

Tekst w opracowaniu – wersja z dnia 24.07.2018

RENTGENOWSKA ANALIZA STRUKTURALNA MATERIAŁY DO ĆWICZEŃ – CZĘŚĆ II

Dr inż. Adam Bunsch

Pracownia Krystalografii i Rentgenografii

Katedra Metaloznawstwa i Metalurgii Proszków

Wydział Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej AGH

Tekst w opracowaniu – wersja z dnia 24.07.2018.....	1
1. Wstęp.....	2
2. Precyzyjny pomiar stałych sieciowych.....	3
3. Pomiar wielkości kryształitów.....	6
4. Pomiar tekstur krystalicznych metodą dyfrakcyjną.....	8
5.1. Tekstury materiałów polikrystalicznych.....	8
5.2. Sposoby przedstawiania tekstur.....	9
5.3. Pomiar tekstury metodą dyfrakcyjną.....	9
5. Pomiar naprężeń własnych.....	12
4.1. Podstawa teoretyczna pomiaru naprężeń.....	12
4.2. Dyfrakcyjne metody pomiaru naprężeń.....	15
4.3. Strategia pomiaru naprężeń metodą $\omega\text{sin}^2\Psi$	16
4.4. Konfiguracja dyfraktometru do pomiaru naprężeń metodą $\omega\text{sin}^2\Psi$	17
6. Literatura.....	19

Kraków – lipiec 2018

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.

Przetawione opracowanie jest drugą częścią materiałów do ćwiczeń z zakresu rentgenowskiej analizy strukturalnej przeznaczonych dla studentów kierunków związanych z inżynierią materiałową. Jest to rozszerzenie części pierwszej o bardziej zaawansowane techniki pomiarowe będące przedmiotem wykładów i ćwiczeń na drugim stopniu studiów w tym między innymi: pomiary parametru sieci, wielkości kryształitów, naprężeń własnych oraz tekstur krystalograficznych. Korzystanie z tej części opracowania wymaga dobrego poznania zagadnień omawianych w części pierwszej opracowania na temat rentgenowskiej analizy strukturalnej oraz dobrej znajomości podstaw krystalografii geometrycznej szczególnie w odniesieniu do kryształów układu regularnego.

2. Precyzyjny pomiar stałych sieciowych

Często koniecznym w badaniach materiałów staje się precyzyjne wyznaczenie wielkości parametrów sieci krystalicznej badanych materiałów. Przykładami mogą być takie zastosowania jak:

- wyznaczenie parametru dla nieznanego materiału (oznaczenie struktury i parametrów nowej substancji)
- określenie składu roztworu stałego na podstawie parametru sieci (parametr sieci roztworu stałego zmienia się wraz z zawartością rozpuszczonego w sieci pierwiastka)
- wyznaczenie zależności wielkości parametru sieci od temperatury
- określenie wartości naprężeń sieciowych w oparciu o odkształcenie sieci krystalicznej
- pomiar gęstości defektów sieci krystalicznej

Ponieważ wspomniane powyżej czynniki (koncentracja roztworu stałego, temperatura, naprężenia) powodują jedynie małe zmiany parametru sieci, więc aby pomiary były celowe muszą być one wykonane z dużą dokładnością i precyzją, gdzie, jako dokładność pomiaru rozumiemy zgodność uzyskanych wyników ze znanymi wartościami rzeczywistymi, a jako precyzję powtarzalność uzyskiwanych wyników.

Istota rentgenowskiej dyfrakcyjnej metody precyzyjnego pomiaru stałych sieciowych polega na:

- możliwie najdokładniejszym pomiarze kąta odbłyску Θ dla refleksu (linii dyfrakcyjnej) o znanym wskaźniku hkl
- obliczeniu z równania Bragga odległości międzypłaszczyznowej d_{hkl} odpowiadającej temu refleksowi (linii dyfrakcyjnej)
- obliczeniu z równań kwadratowych lub zmodyfikowanych równań kwadratowych wyznaczonej stałej sieciowej (parametru sieci)

Podstawą metody jest wykorzystanie zależności Bragga podającej warunki zachodzenia dyfrakcji na kryształach i opisanej wzorem:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \Theta \quad (2.1)$$

W przypadku układu regularnego, w którym związek między parametrem sieci a_0 a odległością d_{hkl} opisuje równanie:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.2)$$

równanie Bragga przyjmuje postać

$$n\lambda = \frac{2a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \sin \Theta \quad (2.3)$$

z czego uzyskujemy wzór na parametr sieci:

$$a_o = \frac{\lambda}{2\sin\Theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.4)$$

Kluczem do dokładności w pomiarach parametru sieci jest wykorzystywanie pomiarów położenia linii dyfrakcyjnych leżących w zakresie wysokokątowym bliskim 90° gdyż dokładność obliczenia wartości parametru sieci zależy od dokładności wyznaczenia wartości $\sin\Theta$ a nie samego kąta, który jest mierzony eksperymentalnie. Jest to sytuacja korzystna gdyż wartość $\sin\Theta$ zmienia się nieznacznie (bardzo wolno) wraz ze zmianą kąta Θ szczególnie w zakresie wysokich kątów bliskich wartości 90° .

Ten sam wniosek uzyskamy różniczkując to równanie (2.4) przy założeniu, że długość fali λ jest stała uzyskamy:

$$\frac{da_o}{a_o} = -\text{ctg}\Theta d\Theta \quad (2.5)$$

Z tego równania wynika, że gdy Θ dąży do 90° to $\text{ctg}\Theta$ dąży do zera, zatem błąd w oznaczeniu stałej sieciowej (parametru sieci) jest równy zero, gdy kąt Θ jest równy 90° ($2\Theta=180^\circ$). Jednak ze względów aparaturowych nie ma możliwości zaobserwowania wiązki ugiętej pod kątem $\Theta=90^\circ$ a w przypadku dyfraktometrów nawet już pod kątem 2Θ wyższym od 165° co wynika z ich konstrukcji i niemożliwości pokrycia się w położenia źródła promieniowanie (lampy) i licznika.

Jednak wartości parametru sieci można wyznaczać z położenia kolejnych linii dyfrakcyjnych, dla co raz to wyższych kątów Bragga zbliżając się tym samym do kątów, w których pomiar byłby obciążony minimalnym błędem. Najdokładniejszą wartość parametru sieci nieobciążoną błędem można by wyznaczyć poprzez wykreślenie jej zależności w funkcji kąta 2Θ dla szeregu kolejnych linii dyfrakcyjnych i jej ekstrapolację do wartości odpowiadającej $2\Theta=180^\circ$.

Niestety krzywa takiej zależności nie jest linią prostą, a ekstrapolacja zależności nieliniowych jest niedokładna. Istnieją jednak zależności zmierzonych parametrów sieci a_o od pewnych funkcji kąta Θ o charakterze liniowym, co pozwala na taką ekstrapolację. Postać tych funkcji zależy od zastosowanej metody pomiaru i będzie omówiona w dalszej części rozdziału.

