

Tekst w opracowaniu – wersja z dnia 19.12.2016

RENTGENOWSKA ANALIZA STRUKTURALNA MATERIAŁY DO ĆWICZEŃ – CZĘŚĆ I

Dr inż. Adam Bunsch

Pracownia Krystalografii i Rentgenografii

Katedra Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej AGH

Spis treści

Tekst w opracowaniu – wersja z dnia 19.12.2016.....	1
1. Wstęp	2
2. Promieniowanie rentgenowskie.....	4
3. Lampa rentgenowska i jej widmo promieniowania.	4
4. Absorpcja promieniowania rentgenowskiego.....	7
5. Charakterystyka filtra promieniowania rentgenowskiego	10
6. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego – prawo Bragga	12
7. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego – czynnik struktury	15
8. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego – intensywność wiązki ugiętej.....	17
9. Jakościowa analiza fazowa	20
10. Ilościowa analiza fazowa	22
11. Literatura	25
12. Uzupełnienie 1 – tablice	26
13. Uzupełnienie 2 – własności liczb zespolonych	28

Kraków – grudzień 2016

1. Wstęp

Rentgenowska analiza strukturalna (RAS) jest to technika pomiarowa, która wykorzystując dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego na sieci krystalicznej badanego materiału pozwala na określenie jego własności strukturalnych. Rentgenowska analiza strukturalna jest jedną z najważniejszych metod badania materiałów. W literaturze angielskojęzycznej metodyka RAS jest określana, jako X-Ray Diffraction (XRD). Metodyka Rentgenowskiej Analizy Strukturalnej jest pośrednią metodą badania materiałów krystalicznych poprzez analizę oddziaływania promieniowania rentgenowskiego z materiałem.

Wykorzystywanie metod RAS (XRD) wymaga znajomości podstaw takich zagadnień jak:

- natura i własności promieniowania rentgenowskiego
- budowa kryształów (sieci krystaliczne)
- teoria dyfrakcji - oddziaływanie promieniowania rentgenowskiego z materiałem.

Prezentowane materiały do ćwiczeń zawierają podstawowe wiadomości z zakresu tych zagadnień i są przeznaczone dla osób poznających dyfrakcyjne metody badań materiałów w ramach różnych przedmiotów wykładanych na kierunkach związanych z inżynierią materiałową. Każdy rozdział składa się z części obejmującej podstawowe wiadomości z danego tematu, opisu proponowanych do wykonania w ramach zajęć laboratoryjnych eksperymentów mających na celu weryfikację i poznanie tematu oraz z zestawu zadań, które mogą być rozwiązane na podstawie informacji zawartych w części pierwszej każdego rozdziału. Rozwiązanie tych zadań istotnie pomoże w poznaniu zagadnienia omawianego w każdym z kolejnych rozdziałów.

Wykonanie proponowanych eksperymentów pomiarowo-badawczych wymaga dostępu do odpowiedniej aparatury oraz ich przeprowadzenia pod nadzorem osoby uprawnionej do obsługi urządzeń wykorzystujących promieniowanie rentgenowskie, a także bezwzględnie wymaga zachowania obowiązujących zasad bhp przy urządzeniach emitujących promieniowanie jonizujące.

Rozwiązanie zadań znajdujących się w każdym rozdziale pozwoli lepiej zrozumieć omawiane w nich zagadnienia i oraz nabrać wprawy np. w interpretacji obrazów uzyskiwanych w eksperymentach pomiarowych wykonywanych metodami dyfrakcyjnej analizy strukturalnej. Część zadań do ich rozwiązania nie wymaga złożonych procedur obliczeniowych gdyż są to proste zadania wymagające jedynie odpowiedniej interpretacji zjawiska fizycznego i stosowanej metody pomiarowej. Część zadań jednak są to zadania, które ze względu na ilość i specyfikę obliczeń najlepiej rozwiązywać oraz opracowywać ich wyniki wykorzystując arkusz kalkulacyjny i jego możliwości obliczeniowe a także możliwości edycyjne pozwalające na przykład na rysowanie wykresów. Zadania przy rozwiązywaniu, których, rekomenduje się wykorzystanie arkusza kalkulacyjnego są oznaczone dodatkowym

indeksem (^{ak}). W tym miejscu należy zaznaczyć, że rozwiązywanie tych zadań z wykorzystaniem arkuszy kalkulacyjnych może być dobrą okazją do doskonalenia umiejętności wykorzystywania tego typu aplikacji do celów obliczeniowo-analitycznych w zakresie zastosowań laboratoryjno-badawczych.

Przetawione opracowanie jest częścią pierwszą materiałów do ćwiczeń z zakresu rentgenowskiej analizy strukturalnej dla studentów kierunków związanych z inżynierią materiałową. W części drugiej planowane jest ich rozszerzenie o bardziej zaawansowane techniki pomiarowe będące przedmiotem wykładów i ćwiczeń na drugim stopniu studiów w tym między innymi pomiary wielkości kryształitów, naprężeń oraz tekstur krystalograficznych.

2. Promieniowanie rentgenowskie

Promieniowanie rentgenowskie, zwane również promieniowaniem X, zostało odkryte przez Wilhelma Konrada Rentgena w 1895 roku. Jest to promieniowanie elektromagnetyczne od długości fali w zakresie od $0,0001\text{\AA}$ do 500\AA . W widmie promieniowań elektromagnetycznych od strony fal długich promieniowanie rentgenowskie jest ograniczone promieniowaniem nadfioletowym, a od strony fal krótkich promieniowaniem gamma. Odkrycie promieniowania rentgenowskiego zapoczątkowało rozwój szeregu metod badawczych w tym badań strukturalnych materiałów.

Długość promieniowania rentgenowskiego wyraża się w jednostkach bezwzględnych. Tradycyjnie stosowaną jednostką długości promieniowania rentgenowskiego jest angstrom (\AA). Obowiązującą jednostką zgodną ze standardem układu SI jest nanometr (nm).

$$1 \text{\AA} = 10^{-10}\text{m} = 10^{-8}\text{cm}$$

$$1\text{nm} = 10^{-9}\text{m} = 10\text{\AA}$$

Długość promieniowania wyraża się również w historycznie stosowanych jednostkach względnych zwanych kiloiksami (kX)

$$1\text{kX} = \text{odległość między płaszczyznami (200) w kalcycie}/3.02945$$

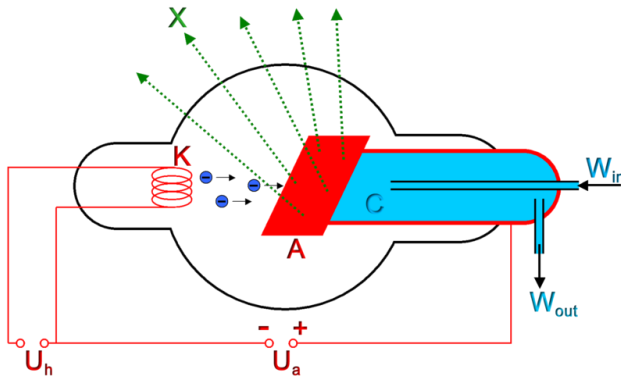
Źródłem promieniowania rentgenowskiego są lampy rentgenowskie oraz synchrotrony. Promieniowanie rentgenowskie jest także jednym ze składowych promieniowań obecnych w promieniowaniu kosmicznym. W warunkach laboratoryjnych najczęściej wykorzystywanym źródłem promieniowania są lampy rentgenowskie. Możliwość korzystania z synchrotronu jako źródła promieniowania rentgenowskiego jest ograniczona wyłącznie do kilku miejsc na świecie w wysokospecjalizowanych międzynarodowych laboratoriach.

3. Lampa rentgenowska i jej widmo promieniowania.

W warunkach laboratoryjnych źródłem promieniowania rentgenowskiego (zwanego również promieniowaniem X) są najczęściej lampy rentgenowskie.

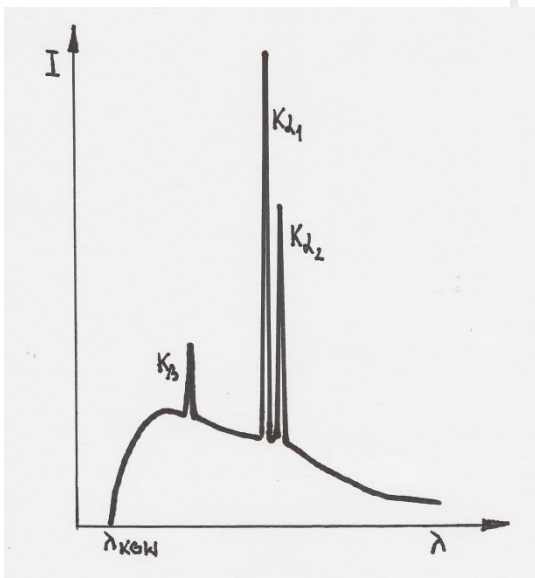
Lampa rentgenowska składa się z katody i anody umieszczonych w próżni. Katoda jest podgrzewana prądem o niskim napięciu. Pomiędzy katodą a anodą przyłożone jest wysokie napięcie powodujące przyspieszenie w polu elektrycznym elektronów emitowanych na katodzie lampy. Anoda, w którą uderzają elektrony jest intensywnie chłodzona gdyż przeszło 97% energii rozprędzonych elektronów zamieniane jest na ciepło a tylko maksimum 3 % na energię powstającego w lampie promieniowania.

