

1.4. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурным анализом называется исследование явления дифракции рентгеновских лучей на объектах, обладающих кристаллическим или частично кристаллическим строением. Этот метод в различных вариантах используют для определения структуры, качественного и количественного фазового анализа, для определения текстур и размеров зерна, исследования типа, числа и распределения дефектов структуры, а также для выявления внутренних напряжений. Исследованию можно подвергать все твердые тела как компактные, так и в виде порошка.

Рентгенографический фазовый анализ часто применяется при выборочном контроле качества продукции. Он является важным методом анализа причин аварий и поломок.

Рентгеновское излучение возникает в результате взаимодействия ускоренного пучка электронов с материалом анода (находящегося под потенциалом земли). Источником электронов, которые ускоряются в электрическом поле (напряжение 20-60 кВ) в вакууме 10^{-3} Па, является раскаленный вольфрамовый катод (рис. 1.25).

Спектр излучения рентгеновской трубки состоит из непрерывного излучения и характеристического излучения (рис. 1.26), энергия которого (и соответственно длина волны) согласно закону Мозли $E = p (Z - q)^2$ определяются атомным номером материала анода Z (p и q – константы).

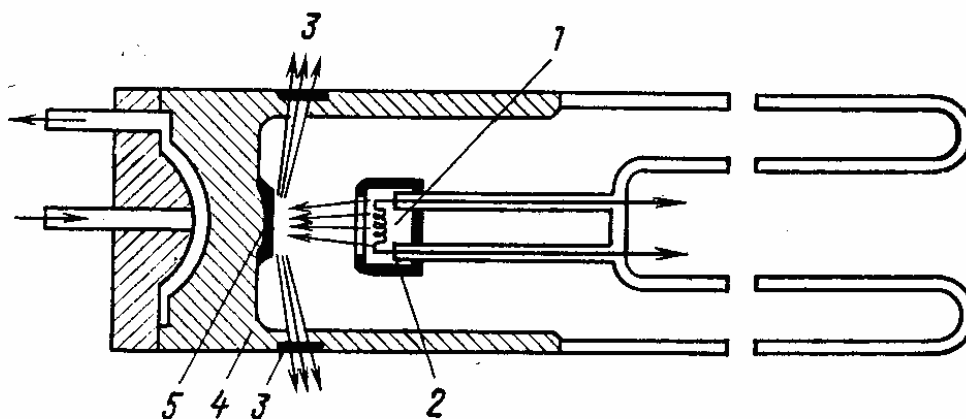


Рис. 1.25. Схема рентгеновской трубки

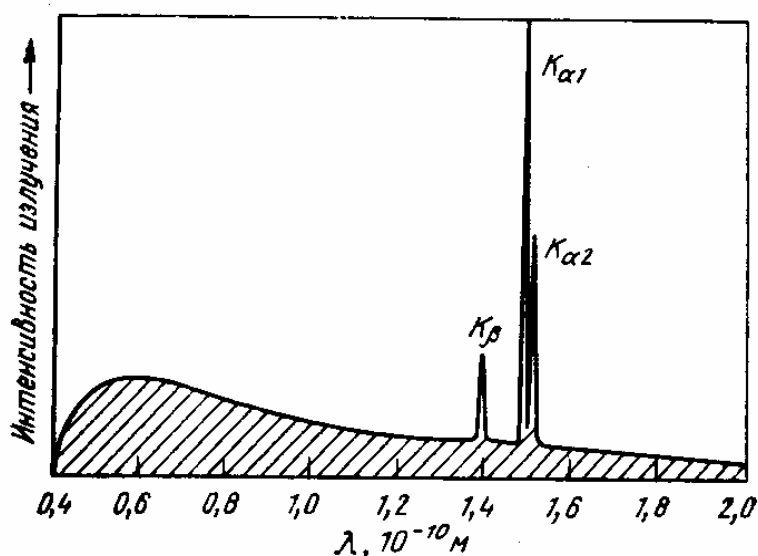


Рис. 1.26. Спектр излучения рентгеновской трубки

В большинстве методик используют монохроматическое излучение. Из рентгеновского спектра обычно выбирают $K_{\alpha 1}$ -линию. Для этого были разработаны методы фильтрации нежелательных компонентов излучения. Они основаны на применении поглощающих фильтров или кристаллических монохроматоров.

