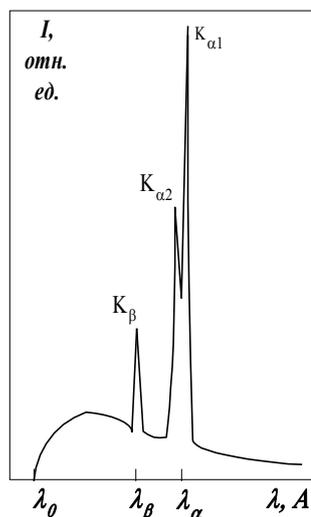


Рис. 7. Характеристический спектр молибдена (линейчатый)

Сплошной спектр содержит непрерывный ряд длин волн, характеристический – дискретный, т.е. содержит конечное число длин волн. Лучи какой-либо одной длины волны называются *монохроматическими*.

Особенности сплошного спектра определяются режимом работы рентгеновской трубки, а характеристического – зависят от материала анода трубки. При низком напряжении на аноде трубки существует только сплошной спектр. При достижении некоторой критической величины (потенциала возбуждения), различной для каждого вещества анода, наряду со сплошным возникает и характеристический спектр. Таким образом, сплошной спектр существует всегда, а характеристический только совместно со сплошным.

3.2. Сплошной спектр рентгеновских лучей: получение и особенности

С точки зрения классической электродинамики непрерывный спектр образуется излучением, сопровождающим резкое торможение электронов в веществе. Однако хорошо объясняя поляризацию рентгеновских лучей и пространственное распределение интенсивности, она не дает объяснения существованию резкой коротковолновой границы спектра. Только используя представления квантовой механики, легко обосновать это явление. Напомним,

что энергия кванта ε пропорциональна частоте ν электромагнитного поля данного излучения $\varepsilon = h\nu = hc/\lambda$. Если летящий в рентгеновской трубке электрон внезапно тормозится, то часть его энергии расходуется на возбуждение различных процессов в веществе анода, а оставшаяся энергия превращается в энергию электромагнитного импульса, причем длину волны возникающих при этом лучей можно определить из уравнения Эйнштейна

$$h\nu = mv^2/2 - p,$$

где h - постоянная Планка; ν - частота колебания электромагнитной волны; m и v - масса и скорости движения электрона; p - энергия, теряемая электроном в веществе.

Величина p может колебаться в очень широких пределах и быть очень малой по сравнению с кинетической энергией летящего электрона. Поэтому для максимально возможной частоты (т.е. $p \rightarrow 0$) можно записать

$$h\nu_{max} = hc/\lambda_{min} = mv^2/2.$$

Поскольку кинетическая энергия электрона равна работе, совершенной силами электрического поля при переносе его от катода к аноду, то $mv^2/2 = Ue$ и

$$\lambda_0 = hc/Ue = 12,40/U,$$

где λ_0 - минимально возможная, при данном ускоряющем напряжении U (кВ), длина волны непрерывного спектра.

Зависимость $\lambda_0(U)$ имеет многочисленное экспериментальное подтверждение.

Если часть энергии электрона передается веществу, то энергия кванта излучения и, соответственно, частота излучения будут меньше, чем в рассмотренном предельном случае, а длина волны больше. Совокупность всех возможных длин волн и будет образовывать сплошной спектр рентгеновского излучения.

Сплошной спектр ограничен со стороны коротких длин волн. Со стороны длинных волн кривая приближается к оси абсцисс асимптотически, так что теоретически спектр простирается до бесконечности. Спектральная кривая

имеет максимум при длине волны

$$\lambda_{max} \sim 1,5\lambda_0.$$

3.2.1. Факторы, влияющие на распределение интенсивности в сплошном спектре

На внешний вид спектральной кривой сплошного спектра влияет режим работы рентгеновской трубки. Так, при увеличении напряжения на трубке кривая смещается в сторону коротких длин волн, интенсивность максимума также возрастает (рис. 8).

Для напряжений от 25 до 300 кВ и материалов анода с атомными номерами от 6 до 78 найдено, что $\lambda U = const$. Интенсивность, отвечающая максимуму на кривой непрерывного спектра I_{max} , пропорциональна U^3 ($I_{max} \sim U^3$). Полная энергия сплошного спектра определяется площадью, охватываемой кривой распределения и пропорциональна U^2 . При увеличении тока, протекающего через рентгеновскую трубку, увеличивается число электронов, тормозящихся на аноде, следовательно, увеличивается интенсивность излучения (рис. 8).

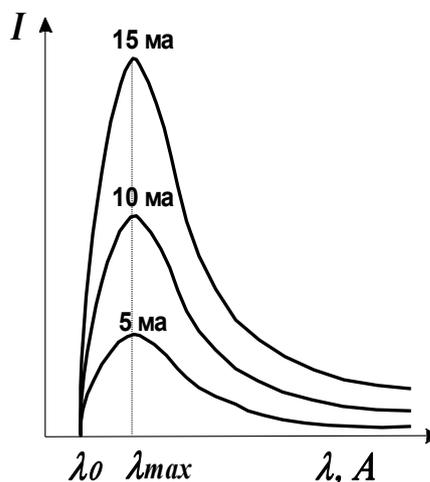


Рис. 8. Влияние силы тока через рентгеновскую трубку на распределение интенсивности в сплошном спектре

Коротковолновая граница и длина волны, соответствующая максимуму интенсивности, не зависят от тока, протекающего через трубку, а

интенсивность излучения возрастает во столько же раз, как и сила тока. При постоянных силе тока и напряжении на трубке, интенсивность сплошного спектра пропорциональна атомному номеру материала анода.

3.2.2. Коэффициент полезного действия возбуждения сплошного спектра

Под кпд (η) понимается отношение полной мощности излучения сплошного спектра к мощности, потребляемой рентгеновской трубкой. Общая мощность рентгеновского излучения со сплошным спектром ($U < 1$ мегавольт) выражается формулой

$$P = aZiU^2,$$

где a — коэффициент пропорциональности ($a = 0,44 \cdot 10^{-6} - 1,5 \cdot 10^{-6}$; с увеличением напряжения a уменьшается); Z — атомный номер вещества анода; i — сила тока, проходящего через трубку; U — напряжение, приложенное к трубке.

Поскольку потребляемая трубкой мощность $P_0 = Ui$, то кпд рентгеновской трубки можно выразить так:

$$\eta = P/P_0 = aZiU^2/iU = aZU.$$

Следовательно, для получения рентгеновских лучей со сплошным спектром выгоднее всего использовать трубки с тяжелыми анодами, при максимально возможных напряжениях. Для трубки с вольфрамовым анодом при $U = 48$ кВ; $\eta = 0,12\%$; 96 кВ — 0,27%; 0,9 МВ — 3%; 20 МВ — 65%. Не стоит удивляться столь низким значениям кпд при небольших напряжениях на трубке: они имеют тот же порядок, что и обычные электрические лампочки накаливания. Объясняется это тем, что большая часть электронов (~99%) постепенно растрчивает свою энергию при взаимодействии с атомами вещества анода (нагрев, ионизация). Только незначительная часть электронов тормозится почти мгновенно, вызывая появление излучения со сплошным спектром. С повышением энергии электрона вероятность протекания этого процесса резко возрастает.

3.3. Характеристический спектр рентгеновских лучей: получение и особенности

С повышением напряжения на рентгеновской трубке увеличивается интенсивность сплошного спектра, а его граница смещается в сторону коротких волн. При некотором определенном для данного материала анода ускоряющем напряжении возникает линейчатый спектр, интенсивность которого значительно превосходит интенсивность сплошного спектра. Длины волн характеристического излучения зависят исключительно от материала анода трубки.

Характеристический спектр состоит из нескольких групп или серий линий. Эти серии отличаются длинами волн и условиями возникновения. Для тяжелых элементов найдены серии *K*, *L*, *M*, *N*. Каждая из них состоит из определенного числа линий, длины волн которых хорошо известны. *K*-серия – наиболее коротковолновая и интенсивная. Так, для вольфрама обнаружены следующие серии: *K*-серия 0,178 – 0,213 Å, *L*-серия 1,025 – 1,675 Å, *M*-серия 6,066 – 6,973 Å.

В рентгеноструктурном анализе обычно применяют лучи *K*-серии, поскольку более длинноволновые лучи серий *L* и *M* легко поглощаются материалом трубки. В пределах *K*-серии имеются 5 основных линий: $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$, $K_{\beta 1}$, $K_{\beta 2}$, $K_{\beta 3}$. По длинам волн эти линии располагаются в следующем порядке: $\lambda_{\alpha 1} > \lambda_{\alpha 2} > \lambda_{\beta 1} > \lambda_{\beta 2} > \lambda_{\beta 3}$. Линейчатый спектр *K*-серии характеристического излучения показан на рис. 7. Самой интенсивной линией *K*-серии (для любого вещества анода) является K_{α} . Разность длин волн $\Delta\lambda = \lambda_{\alpha 2} - \lambda_{\alpha 1}$ практически постоянна для всех элементов и обычно не превышает 0,005 Å. В результате этого отношение $\Delta\lambda/\lambda$ растет по мере увеличения атомного номера элемента (от 0,0017 у Cr до 0,023 у W). Интенсивность $K_{\alpha 1}$ примерно в два раза выше чем у $K_{\alpha 2}$. Из β -линий наиболее интенсивна линия β_1 , но и она слабее α_1 примерно в 5 раз, остальные линии существенно более слабые и не имеют значения в рентгеноструктурном анализе.

Каждая серия возникает только тогда, когда ускоряющее напряжение превышает определенное критическое значение U_0 , называемое **потенциалом возбуждения** данной серии. Это связано с тем, что ускоренный электрон должен обладать достаточной энергией для того, чтобы выбить электрон с одной из внутренних оболочек атома.

$$U_0 = 12,40 / \lambda_{min},$$

где λ_{min} – наименьшая длина волны данной серии. Наиболее тяжело возбудить K -серию. Потенциал возбуждения одной и той же серии в разных веществах возрастает с увеличением порядкового номера (табл. 2).

Таблица 2

Длины волн, потенциалы возбуждения и отношение интенсивностей для K -серии наиболее часто используемых в рентгеноструктурном анализе трубок

Элемент	№	U_0 , кВ	$K_{\alpha_{cp}}$, А	$K_{\alpha 1}$, А	$K_{\alpha 2}$, А	K_{β} , А	$K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1}$	$K_{\beta}/K_{\alpha 1}$	λ_K , А
V	23	5,5		2,50348	2,50729	2,38434			2,269
Cr	24	6,0	2,29092	2,28962	2,29352	2,08479	0,51	0,21	2,070
Mn	25	6,5		2,10175	2,10568	1,91015			1,896
Fe	26	7,1	1,93728	1,93597	1,93991	1,75654	0,49	0,18	1,743
Co	27	7,7	1,79020	1,78890	1,79279	1,32073	0,53	0,19	1,608
Ni	28	8,3		1,65783	1,66168	1,50008	0,48	0,17	1,489
Cu	29	8,9	1,54178	1,54050	1,54434	1,39217	0,48	0,16	1,381
Zn	30	9,7		1,43511	1,43884	1,29522			1,283
Ge	32	11,1		1,25401	1,25796	1,12904			1,116
Nb	41	19,0		0,74615	0,75040	0,66591			0,653
Mo	42	20,0	0,71069	0,70926	0,71354	0,63225	0,51	0,23	0,620

$K_{\alpha_{cp}}$ – средняя длина волны K_{α} -дуплета, используется в случае, если дуплет не расщепляется; λ_K – длина волны края полосы поглощения.

Когда напряжение на рентгеновской трубке равно или превышает потенциал возбуждения K -серии, одновременно появляются все линии этой серии. Для остальных серий это не так, L -серия появляется при трех значениях потенциала возбуждения, M – пяти, а N – семи.

Интенсивность линии определенной серии излучения определяется следующей зависимостью:

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

где i — сила тока в трубке; U_0 — потенциал возбуждения; U — напряжение на трубке; $n = 1,5$ для K -серии и $n = 2$ для L -серии.

3.4 Теория характеристического рентгеновского спектра

Как известно, электроны в атоме расположены по слоям, причем каждый слой характеризуется целым числом, так называемым главным квантовым числом. Чем оно больше, тем больше и энергия электрона на данном слое. В порядке удаления от ядра электронные слои обозначаются K, L, M, N, O и т.д. Каждый слой может включать только определенное число электронов: первый — $K(n = 1)$ не больше двух, второй — $L(n = 2)$ не больше 8, $M(n = 3)$ не больше 18 и т.д.

Под воздействием электронного пучка атомы анода могут перейти в возбужденное состояние, характеризующееся тем, что электроны с низлежащих оболочек переходят на более удаленные. Такой переход связан с поглощением части энергии электрона. Приблизительно через 10^{-15} с образовавшаяся вакансия занимает электрон, перешедшим с более высокой оболочки (L, M и т.д.), при этом разница энергий связи электронов на этих оболочках излучается в виде кванта характеристического излучения. Частота возникающего излучения определяется уравнением

$$h\nu = E_2 - E_1,$$

где E_2 и E_1 — энергия электронов на удаленной и более близкой орбитах.

Пусть внешний электрон выбивает электрон с K -слоя. На освободившееся место могут перейти электроны как с соседнего L -слоя, так и с более дальних слоев. Переход каждого такого электрона сопровождается излучением кванта соответствующей частоты. В зависимости от того, с какого слоя переходит электрон на K -слой, возникают характеристические лучи определенной длины волны (рис. 9).

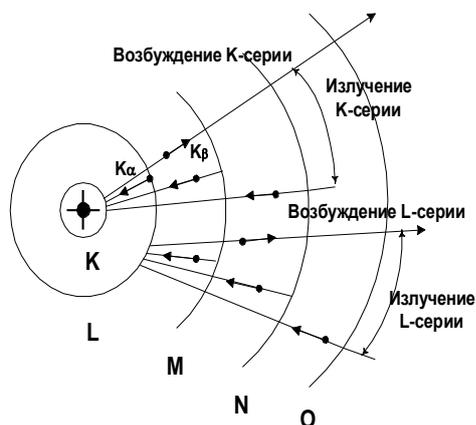


Рис. 9. Схема возникновения характеристического излучения

Так, если электрон переходит на K -слой с L -слоя, то возникают K_α -лучи, при переходе с M, N и т.д. возникают K_β, K_γ и т.д. Разность энергий между слоями K и N больше чем K и L , поэтому K_γ -лучи обладают большей энергией, однако переход $L \rightarrow K$ более вероятен, поэтому K_α -лучи более интенсивны.

Аналогично возникают L, M, N и т.д. серии. Заметим, что одновременно с серией лучей, возникающей при удалении электронов с более глубоких слоев, излучаются и серии лучей с более удаленных орбит. Например, при возникновении K -серии возникают и L, M и т.д. серии. Это связано с тем, что при возникновении K_α -лучей освобождается место на L -слое, на которое в дальнейшем может перейти электрон с M -слоя (возникновение L -серии) и т.д. Таким образом, любое характеристическое излучение состоит из дискретного ряда длин волн. Связь между длинами волн K -серии и порядковым номером излучающего элемента определяется законом Мозли:

$$1/\lambda \approx R(Z-1)^2 \cdot (1 - n^{-2}), \text{ см}^{-1},$$

где $R=109737,3 \text{ см}^{-1}$ – постоянная Ридберга; n – главное квантовое число (для K_α $n = 1$, для $K_{\beta 1}$ $n = 3$, для $K_{\beta 2}$ $n = 4$).

3.5. Тонкая структура спектральной линии и правило отбора

Рентгеновские лучи, испускаемые атомами данного элемента при переходе с верхнего уровня на нижний, не являются монохроматическими, а

имеют «тонкую структуру». Так линия K_{α} , при достаточном разрешении спектрометра, регистрируется как дуплет $\alpha_1-\alpha_2$. Это объясняется тем, что энергия электрона в атоме определяется не только главным квантовым числом n . На нее влияют также азимутальное квантовое число l (определяющее орбитальные магнитный и механический моменты электрона и меняющееся от 0 до $n-1$) и внутреннее квантовое число $j = l + s$, где s – спин электрона ($\pm 1/2$). В общем случае выражение для энергии связи электрона в атоме можно записать

$$\varepsilon(n, l, j) = Rhc \frac{M_Z}{M_Z + m_0} \left[\frac{(Z - \sigma_1)^2}{n^2} - \frac{\alpha^2 (Z - \sigma_2)^4}{n^4} \times \left(\frac{n}{j + 1/2} - \frac{3}{4} \right) \right],$$

где n, l, j – главное, азимутальное и внутреннее квантовые числа; M_Z и m_0 – масса ядра и электрона; σ_1 и σ_2 – постоянные полного и внутреннего экранирования; $\alpha = 5,33 \cdot 10^{-5}$ – безразмерная постоянная.

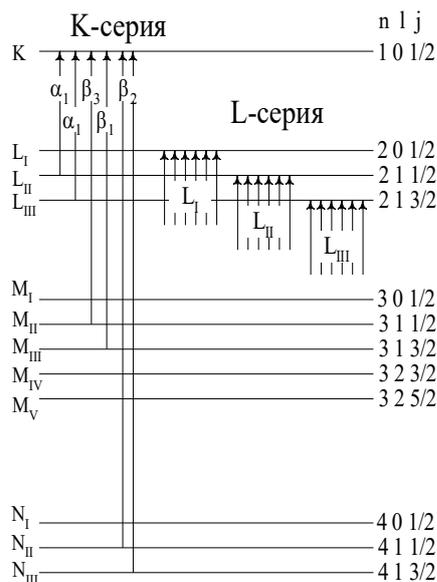


Рис. 10. Возникновение тонкой структуры характеристического спектра

Из формулы следует, что при возвращении атомов в невозбужденное состояние, испускается рентгеновский квант с энергией

$$h\nu = hc/\lambda = \varepsilon(n_1, l_1, j_1) - \varepsilon(n_0, l_0, j_0),$$

где индекс 1 относится к конечному, а 0 – исходному состоянию электрона.

Пренебрегая вторым (малым) членом, получаем закон Мозли.

В соответствии с существующими правилами отбора возможны только такие переходы, при которых квантовые числа изменяются определенным образом: $\Delta n \neq 0$; $\Delta l = \pm 1$; $\Delta j = 0, \pm 1$

Для K -уровня $n = 1$; $l = 0$; $j = 1/2$, а $n = 2$; $l = 0, 1$; $j = 1/2, 2/2$. Поэтому, хотя L -электроны имеют три различных энергетических состояния (рис. 10), возможны только два перехода, при которых и возникают $K_{\alpha 1}$ и $K_{\alpha 2}$ -излучение (K_{α} -дуплет). Поскольку наличие этой пары линий связано с различными знаками спина электрона, то ее также называют *спин-дуплет*.

3.6. Оборудование для рентгеноспектрального анализа

Для разложения рентгеновского излучения в спектр применяют специальные приборы – рентгеновские спектрографы. Наиболее простую конструкцию имеет спектрограф с вращающимся кристаллом (рис. 11), представляющий собой цилиндрическую камеру с подвижным столиком в центре, на котором находится монокристалл с известным межплоскостным расстоянием d . На монокристалл падает пучок исследуемого излучения. Внутри камеры расположена фото пленка.

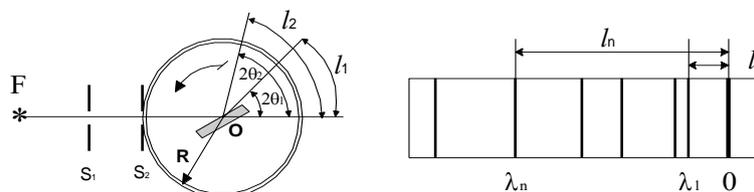


Рис. 11. Рентгеновский спектрограф и спектрограмма

Пусть пучок падает под углом θ_1 , тогда в соответствии с законом Вульфа-Брегга отразятся только волны длиной $\lambda_1 = 2d \sin \theta_1$. Повернув кристалл на угол θ_2 , получим иную длину отраженной волны λ_2 , которая попадет на пленку в другом месте. Таким образом, поворачивая кристалл в определенном интервале углов вокруг оси O , перпендикулярной пучку лучей и лежащей в плоскости, отражающей грани, при каждом угле поворота получаем определенную длину волны отраженного излучения. Проявляя пленку после окончания процесса съемки, получим на ней ряд линий, соответствующих определенным длинам

волн. Такого типа пленка называется *спектрограммой*.

По спектрограмме можно вычислить как углы отражения, так и длины волн

$$\lambda_n = 2d \sin(l_n / 2R), \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

где λ_n — длина волны, давшей линию на спектрограмме; R — радиус камеры; l_n — расстояние от нулевой полосы (первичный пучок скользит по отражающей грани кристалла $\theta = 0$) до n -й линии; d — межплоскостное расстояние в кристалле. В качестве кристаллов для спектрографов чаще всего используют монокристаллы NaCl ($d = 2,81971 \text{ \AA}$).

В настоящее время все чаще для определения химического состава материалов в металлургической, строительной, стекольной, керамической, топливной промышленности, в геологии используют рентгенофлуоресцентный метод.

Приборы РФС состоят из рентгеновского источника, держателя пробы и спектрометра. Спектрометр измеряет длину волны (λ) или энергию (E) и интенсивность флуоресцентного излучения, испускаемого пробой. В зависимости от параметра, непосредственно измеряемого спектрометром (λ или E), различают приборы с волновой (ВД) и энергетической дисперсией (ЭД), устройство которых принципиально различно. Рентгеновские источники, используемые для возбуждения атомов в пробе, как правило, не имеют принципиальных отличий в приборах с ВД и ЭД. Наиболее широко используемым источником первичного рентгеновского излучения в РФС являются рентгеновские трубки. В приборах с энергетической дисперсией возможно использование радиоизотопных источников.

3.6.1 Рентгенофлуоресцентный спектрометр с волновой дисперсией

Рентгеновский спектрометр с волновой дисперсией основан на принципе дифракции Брегга. Схема рентгеновского спектрометра с волновой дисперсией представлена на рис. 12.

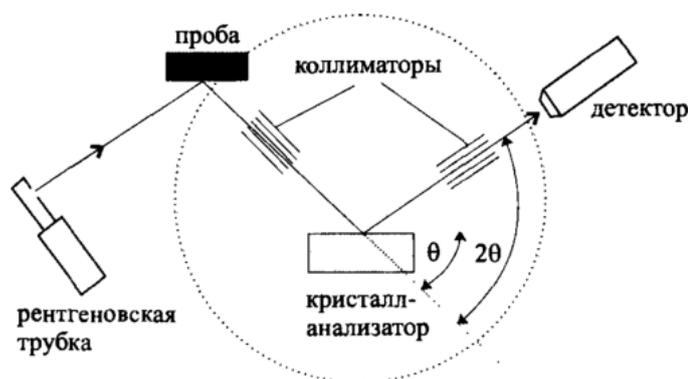


Рис. 12. Основные узлы рентгенофлуоресцентного спектрометра с волновой дисперсией

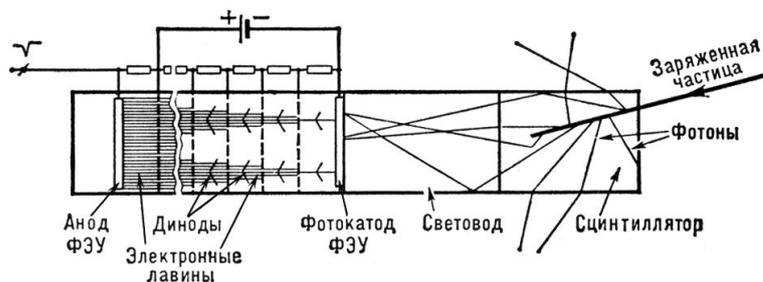
Щелевой коллиматор обеспечивает попадание на кристалл параллельного пучка флуоресцентного рентгеновского излучения, выходящего из трубки под углом θ . Детектор, размещенный под углом 2θ по отношению к падающему пучку, измеряет дифрагированные на кристалле под углом θ рентгеновские лучи. Коллиматор размещен также перед детектором. Кристалл и детектор расположены на гониометре так, что поворот кристалла на угол θ приводит к смещению детектора на угол 2θ . Минимальная и максимальная длины волн, которые могут быть измерены, определяются диапазоном θ и межплоскостным расстоянием кристалла. Угол θ теоретически может принимать значения от 0° до 90° , а технически в приборе от 2° до 75° , то значения $\sin\theta$ варьируют только между 0 и +1. По уравнению Брегга это означает, что

$$0 < \sin \theta = n\lambda/2d < +1$$

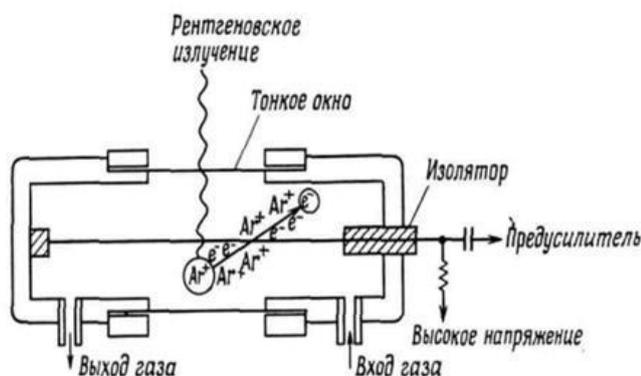
и, что, собственно, для кристалла с межплоскостным расстоянием d диапазон измеряемых элементов ограничен. Поэтому для регистрации полного диапазона элементов, начиная с атомного номера 4, необходимы разные типы кристаллов с различными значениями $2d$.

После выделения с помощью дифракции Брегга рентгеновского излучения со специфической длиной волны, необходимо детектировать это излучение, т.е. определить интенсивность путем счета фотонов в течение определенного периода времени. Это может быть сделано с помощью

пропорционального проточного счетчика (рис. 13, б) или с помощью сцинтилляционного счетчика (рис. 13, а).



а



б

Рис. 13. Схемы счетчиков: а — сцинтилляционного счетчика
б — проточного пропорционального счетчика

Пропорциональный проточный счетчик состоит из ячейки, через которую протекает газообразный аргон. Рентгеновское излучение попадает в ячейку через очень тонкое окно. Вольфрамовая проволока в центре ячейки находится под потенциалом +1000 В. Рентгеновские лучи, входящие в ячейку, взаимодействуют с атомами аргона, приводя к созданию положительно заряженного иона аргона и энергетического фотоэлектрона. В среднем для создания одной электрон-ионной пары требуется примерно 0,03 кэВ. Таким образом, например, излучение элемента бора с энергией 0,185 кэВ создает примерно 6 пар, а K_α-излучение молибдена с энергией 17,5 кэВ — 583 пары. Образовавшиеся первичные электроны передвигаются к счетному проводу под действием приложенного электрического поля. Эти электроны при столкновении с другими атомами ионизируют их. Происходит «газовое

усиление» и лавинообразное увеличение числа ионов и электронов. Один электрон может создать до 10000 вторичных электрон-ионных пар. Общее число электронов, полученных таким путем, становится очень большим, но остается пропорциональным начальному количеству электронов. В итоге все электроны достигают проволоки, вызывая моментальный заряд конденсатора. Предусилитель, соединенный с конденсатором, преобразует зарядный импульс в импульс напряжения величиной несколько сотен мВ. Таким образом, для каждого попадающего в счетчик рентгеновского фотона создается один импульс напряжения, амплитуда которого примерно пропорциональна энергии рентгеновского излучения.

Для коротковолнового рентгеновского излучения эффективность пропорционального счетчика становится крайне низкой. Фотоны с высокой энергией проходят через газ без поглощения. Поэтому для длины волны ниже 2 \AA используют сцинтилляционный счетчик (рис. 13, а). В качестве сцинтиллятора используют активированный таллием монокристалл иодида натрия. Поглощение кристаллом рентгеновского излучения приводит к испусканию световых фотонов с длиной волны 410 нм. Эти фотоны попадают на фотокатод фотоумножителя, где вновь образуют электроны, которые ускоряются первым динодом электронного умножителя. При ударе образуется два или более вторичных электрона, которые ускоряются ко второму диноду, где образуется еще больше электронов. На последнем диноде заряд достаточно велик для того, чтобы предусилитель мог преобразовать его в импульс напряжения. Сцинтилляционный счетчик также формирует один импульс для каждого рентгеновского фотона, попадающего в детектор, а амплитуда этого импульса также пропорциональна энергии фотона. Импульсы подсчитываются в течение установленного периода времени.

Вопросы для самоконтроля

1. Что такое спектр?
2. Какие виды спектров существуют в рентгеновском излучении?

3. Какой вид спектра называют сплошным?
4. Какой вид спектра называют характеристическим?
5. Оборудование, применяемое в рентгеноспектральном анализе.
6. Рентгенофлуоресцентный спектрометр с волновой дисперсией.

4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ С ВЕЩЕСТВОМ

Рентгеновские лучи поглощаются в той или иной степени всеми веществами, через которые они проходят. Доля энергии лучей, поглощенной веществом, зависит от толщины поглощающего слоя, природы вещества и длины волны лучей. Рентгеновские лучи часть своей энергии теряют при прохождении через вещество вследствие двух процессов:

- 1) истинного поглощения, т.е. вследствие поглощения энергии их фотонов в другие виды энергии;
- 2) рассеяния, т.е. изменения направления их распространения.

4.1. Рассеяние рентгеновских лучей

Если энергия квантов рентгеновского излучения недостаточна для того чтобы выбить электрон из атома, то электроны приходят в состояние колебания с частотой, равной частоте рентгеновских лучей и вследствие этого излучают с той же частотой. Такой вид рассеяния называется *классическим или когерентным рассеянием*. В этом случае меняется лишь направление рентгеновских лучей без изменения их длины волны. Это рассеяние имеет наибольшее значение для рентгеноструктурного анализа, поскольку именно оно обуславливает возникновение дифракционных максимумов на рентгенограммах кристаллических веществ. Когерентное рассеяние является единственным видом рассеяния при относительно длинных длинах волн ($\lambda > 0,2 \text{ \AA}$). При длине рентгеновских лучей менее $0,2\text{-}0,3 \text{ \AA}$ становится заметным другой вид рассеяния – *квантовое или некогерентное рассеяние*. Квант рентгеновского излучения с такой длиной волны обладает энергией, достаточной для того, чтобы выбить электрон с одной из внешних оболочек. В результате квант

теряет часть энергии, передавая ее выбитому электрону. Этот квант вызывает появление рассеянного излучения с длиной волны большей, чем у первичного излучения. Некогерентное рассеяние вместе со сплошным спектром принимает участие в образовании фона рентгенограммы и поэтому является помехой при рентгеноструктурном анализе.

4.1.1. Когерентное рассеяние

Рассмотрим квант рентгеновских лучей с энергией $\varepsilon_0 = h\nu_0$, вызывающий колебание электронов атома, которые сами становятся источником вторичного рассеянного излучения той же длины волны. Определим коэффициент рассеяния рентгеновских лучей для этого случая. Из классической электродинамики следует, что полная энергия, рассеянная одним электроном во всех направлениях, равна

$$W_3 = I_0(8\pi e^4) / (3m^2c^4) = 6,6 \cdot 10^{-25} I_0,$$

где e и m — заряд и масса электрона; I_0 — интенсивность первичных лучей.

Коэффициент рассеяния одного электрона σ_3 определяется как отношение энергии рассеянного излучения W_3 к интенсивности первичных лучей I_0

$$\sigma_3 = W_3 / I_0 = 6,6 \cdot 10^{-25} \text{ см}^2.$$

Он имеет размерность площади, поэтому его часто *называют эффективным сечением рассеяния* электрона по отношению к рентгеновским лучам. Очевидно, что атомное ядро тоже рассеивает лучи, но, несмотря на большой электрический заряд, атомное ядро из-за своей большой массы рассеивает рентгеновские лучи во много раз слабее ($I_я$), чем электрон ($I_э$), и его ролью в рассеянии всем атомом можно пренебречь. Отношение $I_я / I_э \approx Z^2 / 3600^2$. Предполагая, что каждый электрон атома рассеивает независимо, то для атомного коэффициента рассеивания можно записать $\sigma_{ат} = Z\sigma_3$.

Если в 1 см^3 рассеивающего вещества содержится n атомов, то линейный коэффициент ослабления будет $\sigma = \sigma_{ат}n = \sigma_3 Zn$. Для массового коэффициента получим $\sigma/\rho = \sigma_3 Z (n / \rho)$. Линейный коэффициент характеризует ослабление

на единицу длины, а массовый – на единицу массы рассеивающего вещества.

Так как

$$n/\rho = N/A,$$

где ρ – плотность; N – число Авогадро; A – относительная атомная масса и, в среднем, для всех веществ $Z/A \approx 0,5$ получим:

$$\sigma/\rho = \sigma_0 N (Z/A) = 0,402 (Z/A) \approx 0,2 \text{ см}^2/\text{г}.$$

Таким образом, массовый коэффициент когерентного рассеяния любого химического элемента, по классической теории, приблизительно равен 0,2 и не зависит ни от длины волны первичных лучей, ни от рассеивающего вещества.

Таблица 3

Зависимость массового коэффициента рассеяния от атомного номера

Z	2–15	16–22	23–30	30–35	36–39	40–44	45–54	55–92
σ/ρ	<0,18	0,18–0,2	0,2–0,3	0,3–0,4	0,4–0,5	0,5–0,6	0,6–0,7	>0,7

Однако экспериментальные данные показывают, что массовый коэффициент рассеяния хотя и слабо, но зависит от атомного номера рассеивающего вещества (табл. 3).

Массовый коэффициент рассеяния также зависит от длины волны. Он растет при длинах волн, сравнимых с размерами атомов рассеивающего тела ($\lambda > 0,3 \text{ \AA}$), поскольку в этом случае уже нельзя считать, что электроны рассеивают независимо, и следует учитывать частичную интерференцию лучей рассеянных отдельными электронами. При длинах волн $\lambda < 0,01 \text{ \AA}$ – $\sigma/\rho \ll 0,2$.

4.1.2. Некогерентное рассеяние

При длине волны рентгеновского излучения $\lambda_0 < 0,2-0,3 \text{ \AA}$ начинают сказываться квантовые эффекты. Рассмотрим квант рентгеновских лучей с энергией $\varepsilon_0 = h\nu_0$, сталкивающийся со свободным электроном по закону удара упругих шаров. В этом случае законы сохранения энергии и импульса применимы к данному процессу и в результате столкновения электрон

приобретет скорость в направлении, составляющем угол α с направлением движения первичного кванта. Такой электрон носит название *электрона отдачи*. В результате столкновения возникнет новый квант с энергией $h\nu < h\nu_0$ в направлении, отличающемся на угол 2θ от направления первичного кванта (рис. 14). Таким образом, квант потеряет часть своей энергии и при этом увеличит длину волны.

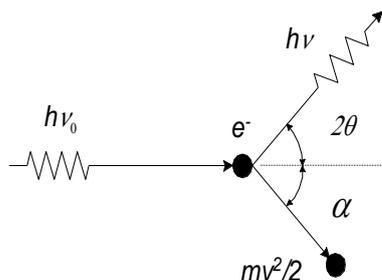


Рис. 14. Схема взаимодействия кванта рентгеновского излучения со свободным электроном

Изменение длины рассеянной волны можно выразить следующим образом:

$$\lambda_0 - \lambda = \Delta\lambda = (h / m_0c) \cdot \{1 - \cos 2\theta\},$$

где h – постоянная Планка; m_0 – масса покоящегося электрона; c – скорость света. Как видно из формулы, сильнее всего изменяется длина волны в направлении, противоположенном направлению первичного луча

$$\Delta\lambda = 0,04844 \text{ \AA}.$$

Для рентгеновских лучей с большой длиной волны это изменение незначительно, но для жестких рентгеновских и γ -лучей длина волны может увеличиться в несколько раз. Изменение длины волны зависит только от угла, на который отклоняется рассеянный луч и не зависит ни от порядкового номера вещества, ни от длины волны первичного излучения.

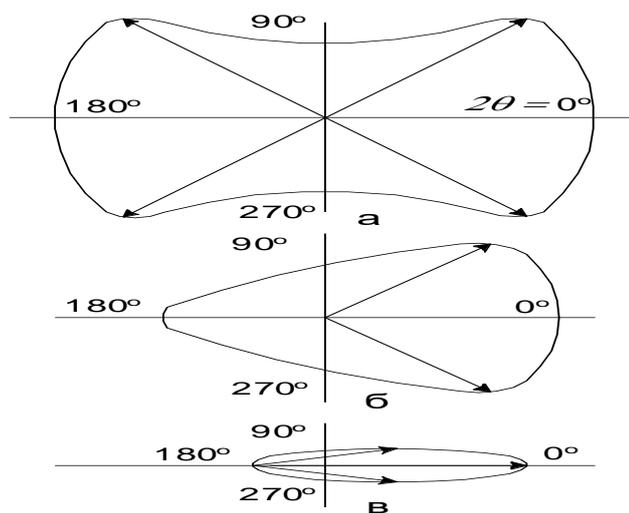


Рис. 15. Интенсивность рассеивания в зависимости от угла рассеивания:

а — классическая энергия кванта ($\varepsilon \rightarrow 0$); б — энергия кванта равна $\varepsilon = 1 \text{ МэВ}$; в — энергия кванта равна $\varepsilon = 10 \text{ МэВ}$

Интенсивность квантового рассеяния зависит от угла рассеяния и от энергии кванта (рис. 15). Так при $\varepsilon = 1 \text{ МэВ}$ на долю рассеяния под углами 90° и более приходится около 20% общей энергии, а при $\varepsilon = 10 \text{ МэВ}$ уже при $2\theta = 10^\circ$ интенсивность рассеяния снижается вдвое.