Ogólnie metoda precyzyjnego wyznaczania parametru sieci polega na:

- wyznaczeniu wartości parametru sieci a_o z pomiaru szeregu odbić przy rosnących kątach Θ
- wykreśleniu zależności $a_o=f(\Theta)$ odpowiednio dobranej dla wykorzystanej metody zapisu dyfrakcyjnego
- ekstrapolacji wartości a do kąta $\Theta=90^\circ$ poprzez aproksymację tej zależności funkcją liniową postaci $a = \alpha f(\Theta) + a_o$

Wyraz wolny tak wyznaczonej eksperymentalnie zależności jest najdokładniejszą wartością parametru sieci a_o .

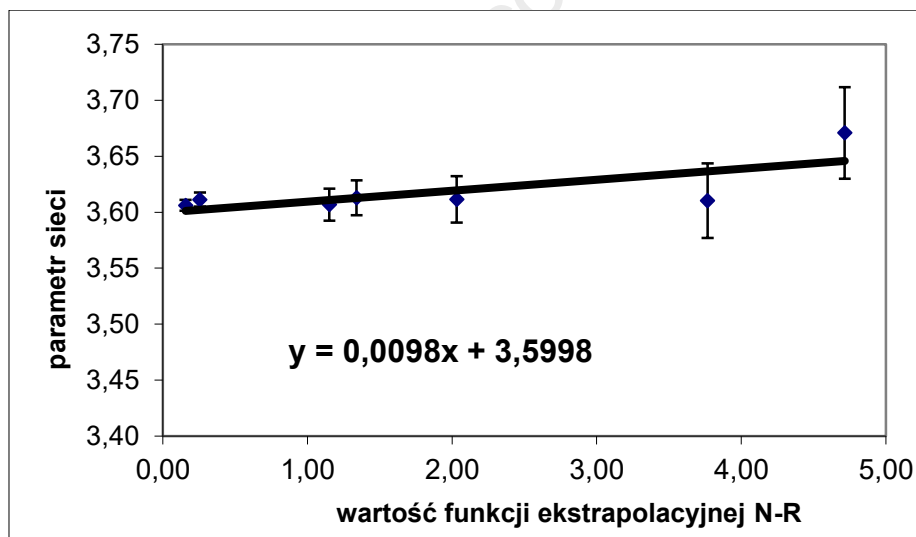
Przedstawione postępowanie pozwala na wyznaczenie wartości parametru sieci z dokładnością do 0,001Å a przy zastosowaniu precyzyjnych procedur nawet z dokładnością do 0,0001Å podczas gdy parametr sieci obliczany z pojedynczego pomiaru linii dyfrakcyjnej wyznaczany jest tylko z dokładnością do 0,01Å.

W przypadku wyznaczania parametru sieci dla struktur krystalizujących w układzie regularnym, jako funkcje ekstrapolacyjne stosuje się $f(\Theta)=\cos^2\Theta$ i wykreśla zależność $a_0=f(\cos^2\Theta)$. Zależność ta przy poprawnie wykonanym eksperymencie jest liniowa jednak tylko dla refleksów dyfrakcyjnych leżących w położeniach wyższych niż $\Theta=60^\circ$. Zatem stosowanie tej funkcji ekstrapolacyjnej wymaga, aby na zapisie dyfrakcyjnym było wiele linii w położeniach wysokokątowych, co często nie jest możliwe do uzyskania.

Alternatywą jest zastosowanie innej funkcji ekstrapolacyjnej, która ma charakter liniowy już dla linii dyfrakcyjnych w położeniach powyżej $\Theta=30^\circ$. Ta funkcją jest nazwana funkcją Nelsona-Rileya (oznaczana, jako N-R) i ma postać:

$$\frac{\cos^2 \Theta}{\sin \Theta} + \frac{\cos^2 \Theta}{\Theta[\text{rad}]} \quad (2.6)$$

Aproksymując, metodą sumy najmniejszych kwadratów, uzyskaną zależność $a_0=f(\text{NR})$ linią prostą uzyskuje się możliwość ekstrapolacji parametru a_0 do wartości $\Theta=90^\circ$ co daje możliwie najdokładniejszą wartość parametru sieci (przykład takiej zależności przedstawia rysunek 1)



Rys. 1. Wartości parametru sieci a_0 w zależności od wartości funkcji ekstrapolacyjnej Nelsona-Rileya (NR) oraz wyznaczona linia trendu wraz z równaniem prostej aproksymującej tą zależność (wyraz wolny 3,5998 jest wyznaczoną wielkością parametru sieci w tej procedurze pomiarowej).

3. Pomiar wielkości kryształitów

Kryształit jest to objętość materiału będąca obszarem koherentnego (spójnego) rozpraszania promieni rentgenowskich. Wielkości kryształitów nie można utożsamiać z wielkością ziarna materiału polikrystalicznego gdyż pojedyncze ziarno może się składać z kilku kryształitów o różnych orientacjach, zatem ważne jest, aby pamiętać, że wielkość kryształitu nie jest równa wielkość ziarna szczególnie przy porównywaniu wyników pomiarowych metodami rentgenowskimi i innymi technikami (np. metalograficznymi).

Wyznaczanie wielkości kryształitów metodami rentgenowskimi opiera się na tym, że wpływa ona na charakter i natężenie refleksów dyfrakcyjnych. W zależności od rozmiarów kryształitów obserwuje się różny charakter tych refleksów. W przypadku rejestracji efektów dyfrakcyjnych metodami fotograficznymi (np. metodą odbiciową w kamerze z płaską kasetą) charakter refleksów dyfrakcyjnych zależy od rozmiarów kryształitów i tak:

- w przypadku kryształitów o rozmiarach większych od $10\mu\text{m}$ refleksy dyfrakcyjne składają się z pojedynczych plamek ułożonych na kole Dabysa'a.
- gdy kryształy mają rozmiary z przedziału od $0,1\mu\text{m}$ do $10\mu\text{m}$ - obserwuje się ciągłe refleksy dyfrakcyjne (ciągłe koła Debye'a)
- kryształy o rozmiarach poniżej $0,1\mu\text{m}$ - powodują powstawanie kół Debye'a (efektów) które ulegają poszerzeniu tym większemu im mniejsze są rozmiary kryształitów

W przypadku rejestracji efektów dyfrakcyjnych na dyfraktometrze kryształy o rozmiarach mniejszych od $0,1\mu\text{m}$ powodują poszerzenie linii dyfrakcyjnych, które rośnie wraz z malejącym rozmiarem tych kryształitów.

Największe praktyczne znaczenie w rentgenowskiej analizie strukturalnej ma właśnie wyznaczenie rozmiarów kryształitów z grupy mniejszych od $0,1\mu\text{m}$. Metoda wyznaczenia tych wielkości opiera się o analizę profilu linii dyfrakcyjnej. Wynik oznaczenia wielkości kryształitów metodami dyfrakcyjnymi jest wielkością statystyczną gdyż odnosi się do średniej wielkości wyznaczonej dla dużej ilości kryształitów dających efekt dyfrakcyjny.