Таблица 1.4

**Длина волны характеристического излучения
в зависимости от материала анода**

Анод	Mo	Cu	Ni	Co	Fe	Cr
$\lambda K_{\alpha 1}, 10^{-10} \text{ м}$	0,7107	1,5418	1,5418	1,5418	1,9373	2,2909
$\lambda K_{\beta}, 10^{-10} \text{ м}$	0,6323	1,3922	1,5001	1,6207	1,7565	2,0848

Формула (уравнение Вульфа–Брэгга), отражающая условия интерференции пучков, испытавших дифракцию на разных параллельных плоскостях, записывается так: разность хода для лучей 1 и 2 кратна длине волны падающего излучения или $2d\sin\theta = n\lambda$, где d – межплоскостное расстояние, λ – длина волны падающего излучения, θ – угол дифракции, n – порядок отражения (рис. 1.27).

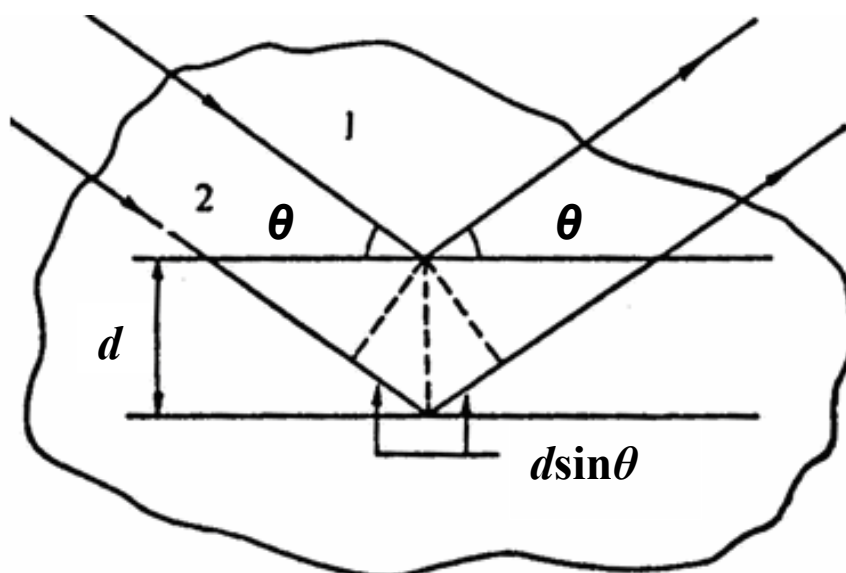


Рис. 1.27. Схема к выводу уравнения Вульфа-Брэгга

Выбор излучения для съемки. Используемое характеристическое излучение не должно вызывать вторичного характеристического излучения в образце, которое могло бы привести к возникновению сильного фона на рентгенограмме, в результате чего на таком фоне слабые дифракционные линии исчезают. Излучение подбирают по следующему правилу: $Z_{\text{обр}} > Z_{\text{анод}}$, где $Z_{\text{обр}}$ – атомный номер самого легкого элемента в образце, характеристическое излучение которого не поглощается в воздухе. Так как длина волны характеристического спектра увеличивается с уменьшением Z , то растет и коэффициент поглощения этих лучей в воздухе (как Z^3). Поэтому при подборе излучения следует учитывать в составе образца только те элементы, атомный номер которых $Z > 20$, так как излучение элементов с $Z < 20$ поглощается в воздухе. Так, например, алюминий ($Z = 13$) при съемке в излучении меди ($Z = 29$) дает рентгенограмму с небольшим фоном. В то же время фон на рентгенограмме образца железа ($Z = 26$), снятой в излучении меди, настолько велик, что на нем дифракционные линии почти не видны.

