

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ДВУХФАЗНЫХ СПЛАВОВ

Во многих случаях рентгеновский метод является основным способом проведения разового анализа сплавов, рентгеноструктурный фазовый анализ основан на том, что каждая фаза, имевшая свою специфическую кристаллическую решетку с определенными параметрами, дает на рентгенограмме систему характерных для этой решетки дифракционных линий. Поэтому в общем случае при съёмке вещества, представляющего собой смесь нескольких фаз, получается рентгенограмм, на которой присутствуют линии всех фаз, входящих в состав образца.

Если число различных фаз (отличных по своей структуре) в образце невелико (2-3), рентгенограмма может быть использована для определения фазового состава сплава.

Рассчитав и проиндцировав линии рентгенограммы, можно получить данные о качественном фазовом составе исследуемого сплава. Применяв специальные методы фазового анализа, можно определить не только качественный, но и количественный фазовый состав.

Если в сплаве образовалась фаза с отличающейся от чистых компонентов структурой в некоторых случаях можно установить и кристаллическую структуру этой фазы.

Качественный фазовый анализ.

В тех случаях, когда возможное число фаз в сплаве невелико, расположение линий каждой из этих фаз известно, и линии различных фаз на рентгенограммах не накладываются одна на другую, о присутствии той или иной фазы судят по наличию на рентгенограмме двух-трех наиболее интенсивных линий; когда же рентгенограмма содержит множество линий, иногда не удается решить вопрос однозначно, если число характерных линий данной фазы, заметных на рентгенограмме, меньше 7 - 10. Надежное определение наличия той или иной фазы в смеси возможно лишь при некоторых определенных количествах её. Для характеристики минимального количества фазы, определяемой рентгеноструктурными методами, вводят понятие о чувствительности этого метода фазового анализа. Под чувствительностью метода понимают минимальное количество фазы в смеси, дающее достаточное для надежного определения данной фазы число характерных линий измеримой интенсивности.

В различных случаях чувствительность эта различна. Очевидно, что она тем больше, чем выше отражательная способность атомных плоскостей той фазы, присутствие которой нужно обнаружить, и чем слабее вуаль на рентгенограмме. Кроме того, существенно соотношение коэффициентов поглощения всей смеси и определяемой фазы: вещества, сильно поглощающие лучи, легко обнаруживаются в слабо поглощавших смесях, соединения же легких элементов в смеси с тяжелыми соединениями можно обнаружить лишь при больших содержаниях.

Чувствительность для различных фаз колеблется в широких пределах от десятых долей процента до нескольких весовых процентов.

Приведём ряд примеров, иллюстрирующих чувствительность метода.

1. В смеси вольфрама (о.ц.к. решетка.) с карбидом вольфрама (гексагональная решетка) линии вольфрама обнаруживаются при содержании 0,1 - 0,2 %, а линии карбида - при содержании выше 0,3 - 0,5 % .

2. Смесь вольфрама и меди (механическая). Тяжелый вольфрам дает заметные линии при содержании 0,1 %, более легкая медь - при содержании 1 % .

3. В меди заметны 0,5 % закиси меди **Cu_2O** с кубической решеткой; окись меди **CuO** с моноклинной решеткой даёт заметные линии при содержании, в десять раз больше.

Следует отметить, что чувствительность методов фазового анализа существенно зависит от наличия в исследуемом объекте внутренних микронапряжений, величины зерна, степени неравновесности твердого раствора, наличия текстуры.

Количественный фазовый анализ.

Для количественного определения фаз (количественный фазовый анализ) применяют различные методы: метод подмешивания; метод гомологических пар; метод независимого эталона; метод наложения. Остановимся кратко на некоторых из них.

1. Количественный фазовый анализ методом подмешивания, (метод внутреннего эталона).

Метод подмешивания основан на сравнении интенсивности линии определяемой фазы с интенсивностью эталонного вещества, количество которого в смеси точно известно.

В качестве эталона нужно применять вещество, коэффициент поглощения которого должен быть близок к коэффициенту поглощения определяемой фазы. Исследуемая фаза и эталонное вещество должны быть достаточно измельчены и весьма тщательно перемешаны.

Количество эталонного вещества в смеси выбирается так, чтобы отношение интенсивностей выбранной пары линий было пропорционально отношению масс этих веществ в смеси. При использовании метода подмешивания обычно строят кривую зависимости отношения интенсивности каких-нибудь хорошо выраженных линий исследуемого и эталонного вещества от относительного весового количества тех же веществ (градировочная кривая).

При наличии градировочной кривой, по каждому снимку исследуемого объекта, к которому добавлено известное относительное весовое количество эталонного вещества, можно производить количественный анализ, измерив отношение интенсивности линий исследуемой фазы и эталонного вещества.

2. Метод независимого эталона.