Metoda pomiaru wielkości kryształitów jest oparta na pomiarze szerokości linii dyfrakcyjnej i nosi nazwę metody aproksymacji ponieważ przyjmuje się w niej, że założona funkcja opisuje profil linii dyfrakcyjnej. Metoda ta jest często stosowana pomimo jej upraszczających założeń ze względu na:

- stosunkowo prosty tok postępowania
- szybkość uzyskiwania wyników

Podstawą metody wyznaczania wielkości krystalitów jest wzór Scherrera określający zależność szerokości linii dyfrakcyjnej od wielkości krystalitów:

$$\beta_k = \frac{K\lambda}{D_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (3.1)$$

gdzie:

β_k – szerokość linii dyfrakcyjnej zależna od wielkości krystalitów [rad]

K – stała bliska jedności – stała Scherrera

λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego [Å].

D_{hkl} – średni wymiar krystalitów w kierunku prostopadłym do płaszczyzny hkl dającej dane odbicie dyfrakcyjne (linię)

θ_{hkl} – kąt Bragga (kąt odbłyску)

Precyzyjny i bezwzględny pomiar wielkości krystalitów wymaga uwzględnienia również innych czynników mających wpływ na szerokość linii dyfrakcyjnych a są to dodatkowo:

- zniekształcenie sieciowe drugiego rodzaju - β_z
- czynniki aparaturowe - β_a

a więc w rzeczywistości szerokość linii dyfrakcyjnej określa suma poszerzeń pochodzących od trzech czynników:

$$\beta = \beta_z + \beta_a + \beta_k \quad (3.2)$$

Stąd konieczność wydzielenia z całkowicie eksperymentalnie zmierzonej szerokości linii tej części która pochodzi z rozmiarów krystalitów. W praktyce wyznaczania wielkości krystalitów stosuje się postępowanie składające się następujących kolejnych kroków:

- rozdzielenie pików dyfrakcyjnych na dwie części pochodzące od promieniowania o długości odpowiadającej linii $K\lambda_1$ i $K\lambda_2$
- wyznaczenie szerokości jednego z uzyskanych pików dyfrakcyjnych poprzez jego aproksymację odpowiednią funkcją opisującą jego kształt
- wyznaczenie poszerzenia aparaturowego β_a korzystając z pomiaru dla próbki wzorcowej o wielkości krystalitów $>0,1 \mu\text{m}$.
- wyznaczenie wartości poszerzenia wynikającego z odkształceń sieciowych β_z
- obliczenie wartości: $\beta_k = \beta - (\beta_z + \beta_a)$
- wyznaczenie wartości D_{hkl} ze wzoru Scherrera (3.1)

4. Pomiar tekstur krystalicznych metodą dyfrakcyjną

5.1. Tekstury materiałów polikrystalicznych

Jeśli rozkład orientacji sieci ziarn w materiale polikrystalicznym byłby zupełnie przypadkowy, wtedy powiedzielibyśmy, że próbka nie posiada tekstury krystalograficznej. Prawie zawsze mamy jednak do czynienia w praktyce z sytuacją przeciwną, tzn. orientacji sieci ziarn nie są przypadkowe i grupują się wokół pewnych charakterystycznych orientacji krystalograficznych zwanych orientacjami idealnymi (nazywa się je też czasem składowymi tekstury). Taki nieprzypadkowy rozkład orientacji ziarn polikryształu nazywamy teksturą.

W tym miejscu należy wyjaśnić że przez orientację krystalitu (ziarna) rozumie się wskazanie płaszczyzny krystalograficznej $\{hkl\}$ równoległej do np. powierzchni wyrobu i kierunku krystalograficznego $\langle uvw \rangle$ równoległego do określonego kierunku związanego z geometrią wyrobu. Przyjmuje się, że zapis $\{hkl\}\langle uvw \rangle$ określa orientację pojedynczego krystalitu (ziarna) względem powierzchni i charakterystycznego kierunku w wyrobie polikrystalicznym.

Krystality w stekstrowanym materiale mają tendencje do przyjmowania określonych orientacji względem zewnętrznego układu odniesienia. Ta tendencja oznacza skupianie się orientacji pojedynczych krystalitów wokół jednej ściśle określonej orientacji którą nazywamy orientacją idealną. Nie oznacza to że wszystkie krystality mają tą samą orientację zgodną z idealną. W rzeczywistych stekstrowanych materiałach krystality przyjmują orientacje zbliżone do idealnej a ich rozkład wokół orientacji idealnej może mieć różny charakter.

Orientacje idealne określa się poprzez podanie ściśle określonych wskaźników krystalograficznych np. podając kierunek krystalograficzny równoległy do osi wyrobu lub jakiegoś charakterystycznego kierunku w wyrobie albo podając wskaźnik płaszczyzny krystalograficznej równoległej do płaszczyzny wyrobu. W przypadku wyrobu płaskiego (walcowanego) najczęściej jest to kierunek krystalograficzny równoległy do kierunku walcowania i płaszczyzna krystalograficzna równoległa do płaszczyzny walcowania i zapis takiej orientacji polega na podaniu wskaźników $(hkl)[uvw]$ tej płaszczyzny i kierunku.

Tekstura jest własnością statystyczną materiału polikrystalicznego. Należy zwrócić uwagę na to, że o teksturze możemy mówić tylko w odniesieniu do materiału polikrystalicznego i tylko w przypadku, gdy w tym materiale obecnych jest dostatecznie wiele pojedynczych krystalitów tak, że możemy badać rozkład ich orientacji.

5.2. Sposoby przedstawiania tekstur

Sposób przedstawiania tekstur stanowi poważny problem eksperymentalno-obliczeniowy. Wybór formy prezentowania tekstur zależy od wielu czynników wśród których można wyróżnić geometrię wyrobu dla którego wykonywany jest pomiar, technikę pomiaru a także jakie własności materiału są odnoszone do zmierzonych tekstur. Najczęściej stosowanym sposobem przedstawiania tekstury jest figura biegunowa

Zachowując zasady rzutu stereograficznego można przeprowadzić rzutowanie tylko jednego typu kierunków (np. 111) ale nie dla jednego kryształu, lecz dla kilku, kilkuset lub kilku tysięcy kryształów znajdujących się w badanej próbce. Gdyby wszystkie kryształy miały tą samą orientację względem zewnętrznego układu odniesienia ich rzuty leżałyby dokładnie w jednym miejscu. Jeżeli jednak każdy z kryształów posiada inną orientację ich rzuty leżą w różnych miejscach. Zależnie od rozkładu orientacji tych kryształów również rzuty tych kierunków będą różnie rozmieszczone na rzucie. Gdy orientacje kryształów będą zupełnie przypadkowe rozkład rzutów kierunków na rzucie będzie również przypadkowy, czyli ich gęstość na całej powierzchni będzie jednakowa. Gdy jednak jakaś orientacja względem układu współrzędnych w pewnej grupie kryształów będzie występować częściej objawi się to zagęszczeniem rzutów tych kierunków w określonych miejscach rzutu. Ten niejednorodny rozkład rzutów uwidoczniowany na rzucie jest właśnie obrazem występowania tekstury materiale polikrystalicznym. Taki obraz tekstury uwidoczniowany na rzucie stereograficznym nazywamy figurą biegunową wtedy, gdy poszczególne rzuty określonego kierunku reprezentują orientacje poszczególnych ziran materiału polikrystalicznego.