1.4.1. Рентгеновский дифрактометр

В рентгеновском дифрактометре регистрация дифракционной картины осуществляется с помощью счетчика квантов рентгеновского излучения. Дифрактограмма регистрируется при последовательном прохождении счетчиком всего углового интервала регистрации с нахождением в каждой точке в течение заданного времени (обычно от 1 до 200 с). Зафиксированную таким образом зависимость интенсивности рассеяния от угла дифракции называют **дифрактограммой** (рис. 1.28). Главное преимущество такой регистрации определяется тем, что дифрактограмма дает возможность просто определять угловое положение интерференционных максимумов и измерять интенсивность в любой точке дифракционной картины. Области применения рентгеновской дифрактометрии: анализ кристаллической структуры и фазовый анализ (измерение интегральной интенсивности линий и точное определение их углового положения); анализ нарушений кристаллической структуры (изучение профиля и интенсивности линии, измерения интенсивности диффузного фона).

В выпускаемых серийно приборах используют схему фокусировки по Брэгга – Брентано (рис. 1.29), в которой плоский образец P касается окружности фокусировки. Для того чтобы плоский образец при изменении угла 2θ оставался касательным к окружности фокусировки, его приходится

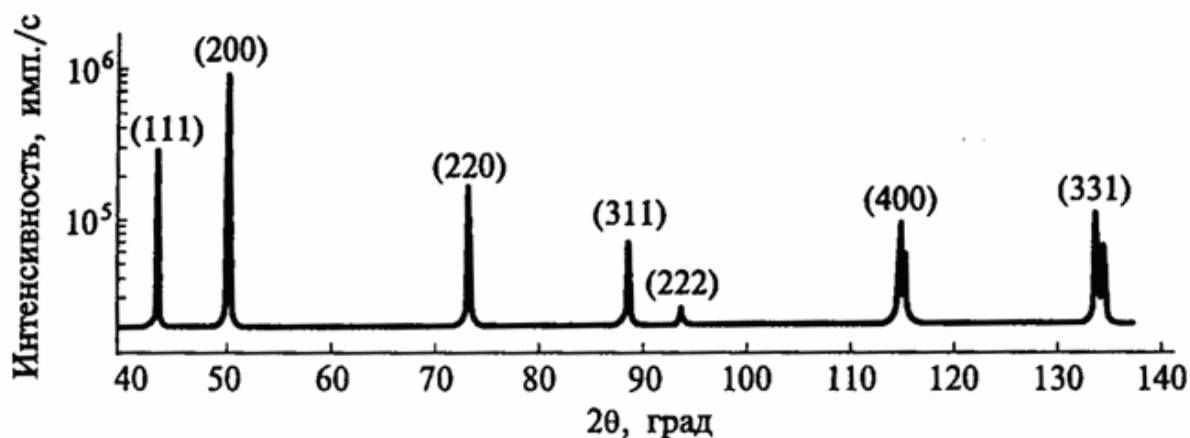


Рис. 1.28. Дифрактограмма меди

поворачивать вокруг точки P , являющейся центром окружности радиуса R_r , на которой находится точка F и по которой перемещается приемная щель детектора D . Причем угловая скорость поворота детектора должна быть вдвое больше, чем скорость поворота образца. Схема позволяет без нарушения фокусировки при необходимости дополнительно вращать образец в собственной плоскости.

Для каждого вещества характерен свой набор углов 2θ , на которых фиксируются дифракционные пики, и свое соотношение между их интенсивностью. Это позволяет провести фазовый анализ образца.

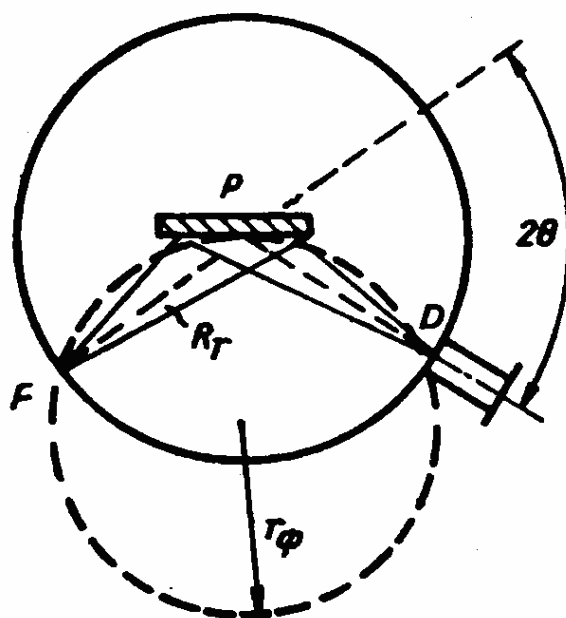


Рис. 1.29. Оптическая схема дифрактометра (показан ход лучей в плоскости фокусировки): F – фокус трубки; P – образец; D – приемная щель счетчика; R_r – радиус гониометра; r_ϕ – радиус круга фокусировки