Powstające w lampie promieniowanie jest promieniowaniem elektromagnetycznym o charakterystyce (widmie), która zależy od materiału, z którego jest wykonana anoda tej lampy.



Rys. 1. Schemat budowy lampy rentgenowskiej.

W widmie promieniowania lampy rentgenowskiej (rys. 2) występuje promieniowanie białe zwane również promieniowaniem ciągłym lub promieniowaniem hamowania oraz promieniowanie charakterystyczne. Każde z tych promieniowań powstaje, jako efekt innego zjawiska fizycznego.



Rys. 2. Widmo lampy rentgenowskiej (szkic)

Promieniowanie ciągłe (hamowania, białe) jest efektem wyhamowywania elektronów na tarczy anody i zamiany ich energii kinetycznej na energię promieniowania zgodnie ze wzorem:

$$dE = h\nu = hc/\lambda$$

gdzie:	dE	- zmiana energii w wyniku zderzenia elektronu z anodą
	h	- stała Plancka
	ν	- częstotliwość powstającej fali
	c	- prędkość światła
	λ	- długość powstającej fali

Z podanego wzoru wynika, że w przypadku gdy elektron traci dużą porcję swojej energii powstaje fala o wysokiej częstotliwości a zatem małej długości a w przypadku elektronów tracących tylko niewiele energii powstaje fala o niskiej częstotliwości i dużej długości fali.

Cechą charakterystyczną promieniowania białego jest krótkofalowa granica widma, czyli najkrótsza długość fali obecna w widmie. Tą długość fali można wyliczyć wiedząc, że najkrótsza fala powstaje w przypadku, gdy rozpędzony pomiędzy katodą a anodą elektron całkowicie straci swoją energię i zostanie ona zamieniona w energię powstającej fali. Wtedy:

$$dE = dE_{max} = hc/\lambda_{min}$$

Ponieważ energia elektronu w polu elektrycznym jest równa iloczynowi napięcia i ładunku elektronu zatem:

$$dE_{max} = Ue$$

z czego wynika, że

$$hc/\lambda_{min} = Ue$$

i ostatecznie

$$\lambda_{min} = hc/Ue$$

Z przeprowadzonych obliczeń wynika, że krótkofalowa granica widma zależy wyłącznie od napięcia przyłożonego między katodą a anodą i nie zależy w żaden sposób od tego z jakiego materiału wykonana jest anoda. Wstawiając do wzoru wartości stałej Plancka, prędkość światła i wielkość ładunku elektronu uzyskuje się zależność w postaci:

$$\lambda_{min} = 12,39/U(kV)$$

gdzie U jest napięciem na lampie rentgenowskiej wyrażonym w kilowoltach.

Promieniowanie charakterystyczne powstaje w lampie rentgenowskiej po przekroczeniu pomiędzy katodą a anodą napięcia krytycznego. Promieniowanie charakterystyczne składa się z kilku tak zwanych linii, z których każda charakteryzuje się określoną długością fali. Te długości fali zależą od rodzaju materiału, z którego wykonana jest anoda lampy gdyż zależą od różnicy energii, jaką mają elektrony

w atomie znajdując się na różnych powłokach elektronowych. Źródłem promieniowania charakterystycznego jest energia, jaka tracą elektrony przy przeskokach pomiędzy poszczególnymi powłokami elektronowymi. Ponieważ różnice energii elektronów na poszczególnych powłokach są stałe dla danego atomu (pierwiastka) zatem i częstotliwości (długości) powstających fal przy przeskokach będą stałe (charakterystyczne) dla danego pierwiastka z którego wykonana jest anoda lamp rentgenowskiej.

Więcej szczegółów na temat zjawisk zachodzących w lampie rentgenowskiej oraz informacji na temat promieniowania rentgenowskiego można odnaleźć w podręcznikach do fizyki.

Zadania

Zadanie 1.

Obliczyć krótkofalową granicę widma dla promieniowania powstającego w lampie rentgenowskiej pracującej przy napięciu $V = 10\text{kV}$. Jako wartości stałe należy przyjąć wartość ładunku elektronu $e=1,602 \cdot 10^{-19}\text{ C}$, stałą Plancka $h=6,625 \cdot 10^{-34}\text{ Js}$ i prędkość światła $c=2,998 \cdot 10^8\text{ m/s}$

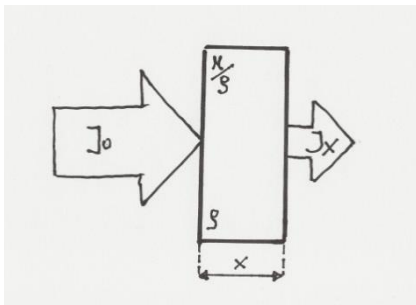
4. Absorpcja promieniowania rentgenowskiego

Absorpcja jest to osłabienie natężenia promieniowania przy przejściu promieniowania przez materię. Zjawisko osłabienia intensywności promieniowania rentgenowskiego przy przechodzeniu przez materię (rys. 3) opisuje wzór:

$$J_x = J_0 e^{-\mu \cdot \rho \cdot x}$$

gdzie:

- J_0 - natężenie wiązki padającej
- J_x - natężenie wiązki po przejściu przez warstwę materii o grubości x
- μ - liniowy współczynnik absorpcji
- x - droga przebyta przez promieniowanie



Rys. 3. Absorpcja promieniowania rentgenowskiego (szkic)

Zakładając, że całkowite osłabienie promieniowania rentgenowskiego związane jest tylko z absorpcją i rozproszeniem można napisać, że:

$$\mu = \tau + \delta$$

gdzie: τ - liniowy współczynnik absorpcji
 δ - liniowy współczynnik rozproszenia

W analizie strukturalnej osłabienie jest związane głównie z absorpcją i dlatego:

$$\mu = \tau$$

Liniowy współczynnik absorpcji μ nie jest wielkością stałą i zależy od gęstości absorbentu, dlatego używa się masowego współczynnika absorpcji, który dla danej długości promieniowania jest stały. Masowy współczynnik absorpcji jest ilorazem liniowego współczynnika absorpcji i gęstości absorbentu.

$$\mu^* = \mu/\rho \text{ [cm}^2\text{/g]}$$

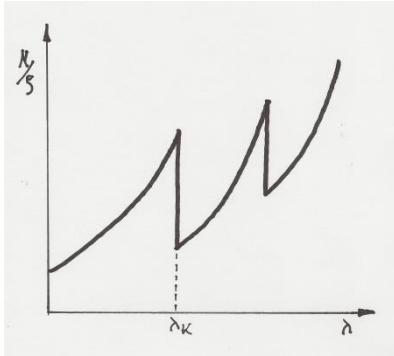
Uwzględniając opisane powyżej zależności wzór na intensywność promieniowania po przejściu przez materię (przeszkodę) przyjmuje postać:

$$J_x = J_0 e^{-\frac{\mu}{\rho} \rho^* x}$$

Masowy współczynnik absorpcji μ/ρ jest wielkością stałą i nie zależy od stanu, w jakim on występuje. Natomiast jego zależność od długości fali absorbowanego promieniowania jest złożona (rys. 4). Na krzywych tej zależności występują ostre progi zwane progami absorpcji. Zależność tak ma charakter piłokształtny to znaczy, że masowy współczynnik absorpcji rośnie z długością fali, ale przy pewnej wartości długości fali zwanej krawędzią absorpcji gwałtownie opada, aby dalej wraz ze wzrostem długości fali rosnąć. Wzdłuż krzywych między progami absorpcji masowy współczynnik absorpcji zmienia się w przybliżeniu zgodnie z zależnością:

$$\mu/\rho = k\lambda^3 Z^3$$

gdzie: k - stała
 Z - liczba atomowa absorbentu
 λ - długość promieniowania rtg.



Rys. 4. Zależność masowego współczynnika absorpcji od długości fali (szkic)

Masowe współczynniki absorpcji dla poszczególnych pierwiastków i dla długości fali charakterystycznych dla najczęściej używanych lamp rentgenowskich są wartościami stabilizowanymi. Ich wartości dla wybranych pierwiastków (absorbentów) oraz długości fali (generowanych w stosowanych lampach rentgenowskich) są podane w Uzupelnieniu 1 – tablice).

Masowy współczynnik absorpcji mieszaniny lub stopu oblicza się, jako średnią ważoną masowych współczynników absorpcji dla pierwiastków wchodzących w skład tej mieszaniny lub obecnych w stopie zgodnie ze wzorem.

$$\mu/\rho = (\mu/\rho)_1 c_1 + (\mu/\rho)_2 c_2 + (\mu/\rho)_3 c_3 + \dots + (\mu/\rho)_n c_n$$

gdzie: c_n - udziały objętościowe poszczególnych pierwiastków o masowych współczynnikach absorpcji $(\mu/\rho)_n$

Zadania

Zadanie 1

Obliczyć, jaka grubość ekranu z ołowiu osłabia intensywność promieniowania rentgenowskiej lampy molibdenowej do 1/100.000 intensywności pierwotnej. Gęstość ołowiu wynosi 11,34 g/cm³, a masowy współczynnik absorpcji ołowiu dla promieniowania lampy molibdenowej jest równy 141 cm²/g.