Figura biegunowa przedstawia na rzucie stereograficznym rozkład gęstości rzutów określonego typu kierunku krystalograficznego na płaszczyznę związaną z zewnętrznym układem odniesienia.

5.3. Pomiar tekstury metodą dyfrakcyjną

Pomiar figury biegunowej jest podstawowym sposobem pomiaru tekstur metodą dyfraktometryczną. Zasada tego pomiaru została opracowana przez Schulza i mimo upływu lat pozostaje wciąż ta sama. Polega na wykonaniu pomiarów intensywności odbicia promieniowania rentgenowskiego od płaszczyzn określonego typu (hkl) we wszystkich możliwych położeniach próbki względem wiązki promieniowania rentgenowskiego na nią padającej.

Warunki przeprowadzenia pomiaru figury biegunowej są następujące:

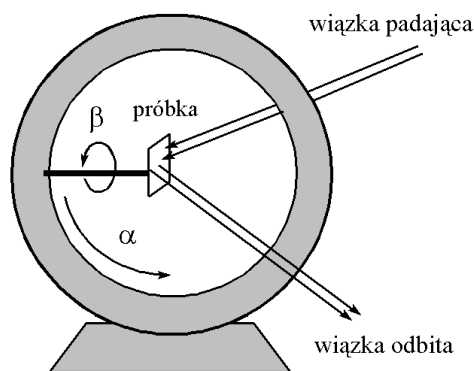
- używamy promieniowania monochromatycznego (filtrowanego) o określonej długości fali ($\lambda = \text{const}$)

- ustawiamy goniometr w położeniu $\Theta/2\Theta$ odpowiadającym warunkom dyfrakcji dla wybranej niskowskaźnikowej płaszczyzny krystalograficznej (spełnione prawo Bragga)

Strategia pomiaru polega na pomiarze (przy niezmiennym się położeniu $\Theta/2\Theta$) intensywności promieniowania ugiętego na płaszczyźnie hkl przy:

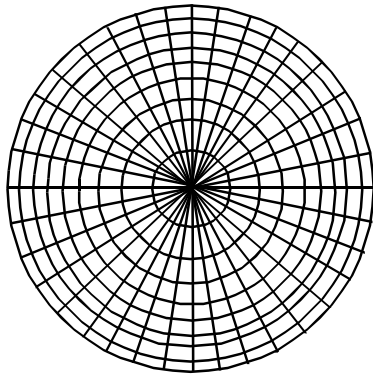
- zmieniającym się kącie nachylenia próbki względem wiązki padającej α od 0 do 90° z krokiem np. co 5° – rysunek
- równocześnie dla każdego kąta α dokonujemy pomiarów zmieniając kąt obrotu wokół osi prostopadłej do próbki β od 0 do 360° również krokiem np. co 5° – rysunek

Takie obroty są możliwe do realizacji gdy goniometr rentgenowski jest wyposażony w specjalny uchwyt na próbkę zwany kołem Eulera. Schemat tego uchwytu przedstawia rysunek 2.

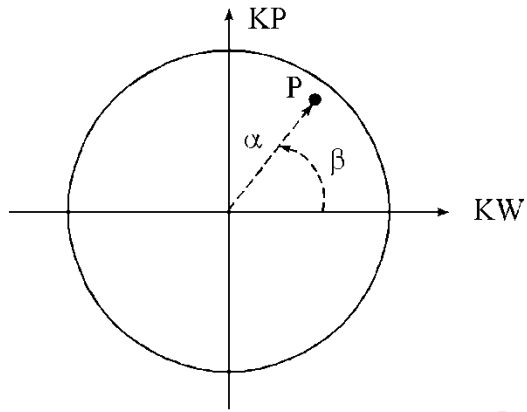


Rys. 2. Schemat Koła Eulera (uchwyty na próbkę) oraz kąty obrotu próbki w trakcie pomiaru figury biegunowej.

Wykonanie serii opisanych pomiarów pozwala na uzyskanie rozkładu gęstości biegunów płaszczyzn określonego typu hkl we wszystkich węzłach siatki biegunowej (w opisanym przypadku pięciostopniowej) na rzucie stereograficznym na płaszczyznę równoległą do płaszczyzny pomiaru (płaszczyzny) wyrobu (rysunek 3a). Taki rozkład jest właśnie figurą biegunową czyli obrazem tekstury w materiale.



a/.

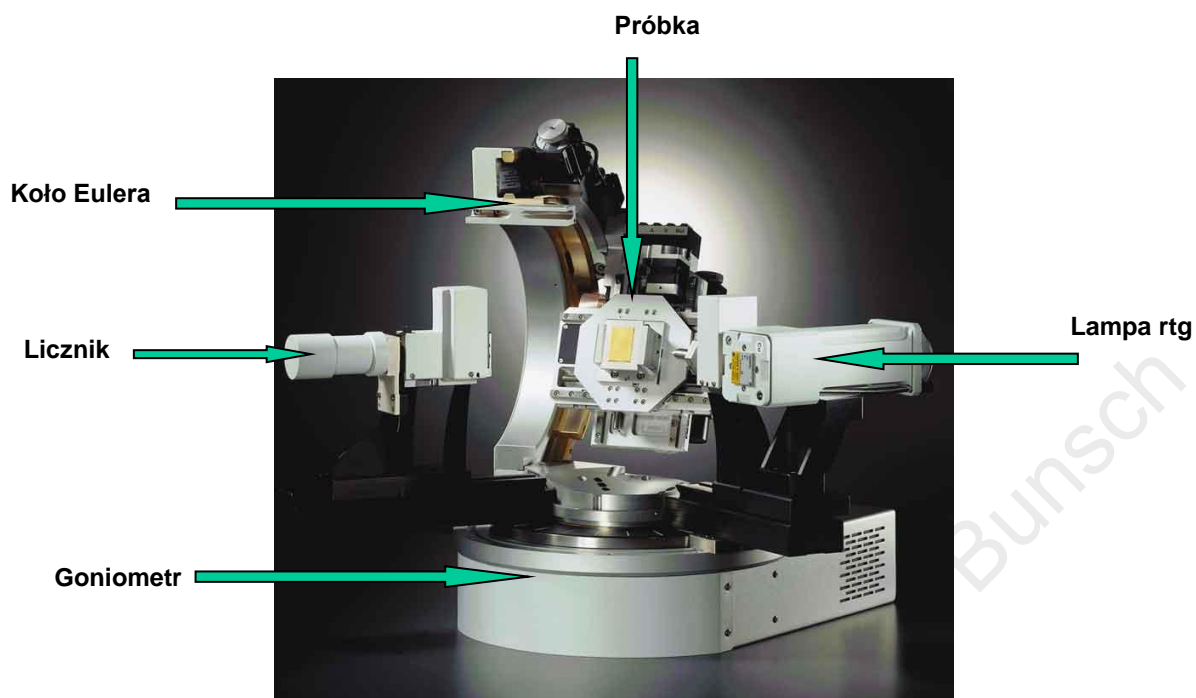


b/.