В случае, когда вещество нельзя истереть в порошок, применяют метод независимого эталона. Вдоль цилиндрической, поверхности образца укрепляется эталон в виде тонкой фольги. При съемке рентгенограммы образец с эталоном располагают так, чтобы первичные лучи скользили по образующей цилиндрического образца с эталоном. Вследствие вращения образца рентгеновские лучи будут облучать попеременно то образец, то эталон.

Относительная интенсивность линий эталона (фольги) будет пропорциональна отношению площади фольги к площади остальной части образца. Изменяя ширину эталона, можно добиться совпадения интенсивностей сравниваемых линий эталона и исходной фазы.

Содержание искомой фазы P находится по градуировочным графикам, выражающим зависимость : $P = f(a_0)$

где a_0 - ширина фольги эталона, соответствующая совпадению интенсивностей линий, выбранных для сравнения [3].

Недостатки методов подмешивания и независимого эталона заключаются в том, что возможно совпадение линий для исследуемого вещества и эталона. Кроме того, за счет появления линий и добавочного фона от эталона уменьшается интенсивность линий исследуемой фазы, что значительно снижает используемый интервал почернений.

3. Метод гомологических пар.

Метод гомологических пар заключается в визуальном подборе пары линий, принадлежащих разным фазам и имеющих равную интенсивность. Почернение S линий какой-либо фазы на дебаеграмме смеси пропорционально отражающей способности Q , соответствующей кристаллографической плоскости кристалла и процентному содержанию X соответствующей фазы :

$$S = k Q x$$

где k - фактор, обуславливаемый законами почернения. Если на рентгенограмме имеется пара линий, принадлежащих фазам A и B и имеющих одинаковую интенсивность, то в случае двухфазовой смеси $Q_a x = Q_b (1-x)$, где x - относительное содержание фазы A .

Отсюда

$$x = \frac{Q_b}{Q_a + Q_b} \quad (I)$$

Формула (I) справедлива, если коэффициенты поглощения рентгеновских лучей в обоих случаях приблизительно одинаковы.

Если на рентгенограмме можно выбрать линии, имеющие одинаковую интенсивность и располагающиеся на малом угловом расстоянии друг от друга, входящие в Q множители интенсивности, зависящие от угла, сокращаются, и вместо (I) получается приближенная формула

$$x = \frac{I_{\lambda 1} P_1 F_1^2}{I_{\lambda 1} P_1 F_1^2 + I_{\lambda 2} P_2 F_2^2} \quad (2)$$

где I_{λ} - интенсивность получения с длиной волны λ , P – множитель повторяемости, F^2 - структурный множитель.

Точность визуального определения фазового состава методом гомологических пар не очень велика. Можно существенно уточнить результата, фотометрируя полученные рентгенограммы и рассчитывая фотометрические кривые.

Для увеличения точности метода гомологических пар, особенно при малых содержаниях одной из фаз, следует применять специальные методы фокусировки каждой линии в отдельности или применять съёмку на ионизационной рентгеновской установке (типа УРС-50И), где обеспечивается сохранение фокусировки линий в широком интервале углов.

Объём работы.

1. Получить рентгенограмму двухфазового образца и проиндицировать её.
2. Выбрать пару близлежащих линий равной интенсивности, принадлежащих разным фазам, и определить относительное содержание одной и второй фазы в образце.

Возможные варианты выполнения работы (уточняются преподавателем).

1-й вариант:

1. Приготовить мелкозернистые порошки двух кристаллов (А и В)
2. Снять рентгенограмма, расшифровать системы дифракционных линий.
3. Приготовить смесь двух порошков в процентном отношении (20%А, 40%А, 60%А, 80%А).
4. Снять рентгенограммы от смеси порошков и провести фазовый анализ

2-й вариант:

- 1 Приготовить образцы для исследования (один - эталонный образец из чистой меди, второй - исследуемый образец, представляющий собой двухфазный сплав на основе меди).
2. Полупить рентгенограмму эталонного и исследуемого образцов и проиндцировать её.
3. Определить вторую компоненту сплава.
4. Профотометрировать рентгенограмму от исследуемого образца и провести фазовый анализ.

3-й вариант

- 1 Нагреть на воздухе легко окисляющийся металл.
- 2 Снять рентгенограммы до и после нагревания.
- 3 Расшифровать рентгенограммы.
- 4 Описать качественно протекающие при нагревании процессы.

Литература

1. Уманский Я.С., Рентгенография металлов и полупроводников, 1969. с.366-376.
2. Горелик С.С., Скаков С.А., Рентгенографический и электронеграфический анализ металлов, 1963. с. 85-91.
3. Качанов Н.Н., Миркин Л.Н., Рентгеноструктурный анализ (практическое руководство). М. 1960, с.105-148.