Некогерентное рассеяние наблюдается преимущественно при прохождении коротковолновых рентгеновских лучей ($\lambda < 0,2 \text{ \AA}$, $\varepsilon > 0,06 \text{ МэВ}$) через вещество, содержащее легкие атомы. Так, при рассеянии литием ($Z = 3$) когерентное рассеяние почти отсутствует, в то время как для меди ($Z = 29$) рассеянное излучение практически когерентно. В рентгеновской дефектоскопии для лучей средней жесткости ($\lambda = 0,05-0,2 \text{ \AA}$) приходится иметь дело с классическим и квантовым рассеянием, а в дефектоскопии на очень жестких лучах и γ -дефектоскопии можно практически не учитывать классического рассеяния. В рентгеноструктурном анализе ($\lambda = 0,7 - 2,23 \text{ \AA}$) некогерентное рассеяние практически отсутствует. В этом случае для определения значения амплитуды и интенсивности рассеяния атомом в определенном направлении необходимо учесть интерференцию волн,

рассеянных всеми электронами атома. С другой стороны, в случае некогерентного рассеяния длины волн рассеянного и падающего излучения неодинаковы, между ними нет никаких определенных фазовых соотношений, т.е. они некогерентны. В этом случае рассеянные различными электронами волны никогда не интерферируют между собой, их интенсивности просто складываются.

Массовый коэффициент рассеяния жестких рентгеновских лучей в любом элементе можно вычислить по данным о рассеивающей способности единичного электрона $\sigma_{эл}$ (табл. 4), воспользовавшись формулой

$$\sigma/\rho = (N_0/A) Z\sigma_{эл}.$$

Таблица 4

Рассеивающая способность единичного электрона

ε , МэВ	0,1	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	2,0	5,0	25,0
$\sigma_{эл} \cdot 10^{25}$	4,5	3,4	2,4	2,2	1,9	1,7	1,6	1,3	0,86	0,27

Из этого уравнения следует, что зная массовый коэффициент рассеяния какого-либо химического элемента σ/ρ , коэффициент рассеяния для той же длины волны в другом элементе $(\sigma/\rho)_x$ можно найти по соотношению

$$(\sigma/\rho)_x = \sigma/\rho (Z_x/A_x) \cdot (A/Z).$$

4.2. Поглощение рентгеновских лучей

Поглощение рентгеновских лучей можно разбить на два основных эффекта: фотоэлектрический эффект, связанный с вырыванием электронов из атомов поглощающего вещества и сообщением им кинетической энергии и возникновение электронно-позитронных пар.

4.2.1. Фотоэлектрический эффект

Под действием рентгеновских лучей, обладающих достаточной энергией,

электроны могут быть выбиты из атома, в результате чего происходит его ионизация. Скорость выбитого электрона определяется следующей зависимостью:

$$mv^2 / 2 = h\nu - p,$$

где ν – частота ионизирующего излучения; p – работа, которую необходимо затратить на выбивание электрона. Величина этой работы различна, но для валентного электрона она значительно меньше энергии кванта рентгеновских лучей. Процесс выбивания электронов из атомов вещества называется *фотоэффектом*, а выбитые электроны – *фотоэлектронами*.

Потери на фотоэффект характеризуются *коэффициентом фотоэлектрического (или "истинного") поглощения*, обозначается τ (соответствующий массовый коэффициент τ/ρ).

Часто эту величину называют просто коэффициентом поглощения, поскольку потери на фотоэффект для больших и средних волн (в частности при работах по структурному анализу) значительно выше, чем потери на рассеяние.

На рис. 16 приведена зависимость коэффициента поглощения в серебре в зависимости от длины волны монохроматического излучения. В определенном интервале по мере уменьшения длины волны падает и коэффициент поглощения.

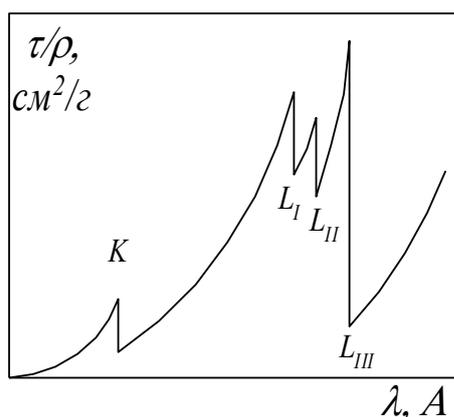


Рис. 16. Зависимость коэффициента фотоэлектрического поглощения от длины волны

Однако при некоторых значениях длины волны (λ_k) кривые скачкообразно увеличиваются, а затем вновь коэффициент поглощения убывает по тому же закону что и до λ_k . Длина волны, при которой происходит скачкообразный подъем кривой, является **краем полосы поглощения** который равен длинам волн у границы возбуждения K -серии в серебре (K -скачок). Лучи большей длины волны, чем λ_k не могут выбить K -электроны и поэтому ослабляются незначительно. Как только энергия кванта становится достаточной для возбуждения K -серии, происходит очень большая дополнительная затрата энергии, из-за чего коэффициент поглощения растет скачком в 6-8 раз (табл. 5).

Таблица 5

K -скачок для коэффициента фотоэлектрического поглощения

Элемент	Fe	Ni	Cu	Mo	Ag	W	Au	Pb
K -скачок	9,5	8,3	8,2	7,0	6,6	6,0	5,8	4,5
$\lambda_k, \text{Å}$	1,743	1,489	1,381	0,620	0,486	0,178	0,155	0,141

Кроме K -скачка также имеются L -и M -скачки в области более длинных волн, но из-за сложного строения L и M оболочек атома они не столь резки и имеют несколько максимумов.

В пределах каждой из ветвей кривой ($\lambda < \lambda_k$ или $\lambda_k < \lambda < \lambda_L$) массовый коэффициент поглощения зависит от длины волны и порядкового номера элемента Z

$$\tau/\rho \sim 0,007\lambda^3 Z^3 \text{ при } \lambda < \lambda_k \text{ и } \tau/\rho \sim 0,0009\lambda^3 Z^3 \text{ при } \lambda_k < \lambda < \lambda_L.$$

Однако, при возрастании атомного номера поглощение увеличивается не непрерывно, а происходит скачками, вызванными теми же причинами, что и на зависимости $\tau(\lambda)$.

Пусть имеется излучение $\text{Cu } K_\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ Å}$). Эта длина волны меньше чем λ_k для кобальта ($Z = 27$), но превосходит ее для элементов с большими номерами (никель $Z = 28$ и т.д.). Таким образом, между Co и Ni происходит резкое падение коэффициента поглощения излучения $\text{Cu } K_\alpha$. Другой скачок

происходит между элементами 66 и 67 в таблице Менделеева, когда λ подходит к порогу λ_{LIII} .

Для определения значения массового коэффициента фотоэлектрического поглощения существует удобная номограмма (рис. 17), на левой оси которой отложены длины волн первичных лучей, на средней – атомный номер поглотителя Z , на правой – значение τ/ρ .

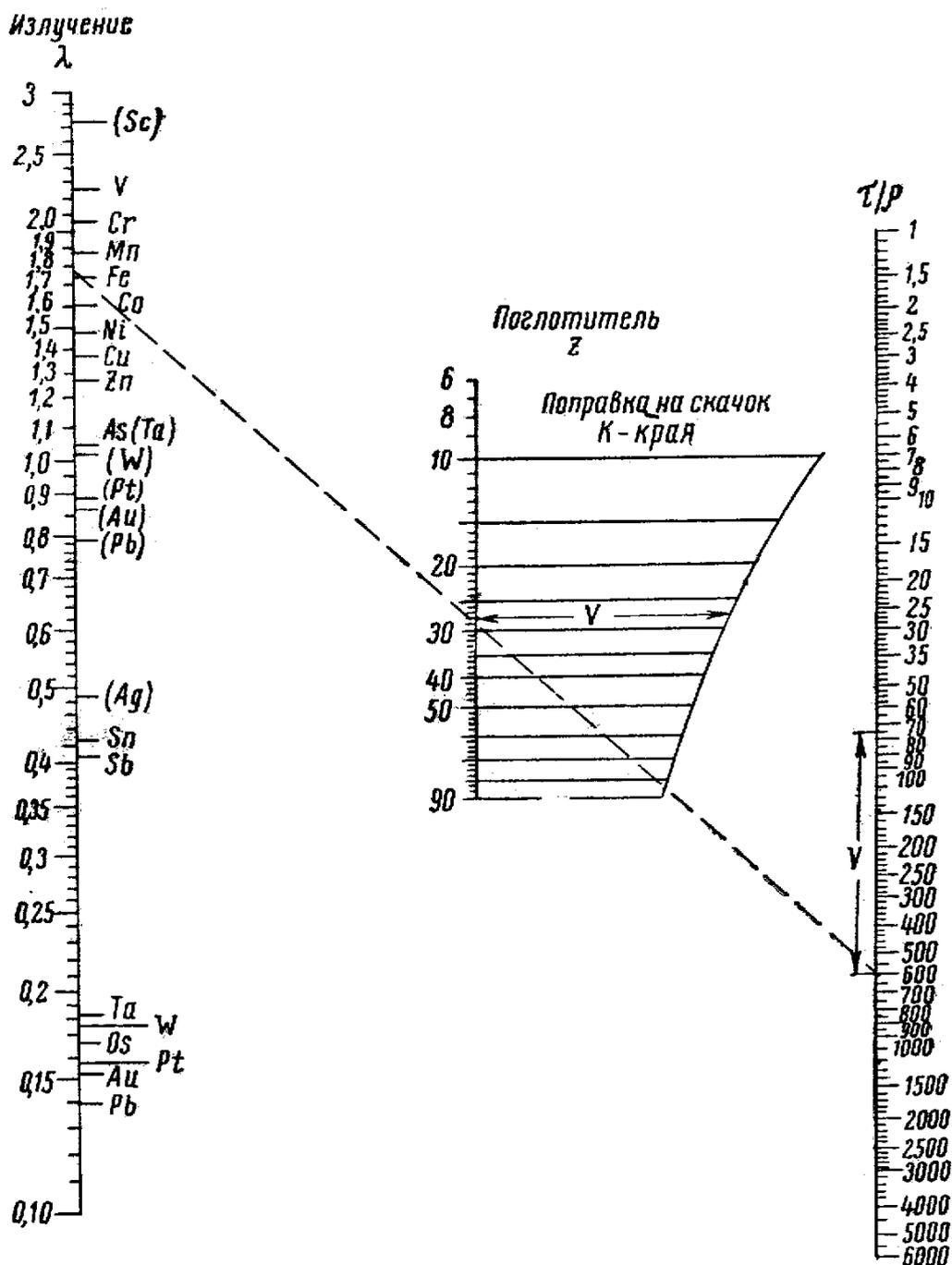


Рис. 17. Номограмма для определения значения массового коэффициента

фотоэлектрического поглощения

Чтобы найти τ / ρ , накладывают линейку так, чтобы она проходила через заданные значения длины волны и атомного номера. Если длина волны лучей меньше K -границы возбуждения, то точка в которой линейка пересечет правую ось, даст непосредственное значение τ / ρ . В противном случае нужно внести поправку на K -скачок поглощения. Эта поправка, откладываемая по оси τ / ρ вверх, равна длине горизонтального отрезка V справа от точки Z . Номограмма пригодна для тех случаев, когда $5 < Z\lambda < 160$ ($1 < \tau / \rho < 6000$). В дефектоскопии часто приходится иметь дело со случаем, когда $Z\lambda < 5$.

В табл. 6 приведены полученные из опыта значения τ / ρ для поглощения жестких рентгеновских лучей в технически важных материалах ($\tau / \rho < 1$).

Таблица 6

Коэффициент поглощения τ / ρ рентгеновских лучей в некоторых металлах

Z	Металл	τ / ρ при $\lambda, \text{ \AA}$					
		0,20	0,12	0,07	0,05	0,03	0,012
13	Al	0,12	0,02	–	–	–	–
22	Ti	0,60	0,11	0,03	0,01	–	–
26	Fe	–	0,22	0,05	0,01	–	–
29	Cu	–	0,30	0,07	0,02	–	–
42	Mo	–	1,3	0,29	0,08	0,02	–
74	W	–	4,3	1,1	0,36	0,10	0,01

В тех случаях, когда для элемента или длины волны λ_x данные отсутствуют, необходимо воспользоваться данными для ближайшего элемента и ближайшей длины волны и рассчитать требуемое значение по формуле

$$(\tau / \rho)_x = (\tau / \rho)(Z_x / Z)^3 (\lambda_x / \lambda)^3$$

Если энергия кванта рентгеновского излучения достаточно велика, то квант может выбить один из внутренних электронов атома. При этом начинается переход с одного из более высоких слоев на освободившееся место, в результате чего возникают характеристические лучи. Так, например, если был

выбит электрон с K -слоя, то возникает K -серия лучей данного атома. Эти характеристические лучи, возникающие при воздействии на атомы вещества первичного рентгеновского излучения, называют *вторичным характеристическим или флуоресцентным излучением*.

Очевидно, что энергия кванта, возбуждающего вторичное характеристическое излучение, должна быть больше энергии кванта самых жестких из возбуждаемых лучей, т.е. вторичные лучи могут возникнуть только под действием лучей более жестких, чем они сами. Наибольшая длина волны, при которой еще может возникнуть какая-либо серия вторичных характеристических лучей, называется *границей возбуждения этой серии*. Флуоресцентное излучение является основной причиной появления фона на рентгенограмме и поэтому нежелательно при рентгеноструктурном анализе.

4.2.2. Образование электронно-позитронных пар

Кванты рентгеновских лучей с энергией, превышающей энергию возникновения электрон-позитронной пары $\varepsilon_{э-п} = 2m_0c^2$ ($\approx 1,02$ МэВ), пролетая в непосредственной близости от атомных ядер, могут вызвать образование электронно-позитронных пар, затрачивая на это энергию, равную $\varepsilon_{э-п}$. В то время, как при увеличении энергии рентгеновских квантов потери на рассеяние и фотоэлектрическое поглощение уменьшаются, потери на образование пар, характеризуемые коэффициентом χ/ρ возрастают, что видно из данных для свинца (табл. 7).

Таблица 7

Значения χ/ρ для свинца

$\varepsilon = h\nu$, МэВ	2	4	6	10	20	40
χ/ρ	0,005	0,017	0,025	0,037	0,055	0,073

Потери на образование пар в 1 г вещества пропорциональны числу

атомов, приходящихся на 1 г – N_0 / A и квадрату атомного номера Z . Поэтому величину χ / ρ для любого элемента можно найти по данным для свинца, применив следующую формулу

$$(\chi / \rho)_x = (\chi / \rho)_{\text{Pb}} (Z_x^2 / Z_{\text{Pb}}^2) \cdot (A_{\text{Pb}} / A_x) = 0,031 (\chi / \rho)_{\text{Pb}} (Z_x^2 / A_x)$$

4.3. Вывод закона ослабления рентгеновских лучей

Пусть I_0 – интенсивность падающих на вещество лучей; I_d – их интенсивность после прохождения через пластинку толщиной d см. Требуется рассмотреть бесконечно тонкий слой вещества dx , находящийся на глубине x от поверхности пластины. Интенсивность лучей, падающих на этот слой – I_x .

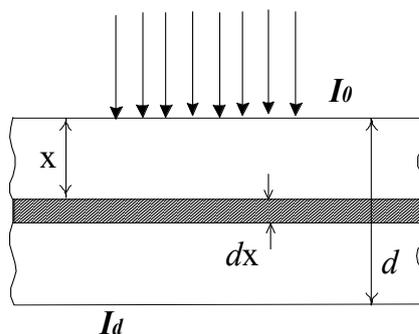


Рис. 18. Вывод закона ослабления рентгеновских лучей

При прохождении этого слоя интенсивность изменится на величину:

$$dI = -\mu I dx \text{ или } dI / I = -\mu dx,$$

где минус означает, что с увеличением толщины слоя интенсивность лучей падает.

Величина интенсивности лучей, прошедших сквозь вещество толщиной d получается интегрированием обеих частей полученной зависимости в соответствующих пределах.

$$-\int_{I_0}^{I_d} \frac{dI}{I} = \mu \int_0^d dx; \quad \ln(I_d / I_0) = -\mu d; \quad I_d = I_0 e^{-\mu d} \quad (1)$$

Величина $\mu = \ln(I_d / I_0)$ характеризует уменьшение интенсивности при прохождении лучей через 1 см вещества и называется **линейным коэффициентом ослабления**. Часто используется **массовый коэффициент**

ослабления μ / ρ , характеризующий потери на пути в $1 / \rho$ см. Характерной особенностью массового коэффициента ослабления является его независимость от состояния вещества. Это объясняется тем, что пучок лучей сечением 1 см^2 на пути $1/\rho$ пронизывает 1 г вещества, а в 1 г данного вещества независимо от его агрегатного состояния всегда содержится одно и тоже число атомов. В связи с этим во всех справочниках всегда приводится именно массовый коэффициент ослабления μ / ρ .

Способность вещества ослаблять лучи хорошо характеризует толщина так называемого слоя *половинного ослабления*, т.е. такая толщина слоя Δ , при прохождении через которую интенсивность уменьшится в 2 раза ($I = I_0 / 2$) и из формулы (1)

$$\Delta = \ln(2)/\mu = 0,693/\mu.$$

В общем случае, ослабление интенсивности излучения происходит за счет фотоэлектрического поглощения, образования электронно-позитронных пар и рассеяния. Эти процессы независимы, поэтому линейный и массовый коэффициенты ослабления являются суммой соответствующих коэффициентов поглощения и рассеяния.

$$\mu / \rho = \sigma / \rho + \tau / \rho + \chi / \rho, \text{ см}^2/\text{г},$$

где σ / ρ – коэффициент рассеяния рентгеновских лучей; τ / ρ – коэффициент поглощения, учитывающий потери энергии за счет возбуждения вторичного характеристического излучения и фотоэффекта; χ / ρ – коэффициент, характеризующий потери на возникновение электронно-позитронных пар.

Значения массового коэффициента ослабления μ / ρ большинства химических элементов для K_α и K_β -серий основных излучений, используемых в рентгеноструктурном анализе приведены в табл. 8.

Таблица 8

Массовые коэффициенты ослабления μ/ρ^* , $\text{см}^2/\text{г}$

Поглотитель	Z	ρ , г/см ³	Cr	Fe	Co	Ni	Cu	Mo	Атомный вес	Тип решетки	a, Å	b, Å	c, Å
Li	3	0,53	1,26/0,98	0,81/0,65	0,67/0,54	0,57/0,46	0,48/0,40	0,19/0,18		ОЦК	3,509		
Be	4	1,82	3,43/2,61	2,10/1,60	1,68/1,28	1,36/1,04	1,17/0,86	0,25/0,22		ГПУ	2,286		3,584
C	6	2,2 ^{**}	14,5/10,9	8,76/6,55	6,92/5,16	5,52/4,11	4,44/3,31	0,57/0,46					
Al	13	2,7	154/118	94,9/71,5	75,4/56,6	60,4/45,1	48,7/36,2	5,04/3,62	26,97	ГЦК	4,049		
Si	14	2,33	194/148	119/89,8	94,7/71,0	75,9/56,7	61,2/45,5	6,32/4,54		Алмаз	5,430		
Ti	22	4,54	585/459	378/292	307/235	250/190	204/155	22,9/16,4	47,90	ГПУ	2,950		4,683
V	23	6,00	76,6/505	416/321	337/259	275/209	225/170	25,3/18,2	50,95	ОЦК	3,028		
Cr	24	7,19	90,0/70,6	480/372	390/300	319/243	261/198	29,6/21,3	52,01	ОЦК	2,885		
Mn	25	7,43	99,3/77,8	64,2/398	418/322	342/262	281/214	32,3/23,3		куб. слож.	8,912		
Fe	26	7,87	114/89,0	73,4/57,1	59,9/360	382/294	316/241	37,3/26,9	55,85	ОЦК	2,866		
Co	27	8,90	125/98	80,8/62,8	65,8/51,1	54,1/328	352/268	40,9/29,5	58,94	ГПУ	2,505		4,089
Ni	28	8,90	143/112	91,9/71,3	74,8/57,9	61,4/47,4	50,8/289	46,7/33,8	58,69	ГЦК	3,524		
Cu	29	8,96	154/120	98,7/76,5	80,2/62,1	65,8/50,6	54,4/42,0	49,4/35,8	63,54	ГЦК	3,615		
Zn	30	6,92	171/134	110/85,4	89,5/69,3	73,5/56,9	60,9/47,0	55,0/38,8	65,38	ГПУ	2,665		4,947
Nb	41	8,57	430/332	271/207	218/166	177/135	145/100	18,2/81,5	92,91	ОЦК	3,301		
Mo	42	10,20	457/353	287/220	231/176	187/142	153/116	19,0/14,1	95,95	ОЦК	3,147		
Ag	47	10,50	638/494	403/309	325/248	263/200	215/163	26,4/19,5	107,88	ГЦК	4,086		
W	74	19,30	472/370	306/238	250/194	205/159	170/132	96,5/70,8	183,92	ОЦК	3,165		
Pt	78	21,40	553/433	357/277	291/225	239/184	198/152	110/81,2	195,23	ГЦК	3,923		
Au	79	19,32	574/451	374/292	306/238	252/195	209/162	113/83,2		ГЦК	4,079		
Hg	80	13,55	595/467	386/301	315/245	260/201	215/166	118/87,2		–	–	–	–
Pb	82	11,34	639/502	415/324	339/264	279/216	232/179	129/95,1	207,21	ГЦК	4,950		

* Числитель – для K_α -излучения, знаменатель для K_β -излучения.

4.3.1. Распределение потерь между σ/ρ , τ/ρ и χ/ρ при ослаблении рентгеновских лучей

В зависимости от длины волны распределение потерь между величинами σ/ρ , τ/ρ и χ/ρ бывает различно. Для длинных волн, применяемых в рентгеноструктурном анализе ($\lambda > 0,5 \text{ \AA}$; $\varepsilon = h\nu < 0,025 \text{ МэВ}$), основную роль играет фотоэффект. Так, при $\lambda = 0,5 \text{ \AA}$ для Al ($Z = 13$) $\sigma/\rho = 0,3$, а $\tau/\rho = 1,9$, т.е. в шесть раз выше ($\chi/\rho = 0$). Для волн с большей длиной это отношение еще выше. В связи с этим в работах по рентгеноструктурному анализу можно учитывать только фотоэлектронное поглощение. С уменьшением длины волны (т.е. увеличением энергии кванта) потери на фотоэффект уменьшаются и решающую роль начинает играть квантовое рассеяние. Так, в рентгено- и γ -дефектоскопии почти всегда основные потери приходятся на рассеяние. При энергиях, больших 20-40 МэВ, потери на образование электрон-позитронных пар начинают превышать потери на рассеяние (табл. 9).

Таблица 9

Распределение потерь при прохождении рентгеновских лучей через некоторые элементы

ε , МэВ	Al			Fe			Pb			
	σ/ρ	χ/ρ	μ/ρ	σ/ρ	χ/ρ	μ/ρ	τ/ρ	σ/ρ	χ/ρ	μ/ρ
0,5	0,084	–	0,084	0,083	–	0,083	0,073	0,073	–	0,146
1,0	0,061	–	0,061	0,059	–	0,059	0,017	0,051	–	0,068
2,0	0,042	0,001	0,043	0,041	–	0,041	0,006	0,035	0,005	0,046
5,0	0,024	0,004	0,028	0,023	0,011	0,034	0,002	0,018	0,020	0,040
10	0,015	0,008	0,023	0,016	0,015	0,031	0,001	0,012	0,037	0,050
20	0,008	0,013	0,021	0,008	0,026	0,034	–	0,007	0,055	0,062
40	0,005	0,017	0,022	0,005	0,034	0,039	–	–	–	–

Вследствие роста потерь на образование пар с увеличением энергии фотона зависимость $\mu/\rho = F(\varepsilon)$ имеет минимум, положение которого смещается в сторону малых энергий при увеличении атомного номера поглощающего элемента. В табл. 10 приведены энергии квантов, отвечающие

минимальному ослаблению в разных технически важных элементах.

Таблица 10

**Энергия рентгеновских и γ -квантов, отвечающих минимальному
ослаблению в разных металлах**

Z	13	22	24	26	28	29	42	50	74	82
Элемент	Al	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Mo	Sn	W	Pb
ε , МэВ	23,0	11,3	10,0	9,0	8,1	7,8	5,1	4,3	3,5	3,4

Приведенные данные важны при выборе режима просвечивания металлов излучением бетатрона.

4.3.2. Ослабление рентгеновских лучей в сложном веществе

Ослабление в любом сложном веществе (химическом соединении, твердом растворе) подчиняется правилу аддитивности: атомы каждого элемента поглощают рентгеновские лучи независимо от присутствия атомов другого вещества и, в первом приближении, ослабление не зависит от характера связи между ними. Поэтому полный коэффициент ослабления в сложном веществе является арифметической суммой коэффициентов ослабления составляющих его элементов. Массовый коэффициент ослабления сложного вещества, состоящего из k элементов, определяется формулой

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \beta_i,$$

где $(\mu/\rho)_i$ — массовый коэффициент ослабления i -го элемента; β_i — весовая доля каждого элемента.

Причина такой простой зависимости заключается в том, что кванты рентгеновского излучения, обладая высокой энергией, взаимодействуют с электронами внутренних оболочек, тогда как для видимого света имеют значение внешние электроны, состояние которых уже существенно зависит от характера межатомных связей. Например, свинцовое стекло поглощает рентгеновские лучи тем сильнее, чем больше в нем свинца, но в то же время

оно остается прозрачным для видимого света.

4.3.3. Ослабление некогерентного излучения

Если через вещество проходит некогерентное излучение (например, сплошной спектр), то при этом не только уменьшается интенсивность, но и изменяется спектральный состав, происходит сужение спектрального интервала вследствие значительного поглощения лучей в длинноволновой области. Этот процесс носит название **фильтрации рентгеновских лучей**.

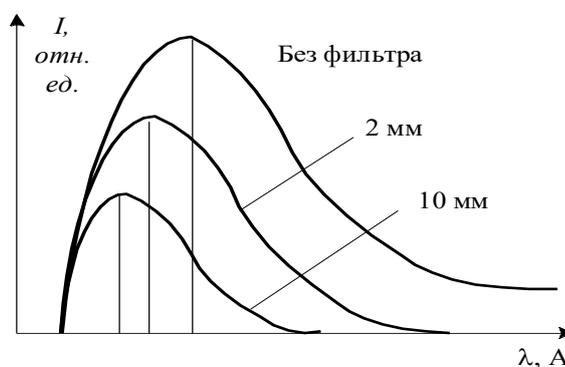


Рис. 19. Фильтрация рентгеновских лучей со сплошным спектром

На рис. 19 показано распределение интенсивности для фильтрованного алюминия излучения с непрерывным спектром. По мере увеличения толщины фильтра максимум интенсивности смещается в сторону меньших длин волн, кривые становятся более симметричными. Для характеристики ослабления неоднородного излучения можно рассматривать фиктивный однородный пучок лучей, ослабляющийся в данном слое так же, как и реальный пучок. Длину волны такого пучка называют **эффективной длиной волны неоднородного пучка** $\lambda_{эфф}$, а коэффициент ослабления для этой длины волны **эффективным коэффициентом ослабления** $\mu_{эфф}$. Обычно принимают, что такому эффективному коэффициенту ослабления соответствует длина волны в 1,3-1,4 раза превышающая длину волны края сплошного спектра:

$$\lambda_{эфф} = 1,35\lambda_0 = 16,5 / U, \text{ \AA}.$$

По мере увеличения толщины поглощающего слоя $\lambda_{эфф}$ сдвигается в сторону малых длин волн.

4.3.4. Селективно-поглощающие фильтры

В рентгеноструктурном анализе для удаления нежелательных компонент характеристического излучения используют *селективно-поглощающие фильтры*.

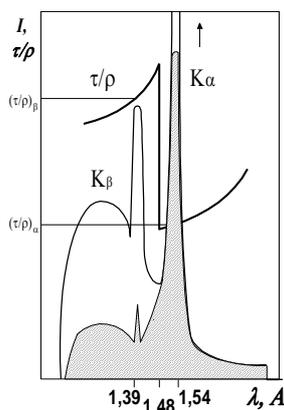


Рис. 20. Селективно-поглощающий фильтр

Эти фильтры подбирают таким образом, чтобы длина волны фильтруемой компоненты излучения находилась в области K -скачка поглощения фильтра. Например, для фильтрации излучения $\text{Cu}K_\beta$ используют фольгу из никеля толщиной $\sim 0,01$ мм. Из зависимости коэффициента поглощения τ / ρ от длин волны λ (рис. 20) видно, что скачок поглощения в никеле находится при $1,48 \text{ \AA}$, а $\text{Cu}K_\beta = 1,39 \text{ \AA}$ и находится в непосредственной близости от края поглощения никеля. Таким образом, при прохождении через никелевую фольгу пучка характеристических лучей кванты K_β -излучения будут испытывать фотоэлектрическое поглощение, т.е. их энергия будет расходоваться на ионизацию K -уровней атомов никеля. В результате этого K_β компонента пучка будет значительно сильнее ослаблена по сравнению с K_α -компонентой. Никелевая фольга толщиной $0,01$ мм поглощает 94% K_β излучения и только 40% K_α .

Материал фильтра выбирают из условия $\lambda_\beta < \lambda_K < \lambda_\alpha$, где λ_K – край полосы поглощения материала фильтра, или используя эмпирическое правило $Z_\phi = Z_a - 1$, где Z_ϕ и Z_a – порядковый номер материала фильтра и анода трубки. Толщина фильтра обычно выбирается так, чтобы после фильтрации K_β -линия была в 50–100 раз слабее K_α -линии.

Существуют так же *сбалансированные (дифференциальные)* фильтры, состоящие из двух селективно поглощающих фильтров, края поглощения которых располагаются по обе стороны от спектральной линии используемого излучения.

4.3.5. Глубина проникновения

Ограниченная проникающая способность рентгеновских лучей является достоинством метода рентгенографического анализа при изучении структуры поверхностного слоя или изменения структуры по глубине. Толщину слоя вещества, участвующего в формировании дифракционных линий при съемке на отражение, можно оценить, рассчитав долю интенсивности лучей, рассеянных слоем x , исходя из значения коэффициента ослабления μ и направления лучей, падающих на образец и дифрагированных по отношению к поверхности шлифа (соответственно, α и β).

$$G(x) = 1 - \exp(-\mu x(1/\sin\alpha - 1/\sin\beta))$$

На рис. 21 дана зависимость $G(x)$ для случая съемки на дифрактометре ($\alpha = \beta = 40^\circ$).

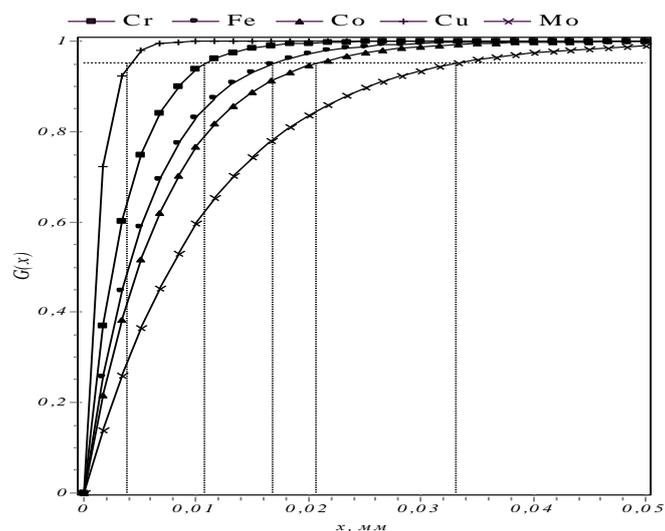


Рис. 21. Глубина проникновения рентгеновских лучей в вещество

Видно, что для излучения CoK_α 95% интенсивности связано с отражающим слоем 0,021 мм и из них 50% со слоем всего лишь 0,005 мм. Слой толщиной 0,025 мм примерно равен поперечнику одного зерна при его размере, соответствующем 8 баллам.

В случае дифрактометра

$$x = \ln(1/(1-G(x))) \sin\beta / 2\mu.$$

Изменяя жесткость излучения (величину μ), а также угол падения лучей на образец (угол α), можно изменять эффективную глубину в значительных пределах. Так, при переходе от излучения CuK_α к MoK_α толщина отражающего слоя изменяется примерно в десять раз.

Примеры решения задач на ослабление рентгеновских лучей

Варианты индивидуального задания (1 семестр) приведены в прил. 1. Рассмотрим пример решения типового задания 1

Пример типового задания

1. Определить коэффициенты ослабления рентгеновских лучей с энергиями квантов в 0,01; 0,1; 1,0; 5 и 10 МэВ в германии ($Z = 32$, $\rho = 5,32 \text{ г/см}^3$, $A = 73$).

2. Рассчитать толщину d фильтра из алюминиевой фольги, при прохождении через которую FeK_α -излучение ослабилось бы в десять раз

больше, чем MoK_{α} .

3. Рассчитать селективно поглощающий фильтр для излучения от рентгеновской трубки с медным анодом, который бы ослаблял K_{β} - излучение в 100 раз сильнее чем K_{α} .

4. Вычислить массовый коэффициент ослабления в сплаве Fe-Cr (20% масс.) для излучения CoK_{α} .

Решение типового задания

1. Определим коэффициенты ослабления рентгеновских лучей с энергиями квантов в 0,01; 0,1; 1,0; 5 и 10 МэВ в германии ($Z = 32$, $\rho = 5,32 \text{ г/см}^3$, $A = 73$).

Рассчитаем соответствующие длины волн по формуле

$$\lambda [\text{Å}] = 0,0124 / \varepsilon [\text{МэВ}];$$

получим, соответственно: 1,24; 0,124; 0,0124; 0,00248 и 0,00124 Å .

а) *потери на рассеяние*. Для лучей с энергией 0,01 МэВ преобладает когерентное рассеяние, поэтому, воспользовавшись табл. 11, получим:

$$(\sigma/\rho)_{0,01} \approx 0,34.$$

Для лучей с энергией 0,1 и 1 МэВ воспользуемся формулой

$$\sigma/\rho = (N_0/A)Z\sigma_{эл} \quad (2)$$

и табл. 11. Получим:

$$(\sigma/\rho)_{0,1} = (N_0/A)Z\sigma_{эл} = (6,022 \cdot 10^{23}/73) \cdot 32 \cdot 4,5 \cdot 10^{-25} = 0,119;$$

$$(\sigma/\rho)_1 = 0,050.$$

Для лучей с энергией 5, 10 МэВ воспользуемся формулой

$$(\sigma/\rho)_x = \sigma/\rho(Z_x/A_x) \cdot (A/Z) \quad (3)$$

и табл 12 ($Z_{Pb} = 82$, $A_{Pb} = 207$). Получим:

$$(\sigma/\rho)_5 = (\sigma/\rho)_{Pb}(Z/A) \cdot (A_{Pb}/Z_{Pb}) = (\sigma/\rho)_{Pb} (32/73) \cdot (207/82) = 0,020$$

$$(\sigma/\rho)_{10} = 0,013.$$

Таблица 11

Зависимость массового коэффициента когерентного рассеяния от атомного номера

Z	2–15	16–22	23–30	30–35	36–39	40–44	45–54	55–92
σ/ρ	<0,18	0,18–0,2	0,2–0,3	0,3–0,4	0,4–0,5	0,5–0,6	0,6–0,7	>0,7

Таблица 12

Рассеивающая способность единичного электрона

ε , МэВ	0,1	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,5	2,0	5,0	25,0
$\sigma_{эл} \cdot 10^{25}$	4,5	3,4	2,4	2,2	1,9	1,7	1,6	1,3	0,86	0,27

Таблица 13

Распределение потерь при прохождении рентгеновских лучей через некоторые элементы

ε , МэВ	Al			Fe			Pb			
	σ/ρ	χ/ρ	μ/ρ	σ/ρ	χ/ρ	μ/ρ	τ/ρ	σ/ρ	χ/ρ	μ/ρ
0,5	0,084	–	0,084	0,083	–	0,083	0,073	0,073	–	0,146
1,0	0,061	–	0,061	0,059	–	0,059	0,017	0,051	–	0,068
2,0	0,042	0,001	0,043	0,041	–	0,041	0,006	0,035	0,005	0,046
5,0	0,024	0,004	0,028	0,023	0,011	0,034	0,002	0,018	0,020	0,040
10	0,015	0,008	0,023	0,016	0,015	0,031	0,001	0,012	0,037	0,050
20	0,008	0,013	0,021	0,008	0,026	0,034	–	0,007	0,055	0,062
40	0,005	0,017	0,022	0,005	0,034	0,039	–	–	–	–

б) потери на фотоэффект. Воспользовавшись номограммой, приведенной на рис. 16, определим значение $(\tau/\rho)_{Ge, 1,24} \approx 38$ (поскольку $\lambda_{KGe} < 1,24 \text{ \AA}$, то необходимо учесть поправку на K -скачок).

Используя данные табл. 13, находим значения τ/ρ для ближайшего элемента (медь) и ближайшей длины волны ($\lambda = 0,12 \text{ \AA}$): $(\tau/\rho)_{Cu} = 0,30$. В соответствии с формулой

$$(\tau/\rho)_x = (\tau/\rho)(Z_x/Z)^3(\lambda_x/\lambda)^3 \quad (4)$$

находим $(\tau/\rho)_{Ge}$ при $\lambda = 0,124 \text{ \AA}$:

$$(\tau/\rho)_{Ge, 0,124} = (\tau/\rho)_{Cu, 0,12} (Z/Z_{Cu})^3 (\lambda/\lambda_{Cu})^3 = 0,30 \cdot (32/29)^3 \cdot (0,124/0,120)^3 = 0,445$$

Потери на фотоэффект для лучей с $\varepsilon = 1,5$ и 10 МэВ незначительны и ими можно пренебречь.