Rys. 3. a/. Siatka biegunowa przedstawiająca sposób rozmieszczenia punktów pomiarowych w procedurze pomiaru figury biegunowej na powierzchni rzutu stereograficznego oraz b/. sposób odmierzania kątów na siatce biegunowej (zaznaczone kąty α i β na rzucie stereograficznym odpowiadają poszczególnym położeniom próbki w czasie pomiaru z wykorzystaniem Koła Eulera)

Urządzeniem pozwalającym na realizację pomiaru figury biegunowej jest dyfraktometr rentgenowski wyposażony w goniometr z kołem Eulera. Koło Euler jest specyficznym uchwytem na próbkę pozwalającym na jej obroty względem wiązki padającego promieniowania o zdefiniowane powyżej kąty α i β oraz jej równoczesne oscylowanie w płaszczyźnie pomiaru. Tak skonfigurowany dyfraktometr przedstawiono na rysunku 4 (fotografia). Zdjęcie to przedstawia koło Euler w wersji konstrukcyjnej pozwalającej na obrót o próbki o kąt w zakresie α od 0 do 90° . Taką konfigurację nazywa się $\frac{1}{4}$ Koła Eulera i jest ona w pełni wystarczająca do wykonywania pomiarów figur biegunowych (i innych zastosowań np. pomiaru naprężeń).

W praktyce pomiary figur biegunowych wykonuje się w węższym zakresie kątowym α od 0° do 70° a uzyskane niepełne figur biegunowe nazywamy eksperymentalnym figurami biegunowymi.



Rys. 4. Goniometr rentgenowski z kołem Eulera firmy Bruker AXS – konfiguracja pozwalająca na pomiar figur biegunowych metodą Schulza .

Pomiar co najmniej trzech eksperymentalnych figur biegunowych dla danego materiału pozwala na wyliczenie funkcji rozkładu orientacji a na jej podstawie obliczenie pełnych figur biegunowych, odwrotnych figur biegunowych oraz przedstawienie tekstury materiału w przestrzeni kątów Eulera gdzie orientacja kryształitów w materiale polikrystalicznym względem zewnętrznego układu odniesienia związanego z wyrobem jest przedstawiona za pomocą trzech kątów φ_1 φ i φ_2 .

Więcej na temat tekstur i sposobu ich przedstawiania można przeczytać w opracowaniu pt. Tekstura materiałów polikrystalicznych [9].

5. Pomiar naprężeń własnych.

4.1. Podstawa teoretyczna pomiaru naprężeń

Nie jest możliwy bezpośredni pomiar naprężeń metodą dyfrakcyjną. Jednak poprzez wykonanie serii zapisów dyfrakcyjnych i w oparciu o odpowiednie obliczenia można wyznaczyć odkształcenia sieci krystalicznej w badanym materiale, a znając jego stałe materiałowe wyliczyć powodujące je naprężenia. Jest to dość skomplikowana procedura jednak pozwalająca w wielu przypadkach na wyznaczenie wielkości naprężeń własnych występujących w różnych materiałach (wyrobach) inżynierskich.

Wiadomo, że zgodnie z prawem Bragga:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \Theta \quad (4.1)$$

istnieje związek między położeniem linii dyfrakcyjnej (czyli kątem Θ) a odległością między atomami (między płaszczyznami d_{hkl}) w kryształach. Zarówno zmiana tej odległości jak i zmiana długości fali ulegającej dyfrakcji powodują zmianę położenia linii dyfrakcyjnych rejestrowanych w czasie pomiaru na dyfraktogramach. W przypadku dyfrakcji na nieodkształconym materiale linie te powstają w określonych położeniach kątowych. Kiedy materiał jest odkształcany jego sieć krystaliczna jest również odkształcana (odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} rosną lub maleją). Ta wywołana naprężeniem zmiana wielkości d_{hkl} spowoduje przesunięcie położenia linii dyfrakcyjnych. Dzięki precyzyjnemu pomiarowi tego przesunięcia można ocenić zmianę odległości między płaszczyznami, a tym samym określić odkształcenie w materiale. Aby to zrobić, musimy ustalić zależność matematyczną między odległościami międzypłaszczyznowymi d_{hkl} a odkształceniem ε .

Gdy dokonujemy pomiaru dyfrakcyjnego na określonej powierzchni próbki możemy na podstawie wzoru (1) wyznaczyć odkształcenie sieci krystalicznej w kierunku prostopadłym do tej powierzchni ε_z jeżeli na podstawie równania Bragga wyznaczymy wartość odległości międzypłaszczyznowej d_n pod warunkiem, że znamy wartość tej odległości w materiale nieodkształconym d_o . Ta zależność ma postać:

$$\varepsilon = \frac{d_n - d_o}{d_o} \quad (4.2)$$

Tak więc, odkształcenie na powierzchni materiału może być mierzone przez porównywanie odległości międzypłaszczyznowej w materiale nieodkształconym z tą odległością zmierzoną w odkształconym materiale. Zmieniając położenie próbki w dyfraktometrze pomiar może być wykonywany przy różnych jej nachyleniach względem wiązki padającego promieniowania ψ oraz w różnych kierunkach φ na tej płaszczyźnie (powierzchni). W takim przypadku odkształcenie w kierunkach zdefiniowanych przez te kąty może być wyznaczane na podstawie wzoru:

$$\varepsilon = \frac{d_{\varphi\psi} - d_o}{d_o} \quad (4.3)$$

Chociaż bardzo przydatne jest poznanie odkształceń w materiale, bardziej przydatne jest poznanie naprężeń inżynierskich powiązanych z tymi odkształceniami. Z prawa Hooke'a znamy związek między naprężeniem a odkształceniem :

$$\sigma_y = E \cdot \varepsilon_y \quad (4.4)$$

gdzie E jest modułem Younga materiału.

Wiadomo również, że siła rozciągająca wytwarzająca odkształcenie w jednym kierunku (z) będzie wytwarzać odkształcenie liniowe nie tylko w tym kierunku, lecz także będzie powodować odkształcanie się materiału w kierunkach poprzecznych. Zakładając istnienie płaskiego stanu naprężenia (czyli dla naprężenia dwuosiowego) stosunek naprężeń poprzecznych do podłużnych jest określony wzorem:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = -\nu \cdot \varepsilon_z \quad (4.5)$$

gdzie ν jest współczynnikiem Poissona.