Zadanie 2

Jakiej grubości osłona z aluminium spowodowałaby osłabienie do 1/100.000 intensywności pierwotnej. Gęstość aluminium i masowy współczynnik absorpcji odczytaj z tablic.

Zadanie 3

Obliczyć masowy współczynnik absorpcji dla promieniowania lampy molibdenowej dla powietrza o składzie 80% tlenu, 19% azotu i 1% argonu. Dane do obliczeń odczytaj z tablic. Oblicz, jaka warstwa powietrza osłabia intensywność promieniowania rentgenowskiej tej lampy do 1/2 intensywności pierwotnej, a jaka do 1/10. Gęstość powietrza przyjmij za równą 1,23•10⁻³g/cm³

Zadanie 4

Obliczyć, w jakiej odległości od lampy molibdenowej natężenie wiązki promieniowania biegnącej w powietrzu spada do połowy. Do obliczeń przyjmij, że gęstość powietrza wynosi 1,294•10⁻³g/cm³

a masowy współczynnik powietrza wyznacząc korzystając z tablic, przyjmując, że składa się ono w 80% z azotu i 19% z tlenu i 1% argonu.

Zadanie 5^{ak}

Wykonaj obliczenia czynników transmisji I_x/I_0 (współczynników osłabienia) promieniowania serii $K\alpha$ lampy molibdenowej przechodzącego przez warstwę osłon z grafitu, aluminium oraz ołowiu.

Obliczenia wykonaj dla różnych grubości warstw, a wyniki dla każdej osłony przedstaw graficznie w postaci zależności czynnika transmisji od jej grubości. Zakresy grubości warstwy dobierz tak, aby na wykresach uzyskać czytelny obraz zależności zmian czynnika transmisji ze zmianą grubości. Zależności przedstaw na wspólnym wykresie dla wszystkich osłon. Analogiczne obliczenia wykonaj dla promieniowania lampy miedzianej. Jakie wnioski wynikają z przeprowadzonych obliczeń?

Zadanie 6^{ak}

Wykonaj obliczenia czynników transmisji I/I_0 (współczynników osłabienia) promieniowania serii $K\alpha$ lampy molibdenowej, miedzianej, kobaltowej oraz chromowej przechodzącego przez warstwę grafitu.

Obliczenia wykonaj dla różnych grubości warstw, a wyniki dla każdej lampy przedstaw graficznie w postaci zależności czynnika transmisji od grubości warstwy. Zakresy grubości warstwy dobierz tak, aby na wykresach uzyskać czytelny obraz zależności zmian czynnika transmisji dla różnych rodzajów promieniowania. Zależności przedstaw na wspólnym wykresie. Jakie wnioski wynikają z przeprowadzonych obliczeń?

Zadanie 7^{ak}

Jak zmienia się intensywność promieniowania rentgenowskiego biegnącego w powietrzu na odcinku od 0 do 500cm. Obliczenia wykonaj dla promieniowania serii $K\alpha$ lamp: molibdenowej, miedzianej, kobaltowej i chromowej. Wyniki przedstaw graficznie na wspólnym wykresie zależności intensywności od przebytej drogi.

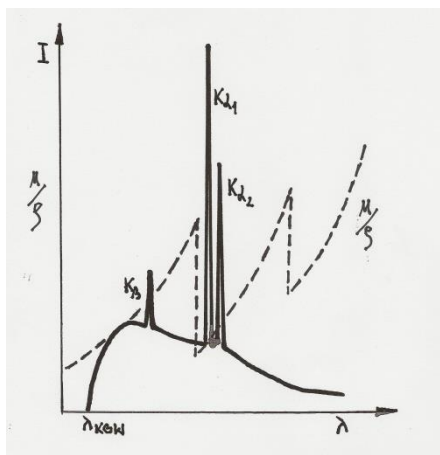
W obliczeniach należy przyjąć skład powietrza - 80% azotu, 19% tlenu, 1% argonu, a jego gęstość $1,29 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. Jakie wnioski wynikają z przeprowadzonych obliczeń?

5. Charakterystyka filtra promieniowania rentgenowskiego

Zjawisko absorpcji jest wykorzystywane do filtrowania promieniowania lamp rentgenowskich celem uzyskania wiązki pseudo monochromatycznej to znaczy promieniowania w widmie, którego dominuje tylko jedna ściśle określona długość fali.

W widmie promieniowania lampy rentgenowskiej występują promieniowanie białe o szerokim zakresie długości fali, a także promieniowanie charakterystyczne serii $K\beta$ oraz serii $K\alpha$. Celem filtrowania jest otrzymanie promieniowania, w którym intensywność promieniowania serii $K\beta$ i promieniowania białego będzie istotnie zmniejszona. Odpowiedni dobór filtra pozwala to uzyskać. Warunkiem jest, aby krawędź absorpcji zastosowanego filtra znajdowała się pomiędzy długością fali odpowiadającej serii $K\beta$ a długością fali odpowiadającej serii $K\alpha$ (rys. 5). Ten warunek jest spełniony, gdy materiał (pierwiastek) wykorzystany na filtr ma liczbę atomową o jeden lub dwa niższą od pierwiastka, z którego jest wykonana anoda lampy rentgenowskiej, której promieniowanie podlega filtrowaniu. Dysponując tablicami zawierającymi długości fali linii charakterystycznych dla różnych pierwiastków oraz

wartościami krawędzi absorpcji można skutecznie dokonywać doboru filtrów dla poszczególnych typów lamp rentgenowskich.



Rys. 5. Zasada doboru materiału na filtr (szkic)

Dobór filtra promieniowania nie ogranicza się wyłącznie do wyboru materiału na ten filtr. Istotnym też jest, jaką grubość będzie miał ten filtr, gdyż o stopniu osłabienia poszczególnych długości fal promieniowania filtrowanego decyduje też długość drogi, jaką to promieniowanie pokonuje przechodząc przez filtr.

Ponieważ współczynniki absorpcji dla promieniowania serii K_{β} i K_{α} są różne to ich stopień osłabienia będzie się różnił. Zależność stopnia osłabienia tych dwóch rodzajów promieniowania od grubości filtra nazywamy jego charakterystyką. W przypadku dobrze dobranego materiału na filtr współczynnik absorpcji dla promieniowania K_{β} jest większy niż dla promieniowania K_{α} .

W dobrze dobranym filtrze promieniowania promieniowanie K_{β} będzie mocniej pochłaniane niż K_{α} . Zatem, jeżeli w wiązce padającej na filtr intensywność promieniowania K_{α} będzie np. pięć razy większa niż intensywność promieniowania K_{β} to po przejściu przez filtr intensywność promieniowania K_{α} względem K_{β} będzie jeszcze większa, a promieniowanie K_{β} będzie bardzo mocno osłabione. W doborze grubości filtra istotnym jest nie tylko aby zmienić stosunek natężenia promieniowania $I_{K_{\alpha}}$ do $I_{K_{\beta}}$ na korzystniejszą ale aby jednocześnie nie osłabić zbyt znacząco natężenia promieniowania K_{α} . Zatem nadmierne zwiększanie grubości filtra mimo, że podnosi wartość tego stosunku nie jest wskazane bo jednocześnie znacząco osłabia intensywność promieniowania K_{α} .

Sporządzenie charakterystyki filtra polega na obliczeniu jak zmienia się opisana powyżej względna intensywność promieniowania K_{α} i K_{β} z grubością filtra i jak zmienia się intensywność każdego z promieniowań (K_{β} i K_{α}) z grubością filtra. Dobrze dobrany filtr to taki, w którym stosunek intensywności promieniowania K_{α} do K_{β} wynosi około 100/1.

Zadania

Zadanie 1

Dokonaj doboru materiału na filtr dla promieniowania lampy miedzianej, kobaltowej oraz chromowej.

Zadanie 2

Oblicz w jak zmieni się stosunek natężenia promieniowania $I_{K\alpha}/I_{K\beta}$ w wiązce promieniowania lampy miedzianej po przejściu przez filtr niklowy o grubości 0,0012cm, jeżeli w wiązce padającej na filtr stosunek ten wynosił 7,5/1,0. W obliczeniach przyjmij, że współczynniki absorpcji promieniowania serii $K\alpha$ i $K\beta$ wynoszą odpowiednio $43\text{cm}^2/\text{g}$ i $283\text{cm}^2/\text{g}$.

Zadanie 3^{ak}

Dokonaj doboru materiału na filtr dla wskazanej przez prowadzącego lampy rentgenowskiej. W obliczeniach przyjmij, że stosunek intensywności $I_{K\alpha} / I_{K\beta}$ w wiązce padającej na filtr wynosi 4:1. Wartości masowych współczynników absorpcji dla promieniowania $K\alpha$ i $K\beta$ oraz gęstość materiału filtra odczytaj z tablic.