Таблица 14

Коэффициент поглощения τ/ρ рентгеновских лучей в некоторых металлах

Z	Металл	τ/ρ при $\lambda, \text{ \AA}$					
		0,20	0,12	0,07	0,05	0,03	0,012
13	Al	0,12	0,02	–	–	–	–
22	Ti	0,60	0,11	0,03	0,01	–	–
26	Fe	–	0,22	0,05	0,01	–	–
29	Cu	–	0,30	0,07	0,02	–	–
42	Mo	–	1,3	0,29	0,08	0,02	–
74	W	–	4,3	1,1	0,36	0,10	0,01

в) потери на образование электронно-позитронных пар. Электронно-позитронные пары возникают только при энергии 5 и 10 МэВ ($\varepsilon_{э-п} > 1,02 \text{ МэВ}$). Воспользовавшись формулой (5)

$$(\chi/\rho)_x = (\chi/\rho)_{Pb} (Z_x^2/Z_{Pb}^2) \cdot (A_{Pb}/A_x) = 0,031(\chi/\rho)_{Pb} (Z_x^2/A_x) \quad (5)$$

и табл. 13 или 15, находим:

$$(\chi/\rho)_5 = 0,031(\chi/\rho)_{Pb} (Z^2/A) = 0,031 \cdot 0,02 \cdot (32^2/73) = 0,0087$$

$$(\chi/\rho)_{10} = 0,016$$

Таблица 15

Значения χ/ρ для свинца

$\varepsilon = h\nu, \text{ МэВ}$	2	4	6	10	20	40
χ/ρ	0,005	0,017	0,025	0,037	0,055	0,073

Найденные величины представим в виде табл. 16.

Таблица 16

Коэффициенты ослабления рентгеновских лучей

$\varepsilon, \text{МэВ}$	0,001	0,1	1	5	10
σ/ρ	0,34	0,119	0,05	0,02	0,013
τ/ρ	38	0,445	–	–	–
χ/ρ	–	–	–	0,0087	0,016
μ/ρ	38,34	0,564	0,05	0,0287	0,029
μ	204,0	3,0	0,266	0,153	0,154

2. Рассчитаем толщину d фильтра из алюминиевой фольги, при прохождении через которую $\text{Fe}K_{\alpha}$ -излучение ослабилось бы в десять раз больше, чем $\text{Mo}K_{\alpha}$.

Простейшим рентгеновским фильтром является алюминиевая фольга. Она очищает спектр от мягких лучей, жесткие же лучи, проходя через нее, ослабляются незначительно.

Ослабление рентгеновских лучей подчиняется закону

$$I_d = I_0 e^{-\mu d}. \quad (6)$$

Условия задачи можно записать в виде

$$I_{\text{Mo}} / I_{0 \text{ Mo}} = 10 \cdot I_{\text{Fe}} / I_{0 \text{ Fe}}; \text{ или}$$

$$e^{-\mu_{\text{Mod}}} = 10 \cdot e^{-\mu_{\text{Fed}}}; (\mu_{\text{Fe}} - \mu_{\text{Mo}})d = \ln 10,$$

где μ_{Mo} , μ_{Fe} – соответствующие линейные коэффициенты поглощения рентгеновских лучей в алюминии; d – толщина фильтра.

Воспользовавшись табл. 2, определим длины волн соответствующего излучения: $\lambda_{K_{\alpha}\text{-Mo}} = 0,710 \text{ \AA}$; $\lambda_{K_{\alpha}\text{-Fe}} = 1,937 \text{ \AA}$. Значения массового коэффициента ослабления можно определить или из номограммы (рис. 16) или, воспользовавшись данными о значениях коэффициента ослабления в большинстве химических элементов для K_{α} и K_{β} -излучений; воспользуемся последними: $(\mu/\rho)_{\text{Mo}} = 5,04 \text{ см}^2/\text{г}$;

$$(\mu/\rho)_{\text{Fe}} = 94,9 \text{ см}^2/\text{г}.$$

Поскольку $\rho_{\text{Al}} = 2,7 \text{ г/см}^3$, то $\mu_{\text{Mo}} = 5,04 \cdot 2,7 = 13,6 \text{ см}^{-1}$; $\mu_{\text{Fe}} = 256,2 \text{ см}^{-1}$.

$$d = \ln 10 / (\mu_{\text{Fe}} - \mu_{\text{Mo}}) = \ln 10 / (256,2 - 13,6) = 0,0095 \text{ см} \approx 0,1 \text{ мм}.$$

При этом лучи молибдена будут ослаблены в $I_{0\text{Mo}}/I_{\text{Mo}} = e^{\mu_{\text{Mo}}d} = 1,14$ раза, а железа – в $I_{0\text{Fe}}/I_{\text{Fe}} = 11,4$ раз.

Таблица 17

Длины волн, потенциалы возбуждения и отношение интенсивностей для К-серии наиболее часто используемых в рентгеноструктурном анализе трубок

Элемент	№	U_0 , кВ	$K_{\text{ср}}$, Å	$K_{\alpha 1}$, Å	$K_{\alpha 2}$, Å	K_{β} , Å	$K_{\alpha 2}/K_{\alpha 1}$	$K_{\beta}/K_{\alpha 1}$	λ_K , Å
V	23	5,5		2,50348	2,50729	2,38434			2,269
Cr	24	6,0	2,29092	2,28962	2,29352	2,08479	0,51	0,21	2,070
Mn	25	6,5		2,10175	2,10568	1,91015			1,896
Fe	26	7,1	1,93728	1,93597	1,93991	1,75654	0,49	0,18	1,743
Co	27	7,7	1,79020	1,78890	1,79279	1,32073	0,53	0,19	1,608
Ni	28	8,3		1,65783	1,66168	1,50008	0,48	0,17	1,489
Cu	29	8,9	1,54178	1,54050	1,54434	1,39217	0,48	0,16	1,381
Zn	30	9,7		1,43511	1,43884	1,29522			1,283
Ge	32	11,1		1,25401	1,25796	1,12904			1,116
Nb	41	19,0		0,74615	0,75040	0,66591			0,653
Mo	42	20,0	0,71069	0,70926	0,71354	0,63225	0,51	0,23	0,620

$K_{\text{ср}}$ – средняя длина волны; K_{α} – дуплета, используется в случае, если дуплет не расщепляется; λ_K – длина волны края полосы поглощения.

3. Рассчитаем селективно поглощающий фильтр для излучения от рентгеновской трубки с медным анодом, который бы ослаблял K_{β} -излучение в 100 раз сильнее чем K_{α} .

Селективные фильтры наиболее сильно поглощают лучи определенной длины волны, пропуская и более жесткие, и более мягкие лучи. Во-первых,

необходимо подобрать материал фильтра: им будет элемент, край полосы поглощения в котором расположен со стороны длинных волн наиболее близко к той длине волны, которую нужно отфильтровать. В нашем случае должно выполняться условие $\lambda_{\beta} < \lambda_K < \lambda_{\alpha}$. Из табл. 2 находим:

$$\lambda_{K\alpha-Cu} = 1,542 \text{ \AA} ; \lambda_{K\beta-Cu} = 1,392 \text{ \AA} ; \lambda_{K-Ni} = 1,489 \text{ \AA} .$$

В качестве материала фильтра выбираем никель.

Вычислим толщину фильтра: $d = \ln K / (\mu_{K\beta} - \mu_{K\alpha})$, где K – кратность ослабления K_{β} -излучения. Из табл. 8 находим:

$$(\mu/\rho)_{K\beta} = 289 \text{ см}^2/\text{г}; (\mu/\rho)_{K\alpha} = 50,8 \text{ см}^2/\text{г}$$

Поскольку $\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$, то $\mu_{K\beta} = 2572,5 \text{ см}^{-1}$; $\mu_{K\alpha} = 452,1 \text{ см}^{-1}$, и получаем:

$$d = \ln 100 / (2572,5 - 452,1) \approx 0,0022 \text{ мм} = 0,022 \text{ мм}.$$

Такой фильтр уменьшит интенсивность K_{α} -лучей в 2,67 раза.

4. Вычислим массовый коэффициент ослабления в сплаве Fe-Cr (20% масс.) для излучения CoK_{α} .

Длина волны $\lambda_{K\alpha-Co} = 1,790 \text{ \AA}$. $(\mu/\rho)_{Fe} = 59,9 \text{ см}^2/\text{г}$; $(\mu/\rho)_{Cr} = 390 \text{ см}^2/\text{г}$.

В соответствии с формулой

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \beta_i, \quad (7)$$

вычисляем коэффициент ослабления в сложном веществе:

$$\mu/\rho = \beta_{Fe}(\mu/\rho)_{Fe} + \beta_{Cr}(\mu/\rho)_{Cr} = 0,8 \cdot 59,9 + 0,2 \cdot 390 = 125,9 \text{ см}^2/\text{г}.$$

5. МЕТОДЫ РЕГИСТРАЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

Методы регистрации рентгеновских лучей можно разделить на электронные, когда поглощенные рентгеновские фотоны создают в активной среде детектора электрические заряды, которые могут измеряться и пересчитываться в интенсивности фотонов, и фотографические, где поглощенные материалом рентгеновские кванты создают почернение фотоэмульсии, плотность которого может быть в дальнейшем сопоставлена с интенсивностью рентгеновских лучей. Каждый из этих способов регистрации рентгеновских лучей находит свое применение в рентгеновской технике, хотя применение фотографических методов постоянно снижается. Электронные методы позволяют автоматизировать процесс измерений, проводить их дистанционно, повысить производительность и точность измерений.

Ионизационные детекторы. Ионизационные детекторы составляют самый обширный класс детекторов, применяемых для регистрации рентгеновских лучей. Рентгеновские лучи, проходя через газ, ионизуют его молекулы, в результате чего образуется одинаковое число ионов различного знака. Положительные и отрицательные ионы находятся в беспорядочном движении и при столкновении в результате процесса рекомбинации нейтрализуются. При постоянной интенсивности рентгеновских лучей число пар ионов N_i , образующихся в единицу времени, будет равно числу пар рекомбинирующих ионов, т.е. $N_i = N_r$. Рассмотрим теперь процесс ионизации в поле плоского конденсатора при постепенном увеличении напряженности поля. При наличии электрического поля возникающие ионы начинают двигаться к соответствующим электродам. Ионы, достигшие электродов, нейтрализуются, и во внешней цепи появляется ток. Ионизационный ток i определяется выражением $i = e (N_i - N_r)$, где e – заряд электрона, $(N_i - N_r)$ – число ионов, приходящих на электрод в единицу времени. При увеличении напряженности поля, определяемой разностью потенциалов на обкладках конденсаторов U ,

скорость ионов увеличивается, и возрастает вероятность достижения ионом соответствующего электрода без рекомбинации, и, следовательно, ионизационный ток увеличивается. При напряжении $U \geq U_1$ рекомбинация становится ничтожной, ионизационный ток достигает насыщения и определяется числом ионов, образовавшихся в единицу времени: $i_{\text{нас}} = e \cdot N_i$. Дальнейшее увеличение напряжения до $U = U_2$ не вызывает увеличения ионизационного тока, возрастает лишь скорость ионов. При $U \geq U_2$ скорость ионов становится достаточной для ионизации молекул газа через столкновения (ударная ионизация), и ток начинает возрастать с увеличением напряжения за счет так называемого газового усиления. В области $U_2 \leq U \leq U_3$ наблюдается линейная зависимость между коэффициентом газового усиления и энергией рентгеновского кванта (область полной пропорциональности). При $U \geq U_3$ наблюдается нарушение линейности газового усиления (область неполной пропорциональности). Наконец, при $U \geq U_4$ в случае прохождения между электродами фотона с энергией, достаточной для образования хотя бы одной пары ионов, возникает лавинный разряд. Эта область носит название области равных импульсов, т.е. прохождению рентгеновских квантов с различной энергией отвечают одинаковые импульсы тока. Дальнейшее повышение напряжения приводит к возникновению самостоятельного разряда. Ионизирующее действие рентгеновских лучей используют для их регистрации. Приборы применяют в различных областях газового разряда: ионизационные камеры – в области насыщения; пропорциональные счетчики – в режиме полной пропорциональности; газоразрядные счетчики – в области равных импульсов.

Ионизационные камеры работают в режиме насыщения и используются для абсолютных измерений дозы рентгеновского излучения.

Дозиметрия рентгеновского излучения. За единицу экспозиционной дозы рентгеновского излучения принимают такое количество рентгеновского излучения, при прохождении которого через 1 кг сухого атмосферного воздуха образуются ионы, несущие электрический заряд каждого знака, равный 1 Кл. Единица измерения – *кулон на килограмм* (Кл/кг). Сухой атмосферный воздух –

это воздух, по составу соответствующий воздуху в приземном слое атмосферы и имеющий плотность $1,293 \text{ кг/м}^3$. На практике и в научной литературе распространена внесистемная единица *рентген* (Р), соответствующая экспозиционной дозе в 1 см^3 сухого воздуха. Связь между указанными единицами: $1 \text{ Р} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/кг}$ (точно), $1 \text{ Кл/кг} = 3,88 \cdot 10^3 \text{ Р}$ (приближенно).

Мощность экспозиционной дозы – экспозиционная доза, отнесенная к единице времени; единица измерения – $\text{Кл}/(\text{кг} \cdot \text{с}) = \text{А}/\text{кг}$. Поглощенная доза рентгеновского излучения – поглощенная энергия, отнесенная к единице массы облучаемого вещества. Единица измерения поглощенной дозы – *грей* (Гр). Один грей равен поглощенной дозе излучения, соответствующей энергии 1 Дж ионизирующего излучения любого вида, переданной веществу массой в 1 кг.

Значение поглощенной дозы зависит от энергетического состава излучения, состава облучаемого вещества и условий облучения. Поглощенная доза накапливается в поле излучения, ее состав может только возрастать.

Эквивалентная доза – доза, поглощенная в 1 кг живой ткани. Единица измерения – *зиверт* (Зв): $1 \text{ Зв} = 1 \text{ Дж/кг}$. До введения системы СИ был принят биологический эквивалент рентгена – *бэр*: $1 \text{ бэр} = 10^{-2} \text{ Зв}$.

Количественное измерение доз рентгеновского излучения позволило установить предельно допустимые дозы для лиц, работающих с рентгеновскими лучами. Принято считать, что такой предельной дозой при энергии излучения до 3 МэВ является 100 мР в неделю. Эта доза соответствует предельной мощности дозы излучения 2,8 мР/ч при работе в течение 36 ч в неделю. На основании предельно допустимой мощности дозы проводится расчет защитных устройств. Лицам, работающим в рентгеновской лаборатории, следует помнить об опасности рентгеновского излучения. В результате воздействия рентгеновских лучей на организм могут возникать ожоги различной степени, нежелательное изменение состава крови и др. Биологическое действие рентгеновских лучей проявляется не сразу: поглощенная доза может накапливаться в течение некоторого времени. Предельно допустимая

доза предусматривает, что биологическое действие рентгеновских лучей не проявляется в течение всей жизни лица, работающего в лаборатории.

В рентгеноструктурном анализе используют длинноволновое рентгеновское излучение, которое представляет для человека еще бóльшую опасность, чем коротковолновое, так как оно полностью поглощается тканями организма и поэтому производит большее биологическое действие, проявляющееся, главным образом, в ожогах. При установке камер около трубок для структурного анализа следует избегать попадания рук и особенно глаз под пучок лучей. Необходимо также предельно сокращать время пребывания в зоне рассеянного излучения.

6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИММЕТРИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ИЗ ДИФРАКЦИОННОЙ КАРТИНЫ

6.1. Обратная решетка

Обратная решетка была впервые предложена Эвальдом и использована Лауэ в 1913 году для описания взаимодействия между кристаллической структурой и дифракционной картиной.

Понятие обратной решетки. Из уравнения Вульфа-Брегга можно определить только величину межплоскостных расстояний в кристаллической решетке. Информация же о положении отражающих плоскостей и углах между ними оказывается недоступна. Чтобы охарактеризовать и величину межплоскостных расстояний, и направление нормали к отражающей плоскости каждому семейству плоскостей (hkl) кристалла припишем вектор $\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*$, обладающий следующими свойствами: абсолютная величина вектора $\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*$ равна обратной величине межплоскостного расстояния $r_{\text{HKL}}^* = n/d_{hkl}$, где n – порядок отражения; вектор $\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*$ перпендикулярен соответствующим плоскостям (hkl) . Индексы интерференции HKL связаны с индексами плоскостей (hkl) соотношениями – $H=nh$; $K=nk$; $L=nl$. С помощью этого подхода уравнение Вульфа-Брегга можно записать в простой векторной форме

$$\mathbf{S} - \mathbf{S}_0 = \mathbf{r}_{\text{HKL}}^* \quad (8)$$

где \mathbf{S}_0 и \mathbf{S} – единичные векторы в направлении падающего и отраженного луча.

Покажем, что формула (8) эквивалентна уравнению Вульфа-Брегга

$$r_{\text{HKL}}^* \lambda = 2 \sin \theta n / d \Rightarrow 2d \sin \theta = n \lambda.$$

Из уравнения (7) можно определить как межплоскостное расстояние, так и расположение отражающей плоскости. Припишем всем возможным семействам плоскостей (hkl) кристалла векторы $\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*$, выберем общее начало и будем рассматривать только положение концов этих векторов. Таким образом получится обратная решетка кристалла, в которой каждому семейству плоскостей прямой решетки соответствует определенный узел обратной решетки.

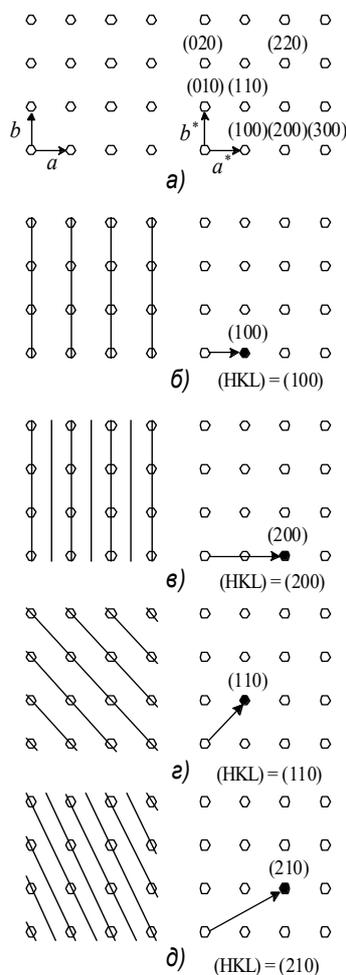


Рис. 22. Взаимосвязь между прямой и обратной решеткой

Рассмотрим плоскость (100) простой кубической решетки, лежащей в плоскости чертежа и соответствующую ей обратную решетку (рис. 22, а). На рис. 22, б — д отдельные семейства плоскостей прямой решетки показаны своими пересечениями с плоскостью чертежа, а соответствующие узлы обратной решетки зачернены. Из рисунка видно, что вектор обратной решетки $\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*$ перпендикулярен соответствующей плоскости.

Основные свойства обратной решетки. Вывод основных уравнений рассеяния рентгеновских лучей кристаллами и их применение существенно облегчается, если использовать обратную решетку.

Обратной решеткой называют связанную с кристаллом пространственную точечную решетку, обладающую тем свойством, что вектор \mathbf{r}^* , соединяющий начальный узел с любым другим, перпендикулярен одной из атомных плоскостей кристалла и по модулю представляет собой величину,

обратную межплоскостному расстоянию d для этой плоскости, умноженному на целое число $|\mathbf{r}^*| = n/d$.

Введем понятие обратных векторов. Если \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} – основные векторы решетки, то

$$\mathbf{a}^* = [\mathbf{bc}] / (\mathbf{a}[\mathbf{bc}]); \quad \mathbf{b}^* = [\mathbf{ca}] / (\mathbf{b}[\mathbf{ca}]); \quad \mathbf{c}^* = [\mathbf{ab}] / (\mathbf{c}[\mathbf{ab}])$$

соответствующие им обратные векторы. Вектор \mathbf{a}^* имеет то же направление, что и векторное произведение $[\mathbf{bc}]$, т.е. перпендикулярен грани bc элементарной ячейки. Модуль вектора \mathbf{a}^* равен площади грани bc , деленной на объем элементарной ячейки, т.е. равен единице, деленной на высоту элементарной ячейки, опущенную на грань bc .

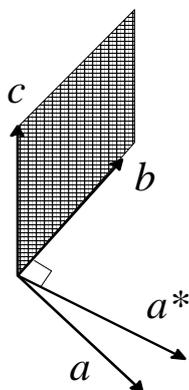


Рис. 23. Ориентация прямых и обратных полюсных фигур

Из приведенных уравнений следует, что

$$\begin{aligned} (\mathbf{a}\mathbf{a}^*) &= (\mathbf{a}[\mathbf{bc}]) / (\mathbf{a}[\mathbf{bc}]) = (\mathbf{b}\mathbf{b}^*) = (\mathbf{c}\mathbf{c}^*) = 1; \\ (\mathbf{a}^*\mathbf{b}) &= (\mathbf{a}^*\mathbf{c}) = (\mathbf{b}^*\mathbf{a}) = (\mathbf{b}^*\mathbf{c}) = (\mathbf{c}^*\mathbf{a}) = (\mathbf{c}^*\mathbf{b}) = 0 \end{aligned}$$

Это обозначает, что $\mathbf{a}^* \perp bc$, $\mathbf{b}^* \perp ac$ и $\mathbf{c}^* \perp ab$, т.е. обратные векторы перпендикулярны граням элементарной ячейки основной решетки (рис. 23). Очевидно, что для кубической, тетрагональной и ромбической решеток, имеющих взаимно перпендикулярные кристаллографические оси, направления векторов \mathbf{a}^* , \mathbf{b}^* и \mathbf{c}^* совпадут с направлениями соответствующих осей кристаллической ячейки, а их модули будут равны:

$$|\mathbf{a}^*| = 1/|\mathbf{a}|; \quad |\mathbf{b}^*| = 1/|\mathbf{b}|; \quad |\mathbf{c}^*| = 1/|\mathbf{c}|.$$

Необходимо отметить, что реально обратная решетка не существует и не имеет никакого физического смысла, она лишь является удобной математической абстракцией (образом).

Положение любого узла в обратной решетке характеризуется его радиус-вектором, называемым *вектором обратной решетки*:

$$\mathbf{r}_{\text{HKL}}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*,$$

где H, K, L — произвольные целые числа, называемые индексами узла.

Можно показать, что вектор $\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*$ перпендикулярен такой плоскости (hkl) основной решетки, индексы которой в n раз меньше индексов H, K, L :

$$h = H/n; k = K/n; l = L/n,$$

где n является наибольшим общим делителем чисел H, K и L .

Покажем, что величина вектора обратной решетки равна обратной величине межплоскостного расстояния: $|\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*| = n/d_{\text{hkl}}$.

Рассмотрим соответствующий вывод. Ближайшая к началу координат плоскость (hkl) , след которой на гранях элементарной ячейки образует треугольник ABC , отсекает на кристаллографических осях отрезки \mathbf{a}/h , \mathbf{b}/k и \mathbf{c}/l . Сторона AB , представленная как вектор, является разностью $(\mathbf{b}/k - \mathbf{a}/h)$. Скалярное произведение этого вектора на вектор обратной решетки $\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*$ выражается так:

$$\begin{aligned} (\mathbf{r}_{\text{HKL}}^* (\mathbf{b}/k - \mathbf{a}/h)) &= ((H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*) \cdot (\mathbf{b}/k - \mathbf{a}/h)) = \\ &= n ((h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^*) \cdot (\mathbf{b}/k - \mathbf{a}/h)) = n (\mathbf{b}\mathbf{b}^* - \mathbf{a}\mathbf{a}^*) = n (1-1) = 0. \end{aligned}$$

Таким образом, отрезок AB , лежащий в плоскости (hkl) , перпендикулярен вектору обратной решетки $\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*$. Так же можно показать, что отрезки BC и AC также перпендикулярны этому вектору и, следовательно, вектор $\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*$ по направлению совпадает с нормалью к плоскости (hkl) . Пусть $\mathbf{p} = \mathbf{r}_{\text{HKL}}^* / |\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*|$ — единичный вектор в направлении этой нормали. Тогда величина межплоскостного расстояния d_{HKL} , равная проекции любого из отрезков OA , OB или OC на направлении нормали, может быть представлена как скалярное произведение:

$$d_{\text{HKL}} = (\mathbf{p} \cdot \mathbf{a} / h) = \mathbf{r}_{\text{HKL}}^* \cdot \mathbf{a} / h |\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*| = H/h \cdot 1 / |\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*| = n / |\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*|.$$

6.2 Уравнение Лауэ. Дифракция на трехмерной решетке

6.2.1 Интерференция рентгеновских лучей, рассеянных атомным рядом

Пусть на атомный ряд с периодом a под углом α_0 падает плоская волна

монохроматических рентгеновских лучей с длиной волны λ . Для того, чтобы в направлении угла α амплитуды волн рассеянных узлами атомного ряда складывались (направление максимума рассеяния), необходимо и достаточно, чтобы разность хода лучей, идущих от каждой пары соседних атомов, содержала целое число длин волн.

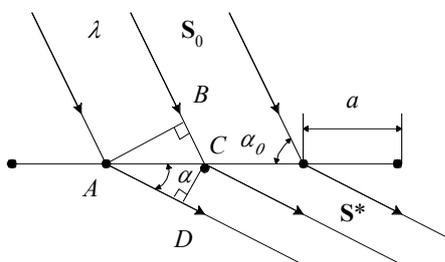


Рис. 24. Дифракция рентгеновских лучей от атомного ряда

Из рис. 24 видно, что это условие приводит к уравнению

$$AD - BC = a(\cos \alpha - \cos \alpha_0) = a(S - S_0) = as = H\lambda,$$

где α_0 и α – угол между атомным рядом и падающим и отклоненным лучом;

a – период атомного ряда;

S_0 и S – единичные векторы в направлении падающего и рассеянного луча;

s – их разность;

H – целое число.

Это же уравнение можно записать в виде $\cos \alpha = \cos \alpha_0 + (H\lambda)/a$, которое показывает, что лучи, падающие на атомный ряд под углом α_0 , рассеиваются во всех направлениях, для которых $\cos \alpha$ есть постоянная величина (для данного H).

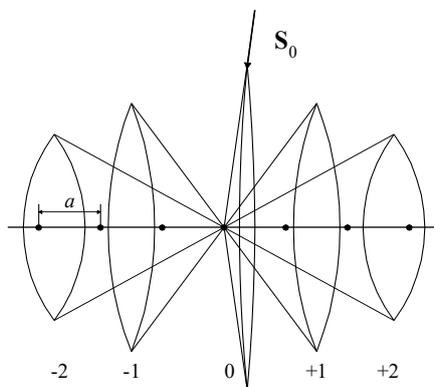


Рис. 25. Дифракционные конусы для атомного ряда

Т.е. рассеянные лучи образуют конус, осью которого является направление атомного ряда. Так как H может принимать разные значения (положительные и отрицательные), то на самом деле мы имеем дело с системой коаксиальных конусов, общей осью которых является направление атомного ряда (рис. 25). Каждый конус соответствует определенному числу H . Конус, для которого $H = 0$, называется нулевым. Для него $\cos\alpha = \cos\alpha_0$, т.е. образующая этого конуса будет продолжением падающего луча. Число H называют *порядком отражения*. Очевидно, что число конусов ограничено, так как H может принимать только такие значения, при которых $\cos\alpha < 1$. Чем больше длина волны рентгеновского излучения, тем сильнее атомный ряд будет отклонять лучи от их первоначального направления. Нулевой конус для всех длин волн будет одним и тем же.

6.2.2. Интерференция лучей, рассеянных пространственной решеткой. Уравнения Лауэ

Такую решетку можно рассматривать, как систему атомных рядов с периодами a , b и c . Поэтому можно записать:

$$a (\cos\alpha - \cos\alpha_0) = a (S - S_0) = H\lambda;$$

$$b (\cos\beta - \cos\beta_0) = b (S - S_0) = K\lambda;$$

$$c (\cos\gamma - \cos\gamma_0) = c (S - S_0) = L\lambda,$$

где a , b , c – параметры кристаллической решетки; α_0 , β_0 , γ_0 , α , β , γ – углы, образуемые с осями первичным и дифрагированным лучами; H , K , L – целые числа, называемые индексами интерференции (отражения) или индексами Лауэ.

Таким образом, получаются 3 системы конусов, оси которых совпадают с направлениями соответствующих атомных рядов. Однако из-за взаимодействия лучей, рассеянных разными атомными рядами, максимумы интенсивности получаются лишь в направлениях, одновременно удовлетворяющих всем направлениям. Эти уравнения называют *уравнениями Лауэ* и они являются основными уравнениями рассеяния рентгеновских лучей кристаллами.

Уравнения Лауэ не являются полностью независимыми, их связывает

соотношение между углами α , β , γ , которые образует дифрагированный луч с осями кристаллической решетки (направляющие косинусы первичного луча α_0 , β_0 и γ_0 являются постоянными величинами). В простейшем случае (оси кристалла взаимно перпендикулярны) – $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$. Таким образом, третье уравнение зависит от двух первых и в общем случае возникновение отраженного луча от трехмерной решетки – событие маловероятное. Чтобы получить дифракционный максимум от кристаллической решетки, надо иметь возможность либо изменять углы между падающим лучом и осями кристалла, либо изменять длину волны, либо использовать сплошное рентгеновское излучение, из которого сама будет отбираться та длина волны, при которой одновременно удовлетворяются все три уравнения Лауэ.

В терминах обратной решетки все три уравнения Лауэ записываются в виде одного уравнения. Легко показать, что формула

$$\mathbf{r}_{\text{HKL}}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^* = (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)/\lambda$$

эквивалентна трем уравнениям Лауэ.

Действительно, если умножить скалярно левую и правую часть уравнения на \mathbf{a} , тогда $H(\mathbf{a}^*\mathbf{a}) = (\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)\mathbf{a}/\lambda$, откуда получим первое уравнение Лауэ

$$(\mathbf{S} - \mathbf{S}_0)\mathbf{a} = H\lambda.$$

Соответствующим образом можно получить и два остальных уравнения.

Экспериментальное наблюдение интерференции рентгеновских лучей, прошедших через кристаллическое тело, явилось подтверждением двух очень важных гипотез: 1) атомы в кристаллах правильно расположены и образуют пространственную решетку; 2) рентгеновские лучи являются электромагнитными волнами, причем их длина – величина того же порядка, что и межатомные расстояния в кристаллах.

6.2.3. Связь между индексами Лауэ и Миллера

Отражение рентгеновских лучей от плоскости с индексами (hkl) и межплоскостным расстоянием d подчиняется уравнению Вульфа-Брегга $2d\sin\theta = n\lambda$. Это уравнение эквивалентно системе уравнений Лауэ, которые

также определяют направление отраженного луча. В соответствии с уравнениями Лауэ каждое отражение характеризуется индексами HKL . Необходимо различать индексы Лауэ HKL , характеризующие отражение, и индексы Миллера (hkl), определяющие систему кристаллографических плоскостей в решетке. Индексы Миллера не имеют общего делителя. Индексы Лауэ, определяющие число длин волн в разности хода между рентгеновскими лучами, рассеянными в узле O , расположенном в начале координат, и в узлах A , B , C , могут иметь общий делитель (рис. 26).

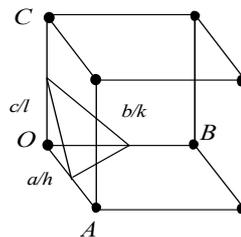


Рис. 26. Связь между индексами Лауэ и Миллера

В соответствии с уравнением Вульфа-Брегга, при отражении n -го порядка от кристаллографических плоскостей с индексами Миллера (hkl) разность хода лучей, рассеянными соседними плоскостями, равна n длин волн. Так как между точками O и A имеется h плоскостей, то разность хода лучей, рассеянных в O , и лучей, рассеянных в A , будет nh длин волн. Следовательно, имеются следующие соотношения между индексами Лауэ HKL и индексами Миллера (hkl):

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

Другими словами, индексы Лауэ с общим множителем n означают, что наблюдается отражение n -го порядка от плоскостей решетки с индексами Миллера (hkl). Так, отражения с индексами Лауэ 231, 462, 693 являются отражениями n -го порядка от плоскостей с индексами (231). Индексы плоскостей принято записывать в круглых скобках, а индексы отражения – без скобок.

6.2.4. Условие дифракции рентгеновских лучей в терминах обратной решетки

Эвальд предложил простое построение для графического изображения уравнений Лауэ. Оно позволяет решить следующую задачу: на кристалл,

ориентированный произвольным, но определенным образом, падает пучок лучей с известной длиной волны; необходимо определить, получаются ли при этом дифрагированные лучи и каково будет их направление.

Уравнение Вульфа–Брегга в векторной форме можно записать в виде:

$\mathbf{S} / \lambda - \mathbf{S}_0 / \lambda = \mathbf{r}^*$. Геометрически это означает, что векторы \mathbf{S} / λ , \mathbf{S}_0 / λ и \mathbf{r}^* образуют треугольник (рис. 27). Рассмотрим одну из плоскостей обратной решетки. Примем узел O за начало координат и проведем вектор \mathbf{S}_0 / λ в направлении падающего рентгеновского луча, заканчивающийся в точке O . Для выполнения условия интерференции необходимо, чтобы из начала координат основной решетки P был проведен вектор \mathbf{S} / λ , заканчивающийся в каком-либо узле обратной решетки. Проще всего можно найти такой вектор, проведя из точки P сферу радиусом $1/\lambda$, называемой *сферой распространения (отражения) или сферой Эвальда*. Ее сечение с рассматриваемой плоскостью даст окружность (рис. 27).

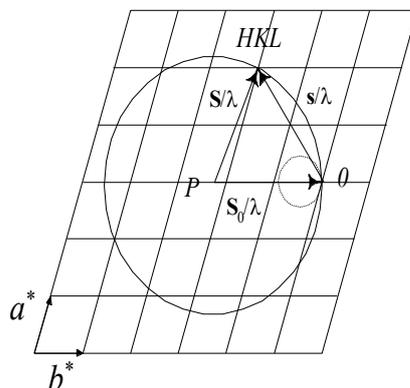


Рис. 27. Условие дифракции рентгеновских лучей

Условие интерференции можно сформулировать следующим образом. Для того, чтобы рентгеновские лучи отражались от какой-либо атомной плоскости (HKL), сфера распространения, кроме начала координат, должна проходить также через узел обратной решетки, соединенной с началом координат вектором

$$\mathbf{r}_{HKL}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*.$$

В общем случае, сфера распространения может не пересечь ни одного узла обратной решетки. В этом случае никакого отображения не будет.

Очевидно, что характер интерференции может резко меняться при изменении угла, под которым луч попадает на кристалл, что соответствует повороту обратной решетки по отношению к сфере распространения, а также при изменении длины волны падающих рентгеновских лучей, что соответствует изменению диаметра сферы. И в первом, и во втором случае это означает, что узлы обратной решетки, которые раньше не попадали на сферу, теперь могут на нее попасть, и в результате возникнет дифракция рентгеновских лучей.

Однако существуют условия, при которых никакое изменение угла падающих лучей не приведет к возникновению дифракции. Из уравнения Вульфа-Брегга следует, что $\sin \theta = \lambda / 2d \leq 1$, и при $\lambda / 2d > 1$ дифракционный максимум возникнуть не может. Это становится возможным в том случае, если длина волны станет такой, что диаметр сферы распространения $2 / \lambda$ будет меньше самого малого периода обратной решетки (рис. 27), т.е. $2 / \lambda < |\mathbf{a}^*|$ или $\lambda > 2 / |\mathbf{a}^*|$, где $|\mathbf{a}^*|$ – наименьший период обратной решетки.

Поскольку $d_{\text{HKL}} = 1 / |\mathbf{a}^*|$, то можно записать: $\lambda > 2d_{\text{HKL}}$, т.е. если на кристалл падает волна с длиной большей, чем удвоенное межплоскостное расстояние, то дифракция от плоскости (HKL) не возникнет ни при каком угле падения рентгеновских лучей.

Другой предел наблюдаемости дифракции будет в том случае, когда сфера распространения содержит очень много узлов, т.е. когда диаметр сферы очень большой. При этом возможен случай, когда при любом угле падения и при любой длине волны (меньшей некоторой критической) сфера распространения будет пересекать множество узлов. В этом случае отраженные лучи будут распространяться равномерно во все стороны, т.е. дифракция практически исчезнет. Этот случай возможен для очень жестких лучей.

6.2.5. Вывод уравнения Вульфа-Брегга в терминах обратной решетки

Проведем через вершину равнобедренного треугольника, построенного на векторах \mathbf{S} / λ , \mathbf{S}_0 / λ и $\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*$ плоскость AA, перпендикулярную к $\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*$ (рис. 28).

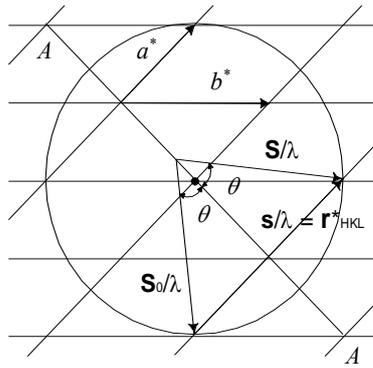


Рис. 28. Вывод уравнения Вульфа-Брегга

Так как вектор обратной решетки перпендикулярен соответствующему семейству плоскостей в прямой решетке, то плоскость AA есть плоскость из семейства плоскостей (hkl) . Поскольку треугольник равнобедренный, то векторы \mathbf{S} / λ и \mathbf{S}_0 / λ образуют с этой плоскостью равные углы θ . Но вектор \mathbf{S}_0 / λ имеет направление падающего, а вектор \mathbf{S} / λ направление дифрагированного луча, отсюда следует, что дифрагированный луч можно рассматривать как луч, отраженный от семейства плоскостей кристалла (hkl) . Из треугольника видно, что $|\mathbf{r}^*_{\text{HKL}}| / 2 = \sin \theta / \lambda$ или $|\mathbf{r}^*_{\text{HKL}}| = 2 \sin \theta / \lambda$, но так как $|\mathbf{r}^*_{\text{HKL}}| = n / d_{\text{hkl}}$, то имеем:

$$n / d_{\text{hkl}} = 2 \sin \theta / \lambda \text{ или } 2 d_{\text{hkl}} \cdot \sin \theta = n \lambda,$$

где n – целое число, являющееся порядком отражения.