Po połączeniu wzorów 4.4 i 4.5 uzyskujemy zależność:

$$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \frac{-\nu\sigma_y}{E} \quad (4.6)$$

Jeżeli założymy, że naprężenie prostopadłe do powierzchni na której wykonujemy pomiar dyfrakcyjny wynosi zero ($\sigma_z=0$) wtedy odkształcenie w tym kierunku zgodnie z wcześniejszymi wzorami jest równe

$$\varepsilon_z = -\nu(\varepsilon_x + \varepsilon_y) = \frac{-\nu}{E} \cdot (\sigma_x + \sigma_y) \quad (4.7)$$

a łącząc wzory 4.2 i 4.6 otrzymujemy zależność:

$$\frac{d_n - d_0}{d_0} = \frac{-\nu}{E} \cdot (\sigma_x + \sigma_y) \quad (4.8)$$

To równanie ma zastosowanie tylko w przypadku gdy jest możliwość wyznaczenia sumy naprężeń głównych oraz gdy jest znana dokładna wartość odległości międzypłaszczyznowej w materiale wolnym od naprężeń d_0 .

Naszym zamiarem jest pomiar naprężenia działającego w jakimś określonym kierunku φ na powierzchni próbki. Teoria sprężystości bryły izotropowej mówi, że odkształcenie wzdłuż nachylonego o kąt ψ kierunku jest równe:

$$\varepsilon_{\varphi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \cdot (\sigma_1 \cos^2\varphi + \sigma_2 \sin^2\varphi) \cdot \sin^2\psi - \frac{\nu}{E} \cdot (\sigma_x + \sigma_y) \quad (4.9)$$

Jeżeli uwzględnimy zależność odkształcenia od odległości międzypłaszczyznowej i użyjemy tego odkształcenia do obliczenia odpowiadającego jemu naprężenia można wykazać, że:

$$\sigma_\varphi = \frac{E}{(1+\nu)\sin^2\psi} \left(\frac{d_\psi - d_n}{d_n} \right) \quad (4.10)$$

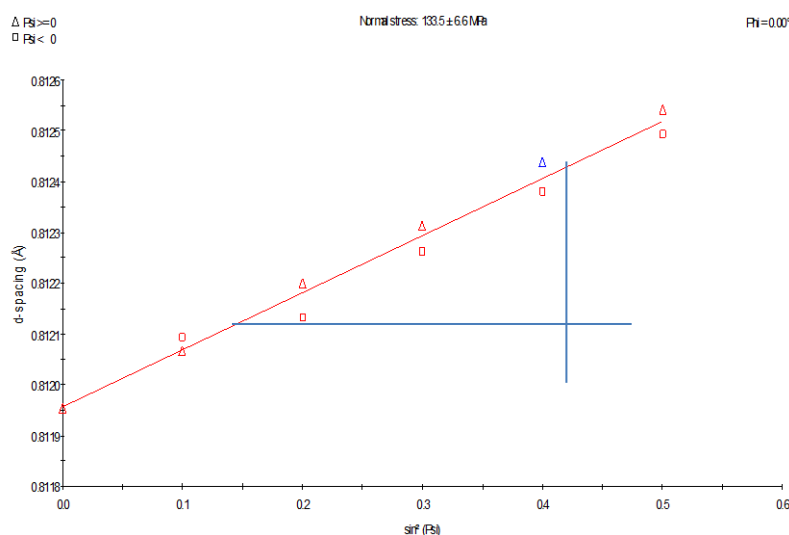
To równanie pozwala nam obliczać naprężenie w każdym wybranym kierunku na podstawie co najmniej dwóch pomiarów odległości między płaszczyznowych wykonanych na płaszczyznach krystalograficznych równoległych do powierzchni i zawierających kierunek w którym dokonujemy pomiaru tego naprężenia.

Najczęściej stosowaną w praktyce pomiarowej metodą wyznaczania naprężeń jest metoda $\sin^2\psi$. W tej metodzie wykonuje się szereg pomiarów dyfrakcyjnych przy różnych wartościach kąta psi (ψ). Na podstawie tych pomiarów jest mierzona (wyznaczana) odległość między płaszczyznami lub położenie piku 2-teta i wykreślana jako zależność od wartości $\sin^2\psi$ (rysunek 5) a następnie ta zależność jest aproksymowana jako zależność liniowa. Na podstawie takiego wykresu można wyznaczyć naprężenie, obliczając gradient nachylenia uzyskanej zależności liniowej oraz wykorzystując znajomość stałych sprężystych materiału ν i E gdyż naprężenie jest dane wzorem:

$$\sigma_{\psi} = \left(\frac{E}{1+\nu} \right) m \quad (11)$$

gdzie m jest gradientem nachylenia linii przedstawiającej zależność d od wartości $\sin^2\psi$.

W tej metodzie zakłada się zerowe naprężenie przy $d_n=d$, gdzie d jest punktem przecięcia na osi y , gdy $\sin^2\psi = 0$,



Rys. 5. Wartości wyznaczonych odległości międzypłaszczyznowych d_n w funkcji wartości $\sin^2\psi$ oraz uzyskana linia trendu aproksymująca tę zależność.

4.2. Dyfrakcyjne metody pomiaru naprężeń.

Najczęściej stosowane dyfrakcyjne metody pomiaru naprężeń to:

- Metoda oparta na pomiarze pojedynczej linii dyfrakcyjnej - zwana metodą $d_{hkl}\sin^2\psi$ w jej dwóch odmianach polegających na nachylaniu próbki względem padającej wiązki promieniowania:
 - w płaszczyźnie dyfrakcji - określana, jako $\omega\sin^2\psi$ (lub omega-stress albo iso inclination) - goniometr obraca się względem położonej horyzontalnie próbki lub próbka jest obracana względem osi goniometru o kąt ω .
 - w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny dyfrakcji - określana jako Chi-stress – (lub side inclination) próbka jest nachylana prostopadle do płaszczyzny dyfrakcji.
- Metoda oparta na pomiarze położenia wielu linii dyfrakcyjnych w geometrii niskich kątów padania (Grazing Incidence) - określana, jako- $G\sin^2\psi$. W tej metodzie przy stałym niewielkim kącie padania promieniowania na próbkę ramie licznika porusza się w szeroki zakres kątowym rejestrując wiele linii dyfrakcyjnych.

Każda ze dwóch pierwszych wspomnianych metod ma swoje wymogi aparaturowe i przeznaczenie do konkretnych zastosowań.

- Metoda Chi stress wymaga dysponowania kołem Eulera (opisanego w poprzednim rozdziale o teksturach krystalicznych) zamontowanym na goniometrze. Pomiar powinien być wykonywany z wykorzystaniem ogniska punktowego lampy rentgenowskiej i wiązki o przekroju okrągłym (podobnie jak w pomiarach tekstur). W tej metodzie warto zastosować soczewki **policapilarowe**, aby zapewnić wysoką intensywność promieniowania padającego na próbkę i zminimalizować efekt defokusacji.
- Metoda Omega-stress może być realizowana na dyfraktometrze z liniowym ogniskiem podobnie skonfigurowanym jak do analizy fazowej czyli nie wymaga specjalnego uchwytu na próbkę jakim jest koło Eulera. Nachylenie próbki względem wiązki padającej odbywa się poprzez jej obrót o kąt omega, na co pozwala normalna konfiguracja goniometru po rozprzęgnięciu obrotów ramienia licznika i uchwytu na próbkę.