Na podstawie obliczeń ustal grubość filtra tak, aby stosunek intensywności promieniowania $I_{K\alpha}/I_{K\beta}$ w wiązce po przejściu przez filtr wynosił 10: 1, 50: 1 i 100:1.

Zadanie 4^{ak}

Wykonaj obliczenia charakterystyki filtra z zadania nr 3 przedstawiając w formie tabelarycznej oraz graficznej (wykresy):

- zależność współczynników transmisji dla promieniowań $K\alpha$ i $K\beta$ przechodzących przez filtr od jego grubości.
- zmiany stosunku intensywności $I_{K\alpha}/I_{K\beta}$ po przejściu przez filtr od jego grubości.

Wyniki obliczeń podsumuj formułując wnioski. Obliczenia i edycję zadania wykonaj korzystając z arkusza kalkulacyjnego.

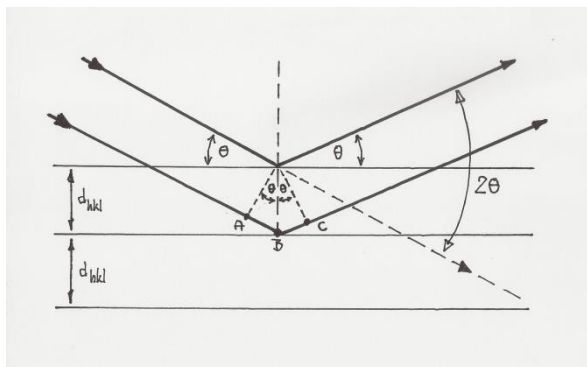
6. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego – prawo Bragga

Gdy promieniowanie rentgenowskie pada na kryształ ulega ono ugięciu (odbiciu) jednak w odróżnieniu od obicia światła od powierzchni lustra to odbicie zachodzi tylko w szczególnych warunkach określonych prawem Bragga. Ugięcie się promieniowania rentgenowskiego na kryształach nazywamy dyfrakcją.

Zjawisko dyfrakcji, czyli ugięcia promieniowania rentgenowskiego na sieci krystalicznej opisuje wzór Bragga mówiący, że warunkiem dyfrakcji jest to, aby całkowita wielokrotność (n) długości fali (λ) padającej na kryształ był równy podwojonej odległości między płaszczyznami krystalograficznymi (d_{hkl}) dającymi efekt dyfrakcji i sinusa kąta padania wiązki promieniowania na tę płaszczyznę krystalograficzną zgodnie ze wzorem:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta$$

Prawo Bragga można wyprowadzić rozważając ugięcie się promieniowania na zbiorze płaszczyzn równoległych w kryształach (rys. 6). Promieniowanie rentgenowskie o długości fali λ pada na płaszczyzny krystalograficzne hkl o stałej odległości między nimi wynoszącej d_{hkl} . Kąt padania promieniowania na te płaszczyzny jest równy Θ . Gdy kąt odbicia będzie równy kątowi padania i równocześnie fale odbite od kolejnych płaszczyzn krystalograficznych będą zgodne w fazie powstanie efekt wzmocnienia wiązki ugiętej na kryształach zwany dyfrakcją.



Rys. 6. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego na zbiorze równoległych płaszczyzn krystalograficznych (szkic).

Zgodność fazowa fali odbitej np. od pierwszej i drugiej płaszczyzny krystalograficznej będzie miała miejsce wtedy, gdy różnica dróg przebyta przez te fale będzie równa całkowitej wielokrotności długości tych fali czyli:

$$\Delta s = n\lambda$$

z rysunku wynika, że:

$$\Delta s = AB + BC = d_{hkl} * \sin \Theta + d_{hkl} * \sin \Theta = 2d_{hkl} * \sin \Theta$$

a zatem warunkiem dyfrakcji jest, aby:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \Theta$$

Wyprowadzony wzór przedstawiający prawo Bragga, można uznać z jedną z najważniejszych dla inżynierii materiałowej zależności fizycznych gdyż jest jedyną drogą do wyznaczania wielkości charakteryzujących budowę kryształów a konkretnie odległości między płaszczyznami w kryształach, czyli odległości między atomami w sieci krystalicznej. Wykonując eksperyment dyfrakcyjny z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego o znanej długości fali λ i mierząc kąt Θ pod jakim zachodzi wzmocnienie wiązki promieniowania możemy obliczyć wielkość d_{hkl} która nie jest mierzalna w żaden inny sposób.

W przypadku dyfrakcji zachodzącej na kryształach o strukturze regularnej można powiązać zależność odległości międzypłaszczyznowej i parametru sieci:

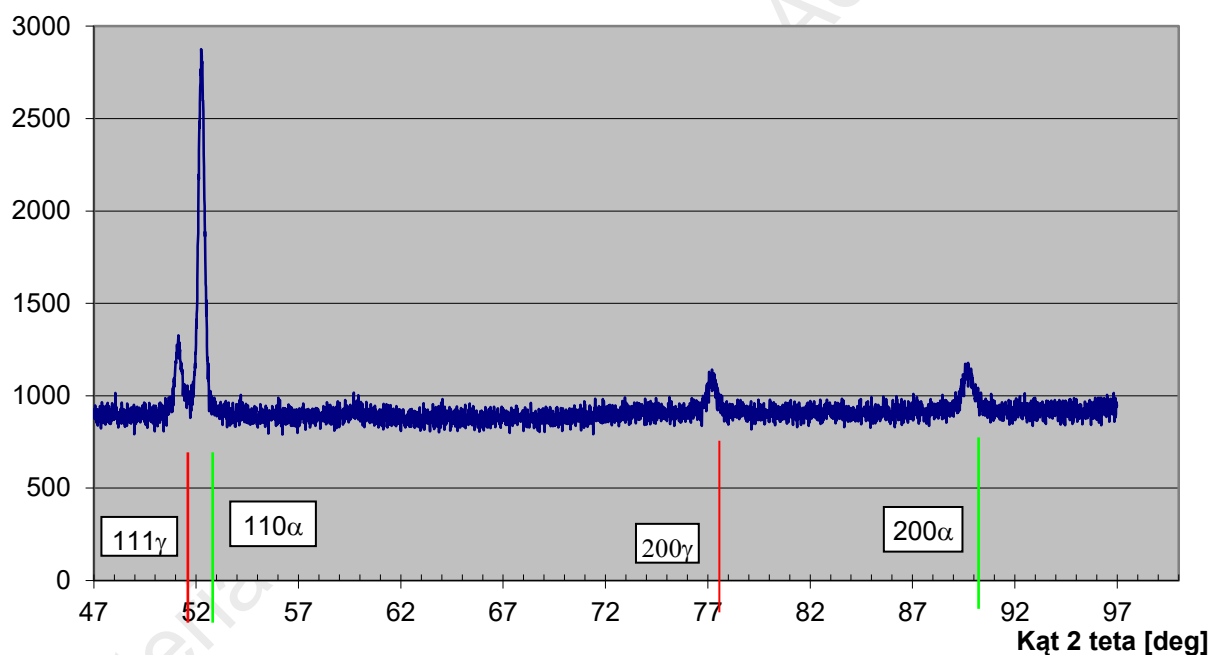
$$d_{hkl} = \frac{a_o}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

ze wzorem Bragga uzyskując jego postać:

$$n\lambda = \frac{2a_o}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \Theta$$

która określa warunki dyfrakcji w zależności od parametru sieci kryształu układu regularnego i wskaźników płaszczyzny krystalograficznej.

Warto zauważyć, że gdy kąt padania i kąt ugięcia (odbicia) są sobie równe i wynoszą θ , to kąt pomiędzy wiązką padającą a ugiętą (rys. 6) jest równy 2θ i właśnie z tego powodu większość wykresów zwanych dyfraktogramami przedstawiających intensywności wiązki ugiętej na kryształach jest przedstawiana w zależności od kąta 2θ (rys. 7).



Rys. 7. Dyfraktogram stali dwufazowej przedstawiający zależność intensywności promieniowania ugiętego na próbce polikrystalicznej od kąta 2θ .

Zadania

Zadanie 1

Wyznaczy odległość między płaszczyznami (111), wiedząc, że promieniowanie rentgenowskie o długości fali 1,79Å daje refleks drugiego rzędu pod kątem 65° . Jaki jest parametr sieci tego kryształu, jeżeli ma on strukturę regularną.

Zadanie 2

Obliczy położenia kątowe kolejnych linii dyfrakcyjnych 111, 200, 220, i 311 jakie uzyskałoby dla dyfraktogramu dla srebra z wykorzystaniem lampy miedzianej. Jakie czynniki wpływają na intensywność poszczególnych linii dyfrakcyjnych na tym dyfraktogramie. Parametr sieci i długość fali odczytaj z tablic.