7. МЕТОДЫ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

В рентгеноструктурном анализе в основном используются четыре метода.

Метод Лауэ. В этом методе пучок излучения с непрерывным спектром падает на неподвижный монокристалл. Дифракционная картина регистрируется на неподвижную фотопленку.

Метод вращения монокристалла. Пучок монохроматического излучения падает на кристалл, вращающийся (или колеблющийся) вокруг некоторого кристаллографического направления. Дифракционная картина регистрируется на неподвижную фотопленку. В ряде случаев фотопленка движется синхронно с вращением кристалла: такая разновидность метода вращения носит название метода развертки слоевой линии.

Метод порошков или поликристаллов. Иногда этот метод называют по имени открывших его ученых – методом Дебая-Шеррера. В этом методе используется монохроматический пучок лучей. Образец состоит из кристаллического порошка или представляет собой поликристаллический агрегат.

Метод Косселя. Съемка неподвижного монокристалла в широко расходящемся пучке монохроматического (характеристического) излучения. Каждый из методов имеет свои области применения.

7.1. Метод Лауэ

В методе Лауэ дифракционная картина получается от неподвижного монокристалла при облучении его непрерывным спектром рентгеновского излучения. Образцом может служить как изолированный монокристалл, так и достаточно крупное зерно в поликристаллическом образце. Размер зерна должен быть больше размера первичного пучка рентгеновских лучей, иначе отражение от соседних зерен будет мешать расшифровке рентгенограммы.

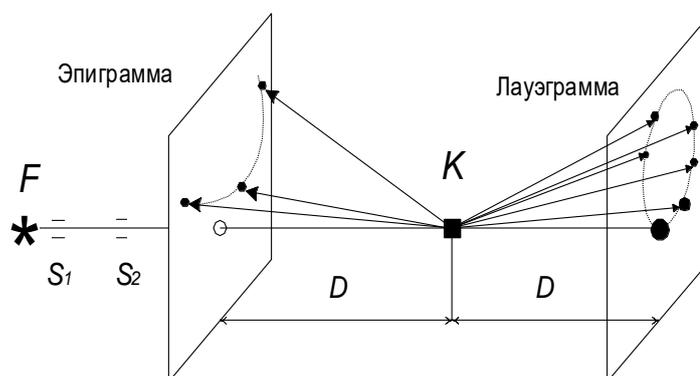


Рис. 29. Схема съемки по методу Лауэ

Рассмотрим схему съемки по методу Лауэ (рис. 29). Пучок первичных рентгеновских лучей вырезается диафрагмой с двумя отверстиями диаметром 0,5-1,0 мм. Диаметр отверстий и расстояние между ними определяет степень параллельности пучка. Кристалл устанавливается на специальной гониометрической головке, позволяющей менять ориентацию кристалла по отношению к первичному пучку и устанавливать определенное кристаллографическое направление кристалла вдоль него. Дифракционная картина регистрируется на плоскую фотопленку, помещенную в кассету, плоскость которой перпендикулярна первичному пучку.

Различают два типа рентгенограмм, получаемых при съемке по методу Лауэ – *лауэграммы* и *эпиграммы*. **Лауэграммы** получают по методу передней (прямой) съемки (образец располагается перед пленкой на расстоянии D от нее). Этот метод применяют при съемке небольших кристаллов (размер кристалла меньше сечения первичного пучка) или в случае прозрачных для рентгеновских лучей образцов.

Для крупных и непрозрачных образцов применяют метод задней (обратной) съемки. В этом случае первичный пучок рентгеновских лучей проходит через отверстие в фотопленке и попадает на кристалл. Полученные при таком методе съемки рентгенограммы называются **эпиграммами**.

Условия возникновения дифракционной картины в терминах обратной решетки.

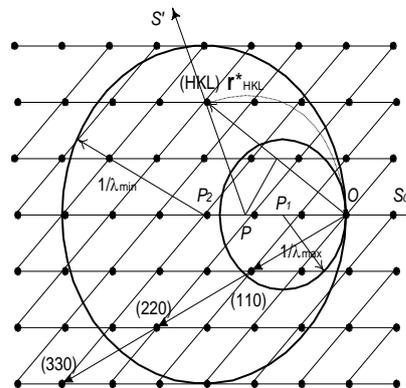


Рис. 30. Условие возникновения максимума в терминах обратной решетки

Построим для непрерывного спектра две сферы распространения (рис. 30), соответствующие длинам волн $\lambda_{\min} = \lambda_0$ и λ_{\max} , где λ_{\min} и λ_{\max} – наименьшая и наибольшая длина волн сплошного спектра, при которых спектральная интенсивность еще достаточна для регистрации дифракционного максимума. Соответственно, радиусы этих сфер будут равны $1 / \lambda_{\min} \approx \lambda / \lambda_0$ и $1 / \lambda_{\max}$. Таким образом, в пространстве обратной решетки можно провести бесконечное число сфер, ограниченных этими радиусами. Все эти сферы касаются начального узла O , а их центры лежат в направлении первичного пучка. Любой из узлов, находящихся между крайними сферами пересекается одной из промежуточных сфер, что отвечает условию возникновения дифракционного максимума. Таким образом, число этих узлов, лежащих между сферами распространения, и определяет число дифракционных максимумов, которые можно зафиксировать на рентгенограмме. Для определения направления и длины волны излучения, отраженного от плоскости (HKL) , необходимо найти центр P сферы распространения, которая проходит через соответствующий узел обратной решетки HKL . Им является точка пересечения перпендикуляра, опущенного из середины вектора \mathbf{r}^*_{HKL} на направление первичного пучка. Отраженный луч идет в направлении от точки P к узлу (HKL) , а длина отрезка, соединяющая эти

точки, равна $1/\lambda_{\text{HKL}}$. В методе Лауэ все лучи, отраженные от одной и той же кристаллической плоскости, но имеющие разный порядок отражения, будут совпадать по направлению. Это объясняется тем, что соответствующие узлы располагаются на одном и том же векторе обратной решетки, и будут пересекаться сферами, имеющими вдвое, втрое и т.д. большие диаметры. В одном и том же направлении будут распространяться и дифракционные лучи с длинами волн λ , $\lambda/2$, $\lambda/3$ и т.д. Таким образом, каждое пятно на лауэграмме будет соответствовать ряду порядков отражений для одного и того же семейства плоскостей (hkl), что существенно ограничивает область применения метода.

На лауэграммах и эпиграммах дифракционные пятна располагаются по **зональным кривым** (эллипсам, параболам, гиперболам, прямым), которые являются сечением дифракционных конусов плоскостью. Вспомним, что *кристаллографической зоной* называется совокупность плоскостей, параллельных одному направлению – оси зоны $[uvw]$. Поэтому можно записать, что $(\mathbf{RH}) = 0$, где \mathbf{R} – направление, совпадающее с осью зоны; \mathbf{H} – вектор обратной решетки, являющийся нормалью к данной плоскости зоны. Условие зональности можно переписать и в виде

$$(1/\lambda)(\mathbf{R}, \mathbf{s}' - \mathbf{s}_0) = 0,$$

откуда следует, что $(\mathbf{R}\mathbf{s}') = (\mathbf{R}\mathbf{s}_0)$ или $|\mathbf{R}|\cos(\varphi) = |\mathbf{R}|\cos(\varphi_0)$, поскольку \mathbf{s} и \mathbf{s}_0 – единичные векторы. Следовательно, $\varphi = \varphi_0$, где φ_0 – угол между первичным пучком и осью зоны, а φ – угол между дифрагированным пучком и осью зоны. Так как кристалл при съемке по методу Лауэ неподвижен, то $\varphi_0 = \text{const}$, и, следовательно, лучи, отраженные от плоскостей зоны, располагаются на поверхности конуса с углом при вершине $2\varphi_0$. Пересечение этого конуса с фотопленкой и приводит к появлению зональных кривых, по которым будут располагаться пятна (рис. 31).

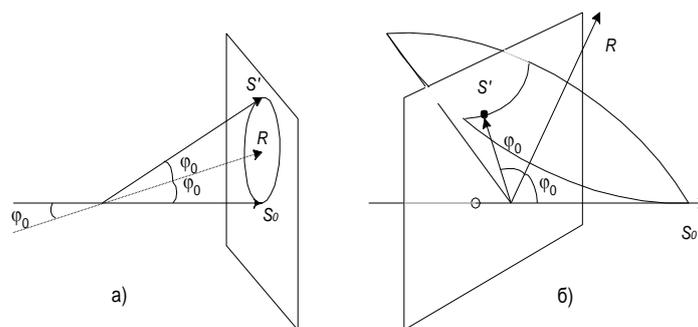


Рис. 31. Образование зональных кривых: а — на лауэграммах; б — эпиграммах

При $\varphi < 45^\circ$ (возможен только для лауэграмм) зональные кривые являются эллипсами, в центре которых располагается точка пересечения оси зоны с плоскостью фотопленки. При $\varphi = 45^\circ$ зональная кривая является параболой, а при $\varphi > 45^\circ$ — гиперболой. При $\varphi = 90^\circ$ конус вырождается в плоскость, а зональная кривая представляет собой прямую, проходящую через след первичного пучка. На эпиграмме регистрируются зональные кривые в виде гипербол или прямых.

В виду ограниченных размеров плоской пленки не все возможные дифракционные максимумы будут на ней зарегистрированы. На пленку попадут лишь те лучи, которые лежат внутри четырехгранной пирамиды, основанием которой служит фотопленка, а вершиной — кристалл. Не будут также зарегистрированы максимумы, лежащие вблизи первичного пучка (внутри конуса с углом $\varphi \sim 7^\circ$).

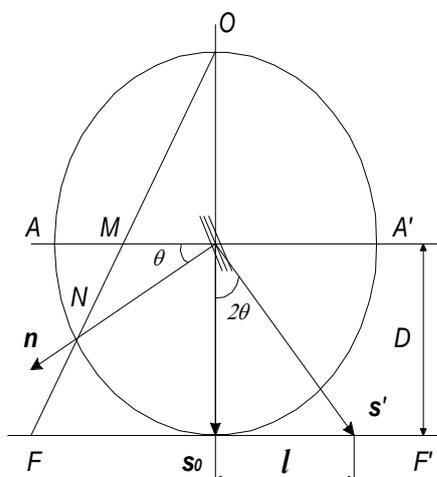


Рис. 32. Связь лауэграммы со стереографической проекцией

Все узлы обратной решетки, отражения от которых можно

зарегистрировать, называются *полем индексов*. Поле индексов для эпиграммы значительно больше, чем для лауэграммы.

Применение метода Лауэ

Определение качества кристаллов. Форма пятен лауэграммы позволяет судить о степени совершенства кристалла. Хороший монокристалл дает четкие пятна; если же он состоит из нескольких кристаллитов, то каждое пятно расщепляется на несколько близко расположенных пятен. На лауэграммах деформированных кристаллов дифракционные пятна имеют вытянутую форму. Это явление носит название *рентгеновского астеризма*.

Определение ориентации неограниченных монокристаллов.

Монокристаллы металлов обычно не имеют правильной внешней огранки, позволяющей судить об ориентировке кристаллографических осей. Их определение проводится путем построения гномостереографических проекций по лауэграммам и эпиграммам.

Для определения ориентации кубических кристаллов обычно получают одну лауэграмму. Кристалл устанавливают на держателе гониометрической головки произвольно, а большую дугу располагают параллельно первичному пучку. Полученные дифракционные максимумы нумеруют, в первую очередь выбирая пятна, расположенные по наиболее выраженным зональным кривым, которым соответствует кристаллографические зоны с небольшими индексами. Пятна с малой интенсивностью обычно не принимают во внимание. Промеряется расстояние l от каждого пронумерованного пятна до центра рентгенограммы (центра первичного пятна) и определяют углы θ по формуле

$$\operatorname{tg}2\theta = l/D,$$

где D - расстояние до фотопленки.

После этого лауэграмма копируется на кальку. При построении гномостереографической проекции по лауэграмме пользуются схемой, показывающей связь между дифракционным пятном S на рентгенограмме и гномостереографической проекцией плоскости (hkl) (точка M), от которой

получилось данное отражение. Окружность – сечение сферы проекции, ее диаметр AA' – след плоскости проекции, O – полюс проекции, D – расстояние до фотопленки FF' , l – расстояние от первичного пучка до пятна на лауэграмме. Нормаль \mathbf{n} к отражающей плоскости образует с первичным пучком угол $90^\circ - \theta$, пересекает сферу проекций в точке N , которая проецируется на плоскость AA' в точку M , расположенную на угловом расстоянии θ от круга проекций (точки A). Угловое расстояние MA равно дуге NA , которая равна θ . Так как падающий луч s_0 , отраженный s , и нормаль к отражающей плоскости \mathbf{n} лежат в одной плоскости – плоскости чертежа, то на гномостереографической проекции выходы указанных направлений должны лежать на одной прямой. Так как первичный луч перпендикулярен плоскости проекций, то его проекция совпадет с центром проекций, а выходы отраженного луча и нормали будут располагаться по разные стороны от центра проекций. Зная это, помещаем дифракционное пятно на экватор сетки Вульфа, причем центр рентгенограммы должен совпасть с центром сетки. От края, противоположного дифракционному пятну, отсчитывается вычисленный ранее угол и наносится точка, которая и будет отвечать гномостереографической проекции кристаллографической плоскости. Затем кальку поворачивают вокруг центра проекции до совмещения следующего пятна с экватором сетки. Если построения выполнены правильно, то все точки, принадлежащие одной зональной кривой, лягут на один меридиан сетки Вульфа. Затем строятся проекции осей зоны, которые отстоят от соответствующего меридиана на 90° в направлении к центру проекций. Осуществляется графический поворот проекции кристалла, при котором проекция оси зоны выводится в центр проекции, а точки, лежащие на меридиане, перемещаются на большой круг проекции. Остальные точки (не лежащие на меридиане) также перемещаются по параллелям на тот же угол в том же направлении. Повернутую проекцию совмещают с одной из стандартных гномостереографических проекций для направлений $[100]$, $[110]$, $[111]$ и т.д. На найденной стандартной проекции определяют выходы главных

кристаллографических направлений $[100]$, $[010]$ и $[001]$ и углы между ними и внешними координатными осями (X – ось гониометрической головки, Y – ось, перпендикулярная оси X и направлению первичного пучка, которое принимается за ось Z). Таким образом определяется ориентировка внутренних кристаллографических осей по отношению к внешним.

При определении ориентировки монокристаллов с неизвестной решеткой используется более сложный метод. Получают три рентгенограммы: в нулевом положении (гониометрическая головка направлена по первичному пучку) и при повороте на $+60$ и -60 градусов. Это связано с тем, что по одной рентгенограмме невозможно построить полную стереографическую проекцию, поскольку на рентгенограмме регистрируются только отражения от плоскостей, ориентированных по отношению к первичному пучку под углом < 30 градусов. Используя данные трех лауэграмм, можно построить сводную стереографическую проекцию, используемую для определения типа кристаллической решетки и ориентировки монокристалла.

Определение симметрии кристаллов. При определении симметрии кристаллы ориентируются на гониометрической головке так, чтобы первичный луч шел параллельно плоскости или оси симметрии. Поскольку симметричному расположению атомных плоскостей должно отвечать симметричное расположение отраженных лучей, то пятна на лауэграммах расположатся в соответствии с этими элементами симметрии. Однако по лауэграмме нельзя установить наличие или отсутствие в кристалле центра инверсии, то есть кристаллы, отличающиеся наличием или отсутствием центра инверсии, дают рентгенограммы, относящиеся к одному и тому же лауэвскому классу. Всего имеется 11 лауэвских классов, в каждый из которых входят по несколько кристаллографических классов.

7.2. Метод монокристалла

В методе вращения дифракционная картина получается при облучении характеристическим излучением монокристалла, вращающегося вокруг

определенного кристаллографического направления. Скорость вращения обычно составляет 0,2-2 об/мин. Первичный пучок вырезается диафрагмой и попадает на кристалл, установленный в гониометрической головке так, что одно из важных направлений, типа $[100]$, $[110]$ или $[111]$, было бы ориентировано вдоль оси вращения головки. Дифракционная картина регистрируется на фотопленке, расположенной по цилиндрической поверхности камеры определенного диаметра (86,6 или 57,3 мм) (рис. 33).

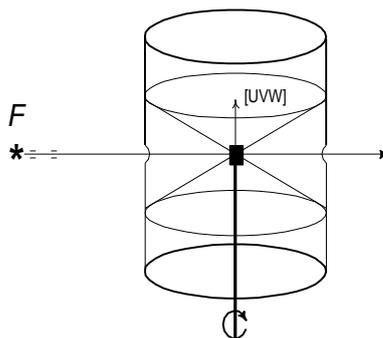


Рис. 33. Схема съемки по методу вращающегося монокристалла

Дифракционные максимумы на рентгенограммах вращения располагаются вдоль параллельных прямых, называемых *слоевыми линиями*. Они симметричны относительно вертикальной линии, проходящей через первичное пятно. Часто наблюдаются непрерывные полосы, проходящие через дифракционный максимум. Появление этих полос объясняется наличием наряду с характеристической составляющей так же сплошного спектра.

Линия, проходящая через след первичного пучка, называется нулевой, следующая вверх +1, вниз -1 и т.д. Слоевые линии перпендикулярны оси вращения и симметричны относительно нулевой слоевой линии. Происхождение слоевых линий становится понятным при использовании представлений об обратной решетке и сфере распространения. Ось вращения монокристалла $[uvw]$ перпендикулярна параллельным между собой плоскостям обратной решетки с теми же индексами. При вращении кристалла вокруг оси $[uvw]$ также должна вращаться и обратная решетка. В тот момент, когда какой-либо узел вращающейся обратной решетки выходит на сферу распространения, происходит отражение рентгеновских лучей от плоскости кристалла, индексы которой совпадают с индексами этого узла. Очевидно, что местом выхода узлов обратной

решетки на поверхность сферы является совокупность окружностей, по которым сфера пересекается плоскостями обратной решетки, перпендикулярными оси $[uvw]$ (рис. 34). Отраженные лучи идут по образующим конусов с общей осью $[uvw]$, вершины которых лежат в точке O' центре сферы распространения. Цилиндрическая пленка пересекается по окружностям, являющимся основаниями конусов, при разворачивании рентгенограммы превращаются в параллельные прямые, называемые слоевыми линиями.

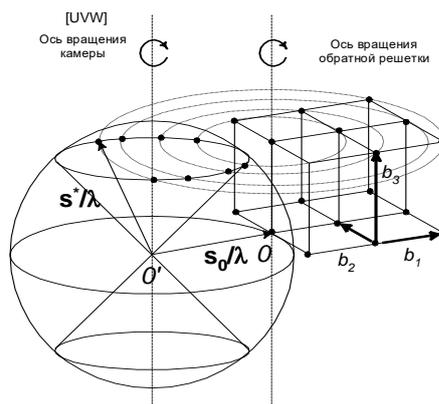


Рис. 34. Происхождение слоевых линий на рентгенограмме вращения

Все узлы обратной решетки, пересекаемые сферой распространения при ее вращении, составляют эффективную область, т.е. определяют область индексов дифракционных максимумов, возникающих от данного кристалла. Эффективная область в случае первичного пучка, перпендикулярного к оси вращения, заключена в тороиде, размер которого возрастает с уменьшением длины волны первичных лучей. При наклонном падении первичного пучка по отношению к оси вращения эффективная область уменьшается, так как появляется участок, не пересекаемый сферой распространения. При наклонной съемке максимумов будет тем меньше, чем меньше угол между первичным пучком и осью вращения.

7.2.1 Определение периода идентичности, типа решетки и числа атомов в элементарной ячейке

Период идентичности – это минимальное расстояние вдоль определенного кристаллографического направления, при смещении на которое бесконечная решетка совмещается сама с собой. Для определения периода

идентичности решетки в направлении оси вращения промеряют расстояния между слоевыми линиями одного порядка (+1 и -1, +2 и -2 и т.д.). Из полученных результатов определяют среднее значение l_n — расстояние от n -ой слоевой линии до нулевой слоевой линии.

Рассмотрим вывод формулы, позволяющей определить период идентичности в направлении $[uvw]$. Угол между дифракционным лучом и нулевой плоскостью обратной решетки будет μ_n . Расстояние $OK = R$ — радиус камеры. Из рис. 35 видно, что $\sin(\mu_n) = nd^* / (1/\lambda)$, где d^* — расстояние между двумя соседними узловыми плоскостями обратной решетки, перпендикулярными оси вращения; $1/\lambda$ — радиус сфер распространения. Из теории обратной решетки следует, что

$$d^* = 1/I_{uvw},$$

где I_{uvw} — период идентичности в направлении оси вращения.

Тогда $I_{uvw} = n\lambda / \sin(\mu_n)$.

Кроме того, из рис. 35 видно, что $\text{tg}(\mu_n) = l_n/R$. Выразив \sin через tg , получим

$$I_{uvw} = n\lambda \sqrt{(R / l_n)^2 + 1}$$

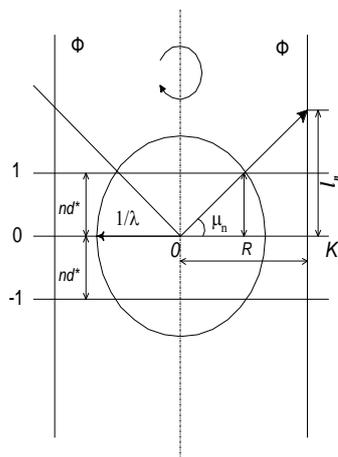


Рис. 35. Определение периода идентичности по рентгенограмме вращения

Определение периода идентичности этим методом не обладает большой точностью, удовлетворительной считается точность 0,2-0,5%.

При исследовании атомной структуры вещества часто необходимо определить, является ли решетка примитивной или сложной (объемно-, базо-

или гранецентрированной). Особенно просто это делается для кубической решетки. Для этого получают три рентгенограммы с вращением кристалла вдоль направлений [100], [110] и [111] и сравнивают рассчитанные по рентгенограммам периоды идентичности для этих направлений. Для примитивной решетки отношение периодов идентичности будет

$$I_{[100]}:I_{[110]}:I_{[111]} = 1:\sqrt{2}:\sqrt{3}; \text{ для ОЦК } 1:\sqrt{2}:\sqrt{2}/3; \text{ для ГЦК } 1:\sqrt{2}/2:\sqrt{3}.$$

При определении типа решетки других кристаллографических систем этим методом нужно снимать большое число рентгенограмм. Например, для ромбической – семь, и в этих случаях он не используется.

Число атомов в элементарной ячейке нетрудно определить, если известен объем элементарной ячейки $v_{\text{яч}}$, плотность кристалла ρ и химическая формула вещества. Действительно, $\rho = m / v = M / v_{\text{яч}} = 1,66 \cdot 10^{-24} An / v_{\text{яч}}$, где m – масса; v – объем вещества M – масса атомов входящих в элементарную ячейку; A – атомная масса; $1,66 \cdot 10^{-24}$ – атомная единица массы; n – число атомов в элементарной ячейке. После преобразования получим

$$n = \rho v_{\text{яч}} / (1,66 \cdot 10^{-24} A).$$

В случае химического соединения определяется число весовых частиц (молекул), приходящихся на ячейку. Тогда в формулу вместо относительной атомной массы A подставляется относительная молекулярная масса соединения.

7.3. Метод порошков (поликристалла)

7.3.1. Условия возникновения дифракционных максимумов

Метод порошков (поликристалла) является основным методом исследования технических материалов. При исследовании применяются образцы из поликристаллических веществ или порошка, состоящего из большого числа мелких ($< 10^{-2}$ мм) кристаллитов. Вследствие произвольной ориентации кристаллитов и их большого числа обратная решетка поликристалла представляет собой ряд концентрических сфер с радиусами,

характеризующими все возможные значения векторов обратной решетки. Рассмотрим условия отражения характеристических рентгеновских лучей с длиной волны λ от плоскости (HKL) двух различных кристаллитов одного образца, повернутых относительно друг друга на угол φ . Обратные решетки имеют общий нулевой узел. Концы векторов обратной решетки $\mathbf{r}_{\text{HKL}}^* = H\mathbf{a}^* + K\mathbf{b}^* + L\mathbf{c}^*$ выходят на сферическую поверхность радиуса, равного $|\mathbf{r}_{\text{HKL}}^*|$. Иногда говорят, что в случае поликристаллического образца узел обратной решетки, характеризующийся вектором \mathbf{r}^* , “размывается” в сферическую поверхность радиуса $|\mathbf{r}^*|$. Эта сферическая поверхность пересекает сферы распространения по окружности, лежащей в плоскости, перпендикулярной первичному пучку (прямая MN). К разным точкам этой окружности пойдут лучи, отраженные от одной и той же плоскости разных кристаллитов. Совокупность отраженных лучей образует конус, ось которого совпадает с направлением первичного пучка. Угол при вершине конуса равен 2ψ , где ψ – угол между отраженным и первичным лучом, поскольку $\psi = 2\theta$, θ – угол между первичным лучом и отражающей плоскостью HKL, имеем 4θ . В случае $\theta > 90^\circ$ получится “вывернутый” конус.

Число интерференционных конусов ограничено, так как сфера распространения пересечет только те сферы обратной решетки, радиусы которых $|\mathbf{r}^*| < 2/\lambda$, что отвечает условию $d > \lambda/2$. Сферу с радиусом $2/\lambda$ называют *сферой ограничения*. Очевидно, что на рентгенограмме поликристалла могут получиться только те интерференционные линии, которые соответствуют узлам обратной решетки, лежащим внутри сферы ограничения. Уменьшая длины волны, можно увеличить радиус сфер ограничения.

7.3.2. Способы регистрации дифракционной картины

Для регистрации дифракционной картины используется несколько способов расположения пленки по отношению к образцу и первичному пучку рентгеновских лучей. Регистрация осуществляется на плоскую, цилиндрическую или конусную фотопленку или при помощи счетчиков. В

последнем случае используют рентгеновские дифрактометры.

Плоская пленка. Используется два способа расположения плоской фотопленки: передняя (прямая) и задняя (обратная) съемка. При передней съемке образец по отношению к направлению первичного пучка располагается перед фотопленкой. На фотопленку регистрируется ряд концентрических окружностей, которые соответствуют пересечению с плоскостью пленки интерференционных конусов с углом при вершине $2\theta < 60^\circ$. Измерив диаметр колец, можно определить угол θ для соответствующих интерференционных конусов из соотношения:

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

где r – радиус кольца; D – расстояние от образца до фотопленки. Недостатком этого метода является регистрация небольшого числа дифракционных колец. Метод очень часто используется для исследования текстур.

При задней съемке образец располагается за пленкой, в которой делается небольшое отверстие для прохода рентгеновских лучей. Регистрируются максимумы, для которых $\theta > 60^\circ$; угол определяется из соотношения:

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

Обратную съемку применяют для точного определения периодов решетки и измерения внутренних напряжений.

7.3.3. Индексирование порошковых рентгенограмм

Под индексированием понимают определение индексов интерференции (HKL) каждой линии на рентгенограмме. Индексы интерференции (HKL) равны произведению индексов семейства плоскостей (hkl) на порядок отражения n .

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

$HKL=(200)$	$hkl = 100$	$n = 2$
$HKL=(400)$	$hkl = 100$	$n = 4$
$HKL=(420)$	$hkl = 210$	$n = 2$

Поскольку индексы плоскостей hkl не могут иметь общего делителя, то зная индексы HKL для данной линии, можно определить за счет какого порядка

отражения получилась данная линия.

Индексы интерференции первых десяти линий рентгенограммы

№	Простая		ОЦК		ГЦК		тип алмаза	
	$H^2+K^2+L^2$	HKL	$H^2+K^2+L^2$	HKL	$H^2+K^2+L^2$	HKL	$H^2+K^2+L^2$	HKL
1	1	100	2	110	3	111	3	111
2	2	110	4	200	4	200	8	220
3	3	111	6	211	8	220	11	311
4	4	200	8	220	11	311	16	400
5	5	210	10	310	12	222	19	331
6	6	211	12	222	16	400	24	422
7	8	220	14	321	19	311	27	333, 511
8	9	300, 221	16	400	20	420	32	440
9	10	310	18	410, 330	24	422	35	531
10	11	311	20	420	27	333, 511	40	620

Исходной формулой для определения HKL является формула Вульфа-Брегга:

$$2d_{HKL}\sin\theta = \lambda_n.$$

Подставляя в эту формулу значения d_{HKL} для разных сингоний, получают так называемые квадратичные формулы. Например, для кубической решетки:

$$1/d_{HKL}^2 = (H^2 + K^2 + L^2) / a^2; \quad \sin^2\theta = (\lambda/4a^2)(H^2 + K^2 + L^2).$$

Таким образом, каждому значению $\sin\theta$ (удовлетворяющему уравнению Вульфа-Брегга), а, следовательно, и d_{HKL} соответствуют определенные значения индексов интерференции HKL . Обратное утверждение верно только для некоторых простых решеток, поскольку в случае сложных решеток некоторые отражения гасятся и соответствующие линии на рентгенограмме отсутствуют. Законы погасания зависят от симметрии решетки и расположения атомов в элементарной ячейке и определяются из условия равенства нулю структурного фактора интенсивности. Для ОЦК, если $h+k+l$ четная, то $S \neq 0$. Для ГЦК, если все индексы одной четности, то $S \neq 0$.

В случае если β -излучение не отфильтровано, необходимо выяснить какие линии возникли за его счет. Для этого используют то обстоятельство, при котором отношение синусов углов пары линий, полученных в результате

отражения лучей α и β от одной и той же плоскости, равно отношению соответствующих длин волн λ_α и λ_β : $\sin(\theta_\alpha) / \sin(\theta_\beta) = \lambda_\alpha / \lambda_\beta \approx 1,09$. β -линии должны быть слабее по интенсивности, чем α -линии, образовавшиеся от тех же плоскостей, кроме того, они должны расположиться под меньшими углами θ (поскольку $\lambda_\beta < \lambda_\alpha$).

Практически в ряду $\sin\theta$ находят значения, соответствующие наиболее интенсивным линиям. По формуле $\sin\theta_\beta \approx \sin\theta_\alpha / 1,09$ находят значения $\sin\theta_\beta$. Если найдется линия, для которой $\sin\theta$ окажется равным вычисленному значению, и если интенсивность ее значительно меньше (в 4-5 раз), то эти линии получены благодаря отражению K_α и K_β лучей от одной и той же плоскости. Если такая линия не выявлена, то значит она не была зафиксирована на рентгенограмме вследствие малой интенсивности.

Индексирование рентгенограмм кубической сингонии. Подставив в формулу Вульфа-Брегга значение межплоскостного расстояния d_{HKL} , можно получить соответствующую квадратичную формулу для кубической сингонии.

$$1/d_{\text{HKL}}^2 = (H^2 + K^2 + L^2) / a^2; \quad \sin^2(\theta) = (\lambda/4a^2)(H^2 + K^2 + L^2).$$

Из квадратичной формы следует, что отношения квадратов синусов углов отражения для разных линий рентгенограммы должны быть равны соответствующему отношению сумм квадратов индексов и, следовательно, отношению целых чисел.

$$(\sin^2(\theta_i)) / (\sin^2(\theta_1)) = ((H_i^2 + K_i^2 + L_i^2)) / ((H_1^2 + K_1^2 + L_1^2)) = Q.$$

Таким образом, отношения для всех линий рентгенограммы в порядке возрастания углов θ (где θ_i – угол данной линии, θ_1 – угол первой линии) должны представлять собой строго определенный ряд чисел, различный для решеток разного типа.

Задача определения типа решетки сводится к тому, чтобы найти ряд отношений $\sin^2(\theta_i) / \sin^2(\theta_1) = Q_i$ для всех линий и сопоставить его с данными из таблицы.

Значения индексов $(H_i K_i L_i)$ данной линии определяют как

$$H_i^2 + K_i^2 + L_i^2 = Q_i(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2),$$

где $(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2)$ для различных решеток определяется из соответствующих законов погасания и имеет следующие значения:

Примитивная	ОЦК	ГЦК	Типа алмаза
1	2	3	3

Существует некоторая неопределенность для примитивной и ОЦК решеток, поскольку начало ряда Q_i у них совпадают. Эту неопределенность можно разрешить одним из двух способов.

Таблица 19

Ряд Q_i для кубических решеток (первые десять линий)

Тип решетки	$\frac{\sin^2(\theta_i)}{\sin^2(\theta_1)} = \frac{(H_i^2 + K_i^2 + L_i^2)}{(H_1^2 + K_1^2 + L_1^2)} = Q_i$									
Примитивная	1	2	3	4	5	6	8	9	10	11
ОЦК	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ГЦК	1	1.33	2.66	3.67	4	5.33	6.33	6.67	8	9
Тип алмаза	1	2.66	3.67	5.33	6.33	8	9	10.67	11.67	13.33

1. У примитивной решетки из первых двух линий на рентгенограмме более интенсивной должна быть вторая, а у ОЦК – первая. Это связано с различием во множителях повторяемости для плоскостей (100), (200) – $P = 6$ и (110) – $P = 12$.

2. Если для седьмой линии $Q_7 = 7$, то решетка будет ОЦК.

Необходимо помнить, что среди чистых металлов примитивная решетка не встречается.

После индицирования рентгенограммы вещества с кубической решеткой период последней легко определить по формуле

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

Для определения периода в кубической решетке достаточно одной линии, но желательно вести расчет по нескольким линиям с большими углами θ .

Индицирование рентгенограмм тетрагональной и гексагональной сингоний. Аналитическое индицирование веществ с решетками средних сингоний невозможно, так как в общем случае отношение $\sin^2(\theta_i) / \sin^2(\theta_1)$ не равно отношению целых чисел (равно отношению целых чисел только для плоскостей вида $HK0$ и $00L$). Поэтому индицирование проводят графически.

Для построения номограмм графического индицирования квадратичные формулы необходимо преобразовать так, чтобы величина $Q_{HKL} = 1 / d_{HKL}^2$ являлась функцией отношения c/a . Так для тетрагональной решетки квадратичная формула

$$1 / d_{HKL}^2 = (H^2 + K^2) / a^2 + L^2 / c$$

и после соответствующих преобразований

$$\begin{array}{ccc} \text{Lg} \frac{1}{d_{HKL}^2} & = & \text{Lg} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{c^2} \right) + \text{Lg} \left[H^2 + K^2 - (H^2 + K^2 - L^2) \frac{1}{(c/a^2) + 1} \right] \\ \parallel & & \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ Q_{HKL} & & \text{const} \qquad \qquad \qquad D_{HKL}. \end{array}$$

или можно записать:

$$\text{lg} Q_{HKL} = \text{const} + D_{HKL}$$

Так как индексы интерференции – целые числа, то при данном отношении c/a функция Q_{HKL} дискретна. Ее значения могут быть вычислены и нанесены на координатную плоскость как точки с абсциссой D_{HKL} и ординатой c/a или $\text{lg} c/a$. Для одних и тех же значений HKL и разных c/a функция непрерывна. Таким образом можно построить кривые для всех плоскостей с индексами HKL и различным отношением c/a . Данные номограммы называют *графиками Бьернстрема*, и они построены для тетрагональной и гексагональной систем в интервале отношения c/a от 0,2 до 5,0.

Для работы с номограммой необходимо найти по рентгенограмме значения d/n (d_{HKL}) и, используя приложенную к номограмме логарифмическую масштабную шкалу, нанести эти значения на специальную линейку (полоску плотной бумаги). Наложить линейку на номограмму горизонтально так, чтобы отметка $\text{lg}(d/n_{\max})$ совпала с кривой с наименьшими индексами, двигать линейку

вдоль избранной кривой (сохраняя горизонтальность) до совмещения всех отметок с кривыми на номограмме. Добившись совпадения, каждой отметке приписываются соответствующие индексы HKL . Если совпадения достигнуть не удалось, необходимо выбрать другую кривую и т.д.

Для гексагональной сингонии меняется лишь вид функции D_{HKL} , а методика индцирования остается без изменения.

Периоды решетки определяются из решения системы из двух квадратичных формул для линий, расположенных на возможно больших углах.

Для тетрагональной сингонии

$$a^2 = (A_1 B_2 - A_2 B_1) / (B_2 / d_1^2 - B_1 / d_2^2);$$

$$c^2 = (A_1 B_2 - A_2 B_1) / (A_1 / d_2^2 - A_2 / d_1^2);$$

где $A = H^2 + K^2$ и $B = L^2$.

Для гексагональной сингонии

$$a^2 = (4 A_1 B_2 - A_2 B_1) / (3 B_2 / d_1^2 - B_1 / d_2^2)$$

$$c^2 = (A_1 B_2 - A_2 B_1) / (A_1 / d_2^2 - A_2 / d_1^2)$$

где $A = H^2 + HK + K^2$ и $B = L^2$.

7.3.4. Прецизионное определение периодов кристаллической решетки

Обычный метод порошков позволяет определять периоды решетки с невысокой точностью (до 0,1%). В то же время существует большой круг задач, для решения которых требуется предельно точное его определение. К ним можно отнести определение характеристик твердых растворов, изучение влияния облучения на материалы, измерение остаточных внутренних напряжений и т.д.

Высокой точности определения периодов решетки (с погрешностью < 0,01%) достигают применением особых методов съемки и обработки результатов измерения рентгенограмм, называемых *прецизионными методами*.

1. Использование значений межплоскостных расстояний, определенных

из углов в прецизионной области;

2. Уменьшением погрешности в результате применения точной экспериментальной техники;

3. Использованием методов графической или аналитической экстраполяции.