Obie powyższe metody są właściwe w tych przypadkach, gdy dążymy do uzyskania informacji z większej objętości materiału gdyż ich geometria zapewnia większą głębokość wnikania promieniowania rentgenowskiego co daje informacje z większej objętości materiału.

Metoda oparta na pomiarze położenia wielu linii dyfrakcyjnych w geometrii niskich kątów padania (Grazing Incidence) - określana, jako- $G\sin^2\Psi$ jest preferowana w przypadku pomiaru naprężeń w cienkich warstwach lub powłokach gdyż poprzez dobór kąta padania promieniowania na próbkę głębokość penetracji tego promieniowania jest precyzyjnie kontrolowana i umożliwia pomiary warstw o określonej grubości.

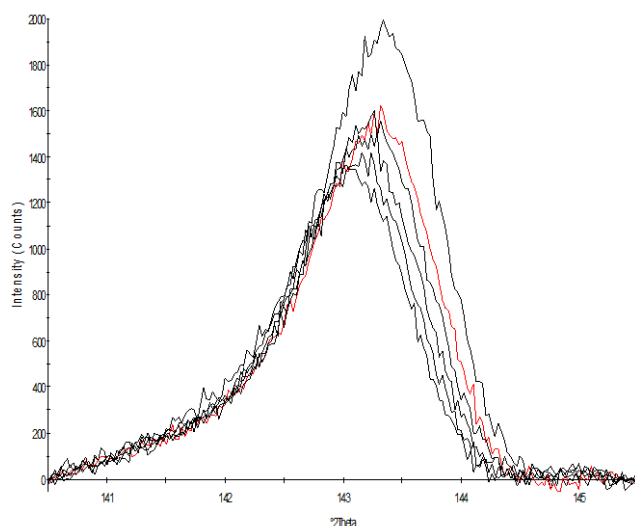
4.3. Strategia pomiaru naprężeń metodą $\omega\text{dsin}^2\Psi$

Wyznaczenie naprężeń wymaga precyzyjnego pomiaru położenia określonej linii dyfrakcyjnej w różnych położeniach próbki względem wiązki padającego na nią promieniowania rentgenowskiego. Na tej podstawie jest możliwe wyznaczenie zależności wielkości d_{hkl} od kąta nachylenia próbki i dalej na podstawie wzoru (4.11) wyznaczenie naprężenia. Strategia takich pomiarów jest następująca:

- Pomiar wykonuje się wykorzystując monochromatyczne promieniowanie o możliwie dużej długości fali (preferowane promieniowanie lampy chromowej) powodujące, że linie dyfrakcyjne o niskich wskaźnikach występują w wysokich zakresach kątowych 2Θ .
- Pomiar powinien być wykonywany dla wybranej niskowskaźnikowej linii dyfrakcyjnej leżącej w położeniu 2Θ powyżej 130°

- Dokonujemy zapisów dyfrakcyjnych wybranej linii dyfrakcyjnej przy różnych nachyleniach próbki względem wiązki padającej ψ (Ψ) – (rys 6) oraz wzdłuż różnych (najczęściej wzajemnie prostopadłych) kierunków na powierzchni próbki zdefiniowanych kątem ϕ (φ) .
- Zapisy powinny być wykonywane w takim zakresie kątowym, aby pozwalały na zarejestrowanie całej linii dyfrakcyjnej i precyzyjne wyznaczenie jej położenia kąтового.

Uzyskane tą metodą zapisy dyfrakcyjne pokazujące profile linii dyfrakcyjnych dla różnych położenia Ψ przedstawia rysunek 6. Na tym rysunku wyraźnie widać, że wraz ze zmianą kąta Ψ (a zarazem i i ω) następuje przesunięcie położenia mierzonej linii dyfrakcyjnej co potwierdza zmianę wartości d_{hkl} czyli odległości międzypłaszczyznowej spowodowaną występowaniem w materiale narężeń własnych.

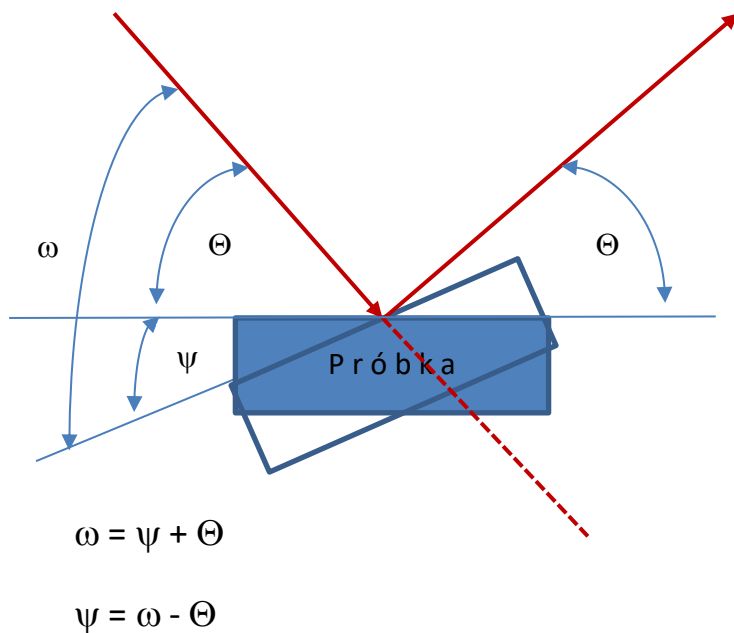


Rys. 6. Profile linii dyfrakcyjnych dla tego samego odbicia dyfrakcyjnego uzyskane przy różnych położeniach Ψ (a zarazem i i ω)

4.4. Konfiguracja dyfraktometru do pomiaru naprężeń metodą $\omega \sin^2 \Psi$.

Dyfraktometry stosowane do pomiaru naprężeń własnych to w zasadzie dyfraktometry o konfiguracji $\Theta/2\Theta$ stosowane w przypadku metod proszkowych np. w analizie fazowej. Muszą one jednak zapewnić możliwość pomiaru przy bardzo wysokich kątach 2θ , dla których pomiar wielkości d_{hkl} jest znacznie dokładniejszy niż przy niskich kątach. Dodatkowo dyfraktometr musi mieć możliwość rozprężenia ramion goniometru aby był możliwy niezależny obrót próbki o kąt ω (omega) oraz obrót ramienia licznika o kąt 2Θ .

Definicja graficzne oraz wzajemne zależności pomiędzy kątami Θ , ω oraz ψ przedstawia rysunek 6.