Zadanie 3

Zapis dyfrakcyjny wykonano dla stali dwufazowej zawierającej austenit i ferryt wykorzystując promieniowania serii $K\alpha$ lampy miedzianej. Oblicz, pod jakim kątem uzyska się dwie pierwsze linie dyfrakcyjne dla każdej z tych faz odpowiednio 111 i 200 dla austenitu i 110 i 200 dla ferrytu. Do obliczeń przyjmij, że parametr sieci austenitu wynosi 3.65\AA a ferrytu $2,86\text{\AA}$.

Zadanie 4

Obliczyć wartość rozdzielenie kąowego dubletu $K\alpha_1$ i $K\alpha_2$ dla pierwszego rzędu odbicia 111 dla dyfrakcji dla żelaza γ wykonanej z wykorzystaniem lampy kobaltowej. Obliczoną wartość porównać z wartością dla odbicia 220. Jakie z tego wynikają wnioski?

7. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego – czynnik struktury

Warunkiem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego na sieci krystalicznej jest spełnienie prawa Bragga. Na jego podstawie można ustalić, dla jakich kątów Θ nastąpi wzmocnienie wiązki ugiętej (rozpraszanej) na kryształ, czyli jej interferencja. Prawo Bragga nie określa jednak jak efektywnie to promieniowanie jest rozpraszane i jak jest intensywność wiązki ugiętej na kryształ.

Wydajność rozpraszania promieniowania rentgenowskiego przez komórkę elementarną w określonym kierunku opisuje czynnik struktury F :

$$|F| = \frac{\text{amplituda.fali.rozproszonej.przez.wszystkie.atomy.komórki.elementarnej}}{\text{amplituda.fali.rozproszonej.przez.jeden.elektron}}$$

Czynnik struktury definiujemy również, jako sumę fal rozproszonych na wszystkich atomach komórki elementarnej.

Jeżeli komórka elementarna zawiera n atomów to czynnik struktury dla odbicia od płaszczyzn hkl jest równy:

$$F_{hkl} = \sum_{n=1}^n f_{at_n} e^{2\pi i(hx_n + ky_n + lz_n)}$$

gdzie:

- f_{at_n} – czynniki atomowe poszczególnych atomów w komórce elementarnej
- x_n, y_n, z_n – współrzędne położenia atomów w komórce elementarnej

h, k, l - wskaźniki płaszczyzny krystalograficznej

Natężenie wiązki promieniowania ugiętej na atomach komórki elementarnej w kierunku określonym prawem Bragga jest wprost proporcjonalne do kwadratu czynnika struktury $|F|^2$. Z faktu, że $|F|^2$ może być równe zero wynika, że są takie linie dyfrakcyjne (refleksy), dla których nie zaobserwuje się efektu dyfrakcyjnego, mimo że warunek Bragga będzie przy określonej długości fali spełniony. Oznacza to, że dla poszczególnych typów sieci krystalicznej na dyfraktogramach obserwować możemy tylko określone i charakterystyczne zestawy linii dyfrakcyjnych. Ta zasada nosi nazwę reguły wygaszeń, którą można zapisać, jako stwierdzenie, że ponieważ dla każdego typu sieci krystalicznej, czynnik struktury dla określonych płaszczyzn krystalograficznych może mieć wartość zero, dlatego też dla określonych typów sieci krystalicznej istnieje grupa płaszczyzn krystalograficznych, dla których nie rejestrujemy efektów dyfrakcyjnych (odbicia, ugięcia) mimo spełnienia prawa Bragga. Z tego powodu każdy typ sieci krystalicznej ma swój unikalny zestaw płaszczyzn krystalograficznych, na których obserwujemy ugięcie promieniowania zgodnie z prawem Bragga oraz dopełniający zestaw płaszczyzn, dla których efekt ugięcia jest wygaszony (natężenie równe zero).

Wartość czynnika struktury dla określonych płaszczyzn krystalograficznych zależy, od typu sieci krystalograficznej. Wartości te można obliczyć korzystając ze wzoru na czynnik struktury oraz znając położenia atomów w danym typie sieci. Na podstawie takich obliczeń wiadomo, że dla kryształów o strukturze regularnej czynnik struktury przyjmuje odpowiednio wartości:

dla typu sieci P (A0) – prymitywnego

$$F = f_{\text{at}} \quad \text{dla wszystkich odbić (płaszczyzn) } hkl$$

dla typu sieci RSC (A1) – ściennie centrowanego

$$F = 4f_{\text{at}} \quad \text{gdy } hkl \text{ są wskaźnikami niemieszanymi}$$

$$F = 0 \quad \text{gdy } hkl \text{ są wskaźnikami mieszanymi – brak odbicia}$$

dla typu RPC (A2) – przestrzennie centrowanego

$$F = 2f_{\text{at}} \quad \text{gdy suma } h+k+l \text{ jest parzysta}$$

$$F = 0 \quad \text{gdy suma } h+k+l \text{ nieparzysta - brak odbicia}$$

W oparciu o podane powyżej reguły obliczeń czynników struktury można ustalić, które płaszczyzny krystalograficzne dają efekt w przypadku dyfrakcji na materiale krystalizującym w poszczególnych typach sieci układu regularnego. Tablica poniżej przedstawia sekwencje płaszczyzn, dla których zgodnie z podanymi regułami występują linie dyfrakcyjne w poszczególnych typach sieci układu regularnego.

Tabela 3. Reguła wygaszeń dla układu regularnego

Suma kwadratów wskaźników	P (A0)	RSC (A1)	RPC (A2)
$h^2 + k^2 + l^2$	Kryterium niezerowego czynnika struktury		
	wszystkie	niemieszane	suma parzysta
1	100	brak	brak
2	110	brak	110
3	111	111	brak
4	200	200	200
5	210	brak	brak
6	211	brak	211
7	-	-	-
8	220	220	220
9	300	brak	brak
10	310	brak	310
11	311	311	brak
12	222	222	222
13	320	brak	brak
14	321	brak	321
....			

Uwaga. W tabeli podano informacje tylko dla niskowskaźnikowych płaszczyzn, dla których suma kwadratów jest niższa od 15. Wartości dla kolejnych płaszczyzn można ustalić na podstawie kryterium niezerowego czynnika struktury.

Zadania

Zadanie 1

Obliczyć czynnik struktury dla CuZn krystalizującego w układzie regularnym typu sieci A2 wiedząc, że w komórce elementarnej ma on jeden atom Cu w narożu komórki i jeden atom Zn w jej środku (nadstruktura). Jako czynniki atomowe przyjąć wartości ogólne f_{Cu} i f_{Zn} .

Zadanie 2

Obliczyć czynnik struktury dla AuCu₃ krystalizującego w układzie regularnym typu A1, wiedząc, że w komórce elementarnej ma on atom złota w narożu komórki elementarnej i 3 atomy leżące na środkach ścian. Jako czynniki atomowe przyjąć wartości ogólne f_{Au} i f_{Cu} .

8. Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego – intensywność wiązki ugiętej

Intensywność wiązki ugiętej na kryształ jest wprost proporcjonalna do czynnika struktury, ale zależy też od szeregu parametrów opisujących warunki geometryczne

dyfrakcji. Znajomość tej zależności jest bardzo istotna przy rozpatrywaniu zagadnień związanych z dyfrakcją a szczególnie przy analizach ilościowych.

Intensywność wiązki ugiętej na kryształach zależy od szeregu parametrów opisujących warunki dyfrakcji zgodnie ze wzorem:

$$I = k \frac{1}{V^2} F^2 p (LP) e^{-2M} A(\Theta) V$$

gdzie:

v	- objętość komórki elementarnej
F	- czynnik struktury
p	- czynnik krotności
(LP)	- czynnik polaryzacyjny
e^{-2M}	- czynnik temperaturowy
$A(\Theta)$	- czynnik absorpcji
V	- udział objętościowy fazy

Poniżej zostały omówione poszczególne czynniki wpływające na intensywność wiązki ugiętej i podane sposoby ich obliczania.

Czynnik krotności - uwzględnia ilość płaszczyzn danego typu w kryształach. Czynnik krotności w układzie regularnym przyjmuje następujące wartości dla poszczególnych typów płaszczyzn:

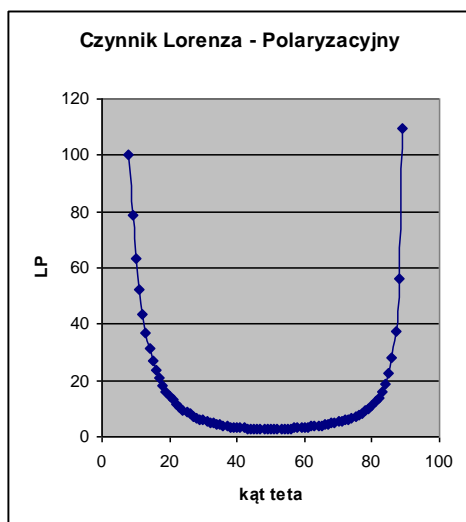
00h	- 6 (3)
hhh	- 8 (4)
0hh	- 12 (6)
0hk	- 24 (12)
hhk	- 24 (12)
hkl	- 48 (24)

Uwaga. W obliczeniach należy konsekwentnie stosować albo wartości bez nawiasów albo wartości w nawiasach (są to odpowiednio wartości uwzględniające lub nieuwzględniające różne orientacje tych samych płaszczyzn w kryształach).