Современные рентгеновские дифрактометры обязательно содержат три крупных узла:

1. Высоковольтный источник питания для подвода к рентгеновской трубке высокого напряжения (до 60 кВ), ток трубки до 50 мА.
2. Дифрактометрический узел, состоящий из рентгеновской трубки в защитном кожухе, гониометра и детектора (счетчика). Рентгеновский

гонометр – устройство для отсчета углов поворота образца и детектора по отношению к первичному пучку рентгеновских лучей.

3. Устройство, в котором регистрируются импульсы напряжения, вырабатываемые детектором при попадании в него рентгеновского излучения. Это устройство усиливает импульсы напряжения, осуществляет выделение импульсов определенной амплитуды, затем нормализует их и направляет либо в измеритель скорости счета (аналоговый вывод), сигнал с которого подается на электронный самопишущий потенциометр, либо в устройство вывода информации в цифровом виде.

В качестве примера рассмотрим технические характеристики дифрактометра ДРОН-6: допускаемое отклонение блока детектирования от заданного угла поворота – не более $\pm 0,015^\circ$; диапазон углов перемещения блока детектирования от 0 до $\pm 100^\circ$; шаг углового перемещения блока детектирования – любой кратный $0,002^\circ$. Скорость перемещения детектора $500^\circ/\text{мин}$. Потребляемая мощность не более 6,0 кВт. Габаритные размеры $1140 \times 1050 \times 1550$ мм. Масса не более 600 кг.

Другим примером современной конструкции дифрактометра является портативный дифрактометр серии ДРП (разработка МИСиС, кафедра ПДСС). Применение острофокусных миниатюрных рентгеновских трубок и однокоординатного полупроводникового детектора позволило сделать прибор настолько компактным, что его можно устанавливать непосредственно на анализируемом объекте. Особенно важное значение имеет возможность определения локальных напряжений в действующих конструкциях (фермы мостов и т. д.).

Схемы рентгенограмм веществ с различными кристаллическими решетками показаны на рис. 1.30. Снижение симметрии кристаллической решетки образца от кубической к тетрагональной и далее к ромбической также сопровождается изменением вида рентгенограммы (рис. 1.31).