Прецизионная область. Понятие прецизионной области вводится следующим образом. Из формулы Вульфа-Брегга $n\lambda = 2d \sin(\theta)$ следует, что погрешность в определении межплоскостного расстояния d зависит от точности данных о брегговском угле θ и длине волны. Длины волн характеристического излучения известны с погрешностью 0,002%. Очевидно, что периоды решетки не могут быть определены с большей точностью. Продифференцируем уравнение Вульфа-Брегга по d и θ (погрешность в определении длины волны не учитываем) и получим:

$$0 = 2 \cdot \Delta d \cdot \sin(\theta) + 2 \cdot d \cdot \cos(\theta) \Delta \theta, \quad \text{откуда}$$

$$\Delta d / d = - \operatorname{ctg}(\theta) \Delta \theta .$$

Видно, что при одной и той же погрешности определения угла $\Delta \theta$ относительная погрешность $\Delta d / d$ стремится к нулю при $\theta \rightarrow 90^\circ$. Рассмотрим графические зависимости $\Delta a / a$ от θ для кубической сингонии при различных значениях $\Delta \theta$. Отсюда следует, что при углах $\theta > 60^\circ$ при $\Delta \theta < 0,05^\circ$ можно получить $\Delta a / a < 0,01\%$. Эту область углов поэтому называют прецизионной. При точных определениях периода решетки именно в ней необходимо получать дифракционные линии за счет подбора длины волны характеристического излучения.

Уменьшение погрешности с помощью точной экспериментальной техники.

1. Съемку проводят в камерах с особо точной геометрией, имеющих большой радиус, используя диафрагмы, дающие минимальное расхождение первичного пучка.

2. Образец делается очень тонким.

3. Образец центрируется в камере с помощью специального установочного микроскопа.

4. Фотопленку заряжают асимметричным методом, позволяющим очень точно определить эффективный диаметр камеры.

5. Во время съемки температуру камеры и образца поддерживают постоянной с погрешностью до 0,1 градуса.

6. Промер рентгенограмм осуществляют с помощью измерительного микроскопа – компаратора.

Методы экстраполяции. Анализ систематических погрешностей показывает, что почти все они стремятся к нулю при $\theta \rightarrow 90^\circ$. Экспериментально измерить межплоскостное расстояние, соответствующее этому углу невозможно, поэтому его находят экстраполяцией, используя значения d , найденные из измерений линий, зарегистрированных на рентгенограмме. Существует несколько методов графической и аналитической экстраполяции.

Графическая экстраполяция. Метод заключается в анализе зависимости от угла θ систематических погрешностей определения межплоскостного расстояния $\Delta d / d$ и подборе такой экстраполяционной функции, чтобы эта зависимость была линейной. При $\theta > 60^\circ$ суммарная погрешность $\Delta d / d$ почти линейно зависит от $\cos^2\theta$, а для кубических решеток $\Delta d / d = \Delta a / a$. Это обстоятельство используют для экстраполяции значения периода решетки a при $\theta = 90^\circ$ ($\cos^2\theta = 0$). При этом на график наносятся значения периодов решетки a , определенные по разным линиям рентгенограммы, в зависимости от соответствующих значений $\cos^2\theta$. Через полученные точки проводят прямую до пересечения с осью ординат. Точка пересечения и определяет экстраполированное значение периода решетки a . Этот метод дает хорошие результаты при наличии 4-5 линий в области $60-80^\circ$, в этом случае относительную погрешность можно снизить до $\Delta a / a = 0,0002\%$. Экстраполяцию с помощью функции $\cos^2\theta$ проводят как при фотометоде, так и при определении периода решетки с помощью дифрактометров.

Аналитическая экстраполяция методом наименьших квадратов.

Графические методы применимы в основном для определения периодов решетки кубических кристаллов. Метод наименьших квадратов (МНК) увеличивает точность расчетов, применим для любых типов решетки и свободен от субъективных ошибок исследователя, связанных с проведением через точки прямой линии. К недостаткам следует отнести трудоемкость метода.

7.4. Метод широко расходящегося луча (метод Косселя)

Метод широко расходящегося пучка рентгеновских лучей – метод Косселя – состоит в съемке неподвижного монокристалла в расходящемся пучке монохроматических лучей.

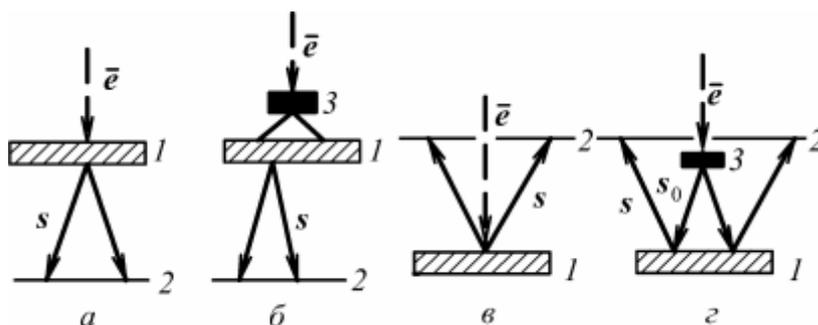


Рис. 36. Схемы съемки в широко расходящемся пучке:
a, б – источник на поверхности; *в, з* – источник вынесен;
1 – образец, *2* – пленка, *3* – вынесенный источник

В первом случае пучок быстрых электронов фокусируется на малом участке поверхности исследуемого монокристалла. В этом случае характеристическое излучение возникает в веществе кристалла, играющего роль анода рентгеновской трубки. Регистрируемые на фотопленке дифракционные линии называют косселевскими линиями по имени автора В. Косселя, предложившего данный метод.

Во втором случае пучок электронов фокусируется на металлической фольге, расположенной вблизи кристалла, и точечным источником широко

расходящегося рентгеновского излучения является облучаемый электронами участок фольги. Дифракционные линии, регистрируемые фотопленкой при этом способе съемки, называют псевдокосселевскими. Возникновение дифракционной картины в методе широко расходящегося пучка поясняет рис. 37.

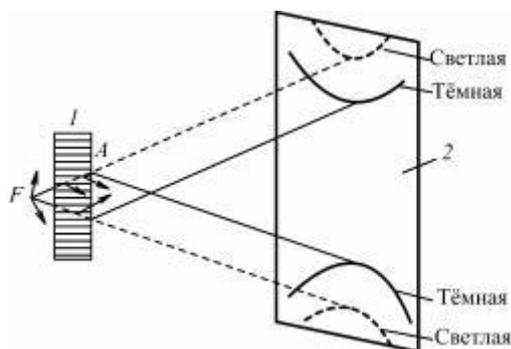


Рисунок 37. Схема возникновения линий Коссееля:

1 – образец; 2 – пленка

Источник монохроматического излучения F , расположенный рядом с кристаллом или на его поверхности, освещает плоскость (hkl) под всеми возможными углами (угол расходимости $\approx \pi$). Лучи, падающие на эту плоскость под брегговским углом θ , являются образующими конуса с раствором $\pi - 2\theta$ и образуют темные интерференционные линии Коссееля, имеющие форму конического сечения. Вследствие отражения от плоскости (hkl) из общего расходящегося пучка удаляется часть интенсивности, в результате чего на рентгенограмме появляется светлая (экстинкционная) линия. Темные линии имеют почти ту же ширину, что и светлые, так как из-за поглощения отраженных лучей в объеме кристалла в их образовании участвуют лишь поверхностные слои. Съемка дифракционной картины в методе расходящегося пучка может быть как передней – на просвет (образец расположен перед пленкой), так и обратной – на отражение (пленка с отверстием для пучка электронов расположена перед образцом). В случае передней пленки регистрируются как темные, так и светлые линии, а при обратной съемке регистрируются только темные линии. Возможна регистрация

косселевских и псевдокосселевских линий на фотопленку, расположенную сбоку от пучка электронов. При передней съемке для получения контрастной картины кристалл должен иметь оптимальную толщину t , определяемую соотношением

$$t = 1/\mu,$$

где μ – линейный коэффициент поглощения для К-серии характеристического излучения.

Применения метода Косселя. Рентгенограммы, снятые по методу Косселя, применяют для определения периодов кристаллической решетки, для оценки совершенства монокристаллов, для определения ориентировки локальных участков образца (используя излучение, возбужденное в образце).

8. РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ

Каждое кристаллическое вещество характеризуется своей решеткой, определенным химическим составом и определенным распределением атомов по элементарной ячейке решетки. Геометрия решетки определяет собой набор межплоскостных расстояний (следовательно, брегговских углов φ при дифракции на заданном излучении). Индивидуальность и распределение атомов определяет интенсивность дифрагированных лучей, т.е. дифракционная картина является как бы своеобразным «паспортом» химического соединения, его «дактилоскопическим отпечатком», по которому можно установить, какому из уже известных ранее соединений соответствует полученная рентгенограмма. Поэтому метод рентгеновского фазового анализа называют иногда методом рентгеновской дактилоскопии.

Качественный рентгенофазовый анализ заключается в идентификации кристаллических фаз на основе присущих им значений межплоскостных расстояний d_{hkl} и соответствующих интенсивностей линий I_{hkl} рентгеновского спектра.

Количественный анализ заключается в определении количества тех или иных фаз в смеси; определении средних размеров кристаллов, зерен в образце, функции распределения их по размерам, по анализу профиля линий; изучении внутренних напряжений – проведении анализа профиля дифракционных линий и сдвига положения этих линий; изучении текстур, т.е. характера преимущественной ориентации кристаллитов. Количественный рентгеновский фазовый анализ основан на зависимости интенсивности дифракционного отражения от содержания соответствующей фазы в исследуемом объекте.

8.1. Качественный фазовый анализ

В отличие от рентгеноспектрального анализа, определяющего, из каких

химических элементов состоит образец, методами рентгеноструктурного анализа, определяется фазовый состав образца.

Это наиболее распространенная и сравнительно легко решаемая задача. Каждая фаза имеет свою кристаллическую решетку, а значит, характеризуется определенным, только ей присущим, набором межплоскостных расстояний d/n . Поэтому, достаточно рассчитать рентгенограмму и сравнить полученный ряд с табличными значениями. Совпадение опытных и табличных значений позволит однозначно идентифицировать присутствующую в образце фазу.

Относительные интенсивности дифракционных линий и полученный ряд межплоскостных расстояний называются *рентгеновской характеристикой вещества*. Относительная интенсивность линии является менее стабильной характеристикой кристаллографической фазы, чем межплоскостные расстояния. На ее величину влияет способ подготовки и съемки образца, наличие текстуры, размер зерна. Самые сильные линии данного вещества называют *реперными*. Современная рентгеновская техника обеспечивает высокую точность определения d/n в диапазоне 0,5-10 Å.

8.1.1. Сборники дифракционных данных и работа с ними

Наиболее полными сборниками рентгенограмм являются «Рентгенометрический определитель минералов» В.И. Михеева и «Рентгенометрическая картотека», издаваемая до 1970 г. Американским обществом по испытанию материалов (ASTM). Последующие выпуски издаются Объединенным комитетом порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). В настоящее время картотека содержит 40 выпусков (секций), в которых насчитывается более 40 000 карточек с дифракционными данными для неорганических и органических соединений и минералов. «Рентгенометрический определитель минералов», составленный В.И. Михеевым и Э.П. Сальдау, содержит обширные сведения, ключ для определения минералов по пяти наиболее интенсивным линиям; детальное описание рентгенограмм минералов; список литературы; указатель

минералов и подробное оглавление, в котором дана классификация минералов, используемая в определителе. При анализе минеральных препаратов предпочтительнее пользоваться этим определителем. Кроме общих существуют специальные определители для отдельных групп минералов. При анализе минералов или соединений определенного класса пользоваться ими удобнее, чем крупными определителями общего характера. Рентгенометрические определители имеют указатели по названиям минералов и химическим формулам, где приведены межплоскостные расстояния для трех, пяти или восьми интенсивных линий. Если требуется найти рентгеновские данные для известного минерала (соединения), удобно пользоваться указателем, составленным по алфавитному, минералогическому или химическому признаку. Если химический состав исследуемого образца не известен, можно воспользоваться ключом, который позволяет по межплоскостным расстояниям нескольких наиболее интенсивных линий определить фазу. При этом предпочтительнее использовать линии малоугловой области, поскольку их мало, и они более однозначно характеризуют данную фазу. Для изоморфных смесей положение исследуемого образца в изоморфном ряду можно определить лишь по точным значениям межплоскостных расстояний.

Значения d_{hkl} и I_{hkl} в определителе и полученные из эксперимента могут заметно различаться в связи с переменным составом многих минералов и погрешностями опыта. Поэтому следует обращать внимание на сходство всех пиков рентгенограммы. Значениям d_{hkl} и I_{hkl} , полученным из расчета рентгенограммы, обычно отвечают несколько веществ в ключе. Для них находят соответствующие карточки справочника с полными данными и сравнивают их с экспериментальными. Если после определения одного минерала на рентгенограмме выявляются дополнительные линии, то из них выбирают также несколько наиболее интенсивных, по которым определяют вторую фазу, входящую в образец.

При идентификации химических соединений и смесей целесообразно пользоваться «Рентгенометрической картотекой», где представлен более

широкий круг соединений, чем в других определителях. Картотека снабжена указателями, составленными в форме книги. В указателе Дж. Д. Ханавальта приведены значения d_{hkl} и относительные интенсивности трех самых интенсивных отражений в трех циклических перестановках. Значения d_{hkl} разбиты на группы, названные группами Ханавальта, путем деления всего интервала межплоскостных расстояний от 10 до 100 Å на 87 отрезков. Количества троек самых интенсивных линий в последовательных интервалах приблизительно одинаковы. В указателе Дж.Д. Ханавальта приведена также химическая формула вещества и номер карточки в картотеке.

Расширение картотеки и охват ею новых областей привели к созданию нового указателя, названного указателем В.Л. Финка. В нем даны межплоскостные расстояния для восьми самых интенсивных отражений каждой рентгенограммы. Индекс к значениям d_{hkl} указывает на относительную интенсивность этих отражений по 10-балльной шкале. Восемь величин d_{hkl} даны в восьми различных местах указателя. В первой записи величины d_{hkl} расположены в порядке уменьшения их численных значений. Достоинством указателя является то, что и вторые линии расположены по убыванию значений d_{hkl} . Совокупности значений межплоскостных расстояний разбиты на группы. Включение в группу определяется величиной первого слева d_{hkl} . Порядок внутри группы зависит от значения второго слева d_{hkl} . Далее в строчке указано химическое или минералогическое название вещества, химическая формула и номер карточки.

Указатель В.Л. Финка стал основным в настоящее время. При отсутствии самой картотеки он может быть использован для идентификации веществ. Кроме того, к картотеке прилагается указатель химических соединений и минералов, с помощью которого можно найти карточку известного соединения. Все вещества в указателе расположены в алфавитном порядке их химических названий на английском языке и приведены несколько раз в соответствии с различными наименованиями соединения. Для каждого вещества в этом указателе дано название, химическая формула, значение d_{hkl} для трех наиболее интенсивных линий и номер карточки. В 1973 г. Объединенный комитет

порошковых дифракционных стандартов выпустил три книги-указателя, содержащие данные из предыдущих выпусков и дополненные новыми. Один из этих указателей составлен по методу Ханавальта, второй – по методу Финка, третий представляет алфавитный указатель.

В 1974 г. был опубликован сборник порошковых дифракционных данных для минералов. Он содержит около 2600 рентгенограмм, характеризующих 1900 минералов. Этот сборник состоит из двух частей (книг). В первой собраны карточки, извлеченные из двадцати трех выпусков «Рентгенометрической картотеки». Во второй содержатся ключевые таблицы для определения минералов по дифракционным порошковым данным по системе Ханавальта (восемь линий, из которых первые три самые интенсивные), а также перечень всех представленных минералов по минералогическим и химическим названиям. Оба перечня сопровождаются данными по трем наиболее интенсивным линиям рентгенограммы и ссылкой на соответствующую карточку.

Определение фазового состава материалов осложняется тем, что одна и та же линия на рентгенограмме может принадлежать одновременно нескольким фазам. Причем наиболее четко проявляются линии тех компонентов смеси, которые составляют ее основную массу. Поэтому определение фазового состава смеси начинают с идентификации основной фазы. Для этого на рентгенограмме выделяют самую интенсивную линию. По значению d_{hkl} для нее в указателе В.Л. Финка находят соответствующую группу, в которой последовательно проводят поиск по этому d_{hkl} в сочетании с каждым из d_{hkl} для наиболее интенсивных линий рентгенограммы смеси. При совпадении выбранных по рентгенограмме значений d_{hkl} для самых интенсивных линий со значениями d_{hkl} , приведенными в указателе, детально сопоставляют d_{hkl} и I_{hkl} отобранных карточек и рентгенограммы и определяют один из компонентов смеси. Определив главную фазу, из оставшихся отражений выбирают самое интенсивное и проводят идентификацию аналогичным образом.

При определении второй фазы целесообразно пересчитать интенсивности оставшихся отражений, приняв интенсивность самого сильного из них за 100.

Определение второстепенных компонентов смеси затрудняется тем, что на рентгенограмме проявляются иногда лишь 2-3 линии компонента с малым содержанием, что недостаточно для однозначной диагностики.

Поэтому при рентгеновском фазовом анализе смесей, прежде чем приступить к поиску и идентификации фаз, нужно определить, с группы соединений какого элемента начать поиск. Для этого необходимо знать, с каким материалом проводят исследование, иметь данные о химическом составе, условиях получения, легирующих элементах, режиме термообработки и т.д., желательно учитывать минералогические характеристики вещества: парагенетические ассоциации, спайность, твердость, цвет, плотность и др.

Существует несколько разработок информационных систем на основе ЭВМ для автоматического проведения качественного фазового анализа. Однако все эти разработки не исключают, а наоборот, предполагают участие исследователя в получении результата. Как правило, в результате автоматического проведения качественного фазового анализа выдается несколько возможных вариантов (карточек эталонных рентгенограмм). Исследователь должен выбрать из них одну, наиболее соответствующую исследуемому веществу по каким-то дополнительным, имеющимся в распоряжении исследователя сведениям о физических свойствах, элементном составе исследуемого объекта. Поэтому необходимо знание экспериментальных основ проведения рентгенофазового анализа.

В качестве единицы измерения длины волны рентгеновского излучения, межплоскостных расстояний и параметров элементарных ячеек в рентгеноструктурном анализе используется внесистемная единица – ангстрем.

Использование этой единицы измерения обусловлено тем, что:

- в ангстремах указаны величины дифракционных спектров справочных стандартов во всех базах данных;
- в публикациях Международного союза кристаллографов такие данные приводятся в ангстремах;
- в подавляющем большинстве справочников и аналогичных им изданий по физике, химии и кристаллографии величины атомного и субатомного

порядка определены также в ангстремах.

Наконец, использование нанометров вместо ангстремов приводит к значительному увеличению объема печатной продукции. В качестве примечания необходимо отметить, что все данные о длинах волн или межплоскостных расстояниях в кристаллах, приводившиеся в литературе до 1947 г., обозначались ангстремами, но на самом деле это килоиксы. Килоикс (кX) – это экспериментально найденная условная величина, $1 \text{ кX} = 1,00202 \text{ \AA}$.

8.1.2. Чувствительность метода

При уменьшении данной фазы в образце реперные линии исчезают последними, по ним обычно и выявляют фазы из которых состоит образец. Минимальное количество вещества, при котором еще заметны реперные линии, определяет чувствительность фазового анализа.

Чувствительность зависит от:

1. Соотношения коэффициентов поглощения определяемой фазы и всей смеси. Фаза с большим коэффициентом (состоящая из тяжелых элементов с большой рассеивающей способностью) в смеси со слабопоглощающими фазами выявляется при малых ее содержаниях. Наоборот, фазу с малым коэффициентом (состоящую из легких элементов) можно выявить только при больших концентрациях.

Пример. Механическая смесь вольфрама и меди. Более тяжелый вольфрам дает заметные линии при 0,1%, а медь при 1%.

2. Симметрии решетки (фактора повторяемости). Чем выше симметрия решетки анализируемой фазы, тем больше значение фактора повторяемости и тем выше интенсивность соответствующих линий на рентгенограмме.

Пример. Смесь вольфрама (ОЦК, $p = 48$) и карбида вольфрама W_2C (гексагональная решетка, $p = 24$). Вольфрам при 0,1-0,2%, W_2C – 0,3-0,5%.

3. Значения структурного множителя. Если вещество может одновременно существовать в виде двух различных фаз, то легче выявить фазу,

имеющую больший структурный множитель S .

Пример. Аустенит (ГЦК, $S^2 = 16f^2$) легче выявить чем феррит (ОЦК, $S^2 = 4f^2$).

4. Наличие структурных искажений и дефектов, величины кристаллитов. Эти факторы вызывают уширение дифракционных линий и, следовательно, снижают чувствительность метода.

Чувствительность метода можно повысить, используя специальные методы съемки и подготовки образца, выбором оптимального режима работы трубки. При проведении фазового анализа желательно применять дифрактометры с ионизационными методами регистрации и использовать более мягкое излучение (например, хром), что позволит лучше разделить близко расположенные линии. Однако фотометод более чувствителен и при анализе малых количеств фаз является более предпочтительным.

8.1.3. Методика проведения качественного фазового анализа

Если образец однофазен, то определение этой фазы представляется простой задачей. Сложность определения возрастает с увеличением числа фаз, составляющих образец. В этом случае возрастает общее количество линий на рентгенограмме и вероятность наложения линий, усложняется выбор реперных линий. Анализ считается законченным, если все линии, присутствующие на рентгенограмме, приписаны той или иной фазе.

При исследовании карбидных и интерметаллических фаз в сталях необходимо использовать специальные методы приготовления образцов, в основе которых лежит электролитическое растворение матрицы образца. При этом интересующие нас фазы выпадают в осадок, который и подвергается качественному фазовому анализу.

8.2. Количественный фазовый анализ

Методы количественного фазового анализа основаны на том, что каждое вещество дает свой набор интерференционных линий, который не зависит от

наличия других веществ, присутствующих в образце. Кроме того, интенсивность линии пропорциональна объемной доле фазы в смеси. Анализ основан на количественном сравнении интенсивности линий разных фаз друг с другом или интенсивностью линии эталона, снимаемого в тех же условиях. Поэтому для количественного фазового анализа используются главным образом дифрактометры.

Рассмотрим соотношение между интенсивностью интерференционной линии и массовым содержанием фазы в образце.

Интегральную интенсивность дифракционной линии I можно записать в виде

$$I_i = k_i f_i / \mu,$$

где k_i – постоянная, зависящая от образца и условий съемки; f_i – объемная доля i -го компонента; μ – линейный коэффициент ослабления смеси фаз.

Пусть m_i , ρ_i , V_i – масса, плотность и объем i -ой фазы, а V и m – объем и масса образца. Массовую долю i -й фазы можно выразить как $x_i = m_i / m$. Выразим объемную долю через массовую.

$$f_i = \frac{V_i}{\sum_i V_i} = \frac{m_i / \rho_i}{\sum_i m_i / \rho_i} = \frac{x_i / \rho_i}{\sum_i x_i / \rho_i}.$$

Коэффициент ослабления смеси можно записать в виде

$$\mu = \sum_i \mu_i f_i = \frac{\sum_i \mu_i (x_i / \rho_i)}{\sum_i x_i / \rho_i} = \frac{\sum_i \mu_i^* x_i}{\sum_i x_i / \rho_i},$$

где $\mu_i^* = \mu_i / \rho_i$ – массовый коэффициент ослабления i -й фазы.

Таким образом, получаем

$$I_i = k_i \frac{x_i / \rho_i}{\sum_i \mu_i^* x_i}.$$

Рассмотрим смесь из n фаз как состоящую из двух компонентов: интересующей нас фазы с массовым содержанием x_1 и матрицы, состоящей из остальных фаз. Тогда массовая доля i -ой фазы в матрице равна $(x_i)_M = x_i / (1-x_1)$. Массовый коэффициент ослабления матрицы определим из соотношения

$$\mu_M^* = \mu_2^*(x_2)_M + \mu_3^*(x_3)_M + L = \sum_2^n (\mu_i^* x_i) / (1 - x_1).$$

Таким образом, для анализируемой фазы 1 находим

$$I_1 = \frac{k_1 x_1}{\rho_1 \{x_1 (\mu_1^* - \mu_M^*) + \mu_M^*\}}.$$

Рассмотрим три возможные случая:

1. Смесь n фаз и $\mu_1^* = \mu_M^*$. Такой случай возможен для полиморфных фаз.

Тогда $I_1 = (k_1 / \rho_1 \mu_M^*) x_1$.

2. Смесь двух фаз и $\mu_1^* \neq \mu_2^*$. Для чистой фазы 1 имеем $(I_1)_0 = k_1 / \rho_1 \mu_1^*$.

Тогда отношение интенсивности чистой фазы к интенсивности той же фазы в составе смеси с массовой долей x_1 имеет вид

$$\frac{(I_1)_M}{(I_1)_0} = \frac{x_1 \mu_1^*}{x_1 (\mu_1^* - \mu_2^*) + \mu_2^*}.$$

Зависимость интенсивности линии фазы 1 от концентрации (массовой доли) в образце определяется соотношением между величинами μ_1^* и μ_2^* .

Возможны три случая

$$\mu_1^* = \mu_2^*; \mu_1^* > \mu_2^*; \mu_1^* < \mu_2^*.$$

3. Смесь n фаз ($n > 2$) и $\mu_1^* \neq \mu_M^*$. Этот случай является наиболее общим и сложным.

8.2.1. Методы количественного фазового анализа

Во всех методах количественного фазового анализа используется понятие «аналитической линии». Это линия, выбранная для проведения анализа, обычно наибольшей интенсивности, свободная от наложения линий остальных фаз многофазного образца. Очевидно, что для выделения аналитических линий необходимо знать фазовый состав образца или предварительно провести его качественный фазовый анализ. Рассмотрим несколько наиболее часто используемых методов.

Метод гомологических пар Метод можно использовать при фотографической регистрации, он не требует применения эталонного образца и

может быть использован для исследования двухфазных систем при условии, что коэффициенты ослабления незначительно отличаются друг от друга, т.е. $\mu_1^* \sim \mu_2^*$. Это условие выполняется в некоторых сплавах, например, в двухфазной $(\alpha+\beta)$ -латуни, в закаленной стали, содержащей мартенсит и остаточный аустенит. Метод может быть применим и к трехфазной системе, если содержание третьей фазы не превышает 5%.

Количественный анализ сводится к отысканию пары линий, имеющих равную плотность почернения и принадлежащих разным фазам. Зная индексы этих линий, по специально составленной таблице гомологических пар, определяют содержание анализируемой фазы. Погрешность метода может достигать 30%.

Метод градуировочной кривой. Поскольку интегральную интенсивность дифракционной линии I можно записать в виде

$$I_{\text{HKL}} = (k_i / \mu) f_i,$$

где k_i – постоянная, зависящая от образца и условий съемки; f_i – объемная доля i -го компонента; μ – линейный коэффициент ослабления смеси фаз, а для двухфазной смеси $f_\beta = 1 - f_\alpha$, то

$$I_{\text{HKL}}^\alpha / I_{\text{HKL}}^\beta = k_{\alpha\beta} (f_\alpha / (1 - f_\alpha)).$$

Таким образом, отношение интенсивностей выбранных аналитических линий α - и β -фазы линейно зависит от величины $f_\alpha / (1 - f_\alpha)$. Значение коэффициента $k_{\alpha\beta}$ можно вычислить аналитически или найти экспериментально, снимая рентгенограммы различных по объемной доле, специально приготовленных смесей. После построения градуировочного графика объемная доля исследуемой фазы определяется по найденному из опыта отношению интенсивностей $I_{\text{HKL}}^\alpha / I_{\text{HKL}}^\beta$.

Метод можно использовать в двухфазных смесях, а также для определения относительного содержания двух фаз в многокомпонентном образце.

Метод внутреннего стандарта (метод подмешивания).

Количественный фазовый анализ двух- и многофазных смесей можно проводить, подмешивая в порошкообразный образец определенное количество x_3 эталонного вещества (10-20%). В дальнейшем с его линиями сравнивают линии исследуемой фазы.

К эталонному веществу предъявляются следующие требования: линии эталона не должны совпадать с сильными линиями исследуемой фазы; массовый коэффициент поглощения эталона μ_3 должен быть близок к коэффициенту поглощения анализируемого вещества; размер кристаллитов должен составлять порядка 5-25 мкм.

Метод подмешивания эталонного вещества. По рентгенограмме, полученной после подмешивания эталонного вещества с массовой долей x_3 , определяется отношение интенсивностей линии анализируемой фазы I и эталонного вещества I_3 . С помощью предварительно построенного графика для двухфазной смеси фазы и эталона в координатах $I / I_3 = F(x/x_3)$ определяют отношение x / x_3 . Отклонение точек графика от градуировочной кривой позволяет определить погрешность метода, которая для различных образцов составляет 2-7%. Поскольку зависимость между массовыми долями анализируемой фазы в первоначальном неразбавленном образце x_0 и в образце с подмешанным эталоном x выражается в виде $x = x_0 (1-x_3)$, а x_3 – известная и постоянная величина, определить массовую долю исследуемой фазы не составляет труда.

Недостатком метода является то, что добавление эталонного вещества приводит к уменьшению концентрации определяемых фаз, а, следовательно, к снижению чувствительности и точности определения фаз.

Метод подмешивания анализируемой фазы. Иногда подмешивание эталонного вещества невозможно или нежелательно. Тогда к исследуемому образцу можно подмешать известное количество анализируемой фазы. При проведении анализа сравнивают интенсивность одной из линий анализируемой фазы I_a с интенсивностью линии другой фазы I_b . Отношение интенсивностей линии до добавления фазы выражается как $I_a / I_b = k x_a / x_b$,

где x_a и x_b – массовые доли фаз a и b .

После добавления известной массовой доли y_a анализируемой фазы отношение интенсивностей указанных линий изменится.

$$\left(\frac{I_a}{I_b}\right)^* = k \frac{x_a + y_a}{x_b}.$$

Тогда отношение интенсивностей до и после подмешивания исследуемой фазы можно записать в виде

$$\left(\frac{I_a}{I_b}\right)^* : \left(\frac{I_a}{I_b}\right) = \frac{x_a + y_a}{x_b} \cdot \frac{x_b}{x_a} = 1 + \frac{y_a}{x_a}.$$

Зная массовую долю y_a и измерив отношение интенсивностей до и после добавления исследуемой фазы, можно определить искомую величину x_a .

Метод внешнего стандарта. Если образец невозможно превратить в порошок, то поочередно определяют интенсивность исследуемого образца и эталона. Эталон в этом случае наклеивают на образец, который при съемке достаточно быстро вращают. По отношению интерференционных линий исследуемой фазы к эталону и с помощью предварительно построенного графика определяют содержание фазы в образце. В данном методе количество фаз в образце не имеет значения.

Метод целесообразно использовать там, где требуются серийные исследования с большой экспрессностью, а анализируемые пробы характеризуются однородным и сравнительно постоянным количественным составом.

Погрешности количественного фазового анализа. Обычно точность методов количественного анализа составляет 5-10% от определяемой величины, а путем многократных измерений интенсивности ее можно довести до 1%. Погрешности определения можно разбить на три группы: погрешности метода, погрешности, связанные с подготовкой образца и аппаратурные погрешности.

I группа. Погрешности метода:

1. Обусловленные неточным учетом коэффициента поглощения образца;
2. Связанные с кристаллохимическим различием анализируемой фазы и

эталонных смесей, использованных для построения градуировочных графиков;

3. Вызванные неточным построением градуировочного графика.

II группа. Подготовка образца:

1. Обусловленные отбором проб;

2. Связанные с невоспроизводимостью состояния образца (погрешности из-за эффектов экстинкции, микроискажений, текстуры и т.д.);

3. Обусловленные флуктуацией числа кристаллитов, принимающих участие в отражении;

4. Вызванные неравномерностью распределения эталонного вещества в образце.

III группа. Аппаратурные погрешности:

1. Случайные погрешности счета;

2. Систематические погрешности потерь счета вследствие мертвого времени счетчика.

3. Случайные погрешности микрофотомитрирования (при фотометодe).

Среди погрешностей первой группы наиболее существенной является (1).

Наиболее точный учет коэффициента поглощения обеспечивает метод внутреннего стандарта, наибольшие погрешности характерны для метода внешнего стандарта. Погрешности второй группы могут быть значительно уменьшены соответствующим подбором эталонных смесей. Уменьшение погрешностей третьей группы достигается путем многократных построений каждой точки градуировочного графика.

Все погрешности второй группы являются случайными. Погрешности третьей группы особенно существенны при определении малых содержаний фаз.

8.3. Рентгенографический анализ преимущественных ориентировок (текстур)

Кристаллографической текстурой называют преимущественную ориентировку определенных кристаллографических плоскостей и направлений в разных зернах поликристалла относительно внешних плоскостей и направлений.

Текстура возникает в результате направленного внешнего воздействия, например, в процессе деформации, при кристаллизации в условиях значительного градиента температур, в магнитном или электрическом поле, при конденсации из пара на подложку и т.д. Наличие преимущественной ориентировки усиливает анизотропию свойств материала и может существенно изменить эксплуатационные характеристики изделия. Поэтому возможность образования текстуры следует учитывать при проведении различных технологических процессов. Если все кристаллиты поликристалла имеют одну преимущественную ориентировку, то текстуру называют однокомпонентной. Если же в изделии есть несколько групп кристаллитов, каждая из которых характеризуется своей ориентировкой, то текстуру называют многокомпонентной. В реальных условиях наблюдается большее или меньшее отклонение ориентировки части кристаллитов в текстурованном материале от идеального расположения по отношению к направлению сил, вызвавших текстуробразование, на некоторый угол. Это явление называют рассеянием текстуры. Степень рассеяния текстуры в общем случае тем больше, чем слабее силы, действующие на материал (например, степень пластической деформации).

8.3.1. Классификация текстур

Текстуры классифицируют в соответствии с симметрией пространственного распределения ориентировок зерен.

Аксиальная текстура – (неограниченная, осевая) возникает, если определенные кристаллографические направления $\langle uvw \rangle$ (ось текстуры) во

всех зернах устанавливаются параллельно какому-либо внешнему направлению (оси ориентировки).

Обозначение текстуры – $\langle uvw \rangle$, где $\langle uvw \rangle$ – индексы кристаллографического направления, ориентированного вдоль направления силы, вызвавшей образование текстуры. Чем больше угол, на который у части кристаллитов направление $\langle uvw \rangle$ отклоняется от направления идеальной оси текстуры, тем больше степень рассеяния текстуры. Многокомпонентная осевая текстура записывается как $\langle u_1 v_1 w_1 \rangle + \langle u_2 v_2 w_2 \rangle + \dots$

Все возможные варианты расположения зерен в материале с аксиальной текстурой можно представить вращением одного кристалла вокруг направления $\langle uvw \rangle$, установленного вдоль оси ориентировки. Аксиальная текстура образуется под воздействием сил, действующих предпочтительно в одном направлении (волочение, экструзия, сжатие, осаждение из газовой среды, кристаллизация и др.). Аксиальную текстуру иногда называют текстурой волочения.

Текстура конусного волокна (спиральная) характеризуется тем, что направления $\langle uvw \rangle$ образуют вокруг оси ориентировки конус с углом полураствора φ . Такой текстурой обладают, например, пленки металла, напыленного на трубчатые изделия. Если $\varphi = 0$, получается аксиальная текстура, при $\varphi = 90^\circ$ – кольцевая текстура.

Текстура прокатки (ограниченная) характеризуется тем, что определенные плоскости $\{hkl\}$ во всех зернах параллельны одной внешней плоскости, а направления $\langle uvw \rangle$, лежащие в этих плоскостях, параллельны одному направлению. В таких текстурах зерна не имеют ни одной вращательной степени свободы. Ограниченная текстура образуется в том случае, когда на образец действовали силы в нескольких направлениях. Типичным примером ограниченной текстуры служит текстура, возникающая при прокатке. Текстура прокатки образуется в результате действия сил сжатия в направлении, перпендикулярном плоскости прокатки, обозначаемом НН (направление нормали к плоскости прокатки), и сил растяжения вдоль направления прокатки, обозначаемого НП. В случае текстуры прокатки определенные плоскости $\{hkl\}$ в зернах поликристал-

ла оказываются параллельными плоскости прокатки, а направления $\langle uvw \rangle$ – параллельными НП. При сильной однокомпонентной текстуре прокатки кристаллиты оказываются практически лишенными степеней свободы, и поликристаллический материал становится подобным соответствующим образом ориентированному блочному монокристаллу. Схемы расположения кристаллитов в текстурированных материалах приведены на рис. 38.

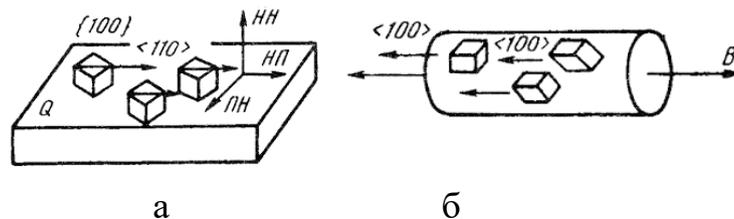


Рис. 38. Идеальная текстура в металлах с кубической решеткой:

а – аксиальная текстура (текстура волочения) $\langle 100 \rangle$; В – ось волокна;

б – ограниченная текстура (текстура прокатки) $\{100\} \langle 110 \rangle$;

Q – плоскость листа; НП – направление прокатки; НН – нормаль в плоскости Q; ПН – нормаль к НП и НН, лежит в плоскости Q.