Czynnik polaryzacyjny – uwzględnia warunki geometryczne ugięcia się promieniowania na kryształach i w przypadku zapisów dyfraktometrycznych ma wartość określoną wzorem:

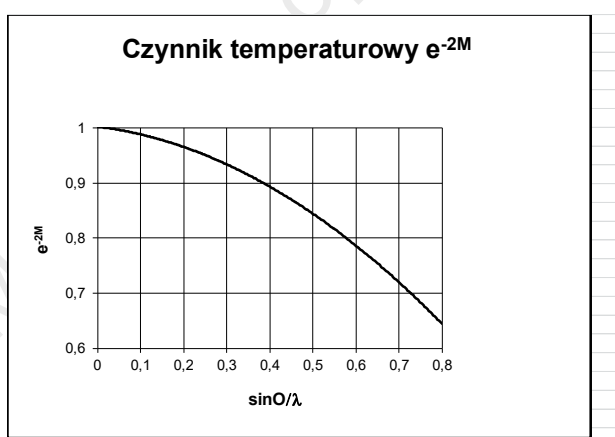
$$(L.P.) = \frac{1 + \cos^2 2\Theta}{\sin^2 \Theta \cos \Theta}$$

Wartość czynnika polaryzacyjnego zmienia się z kątem w charakterystyczny sposób, przyjmując duże wartości dla niskich kątów Θ , następnie malejąc i przyjmując co raz to większe wartości dla kątów 2Θ zbliżających się do 90° (rys 8). Z tego właśnie powodu intensywności niskokątowych linii dyfrakcyjnych są często większe niż tych przy wyższych kątach oraz na większości dyfraktogramów obserwuje się wzrost intensywności linii dyfrakcyjnych przy położeniu 2Θ zbliżającym się do 180° .



Rys. 6. Zależność czynnika polaryzacyjnego od kąta Θ .

Czynnik temperaturowy – uwzględnia wpływ drgań atomów na intensywność promieniowania i zależy od wartości $\sin\Theta/\lambda$. Wartości czynnika temperaturowego można odczytać z odpowiedniego wykresu (rys. 9).



Rys. 9. Zależność czynnika temperaturowego od wartości $\sin\Theta/\lambda$

Czynnik absorpcyjny - zależy od warunków dyfrakcji (użytej metody) i w postaci ogólnej określony jest wzorem:

$$A(\Theta) = \frac{1}{\mu} \frac{\sin(2\Theta - \varphi)}{\sin(2\Theta - \varphi) + \sin \varphi}$$

gdzie:

μ - średni liniowy współczynnik absorpcji

φ – kąt padania promieni na próbkę

Dla dyfraktometru, gdy $\Theta = \varphi$ (dla próbek płaskich) wzór przyjmuje postać:

$$A(\Theta) = \frac{1}{2\mu}$$

czyli jest wielkością stałą i nie zależy od kąta, pod jakim rejestrowana jest dana linia dyfrakcyjna.

Zadania

Zadanie 1^{ak}

W oparciu o obliczenia wykonaj rysunek teoretycznego dyfraktogramu uwzględniającego położenia i intensywności (względne) linii dyfrakcyjnych, jaki uzyskałoby się na dyfraktometrze dla żelaza alfa stosując filtrowane promieniowanie lampy miedzianej. Parametr sieci żelaza alfa przyjmij za równy $a_0 = 2.82\text{\AA}$. W obliczeniach wykorzystaj wzór Bragga oraz wzór na intensywność wiązki ugiętej na kryształach.

Zadanie 2^{ak}

Dla porównania wykonaj obliczenia analogiczne jak w zadaniu 1 ale przy założeniu, że obraz dyfrakcyjny powstaje z wykorzystaniem promieniowania lampy molibdenowej. Porównaj wyniki i sformułuj wnioski.

9. Jakościowa analiza fazowa

W celu pełnego scharakteryzowania materiału konieczne jest zidentyfikowanie występujących w nim faz krystalicznych, czyli jednorodnych pod względem chemicznym i krystalograficznym części układu oddzielonych od pozostałych części powierzchnią międzyfazową.

Analiza chemiczna daje możliwość jakościowego i ilościowego oznaczania poszczególnych pierwiastków zawartych w materiale, nie daje jednak odpowiedzi na pytanie, w jakich związkach występują atomy tych pierwiastków i jakie tworzą struktury krystaliczne. Przykładowo w krzemionkowych wyrobach ogniotrwałych istotne jest rozróżnienie zawartości trzech odmian polimorficznych krzemionki: kwarcu, trymidytu i krystobalitu. W stalach niezmiernie ważne jest np. rozróżnienie pomiędzy roztworami węgla w żelazie: ferrytem, austenitem i martenzytem gdyż ich obecność i udział procentowy decyduje o własnościach stali.

Jakościowa analiza fazowa może być wykonywana na drodze różnych pomiarów dyfrakcyjnych np. wykonywanych metodami fotograficznymi lub dyfraktometrycznymi jednak w każdym przypadku opiera się na tej samej zasadzie. Zasady metody jakościowej analizy fazowej można opisać w trzech punktach:

- każda faza polikrystaliczna daje właściwy sobie rentgenogram z charakterystycznymi położeniami i natężeniami linii dyfrakcyjnych
- każda faza polikrystaliczna znajdująca się w mieszaninie faz, daje właściwy sobie rentgenogram niezależnie od innych faz z nią współwystępujących
- identyfikacja zostaje dokonana, jeżeli zostanie znaleziony wzorcowy rentgenogram, dla którego zarówno położenia jak i natężenia linii dyfrakcyjnych są zgodne z uzyskanymi eksperymentalnie.

Na tych zasadach opiera się zarówno metoda fotograficzna Debye'a-Scherrera-Hulla (DSH) jak i każda jakościowa analiza fazowa wykonywana z wykorzystaniem zapisu dyfraktometrycznego.

Porównywanie eksperymentalnych diagramów rentgenowskich (dyfraktogramów) ze wzorcami jest możliwe dzięki zastosowaniu procedury ich przeliczania na eksperymentalne liczbowe diagramy rentgenowskie, czyli zbiory wartości d_{hkl} odpowiadające poszczególnym płaszczyznom krystalograficznym, które dały kolejne linie (efekty dyfrakcyjne) na analizowanym dyfraktogramie. Takie liczbowe diagramy rentgenowskie są ciągami malejących wartości d_{hkl} . Ponieważ wartości d_{hkl} nie zależą od długości fali wykorzystanej w eksperymencie ani od jego geometrii, dlatego te ciągi liczbowe można porównywać z wzorcowymi, które są skatalogowane w specjalnych bazach danych. W uzupełnieniu zamieszczono kilkanaście wzorcowych liczbowych diagramów rentgenowskich opisujących najczęściej rozpoznawane w obszarze inżynierii metali fazy. Zgodność liczbowego eksperymentalnego diagramu rentgenowskiego z wzorcowym zarówno w zakresie wartości d_{hkl} jak i ich względnych intensywności jest podstawą identyfikacji fazy w badanym materiale. Istnieje szereg procedur (w tym oczywiście komputerowych) pozwalających na weryfikację tej zgodności z wzorcami znajdującymi się w bardzo obszernych, bo liczących kilkaset tysięcy wzorców bazach danych. Najbardziej znaną i wiarygodną bazą jest baza opracowywana komercyjnie przez International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Brak linii dyfrakcyjnych dla danej fazy może nie oznaczać jej nieobecności w badanym materiale, ale że jej zawartość jest poniżej rentgenowskiej granicy wykrywalności. Rentgenowska granica wykrywalności - jest to najmniejsza procentowa zawartość substancji polikrystalicznej (fazy) w badanym materiale, poniżej której nie rejestruje się już jej obrazu dyfrakcyjnego.

Granica wykrywalności faz krystalicznych w klasycznej metodzie DSH leży w zakresie od kilkunastu do kilku procent (dla pewnych faz można uzyskać nawet 0,5%). Rentgenowska granica wykrywalności zależy od:

- budowy krystalicznej badanej fazy
- rodzaju faz współwystępujących
- czynników aparaturowych

Rentgenogramy faz krystalicznych o wysokiej symetrii (układ regularny, tetragonalny i heksagonalny) mają stosunkowo mało refleksów dyfrakcyjnych, ale za to o dużym natężeniu. Pozwala to na ich identyfikację nawet przy zawartości poniżej 1%. Fazy zbudowane z atomów pierwiastków o dużych liczbach porządkowych (ciężkich) będą wykazywały większe natężenie refleksów od faz zbudowanych z atomów o niskich liczbach atomowych (lekkich).

Ogólnie rentgenowska granica wykrywalności jest najkorzystniejsza dla faz o wysokiej symetrii zbudowanych z atomów pierwiastków ciężkich. Inne czynniki związane z badanym preparatem (próbką) wpływające na granicę wykrywalności to wielkość kryształitów i doskonałość sieci krystalicznej. Zdefektowanie sieci krystalicznej oraz rozmiary kryształitów poniżej 0.1mm powodują poszerzenie i osłabienie natężenia refleksów (linii) dyfrakcyjnych, co dodatkowo utrudnia identyfikację faz.