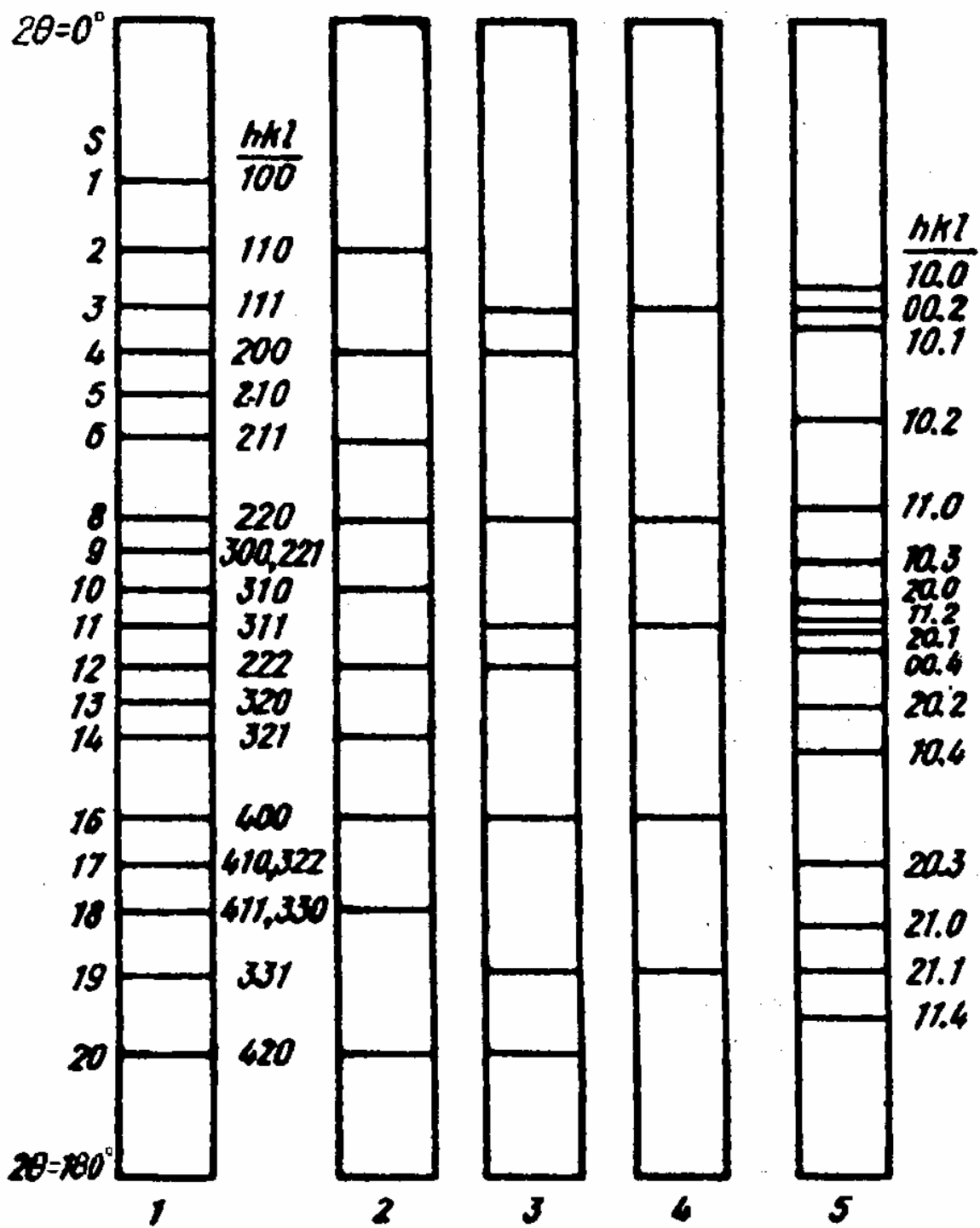


Рис. 1.30. Схемы рентгенограмм веществ с различными кристаллическими решетками: 1 – кубическая, 2 – ОЦК, 3 – ГЦК, 4 – структура алмаза, 5 – гексагональная плотноупакованная. $S = h^2 + k^2 + l$