Текстуру прокатки в общей форме обозначают символом $\{hkl\} \langle uvw \rangle$. Индексы $\{hkl\}$ и $\langle uvw \rangle$ связаны между собой условием зональности (направление НП лежит в плоскости прокатки), которое выражается как

$$hu + kv + lw = 0.$$

Рассеяние текстуры прокатки означает, что плоскости $\{hkl\}$ у части зерен несколько отклонены от плоскости листа, а направления $\langle uvw \rangle$ – не строго параллельны НП. Многокомпонентная текстура характеризуется наличием нескольких преимущественных ориентировок. Обозначение многокомпонентной текстуры:

$$\langle u_1 v_1 w_1 \rangle + \langle u_2 v_2 w_2 \rangle + \dots \text{или } \{h_1 k_1 l_1\} \langle u_1 v_1 w_1 \rangle + \{h_2 k_2 l_2\} \langle u_2 v_2 w_2 \rangle + \dots$$

В реальном материале невозможно строгое совпадение одних и тех же плоскостей и направлений во всех кристаллах. Отклонение от идеальной ориентировки называется рассеянием текстуры. Угол, на который направления

и плоскости в отдельных кристаллитах отклоняются от идеальной ориентировки, обозначается $\Delta\rho$.

Прямые полюсные фигуры (ППФ). *Прямой полюсной фигурой* называется гномостереографическая проекция определенной совокупности кристаллографических плоскостей $\{hkl\}$ (стереографических проекций нормалей N_{hkl} к этим плоскостям) для всех кристаллитов данного материала. Эта стереографическая проекция характеризует вероятность распределения ориентации нормали к определенной кристаллографической плоскости относительно некоторых внешних осей. ППФ строят в координатах самого образца.

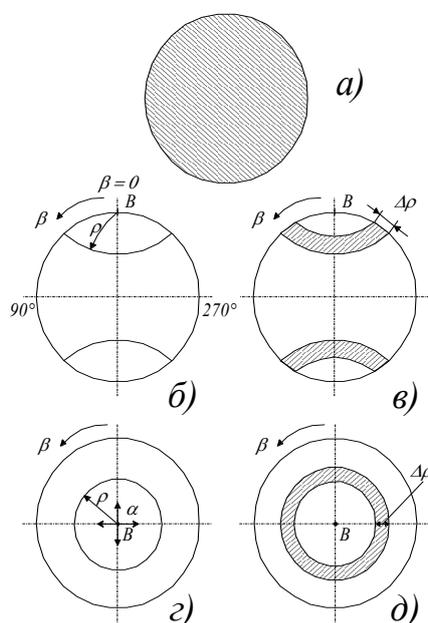


Рис. 39. Примеры полюсных фигур: а – нет текстуры; б, г – «идеальная» аксиальная текстура; в, д – текстура с рассеянием (реальная)

Для нетекстурированного материала ППФ представляет собой круг проекций, равномерно заполненный нормальными N_{hkl} (рис. 39, а). При наличии текстуры полюсная фигура оказывается неравномерно заполненной нормальными (рис. 39, б–д). Характер распределения полюсов (проекции нормалей) зависит от типа текстуры, ее рассеяния, а также от того, для каких плоскостей (hkl) построена данная полюсная фигура и как выбрана плоскость проекций.

В случае аксиальной текстуры плоскость проекции, как правило, выбира-

ется параллельной (рис. 39, б, в) или перпендикулярной (рис. 39, г, д) оси текстуры V . В случае ограниченной текстуры плоскость проекций выбирается параллельной плоскости прокатки Q , а на полюсной фигуре фиксируются направления прокатки НП и перпендикулярное ему направление ПН. Направления НП и ПН лежат в плоскости прокатки Q (рис. 40).

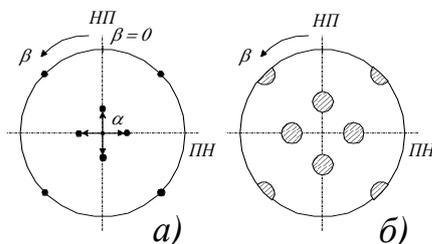


Рис. 40. Схема прямых полюсных фигур (110) для текстуры прокатки $\{100\}\langle 100\rangle$: а – идеальная текстура; б – текстура с рассеянием

Для аксиальной однокомпонентной текстуры в пространстве закреплено только одно направление $\langle uvw \rangle$ для всех кристаллитов, поэтому при идеальной текстуре нормали N_{hkl} от плоскостей (hkl) , наклоненных под углом ρ к $\langle uvw \rangle$, описывают конус вокруг оси V с углом полураствора ρ .

Вид ППФ зависит от взаимного расположения оси V и плоскости проекций. Для аксиальной текстуры ППФ изображается в виде параллелей (плоскость проекции параллельна оси V (рис. 39, б, в)) или окружностей (перпендикулярна V (рис. 39, г, д)).

Для поликристалла с однокомпонентной идеальной ограниченной текстурой (текстура прокатки) $\{hkl\}\langle uvw \rangle$ прямая полюсная фигура представляет собой точки на круге проекций (рис. 40, а), соответствующие проекциям нормалей N_{hkl} от плоскостей кристаллитов, ориентированно расположенных в объеме прокатанного листа. В случае рассеяния текстуры точки на ППФ размываются в области сгущения нормалей (рис. 40, б), которые тем шире, чем выше степень рассеяния.

В качестве примера на рис. 41 приведена ППФ для плоскостей $\{110\}$ холоднокатаного железа, из которой следует, что текстура является трехкомпо-

нентной с заметным рассеянием. Одна группа кристаллитов ориентирована параллельно плоскости прокатки кристаллографическими плоскостями $\{100\}$, а параллельно направлению прокатки – направлениями $\langle 110 \rangle$.

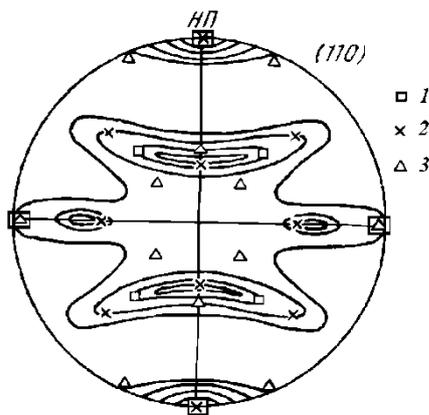


Рис. 41. Прямая полюсная фигура (110) для холоднокатаного железа: 1 – $\{100\}\langle 110 \rangle$; 2 – $\{112\}\langle 110 \rangle$; 3 – $\{111\}\langle 112 \rangle$

Проекции нормалей к плоскостям $\{110\}$ для кристаллитов этой группы располагаются на полюсной фигуре (110) в местах, помеченных квадратиками. Две другие группы кристаллитов размещаются в пространстве так, что параллельно плоскости прокатки расположены плоскости $\{112\}$ и $\{111\}$, а параллельно направлению прокатки – соответственно направления $\langle 110 \rangle$ и $\langle 112 \rangle$. Проекции нормалей соответственно отмечены крестиками и треугольниками.

Обратная полюсная фигура (ОПФ). Для анализа текстур материалов с некубическими решетками удобно пользоваться методом обратных полюсных фигур. Этот метод применяют и тогда, когда необходим анализ вероятности совпадения определенных кристаллографических и внешних направлений. Обратная полюсная фигура (ОПФ) представляет собой стандартный стереографический треугольник, на котором около проекций различных кристаллографических плоскостей (полюсов) стандартной проекции монокристалла указана, так называемая, полюсная плотность P_{hkl} , пропорциональная вероятности совпадения с ними рассматриваемого внешнего направления. Таким образом, P_{hkl} представляет собой вероятность совпадения заданного реального направления в образце (часто задаваемого соответствующей обработкой,

например, направлением оси волочения или нормалью (НН) к плоскости листа), с нормальми (полюсами) к определенным кристаллографическим плоскостям $\{hkl\}$. ОПФ является обратной функцией по отношению к ППФ (координатные оси и анализируемое направление изменены на обратные). С помощью ОПФ, как правило, анализируется ориентировка нормали к исследуемой плоскости образца. Методика расчета ОПФ впервые была предложена Харрисом.

ОПФ строится в области стандартного стереографического треугольника, под которым понимают треугольник, выделенный на стандартной проекции монокристалла, вершины которого соединяют три главных направления: для кубической решетки $[001]$, $[011]$ и $[111]$; для гексагональной и тетрагональной решеток $[001]$, $[100]$ и $[011]$ и т.д. При этом около различных полюсов $\{hkl\}$ в области стандартного треугольника (рис. 42) проставляются соответствующие им значения полюсных плотностей P_{hkl} , определенные с помощью экспериментальных данных о зависимости интенсивности дифрагированного излучения.

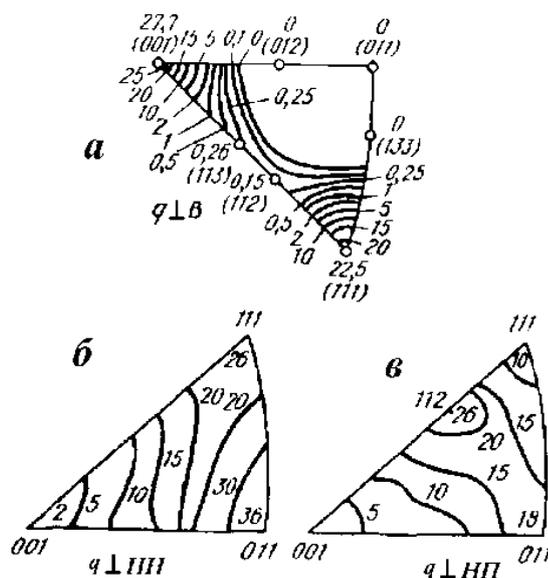


Рис. 42. Обратные полюсные фигуры:

а – рекристаллизованный алюминиевый пруток $q \perp VB$;

б, – холоднокатаная латунь ($\epsilon=70\%$) $q \perp NN$;

в – холоднокатаная латунь ($\epsilon=70\%$) $q \perp NP$

Для аксиально текстурированного образца за анализируемое направление

выбирается ось V и анализ текстуры (определение оси текстуры) может быть проведен по одной ОПФ, полученной для плоского образца, вырезанного перпендикулярно оси V . Анализ текстуры прокатки проводится по двум ОПФ для внешних направлений в образце НН и НП, что возможно при анализе образцов, плоскости которых q_1 и q_2 соответственно перпендикулярны осям НН и НП. Анализ ОПФ первого образца, параллельного плоскости прокатки Q , позволяет определить кристаллографические плоскости $\{hkl\}$, параллельные Q , а второго образца – направления $\langle uvw \rangle$, параллельные НП.

ОПФ дает возможность количественно определить доли разных компонент текстуры, а также оценить их рассеяние. Если какой-то полюс (hkl) на ОПФ имеет большую полюсную плотность P_{hkl} , то с анализируемым направлением с большей вероятностью совпадает нормаль N_{hkl} .

Для примера рассмотрим анализ ОПФ (рис. 42). Из рис. 42 следует, что с осью аксиальной текстуры $\langle uvw \rangle$ совпадают как направление $[001]$ с весом 27,7 ед., так и направление $[111]$ с весом 22,5 ед. Таким образом, аксиальная текстура рекристаллизованного алюминия имеет двойную ориентировку $\langle 100 \rangle + \langle 111 \rangle$ примерно в равных долях.

Из анализа ОПФ, построенных для прокатанной латуни (рис. 42, б, в) следует, что с направлением НН (нормаль к плоскости Q) совпадает $[011]$ с весом 36 ед. и $[111]$ с весом 26 ед. С направлением НП совпадает $[112]$ с весом 26 ед. и $[011]$ с весом 18 ед. Таким образом, основной ориентировкой будет $\{110\} \langle 112 \rangle$, характерная для ГЦК металлов и сплавов.

Функция распределения ориентировок (ФРО). Общим недостатком прямых и обратных полюсных фигур является то, что они двумерны. В действительности, ориентировки кристаллитов в пространстве трехмерны. В последнее время все большее распространение получает изучение текстуры с помощью трехмерных *функций распределения ориентировок (ФРО) (трехмерные текстурные функции)*, которые позволяют проводить количественный анализ текстуры, изучать тонкие текстурные изменения в материале при различных его обработках, определять характер анизотропии свойств.

В общем случае текстура поликристалла описывается четырьмя координатами: три определяют ориентировку, а четвертая – вероятность этой ориентировки. Описать ориентировку кристаллита – это значит, указать вращение, переводящее систему координат образца в систему координат кристалла. Эти системы координат выбирают, исходя из симметрии образца и кристалла. Например, для прокатанного листа оси X , Y , Z (система образца) совмещают соответственно с НП (направление прокатки), НН (направление нормали) и ПН (направление, поперечное направлению прокатки), а для аксиальной текстуры ось Z – с осью текстуры. Для кубической решетки осями координат кристалла являются соответственно направления $[100]$, $[010]$ и $[001]$. За углы поворота, приводящие к указанному положению, берут Эйлеровы углы (φ_1 , Φ , φ_2). Поворот сначала осуществляют вокруг оси Z на угол φ_1 , затем вокруг нового положения оси X на угол Φ , а затем вокруг нового положения оси Z на угол φ_2 .

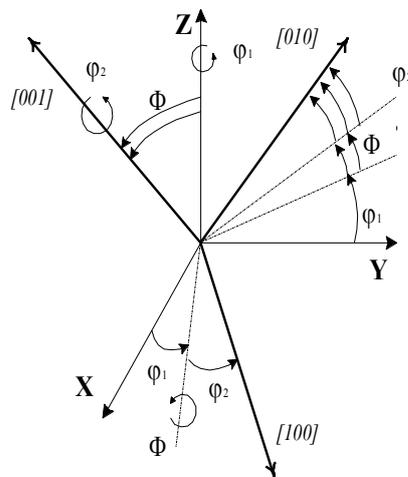


Рис. 43. Углы поворота, переводящие систему координат образца в систему координат кристалла (Эйлеровы углы)

Углы φ_1 и φ_2 могут изменяться от 0 до 360° , а угол Φ – от 0 до 180° . Таким образом, ориентировка каждого кристаллита описывается тремя углами φ_1 , Φ , φ_2 которые можно использовать как декартовы координаты для того, чтобы задать положение точки в пространстве

$$f(g) = f(\varphi_1, \Phi, \varphi_2).$$

Если dV – суммарная часть объема образца с ориентацией g в пределах элемента объема dg пространства ориентаций, а V – общий объем образца, то

$$dV/V = f(g)dg,$$

где $f(g)$ – функция распределения ориентировок, т.е. ФРО.

Эта функция определена в описанном выше ориентационном пространстве, а ее значение в каждой точке $\varphi_1, \Phi, \varphi_2$ равно вероятности присутствия в образце объема с ориентацией g , т.е. доле объема образца с такой ориентировкой.

Впервые текстурную функцию ввел Виглин, который показал, что функцию $f(g)$ можно разложить в ряд по обобщенным сферическим функциям

$$f(g) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \sum_{n=-l}^{+l} C_l^{mn} T_l^{mn}(g).$$

Эти положения получили развитие в работах Бунге и Роэ. Независимо друг от друга они разработали методы аналитического нахождения трехмерной функции распределения ориентировок, исходя из нескольких ППФ, полученных экспериментально.

Дифрактометрический анализ текстуры с помощью ППФ. Для исследования текстур ранее широко применялся фотометод. С его помощью можно определить тип текстуры, однако данные о ее рассеянии получаются очень неточными. Так же невозможно получение количественной информации о распределении полюсной плотности. Этих недостатков лишены дифрактометрические методы, основанные на измерении интенсивности I_{HKL} определенных интерференций (HKL) для разных положений образца (положения отражающих плоскостей $\{hkl\}$) по отношению к падающему пучку лучей S_0 и к плоскости гониометра G . Разные положения образца создаются его вращением вокруг определенных направлений.

Для нетекстурированного образца, в котором кристаллиты расположены статистически однородно, изменение положения образца в пространстве не должно влиять на величину I_{HKL} . Для текстурированного образца, в котором кристаллиты имеют преимущественную ориентацию, изменение положения

приводит к изменению величины I_{HKL} , которая при определенных условиях принимает максимальные значения. При этом на дифрактограмме возникают текстурные максимумы. Их угловое положение и величина определяются характером текстуры.

Используют два основных типа съемки: а) съемка “на просвет”, используемая для тонких образцов, толщина которых меньше $1/\mu$ (μ – коэффициент ослабления рентгеновских лучей); б) съемка “на отражение”, которая применяется для массивных образцов.

Съемка на просвет. Схема метода показана на рис. 44.

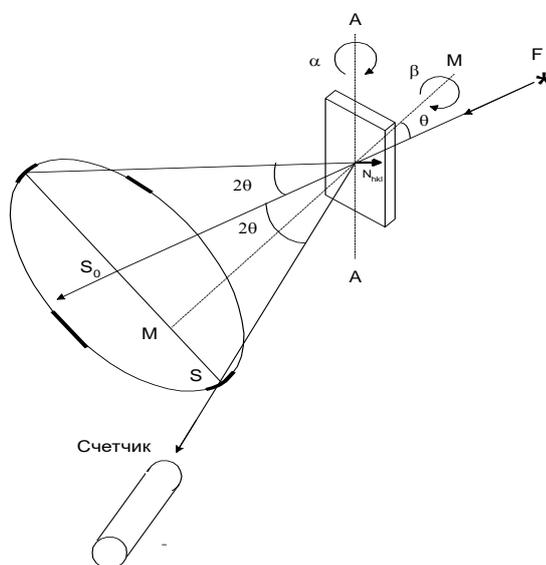


Рис. 44. Схема исследования текстуры методом на просвет

Образец в виде фольги помещают в специальный держатель таким образом, чтобы через его поверхность проходила ось вращения гониометра AA , а направление прокатки НП совпадало с направлением этой оси. Первоначально образец устанавливают так, чтобы его нормаль к поверхности MM делила пополам угол между падающим S_0 и отраженным S лучами. При этом в отражающем положении находятся кристаллиты, чьи атомные плоскости (hkl) расположены перпендикулярно к поверхности образца. При таком положении нормаль к отражающим плоскостям N_{hkl} параллельна плоскости прокатки, т.е. поверхности образца. Вращение образца вокруг оси MM соответствует вращению дифракционного кольца. При этом счетчик остается неподвижным и регистри-

рует изменение интенсивности вдоль кольца. При повороте образца вокруг оси AA на угол α счетчик, оставаясь на прежнем месте, будет регистрировать отражение от тех кристаллитов, для которых нормаль N_{hkl} будет составлять с поверхностью угол α .

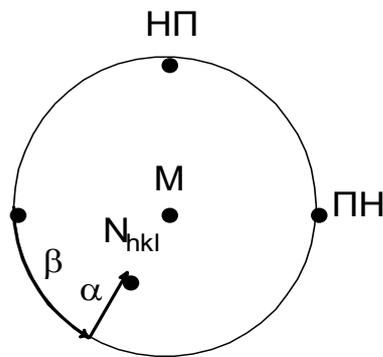


Рис. 45. Заполнение нормальными N_{hkl} плоскости проекции при съемке на просвет

Если нормаль к поверхности образца разместить в центре стереографической проекции, то в исходном положении образца нормаль N_{hkl} будет находиться на большом круге проекции (рис. 45). Если вращать образец вокруг оси MM так, чтобы значение угла β менялось от 0 до 360° , в отражающее положение попадут все кристаллиты, у которых нормали к отражающим плоскостям лежат в плоскости прокатки, что соответствует заполнению нормальными большого круга проекций. Повороту образца на угол α будет соответствовать перемещение N_{hkl} на малый круг проекций, расположенный на угол α ближе к центру проекций. Таким образом, поворачивая образец вокруг оси AA дискретно на углы $\alpha = 2,5-10^\circ$ и при каждом таком повороте вращая его непрерывно в интервале углов $\beta = 0-360^\circ$, можно заполнить нормальными всю внешнюю часть полюсной фигуры в пределах углов от $\alpha = 0$ до $\alpha < 90^\circ - \theta$. Ограничение обусловлено тем, что при больших углах образец перекрывает первичный или дифрагированный пучок.

Съемка на отражение. Данный тип съемки применяется значительно чаще из-за трудностей приготовления достаточно тонких образцов,

используемых при съемке на просвет. Существуют две разновидности метода: метод поворота и метод наклона.

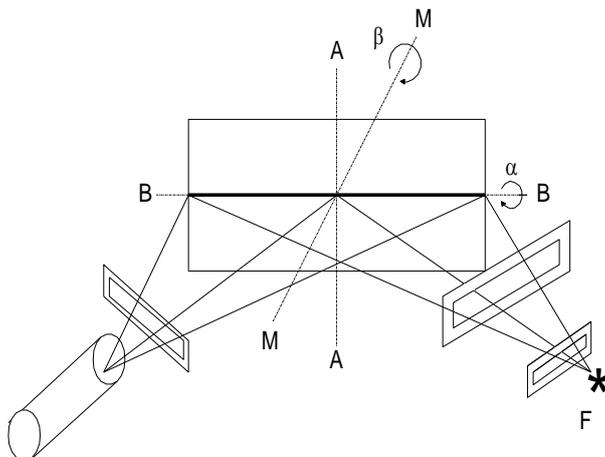


Рис. 46. Схема съемки на отражение методом поворота

Метод наклона. В этом методе (рис. 46) вращение вокруг оси AA используется только для установки образца в отражающее положение, при котором нормаль MM к его поверхности составляет углы $90^\circ - \theta$ с падающими и отраженными лучами.

Выходную щель и щель счетчика располагают горизонтально, непосредственно вблизи образца ставят еще одну щель, ограничивающую освещенный участок образца узкой полоской, расположенной на оси BB . Из исходного положения производят дискретные повороты на углы α вокруг оси BB . При каждом данном угле α образец непрерывно вращают вокруг оси MM на углы $\beta = 0-360^\circ$. Поворот вокруг оси BB отвечает обследованию полюсной фигуры от центра к периферии, а поворот вокруг оси MM по концентрическим кругам радиуса α . В отличие от метода поворота в методе наклона теоретически угол α можно менять в интервале от 0 до 90° . Однако при наклоне из-за конечной высоты облучаемого участка образца происходит дефокусировка, весьма большая при больших значениях угла α , что ограничивает интервал используемых значений до $\alpha = 75-80^\circ$.

Для дифрактометрического изучения текстуры методом наклона используется рентгеновский дифрактометр любой марки, снабженный

специальным держателем образца: приставкой ГП-2 (ГП-14), позволяющей наклонять плоскость образца вокруг горизонтальной оси к плоскости гониометра. Наклон образца по углу α до $70-75^\circ$ производится вручную с точностью $2,5^\circ$. При съемке крупнозернистых образцов ($D > 30-50$ мкм) образцу сообщается возвратно-поступательное движение с ходом до 7 мм. Возможно быстрое (60 об/мин) или медленное вращение (0,1 об/мин) образца. Для уменьшения эффекта дефокусировки перед счетчиком ставят широкую щель (шириной 4-8 мм). Кроме того, для уменьшения влияния вертикальной расходимости падающих лучей перед образцом как можно ближе к нему располагают горизонтальную щель шириной 1 мм.

Автоматизированные текстур-гонометры. Метод наклона послужил основой для создания автоматизированных текстур-гонометров, принцип работы которых заключается в следующем. Вращение образца вокруг оси, перпендикулярной его поверхности и оси наклона синхронизировано таким образом, что за время одного оборота вокруг первой оси образец поворачивается на 10° вокруг оси наклона. При таком движении образца нормаль к выбранной системе плоскостей опишет на стереографической поверхности спираль. Интенсивность может регистрироваться на самописец или при помощи ЭВМ.

Построение ППФ по дифрактометрическим кривым. Построение ППФ ведется с помощью сеток Болдырева. Любая точка проекции задается координатами α и β , где α – радиальная, отсчитываемая от центра круга проекций и изменяющаяся от 0 до 90° ; β – азимутальная, отсчитываемая обычно от вертикального диаметра против часовой стрелки и изменяющаяся от 0 до 360° .

ППФ строят в плоскости проекции, параллельной поверхности анализируемого образца. При $\alpha = 0$ отражающие плоскости $\{hkl\}$ параллельны поверхности образца q , а нормаль N_{hkl} направлена в центр ППФ. При повороте образца на угол α и непрерывном вращении в своей плоскости на угол β от 0 до 360° нормаль будет описывать конус с углом полураствора α , что соответствует кругу радиуса α на ППФ.

Обычно полюсную фигуру строят следующим образом. Устанавливают образец в исходное положение ($\alpha = 0, \beta = 0$) и производят непрерывное вращение в интервале углов $\beta = 0-360^\circ$. Изменение интенсивности дифракционного пучка регистрируется счетчиком. Затем образец поворачивается последовательно на углы $\alpha, 2\alpha, 3\alpha$ и т.д. и при непрерывном вращении регистрируется распределение интенсивности. Таким образом каждой точке полюсной фигуры с угловыми координатами α и β можно сопоставить отвечающую ей интенсивность дифракционного пучка $I_{\alpha\beta}$. Построение сводится к нанесению данных об интенсивности на стереографическую проекцию. После нанесения всех точек необходимо обвести точки с близкой интенсивностью, обычно выбирают не более 6-10 уровней интенсивности.

Всем рассмотренным методам свойственны некоторые ограничения. Так при съемке на прохождение недоступна центральная часть полюсной фигуры с радиусом, равным θ , при съемке на отражение – периферия с угловой широтой $90-\theta$ для метода поворота и $20-30^\circ$ для метода наклона. Таким образом, для построения полной ППФ необходимо использовать специальные методы. Кратко рассмотрим их.

При исследовании массивных образцов методом наклона достаточно съемки двух образцов, поверхности которых взаимно перпендикулярны. В методе поворота необходимо несколько образцов, поверхности которых составляют с плоскостью прокатки углы, несколько меньшие $\theta, 2\theta$ и т.д. для того, чтобы области, построенные по разным образцам, перекрывались. Полная полюсная фигура может быть построена по одному образцу, если ему придать сферическую форму, однако этому методу свойственны значительные недостатки – трудность изготовления и невозможность фокусировки дифрагированных лучей. Полная фигура тонких фольг может быть построена комбинацией методов прохождения и отражения.

Поправка на поглощение и дефокусировку образца. Перед нанесением

данных на ППФ необходимо внести поправки на поглощение и дефокусировку, поскольку при повороте на угол α меняется длина пути пучка в образце и условия фокусировки. Дефокусировка тем значительней, чем дальше исследуемый участок образца отклонен от оси BB , т.е. чем больше вертикальная расходимость падающего пучка лучей. В методе наклона дефокусировка отраженных лучей приводит к уменьшению регистрируемой интенсивности и усилению размытия дифракционных кривых. Для учета эффекта дефокусировки перед съемкой текстурированных образцов проводят запись кривой $I(\alpha)_{эм}$ для эталонного бестекстурного образца для анализируемых интерференций (HKL).

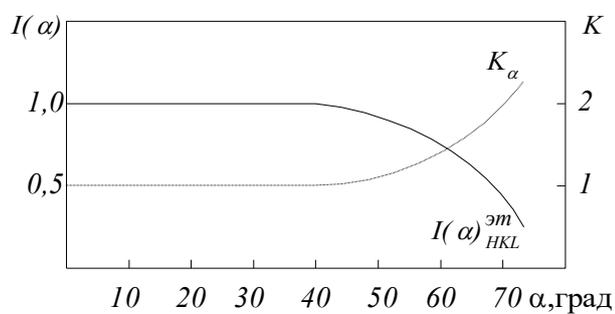


Рис. 47. Зависимость интенсивности I_{HKL} и коэффициента K_α от угла α для эталонного образца, используемые для учета поглощения и эффекта дефокусировки в образце

Съемка при дискретных углах α от 0 до 70–75° ведется при условии быстрого вращения образца по углам β . Из полученной кривой определяют поправочный коэффициент K_α для данного угла α согласно соотношению

$$K_\alpha = (I_0 / I_\alpha)_{эм},$$

где I_0 – интенсивность при $\alpha = 0^\circ$; I_α – интенсивность для угла α .

Для углов более 55–60° наблюдается заметное отклонение величины K от единицы. Исправленное значение $I^*(\alpha)_{HKL}$ для текстурированного образца находят по формуле

$$I^*(\alpha)_{HKL} = I(\alpha)_{HKL} K_\alpha.$$

Для учета поглощения либо используют эталонный образец, либо

рассчитывают поправку аналитически.

Анализ прямых полюсных фигур. При анализе полюсной фигуры важно определить параметры текстуры, т.е. оси текстуры и ее плоскости. Это может быть сопряжено с трудностями, поскольку даже при одной ориентации кристаллитов образуются сложные узоры, характерные для текстуры прокатки, в общем же случае возможно существование нескольких предпочтительных ориентаций.

Анализ проводят при помощи стандартных стереографических проекций. Исследуемую полюсную фигуру накладывают последовательно на разные стандартные проекции и вращением вокруг центра добиваются совпадения максимумов полюсной фигуры с выходами нормалей плоскости $\{hkl\}$, для которой построена данная фигура. Если такое совпадение найдено, то индексы, соответствующие центру проекции, определяют индексы кристаллографической плоскости $(h_1k_1l_1)$, параллельной плоскости прокатки. Индексы нормали на основном круге проекций, совпадающие с НП, соответствуют оси текстуры $[m_1n_1p_1]$ – кристаллографическому направлению, параллельному НП.

При наличии сложной текстуры подбирают вторую стандартную проекцию, по которой находят совпадение оставшихся свободными (после анализа по первой проекции) максимумов с выходами тех же нормалей $\{hkl\}$. Отсюда определяют новые значения параметров текстуры – плоскости $(h_2k_2l_2)$ и оси текстуры $[m_2n_2p_2]$. Из количественных полюсных фигур можно оценить также доли кристаллитов разной ориентировки.

Дифрактометрический анализ текстуры с помощью ОПФ. Обратной полюсной фигурой называют стандартную стереографическую проекцию кристаллитов данного вещества, на которой нормалям к кристаллографическим плоскостям приписывается определенный статистический вес. Вес определяется степенью совпадения этих нормалей с некоторым интересующим нас внешним направлением в образце, например, направлением деформации. Таким образом, обратная полюсная фигура представляет собой распределение ориентировок внешней оси относительно внутренних (кристаллографических)

осей. В противоположность этому прямая полюсная фигура показывает распределение ориентаций внутренней оси (нормали к плоскости (hkl)) относительно внешних осей (НП, ПН, НН).

Построение ОПФ по интегральным интенсивностям рентгеновских интерференций. Наиболее удобным способом построения ОПФ является съемка на дифрактометре, поскольку в этом случае отражают только те кристаллы, у которых отражающая плоскость (hkl) параллельна поверхности образца q или отклонена от нее на небольшие углы в пределах телесного угла $d\Omega$, определяемого вертикальной и горизонтальной расходимостью первичного пучка. Тогда относительный объем, в котором нормаль к некоторой плоскости (hkl) лежит внутри $d\Omega$, будет равен

$$P_{hkl}d\Omega / 4\pi,$$

где P_{hkl} – интересующий нас вес полюса на стереографической проекции.

В бестекстурном эталонном образце кристаллиты расположены хаотично по отношению к плоскости q . Поэтому интегральная интенсивность I_{HKL} обусловлена только соответствующими множителями интенсивности (множителем повторяемости, угловым и т.д.) и геометрией съемки. Для текстурированного образца I_{HKL} кроме указанных факторов зависит также от типа текстуры. Эталонный образец, изготавливаемый из того же материала, что и текстурированный, используется для нормировки.

Условие нормировки следует из того, что в элементарной ячейке направление прокатки обязано иметь какую-либо ориентировку. Для бестекстурного образца $P_{hkl}^{эм} = \text{const}$, и из решения интеграла получаем, что

$$P_{hkl} = \bar{P} = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega=0}^{4\pi} P_{hkl} d\Omega = 1.$$

Для текстурированного образца $P_{пред} \neq P_{hkl}^{эм}$. Если какой-либо полюс на ОПФ имеет большую, чем соседние, плотность P_{hkl} , то из этого следует, что внешнее направление образца, для которого была построена ОПФ (например, НН), с большей вероятностью, чем в образце без текстуры, параллельно этой

нормали. Следовательно, в текстурированном образце при $P > 1$ нормали преимущественно перпендикулярны к поверхности образца, при $P < 1$ – параллельны поверхности.

Для построения ОПФ получают две дифрактограммы – от текстурированного и бестекстурного (эталонного) образцов. На каждой дифрактограмме определяют интегральную интенсивность всех интерференционных максимумов. Для интегральной интенсивности линии текстурированного образца можно записать

$$I_{hkl} = CQP_{hkl}, \quad (9)$$

где C – константа для данного образца зависящая от условий съемки, коэффициента поглощения и степени совершенства кристаллов; Q – постоянная величина для данной линии (HKL) всех образцов, включающая структурный фактор, угловые множители интенсивности и т.д.; P_{hkl} – доля кристаллитов, для которых нормаль к плоскости (hkl) совпадает с нормалью к поверхности образца, т.е. полюсная плотность.

Соответствующее уравнение для бестекстурного образца имеет вид

$$I'_{hkl} = C'QP_{эт}, \quad (10)$$

где $P_{эт} = 1$ – полюсная плотность для образца без текстуры.

Разделив одно на другое можно получить

$$I_{hkl} / I'_{hkl} = (C / C') P_{hkl}. \quad (11)$$

Отношение констант можно исключить, проведя суммирование по всем измеренным интерференционным линиям.

$$\sum_n (I_{hkl} / I'_{hkl}) = (C / C') \sum P_{hkl} \quad (12)$$

Из формулы (11) и (12) можно получить

$$P_{hkl} = (I_{hkl} / I'_{hkl}) \sum P_{hkl} / \sum (I_{hkl} / I'_{hkl}). \quad (13)$$

Если число регистрируемых линий n достаточно велико, то можно использовать приближенную нормировку $P_{сред} = \sum P_{hkl} / n \sim 1$, и тогда

$$P_{hkl} = (I_{hkl} / I'_{hkl}) n / \sum (I_{hkl} / I'_{hkl}). \quad (14)$$

Эта нормировка не вполне строгая, так как здесь приписывается равный

вес всем отражениям, что особенно неверно для кристаллов с высокой симметрией. Существует два способа, учитывающих эти обстоятельства. В методе Вильсона оценивается удельный вес нормали, обусловленный множителем повторяемости M_{hkl} . Тогда условие нормировки примет вид

$$P_{сред} = \Sigma(M_{hkl} P_{hkl}) / \Sigma M_{hkl} = 1 \quad \text{и} \quad P_{hkl} = (I_{hkl} / I'_{hkl}) \Sigma M_{hkl} / \Sigma (M_{hkl} I_{hkl} / I'_{hkl}) \quad (15)$$

Другой способ нормировки предложил Моррис

$$P_{сред} = \Sigma(A_{hkl} P_{hkl}) = 1, \quad (16)$$

где A_{hkl} – доля кристаллитов в бестекстурном образце, дающих отражение от плоскости (hkl) .

Условно A_{hkl} определяется долей площади стереографического треугольника, ограниченной большими кругами (меридианами), проведенными через середины расстояний между соседними рассматриваемыми нормальями. Вершинами треугольника являются выходы нормалей $[001]$, $[011]$ и $[111]$. Считаем, что $\Sigma A_{hkl} = 1$, тогда

$$P_{hkl} = (I_{hkl} / I'_{hkl}) / \Sigma(A_{hkl} I_{hkl} / I'_{hkl}). \quad (17)$$

Очевидно, что величина A_{hkl} зависит от расположения и числа проанализированных полюсов, т.е. от типа решетки и длины волны. Множитель повторяемости в этом методе учитывается благодаря самому способу определения A_{hkl} .

Нормировку по Моррису целесообразно проводить при исследовании металлов с гексагональными и кубическими решетками. Величины значений M_{hkl} и A_{hkl} для кубической сингонии приведены в табл. 20.

При построении ОПФ учитывается только одно из возможных отражений разного порядка от одной и той же плоскости (hkl) . Построение ОПФ заключается в нанесении соответствующих значений полюсной плотности P_{hkl} на стереографический треугольник. Места с $P_{hkl} > 1$ обычно штрихуют. Индексы полюсов с наибольшей плотностью определяют компоненты текстуры.

Значения M_{hkl} и A_{hkl} для кубической сингонии

(hkl)	110	200	211	310	222	321
M	12	6	24	24	8	48
A	0,126	0,052	0,109	0,270	0,074	0,370

Хотя метод ОПФ очень широко применяется, ему свойственен ряд недостатков: так, для полного анализа ограниченных текстур (текстур прокатки) требуется построение 2 или даже 3 ОПФ относительно различных внешних осей (НП, ПН, НН), что требует приготовления сложных составных образцов. Кроме того, ОПФ не дают сведения об ориентировках, чьи отражения не зарегистрированы.

Построение ОПФ. Наиболее удобным способом построения ОПФ является съемка на дифрактометре с фокусировкой по Бреггу-Брентано (рис. 48) и оценка текстуры относительно нормали к плоскости образца (НН). При этой фокусировке отражают только те кристаллы, у которых отражающая плоскость (hkl) параллельна плоскости образца q или отклонена от нее на небольшие углы. При изучении текстуры металлов с кубической решеткой для увеличения числа интерференций для разных (hkl) , а, следовательно, и числа проанализированных полюсов на ОПФ, используют жесткое излучение молибдена ($\lambda_{Mo} = 0,07$ нм). При этом возможное вторичное характеристическое излучение, возникающее в образце, ослабляется тонкой алюминиевой фольгой, устанавливаемой перед счетчиком. Для металлов с некубической решеткой при съемке даже на мягком излучении регистрируется большое число отражений и ОПФ строится по достаточно большому числу проанализированных полюсов в области стандартного стереографического треугольника.