Zadania

Zadanie 1

Wiedząc, że na zapisie dyfrakcyjnym wykonanym z wykorzystaniem promieniowania lampy kobaltowej zarejestrowano linie dyfrakcyjne pod kątami podanymi w tabeli przekazanej przez prowadzącego dokonaj identyfikacji fazy, dla której został ten zapis wykonany.

10. Ilościowa analiza fazowa

Podstawą ilościowej analizy fazowej jest pomiar natężenia linii dyfrakcyjnych pochodzących od danej fazy. Metoda opiera się na zależności między natężeniem linii dyfrakcyjnej oznaczanej fazy a jej zawartością w mieszaninie. Zależność ta nie jest jednak prostoliniowa (przy tej samej zawartości danej fazy w różnych

mieszaninach natężenie jej linii dyfrakcyjnych zmienia się w zależności od współczynnika absorpcji promieni w mieszaninie), dlatego opracowano szereg metod ilościowej analizy takich jak:

- Metoda bezpośredniego porównania
- Metoda wzorca wewnętrznego
- Metoda wzorca zewnętrznego
- Metoda Chunga

Spośród wymienionych najpowszechniej stosowaną jest metoda bezpośredniego porównania. Metodę tą stosuje się, gdy mieszanina składa się z dwóch faz o jednakowych lub bardzo zbliżonych masowych współczynnikach absorpcji to znaczy, gdy współczynnik absorpcji nie ulega zmianie ze zmianą zawartości faz a więc istnieje liniowa zależność pomiędzy natężeniem linii dyfrakcyjnych oznaczanej fazy a jej zawartością w mieszaninie.

Przykładem takiej mieszaniny może być stal, w której występują dwie fazy (austenit i ferryt lub martenzyt). Najczęściej wykonywaną analizą ilościową dla stali jest oznaczanie udziału austenitu szcążkowego po hartowaniu

Procentową zawartości fazy w mieszaninie można określić opierając się na tym, że intensywność promieniowania ugiętego na płaszczyznach krystalograficznych tej fazy jest wprost proporcjonalna do udziału objętościowego tej fazy w mieszaninie. Intensywność wiązki ugiętej na kryształach zależy od parametrów opisujących warunki dyfrakcji zgodnie ze wzorem:

$$I = k \frac{1}{V^2} F^2 \rho (LP) e^{-2M} A(\Theta) V$$

Gdy oznaczenie udziału faz dotyczy materiału dwufazowego wzór ten należy zapisać dla każdej fazy osobno. Jeżeli przyjmiemy jednocześnie, że suma udziałów objętościowych dwóch faz w mieszaninie jest równa 100% to możemy zapisać układ trzech równań z trzema niewiadomymi.

$$I_{\alpha} = k \frac{1}{V_{\alpha}^2} F_{\alpha}^2 \rho_{\alpha} (LP)_{\alpha} e^{-2M} A(\Theta)_{\alpha} V_{\alpha}$$

$$I_{\gamma} = k \frac{1}{V_{\gamma}^2} F_{\gamma}^2 \rho_{\gamma} (LP)_{\gamma} e^{-2M} A(\Theta)_{\gamma} V_{\gamma}$$

$$V_{\gamma} + V_{\alpha} = 1$$

gdzie niewiadomymi są współczynnik proporcjonalności k oraz zawartości faz V_{α} i V_{γ} . Dla ułatwienia rozwiązania układu równań przyjmujemy, że:

$$R_{\alpha} = \frac{1}{V_{\alpha}^2} F_{\alpha}^2 \rho_{\alpha} (LP)_{\alpha} e^{-2M} A(\Theta)_{\alpha} V_{\alpha}$$

$$R_{\gamma} = \frac{1}{V_{\gamma}^2} F_{\gamma}^2 \rho_{\gamma} (LP)_{\gamma} e^{-2M} A(\Theta)_{\gamma} V_{\gamma}$$

oraz że

$$C = R_{\alpha} / R_{\gamma}$$

Rozwiązując wspomniany układ równań uzyskujemy wzór pozwalający na oznaczenie zawartości fazy γ w mieszaninie na podstawie pomiaru intensywności linii dyfrakcyjnych dla dwóch faz występujących w tej mieszaninie:

$$V_{\gamma} = \frac{C \frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha}}}{1 + C \frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha}}}$$

gdzie:

- V_{γ} - udział objętościowy fazy γ
- I_{γ} - natężenie linii dyfrakcyjnej pochodzącej od fazy γ
- I_{α} - natężenie linii dyfrakcyjnej pochodzącej od fazy α
- C - współczynnik obliczeniowy

W przypadku, gdy w mieszaninie występuje trzecia faza (np. węgliki w stali) wzór ten przyjmuje postać:

$$V_{\gamma} = \frac{C \frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha}}}{1 + C \frac{I_{\gamma}}{I_{\alpha}}} (1 - V_w)$$

gdzie:

- V_w - udział objętościowy węglików (wyznaczony np. metodą metalograficzną)

Podstawowe równanie podające zależność pomiędzy intensywnością linii dyfrakcyjnej, a udziałem danej fazy w mieszaninie zostało wyprowadzone przy założeniu, że orientacja ziarna jest przypadkowa. Gdy w materiale istnieje uprzywilejowana orientacja ziarna (tekstura) zmienia się prawdopodobieństwo znalezienia się danych płaszczyzn w położeniu odpowiadającym prawu Bragga (należałoby skorygować czynniki krotności p).

Zadania

Zadanie 1

Oblicz procentową zawartość austenitu w stali, jeżeli zmierzone w określonych warunkach intensywności linii dyfrakcyjnych 111_{γ} i 110_{α} mają się do siebie jak 1:10. Jaka byłaby zawartość austenitu w tej stali gdyby stosunek intensywności linii dyfrakcyjnych 200_{γ} i 200_{α} wynosił 1:10.

Wartości parametrów $C = I_{\alpha}/I_{\gamma}$ dla warunków pomiaru wynosiły:

dla pary odbić 111_{γ} i 110_{α} $C=1,28$

dla pary odbić 200_{γ} i 200_{α} $C=0,45$

Zadanie 2

Obliczyć, jaka jest wartość stosunku intensywności odbić $I_{111\gamma}$ i $I_{110\alpha}$ w stali, w której zawartość austenitu jest równa zawartości ferrytu. Przyjmij, że wartości parametru $C = R\alpha/R\gamma$ dla warunków wykonanego zapisu dla pary odbić 111γ i 110α jest równy 1,35.

Zadanie 3

Wyznacz wartość współczynnika C dla pary linii dyfrakcyjnych 111γ i 110α w przypadku gdy zapis dyfrakcyjny został wykonany z wykorzystaniem promieniowania serii $K\alpha$ lampy miedzianej. Porównaj uzyskane wartości z odpowiednimi dla promieniowania serii $K\alpha$ lampy kobaltowej.

11. Literatura

- [1] Z. Bojarski, E. Łągiewka, „Rentgenowska analiza strukturalna”, PWN, Warszawa 1988.
- [2] J. Przedmojski, „Rentgenowskie metody badawcze w inżynierii materiałowej”, WNT, Warszawa 1990.
- [3] A. Taylor, „X-Ray Metallography”, John Wiley & Sons, Inc, New York, London 1961.
- [4] B.D. Cullity, „X-Ray Diffraction” Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts 1956.
- [5] B.D. Cullity, S.R. Stock, “Elements of X-Ray Diffraction”, Prentice Hall, 2001.
- [6] A. Oleś, „Metody doświadczalne fizyki ciała stałego”, WNT, Warszawa 1998.
- [7] K. Przybyłowicz, “Nowoczesne metody badawcze w metalurgii i metaloznawstwie”, Skrypt AGH nr 644, Kraków 1978.
- [8] K. Przybyłowicz, „Metody badania metali i stopów”, Wydawnictwa AGH, Kraków 1997.
- [9] A. Bunsch – materiały niepublikowane – wykłady i ćwiczenia.