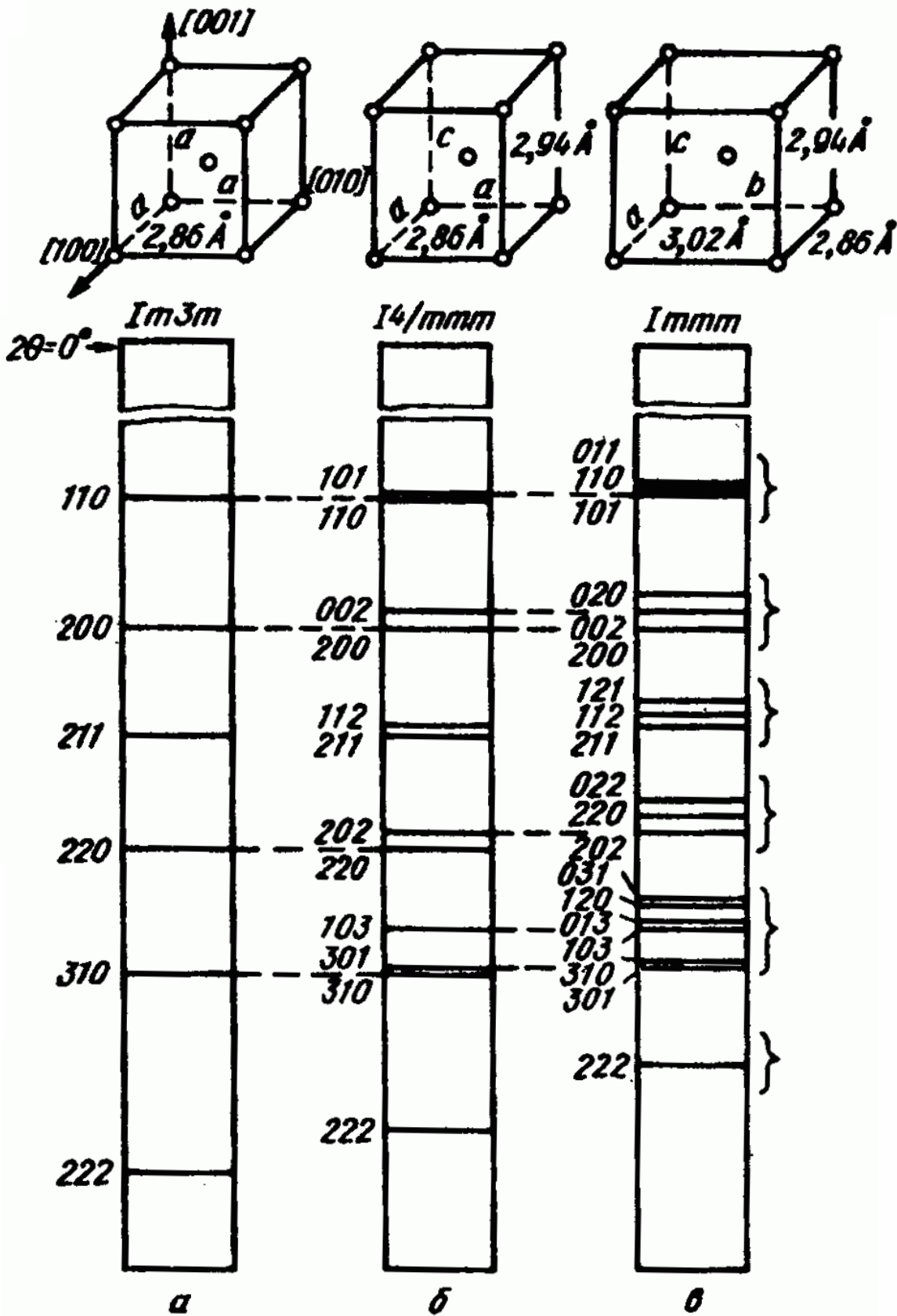


Рис. 1.31. Изменение вида рентгенограммы при снижении симметрии решетки от кубической (а) к тетрагональной (б) и ромбической (в) (схемы)

1.4.2. Практическая работа.

Применение метода Лауэ для ориентирования монокристаллов.

В методе Лауэ дифракционная картина получается от неподвижного монокристалла при облучении его непрерывным спектром рентгеновского излучения. Рентгенограммы по методу Лауэ снимают на плоскую пленку при прямом (**лауэграммы**) или обратном ее расположении (**эпиграммы**). Как правило, эпиграммы снимают при работе с крупными и сильно поглощающими кристаллами.

Пленку помещают в кассету и устанавливают перпендикулярно первичному пучку. Образец крепят на гониометрической головке. Расстояние от образца до пленки 40 мм.

Рассмотрим применение метода Лауэ для ориентирования неограниченных монокристаллов.

Первичный пучок падает на кристалл, за которым в специальной кассете устанавливается плоская фотопленка. Перед фотопленкой горизонтально натянута тонкая проволочка. Тень от этой проволочки, полученная на рентгенограмме, помогает определить ориентацию кристалла. Кристалл устанавливается на гониометрической головке, состоящей из системы двух взаимно перпендикулярных дуг, а сама головка может быть повергнута на любой угол, перпендикулярный оси падающего пучка. Таким образом, гониометрическая головка позволяет менять ориентацию кристалла по отношению к первичному пучку и устанавливать нужное кристаллографическое направление вдоль пучка.

Дифракционные пятна располагаются на лауэграммах по эллипсам и другим коническим сечениям. Такие кривые называются зональными, каждая из них соответствует определенной кристаллографической зоне плоскостей (совокупность плоскостей, параллельных одному направлению – оси зоны).

Для индцирования лауэграмм используется сетка Вульфа (совокупность меридианов и параллелей, заключенная в круг). Угол между