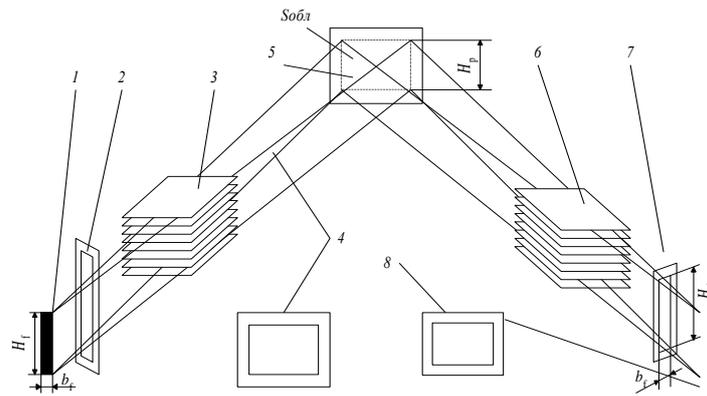


Рис. 48. Схема фокусировки дифрактометра по Бреггу-Брентано

Для построения ОПФ необходимо выполнить следующие действия:

Выбрать излучение рентгеновской трубки, благоприятное для получения от данного образца достаточного числа интерференционных линий, соответствующих отражениям от плоскостей с различными (hkl) . Подобрать режим работы дифрактометра для получения контрастных дифракционных кривых. Установить плоский образец в держатель так, чтобы его рабочая поверхность была перпендикулярна плоскости гониометра ($\alpha = 0^\circ$). Снять при одинаковых режимах работы дифрактометра кривые I_{HKL} для всех возможных интерференций (HKL) в диапазоне углов θ от 10 до $70-75^\circ$ для эталонного и текстурированного образцов. В процессе записи каждой кривой образец поворачивается вокруг оси гониометра на угол $\theta \pm \Delta\theta$, а счетчик – на угол $2(\theta \pm \Delta\theta)$ по отношению к первичному пучку (θ – расчетное теоретическое значение угла дифракции; $\Delta\theta$ – величина, достаточная для съемки всего дифракционного максимума (рис. 49)).

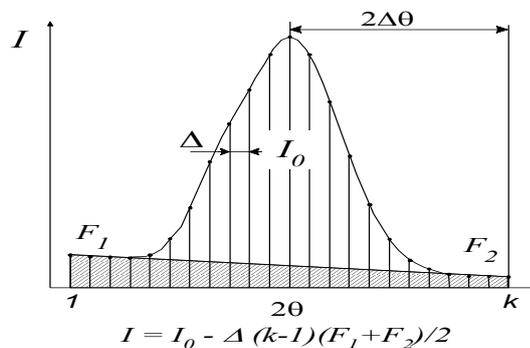


Рис. 49. Определение интегральной интенсивности дифракционной линии

При съемке крупнозернистого образца его дополнительно вращают в своей плоскости со скоростью 60 об/мин. Определить интегральные интенсивности I_{HKL} для всех (HKL) образца и эталона, как соответствующие площади, ограниченные кривой и фоном).

Вычислить значения полюсных плотностей P_{hkl} по соответствующим формулам (10, 11, 13). Построить на кальке границы стандартного треугольника, соответствующего решетке исследуемого образца. Отметить на нем выходы главных направлений и проанализированных полюсов, около каждого из них записать соответствующие значения P_{hkl} . Провести в области 5-7 уровней с одинаковой P_{hkl} . Определить индексы (hkl) полюсов с наибольшей полюсной плотностью, тем самым найдя наиболее вероятные индексы кристаллографического направления, с которым совпадает анализируемое направление в образце (чаще всего нормаль к плоскости образца).

Вопросы для самоконтроля

1. Дать определение понятию текстура.
2. Дифрактометрический анализ текстуры с помощью ОПФ.
3. Что такое полюсная плотность?
4. Типы съемки текстурированных образцов.
5. Построение ОПФ.

8.4 Определение напряжений I, II и III рода

Типы внутренних напряжений

В основе классификации внутренних напряжений лежит отличие в объемах, в которых эти напряжения уравниваются.

1. Под зональными (остаточными) напряжениями (макронапряжениями, или напряжениями I рода) понимают упругие искажения, уравнивающиеся в объеме всего изделия или в его значительной части. При наличии макронапряжений удаление какой-либо части детали приводит к нарушению равновесия между остальными ее частями, что вызывает деформирование (коробление и растрескивание) изделия. Разрушение происходит большей

частью под действием растягивающих напряжений. Сжимающие напряжения (их можно создавать специальными технологическими процессами) снижают чувствительность материала к концентраторам напряжений и повышают усталостную прочность материала.

2. Под микронапряжениями (II рода) понимают напряжения, которые уравниваются в объеме отдельных кристаллитов или частей кристаллитов (мозаичных блоков). Они могут быть как неориентированными, так и ориентированными (в направлении усилия, производшего пластическую деформацию).

3. Под статическими искажениями решетки (III рода) понимают напряжения, которые уравниваются в пределах небольших групп атомов. В деформированных металлах статические искажения уравниваются в группах атомов, лежащих у границ зерен, плоскостей скольжения и т. д. Такие искажения могут быть связаны с дислокациями. Смещения атомов из идеальных положений (узлов решетки) могут также возникать в кристаллах твердого раствора из-за различия размеров атомов и химического взаимодействия между одноименными и разноименными атомами, образующими твердый раствор. При наличии микронапряжений и статических искажений удаление части тела не приводит к их перераспределению. Напряжения разных типов приводят к различным изменениям рентгенограмм и дифрактограмм, что позволяет изучать внутренние напряжения рентгенографическими методами. Макронапряжения вызывают сдвиг интерференционных линий, который становится особенно заметным под большими брегговскими углами. Микронапряжения и измельчение блоков мозаики (области когерентного рассеяния) приводят к уширению линий. Наибольшее изменение ширины интерференционных линий наблюдают при больших брегговских углах. Ориентированные микронапряжения могут также вызывать смещение линий. При наличии статических искажений, связанных со смещением атомов из идеальных положений, уменьшается интенсивность интерференционных линий и возрастает диффузный фон. Эффект уменьшения интенсивности особенно заметен для линий с большими индексами.

Определение зональных напряжений (макронапряжений)

Макронапряжения возникают при неоднородном нагреве или охлаждении (например, при сварке, огневой резке), в процессе холодной прокатки или правки готовых изделий, в результате структурных превращений, при химической и механической обработке поверхности (точении, шлифовке, полировке), а также при нанесении электролитических покрытий. Контроль макронапряжений имеет важное значение в практике, так как позволяет значительно повышать надежность изделий в эксплуатации. Основой рентгеноструктурного метода определения зональных искажений является то, что все атомные плоскости во всех кристаллитах поликристалла, одинаково ориентированные по отношению к действующим упругим силам, однородно меняют свои межплоскостные расстояния (для них $\Delta d / d = \text{const}$). Напряжения на поверхности образца (рис. 50) можно разложить на главные (σ_1 , σ_2 и σ_3), которые являются нормальными и тангенциальными (к поверхности образца).

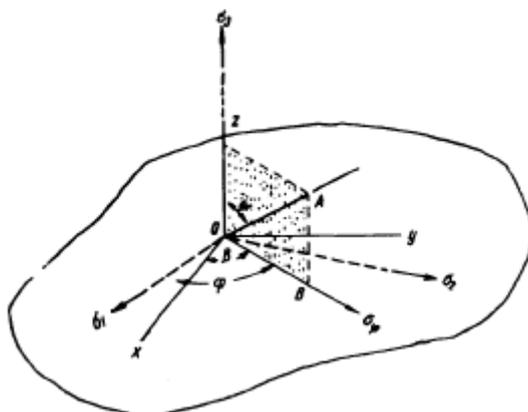


Рис. 50. Угловые соотношения между главными напряжениями σ_1 , σ_2 , σ_3 , измеряемым напряжением σ_ϕ и координатными осями x , y , z

Нормальная составляющая напряжения σ_3 на поверхности равна нулю. Строго говоря, $\sigma_3 = 0$ только при плосконапряженном состоянии, но в большинстве случаев величиной σ_3 можно пренебречь. Упругая деформация в поверхностных слоях образца в направлении, перпендикулярном поверхности образца, будет

$$\varepsilon = \frac{\mu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2),$$

где E – модуль упругости (модуль Юнга); μ – коэффициент Пуассона.

Если напряжения σ_1 и σ_2 – растягивающие, то ε будет деформацией сжатия и наоборот. Чтобы определить ε , необходимо найти величину изменения межплоскостных расстояний d в атомных плоскостях, параллельных поверхности образца, поскольку $\varepsilon = \Delta d/d$.

В этом случае

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{\mu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2),$$

или

$$(\sigma_1 + \sigma_2) = -\frac{\mu \Delta d}{E d}.$$

Определение $\Delta d/d$ может быть произведено съемкой рентгенограмм с поверхности ненапряженного и напряженного образцов. При этом должны быть соблюдены следующие условия:

1. Излучение и отражающие плоскости должны быть подобраны так, чтобы угол отражения был максимально близок к $83-85^\circ$ (практически он равен $75-85^\circ$).

2. Линии рентгенограммы должны быть острыми и четкими. Для этого следует пользоваться малыми диафрагмами и хорошо подготавливать поверхность образцов. Ошибка в нахождении $d = \pm 0,0001$ кХ может привести при съемке стальных образцов к ошибке в определении $\sigma_1 + \sigma_2 = 1,7$ кг/мм².

Более сложной является задача определения величины напряжения, действующего на поверхности в данном конкретном направлении (напряжение σ_ϕ , см. рис. 50).

Экспериментально задача анализа макронапряжений сводится к точному определению межплоскостных расстояний. Существует ряд методик определения напряжений I-рода при съемке дебаеграмм и рентгенограмм, суть некоторых приведена ниже:

1. При определении суммы главных напряжений используют соотношение

$$(\sigma_1 + \sigma_2) = -\frac{E}{\mu} (d_\perp - d_0)/d_0,$$

где d_0 – межплоскостное расстояние для ненапряженного материала;

d_{\perp} – среднее межплоскостное расстояние для напряженного материала в направлении, перпендикулярном к поверхности образца.

2. Измерение составляющей напряжения в заданном направлении методом двух съемок проводят по соотношению

$$\sigma_{\phi} = [(d_{\psi} - d_{\perp}) / d_{\perp}] E / (1 + \mu),$$

где d_{\perp} – измеряется по рентгенограмме, снятой при направлении луча перпендикулярно к поверхности образца, а d_{ψ} – при направлении луча под углом ψ к нормали.

3. Для увеличения точности измерения напряжений I-рода применяют метод пяти наклонных съемок с $\psi = 0; \pm 30$ и $\pm 45^{\circ}$. Расчет проводится путем экстраполяции по соотношению

$$\operatorname{cosec} \theta = \{[\sigma(1 + \mu) \sin^2 \psi] E \sin \theta_z\} + 1 / \sin \theta_z,$$

где θ_z – определяется для перпендикулярной съемки; θ – для наклонной.

4. Раздельное определение главных напряжений проводится путем съемки трех рентгенограмм: одной с напряженного образца под постоянным углом ψ к нормали и двух с ненапряженного при наклонах плоскости образца ϕ и $\phi + 90^{\circ}$. Расчет проводится по формулам:

$$\sigma_1 = K + L, \quad \sigma_2 = K - L,$$

$$K = 1/2 [(d_{\psi} + d_{\psi'} - 2d_0)/d_0][E/(1 + \mu) \sin^2 \psi - 2\nu];$$

$$L = (d_{\psi} - d_{\psi'}) / d_0 [E/(1 + \mu) \sin^2 \psi];$$

где d_{ψ} – межплоскостное расстояние для углов съемки ψ к нормали и наклона образца ϕ ; $d_{\psi'}$ – соответственно для ψ и $\phi + 90^{\circ}$.

Определение микронапряжений (I рода)

Микронапряжения могут возникать:

1. При пластической деформации поликристаллического образца из-за упругой и пластической анизотропии кристаллов.
2. При неоднородном нагреве или охлаждении тела. Появляющиеся при этом растягивающие и сжимающие напряжения могут привести к пластическим сдвигам, в результате которых возникают остаточные микронапряжения.

Величина микронапряжений будет больше в многофазном образце, если фазы имеют различные коэффициенты теплового расширения.

3. В процессе распада пересыщенного твердого раствора (старения). На границах областей выделившейся фазы и матрицы создаются микронапряжения, связанные с сопряжением решеток.

4. При локальных структурных или химических превращениях (изменение удельного объема какого-то слоя по отношению к основной массе также приводит к появлению микронапряжений).

Микронапряжения кристаллитов приводят к уширению интерференционных линий на рентгенограммах, которое можно характеризовать величиной $\Delta d / d$, где Δd – максимальное отклонение межплоскостного расстояния для данной интерференционной линии от среднего значения d .

Так как $\Delta d / d = -\text{ctg}\theta\Delta\theta$, то эффект размытия линий, обусловленный микроискажениями, растет с увеличением угла θ . Поэтому обычно применяется метод обратной съемки. При использовании дифрактометра регистрируют интерференционные линии с максимальным углом θ .

Микроискажения кристаллитов приводят к уширению интерференционных линий на рентгенограммах, которое можно характеризовать величиной $\Delta d / d$, где Δd – максимальное отклонение межплоскостного расстояния для данной линии от его среднего значения d . Для металлов с кубической решеткой микроискажения можно считать изотропными и характеризовать их величиной $\Delta a / a$, где Δa – максимальное отклонение периода решетки от его среднего значения.

Так как $\Delta d / d = -\text{ctg}(\theta)\Delta\theta$, то эффект размытия линий, обусловленный микронапряжениями, растет с увеличением угла θ . Поэтому обычно применяют метод обратной съемки, а при использовании дифрактометров регистрируют линии с максимальным углом θ .

Наиболее простым методом определения микронапряжений является метод аппроксимаций, при котором необходимо получить профили одной и той

же линии от исследуемого образца и эталона. Ширина интерференционной линии эталона должна быть обусловлена только геометрическими факторами. В качестве эталона берется полностью рекристаллизованный крупнозернистый образец из того же материала. По полученным профилям интерференционной линии от образца $h(x)$ и эталона $g(x)$ определяют полуширину линий B и b соответственно. (Полуширина – ширина линии на половине ее высоты). Установлено, что полуширина линии B растет с увеличением степени деформации, достигает постоянной величины и далее не меняется.

Профиль линии обычно можно аппроксимировать Гауссовой кривой:

$$I = I_{\max} \exp\left(-\frac{(2\theta_{\max} - 2\theta)^2}{\sigma^2}\right).$$

Полуширина линии связана с параметрами кривой следующим соотношением:

$$b = 2\sigma\sqrt{\ln 2}$$

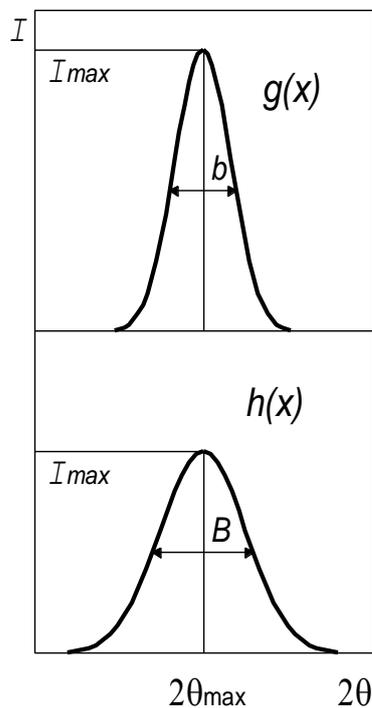


Рис. 51. Определение полуширины линии

В случае для съемки на дифрактометре усредненная величина углового уширения определяется как

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2},$$

где b выражено в радианах.

Тогда величина микроискажений равна

$$(\Delta d / d)_{\text{cp}} = \pm ctg\theta\Delta\theta = \pm\sqrt{B^2 - b^2} / (2Rtg\theta),$$

где R – радиус дифрактометра.

Этот расчет может быть верным только в том случае, если уширение обусловлено только микроискажениями. Однако при пластической деформации и фазовых превращениях обычно одновременно происходит измельчение блоков мозаики. В этом случае необходимо выделить вклад, вносимый в уширение линии каждым из процессов. Обычно для этого используется гармонический анализ формы линии.

Неоднородность распределения микронапряжений можно определить последовательным сравнением поверхностных слоев образца.

Определение статических искажений (III-рода)

Статические искажения связаны с отклонением атомов из положений равновесия, определяемых узлами решетки. Эти искажения охватывают группы, участвующие в создании нарушений структуры. Статические напряжения возникают при наличии в кристаллах различного рода дефектов (дислокаций, атомов внедрения, вакансий). Статические искажения могут также возникать в твердых растворах типа замещения при различии атомных радиусов растворяемого металла и металла-растворителя. Статические искажения, вызванные смещением атомов из их нормальных положений, должны давать такой же эффект, как и смещение атомов при тепловых колебаниях (последние называют динамическими искажениями). Ослабление интерференционных линий вследствие тепловых колебаний характеризуется температурным множителем

$$I_T / I_{T=0} = e^{-2M},$$

для кубической решетки

$$M = (8/3) \pi^2 U_{\delta}^2 (\sin \theta / \lambda)^2,$$

где U_{δ}^2 – средние квадратичные (динамические) смещения атомов из нормальных положений при тепловых колебаниях.

Аналогично для статических искажений

$$M = (8/3) \pi^2 U_{\delta}^2 (\sin \theta / \lambda)^2,$$

где U_{δ}^2 – среднее квадратичное смещение атомов при статических искажениях. Статические искажения не могут существовать в чистом виде, без динамических искажений, поэтому на интенсивность линий рентгенограммы влияют оба фактора. По уменьшению интенсивности можно оценить величину искажения. Простейшим способом оценки искажений является измерение отношения интенсивностей линии и фона на рентгенограммах образцов с искаженной и неискаженной решетками. Уменьшение соотношения $I_{hkl} / I_{фон}$ соответствует увеличению искажений решетки. Другим методом оценки искажений является измерение отношений интенсивностей двух линий на рентгенограмме одного и того же образца в деформированном и недеформированном состоянии или линий образца и эталона. Величина смещения атомов из равновесного положения в решетке может быть вычислена по соотношению

$$U_{ст}^2 = 3a^2 \ln[(I_1/I_2)_{деф.} / (I_1/I_2)_{недеф.}] / 4\pi^2 [(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2) - (h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)].$$

При необходимости более точного измерения проводят разделение влияния статической и динамической составляющих смещений атомов. При этом измеряют отношение интенсивностей одних и тех же линий на рентгенограммах образцов с неискаженной решеткой, где смещения атомов обусловлены только динамическими (тепловыми) искажениями, и образцов с кристаллической решеткой, искаженной вследствие образования твердого раствора, пластической деформации и т. д., где смещения атомов связаны как с динамическими, так и с устойчивыми статическими искажениями.

Вопросы для самоконтроля

1. Дать определение напряжениям I, II и III рода.
2. К каким изменениям на рентгенограмме приводят напряжения разных типов?

3. Как рентгенографически определяют напряжения I рода?
4. Что называется областью когерентного рассеяния?
5. Что лежит в основе методов определения микронапряжений и ОКР?
6. С чем связаны статические искажения кристаллической решетки?
7. Как можно оценить напряжения III-рода?

9. РЕНТГЕНОВСКАЯ ДЕФЕКТОСКОПИЯ

Дефектоскопией называют выявление дефектов изделий без их разрушения. Почти все методы дефектоскопии основаны на том, что различные вещества или дефекты по-разному пропускают то или иное излучение, что и позволяет провести анализ внутренних несплошностей и неоднородностей в металлических изделиях, со строгой фиксацией координат, характера, формы и размеров дефектов.

Наиболее часто в дефектоскопии используют рентгеновские и γ -лучи. Рассмотрим принципиальную схему рентгеновского просвечивания для точечного включения и несплошности (рис. 52); та же схема (только с другим источником лучей) используется в γ -дефектоскопии.

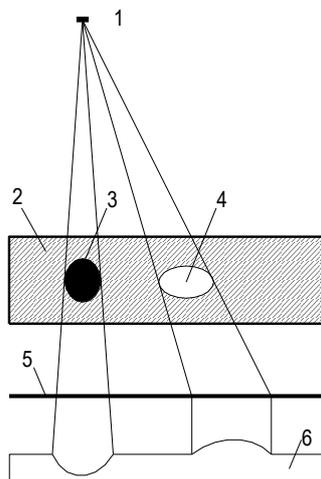


Рис. 52. Принципиальная схема рентгеновского контроля дефектов:

- 1 – источник излучения; 2 – контролируемое изделие;
- 3 – точечный дефект (включение); 4 – несплошность (раковина);
- 5 – фото пленка; 6 – распределение интенсивности излучения

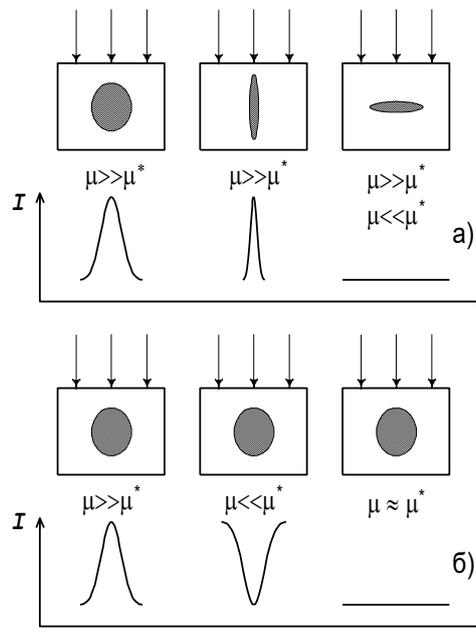


Рис. 53. Распределение интенсивности: а — при просвечивании в зависимости от геометрии дефекта;

б — соотношения коэффициента поглощения материала и дефекта

Лучи от фокуса рентгеновской трубки 1 попадают на детектор 5 (фотопленка, пропорциональный или сцинтилляционный счетчик, светящийся экран), пройдя через контролируемое изделие 2. В соответствии с законом ослабления интенсивность лучей определяется по формуле

$$I = I_0 e^{-\mu D},$$

где I , I_0 — интенсивность прошедших и падающих лучей; μ — линейный коэффициент ослабления; D — путь лучей в изделии.

Пусть в изделии имеется дефект — включение 3 с коэффициентом ослабления μ^* ; путь лучей через включение обозначим через d . Тогда интенсивность лучей, прошедших через дефект I^* , будет

$$I^* = I_0 e^{-\mu(D-d)} e^{-\mu^* d} = I_0 e^{-\mu D + (\mu - \mu^*) d}.$$

Таким образом, эти интенсивности будут отличаться. Их соотношение $K = I^*/I = e^{-\mu(D-d)} e^{-\mu^* d} / e^{-\mu D}$ называется **контрастностью**. Чем выше контрастность, т.е. чем больше путь лучей через включение и чем больше различие в коэффициентах ослабления, тем легче выявить дефект на рентгенограмме. При $\mu^* > \mu$ (тяжелое включение) на рентгенограмме будет видно светлое пятно на

темном фоне, если $\mu^* < \mu$ (легкое включение) – наоборот (рис. 53). При рассмотрении рентгенограммы, снятой с тела сложной конфигурации, имеющего на поверхности выступы и впадины, следует иметь в виду, что выступы изобразятся как тяжелые включения, а впадины – как легкие.

Чувствительность рентгеновской дефектоскопии. Задача контроля изделий будет выполнена тем лучше, чем меньше размеры выявляемых дефектов. Выраженная в процентах по отношению к толщине просвечиваемого изделия минимальная величина выявленного по рентгенограмме дефекта, так называемая процентуальная чувствительность $p = (d_{\min}/D) \cdot 100\%$ и служит критерием качества рентгенограммы. К основным факторам, влияющим на чувствительность, можно отнести:

1. Плотность почернения рентгенограммы;
2. Жесткость применяемого излучения;
3. Величину фокуса рентгеновской трубки;
4. Действие вторичного (преимущественно рассеянного) излучения, возникающего при просвечивании изделия;
5. Применение усиливающих экранов;
6. Материал и толщина просвечиваемого объекта.

Часто для улучшения чувствительности приходится увеличивать время экспозиции, что приводит к уменьшению производительности метода, что может сделать рентгеновский контроль экономически невыгодным. Практически считается нецелесообразным применение рентгеновской дефектоскопии при выдержках более 20-30 мин. Для оценки чувствительности и проверки правильности выбранного режима съемки применяют специальные эталоны – дефектометры (рис. 54).

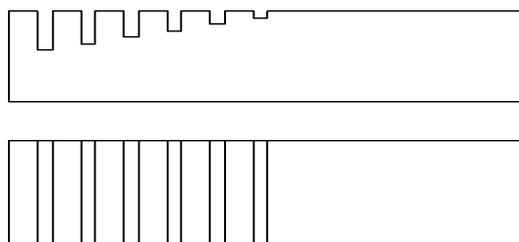


Рис. 54. Дефектометр

Дефектометр кладут, например, рядом с просвечиваемым швом той же толщины. Углубления на дефектометре имеют разную глубину – от 1 до 20% толщины шва и служат для определения правильности выбора экспозиции и режима съемки и обработки пленки. Так, например, если при съемке шва толщиной 20 мм, на снимке хорошо видны бороздки, начиная от 0,4 мм и больше, то чувствительность будет $p = (0,4/20) \cdot 100 = 2\%$. Сопоставление степени почернения изображения различных бороздок и дефектов позволяет также приблизительно оценить размер дефектов в направлении просвечивания.

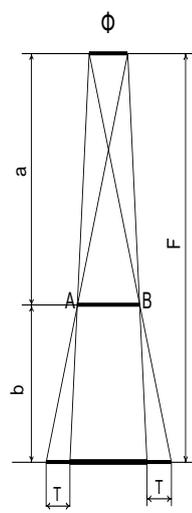


Рис. 55. Схема образования геометрической нерезкости (полутеней)

Выбор режима просвечивания, обеспечивающего необходимую степень почернения. Человеческий глаз лучше всего различает малые градации почернения негатива, когда плотность его почернения составляет 1,2-2,0. Плотностью почернения называется величина

$$D = \ln(I_0 / I),$$

где I_0 – интенсивность первичных лучей, а I – интенсивность лучей, прошедших через пленку.

На практике используются специальные номограммы, изображающие зависимость экспозиции, выраженной в миллиамперминутах ($i\tau$) от толщины изделия при различных напряжениях на трубке. Необходимость получения достаточно плотной рентгенограммы за экономически приемлемое время

ограничивает толщину изделий, которые практически можно просвечивать при том или ином напряжении на трубке.

Влияние жесткости излучения. Минимальная величина выявляемого дефекта обратно пропорциональна разности линейных коэффициентов ослабления в матрице и дефекте, которая возрастает с увеличением длины волны. Поэтому можно сделать вывод, что для выявления мелких дефектов необходимо применять наиболее мягкие лучи, т.е. вести съемку при минимально возможном для данной толщины изделия напряжении на трубке. (Для сплошного спектра $\lambda_0 = 12,4/U$ (А); $\lambda_{\max} \approx 1,5\lambda_0$). Однако практически этот принцип удастся использовать лишь при просвечивании относительно тонких или изготовленных из легких металлов изделий.

Влияние величины фокуса рентгеновской трубки. От размера фокусного пятна зависит величина геометрической нерезкости изображения (полутени) просвечиваемого предмета. Поэтому необходимо применять источники излучения с возможно меньшими размерами фокусного пятна. Однако уменьшение площади фокусного пятна приводит к существенному уменьшению интенсивности и росту времени экспозиции. Обычно трубки для дефектоскопии имеют мощность до 3 кВт, а их фокус имеет площадь около 20 мм². Для получения большой резкости изображения применяют острофокусные трубки с размером фокусного пятна $\sim 0,4$ мм. Существенное влияние на величину полутени оказывает фокусное расстояние (расстояние от фокуса трубки до пленки). При увеличении фокусного расстояния резкость снимка возрастает, но возрастает так же время экспозиции (пропорционально квадрату расстояния). Обычно фокусное расстояние принимают равным 500-700 мм.

Влияние рассеянных лучей. Рассеянные лучи увеличивают общую плотность почернения негатива, что уменьшает контрастность изображения и снижает чувствительность. Поскольку интенсивность рассеянных лучей прямо пропорциональна объему рассеивающего металла, то чем толще изделие, тем труднее выявить мелкие дефекты. Полностью рассеянное излучение устранить

невозможно, однако на практике используется ряд мер для ослабления степени его воздействия на пленку. Это использование экранов из свинцовой фольги и фильтров, применение масок и диафрагм, ограничивающих пучок излучения.

Применение усиливающих экранов. Фотографическое действие ионизирующих излучений основано на поглощении их энергии пленкой. Обычно в пленке поглощается менее 1% энергии рентгеновского излучения. Для усиления фотографического действия и, следовательно, для уменьшения экспозиции в дефектоскопии применяют усиливающие металлические фольги и флуоресцирующие экраны.

Усиливающее действие металлических фольг обусловлено поглощением длинноволнового рассеянного излучения и дополнительным фотографическим действием фотоэлектронов и электронов отдачи, образующихся в результате взаимодействия рентгеновских лучей с материалом фольги. Флуоресцирующий экран представляет собой тонкий слой люминофора, чаще всего CaWO_4 , нанесенный на тонкий лист картона или пластмассы. Его усиливающее действие обусловлено воздействием на пленку свечения, возникающего в люминофоре под действием ионизирующего излучения. Поглощенная энергия преобразуется в видимый свет, который экспонирует прижатую к экрану рентгеновскую пленку. Продолжительность экспозиции сокращается в 10-100 раз.

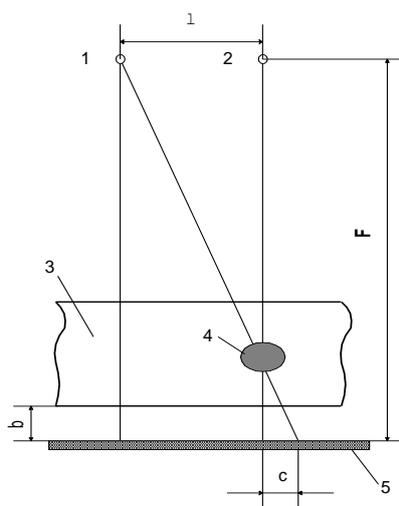


Рис. 56. Схема определения глубины расположения дефекта:

1 и 2 – положение источника; 3 – контролируемое изделие; 4 – дефект;

Область применения рентгеновской дефектоскопии. Рентгеновская дефектоскопия применяется для оценки качества сварных швов с точки зрения наличия непровара, трещин, количества и распределения пор и неметаллических включений. Типовые схемы просвечивания сварных соединений приведены на рис. 56. Она также используется для контроля стальных отливок. Этим методом выявляют усадочные раковины, газовые пузыри, пористость, шлаковые включения и ликвацию. Для анализа поковок и штамповых заготовок рентгено- и γ -дефектоскопию используют редко, и только для весьма мелких изделий.

Оценка качества сварных швов производится по трехбальной системе согласно соответствующему ГОСТ. Баллом III оцениваются безусловно годные швы. На рентгенограммах таких швов не должно быть признаков непровара, трещин. Допускаются лишь единичные газовые поры и шлаковые включения. Баллом II – допустимые к применению сварные соединения. К ним относятся швы на которых отсутствуют следы непровара и трещин, но имеются незначительное количество газовых пор и шлаковых включений, не носящих характера сплошной сетки по всей длине шва. Баллом I оценивают бракованные сварные соединения. К ним относят швы, имеющие признаки непровара, трещин, или же они имеют по всей длине явно выраженную сетку пороков в виде газовых и шлаковых включений.

Определение положения дефекта в изделии. В некоторых случаях бывает необходимо определить положение дефекта. Так, например, дефекты, находящиеся в поверхностном слое отливки, можно считать допустимыми, если в процессе дальнейшей обработки эти дефекты будут удалены. В других случаях допустимы дефекты в глубине изделия. Для определения глубины залегания дефекта обычно используют метод двойного просвечивания со смещением источника, схема метода показана на рис. 56. Вначале изделие просвечивают из положения 1. Затем источник излучения смещают на расстояние l , под контролируемое изделие подкладывается другая пленка и

проводится вторичное просвечивание из положения 2. При расшифровке обе рентгенограммы накладывают друг на друга и измеряют величину смещения изображения дефектов. Расстояние между дефектом и пленкой находят из формулы

$$a = cF/(l+c),$$

где c – смещение изображения дефекта; l – смещение источника; F – фокусное расстояние.

Если пленка отстоит от контролируемого изделия на расстояние b , то дефект расположен на глубине $a \cdot b$ от поверхности, обращенной к пленке.

Если дефект хорошо различим на снимке, то просвечивание изделия из обоих положений можно производить на одну и ту же пленку, однако при этом ухудшается выявление других дефектов.

Определение размера дефекта в направлении просвечивания.

Глубину дефекта (чаще всего непровара сварных швов) можно определить с помощью эталонов. С этой целью рядом с контролируемым участком сварного шва устанавливают набор эталонов разной толщины и с различной глубиной канавки. Глубина непровара определяется по снимку путем визуального сравнения оптической плотности изображения канавок эталона с оптической плотностью дефекта.

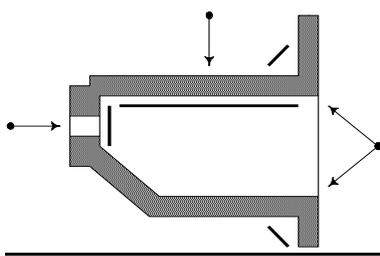


Рис. 57. Просвечивание изделий сложной формы

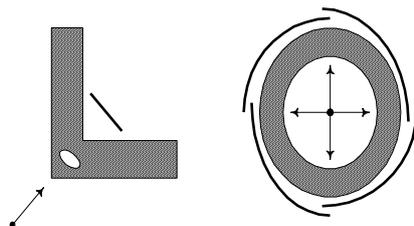


Рис. 58. Типовые схемы просвечивания литых изделий

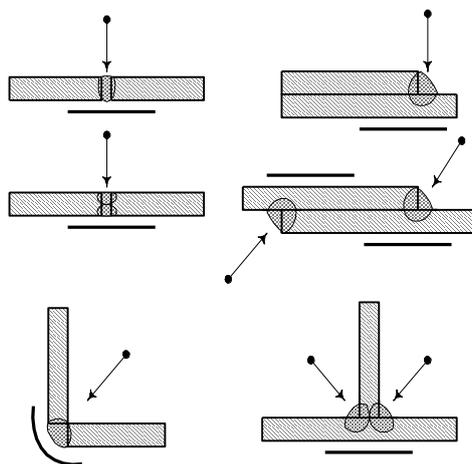


Рис. 59. Типовые схемы просвечивания сварных соединений

Просвечивание изделий сложной формы. Обнаружение дефектов в изделиях сложной конфигурации затруднительно по следующим причинам:

- наличие участков, резко различных по толщине, не позволяет произвести одновременную съемку всего изделия;
- сложная форма изделия затрудняет борьбу со вторичным излучением, вуалирующим снимок.

Литые изделия сложной формы перед просвечиванием разбивают на отдельные участки, которые просвечивают по типовым схемам (рис. 59). Кроме того, чтобы сгладить разницу в фасонных и пустотелых изделиях, применяют так называемые компенсаторы. Компенсатор представляет собой жидкое или сыпучее вещество, подобранное таким образом, чтобы его линейный коэффициент ослабления был равен коэффициенту просвечиваемого изделия. Компенсатор также поглощает часть вторичных лучей, повышая качество снимка.

Вопросы для самоконтроля

1. Что называют дефектоскопией?
2. Устройство и принцип работы дефектоскопов.
3. Методика определения дефектов в литых изделиях.
4. Как влияет жесткое излучение на работу дефектоскопов?
5. Как применяются усиливающие экраны в дефектоскопии?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, систематическое описание взаимодействия рентгеновского излучения с исследуемым образцом показало, что волна, отраженная от системы параллельных плоскостей образцов, по своей структуре является плоской, и ее частота совпадает с частотой падающей волны.

Показано, что в результате интерференции отраженных волн амплитуда результирующей рассеянной волны, а следовательно, и ее интенсивность многократно возрастают, формируя рефлекс отражающих плоскостей на дифрактограммах при определенных углах в соответствии с уравнением Вульфа – Брегга. Данный эффект находится в основе метода рентгеноструктурного анализа твердых материалов. На величину интенсивности рассеянной волны оказывают влияние многие факторы. Прежде всего, к ним относятся фактор атомного рассеяния, структурный фактор, поляризационный множитель, фактор, учитывающий поглощение излучения веществом, факторы, контролирующие форму брегговских профилей интенсивности, фоновое излучение, эффекты экстинкции и т. д.

В пособии рассмотрены основы одного из важнейших приложений рентгенофазового анализа к исследованию твердых материалов, а именно, к качественному и количественному фазовому составу образцов. Явный аналитический вид интегральной интенсивности излучения позволяет выявить на качественном уровне содержание фаз в смеси по штрих-диаграммам с помощью кристаллографических баз данных. Данный метод может быть реализован автоматически с использованием различных компьютерных программ по рентгеноструктурной обработке дифрактограмм или на основе рассмотренных общих закономерностей формирования брегговских рефлексов фаз в смеси, определением концентрации различных фаз в образцах, а также с применением различного рентгеноструктурного софта. Обсуждаются и современные методы количественного определения концентрации фаз, которые могут быть применены для решения поставленной задачи исследователем в зависимости от исходного состояния исследуемых образцов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Русаков, А.А.** Рентгенография металлов / А.А. Русаков. – Москва: Атомиздат, 1977. – 480 с. – Текст : непосредственный.
2. **Русаков, А.А.** Основы рентгенографии металлов В 3 частях. Часть 1/ А.А. Русаков, В.Н. Яльцев – Москва: МИФИ, 1994. – 172 с. – Текст : непосредственный.
3. **Ракобольская, И.В.** Ядерная физика/ И.В. Ракобольская – Москва: МГУ, 1971 – 296 с. – Текст : непосредственный.
4. **Мурин, А.Н.** Физические основы радиохимии: учебник для химических специальностей университетов/ А.Н. Мурин – Москва: Высшая школа, 1971 – 288 с. – Текст : непосредственный.
5. **Русаков, А.А.** Основы рентгенографии металлов В 3 частях. Часть 2 / А.А. Русаков, В.Н. Яльцев – Москва: МИФИ, 1994. – 60 с. – Текст : непосредственный.
6. **Русаков, А.А.** Основы рентгенографии металлов В 3 частях. Часть 3 / А.А. Русаков, В.Н. Яльцев – Москва: МИФИ, 1998. – 152 с. – Текст : непосредственный.
7. **Гинье, А.** Рентгенография кристаллов/ А. Гинье – Москва: Физматлит, 1961. – 604 с. – Текст : непосредственный.
8. **Алешина, Л.А.** Рентгенография кристаллов/ Л.А Алешина, О.Н. Шиврин – Петрозаводск.: Изд-во Петрозаводского ГУ, 2004. – 320 с. – Текст: непосредственный.
9. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия/ Я.С Уманский , Ю.А. Скаков, А.Н Иванов, Л.Н Расторгуев. – Москва: Металлургия, 1982. – 632 с. – Текст: непосредственный.
10. **Черноруков, Н.Г.** Теория и практика рентгенофлуоресцентного анализа: учебно-методическое пособие Н.Г Черноруков, О.В. Нипрук Электронное учебно-методическое пособие. – Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. – 57 с. – Текст: электронный.
11. Физическое материаловедение В 6 томах. Том 3 Методы исследования

структурно-фазового состояния материалов/ под ред. Б.А. Калина. – Москва: МИФИ, 2008. – 636 с. — Текст: непосредственный.