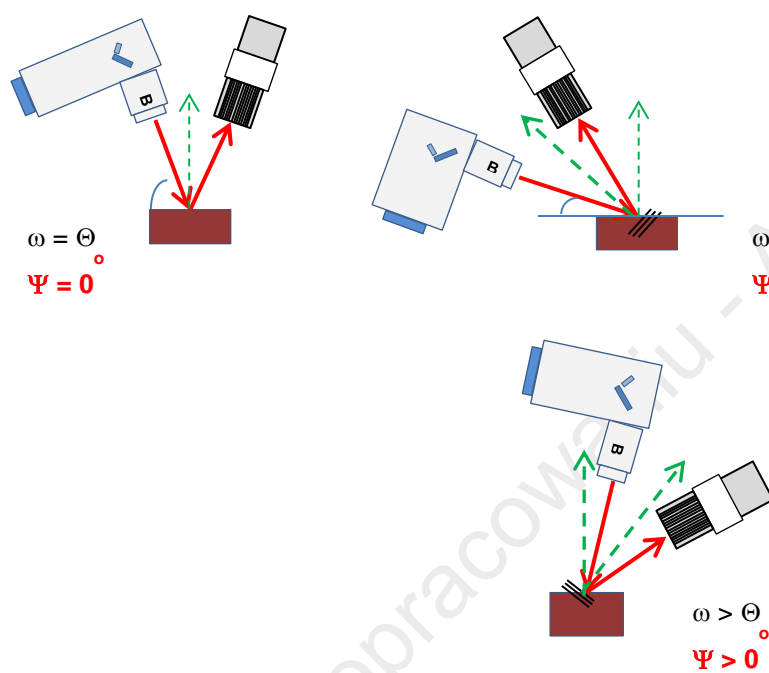


Rys.6. Geometria pomiaru naprężeń metodą $\omega\sin^2\Psi$ - definicje kątów Θ , ω i ψ oraz wzajemne relacje między nimi.

Pomiar w metodzie $\omega\sin^2\psi$ może być realizowany na dwa sposoby. Dysponując odpowiednim uchwytem na próbkę możemy dokonywać obrotu próbki o kąt ψ tak jak na rysunku 6 i dla wybranych wartości tego kąta wykonywać zapisy dyfrakcyjne w takim zakresie kątowym Θ aby każdorazowo zarejestrować profil wybranej linii dyfrakcyjnej na której oparty jest pomiar naprężenia. Drugim sposobem jest zachowanie próbki w stałym położeniu (np. poziomym w goniometrze pracującym w układzie wertykalnym) a przemieszczanie ramienia uchwyty lampy i licznika w położenia odpowiadające obrotowi próbki o kąt ψ . Przykładowe położenia ramienia lampy rentgenowskiej, licznika i próbki w metodzie $\omega\sin^2\psi$ dla różnych wartości kąta ψ a zarazem ω osiągniętych poprzez obrót lampy i licznika przedstawia rysunek 7. Dla każdego z tych położzeń podano wzajemną relację pomiędzy kątem ω i Θ oraz wartości kątów ψ .

Problemem pozostaje dobór wartości kątów dla których należy wykonać kolejne zapisy profilu linii dyfrakcyjnej (skany). Ponieważ celem jest uzyskanie zależności wartości zmierzonych wielkości d_{hkl} od wartości $\sin^2\psi$ dlatego pomiary należy wykonać dla takich kątów ψ aby wartości $\sin^2\psi$ zmieniała się w szerokim zakresie od 0.0 do 1.0. Z rysunku 6 widać, że kąt ψ musi być mniejszy od kąta Θ a zatem jego maksymalna wartość zależy od analizowanej linii dyfrakcyjnej i w najlepszym przypadku jest nie większa niż 75° (np. dla linii dyfrakcyjnej w położeniu $2\Theta=150^\circ$). To oznacza, że maksymalna wartość $\sin^2\psi$ może być równa 0,93. Byłby to jednak wyjątkowo korzystny zbieg okoliczności (linia dyfrakcyjna w tak wysokim położeniu kątowym i dyfraktometr operujący w zakresie kątowym do 150°). Przy linii

dyfrakcyjnej w położeniu 65° maksymalna wartość $\sin^2\psi$ wynosi 0,82. W praktyce kąty ψ wybiera się tak aby wartości $\sin^2\psi$ zmieniały się do 0 do wartości maksymalnej np. co 0,1. To oznacza, że np. dla linii dyfrakcyjnej w położeniu $2\Theta=130^\circ$ pomiar składa się z maksymalnie z 8 pomiarów przy wartości dodatniej kąta ψ i 8 przy jego wartości ujemnej (patrz rysunek 7). Gdyby chcieć dokonać pomiaru naprężeń tą metodą dla linii w położeniu $2\Theta=60^\circ$ (co nie jest jednak rekomendowane) sama geometria pomiaru ograniczyłaby nas do maksimum trzech położen kątowy ψ i aproksymacja funkcji liniowej (opisana powyżej) byłaby dokonywana na trzech punktach pomiarowych co dawałoby mało wiarygodny wynik oznaczenia naprężenia.



Rys.7. Geometria pomiaru naprężeń metodą $\omega\sin^2\Psi$ (położenie ramienia lampy, próbki i licznika przy wartości: a./ kąta ψ równej 0° (wtedy $\Theta=\omega$) oraz dla b./ kąta ψ mniejszego od zera i c./ kąta Ψ większego od zera (na rysunkach zaznaczono symbolicznie położenia płaszczyzn krystalograficznych danego typu dających odbicie dyfrakcyjne przy różnych położeniach lampy rentgenowskiej i licznika)

6. Literatura

- [1] Z. Bojarski, E. Łągiewka, „Rentgenowska analiza strukturalna”, PWN, Warszawa 1988.
- [2] S.J. Skrzypek, „Nowe możliwości pomiaru makronaprężeń własnych materiałów przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania X w geometrii stałego kąta padania” – Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 2002.

- [3] S.J. Skrzypek, A. Baczmanski, W. Ratuszek and E. Kusior, (2002), "New approach to stress analysis based on grazing incidence X-ray diffraction", Journal of Applied Crystallography, Vol. 34 Pt 4, pp. 427-435.
- [4] M.E. Fitzpatrick, A.T. Fry, P. Holdwar, F.A. Kandil, J. Shackleton and L. Suominen, "Determination of Residual Stresses by X-ray Diffraction" – Issue 2 - Measurement Good Practice Guide No. 52, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex (2005).
- [5] B.D.Cullity, S.R.Stock, "Elements of X-Ray Diffraction", Prentice Hall, 2001.
- [6] K.Przybyłowicz, "Nowoczesne metody badawcze w metalurgii i metaloznawstwie", Skrypt AGH nr 644, Kraków 1978.
- [7] K.Przybyłowicz, „Metody badania metali i stopów”, Wydawnictwa AGH, Kraków 1997.
- [8] A.Bunsch – Rentgenowska analiza strukturalna – materiały do ćwiczeń - część I – opracowanie nieopublikowane
- [9] A.Bunsch – Tekstury materiałów polikrystalicznych - opracowanie nieopublikowane
- [10] A.Bunsch - materiały nieopublikowane – wykłady i ćwiczenia.