12. Uzupełnienie 1 – tablice

Tablica 1. Długości fali odpowiadające liniom promieniowania charakterystycznego wybranych lamp rentgenowskich (opracowano na podstawie **B.D. Cullity**)

Anoda lampy rentgenowskiej			Długości fali [Å]			
Pierwiastek	Symbol	Z	K β	K α_1	K α_2	K $\alpha_{\text{średnie}}$
Chrom	Cr	24	2,08480	2,28962	2,29351	2,29092
Żelazo	Fe	26	1,75653	1,93597	1,93991	1,93728
Kobalt	Co	27	1,62075	1,78892	1,79278	1,79021
Nikiel	Ni	28	1,50010	1,65784	1,66169	1,65910
Miedź	Cu	29	1,39217	1,54051	1,54433	1,54178
Molibden	Mo	42	0,632253	0,70926	0,713543	0,71069

Tablica 2. Masowe współczynniki absorpcji, gęstość i krawędzie absorpcji dla wybranych pierwiastków dla różnych długości fali (opracowano na podstawie: **A.Taylor, X-ray metallography**)

Pierwiastek (absorbent)			Gęstość absorbentu [g/cm ³]	Masowe współczynniki absorpcji dla promieniowania serii K α i K β lamp o anodach wykonanych z poszczególnych pierwiastków						Krawędź absorpcji
				Molibden	Miedź	Nikiel	Kobalt	Żelazo	Chrom	
Nazwa	Z			0,71069	1,54178	1,6591	1,79021	1,93728	2,29092	
				0,632253	1,39217	1,50010	1,62075	1,75653	2,08480	
Beryl	Be	4	1,82	0,307	1,498	1,823	2,245	2,796	4,474	
				0,258	1,149	1,393	1,711	2,130	3,439	
Węgiel	C	6	2,3	0,625	4,603	5,680	7,075	8,899	14,53	
				0,495	3,446	4,257	5,310	6,697	11,02	
Azot	N	7	1,1649 x10⁻³	0,916	7,524	9,311	11,62	14,64	23,95	
				0,700	5,603	6,950	8,698	11,00	16,16	
Tlen	O	8	1,3318 x10⁻³	1,313	11,48	14,22	17,76	22,39	36,61	
				0,980	8,53	10,60	13,28	16,80	27,76	
Aluminium	Al	13	2,70	5,208	48,98	60,53	75,37	94,57	152,7	7,9511
				3,736	36,55	45,24	56,57	71,35	116,7	
Argon	A	18	1,6626x10⁻³	12,81	116,9	143,5	177,2	220,2	346,7	3,8707
				9,148	87,75	108,3	134,4	168,1	268,9	
Wanad	V	23	6,0	26,56	224,0	271,0	329,2	401,0	68,4	2,26902
				19,06	171,0	208,4	255,1	313,6	479,7	
Chrom	Cr	24	7,19	30,67	253,1	305,0	368,7	446,7	70,08	2,07012
				22,03	194,2	235,9	287,5	351,8	53,30	
Mangan	Mn	25	7,43	33,94	273,3	327,8	394,1	57,20	93,00	1,89636
				24,42	210,7	255,0	309,5	376,6	70,78	
Żelazo	Fe	26	7,87	38,74	303,7	362,5	53,48	67,25	109,2	1,74334
				27,92	235,6	283,9	342,8	50,61	83,16	
Kobalt	Co	27	8,9	42,31	322,0	48,18	60,17	75,488	122,4	1,60811
				30,55	251,5	301,6	45,02	56,85	93,29	
Nikiel	Ni	28	8,9	48,62	45,99	56,15	69,88	89,03	144,1	1,48802
				35,19	281,7	42,49	53,17	67,17	110,0	
Miedź	Cu	29	8,96	51,05	49,61	61,32	76,35	95,81	154,7	1,38043
				37,03	36,91	45,82	57,31	72,28	118,2	
Niob	Nb	41	8,57	16,23	145,4	177,8	218,7	270,5	420,9	0,65291
				82,02	109,06	134,8	166,9	207,7	328,8	
Molibden	Mo	42	10,2	19,90	177,2	216,5	265,8	328,3	508,4	0,61977
				14,22	133,8	164,4	203,1	252,6	398,3	
Ołów	Pb	82	11,3	131,2	255,6	303,1	359,5	425,6	583,1	
				99,31	199,6	239,2	287,2	344,7	492,2	

Tablica 3. Wartości d_{hkl} dla wybranych faz (pierwiastków oraz związków chemicznych)

Al Aluminium		Si Krzem		W Wolfram		Cu Miedź		V Wanad		Ag Srebro	
nr karty JCPDS 4-787		nr karty JCPDS 5-565		nr karty JCPDS 4-806		nr karty JCPDS 4-836		nr karty JCPDS 22-1058		nr karty JCPDS 4-783	
d_{hkl}	int.	d_{hkl}	int.	d_{hkl}	int.	d_{hkl}	int.	d_{hkl}	int.	d_{hkl}	int.
2,33	100	3,138	100	2,23	100	2,08	100	2,14	100	2,36	100
2,02	40	1,92	60	1,58	29	1,81	53	1,51	7	2,04	53
1,430	30	1,638	35	1,290	71	1,277	33	1,236	20	1,445	27
1,219	30	1,357	8	1,117	17	1,089	33	1,072	3	1,232	53
1,169	7	1,246	13	1,000	29	1,043	9	0,958	3	1,179	5
1,011	2	1,108	17	0,913	6	0,905	3	0,875	1	1,022	1
0,928	4	1,045	9	0,846	34			0,810	3	0,938	8
0,905	4	0,9599	5	0,745	11			0,759	1	0,915	5
0,826	1	0,9178	11	0,707	6			0,714	1	0,834	3
0,778	1	0,8586	9	0,674	6					0,786	4
		0,8281	5	0,622	6					0,691	3

Mo Molibden		Feα Ferryt		Feγ Austenit		Pb Ołów		C Grafit		NaCl Sól	
nr karty JCPDS 4-809		nr karty JCPDS 6-696				nr karty JCPDS 4-686				nr karty JCPDS	
d_{hkl}	int.	d_{hkl}	int.	d_{hkl}	int.	d_{hkl}	int.	d_{hkl}	int.	d_{hkl}	int.
2,22	100	2,0268	100	2,07	100	2,85	100	3,38	100	3,258	13
1,57	56	1,4332	19	1,80	50	2,47	50	2,12	5	2,821	100
1,281	37	1,1702	30	1,26	32	1,74	50	2,02	10	1,994	55
1,114	17	1,0134	9	1,081	32	1,49	50	1,69	10	1,701	2
0,995	23	0,9064	12	1,018	4	1,428	17	1,227	18	1,628	15
0,908	7	0,8275	6			1,134	17	1,150	9	1,410	6
0,841	23					1,105	17	1,120	1	1,294	1
0,787	3							1,049	1	1,261	11
0,742	14							0,991	3	1,1515	7
0,704	11							0,828	1	1,0855	1
0,672	9							0,796	1	0,9969	2

Pełne dane na temat wzorcowych dyfraktogramów rentgenowskich można znaleźć również w wydawnictwach International Centre for Diffraction Data (ICDD) oraz katalogach JCPDS.

Tablica 4. Wartości d_{hkl} dla wybranych węglików występujących w stalach

Fe₃C		Fe₃W₃C		Cr₂₃C₆		Cr₇C₃		VC		WC		V₈C₇	
d_{hkl}	int.	d_{hkl}	int.	d_{hkl}	int.	d_{hkl}	int.	d_{hkl}	int.	d_{hkl}	int.	d_{hkl}	int.
2,38	silny	3,31	20	3,20	5	2,68	20	2,40	100	2,28	średni	5,89	3
2,26	slaby	2,75	80	2,08	5	2,35	20	2,07	100	2,50	slaby	4,81	2
2,21	slaby	2,53	80	2,66	30	2,28	70	1,47	50	1,87	slaby	3,73	4
2,10	slaby	2,25	80	2,37	50	2,22	50	1,25	25	1,45	średni	3,4	2
2,09	slaby	2,12	100	2,17	50	2,14	50	1,20	10	1,42	średni	2,51	1
2,00	silny	1,95	80	2,05	100	1,12	70	1,04	5	1,29	średni	2,41	94
1,97	slaby	1,84	40	1,88	50	2,04	100	0,95	5	1,26	średni	2,31	3
1,87	slaby	1,74	20	1,80	50	2,03	50	0,93	10	1,23	średni	2,23	1
1,85	silny	1,66	40	1,78	40	1,96	70	0,85	5	1,15	średni	2,08	100
1,76	slaby	1,54	60	1,63	5	1,90	50	0,80	5	1,02	średni	1,96	1
1,68	slaby	1,43	60	1,61	30	1,84	60			0,951	silny	1,82	1
1,58	slaby	1,38	20	1,49	5	1,81	70			0,945	slaby	1,78	1
1,51	slaby	1,35	80	1,48	5	1,78	50			0,941	silny	1,630	1
1,33	slaby	1,30	100	1,33	40	1,75	70			0,903	silny	1,69	1
1,23	slaby	1,27	60	1,29	60	1,71	60					1,55	4
1,21	slaby	1,21	40	1,26	100	1,62	60					1,52	2
1,16	slaby	1,20	20	1,23	9	1,51	50					1,47	56
1,15	slaby	1,18	40	1,19	80	1,44	70					1,29	1

Pełne dane na temat wzorcowych dyfraktogramów rentgenowskich można znaleźć również w wydawnictwach International Centre for Diffraction Data (ICDD) oraz katalogach JCPDS.

13. Uzupełnienie 2 – własności liczb zespolonych

Obliczanie wartości czynnika struktury – wymaga znajomości własności funkcji zespolonych. Dwie zależności, które są potrzebne do obliczania czynników struktury podają poniższe wzory:

$$e^{n\pi i} = e^{-n\pi i}$$

$$e^{n\pi i} = (-1)^n$$