12 **Кузнецова, Г.А.** Качественный рентгенофазовый анализ: Методические указания / Г.А. Кузнецова – Иркутск ИГУ, 2004 г. – 24 с. — Текст: непосредственный.

13. Рентгеновская дифрактометрия / И.Г. Исаенкова, Ю.А. Перлович, В.И. Скрытный [и др]. – Москва: МИФИ, 2007. – 60 с. — Текст: непосредственный.

14. **Бородкина, М.М.** Рентгенографический анализ текстуры металлов и сплавов/ М.М Бородкина, Э.Н. Спектор – Москва: Metallurgia, 1981. – 272 с. — Текст: непосредственный

15. **Миркин, Л.И.** Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов/ Л.И. Миркин – Москва: Физматлит, 1961. – 864 с. — Текст: непосредственный.

16. Физическое металловедение / под ред. Р.У. Кана. Вып. 1. Атомное строение металлов и сплавов. – Москва: Мир, 1967. – 334 с. — Текст: непосредственный.

17. Физическое металловедение В 3 томах Т. 1. Атомное строение металлов и сплавов под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. [перевод с английского]. [3-е изд, пер. и доп.] – Москва: Metallurgia, 1987. – 640 с. — Текст: непосредственный.

18. **Киттель, Ч.** Введение в физику твердого тела. / Киттель Ч; [перевод с английского]. – Москва: Наука, 1978. – 792 с. — Текст: непосредственный.

19. Неорганические материаловедение: энциклопедическое издание В 2 томах. Том 1 Основы науки о металлах, /под ред. В.В. Скорохода, Г.Г. Гнесина. - Киев, 2008. – 1152 с. — Текст: непосредственный.

20. **Горелик, С.С.** Рентгенографический и электронно-оптический анализ: учебное пособие для вузов. / С.С Горелик, Ю.А Скаков, Л.Н Расторгуев.– 3-е изд. доп. и перераб. - Москва: МИСИС, 1994. – 328 с. — Текст: непосредственный.

21. **Воробьев, С.А.** Методы структурного анализа / С.А Воробьев Москва: Наука, 1989. – 304 с. — Текст: непосредственный.

22. Уманский, Я.С. Рентгенография металлов и полупроводников/ Я.С. Уманский - Москва: Металлургия. 1969. – 496 с. - Текст: непосредственный.

Индивидуальное задание 1

Задание №1 (1 семестр)

Вариант №1

1. Определить коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергиями 0,1 МэВ и 5 МэВ в Al.
2. Вычислить массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергией 0,01 МэВ в сплаве Ag25%Zn.
3. Найдите толщину фольги из Ni, пройдя через которую K_{α} -лучи Cu ослабились бы в 100 раз больше, чем K_{β} -лучи.
4. Подобрать фильтр для излучения Cr и определить его толщину, при которой K_{β} - лучи ослабляются в 10 раз больше, чем K_{α} -лучи.

Вариант №2

1. Определить коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергиями 1 МэВ и 10 МэВ в Ti.
2. Вычислить массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергией 0,01 МэВ в сплаве Fe20%Ni.
3. Найдите толщину фольги из Co, пройдя через которую K_{α} -лучи Ni ослабились бы в 10 раз больше, чем K_{β} -лучи
4. Подобрать фильтр для излучения Co и определить его толщину, при которой K_{β} - лучи ослабляются в 100 раз больше, чем K_{α} -лучи.

Вариант №3

1. Определить коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергиями 0,5 МэВ и 2 МэВ в V.
2. Вычислить массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергией 0,01 МэВ в сплаве Co-10%Ni.

3. Найдите толщину фольги из алюминия, пройдя через которую K_{α} -лучи Ni ослабились бы в 100 раз больше, чем K_{α} -лучи Mo.
4. Подобрать фильтр для излучения Ni и определить его толщину, при которой K_{β} - лучи ослабляются в 50 раз больше, чем K_{α} -лучи.

Вариант №4

1. Определить коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергиями 1,25 МэВ и 2,5 МэВ в Cr.
2. Вычислить массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергией 0,01 МэВ в сплаве Ni-15%Cr.
3. Найдите толщину фольги из алюминия, пройдя через которую K_{α} -лучи Cr ослабились бы в 10 раз больше, чем K_{β} -лучи Fe.
4. Подобрать фильтр для излучения Cu и определить его толщину, при которой K_{β} - лучи ослабляются в 500 раз больше, чем K_{α} -лучи.

Вариант №5

1. Определить коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергиями 0,3 МэВ и 15 МэВ в Fe.
2. Вычислить массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергией 0,01 МэВ в сплаве Ag-45%Zn.
3. Найдите толщину фольги из никеля, пройдя через которую K_{α} -лучи Cu ослабились бы в 10 раз больше, чем K_{α} -лучи Mo.
4. Подобрать фильтр для излучения Mo и определить его толщину, при которой K_{β} - лучи ослабляются в 100 раз больше, чем K_{α} -лучи.

Вариант №6

1. Определить коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергиями 2 МэВ и 20 МэВ в Co.
2. Вычислить массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергией 0,01 МэВ в сплаве Fe-20%Ni.

3. Найдите толщину фольги из ниобия, пройдя через которую K_{α} -лучи Mo ослабились бы в 500 раз больше, чем K_{β} -лучи.
4. Подобрать фильтр для излучения Cr и определить его толщину, при которой K_{β} - лучи ослабляются в 100 раз больше, чем K_{α} -лучи.

Вариант №7

1. Определить коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергиями 5 МэВ и 20 МэВ в Ni.
2. Вычислить массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергией 0,01 МэВ в сплаве Co-20%Ni.
3. Найдите толщину фольги из Al, пройдя через которую K_{α} -лучи Fe ослабились бы в 30 раз больше, чем K_{α} -лучи Cu
4. Подобрать фильтр для излучения Co и определить его толщину, при которой K_{β} - лучи ослабляются в 50 раз больше, чем K_{α} -лучи.

Вариант №8

1. Определить коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергиями 0,2 МэВ и 10 МэВ в Cu.
2. Вычислить массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергией 0,01 МэВ в сплаве Ni-35%Cr.
3. Найдите толщину фольги из Co, пройдя через которую K_{α} -лучи Cu ослабились бы в 10 раз больше, чем K_{α} -лучи Cu.
4. Подобрать фильтр для излучения Ni и определить его толщину, при которой K_{β} - лучи ослабляются в 200 раз больше, чем K_{α} -лучи.

Вариант №9

1. Определить коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергиями 0,5 МэВ и 5 МэВ в Zn.

2. Вычислить массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергией 0,01 МэВ в сплаве Ni 5 % Cr.
3. Во сколько раз уменьшится интенсивность рентгеновских лучей (K_{α} -лучи Cu), прошедших через алюминиевую фольгу толщиной 0,05 см ?
4. Подобрать фильтр для излучения Mo и определить его толщину, при которой K_{β} - лучи ослабляются в 500 раз больше, чем K_{α} -лучи.

Вариант №10

1. Определить коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергиями 1 МэВ и 15 МэВ в Nb.
2. Вычислить массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергией 0,01 МэВ в сплаве Ni-20%Fe.
3. Во сколько раз уменьшится интенсивность рентгеновских лучей (K_{α} -лучи Fe), прошедших через алюминиевую фольгу толщиной 0,1 см ?
4. Подобрать фильтр для излучения Cu и определить его толщину, при которой K_{β} - лучи ослабляются в 10 раз больше, чем K_{α} -лучи.

Вариант №11

1. Определить коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергиями 0,1 МэВ и 10 МэВ в Ag.
2. Вычислить массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергией 0,01 МэВ в сплаве Ni-10%Co.
3. Во сколько раз уменьшится интенсивность рентгеновских лучей (K_{β} -лучи Cu), прошедших через никелевую фольгу толщиной 0,1 см?
4. Подобрать фильтр для излучения Co и определить его толщину, при которой K_{β} - лучи ослабляются в 30 раз больше, чем K_{α} -лучи.

Вариант №12

1. Определить коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергиями 1 МэВ и 15 МэВ в Mo.
2. Вычислить массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергией 0,01 МэВ в сплаве Ni-15%Cr.
3. Во сколько раз уменьшится интенсивность рентгеновских лучей (K_{α} -лучи Mo), прошедших через алюминиевую фольгу толщиной 0,5 см?
4. Подобрать фильтр для излучения Cr и определить его толщину, при которой K_{β} -лучи ослабляются в 50 раз больше, чем K_{α} -лучи.

Вариант №13

1. Определить коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергиями 1,5 МэВ и 10 МэВ в W.
2. Вычислить массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергией 0,01 МэВ в сплаве Fe-25%Cr.
3. Во сколько раз уменьшится интенсивность рентгеновских лучей (K_{β} -лучи Mo), прошедших через алюминиевую фольгу толщиной 0,5 см?
4. Подобрать фильтр для излучения Ni и определить его толщину, при которой K_{β} -лучи ослабляются в 10 раз больше, чем K_{α} -лучи.

Вариант №14

1. Определить коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергиями 10 МэВ и 20 МэВ в Pt.
2. Вычислить массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергией 0,01 МэВ в сплаве Pt-10%Cu.
3. Во сколько раз уменьшится интенсивность рентгеновских лучей (K_{α} -лучи Co), прошедших через алюминиевую фольгу толщиной 0,05 см?
4. Подобрать фильтр для излучения Cu и определить его толщину, при которой K_{β} -лучи ослабляются в 100 раз больше, чем K_{α} -лучи.

Вариант №15

1. Определить коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергиями 2 МэВ и 10 МэВ в Рb.
2. Вычислить массовый коэффициент ослабления рентгеновских лучей с энергией 0,01 МэВ в сплаве Pt-25%Ag.
3. Во сколько раз уменьшится интенсивность рентгеновских лучей (K_{α} -лучи Cr), прошедших через алюминиевую фольгу толщиной 0,05 см?
4. Подобрать фильтр для излучения Mo и определить его толщину, при которой K_{β} -лучи ослабляются в 50 раз больше, чем K_{α} -лучи.

Индивидуальное задание 2

Задание предусматривает решение задач по всему изучаемому курсу (взаимодействие рентгеновского излучения с веществом, методы рентгеноструктурного анализа, применение методов рентгеноструктурного анализа для исследования металлов и сплавов).

Пример типового задания

1. Какой метод рентгеноструктурного анализа необходимо использовать для исследования технических материалов (стали, чугуна, цветных металлов)? Охарактеризуйте выбранный метод и методику проведения исследования.
2. Определите коэффициент ослабления рентгеновских лучей при проведении рентгеноструктурных исследований латуни ЛЦ40С. Излучение FeK_{α} .
3. При исследовании текстуры автолистовой стали 08Ю методом обратных полюсных фигур используется излучение $Mo-K_{\alpha}$ ($\lambda = 0,711 \text{ \AA}$). При этом в образце возникает вторичное характеристическое излучение. Объясните причину возникновения вторичного излучения и рассчитайте толщину фольги из никеля ($\rho=8,9 \text{ г/см}^3$), которая позволит ослабить вторичное излучение ($Fe-K_{\alpha}$, $\lambda = 1,937 \text{ \AA}$) в 1000 раз.
4. На рентгенограмме, полученной от Al , отсутствуют отражения от некоторых плоскостей. Объясните причину их отсутствия и выведите закон погасания для соответствующей кристаллической решетки.
5. Определить параметр решетки α -Fe по положению дифракционной линии в прецизионной области углов. Излучение $CrK_{\alpha 1}$ ($\lambda = 2,28962 \text{ \AA}$), линия расположена на углу отражения $2\theta = 154,7^{\circ}$ и имеет индексы интерференции 211. Объясните понятие прецизионной области углов.
6. Определить тип решетки по данным о периодах идентичности, полученных

по трем рентгенограммам вращения, если $I_{100} = 2,867 \text{ А}$; $I_{110} = 4,054 \text{ А}$;
 $I_{111} = 2,483 \text{ А}$.

Примеры решения задач

1. Необходимо провести рентгеноструктурные исследования отожженной углеродистой стали. Обоснуйте выбор излучения (рентгеновской трубки) и режима работы рентгеновской трубки.

Анод такой же или более легкий, иначе возникает вторичное характеристическое излучение. Напряжение на трубке $(3,5-4,5) \cdot U_v$ (U_v – потенциал возбуждения К-серии). Сила тока, исходя из паспортных данных на трубку ($U \cdot I < \text{максимальной паспортной мощности трубки}$). [1, с. 191].

2. Какой метод рентгеноструктурного анализа необходимо использовать для исследования технических материалов (стали, чугуна, цветных металлов). Охарактеризуйте выбранный метод и методику проведения исследования.

Метод порошка или поликристалла. Образец в виде порошка (проволока, капилляр, стеклянная нить) или в виде шлифа из поликристаллического материала. Излучение – характеристическое излучение. [1, с.188]; [25, с.202]; [3].

3. Какие методы рентгеноструктурного анализа используются для исследования монокристаллов. Кратко охарактеризуйте методы и методику проведения исследования.

Метод Лауэ. Образец – монокристалл, используемое излучение – сплошной спектр.

Метод вращения монокристалла. Образец – монокристалл, излучение – характеристический спектр. См. [1, с. 149-184]; [25, с.147-170].

4. Определите коэффициент ослабления рентгеновских лучей при проведении рентгеноструктурных исследований быстрорежущей стали Р6М5. Излучение FeK_α .

Массовый коэффициент ослабления μ / ρ состоит из трех частей:

коэффициент рассеяния, коэффициент поглощения и коэффициент потерь на возникновение электронно-позитронных пар. $\mu/\rho = \sigma/\rho + \tau/\rho + \chi/\rho$, см²/г. Для диапазона длин волн (энергий) (0,7-2,4 А) используемых в рентгеноструктурном анализе членами $\sigma/\rho \approx 0,2$, $\chi/\rho = 0$ можно пренебречь. τ/ρ определяется из номограммы или из справочной литературы. Поскольку сталь состоит из нескольких элементов, то общий коэффициент ослабления считается по формуле

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{i=1}^k \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \beta_i$$

где $(\mu/\rho)_i$ - массовый коэффициент ослабления i -го элемента; β_i - весовая доля каждого элемента. См. также [27, с. 27-50].

5. При проведении качественного фазового анализа закаленной высоколегированной стали на рентгенограмме наблюдается большое количество дифракционных линий, часто накладывающихся друг на друга. Предложите способ удаления β -компоненты характеристического излучения. Проведите необходимые расчеты для случая когда K_β -компонента должна ослабиться в 100 раз больше соответствующей K_α -компоненты. Используется трубка с анодом из меди. Для удаления β -компоненты характеристического излучения используется два метода: применяются селективно поглощающие фильтры и монохроматоры.

Материал фильтра выбирают из условия $\lambda_\beta < \lambda_K < \lambda_\alpha$, где λ_K - край полосы поглощения материала фильтра, или используя эмпирическое правило

$Z_\phi = Z_a - 1$, Z_ϕ и Z_a - порядковый номер материала фильтра и анода трубки.

Толщина фильтра обычно выбирается так, чтобы после фильтрации K_β -линия была в 50-100 раз слабее K_α -линии.

$$d = \ln K / (\mu_{K\beta} - \mu_{K\alpha})$$

См. также [1, с. 192]; [27, с. 46]; [25.]

6. При исследовании текстуры автолистовой стали 08Ю методом обратных полюсных фигур используется излучение Mo- K_α ($\lambda = 0,711$ Å). При этом в

образце возникает вторичное характеристическое излучение. Объясните причину возникновения вторичного излучения и рассчитайте толщину фольги из никеля ($\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$) которая позволит ослабить вторичное излучение ($\text{Fe-K}\alpha$, $\lambda = 1,937 \text{ \AA}$) в 1000 раз.

Вторичное характеристическое излучение отличается от первичного только тем, что квант вторичного излучения возникает в результате выбивания электрона из атома не под действием ускоренного электрона (как в случае первичного излучения), а под действием обладающего достаточной энергией другого кванта рентгеновского излучения. Толщина фильтра выводится из основного закона ослабления рентгеновских лучей: $I_d = I_0 e^{-\mu d}$. $d = \ln K / (\mu_1 - \mu_2)$. При определении массового коэффициента ослабления (по номограмме) необходимо учитывать (в случае, если $\lambda_{\text{изл}} > \lambda_K$) поправку на K-скачок. [1, с. 192]; [27, с. 35 -48].

7. Определить толщину цинкового слоя горячеоцинкованной стали 08Ю, если отношение зарегистрированной интенсивности рентгеновских лучей отраженных от образца с покрытием и от того же образца без покрытия (со стравленным слоем) равно 1/10. Используемое излучение $\text{Cr-K}\alpha$, плотность цинка $6,92 \text{ г/см}^2$. Образец находится в отражающем положении под углом $\Theta = 34,5^\circ$. Используем основной закон ослабления рентгеновских лучей $I_d = I_0 e^{-\mu d}$. Учитываем путь, который проходят лучи в покрытии, входя в него ($l = d / \sin \theta$) и выходя из него ($l = d / \sin \theta$) под углом θ . Поэтому можно записать $I_{\text{покр}} = I_{\text{б.н}} \exp(-2\mu d / \sin \theta)$, отсюда находим толщину слоя.

8. На рентгенограмме, полученной от Al, отсутствуют отражения от некоторых плоскостей. Объясните причину их отсутствия и выведите закон погасания для соответствующей кристаллической решетки.

Отражения гасятся за счет отражения от дополнительных плоскостей, присутствующих в сложных решетках.

Закон погасания выводится из выражения для структурной амплитуды. [27, с. 121–133]; [3.].

9. Как изменится вид рентгенограммы, полученной от стали У8 после закалки,

по сравнению с рентгенограммой, полученной от той же стали в отожженном состоянии?

Мартенсит – пересыщенный раствор α -Fe имеет тетрагональную решетку, в отличие от кубической решетки отожженного α -Fe. Следовательно, на рентгенограмме мартенсита будет наблюдаться расщепление единичных линий на дуплеты и триплеты [25, с. 104]

10. Определить параметр решетки α -Fe по положению дифракционной линии в прецизионной области углов. Излучение Cr-K $_{\alpha 1}$ ($\lambda = 2,28962$ А), линия расположена на углу отражения $2\theta = 154,7^\circ$ и имеет индексы интерференции 211. Объясните понятие прецизионной области углов.

По уравнению Вульфа-Брегга определяем d/n , затем из квадратичной формы $1/d^2_{HKL} = (H^2 + K^2 + L^2)/a^2$ находим период решетки. Прецизионной областью называется область углов отражения, больших 60° . В этой области ошибка определения межплоскостного расстояния минимальна. В общем случае

$\Delta d/d = -\text{ctg}(\theta)\Delta\theta$ и при одной и той же погрешности определения угла $\Delta\theta$ относительная погрешность $\Delta d/d$ стремится к нулю при $\theta \rightarrow 90^\circ$ [1, с. 219; 27, с. 243]

11. Рассчитать межплоскостные расстояния и углы дифракции для образца Cu ($a = 3,61$ А), снимаемого в медном излучении (Cu-K $_{\alpha_{cp}}$, $\lambda=1,541$ А).

Межплоскостные расстояния вычисляются по квадратичным формулам на основе данных о периоде решетки и индексах интерференции, определяемых по соответствующим законам погасания

$$1/d^2_{HKL} = (H^2 + K^2 + L^2)/a^2 \quad \text{или} \quad \sin^2(\theta) = (\lambda/4a^2)(H^2 + K^2 + L^2)$$

Расчет проводится, пока $d/n > \lambda/2$. Углы дифракции вычисляются по формуле Вульфа-Брегга [25, с. 49].

12. На дифрактограмме поликристаллического вещества присутствуют линии, располагающиеся на следующих углах (2θ):

№	2θ	sin θ	α/β	d/n	HKL	№	2θ	sin θ	α/β	d/n	HKL
1	62.14					4	106.68				
2	69.09					5	126.78				
3	93.78					6	158.48				

Рассчитать межплоскостное расстояние и определить по нему вещество, от которого была получена рентгенограмма. Излучение Cr (Cr-Kα_{ср}, λ=2,291 Å). (Вещество – Fe).

Межплоскостное расстояние рассчитывается по формуле Вульфа-Брегга. Предварительно необходимо найти линии, получившиеся при отражении от плоскостей решетки K_β-компоненты характеристического излучения. K_β-линия располагается на меньших углах и в 5 раз менее интенсивна, чем соответствующая α-линия, отношение $\sin\alpha / \sin\beta \approx 1,10$, α-линия расщепляется на дуплет (на больших углах). Вещество определяется по ряду межплоскостных расстояний d/n, уникальных для каждого вещества.

См. также [25, с. 30]

13. Определить тип решетки по данным о периодах идентичности, полученных по трем рентгенограммам вращения, если I₁₀₀ = 5,64 А; I₁₁₀ = 3,99 А;

I₁₁₁ = 9,77 А;

14. Определить тип решетки по данным о периодах идентичности, полученных по трем рентгенограммам вращения, если I₁₀₀ = 2,867 А; I₁₁₀ = 4,054 А;

I₁₁₁ = 2,483 А;

$I_{[100]}:I_{[110]}:I_{[111]} = 1:\sqrt{2}:\sqrt{3}$ (примитивная решетка); $1:\sqrt{2}:\sqrt{2}/3$ (ОЦК); $1:\sqrt{2}/2:\sqrt{3}$ (ГЦК) [25, с. 60]

15. Как, используя методы рентгеноструктурного анализа, определить тип твердого раствора ?

Используя рентгеновские методы прецизионного определения периода решетки, определяют период решетки, а зная плотность вещества,

определяют число атомов, приходящихся на элементарную ячейку. Если равно теоретическому – раствор замещения, больше – внедрения, меньше – вычитания [25, с. 76]

16. Подобрать режим работы рентгеновской трубки с молибденовым анодом для съемки монокристалла алюминия по методу Лауэ так, чтобы максимум спектральной интенсивности сплошного спектра приходился на длину волны $\lambda_{\text{макс}} = 0,5 \text{ \AA}$.

17. На сколько изменится длина волны, соответствующая максимуму спектральной интенсивности сплошного спектра, если уменьшить напряжение на рентгеновской трубке с медным анодом с 60 до 30 кВ.

$\lambda_0 = 12,40 / U \text{ [кВ]}$ – коротковолновая граница сплошного спектра рентгеновских лучей (зависит только от напряжения на трубке). $\lambda_{\text{макс}} \approx 1,5 \lambda_0$ – длина волны максимума спектральной интенсивности сплошного спектра [1, с.10]; [27, с. 13]

Вариант №1

1. Необходимо провести рентгеноструктурные исследования отожженной низкоуглеродистой стали. Обоснуйте выбор излучения (рентгеновской трубки) и режима работы рентгеновской трубки.
2. Определите коэффициент ослабления рентгеновских лучей при проведении рентгеноструктурных исследований быстрорежущей стали Р18Ф5. Излучение MoK_{α} .
3. При проведении качественного фазового анализа закаленной высоколегированной стали на рентгенограмме наблюдается большое количество дифракционных линий, часто накладывающихся друг на друга. Предложите способ удаления β -компоненты характеристического излучения. Проведите необходимые расчеты для случая когда K_{β} -компонента должна ослабиться в 50 раз больше соответствующей K_{α} -компоненты. Используется трубка с анодом из меди.
4. На рентгенограмме, полученной от α -Fe, отсутствуют отражения от некоторых плоскостей. Объясните причину их отсутствия и выведите закон погасания для соответствующей кристаллической решетки.
5. Как изменится вид рентгенограммы, полученной от стали У8 после закалки, по сравнению с рентгенограммой, полученной от той же стали в отожженном состоянии?
6. Определить тип решетки по данным о периодах идентичности полученных по трем рентгенограммам вращения, если $I_{100} = 5,64 \text{ A}$; $I_{110} = 3,99 \text{ A}$;
 $I_{111} = 9,77 \text{ A}$;

Вариант №2

1. Какой метод рентгеноструктурного анализа необходимо использовать для исследования технических материалов (стали, чугуна, цветных металлов). Охарактеризуйте выбранный метод и методику проведения исследования.

2. Определите коэффициент ослабления рентгеновских лучей при проведении рентгеноструктурных исследований подшипниковой стали ШХ15. Излучение FeK_α .
3. При исследовании текстуры автолистовой стали 08Ю методом обратных полюсных фигур используется излучение Mo-K_α ($\lambda = 0,711 \text{ \AA}$). При этом в образце возникает вторичное характеристическое излучение. Объясните причину возникновения вторичного излучения и рассчитайте толщину фольги из никеля ($\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$), которая позволит ослабить вторичное излучение (Fe-K_α , $\lambda = 1,937 \text{ \AA}$) в 1000 раз.
4. На рентгенограмме, полученной от Al, отсутствуют отражения от некоторых плоскостей. Объясните причину их отсутствия и выведите закон погасания для соответствующей кристаллической решетки.
5. Определить параметр решетки $\alpha\text{-Fe}$ по положению дифракционной линии в прецизионной области углов. Излучение $\text{Cr-K}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 2,28962 \text{ \AA}$), линия расположена на углу отражения $2\theta = 154,7^\circ$ и имеет индексы интерференции 211. Объясните понятие прецизионной области углов.
6. Определить тип решетки по данным о периодах идентичности, полученных по трем рентгенограммам вращения, если $I_{100} = 2,867 \text{ \AA}$; $I_{110} = 4,054 \text{ \AA}$; $I_{111} = 2,483 \text{ \AA}$;

Вариант №3

1. Какие методы рентгеноструктурного анализа используются для исследования монокристаллов? Кратко охарактеризуйте методы и методику проведения исследования.
2. Определите коэффициент ослабления рентгеновских лучей при проведении рентгеноструктурных исследований отливок из ковкого чугуна КЧ 30-6. Излучение CuK_α .
3. Определить толщину цинкового слоя горячеоцинкованной стали 08Ю, если отношение зарегистрированной интенсивности рентгеновских лучей, отраженных от образца с покрытием и от того же образца без покрытия (со

сравненным слоем), равно $1/10$. Используемое излучение $\text{Cr-K}\alpha$, плотность цинка $6,92 \text{ г/см}^2$. Образец находится в отражающем положении под углом $\theta = 34,5^\circ$.

4. Определить значение микро и макронапряжений стали 08ЮТР. Угол эталонного образца равен $55,2^\circ$, образцов, находящихся в напряженном состоянии, соответственно $55,45^\circ$, $54,92^\circ$, $55,32^\circ$.

5. Рассчитать межплоскостные расстояния и углы дифракции для образца Cu ($a = 3,61 \text{ \AA}$), снимаемого в медном излучении ($\text{Cu-K}\alpha_{\text{ср}}$, $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$).

6. Как, используя методы рентгеноструктурного анализа, определить тип твердого раствора?

Вариант №4

1. Необходимо провести рентгеноструктурные исследования отожженной углеродистой стали. Обоснуйте выбор излучения (рентгеновской трубки) и режима работы рентгеновской трубки.

2. Определите коэффициент ослабления рентгеновских лучей при проведении рентгеноструктурных исследований конструкционной стали 17Г2С. Излучение $\text{CoK}\alpha$.

3. При проведении качественного фазового анализа закаленной высоколегированной стали на рентгенограмме наблюдается большое количество дифракционных линий, часто накладывающихся друг на друга. Предложите способ удаления β -компоненты характеристического излучения. Проведите необходимые расчеты для случая когда $\text{K}\beta$ -компонента должна ослабиться в 100 раз больше соответствующей $\text{K}\alpha$ -компоненты. Используется трубка с анодом из меди.

4. На рентгенограмме, полученной от Cu , отсутствуют отражения от некоторых плоскостей. Объясните причину их отсутствия и выведите закон погасания для соответствующей кристаллической решетки.

5. Как изменится вид рентгенограммы, полученной от стали 08Ю после закалки, по сравнению с рентгенограммой, полученной от той же стали в

отожженном состоянии?

6. Определить тип решетки по данным о периодах идентичности, полученных по трем рентгенограммам вращения, если $I_{100} = 5,64 \text{ \AA}$; $I_{110} = 3,99 \text{ \AA}$;

$I_{111} = 9,77 \text{ \AA}$;

Вариант №5

1. Какой метод рентгеноструктурного анализа необходимо использовать для исследования технических материалов (стали, чугуна, цветных металлов)?

Охарактеризуйте выбранный метод и методику проведения исследования.

2. Определите коэффициент ослабления рентгеновских лучей при проведении рентгеноструктурных исследований отливок из чугуна с шаровидным графитом ВЧ 40. Излучение FeK_{α} .

3. При исследовании текстуры автолистовой стали 08Ю методом обратных полюсных фигур используется излучение Mo-K_{α} ($\lambda = 0,711 \text{ \AA}$). При этом в образце возникает вторичное характеристическое излучение. Объясните причину возникновения вторичного излучения и рассчитайте толщину фольги из никеля ($\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$), которая позволит ослабить вторичное излучение (Fe-K_{α} , $\lambda = 1,937 \text{ \AA}$) в 1000 раз.

4. На рентгенограмме, полученной от $\gamma\text{-Fe}$, отсутствуют отражения от некоторых плоскостей. Объясните причину их отсутствия и выведите закон погасания для соответствующей кристаллической решетки.

5. Определить параметр решетки $\alpha\text{-Fe}$ по положению дифракционной линии в прецизионной области углов. Излучение $\text{Cr-K}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 2,28962 \text{ \AA}$), линия расположена на углу отражения $2\theta = 154,7^\circ$ и имеет индексы интерференции 211. Объясните понятие прецизионной области углов.

6. Определить тип решетки по данным о периодах идентичности, полученных по трем рентгенограммам вращения, если $I_{100} = 2,867 \text{ \AA}$; $I_{110} = 4,054 \text{ \AA}$;

$I_{111} = 2,483 \text{ \AA}$.

Вариант №6

1. Какие методы рентгеноструктурного анализа используются для исследования

поликристаллов? Кратко охарактеризуйте методы и методику проведения исследования.

2. Определите коэффициент ослабления рентгеновских лучей при проведении рентгеноструктурных исследований оловянной бронзы БрО19. Излучение CuK_α .

3. Определить толщину цинкового слоя горячеоцинкованной стали 08ЮТР, если отношение зарегистрированной интенсивности рентгеновских лучей, отраженных от образца с покрытием и от того же образца без покрытия (со сравненным слоем), равно 1/10. Используемое излучение Cr-K_α , плотность цинка $6,92 \text{ г/см}^2$. Образец находится в отражающем положении под углом $\theta = 34,5^\circ$.

4. На рентгенограмме, полученной от Мо, отсутствуют отражения от некоторых плоскостей. Объясните причину их отсутствия и выведите закон погасания для соответствующей кристаллической решетки.

5. Рассчитать межплоскостные расстояния и углы дифракции для образца Cu ($a = 3,61 \text{ \AA}$), снимаемого в медном излучении ($\text{Cu-K}\alpha_{\text{ср}}$, $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$).

6. Как, используя методы рентгеноструктурного анализа, определить тип твердого раствора?

Вариант №7

1. Необходимо провести рентгеноструктурные исследования отожженной низколегированной стали. Обоснуйте выбор излучения (рентгеновской трубки) и режима работы рентгеновской трубки.

2. Определите коэффициент ослабления рентгеновских лучей при проведении рентгеноструктурных исследований латуни ЛЦ40С. Излучение FeK_α .

3. При проведении качественного фазового анализа закаленной высоколегированной стали на рентгенограмме наблюдается большое количество дифракционных линий, часто накладывающихся друг на друга. Предложите способ удаления β -компоненты характеристического излучения. Проведите необходимые расчеты для случая, когда K_β -компонента должна

ослабиться в 100 раз больше соответствующей K_{α} -компоненты. Используется трубка с анодом из меди.

4. Определить значение микро и макронапряжений стали Р6М5. Угол эталонного образца равен $54,2^{\circ}$, образцов находящихся в напряженном состоянии соответственно $54,35^{\circ}$, $54,42^{\circ}$, $55,32^{\circ}$.

5. Как изменится вид рентгенограммы, полученной от стали У8 после закалки, по сравнению с рентгенограммой, полученной от той же стали в отожженном состоянии?

6. Определить тип решетки по данным о периодах идентичности, полученных по трем рентгенограммам вращения, если $I_{100} = 5,64 \text{ \AA}$; $I_{110} = 3,99 \text{ \AA}$;

$I_{111} = 9,77 \text{ \AA}$

Вариант №8

1. Какой метод рентгеноструктурного анализа необходимо использовать для исследования технических материалов (стали, чугуна, цветных металлов)? Охарактеризуйте выбранный метод и методику проведения исследования.

2. Определите коэффициент ослабления рентгеновских лучей при проведении рентгеноструктурных исследований отливок из ковкого чугуна КЧ 30-6. Излучение MoK_{α} .

3. При исследовании текстуры автолистовой стали 08Ю методом обратных полюсных фигур используется излучение $Mo-K_{\alpha}$ ($\lambda = 0,711 \text{ \AA}$). При этом в образце возникает вторичное характеристическое излучение. Объясните причину возникновения вторичного излучения и рассчитайте толщину фольги из никеля ($\rho = 8,9 \text{ г/см}^3$), которая позволит ослабить вторичное излучение ($Fe-K_{\alpha}$, $\lambda = 1,937 \text{ \AA}$) в 1000 раз.

4. На рентгенограмме, полученной от Al, отсутствуют отражения от некоторых плоскостей. Объясните причину их отсутствия и выведите закон погасания для соответствующей кристаллической решетки.

5. Определить параметр решетки α -Fe по положению дифракционной линии в прецизионной области углов. Излучение $Cr-K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 2,28962 \text{ \AA}$), линия

расположена на углу отражения $2\theta = 154,7^\circ$ и имеет индексы интерференции 211. Объясните понятие прецизионной области углов.

6. Определить тип решетки по данным о периодах идентичности, полученных по трем рентгенограммам вращения, если $I_{100} = 2,867 \text{ А}$; $I_{110} = 4,054 \text{ А}$;

$I_{111} = 2,483 \text{ А}$;

Вариант № 9

1. Какие методы рентгеноструктурного анализа используются для исследования монокристаллов? Кратко охарактеризуйте методы и методику проведения исследования.

2. При съемке на дифрактометре в медном излучении в качестве селективного фильтра используется никель. Определить, насколько уменьшится интенсивность K_α и K_β - излучений. Толщина фильтра $0,0021 \text{ см}$, $\rho_{\text{Ni}} = 8,9 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$.

3. Определить толщину цинкового слоя горячеоцинкованной стали 08Ю, если отношение зарегистрированной интенсивности рентгеновских лучей, отраженных от образца с покрытием и от того же образца без покрытия (со стравленным слоем), равно $1/10$. Используемое излучение CrK_α , плотность цинка $6,92 \text{ г/см}^3$. Образец находится в отражающем положении под углом $\theta = 34,5^\circ$.

4. На рентгенограмме, полученной от $\alpha\text{-Fe}$, отсутствуют отражения от некоторых плоскостей. Объясните причину их отсутствия и выведите закон погасания для соответствующей кристаллической решетки.

5. Рассчитать межплоскостные расстояния и углы дифракции для образца Cu ($a = 3,61 \text{ \AA}$), снимаемого в медном излучении ($\text{Cu-K}\alpha_{\text{ср}}$, $\lambda = 1,541 \text{ \AA}$).

6. Как, используя методы рентгеноструктурного анализа, определить тип твердого раствора?

Вариант №10

1. Необходимо провести рентгеноструктурные исследования отожженной быстрорежущей стали. Обоснуйте выбор излучения (рентгеновской трубки) и режима работы рентгеновской трубки.

2. Определите коэффициент ослабления рентгеновских лучей при проведении рентгеноструктурных исследований подшипниковой стали ШХ4. Излучение FeK_α .

3. При проведении качественного фазового анализа закаленной высоколегированной стали на рентгенограмме наблюдается большое количество дифракционных линий, часто накладывающихся друг на друга. Предложите способ удаления β -компоненты характеристического излучения. Проведите необходимые расчеты для случая когда K_β -компонента должна ослабиться в 100 раз больше соответствующей K_α -компоненты. Используется трубка с анодом из меди.

4. На рентгенограмме, полученной от Al, отсутствуют отражения от некоторых плоскостей. Объясните причину их отсутствия и выведите закон погасания для соответствующей кристаллической решетки.

5. Как изменится вид рентгенограммы, полученной от стали У8 после закалки, по сравнению с рентгенограммой, полученной от той же стали в отожженном состоянии.

6. Определить тип решетки по данным о периодах идентичности, полученных по трем рентгенограммам вращения, если $I_{100} = 5,64 \text{ \AA}$; $I_{110} = 3,99 \text{ \AA}$;

$I_{111} = 9,77 \text{ \AA}$;

